

Otimização de protocolos experimentais para estudos de sistemas com instrumentos SAXS em laboratório

ALUNO: RAPHAEL LIMA ALVES

DOCENTE: PROF.DR.CRISTIANO LUIS PINTO OLIVEIRA

Instituto de Física, Universidade de São Paulo -SP

I. INTRODUÇÃO

A técnica de espalhamento de raios X é uma poderosa ferramenta que permite o estudo de nanopartículas em solução, em pó, em gel, entre muitas outras possibilidades. Além de possibilitar a análise da forma da partícula e da estrutura formada no aglomerado [1], combinada com outras técnicas experimentais, ela fornece informações importantes para o sistema em estudo. Ao incidir uma radiação com comprimento de onda próximo ao tamanho da estrutura de interesse, é possível obter informações sobre a mesma através do padrão de espalhamento gerado. Sabendo que o comprimento de onda dos raios X é da ordem de $\lambda \approx 10^{-10}m$, os objetos estudados são dessa ordem de grandeza. A técnica de espalhamento de raios X possui uma configuração experimental que consiste em um feixe de raios X monocromático gerado por uma fonte, focado e colimado usando uma série de elementos como fendas, espelhos, etc. A radiação incide sobre a amostra e interage, por sua vez, com a nuvem eletrônica dos átomos da amostra. A intensidade do espalhamento pode ser coletada em um detector 2D, conforme mostrado na figura 1.

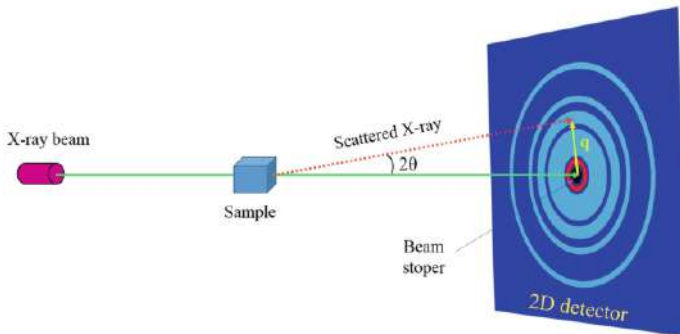
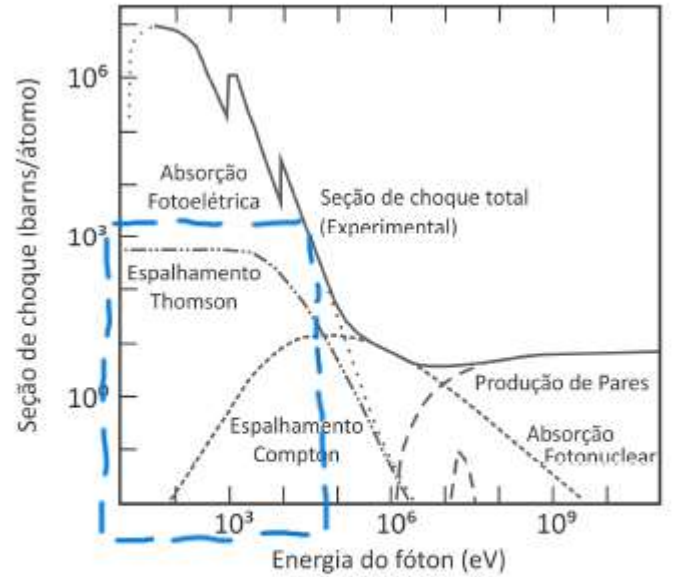


Figura 1: Arranjo experimental da técnica de espalhamentos de raios X (2)

De acordo com a energia do fóton incidente na matéria

ocorrem alguns efeitos na matéria conforme apresentado na figura 2. A área de interesse no espalhamento de raios X é a parte do espalhamento Thomson, característico por conservar o módulo do vetor de onda (k) portanto, a frequência da onda incidente é a mesma da onda espalhada [3].



Hermanns, C.F. X-ray absorption studies of metalloporphyrin molecules on surfaces: Electronic interactions, magnetic coupling, and chemical switches. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2013. Adaptado.

Figura 2: Gráfico da seção de choque em função da energia do fóton (eV)

A onda incidente é uma onda plana e a onda espalhada é uma superposição de onda plana e onda esférica [1]. É definido um vetor de espalhamento, \vec{q} esse vetor é dado pela diferença entre o vetor da onda incidente pela onda espalhada $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ e o módulo desse vetor é dado pela

equação 1 [1].

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (1)$$

Através da lei de Bragg 2 é possível inferir a ordem de grandezas da estrutura dada pela relação $d = \frac{2\pi}{q}$.

$$2d \sin(\theta) = \lambda \quad (2)$$

Pela equação de Bragg 2 podemos notar que quanto maior o ângulo de espalhamento menor é o tamanho das estruturas que podem ser estudadas, por esse motivo experimentos a altos ângulos como a difração de raios X trazem informações em uma escala menor de comprimento em comparação com a técnica de espalhamento de raios X.

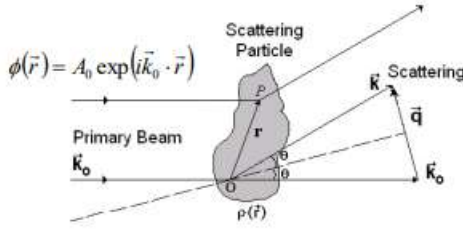


Figura 3: Espalhamento através de uma amostra [1]

II. OBJETIVOS

O projeto teve como objetivo principal o estudo da técnica de espalhamento de raios X. O estudo foi direcionado de maneira que, na etapa inicial dos quatro primeiros meses foi um período direcionado ao estudo de aspectos teóricos da técnica de espalhamento de raios X para esse fim, foi realizado um estudo bibliográfico da literatura. Além disso, foi realizada uma imersão na rotina de laboratório, onde foi possível realizar as coletas de dados experimentais iniciais, garantindo coletas sistemáticas de dados de SAXS utilizando várias amostras.

Após essa etapa inicial, os quatro meses seguintes foram dedicados ao estudo da metodologia para resolver o problema proposto, com estudo dos *softwares* utilizados para realização do tratamento de dados e análise de dados. O problema proposto foi o estudo quantitativo dos desvios sistemático associados as medidas da máquina de espalhamento de raios X utilizada na central de multiusuários (<https://portal.if.usp.br/emu/>), localizada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Na central, estão disponíveis três fontes de raios X (Cobre, Cromo e Molibdênio) em diversos arranjos experimentais para SAXS (Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo), USAXS (Espalhamento de Raios X em Ultra-Baixo Ângulo) e WAXS (Espalhamento de Raios X em Alto Ângulo).

Após o fim da análise de dados, foi possível os apresentar os resultados inovadores do trabalho no Encontro de outono da Sociedade Brasileira de Física do ano de 2024 em Florianópolis e a escrita do relatório final das atividades realizadas.

III. METODOLOGIA

Para o início de qualquer investigação com espalhamento de raios X, é necessário calibrar o instrumento de medida a fim de obter dados confiáveis. Um ponto fundamental é a determinação de vários parâmetros, incluindo a distância entre a amostra e o detector, o centro do feixe (se possível), o comprimento de onda, entre outros fatores.

Existem diversas maneiras de determinar esses parâmetros, e a escolha depende de onde a medida está sendo realizada. Neste trabalho, são descritos os protocolos utilizados na central de multiusuários (<https://portal.if.usp.br/emu/>) como mencionado acima. Para ajustar o centro do feixe e as distâncias amostra-detector, vários métodos podem ser usados, como aquisições do feixe direto (se possível) e o uso de vários tipos de amostras padrão (Behenato de prata - AgBe, Hexaborreto de lantânio - LaB₆, Corundum, Óxido de alumínio - Al₂O₃ e o SBA15). Esses padrões são utilizados dependendo da configuração da máquina. Em especial nesse trabalho, foi analisado o padrão do AgBe e do LaB₆ que foram estudados através de uma investigação sistemática sobre o alargamento dos picos devido ao tamanho do feixe e outros possíveis fatores experimentais.

Ademais, duas informações principais podem ser extraídas da análise de um gráfico de intensidade de raios X em função do vetor de espalhamento (q): o tamanho do domínio cristalino, que está relacionado à periodicidade do material, e o parâmetro de rede do cristal. O tamanho do domínio cristalino é associado à largura do pico, conforme descrito pela equação de Debye 3, enquanto a posição do pico fornece informações sobre o parâmetro de rede, conforme determinado pela Lei de Bragg 2.

I. Amostras

I.1 Behenato de prata (Agbe)

O behenato de prata é um sal de prata do ácido behênico, que é um ácido graxo de cadeia longa com 22 átomos de carbono, conforme apresentado na figura 4. Sua fórmula química é AgC₂₂H₄₃O₂ (9). Este composto possui uma estrutura com regularidade bem definida e um tamanho médio de domínio cristalino de $696.1 \pm 5.6 \text{ \AA}$ (9), isso lhe confere um pico característico em um ponto específico

conforme discutido na seção acima. O primeiro pico do Agbe ocorre em $q = 0.11\text{\AA}^{-1}$ e outros picos se estendem na região dos baixos ângulo (9). Por essa razão, é possível utilizá-lo como padrão de calibração da distância entre a amostra e o detector nos experimentos de espalhamento a baixo ângulo (SAXS) 5.

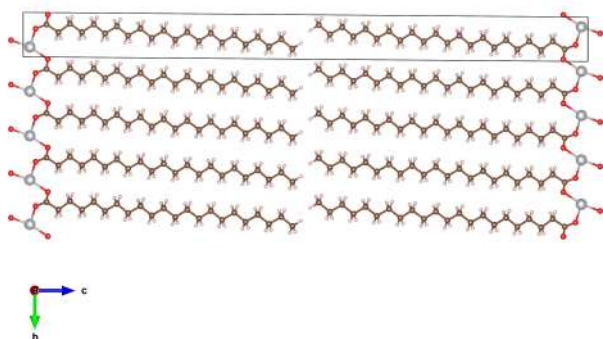


Figura 4: Figura da estrutura cristalina formada pelo Behenato de prata (7). Os átomos de carbono são as partículas em marrom, oxigênio são as vermelhas, hidrogênio rosa, e a prata, bem, são os átomos de prata estão marcados de prata.

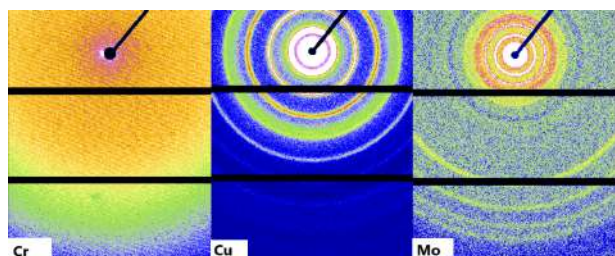


Figura 5: Padrão de espalhamento de raios X do Behenato de prata para as fontes: Cromo, Cobre e Molibdênio, respectivamente.

I.2 Hexaboreto de lantânio (LaB_6)

O LaB_6 , é um composto químico inorgânico, sendo ele um boreto do lantânio. Um boreto é um composto entre o elemento boro e um elemento menos eletronegativo (11). Ademais, sua estrutura assume o formato cristalino conforme a Figura 6, onde os íons La^{3+} emparelham com octaedros aniônicos formados por seis átomos de boro (hexaboreto). Essa estrutura é chamada de polímero tridimensional, no qual cada átomo de boro do vértice de um octaedro se liga a um boro de outro octaedro, formando uma estrutura tridimensional cúbica (10) com distâncias

inter planares bem definidas, conforme o esquema da Figura 6.

No entanto, diferentemente do behenato de prata, que possui picos em torno de $q = 0.1\text{\AA}^{-1}$, os picos do LaB_6 começam em $q = 1.51\text{\AA}^{-1}$ e vão até $q = 3.01\text{\AA}^{-1}$, razão pela qual é utilizado como padrão de calibração para experimentos de alto ângulo (WAXS) 7.

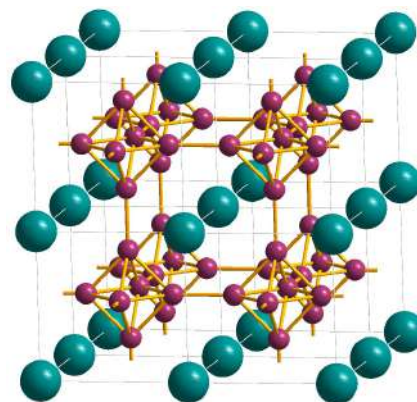


Figura 6: Figura esquemática do LaB_6 (10). Os íons de La^{3+} estão marcados de azul enquanto os boros são as partículas roxas.

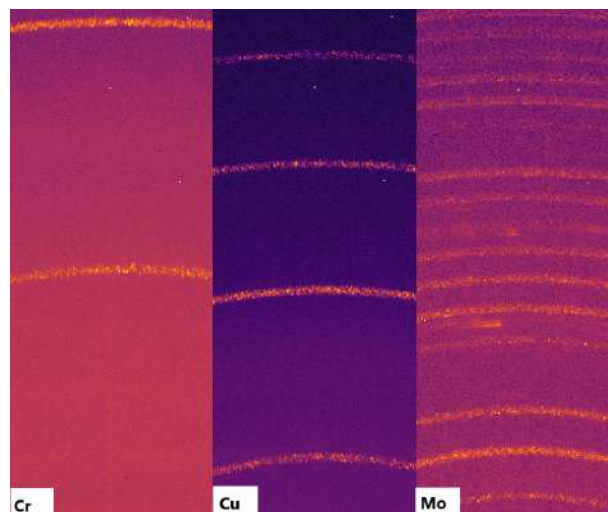


Figura 7: Padrão de espalhamento de raios X do LaB_6 para as fontes: Cromo, Cobre e Molibdênio, respectivamente.

É relevante notar que tanto o behenato de prata quanto o LaB_6 são disponibilizados na forma de pó e são aplicados sobre uma superfície de vidro ou plástico para formar uma camada fina. Essa camada é então exposta a raios X durante o experimento para obter o padrão de espalhamento necessário, conforme mostrado na Figura 8.

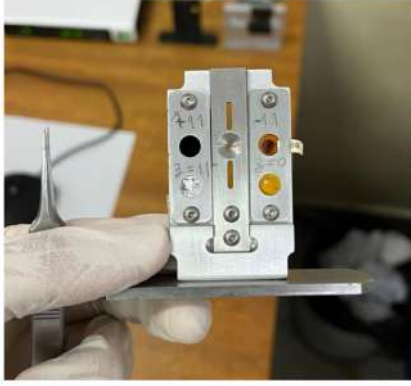


Figura 8: Porta-amostra do Agbe e do LaB_6 utilizado nas medidas de calibração.

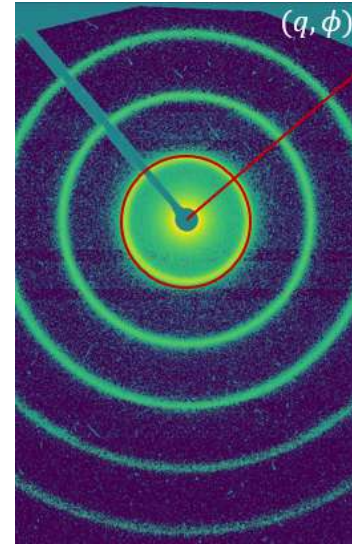


Figura 9: SAXS- Agbe(Behenato de prata)

II. Coleta de dados

Foram realizadas medidas do AgBe (behenato de prata) para calibração da distância, amostra, detector para configuração de SAXS, e para calibração na configuração de WAXS foi medido o LaB_6 (Hexaboreto de lantânio). As medidas, foram realizadas alterando o comprimento da fenda nas seguintes colimações: $(1.4 \times 1.4 \text{ (mm}^2\text{)})$, $(0.8 \times 0.8 \text{ (mm}^2\text{)})$, $(0.4 \times 0.4 \text{ (mm}^2\text{)})$ e $(0.2 \times 0.2 \text{ (mm}^2\text{)})$. Assim, é possível analisar o efeito do alargamento do pico devido ao tamanho do feixe. As medidas foram realizadas com as 3 fontes disponíveis (Mo, Cu e Cr).

III. Integração dos dados

Para analisar o padrão de intensidade é necessário integrar essas contribuições dos fótons em cada direção. Essa integração pode ser radialmente, ou seja, integrando sobre o vetor de espalhamento q ou uma integração azimutal ϕ conforme representado na figura 9.

Para realizar a integração foi utilizado o software SuperSAXS [4], desenvolvido pelo Professor Dr Cristiano L.P. Oliveira do grupo de fluidos complexos da universidade de São Paulo.

IV. Análise de picos

A análise de pico consiste em ajustar funções aos picos de intensidade, e a partir da análise de parâmetros como largura à meia largura (FWHM) dos picos conforme apresentado na figura 10.

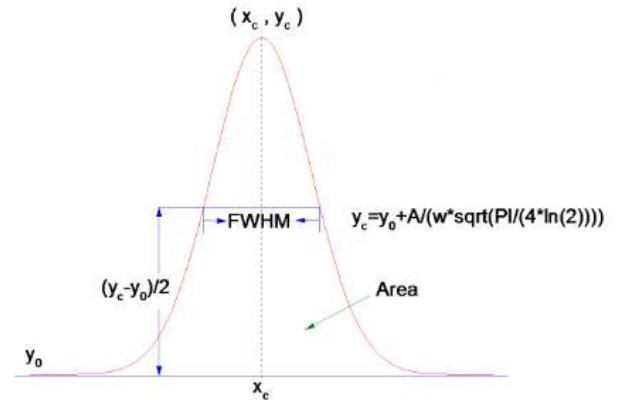


Figura 10: Função de ajuste gaussiana

A largura à meia altura (FWHM) depende do tamanho do domínio cristalino do material, como mostrado na equação 3 (onde D é o tamanho do material e ΔQ

associado largura à meia altura [5]).

$$D = \frac{2\pi}{\Delta Q} \quad (3)$$

A largura à meia altura (FWHM) é uma união de efeitos associados à amostra e ao instrumento de medida. Um efeito desse alargamento devido ao tamanho das fendas (δq_{fendas}). Outro fator a ser considerado, é o fato da onda incidente não ser monocromática (δq_λ). Além disso, a resolução do detector pode influenciar na largura do pico ($\delta q_{detector}$). Portanto, a largura do pico é uma soma dos quadrados desses efeitos (4).

$$\delta q_{peak} = \sqrt{\delta q_{intrínseco}^2 + \delta q_\lambda^2 + \delta q_{detector}^2 + \delta q_{fendas}^2} \quad (4)$$

Este projeto de iniciação científica consiste em analisar a contribuição de cada efeito de maneira quantitativa.

IV.1 Efeito no alargamento do pico devido às fendas

Ajustaram-se Gaussianas para cada dado de colimação, obtendo-se o parâmetro de largura à meia altura. Em seguida, realizaram-se ajustes lineares da largura à meia altura em função da abertura da fenda, conforme o gráfico da figura 11. A partir do coeficiente b , é possível estimar a largura à meia altura sem os efeitos das fendas. Assim, podemos reescrever a equação 4 sem o termo δq_{fenda} , conforme mostrado na equação 6.

$$y = ax + b \quad (5)$$

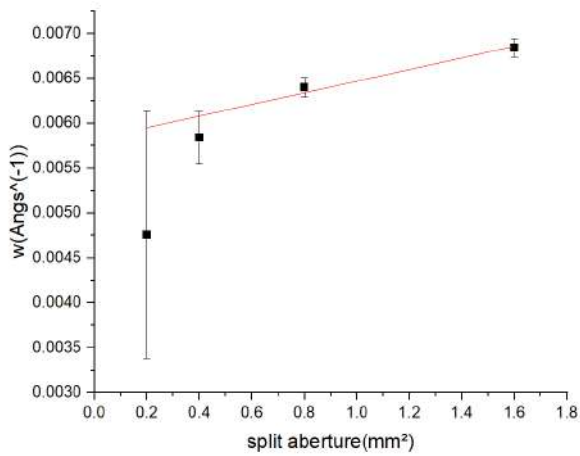


Figura 11: Ajuste linear da abertura da largura a meia altura em função da abertura da fenda.

$$\delta q_{peak} = \sqrt{\delta q_{intrínseco}^2 + \delta q_\lambda^2 + \delta q_{detector}^2} \quad (6)$$

IV.2 Efeito no alargamento devido à resolução do detector

Para avaliar qualitativamente esse efeito no alargamento do pico é necessário conhecer o tamanho do píxel do seu detector. Em especial, é conhecido esse tamanho para os detectores de SAXS, pilatus 300k 12, e para o detector de WAXS, Pilatus 100k 13. O tamanho do píxel é de $172\mu m \times 172\mu m$ e conhecendo a distância amostra-detector (D) é possível inferir o 2θ através da equação 7. Ademais, a equação 1 garante uma relação $\Delta\theta$ e Δq logo, é possível estimar o efeito no alargamento devido ao detector ($\delta q_{detector}$).

$$\Delta\theta = 2\theta = \text{Arctg}\left[\frac{172 \cdot 10^{-6}}{D}\right] \quad (7)$$

$$\delta q_{detector} = \frac{4\pi \text{Sin}(\Delta\theta)}{\lambda}$$



Figura 12: Figura do detector de SAXS, Pilatus 300k.

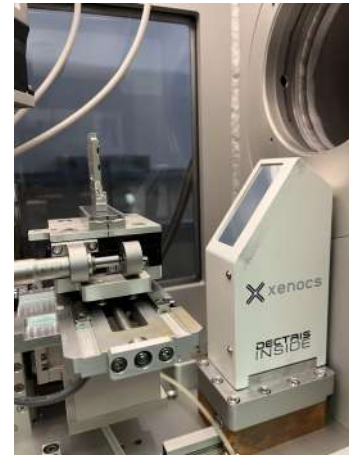


Figura 13: Figura do detector de WAXS, Pilatus 100k.

IV.3 Efeito no alargamento devido ao comprimento de onda

Raios X são produzidos quando uma partícula carregada e com energia cinética é rapidamente desacelerada. Elétrons são usados para esse propósito, eles são acelerados através da presença de um campo elétrico e colidem em um alvo. Os raios X são produzidos no ponto de impacto e irradiado em um ângulo de 6° graus em diversos comprimentos de onda (3), a figura 14 representa um espectro obtido com o alvo de Molibdênio (3).

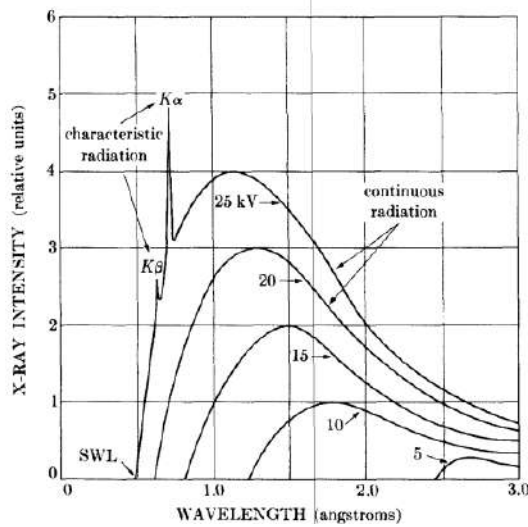


Figura 14: Espectro de raios X do molibdênio em função da voltagem aplicada[3]

Após a colisão, a radiação emitida é passada por espelhos monocromadores para selecionar um dos picos mostrados na figura acima. Esses picos dizem respeito a transição eletrônica de camadas que os elétrons dos alvos sofrem e por sua vez emitem fótons na troca de camadas, gerando esses picos em vários comprimentos de onda. Em especial, para experimentos de difração e espalhamentos de raios X é selecionado o pico do K_α devido a sua intensidade. Entretanto, esse pico não é monocromático, ele tem dois picos intrínsecos chamados K_{α_1} e K_{α_2} conforme o esquema da figura 15 (3).

No caso do EMUSAXS o pico K_β é filtrado pelo uso de espelhos. No entanto, temos o pico do K_{α_1} e K_{α_2} juntos na medida de SAXS. Logo, o feixe não é essencialmente monocromático.

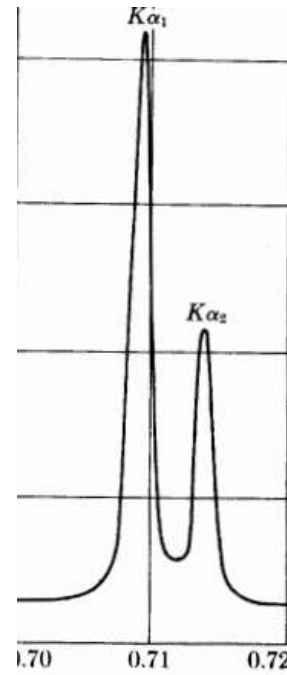


Figura 15: Espectro do molibdênio em uma escala de comprimento de onda ampliada [3].

Para estimar o efeito no alargamento do pico ocasionado pelo fato do feixe não ser monocromática é definida uma grandeza chamada resolução de energia dada pela equação (8).

$$R = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (8)$$

Para o tubo de raios X o valor típico da resolução de energia é um valor entre $(10^{-3} - 10^{-2})$. A ideia é estimar a influência desse efeito na largura do pico, usando o esquema da figura 16, onde há um pico central q_{λ_c} associado ao comprimento de onda central (λ_c) e a largura seria um desvio devido ao feixe não ser monocromático. Usando equação do 1 é possível estimar o desvio devido ao comprimento de onda como sendo a diferença entre o q associado ao de comprimento de onda maior e o q associado ao comprimento de onda menor, conforme apresenta na equação 9.

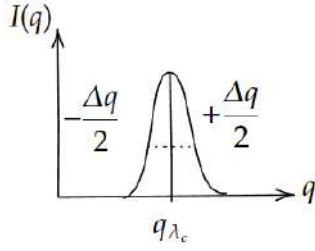


Figura 16: Análise do efeito do comprimento no alargamento do pico

$$\begin{aligned} \frac{\Delta q}{2} &= \left| \frac{4\pi \sin(\theta)}{(\lambda_c + \Delta\lambda)} - \frac{4\pi \sin(\theta)}{(\lambda_c - \Delta\lambda)} \right| \quad (9) \\ \frac{\Delta q}{2} &= \frac{4\pi \sin(\theta)[\lambda_c - \Delta\lambda] - 4\pi \sin(\theta)[\lambda_c + \Delta\lambda]}{(\lambda_c + \Delta\lambda)(\lambda_c - \Delta\lambda)} \\ 0 &= -\lambda_c^2 C + D\Delta\lambda + \Delta\lambda^2 C \\ c &\equiv \frac{-\Delta q}{16\pi \sin(\theta)} \\ c^{-1} = D &\equiv \frac{-16\pi \sin(\theta)}{\Delta q} \end{aligned}$$

Portanto, podemos calcular o desvio de comprimento de onda resolvendo a equação de segundo grau (10). Em seguida, é possível determinar a resolução em energia utilizando a equação 8.

$$\Delta\lambda = \frac{-D \pm \sqrt{D^2 + 4\lambda_c}}{2} \quad (10)$$

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira parte da análise consiste em estudar os experimentos de espalhamentos a alto ângulo, pois, conforme explicado no modelo teórico, esses experimentos possuem uma melhor resolução e, portanto, são mais sensíveis a pequenos desvios devido ao comprimento de onda, ao detector e desvios devido a efeitos de fendas. Para realizar essa análise, foram coletados os dados do LaB_6 em diferentes colimações e ajustadas as funções gaussianas aos picos para as 3 fontes.

Além disso, a segunda etapa da análise consistiu em utilizar a equação 6. Note que, para utilizar essa equação, é necessária a informação do tamanho de domínio intrínseco do cristal, e, buscando na literatura, foi possível encontrar a largura do pico intrínseco do LaB_6 $\delta q_{intrínseco} = 0.0008 \text{ \AA}^{-1}$ (8).

Por fim, foi possível manipular a equação 6 e retirar de maneira quantitativa os desvios sistemáticos. Adicionalmente, foi possível obter a resolução em energia para cada uma das fontes.

I. WAXS

I.1 Fonte de Cobre

A figura 17 representa o efeito das fendas sobre a largura do pico, tendo em vista isso, foram ajustadas gaussianas aos picos conforme representado na figura 18.

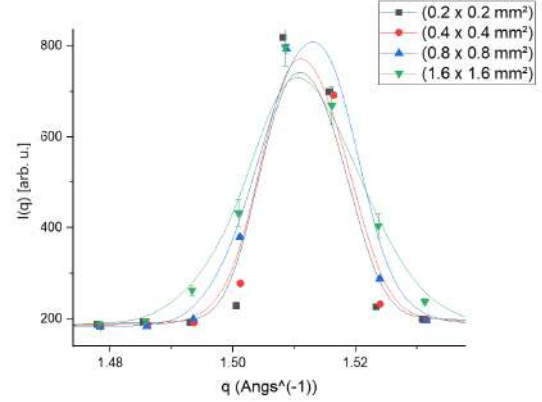


Figura 17: Sobreposição das curvas de intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento q , para as 3 configurações das fendas.

Conforme descrito na Seção IV (Análise de Pico), após ajustar a função de pico, é possível determinar a largura a meia altura (FWHM) correspondente a cada pico em diferentes configurações de abertura de fenda. Em seguida, foi realizado um ajuste linear do FWHM em função da abertura da fenda, para determinar a largura do pico sem o impacto da largura do feixe, representada pelo parâmetro b .

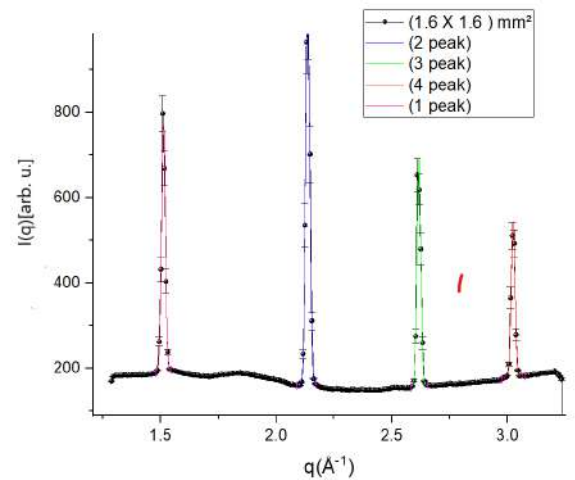


Figura 18: Ajustes das gaussianas aos picos, para fonte de Cu com abertura $(1.6 \times 1.6) \text{ mm}^2$

Realizando o ajuste linear para todos os picos é possível calcular um valor médio para o coeficiente $b_{medio} = 0.00929 \pm 0.00030 (\text{\AA}^{-1})$.

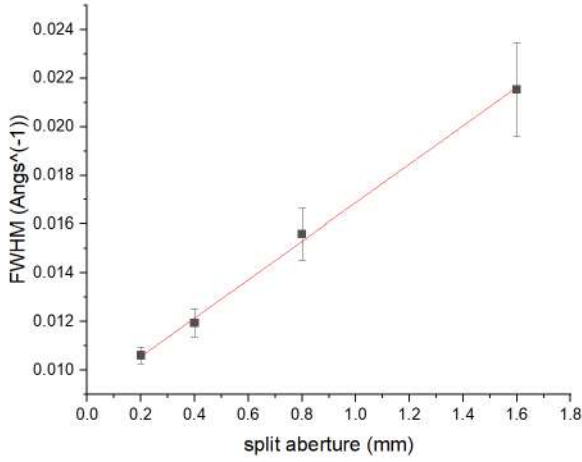


Figura 19: Ajuste linear da largura a meia altura em função da abertura da fenda para o terceiro pico. $a = 0.0055 \pm 0.0073 \frac{\text{\AA}^{-1}}{\text{mm}^2}$ e $b = 0.01122 \pm 0.00541 \text{\AA}^{-1}$

I.2 Resolução em energia da fonte de Cobre

Utilizando a equação 6 podemos isolar o termo δq_{λ} . Após isso, aplicar a equação 10 para encontrar o desvio de comprimento de onda a partir de um δq .

Finalmente, Podemos substituir na equação 8 para encontrar a resolução em energia. A resolução em energia para a fonte de cobre, foi de :

$$R_{Cu} = (0.155 \pm 0.002)\%$$

I.3 Fonte de Cromo

Para fonte de cromo foi obtido um perfil de espalhamento conforme a figura 20. Para cada pico foi ajustada uma gaussiana e realizado o ajuste linear 21, e foi possível calcular um parâmetro $b_{medio} = 0.00411 \pm 0.00004 \text{\AA}^{-1}$

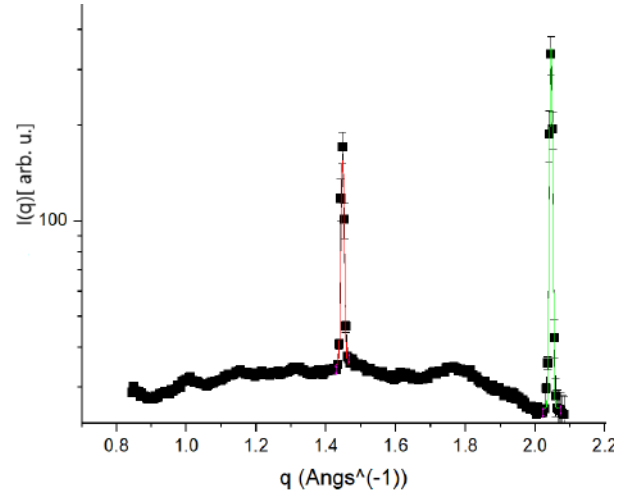


Figura 20: Curva de espalhamento do LaB_6 com ajustes gaussianos para a abertura de fenda de $0.8 \times 0.8 \text{ mm}^2$.

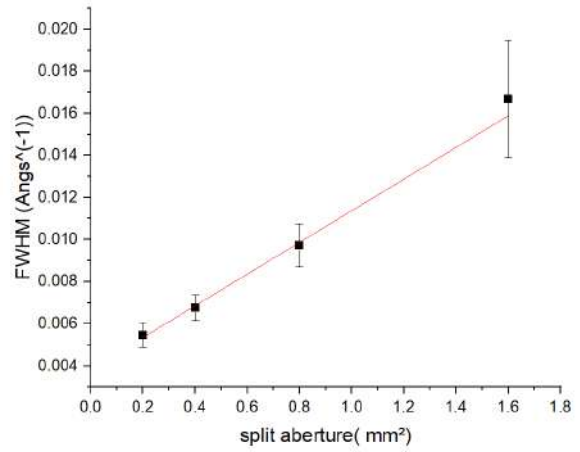


Figura 21: Ajuste linear da largura a meia altura em função da abertura de fenda para o primeiro pico. Os parâmetros obtidos foram $a = 0.0075 \pm 0.0015 \frac{\text{\AA}^{-1}}{\text{mm}^2}$ e $b = 0.0038 \pm 0.0007$

I.4 Resolução em energia da fonte de Cromo

Seguindo a mesma lógica descrita para a fonte de Cobre, ao substituir na equação 8 foi possível uma resolução em energia:

$$R_{Cr} = (0.0584 \pm 0.0002)\%$$

I.5 Fonte de Molibdênio

A curva de espalhamento para a fonte de molibdênio (22) apresenta uma diferença na quantidade de picos em relação as outras fontes. O motivo dessa diferença deve-se

ao fato de que o comprimento de onda do molibdênio ser o menor das três fontes, $\lambda_{Mo} = 0.710781\text{\AA}$.

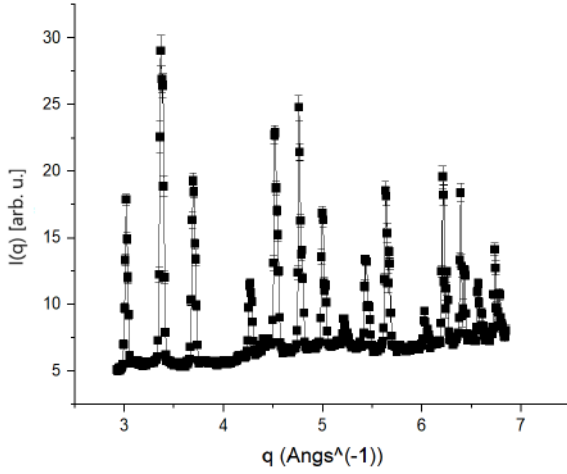


Figura 22: Curva de espalhamento do LaB_6 para a fonte de Molibdênio

Foram ajustadas funções gaussianas aos picos e realizados ajustes lineares para todos os picos, semelhante ao mostrado na Figura 23. A partir desses ajustes, obteve-se um coeficiente médio $b_{\text{médio}} = 0.0329 \pm 0.0017$, levando em consideração todos os picos analisados.

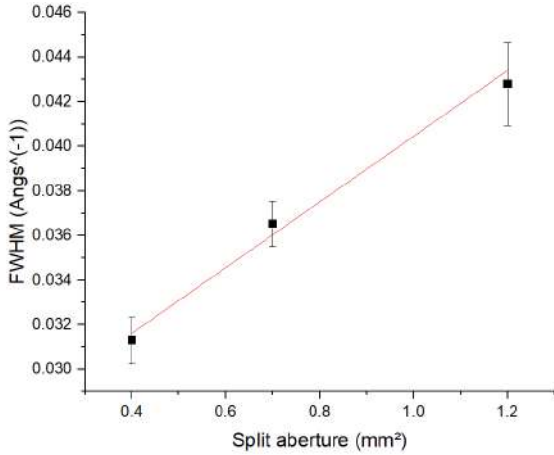


Figura 23: Ajuste linear da largura a meia altura em função da abertura da fenda para o segundo pico. Os parâmetros obtidos: $a = 0.0147 \pm 0.0017 \frac{\text{\AA}^{-1}}{\text{mm}^2}$ e $b = 0.0257 \pm 0.0012 \text{\AA}^{-1}$.

I.6 Resolução em energia da fonte de Molibdênio

A resolução em energia obtida para a fonte de molibdênio:

$$R_{Mo} = (0.27 \pm 0.01)\%$$

Indicando que é a fonte com maior resolução em energia. Esse resultado é esperado uma vez que a equação é

inversamente proporcional ao comprimento de onda.

$$R = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$$

II. SAXS

A análise de resolução em energia apresentada acima para os dados de espalhamentos a altos ângulos forneceu informações valiosas, utilizadas para corrigir as medidas de espalhamento a baixo ângulos.

A análise foi feita utilizando o valor de $\Delta\lambda$ obtido da equação (10). O estudo consistiu em selecionar um pico $q = 0.10\text{\AA}^{-1}$, por exemplo, e fazer um deslocamento nesse pico devido ao comprimento de onda. Onde λ_c é o comprimento de onda da onda incidente sem desvios.

$$q(+) = \frac{4\pi\sin(t)}{\lambda_c + \frac{\Delta\lambda}{2}}$$

$$q(-) = \frac{4\pi\sin(t)}{\lambda_c - \frac{\Delta\lambda}{2}}$$

$$\Delta q_\lambda = |q(+) - q(-)|$$

Conforme descrito nos passos acima, obtemos o termo δq_λ da equação 4.

Tendo isso, o objetivo dessa análise consiste em obter o tamanho intrínseco do Behenato de Prata (9) e compará-lo com a literatura para verificar a eficácia da metodologia utilizada. Para isso, iremos reescrever a equação 4.

$$\delta q_{\text{intrínseco}} = \sqrt{\delta q_{\text{peak}}^2 - \delta q_\lambda^2 - \delta q_{\text{detector}}^2 - \delta q_{\text{fendas}}^2} \quad (11)$$

Onde δq_{peak} é a largura a meia altura do pico, δq_λ é o desvio na largura a meia altura devido ao desvio do comprimento de onda, $\delta q_{\text{detector}}$ é desvio causado pelo detector e seguindo a mesma lógica δq_{fendas} é o desvio causado pela largura do feixe.

Por fim, foi medido o AgBe em diversas configurações, alterando a fonte, a distância amostra detector e abertura de fendas.

III. Fonte de Cobre

Para a fonte de Cobre a curva de espalhamento segue um formato conforme a figura 5.

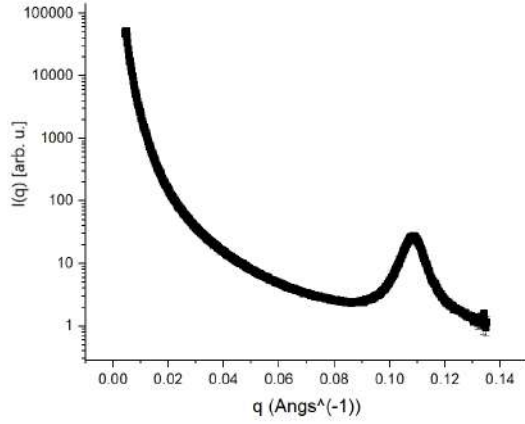


Figura 24: Curva de intensidade de espalhamento de raios X em função do vetor de espalhamento (q) para o AgBe com a fonte de Cobre

Note que a curva de espalhamento possui um único pico ao redor de $q \approx 0.11(\text{\AA}^{-1})$ esse pico bem definido, nessa posição possibilita a calibração do equipamento. Foi ajustado uma função pico para as diversas configurações de abertura da fenda conforme a apresentado na figura 25

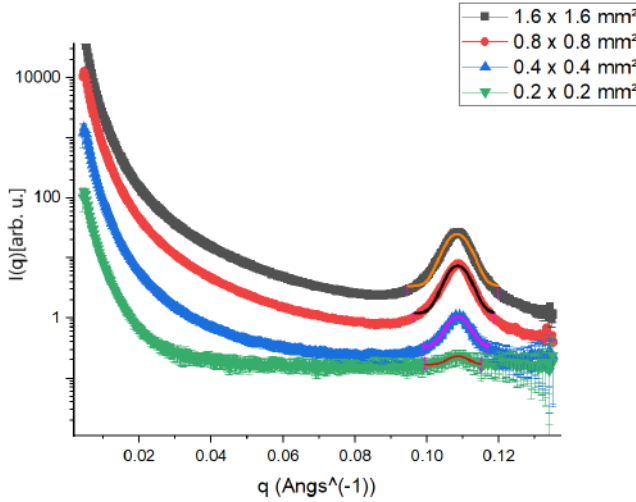


Figura 25: Ajuste do primeiro pico do AgBe para diversas aberturas de fenda

O ajuste fornece como parâmetro da largura à meia altura ($FWHM$) associada a cada abertura de fenda e isso pode ser visto na tabela 1

split aberture(mm²)	$FWHM (\text{\AA}^{-1})$	$s.w(\text{\AA}^{-1})$
1.6	0.00684	0.00010
0.8	0.00640	1.05E-04
0.4	0.00584	2.92E-04
0.2	0.005	1.38E-03

Tabela 1: Altura à meia largura ($FWHM$) associada a cada abertura de fenda.

Realizando o ajuste linear com os dados da tabela 1 é possível obter o coeficiente linear b que traz consigo informações sobre a largura do pico sem a interferência da largura do feixe.

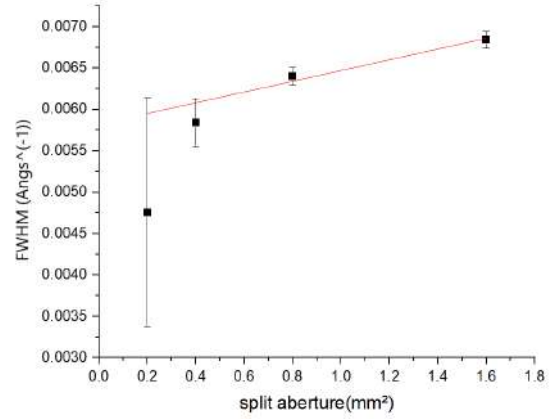


Figura 26: Ajuste linear da largura a meia altura em função da abertura da fenda. Os parâmetros obtidos foram $a = 0.00065 \pm 0.00015(\frac{\text{\AA}^{-1}}{\text{mm}})$ e $b = 0.00582 \pm 0.00019(\text{\AA}^{-1})$

De posse dessa informação, podemos reescrever a equação (11) sem o termo δq_{fendas} utilizando o parâmetro b .

$$\delta q_{intrinseco} = \sqrt{b^2 - \delta q_{\lambda}^2 - \delta q_{detector}^2} \quad (12)$$

O valor de δ_{λ} e $\delta_{detector}$ podem ser obtidos através dos procedimentos descritos nas seções anteriores. Dito isso, podemos calcular a largura do pico devido ao tamanho intrínseco do cristal ($\delta q_{intrinseco}$).

$$\delta q_{intrinseco} = (0.0054 \pm 0.0007) \text{\AA}^{-1}$$

Utilizando a equação de Debye 3 chegamos em um valor para D de:

$$D = (1158.0 \pm 148) \text{\AA}$$

IV. Fonte de Cromo

Para a fonte de Cromo a curva de espalhamento 27 possui 2 picos a serem ajustados.

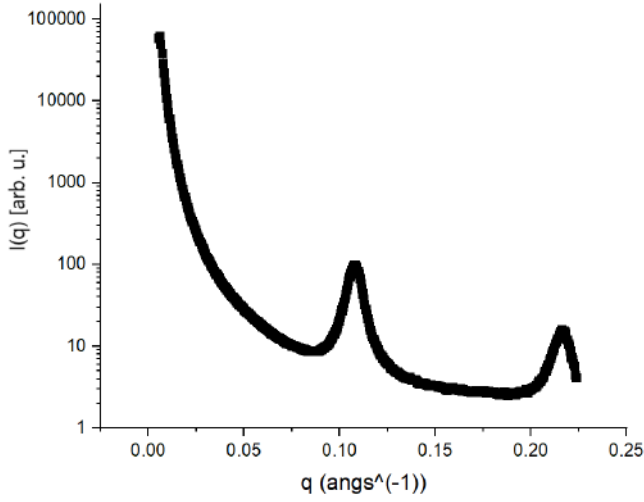


Figura 27: Curva de intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento q para o AgBe com a fonte de Cromo

Ajustando os picos é possível obter o parâmetro de largura a meia altura para cada configuração (28).

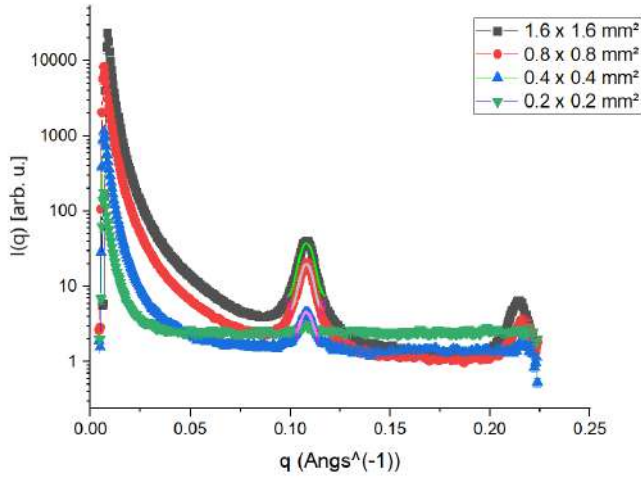


Figura 28: Ajuste do primeiro pico para cada uma das aberturas de fendas, $(1.6 \times 1.6) \text{ mm}^2$, $(0.8 \times 0.8) \text{ mm}^2$, $(0.4 \times 0.4) \text{ mm}^2$, $(0.2 \times 0.2) \text{ mm}^2$.

Todos os valores de altura à meia altura para cada um dos picos foram postos em duas tabelas 2.

Split Aberture (mm^2)	FWHM (\AA^{-1})	s.W (\AA^{-1})
1.6	0.00748	1.39E-04
0.8	0.00646	1.18E-04
0.4	0.00623	1.31E-04

Tabela 2: Largura à meia altura em função da abertura de fenda para o primeiro pico.

Realizando o ajuste linear (29) é possível obter o parâmetro b . É importante mencionar que, o dado com a abertura de fenda $(0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2)$ não possuía intensidade suficiente para realizar um ajuste com qualidade.

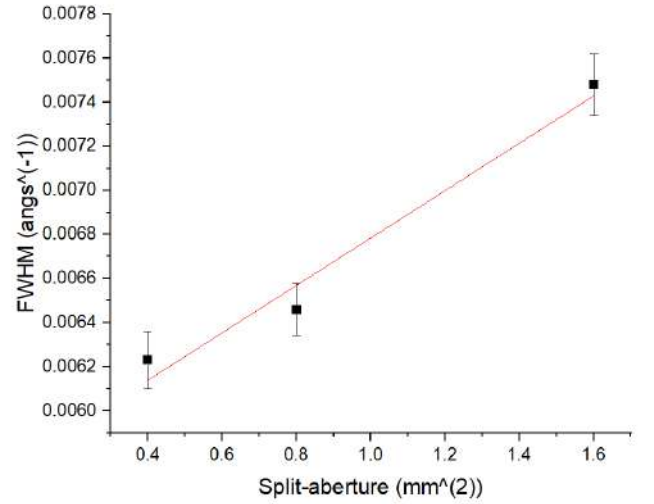


Figura 29: Ajuste linear para as aberturas da fenda: $(1.6 \times 1.6 \text{ mm}^2)$, $(0.8 \times 0.8 \text{ mm}^2)$ e $(0.4 \times 0.4 \text{ mm}^2)$ em função da largura à meia altura. Os parâmetros obtidos foram: $a = 0.00107 \pm 0.00016 \frac{\text{\AA}^{-1}}{\text{mm}}$ e $b = 0.00571 \pm 0.00016 \text{\AA}^{-1}$

Substituindo o parâmetro b obtido na equação 12.

$$\delta q_{\text{intri}} = (0.0059 \pm 0.0017) \text{\AA}^{-1}$$

e substituindo na equação de Debye 3 temos o tamanho do domínio cristalino:

$$D = (1072 \pm 318) \text{\AA}$$

V. Fonte de Molibdênio

O padrão de espalhamento para a fonte de molibdênio apresenta um número maior de picos (30). Conforme mencionado na análise anterior, o motivo dessa diferença se deve ao fato de o comprimento de onda do molibdênio ser o menor entre as três fontes ($\lambda_{\text{Mo}} = 0.710781 \text{\AA}$), o

que resulta em uma abertura maior no ângulo de espalhamento. Com base na equação do módulo do vetor de espalhamento (1), podemos verificar esse efeito.

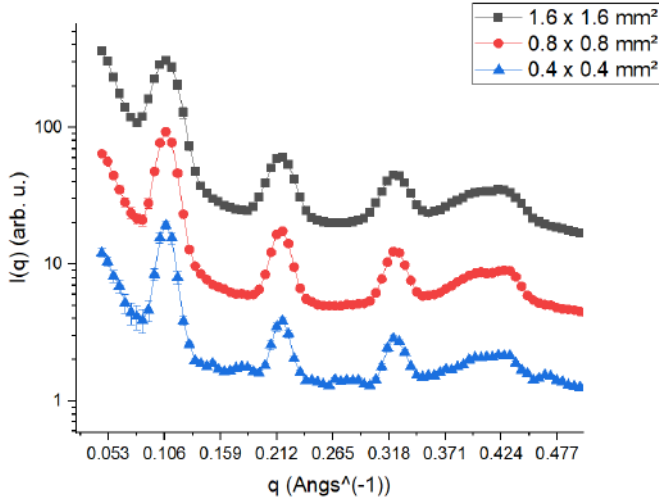


Figura 30: Curva de intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento q para fonte de molibdênio.

Note que a quantidade de ajustes é maior, mas com isso é possível calcular a média dos parâmetro b e associar uma incerteza a esses valores médios. Assim, é necessário criar uma tabela semelhante à tabela 3 para cada pico relacionar valores altura à meia largura em função da abertura da fenda.

Split Aberture(mm)	$FWHM (\text{\AA}^{-1})$	s.W (\AA^{-1})
1.6	0.02412	0.00144
0.8	0.01851	0.00104
0.4	0.01772	8.03E-04

Tabela 3: Abertura da fenda em função da largura à meia altura e sua respectiva incerteza.

Após isso, é necessário realizar um ajuste linear semelhante ao da figura 31 para cada pico. É válido ressaltar que, os dados com abertura de fenda $0.2 \times 0.2 (\text{mm}^2)$ foram retiradas devido à intensidade do feixe não ser o suficiente para ajustar os dados com qualidade, assim como os dados de cromo.

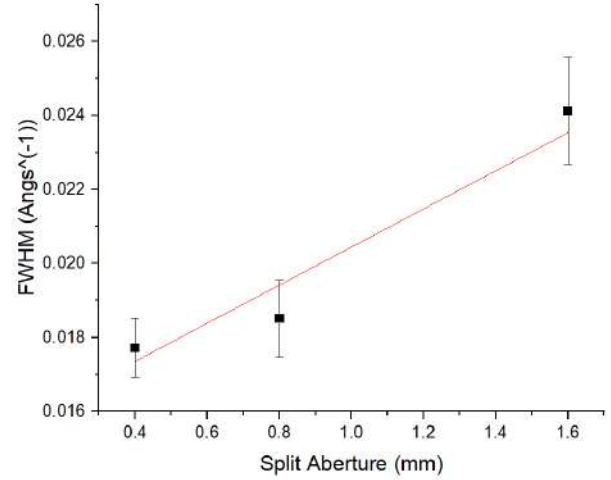


Figura 31: Ajuste linear da largura à meia altura em função da abertura de fenda para a fonte de molibdênio para o segundo pico. Os parâmetros obtidos foram $a = 0.0068 \pm 0.0015 (\frac{\text{\AA}^{-1}}{\text{mm}})$ e $b = 0.014 \pm 0.001 (\text{\AA}^{-1})$

Tirando a média dos valores dos parâmetros b temos que o $b_{\text{medio}} = 0.0147 \pm 0.0017 \text{\AA}^{-1}$. Ao substituírmos na equação 12 temos o tamanho intrínseco:

$$\delta q_{\text{intri}} = (0.0140 \pm 0.0018) \text{\AA}^{-1}$$

Substituindo isso na equação de debye 3:

$$D = (450 \pm 57) \text{\AA}$$

V. CONCLUSÃO

Por fim, é fundamental compararmos os resultados obtidos com os valores presente na literatura. O Behenato de prata possui um tamanho de domínio cristalino de $D = 696.1 \pm 5.6 \text{\AA} (9)$ para confirmar a compatibilidade com a literatura foram realizados teste estatísticos, como o teste Z entre o resultado de referência e o obtido através da análise, conforme apresentado na tabela 4

teste Z (Valor de referência e a fonte Cobre)	3
teste Z (Valor de referência e a fonte de Molibdênio)	0.1
teste Z (Valor de referência e a fonte Cobre)	1.2

Tabela 4: Teste Z entre os valores de referência e os valores obtidos pela análise

Note que todos os valores foram compatíveis no intervalo de confiança de 3σ com o valor de referência. Dito isso, isso nos leva a acreditar que a análise realizada com o experimento a alto ângulo, para quantificar os desvios

sistemáticos presentes nas medidas de experimentos a baixos ângulos, se mostrou bastante robusta e eficaz. Em especial, essa análise também nos forneceu a resolução em energia presente na central multiusuária (EMUSAXS) (<https://portal.if.usp.br/emu/>), sendo uma informação bastante útil para todos os pesquisadores que realizam seus trabalhos nessa central.

Enquanto o trabalho estava sendo realizado, eu, Raphael Lima, estava cursando as disciplinas de graduação do meu 4º e 5º semestres, e como prova do meu desempenho tanto na pesquisa quanto nas disciplinas, consegui outra bolsa para continuar os projetos com o Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de São Paulo.

VI. AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pela disposição ao trabalho árduo. Agradeço aos meus familiares e amigos por estarem juntos nessa Jornada.

Agradeço ao professor Dr.Cristiano Luis Pinto Oliveira pela orientação e apoio. Agradeço ao CNPq por financiar essa pesquisa, agradeço ao suporte técnico do grupo de Fluidos Complexos, em especial, ao Alfredo Duarte e ao Gabriel Teobaldo, por realizarem as medidas. Por fim, queria agradecer toda estrutura do Instituto de Física da USP que possibilitaram essa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] Oliveira, C.L.P. Investigating Macromolecular Complexes in Solution by Small Angle X-Ray Scattering. In: Chandrasekaran, D.A., editor. *Current Trends in X-Ray Crystallography*. InTech; 2011. p. 367-392.
- [2] Londoño, O.M., Tancredi, P., Rivas, P., Muraca, D., Socolovsky, L.M., Knobel, M. (2018). Small-Angle X-Ray Scattering to Analyze the Morphological Properties of Nanoparticulated Systems. In: Sharma, S. (eds) *Handbook of Materials Characterization*. Springer, Cham. Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_2.
- [3] Cullity, B.D., Stock, S.R. *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd ed. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall; 2001. xviii, 664 p.
- [4] Oliveira, C.L.P., Vorup-Jensen, T., Andersen, C.B.F., Andersen, G.R., Pedersen, J.S. Discovering New Features of Protein Complexes Structures by Small-Angle X-Ray Scattering. *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*. 2009. p. 231-244.
- [5] Sundblom, A., Oliveira, C. L. P., Palmqvist, A. E. C., Pedersen, J. S. (2009). Modeling in situ small-angle X-ray scattering measurements following the formation of mesostructured silica. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(17), 7706-7713. <https://doi.org/10.1021/jp900940z>
- [6] <https://www.rigaku.com/products/detectors/pilatus>
- [7] CRYSTALLOGRAPHY 365. A long chain crystal: silver behenate. 25 out. 2014. Disponível em: <https://crystallography365.wordpress.com/2014/10/25/a-long-chain-crystal-silver-behenate/>. Acesso em: 21 ago. 2024.
- [8] National Institute of Standards and Technology. (n.d.). Certificate of Analysis: Standard Reference Material 660c LaB6 Powder Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction. Retrieved from <https://www.helmholtz-berlin.de/media/media/forschung/se/struktur-dynamik-energiematerialien/xray-corelab/downloads/nist-certificate-srm660c.pdf>.
- [9] Huang, T.C. (1993). X-ray Powder Diffraction Analysis of Silver Behenate, a Possible Low-Angle Diffraction Standard. *Journal of Applied Crystallography*, 26(2), 180-184.
- [10] "Hexaboreto de lantânio". *Wikipédia: a enciclopédia livre*. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Hexaboreto_de_lantnio. Acesso em: 24 ago. 2024.
- [11] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Second Edition (1970), Systematic Names*