

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Unidade 5

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

PMT 3100 - Fundamentos de Ciência e Engenharia dos Materiais
1º semestre de 2017

**NaCl+Twin [111]Beam
Back Scatter Mode
0.5Å < WL < 5.0Å**

1º semestre de 2017

...porque esta Unidade não será dada em Aula expositiva?

- O tema “Difração de Raios X” não será dado em aula expositiva pois o tempo disponível em aula é limitado.
- O tema será abordado de forma simplificada. Essa abordagem introdutória é perfeitamente acessível a vocês, no nível de conhecimentos que vocês tem no primeiro ano.
- O estudo será feito por meio da leitura dos materiais didáticos disponibilizados e da realização de exercícios.
- O mesmo ocorrerá com alguns outros temas ao longo do curso.

BOA LEITURA !!

INTRODUÇÃO (1)

- A difração é um fenômeno que nos é familiar. Todos nós já vimos as bandas coloridas na superfície de um CD, ou então as manchas coloridas (delirantemente coloridas!) formadas quando escorre óleo ou gasolina numa superfície molhada ou na superfície de uma poça d'água, ou então o colorido intenso das asas de uma borboleta.
- Todos esses efeitos são dependentes das propriedades da luz (as mesmas dos raios-X, pois ambos são radiações eletromagnéticas) : comprimento de onda, amplitude e fase. Nossos olhos são sensíveis a mudanças em comprimento de onda e em amplitude de radiações na região do visível, mas não em alterações na fase.
- Assim, quando enxergamos o arco-íris na superfície de um CD, o que vemos são mudanças nos comprimentos de onda da luz refletida, e quando notamos o aumento do brilho, o que experimentamos é um aumento da amplitude da onda que nos chega aos olhos.

INTRODUÇÃO (2)

- Nosso objetivo é o de analisar, de forma simplificada, o fenômeno de difração relacionado à interação entre os raios-X e os cristais.
- O essencial para que ocorra a difração de qualquer tipo de onda é que o comprimento da onda que deva sofrer a difração tenha a mesma ordem de grandeza da distância que separa os pontos a partir dos quais a onda será espalhada (os “*scattering centers*”).
- Isso ocorre no caso do comprimento de onda dos raios-X e das distâncias entre planos cristalinos – ambos são da ordem de 10^{-8} cm ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$). Assim sendo, o fenômeno de difração ocorre quando raios-X interagem com sólidos cristalinos, ou seja, os raios-X são espalhados de forma coerente pelos átomos que ocupam posições definidas nas estruturas cristalinas (desde que algumas condições sejam atendidas).

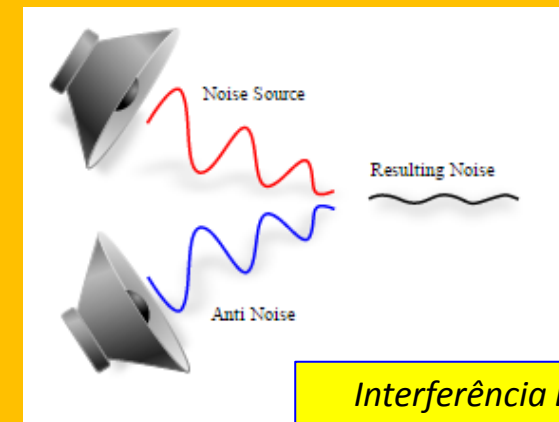
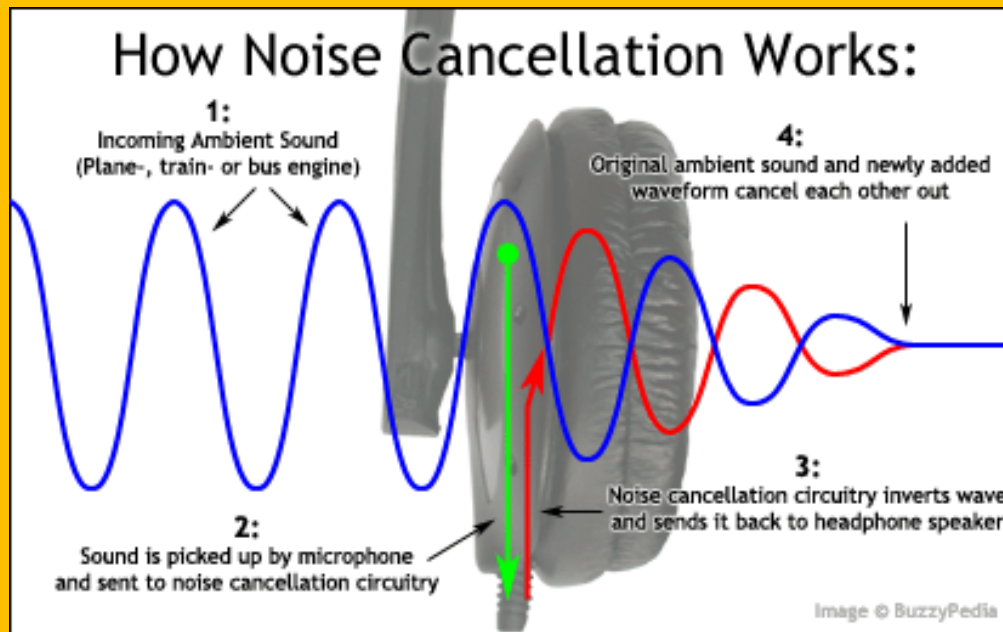
INTRODUÇÃO (3)

- Todos esses efeitos são dependentes de propriedades da luz (que são as mesmas dos raios-X, pois ambos são radiações eletromagnéticas) : comprimento de onda, amplitude e fase. Nossos olhos são sensíveis a mudanças em comprimento de onda e em amplitude de radiações na região do visível, mas não em alterações na fase.
- Assim, quando enxergamos o “arco-íris” na superfície de um CD, o que vemos são mudanças nos comprimentos de onda da luz refletida, e quando notamos o aumento do brilho, o que experimentamos é um aumento da amplitude da onda que nos chega aos olhos.



Interferências de Ondas: Construtiva e Destrutiva (1)

- A Figura na próxima página é auto-explicativa. Quando dois ou mais raios interferem de forma construtiva, uma onda resultante - que pode ser chamada de radiação difratada - é produzida.
- No entanto, para que essa radiação possa ser observada e medida, um feixe composto de um número enorme de raios interferindo de forma construtiva (uns reforçando os outros) deve existir.

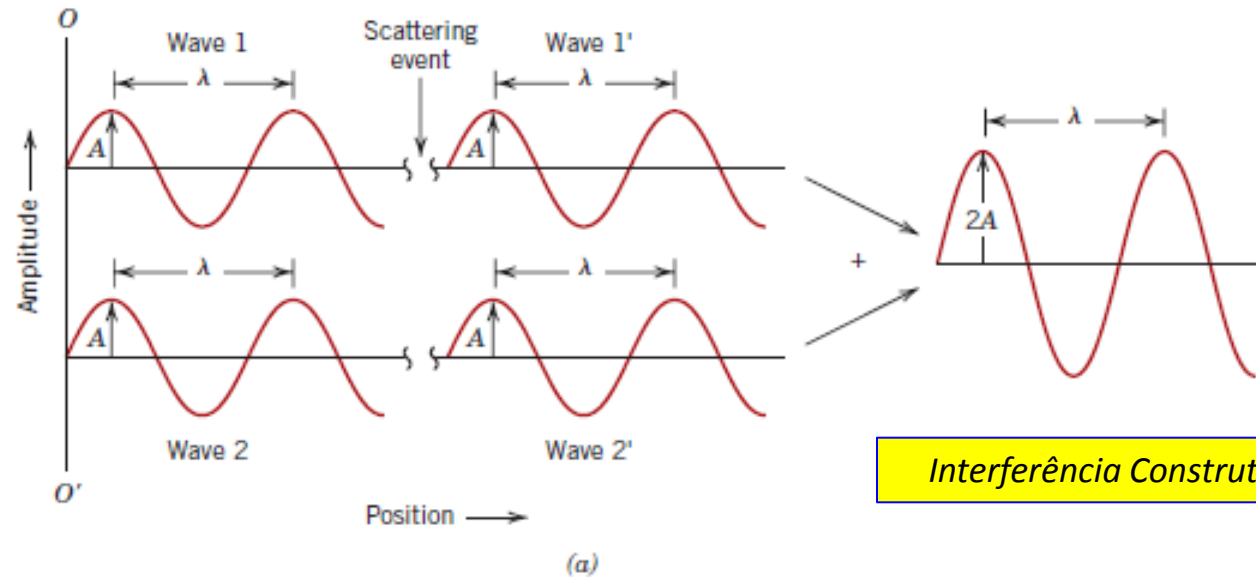


...no site abaixo, você **ouvir** interferências construtivas e destrutivas...

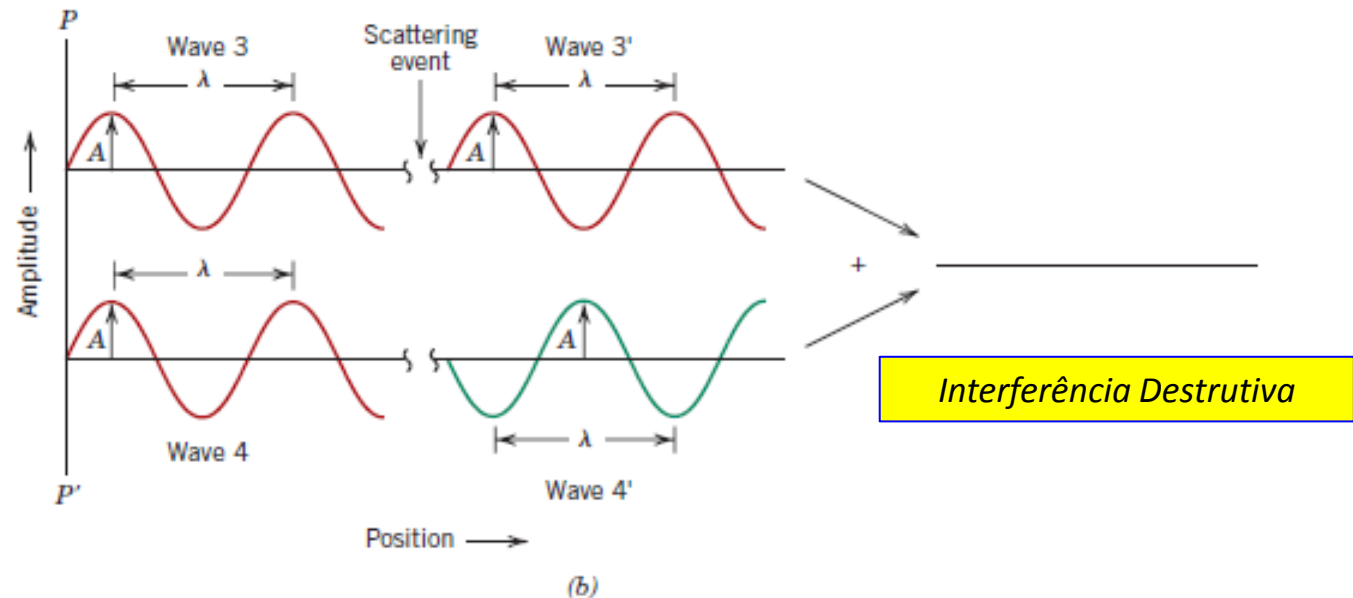
<https://www.youtube.com/watch?v=V8W4Djz6jnY>

Interferências de Ondas: Construtiva e Destrutiva (2)

(a) Demonstration of how two waves (labeled 1 and 2) that have the same wavelength λ and remain in phase after a scattering event (waves 1' and 2') constructively interfere with one another. The amplitudes of the scattered waves add together in the resultant wave.

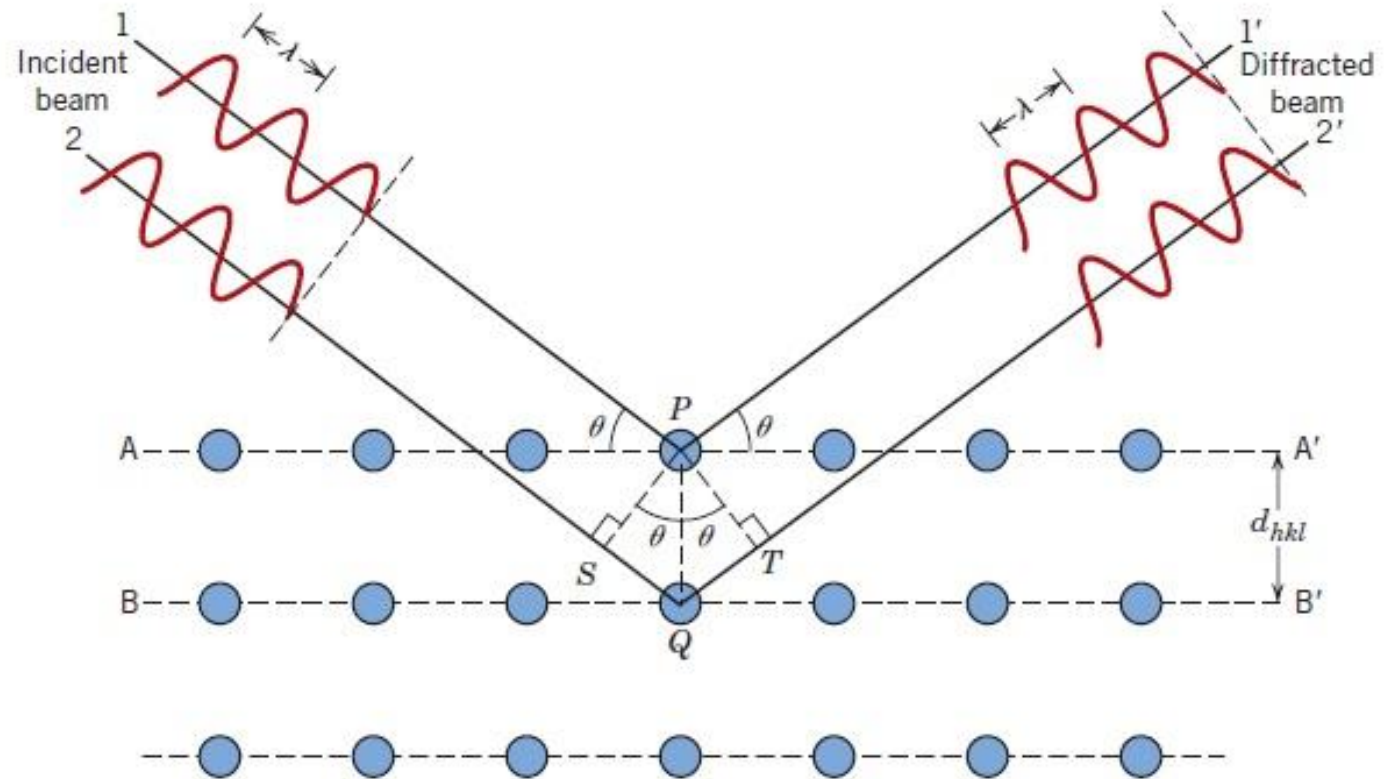


(b) Demonstration of how two waves (labeled 3 and 4) that have the same wavelength and become out of phase after a scattering event (waves 3' and 4') destructively interfere with one another. The amplitudes of the two scattered waves cancel one another.



Lei de Bragg (1)

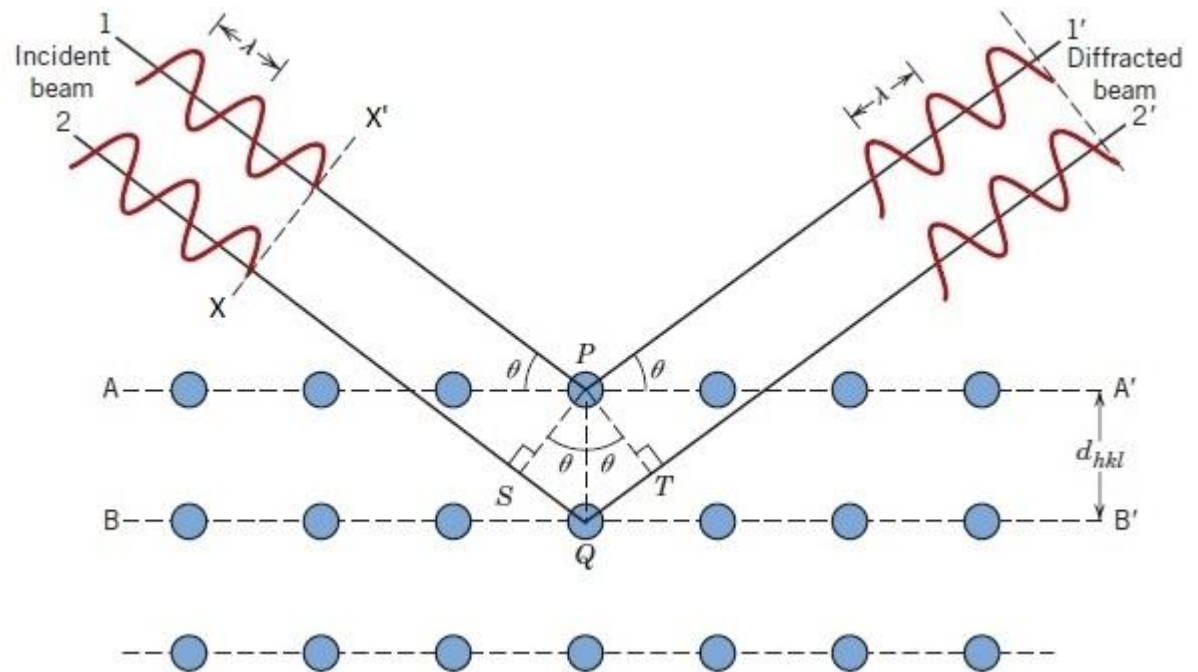
Diffraction of x-rays
by planes of atoms
(A-A' and B-B').



- A lei de Bragg foi apresentada pela primeira vez por W.L. Bragg (filho de W.H. Bragg, ambos cristalógrafos) num trabalho apresentado à Cambridge Philosophical Society no final de 1912.
- A discussão da lei será feita a partir da figura acima.

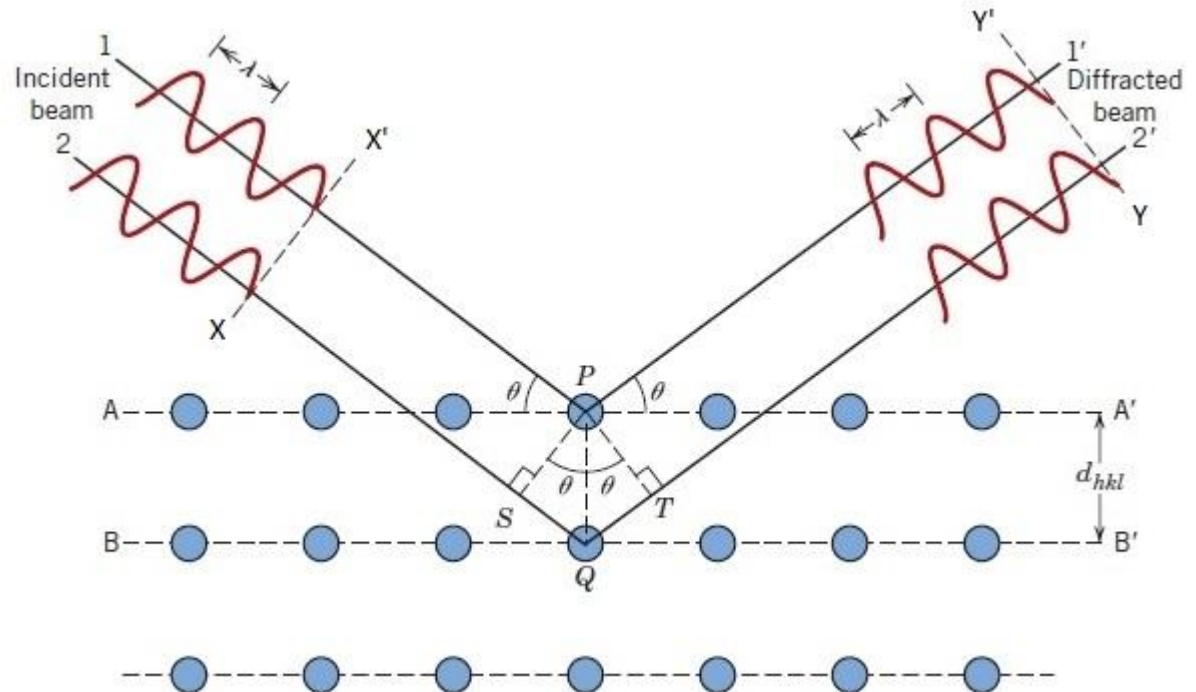
- Consideremos os raios 1-2, caminhando em fase segundo a frente de onda X-X', e incidindo num cristal, que tem um conjunto de planos representado pelas "fileiras" de átomos AA' e BB'. O ângulo de incidência é θ .
- Para que seja observada a difração (ou seja, para que haja interferência construtiva), os raios emergentes do cristal 1'-2', que deixam o cristal segundo o mesmo ângulo θ devem estar em fase.
- Observemos o que ocorre com os raios 1-2. Os raios 1-2 chegam em fase quando a frente de onda X-X' chega em PS.
- O raio 1 interage com o átomo P do cristal e é espalhado; assumamos que ele sai do cristal por uma trajetória que segue o mesmo ângulo θ → esse é o raio 1'.

Lei de Bragg (2)



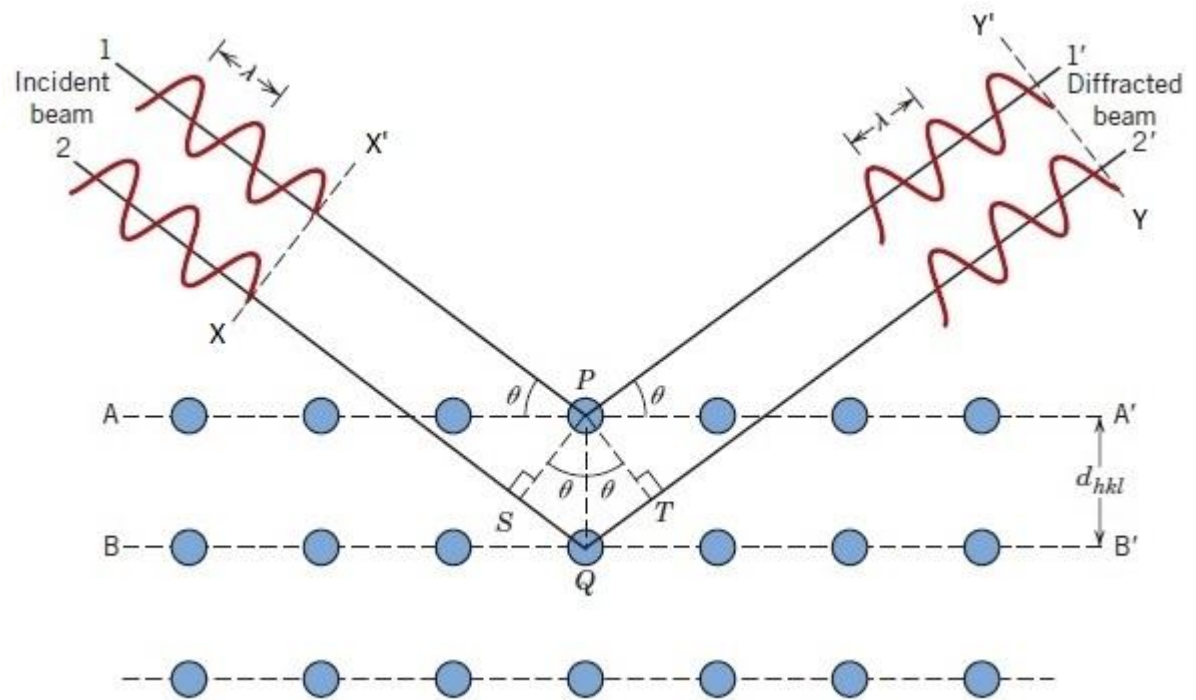
Lei de Bragg (3)

- O raio 2, em fase com o raio 1 até OS, não interage com nenhum átomo do plano AA' → ele segue o segmento SQ e interage com o átomo Q no plano BB'.
- Depois de interagir com o átomo Q, o raio 2 é espalhado; assumamos que ele sai do cristal por uma trajetória que segue o mesmo ângulo θ → esse é o raio 2'.
- Para poderem ser detectados por um detetor posicionado em YY', 1' e 2' devem estar interferindo construtivamente.
- Para estarem em condição de interferência construtiva em YY', os raios 1' e 2' devem estar em fase. Para estarem em fase em YY', eles devem necessariamente estar em fase em PT.



Lei de Bragg (4)

- Ora, a condição para que os raios 1 e 2, que estavam em fase em PS, estejam em fase em PT (agora como 1' e 2'), é que a distância [SQ + QT], percorrida pelo raio 2, seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda.
- Se os ângulos de incidência e de saída são iguais a θ , por meio de considerações geométricas, pode-se chegar a que o ângulos SPQ e QPT são iguais entre si e iguais a θ .



- Também por meio de considerações geométricas, pode-se chegar a que as distâncias [SQ] e [QT] são iguais, e que [SQ] = [QT] = $d_{hkl} \sin \theta$.
- d_{hkl} é a distância que separa os planos AA' e BB' na figura → essa é a distância que separa planos (hkl) paralelos na estrutura cristalina.
 - **(hkl) são os índices de Miller desses planos.**

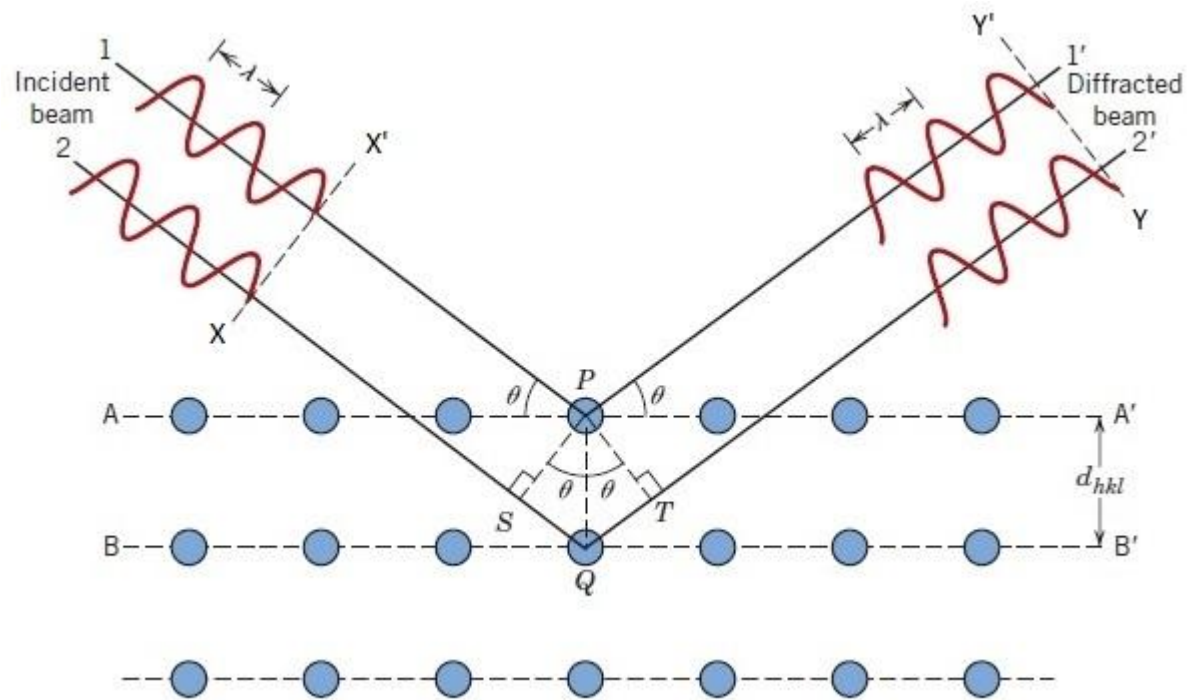
Lei de Bragg (5)

- Bom, depois de todas essas considerações, agora chegamos à **lei de Bragg**:
- A soma dos segmentos [SQ] e [QT] deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ).

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT}$$

$$n\lambda = d_{hkl} \text{sen } \theta + d_{hkl} \text{sen } \theta = 2d_{hkl} \text{sen } \theta$$

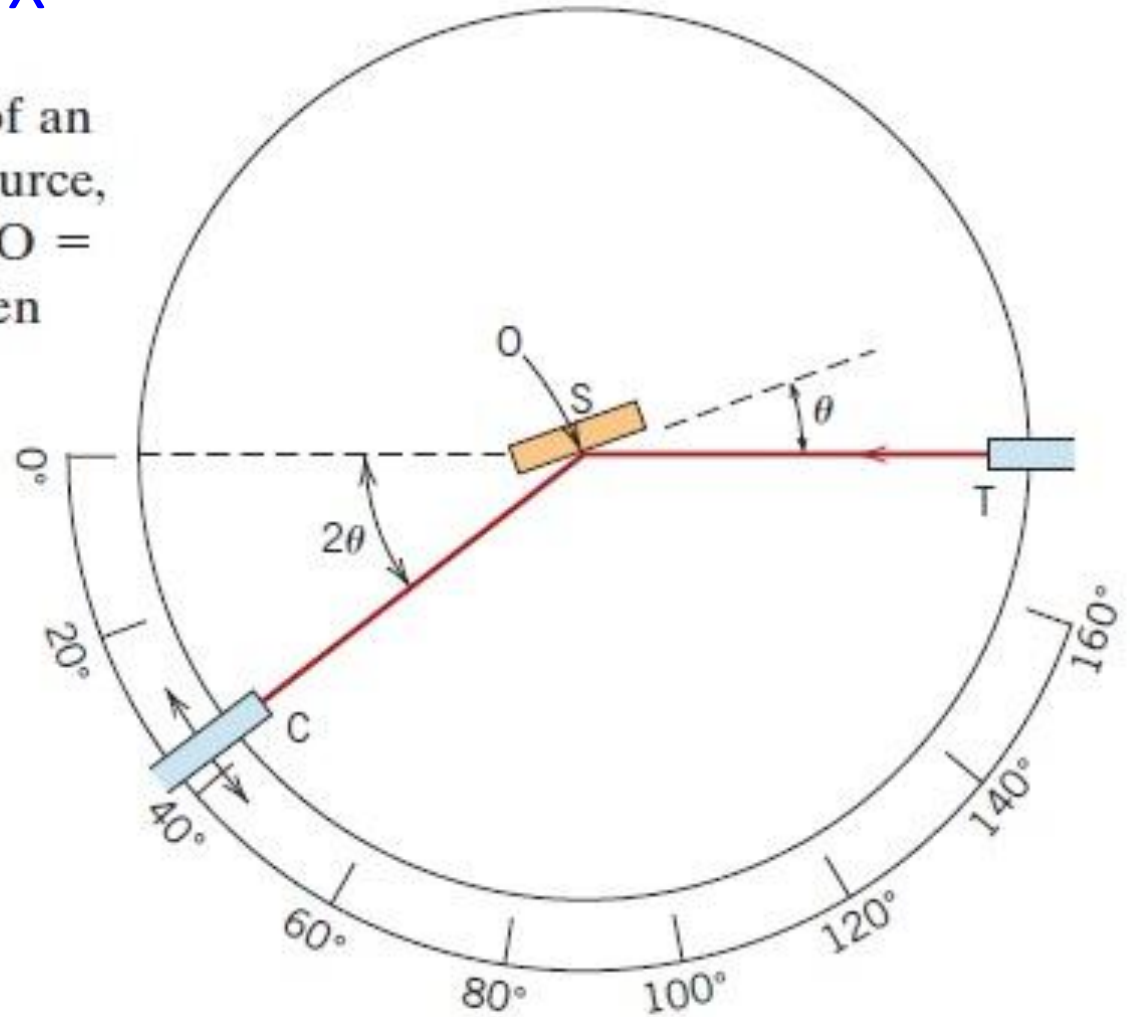
$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta$$



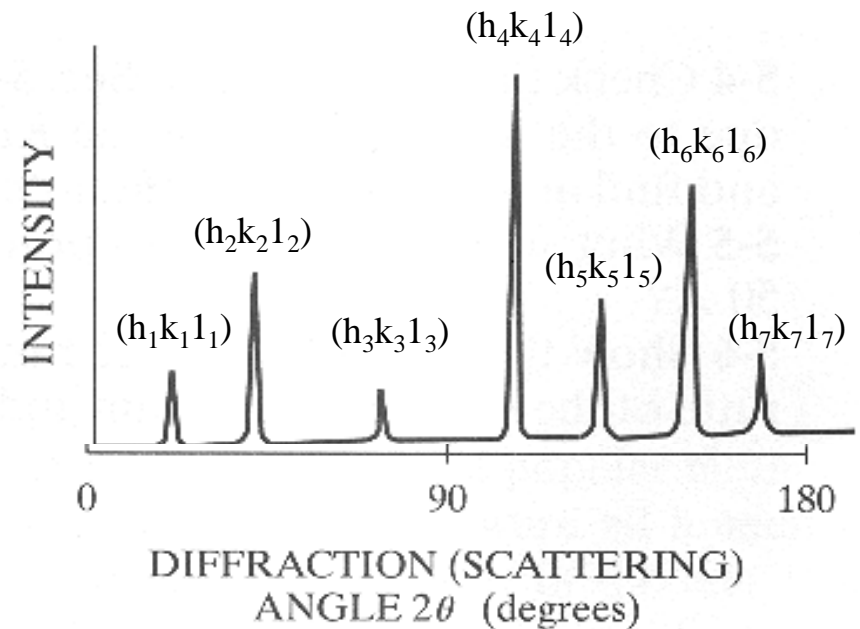
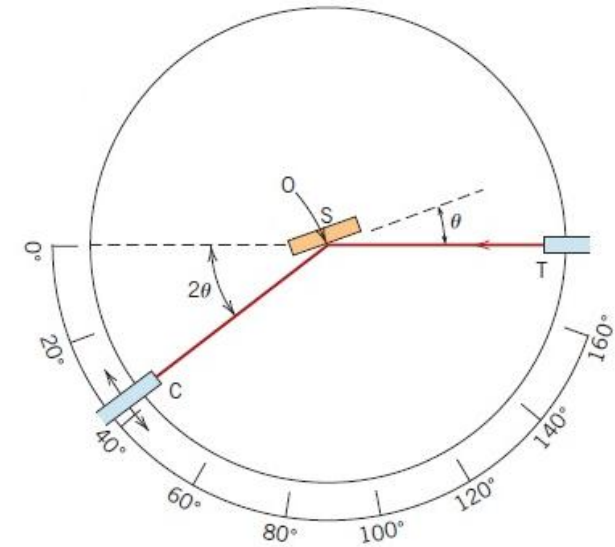
Difratômetro de Raios X

Schematic diagram of an x-ray diffractometer; **T** = x-ray source, **S** = specimen, **C** = detector, and **O** = the axis around which the specimen and detector rotate.

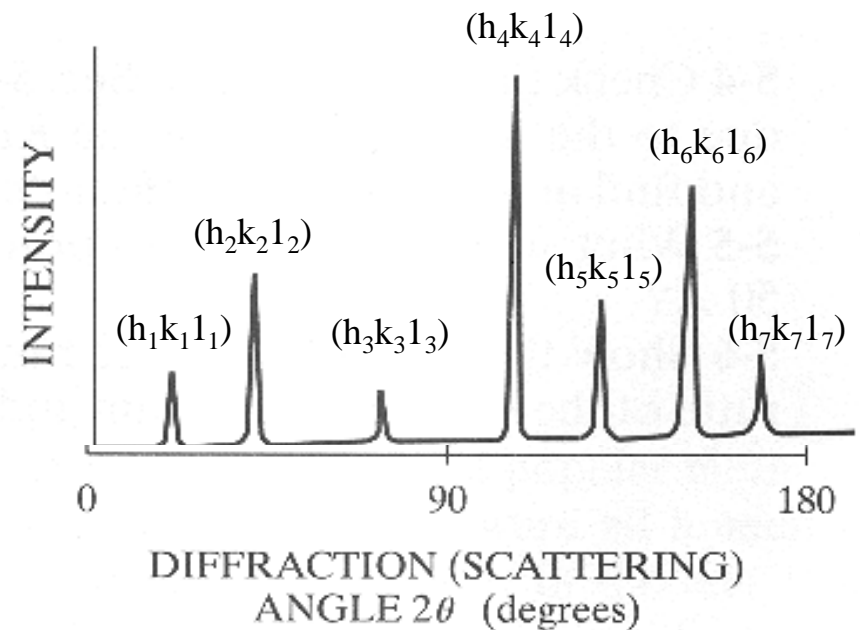
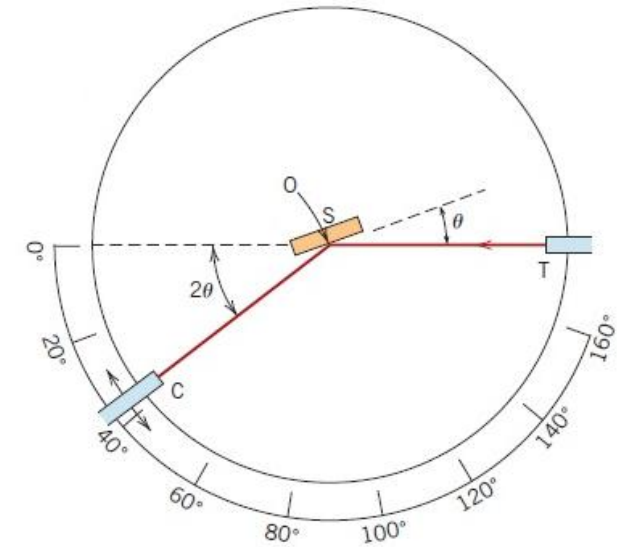
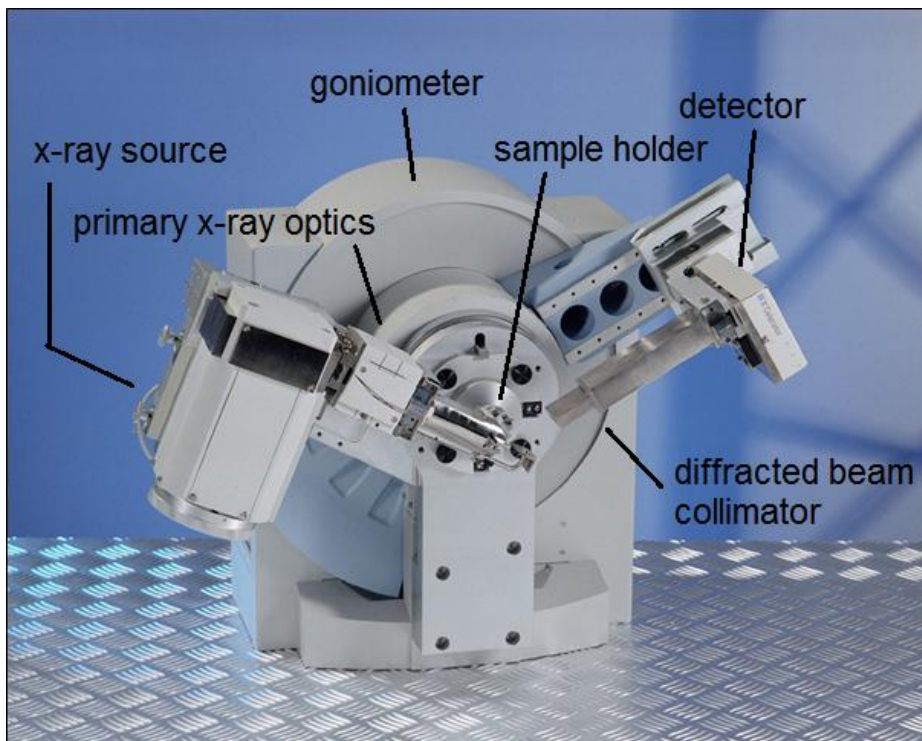
- Os primeiros equipamentos tinham essa configuração.
- A fonte **T**, pesada, era mantida fixa.
- O detector **C** se move ao longo de uma circunferência na qual estão inscritos **C** e **T**, com uma velocidade angular $2\theta/\text{tempo}$.
- Para manter um arranjo no qual a amostra analisada está posicionada sempre no mesmo ângulo a cada tempo com **T** e **C**, o suporte da amostra se move.
- Enquanto **C** se move a uma velocidade $2\theta/\text{tempo}$, o suporte da amostra se move a uma velocidade θ/tempo .
- Dessa forma, os ângulos entre **C** e **S**, e entre **T** e **S** são sempre iguais a todo instante, e iguais a θ .

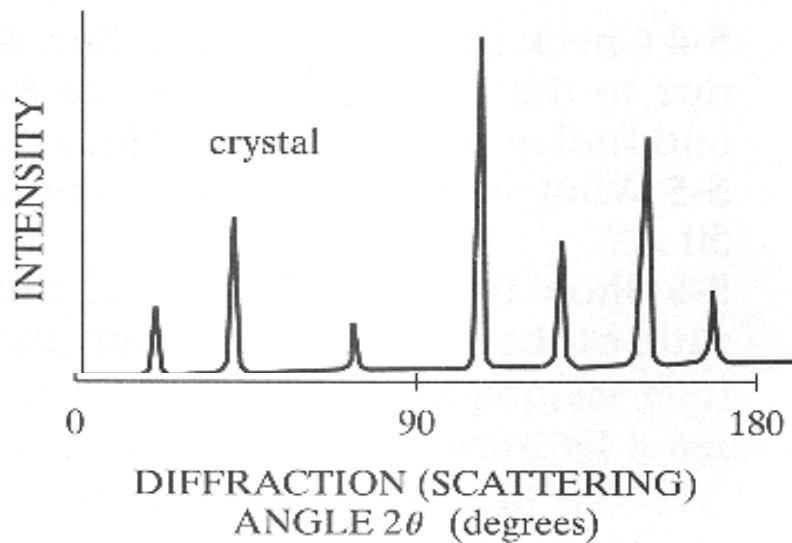


- O conjunto mecânico que realiza a movimentação precisa de fonte e detector chama-se **goniômetro**.
- O resultado desse arranjo experimental é a curva de difração (também chamada de difratograma).
- Quando um determinado ângulo θ atende à lei de Bragg para um determinado conjunto de planos (hkl) do material analisado, existe interferência construtiva e um sinal é registrado na curva de difração.
- A cada conjunto de planos paralelos para o qual a lei de Bragg é atendida em um ângulo 2θ registrado pelo equipamento, corresponde um pico na curva de difração.
- *Atenção: a cada ângulo 2θ determinado pelo equipamento, corresponde um ângulo θ que deve ser utilizado na lei de Bragg para determinação do valor de d_{hkl} !!*
- A curva de difração é uma curva que relaciona o **ângulo 2θ** à intensidade de sinal lida pelo detector.



- Os equipamentos atuais já contam com fontes e detectores móveis.
- Ambos (**C** e **T**) se movimentam com velocidade θ /tempo.
- No entanto, as curvas de difração continuam a ser apresentadas em ângulos 2θ contra intensidade de sinal identificado pelo detector.





Difratograma esquemático de um sólido cristalino.

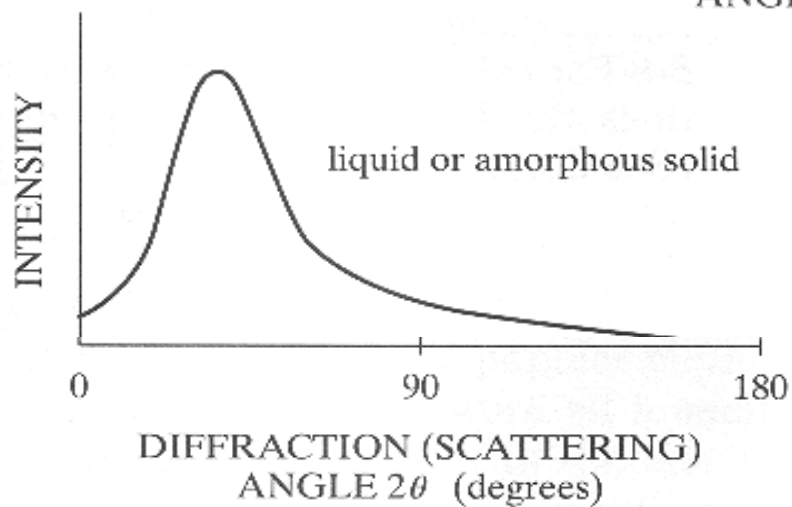


Gráfico de intensidade de raios X em função da variação de 2θ para um sólido amorfo ou para um líquido.

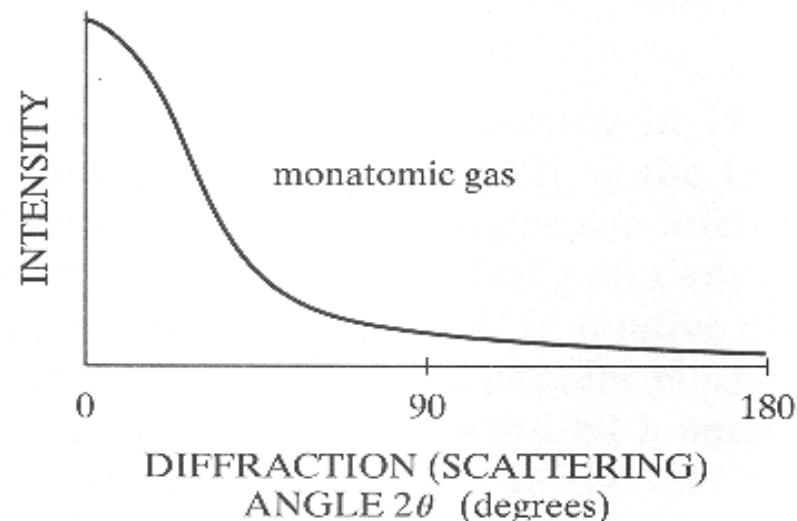
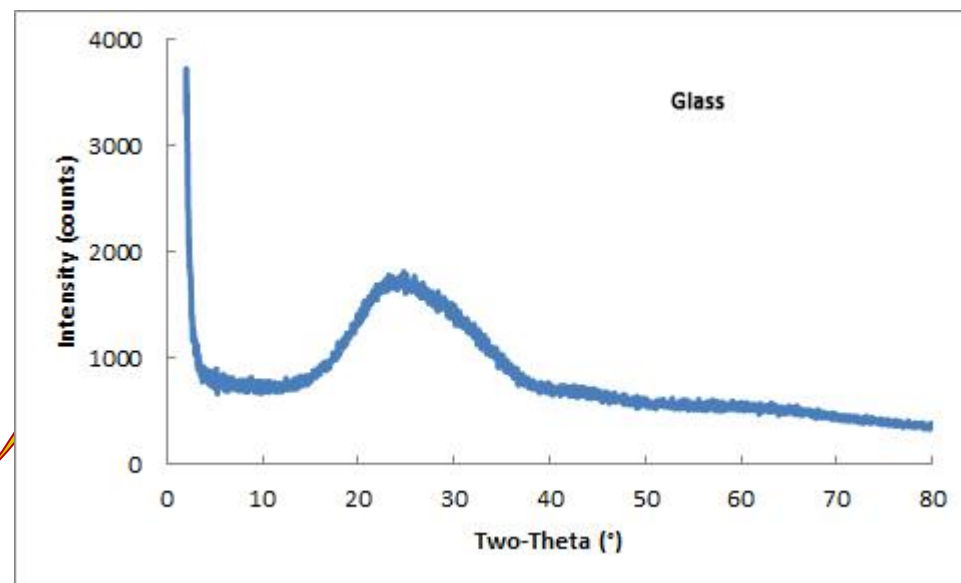
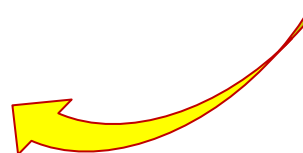
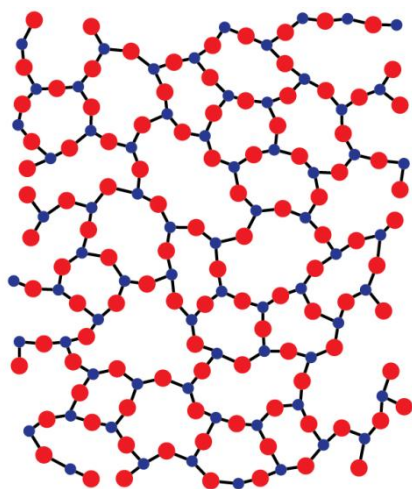
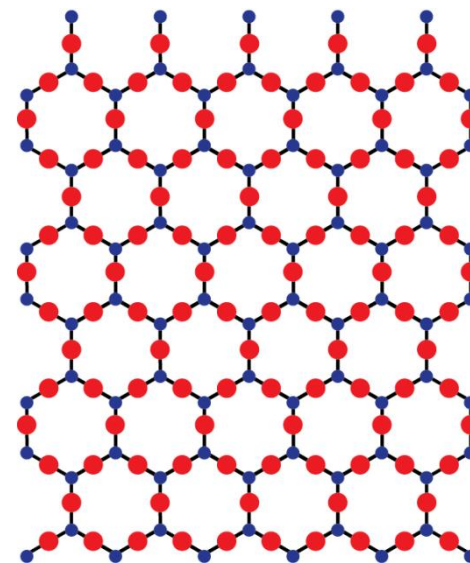
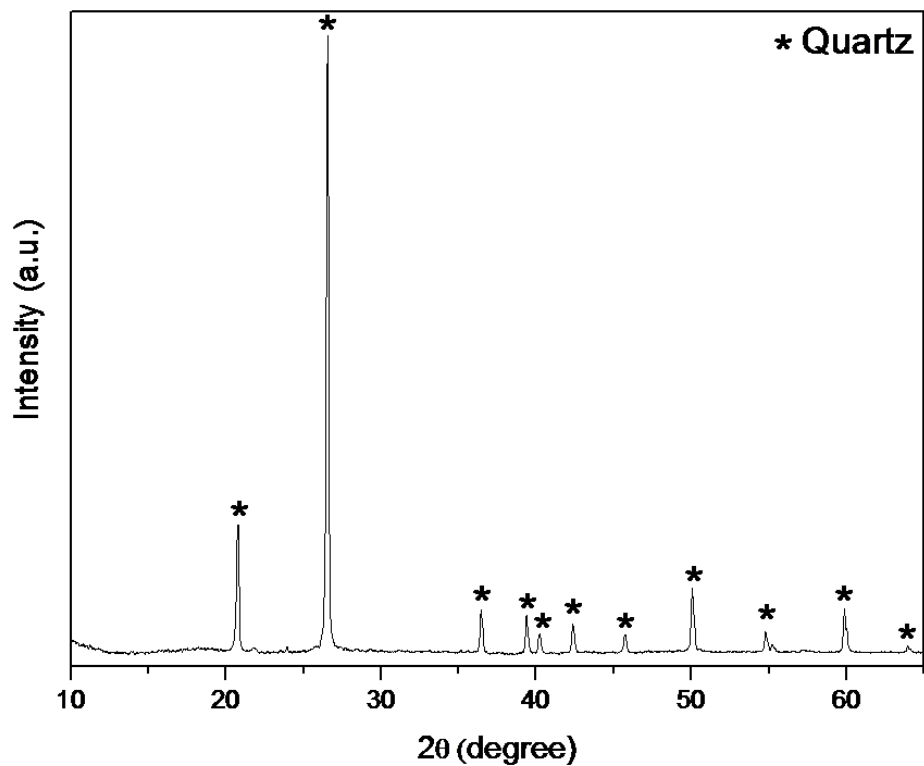


Gráfico de intensidade de raios X em função da variação de 2θ para um gás monoatômico.

SiO₂ – Curvas de Difração: Quartzo (*crystalino*) e Vidro (*amorfo*)



DIFRAÇÃO DE RAIOS X: EXEMPLO

Para o Fe CCC determine: (a) o espaçamento interplanar , e (b) o ângulo de difração para o conjunto de planos (220). O parâmetro de rede para o Fe é 0,2866 nm. Considere que a radiação é monocromática com comprimento de onda de 0,1790 nm e a ordem de reflexão é 1.

(a) Espaçamento Interplanar:

Crystal system	d_{hkl} , lattice parameters and Miller indices
Cubic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Estrutura Cúbica}$$

$$d_{hkl} = \frac{0,2866 \text{ nm}}{\sqrt{(2)^2 + (2)^2 + (0)^2}} = 0,1013 \text{ nm}$$

(b) Ângulo de Difração

$$\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{sen } \theta = \frac{(1)(0,1790)}{(2)(0,1013)} = 0,884$$

$$\theta = \text{sen}^{-1}(0,884) = 62,13^\circ$$

$$\hat{\text{Ângulo de difração}} \quad 2\theta = (2)(62,13) = 124,26^\circ$$

...finalizando : **Difração de Raios X**

- Ao final do estudo dos conteúdos desta Unidade você deve ser capaz de:
 - descrever os princípios básicos do fenômeno de difração de raios X.
 - conhecendo o ângulo de difração, utilizar a lei de Bragg para calcular o espaçamento entre planos cristalinos.
 - conhecendo o espaçamento entre planos cristalinos, calcular o ângulo de difração que a esse espaçamento estaria associado pela lei de Bragg.

Referências

- **Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th Ed. Wiley. 2007. Cap.3 .
 - Obs.: outras edições do livro do Callister existentes nas bibliotecas da EP, em inglês ou português, também cobrem o conteúdo apresentado nesta Unidade.
- **Padilha, A.F.** – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997. Caps. 6 .
- **Shackelford, J.F.** Ciência dos Materiais. 6^a Ed. Pearson. 2008. Cap. 3 .
- **Askeland, D.R.; Phulé, P.P.** Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. 2008. Cap. 3.