DIFRAÇÃO DE RAIOS X – ROTEIRO

Experimento I: Lei de Bragg – difração de raios X num monocristal

I Objetivos

i. Investigar a lei da reflexão de Bragg num monocristal de KBr usando a radiação característica do cobre Cu.

ii. Determinar o comprimento de onda para as linhas características K_α e K_β do Cu.

iii. Calcular o parâmetro de rede do cristal LiF.

iv. Analisar a borda absorção de Ni e Cu.

II Fundamento Teórico

Em 1913, H. W. e W. L. Bragg percebeu que o arranjo regular dos átomos e/ou íons num cristal pode ser considerado como um arranjo de elementos de rede sobre planos paralelos de átomos. Quando expomos tal cristal a raios-X paralelos, assumindo que esses raios X têm natureza ondulatória, então cada elemento no plano de rede age como um "ponto de espalhamento", de modo que é formada uma onda esférica. De acordo com Huygens, essas ondas esféricas são sobrepostas para criar um frente de onda "refletido". Neste modelo, o comprimento de onda λ permanece inalterado com relação ao frente de onda incidente. Além disso, as direções da radiação incidente e refletida, que são perpendiculares às duas frentes de onda, obedecem à condição: "ângulo de incidência = ângulo de reflexão".

Interferência construtiva surge quando as diferenças de caminho (Δ) entre raios refletidos pelos átomos da rede são múltiplos inteiros do comprimento de onda (λ) da radiação incidente:

$$\Delta = n\lambda \text{, com } n = 1, 2, 3, ...$$

De acordo com a Fig. 1, para dois planos de rede adjacentes com espaçamento *d*, pode-se dizer que as diferenças de caminho $\Delta 1$ e $\Delta 2$ dos raios incidente e refletido, com ângulo θ, é dada por:

$$\Delta_1 = \Delta_2 = d sen\theta$$

Portanto, a diferença de caminho total é:

$$n\lambda = 2d sen\theta \qquad (1)$$

A equação (1) expressa a lei de Bragg da reflexão, onde o ângulo θ é conhecido como ângulo de Bragg. Neste experimento, verifica-se a lei de Bragg da reflexão investigando a difração de raios-x num monocristal de KBr, onde os planos de rede são paralelos às superfícies cúbicas das celas unitárias do cristal. O espaçamento de rede (*d*) do cristal KBr, o qual tem uma cela unitária cúbica de cara centrada, é a metade da constante de rede a_0: $2d$ = 6.5966 Å.

Por outro lado, a radiação de raios-X emitida pelo anodo consiste numa componente continua e várias linhas bem definidas que correspondem a raios-X característicos do ânodo de Cu e que se originam nas transições K_α e K_β dos átomos. Esta radiação característica é particularmente adequada para estudar a lei de Bragg. Suas propriedades são conhecidas na literatura e resumidas na tabela 1. Tabela 2 mostra os ângulos de Bragg esperados para a formação de um máximo de difração usando a radiação característica do cobre e o monocristal KBr (d = 3.2983 Å) para n = 1, 2 e 3. Fig. 2. mostra o acoplamento 2θ entre a direção da radiação incidente e o ângulo do detector.

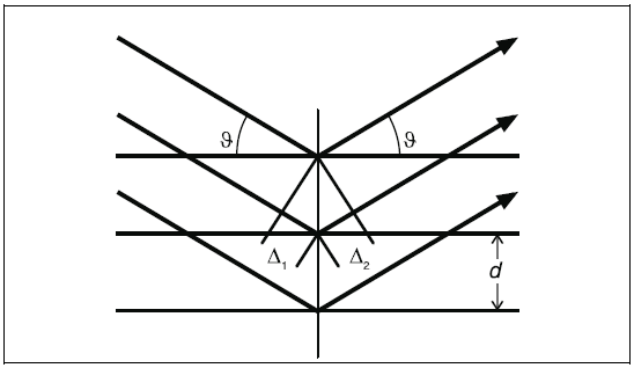

Fig 1. Diagrama de difração de raios X nos planos de rede de um monocristal, usado para desenvolver a lei de Bragg.

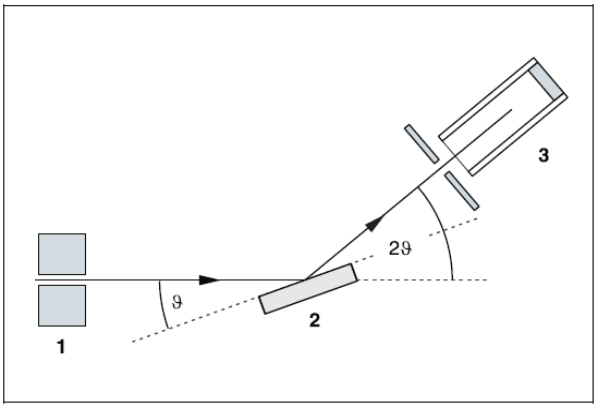

Fig. 2. Diagrama esquemático mostrando o acoplamento 2θ da amostra e o detector.

Tabela 1. Energia, freqüência e comprimento de onda da radiação característica do cobre

	E (keV)	υ (Hz)	λ (Å)
K_α	8.047	1.9458	1.54180
K_β	8.904	2.1529	1.39342

Tabela 2. Ângulo de Bragg esperado (θ) da radiação característica do cobre para difração num monocristal de KBr até o terceiro ordem de difração.

n	θ (K_α)	θ (K_β)
1	13.52	12.19
2	27.87	24.99
3	44.53	39.32

Indicações de segurança:

i. Antes de colocar o aparelho de raios-x em operação, verificar que a alta tensão esta desligada quando as portas de correr são abertas (ver "the Instruction Sheet for the x-ray apparatus").
ii. Restrinja o acesso ao aparelho de raios-X a pessoas não autorizadas.
iii. Não permita o superaquecimento do anodo Cu do tubo de raios-x: ao ligar o aparelho de raios-X, verifique de que o ventilador na câmara de tubo está girando.
iv. O goniômetro é posicionado apenas por motores elétricos: não bloqueie o braço do alvo e o braço do sensor do goniômetro e não usar força para movê-los.
v. Cristais de NaCl são higroscópicos e extremamente frágiles. Armazenar-os num lugar seco, evitar tensões mecânicas; manipular o cristal somente pelos lados pequenos.

III. Realização do Experimento

i. Inicie o programa "X-ray Apparatus", certifique-se que o aparelho de raios-x esta conectado corretamente e excluir qualquer medição de dados existentes, pressionando F4 ou clicando no icone .

ii. Ajustar a alta tensão em U = 35,0 kV, a emissão de corrente I = 1,00 mA, o tempo por passo angular Δt = 5 s e a largura por passo angular $\Delta\beta$ = 0,1 .

iii. Pressione a tecla COUPLED no dispositivo para permitir o acoplamento 2θ da amostra e o detector; definir o valor do limite angular inferior e superior em 5 e 48 respectivamente.

iv. Pressione a tecla SCAN para iniciar a medição e a transmissão de dados para a PC.

v. Quando a medição terminar, salve os dados num ficheiro com um nome adequado utilizando a tecla F2 o clicando no icone .

IV. Tratamento dos Resultados

i. Acesse as funções de avaliação do software "X-ray Apparatus", clicando no botão direito do mouse e selecionando o comando "Calculate Peak Center".

ii. Usando o botão esquerdo do mouse, marcar a opção "entire width" dos picos. Se desejar, insira o centro do pico calculado β e a largura do pico σ no diagrama com Alt + T e observe o ângulo de Bragg na tabela de medição.

iii. Salvar suas medições e avaliações com um adequado nome de arquivo pressionando F2 o clicando no ícone .

iv. Usando o ângulo de Bragg (θ) e o espaçamento entre os planos da rede cristalina do KBr (d = 3.2983 Å), calcular o comprimento de onda (λ) das linhas características observadas (K_α e K_β), para as três ordens de difração medidas, usando a lei de Bragg.

v. Encontrar os valores médios dos comprimentos de onda das duas linhas caraceristicas observadas e comparar com os valores teóricos mostrados na tabela 1.

V. Calculando o parâmetro de rede do cristal LiF

A cela unitária do cristal de LiF é cúbica de cara centrada onde o parâmetro de rede (a_0) é o duplo da distancia interplanar (d): $a_0 = 2d = 4.03$ Å. Para poder calcular o parâmetro de rede do cristal de LiF, deve-se realizar medidas para esse cristal da mesma forma que foi feito para o cristal KBr (Seção III). Neste caso as medidas serão feitas apenas para a primeira ordem de difração ($n = 1$) fixando o limite angular inferior e superior em 10 e 25 respectivamente. Medir e anotar numa tabela a posição angular das duas linhas características K_α e K_β. Usando a lei de Bragg para $n = 1$ pode-se calcular o parâmetro de rede:

$$d = \frac{\lambda}{2sen\theta}$$

Usando os comprimentos de onda das duas linhas características K_α e K_β do Cu medidas na seção anterior é possível calcular a distancia interplanar, e em conseqüência o parâmetro de rede, para cada uma das linhas:

$n = 1$	d (Å)	a_0 (Å)
K_α		
K_β		
Valor meio		
Valor na literatura	2.015	4.03

VI Filtrando raios X: borda de absorção do Ni e Cu.

Na maioria dos experimentos de raios X é necessária radiação aproximadamente monocromática. No entanto, a radiação emitida pelo tubo de raios X é composta não apenas pela linha K_α, mas também pelas linhas K_β e a componente continua. A intensidade dessas componentes não desejáveis pode ser diminuída com respeito à intensidade da linha K_α colocando um *filtro* entre o tubo de raios X e a amostra. Esse filtro deve estar feito de um material cuja borda de absorção K situa-se entre os comprimentos de onda das linhas K_α e K_β do ânodo de Cu. Esse material deve ter um numero atômico 1 ou 2 menor do que o ânodo. A borda de absorção de um material corresponde à energia de ligação (E_K) dos elétrons na camada K. O efeito de filtração é mostrado na Fig. 3, na qual o espectro filtrado e não filtrado de um ânodo de cobre (Z = 29) é superposto com o coeficiente de absorção de massa do filtro de Ni (Z = 28). Na tabela 3 é mostrado o comprimento de onda correspondente à borda de absorção de filtros feitos de cobre e de níquel.

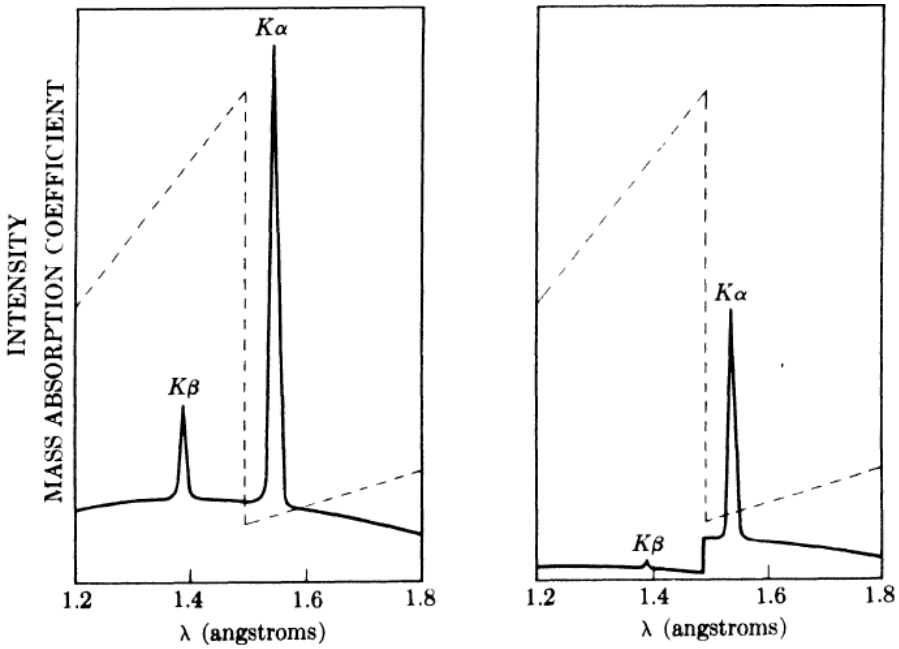

Fig. 3. Espectro de radiação do cobre (esquerda) antes e (direita) depois de passar por um filtro de Ni. As linhas descontinuam representam o coeficiente de absorção de massa.

Tabela 3. Comprimento de onda correspondente a filtros feitos de cobre e niquel

Elemento	λ_K (pm)
Cu	138.17
Ni	148.94

VI.I. Realização de medidas

Faça medidas de difração de raios X para o cristal de LiF de forma similar que foi feito na seção III: U = 30.0 kV, I = 1 mA, passo angular em $\Delta\beta = 0.1$. Fixe o limite angular inferior e superior em 10 e 25 respectivamente, $\Delta t = 5$ s. Quando o scan finalice, coloque o filtro de Cu no "sensor seat" do goniometro e começar uma nova medida. Para fazer o estudo com um filtro diferente repita o procedimento anterior, desta vez usando o filtro de Ni.

VI.II. Tratamento dos resultados

i. Calcular as seguintes quantidades: $V_0 = \frac{R(K_\beta)}{R(K_\alpha)}$ e $V = \frac{R(K_\beta)}{R(K_\alpha) + R(K_\beta)}$.

ii. Preencher as tabelas:

	$R\ (K_\alpha)$	$R\ (K_\beta)$	V_0	V
Sem filtro				
Com filtro de Cu				

	$R\ (K_\alpha)$	$R\ (K_\beta)$	V_0	V
Sem filtro				
Com filtro de Ni				

iii. Analisar fisicamente os resultados.

Experimento II: Estudo do espectro de energia de um tubo de raios X em função da voltagem aplicada.

I. Objetivos

i. Analisar o espectro de energia de um tubo de raios X com ânodo de cobre (Cu) através do estudo das reflexões de Bragg de primeira ordem (n = 1) produzidas por um cristal de LiF.

ii. Investigar a radiação continua e característica em função da voltagem aplicada.

iii. Estudar o comportamento do comprimento de onda mínimo correspondente à radiação continua em função da voltagem aplicada.

II. Fundamento Teórico

Em geral, os raios-X são produzidos quando elétrons altamente acelerados interagem com a matéria de forma que são rapidamente desacelerados. De acordo com a lei da conservação de energia, esta desaceleração dá origem a radiação eletromagnética com diferentes comprimentos de onda, que para energias abaixo de 50 keV é principalmente irradiada em direção perpendicular à aceleração. No caso de um tubo de raios X a direção da radiação eletromagnética emitida é perpendicular à trajetória dos elétrons atingindo o ânodo. Esta radiação é conhecida como "bremsstrahlung" ou simplesmente radiação "continua". Esta componente de raios X tem um espectro contínuo que se estende até certa freqüência máxima υ_{max} ou um comprimento de onda mínimo λ_{min}.

Por outro lado, existe outra componente da radiação conhecida como radiação características. Essa radiação característica surge quando a energia dos elétrons atingindo o anodo excede um valor crítico e aparecem no espectro como linhas individuais, além da componente contínua. Estas linhas são geradas quando elétrons de alta energia penetram profundamente as camadas atômicas do anodo, expulsando elétrons das camadas mais internas. Eventualmente, elétrons de orbitais externos podem preencher o gap criado nesse processo através da emissão de raios X. A radiação emitida é característica do material anodo e é comparável com o espectro de línea óptico de um material em estado gasoso.

Fig. 4 ilustra a nomenclatura adotada no modelo orbital das camadas atômicas e das linhas da radiação X característica: os orbitais individuais são caracterizados por uma energia de ligação particular e são designados a partir do mais interno para o mais externo com as letras K, L, M, N, etc. Elétrons podem "mover-se" entre os orbitais de acordo com as leis da mecânica quântica; estas transições ocasionam a absorção ou emissão de radiação, dependendo da direção da transição. Por exemplo, os raios X

originados por transições eletrônicas desde orbitais externos para o orbital K, são designados por linhas seqüenciais: K_α, K_β, K_γ, etc. A partir de K_α, a energia das linhas aumenta e o comprimento de onda correspondente diminui.

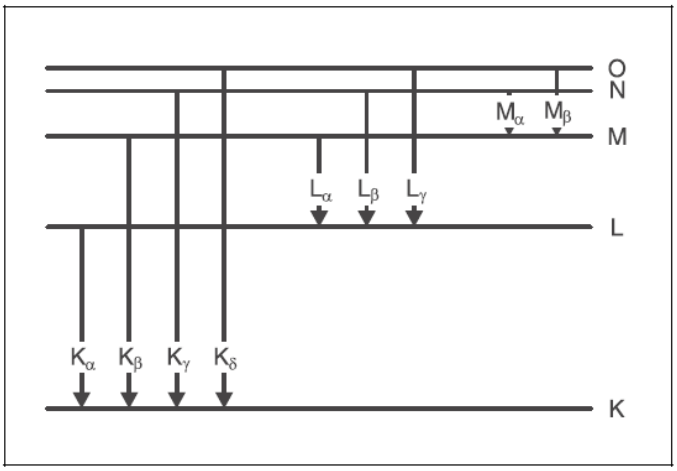

Fig 4. Diagrama simplificado mostrando os orbitais de um átomo e definição da radiação X característica K, L e M.

De acordo com a lei de Bragg, o ângulo de espalhamento (θ), na primeira ordem de difração, corresponde a um comprimento de onda:

$$\lambda = 2d sen\theta \qquad \text{(I)}$$

com d = 2.015 Å: distancia interplanar do cristal LiF. A partir da equação (I) é possível encontrar a energia da radiação ($E = hc/\lambda$) emitida pelo anodo de Cu. Assim, pode-se monitorar, dependendo do modo de representação selecionado, o espectro de comprimento de onda, de freqüência ou de energia, em função da voltagem aplicada. Na Fig. 5 é mostrado o diagrama esquemático do tubo de raios X com ânodo de Cu e do acoplamento 2θ entre a direção da radiação incidente e o ângulo do detector.

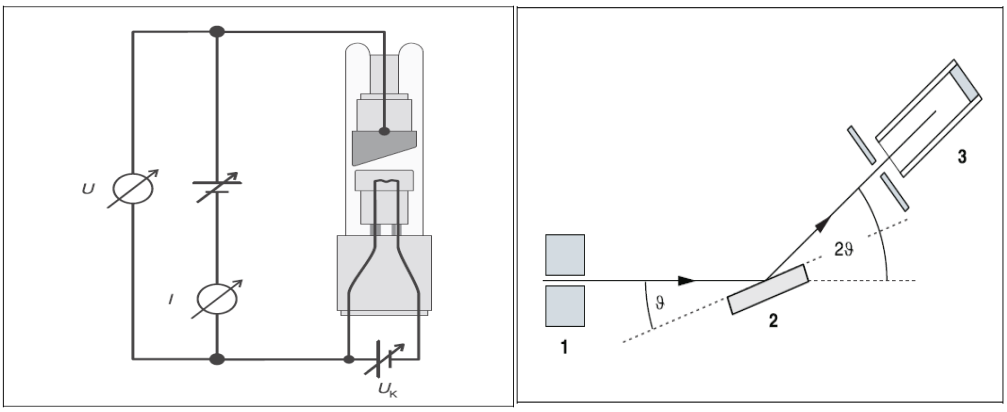

Fig. 5. Diagrama esquemático do: (izquerda) tubo de raios X e (direita) do acoplamento 2θ entre a amostra e o detector.

Indicações de segurança:

i. Antes de colocar o aparelho de raios-x em operação, verificar que a alta tensão esta desligada quando as portas de correr são abertas (ver "the Instruction Sheet for the x-ray apparatus").
ii. Restrinja o acesso ao aparelho de raios-X a pessoas não autorizadas.
iii. Não permita o superaquecimento do anodo Cu do tubo de raios-x: ao ligar o aparelho de raios-X, verifique de que o ventilador na câmara de tubo está girando.
iv. O goniômetro é posicionado apenas por motores elétricos: não bloqueie o braço do alvo e o braço do sensor do goniômetro e não usar força para movê-los.
v. Cristais de NaCl são higroscópicos e extremamente frágiles. Armazenar-os num lugar seco, evitar tensões mecânicas; manipular o cristal somente pelos lados pequenos.

III. Realização do Experimento

i. Iniciar o software "X – ray Apparatus", verificar que o aparelho de raios X esta conectado corretamente e apagar qualquer data - medição existente usando a tecla F4 ou o ícone

ii. Fixar a corrente de emissão I = 100 mA, o tempo de medida por passo ângulo Δt = 10 s e o passo angular $\Delta\beta$ = 0.1°.

iii. Pressionar a tecla COUPLED para ativar o acoplamento 2θ da amostra e do detector. Fixar o limite angular inferior e superior em 10° e 25° respectivamente.

iv. Fixar a alta voltagem em U = 10 kV e começar a medição e a transferência de dados para o PC pressionando a tecla SCAN.

iv. Fazer medidas adicionais usando as seguintes voltagens: 15 kV, 20 kV, 25 kV e 30 kV.

v. Para mostrar a dependência com o comprimento de onda, abrir o dialogo "Settings" com o ícone ou a tecla F5 e inserir a distancia interplanar para o cristal LiF. Guardar as medições com um apropriado nome pressionando o ícone ou a tecla F2.

IV. Tratamento dos Resultados

i. Carregar a série de medições feitas.

ii. Coloque o cursor em cada diagrama, clique com o botão direito do mouse para acessar as funções de avaliação do software "X-ray Apparatus" e, para cada curva, selecione "Calculate PeakCenter". Seleccione "full width" do pico com o botão esquerdo do mouse.

iii. Anote os centros dos picos em uma tabela de medição e calcule os valores médios. Compare esse valores médios com os valores publicados na literatura: $\lambda(K_\alpha)$ = 1.542 Å e $\lambda(K_\beta)$ = 1.3934 Å. Explique físicamente o resultado.

iv. O que acontece com a intensidade da radiação continua quando a voltagem aplicada aumenta? Explique fisicamente.

v. Fazer um gráfico λ_{min} vs U e interprete fisicamente.