



Escola de Engenharia de Lorena
EEL - USP

Difração de Raios X

Aluno: Luis Gustavo Gomes Pereira

Profº: Dr. Lucas Barboza Sarno da Silva

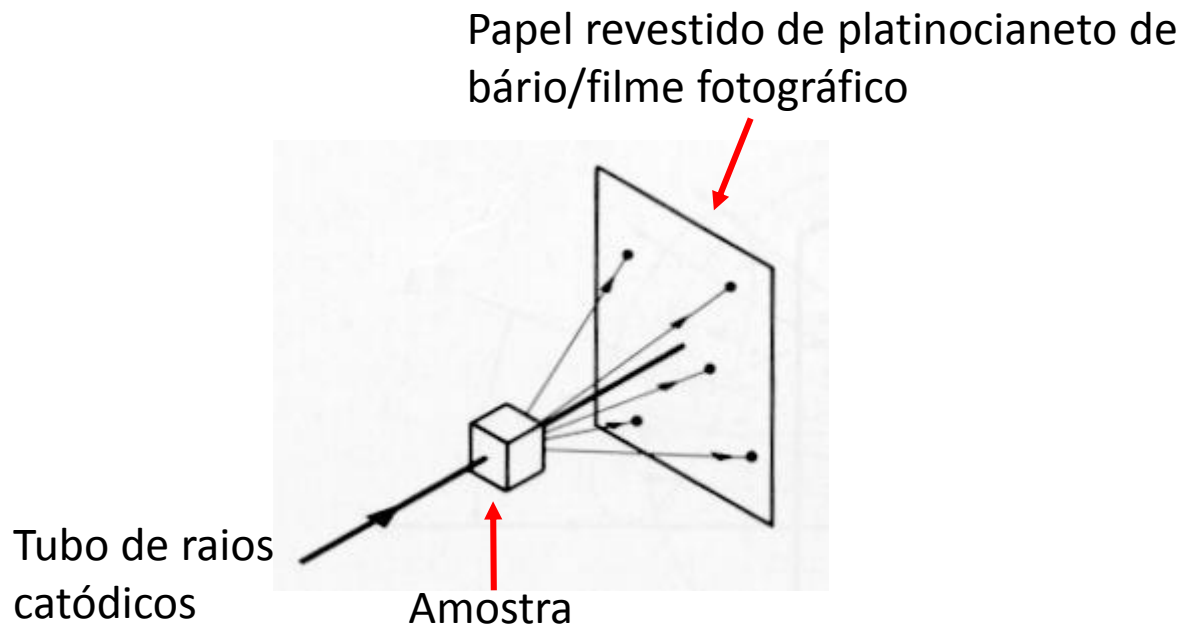
Disciplina: Física Experimental IV



Descoberta dos raios X

- Foi descoberto em 1895, por Röntgen durante experimentos com tubos de raios catódicos desenvolvidos pelos seus parças: Hertz, Lenard, **Crookes**, Tesla.

Figura 2 – Aparato similar ao utilizado por Röntgen para observar a existência dos raios X.



Fonte: Adaptado de [2].

Figura 1 - Wilhelm Konrad Röntgen – primeiro a observar e comprovar a existência dos raios X.



Fonte: [1].



O que Röntgen ganhou?

- Publicação do artigo em 1895: “Sobre uma nova espécie de raios”.
- Primeiro a receber o Prêmio Nobel de Física em 1901.
- Recusou um título de nobreza que lhe foi oferecido e preferiu não patentear qualquer aparelho relacionado aos raios X, pois queria que a humanidade se beneficiasse de sua descoberta.

Figura 3 - Primeira radiografia mostrando a mão da esposa de Röntgen: Anna Bertha Ludwig.



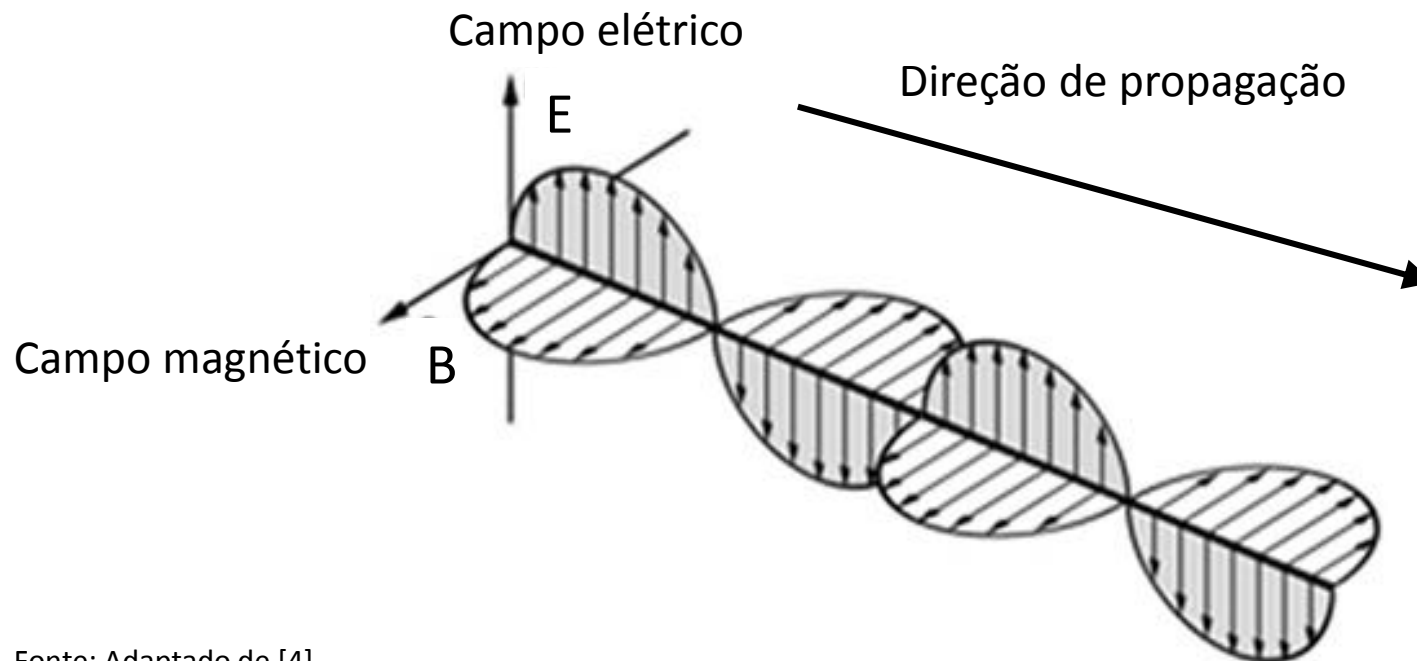
Fonte:[3].



Afinal, o que são raios X??

- São ondas eletromagnéticas com comprimento de onda (λ) muito pequeno da ordem de 0,1 a 100 Å.

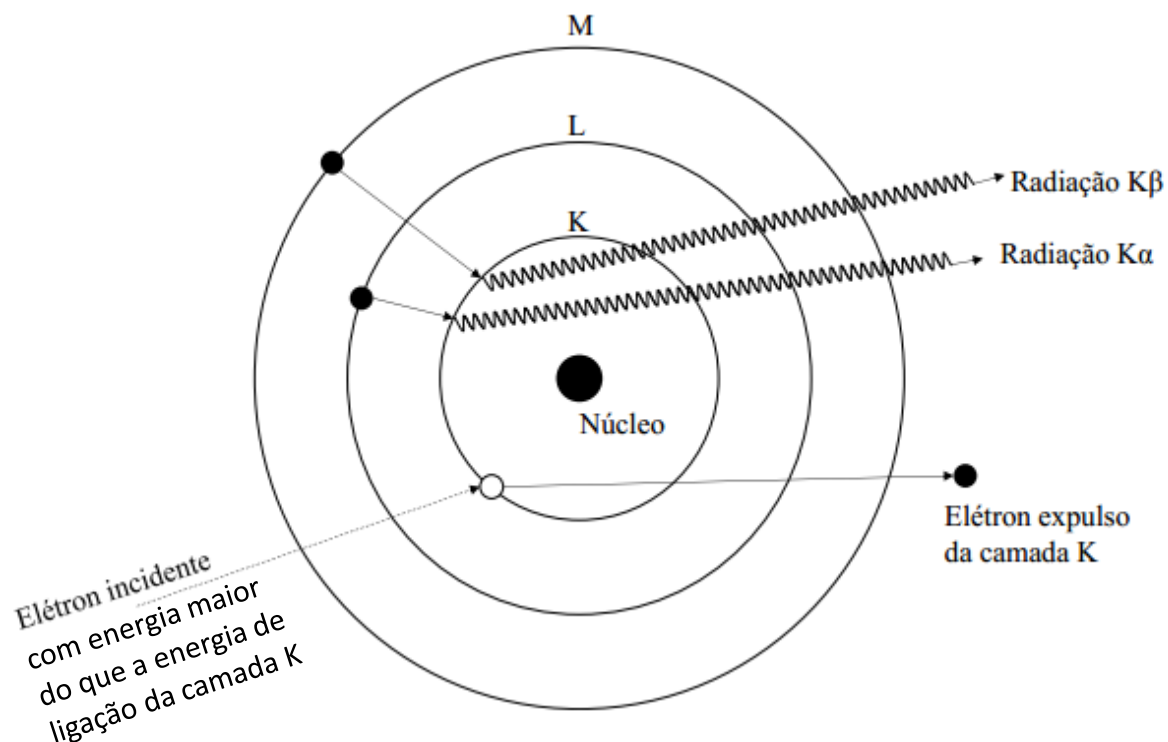
Figura 4 – Esquema representativo de uma onda eletromagnética, mostrando as componentes do campo elétrico e do campo eletromagnético, perpendiculares à direção de propagação da onda.





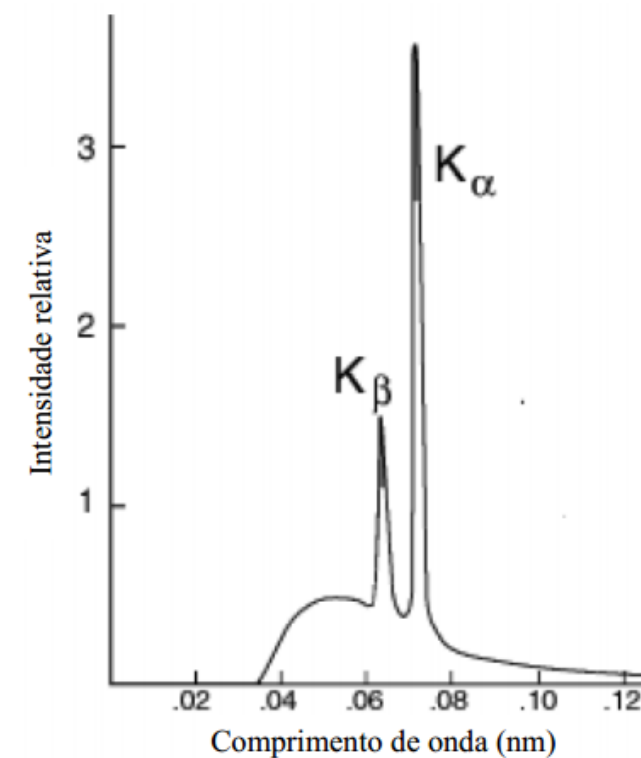
Geração de raios X característicos

Figura 5 – Geração de raios X característicos: transição eletrônica.



Fonte:[5].

Figura 6 – Espectro de emissão de radiação característica de um anodo de molibdênio bombardeado por um canhão de elétrons.

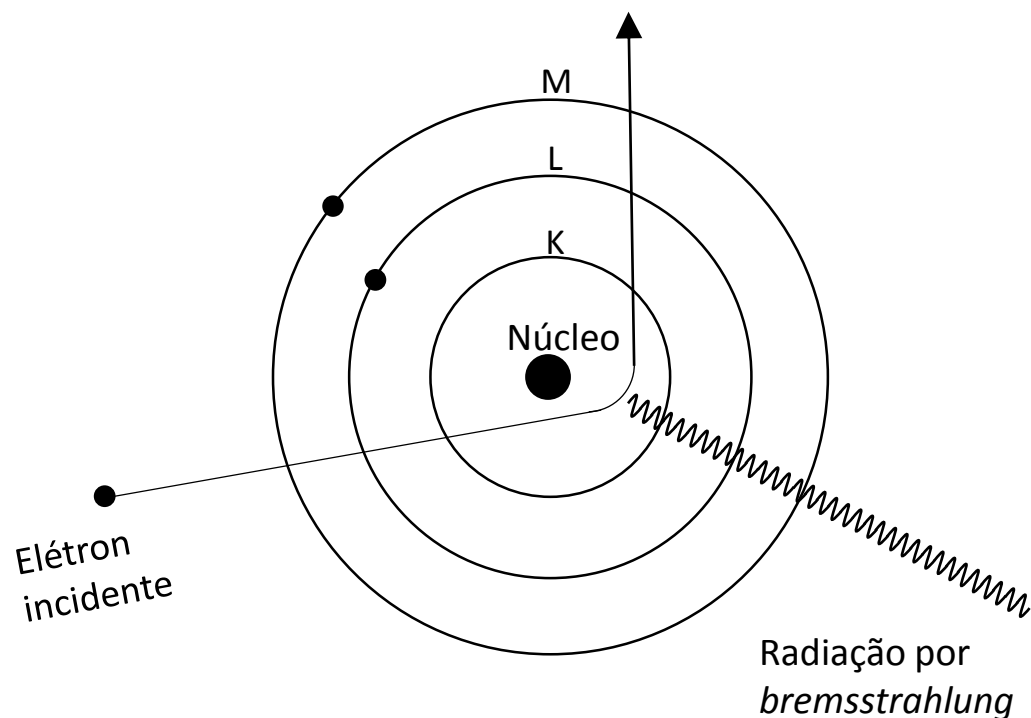


Fonte: Adaptado de [6].



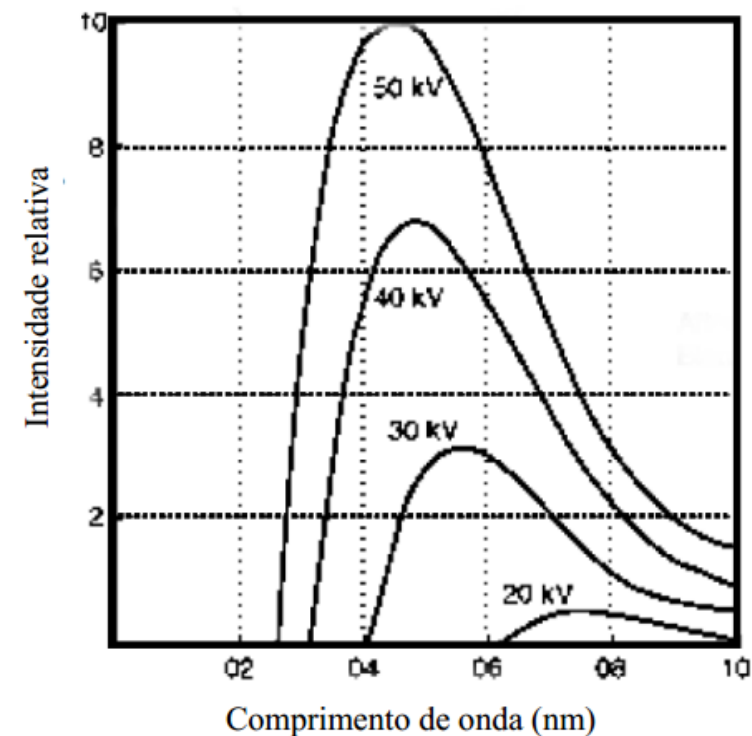
Geração de raios X por *bremsstrahlung*

Figura 7 – Geração de raios X contínuo: perda de energia cinética por frenamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 – Espectro de emissão de radiação contínua de um anodo de molibdênio bombardeado por um canhão de elétrons.



Fonte: Adaptado de [6].



Geração de raios X

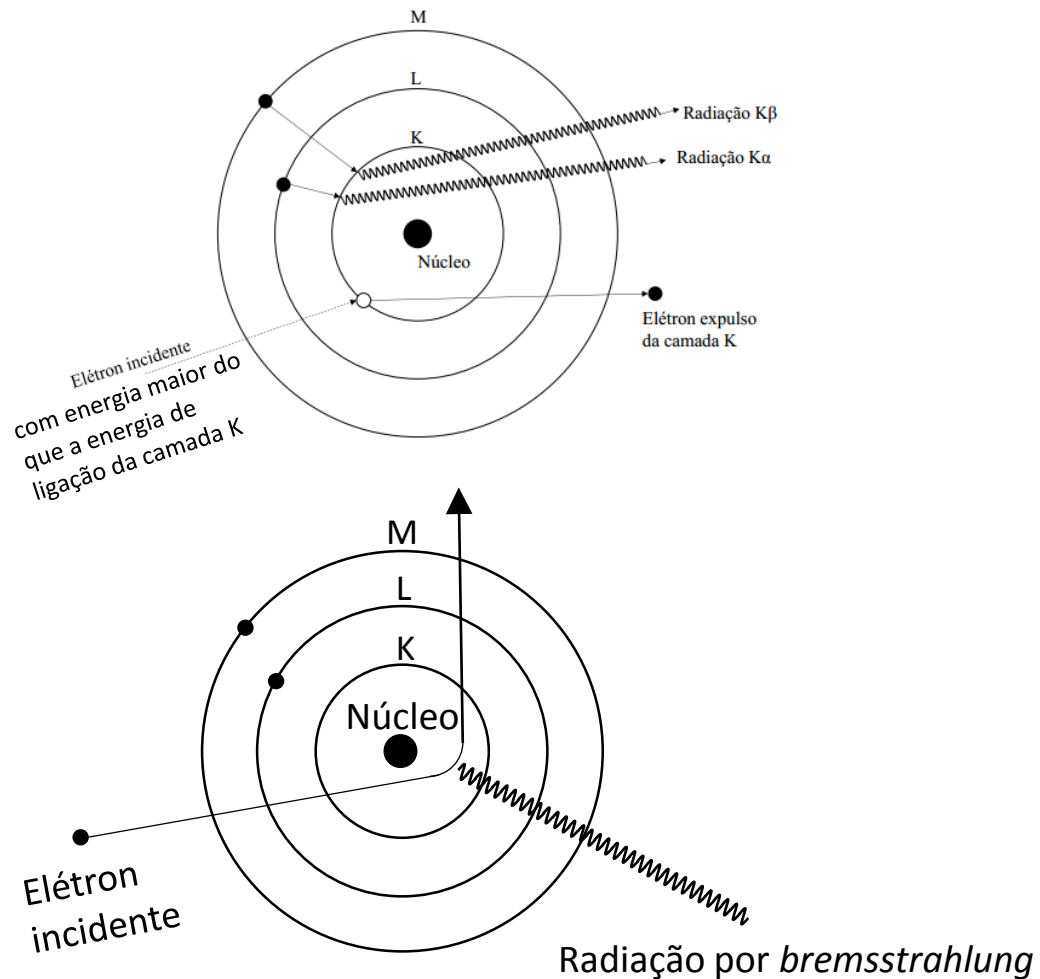
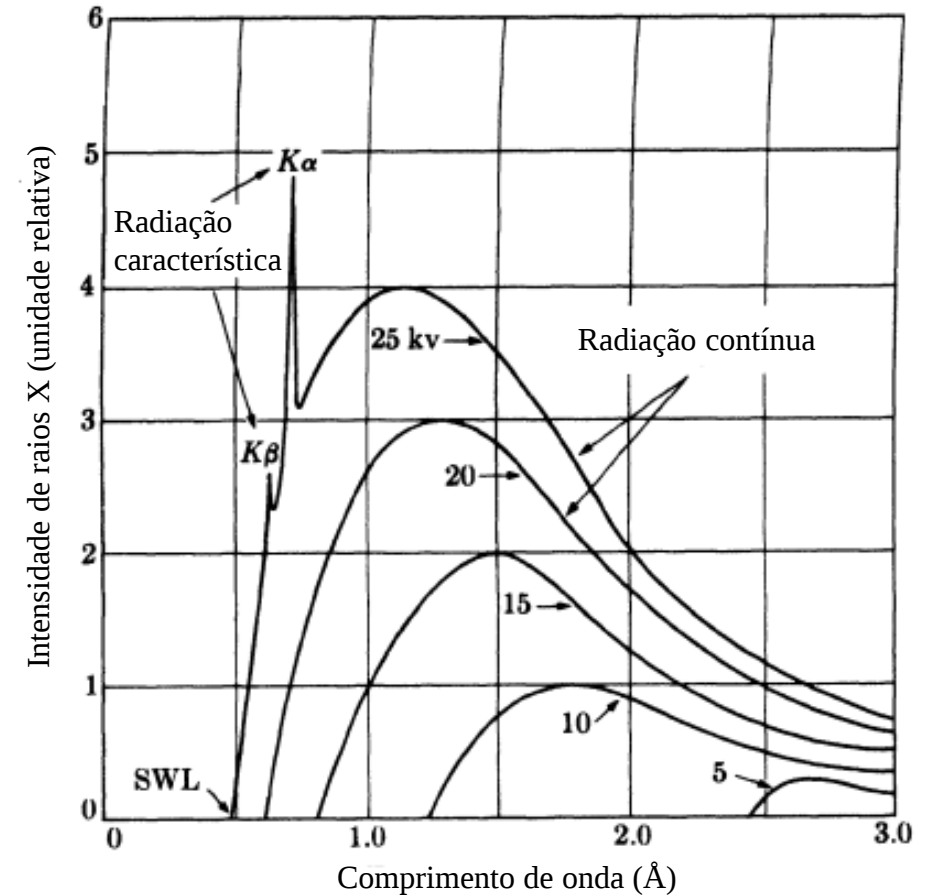


Figura 9 – Espectro total de um feixe de raios X gerados a partir de um anodo de molibdênio em função da tensão aplicada.

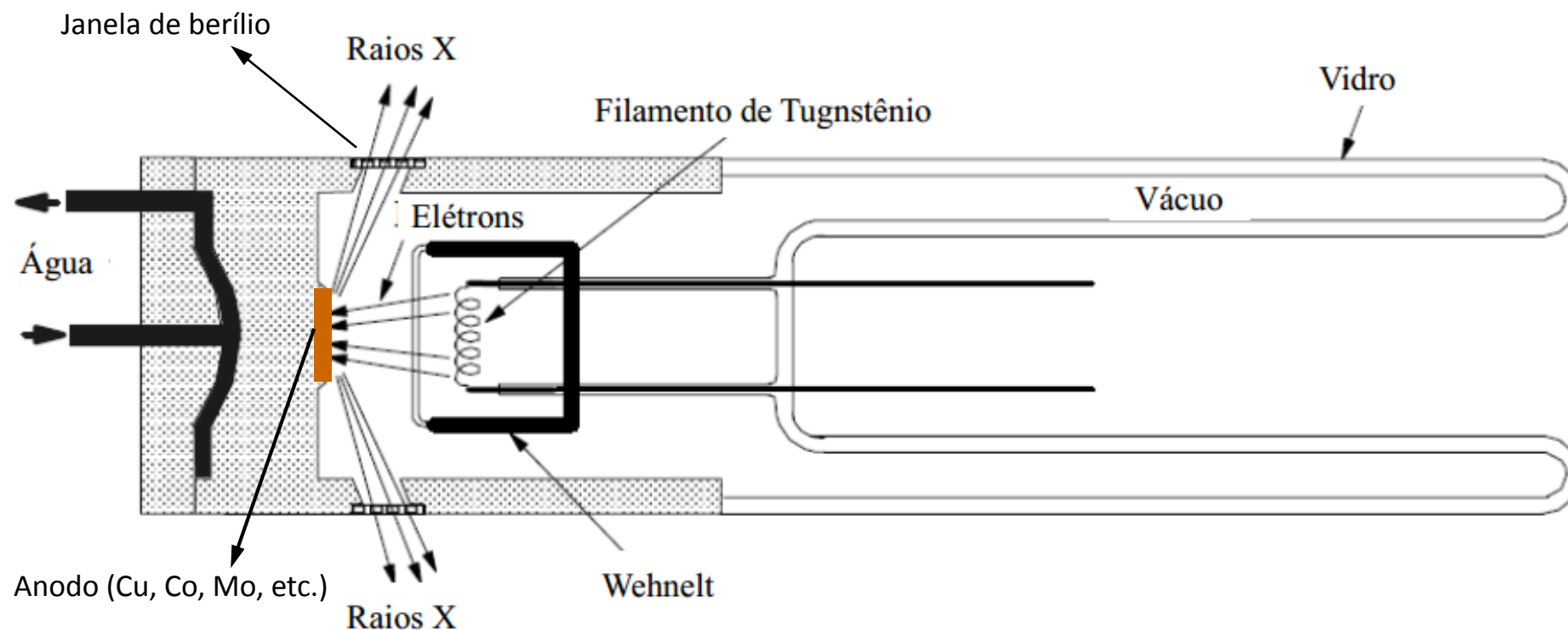


Fonte: Adaptado de [2].



Tubo de raios X

Figura 10 – Esquema de funcionamento de um tubo de raios X.



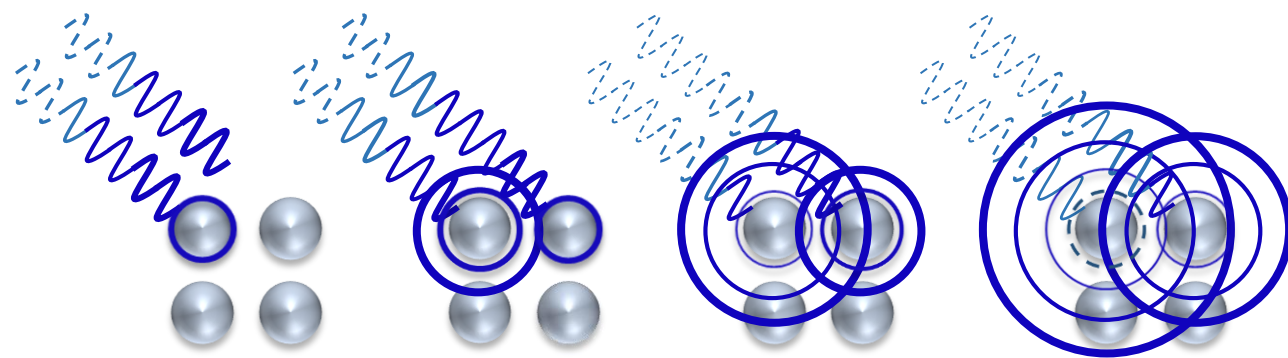
- Geração de elétrons em um filamento de tungstênio por efeito **termoiônico**;
- Os elétrons são acelerados no sentido do anodo por uma grande diferença de potencial (**30 a 60kV**);
- Raios X são gerados no anodo e saem do tubo por janelas de berílio que filtram o espectro contínuo (***bremstrahlung***), deixando passar apenas o espectro característico de raio X (λ definido).



Difração de raios X

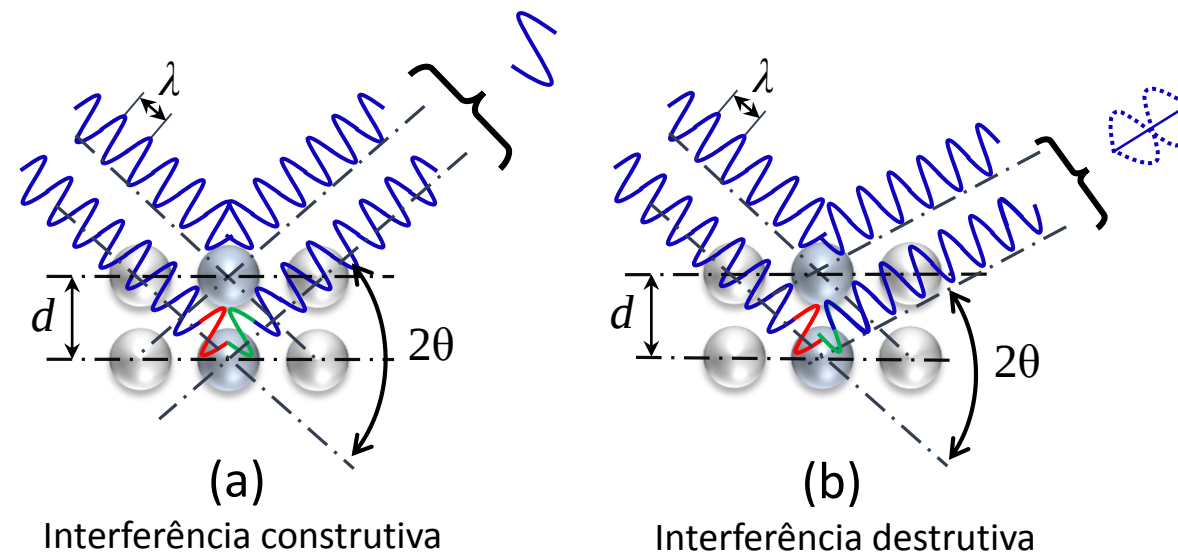
- **Difração de raios x** é um **fenômeno** que consiste no espalhamento coerente resultante da interação entre as ondas de radiação eletromagnética (raios X) com os elétrons dos átomos de um determinado material.

Figura 11 – Fenômeno de difração de raios X em um material cristalino.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 – Fenômeno de interferência em raios X. d : distância interplanar; λ : comprimento de onda do feixe de raios X incidente.



Fonte: Elaborado pelo autor.



Difratometria de raios X (DRX)

- **Difratometria de raios x** é uma **técnica** que consiste em incidir uma radiação em uma determinada amostra e detectar o feixe de fótons.
- Considerando um material cristalino, com átomos ordenados e periodicamente arranjados no espaço.

- **Lei de Bragg**

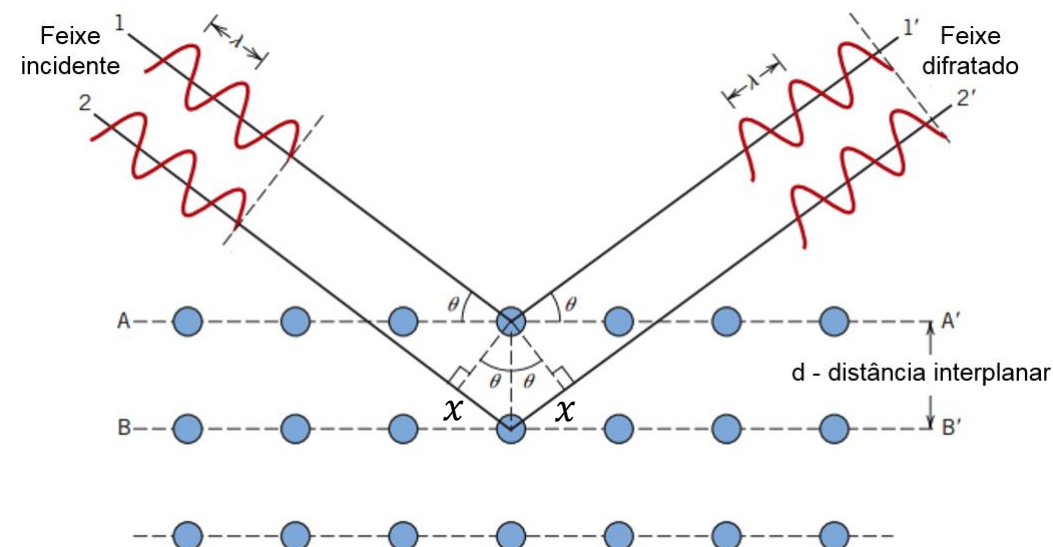
$$n\lambda = x + x \quad (1)$$

$$x = d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

Interferência construtiva: $n=1, 2, 3, \dots, n$

Figura 13 – Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X. x : distância percorrida a mais pela onda em uma interferência construtiva.

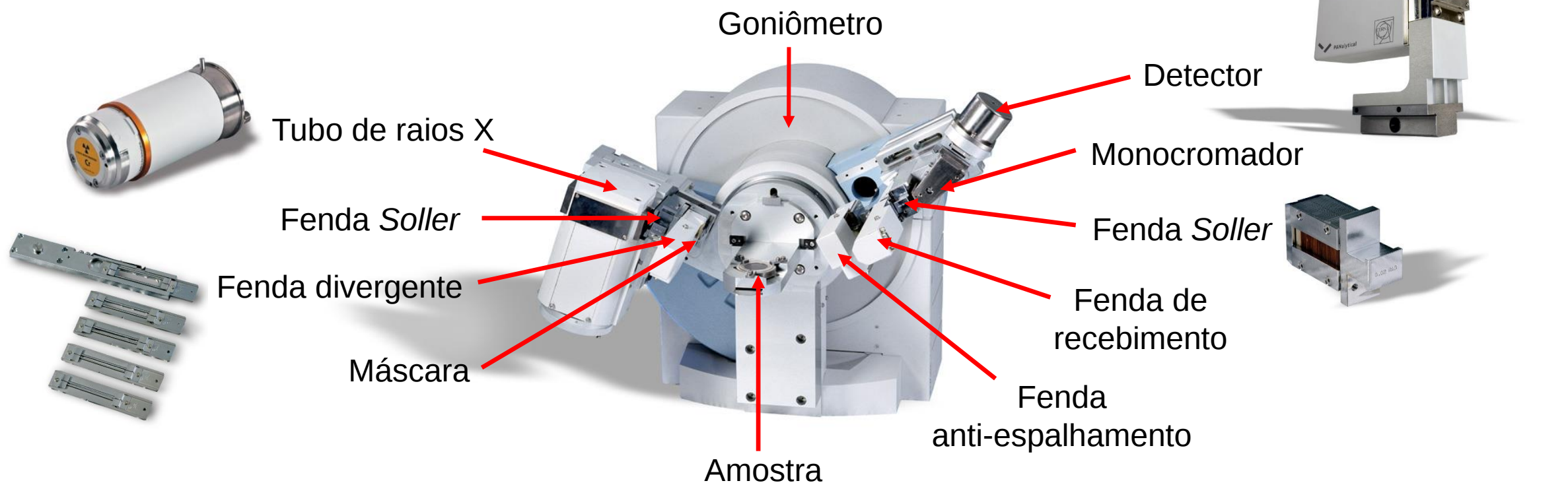


Fonte: Adaptado de [7].



Difratômetro de raios X

Figura 14 – Difratômetro comercial com geometria parafocal Bragg-Brentano e seus componentes.



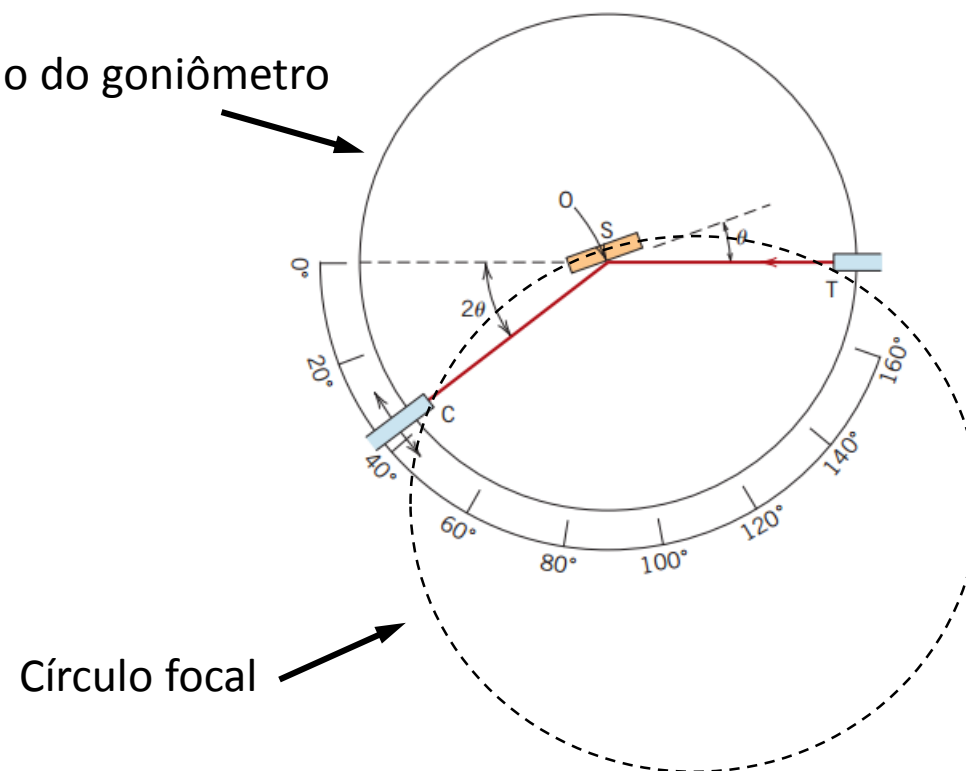


Difratômetro de raios X

- Geometria **Bragg-Brentano**, onde:
- T: Fonte de raios X;
- S: Amostra;
- C: Detector;
- O: Eixo de rotação do detector.
- A fonte de raios X (T), o detector (C) e a amostra (S) encontram-se no **círculo focal**.
- A amostra (S) além de estar no **círculo focal**, também está no centro do **círculo do goniômetro**.

Figura 15 – Esquema da geometria parafocal Bragg-Brentano encontrada em difratômetros comerciais.

Círculo do goniômetro

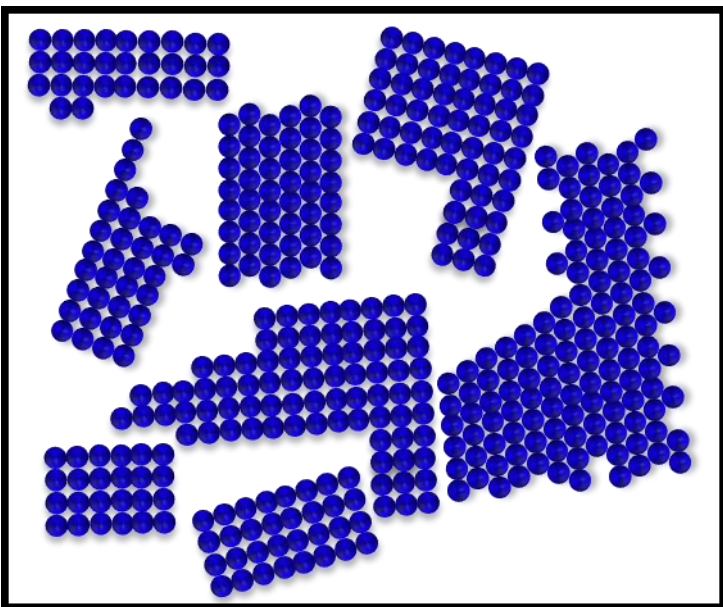


Círculo focal



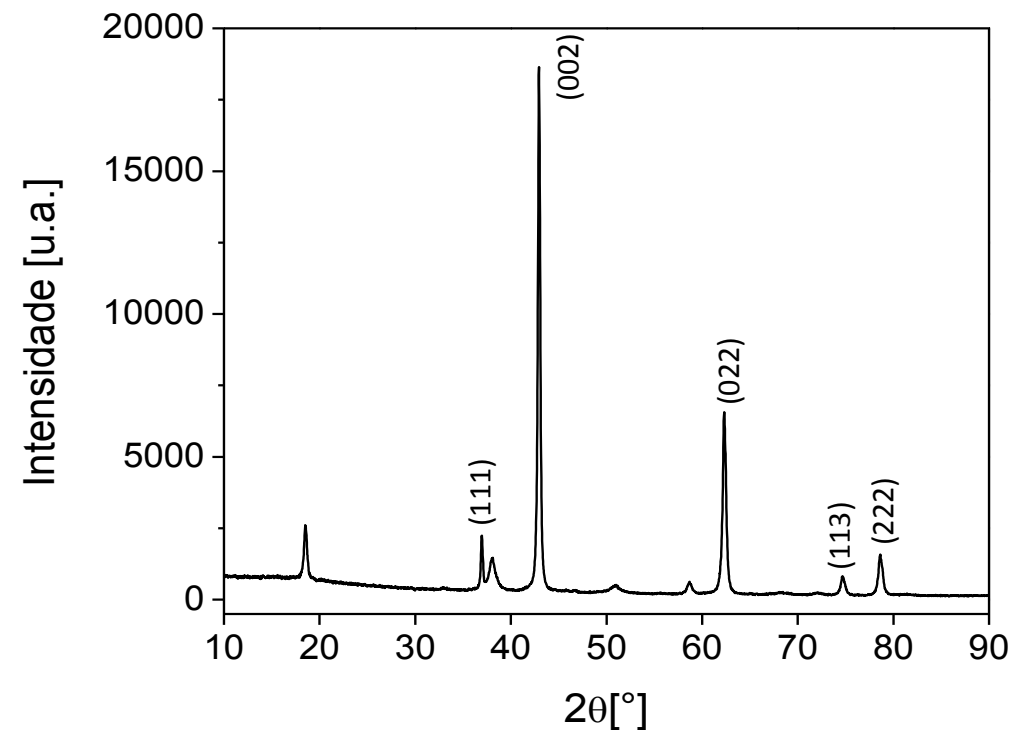
Difratometria de raios X (DRX)

Figura 16 – Esquema representativo de um material policristalino.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 – Difratoograma de uma amostra de MgO (magnésia), material utilizado como agregado na confecção de materiais refratários.

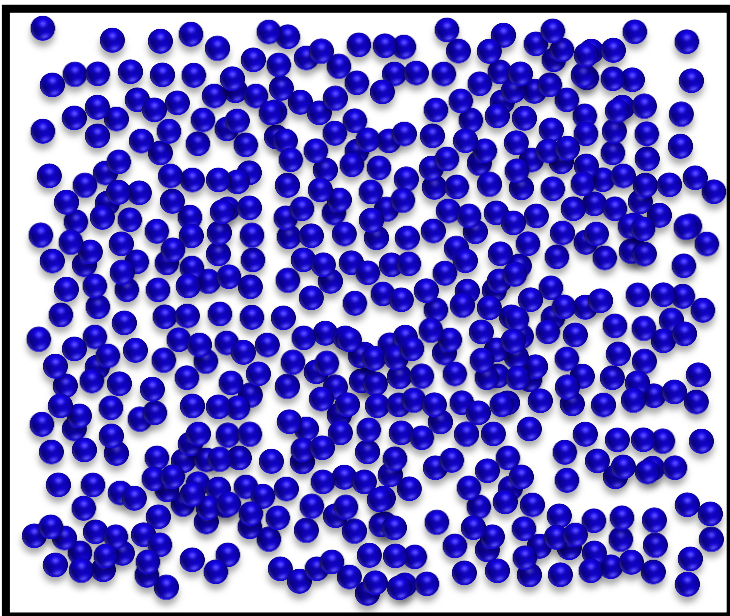


Fonte: Elaborado pelo autor.



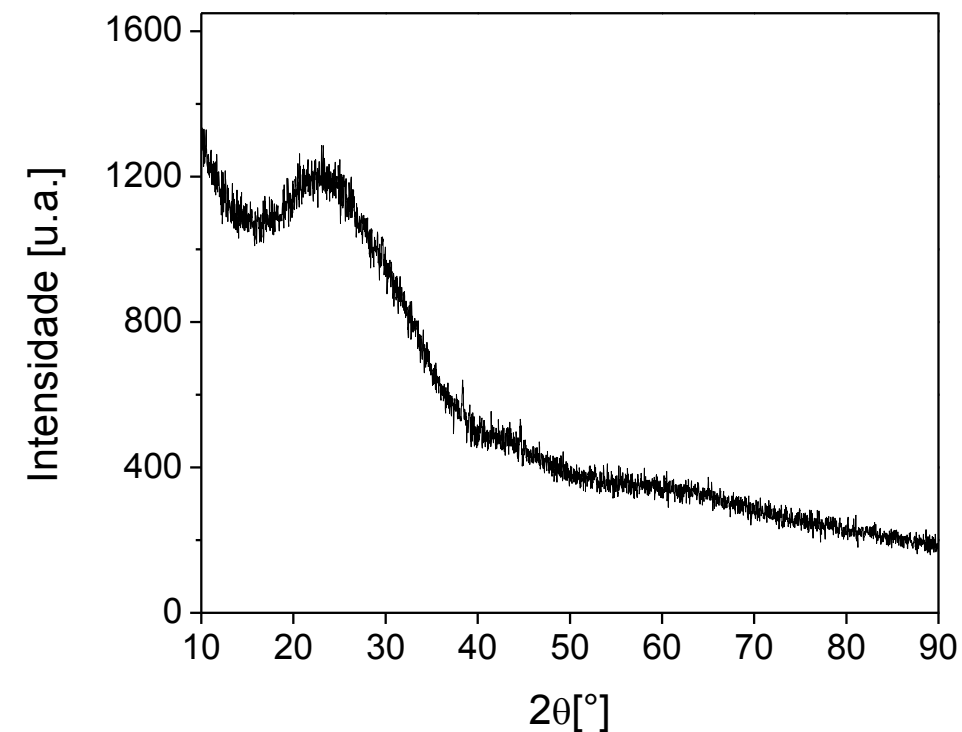
Difratometria de raios X (DRX)

Figura 18 – Esquema representativo de um material amorfo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 – Difratoograma de uma amostra de vidro.



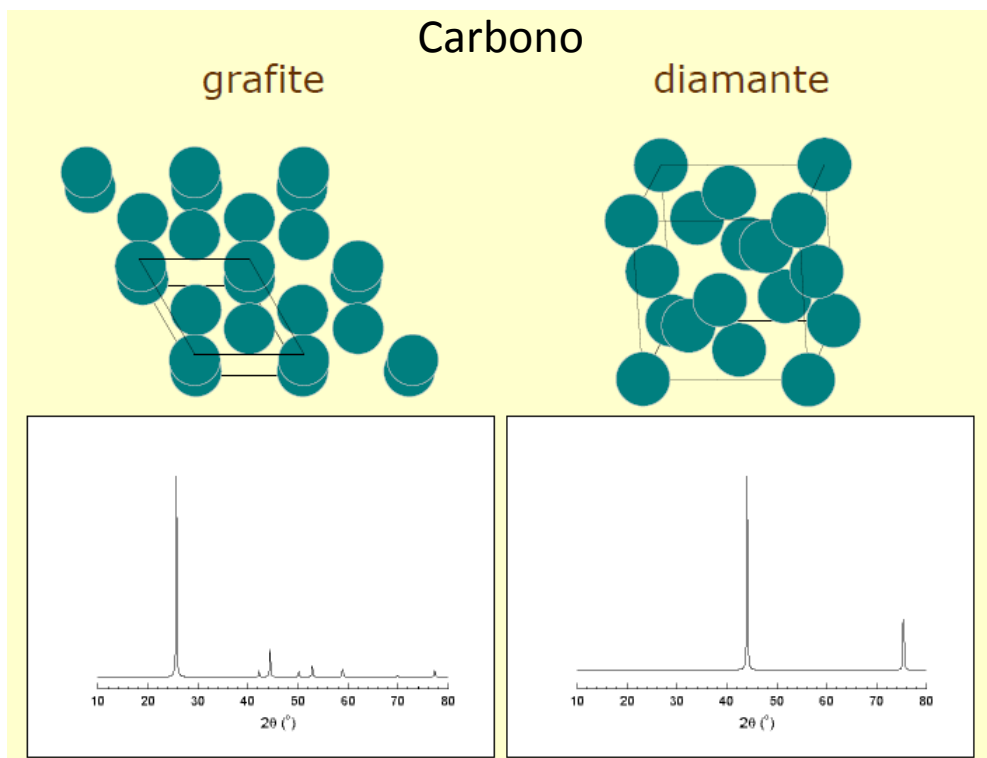
Fonte: Elaborado pelo autor.



Aplicações da difratometria de raios X (DRX)

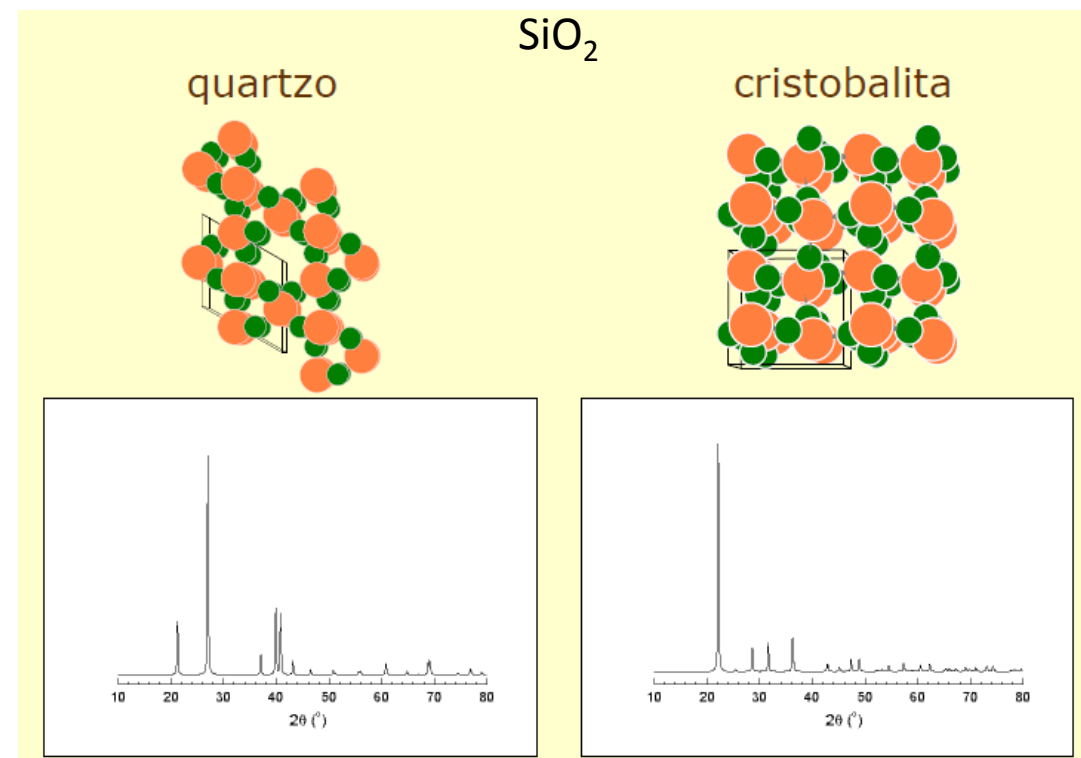
- Identificação de fases cristalinas

Figura 20 – Exemplo de estruturas cristalinas que podem ocorrer no carbono.



Fonte: Adaptado de [9].

Figura 21 – Exemplo de estruturas cristalinas que podem ocorrer na sílica (SiO_2).



Fonte: Adaptado de [9].



Aplicações da difratometria de raios X (DRX)

- Determinação do parâmetro de rede (a).
- Considerando uma estrutura **CFC** e a radiação incidente **$\text{CuK}\alpha$** , temos:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

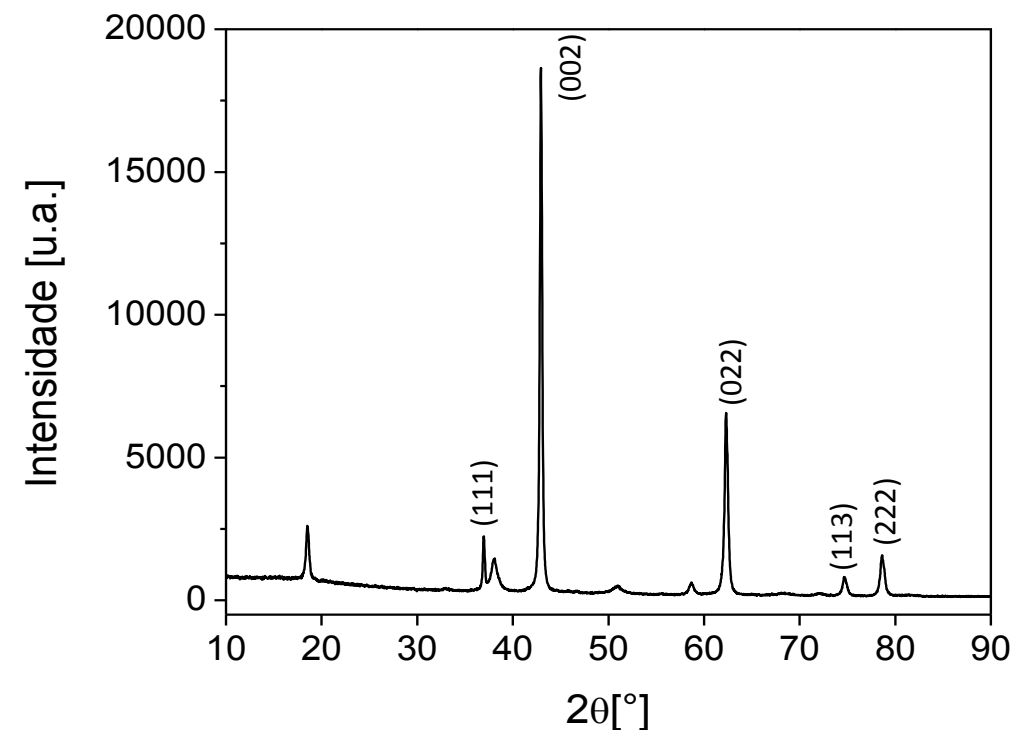
$$\lambda \text{ CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4)$$

(hkl)	d (Å)	2θ (°)
(111)	2,4306	36,953
(002)	2,1050	42,931
(022)	1,4885	62,331
(113)	1,2693	74,723
(222)	1,2153	78,666

$$a = 4,2099 \text{ \AA}$$

Figura 22 – Difratoograma de uma amostra de MgO que possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC).

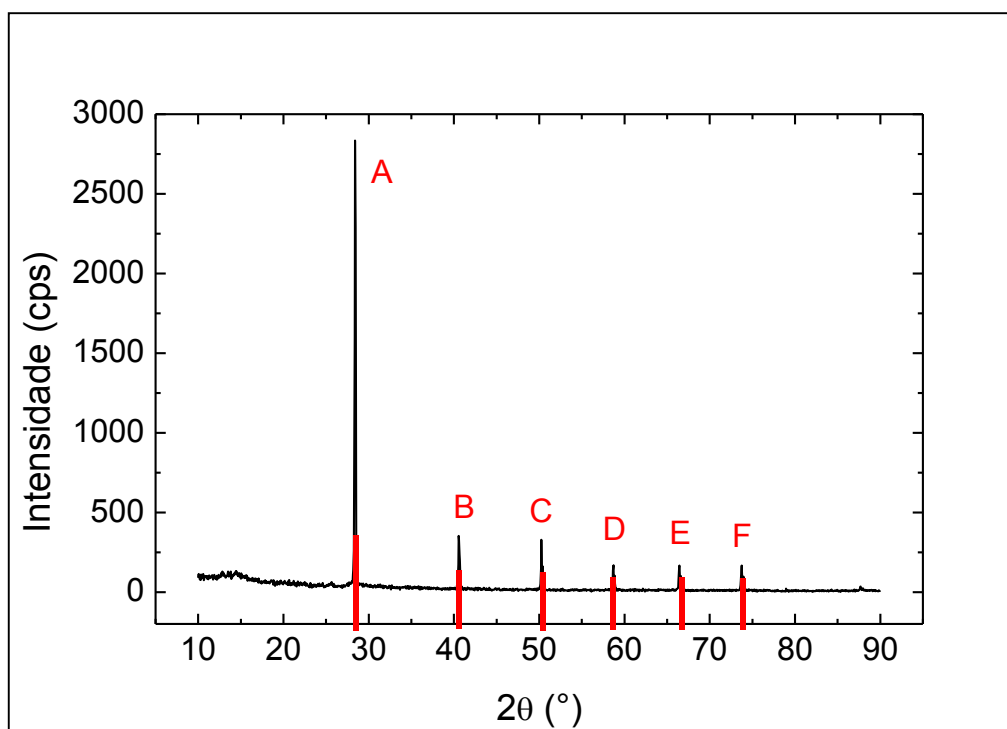


Fonte: Elaborado pelo autor.



Aplicações da difratometria de raios X (DRX)

- Identificação de fases pelo **Método de Hanawalt**.



Quais informações podemos tirar de um **difratograma**?

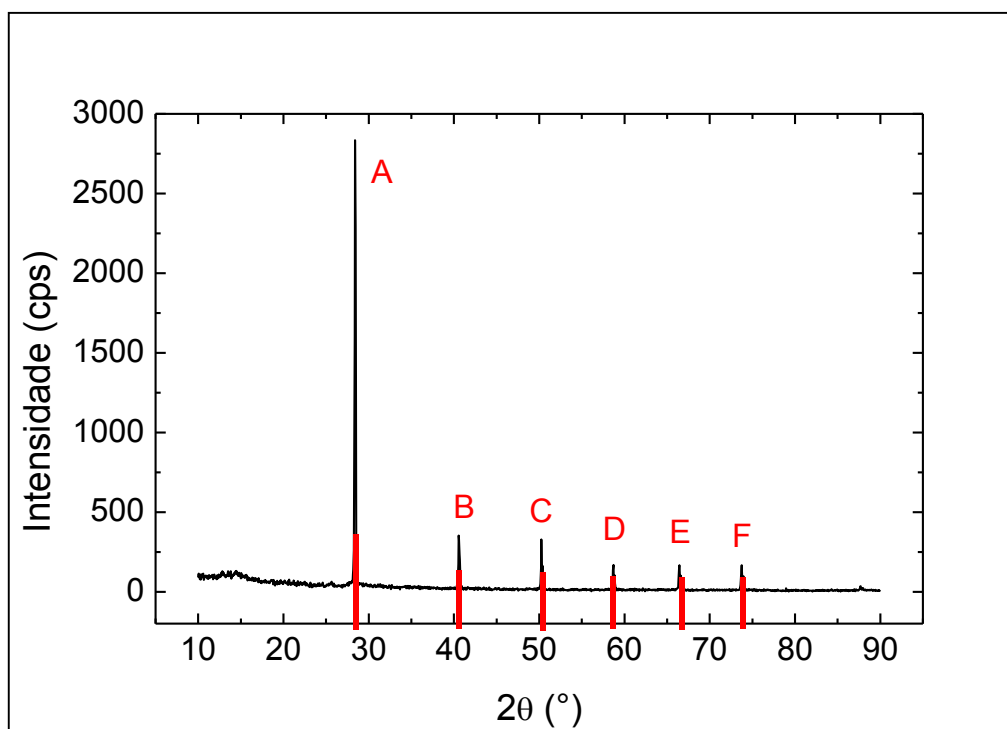
Posição dos picos

Pico	Posição 2θ	Posição θ
A	28,4°	14,2°
B	40,6°	20,3°
C	50,2°	25,1°
D	58,7°	39,3°
E	66,5°	33,3°
F	73,8°	36,9°



Aplicações da difratometria de raios X (DRX)

- Identificação de fases pelo **Método de Hanawalt**.



Sabendo as **posições dos picos**, podemos calcular as **distâncias interplanares** (d) utilizando a **Lei de Bragg**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

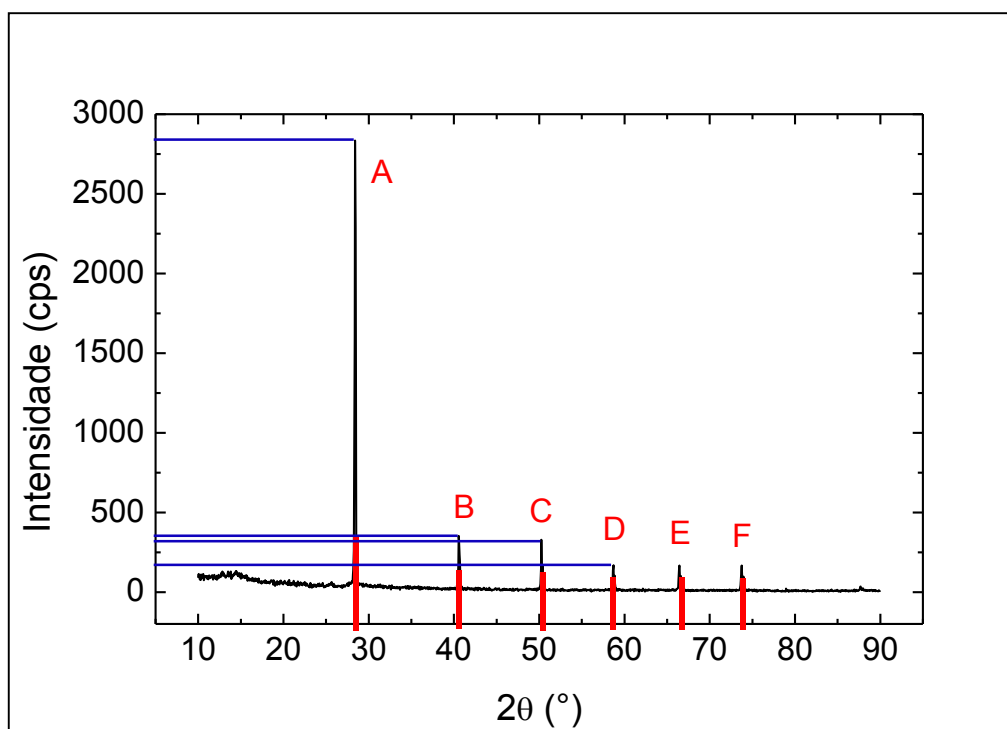
$$\lambda \text{ Cu } K\alpha = 1,5406 \text{ Å}$$

Pico	2θ	θ	d
A	28,4°	14,2°	3,140 Å
B	40,6°	20,3°	2,220 Å
C	50,2°	25,1°	1,812 Å
D	58,7°	29,3°	1,572 Å
E	66,5°	33,3°	1,406 Å
F	73,8°	36,9°	1,284 Å



Aplicações da difratometria de raios X (DRX)

- Identificação de fases pelo **Método de Hanawalt**.



Podemos também analisar as **intensidades relativas** (I).

Pico A: $I_{100\%} = 2833 \text{ cps}$

Pico	2θ	θ	d	$I(\text{cps})$	I/I_0
A	$28,4^\circ$	$14,2^\circ$	$3,140 \text{ \AA}$	2833	100%
B	$40,6^\circ$	$20,3^\circ$	$2,220 \text{ \AA}$	351	12,4%
C	$50,2^\circ$	$25,1^\circ$	$1,812 \text{ \AA}$	329	11,6%
D	$58,7^\circ$	$29,3^\circ$	$1,572 \text{ \AA}$	170	6%
E	$66,5^\circ$	$33,3^\circ$	$1,406 \text{ \AA}$	167	5,9%
F	$73,8^\circ$	$36,9^\circ$	$1,284 \text{ \AA}$	166	5,8%

$3,140_x$ $2,220_2$ $1,812_2$ $1,406_1$ $1,284_1$ $1,572_1$



Aplicações da difratometria de raios X (DRX)

- Identificação de fases pelo **Método de Hanawalt**.

$3,140_x$ $2,220_2$ $1,812_2$ $1,406_1$ $1,284_1$ $1,572_1$

3.11_x	2.41_6	1.62_6	1.31_2	1.31_2	2.11_2	1.56_1	1.00_1	Pyrolusite syn	$\beta\text{-MnO}_2$	24- 735
3.13_x	2.40_9	3.47_8	2.15_8	1.55_7	1.83_6	6.98_5	4.93_2	Hollandite	$(\text{Ba},\text{K}_2)\text{MnMn}_7\text{O}_{16} \cdot \text{ca } 2\text{H}_2\text{O}$	13- 115
3.10_8	2.33_8	1.78_x	4.07_6	1.54_6	7.00_5	2.84_4	3.95_3	Welinite	$\text{Mn}_3\text{Si}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_7$	20-1389
3.10_8	2.33_6	1.59_x	1.94_6	4.10_6	1.64_6	2.48_5	1.75_4	Behierite syn	TaBO_4	7- 131
3.13_x	2.32_6	2.00_6	1.85_6	6.07_5	3.71_5	1.53_5	1.36_5	Dussertite	$\text{BaFe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19- 112
3.12_x	2.31_5	2.12_5	4.92_4	3.64_3	2.61_2	1.76_2	9.90_1	Kawazulite	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	29- 248
3.10_x	2.29_x	2.11_8	1.97_8	1.93_8	1.64_8	1.35_8	1.30_8	Tetradymite	$\text{Bi}_2\text{Te}_{1.65}\text{S}_{1.35}$	19-1330
3.15_8	2.28_8	4.55_x	1.93_8	3.34_7	2.15_6	1.74_6	2.07_4	Gearsutite	$\text{CaAl}(\text{F},\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5- 283
3.11_x	2.25_7	1.37_7	1.42_6	2.15_6	1.26_4	1.88_4	1.08_4	Antimony syn	Sb	5- 562
3.15_x	2.22_6	1.82_2	1.41_2	1.28_1	1.57_1	1.05_1	0.84_1	Sylvite syn	KCl	4- 587
3.12_x	2.18_7	3.15_x	2.42_6	2.17_6	1.56_6	1.55_6	2.21_6	Hollandite, ferrian	$\text{BaFeMn}_7\text{O}_{16}$	12- 514
3.11_6	2.15_6	2.39_x	1.83_4	1.54_4	1.42_4	6.81_3	1.65_3	Vernadite	$\text{Mn}(\text{OH})_4$	15- 604
3.14_8	2.14_8	2.96_x	3.08_7	1.97_7	3.60_6	3.47_6	2.20_5	Jarlite, calcian	$\text{Na}(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Al}_3\text{F}_{16}$	5- 595
3.11_x	2.13_3	2.25_2	4.41_1	3.66_1	1.75_1	1.36_1	3.36_1	Gruenlingite	Bi_4TeS_3	2- 580
3.09_x	2.13_8	2.25_7	1.75_6	1.35_6	3.63_5	1.83_5	1.55_5	Poubaite	$\text{PbBi}_2(\text{Se},\text{Te})_4$	29- 762



Aplicações da difratometria de raios X (DRX)

- De acordo com o **Método de Hanawalt**, a microficha é a 4-587 e o composto é o KCl.

4 - 5 8 7

d	3.15	2.22	1.82	3.15	KCl	★					
I/I ₁	100	59	23	100	Potassium Chloride	(Sylvite)					
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off I/I ₁ Diffractometer I/I _{cor} = 3.9 Ref. Swanson and Tatge, NBS Circular 539, Vol. 1, 65 (1953)						d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Cubic S.G. Fm3m (225) a ₀ 6.2931 b ₀ c ₀ α β γ Z 4 Dx 1.987 Ref. Ibid.						3.146	100	200			
						2.224	59	220			
						1.816	23	222			
						1.573	8	400			
						1.407	20	420			
						1.284	13	422			
						1.1126	2	440			
						1.0490	6	600			
						0.9951	2	620			
						.9486	3	622			
						.9083	1	444			
						.8727	2	640			
						.8410	6	642			
A Mallinckrodt sample; Accompanied by chemical analysis (%): Ba 0.001, insoluble 0.005, Fe 0.003, heavy metals 0.005, neutrality OK, NO ₃ 0.003, N 0.001, PO ₄ 0.002, Na 0.02, SO ₄ 0.005. At 25°C. Merck Index, 8th Ed., p. 853. Halite-galena-periclase group.											

Quais informações podemos tirar de uma **ficha cristalográfica**?

- Geometria da rede: *cúbica*;
- Parâmetro de rede: $a = 6,2931 \text{ Å}$;
- Grupo espacial: *Fm3m* (#225);
- Entre outras.



Aplicações da difratometria de raios X (DRX)

- Identificação de fases utilizando *softwares*:
 - *Powdercell - Free*
 - *HighScore Plus® - Empresa PANalytical*
- Quantificação de fases pelo **Método de Rietveld**.
 - *FullProf*
 - *GSAS*
 - *HighScore Plus® - Empresa PANalytical*



Resumo

- Descoberta foi de extrema importância para a humanidade: avanços na medicina e na **caracterização de materiais**;
- Gerados de duas maneiras: **raios X característico** (transição eletrônica) e **contínuo** (desaceleração por forças de Coulomb e consequente perda da energia cinética);
- Funcionamento de um **tubo de raios X**;
- Diferença entre **difração de raios X (fenômeno)** e **difratometria de raios X (técnica)**;
- **Lei de Bragg**;
- Equipamento: **Difratômetro** com geometria parafocal **Bragg-Brentano**;
- **Identificação** de fases cristalinas, **determinação** dos parâmetros de rede, **quantificação** de fases, entre outras.



Referências

- [1] N. Prize, “Wilhelm Conrad Röntgen - Biographical,” 2014. [Online]. Available: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1901/rontgen-bio.html. [Accessed: 28-Oct-2017].
- [2] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed. New York: Addison Wesley Publishing Co., 1978.
- [3] W. C. Röntgen, “Ueber eine Neue Art von Strahlen,” *Sitzber Phys. Med*, pp. 132–141, 1895.
- [4] D. C. M. da Silva, “Características das ondas eletromagnéticas,” *Magnetismo*, 2017. [Online]. Available: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/fisica/caracteristicas-das-ondas-eletromagneticas.htm>. [Accessed: 28-Oct-2017].
- [5] M. Martini, “Avaliação do potencial de expansão de agregados cirúrgicos através da Difractometria de Raios X e Método de Rietveld,” Universidade de São Paulo, 2013.



Referências

- [6] R. Guinebrière, *X ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. London: ISTE Ltd, 2007.
- [7] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 7^a. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [8] L. de A. Gobbo, “Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland,” Universidade de São Paulo, 2009.
- [9] P. A. Suzuki, “Difração de raios X,” 2013. [Online]. Available: http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1643715/PEM5113/t1_DifracaoDeRaiosX.pdf. [Accessed: 29-Oct-2017].



Obrigado!!!

Contato: luisggp@usp.br