

EXPERIMENTO 10: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Objetivos:

Introdução aos princípios difratometria de raios-X e determinação de estruturas cristalinas e parâmetros de rede de amostras de alumínio, molibdênio, sal de cozinha (NaCl) e sal Light (NaCl + KCl).

Teoria:

Os raios-X empregados em difratometria são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa de 0,05 a 0,25 nm (0,5 a 2,5 Å). Como comparação, o comprimento de onda da luz visível corresponde a valores próximos a 600 nm (6.000 Å).

• Geração de Rios-X

A obtenção de raios-X utilizados em difratometria envolve o aquecimento de um filamento de tungstênio, o que causa a emissão de elétrons em razão do efeito termo-iônico. Esses elétrons emitidos são acelerados pela aplicação de tensões da ordem de 35 kV entre um catodo (filamento de tungstênio) e um anodo (alvo metálico), dentro de um sistema em alto vácuo. Ao colidirem com o alvo metálico (Cu, Co, Mo ou outro metal), ocorre a emissão de raios-X e de grande quantidade de calor. Se o feixe de elétrons tem energia suficiente, a colisão com átomos do alvo metálico causa a remoção de elétrons de camada eletrônica mais próxima ao núcleo. Nesse caso, elétrons com estado de energia superior ocupam as posições dos elétrons removidos, o que causa a emissão de raios-X. O raio-X emitido apresentará energia que corresponde à diferença entre os níveis energéticos envolvidos. Conforme a Lei de Planck, a energia emitida apresentará um comprimento de onda específico. A figura 1 mostra um diagrama esquemático do dispositivo empregado na geração de raios-X.

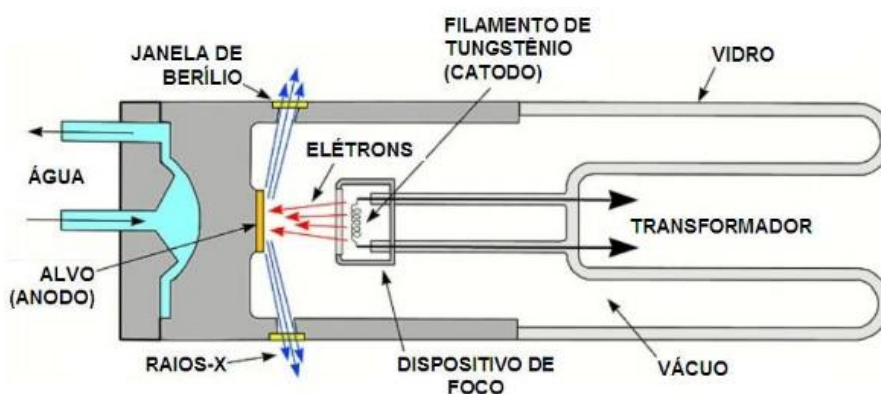


Figura 1. Diagrama esquemático de um dispositivo (tubo) para geração de raios-X.

• Lei de Bragg

Se um feixe de raio-X monocromático (comprimento de onda único) incide sobre um átomo isolado, elétrons desse átomo são excitados e vibram com a mesma frequência do feixe incidente. Tais elétrons em vibração emitirão raio-X (reflexões) em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Assim, o átomo isolado espalhará o feixe incidente em todas as direções. Entretanto, quando o mesmo feixe incide sobre um conjunto de átomos ordenados, como

é o caso da estrutura cristalina e se esse feixe monocromático tem comprimento de onda com valor próximo ao dos espaçamentos entre tais átomos, então ocorrerá interferência construtiva em algumas direções e destrutiva em outras. Em outras palavras, caso essas reflexões produzam interferências construtivas, ocorrerá a difração. A figura 2 ilustra um feixe de raios-X interagindo com átomos de um arranjo cristalino, o que resulta em interferência construtiva. Os raios-X são refletidos pelos planos atômicos paralelos e separados por uma distância interplanar “d”. Caso a diferença de caminho percorrido pelos raios equivalha a um múltiplo inteiro de comprimento de onda, essas reflexões produzem interferências construtivas e ocorre a difração.

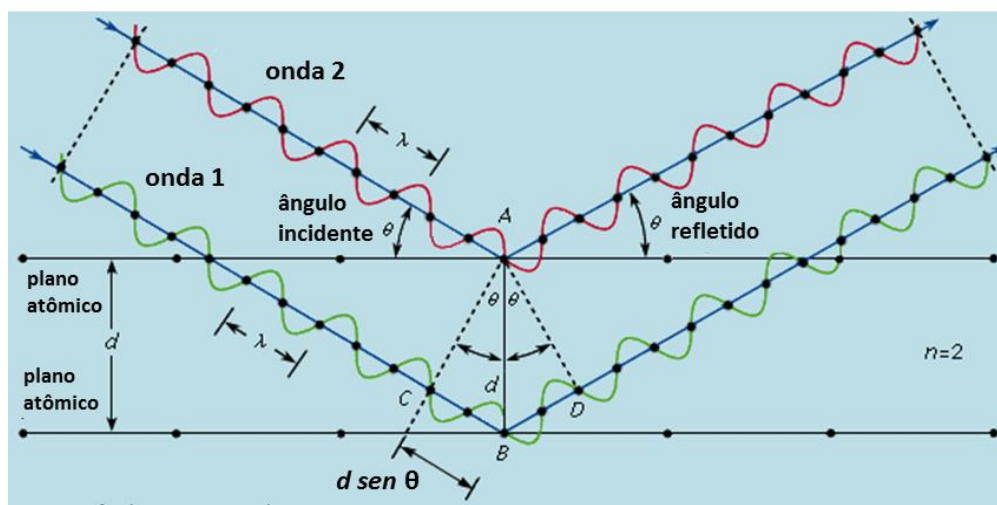


Figura 2. Representação ilustrativa da Lei de Bragg.

Na figura 2, as duas ondas de raios-X, 1 e 2, incidem respectivamente em dois planos atômicos paralelos do arranjo cristalino. O ângulo de incidência corresponde a θ , que é o mesmo de reflexão. As duas ondas, 1 e 2, permanecerão em fase após a reflexão desde que diferença em seus respectivos trajetos, CBD, corresponda a um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ) ou ainda $CBD = n\lambda$.

A figura 2 também mostra que as distâncias CB e BD são iguais e podem ser facilmente obtidas por relações trigonométricas. Assim, $CB = BD = CBD/2 = n\lambda/2 = d \sin \theta$. Assim, define-se a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{equação 1}$$

Quando $n=1$, tem-se reflexão de 1ª ordem, $n=2$, 2ª ordem e assim por diante. Caso n não seja um número inteiro, as ondas não estarão em fase e a interferência será destrutiva.

- **Estrutura Cristalina**

Os arranjos atômicos cristalinos são divididos nos 7 diferentes sistemas cristalinos de Bravais: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclínico, trigonal (ou romboédrico) e hexagonal. Os átomos nesses 7 sistemas cristalinos formam figuras geométricas em um sistema de 3 eixos, conforme apresenta a figura 3. Nesses sistemas, os parâmetros a , b e c representam distâncias nos 3 eixos. Os ângulos entre esses eixos correspondem a α , β e γ .

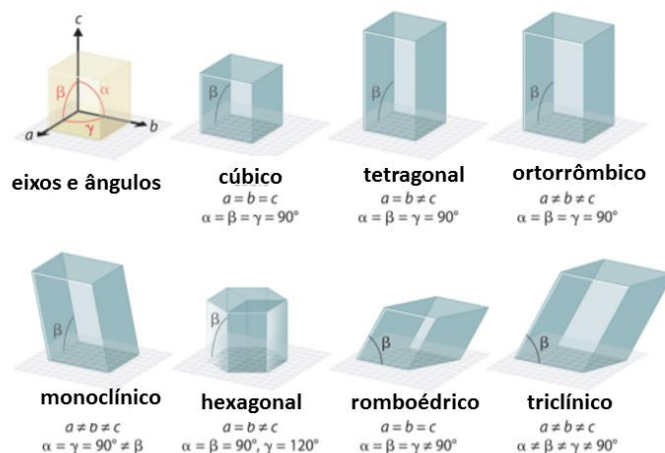


Figura 3. Os sete sistemas cristalinos de Bravais.

O sistema cúbico é o mais frequentes nas substâncias com arranjo atômico cristalino e é considerado o de maior importância. No sistema cúbico, $a=b=c$, que são definidos como parâmetros de rede, a . De acordo com a posição dos átomos no arranjo cristalino, o mesmo pode ser classificado em estrutura cristalina com arranjo cúbico simples (CS), cúbico de corpo centrado (CCC) ou ainda, cúbico de face centrada (CFC).

Os planos atômicos em cristais com arranjo cúbico são definidos a partir de 3 índices denominados índices de Miller, h, k, l . Em um arranjo cristalino existe um número elevado de planos atômicos, conforme ilustra a figura 4.

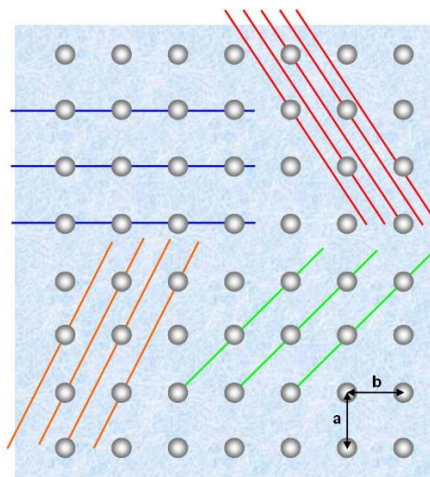


Figura 4. Arranjo cristalino mostrando diversos planos atômicos.

- **Relações Matemáticas entre $\sin \theta$ e índices h, k, l**

A análise geométrica da estrutura cristalina cúbica permite relacionar a distância interplanar “ d ” de um dado plano ($h k l$) com o parâmetro de rede “ a ” e, também, com os seus índices de Miller h, k, l :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

equação 2



FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - FEM/UNICAMP

Rua Mendeleev, 200 - CEP 13083-860

Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Barão Geraldo

Campinas - SP www.fem.unicamp.br

Combinando a equação 2 com a Lei de Bragg (equação 1) e elevando ambos os termos ao quadrado, pode-se obter:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{equação 3}$$

como λ e a são constantes, então:

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} \quad \text{equação 4}$$

Em um ensaio de difratometria, os dois primeiros planos a apresentarem difração em uma estrutura cúbica de corpo centrado correspondem respectivamente aos planos (1 1 0) e (2 0 0). Por outro lado, na estrutura cúbica de face centradas, os dois primeiros planos correspondem respectivamente aos planos (1 1 1) e (2 0 0). Assim, a partir da equação 4 e utilizando os dois primeiros planos de difração com seus respectivos ângulos de difração $2\theta_1$ e $2\theta_2$, tem-se:

Quando $\sin^2 \theta_1 / \sin^2 \theta_2 = 0,5$, tem-se estrutura cúbica de corpo centrado

Quando $\sin^2 \theta_1 / \sin^2 \theta_2 = 0,75$, tem-se estrutura cúbica de face centrada

Pré-teste:

Para o teste deverão ser estudados os seguintes tópicos:

- ✓ Emissão de raios-X;
- ✓ Características de um difratômetro;
- ✓ Estruturas cristalinas;
- ✓ Lei de Bragg;
- ✓ Análise de padrões de difração;
- ✓ Determinação dos parâmetros de rede.

Procedimento experimental:

O experimento será realizado em um equipamento da marca PANalytical modelo XPert Pro capaz de analisar uma ampla gama de materiais, desde pós e sólidos até filmes finos e nanomateriais.

Serão disponibilizadas 4 amostras aos alunos: sal comum e sal light finamente dispersos na forma de pó e amostras de alumínio e molibdênio previamente polidas.

Para as amostras em pó, deverá ser feito o empacotamento da mesma de forma que preencha completamente a cavidade do porta-amostras e fique rente ao plano superior do porta-amostras. A amostra empacotada não pode estar acima nem abaixo no plano superior do porta-amostras.

Para as amostras de alumínio e molibdênio, os sólidos devem ser centralizados e fixados com o auxílio de uma resina rígida (massa de modelar) no porta-amostras, sempre respeitando a espessura máxima do porta-amostras e a imobilização do sólido paralelamente ao seu plano superior.



FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - FEM/UNICAMP

Rua Mendeleev, 200 - CEP 13083-860

Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Barão Geraldo

Campinas - SP www.fem.unicamp.br

Em seguida, são ajustados os parâmetros do equipamento, como tensão de aceleração, corrente elétrica, faixa de ângulos 2θ e velocidade de varredura. Neste experimento, é utilizada tensão de 40 kV, corrente de ânodo de 30 mA, faixa de varredura 2θ de 30° a 90° e velocidade de varredura de $0,08^\circ$ por segundo.

Após a realização da análise, serão obtidos difratogramas para cada uma das 4 amostras.

Relatório:

Deve conter no relatório:

- 1- Introdução
 - O que são raios- X?
 - O que é difração de raios-X?
 - Por que uma estrutura cristalina difrata raios-X?
- 2- Objetivos do experimento
- 3- Metodologia experimental
- 4- Resultados e discussão:
 - a. Apresente os difratogramas de raios-X dos materiais estudados. Quais são os primeiros três picos de difração do alumínio na medida realizada?
 - b. Por meio dos difratogramas obtidos, determine os valores de $\sin^2\theta_1 / \sin^2\theta_2$ relativos aos picos de difração.
 - c. Avalie os valores obtidos e determine:
 - i. Estrutura cristalina dos materiais estudados (descreva o procedimento na determinação)
 - ii. Parâmetro de rede
 - iii. Raios atômicos e iônicos
 - iv. Densidade (m.a. Al = 27g/mol, m.a. Mo = 95,95 g/mol, m.a. Na = 23 g/mol, m.a. Cl = 35,5 g/mol).
 - d. No difratograma do NaCl, por que o primeiro pico de difração é menos intenso que o segundo pico?
 - e. Compare os difratogramas do NaCl (sal comum) e do sal light.
- 5- Conclusões
- 6- Referências bibliográficas

Referências bibliográficas:

- [1] W. Callister and D. Rethwisch, Materials science and engineering: an introduction, 7 a . New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [2] R. Guinebretière, X ray Diffraction by Polycrystalline Materials. London: ISTE Ltd, 2007
- [3] B. E. Warren, X-ray Diffraction. Courier Corporation, 1990.
- [4] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "Bragg law". Encyclopedia Britannica, 30 Dec. 2016, <https://www.britannica.com/science/Bragg-law>. Acessado em 28 Abril 2021.