

Estrutura dos sólidos cristalinos:

- Determinação da estrutura cristalina por difração de raios-X



O Fenômeno da Difração de Raios-X em Cristais

Quando um feixe de Raios-X incide sobre um material cristalino, esse feixe de Raios-X são difratados pelos planos dos átomos ou íons dentro do cristal

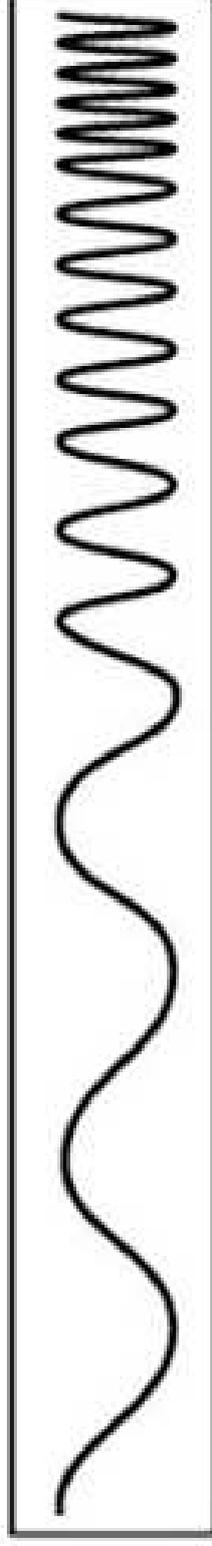
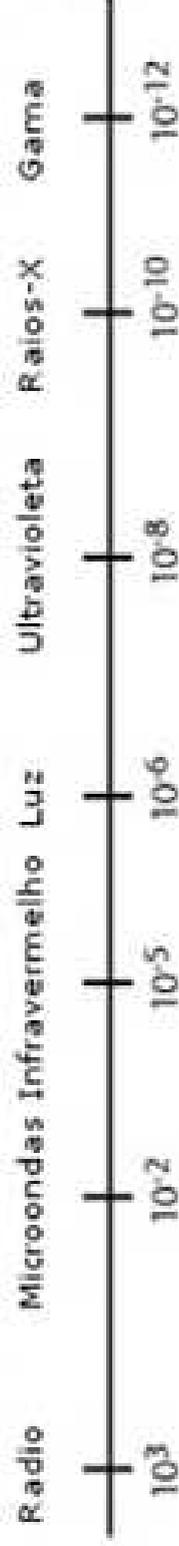
Raios-X tem comprimento de onda similar a distância interplanar
0,1 nm

Difração de raios-X

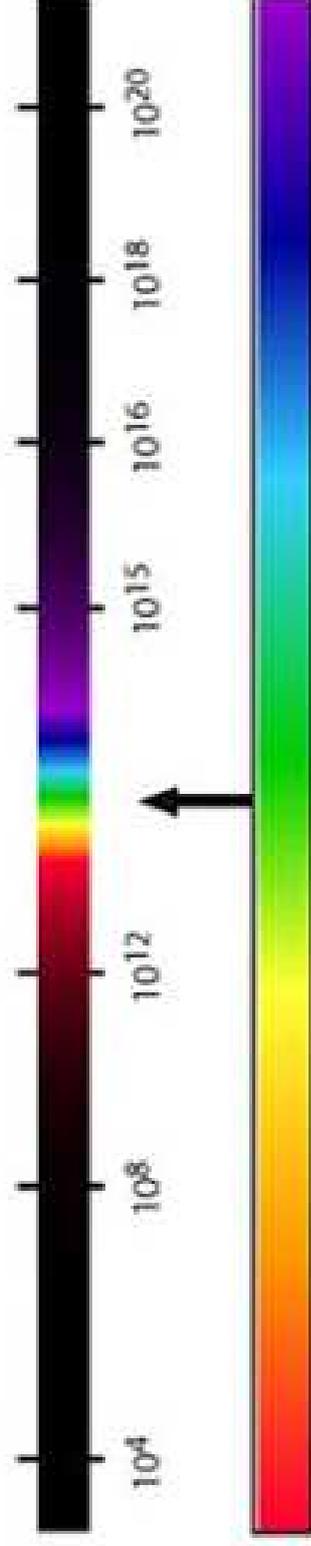
- A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos.
- Os raios X, ao atingirem um material (obstáculos) podem ser espalhados elasticamente – sem perda de energia para os elétrons da eletrosfera.
- A difração é uma consequência de relações combinatórias de fases estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram difratadas pelos obstáculos.

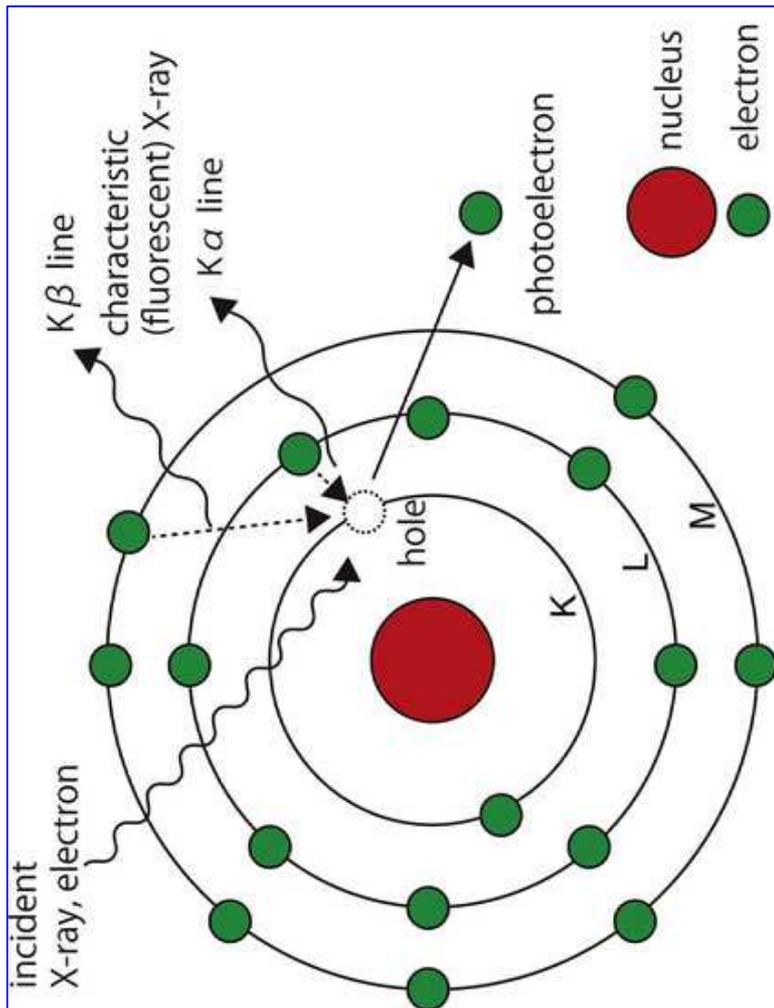
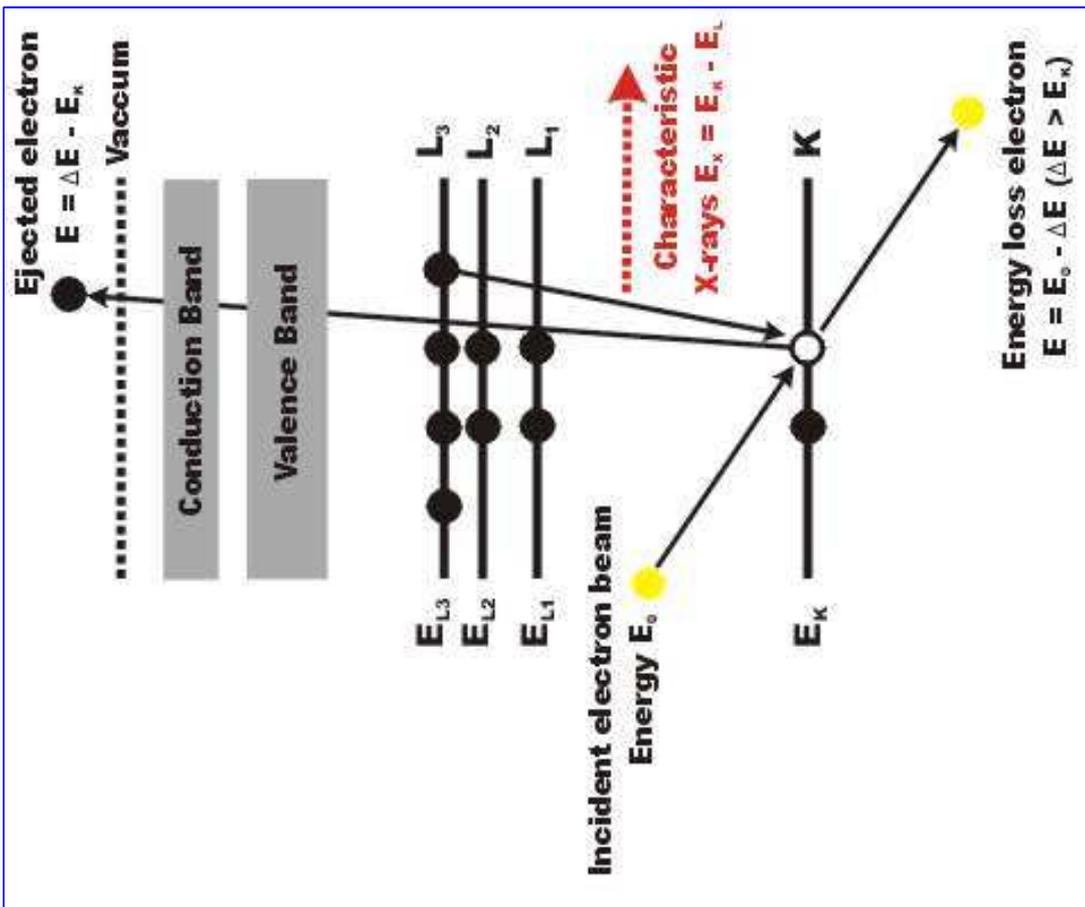
Espectro eletromagnético

Comprimento de onda
(metros)

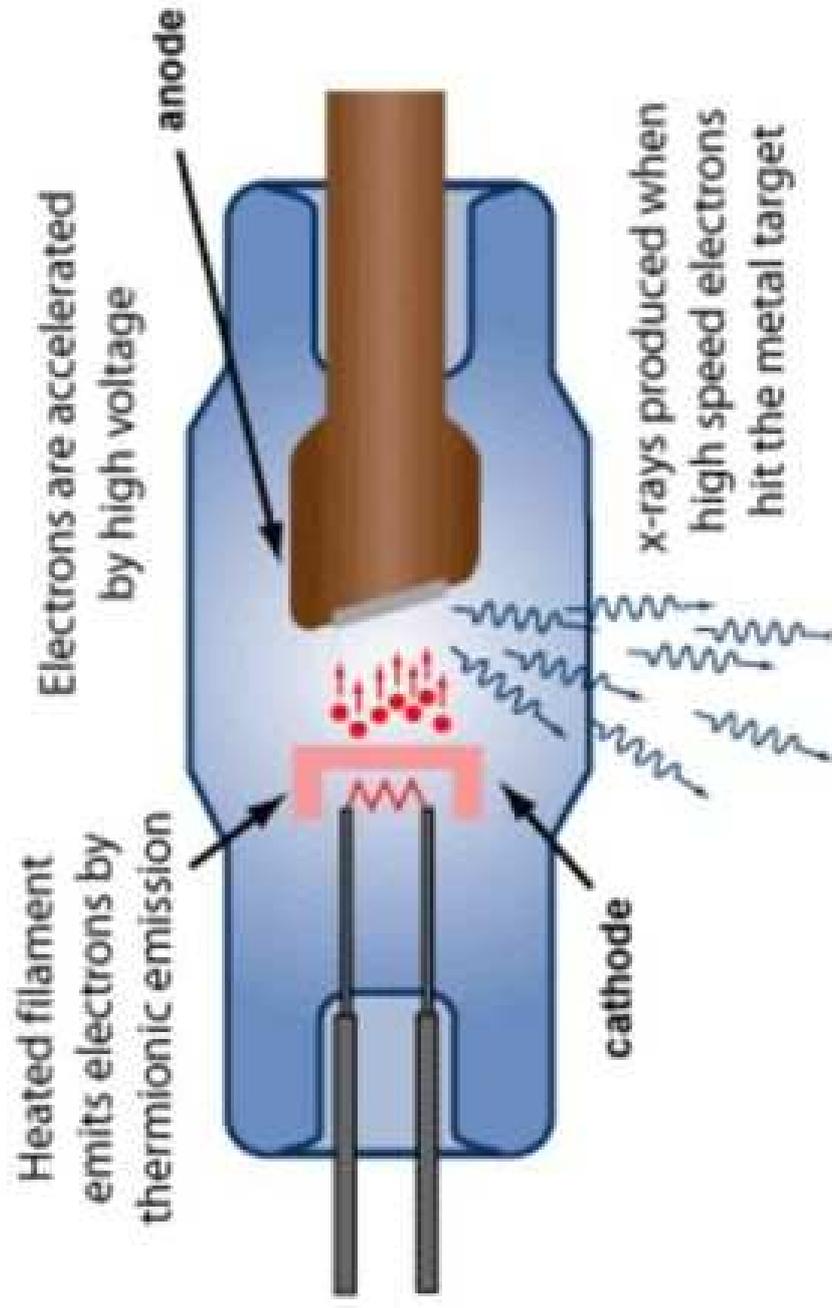


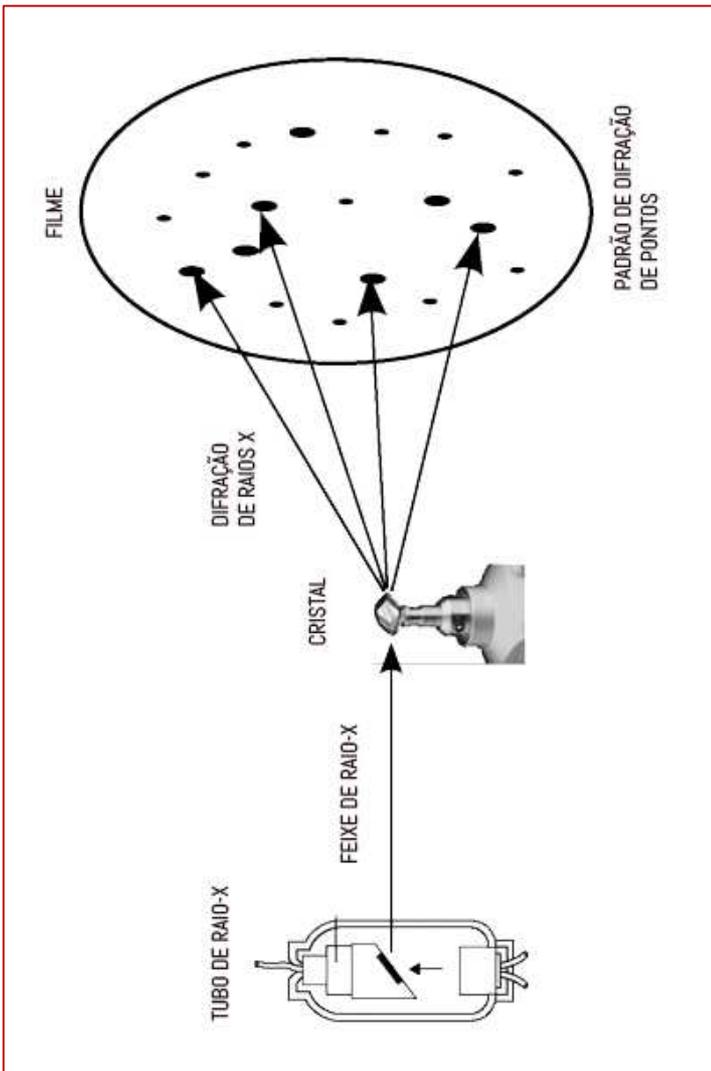
Frequência (Hz)

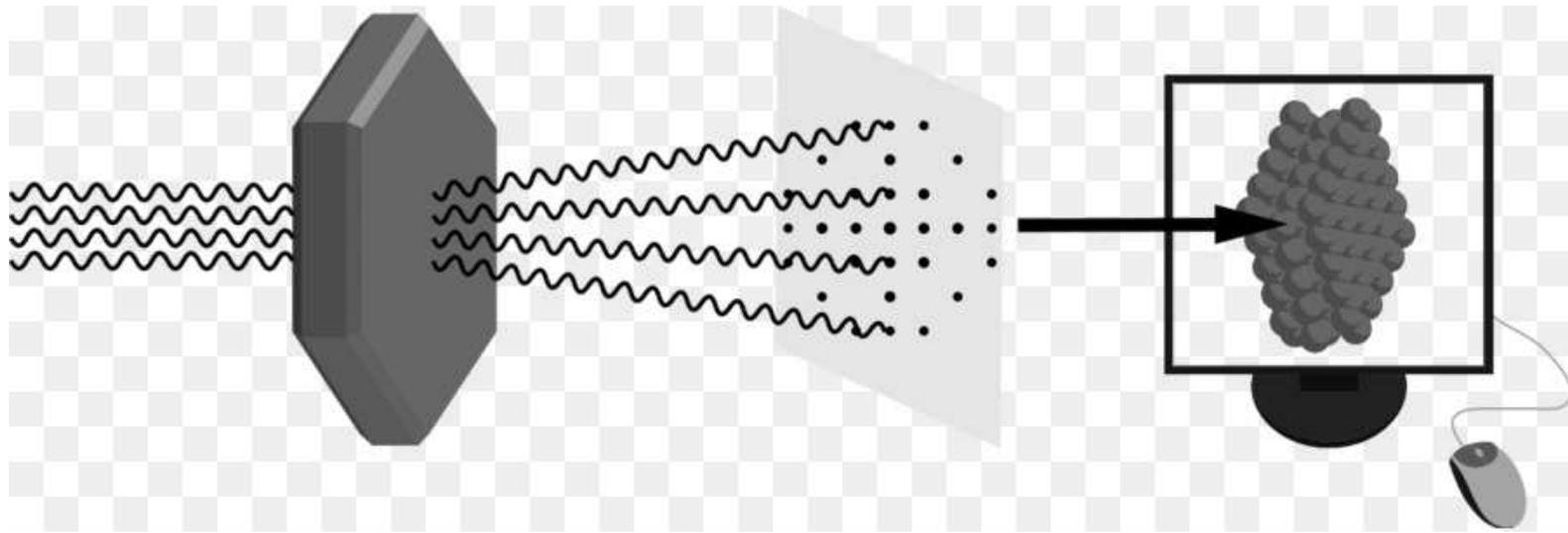




Typical X-ray tube operation

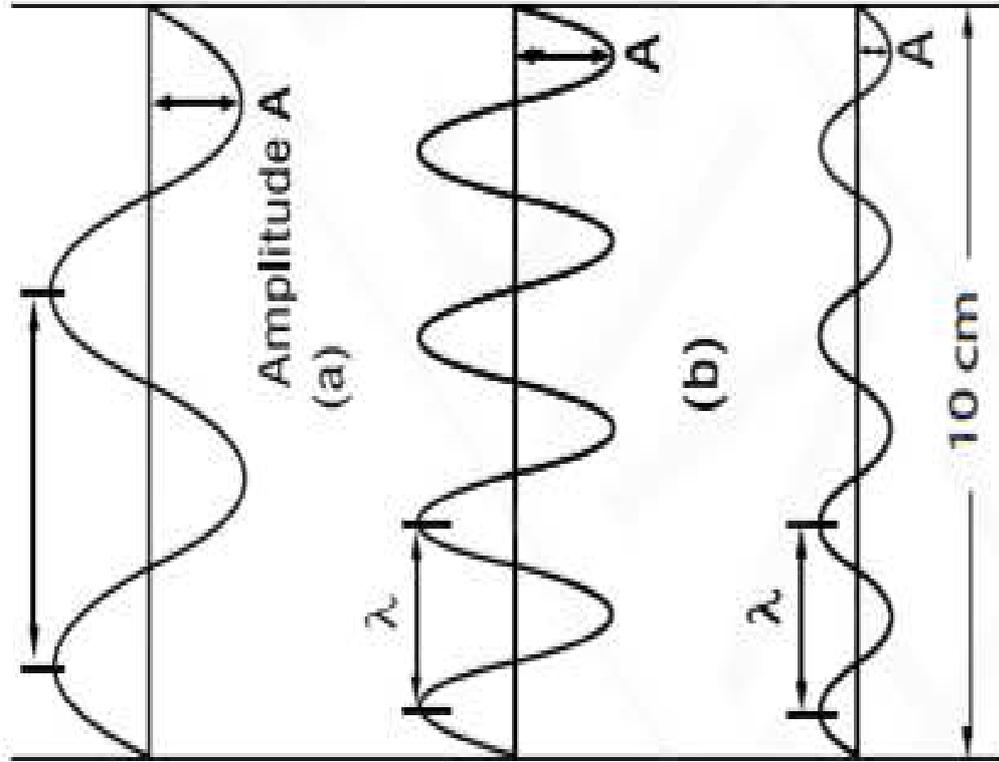






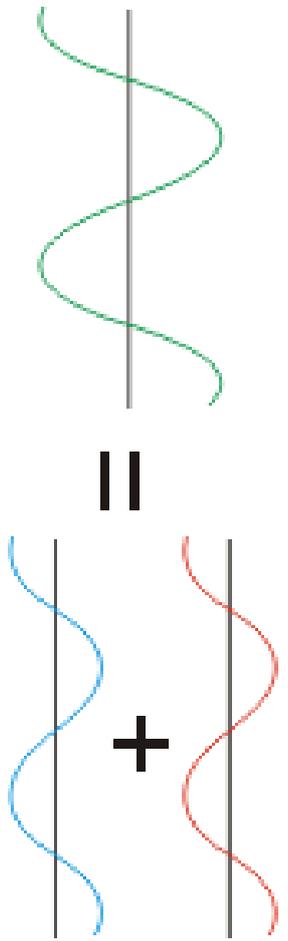
- A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado.
- Serve para estudar os efeitos causados pelo material sobre esse feixe de radiação.
- Determina experimentalmente a estrutura cristalina do material.

Comprimento de onda λ

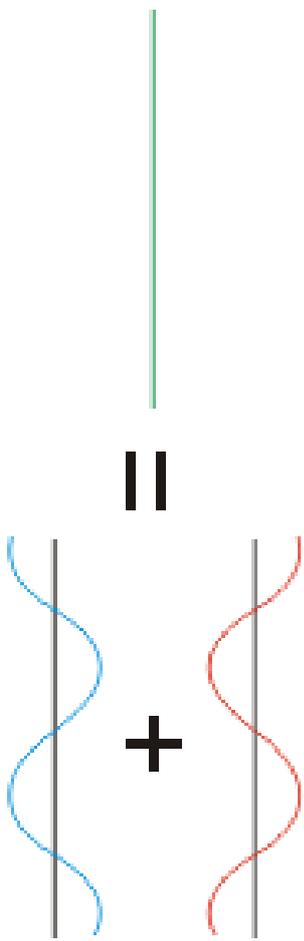


- Quando os raios X incidem numa substância de estrutura aleatória, são dissipados em todas as direções.
- No entanto, em planos cristalinos haverá direções preferenciais nas quais se dá interferência construtiva ou destrutiva dos raios X.

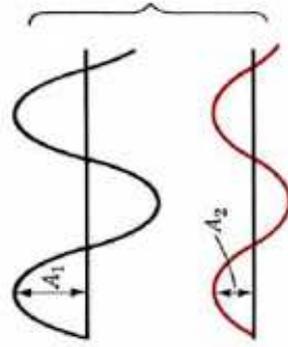
Constructive



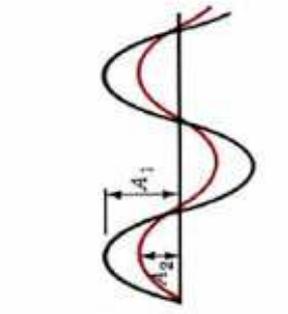
Destructive



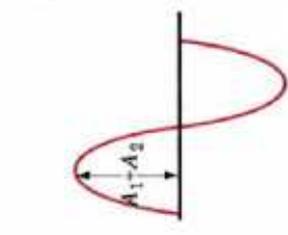
Waves to be combined



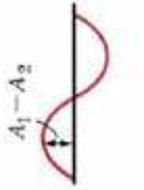
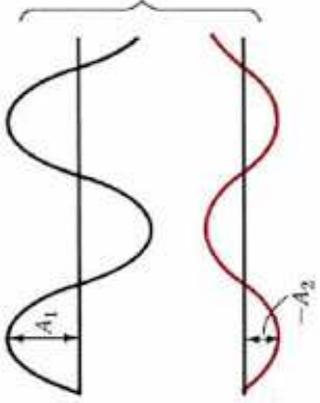
Plotted on same axis



Resultant wave



(a)

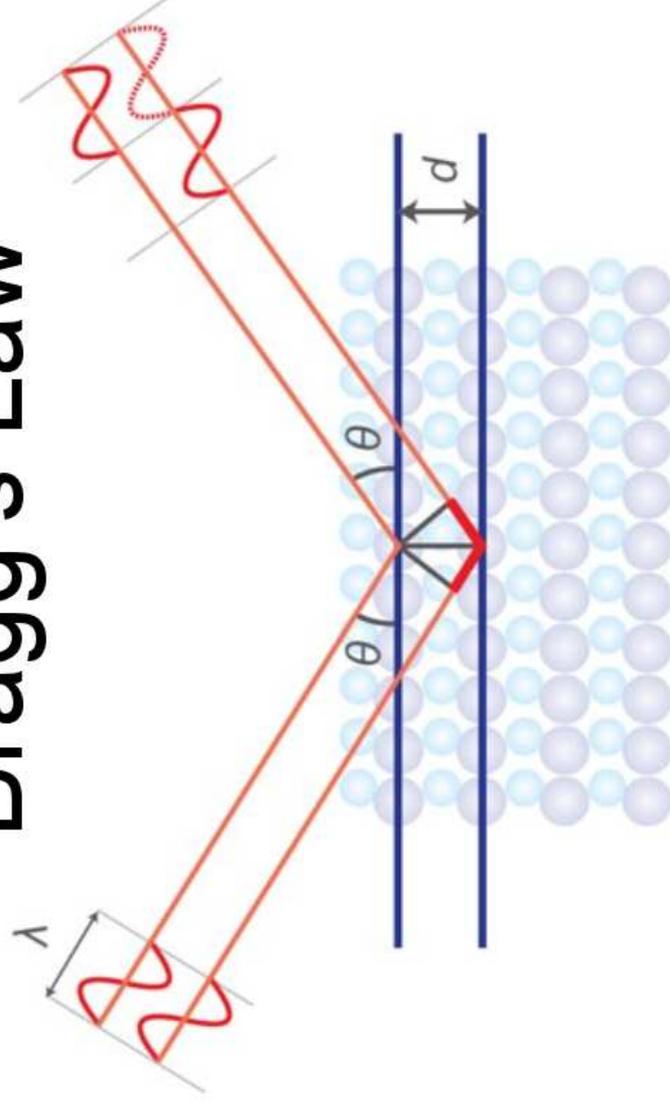


(b)

Estruturas Cristalinas Compactas

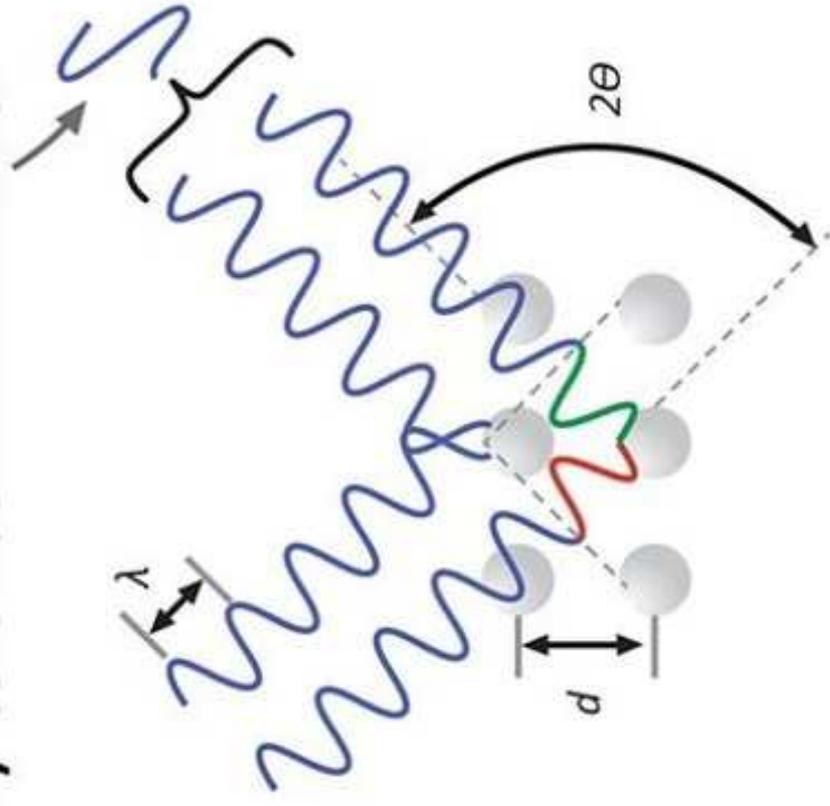
- Além de ser retratadas por células unitárias, também, podem ser representadas por empilhamento de planos compactos de átomos.
- A diferença entre duas estruturas cristalinas é a sequência de empilhamento.

Bragg's Law

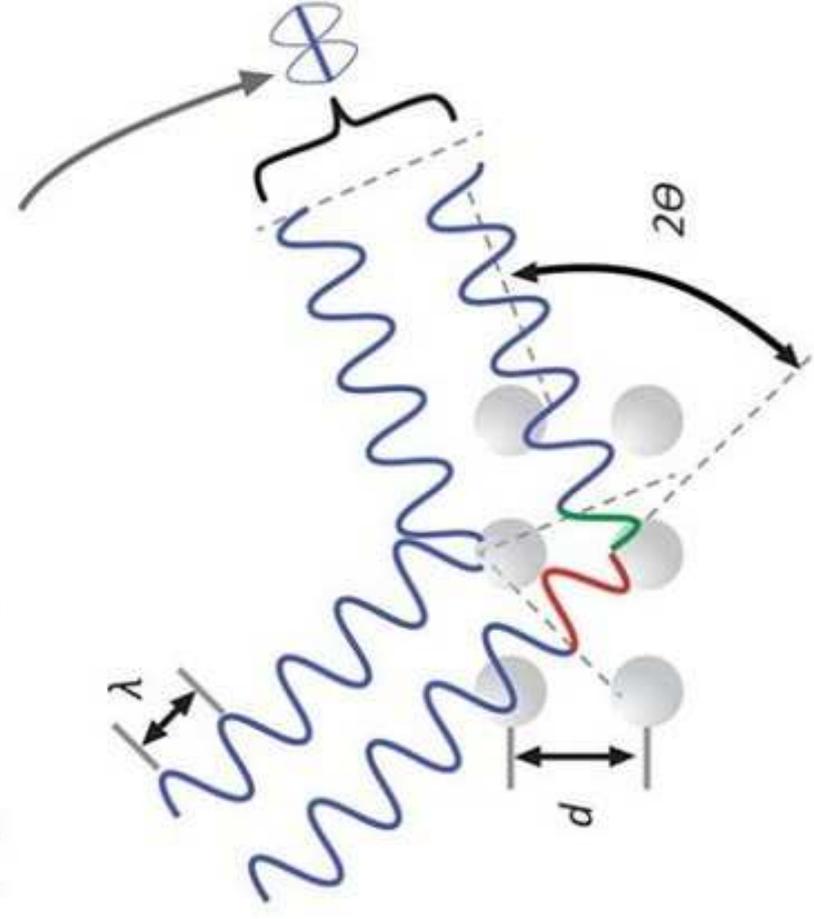


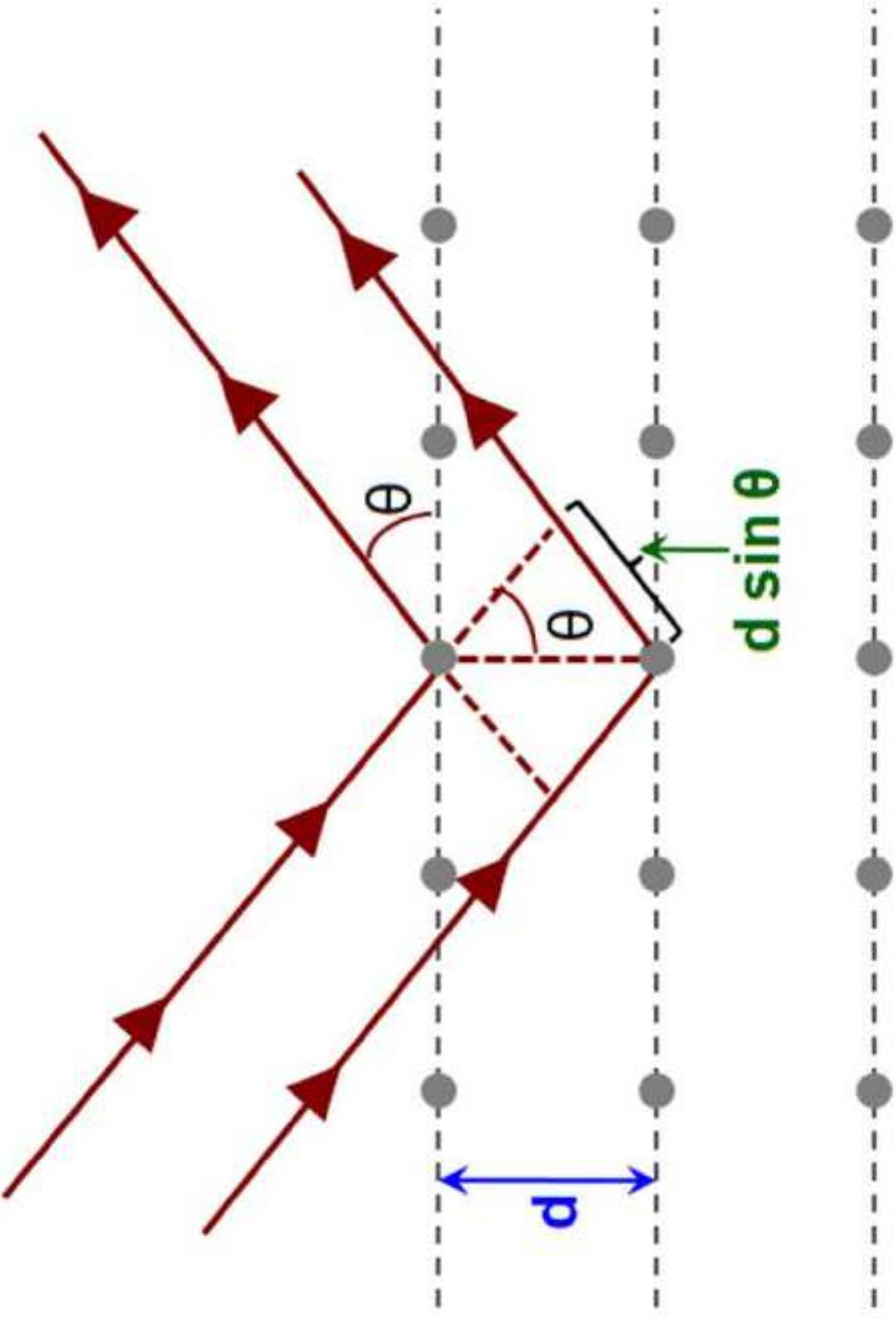
$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

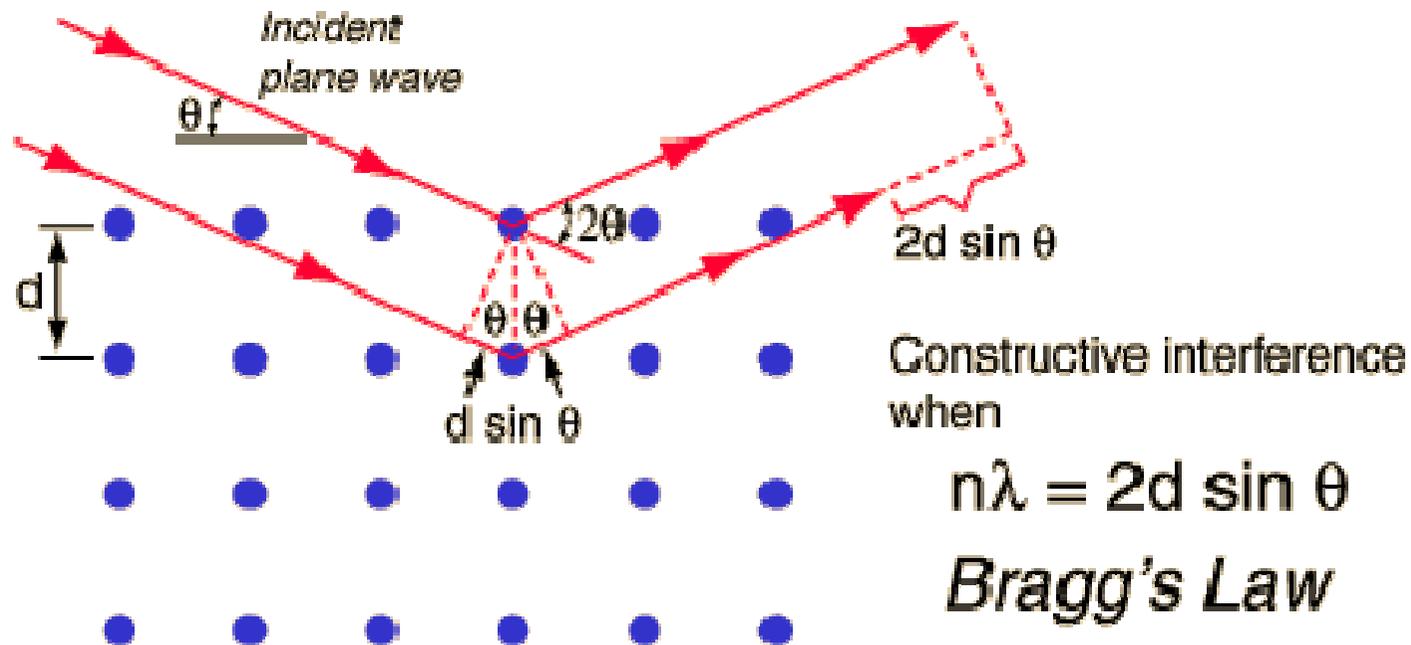
(a) CONSTRUCTIVE INTERFERENCE



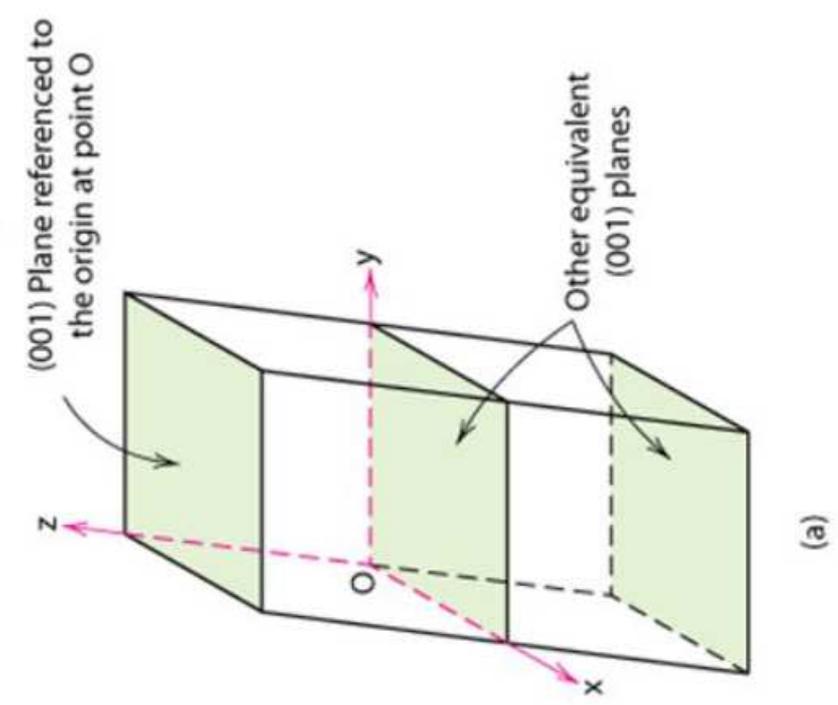
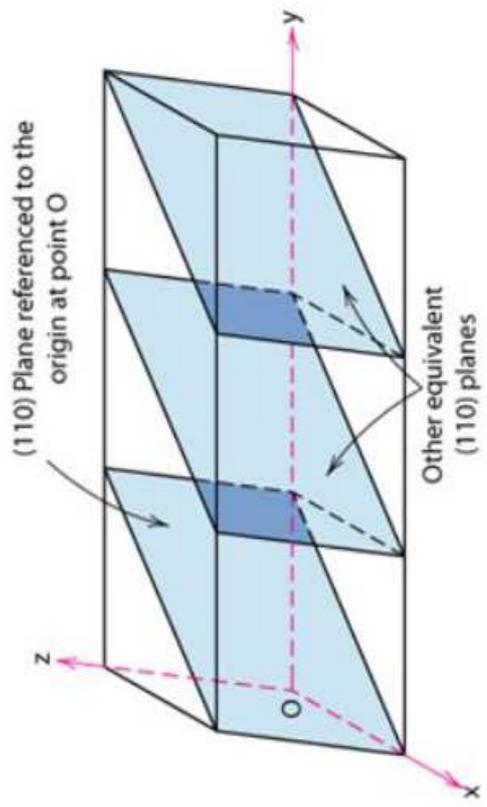
(b) DESTRUCTIVE INTERFERENCE



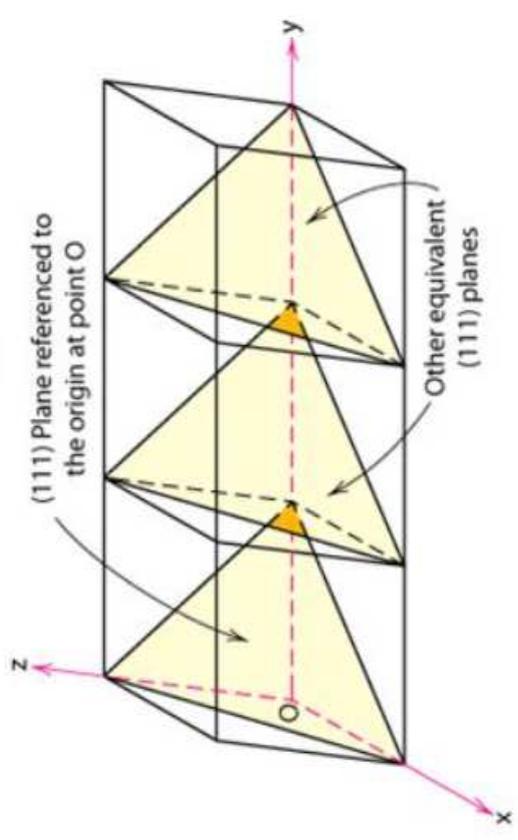




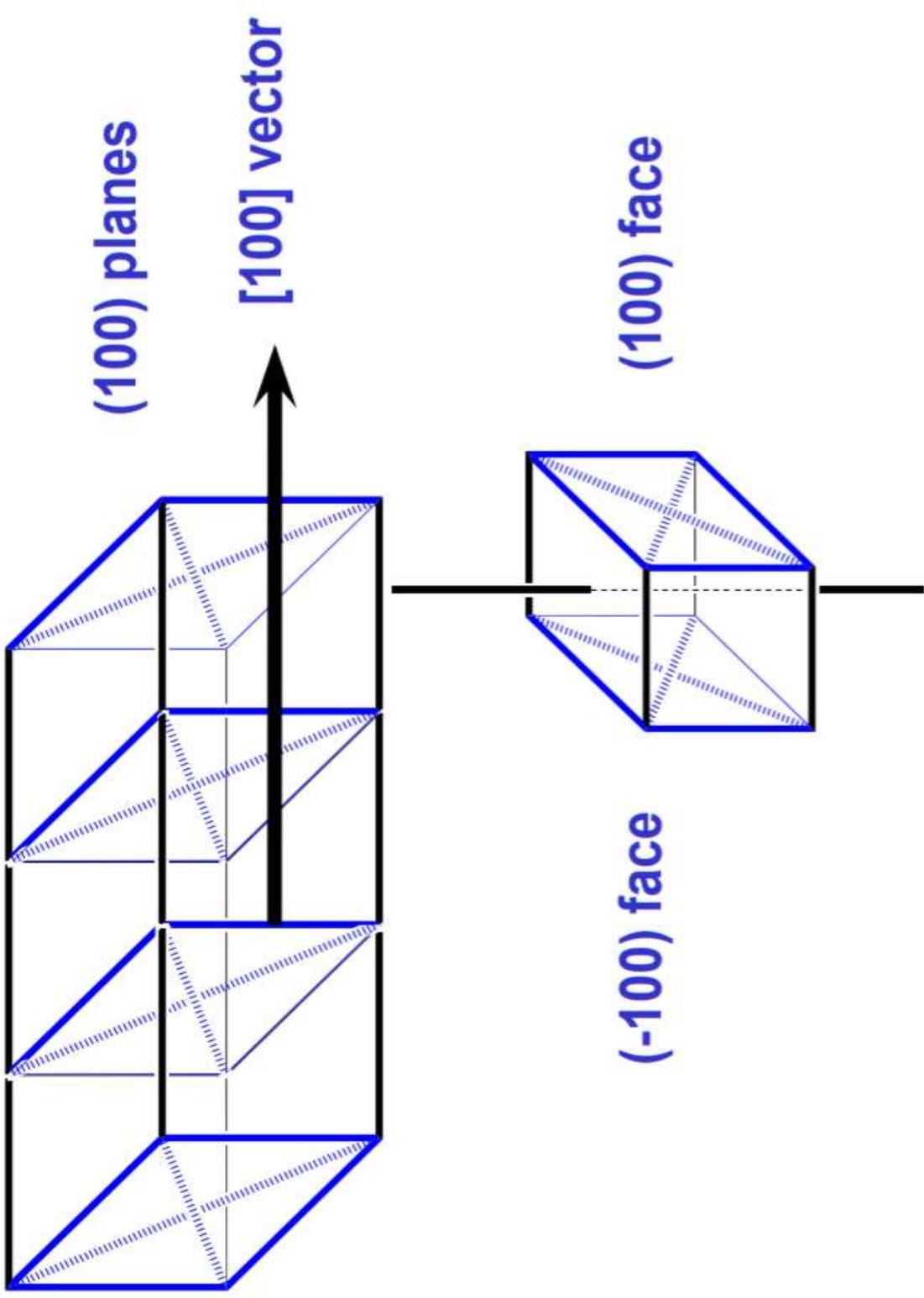
Onde, λ : comprimento de onda, n : número inteiro,
 d : distância interplanar, θ : ângulo de incidência

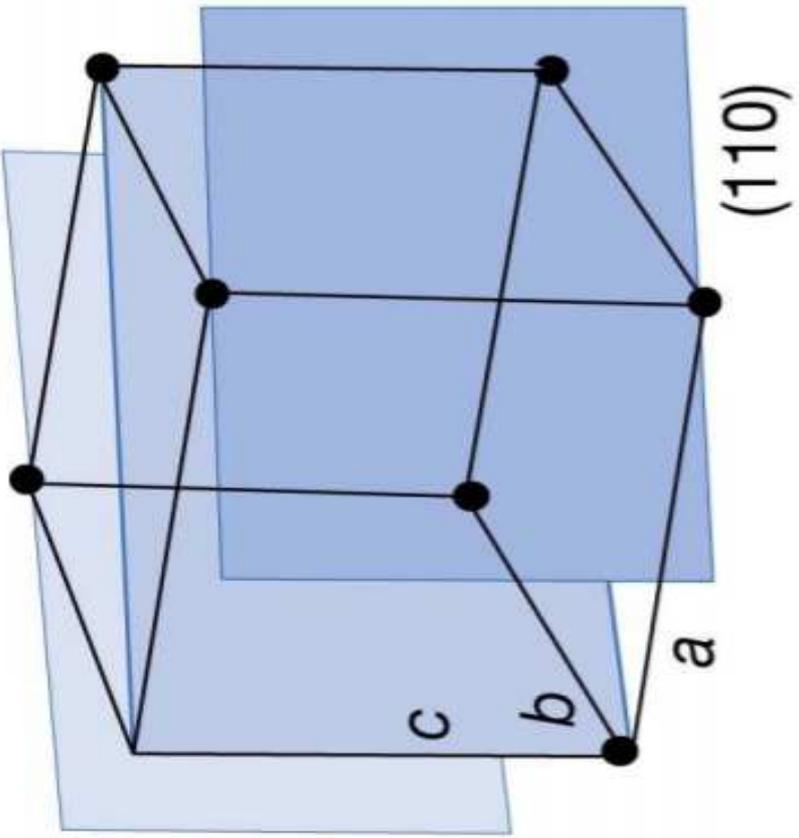
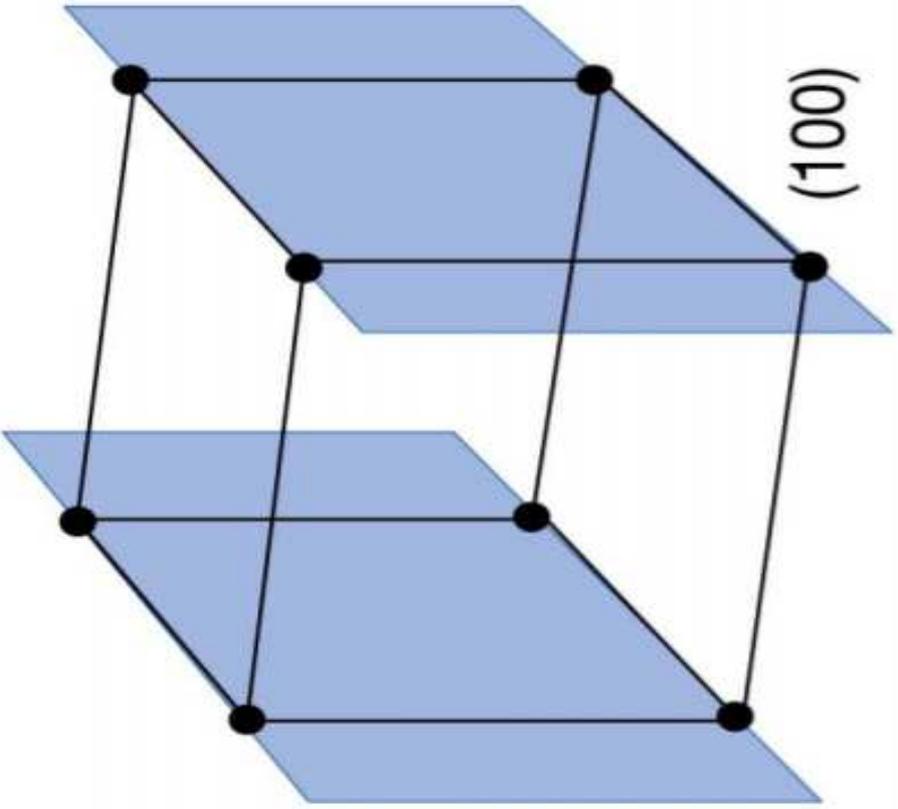


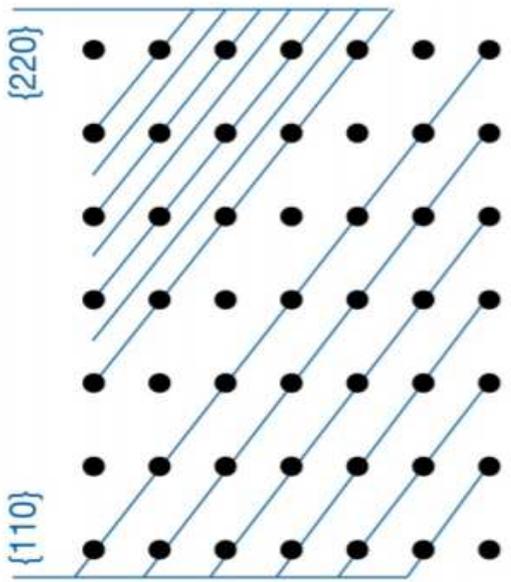
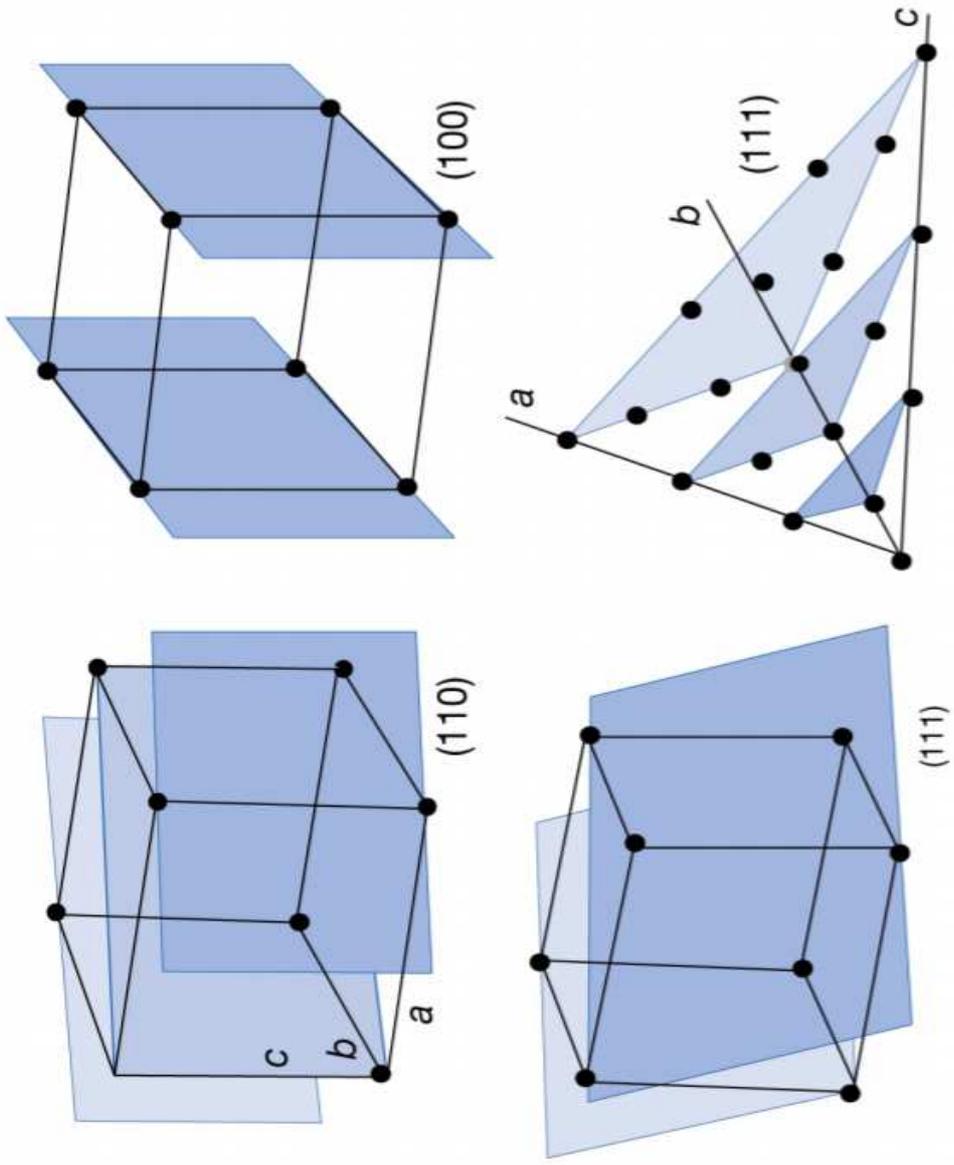
(b)



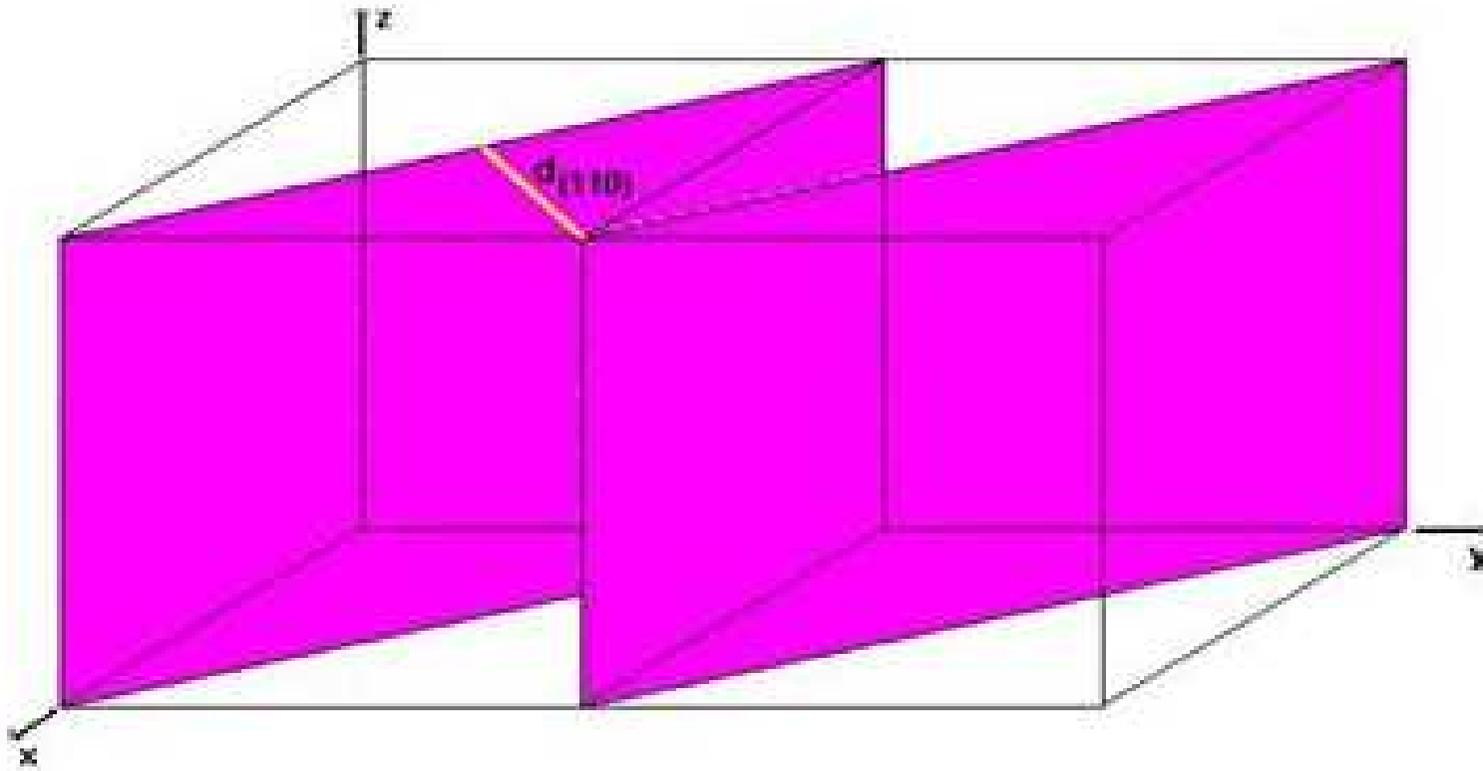
(c)



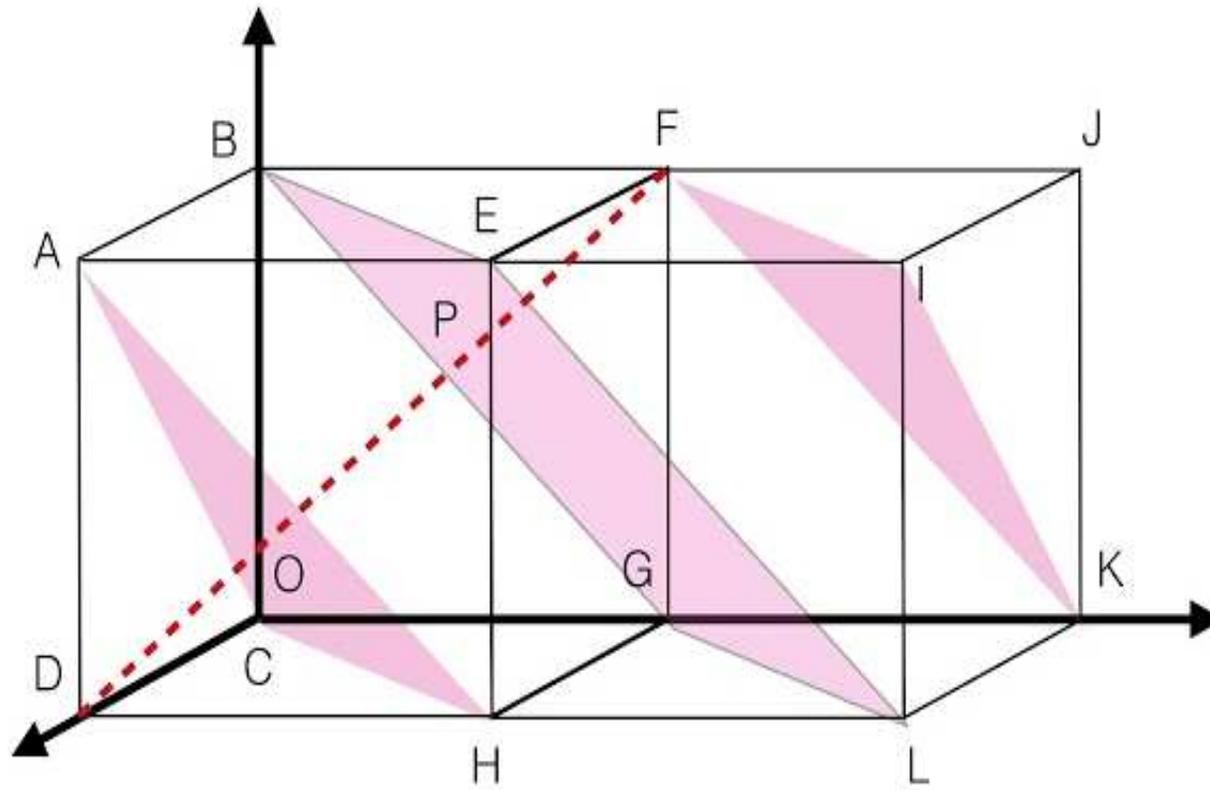




Distância interplanar



$$d_{110} = \frac{1}{2} \text{ diagonal da face do cubo} = \frac{1}{2} a\sqrt{2} = \frac{a}{\sqrt{2}} \equiv \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} \Rightarrow d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



$$DF = a\sqrt{3} \quad (\text{diagonal do cubo})$$

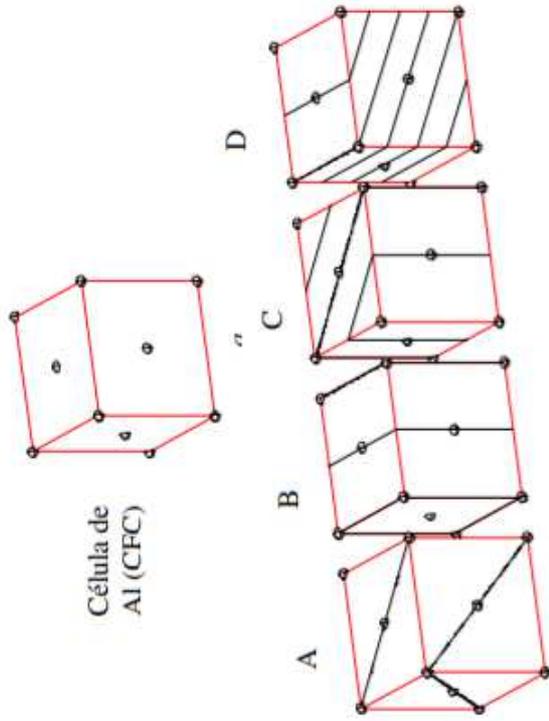
$$DO = OP = \frac{DF}{3} = \frac{a\sqrt{3}}{3} = \frac{a}{\sqrt{3}} = d_{111} \quad \text{ou} \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

DISTÂNCIA INTERPLANAR

(d_{hkl})

- ◆ É uma função dos índices de Miller e do parâmetro de rede

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



Parâmetros de um cristal de alumínio (CFC), $a = (4.04 \pm 0.01) \text{ \AA}$.

Família	d	n	$\frac{2d}{n}$	Ângulo
A	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	1	$\frac{2a}{\sqrt{3}}$	θ_1
B	$\frac{a}{2}$	1	a	θ_2
C	$\frac{a}{2\sqrt{2}}$	1	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	θ_3
D	$\frac{a}{\sqrt{11}}$	1	$\frac{2a}{\sqrt{11}}$	θ_4
A	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	2	$\frac{a}{\sqrt{3}}$	θ_5
B	$\frac{a}{2}$	2	$\frac{a}{2}$	θ_6

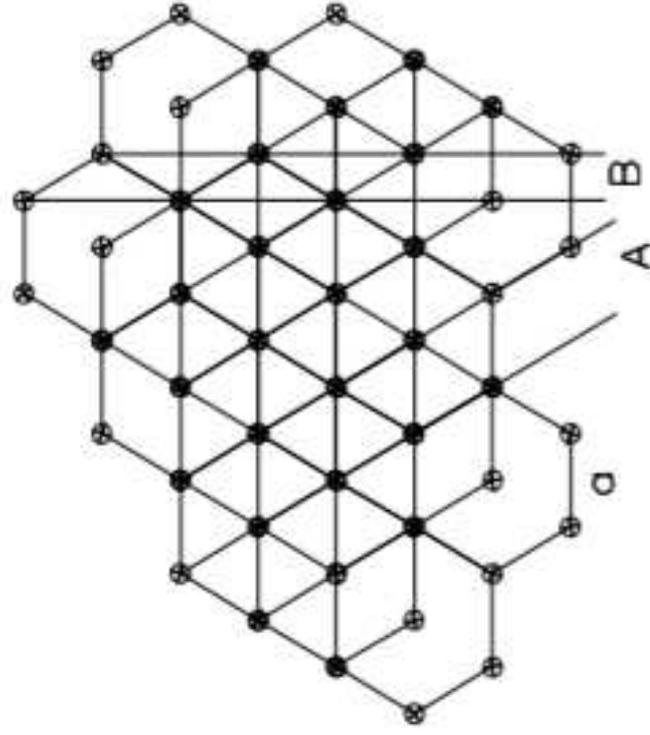
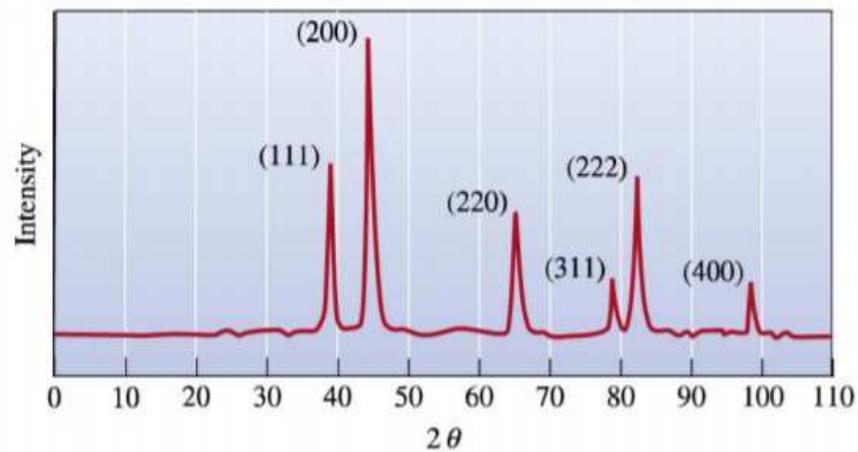
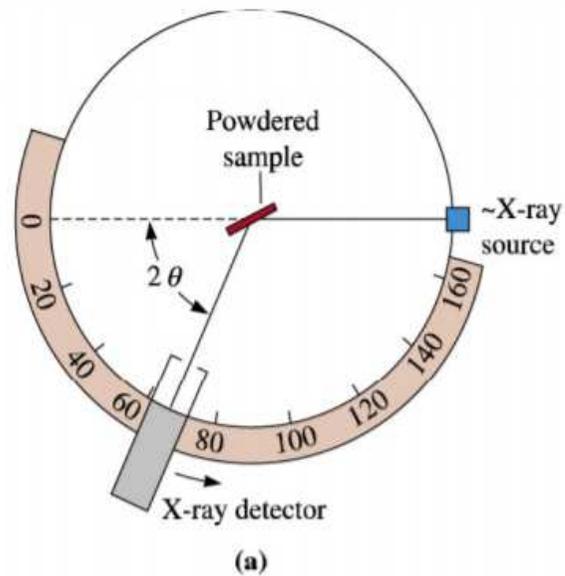


Tabela c-1 - Parâmetros da rede cristalina do grafite, $a = (2.46 \pm 0.01) \text{ \AA}$ (fig. c-3).

Família	d	n	$\frac{2d}{n}$	Ângulo
A	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	1	$a\sqrt{3}$	θ_1
B	$\frac{a}{2}$	1	a	θ_2
A	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	2	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	θ_3

Figura c-3. Vista superior do cristal de grafite mostrando as famílias de planos A e B.

O DIFRATOMÊTRO DE RAIOS X



Difratograma do ouro

Exercício: Raios-X de comprimento de onda 154 pm incidem sobre um cristal e são refletidos em um ângulo $\theta = 22,5^\circ$. Considerando que $n=1$, calcule o espaçamento entre os planos de átomos que são responsáveis por essa reflexão.

Solução:

dados: $\lambda = 154 \text{ pm}$, $\theta = 22,5^\circ$ e $n = 1$

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

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 154}{2 \cdot \text{sen}(22,5)} = 201 \text{ pm}$$

Exercício: O irídio possui uma estrutura cristalina CFC. Se o ângulo de difração para o conjunto da família de planos (220) ocorrer a $69,22^\circ$ ($n = 1$) quando é usada uma radiação com $\lambda = 0,1542$ nm, calcular:

(a) o espaçamento interplanar para estes planos:

dados: $2\theta = 69,22^\circ$ ($\theta = 34,61^\circ$), $\lambda = 0,1542$ nm e $n = 1$

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

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 0,1542}{2 \cdot \text{sen}(34,61)} = 0,1357\text{nm}$$

(b) o raio atômico do irídio:

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0,1357\sqrt{2^2 + 2^2 + 0} = 0,3838$$

$$R = a / 2\sqrt{2} = 0,3838 / 2\sqrt{2} = 0,1357\text{nm}$$

Regras para determinação dos planos difratores (hkl) em cristais cúbicos

Rede de Bravais	Reflexões presentes	Reflexões ausentes
CCC	$(h + k + l) = \text{par}$	$(h + k + l) = \text{ímpar}$
CFC	(h, k, l) todos pares ou todos ímpares	(h, k, l) nem todos pares, nem todos ímpares

Índices de Miller dos planos difratores nas redes CCC e CFC

Planos {h k l}	$h^2 + k^2 + l^2$	Soma $\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)$	Planos difratores {h k l}	
			CFC	CCC
{100}	$1^2 + 0^2 + 0^2$	1		
{110}	$1^2 + 1^2 + 0^2$	2	...	110
{111}	$1^2 + 1^2 + 1^2$	3	111	...
{200}	$2^2 + 0^2 + 0^2$	4	200	200
{210}	$2^2 + 1^2 + 0^2$	5		
{211}	$2^2 + 1^2 + 1^2$	6	...	211
...		7		
{220}	$2^2 + 2^2 + 0^2$	8	220	220
{221}	$2^2 + 2^2 + 1^2$	9		
{310}	$3^2 + 1^2 + 0^2$	10	...	310

Exercício: Os picos de difração de uma estrutura CCC estão identificados de acordo com as regras de reflexão (isto é, a soma $h + k + l$ deve ser par). Cite os índices h , k e l para os quatro primeiros picos de difração de cristais CFC consistentes com a condição de h , k e l serem todos pares ou ímpares.

Resposta: No caso da estrutura cristalina CFC, os planos difratores são aqueles cujos índices de Miller são todos pares ou todos ímpares (na regra zero é considerado par). Por conseguinte, na estrutura cristalina CFC, os planos difratores são $\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, etc., que estão Tabelados.

Índices ($h k l$) para a Estrutura CFC:

(1 1 1)

(2 0 0)

(2 2 0)

(3 1 1)

Exercício: Para qual conjunto de planos cristalográficos do ferro com estrutura cristalina CCC ocorrerá um pico de difração de primeira ordem em um ângulo de difração de $46,21^\circ$ quando se usa a radiação monocromática com comprimento de onda de $0,0711 \text{ nm}$?

Resposta: Para o sistema CCC:

1/8 de átomos nos vértices e 1 átomo no centro do cubo

• dados: $\lambda = 0,0711 \text{ nm}$; $\theta = 46,21^\circ$; $R = 0,124 \text{ nm}$; $n = 1$

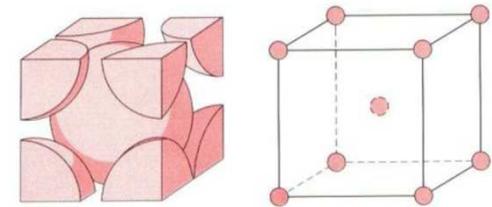
$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 0,0711}{2 \cdot \text{sen}(46,21)} = 0,049246 \text{ nm}$$

• Relação entre raio e aresta: $a = 4R/\sqrt{3} = 4 \cdot 0,124 / \sqrt{3}$, **$a = 0,2864 \text{ nm}$** .

• $a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, ou, $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = a/d_{hkl} = \frac{0,2864}{0,04925} = 5,82$

Para, $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 5,82$, deve ser um número par (6), ou seja, $(h \ k \ l) = (2 \ 1 \ 1)$.



SÓLIDOS NÃO-CRISTALINOS

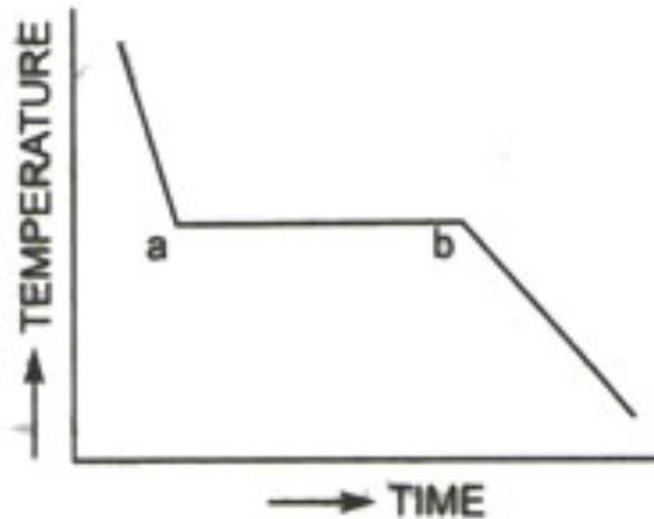
- Não apresentam arranjo atômico regular e sistemático ao longo de grandes distâncias atômicas e apresentam dificuldade de ordenação;
- Também são chamados de sólidos amorfos;
- Suas estruturas atômicas lembram as de um líquido;
- O termo já foi utilizado como sinônimo de vidro. Atualmente, sólido amorfo é considerado o conceito abrangente e vidro é apenas um caso especial;
- São exemplos de materiais amorfos: vidros, géis, ceras, plásticos, nanoestruturas;
- Um material pode ser formado de maneira cristalina ou não, dependendo da facilidade em que ele alcance um estado ordenado durante o processo de solidificação;
- O resfriamento rápido, em temperaturas inferiores à temperatura de congelamento, favorece a formação de materiais não-cristalinos pelo pouco tempo disponível para a ordenação durante o processo.

Diferenças entre sólidos cristalinos e não-cristalinos

Cristalinos	Não-cristalinos
<ul style="list-style-type: none">■ Partículas ordenadas;■ Ponto de fusão bem definido;■ Anisotrópicos (propriedades são diferentes em cada direção do material);■ Quando cortados, apresentam um corte limpo.	<ul style="list-style-type: none">■ Partículas sem ordenação;■ Ponto de fusão indefinido;■ Isotrópicos (propriedades são iguais em todas as direções do material);■ Quando cortados, apresentam um corte irregular.

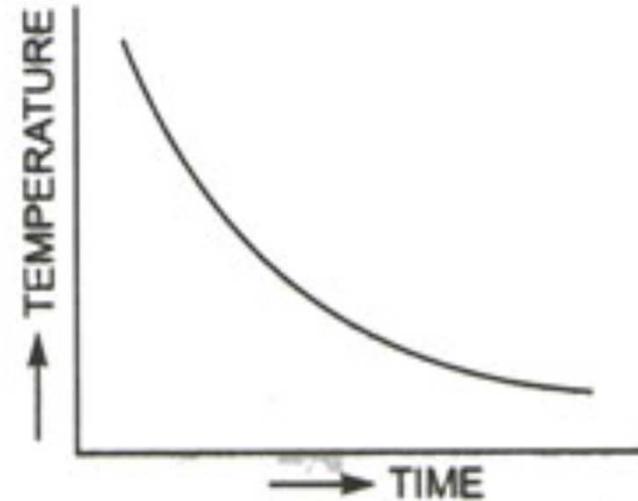
CRISTALINOS

- Resfriamento escalonado
(reta entre a e b representa o
processo de cristalização)



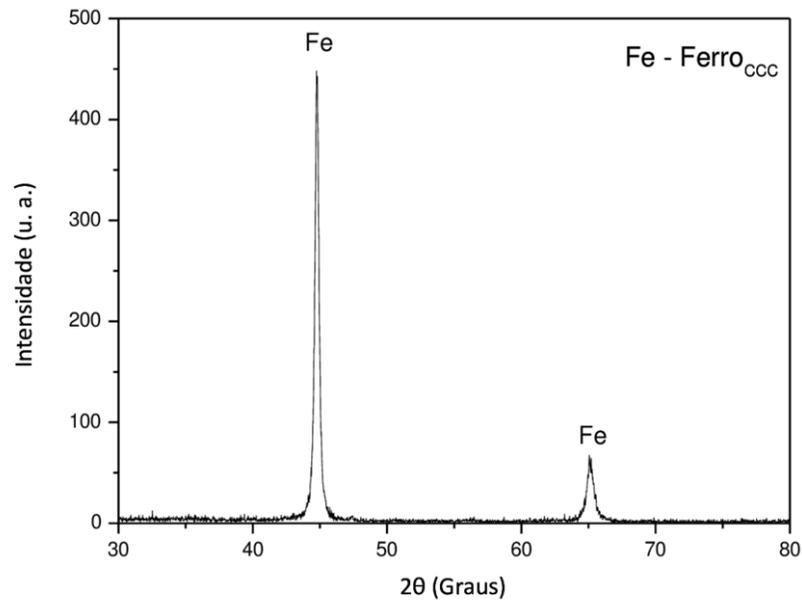
NÃO-CRISTALINOS

- Resfriamento suave



CRISTALINOS

■ Difratoograma: Fe



NÃO-CRISTALINOS

■ Difratoograma: vidros

