

Identificação de Estruturas por Raios-X

Roteiro elaborado com base na documentação que acompanha o conjunto por:
Ricardo Barthem - Instituto de Física - UFRJ

Método de Laue

Tópicos Relacionados

Redes cristalinas, sistemas cristalinos, classes cristalinas, rede de Bravais, rede recíproca, índices de Miller, fator de estrutura, fator de forma atômica, equação de Bragg.

Princípio e Objetivo

Um monocristal é irradiado por um feixe de raio-X. A figuras de difração resultante é registrada em um filme para raio-X e analisada.

Equipamento

Unidade de raio-X	09056.97	1	Fixador filme raio-X, p/ 4,5 l sol.	06696.30	1
Tubo diafragma c/ filtro níquel	09056.03	1	Suporte de aviso	02066.00	1
Filme raio-X, 90x120 mm, 10 fls.	06696.03	2	Paquímetro, plástico	03011.00	1
Revelador filme raio-X, p/ 4.5 l sol.	06696.20	1	Bandeja (PP), 180x240mm, branca	47481.00	3

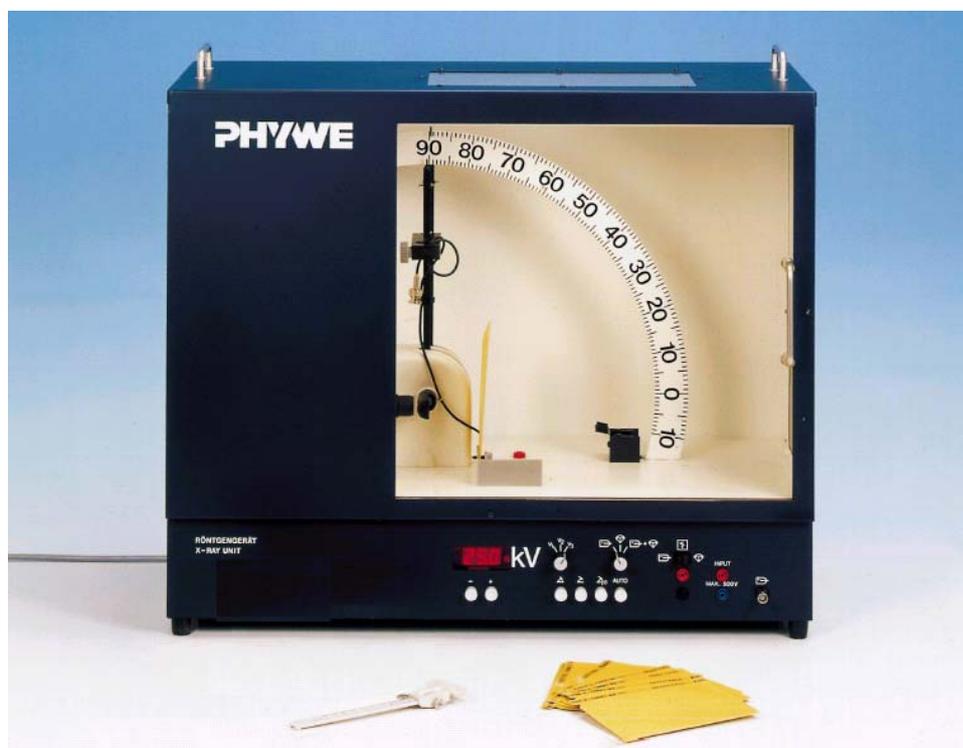


Fig. 1: Montagem experimental para fotografia Debye-Scherrer.

Operação

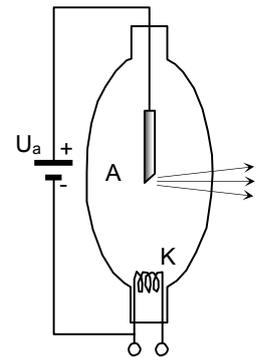
A unidade de raio-X consiste em três câmaras separadas umas das outras. A maior câmara é a seção experimental a qual é fechada por uma porta corredeira transparente de acrílico/Pb. O tubo de raio-X está localizado na câmara à esquerda. Na base do aparelho está o circuito eletrônico controlado por microcomputador com todos os controles no painel frontal.

O tubo de raio-X (Fig.2) é alimentado por uma tensão DC suavizada a qual pode ser ajustada em uma faixa de 0 a 25kV. O nível da tensão pode ser lido no mostrador digital. O anodo do tubo é constituído de cobre o qual possibilita uma ionização da camada K com uma energia menor que 9keV. O potencial do feixe é estabilizado de forma a garantir uma potência constante do feixe por grandes períodos de medição. A corrente do catodo é regulada, através do controle da corrente de aquecimento, para um valor constante de 1mA.



A radiação X entra na câmara experimental como um feixe divergente partindo do ponto focal no anticatodo do tubo de raios-X (Fig. 2). O ponto focal é mantido pequeno pela focalização do feixe de elétrons. A abertura na entrada tem um diâmetro de 21 mm de forma que a tela fluorescente é completamente iluminada. Dois colimadores são disponíveis para inserção na saída do feixe. Um de $\phi = 5$ mm, para reduzir um pouco a divergência do feixe, e um segundo de $\phi = 2$ mm, que fornece o paralelismo necessário ao feixe para todas experiências de espectroscopia em raios-X.

Figura 2: Representação esquemática do tubo de raio-X: U_a = tensão do anodo, K = catodo, A = anticatodo de cobre (anodo).



A Figura 3 mostra a unidade de raios-X com seus elementos e controles numerados. O comutador de ligar o aparelho se encontra na parte posterior da caixa. Ao ser ligado o mostrador da alta tensão é iluminado indicando uma tensão de 0 kV.

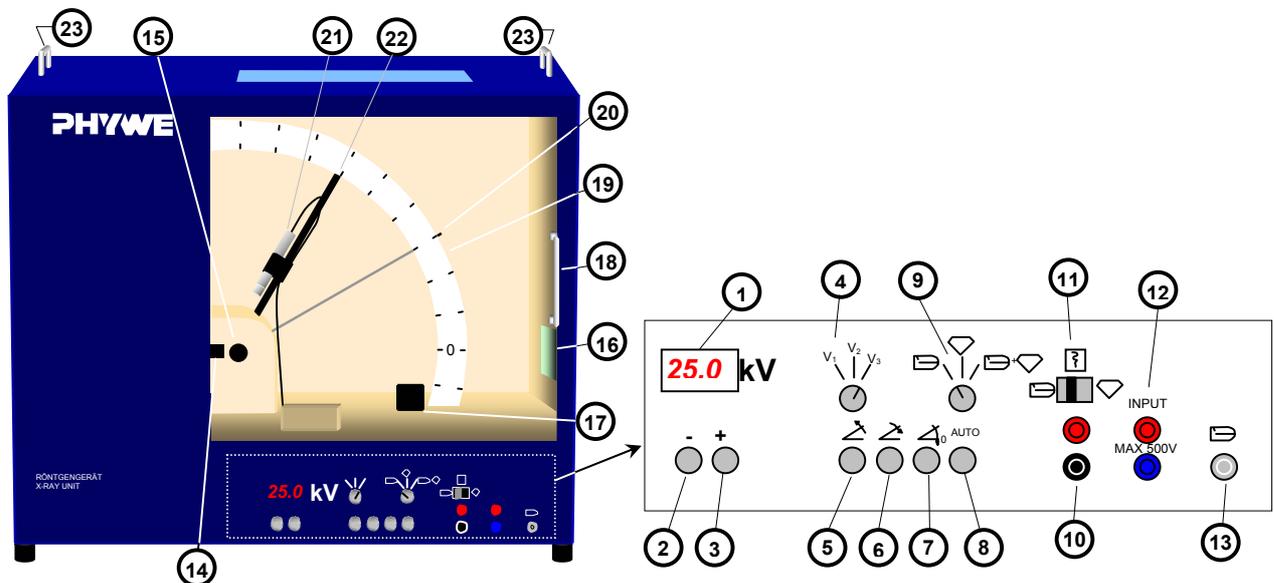


Figura 3: Unidade de raios-X com os elementos de controle e funcionais numerados.

1. Mostrador digital da tensão do feixe de elétrons no tubo de raios-X.
2. Botão para reduzir a tensão no tubo de raios-X. Apertando uma vez reduz a tensão de 100V. Se o botão é mantido apertado, a tensão cai em passos de 100 V a um ritmo acelerado.
3. Botão para aumentar a tensão no tubo de raios-X. Apertando uma vez a tensão sobe de 100V. Se o botão é mantido apertado a tensão sobe em passos de 100V a um ritmo acelerado. Se a porta da caixa for aberta a tensão fica em 0 V.
4. Seletor da velocidade de deslocamento dos ângulos do cristal e do tubo contagem: $V_1=0,25^\circ/s$, $V_2=0,50^\circ/s$ e $V_3=15^\circ/s$. A rotação ocorre em passos de $0,2^\circ$. Para operações acopladas do tubo e do cristal, a velocidade indicada acima se aplica ao cristal. O tubo de contagem girará a uma velocidade que é o dobro da indicada. A velocidade indicada para a obtenção de espectros é V_1 .
5. Botão para aumentar o ângulo do cristal e/ou do tubo de contagem. Cada pressionamento breve aumenta o ângulo de um passo, isto é, de $0,2^\circ$ (ou $0,4^\circ$). Se o botão é mantido apertado, o sistema gira com a velocidade angular estabelecida em 4.
6. Botão para reduzir o ângulo do cristal e/ou do tubo de contagem. Cada pressionamento breve reduz o ângulo de um passo, isto é, de $0,2^\circ$ (ou $0,4^\circ$). Se o botão é mantido apertado, o sistema gira com a velocidade angular estabelecida em 4.
7. Botão para zerar os ângulos tanto do cristal como do tubo de contagem.
8. Botão de acionamento do modo automático de varredura do ângulo do cristal e/ou do tubo de contagem. Após apertar uma vez este botão os ângulos são aumentados na taxa determinada em 4 até que a escala atinja 90° . O cancelamento da varredura automática pode ser feito em qualquer momento apertando o botão 8 mais uma vez.
9. Seletor da função de varredura. As possibilidades possíveis são: \square = varrer o ângulo do tubo de contagem, ∇ = varrer o ângulo do cristal e $\square + \nabla$ = varrer o ângulo do cristal e do tubo de contagem ($V_{\text{tubo}} = 2xV_{\text{cristal}}$).
10. Saída, em pino banana, da tensão correspondente ao ângulo selecionado na chave 11. Cada volt corresponde a uma variação no ângulo de 10° .
11. Chave seletora do ângulo a ser monitorado pela tensão na saída 10. Ela pode ser posicionada para o tubo de contagem ou para o cristal.



12. Par de conectores para introdução de uma tensão DC (máxima de 500 VDC) na seção experimental. Estes conectores foram providenciados especialmente para a introdução de capacitores das experiências de ionização.
13. Conector BNC da saída do tubo de contagem. Deve ser ligado a uma unidade de contagem de pulsos que fornece, ao mesmo tempo, a alimentação adequada.
14. Abertura da saída do feixe com colimadores intercambiáveis para a produção de feixes de raios-X colimados.
15. Base giratória com encaixe de um cristal LiF/KBr montado em uma base adaptadora.
16. Tela fluorescente de acrílico contendo chumbo e a qual tem um revestimento fluorescente para observação de imagens em raios-X, durante o tempo de irradiação, em ambientes escuros.
17. Interruptor limitador a -9° .
18. Porta corrediça em acrílico contendo chumbo. Dois micro-interruptores, não acessíveis aos usuários, garantem que a alta-tensão no tubo de raios-X seja desligada se a porta for aberta, de modo a garantir qualquer risco da radiação X.
19. Escala angular com divisões de -10° a $+90^\circ$ para leitura tanto do ângulo do cristal como do tubo de contagem.
20. Apontador para indicar o ângulo do cristal, isto é, o ângulo formado pela direção do feixe de raios-X e a face de clivagem do cristal (ângulo de Bragg).
21. Tubo de contagem no suporte.
22. Apontador para indicar o ângulo do tubo de contagem.
23. Alças para transporte da unidade de raios X.

Problemas

1. A figura de difração Laue de um monocristal LiF deve ser registrada com um filme de raio-X. Os índices de Miller das superfícies cristalinas correspondentes devem ser relacionadas às reflexões Laue.

Procedimento

Inicialmente, o tubo de diafragma $d = 2$ mm é montado na abertura do raio-X. O tubo de contagem e o suporte do cristal são posicionados na posição final de 90° . O suporte do cristal é então montado e seu suporte com o lado arredondado de lado para o tubo diafragma. Isto assegura que o suporte do cristal não ficará no caminho dos raios refletidos. O filme de raio-X está em um envelope a prova de luz e é mantido no suporte correspondente a cerca de 2 cm do cristal. De forma a obter uma figura de Laue sem distorções a superfície do cristal e o filme devem estar paralelos um com o outro, e ambos devem ficar perpendiculares ao feixe primário. O filme é exposto na voltagem de anodo máxima. Reflexões intensas são obtidas após 90 minutos de exposição. A distância entre a amostra e o filme deve ser medida precisamente de forma a determinar o ângulo correspondente aos anéis de difração. O filme deve ser revelado em um quarto escuro (leia as instruções na embalagem), lavado, fixado durante 10 minutos, lavado novamente durante 10 minutos, e então secado no ar.

Teoria e análise

Quando raios-X atingem os átomos de um sólido eles são espalhados pelas suas camadas eletrônicas. A intensidade do espalhamento por um único átomo é representada pelo fator de forma atômico f , cujo valor envolve o número de elétrons, sua distribuição, o comprimento de onda e o ângulo do espalhamento da radiação. Em primeira aproximação, f pode ser descrito apenas como proporcional ao número de elétrons no átomo.

$$f \sim Z \quad (Z = \text{número atômico}) \quad (1)$$

Se o sólido tem uma estrutura periódica ordenada esta vai produzir uma interferência construtiva nas ondas difratadas. A direção das reflexões resultantes difratadas é determinada pela relação de Bragg.

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2)$$

onde d = distância entre os planos da rede, θ = ângulo de Bragg e λ = comprimento de onda da radiação.

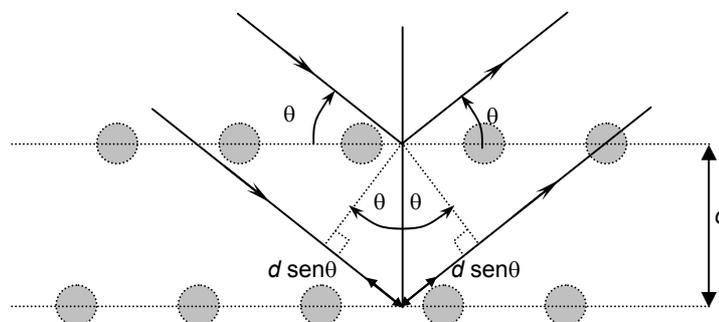


Fig. 4. Espalhamento sob um ângulo de Bragg θ .



A intensidade das reflexões espalhadas é proporcional à magnitude da amplitude de estrutura F . Esta obtida pela soma das amplitudes de espalhamento e suas fases sobre os n átomos de uma célula elementar da rede. Se as coordenadas dos n átomos são denominadas por u_n, v_n e w_n , a seguinte relação é válida para $F(h, k, l)$ ($h, k, l =$ índices de Miller para as ondas planas refletidas):

$$F(h, k, l) = \sum_n f_n \exp[-i2\pi(u_n h + v_n k + w_n l)] \quad (3)$$

Para redes cúbicas de corpo centrado (body centred cubic - bcc), valem as seguintes relações:

$$\begin{aligned} F &= 0 \text{ se a soma dos índices } h + k + l \text{ for ímpar} \\ F &= 2f \text{ se a soma dos índices } h + k + l \text{ for par} \end{aligned} \quad (4)$$

Para redes cúbicas face-centradas (face centred cubic - fcc), temos que:

$$F = 0 \text{ se } h, k \text{ e } l \text{ são misturados, isto é, índices ímpares e pares estão presentes} \quad (5)$$

Se a amostra consiste de cristais cúbicos com uma constante de rede a , a seguinte relação é válida para as distâncias $d(hkl)$ entre os planos $n(hkl)$ da rede:

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

Método Laue

Fotografias Laue são obtidas pela irradiação de um monocristal com raios-X policromático. O método é comumente usado para determinar simetrias cristalinas e orientações cristalográficas. Para estruturas simples a análise das figuras de reflexão de Laue é relativamente simples. Contudo, como regra esta análise é uma tarefa difícil, devido ao fato que os índices dos planos de reflexão da rede e os comprimentos de onda são desconhecidos.

A Fig. 5 mostra a figura de reflexão de Laue do monocristal LiF, o qual tem uma estrutura de rede cúbica face centrada (*face centred cubic* - fcc). Se a figura é rodada de 90° em torno da direção do feixe primário, ela não se modifica. Estamos, portanto, na presença de uma simetria de quatro dobras (*four-fold*), com coincidência entre a direção do feixe e a direção cristalográfica $[001]$. As intensidades das reflexões dependem tanto das características cristalográficas como da distribuição espectral de raios-X. O ângulo de incidência de um feixe de raio-X, coincidente com a direção cristalográfica $[h^*k^*l]$ e incidindo sobre um plano cristalino (hkl) (veja figura 6), é determinado através do produto escalar do vetor unitário normal ao plano e o vetor incidente.

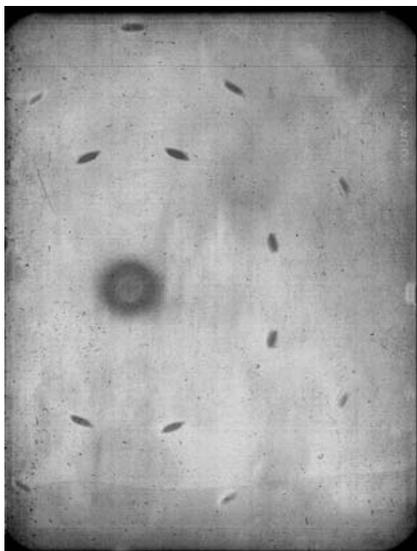


Fig. 5: Reflexões de Laue de um monocristal LiF (100).

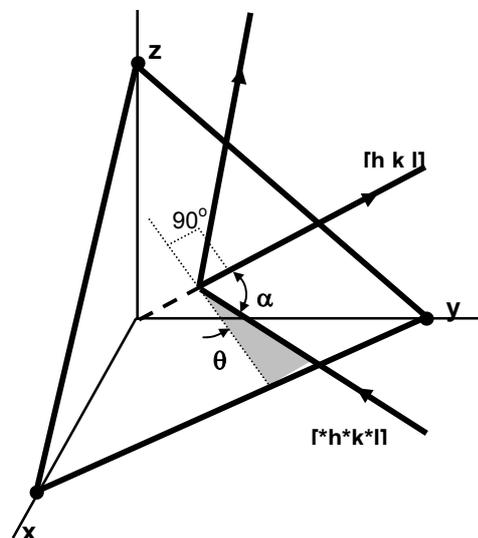


Fig. 6: Reflexão a partir de um plano da rede com orientação aleatória.

A relação a seguir é válida para o ângulo θ_{cal} de incidência (Bragg):

$$\begin{aligned} \theta_{\text{cal}} &= 90^\circ - \alpha, \quad \text{com} \\ \cos \alpha &= \frac{h^*h + k^*k + l^*l}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)(h^{*2} + k^{*2} + l^{*2})}} \end{aligned} \quad (7)$$

Se a distância entre uma reflexão e o centro da figura de difração é L , sendo x a distância entre a amostra e o filme, o ângulo de entrada θ_{exp} obtido experimentalmente é:

$$\theta_{\text{exp}} = \frac{1}{2} \arctg \frac{L}{x} \quad (8)$$

O ângulo de incidência θ_{exp} é determinado a partir das posições das reflexões de acordo com (8), de forma a assinalar uma dada reflexão aos planos da rede correspondentes. Assim o ângulo θ_{cal} é obtido de acordo com (7) para todos os tripletos de planos h, k, l com índices baixos e para o vetor de incidência $[001]$. A procura do plano da rede é concluída quando

$$\theta_{\text{exp}} = \theta_{\text{cal}}$$

A Fig. 7 mostra a geometria de reflexão para o caso particular no qual os planos da rede estão paralelos ao eixo y . As reflexões mais intensas no primeiro quadrante são representadas novamente, e numeradas, na Fig. 8.

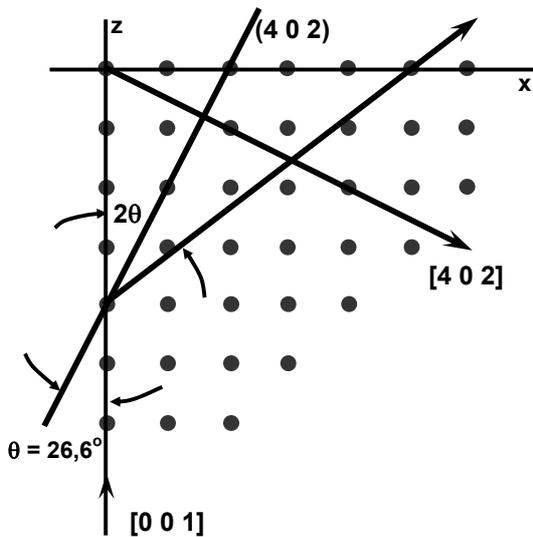


Fig. 7: Reflexão a partir de uma rede plana paralela ao eixo y .

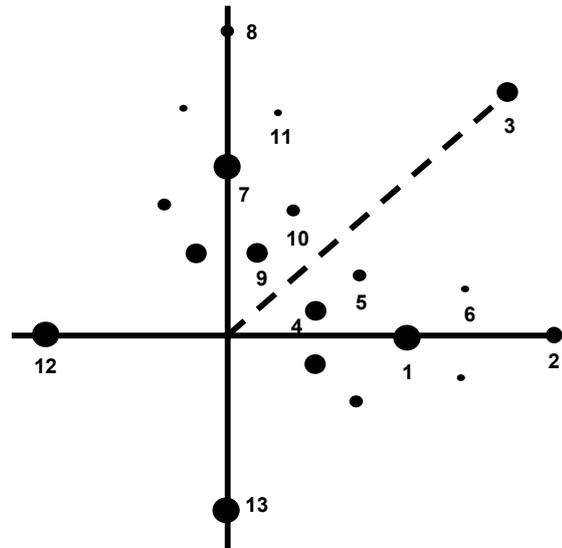


Fig. 8: Posição das reflexões mais intensas.

Tabela 1: Indexação das reflexões de Laue

Distância entre o cristal e o filme: $x = 44,5 \text{ mm}$

Reflexão	L(mm)	θ_{exp}	θ_{cal}	h k l	d(pm)	$\lambda(\text{pm})$
1	60	27,2°	26,6°	4 0 2	90	81
2			33,7°	6 0 4		
3			35,3°	1 1 1		
4	32	17,9°	17,6°	1 3 1	121	73
5	51	24,4°	24,1°	2 4 2	82	67
6			30,5°	1 5 3		
7	56	25,8°	26,6°	0 4 2	90	81
8			33,7°	0 6 4		
9	31	17,4°	17,6°	3 1 1	121	73
10	48	23,6°	24,1°	4 2 2	82	67
11			30,5°	5 1 3		
12			26,6°	4 0 2		
13			26,6°	0 4 2		

Um dos resultados da Tabela 1 é que as reflexões são intensas somente se os índices de Miller forem todos ímpares ou pares. De acordo com a equação (5), este é o caso de uma rede cúbica face centrada. Entretanto, a eq. (5) somente é válida se o fator de forma atômica das redes de átomos forem significativamente diferentes uma da outra. Este não é estritamente o caso para LiF (Li: $Z = 3$; F: $Z = 9$). Então, reflexões com baixas intensidades podem também ser



assinaladas a planos com índices mistos. Devido à simetria da figura de reflexão, a análise pode ficar restrita a 1/8 das reflexões. Os índices de todas outras reflexões são obtidos por permutação. Então, por exemplo, reflexões 12 e 13 devem ser assinaladas aos planos $(\bar{4}02)$ e $(0\bar{4}2)$. Um controle final pode ser realizado. A constante de rede de LiF é $a = 403$ pm. Com este valor, de acordo com (6), as distâncias entre os planos de rede podem ser calculadas e, de acordo com (2), determinam-se os comprimentos de onda λ correspondentes. Os comprimentos de onda do espectro *bremstrahlung* são disponíveis apenas para $\lambda > \lambda_{\min}$ onde:

$$\lambda_{\min} = 1,24 \times 10^{-6} U^{-1} \text{ [m]} = 49,6 \text{ pm (with } U = 25 \text{ kV)}$$

De forma a manter o erro relativo tão pequeno quanto possível na determinação das distâncias entre reflexões, é recomendado ampliar a figura de reflexões por um fator de 2. Para este propósito, a figura pode ser transferida para um papel transparente e ampliada com a ajuda de uma fotocopiadora.

Literatura

Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, Inc.

B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction

E. W. Nuffield, X-Ray Diffraction Methods