Universidade Federal do Paraná
Departamento de Física
Laboratório de Física Moderna

Bloco 01: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Introdução

Entende-se por raios-x, a região do espectro eletromagnético com comprimentos de ondas no intervalo aproximado de 1nm a 1000 nm. A compreensão da interação desta radiação com a matéria trouxe grandes avanços no desenvolvimento da ciência e tecnologia. Fótons deste intervalo de comprimentos de onda são utilizados para analisar estruturas desde a escala atômica até dimensões de galáxias.

Os raios-x foram descobertos por Röntgen em 1895. As propriedades interessantes como propagação em linha reta, atravessar materiais, ionizar o ar e produzir fluorescência em certos sais não eram compreendidos. Muito se aprendeu sobre os raios-x nos anos seguintes, mas com relação ao fenômeno de difração, a contribuição fundamental veio de Laue, em 1912. Ele explicou o fenômeno de difração, observado em um monocristal de Sulfato de Cobre, associando a ideia de que cristais são constituídos por um arranjo periódico de átomos (osciladores) e que os raios-x têm o mesmo comportamento da luz visível, mas com comprimento de onda da ordem de Angström.

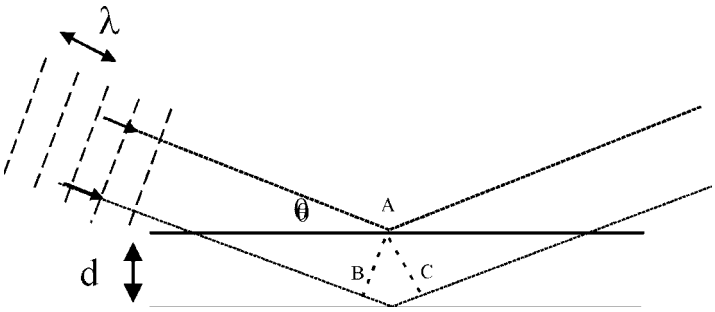


Figura 1 - Esquema para explicar a Lei de Bragg.

Também em 1912, Bragg encontrou uma alternativa para explicar os resultados de Laue em termos da "reflexão de ondas por planos atômicos do cristal", tornando mais simples a compreensão do fenômeno. Atualmente o modelo de Bragg é o mais utilizado. A Lei de Bragg pode ser deduzida considerando-se o esquema da Figura 1. Um conjunto

de planos cristalinos é representado por retas paralelas equidistantes de d, a distância entre planos. Quando uma frente de onda monocromática de comprimento de onda λ incide em um certo angulo θ sobre este conjunto de planos, haverá um reforço na intensidade espalhada numa certa direção se a diferença de caminho entre os raios (ondas) espalhados pelo plano superior e inferior for um múltiplo inteiro n do comprimento de onda incidente, ou seja:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

Neste caso, o angulo θ é conhecido como angulo de Bragg.

A lei de Bragg envolve três variáveis: λ , θ e d. Na prática, geralmente conhece-se uma, mede-se outra e obtém-se a terceira. Em experiências de espectroscopia, conhece-se d, mede-se θ, e determina-se λ. Em difração, conhece-se o λ (usa-se geralmente radiação monocromática), mede-se θ e determina-se d que é particular para cada material.

Hoje conhecemos muito bem o que são os raios-x de Röntgen, mas foi no início do século XX, anos de grande desbravamento científico, quando nasce a mecânica quântica, que se pode formular uma explicação completa para a origem da radiação x. Os espectros de raios-x gerados em ampolas convencionais é resultado da colisão e frenagem de elétrons contra um alvo metálico. Neste espectro há uma contribuição contínua, explicada classicamente, pois carga acelerada emite radiação, e uma parte discreta, característica do elemento alvo utilizado. Esta última pode ser explicada unicamente pela mecânica quântica, pois os elétrons nos átomos possuem níveis de energias discretos.

Quando elétrons de energia suficiente, ou seja, maior que a energia de ligação, incidem sobre um alvo, pode ocorrer que elétrons da camada mais interna (K), desse átomo, sejam removidos, deixando por algum instante um átomo ionizado. Elétrons de diferentes níveis do átomo podem, dependendo da probabilidade de transição, ocupar esta vaga eletrônica na camada K. Quando isto ocorre, há a emissão de um fóton com a diferença de energia entre os níveis. Este fóton é batizado com um nome de acordo com diferença de energia, isto é, entre os níveis em que ocorre a transição. Por Exemplo, para

o alvo de Cobre: A linha Kα refere-se à transição entre níveis L$\rightarrow$ K, com energia de 8,038 keV; a linha Kβ refere-se à transição entre níveis M$\rightarrow$ K, com energia de 8,905 keV. A Figura 2 apresenta esquematicamente os níveis de energia de um átomo de Cobre.

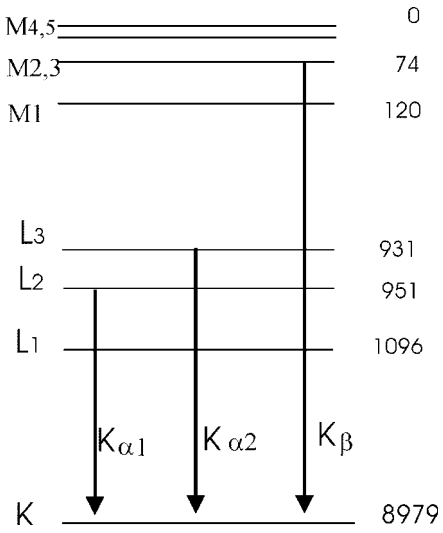


Figura 2 - Diagrama esquemático dos níveis de energia do Cu (Z=29).

Neste experimento procuramos compreender melhor a geração de fótons na faixa dos raios-x, sua interação com a matéria e o fenômeno de difração por um material monocristalino. Usaremos um equipamento didático da Phywe composto por uma unidade geradora de raios-x com dois eixos de rotações concêntricos, um sobre o qual é colocada a amostra (eixo θ) e o outro onde está fixo um detector (eixo 2θ). A coleta de dados é realizada usando uma interface de comunicação *Cobra3* e o programa de computador *Measure*.

Procedimento

O primeiro passo é identificar as partes do instrumental utilizado. Verifique os itens a seguir:

1) Ligue o difratômetro Phywe cuja chave geral fica na parte traseira do equipamento. Ligue a interface *Cobra3* que é alimentada com 12 V, pela fonte encontrada sobre a mesa. Ligue o computador e o contador de pulsos Geiger-Müller (GM) do difratômetro.

- **No difratômetro:**

OBS: Por enquanto não mexa nas chaves e posições do difratômetro.

1) A alta tensão no tubo de raios-x é apresentada no painel com 3 dígitos. O ajuste da tensão é obtido pelos botões (+) e (-), com o passo de 100 V.

2) Existem 4 botões para controle e posicionamento dos braços θ e braço 2θ.

3) Uma chave indica: V1, V2, V3. São as três velocidades possíveis de varredura. V1 é a mais lenta e V3 a mais rápida. A chave deve estar na posição V1.

4) Outra chave indica "tuboGM", "cristal" e "tuboGM+cristal". Deve estar na última posição.

5) Uma chave adicional do tipo alavanca é utilizada para indicar a forma de saída do sinal correspondente ao ângulo de varredura "GM" ou "cristal". Ela deve permanecer na posição "cristal", para todas as medidas realizadas nesta prática.

6) A intensidade do feixe de raios-x é medida com um detector tipo Geiger-Müller (GM) fixo no braço de rotação 2θ. Em frente à janela do detector está posicionada uma fenda horizontal com abertura de 2 x 10 mm^2. Este detector tem a característica particular de não permitir a seleção da energia do fóton, ou seja, os fótons de alta e baixa energia são detectados igualmente.

7) O sinal da intensidade detectada pelo GM (conector BNC) vai para a entrada da interface *Cobra3* e também ao módulo contador GM. Neste contador, o LED verde abaixo do símbolo do alto falante, deve estar ligado.

8) O sinal do posicionamento angular do cristal é levado também à interface através dos conectores do tipo " banana" (vermelho e azul).

9) As amostras a serem utilizadas podem ser removidas de forma suave do eixo central. Existem dois pinos guias que devem ser posicionados. Quando a equipe estiver pronta para executar esta operação de troca, chame o professor.

10) Um suporte com filtro de Ni (lâmina de espessura de 10 μm), deverá ser colocado sobre o colimador de entrada na segunda parte desta prática, interceptando o feixe de raios-x antes de atingir a amostra.

11) Muito importante é o protetor do detector do feixe de raios-x. É simplesmente uma lâmina de chumbo que deve ser posicionado entre a amostra e detector em 2θ igual a zero, para evitar que durante a varredura o feixe incidente venha a atingir diretamente o detector, provocando danos irreparáveis.

- **No computador:**

1) Na tela principal do computador Você encontra o ícone "*Measure*". Ao abri-lo, há uma série de recursos, mas será utilizada apenas a opção “Nova medida”, cujo atalho é indicado por um círculo vermelho. Ao abrir "Nova medida", surge uma janela, na qual se deve confirmar o ângulo θ inicial, que deverá ficar em 2,5°.

2) Para iniciar uma medida, deve-se confirmar no computador e simultaneamente apertar no difratômetro o botão AUTO. Assim, a amostra e detector farão o movimento de rotação θ e 2θ respectivamente, enquanto o programa "*Measure*" fará a coleta da intensidade e ângulo θ. O gráfico, resultado da medida, só aparece na tela depois de terminada a varredura angular.

3) Terminada uma varredura, grava-se o resultado em dois arquivos de dados na área (Measure:\dadosalunos): um fazendo a opção salvar com extensão **msr** e outro deve ser exportado com extensão **txt**. Este último arquivo poderá ser lido com outro software, e ser utilizado para análise e apresentação dos resultados no relatório. No software de análise de dados, a leitura deve ser através da opção importar/ascii . Na janela que abre você selecionará o delimitador: TAB. Em seguida importar agora. Desta forma seus dados serão lidos corretamente.

- **<u>Experimento:</u> Obtenção do espectro de raios x, usando a difração de um monocristal.**

Usa-se um monocristal de Fluoreto de Lítio (*a* = 40,2 nm), difratando os planos (200), isto é com distância interplanar de 20,1nm.

- **No difratômetro:**

1) O monocristal LiF , deve estar posicionado sobre o eixo central (θ).

2) Certifique-se que o protetor do detector contra a incidência direta do feixe esteja corretamente posicionado.

3) Ajuste o ângulo inicial de varredura. Note que os movimentos dos dois braços indicadores são acoplados: um θ , o outro 2θ. Escolha, por exemplo, $\theta = 2{,}5°$. O angulo final é definido automaticamente quando termina a varredura em $\theta = 45°$.

4) A velocidade de varredura deve ser a V1, a mais lenta.

5) As chaves frontais seletoras de saída devem estar posicionadas em: "tuboGM + cristal" e "cristal".

6) A porta do difratômetro deve estar fechada.

7) Ajuste gradativamente a alta tensão do gerador de raios-x para 25 kV. Observe que com o aumento da tensão, a frequência do sinal de áudio no GM se intensifica. A cada "*click*" pode se dizer que um fóton de raios-x foi contado.

<u>OBS:</u> Se na elevação gradativa da tensão, o sinal de áudio tornar-se muito intenso (contínuo), PARE com o acréscimo, diminua a tensão imediatamente e chame o professor.

- **No programa "*Measure*":**

1) Iniciar pela opção: nova medida.

2) Defina o ângulo inicial, de acordo com a indicação do difratômetro.

3) Tanto o programa quanto o difratômetro estão prontos para iniciar a varredura automática.

4) Para dar início à medida, aperte simultaneamente o botão AUTO do difratômetro e o mouse sobre "continue". Assim inicia-se a varredura. Ela terminará quando o ângulo θ atingir 45° e no final um gráfico da intensidade em função do ângulo é mostrado na tela. Quando terminada a medida, abaixe a alta tensão para 0 keV.

5) Dê uma boa olhada no gráfico da tela. Ele mostra a intensidade dos raios-x que saem do tubo, analisados por um monocristal. Note uma parte contínua e linhas. Este gráfico já é um espectro do tubo em função do ângulo do cristal analisador. Na análise de dados, você transformará este gráfico em outro do tipo: Intensidade em função da energia (ou comprimento de onda), os quais são tradicionalmente chamados de espectrogramas.

6) Grave o arquivo de dados nas duas opções: original “arquivo.msr” e exporte “arquivo.txt”. Neste último, com o mouse, vá em: Measurements/ exportar data/.

7) Selecione: "save file" e "export as numbers”.

- **Espectro com a radiação filtrada.**

1) Você fará a mesma medida que a anterior, mas agora, inserindo o filtro de Níquel.

2) Abra a porta frontal do difratômetro. Insira uma lâmina de Ni com a espessura 10 μm no feixe, entre amostra e o colimador. Cuidado para não tocar na amostra. Feche a porta e posicione os eixos para iniciar em $\theta = 2{,}5°$. Coloque a alta tensão em 25 keV. Prepare o programa *Measure*. Colete um novo conjunto de dados. Use as mesmas condições que a medida anterior, repetindo os passos no **difratômetro e no *Measure*.** Quando terminada a medida, grave os resultados, abaixe a alta tensão para 0 keV.

3) Visualmente compare o gráfico obtido com o anterior. Veja que alguma parte do espectro sumiu. Isto ocorre devido ao filtro de Níquel que atuou como um selecionador do espectro. No procedimento de análise você será mais quantitativo.

- **Experimento: Medida da difração por uma lâmina monocristalina de KBr**

Nas técnicas difração de raios x para análise de cristais, geralmente emprega-se radiação monocromática. Uma das maneiras de se obter o feixe monocromático é utilizar filtros (como no item anterior) ou cristais (chamados monocromadores).

Neste procedimento, vamos considerar conhecido o comprimento de onda da radiação incidente, medir os ângulos de Bragg e determinar as distâncias interplanares do monocristal difratante. Com medidas deste tipo, pode-se determinar uma característica dos cristais que é seu parâmetro de rede. Para simplificar o problema, sabe-se que, a amostra fornecida é cúbica.

Abra a porta do difratômetro e com cuidado troque o suporte contendo o monocristal de LIF, pelo cristal de KBr. Não force, está operação pode causar danos ao equipamento. Para maior segurança chame o Professor.

A radiação usada deve ser "monocromática", portanto, o filtro de Ni deve ser utilizado.

Feche a porta e repita os passos no **difratômetro** e no ***Measure*** para uma varredura $\theta-2\theta$. Grave os resultados.

- **Análise: Cristal de LiF**

1) Para a medida sem o filtro de Ni, use modelo de Bragg e obtenha gráficos da intensidade por comprimentos de onda e por energias correspondentes aos picos presentes no difratograma. Os gráficos assim apresentados recebem os nomes de espectros. Observe cuidadosamente a forma. Discuta a origem das radiações presentes no espectro determinado.

a) Determine o comprimento de onda correspondente, ao ângulo θ em que a intensidade começa a ser diferente de zero. À qual energia do fóton corresponde este comprimento de onda?

b) Compare a energia obtida no item anterior com a energia máxima de aceleração dos elétrons durante o experimento.

c) Da mesma forma, manipule os dados obtidos com o filtro de Ni e obtenha um espectro da Intensidade em função comprimento de onda e da energia. Compare os espectros. Em que eles são diferentes?

d) Conhecendo-se o cristal analisador de LiF (cúbico, com parâmetro de rede igual a 40,2 nm, e que os planos difratantes são (200) com distância de 20.1nm), determine as radiações emitidas na faixa dos raios-x pelo equipamento de medidas.

- **Análise: Cristal de KBr**

1) Conhecendo-se a radiação Kα da análise anterior, utilize a medida realizada com filtro de Ni e, através do modelo de Bragg, encontre as distâncias entre os planos do cristal de KBr correspondentes aos picos observados.

2) Sabendo que a cela unitária do cristal de KBr é cúbica e que os planos difratantes são da família (h00), determine o parâmetro de rede *a* desse cristal.

→ Se Você deseja trabalhar um pouco mais com difração, no subdiretório c:\dadoalunos\ difração, tem um difratograma de uma amostra policristalina. Isto é, um pedaço da amostra monocristalina, foi moída até ficar com grãos (pó) de dimensões aproximadamente 5 μm. Observe a diferença entre os dados coletados para um monocristal. Existem muito mais picos. Eles são originados pela difração dos pequenos cristais randomicamente orientados. Aplicando a Lei de Bragg, determinam-se quais são as distâncias entre planos. Com um pouquinho mais de esforço é possível determinar o parâmetro de rede do sistema cúbico.

UFPR- Departamento de Física

Laboratório de Física Moderna

Relatório Vapt-Vupt

Bloco 01: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

- **Cristal de LiF**

1) Anote as seguintes informações na tabela abaixo:

	Comprimento de onda (nm)	Energia (keV)
Linha Cu K_α		
Linha Cu K_β		
Comprimento de onda mínimo		

2) O que aconteceu com as intensidades no difratograma como consequência do feixe de raios-x passar pelo filtro de Ni?

	I_β	I_α	I_α / I_β
Sem filtro			
Com filtro de Ni			

3) Preencha as tabelas abaixo para os experimentos realizados com e sem filtro de Ni.

- **Sem filtro:**

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Outros
θ (°)					
d **(nm)**					
a **(nm)**					

- **Com filtro:**

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Outros
θ (°)					
d **(nm)**					
a **(nm)**					

- **Cristal de KBr:** Sabendo que a cela unitária do cristal de KBr é cúbica e que os planos difratantes são da família (h00), determine o parâmetro de rede *a* desse cristal.