



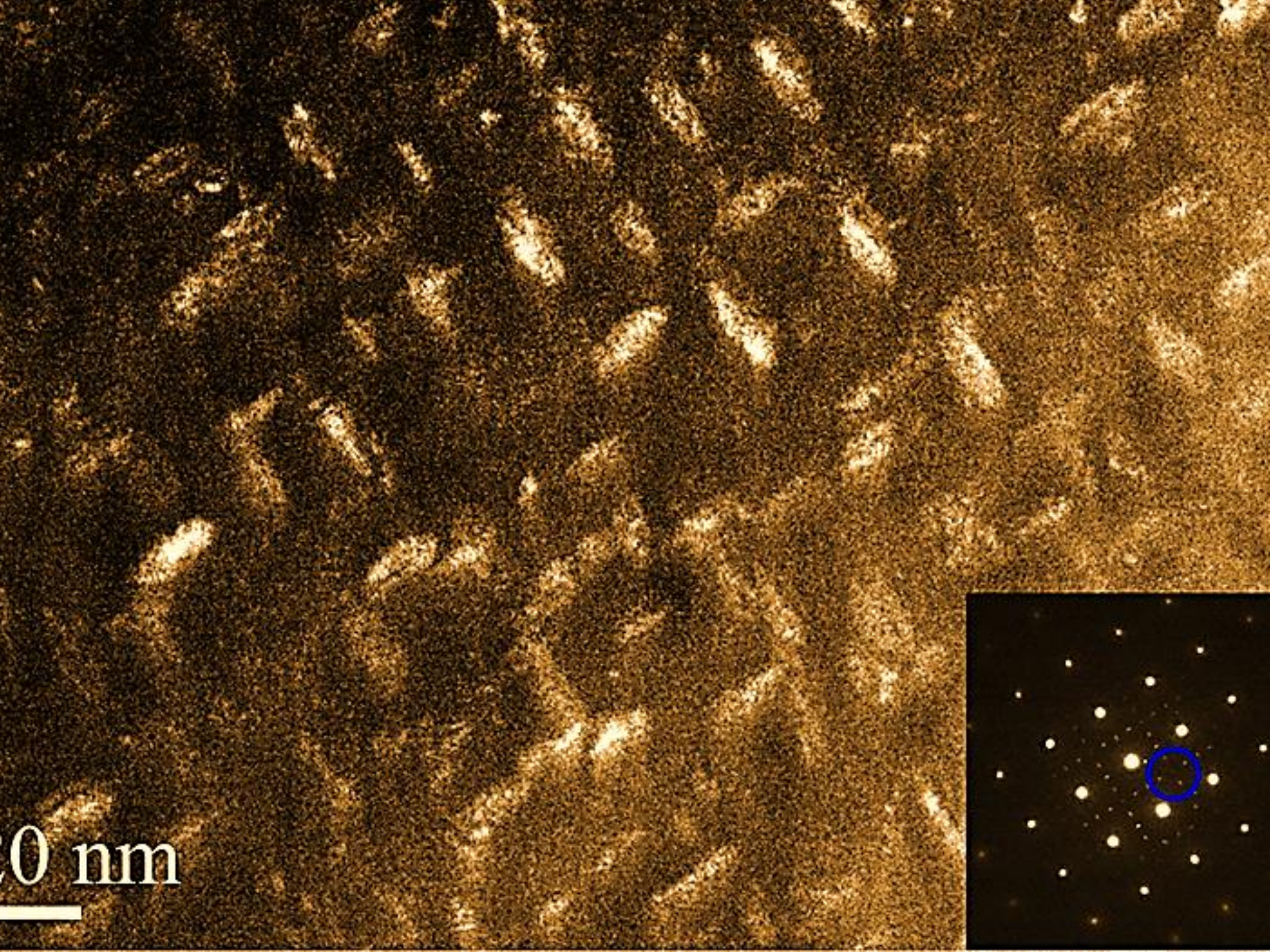


ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Síntese de Ewald e aspectos instrumentais

PMT 3301 – Fundamentos de Cristalografia e Difração;



10 nm



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

wavelength of light, Ewald suggested. Then Laue asked ‘what would happen if you assumed very much shorter waves to travel through the crystal?’ Ewald turned to Paragraph 6, Formula 7, of his thesis manuscript, saying ‘this formula shows the results of the superposition of all wavelets issuing from the resonators. It has been derived without any neglect or approximation and is therefore valid also for short wave-lengths.’





Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

- A Síntese de Ewald é uma formulação geométrica que envolve a rede recíproca e a “esfera de reflexão”;
- **Vamos ver se faz sentido:**

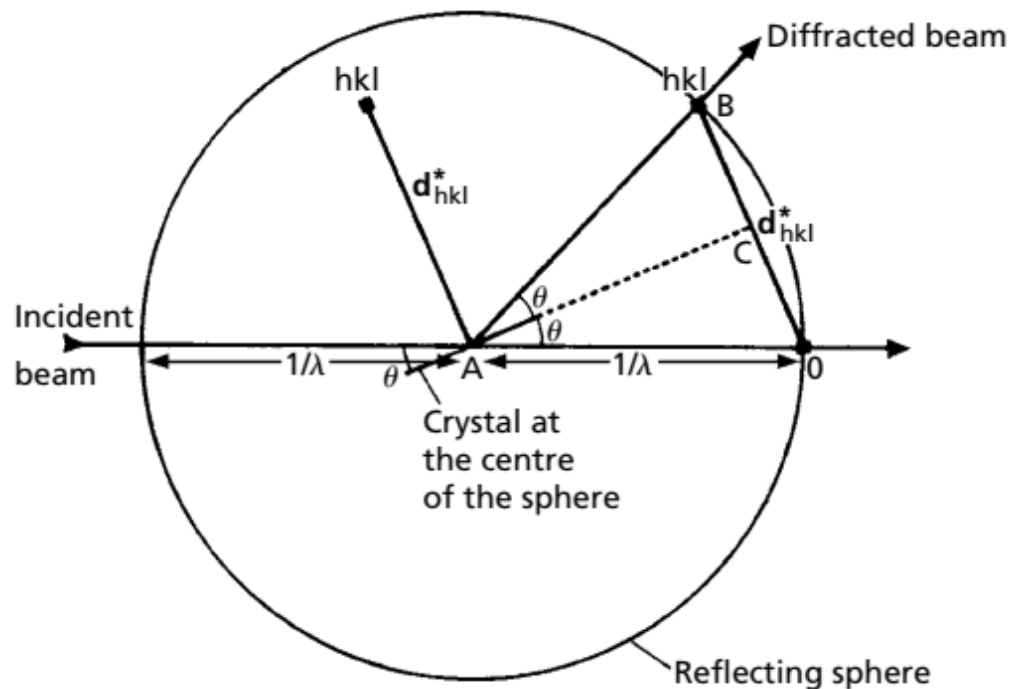




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

- A Síntese de Ewald é uma formulação geométrica que envolve a rede recíproca e a “esfera de reflexão”;



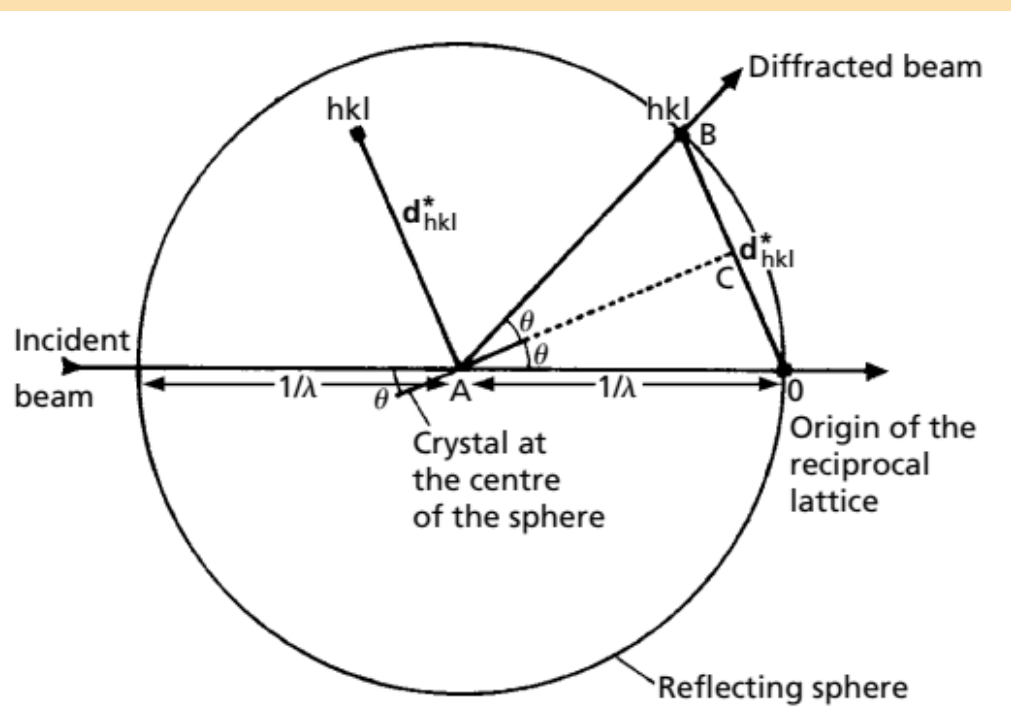
- Considere um cristal que está posicionada de forma que o plano (hkl) esteja sofrendo a difração;
- O vetor da rede recíproca d_{hkl}^* é apresentado;
- Agora desenhe um círculo centrado no cristal que possua um raio de $1/\lambda$;
- Percebe-se que o vetor OB é idêntico ao vetor da rede recíproca.



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

- Portanto, se a origem da rede recíproca for deslocada do ponto A para o ponto O;



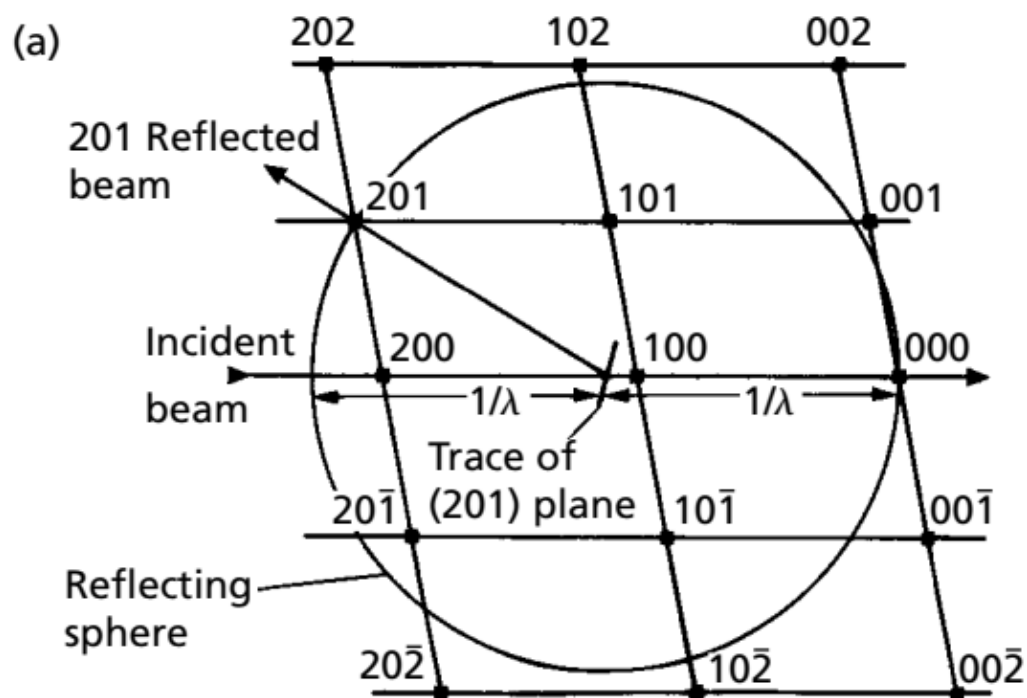
- Dessa forma, toda vez que a esfera for coincidente com o vetor da rede recíproca;
- O fenômeno da difração ocorrerá;
- A direção do raio difratado será o vetor que liga a amostra com o ponto do vetor da rede recíproca.



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora - Exemplo

- Considere um cristal com a seguinte rede recíproca:



- Considere que a amostra esteja submetida a uma radiação λ ;

- O centro da esfera refletora está a uma distância de $1/\lambda$ da origem da rede recíproca 000;

- Para quais planos desse cristal acontecerá o fenômeno da difração? Qual a direção do feixe difratado?

- Somente para o plano 201.



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora - Exemplo

- Os planos acima e abaixo também devem ser analisados;

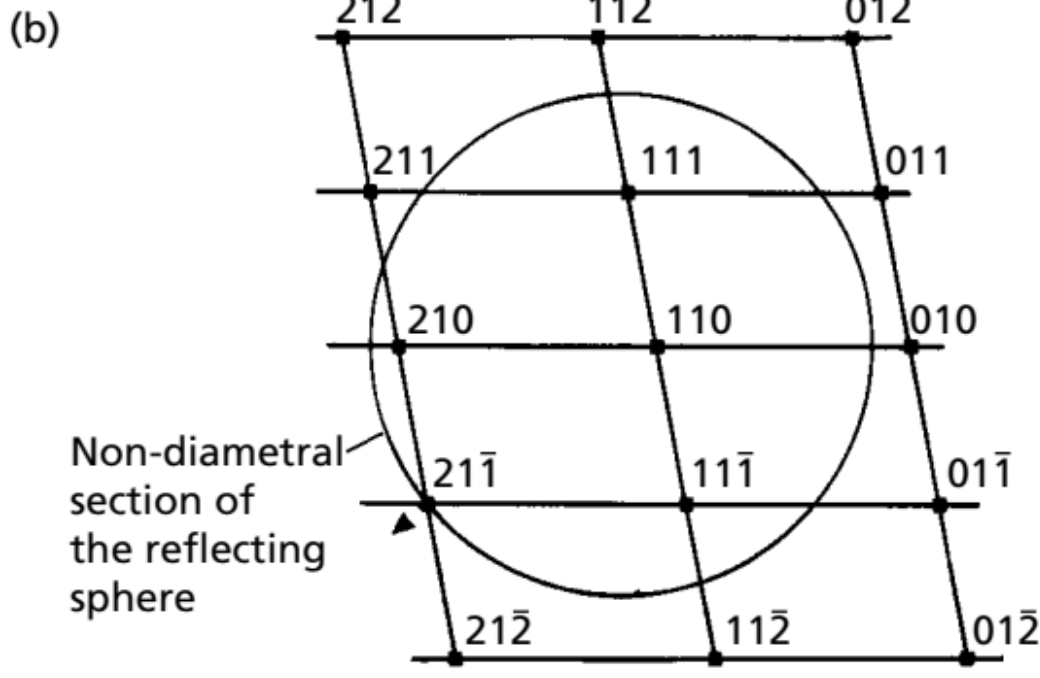
- $k = 1$;

- Perceba que a esfera de Ewald está menor;

- E que o mesmo não corta mais o ponto 010;

- Para quais planos desse cristal acontecerá o fenômeno da difração? Qual a direção do feixe difratado?

- Somente para o plano $21\bar{1}$, e cuidado com a direção do feixe difratado.

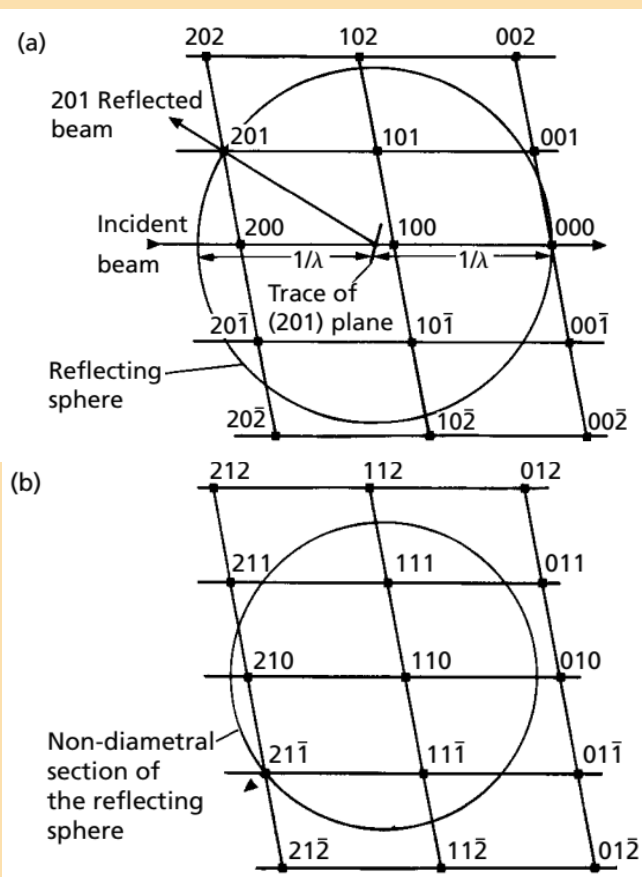




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora - Exemplo

- Obviamente, esta análise pode ser expandida para outras camadas k



- **Acima $h2l$, $h3l$ e etc ...**
- **Abaixo $h-2l$, $h-3l$ e etc ...;**
- **Entretanto, quanto mais longe da camada $k = 0$, menor será o diâmetro da esfera.**
- **Perceba que nesta condição, somente 3 planos seriam difratados;**
- **Isso se deve ao fato da radiação usada ser monocromática;**
- **O que aconteceria se a radiação não fosse monocromática?**



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

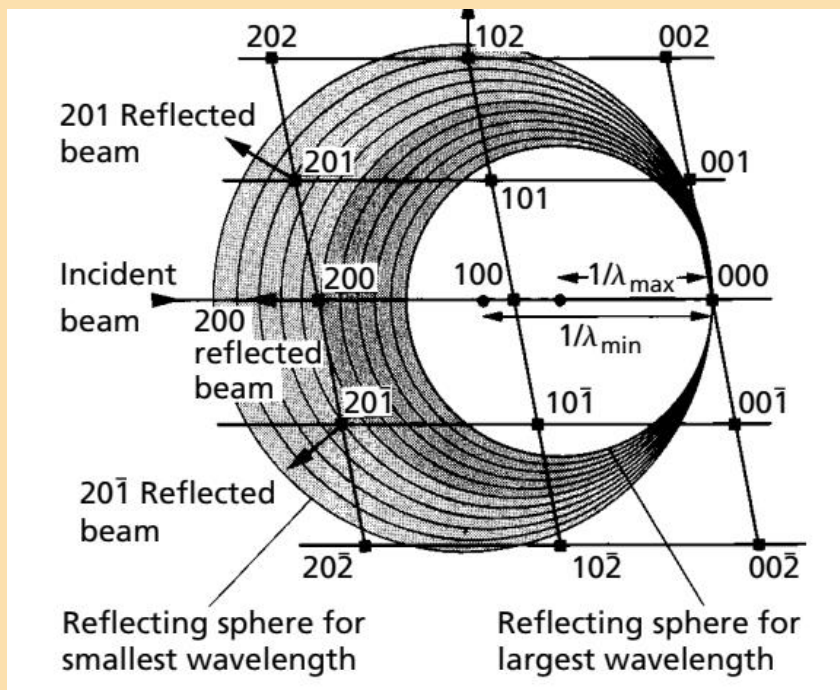
Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora - Exemplo

- Surgiriam outras esferas de Ewald (radiação X “branca”);

- Experimento original do Max Von Laue;

- Todo ponto que esteja dentro desse “capuz” sofrerá o efeito da difração;

- Rede recíproca para a seção $h0l$;
- Quais seriam os planos difratados;
- Essa é a difração de Laue (monocristal).





Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Método de Laue

- **Lei de Bragg é** $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$
- **A distância interplanar independe da técnica de medição;**
- **Logo, as únicas variáveis experimentais são λ e θ ;**
- **As técnicas de difração de raios X podem ser classificadas de duas formas;**
- **Aquelas que variam λ ou θ ;**
- **O método de difração de Laue usa vários comprimentos de onda e para um ângulo fixo (amostra fixa).**

0 nm

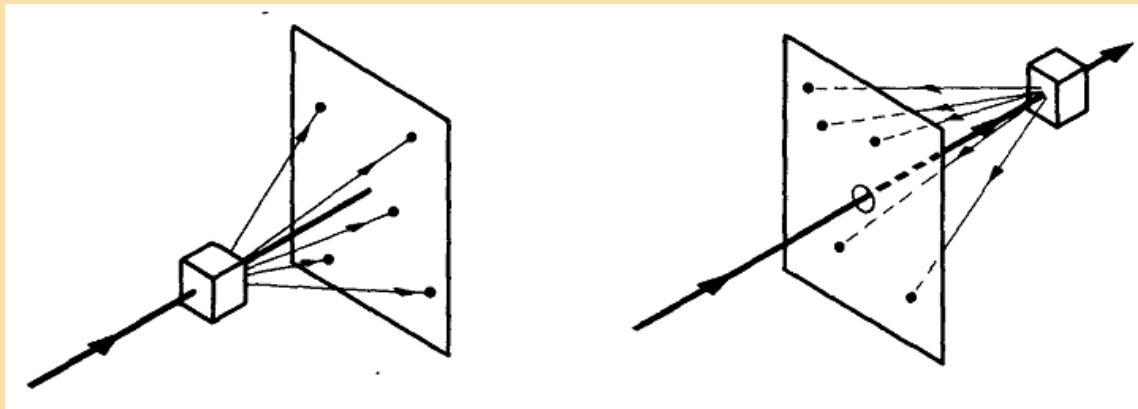




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Método de Laue

- Em ambos os métodos, o feixe difratado forma um arranjo de pontos no filme;



Método de Laue

transmitido = O raio difratado é parcialmente transmitido pelo cristal;

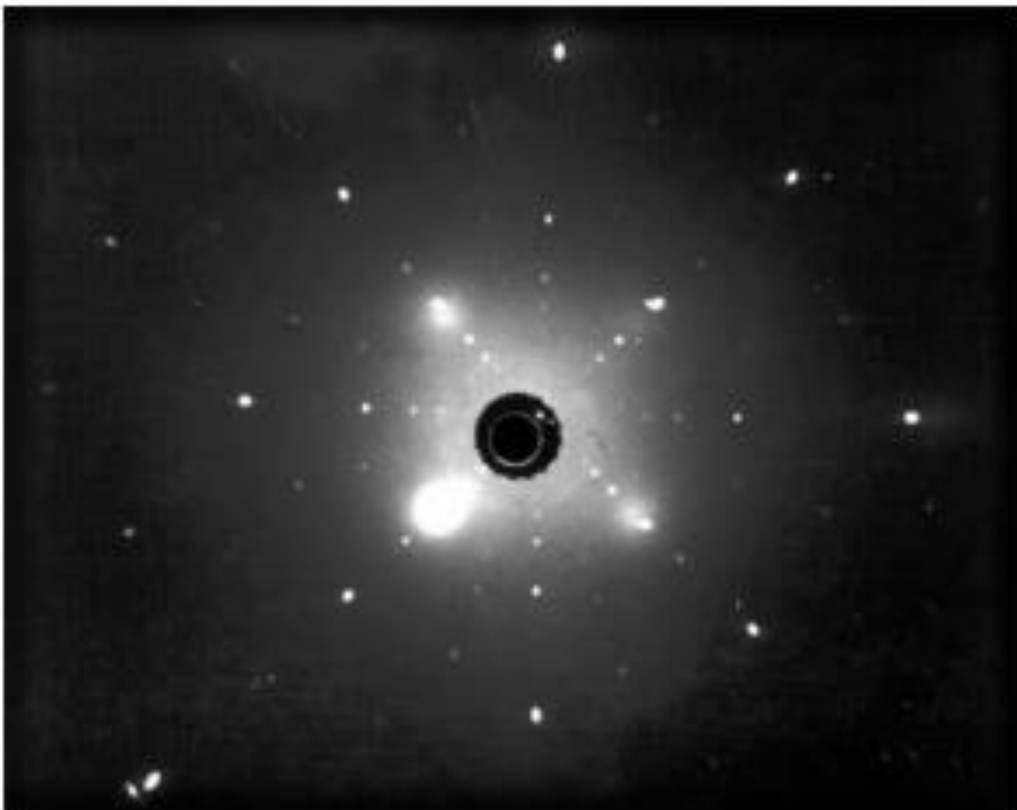
Método de Laue refletido = O filme é colocado entre a fonte de raios X e o cristal (existe um buraco para permitir a passagem da radiação) e a radiação é refletida pelo cristal;



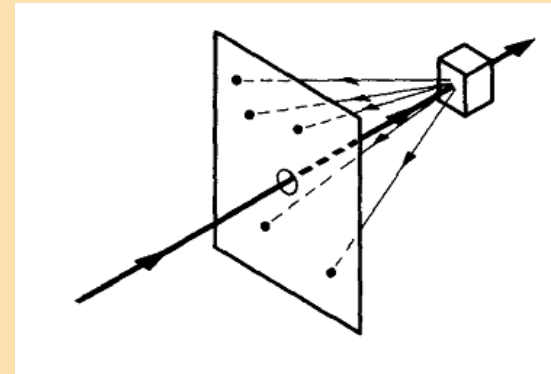
Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Limitações da difração de Laue

- A posição dos pontos no plano depende da posição cristal em relação ao raio incidente;

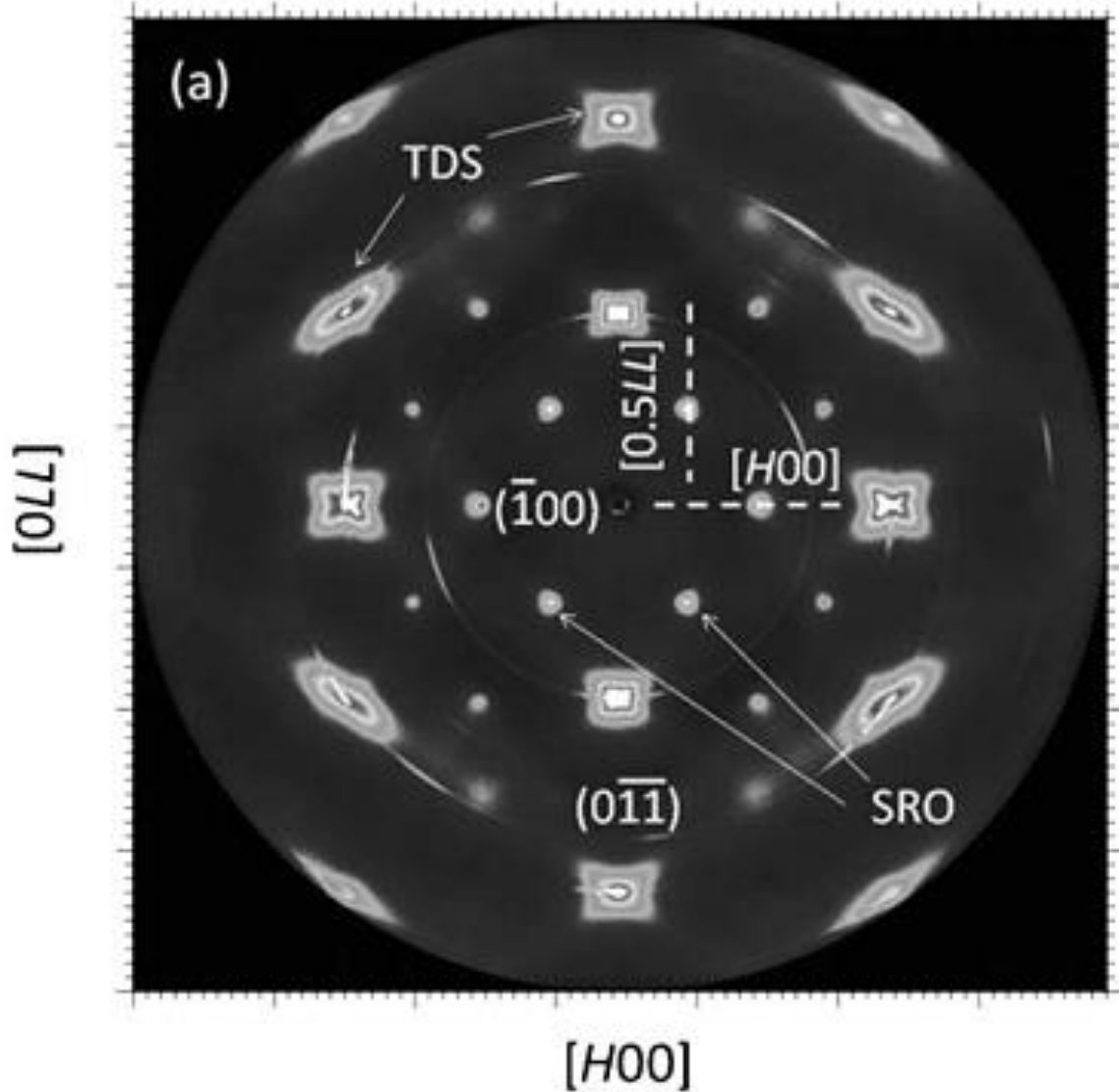


- A fotografia de Laue pode ser usada para determinar a orientação de monocristais.

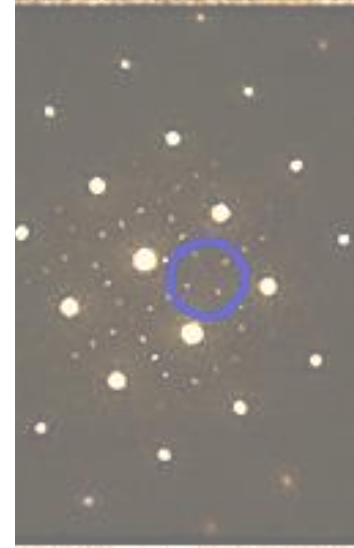




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora



0 nm





Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Limitações da difração de Laue

- A posição dos pontos no plano depende da posição cristal em relação ao raio incidente;
- **Caso o cristal esteja dobrado ou torcido;**
- Os pontos aparecerão distorcidos;
- Dificultando a análise da orientação do cristal e a qualidade do cristal.

0 nm

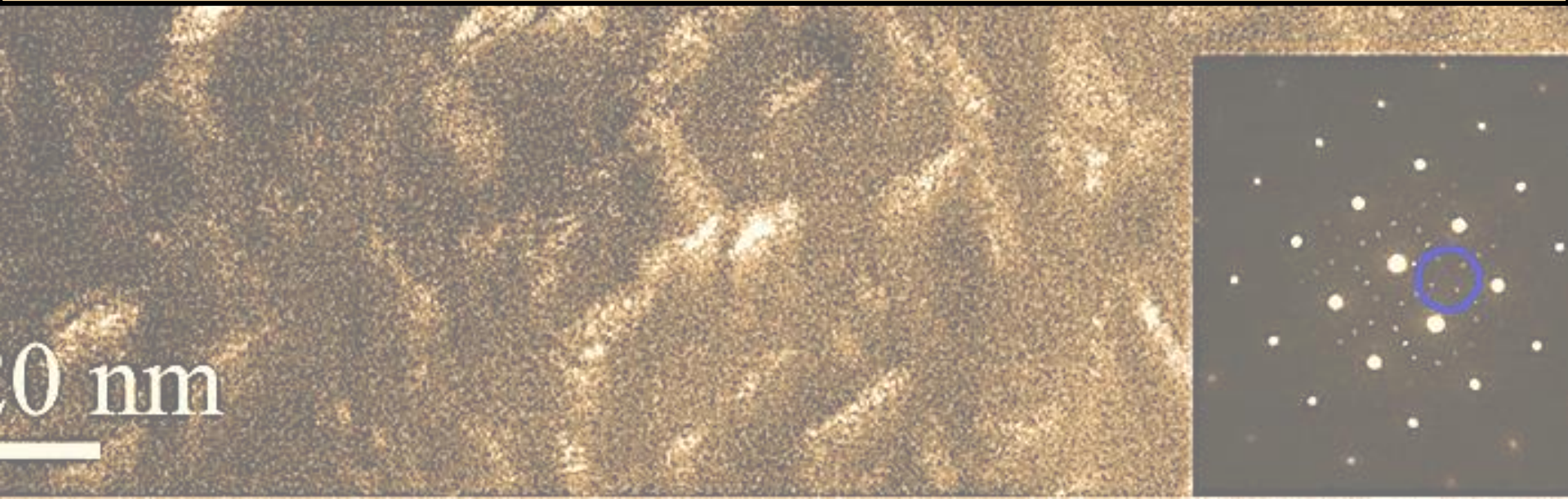




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Radiação monocromática variando θ

- Ao invés de usar vários comprimentos de onda, pode-se usar uma radiação monocromática;
- Variando a direção da radiação incidente;
- Método de oscilação e rotação (monocristal) e método do pó (policristal).

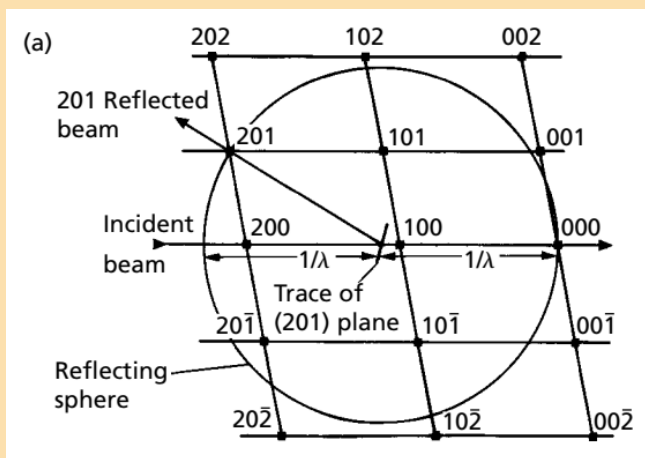




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Método de oscilação

- O método de oscilação pode ser representada pela rede recíproca;



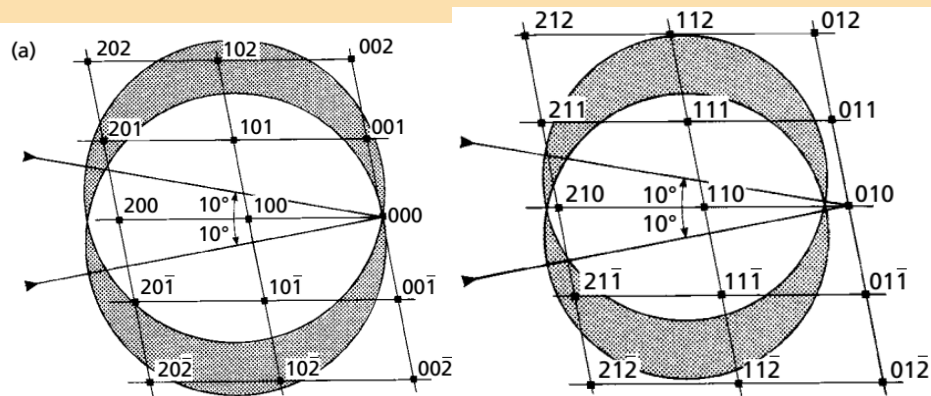
- Modificando a posição da esfera de Ewald;

- Aumentando e diminuindo $\pm 10^\circ$;

- As regiões pintadas são chamadas de “luas”;

- Representam as regiões da rede recíproca na qual ocorrerá o fenômeno da difração;

- Observe que o número de planos na qual ocorrem a difração aumentou, quando comparado com a radiação monocromática.

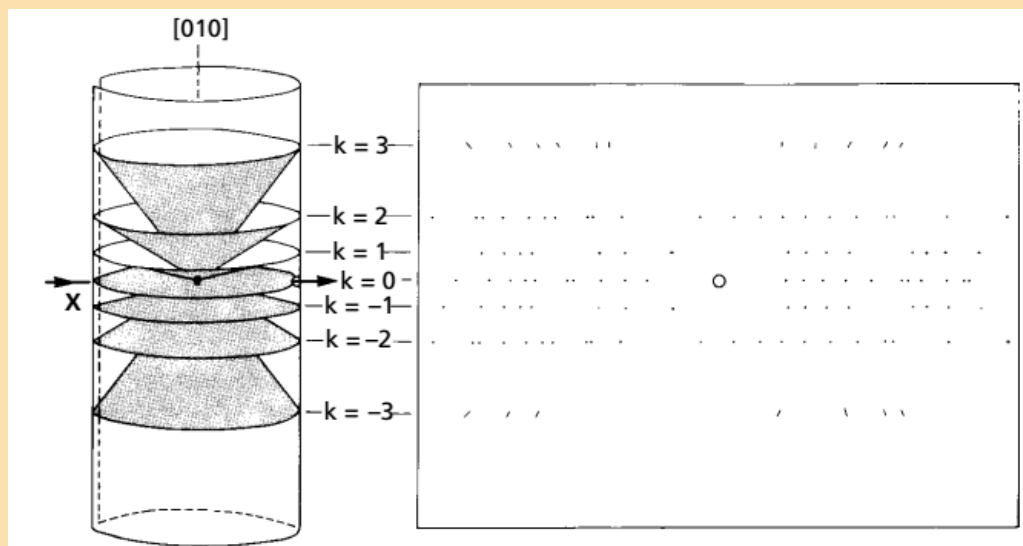




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Método de oscilação

- Considere que a radiação monocromática incide no cristal;



- O cristal oscila em relação ao eixo b^* ± 10 ;

- Conforme o cristal lentamente rotaciona;

- Os ângulos de incidência em relação aos planos hkl variam;

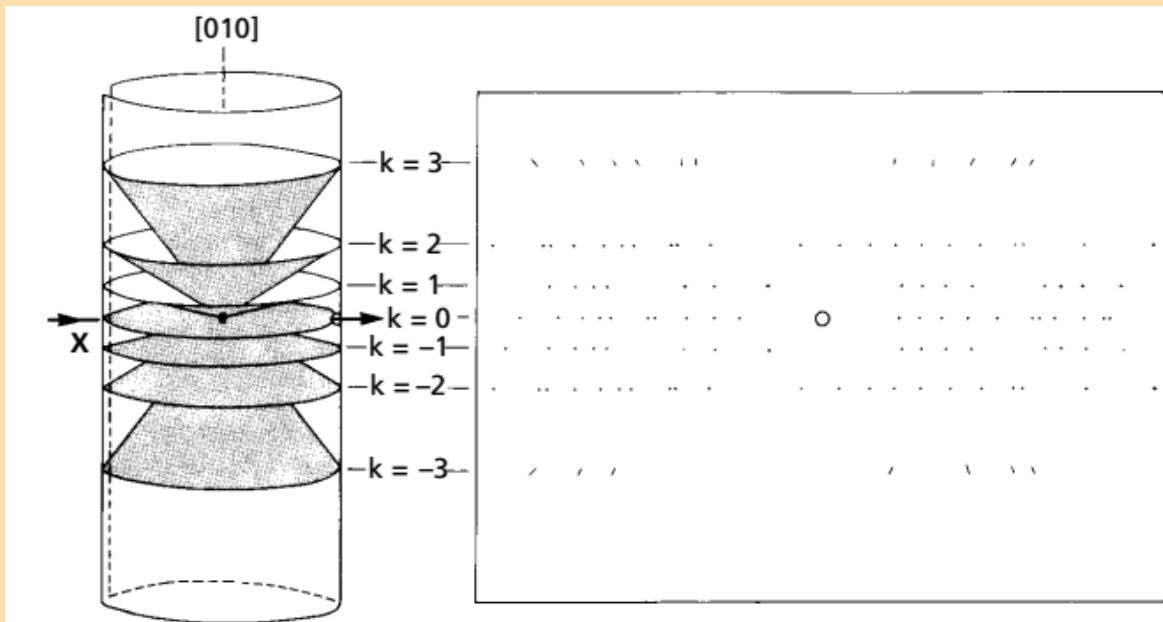
- Momentaneamente, quando a Lei de Bragg é satisfeita, e a difração é registrada em um filme.



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Método de oscilação

- Dificuldades da técnica;
- Se o cristal for posicionado com o eixo $[001]$ em relação ao eixo de rotação;
- As seções da rede recíproca serão facilmente identificadas no filme;
- A primeira camada acima e abaixo será das seções $hk1$ e $hk\bar{1}$;



- Entretanto, se o cristal não for posicionado em uma direção definida;
- Não haverá seções da rede recíproca perpendiculares ao eixo de rotação;
- As linhas de difração serão difíceis de ser identificadas.



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Método do pó

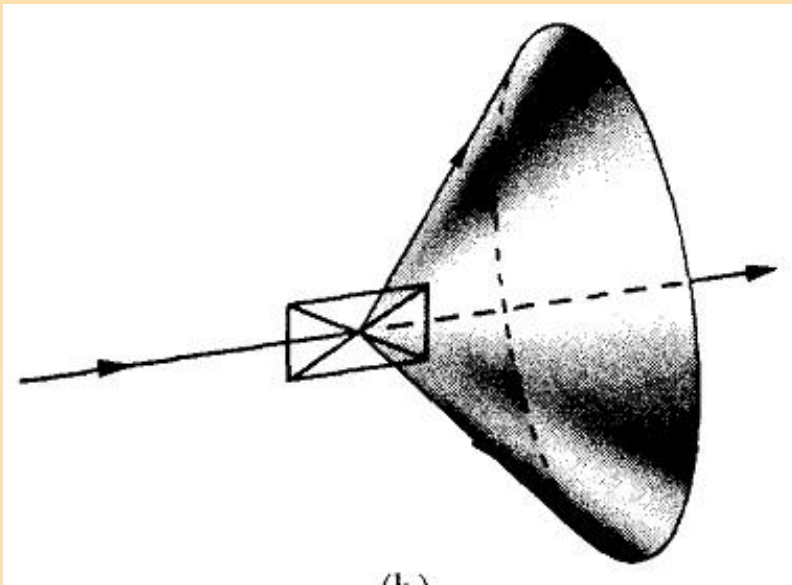
- O cristal é reduzido até se tornar um pó fino;
- E a radiação usada é monocromática;
- Cada partícula de pó estará orientada aleatoriamente em relação ao feixe de raios X;
- E será uma fonte individual de espalhamento da radiação;
- Dessa forma, alguns cristais estarão orientados com um determinado ângulo que provocará o efeito da difração;
- Assim, embora o ângulo entre a amostra e a radiação não mude, cada cristal poderá ter um orientação para favorecer o efeito da difração;
- Nestas condições, a amostra terá as mesmas condições de difração que um monocristal em rotação;
- Entretanto, esta rotação não seria em um único eixo, mas em todos os eixos possíveis.



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- Se o pó está orientado aleatoriamente, em qual direção o feixe será difratado?
- Imagine uma reflexão para um determinado plano hkl ;
- Existirá um ângulo θ específico na qual o efeito da difração pode ocorrer;



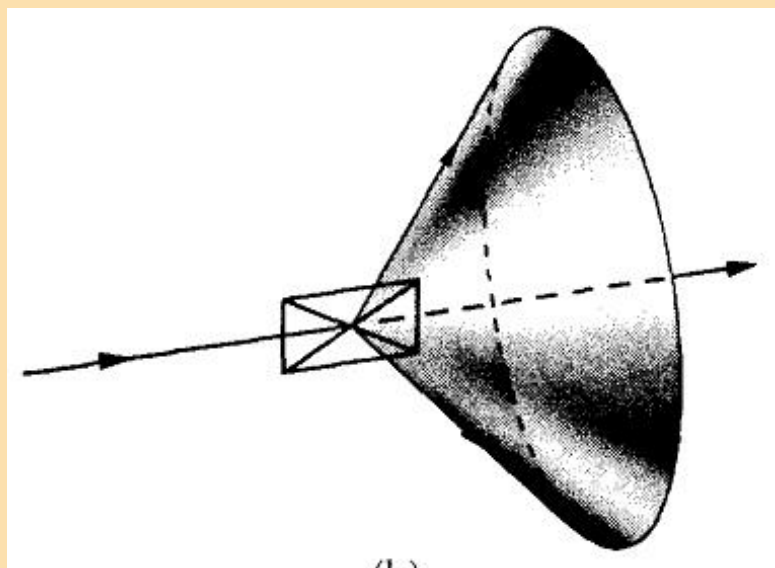
- Eventualmente, alguns cristais poderão estar orientados nesta direção;
- Este plano pode ser rodado em relação ao eixo da radiação de forma que o ângulo de difração permaneça constante;
- Ou seja, a difração poderá ocorrer em qualquer direção do cone formado.



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- É importante salientar que esta rotação não é projetada durante o método do pó;



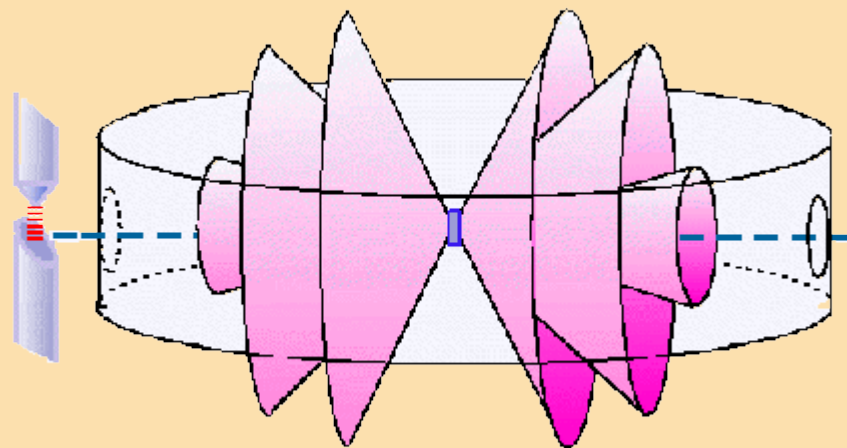
- Mas como uma grande quantidade de cristais está sendo analisada;
- Existe uma probabilidade alta da amostra possuir diversos cristais que satisfaçam a Lei de Bragg;
- Emitindo radiação em todas as direções, de forma a projetar um cone de difração;
- Como registrar o experimento da difração de raios X?



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- A Câmara de Debye-Scherrer consiste em uma caixa cilíndrica achatada;
- A amostra é inserida no centro do dispositivo;
- Nas paredes da mesma, é inserido um filme fotográfico;
- Que registra o cone de difração emitidos pelas partículas de pó.





Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

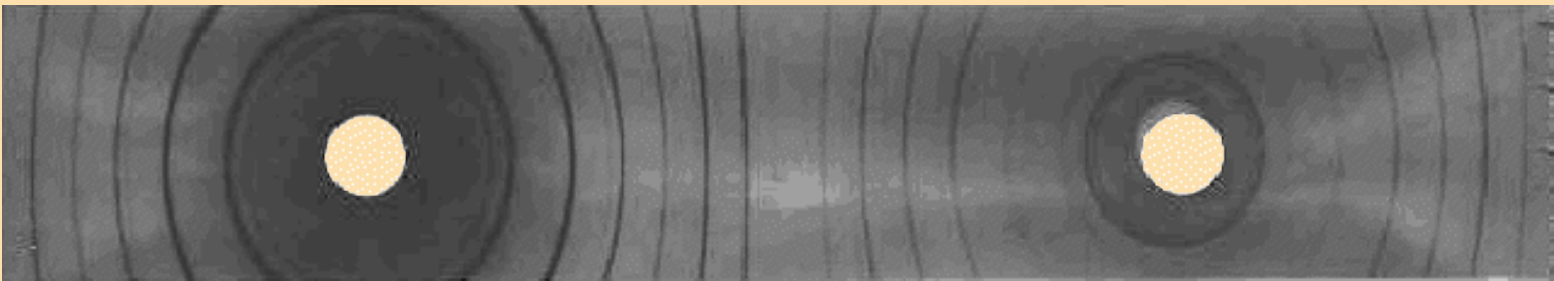
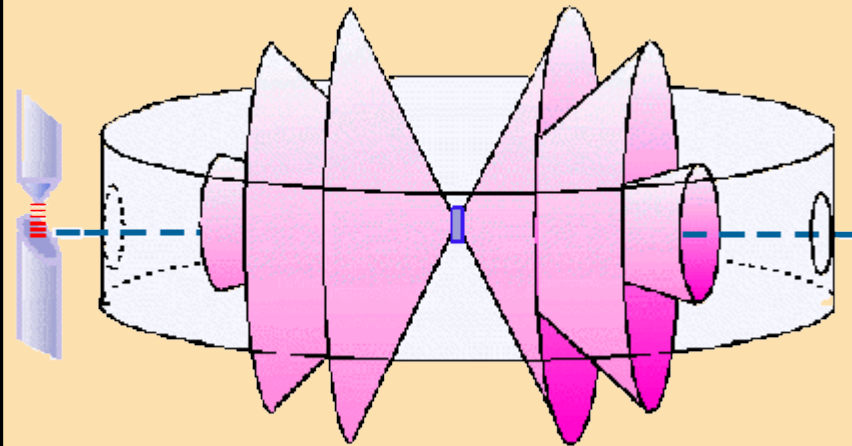
Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- Ao desenrolar o filme, um padrão específico de linhas é formado;

- As mesmas servem como uma impressão digital do material;

- Cada linha de difração é composta por um grande número de pontos;

- Mas como os mesmos estão muito próximos, a mesmas parecem ser algo contínuo.

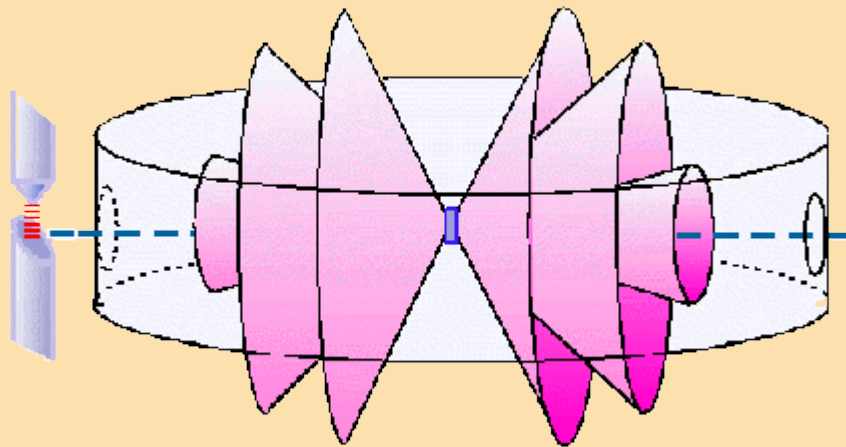




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

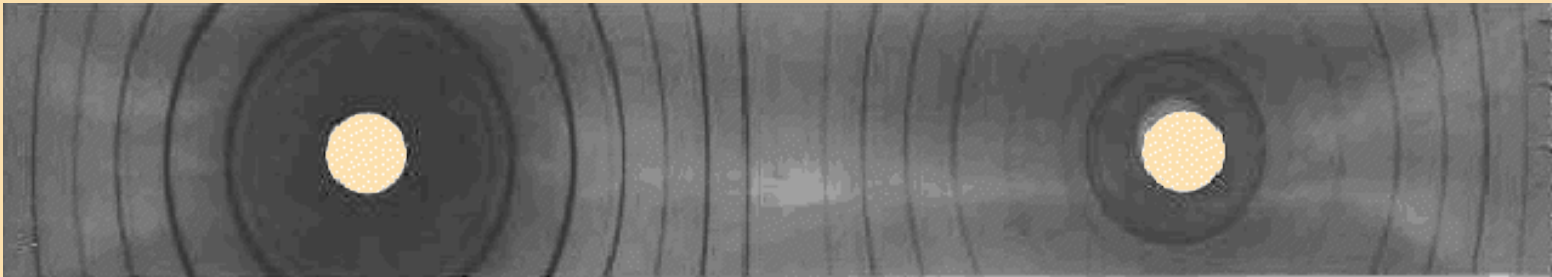
Método do pó (Câmara de Debye-Scherrer)

- Como é possível interpretar essas figuras de difração?



- A partir da posição da linha de difração no filme;
- É possível determinar o ângulo de difração (θ);
- Logo, como o comprimento de onda da radiação é conhecido;
- É possível calcular o espaçamento interplanar do plano que produziu a linha de difração.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

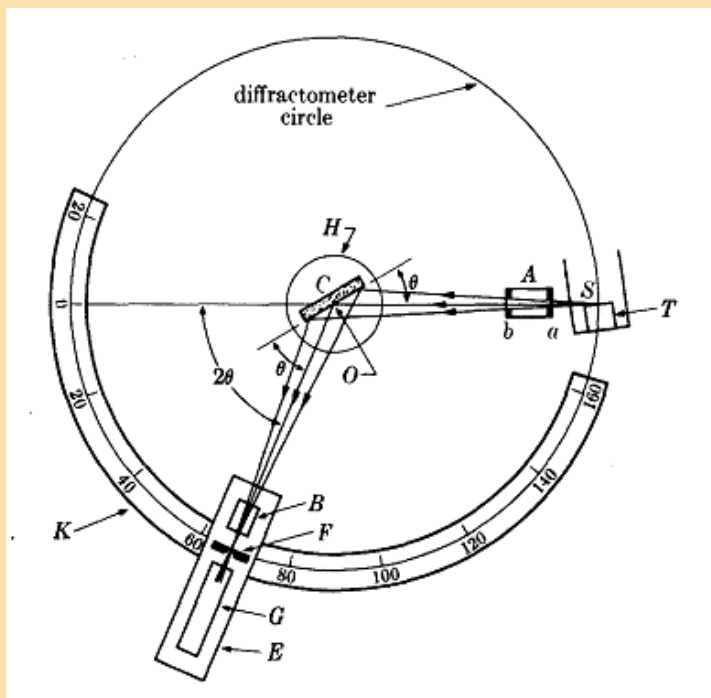




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratômetro de raios X

- Esta é a técnica mais comercial da difração de raios X;
- É bem semelhante ao processo de difração da câmara de Debye-Scherrer;



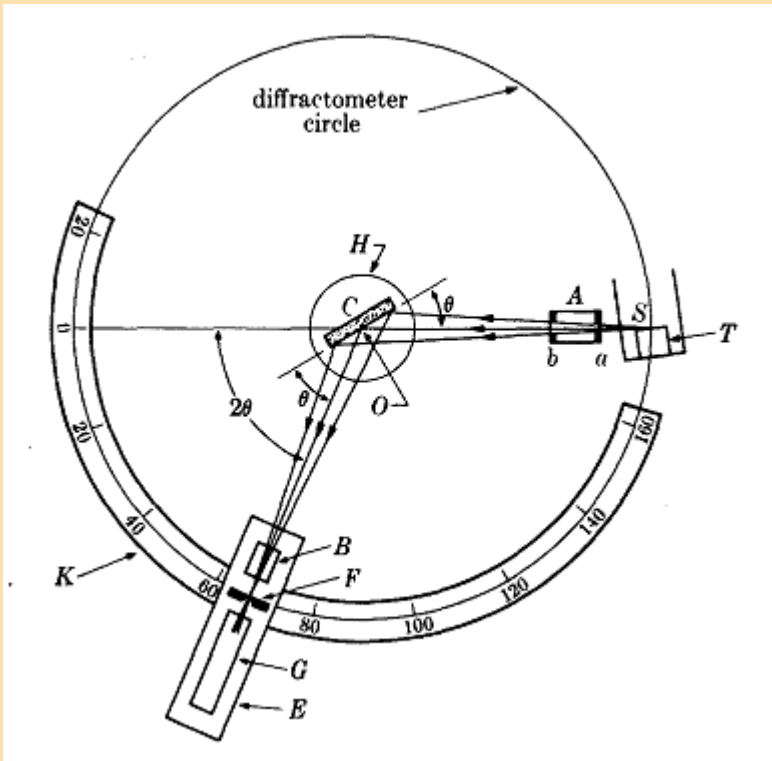
- A radiação utilizada é monocromática;
- As amostras podem estar no formato de pó ou *bulk*;
- A amostra fica na posição C, a fonte de raios X é a posição S e o detector é a letra G.



Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratometro de raios X

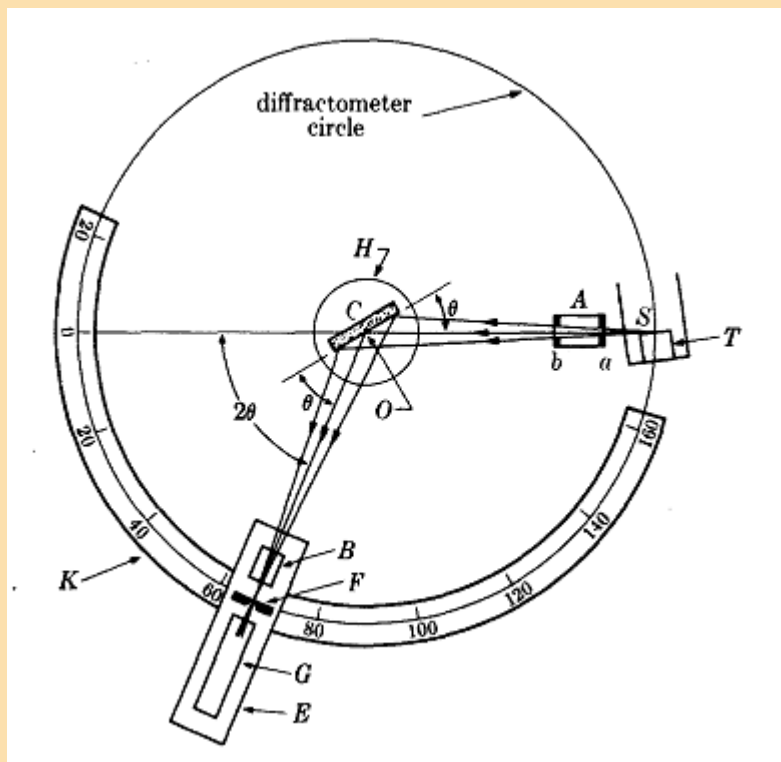
- O filme de revelação é substituído por um detector eletrônico;
- Eles transformam os raios X em pulsos elétricos de corrente;
- Onde a intensidade da radiação medida pelo detector é diretamente proporcional ao número de pulsos gerados por segundo;
- Cuidado! É fácil ser induzido a pensar que a unidade da intensidade da radiação é contagens por segundo;
- Não há uma unidade bem definida e por isso a mesma é chamada de “unidade arbitrária”.



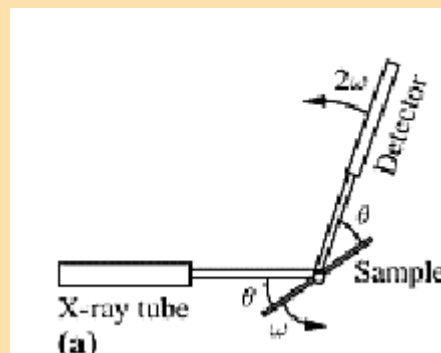


Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratometro de raios X



- Os difratômetros podem apresentar duas configurações;
- $\theta - 2\theta$ (Bragg-Brentano) = A amostra é posicionada em um suporte móvel que se movimenta com uma velocidade angular de “ ω ”;
- A fonte de raios X é fixa;
- O detector é móvel e se movimenta com velocidade de “ 2ω ”.

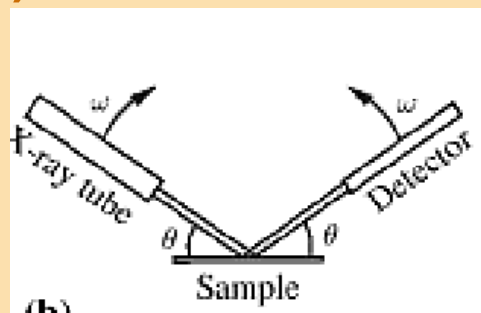
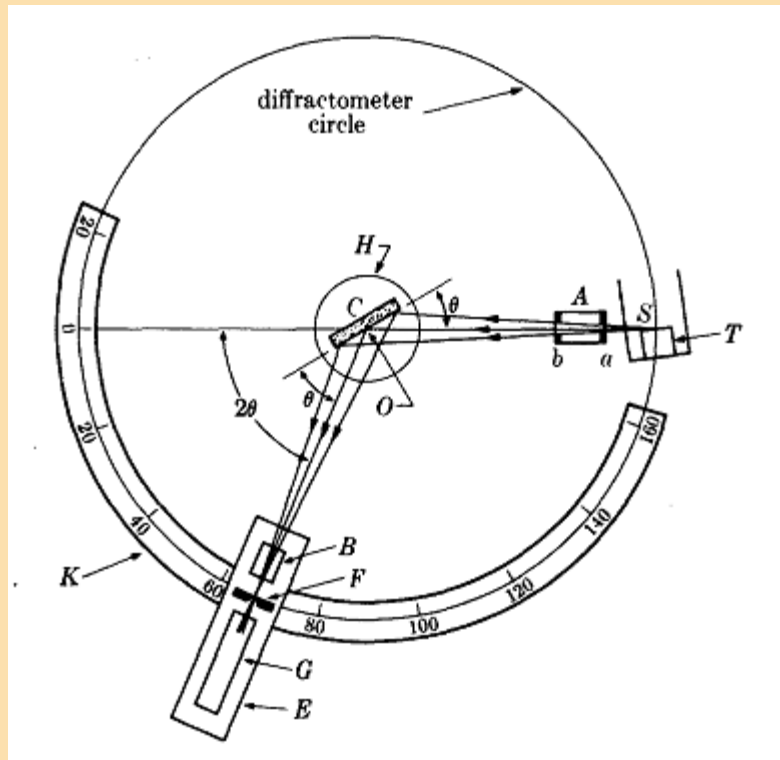




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratometro de raios X

- O filme de revelação é substituído por um detector eletrônico;
- Os difratômetros podem apresentar duas configurações;
- $\theta - \theta =$ A amostra é posicionada em um suporte fixo;
- A fonte de raios X se movimenta com uma velocidade angular de “ ω ”;
- O detector se movimenta com velocidade de “ ω ” (sentido contrário).

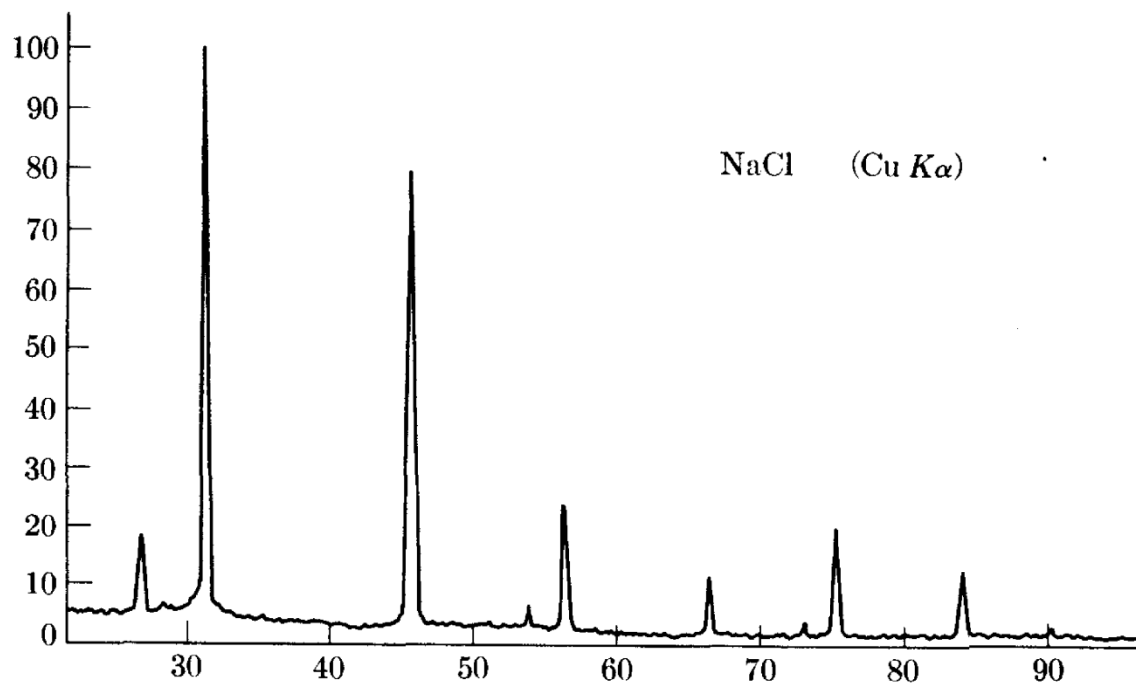




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratometro de raios X

- Em ambos os casos, é gerado uma difratograma de raios X.

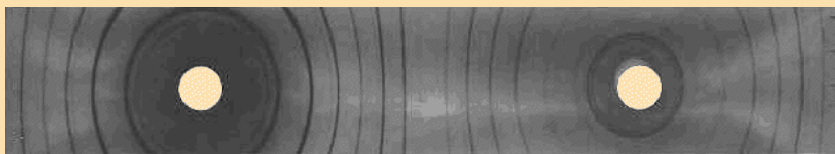




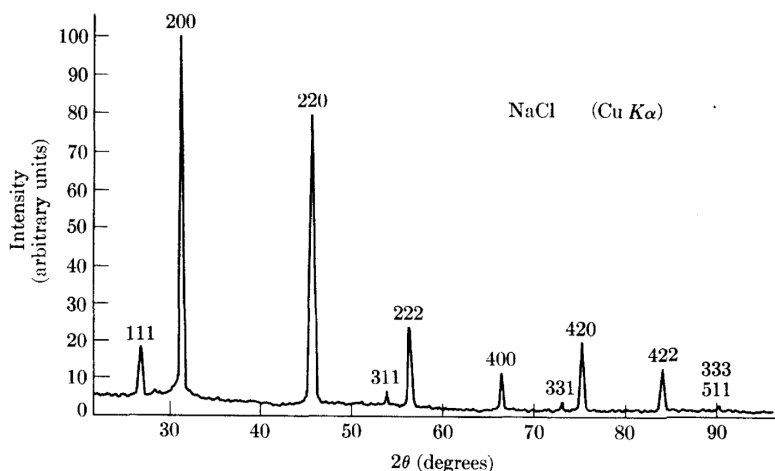
Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratometro de raios X

- Existem algumas diferenças experimentais entre a câmara de Debye-Scherrer e o difratômetro;



- Na câmara, todos os cones difração são gerados simultaneamente;
- É difícil determinar a variação de intensidade no filme fotográfico;
- No caso do difratômetro, as linhas de difração são coletadas sequencialmente;
- A intensidade relativa é de fácil determinação.

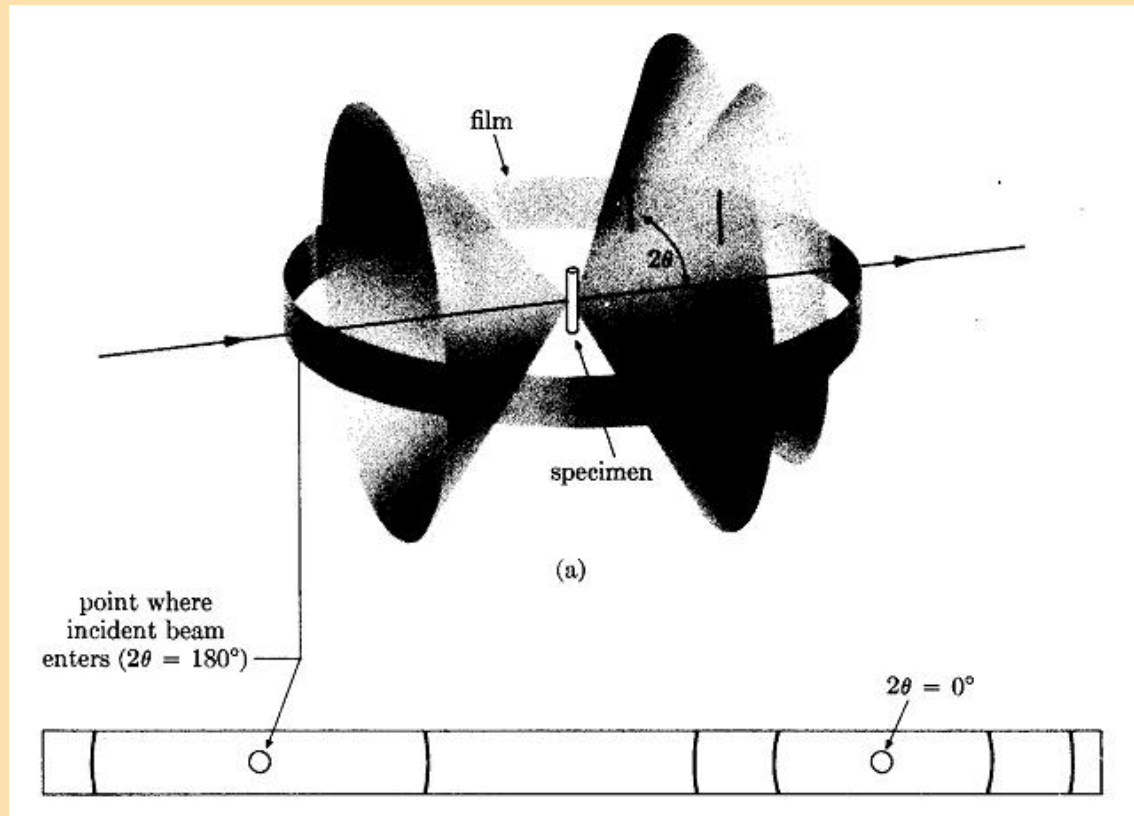




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratometro de raios X

- O detector varre ao redor da amostra.

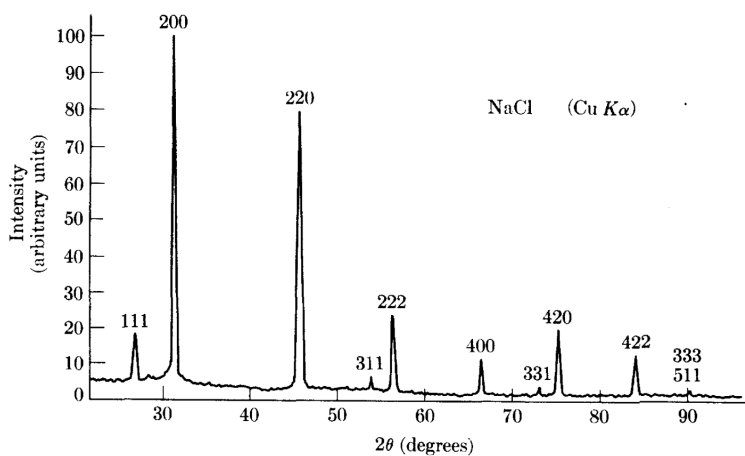
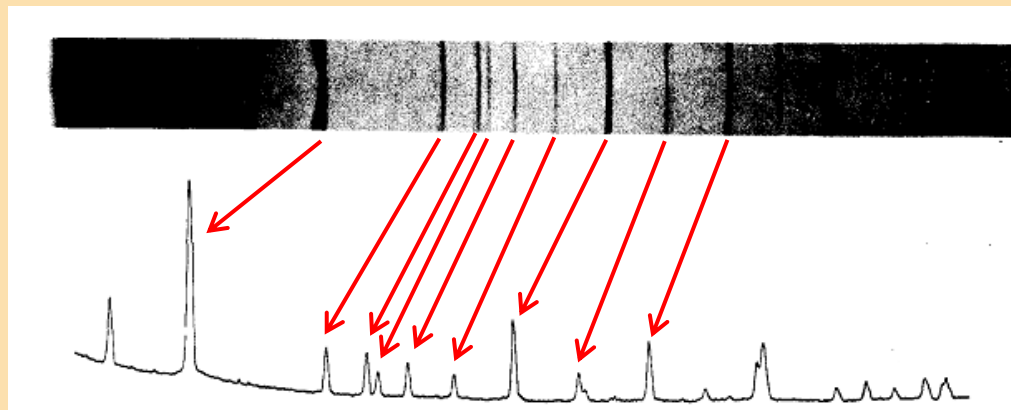
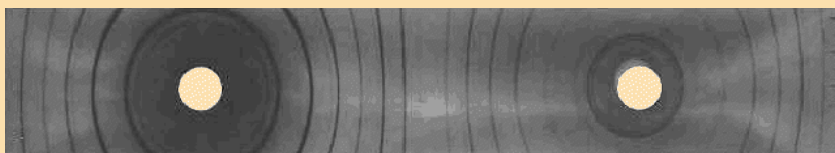




Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratometro de raios X

- Com um olhar um pouco diferente, é possível perceber que os resultados da câmara de Debay-Scherrer e do difratômetros são iguais.





Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratometro de raios X - Limitações

- As amostras em pó precisam ser colocadas em um suporte de vidro ou de plástico;
- Deve-se tomar muito cuidado com a compactação do pó;
- Caso seja aplicada muita tensão nesta etapa, as partículas de pó podem ser induzidas a possuir uma direção preferencial;
- Isso modificará a intensidade relativa do picos;
- O pó precisa ser bem moído, devendo ter um diâmetro inferior a 10 microns;
- Caso contrário, o difratograma de raios X pode não ser reprodutível.

0 nm

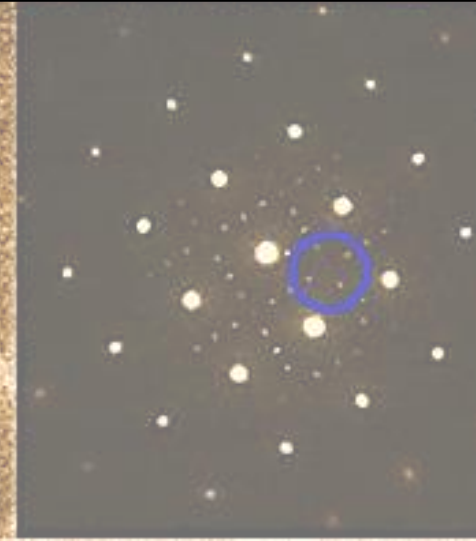
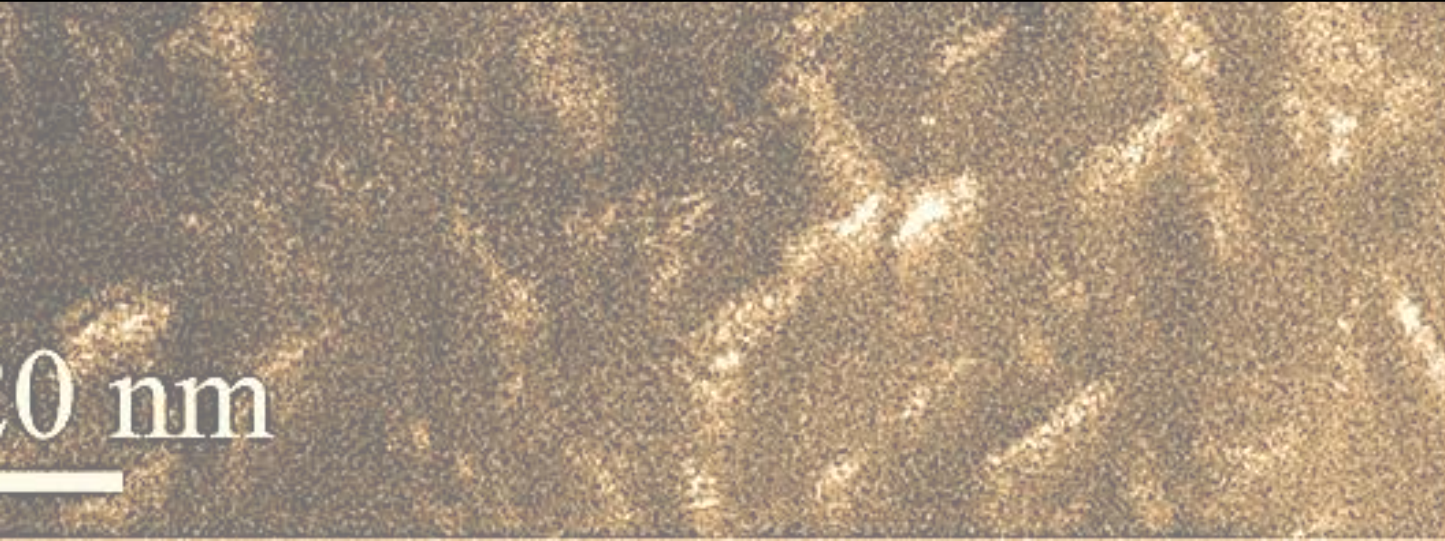


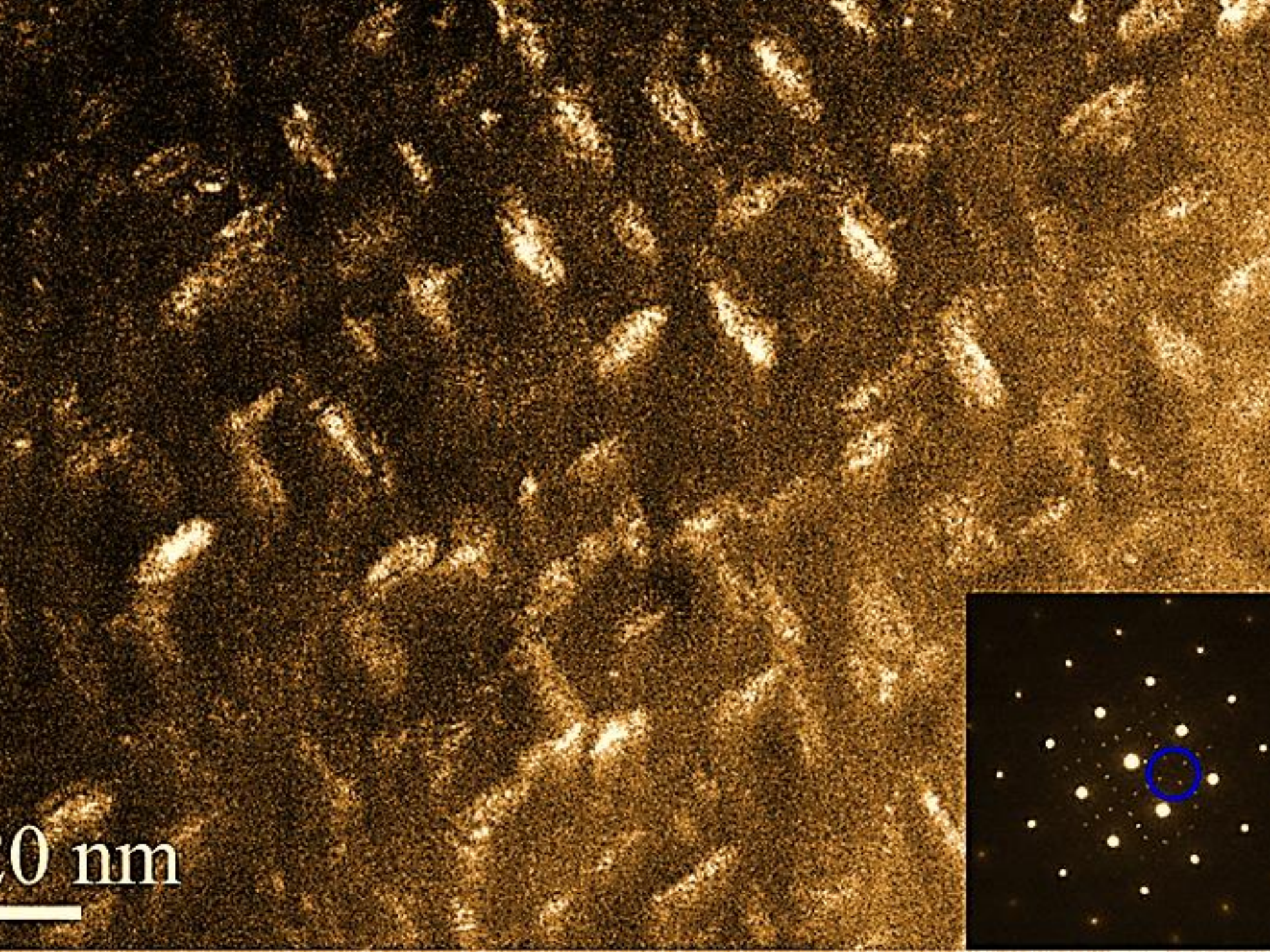


Síntese de Ewald: a construção da esfera refletora

Difratometro de raios X - Limitações

- As amostras podem estar em formato do material bruto (“*bulk*”);
- Entretanto, somente os grãos que receberem a radiação poderão difratar a radiação, e a intensidade relativa dos picos será prejudicada;
- Não é desejado que a superfície analisada seja rugosa;
- A superfície que receberá a radiação deverá ser polida para aumentar a qualidade do resultado.





10 nm