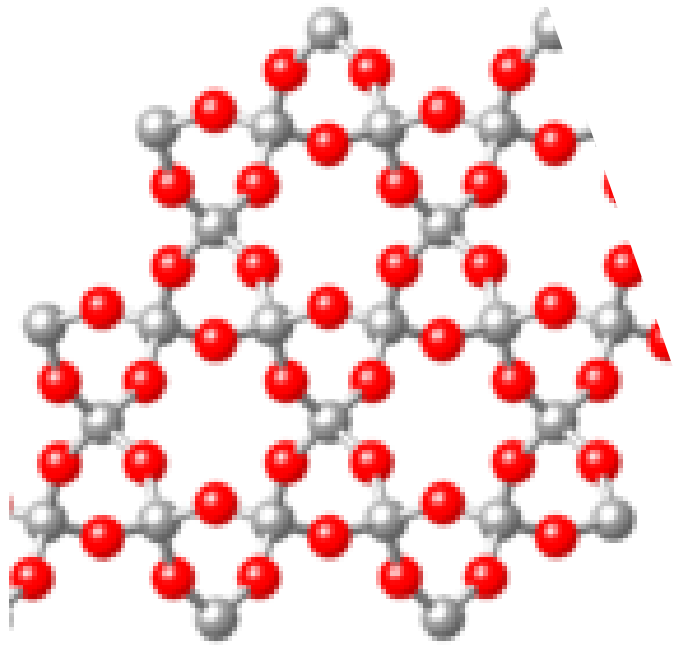
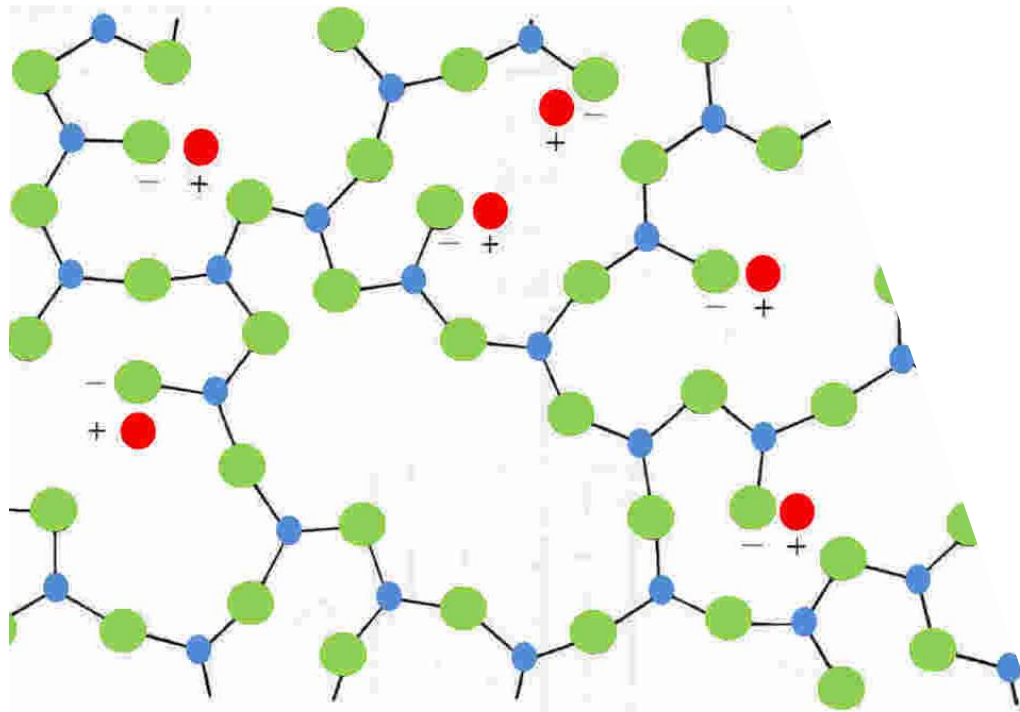




Química Inorgânica II

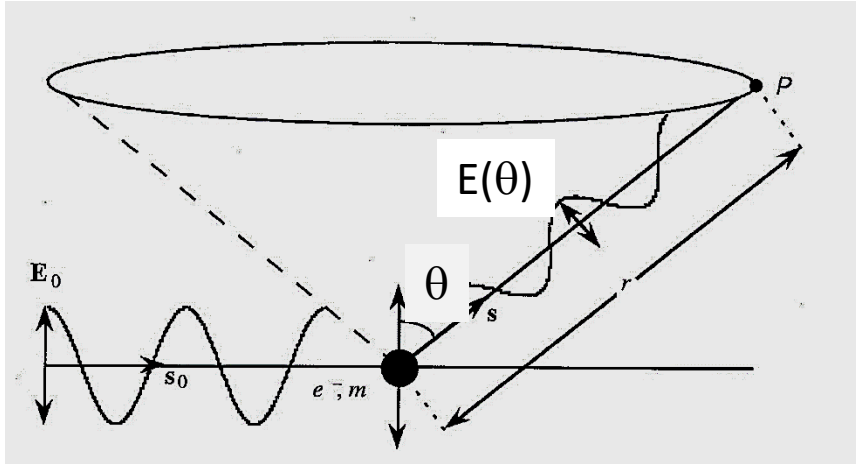
Planos Cristalinos e Difração de Raios X



Observando as
distâncias
interplanares
usando “difração”
de Raios X

- Para observar distâncias interplanares e átomos é necessário usar ondas que tenham comprimento de onda da ordem de Å, portanto, a escolha recai sobre os raios X.

Espalhamento Coerente de Raios X

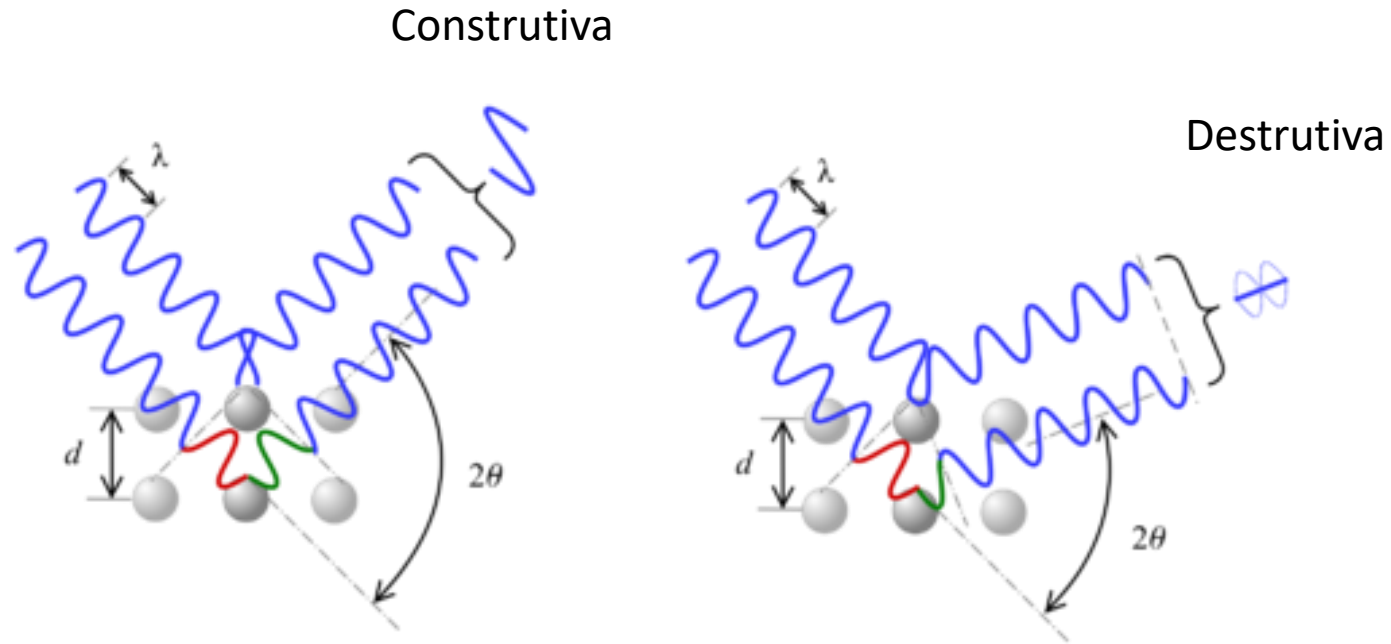


$$I_e = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) = I_0 \left(\frac{d_e}{r} \right)^2 P$$

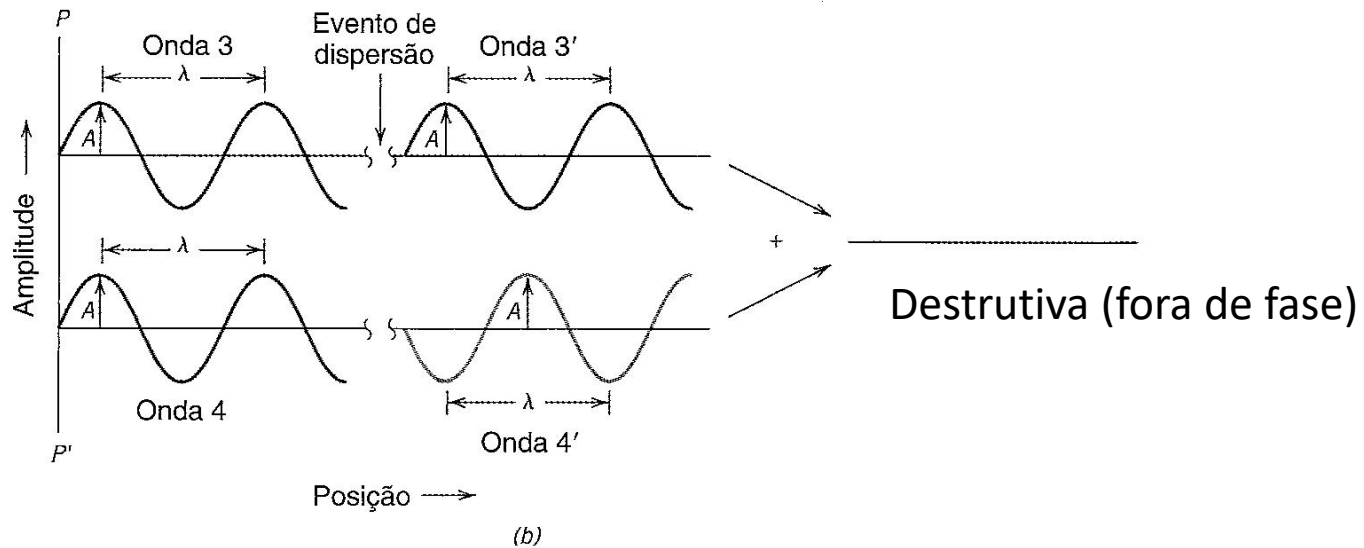
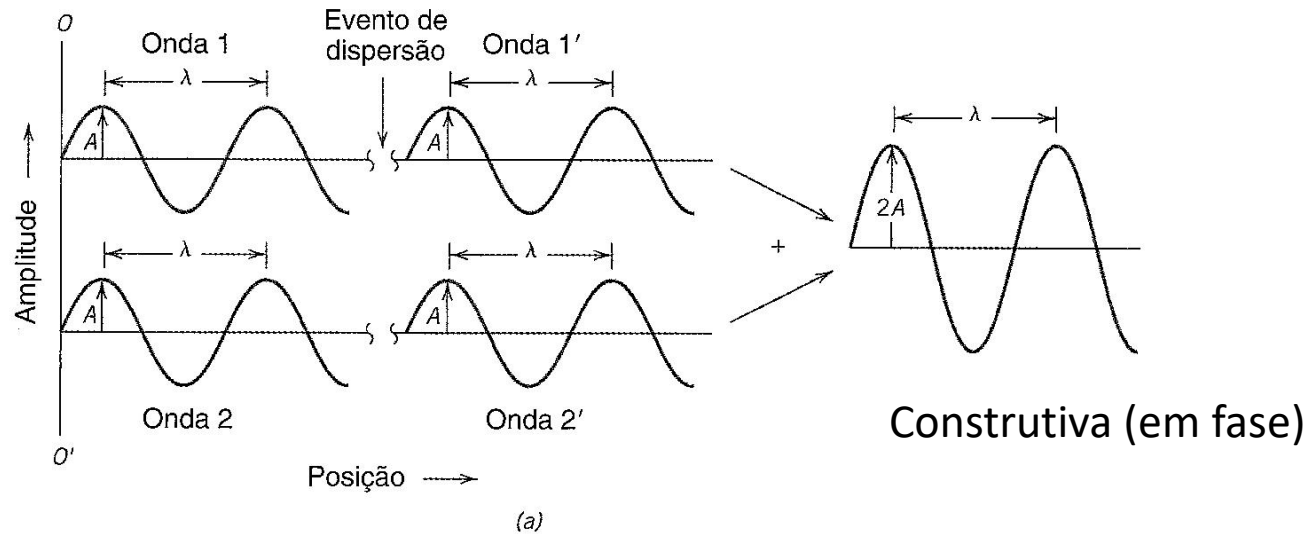
I_e = intensidade de espalhamento de raios X por um elétron

d_e = comprimento de espalhamento do elétron ; P = fator de polarização

“Difração de Raios X” = Espalhamento seguido de Interferência

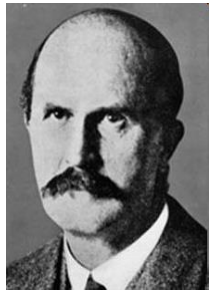


Interferência entre duas Ondas



Difração de Raios X

Lei de Bragg



Willian Lawrence Bragg e Willian Henry Bragg
Prêmio Nobel de Física 1915

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

θ = ângulo de difração

d = distância entre os planos de átomos

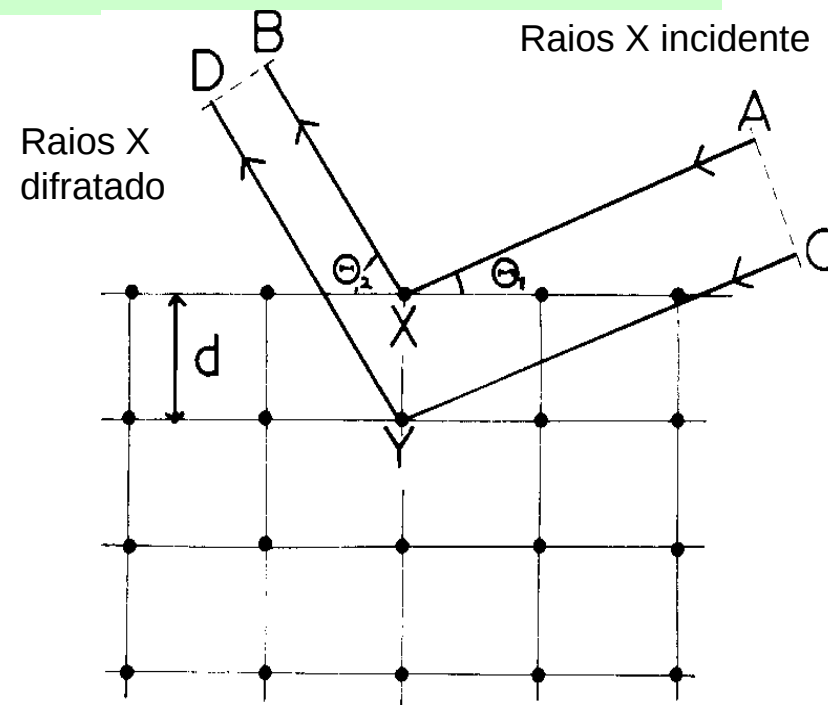
$n = 1$ (ordem de difração)

λ = comprimento de onda da radiação

A equação de Bragg nos diz qual é a condição de observação de interferência construtiva dos feixes de raios espalhados pelos planos cristalinos da rede cristalina do sólido.

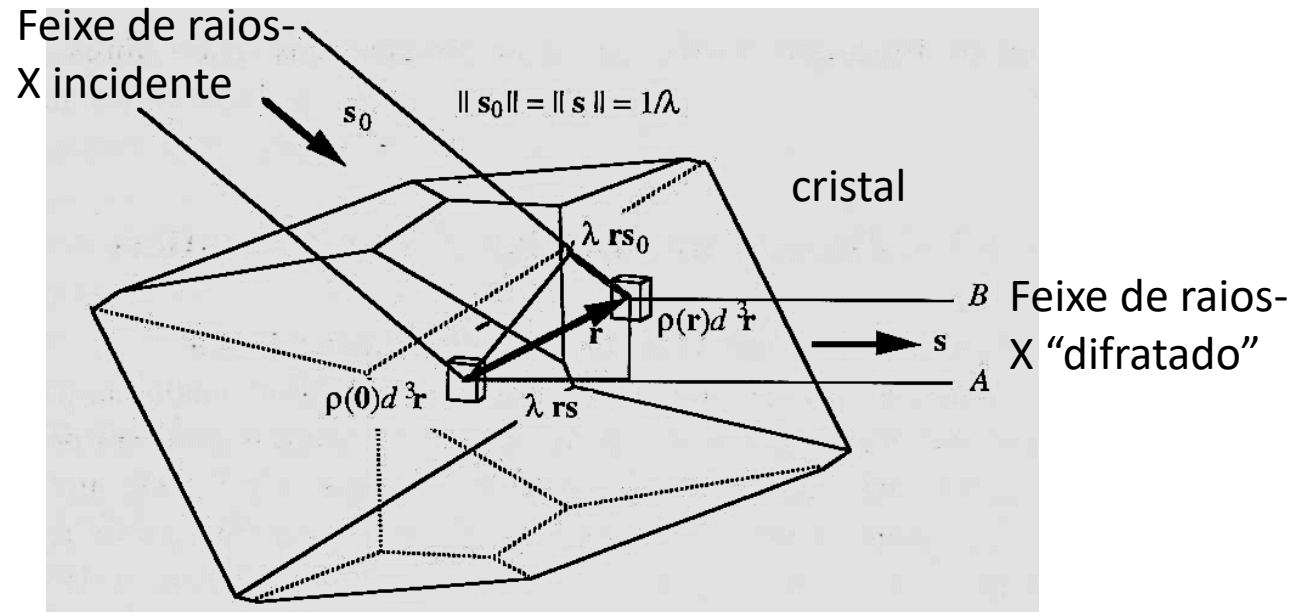
A difração da radiação eletromagnética por um sólido é fruto de dois fenômenos:

- espalhamento da radiação X pelos átomos nos planos cristalinos e interferência entre os feixes difratados.



Espalhamento de raios X em função da Densidade Eletrônica

$$\rho(r) = \text{densidade eletrônica}$$



$$G(s) \propto \int \rho(r) \cdot h dr;$$

h = fator de fase (função da interferência)

Intensidade de Raios X difratado por um Cristal

$$I(S) \approx [G(S)]^2 \propto F(S)^2$$

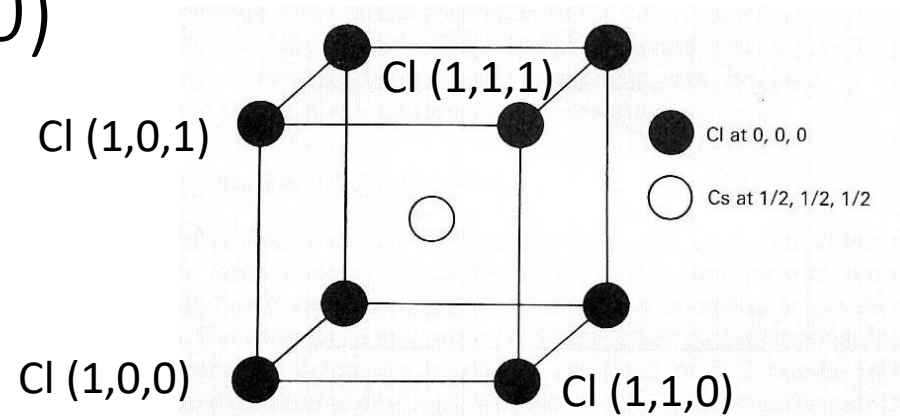
$$F(S) = \int \langle \rho(r) \rangle_t e^{2\pi i r \cdot S} d^3 r \approx \sum_{\text{rede}} [f_m]_t e^{2\pi i r \cdot S}$$

F(S) = fator de estrutura do plano cristalino

A intensidade de raios X difratado é proporcional à densidade eletrônica total num plano cristalino, ou seja, é função direta da somatória dos Z de todos os átomos no plano cristalino.

Cálculo de Fator de Estrutura

CsCl plano (100)



$$F_{hkl} = \sum_n f_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \quad h=1; k=0; l=0$$

$$\begin{aligned} F_{100} &= \frac{1}{8} f_{Cl} \cos 2\pi (1.1 + 0.0 + 0.0) + \frac{1}{8} f_{Cl} \cos 2\pi (1.1 + 0.0 + 0.1) + \frac{1}{8} f_{Cl} \cos 2\pi (1.1 + 0.1 + 0.1) \\ &+ \frac{1}{8} f_{Cl} \cos 2\pi (1.1 + 0.1 + 0.0) + \frac{1}{8} f_{Cl} \cos 2\pi (1.0 + 0.0 + 0.0) + \frac{1}{8} f_{Cl} \cos 2\pi (1.0 + 0.0 + 0.1) \\ &+ \frac{1}{8} f_{Cl} \cos 2\pi (1.0 + 0.1 + 0.0) + \frac{1}{8} f_{Cl} \cos 2\pi (1.0 + 0.1 + 0.1) + f_{Cs} \cos 2\pi (1. \frac{1}{2} + 0. \frac{1}{2} + 0. \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

$$F_{100} = 4 \cdot \frac{1}{8} f_{Cl} \cos(2\pi) + 4 \cdot \frac{1}{8} f_{Cl} \cos(0) + f_{Cs} \cos(\pi)$$

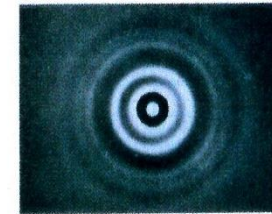
$$F_{100} = \frac{1}{2} f_{Cl} + \frac{1}{2} f_{Cl} - f_{Cs}$$

Padrões de Difração de Sólidos

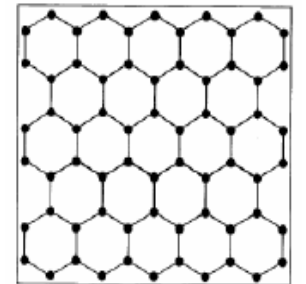
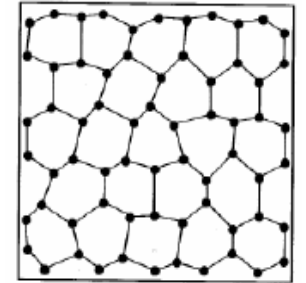
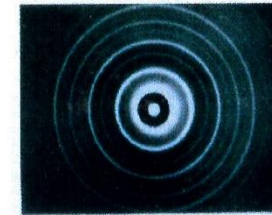
Se projetarmos os feixes de radiação sobre uma placa fotográfica que passa através do sólido obteremos um padrão de difração de círculos (halos) claros e escuros. No lugar aonde o feixe de radiação bate o filme é revelado ficando o círculo escuro.

Padrão de Difração

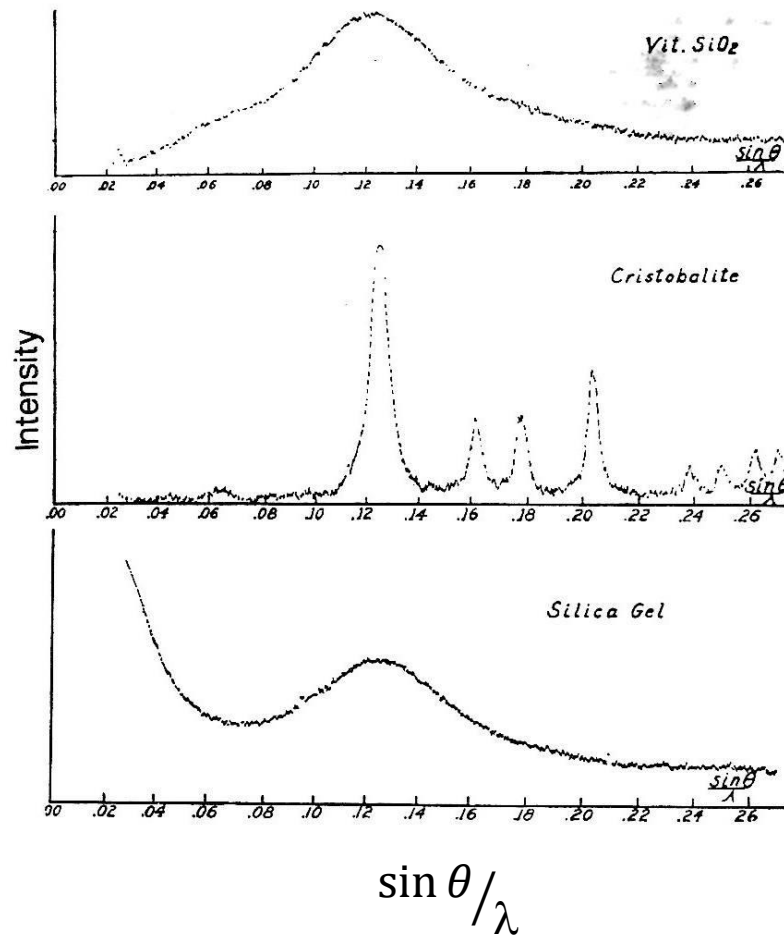
Não-cristalino



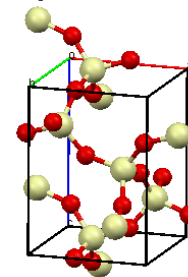
Cristalino



Difratograma de Raios- X Não-Cristalino vs Cristalino



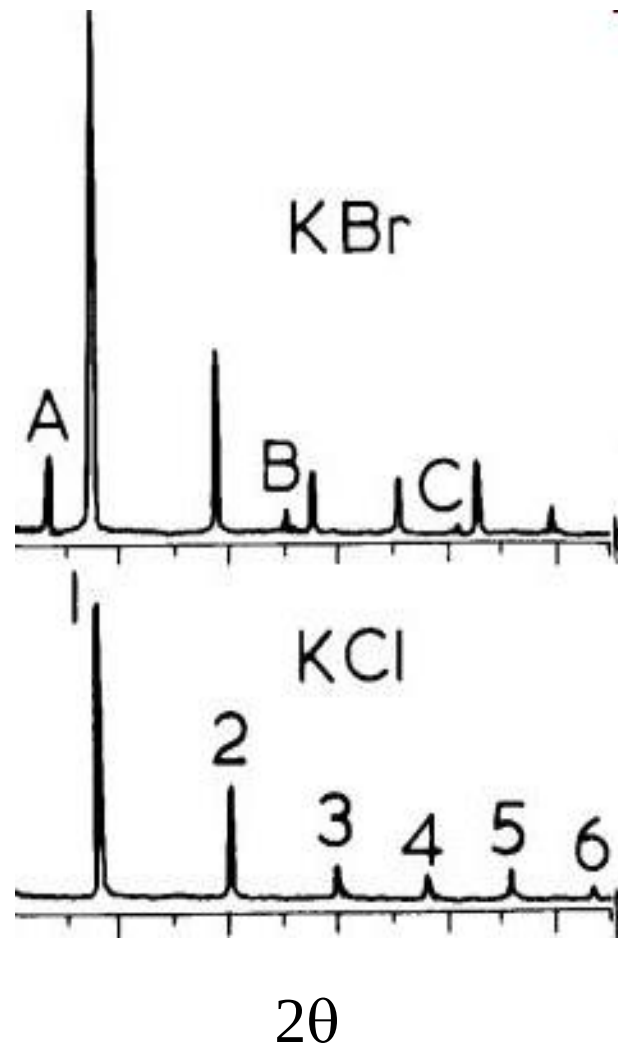
Quartzo Fundido
(Suprasil, Infrasil, etc..)



Sílica Gel

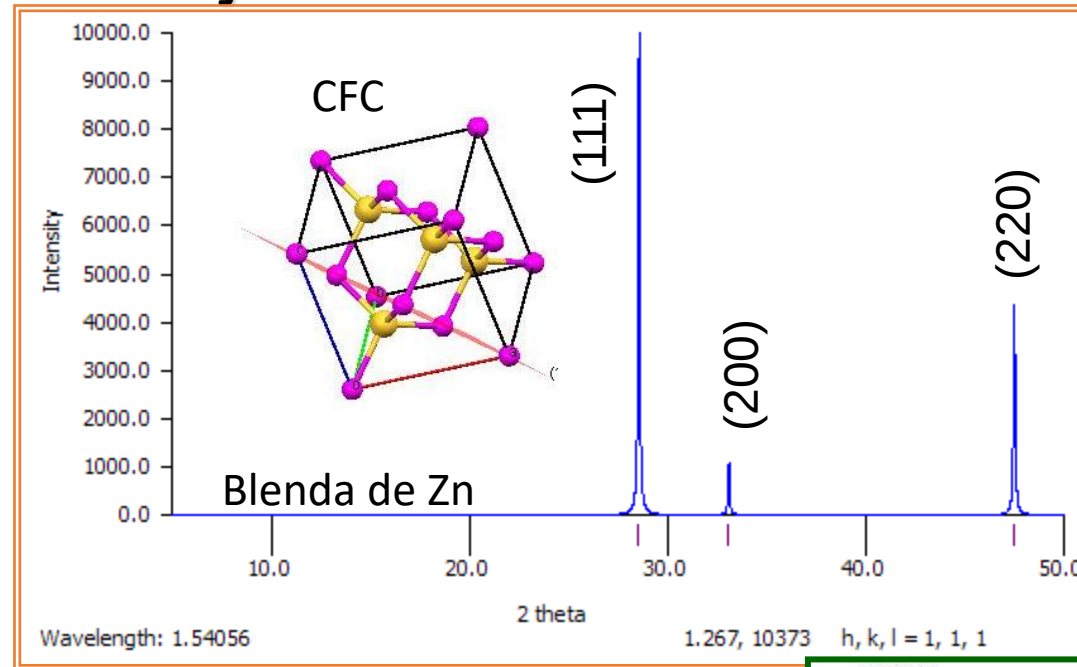
Difração de Raios X

Identificando Compostos

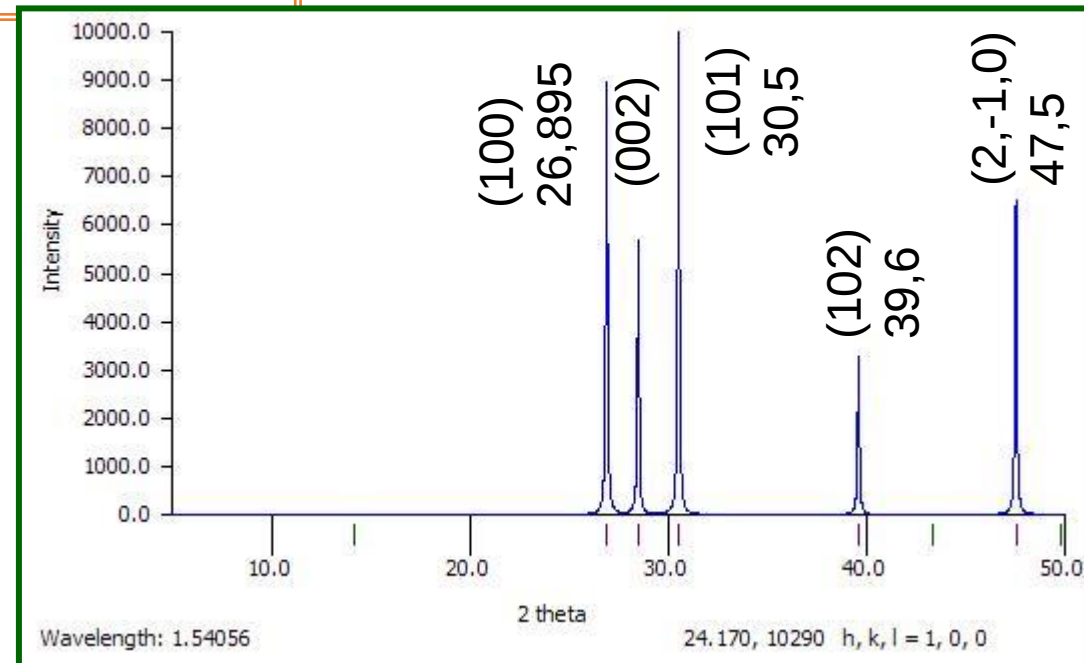
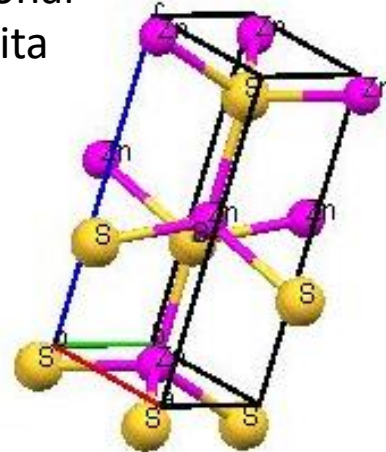


Comparando os dois difratogramas, ou seja, comprando a posição dos picos (valor de 2θ) e a intensidade normalizada dos picos (intensidade do pico dividida pela intensidade do pico mais intenso) podemos verificar que os dois gráficos (difratogramas) não são idênticos. Portanto, a listagem da posição e da intensidade normalizada dos picos de um difratograma permite a identificação do composto (material). Resumindo, o difratograma permite uma análise qualitativa dos materiais, desde que os mesmos sejam cristalinos.

Difração de Raios X de Pó



Hexagonal wurtzita



Rutila vs Anatase

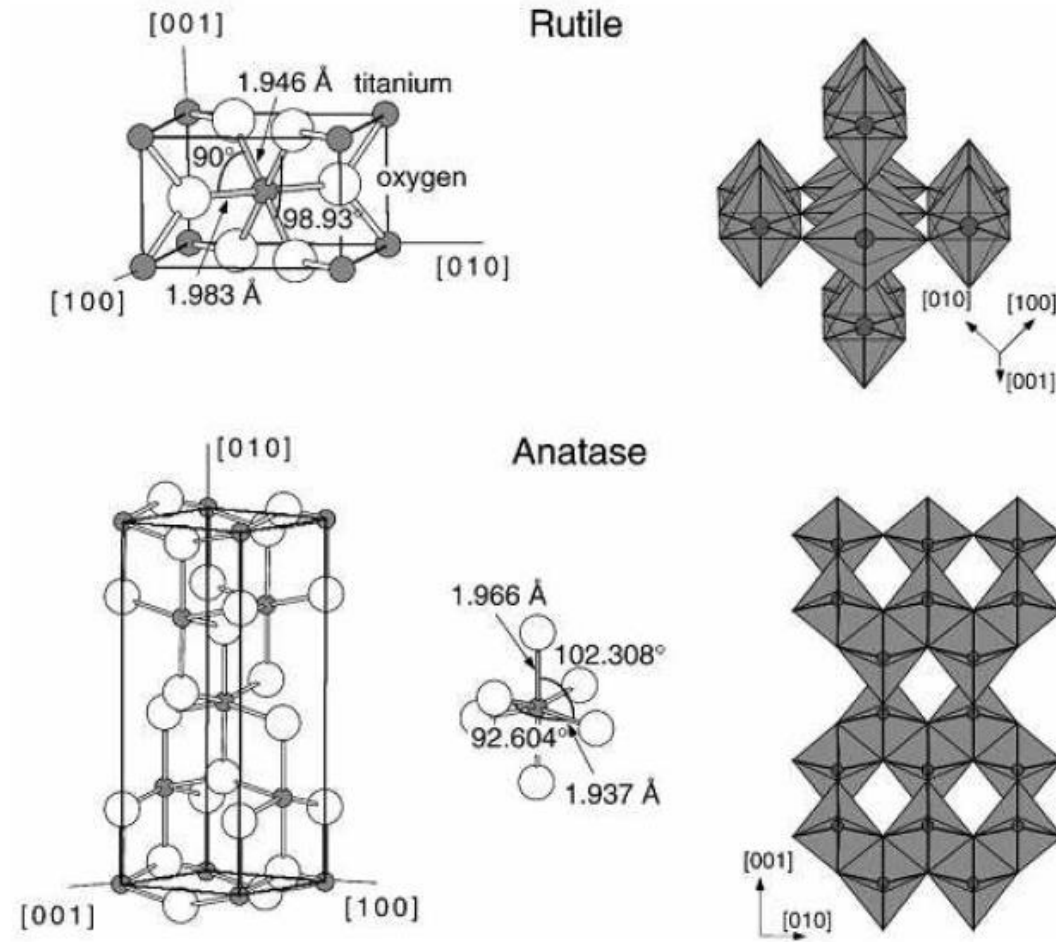
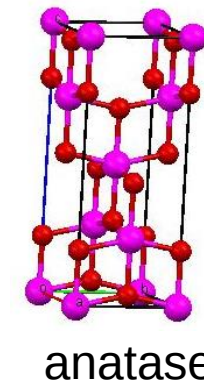
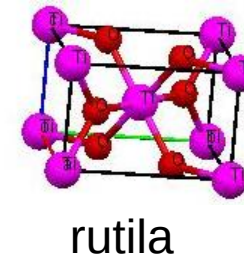
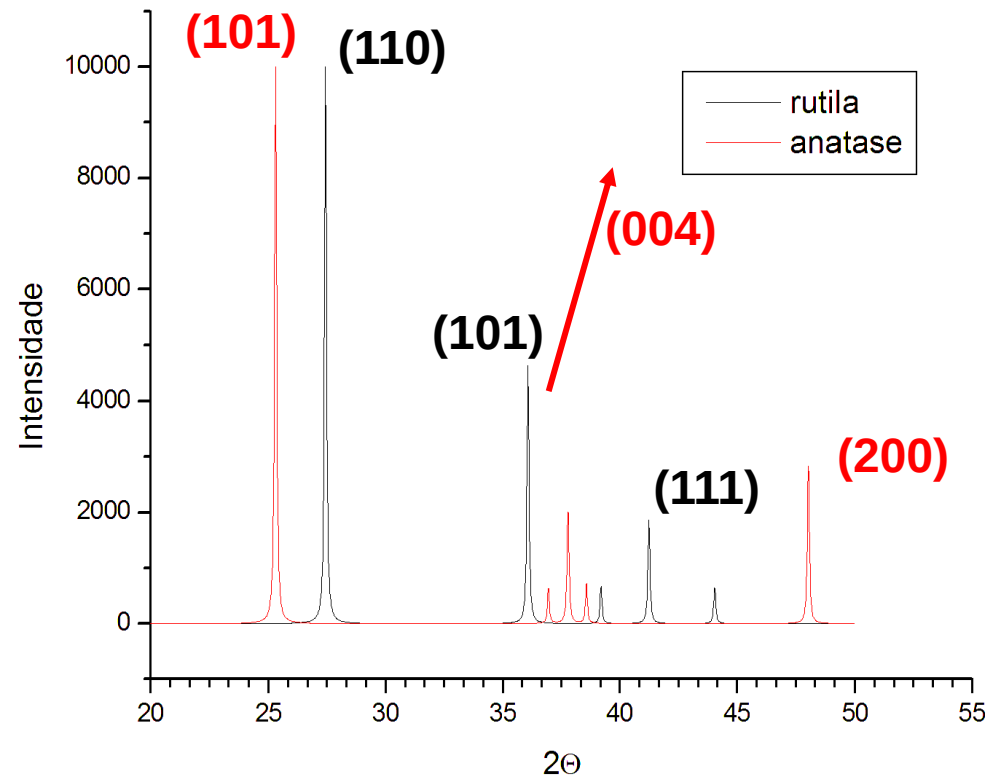


Figura 16 - Representações das estruturas cristalinas do TiO_2 nas formas alotrópicas rutila e anatase: a estrutura cristalina da rutila possui uma célula unitária de dimensões, $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$, e a fase anatase, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$.⁷²

Rutila vs Anatase

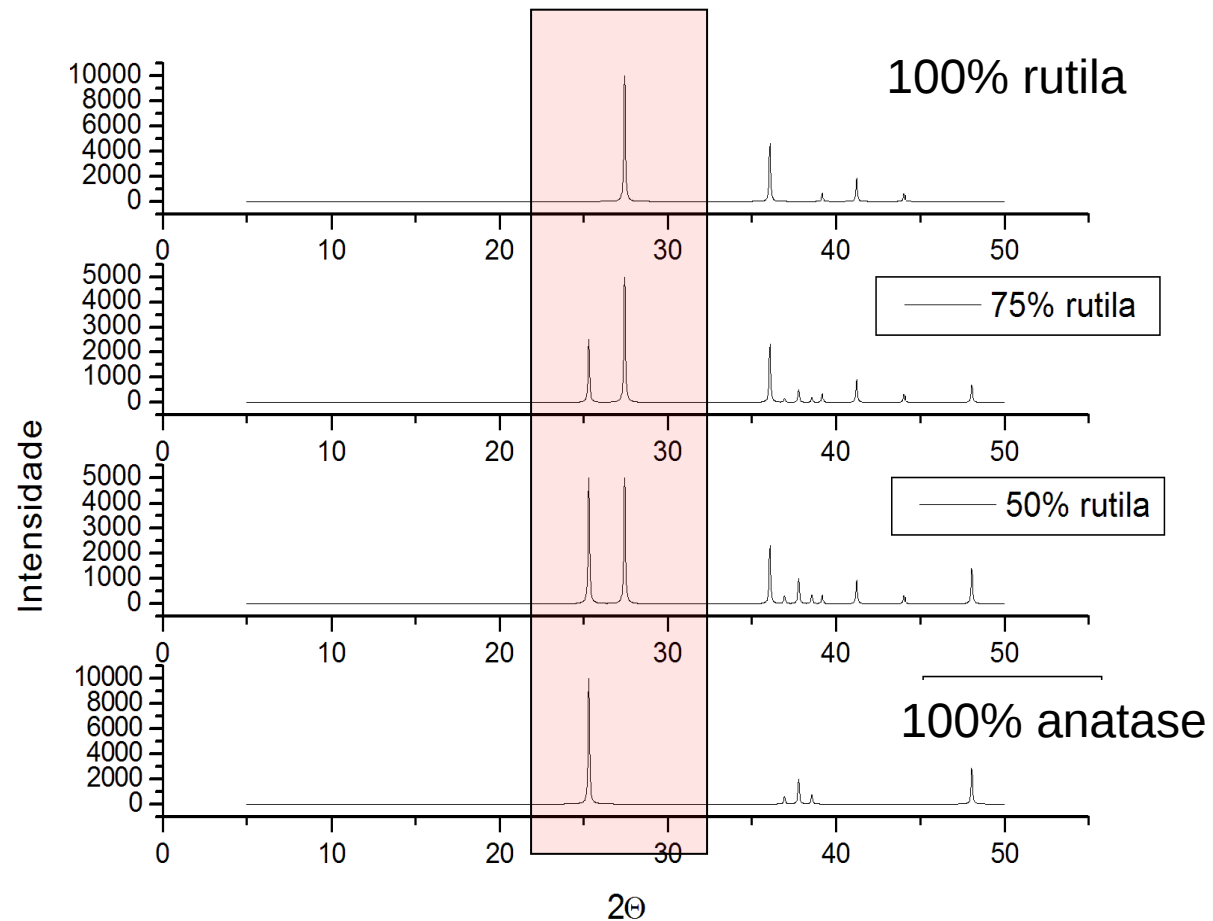
Difratogramas de Raios-X



Esferas vermelhas = Ti^{4+}
Esferas violetas = O^{2-}

Difratograma de Raios X

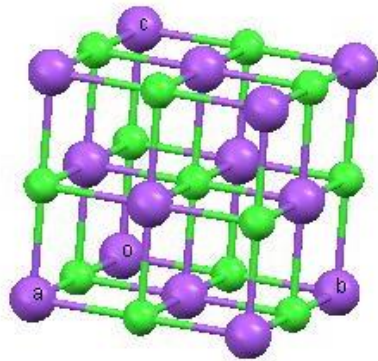
Mistura Anatase com Rutila



Olhando os difratogramas ao lado podemos ver que nos difratogramas das misturas temos um difratograma resultante que se assemelha a uma combinação linear dos difratogramas dos materiais puros, assim, poderíamos estimar a fração mássica de um dos componentes construindo curvas de calibração.

Difratograma NaCl

Efeito da Temperatura



$$d_{\text{NaCl}}(298\text{K}) = 2,82\text{\AA}$$
$$d_{\text{NaCl}}(950\text{K}) = 2,9129\text{\AA}$$

O aumento da temperatura leva à expansão da célula unitária que se reflete no deslocamento dos picos para menores valores de 2Θ .

