



UENF

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

**LABORATÓRIO DE
CIÊNCIAS FÍSICAS**

INTRODUÇÃO À DIFRAÇÃO DE RAIOS X

**MIQUÉIAS MELO
ROBERTO FRANCO**

CAMPOS DOS GOYTACAZES, 1º SEMESTRE DE 2011

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	3
PARÂMETROS DE MEDIDA E PRODUÇÃO DOS RAIOS X	3
TÍPICO ESPECTRO DE RAIOS X E SUAS VARIAÇÕES	8
CRISTAIS: ELEMENTOS DA DIFRAÇÃO	9
PLANOS CRISTALINOS	12
PROCESSO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X	13
DIFRATÔMETRO	15
DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA	17
UTILIZAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X	19

INTRODUÇÃO

Os raios x foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Konrad von Röntgen, e tal descoberta levou-o a ser o primeiro laureado com o prêmio Nobel [1]. Raios x são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda entre 10^{-5} e 10^2 Å e têm diversas características apreciáveis como a difração, que é o recurso de investigação desta pesquisa.

Apesar disso, após a descoberta dos raios x ainda não se tinha um conhecimento definido sobre sua natureza. O primeiro a elaborar uma experiência que pudesse justificar aspectos ondulatórios para os raios x foi Max von Laue (físico alemão, 1879-1960). Ele sugeriu que, se os raios x fossem ondas eletromagnéticas, sofreriam difração ao incidirem sobre um cristal. Sua suposição estava correta, e foi simplificada matematicamente pelos físicos ingleses William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, permitindo a demonstração das redes cristalinas (forma como os átomos se organizam num cristal), o início do estudo do estado sólido e definindo a natureza eletromagnética e ondulatória dos raios x [2].

PARÂMETROS DE MEDIDA E PRODUÇÃO DOS RAIOS X

Os parâmetros de medida dos raios x são [3, 4]:

- Comprimento de onda: distância entre pontos próximos de mesma fase em uma onda. Para os raios x é dado principalmente em Angstroms ($1\text{Å} = 10^{-9}$ m no Sistema Internacional de Medidas (SI)) e está compreendido entre $5 \cdot 10^{-12}$ e 10^{-9} m;
- Frequência: número de oscilações da onda por segundo, dada em Hertz (SI) ($1\text{Hz} = 1\text{s}^{-1}$). A frequência e o comprimento de onda são relacionados por $\lambda = c/f$, onde λ é o comprimento de onda, $c = 299\,792\,458$ m/s é a velocidade da luz no vácuo e f é a frequência. Os raios x apresentam frequências entre $3 \cdot 10^{17}$ e $6 \cdot 10^{19}$ Hz;
- Intensidade: quantidade de energia por unidade de área por unidade de tempo. Usualmente é dada em $\text{erg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, que corresponde a $\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ (SI);
- Energia do fóton: igual à diferença de energia dos níveis eletrônicos dos quais foi produzido, $E = hc/\lambda$, onde $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s é a constante de Planck. A energia de um fóton de raios x depende do material utilizado como alvo, varia (em geral) entre 10^2 e 10^7 eV ($1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ J (SI)).

A produção de raios x usualmente é feita utilizando-se um equipamento semelhante ao tubo de raios catódicos que consiste de dois eletrodos em uma câmara com alto vácuo. Os eletrodos energizados criam um campo elétrico entre si. Este campo elétrico exerce uma força elétrica sobre as cargas dos eletrodos, e se for suficientemente intenso, pode retirar elétrons do eletrodo negativo (filamento) e acelerá-los contra um alvo metálico, o eletrodo positivo [2]. O eletrodo negativo atualmente consiste de um filamento pelo qual flui uma determinada corrente elétrica (fig. 1). A câmara é envolvida por um material opaco para os raios x (usualmente o chumbo (Pb)), de forma a focalizá-los uma vez que, se propagam em direções aleatórias.

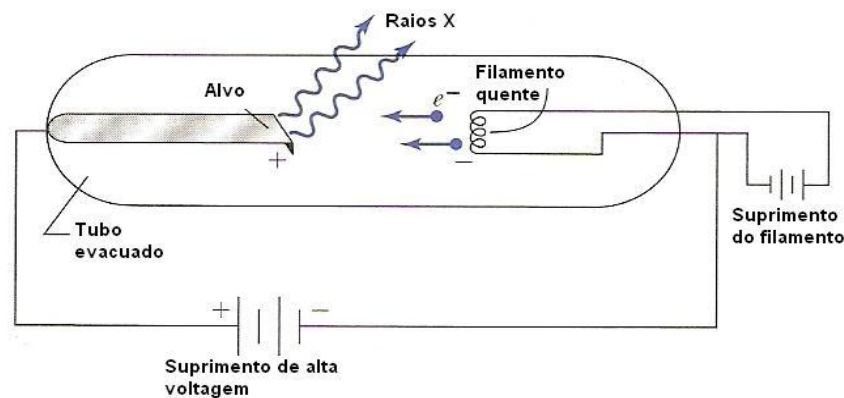


Figura 1. Típico tubo de raios x com filamento.

Fonte: Thornton, S. T., Rex, A., Modern Physics, 3ª ed., 2006, cap. 5.

Ao colidirem com o alvo, os elétrons podem interagir de várias formas com os átomos deste. As interações mais relevantes no estudo de raios x são as transições eletrônicas porque, elas produzem espectros característicos de cada elemento. Estas transições recebem uma notação, relacionada à energia envolvida, para indicar entre quais níveis eletrônicos ocorreram e de qual elemento são provenientes. Esta notação é conhecida como Sistema Siegbahn e, consiste do [3, 5]:

1. símbolo do elemento químico do átomo no qual ocorreu a transição eletrônica;
2. símbolo que representa o nível (K, L, M, ...) preenchido pela transição eletrônica;
3. subscrito grego que indica de qual nível eletrônico se originou o elétron de transição. Na figura 2, o índice 1 após o subscrito indica o subnível (*s, p, d, ...*) de onde se originou o elétron de transição (obs.: este índice não representa o mesmo subnível para todas as transições).

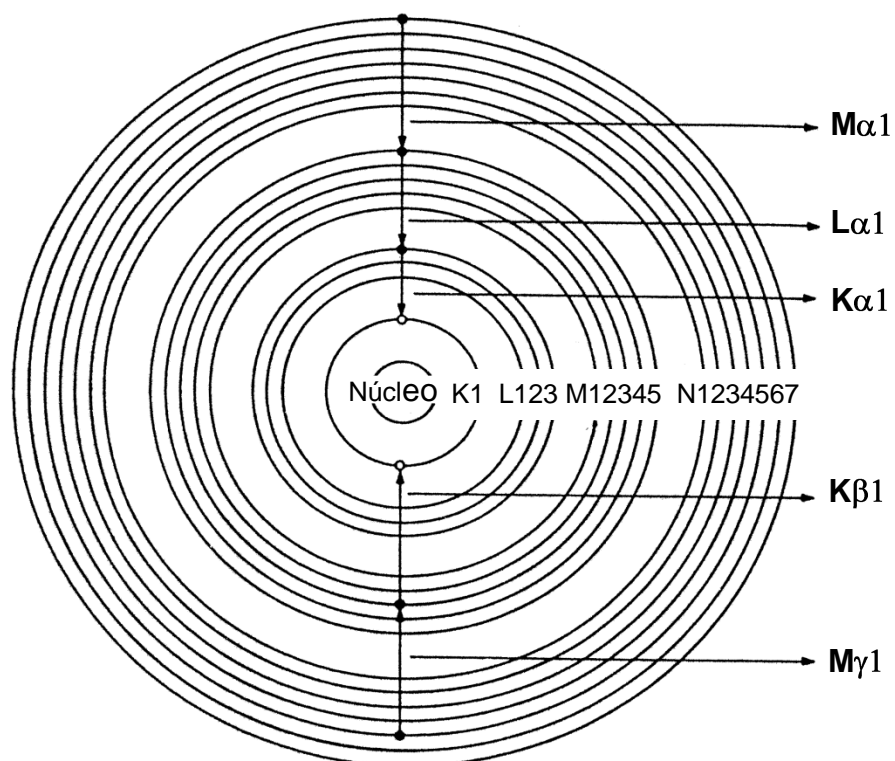


Figura 2. Notação para algumas transições eletrônicas. As linhas em cada nível eletrônico são referentes aos subníveis. A primeira linha em cada nível refere-se ao subnível *s*, os subníveis restantes (*p, d, f*, neste caso) estão distribuídos nos pares restantes das linhas. *Fonte: Adaptado de Bertin, E. P., Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, 1984, p. 22.*

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) sugeriu nos últimos anos o uso de outra notação, que apresenta uma relação direta com a transição eletrônica. A tabela 1 mostra a correspondência entre as duas notações possibilitando uma melhor compreensão entre as transições e a notação usualmente utilizada (Siegbahn) [5].

Tabela 1. Correspondência entre a notação Siegbahn e IUPAC. Fonte: Jenkins, R., X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2ª ed., vol.152, p. 60.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K - L_3$	$L\alpha_1$	$L_3 - M_5$	$L\gamma_1$	$L_2 - N_4$
$K\alpha_2$	$K - L_2$	$L\alpha_2$	$L_3 - M_4$	$L\gamma_2$	$L_1 - N_2$
$K\beta_1$	$K - M_3$	$L\beta_1$	$L_2 - M_4$	$L\gamma_3$	$L_1 - N_3$
$K\beta^I_2$	$K - N_3$	$L\beta_2$	$L_3 - M_5$	$L\gamma_4$	$L_1 - O_3$
$K\beta^{II}_2$	$K - N_2$	$L\beta_3$	$L_3 - N_5$	$L\gamma'_4$	$L_1 - O_2$
$K\beta_3$	$K - M_2$	$L\beta_4$	$L_1 - M_3$	$L\gamma_5$	$L_2 - N_1$
$K\beta^I_4$	$K - N_5$	$L\beta_5$	$L_1 - M_2$	$L\gamma_6$	$L_2 - O_4$
$K\beta^{II}_4$	$K - N_4$	$L\beta_6$	$L_3 - O_{4,5}$	$L\gamma_8$	$L_2 - O_1$
$K\beta_{4x}$	$K - N_4$	$L\beta_7$	$L_3 - N_1$	$L\gamma'_8$	$L_2 - N_{6,7}$
$K\beta^I_5$	$K - M_5$	$L\beta_7$	$L_3 - N_{6,7}$	L_η	$L_2 - M_1$
$K\beta^{II}_5$	$K - M_4$	$L\beta_9$	$L_1 - M_5$	L_i	$L_3 - M_1$
		$L\beta_{10}$	$L_1 - M_4$	L_s	$L_3 - M_2$
		$L\beta_{15}$	$L_3 - N_4$	L_t	$L_3 - M_3$
		$L\beta_{17}$	$L_2 - M_3$	L_u	$L_3 - N_{6,7}$
				L_v	$L_2 - N_{6,7}$

Como exemplo, uma radiação $CuK\alpha_1$ significa uma radiação que teve como alvo um átomo de cobre (Cu), tendo sido produzida pela ocupação de uma vacância no primeiro nível (K), por um elétron originado do subnível p (1) no nível $L(\alpha)$.

Na interação de um elétron ou fóton com um átomo podem ocorrer diversas interações que originam por fim, um espectro de raios x, que é característico de cada elemento. Abaixo seguem as seis interações que mais ocorrem [3]:

- Excitação primária ou direta (figura 3A): é o tipo mais usual, responsável pelos picos visíveis em um espectro de raios x. Na figura 3A (à esquerda), por exemplo, a retirada de um elétron da camada K em um átomo do alvo, causa a transição de um elétron de outra camada superior a esta, L neste caso, para a vacância, o que resulta na emissão de energia em forma de um fóton (fig. 3A, à direita). Como a energia dos níveis eletrônicos é quantizada, há um mínimo de energia necessária para se remover um dado elétron. Tal mínimo é denominado potencial de excitação ou energia crítica de absorção. Neste processo, ainda, o fóton originado da transição pode não sair do átomo, mas ser absorvido por outro elétron na eletrosfera, fazendo com que ele saia do orbital, e assim o átomo fica duplamente ionizado. Isto é denominado efeito Auger;
- Excitação secundária ou fotoionização (figura 3B): é conhecida usualmente como efeito fotoelétrico. Trata-se da irradiação dos átomos de um alvo metálico por fótons. Os elétrons absorvendo-os são excitados e se desprendem do orbital (fig. 3B, à esquerda). A vacância

criada é, então, preenchida originando um fóton, pela transição de um elétron (fig. 3B, à direita);

- Conversão interna γ e β (figura 3 C e D, respectivamente): podem ocorrer naturalmente com isótopos radioativos que sofrem tais decaimentos. No decaimento γ o núcleo do isótopo emite radiação gama, que ao excitar um elétron na eletrosfera, o expelle do orbital (fig. 3C, à esquerda). No decaimento β ocorre um processo de conversão de um nêutron do isótopo em um próton e um elétron. Este último ao atingir a eletrosfera, pode colidir com outro elétron, removendo-o do orbital (fig. 3D, à esquerda). Nos dois casos uma vacância é criada e posteriormente preenchida (fig. 3 C e D, à direita). Na emissão beta, porém, há alteração do número atômico do elemento e assim a radiação emitida é característica do novo elemento com um próton a mais (fig. 3D, à direita);
- Captura de um elétron do orbital (figura 3E): também ocorre com isótopos. Um elétron da eletrosfera é capturado pelo núcleo, onde ocorre um processo de conversão junto com um próton, formando um novo nêutron (fig. 3E, à direita). A vacância sendo preenchida origina um fóton. Como também há alteração no número atômico, a emissão de radiação é característica do novo elemento com um próton a menos (fig. 3E, à direita);
- Bremsstrahlung (do alemão significa radiação de freio) (figura. 3F): é o processo que causa o contínuo observável em espectros de raios x (linha contínua sem curvas abruptas observada nos espectros). Ocorre quando o elétron acelerado (fig. 3F, à esquerda) não colide com um elétron alvo, mas interage eletrostaticamente com o núcleo tendo sua trajetória mudada e sua velocidade reduzida, transformando parte de sua energia cinética em um fóton (fig. 3F, à direita). Este processo também causa o limite mínimo de comprimento de onda, que é resultado da conversão de toda a energia do elétron em um fóton;
- Efeito Compton (figura. 3G): semelhante à excitação secundária, porém ocorre quando um fóton (fig. 3G, à esquerda) não transfere toda sua energia, excitando um elétron e sendo defletido, havendo variação em seu comprimento de onda e conseqüentemente, em sua frequência (fig. 3G, à direita). A equação de Compton fornece a variação do comprimento de onda do fóton: $\lambda_b - \lambda_a = (h/mc).(1 - \cos \psi)$; ψ é o ângulo entre a trajetória inicial e a final do fóton [6].

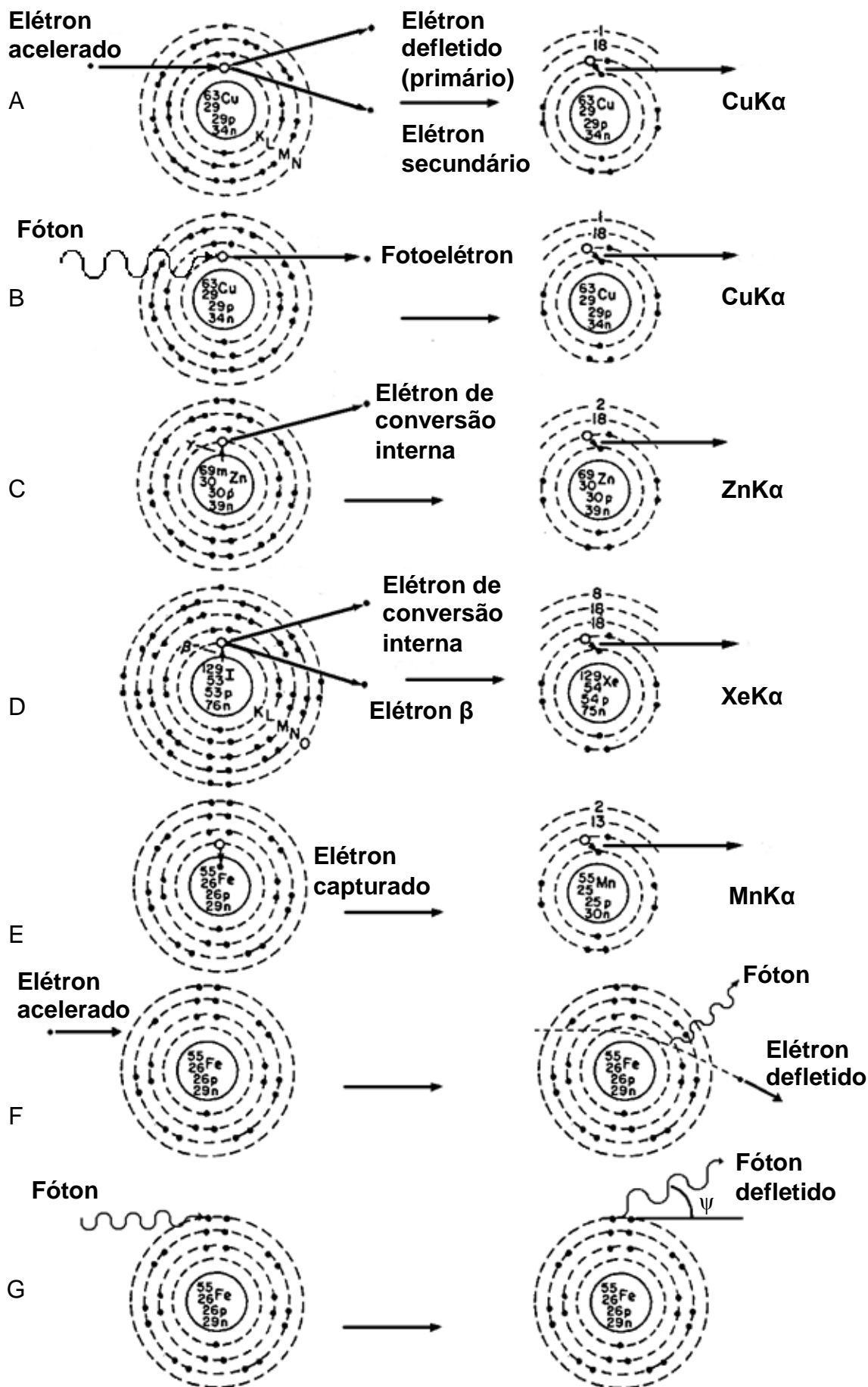


Figura 3. Interações de um elétron acelerado com um átomo do alvo: A. excitação primária, B. excitação secundária, C. conversão interna gama, D. conversão interna beta, E. captura de um elétron do orbital, F. bremsstrahlung e G. efeito Compton. Fonte: Adaptado de Bertin, E. P., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, 1984, p. 32.

Normalmente as transições eletrônicas seguem alguns padrões denominados regras de seleção. Estas transições são chamadas de transições (ou linhas (picos), nos espectros) diagrama, enquanto que as que não seguem são chamadas de transições (ou linhas) proibidas. Tais regras estão relacionadas com os números quânticos e seguem abaixo [3, 5]:

1. $\Delta n \geq 1$, número quântico principal, indica o nível eletrônico (K, L, M, ...);
2. $\Delta l = \pm 1$, número quântico azimutal, indica o subnível dentro do nível eletrônico (s, p, d, ...);
3. $\Delta j = \pm 1$ ou 0, precessão interna, vetor soma dos números quânticos azimutal e spin.

TÍPICO ESPECTRO DE RAIOS X E SUAS VARIAÇÕES

Os fótons originados dos átomos do alvo podem ser detectados e analisados, fornecendo diversas informações sobre a estrutura eletrônica destes átomos. Na figura 4 é mostrado um típico espectro de raios x. Em (a) é o espectro produzido por um alvo de tungstênio (W) e em (b) o espectro de um alvo de molibdênio (Mo). A linha contínua é característica da desaceleração dos elétrons na interação com o núcleo (bremsstrahlung). Os picos observados são característicos das transições eletrônicas. Como os níveis eletrônicos dos átomos são quantizados, toda transição origina um fóton de energia específica, que depende de cada átomo. Este fato pode ser evidenciado pela diferença de comprimento de onda destes picos para os elementos da figura 4. Os picos referentes às transições para o nível L do molibdênio (em b), por exemplo, ocorrem em aproximadamente 5 Å (não aparecem na figura), enquanto que os picos do nível L (série L) do tungstênio ocorrem entre aproximadamente 1 e 1,6 Å [6]. Outra característica importante a se destacar, e já mencionada anteriormente, é o potencial de excitação. No espectro do tungstênio não se observa os picos correspondentes ao nível K (série K) se a diferença de potencial utilizada for 40 kV. Os picos correspondentes ao nível L (série L), no entanto, podem ser vistos uma vez que, os elétrons deste nível estão mais distantes do núcleo que os elétrons do nível K e por isso é preciso menos energia para retirá-los dos orbitais.

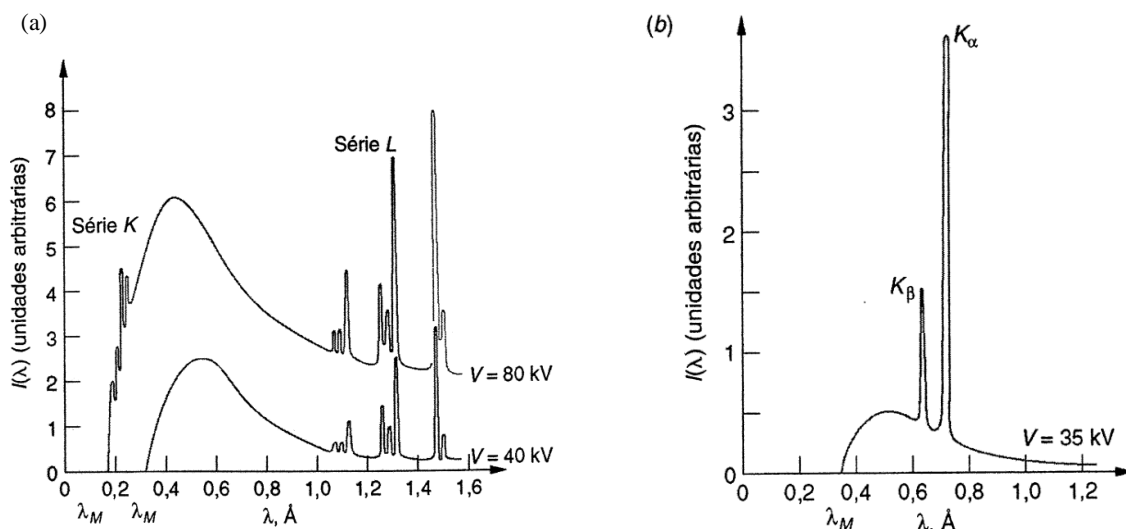


Figura 4. Espectro de raios x do tungstênio (W) e do molibdênio (Mo). λ_m corresponde ao mínimo comprimento de onda; $K\alpha$ e $K\beta$ indicam a transição eletrônica responsável pelo pico. Fonte: Adaptado de Tipler, Paul A., Liewellyn, Ralph A., Física Moderna, 3ª Ed, p. 94.

Apesar dos espectros de raios x serem característicos de cada elemento utilizado como alvo, algumas mudanças podem ocorrer quando são alterados os parâmetros do tubo de raios x. Estas mudanças são apresentadas a seguir [3]:

- A variação da corrente é proporcional a variação da intensidade, porque o número de elétrons que alcançam o alvo é proporcional á corrente (fig. 5, primeiro quadro, à esquerda);

- A variação da diferença de potencial é o efeito mais marcante, causando deslocamento do mínimo comprimento de onda e do(s) pico(s), aumentando a intensidade deste(s) último(s). Se o potencial é maior, mais elétrons saem do cátodo e com aceleração e energia maiores (fig. 5, quadro do meio);
- A variação do número atômico apresenta efeito semelhante ao da variação de corrente, pois, o número de elétrons nos átomos do alvo é proporcional ao número atômico. Se o átomo é maior, a probabilidade de colisões aumenta (fig. 5, último quadro, à direita).

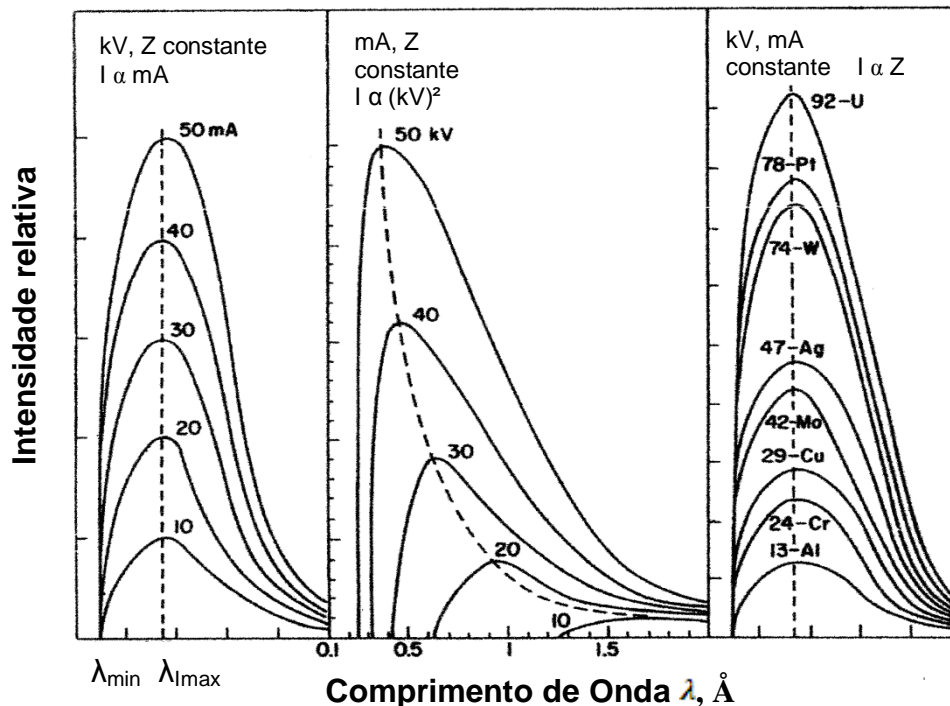


Figura 5. Efeitos da variação de corrente, da diferença de potencial e da massa atômica na produção de raios X. Fonte: Adaptado de Bertin, E. P., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, 1984, p. 18.

CRISTAIS: ELEMENTOS DA DIFRAÇÃO

Um cristal pode ser definido como uma ordenação periódica de átomos distando entre si alguns angstroms e em posições relativamente fixas, constituindo um sistema que tenha o mínimo de energia possível [7]. A maioria dos sólidos é formada por cristais, mas existem sólidos que não apresentam uma periodicidade em sua estrutura atômica. Tais sólidos são denominados amorfos, que significa sem forma, e um exemplo muito difundido é o vidro.

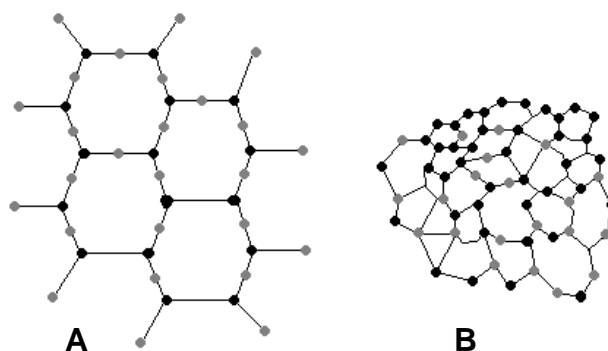


Figura 6. Em A e B, representação da estrutura de um sólido cristalino e um sólido amorfo, respectivamente. Em C, está representada a relação entre os estados líquido, vítreo e cristalino. Fonte: Adaptado Kittel, C., *Introdução à Física do Estado Sólido*, 5ª ed., 1978, p. 29.

Conforme é visto na figura 6, há uma repetição de hexágonos na primeira estrutura, enquanto que na outra estrutura não é possível determinar um padrão que se repita. Estes padrões que se repetem indefinidamente são característicos de um sólido cristalino e podem ser classificados conforme suas características estruturais. Para tal propósito existem algumas definições referentes à organização dos átomos num cristal. A primeira delas é a cela primitiva que expressa a unidade básica de um cristal, isto é, o menor grupo de átomos que se repetidos compõem o cristal inteiro (fig. 8). Ela é definida por três vetores denominados vetores de translação primitivos ou simplesmente vetores primitivos.

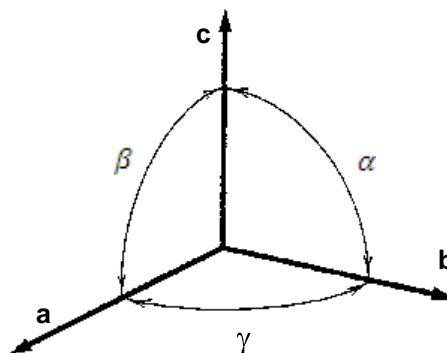


Figura 7. Ilustração do sistema de eixos cristalinis. Fonte: Adaptado Kittel, C., Introdução à Física do Estado Sólido, 5ª ed., 1978, p. 14.

Eles são representados pelas letras a , b e c e os ângulos entre estes vetores são identificados como α , β e γ , constituindo um sistema de eixos semelhante ao sistema cartesiano tridimensional, diferindo pelo fato de que os eixos não têm de ser necessariamente ortogonais entre si. O módulo de tais vetores é chamado de parâmetro de rede e define as medidas de uma cela unitária [4, 7, 8].

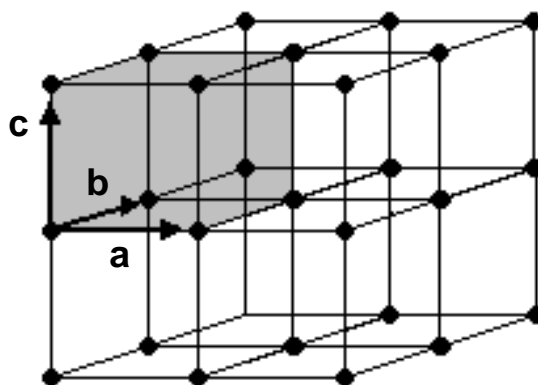


Figura 8. Esquema de um cristal com os vetores primitivos que definem a cela unitária; se o cubo em negrito for repetido se pode formar a estrutura maior. Fonte: Adaptado de Kittel, C., Introdução à Física do estado Sólido, 5ª ed., 1978, p. 8.

A cela representada acima é uma cela cúbica. Esta cela é uma das 14 formas principais como os átomos podem se organizar em um cristal formando estruturas definidas. Estas formas são denominadas redes de Bravais e estão convenientemente agrupadas em 7 sistemas cristalinis de acordo com os 7 tipos convencionais de celas unitárias: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal [3, 7].

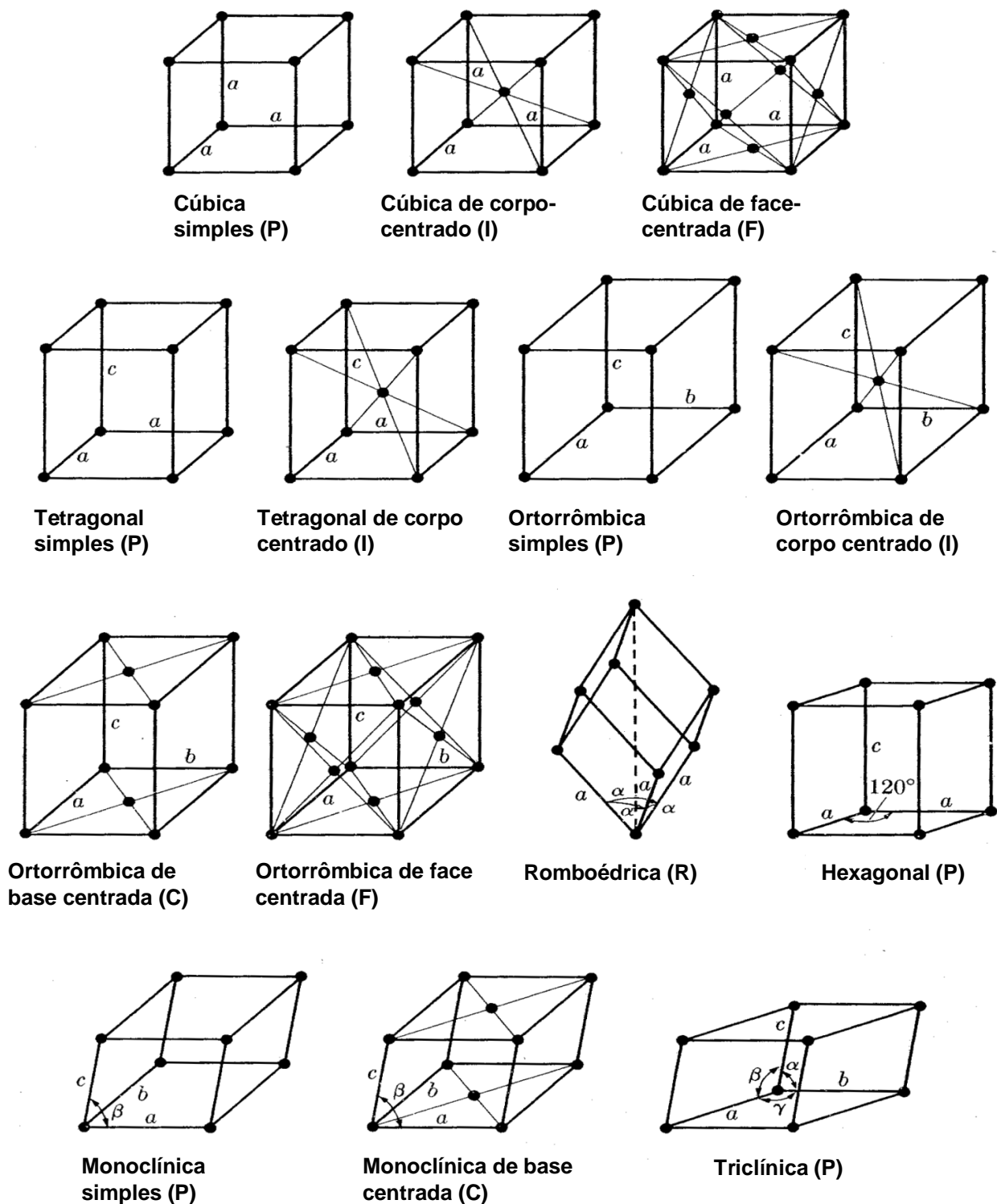


Figura 9. As 14 redes de Bravais espaciais. As células indicadas são convencionais e nem sempre são as células primitivas. Fonte: Adaptado de Cullity, B. D., Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ª ed., 2001, p. 36.

Tabela 2. Características das 14 redes de Bravais em três dimensões. Fonte: Kittel, C., Introdução à Física do Estado Sólido, 5ª ed., 1978, p. 14.

Sistema	Número de Redes	Símbolos da Rede	Características da cela convencional, para eixos e ângulos
Triclínico	1	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	P, C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	P ou sc / I ou bcc / F ou fcc	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal ou Romboédrico	1	R	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

A figura 9 ilustra a aparência das redes de Bravais e, a tabela 2 fornece as características das redes. O sistema cúbico, por exemplo, possui três tipos de rede que são representados pelas letras indicadas na tabela; P ou sc se referem à rede cúbica simples, I ou bcc à rede cúbica de corpo centrado e F ou fcc à rede cúbica de face centrada. As redes cúbicas de corpo e face centrados apresentam átomos no centro e nas faces do cubo, respectivamente. No caso das redes ortorrômbica e monoclinica, há ainda a rede de base centrada, representada pela letra C , possuindo átomos nas faces perpendiculares ao eixo c . Para uma dada estrutura, é possível existir mais de uma rede e, para uma dada rede, é sempre possível escolher mais de um conjunto de eixos cristalinos [7].

PLANOS CRISTALINOS

Planos cristalinos são arranjos de átomos adjacentes que formam uma superfície plana. Numa estrutura podem ocorrer diversos conjuntos de planos cristalinos e os componentes destes conjuntos apresentam distâncias específicas entre si que variam de acordo com estes conjuntos [8]. Esta distância é chamada de distância interplanar e depende intrinsecamente das dimensões da cela unitária.

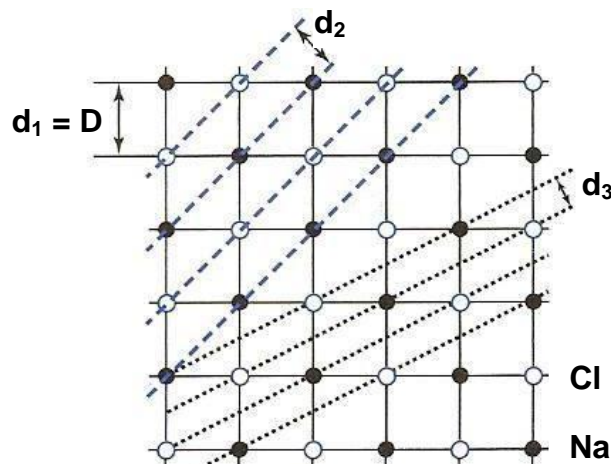


Figura 10. Alguns dos planos que podem ser observados numa rede cúbica. Fonte: Thornton, S. T., Rex, A., Modern Physics, 3ª ed., 2006, cap. 5.

Os planos cristalinos são identificados quanto a sua posição e orientação por números conhecidos como índices de Miller. Para indexá-los a um plano faz-se algo semelhante à representação gráfica de figuras tridimensionais [2, 7, 8]. Abaixo segue um exemplo.

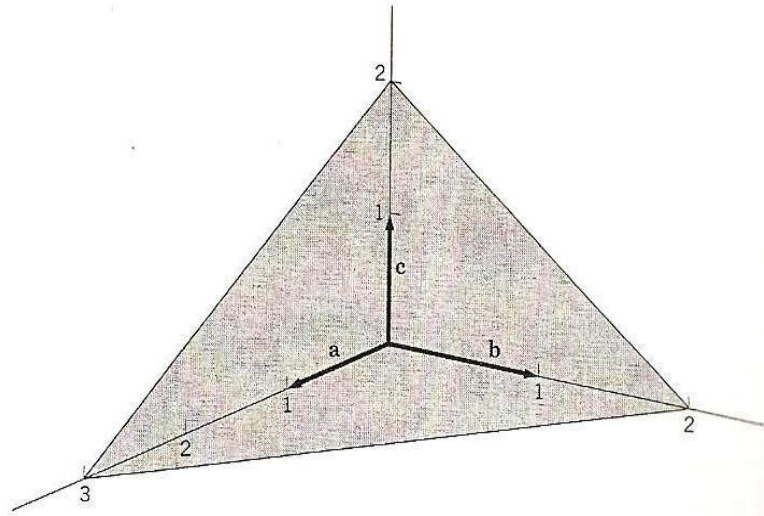


Figura 11. Representação do plano (233).

Fonte: Kittel, C., Introdução à Física do Estado Sólido, 5ª ed., 1978, p. 9.

- Primeiramente, é preciso encontrar os pontos de interseção do plano com o sistema tridimensional dos vetores primitivos; neste caso: 3 em a, 2 em b e 2 em c;
- Conhecendo as interseções, toma-se o inverso destes números e os reduz aos três menores inteiros de mesma proporção; neste caso: $1/3$, $1/2$ e $1/2$. Para reduzi-los a inteiros calcula-se, o mínimo entre eles e a razão dele com os denominadores das frações, obtendo-se os números 2, 3 e 3;
- Por fim, os números obtidos são representados entre parênteses: (233).

Genericamente, estes índices são representados pelas letras h, k e l entre parênteses: (hkl). Quando o índice é negativo, representando uma interseção na parte negativa de um eixo, utiliza-se, em geral, uma barra sobre o inteiro referente à interseção: ($\bar{2}$ 1), interseção em -2 no eixo b. Outra notação se refere a planos que sejam simétricos; por exemplo, um conjunto de faces de um cubo pode ser representado entre chaves: {100}.

No processo de difração os planos cristalinos têm uma função importante, o que permite identificá-los. Para cada rede há uma equação que relaciona a distância entre os planos com os parâmetros da rede. A equação para a rede cúbica é a seguinte:

$$1/d_{(hkl)} = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

Onde, h, k e l são os índices de Miller para o plano, a, b e c são os parâmetros da rede e d é a distância interplanar. Esta equação é aplicável a todas as redes que apresentem todos os ângulos iguais a 90°. Podem ocorrer casos especiais onde todos ou dois dos parâmetros são iguais, o que permite somar as frações e simplificar os cálculos.

PROCESSO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Quando os raios x interagem com qualquer forma de matéria, eles são parcialmente transmitidos, isto é, transpõem a matéria, e são parcialmente absorvidos. A produção de raios x ocorre no processo de absorção, que pode acontecer de duas maneiras. A absorção real é caracterizada pela transição entre camadas por elétrons em átomos e pode ocorrer pela interação destes elétrons com um fóton ou outros elétrons externos aos átomos. A outra forma de absorção é o espalhamento – que é a modificação da direção dos raios x incidentes – que se divide em dois tipos [3]:

- Espalhamento elástico (ou não modificado) – não causa variação na frequência e, portanto, também no comprimento de onda do fóton incidente;
- Espalhamento inelástico (ou modificado) – ocorre mudança na frequência e assim, no comprimento de onda do fóton.

Estes dois tipos de espalhamentos podem ser ainda classificados de acordo com sua relação com o feixe incidente:

- Espalhamento coerente – existe uma relação de fase entre os raios incidentes e os espalhados;
- Incoerente – não existe nenhuma relação de fase entre os raios incidentes e os espalhados.

A difração de raios x é uma combinação do espalhamento elástico coerente com o fenômeno da interferência. Isto porque a radiação detectada é a mesma incidente e porque, para que haja a difração é necessário que ocorra interferência construtiva entre os raios espalhados, o que significa uma relação de fase. Um feixe difratado pode ser definido como um feixe composto de um grande número de raios espalhados coerentemente que se reforçam mutuamente [3].

Se duas ondas se interferem com a mesma fase, isto é, suas cristas e vales coincidem haverá uma sobreposição e a onda resultante terá a mesma frequência e comprimento das duas ondas, porém a amplitude será a soma da amplitude separada de cada onda. De forma análoga, mas inversamente, se a crista de uma onda coincidir com o vale da outra onda, haverá a anulação mútua das amplitudes e não se detectará uma onda resultante.

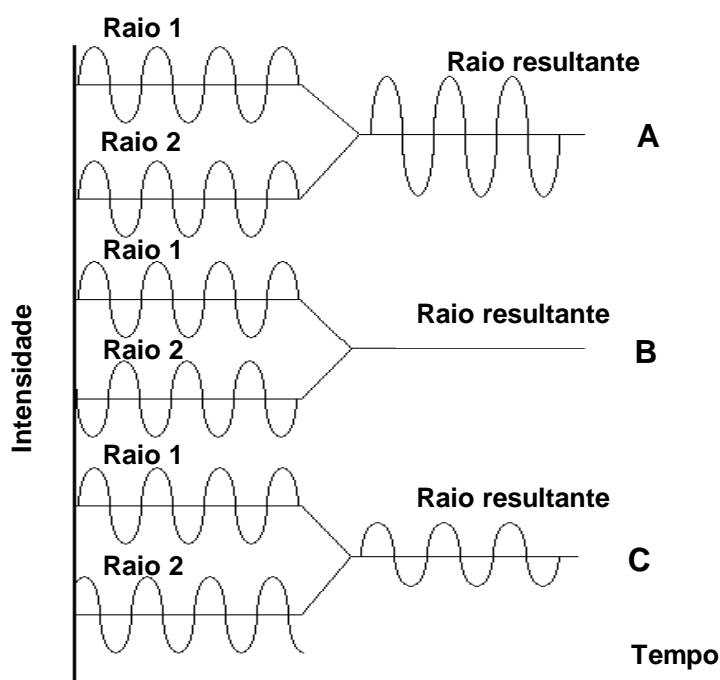


Figura 12. Interferências entre raios espalhados. A- interferência construtiva, B- interferência destrutiva e C- interferência parcial (as cristas ou vales não coincidem exatamente, mas os raios não se anulam). Fonte: Adaptado de Bertin, E. P., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, 1984, p. 74.

Lawrence Bragg e Henry Bragg interpretaram a difração em termos dos planos cristalinos, encontrando uma relação simples entre o comprimento de onda utilizado, o ângulo de incidência e a distância entre os planos considerados [3, 4, 5]. Matematicamente:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Lei de Bragg

Onde, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo entre o plano difrator e o raio incidente (este ângulo é às vezes chamado de ângulo de Bragg).

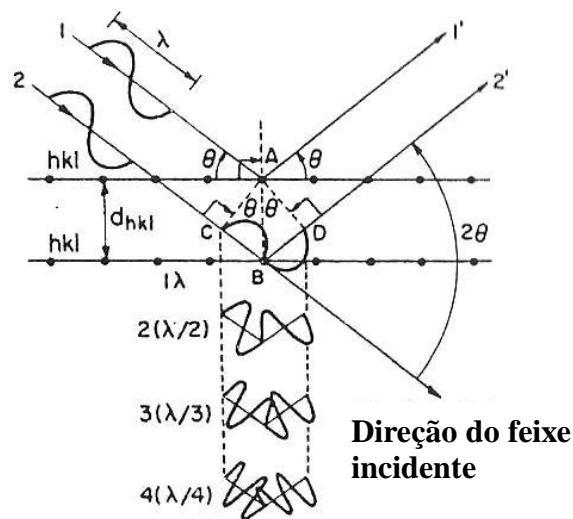


Figura 13. Esquema da interpretação dada à difração por Lawrence Bragg. Fonte: Adaptado de Bertin, E. P., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, 1984, p. 77.

Como se observa o percurso feito pelos raios que incidem sobre planos sucessivos é diferente. Utilizando a relação entre catetos e hipotenusa no triângulo que se forma dos raios incidentes e difratados com a normal, nota-se que a diferença de percurso é a soma de dois catetos dados por $d \sin \theta$, para dois planos sucessivos. Tendo um plano de referência, a cada plano abaixo o comprimento da hipotenusa e do cateto perpendicular ao plano (que mede a distância interplanar) aumenta e, a diferença de percurso entre os raios acresce numa sucessão de inteiros comprimentos de onda. Deste modo a lei de Bragg afirma que **dois raios estarão em fase se a diferença de percurso entre eles for um número inteiro de comprimentos de onda**.

DIFRATÔMETRO

Os difratômetros são equipamentos onde a amostra permanece fixa, sendo rotacionados a fonte de raios x e o detector ou, onde a fonte de raios x é fixa e a amostra e o detector, se movimentam [4].

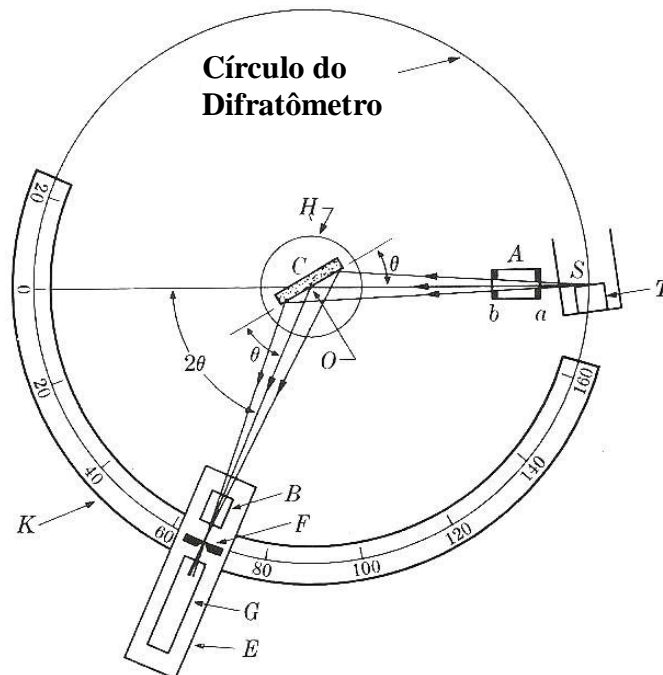


Figura 14. Esquema da configuração de um difratômetro de pó. (A e B). fendas especiais que definem e colimam os feixes incidente e difratado; C. espécime (usualmente em pó); E. suporte móvel para as fendas e o detector; F. fenda focalizadora; G. detector; H. mesa giratória (ou goniômetro); K. escala graduada; O. eixo do difratômetro; S. fonte de raios x; T. linha focal do tubo de raios x no alvo. Fonte: Adaptado Cullity, B. D., Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3ª ed., 2001, p. 115.

A figura anterior representa a vista superior de um difratômetro. Uma amostra é suportada pela mesa H, que pode ser girada sobre o eixo O perpendicular ao plano do difratômetro. Os raios x divergem da fonte S e são difratados pelo espécime C em forma de um feixe convergente que segue para o foco da fenda F e alcança o detector G. A e B são fendas especiais que definem e colimam os feixes incidente e difratado. Neste método é utilizado um monocromador ou filtro após a fonte ou antes do detector, tendo a função de selecionar uma faixa estreita de radiação (usualmente se utiliza a radiação $K\alpha$ para a difração, porém quando o alvo é bombardeado pelos elétrons na fonte de raios x se produz também outras radiações) ou para o segundo caso suprimir a difração causada por outras radiações (principalmente $K\beta$ – linhas M e K) e reduzir a radiação de fundo produzida pelo espécime. No difratômetro da figura 15, a fonte de raios x é fixa e a amostra C gira automaticamente com o detector G obedecendo à relação $\theta/2\theta$, isto é, a cada ângulo de rotação da amostra o detector se movimenta o dobro no círculo difratométrico, obedecendo às condições exigidas pela lei de Bragg [4]. A velocidade angular da amostra e do detector é constante e (em geral) quanto menor maior a precisão. Difratômetros modernos podem coletar uma faixa larga de ângulos podendo ser espaçados em incrementos de $0,01^\circ$. O difratômetro mostrado na figura abaixo é o Shimadzu / XRD-7000, do Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV/ CCT/ UENF. Neste difratômetro, a fonte de raios x e o detector se movem juntos, enquanto a amostra permanece fixa no centro do círculo difratométrico.

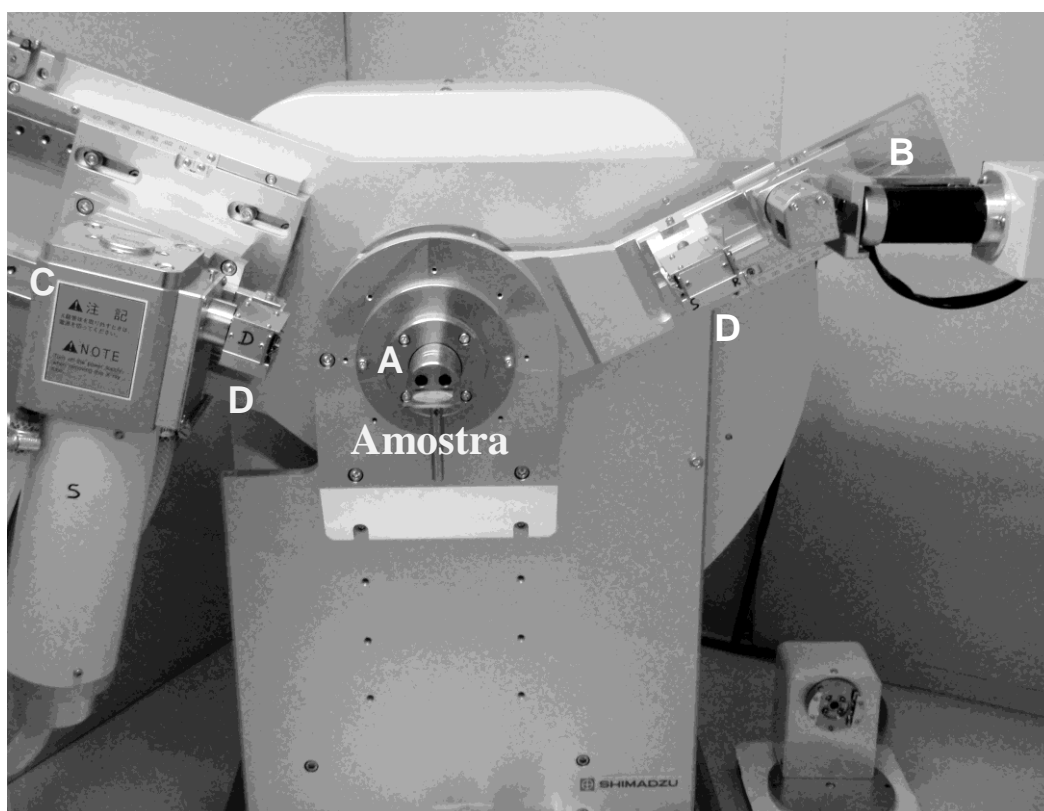


Figura 15. Imagem do difratômetro Shimadzu /XRD-7000. A. porta amostra, B. detector, C. fonte de raios x e D. fendas colimadoras.

Os dados obtidos são enviados para um software e produzem gráficos como o da figura abaixo. Os picos representam os planos difratadores os quais são identificados pelos índices de Miller.

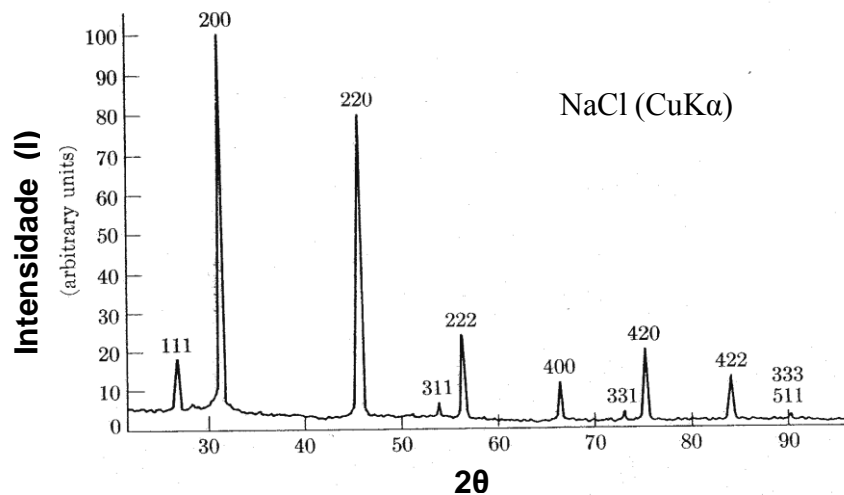


Figura 16. Difratoograma obtido para o cloreto de sódio. Fonte: Adaptado de Cullity, B. D., Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ª ed., 2001, p. 194.

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA

Tabela 3. Relação entre a configuração dos cristais e os dados do difratograma. Fonte: Cullity, B. D., Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3ª ed., 2001, p. 296.

Estrutura Cristalina	Difratoograma
Cela Unitária	Posição das Linhas
Posição Atômica	Intensidade das Linhas

A tabela acima demonstra a relação entre o cristal e os dados da difração. Basicamente a forma e o tamanho da cela unitária de um espécime determinam as posições dos picos de difração e a organização dos átomos na cela determina a intensidade relativa das linhas [4]. Este fato pode ser visto na figura 17. Ambas as redes são ortorrômbicas mas, uma é de base centrada (a) e a outra de corpo centrado (b). Na parte inferior da figura é demonstrado que a intensidade dos raios difratados pela segunda rede ortorrômbica é menor que a primeira. Supondo que a diferença de percurso dos raios em (a) seja um comprimento de onda, o raio 3 em (b) terá uma diferença de percurso de meio comprimento de onda em relação ao raio 1, estando, assim, em oposição de fase e, se cancelando com ele. O mesmo ocorre para o raio 2 e o raio seguinte.

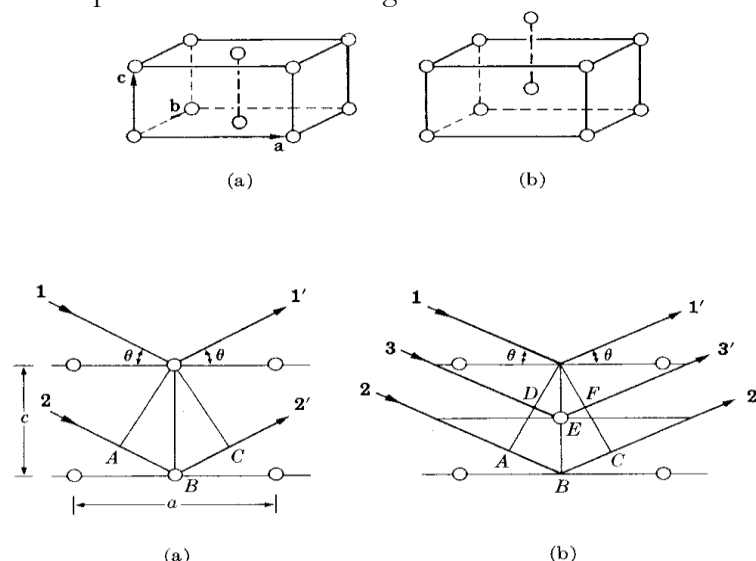


Figura 17. Difração dos planos das redes ortorrômbica de base e de corpo centrado, respectivamente. Fonte: Adaptado de Cullity, B. D., Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2ª ed., 2001, p. 108.

Se uma estrutura determina um modelo da difração é possível determinar uma estrutura a partir de um modelo, porém a relação não é direta. A determinação de uma estrutura desconhecida ocorre em três etapas [4, 8]:

1. A forma e o tamanho da cela unitária são deduzidos pela posição angular das linhas de difração. Uma suposição é primeiramente feita pela comparação entre a estrutura e os sete sistemas cristalinos conhecidos, para que se possa indexar os índices de Miller a cada linha. Este conjunto de índices só é possível quando a escolha correta do sistema cristalino for feita. Uma vez que se consiga isto, a forma da cela unitária é conhecida, o que indica quais equações utilizar para determinar as suas medidas;
2. O número de átomos é calculado pelas características da cela unitária; forma, tamanho, volume, composição química do espécime e sua densidade;
3. Finalmente as posições dos átomos na cela unitária são deduzidas pelas intensidades relativas das linhas de difração (ou picos).

Além da identificação das estruturas cristalinas, a análise de difratogramas permite determinar os minerais que compõem o material em análise. Isto é feito pela comparação do difratograma deste material com os difratogramas já conhecidos de diversos minerais. Estes difratogramas atualmente se encontram reunidos no software JCPDFWIN - Centro Internacional para Dados de Difração que é um banco de dados virtuais, onde estão reunidos os difratogramas de vários materiais, realizados por diversos pesquisadores.

A figura 18 é a imagem do software JCPDFWIN e como exemplo, pesquisou-se os dados do óxido de silício. Como é visto na ficha, há uma descrição completa da cela unitária: parâmetros de rede, ângulo entre os eixos cristalinos, tipo de sistema cristalino e de rede, além da distância interplanar. Também há a descrição dos ângulos e intensidades das difrações, dos índices de Miller, assim como os parâmetros utilizados na obtenção do difratograma: tipo de radiação utilizada, comprimento de onda desta e temperatura local.

SEARCH RESULT				
Display Matched Item Number: 1 to 32				
33 to 64				
65 to 96				
97 to 128				
ID	Chemical Name	Chemical Formula	3 Strongest Lines	Sys
88-1535	Tridymite - low, Silicon Oxide	Si O ₂	4.32 4.09 3.82	M
88-1522	Strontium Silicon Aluminum Nitrogen Oxi-	Sr Si ₄ Al ₂ N ₂ O ₃	2.97 2.80 2.46	O
88-1461	IT Q-3, Silicon Oxide	(Si O ₂) ₆₄	10.3 9.81 8.80	O
88-1438	Iron Silicon Tin Oxide	Fe ₄ Si ₂ Sn ₇ O ₁₆	2.81 2.48 3.05	H
88-1328	Clinotobermorite, Calcium Silicon Oxide-	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₆ (O-	11.1 2.99 3.05	M
88-1277	Cerium Silicon Oxide Azide	Ce ₁₆ (Si ₁₅ O ₆ N ₃ -	2.72 3.85 2.22	C
88-1232	Manganese Silicon Oxide Silicate	Mn Si O (Si O ₄)	3.04 2.88 2.46	M
88-1220	Iron Silicon Oxide	(Fe ₂ Si O ₄) _{0.54}	2.53 2.52 2.09	O
88-1156	Silicon Oxide	Si ₁₁₂ O ₂₂₄	11.3 14.4 4.19	O
88-1155	Silicon Oxide	Si ₅₆ O ₁₁₂	11.9 10.7 14.4	M
88-1154	Silicon Oxide	Si ₁₁₂ O ₂₂₄	11.4 14.4 4.19	O
88-1153	Silicon Oxide	Si ₅₆ O ₁₁₂	23.7 4.19 7.17	M
88-1152	Silicon Oxide	Si ₅₆ O ₁₁₂	11.3 14.4 4.19	O
88-1151	Silicon Oxide	Si ₅₆ O ₁₁₂	11.9 10.7 14.4	M
88-1150	Silicon Oxide	Si ₅₆ O ₁₁₂	11.3 14.4 4.19	O
88-1149	Silicon Oxide	Si ₂₈ O ₅₆	11.9 10.7 14.3	M
88-1051	beta-hexacelsian FAU - artificial, Bari-	Ba _{0.808} (Al _{1.71} -	3.97 2.98 7.80	H

Figura 18

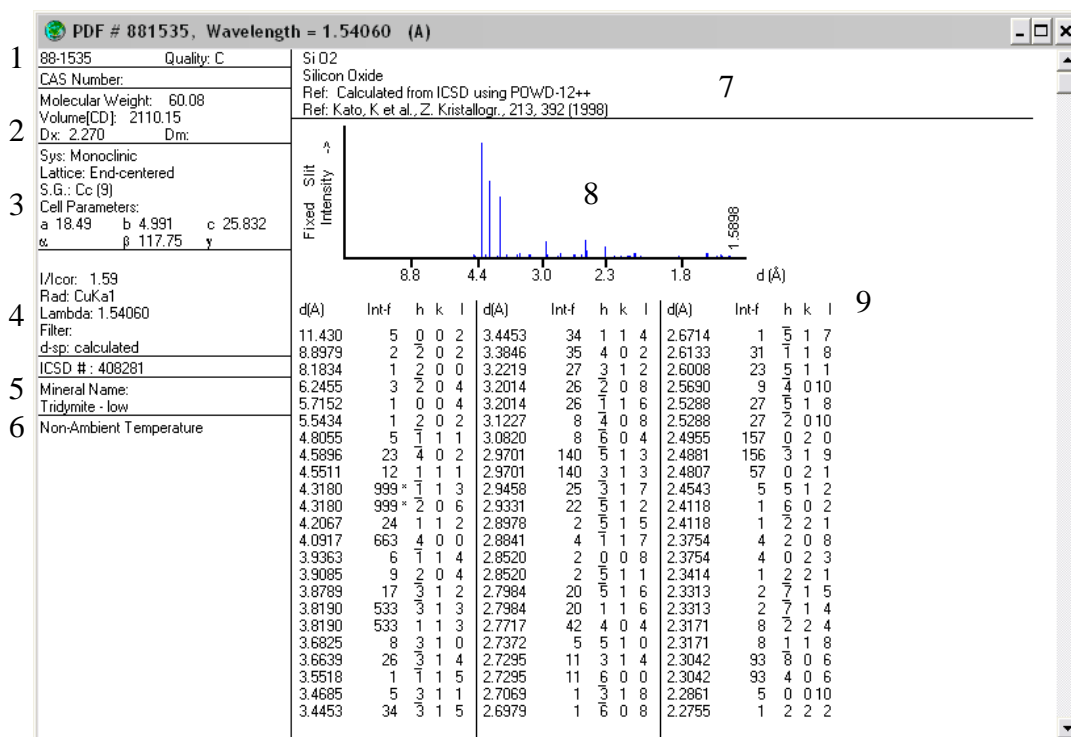


Figura 18. Ficha cristalográfica do óxido de silício (sílica). Fonte: Software JCPDFWIN. Dados importantes: 1. Número da ficha e qualidade dos resultados (os melhores são qualidade * ou I), 2. Peso molecular do mineral e volume da cela unitária, 3. Tipo de sistema e de rede cristalinos e parâmetros da cela unitária (medida dos eixos e ângulos entre eles), 4. Parâmetros de obtenção do difratograma (tipo de radiação utilizada, comprimento de onda, filtro utilizado), 5. Nome do mineral, 6. Condições de obtenção do difratograma, 7. Informações gerais (fórmula e nome do mineral, referência da obtenção do difratograma), 8. Ilustração do difratograma e 9. (da esquerda para a direita) Distâncias interplanares do mineral, intensidade relativa detectada e, índices de Miller.

UTILIZAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Um fato, observável na lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$, é que o comprimento de onda λ e a distância d entre os planos cristalinos estão relacionados um com o outro. Isolando a parte referente ao ângulo explicitamos a relação entre as posições das linhas no difratograma e a distância entre os planos cristalinos: $n\lambda/2d = \sin \theta$. Assim, se houver redução na distância entre os planos ocorrerá um acréscimo na função seno, o que pode ser aumento ou redução do ângulo de incidência. Do mesmo modo, pode ocorrer o aumento das distâncias interplanares. Isto irá deslocar um pico do ângulo referencial num difratograma [5]. Esta observação permite identificar o estado de uma estrutura. Na figura 19, aparecem três picos. O primeiro (a) é o pico de difração de uma estrutura em seu estado normal (os planos considerados são os verticais). O segundo pico (b) representa um pico de difração da mesma estrutura, porém agora sob uma tensão uniforme, o que lhe confere uma distância maior entre os planos verticais. O terceiro pico (c) representa a difração da estrutura distorcida, devido a uma tensão não uniforme, o pico é menor que os outros dois e não é um pico em si, mas a soma de picos menores.

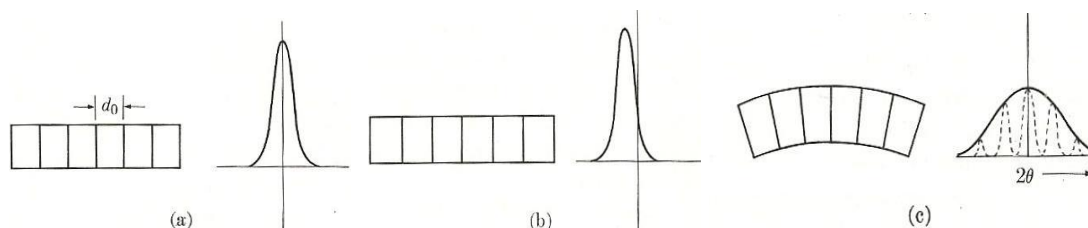


Figura 19. Ilustração da variação da posição de um pico correspondente a uma difração, devido a mudança na estrutura cristalina. Adaptado de Cullity, B. D., Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3ª ed., 2001, p. 176.

BIBLIOGRAFIA

1. André, C., Chesman, C., Macedo, A., Física Moderna – Experimental e Aplicada. São Paulo: Livraria da Física, 2004. cap. 3.
2. Thornton, S. T., Rex, A., Modern Physics. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2006, 3ª ed. cap.5.
3. Bertin, E. P., Excitation and Nature of X- Rays. In: Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Prenum, 1984, cap. 1.
4. Cullity, B. D., Stock, S. R., Elements of X – Ray Diffraction, Prentice Hall: New Jersey, 2001, 2ª ed., Caps. 1.
5. Jenkins, R., X- Ray Fluorescence Espectrometry, Wiley – Interscience: New York, 1932, 2ª ed., vol. 152, Cap(s). 1, 3 e 4.
6. Tipler, Paul A., Liewellyn, Ralph A.; Física Moderna, Livros Técnicos e Científicos, 3ª Ed, cap(s). 3 e 4.
7. Kittel, C., Difração de Raios X em Cristais e a Rede Recíproca. In: Introdução a Física do Estado Sólido, Guanabara Dois S. A., 5ª Ed., 1978, Rio de Janeiro, cap. 2.
8. Ball, David W., O Estado Sólido: Cristais. In: Físico – Química, São Paulo: Pioneira Tomson Learning, 2006, vol. 2, Cap. 21.