

Métodos Físicos em  
Química Inorgânica  
(119.229 e 314.889)

Prof. José Alves Dias

# Difração de raios X

- O descobrimento dos raios X foi realizado por Wilhelm Konrad Röntgen em 1895, o que lhe conferiu o primeiro prêmio Nobel de Física em 1901.
- Max von Laue teve a idéia que cristais, os quais possuem átomos arranjados em uma rede regular, poderiam difratar raios X.
- O comportamento foi comprovado por W. Friedrich e P. Knipping usando cristais de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
- Principais aplicações: difração de raios X (fases dos materiais); espectroscopia de raios X (análise elementar)

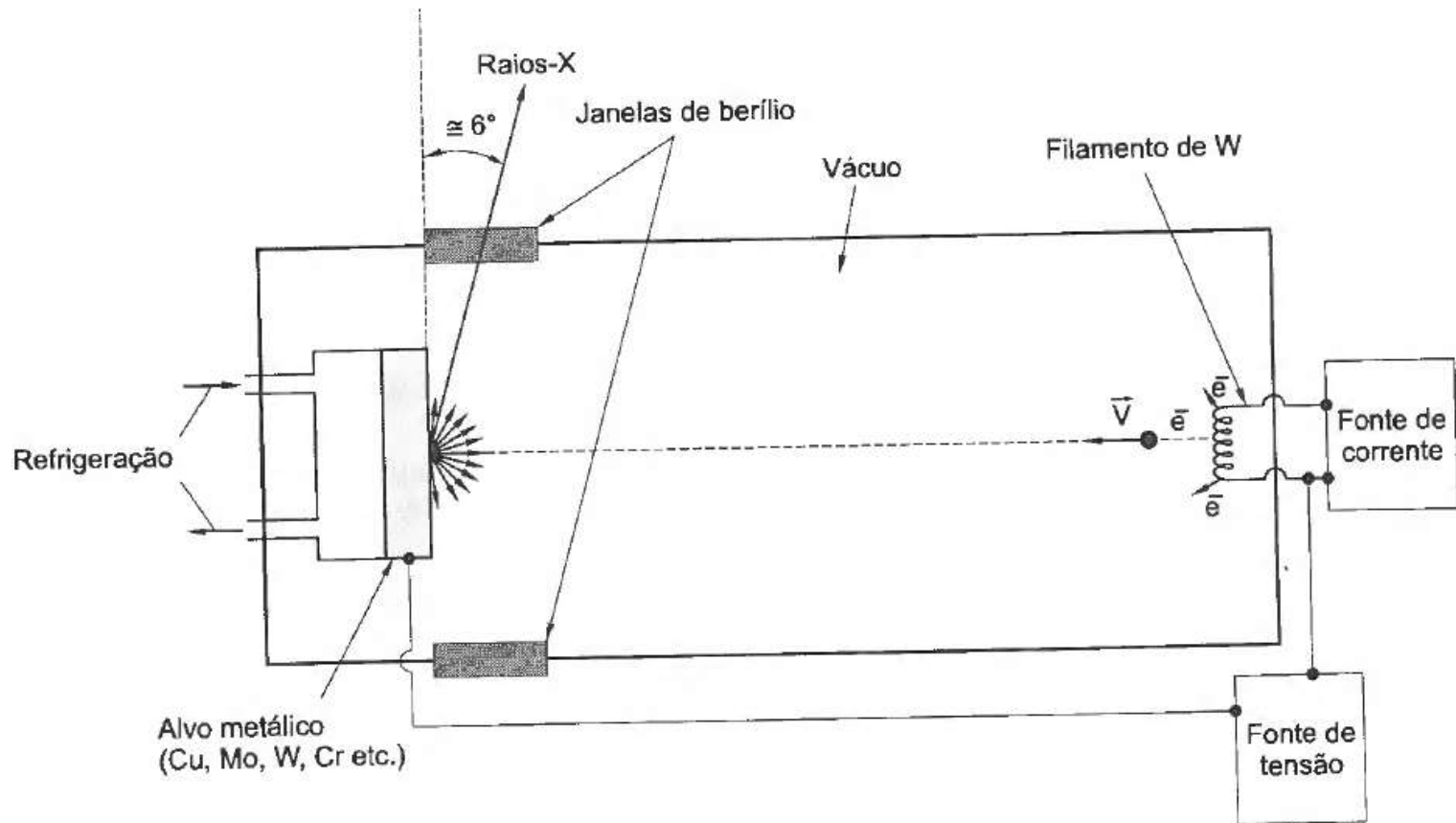
- Os raios X são ondas eletromagnéticas cuja faixa vai de  $10^{-15}$  m ( $10^{-6}$  nm ou  $10^{-5}$  Å) a  $10^{-8}$  m (10 nm ou 100 Å).
- A faixa de comprimento de onda mais frequentemente utilizada vai de 0,5 a 2,5 Å (0,05 a 0,25 nm).
- A energia dos fótons é da ordem do keV (kilo elétron-volt), entre alguns keV a centenas de keV.
- A geração desta energia eletromagnética se deve à transição de elétrons nos átomos ou da desaceleração de partículas carregadas.

# Geração de raios X

**A fonte geradora de raios X parte de um dispositivo chamado tubo de raios X (patenteada em 1916 por Coolidge)**

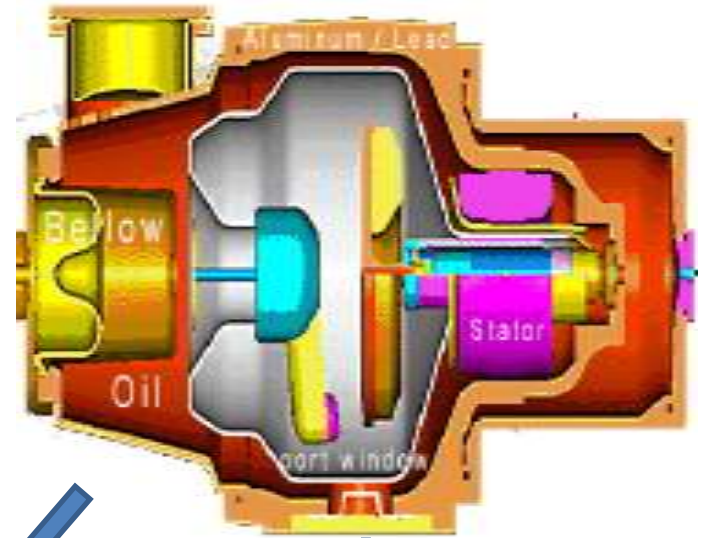
- Fonte de corrente (filamento de W) onde é aplicado uma Diferença de Potencial
- Alvo (átomos de Cu, Co, Mo, etc.)
- Câmara de refrigeração
- Janelas (Be)

# Esquema de um Tubo de raios X

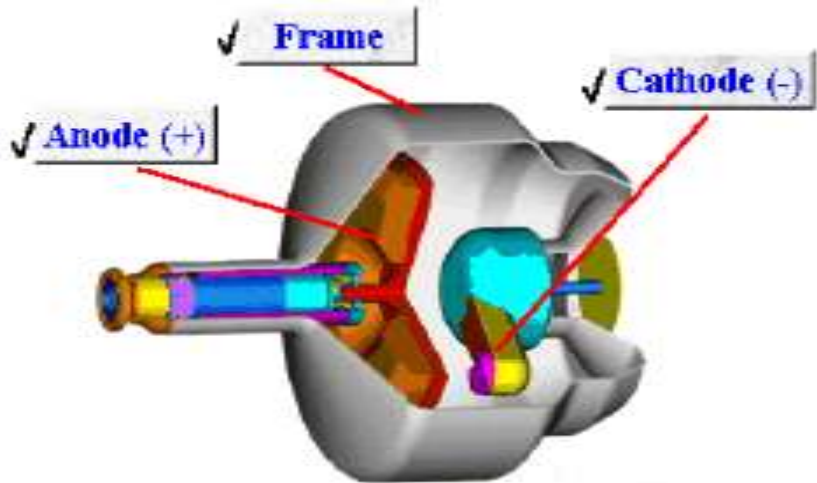
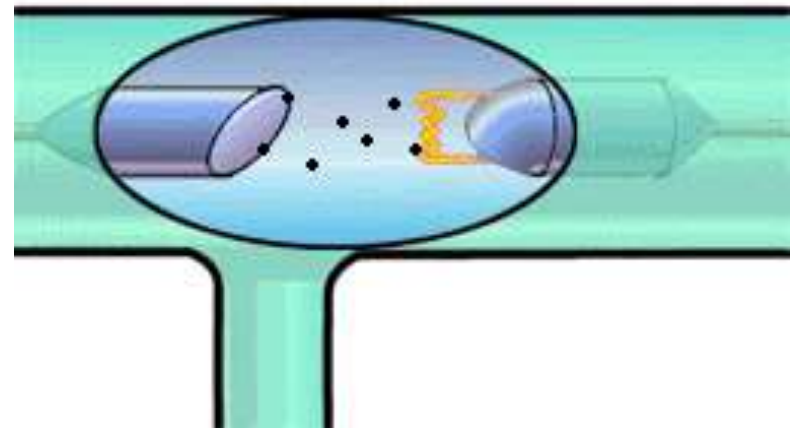


- Elétrons de um filamento aquecido são acelerados a partir da aplicação de uma diferença de potencial, os quais após atingirem um alvo sólido, são trazidos ao repouso.
- Toda ou quase a totalidade da energia cinética dos elétrons é convertida em um fóton (fenômeno chamado de inverso do efeito fotoelétrico).
- Se toda a energia ( $eV$ ) do elétron é convertida em um fóton, a frequência do fóton (o raio X) é dada pela equação do efeito fotoelétrico:  $eV = h\nu$  (A energia de ionização do metal,  $E_i$ , pode ser desconsiderada por causa de sua baixa magnitude em comparação com a outra).

# Fonte de Radiação X



Be



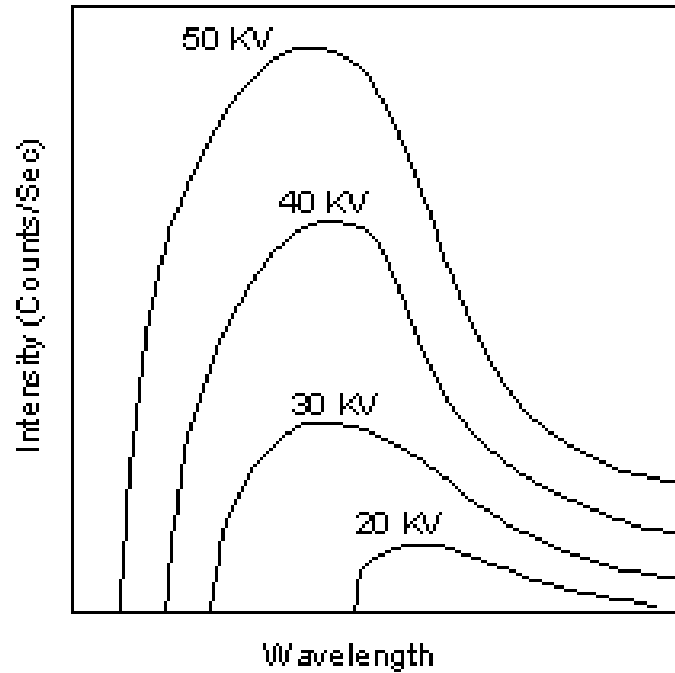
O choque do feixe de elétrons (que saem do catodo com energia de dezenas de keV) com o anodo (alvo) produz dois tipos de raios X:

- O primeiro constitui o **espectro contínuo**, e resulta da desaceleração do elétron durante a penetração no anodo;
- O outro é o **raio X característico** do material do anodo.

Assim, cada espectro de raios X é a superposição de um espectro contínuo e de uma série de linhas espectrais características do anodo.



# Espectro contínuo de raios X para elétrons com diferentes energias cinéticas



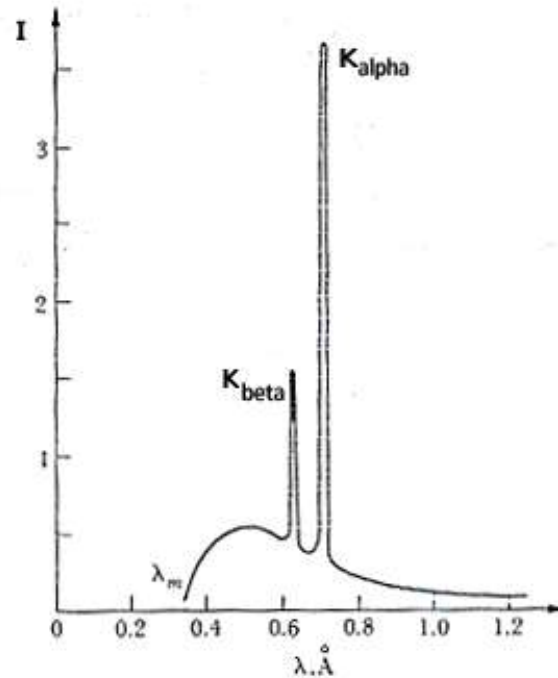
- O espectro contínuo é simplesmente uma curva de contagens por segundo, versus comprimento de onda dos raios X, ou seja Intensidade versus  $\lambda$ .
- Todas as curvas têm em comum o fato de que há um comprimento de onda mínimo, abaixo do qual não se observa qualquer raios X. Este valor não depende do material do anodo.
- Para entender este fenômeno, lembre-se do efeito fotoelétrico. Conforme foi proposto por Einstein, um fóton de radiação, com frequência  $\nu$ , transporta uma energia  $E = h\nu = hc/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação.
- Portanto, os raios X emitido deverá ter energia máxima igual à energia do elétron incidente. Assim, o espectro contínuo é limitado pelo comprimento de onda associado à energia máxima do elétron.

- A partir das relações:  $E=h\nu=hc/\lambda$ , pode ser demonstrado que o comprimento de onda mínimo é dado por:

- 

$$\lambda_{\min} = 1.24 \times 10^4 / V$$

- onde o comprimento de onda é dado em Å, e V, o potencial acelerador, é dado em volt.
- Substituindo-se o alvo de tungstênio (Z=74) por um de molibdênio (Z=42), e mantendo-se as outras condições experimentais constantes, obtém-se o seguinte resultado:



As principais diferenças entre essas figuras são os picos existentes na última, em torno de 0,6 Å e 0,7 Å. Tendo em conta que a única diferença entre uma medida e outra foi a substituição do alvo, é razoável admitir que os picos são devidos ao anodo de molibdênio. Estes picos constituem o espectro de raios X característico do molibdênio.

- Agora, baseado no modelo de Bohr podemos entender como são gerados os raios característicos, e por que o espectro obtido com o tungstênio apresenta apenas um espectro contínuo.

# Espectro total de emissão de raios X

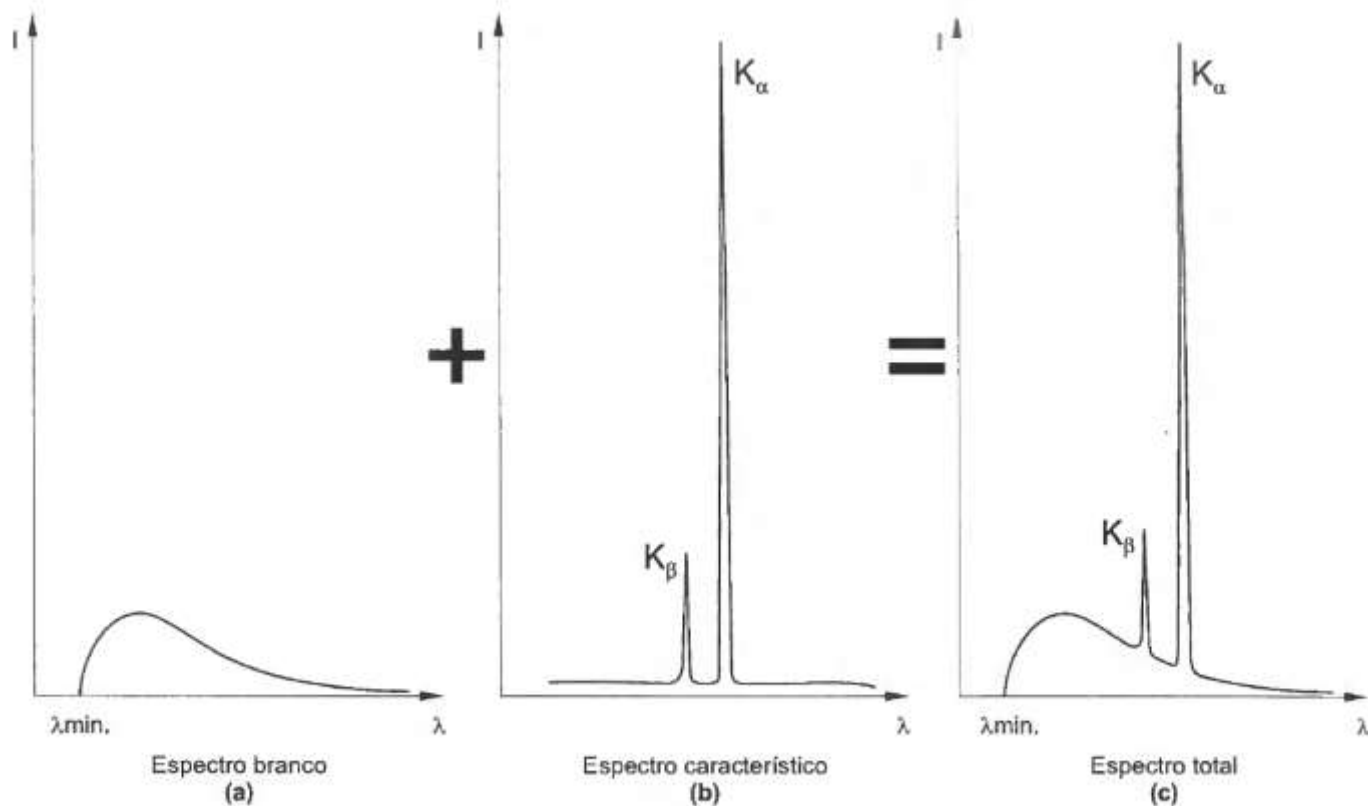
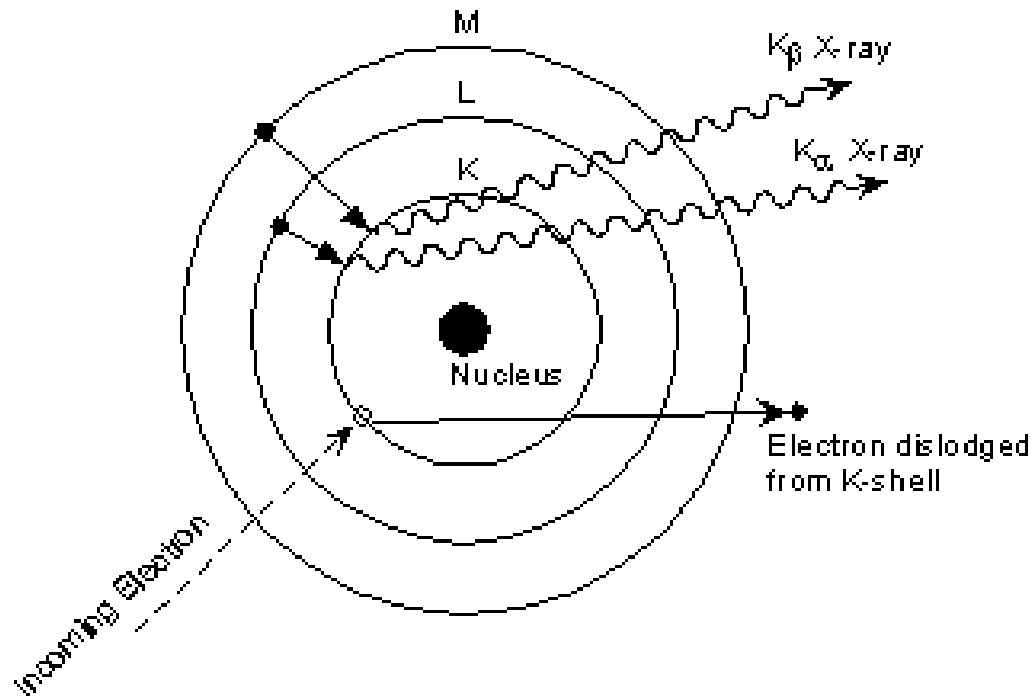


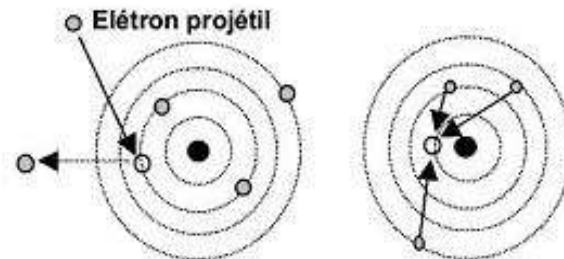
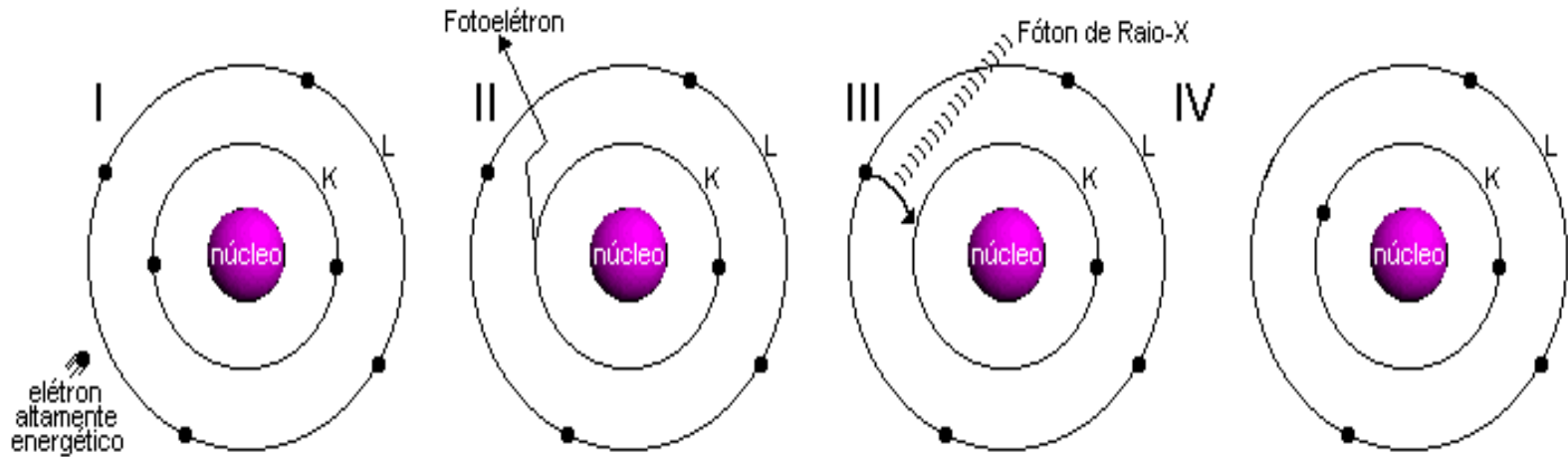
Figura 8 Espectro de emissão total (c), que é a superposição do espectro branco (a) ao espectro característico (b).



Quando o elétron proveniente do catodo incide no anodo, ele pode expulsar um elétron orbital. A órbita de onde o elétron será expulso, depende da energia do elétron incidente e dos níveis de energia do átomo do anodo. A lacuna deixada por este elétron será preenchida por um elétron mais externo. Neste processo, a radiação X será emitida, com frequência dada pela equação:

$$f = (me^4/8e_0^2h^3) [(1/n_f^2)-(1/n_i^2)]$$

# Emissão de Radiação X (nível atômico)



As possibilidades de preenchimento da lacuna da camada K, por elétrons das camadas L, M e N



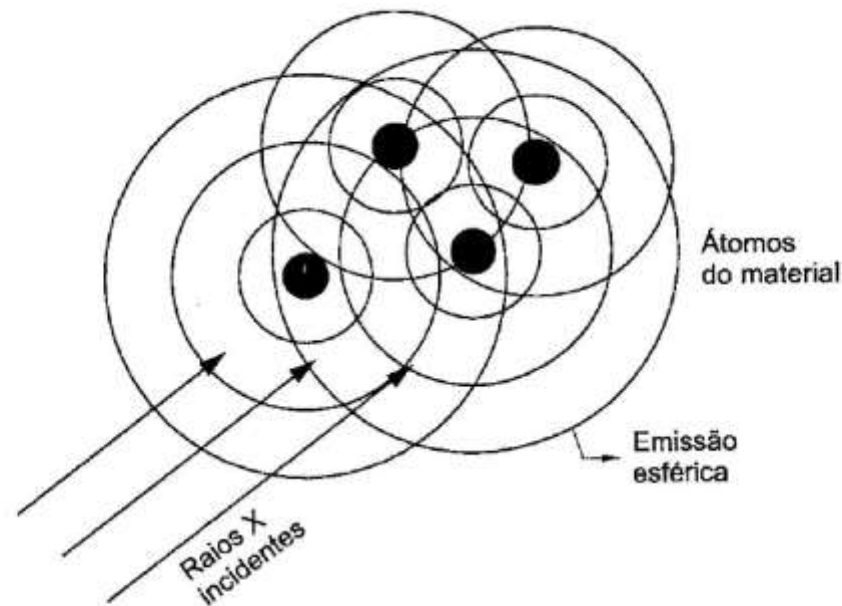
# Tabela 1: Radiações emitidas características dos principais materiais utilizados em tubos de raios X

| Elemento | $K\alpha^1$ (Å) | $K\beta^1$ (Å) |
|----------|-----------------|----------------|
| Cu       | 1.54056         | 1.39221        |
| Mo       | 0.70930         | 0.63228        |
| Cr       | 2.28970         | 2.08487        |
| Co       | 1.78896         | 1.62079        |
| W        | 0.20901         | 0.18437        |
| Ni       | 1.65791         | 1.50013        |
| Fe       | 1.93604         | 1.75661        |

# Difração de raios X

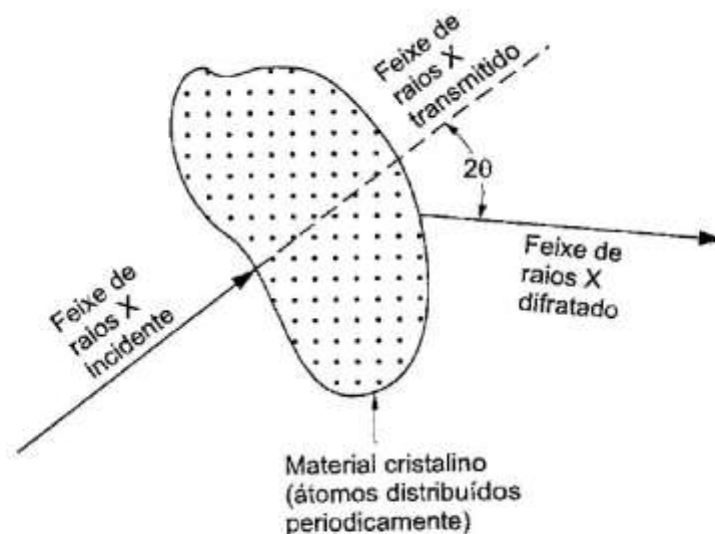
- O fenômeno da difração é de interferência de ondas. A difração é uma pequena faixa do feixe incidente que emerge da amostra com o mesmo comprimento de onda, mas com direção diferente.
- A interação da onda eletromagnética com os elétrons do material gera uma “reflexão” de ondas esféricas absorvida por cada átomo.

# Difração de raios X e a Lei de Bragg



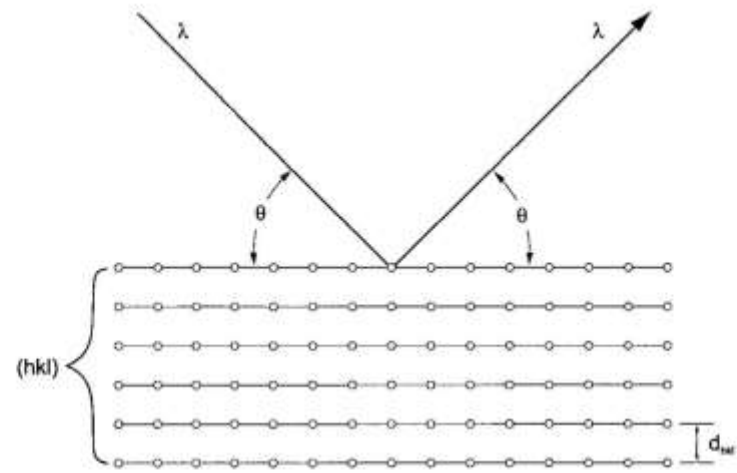
**Figura 17** Ilustração de como um conjunto de átomos absorve e retransmite, esféricamente, ondas de uma frente plana, raios paralelos, que incidem sobre esse conjunto.

A matemática da interferência entre ondas mostra que, se o arranjo de átomos absorvedores e retransmissores de raios X for periódico, isto é, cristalino, ocorrerá o fenômeno da difração, ou seja, uma parte da energia do feixe incidente será desviada para uma única direção, chamada feixe difratado. A Figura 18 ilustra esquematicamente esse fenômeno.

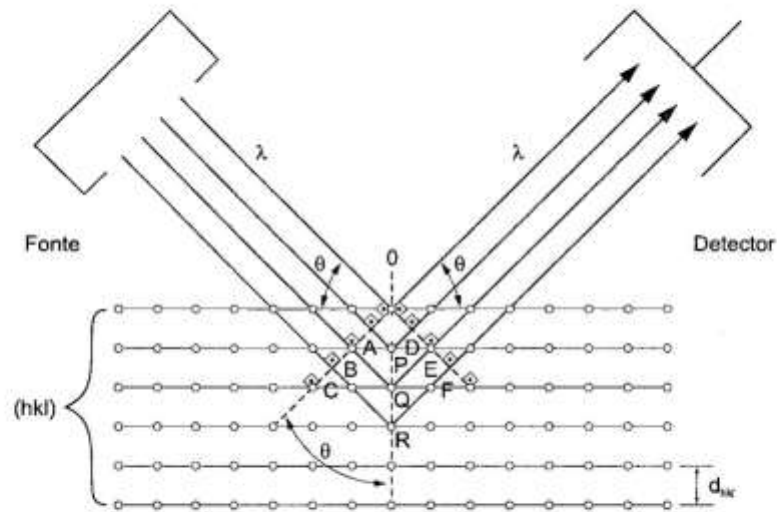


**Figura 18** Arranjo de átomos, absorvedores e retransmissores de raios X, periódicos (cristal), provocando a difração de um feixe incidente, espalhado com o ângulo  $2\theta$ .

Portanto, a Figura 18 nos mostra que, do feixe incidente, numa dada direção em relação ao pedaço de cristal, raios X de mesmo comprimento de onda incidente sairão do cristal, sendo que uma parte será transmitida na mesma direção e outra parte será difratada, fazendo um ângulo  $2\theta$  com o feixe transmitido. O feixe difratado também pode ser chamado de feixe espalhado. O ângulo  $\theta$  é chamado *ângulo de Bragg*, sobre o qual conheceremos logo adiante. O ângulo  $2\theta$  é conhecido como ângulo de espalhamento ou ângulo de difração.



(a)



(b)

**Figura 19** Vista lateral de um conjunto de planos paralelos,  $(hkl)$ , com a distância interplanar  $d_{hkl}$ . (a) Destaque a um raio incidente; (b) geometria para compreender a interferência construtiva.

**Tabela 5** Exemplo do funcionamento da ordem de difração  $n$ , para um cristal cúbico com  $a = 0,300$  nm, recebendo a incidência de raios X com  $\lambda = 0,154$  nm sobre diferentes planos (hkl).

| n | hkl | $d_{hkl}$<br>(nm) | $(d_{hkl}/n)$<br>(nm) | Sen( $\theta$ ) | $\theta$<br>( $^\circ$ ) | $n \cdot h, n \cdot k, n \cdot l$ |
|---|-----|-------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 100 | 0,300             | 0,300                 | 0,257           | 14,9                     | 100                               |
| 2 | 100 | 0,300             | 0,150                 | 0,513           | 30,9                     | 200                               |
| 3 | 100 | 0,300             | 0,100                 | 0,770           | 50,4                     | 300                               |
| 4 | 100 | 0,300             | 0,075                 | 1,027           | não existe               | não existe                        |
| 1 | 110 | 0,212             | 0,212                 | 0,363           | 21,3                     | 110                               |
| 2 | 110 | 0,212             | 0,106                 | 0,726           | 46,6                     | 220                               |
| 3 | 110 | 0,212             | 0,071                 | 1,085           | não existe               | não existe                        |
| 1 | 111 | 0,173             | 0,173                 | 0,445           | 26,4                     | 111                               |
| 2 | 111 | 0,173             | 0,087                 | 0,885           | 62,3                     | 222                               |
| 3 | 111 | 0,173             | 0,058                 | 1,328           | não existe               | não existe                        |

**Tabela 6** Linhas de difração ausentes (proibidas) para algumas estruturas cristalinas.

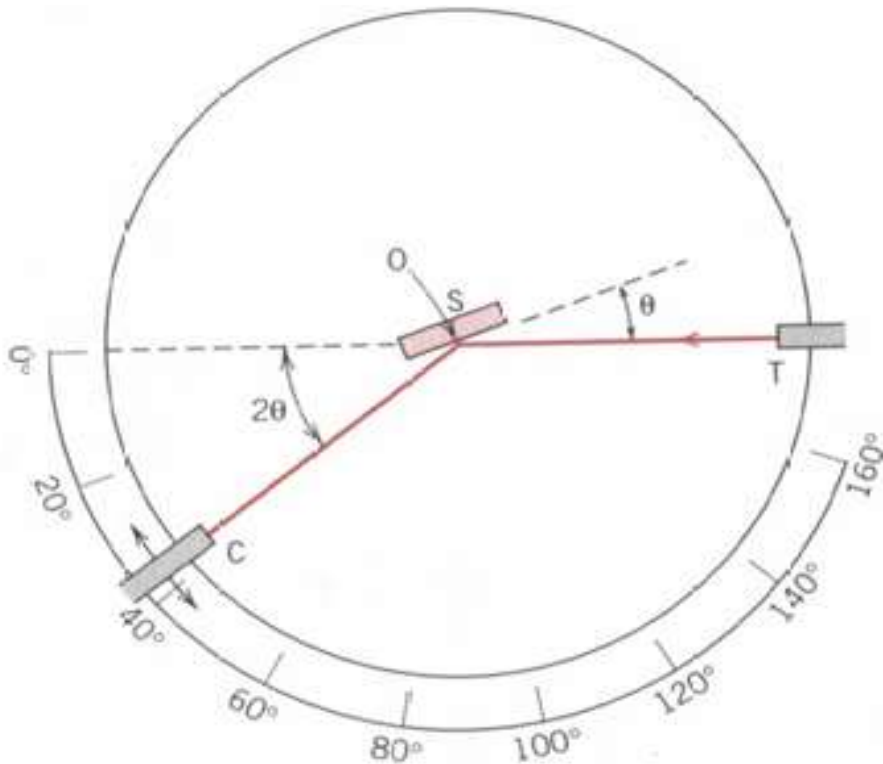
| Estrutura com átomos somente sobre os pontos da rede: | Índices de Miller das linhas ausentes (proibidas) | Exemplos de planos que não geram difração     |
|---|---|---|
| cúbica simples  | nenhuma restrição                                 | nenhuma restrição                             |
| cúbica de corpo centrado                              | $h+k+l = \text{número ímpar}$                     | (100), (111), (210), (221), (300), ...        |
| cúbica de face centrada                               | h, k e l misturados entre pares e ímpares         | (100), (110), (210), (211), (221), (300), ... |



- A cristalografia de raios X é um método de determinação do arranjo de átomos dentro de um cristal, no qual um feixe de raios X ao atingir o cristal é difratado em muitas direções específicas.
- A partir dos ângulos e intensidades destes feixes difratados, um cristalógrafo pode produzir uma imagem tridimensional da densidade de elétrons dentro do cristal.
- A partir desta densidade eletrônica, a posição média dos átomos do cristal pode ser determinada, bem como as suas ligações químicas, a sua desordem na rede e diversas outras informações.

- No experimento de difração de raios X, um cristal é montado em um goniômetro e, gradualmente, rodado ao ser bombardeado com raios X, produzindo um padrão de difração de pontos regularmente espaçados conhecido como reflexões.
- As imagens bidimensionais tomadas em diferentes rotações são convertidas em um modelo tridimensional da densidade de elétrons no interior do cristal pelo método matemático de transformada de Fourier e a partir de dados químicos conhecidos para a amostra.
- Resolução de baixa qualidade ou mesmo erros podem ocorrer se os cristais são pequenos demais ou não suficientemente uniformes em sua composição interna.

# Esquema de um goniômetro de raios X



T= fonte de raios X  
S= amostra  
C= detector  
O= eixo no qual a  
amostra e detector giram

# Difração de raios X (DRX) de pó

- Utiliza uma radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$ . A amostra (pó) é constituída de um grande número de cristalitos cuja orientação é estatisticamente aleatória, existindo um certo número de cristalitos que estão em posição de Bragg para uma dada família de planos hkl, isto é, para uma incidência  $\theta$  tal que:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \text{ sen}\theta \text{ (Lei de Bragg)}$$

- $n \rightarrow n^\circ$  inteiro de comprimentos de onda
- $\theta \rightarrow$  ângulo de Bragg
- $d \rightarrow$  distância entre os planos inter-reticulares
- $hkl \rightarrow$  índice de Miller, da família de planos hkl

- Uma outra informação importante é dada pela intensidade ( $I$ ) dos raios difratados que depende do conteúdo atômico (natureza, número e posição relativa dos átomos) da malha elementar e também das dimensões dos cristais.
- As intensidades dos picos (riscas) são dadas numa escala relativa, atribuindo-se o valor 100 a reflexão (ou pico) mais intenso.
- Ficheiro ASTM (ou arquivo digital PDF → powder diffraction file) é consultado para identificação.

## ICDD DATA BASE

International Center Diffraction Data (ICDD) or formerly known as (JCPDS) Joint Committee on Powder Diffraction Standards is the organization that maintains the data base of inorganic and organic spectra. The data base is available from the Diffraction equipment manufacturers or from ICDD direct.

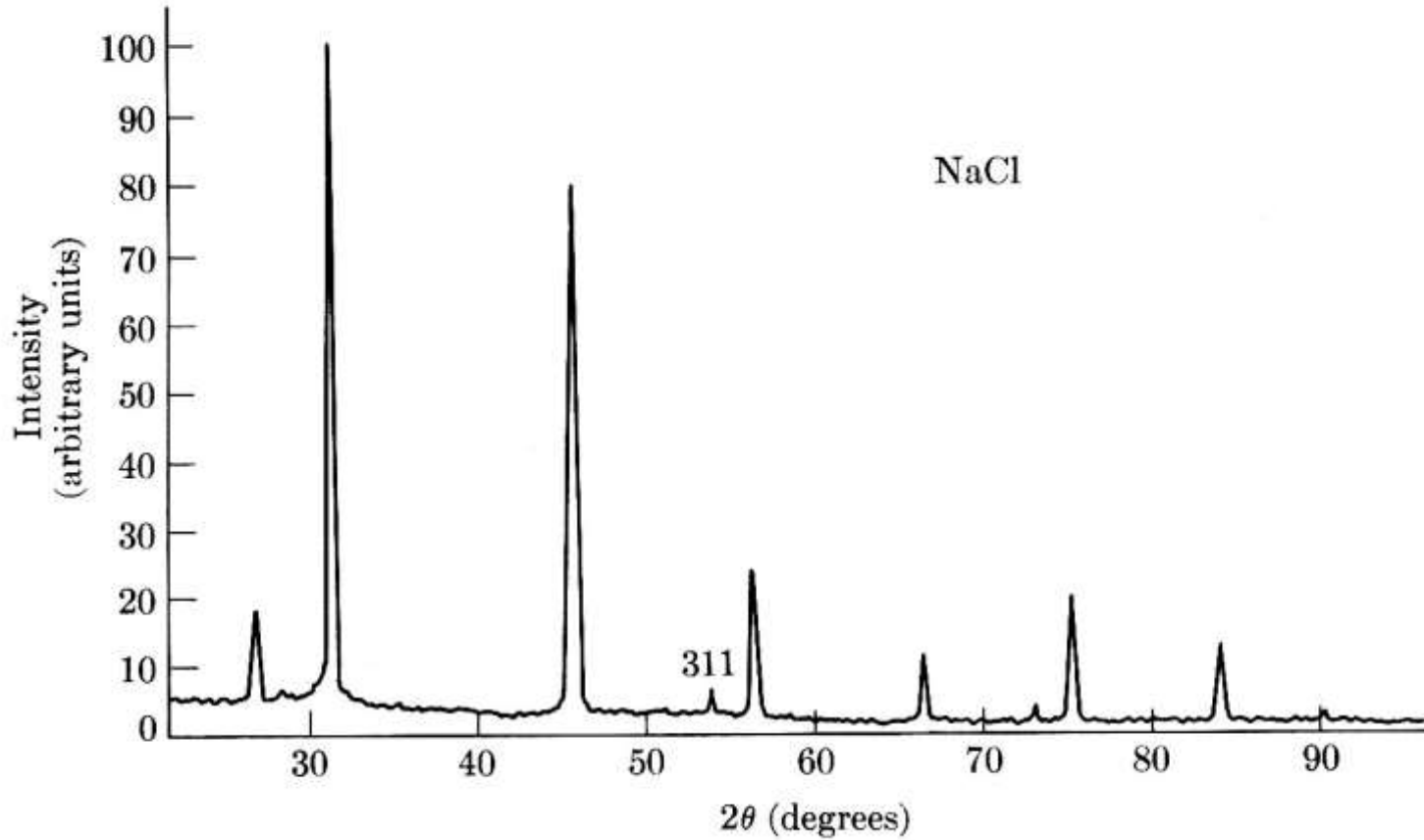
Currently the data base is supplied either on magnetic or optical media. Two data base versions are available the PDF I and the PDF II.

The PDF I data base contains information on d-spacing, chemical formula, relative intensity, RIR quality information and routing digit. The information is stored in an ASCII format in a file called PDF1.dat. For search/match purposes most diffraction manufacturers are reformatting the file in a more efficient binary format.

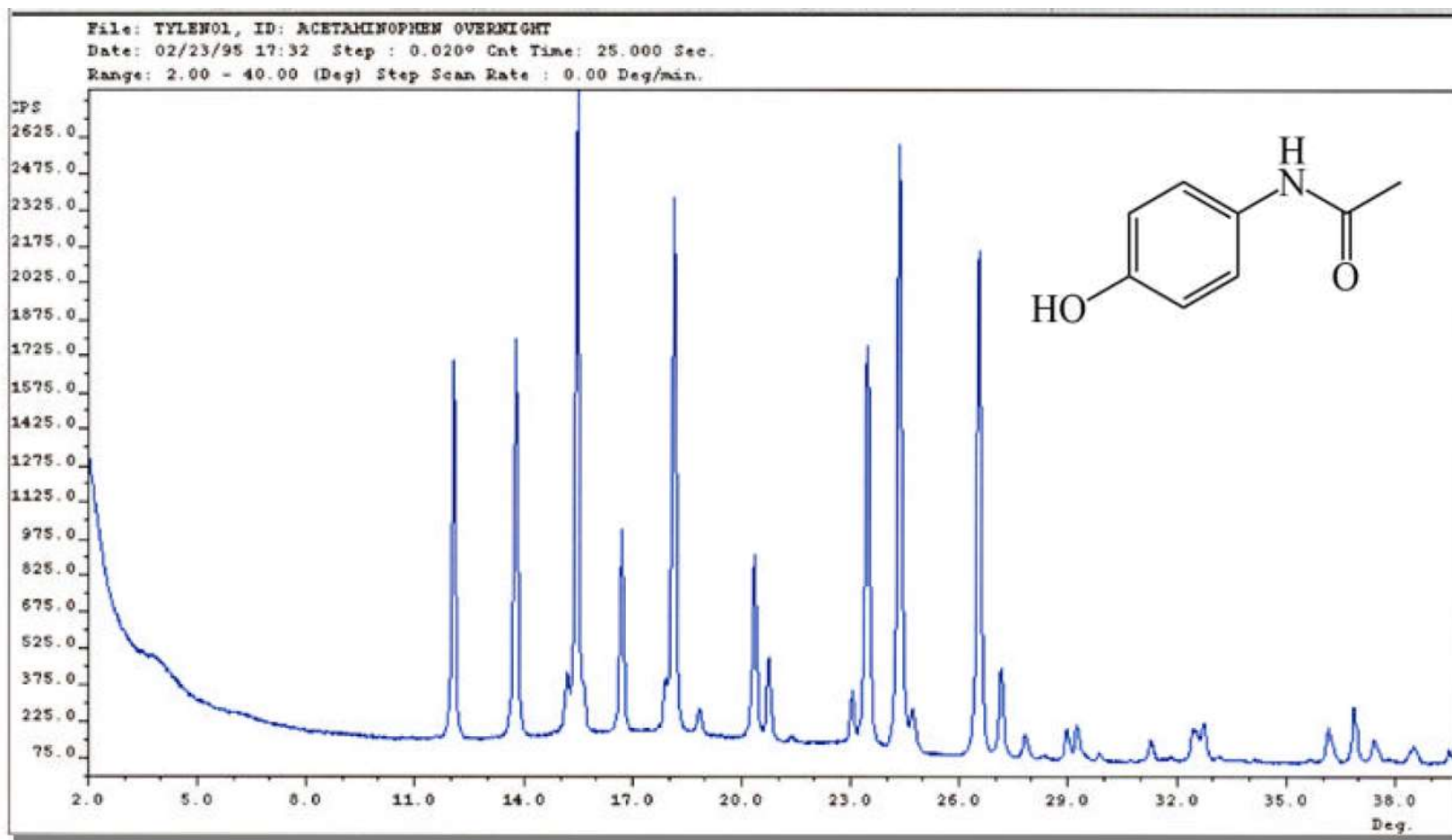
The PDF II data base contains full information on a particular phase including cell parameters. Scintag's newest search/match and look-up software package is using the PDF II format. Optimized data base formats, index files and high performance PC-computers make PDF II search times extremely efficient.

The data base format consists of a set number and a sequence number. The set number is incremented every calendar year and the sequence number starts from 1 for every year. The yearly releases of the data base is available in September of each year.

# Difratograma do NaCl



# Difratograma do TILENOL





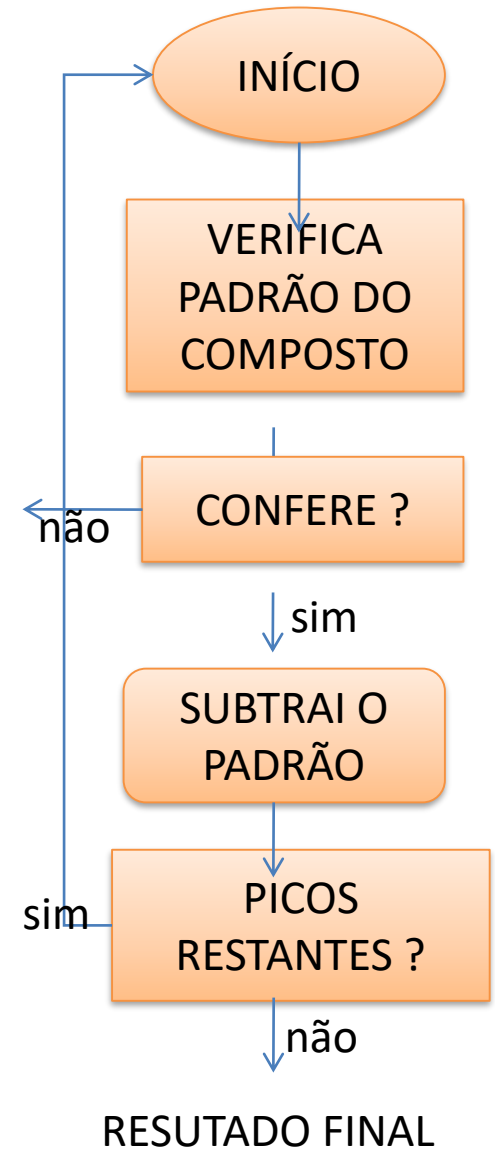
# APLICAÇÕES DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

- Identificação de fases cristalinas
- Quantificação de fases
- Determinação de parâmetros de cela unitária
- Dispositivos com controle de temperatura
- Orientação de cristalitos – Textura
- Tamanho médio de domínios cristalinos
- Tensão residual

# APLICAÇÕES DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

## 1 - IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

- Planos de difração, distâncias interplanares, densidade de átomos (elétrons) em cada plano, são características de cada substância cristalinas
- Banco de dados (ICDD) International Center for Diffraction Data (USA)
- Mais de 200.000 compostos cristalinos , com as distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas para os planos (hkl) que difratam os raios X.



## 2 – QUANTIFICAÇÃO DE FASES

Os métodos de análise quantitativas das fases por difração de raios X leva em consideração os principais métodos a seguir.

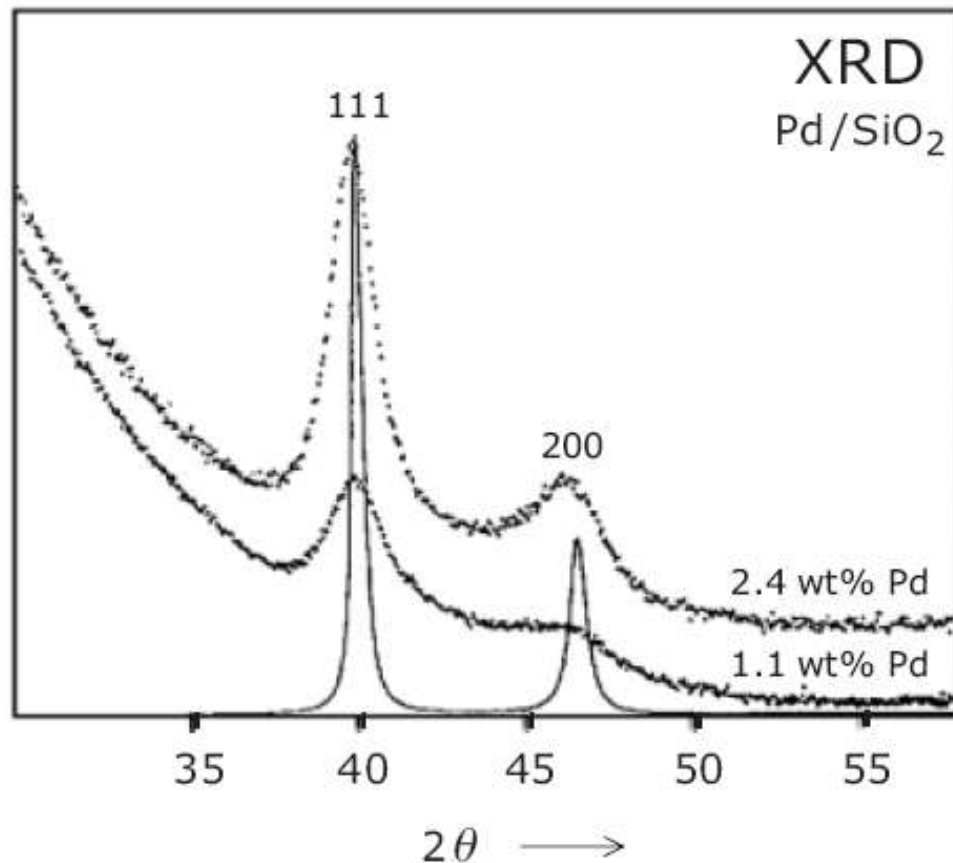
- Método do padrão interno
- Método da adição
- Método do padrão externo, com sobreposição de picos
- Método da adição-difração
- Método da diluição, cálculo direto, análise quantitativa sem padrão

**Obs.** A maioria desses métodos utilizam comparações com amostras de referência .

Fatores como orientação preferencial, microabsorção, granulação da amostra, dentre outros são limitantes para se obter resultados quantitativos dentro de intervalos de precisão aceitáveis, o que faz com que as técnicas de análises quantitativas sejam pouco utilizadas.

# Aplicação de DRX em catalisadores

- Difração de raios X é uma das técnicas mais antigas e mais frequentemente aplicadas na caracterização de materiais e catalisadores.
- DRX é usado para identificar fases cristalinas dentro dos catalisadores por meio da análise dos parâmetros estruturais de rede e obter indicações do tamanho médio dos domínios das partículas.



**Figure 4.5.** XRD pattern showing the (111) and (200) reflections of Pd in two silica-supported palladium catalysts and of a Pd reference sample. The reader may use the Bragg equation (1) to verify that the Pd (111) and (200) reflections are expected at angles  $2\theta$

of 40.2 and 46.8 (with Cu  $K\alpha$  radiation (lattice constant of Pd is 0.389 nm,  $d_{111} = 0.225$  nm,  $d_{200} = 0.194$  nm,  $\lambda = 0.154$  nm. [Adapted from G. Fagherazzi, A. Benedetti, A. Martorana, S. Giuliano, D. Duca and G. Deganello, *Catal. Lett.* **6** (1990) 263.]

- In catalyst characterization, diffraction patterns are mainly used to identify the crystallographic phases that are present in the catalyst. Figure 4.5 gives an example where XRD readily reveals the Pd reflections in two Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts.
- X-Ray diffraction has an important limitation: Clear diffraction peaks are only observed when the sample possesses sufficient long-range order. The advantage of this limitation is that the width (or rather the shape) of diffraction peaks carries information on the dimensions of the reflecting planes.
- Diffraction lines from perfect crystals are very narrow, see for example the (111) and (200) reflections of large palladium particles in Fig. 4.5. For crystallite sizes below 100 nm, however, line broadening occurs due to incomplete destructive interference in scattering directions where the X-rays are out of phase. The two XRD patterns of supported Pd catalysts in Fig. 4.5 show that the reflections of palladium are much broader than those of the reference.

- The Scherrer formula relates crystal size to line width:

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

- in which  $\langle L \rangle$  is a measure of the dimension of the particle in the direction perpendicular to the reflecting plane,  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $\beta$  is the peak width at half height,  $\theta$  is the angle between the beam and the normal to the reflecting plane, and  $K$  is a constant dependent on the form of the particle (often taken between 0.9 to 1).
- When applied to the XRD patterns of Fig. 4.5, average diameters of 4.2 and 2.5 nm are found for the catalysts with 2.4 and 1.1 wt% Pd, respectively. X-ray line broadening provides a quick but not always reliable estimate of the particle size.

- The strength of XRD for catalyst characterization is that it gives clear and unequivocal structure information on particles that are sufficiently large, along with an estimate of their size, and it can reveal this information under reaction conditions.
- The limitation of XRD is that it can not detect particles that are either too small or amorphous. Hence, one can never be sure that there are no other phases present than the ones detected with XRD. In particular, the surface, where catalytic activity resides, is invisible in standard XRD.

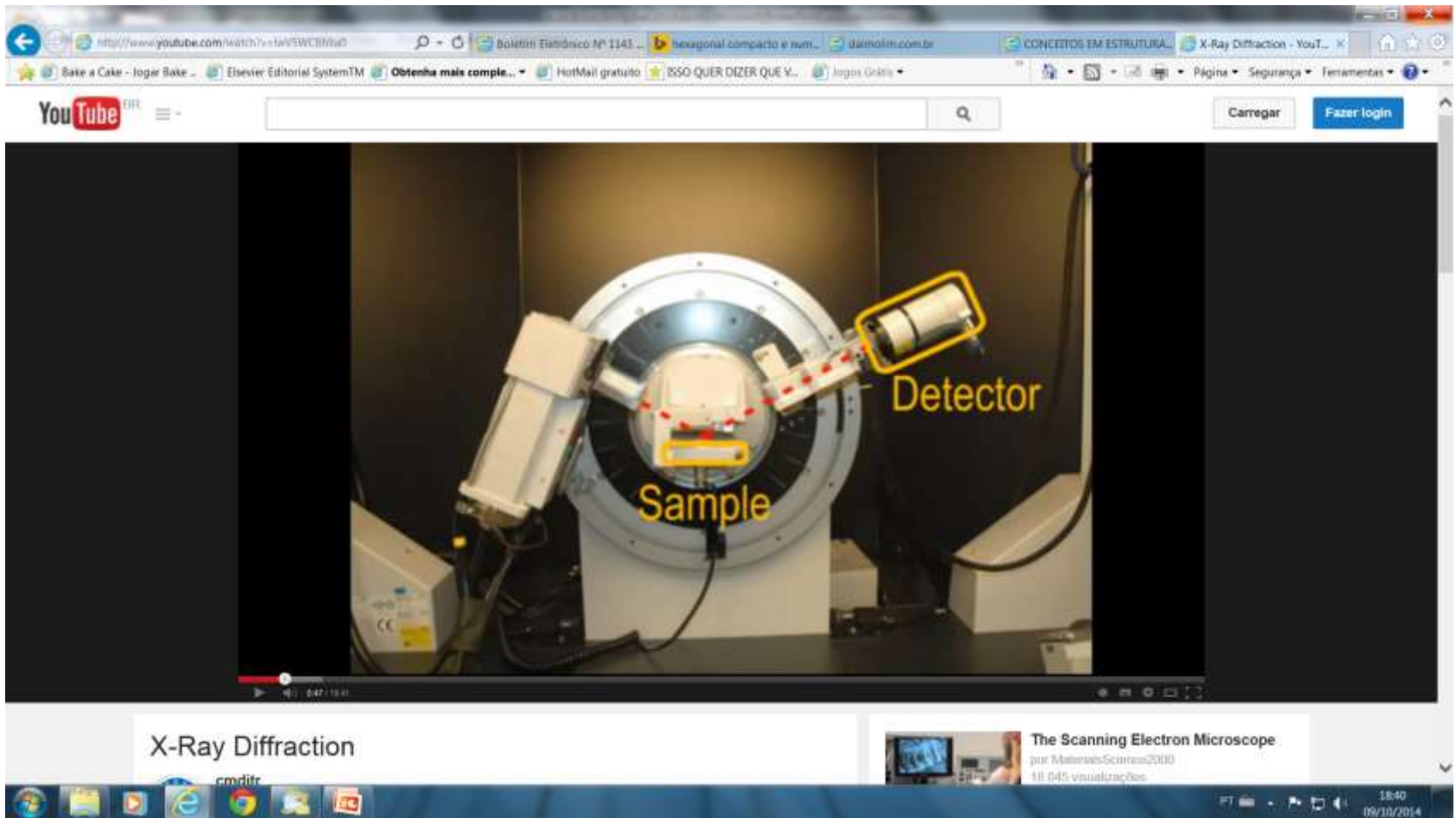


# Difratômetro Bruker modelo D8 FOCUS



# Video sobre funcionamento do difratômetro Bruker modelo D8 FOCUS

<http://www.youtube.com/watch?v=lwV5WCBh9a0>

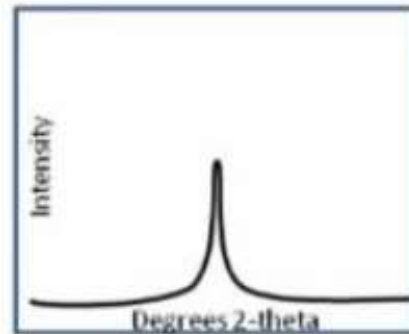
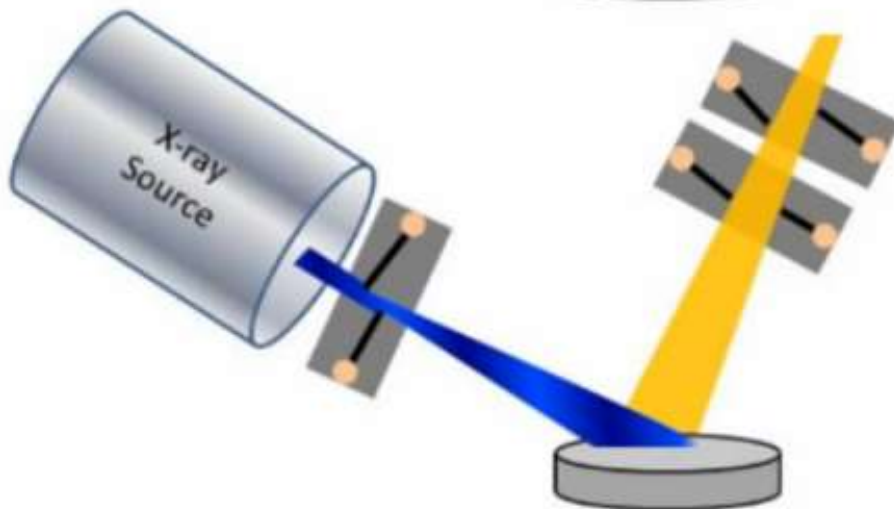
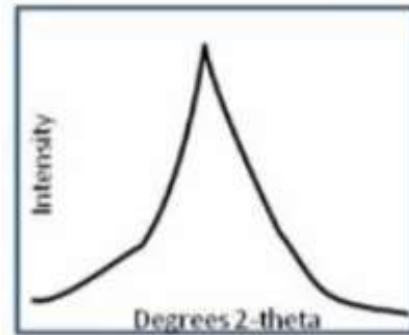
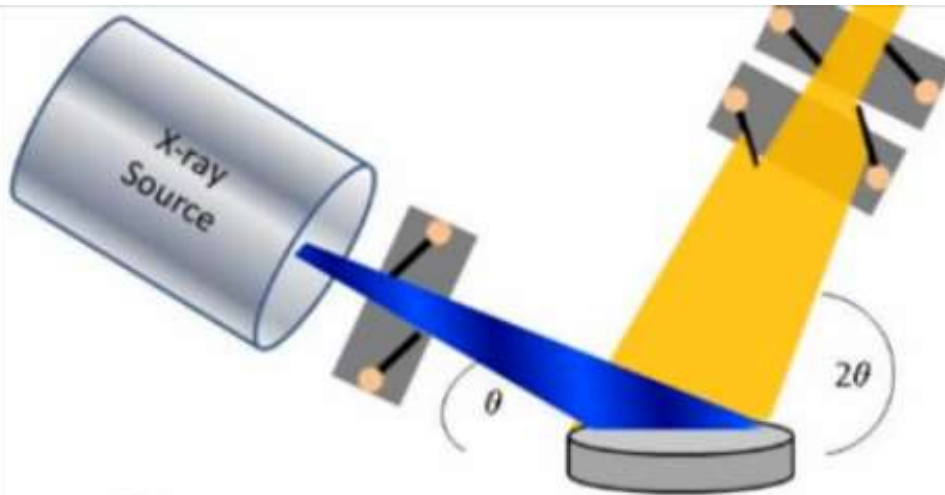


## Uso das Fendas (slits)

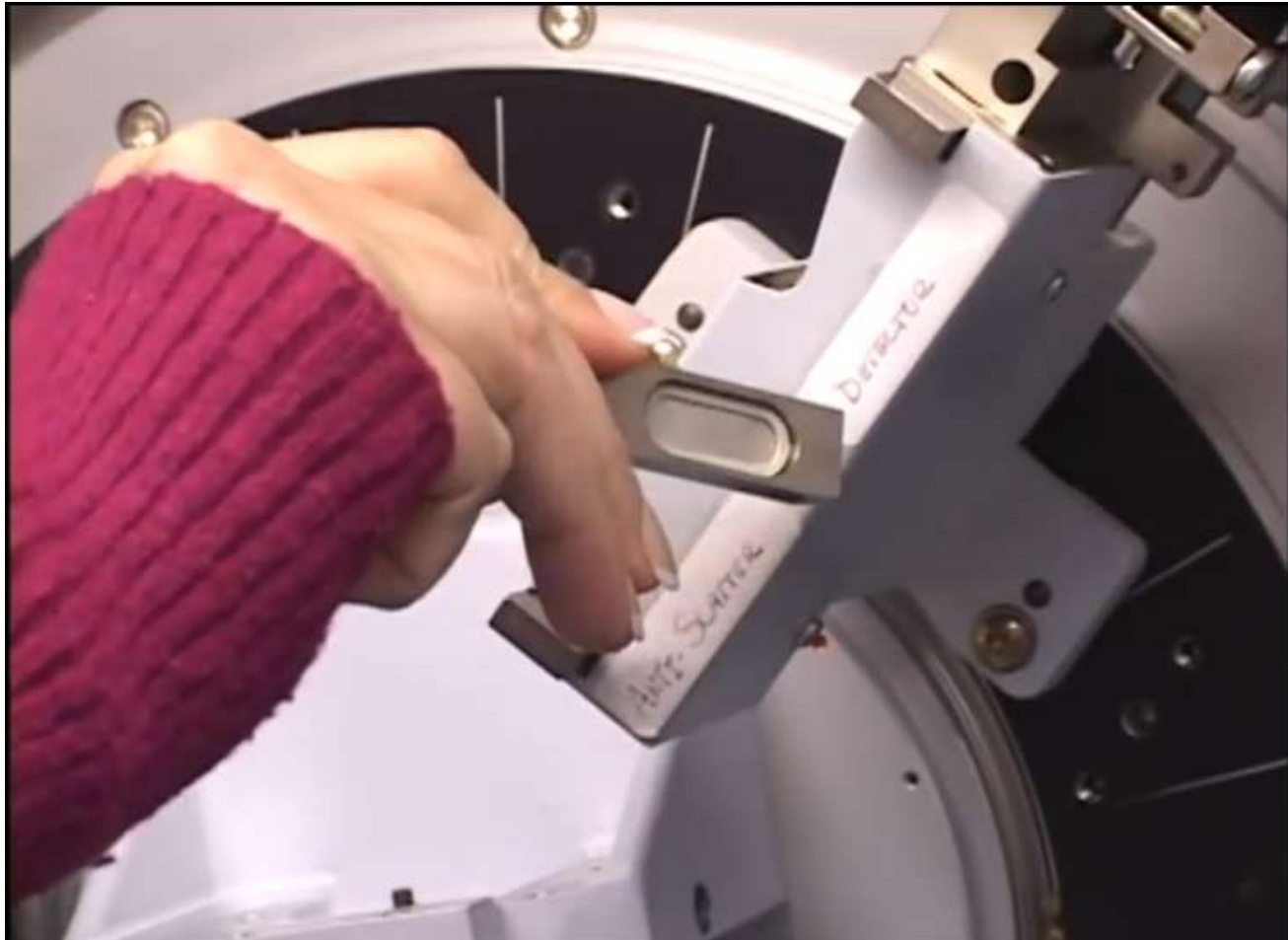
Fendas mais largas: maior energia na amostra; picos mais largos

Fendas mais estreitas: melhor resolução (picos mais estreitos)

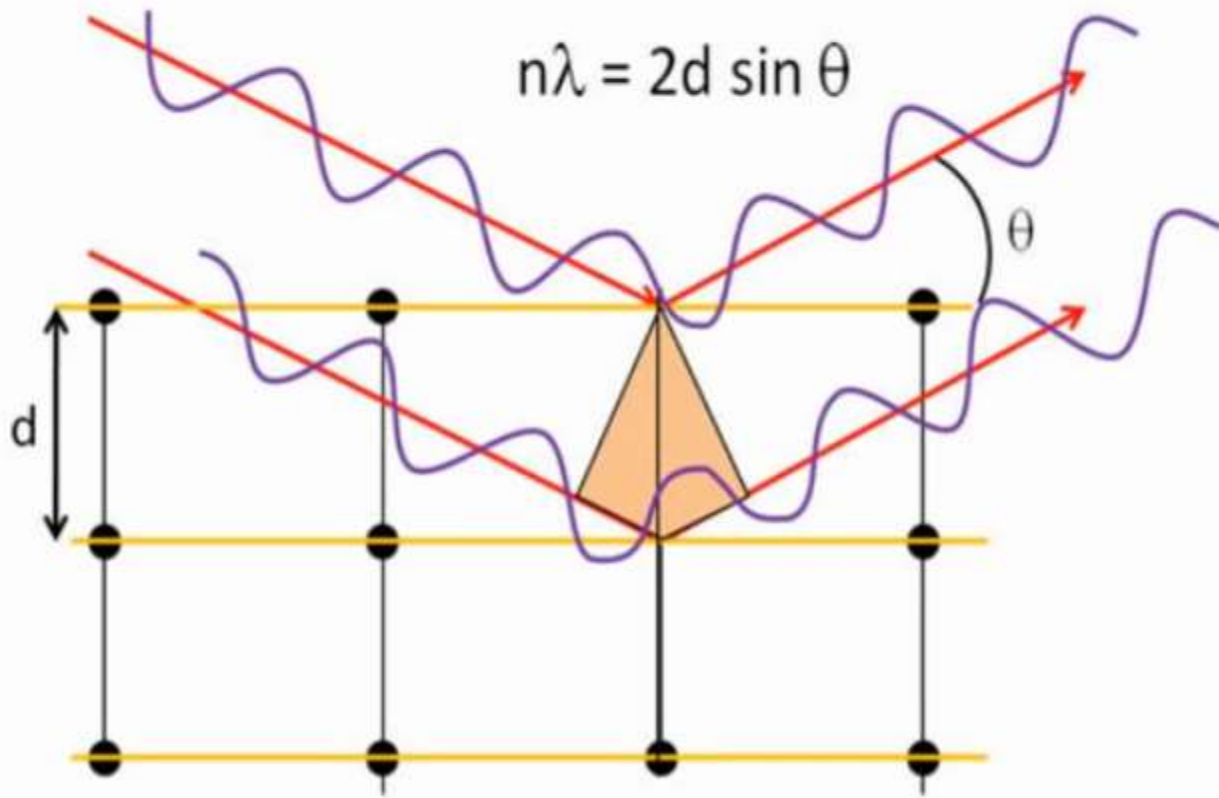




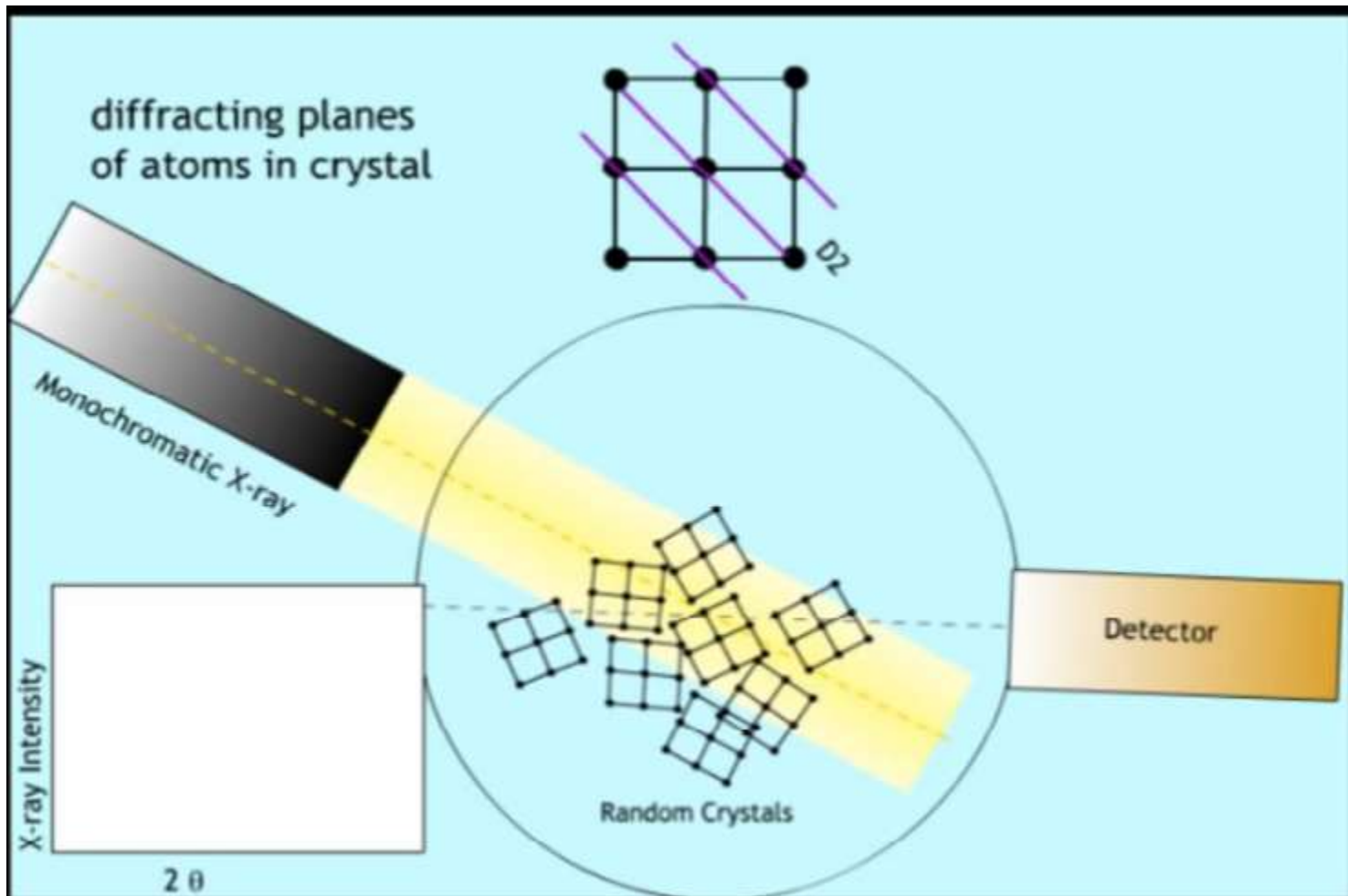
Adição de um filtro (e.g., Ni ou grafite) elimina a radiação incidente  $K\beta$



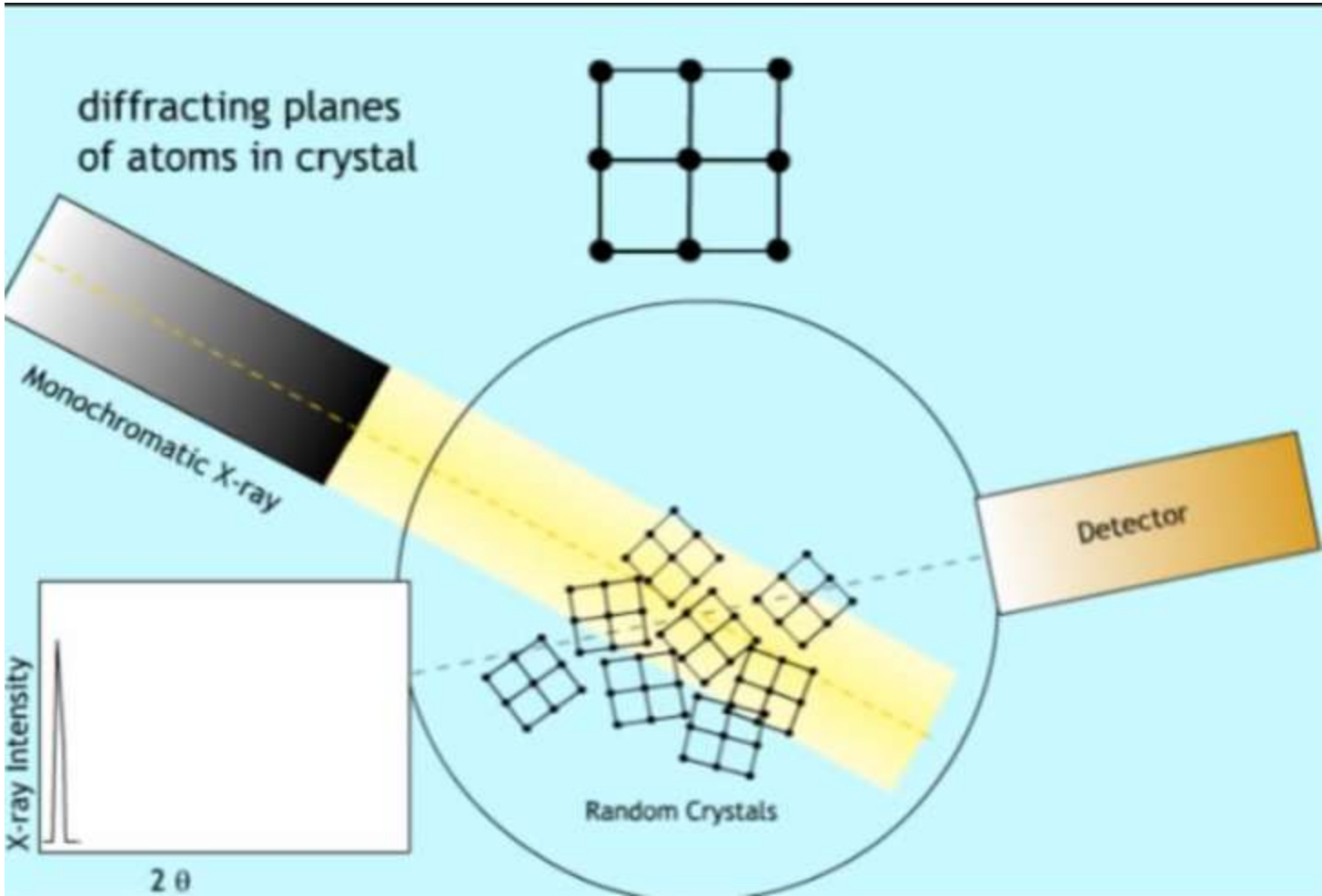


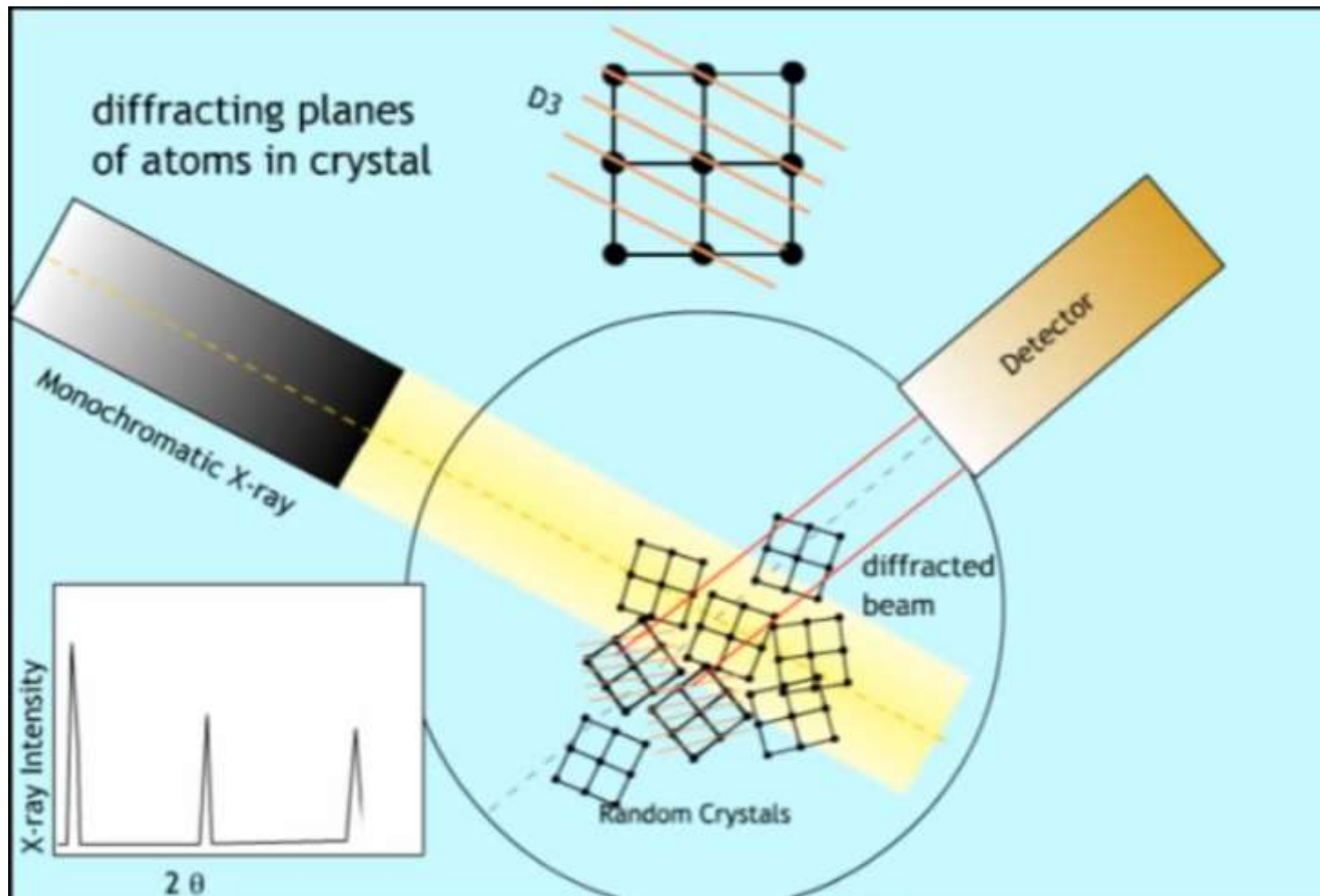




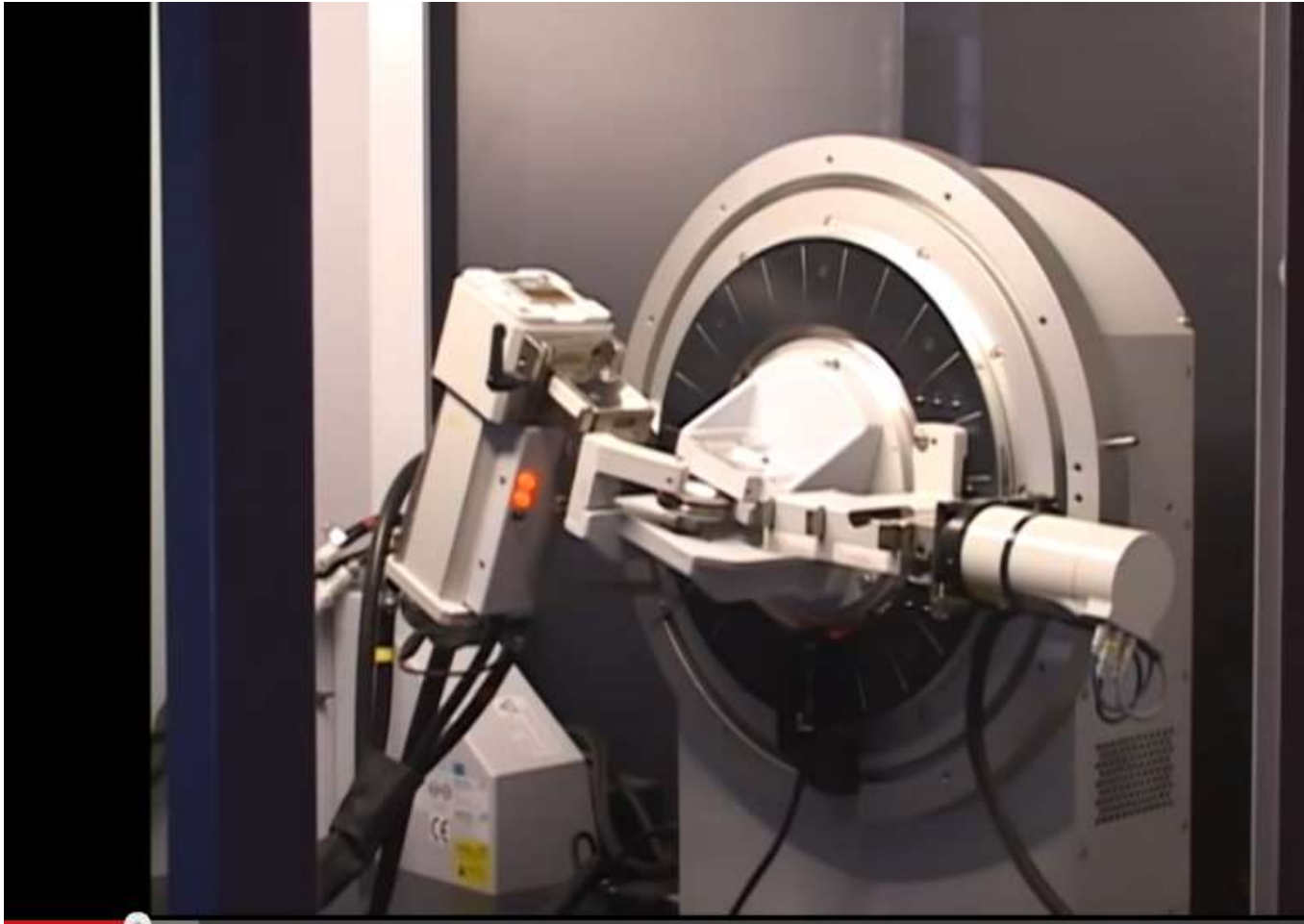




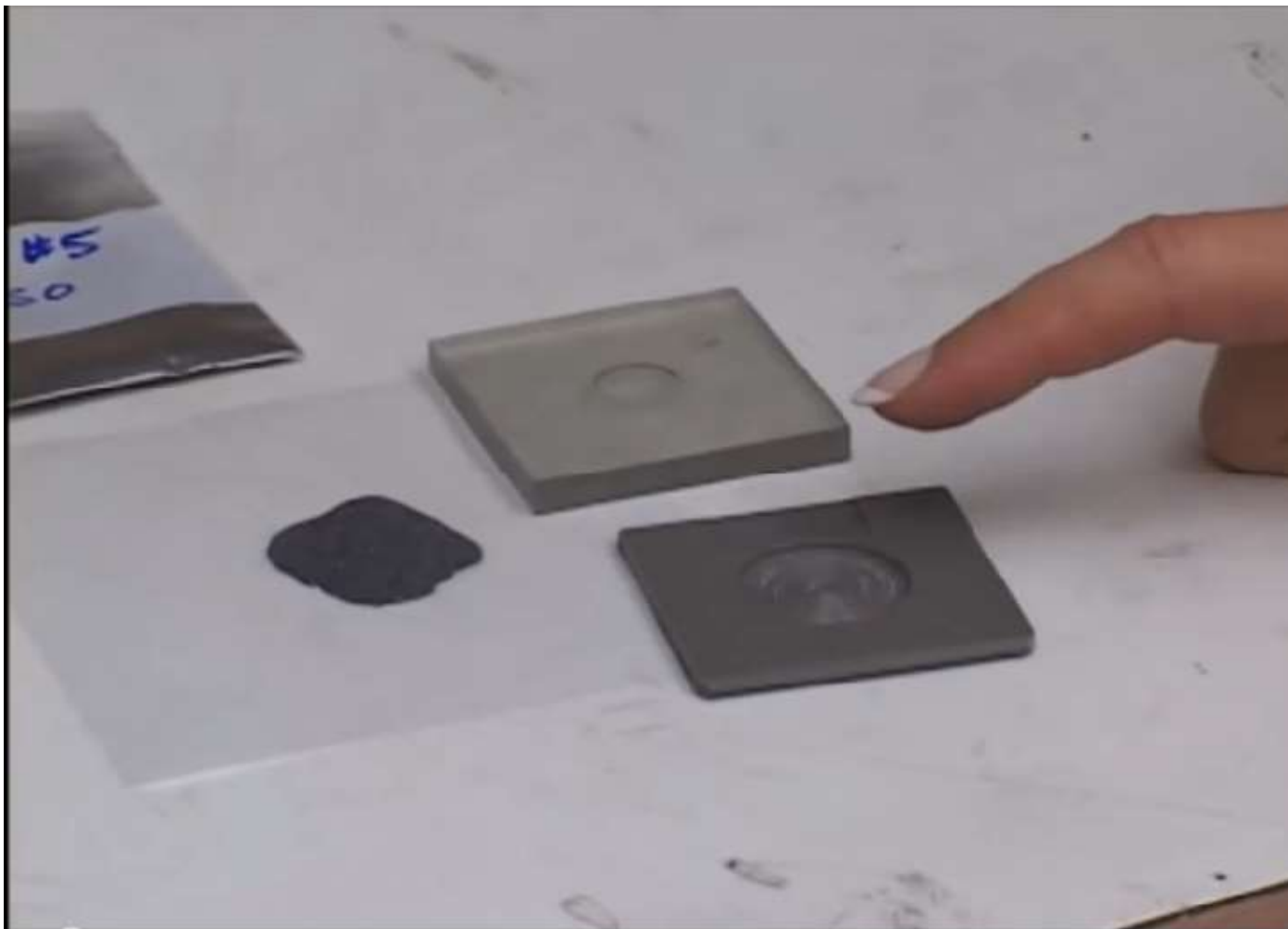


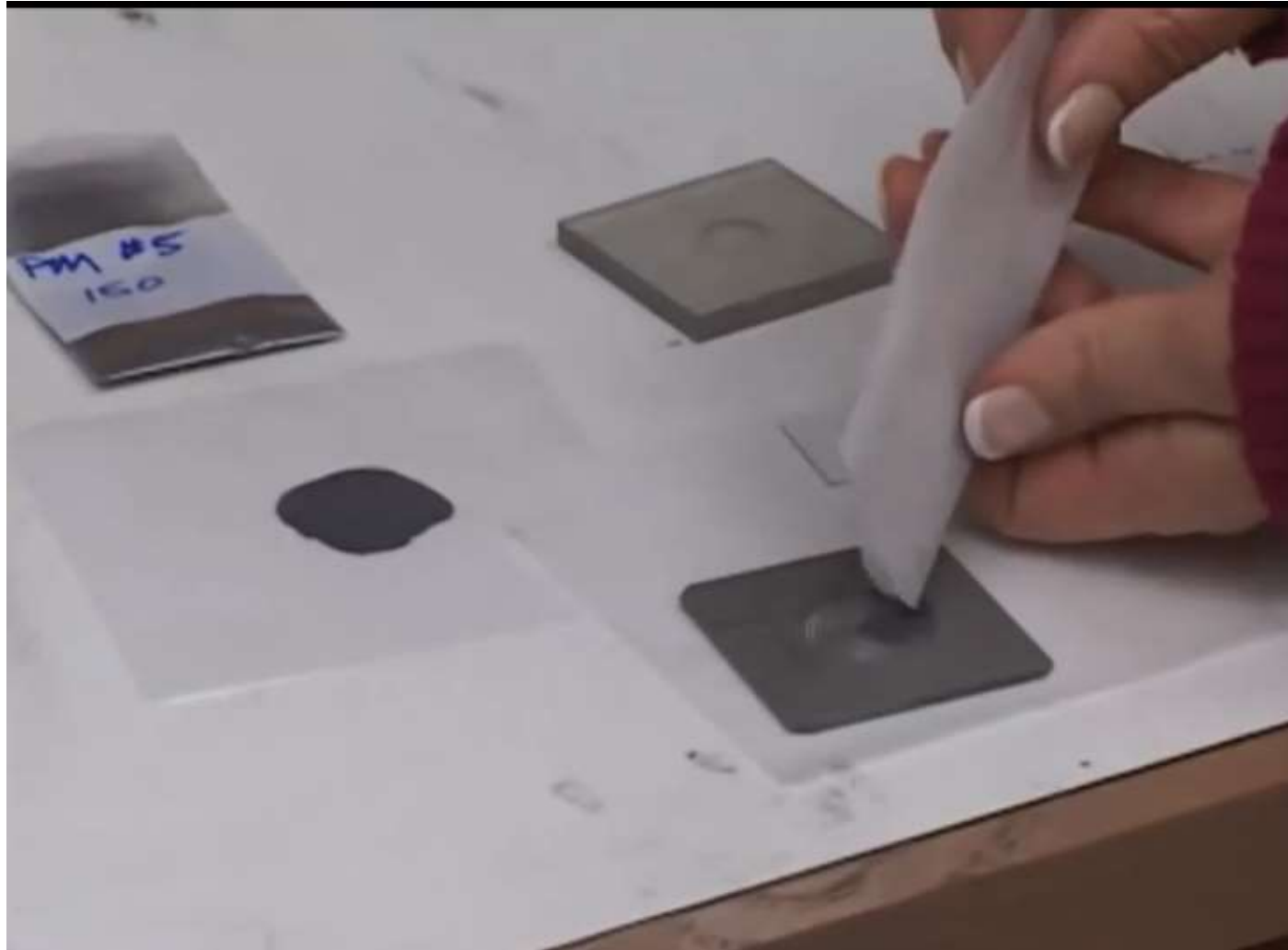


Durante a análise, o detector gira , juntamente com a amostra, no goniômetro

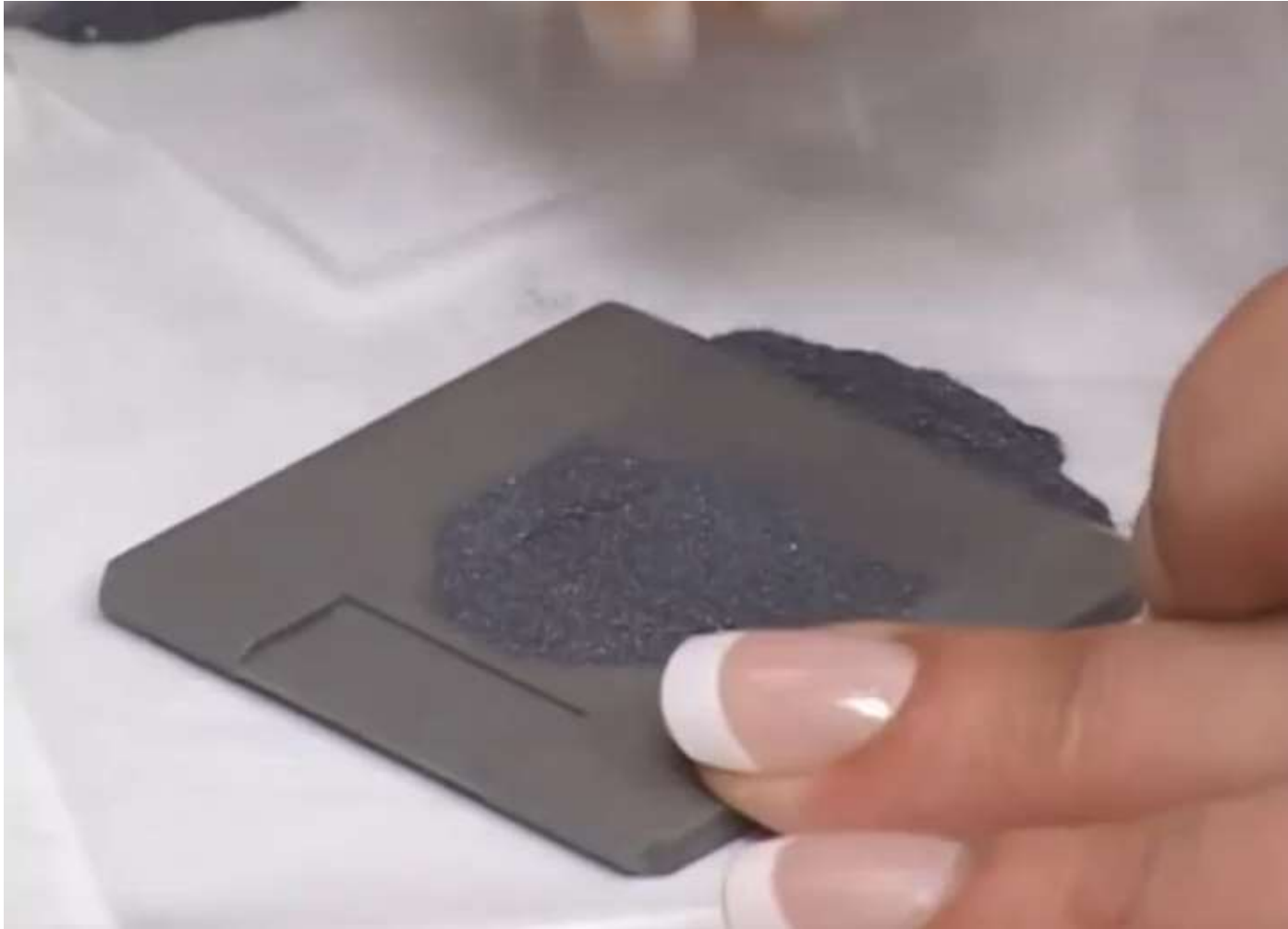


# Preparação da amostra no porta-amostra





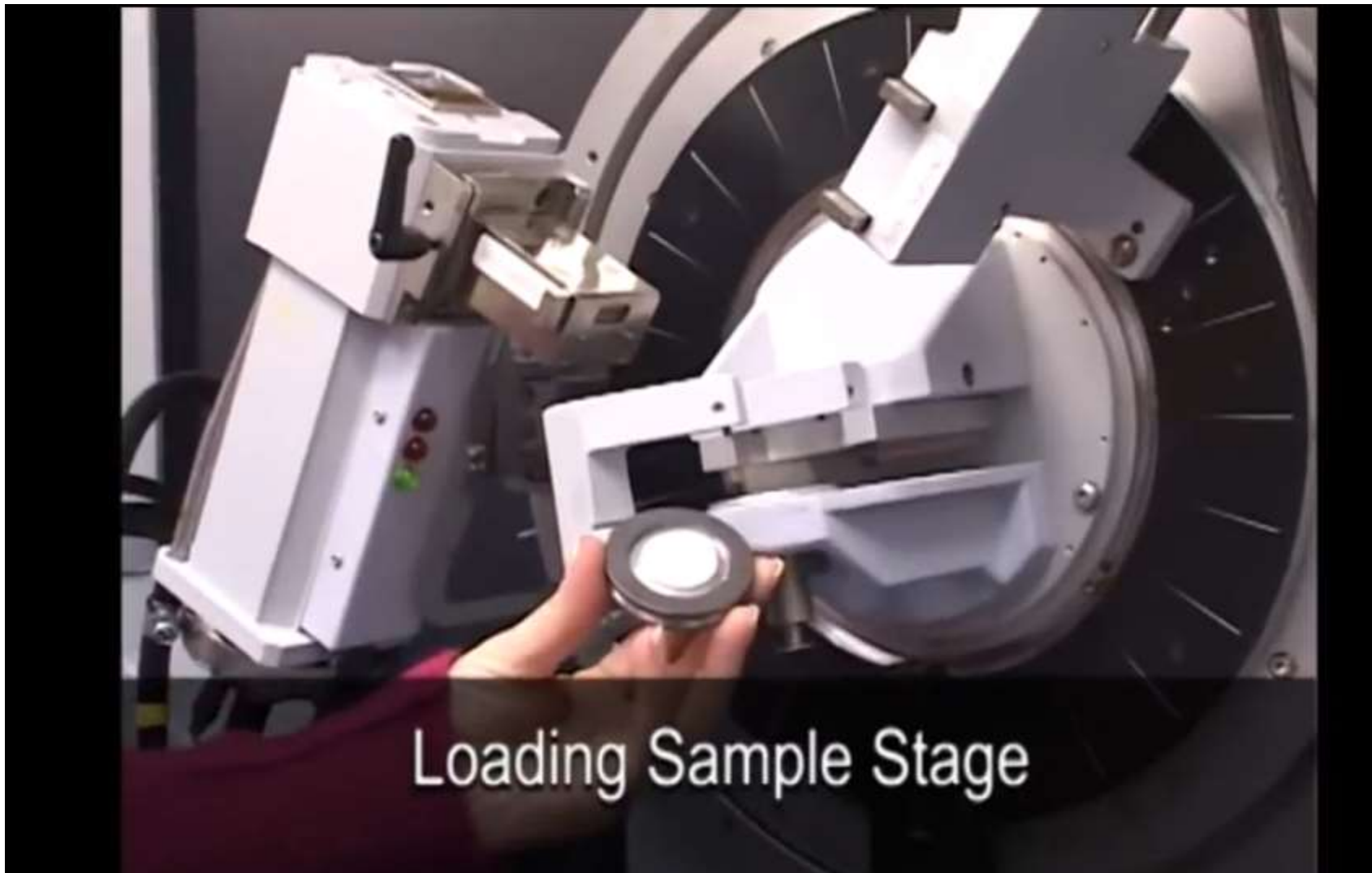




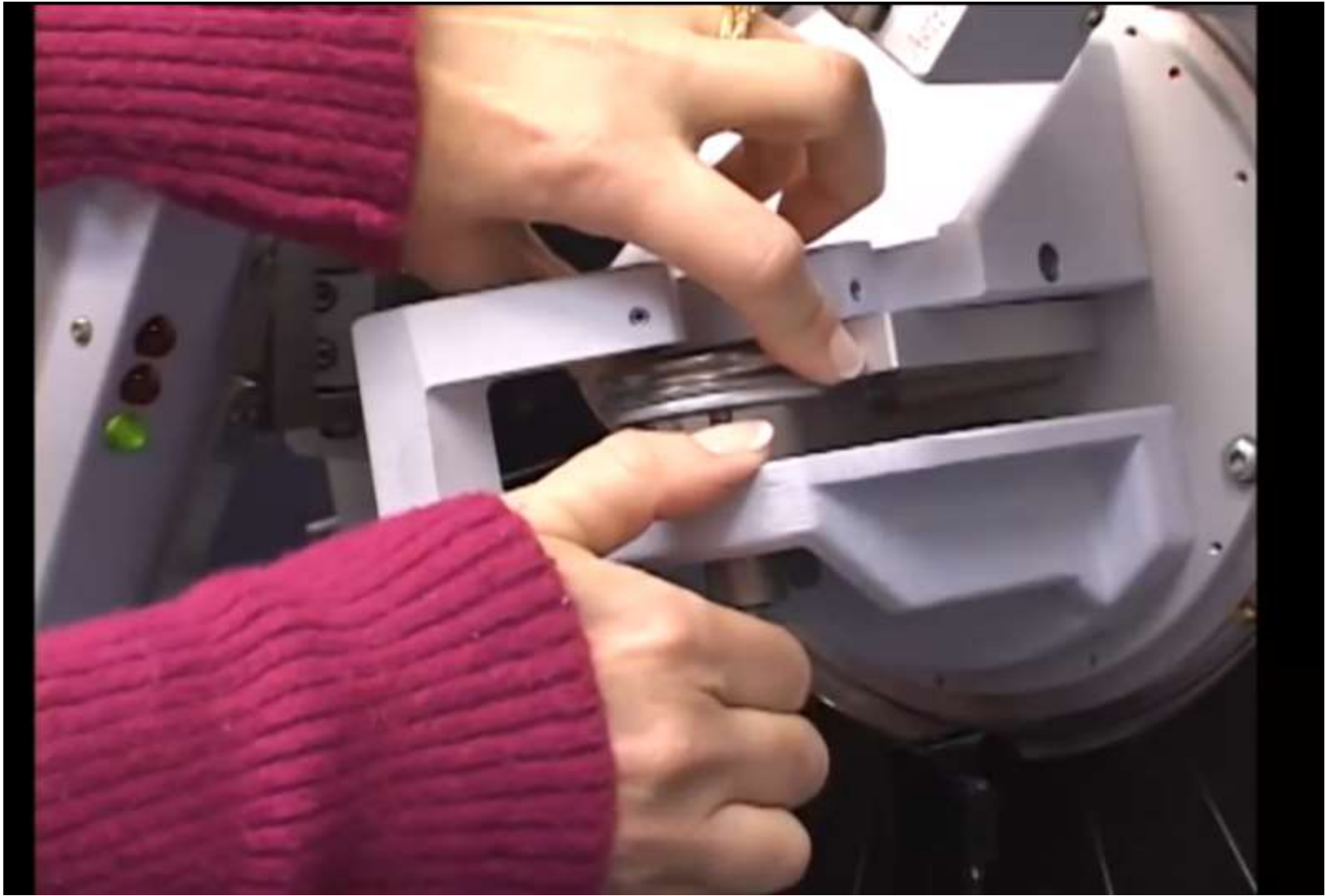






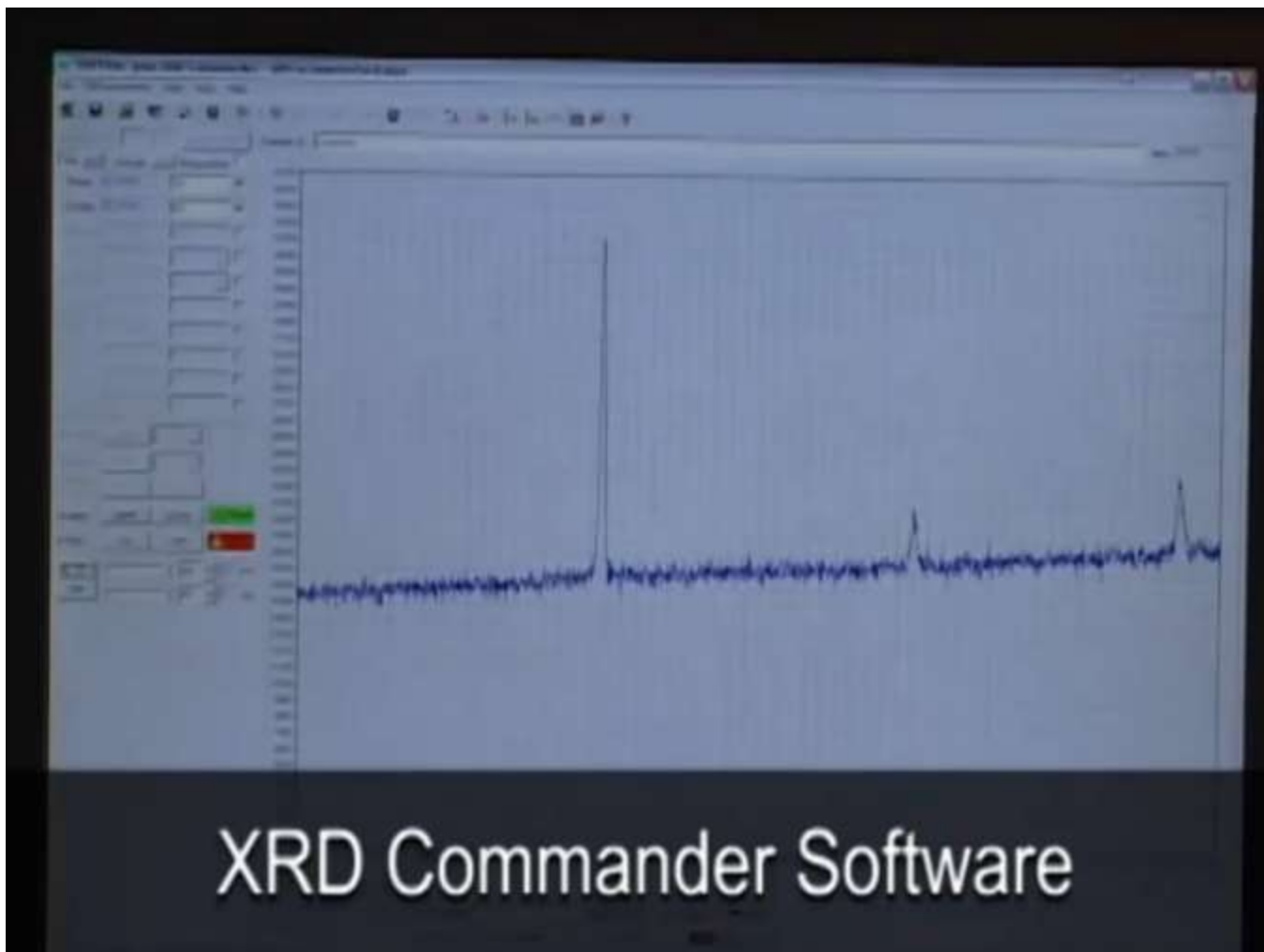


Loading Sample Stage



**O compartimento é completamente fechado antes da análise**





XRD Commander Software







