

# Difração de RX

José António Paixão

CEMDRX

Universidade de Coimbra

• U



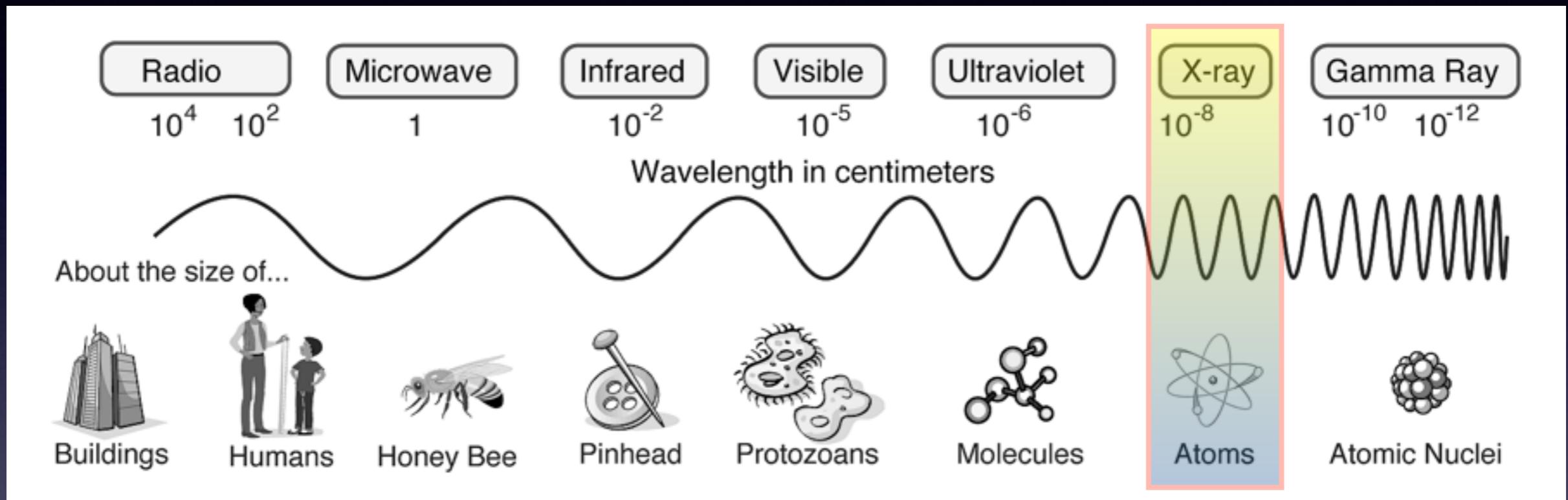
C •



# Sumário

- Produção de RX
- Interação de RX com a matéria
- Teoria da Difração
- Métodos de Difração RX
  - Laue
  - Cristal Oscilante
  - Policristal
  - XRR, GIXRD, SAXS,  $\mu$ XRD

# Raios-X

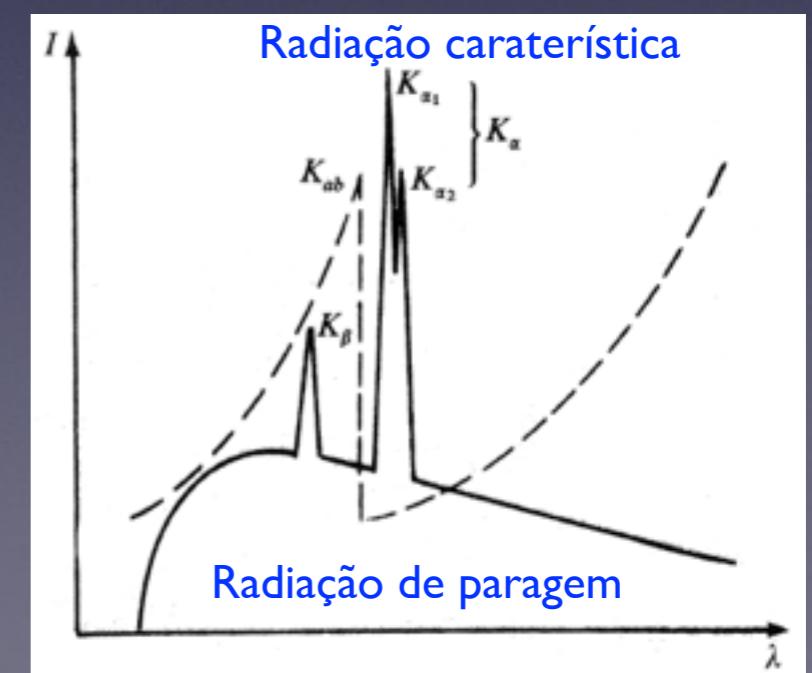
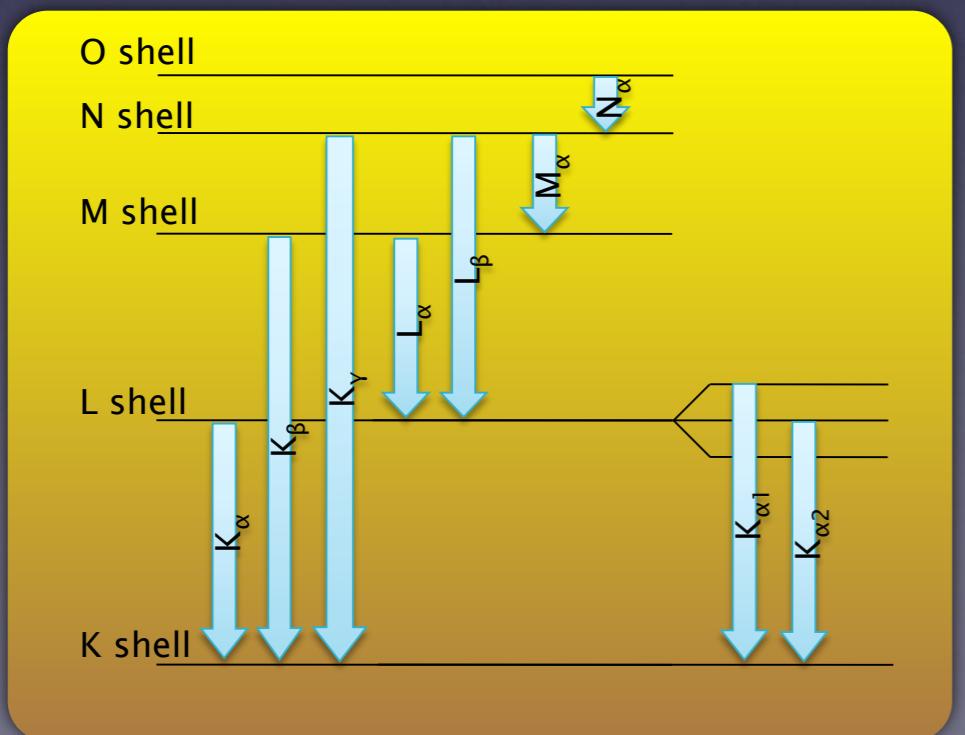
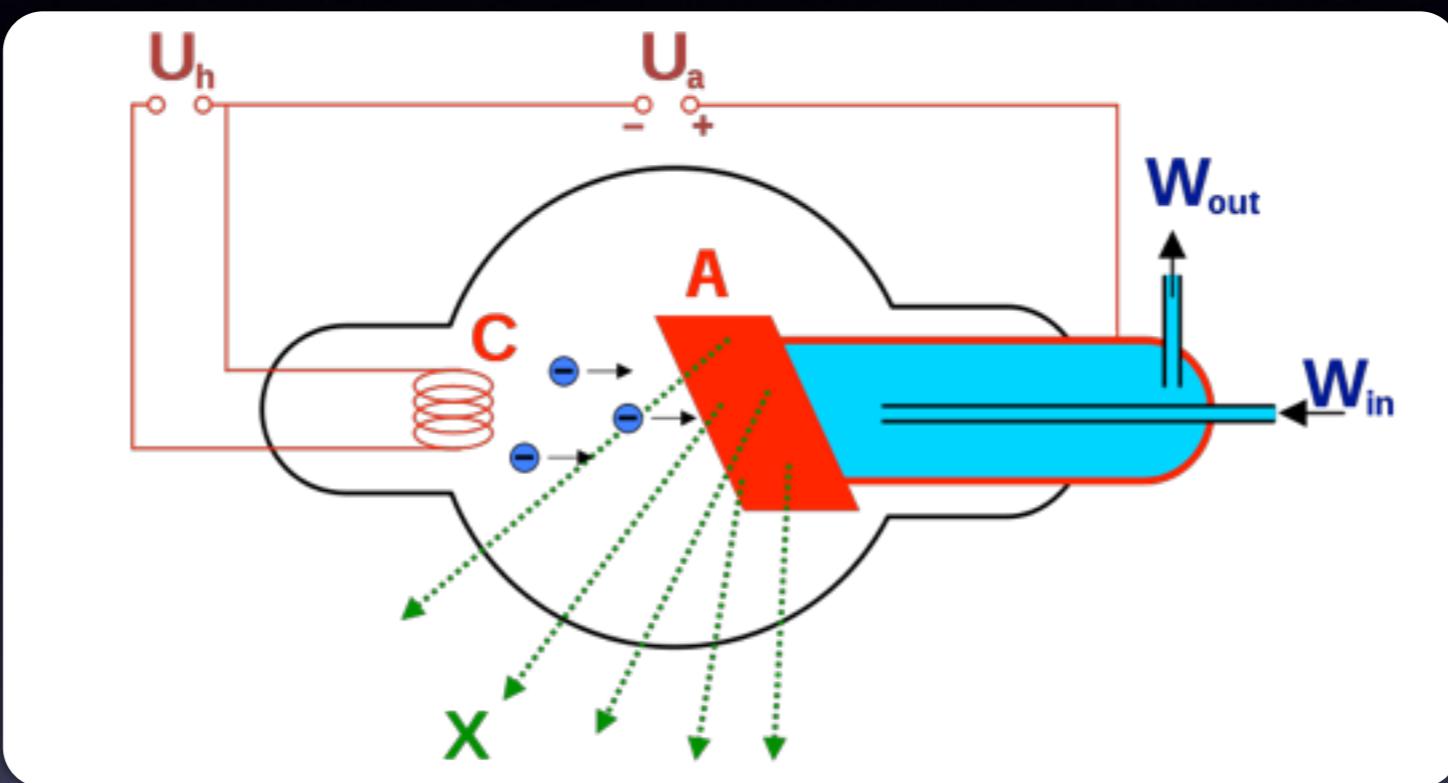


$$\lambda \sim 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$$

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$E[\text{keV}] = 12.40/\lambda[\text{\AA}]$$

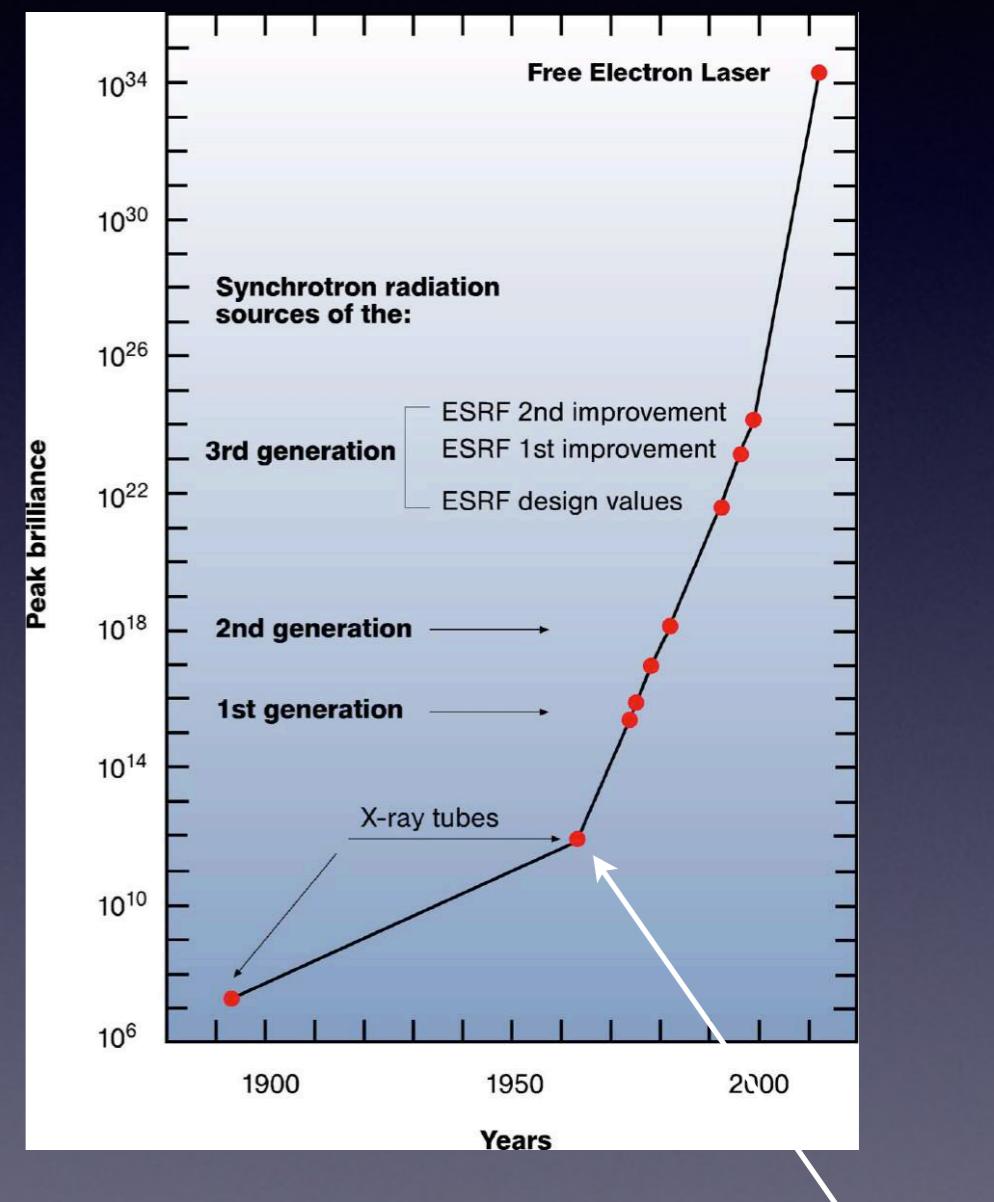
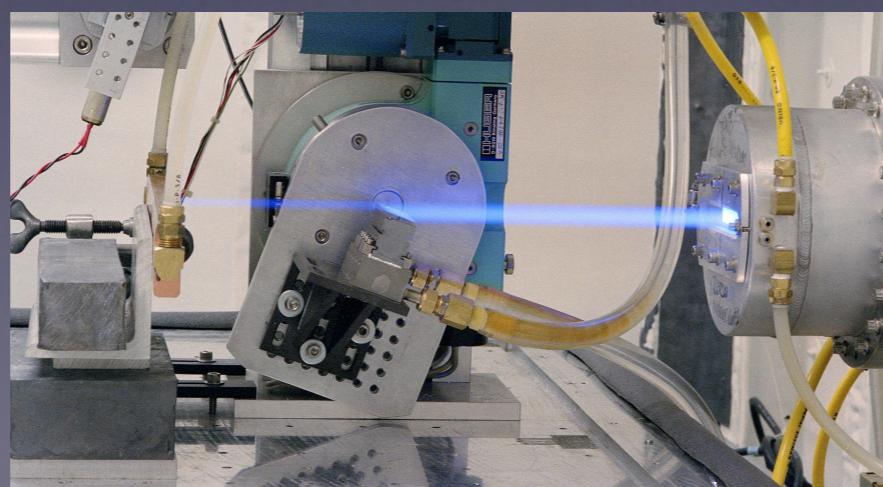
# Fontes de RX



# Fontes de RX

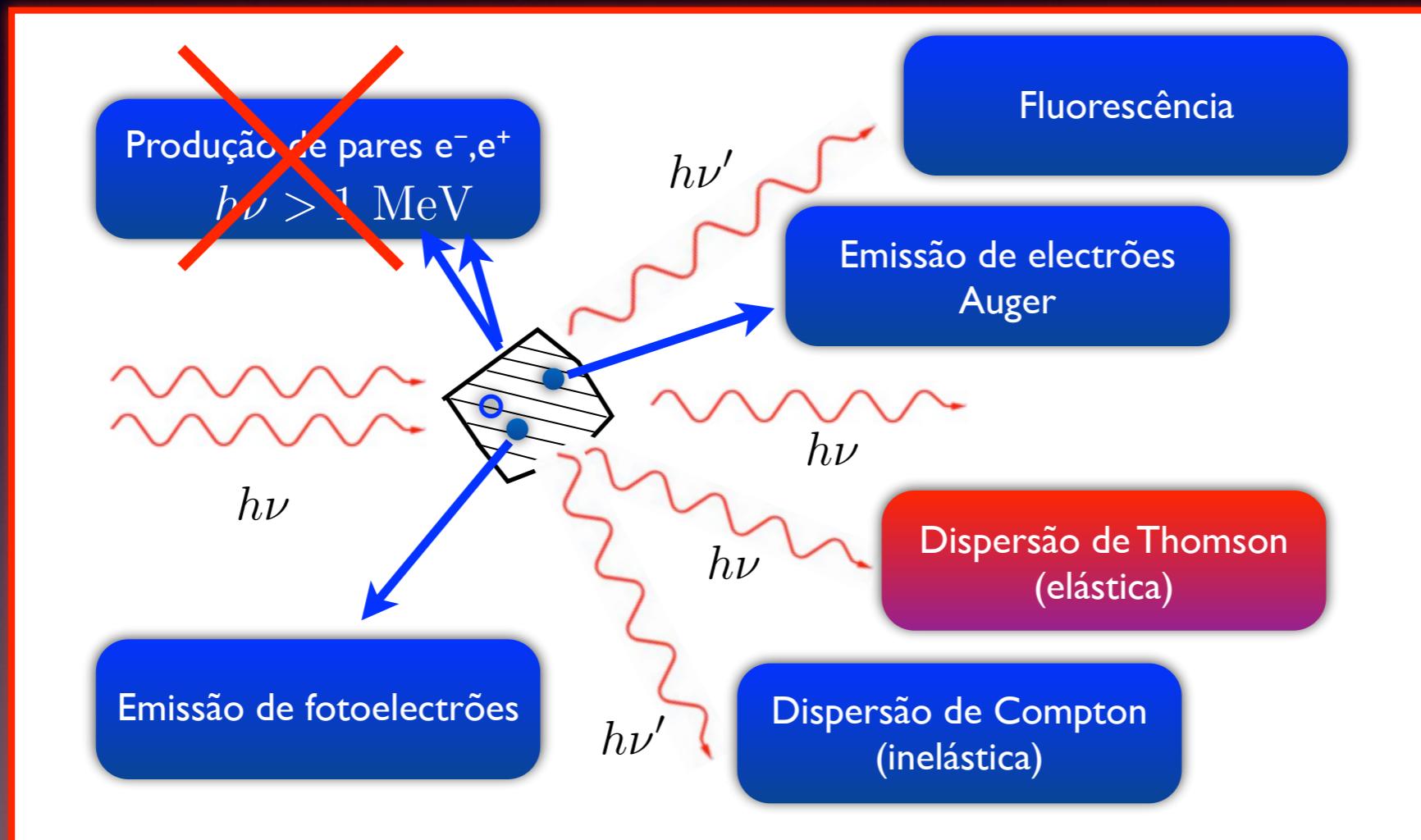


ESRF

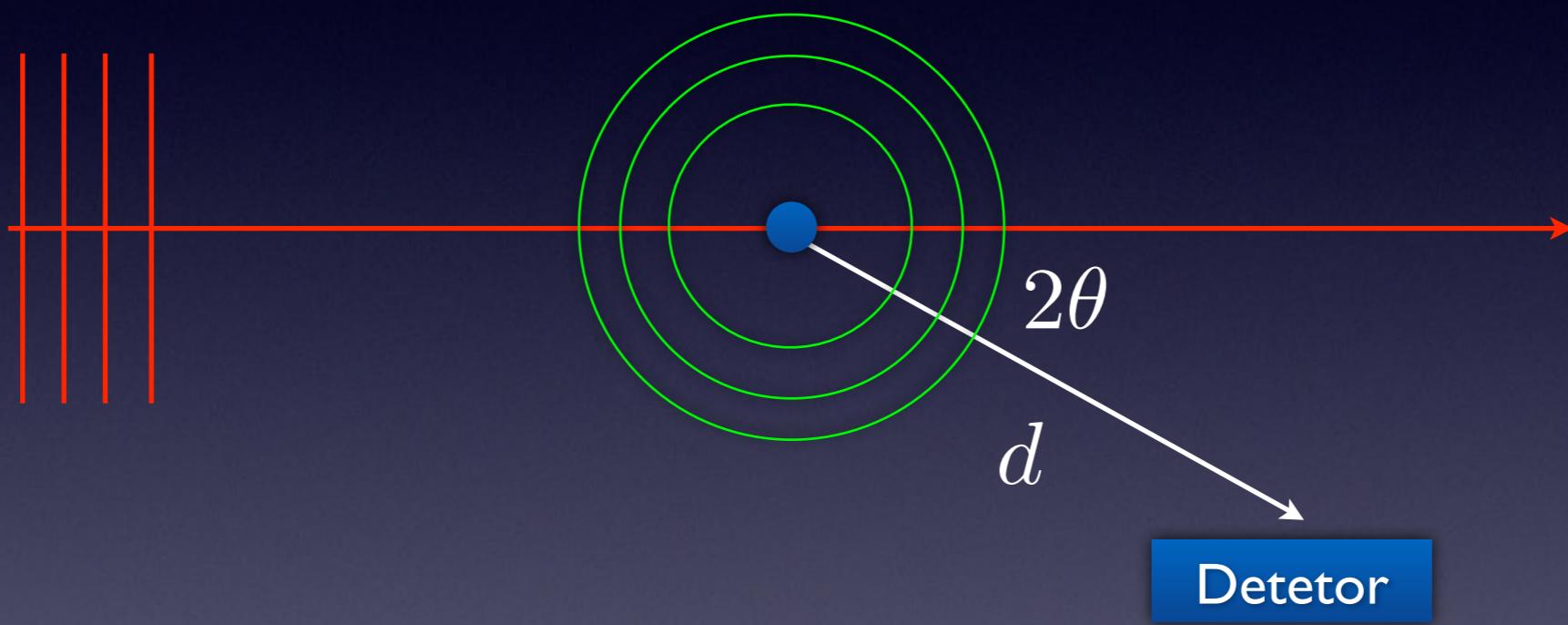


Gerador de ânodo rotativo

# Interação RX com a matéria

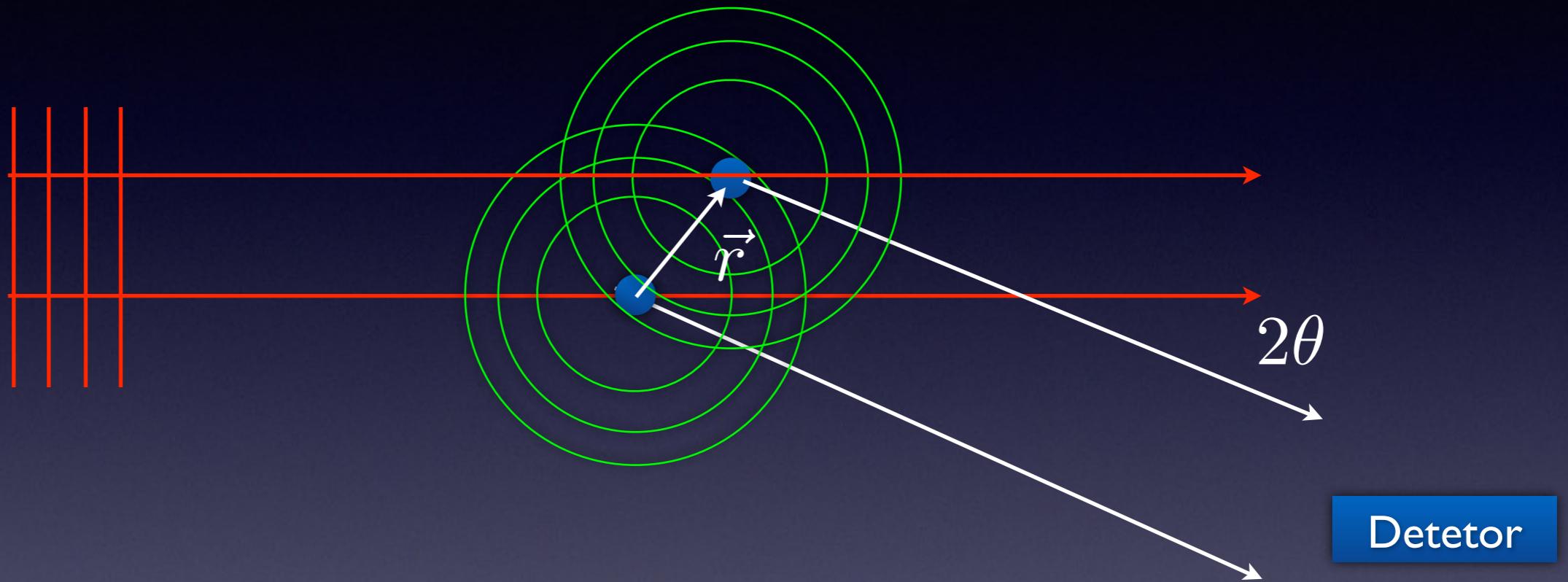


# Dispersão por um electrão



$$I(2\theta) = I_0 \frac{r_0^2}{d^2} \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right), \quad r_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2}$$

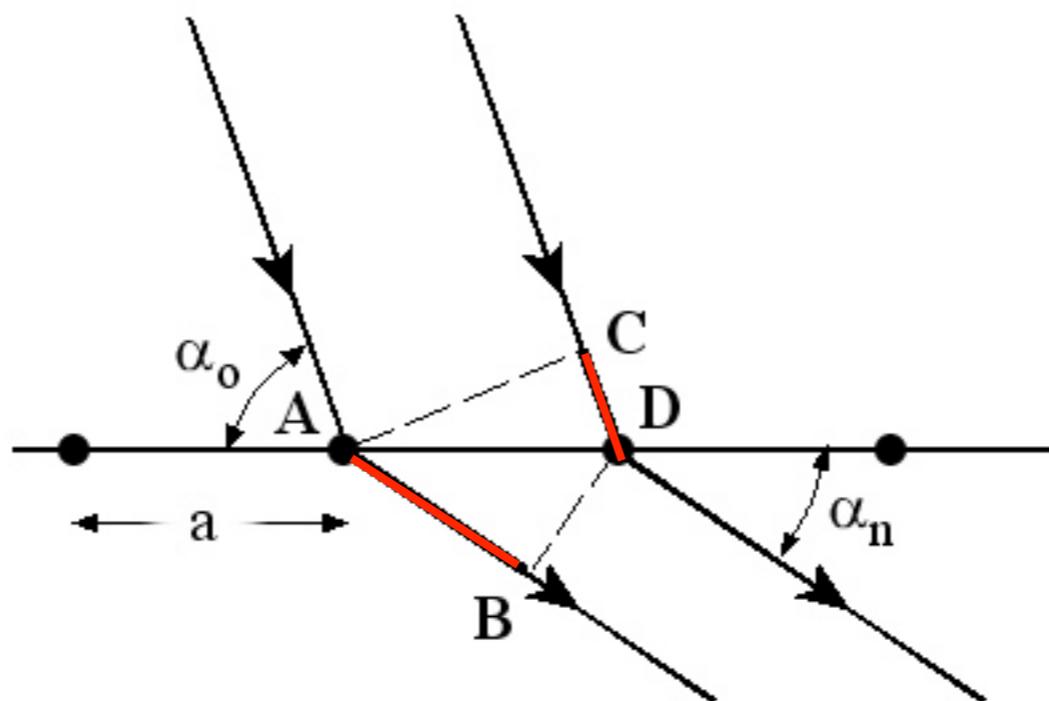
# Dispersão por $N$ electrões



$$\delta = (\vec{K}_f - \vec{K}_i) \cdot \vec{r} = \vec{Q} \cdot \vec{r}$$

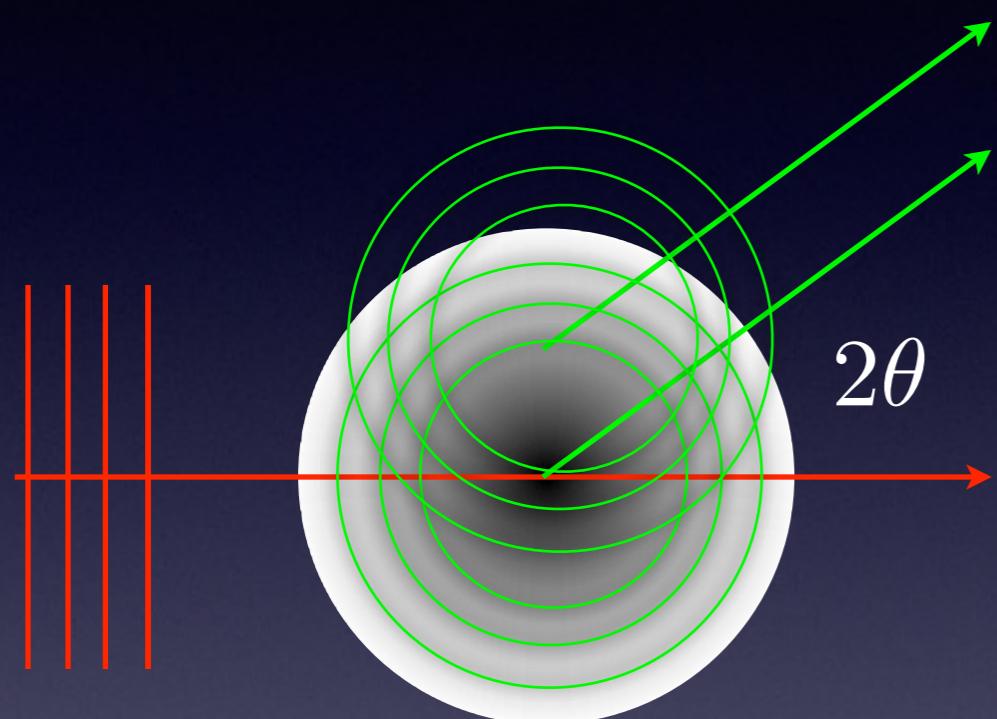
$$A = A_0 \sum_{i=1}^N e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}}$$

# Linha de átomos



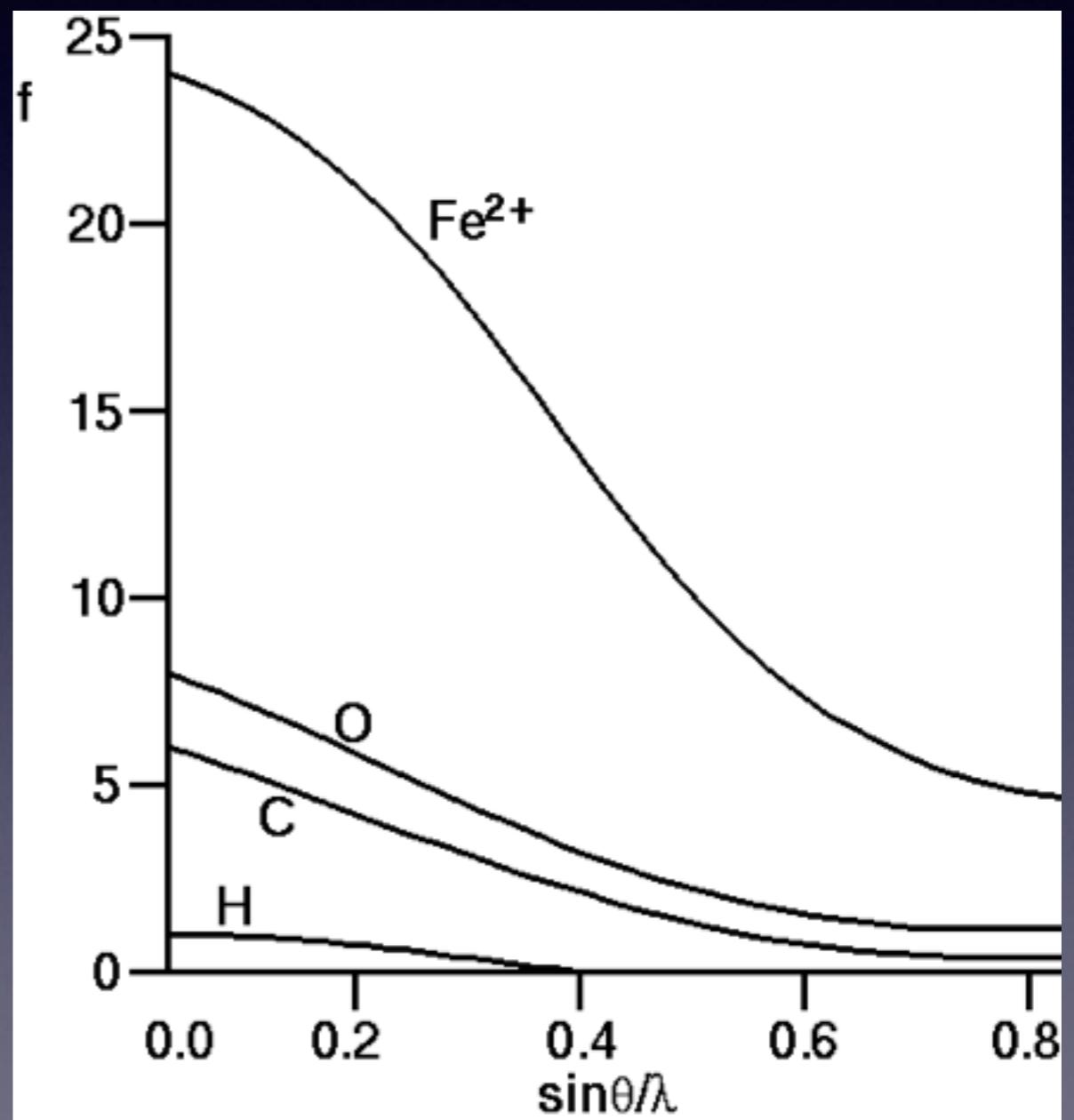
$$AB - CD = a (\cos \alpha_n - \cos \alpha_0) = n\lambda$$

# Dispersão por um átomo

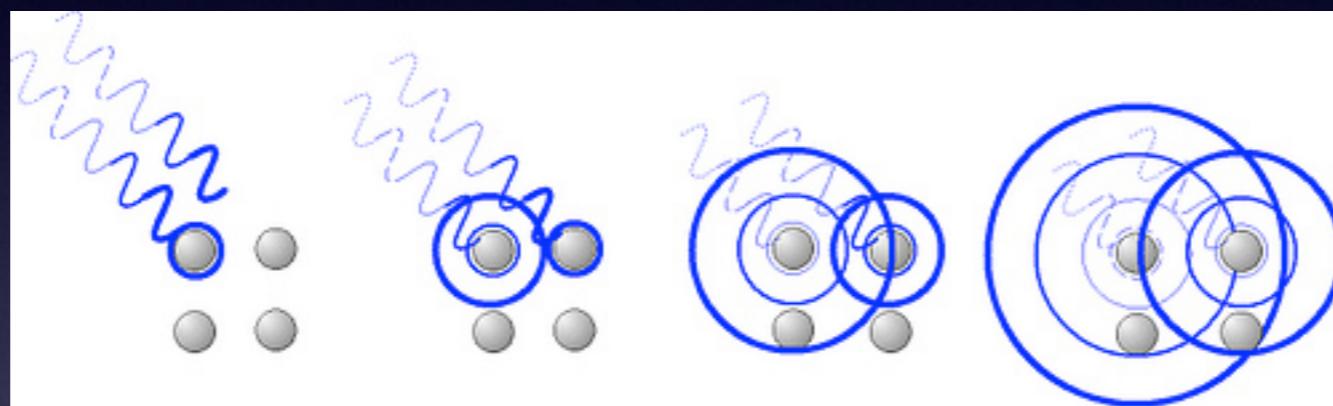


$$f(\theta) = \int \rho(r) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d^3 r$$

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$$

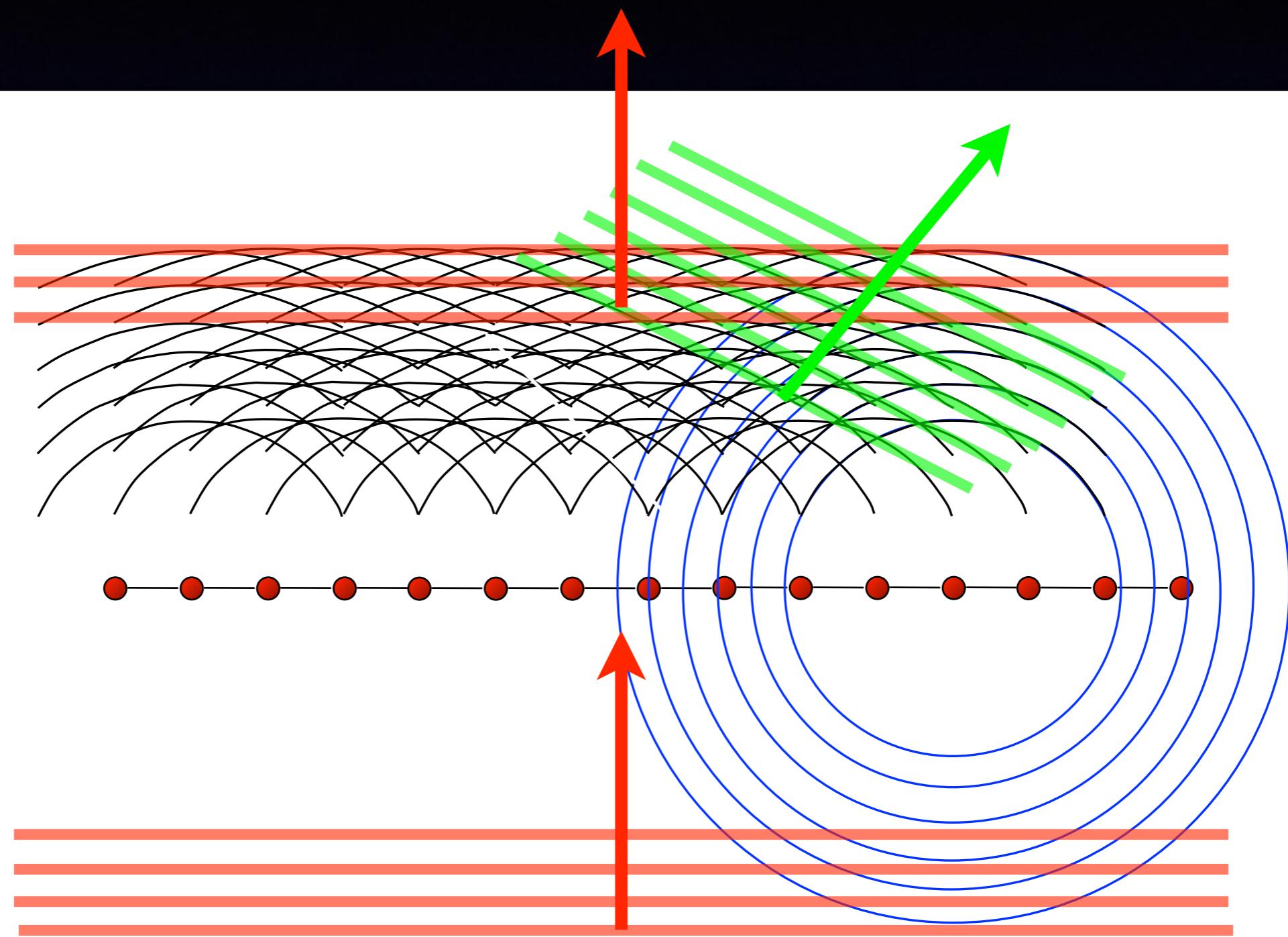


# Dispersão por sólidos



As ondas esféricas  
reemitidas por cada  
átomo vão interferir  
entre si

# Linha de átomos



# Condições de Laue

$$\vec{a} \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0) = h\lambda$$

$$\vec{b} \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0) = k\lambda$$

$$\vec{c} \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0) = l\lambda$$

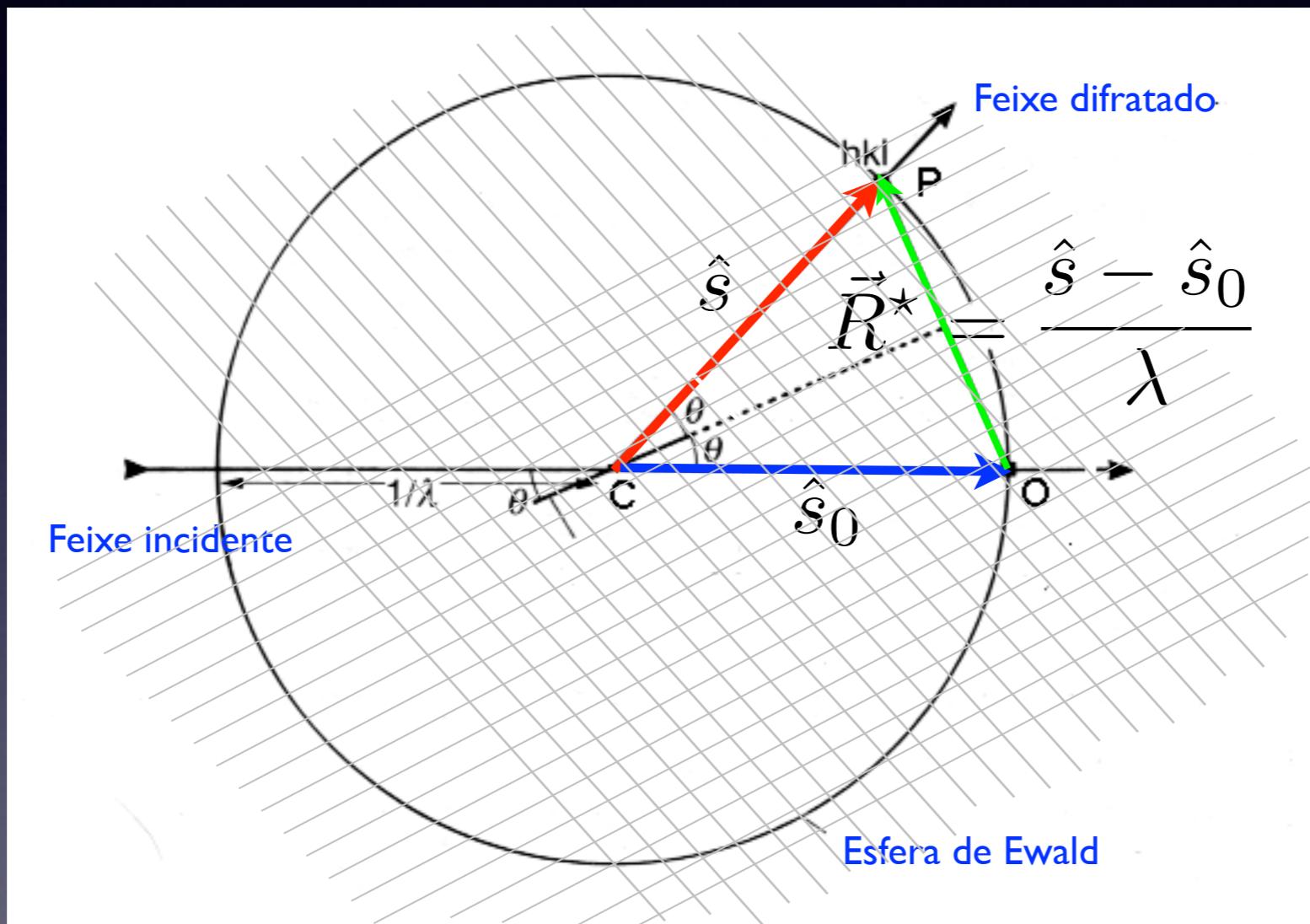
$$2\pi \times \frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda} = \vec{R}_{hkl}^{\star} \times 2\pi$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}_{hkl}^{\star}$$

$$\vec{R}_{hkl}^{\star} = h\vec{a}^{\star} + k\vec{b}^{\star} + l\vec{c}^{\star}$$

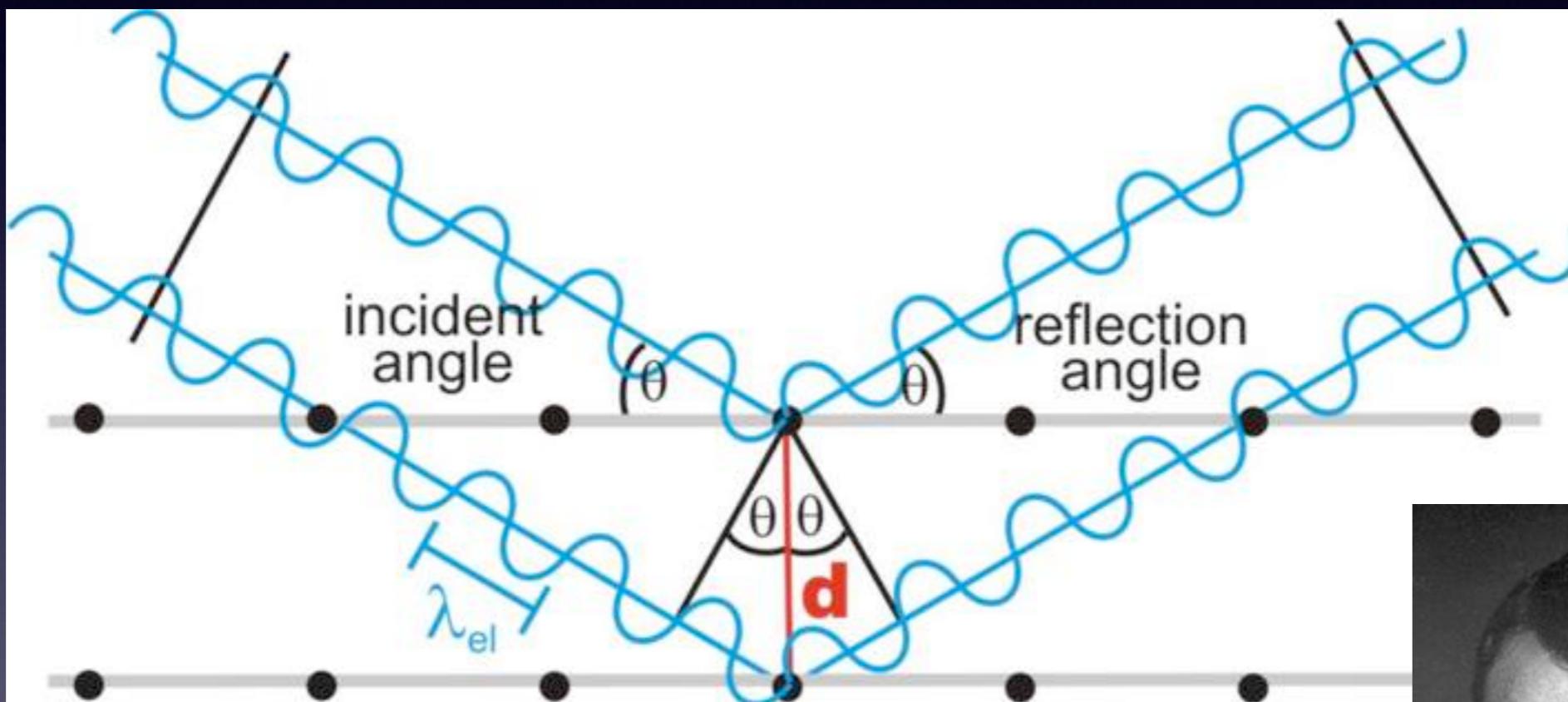


# Construção de Ewald

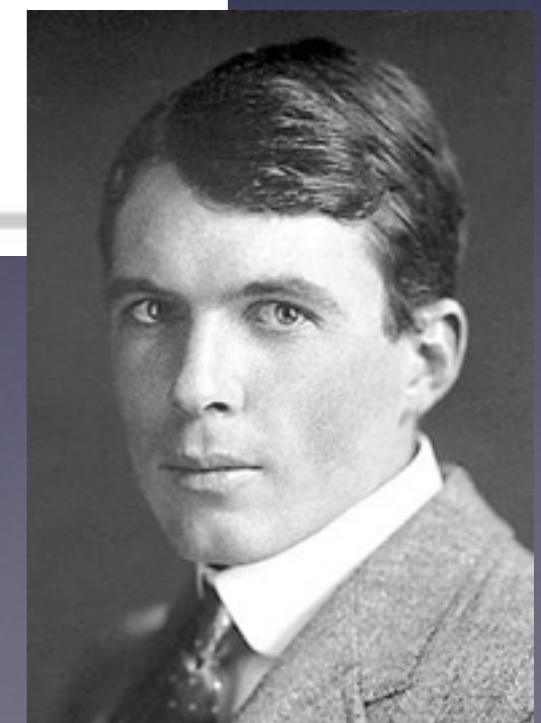


$$|\vec{R}^*| = \frac{2}{\lambda} \sin \theta = \frac{n}{d_{hkl}} \rightarrow n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

# Lei de Bragg



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



# Intensidade dos feixes difratados

- A eq. de Bragg dá-nos as posições dos feixes difratados mas nada nos diz sobre a sua intensidade!
- A intensidade é proporcional ao quadrado do módulo da transformada de Fourier da densidade electrónica do cristal

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

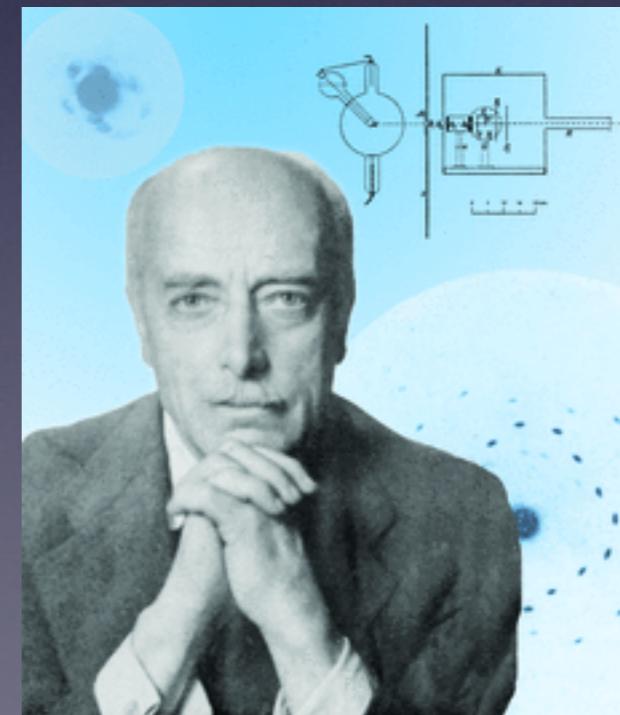
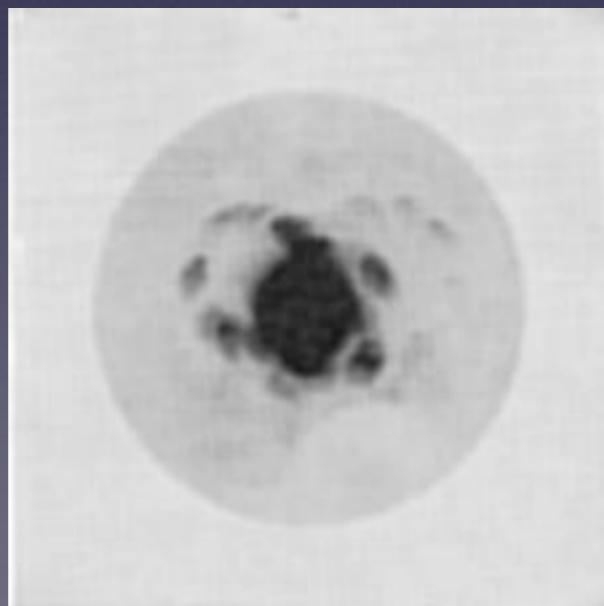
$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

# Técnicas XRD

# Método de Laue

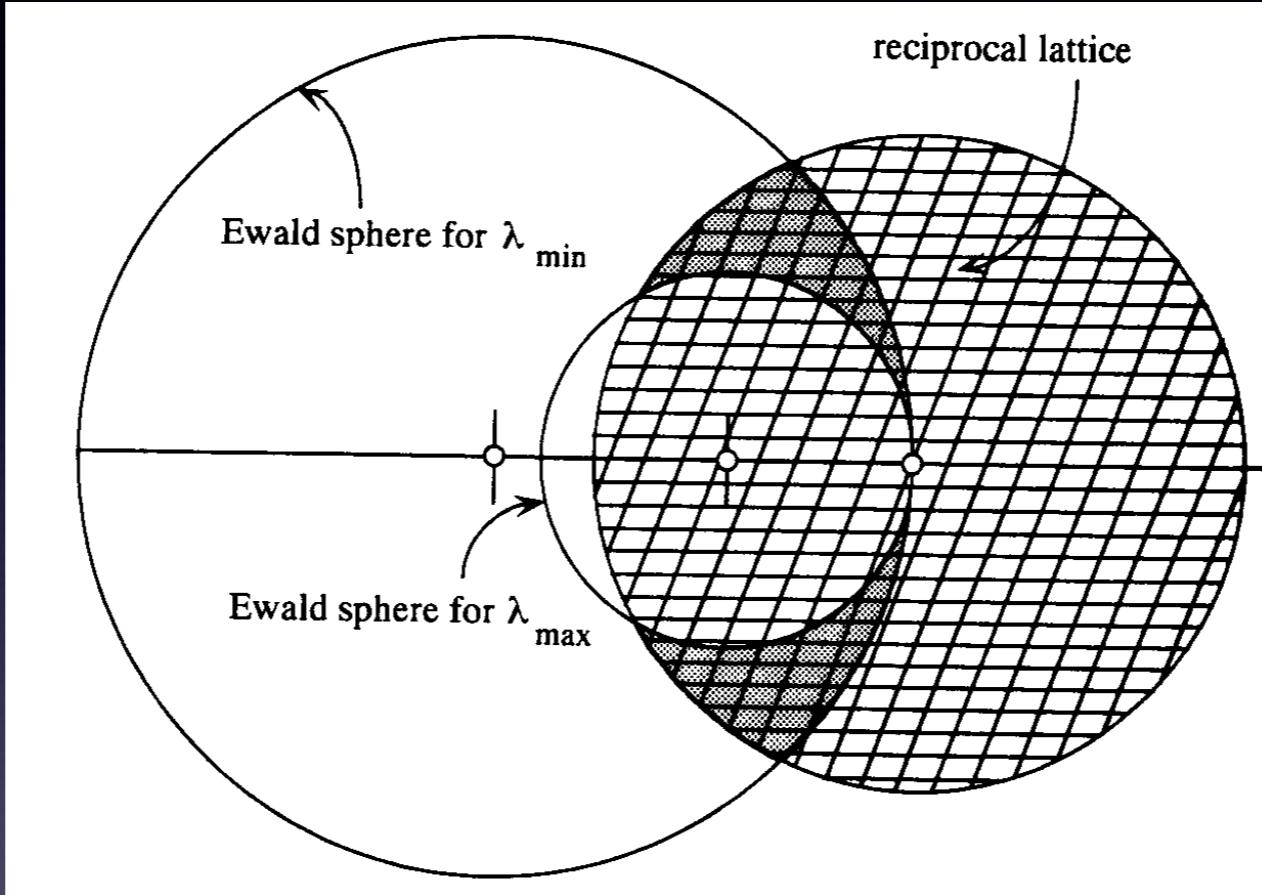
# Método de Laue

- Padrão de difração de um monocrystal usando radiação policromática
- Primeiro método de DRX que foi usado (Laue, 4/5/1912)



W. Friedrich e P. Knipping

# Método de Laue

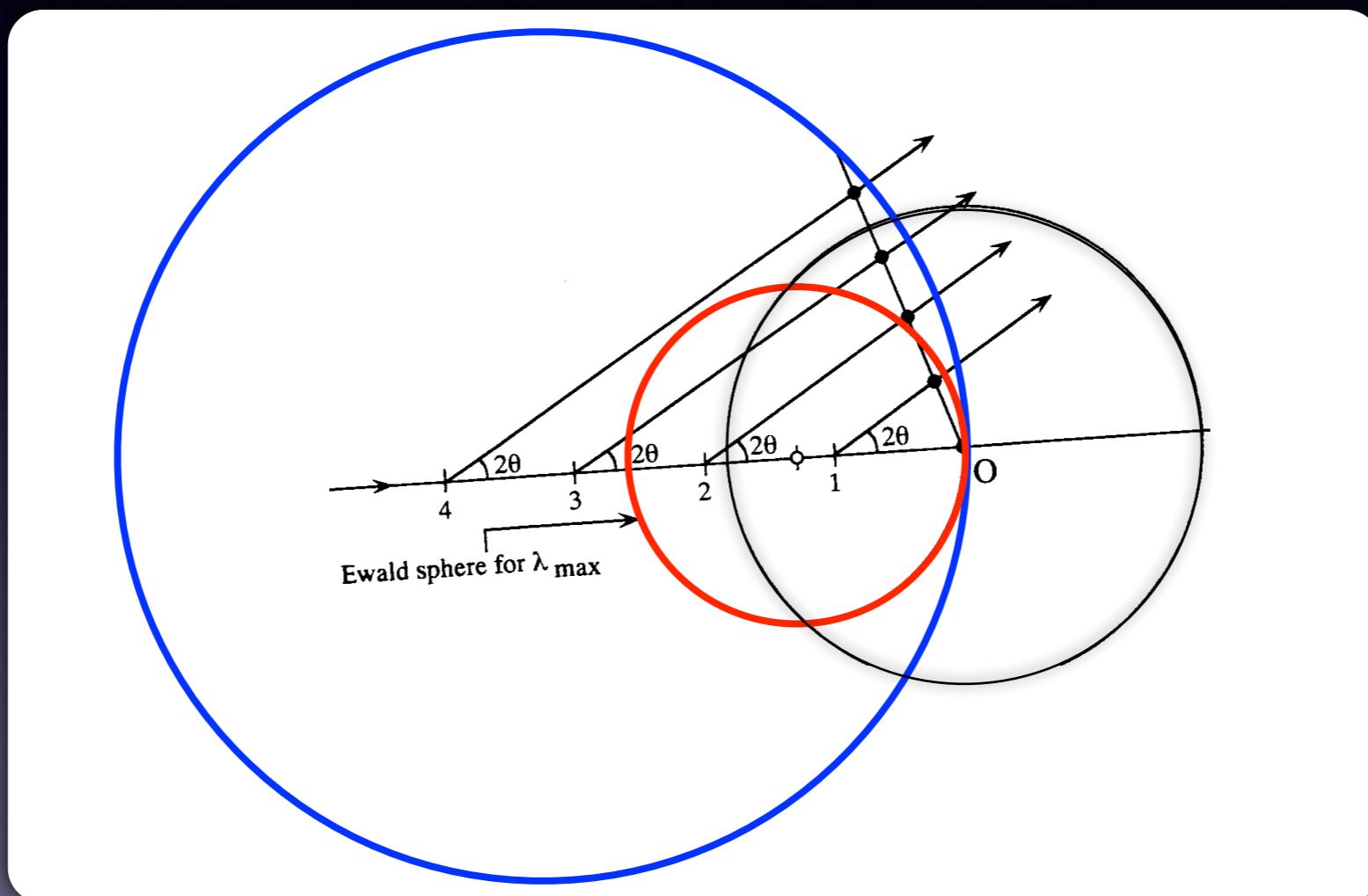


Como a radiação é policromática, a condição de interferência construtiva é satisfeita pelo cristal (em qualquer orientação), o cristal 'seleciona' os comprimentos de onda adequados:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

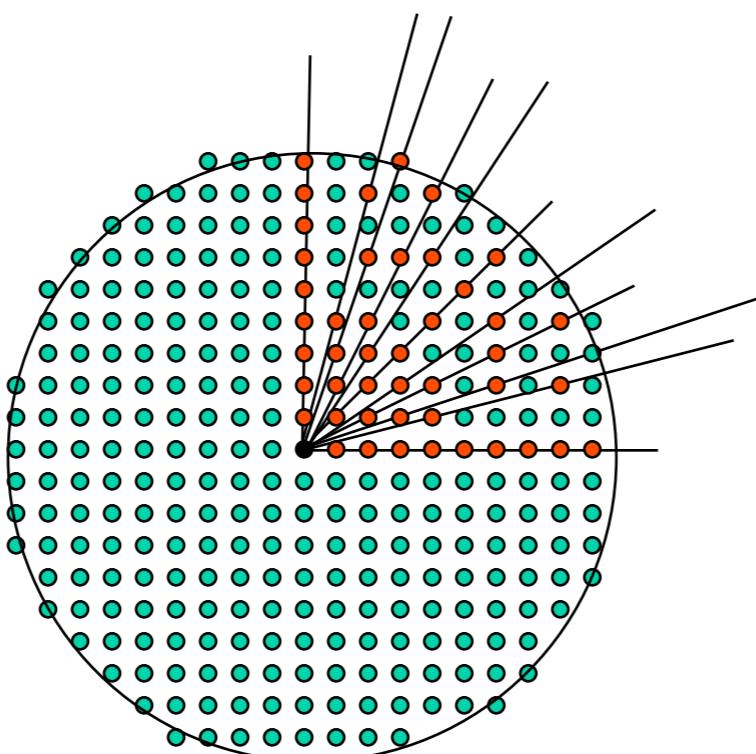
# Método de Laue

## O problema dos harmónicos



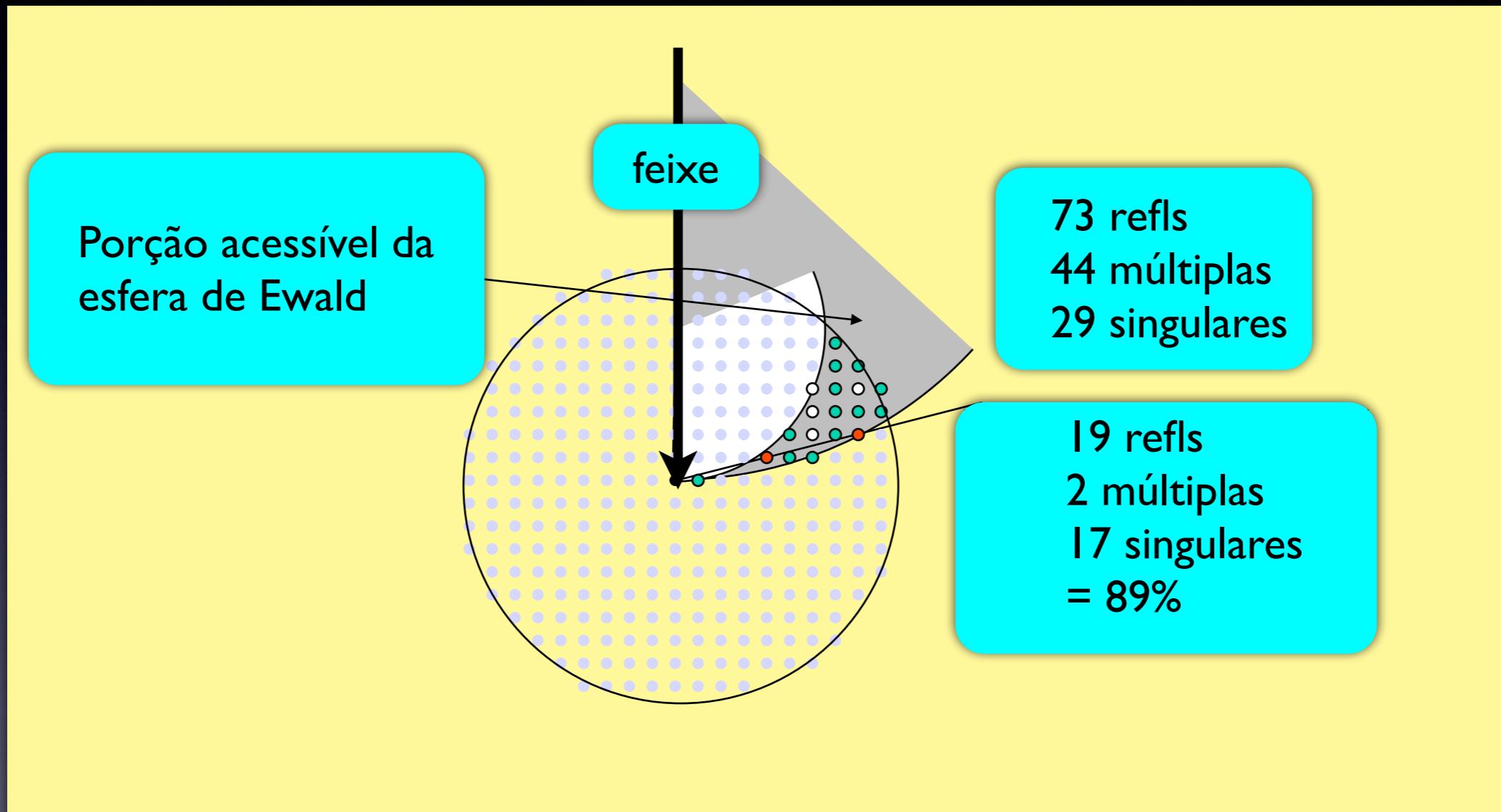
$$2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d} = \frac{2\lambda}{d/2} = \frac{3\lambda}{d/3} \dots = \frac{n\lambda}{d/n}$$

# Método de Laue



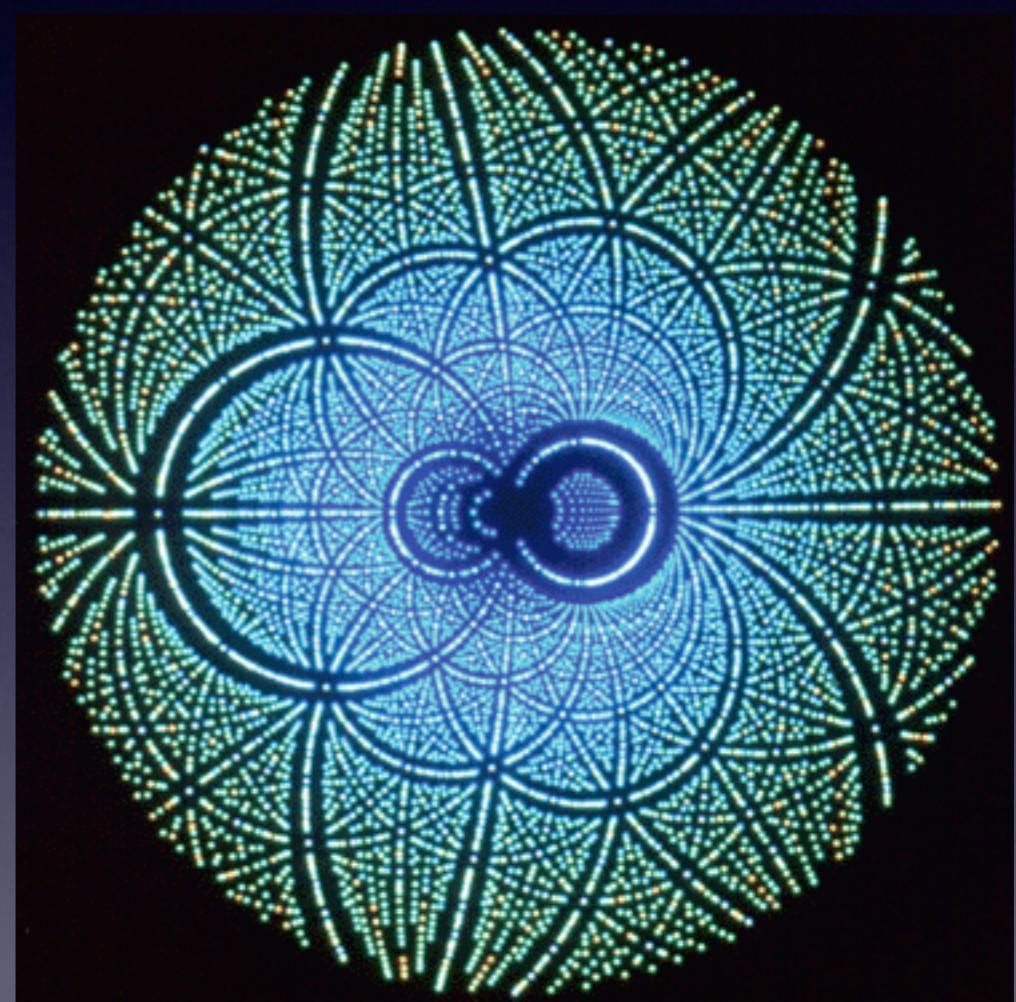
73 refls  
44 múltiplas  
29 singulares

# Método de Laue



Para uma largura de banda limitada, o problema da sobreposição dos harmónicos é menos grave

# Método de Laue

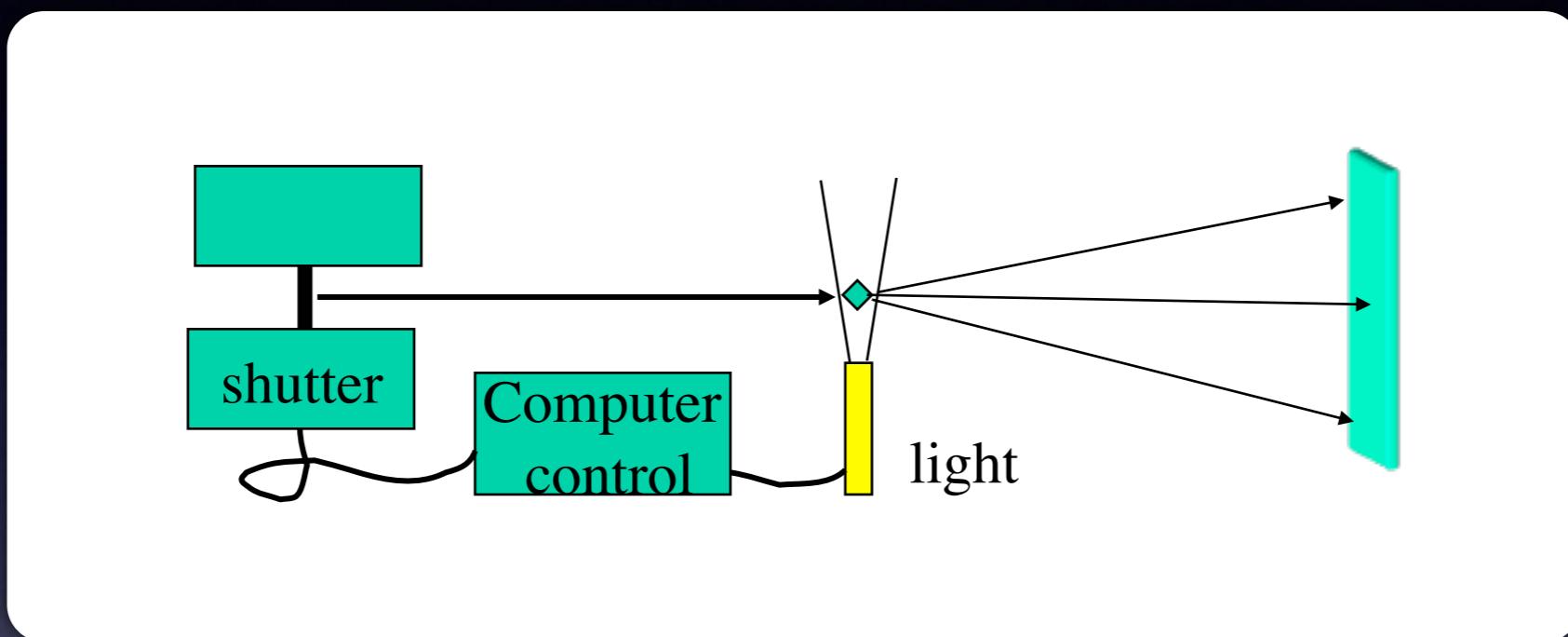


# Método de Laue

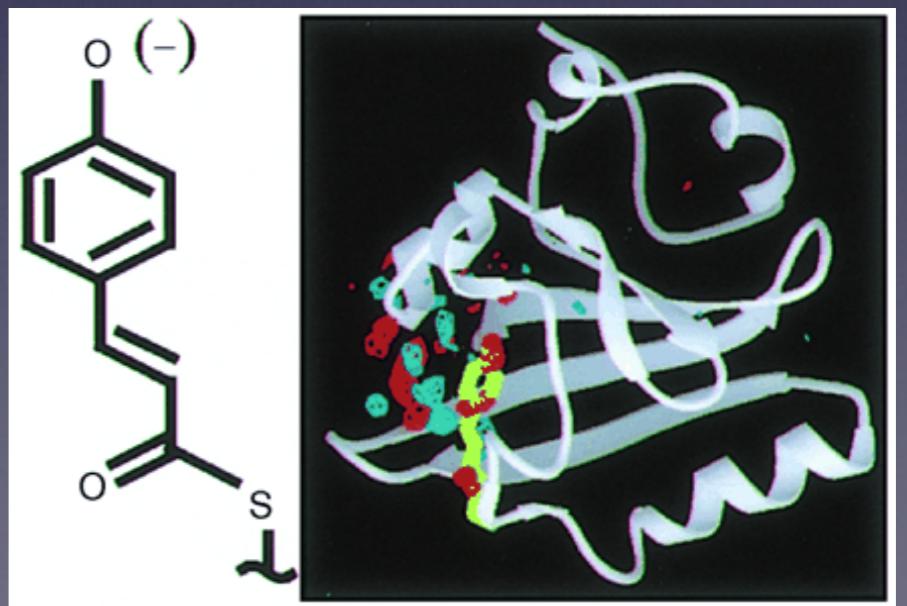
$$I(nh, nk, nl) = \sum_n \frac{|F(nh, nk, nl)|^2}{f(\lambda(F))}$$

Os fatores de escala dependentes do comprimento de onda têm de ser refinados durante a análise estrutural

# Método de Laue

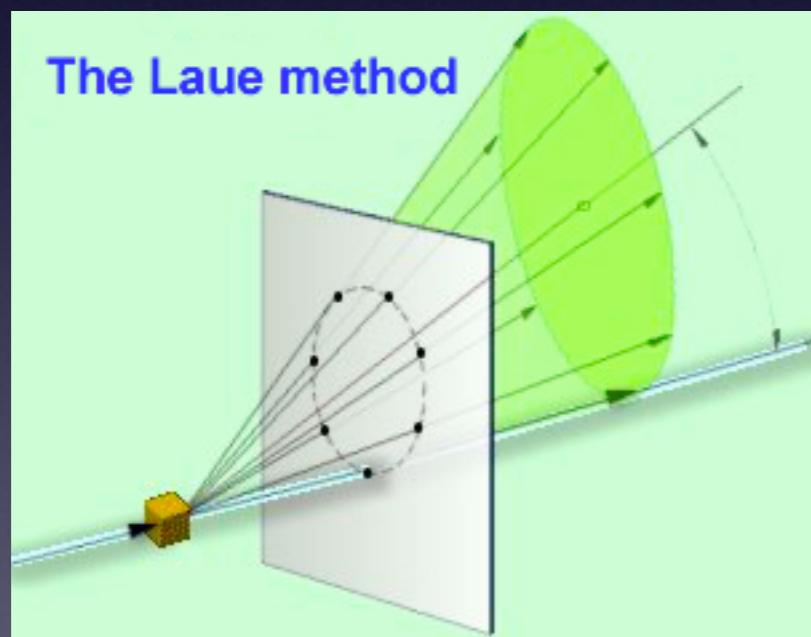


Reações rápidas (ex. induzidas pela luz) podem ser seguidas pela técnica de Laue - ~ns por imagem num sincrotron

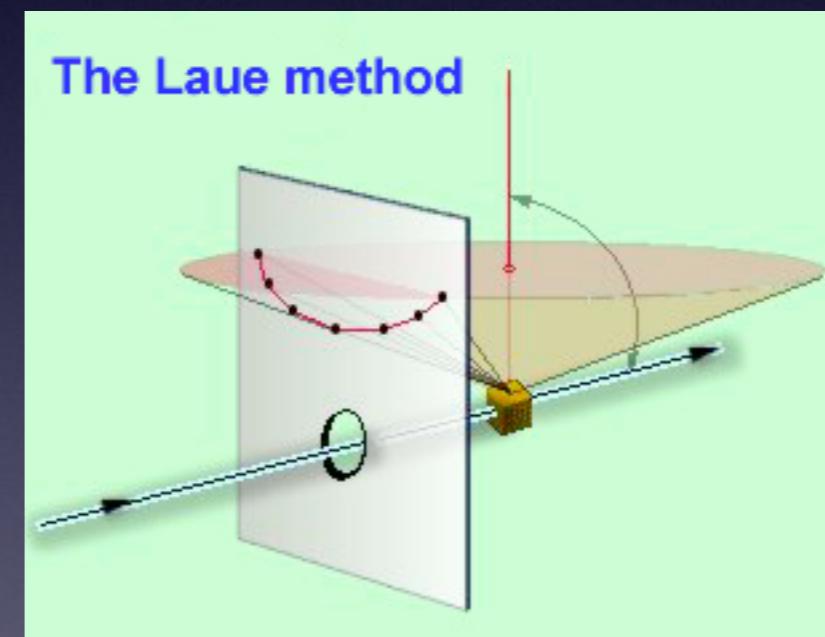


# Método de Laue

Posição do detetor:



*Forward scattering*

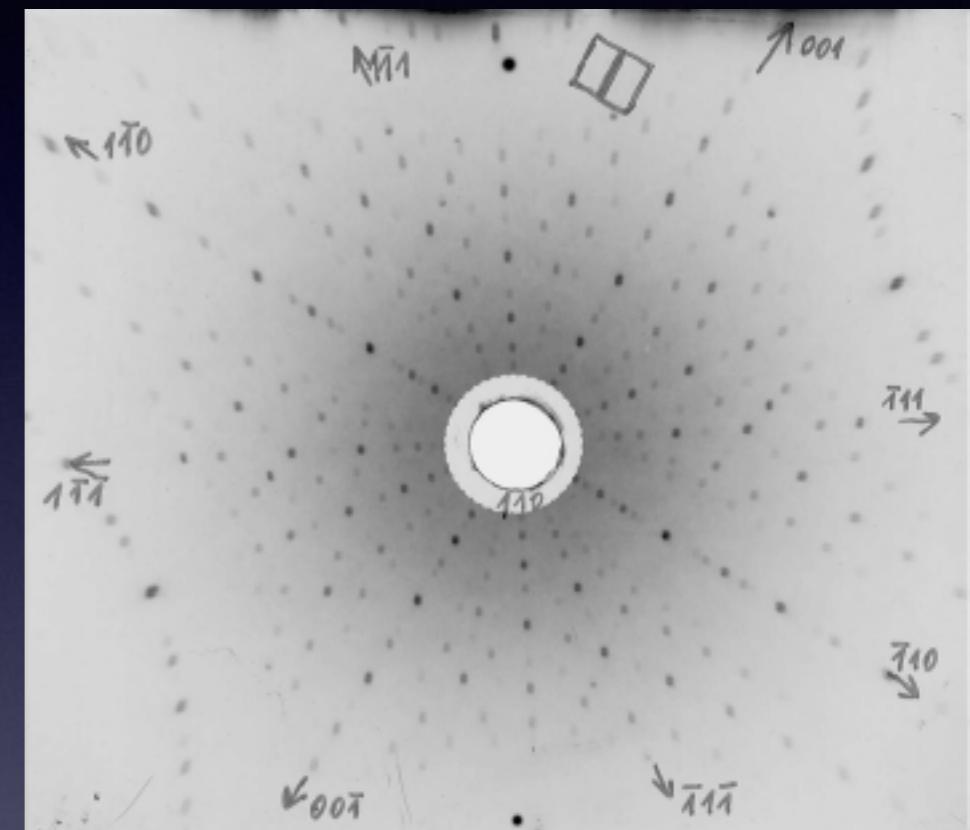
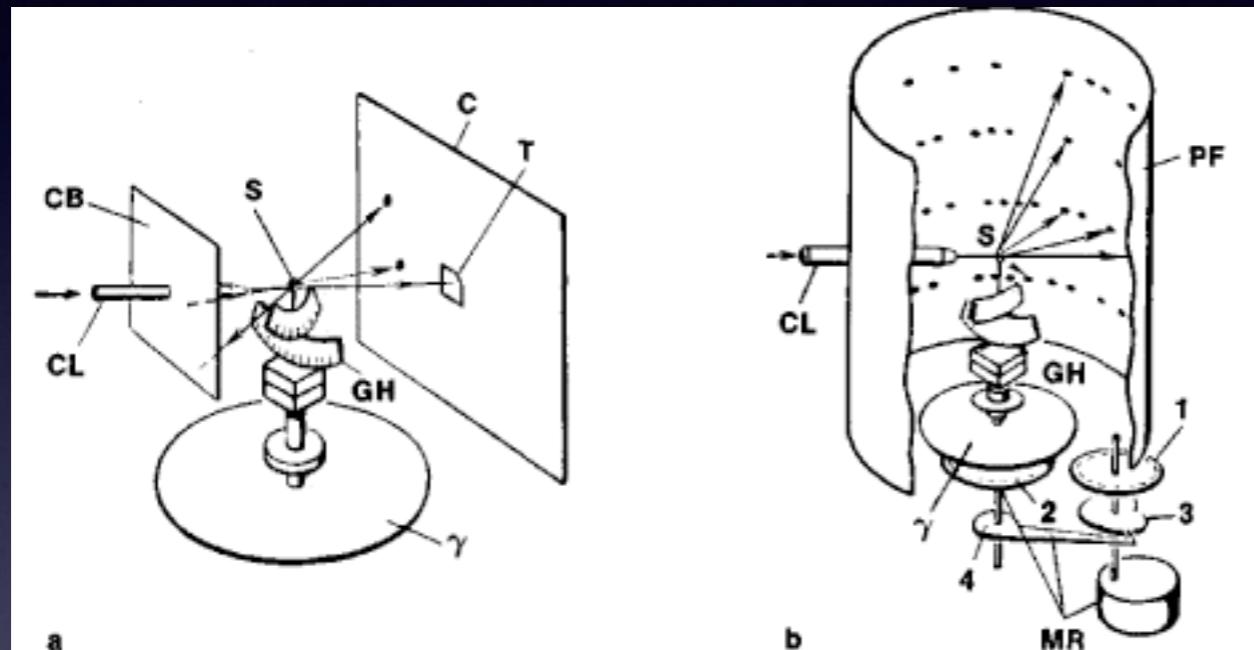


*Back scattering*

# Método de Laue



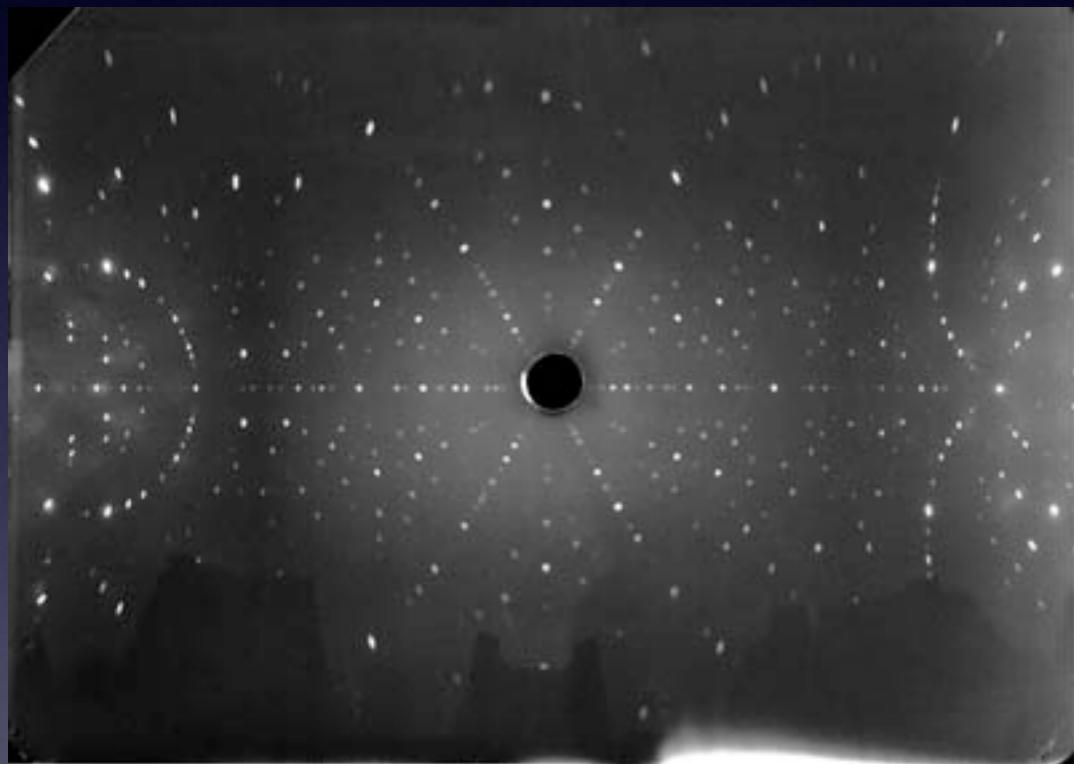
# Método de Laue



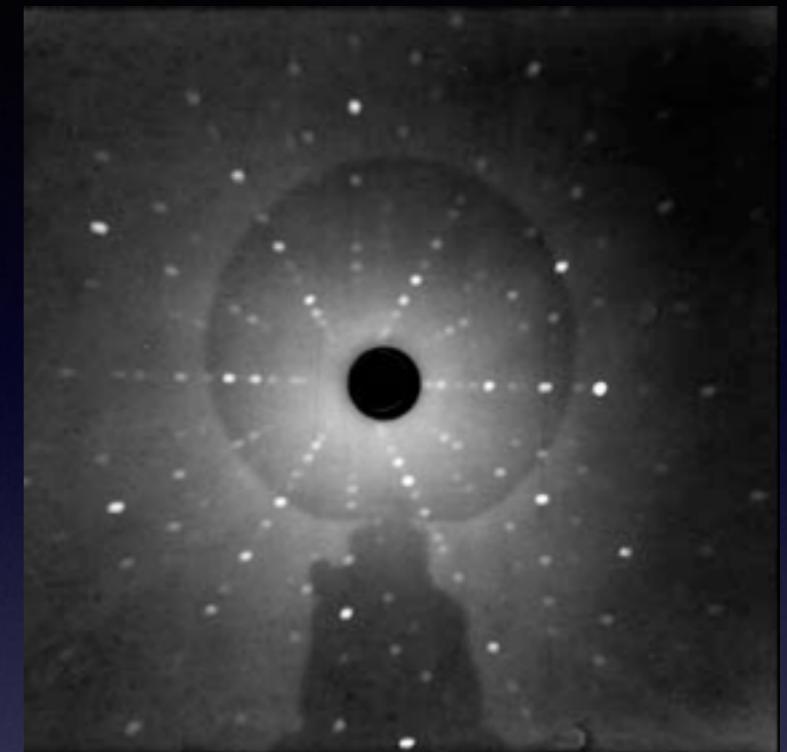
A utilização de uma câmara cilíndrica permite cobrir um ângulo sólido maior (para cristais pequenos que não absorvam demasiado o feixe incidente)

# Método de Laue

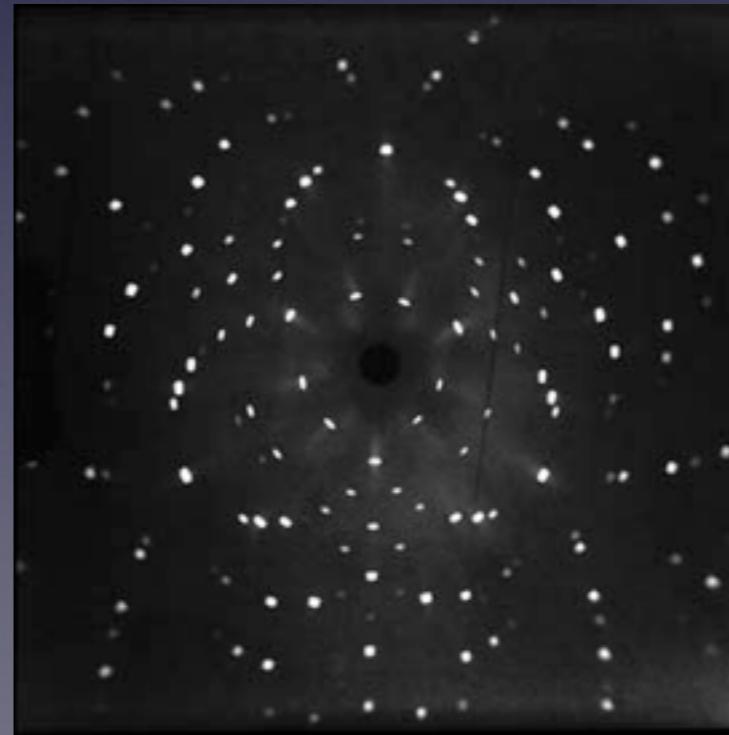
Si (111)



cilíndrica



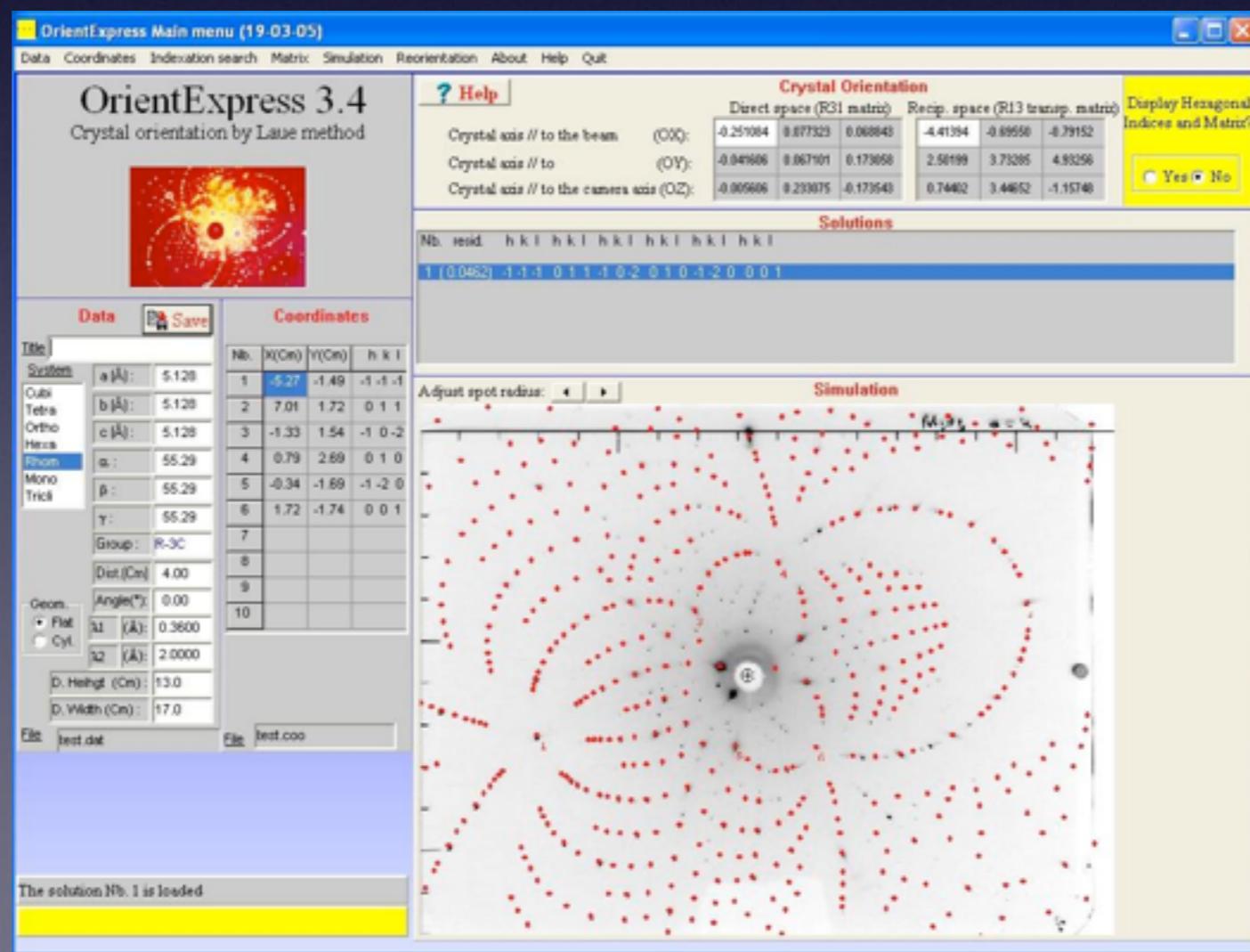
reflexão



transmissão

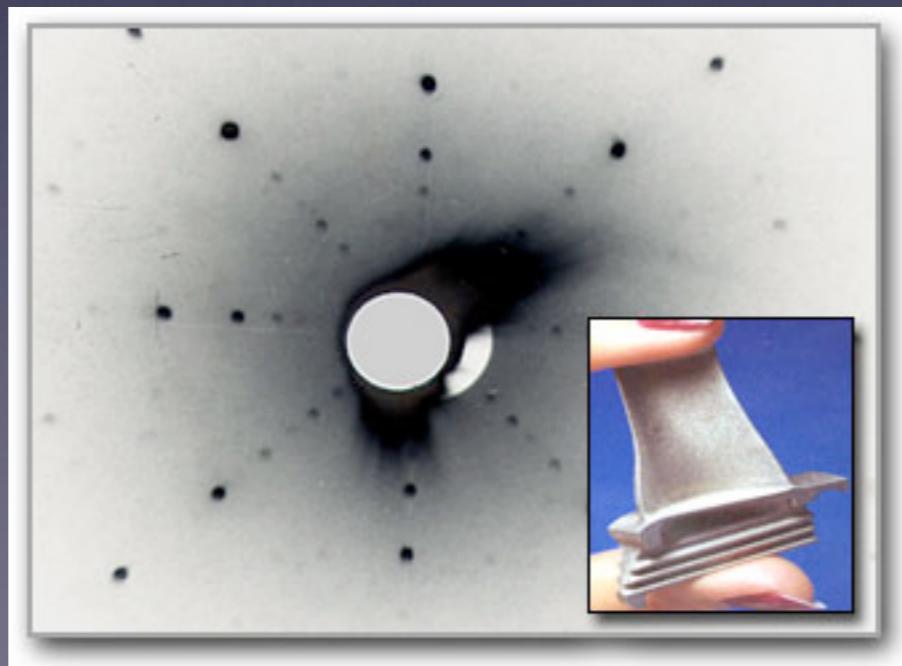
# Método de Laue

- Manual (projeções gnomónicas e estereográficas)
- Computador (programas de indexação automática OrientExpress, Excalibur, etc.)



# Método de Laue

- Inspeção da qualidade de cristais (amostra é monocristalina?)
- Orientação de cristais (para medidas físicas,...)
- Análise estrutural (quasi-Laue, amostras biológicas, radiação de sincrotron, neutrões)



# Método de Laue

Vantagens:

- Simplicidade do método
- Rapidez da obtenção dos dados
- Cobertura do espaço recíproco com poucas imagens

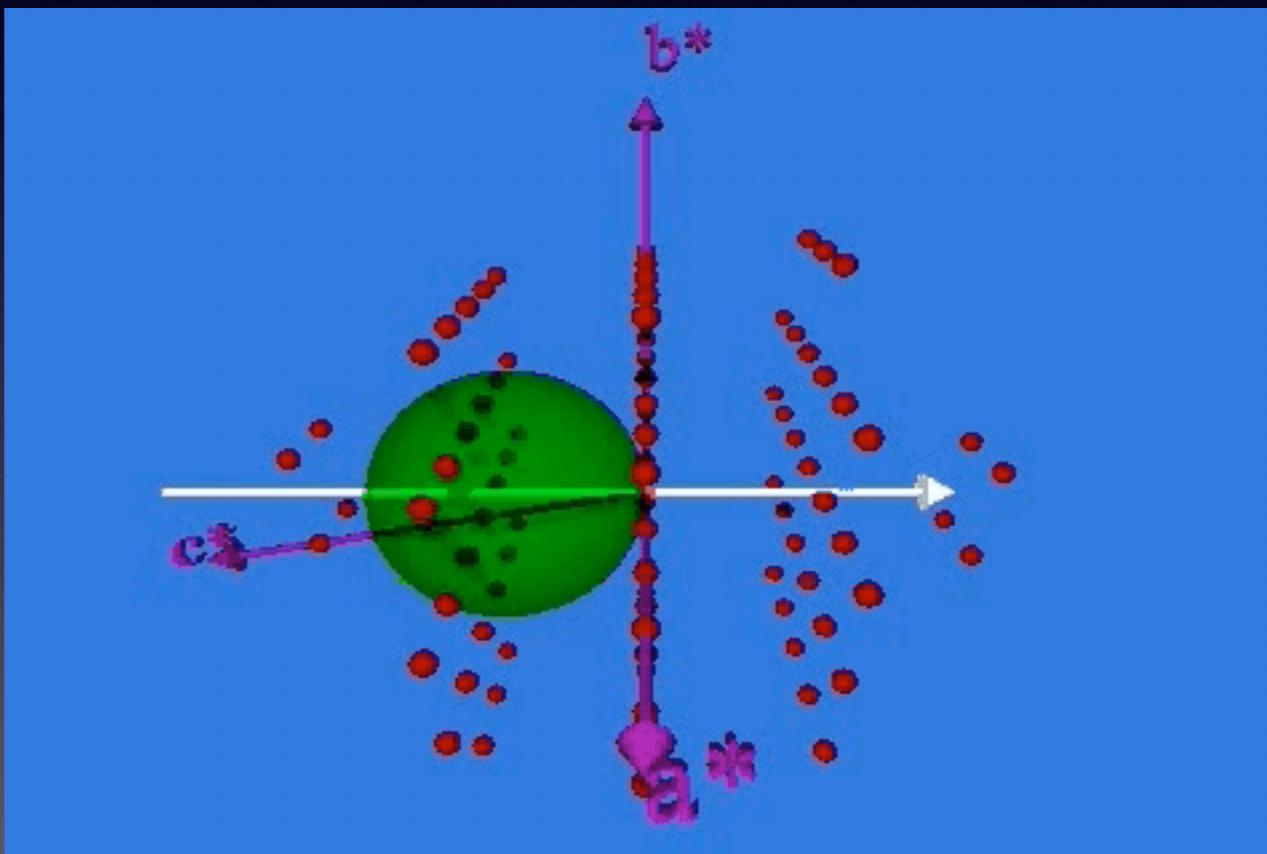
Inconvenientes:

- Exige algum conhecimento estrutural prévio
- Não permite a determinação de constantes de rede
- Análise (refinamento estrutural) difícil

# Método do cristal oscilante

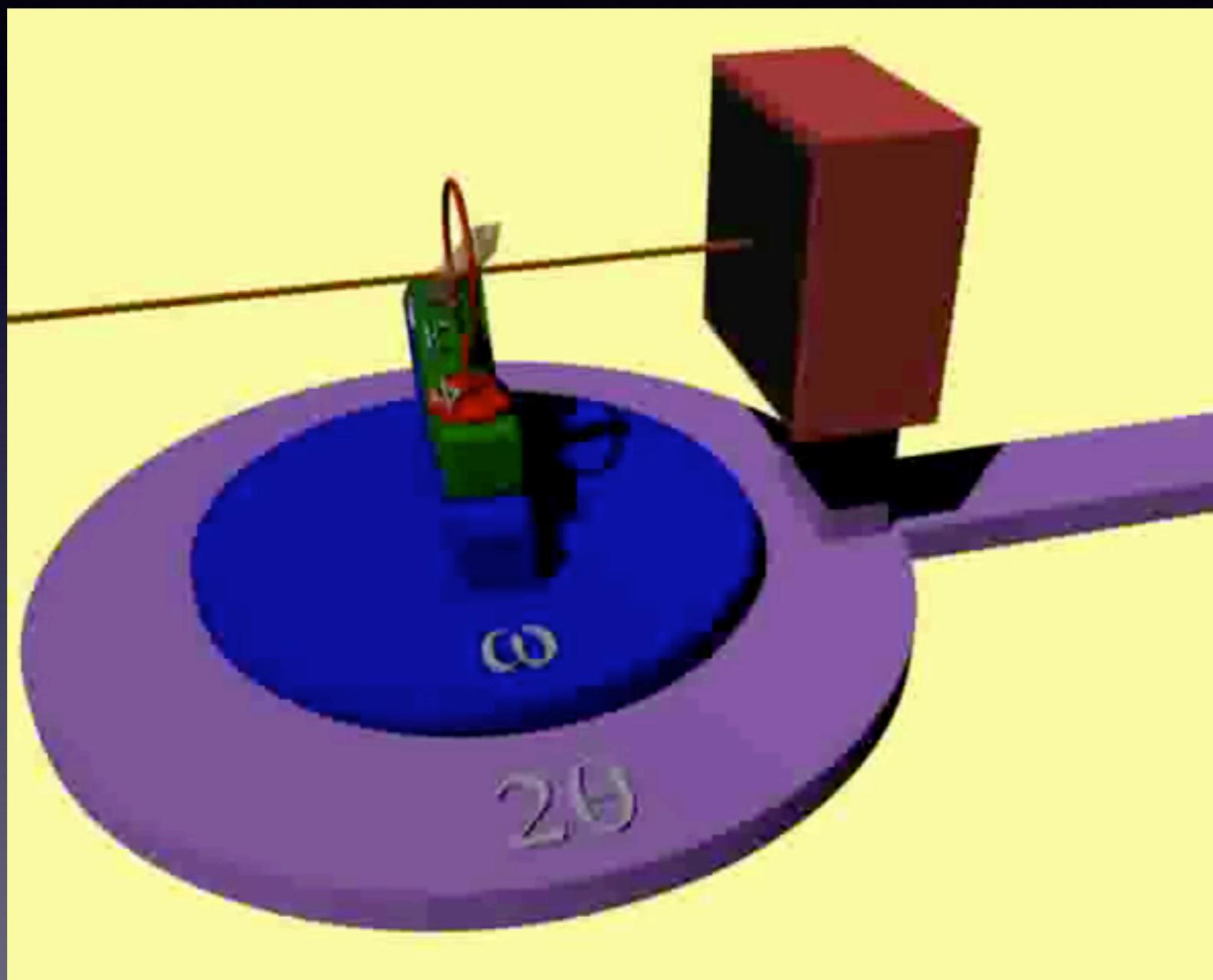
(radiação monocromática)

# Construção de Ewald



Ocorre uma reflexão de Bragg quando um ponto da rede recíproca intersetá a esfera de Ewald

# Difractómetro de 4-círculos

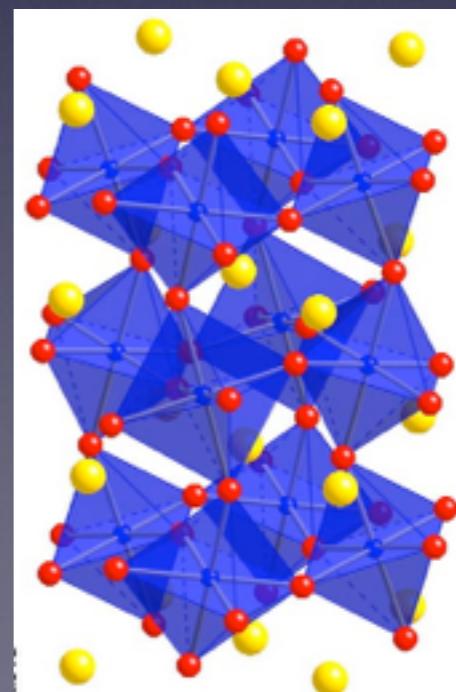
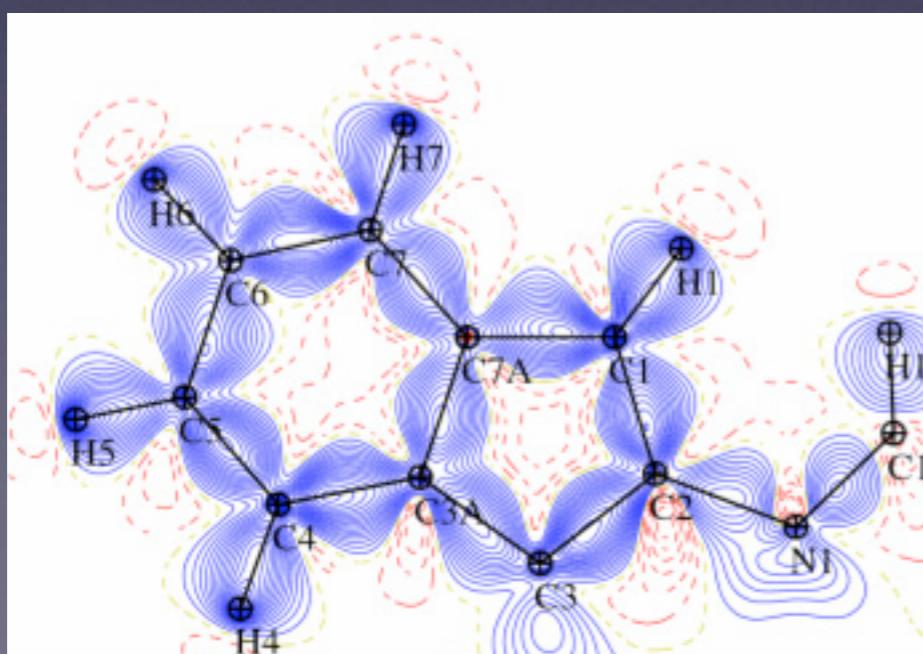
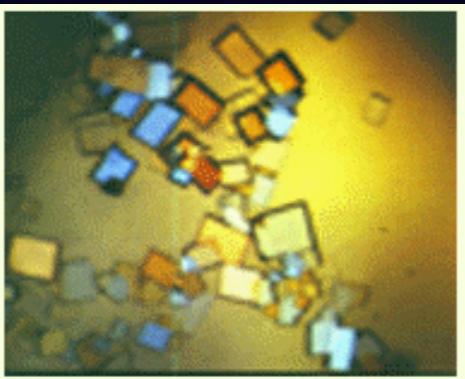


# Difractómetro 4-círculos



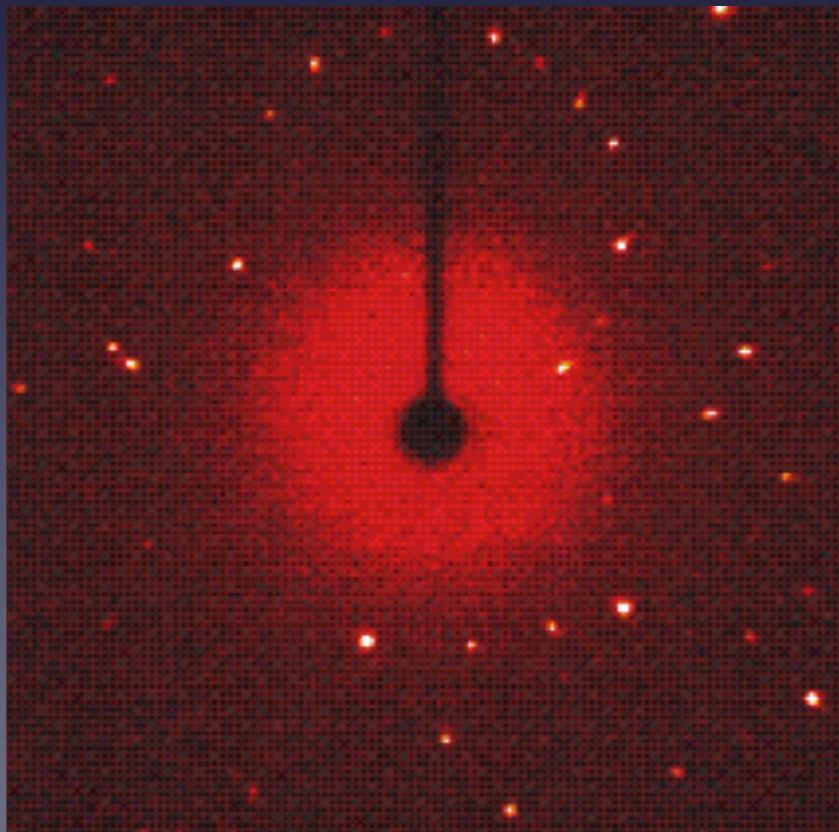
Bruker ApexII CCD

# Difração cristal simples



# Difração RX: cristal simples

Uma recolha preliminar de ~10 imagens no CCD permitem determinar a célula unitária e a orientação do cristal em relação ao feixe



# Recolha de dados

- A partir da matriz de orientação e da lei de Bragg, o difratómetro posiciona o cristal para medir todas as reflexões de Bragg acessíveis.
- A análise das imagens recolhidas permitem determinar milhares de intensidades  $I(h,k,l)$ .
- Estas intensidades (e as posições para as quais elas ocorrem) permitem determinar:

$$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$$

$$I(h, k, l) \rightarrow |F(h, k, l)|$$

# ‘Redução’ de dados

- Integração das intensidades e correção de fatores instrumentais: polarização, decaimento do feixe, escalamento das imagens, etc...
- Obtenção de  $I(h, k, l) \pm \sigma(I(h, k, l))$
- Implementação de correção de absorção (a partir da forma do cristal ou redundância dos dados)

# Determinação do grupo espacial

- Dimensões da célula
- Simetria de Laue (intensidades)
- Estatística das intensidades
- Ausências sistemáticas
- Frequência de ocorrência

Nem sempre é possível uma determinação unívoca!

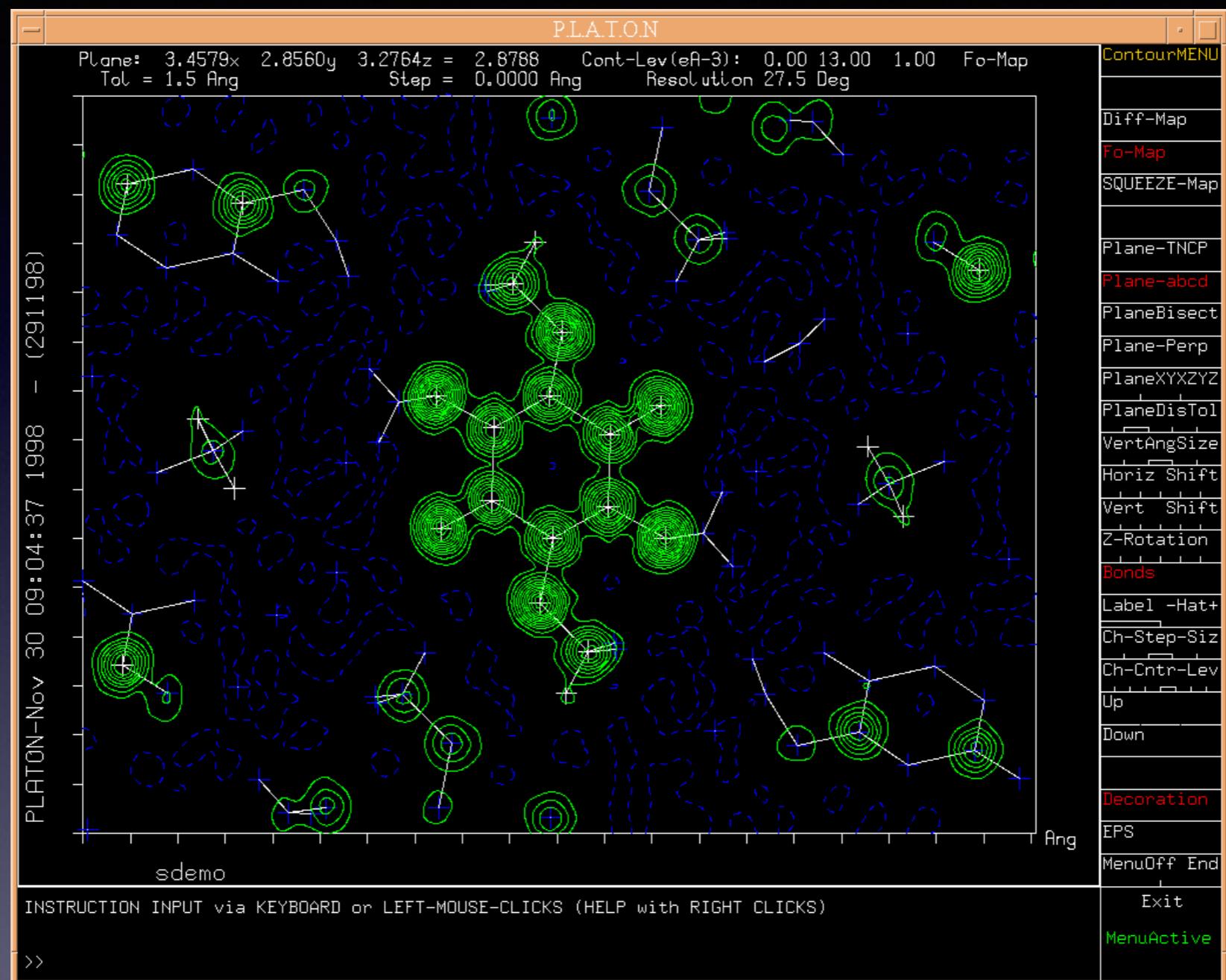
# Determinação estrutural

$$I(h, k, l) \rightarrow |F(h, k, l)|^2$$

$$F(h, k, l) = TF(\rho(\vec{r}))$$

$$F(h, k, l) = |F(h, k, l)| e^{(i\phi)}$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(h, k, l) e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$



Síntese de Fourier da densidade electrónica

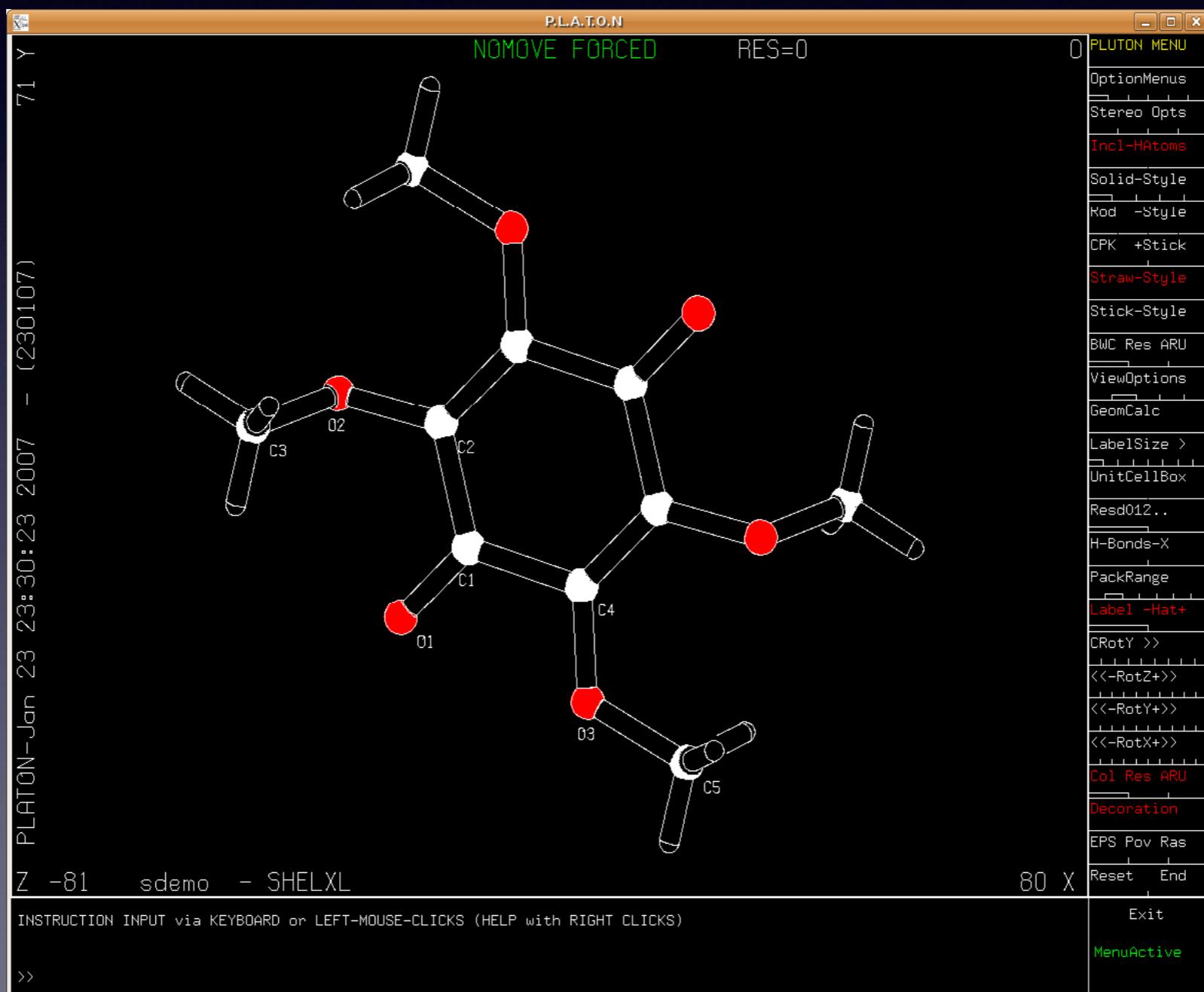
# O problema da fase

- Apesar de não ser possível medir as fases na experiência, a distribuição das intensidades dos feixes difratados também tem informação sobre as fases
- Analogia: num texto ao qual se apagasse metade das letras ao acaso, seria possível (em grande medida) recuperar a mensagem original recorrendo à frequência das letras no alfabeto e ao contexto da mensagem do texto.

# Métodos diretos

- Aplicação de técnicas ‘criptográficas’ para inferir as fases dos  $|F(h,k,l)|$
- SHELXS, SHELXD, CRUNCH, SIR
- Método de Patterson: DIRDIFF
- Sínteses de Fourier (completar a estrutura)

# Modelo estrutural



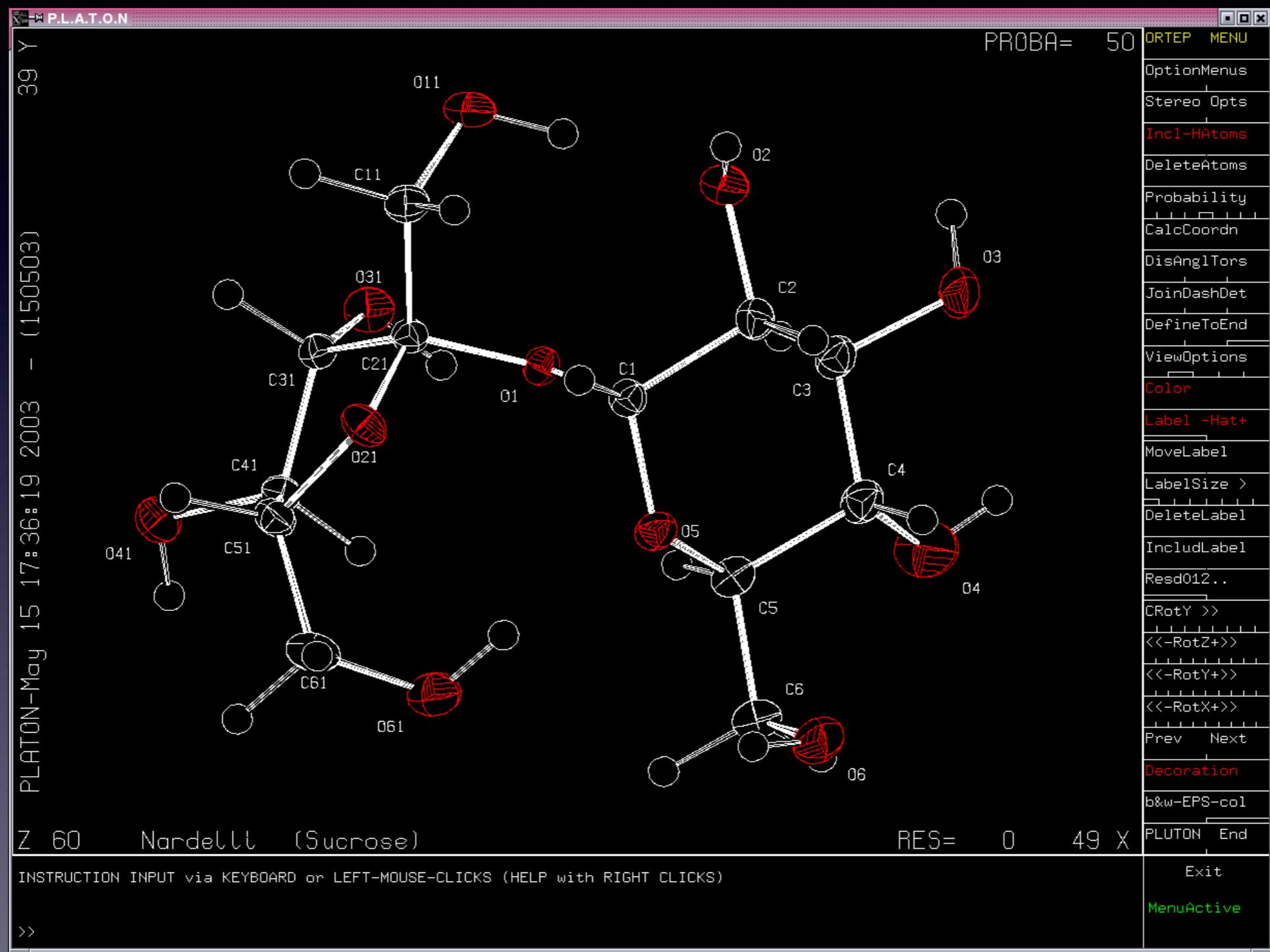
# Modelo estrutural

- Extrair coordenadas 3D dos picos da densidade electrónica
- Atribuir átomos aos picos (C,O,N, ...)
- Modelo de agitação térmica
- Refinar o modelo por um método de mínimos quadrados não linear

$$\sum_{hkl} (|F_o(h, k, l)|^2 - |F_c(h, k, l)|^2)^2$$

# Refinamento estrutural

- Posições atómicas + U isotrópicos
- Posições atómicas + U anisotrópicos
- Inclusão de átomos de H
- Refinamento da posição de átomos de H  
(com restrições)
- Refinar os pesos usados no refinamento



# Análise da geometria, empacotamento e ligações intermoleculares

- Comprimentos e ângulos de ligação, conformação molecular (ângulos de torsão)
- Contactos intermoleculares
- Ligações de Hidrogénio
- Programas de análise: PLATON, PARST

# Validação da estrutura

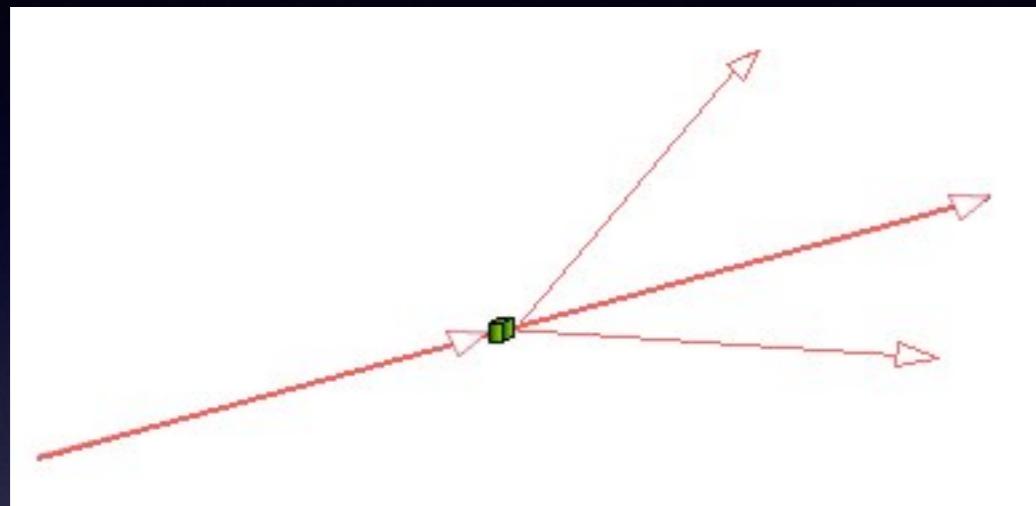
- Resultado final do refinamento em formato CIF
- Validação através de bateria de testes proporcionado por CHECKCIF (IUCR)
- Validação na CCSD (duplicação?)
- Depósito na CCSD

# Alguns problemas

- Fraca qualidade dos cristais
- Grupo espacial errado
- Pseudo-simetria, maclagem
- Desordem posicional e substitucional
- Desordem de solventes
- Estruturas incomensuráveis
- *Scattering difuso*

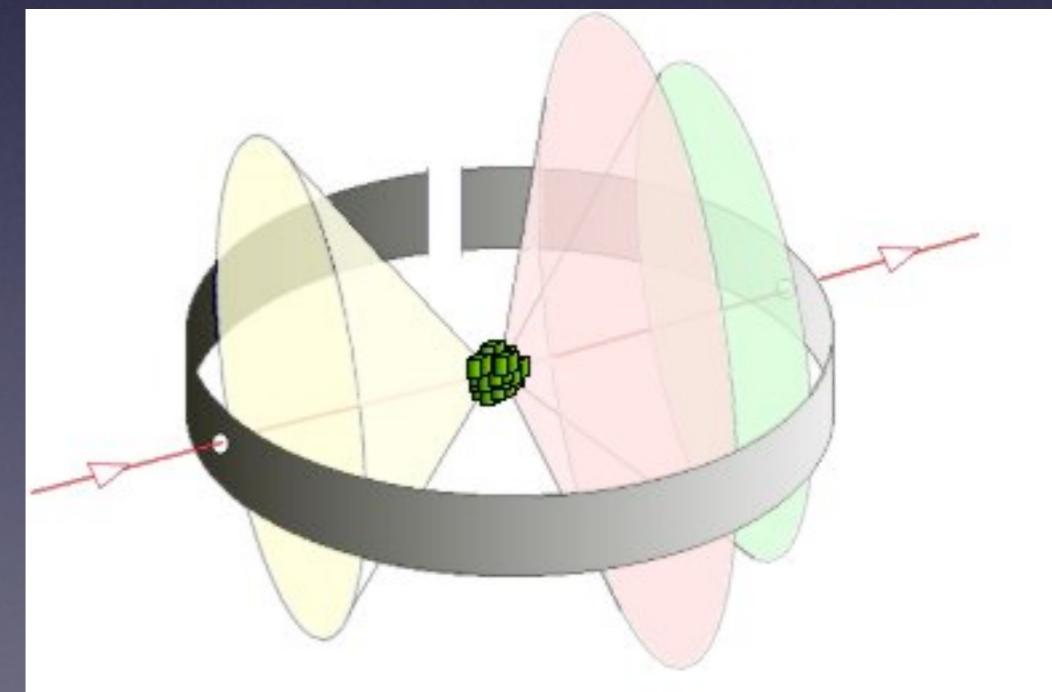
# Difração em policristais (método do pó)

# Difração de RX

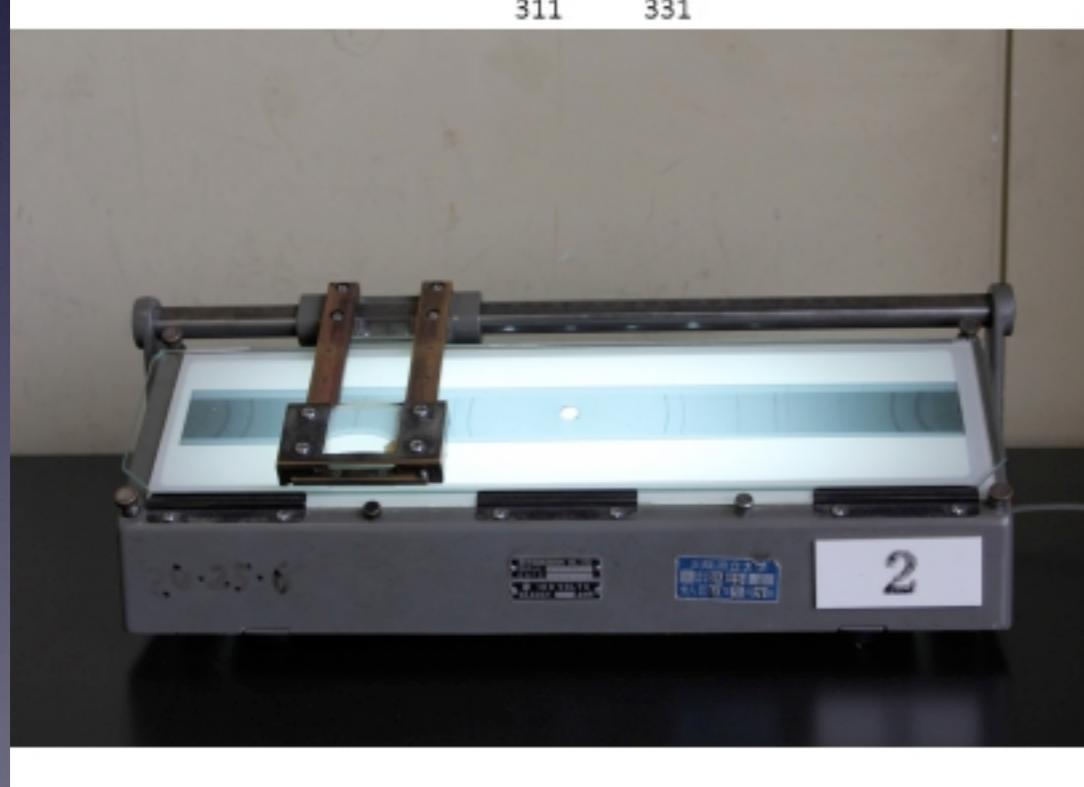
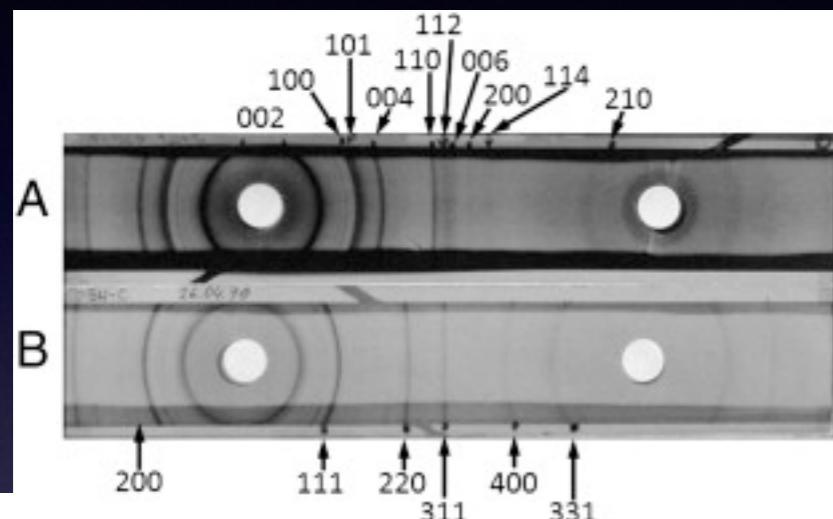


Monocristal

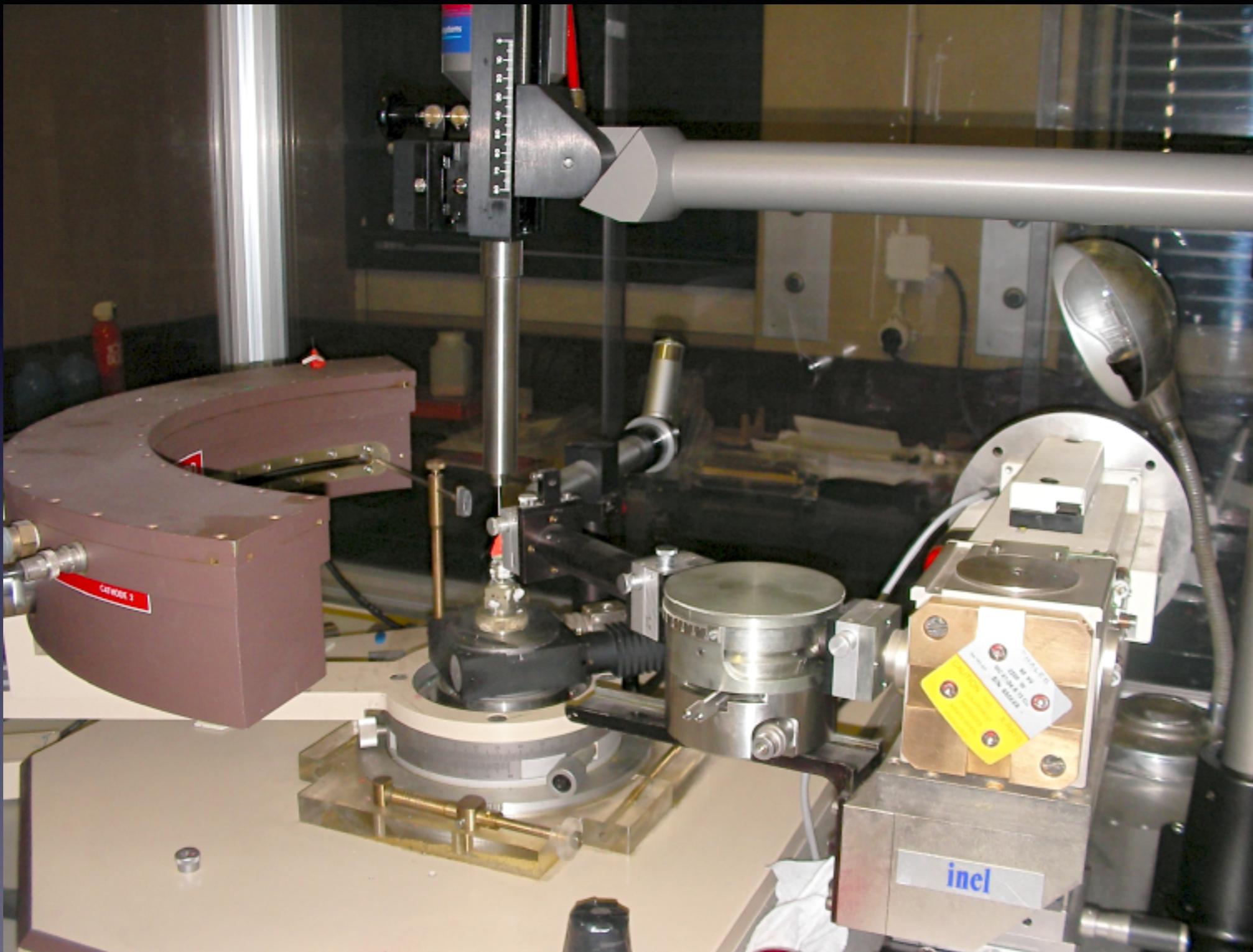
Policristal

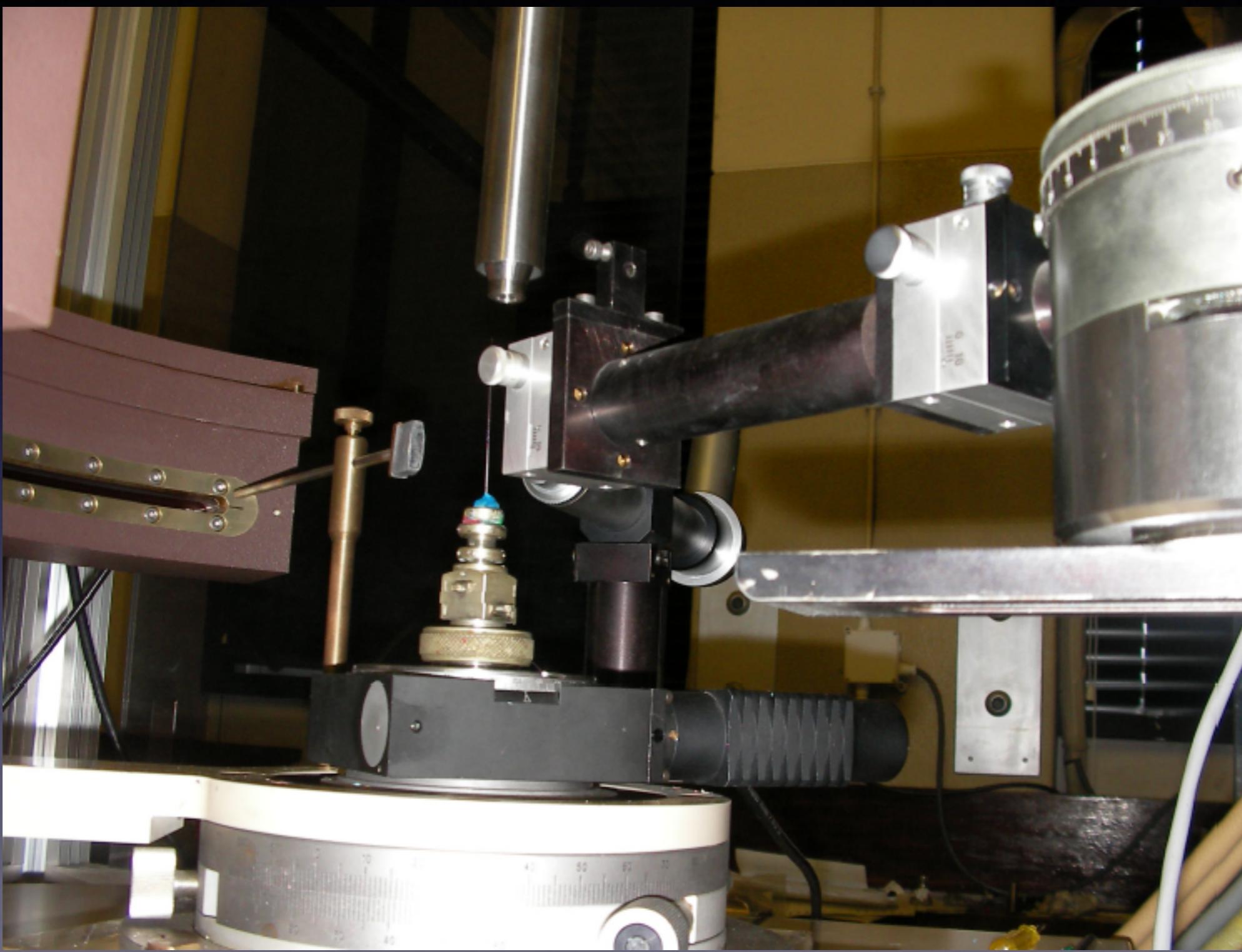


# Debye-Scherrer

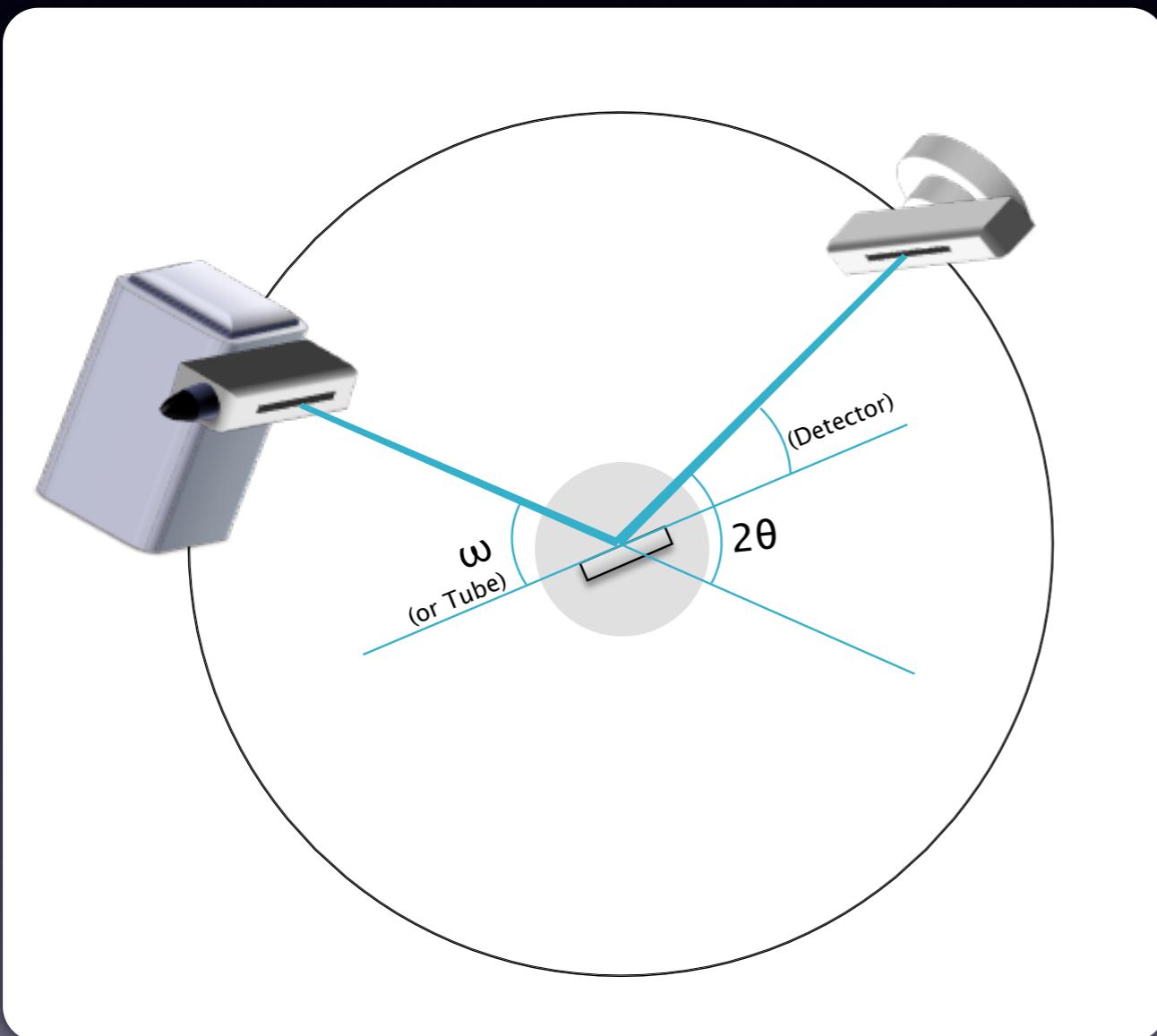


# Debye-Scherrer c/ detetor PSD





# Geometria de Bragg-Brentano

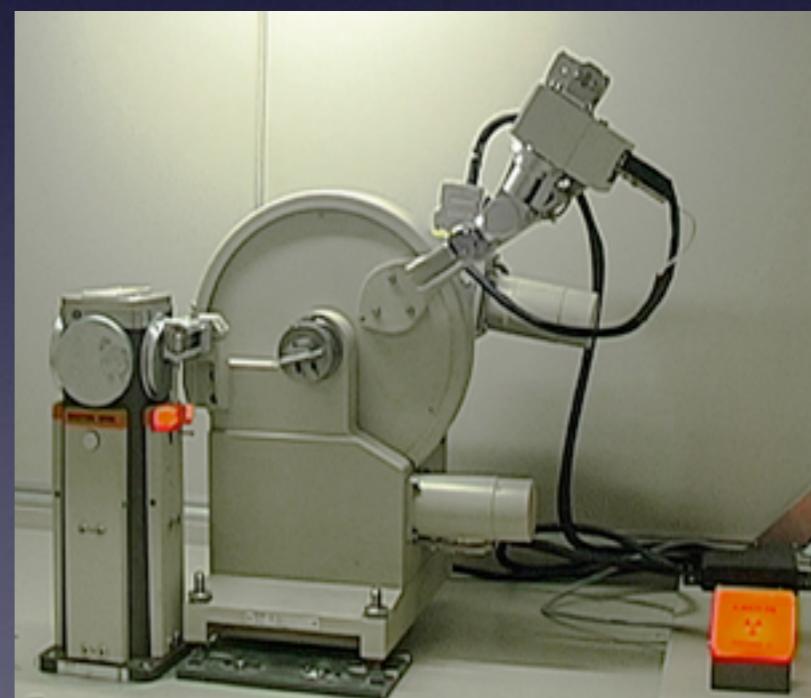


- O detetor e a fonte rodam no círculo goniométrico de modo a manter a condição de parafocagem
- A amostra está no centro do círculo goniométrico
- Em geral  $\omega = 2\theta/2$ , mas pode haver um *offset*
- A fenda recetora deve estar no círculo goniométrico

# Geometria de Bragg-Brentano

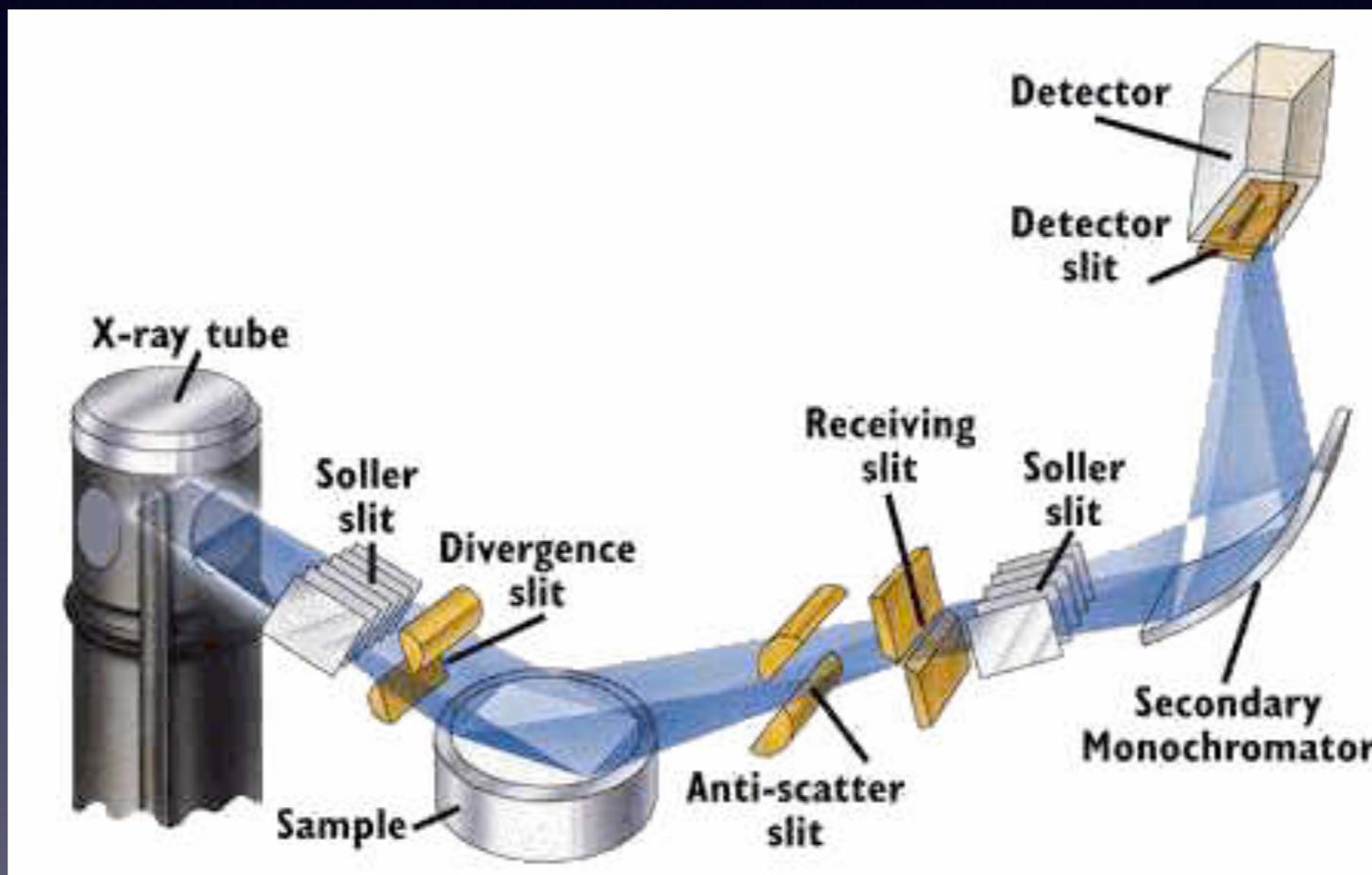


Bruker D8 Advance

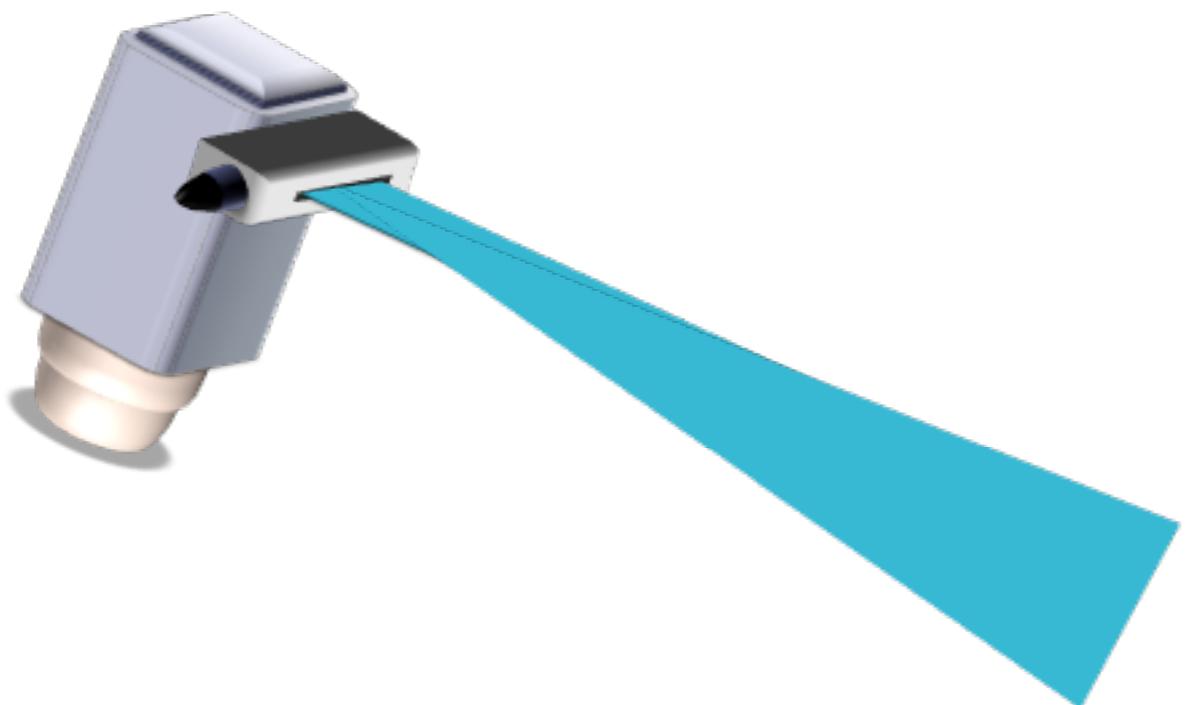


Phillips PW1050

# Geometria de Bragg-Brentano

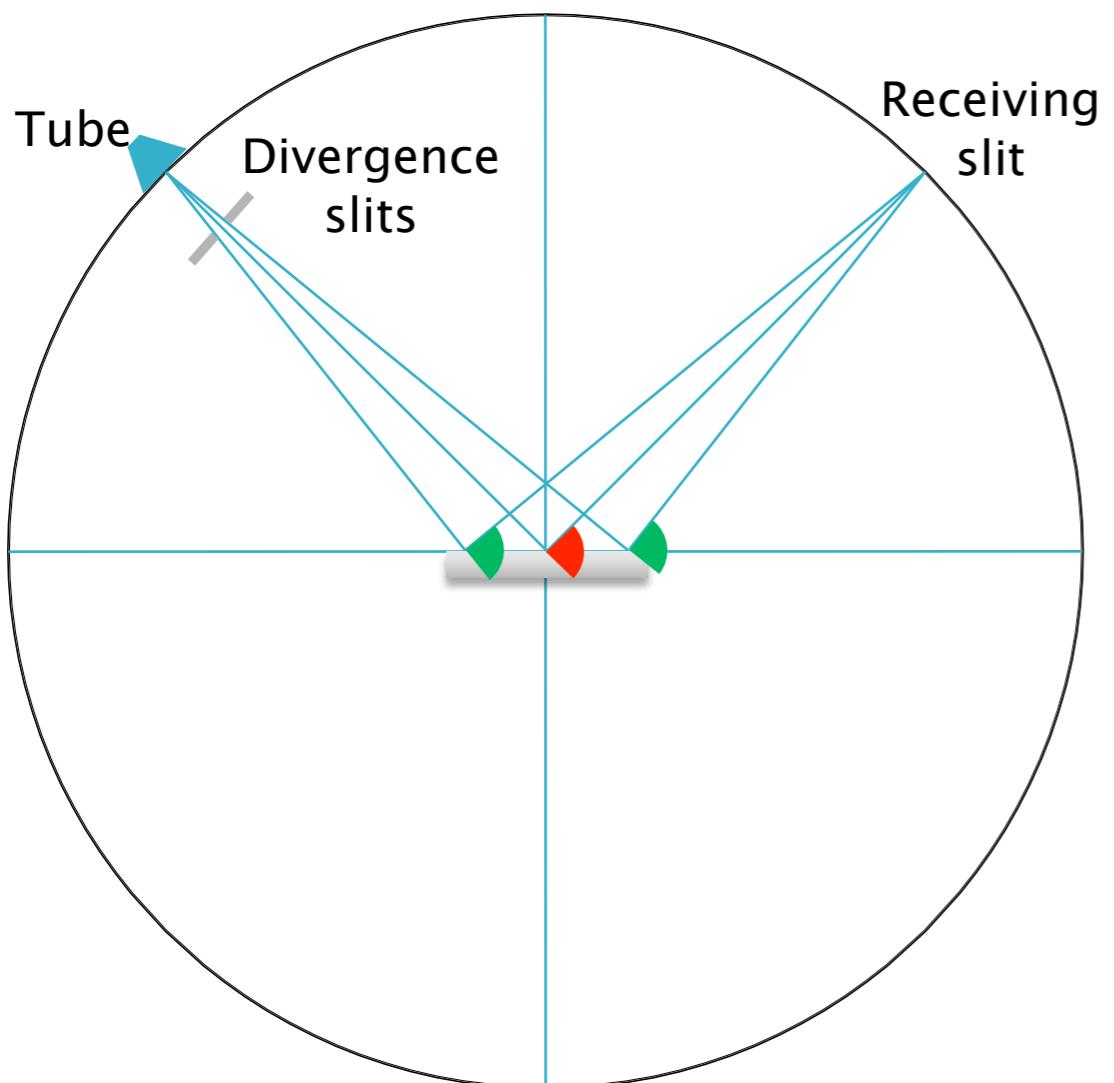


# Divergência do feixe



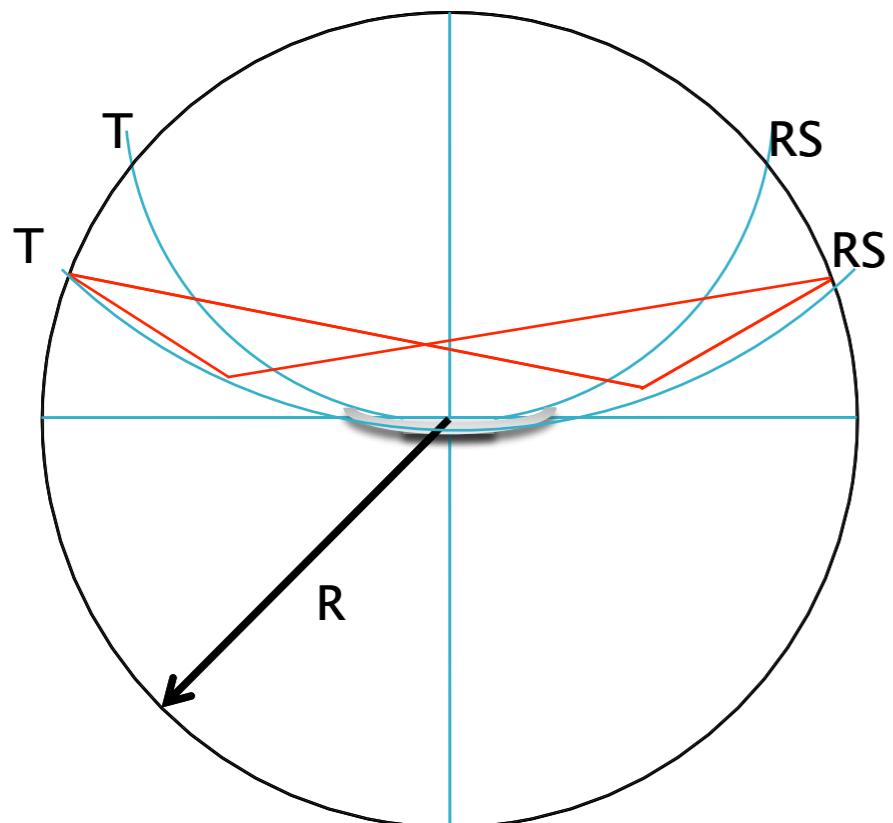
- O feixe de RX é divergente no plano perpendicular ao círculo goniométrico
- O feixe ‘reflectido’ pela amostra vai convergir no círculo goniométrico

# Divergência do feixe



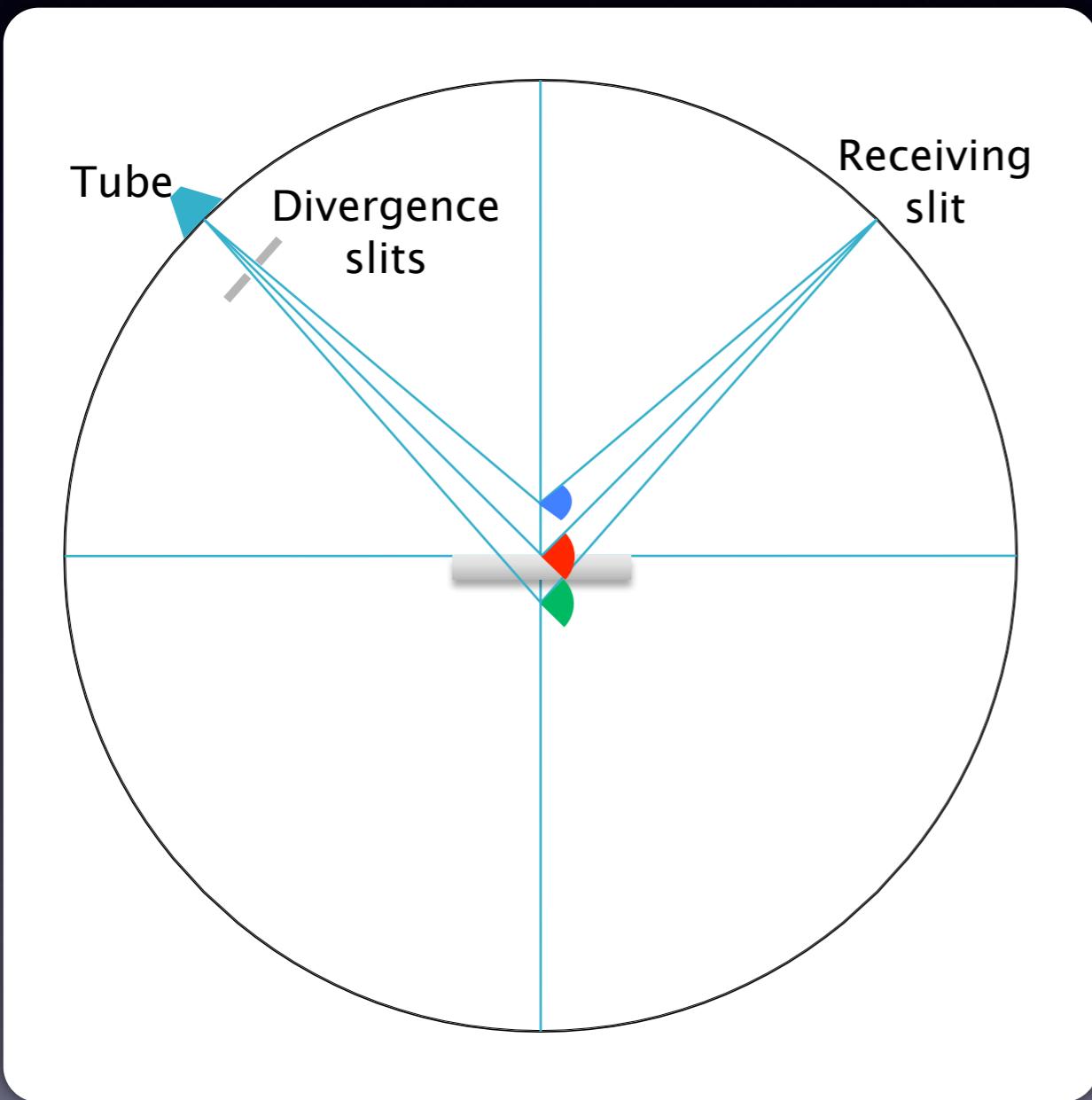
- A divergência do feixe é controlada pelo uso de fendas (de divergência e recetora)
- Uma divergência finita implica um intervalo de valores de ângulos de incidência na superfície da amostra
- A divergência aumenta a largura instrumental dos picos de difração

# Divergência do feixe



- A amostra ideal deveria ter uma superfície curva que seguisse o círculo de focagem
  - O raio do círculo de focagem varia com  $\theta$  .
  - Um raio do círculo goniométrico grande e uma amostra com superfície plana são uma boa aproximação à situação ideal.

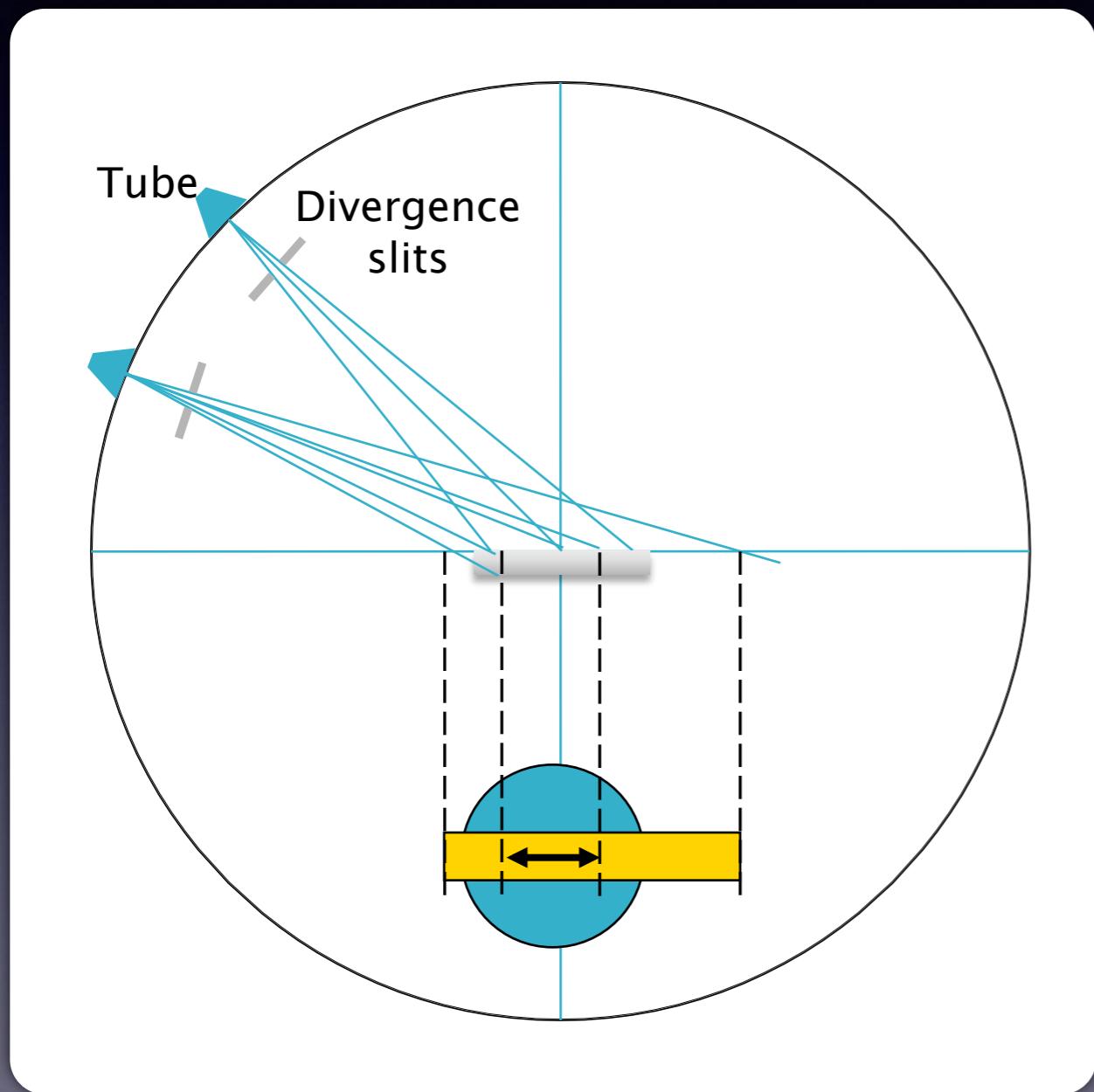
# Divergência do feixe



- Um efeito lateral da divergência do feixe é a variação do ângulo  $\theta$  com a altura da amostra.
- Pode mascarar outros efeitos que se manifestam em variações do ângulo de Bragg.

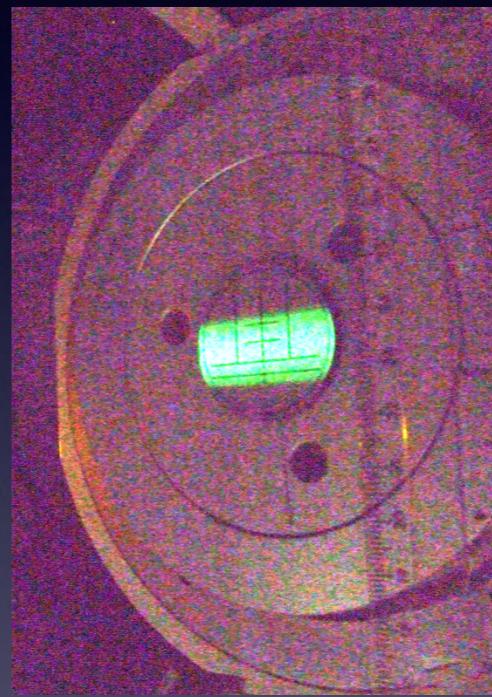
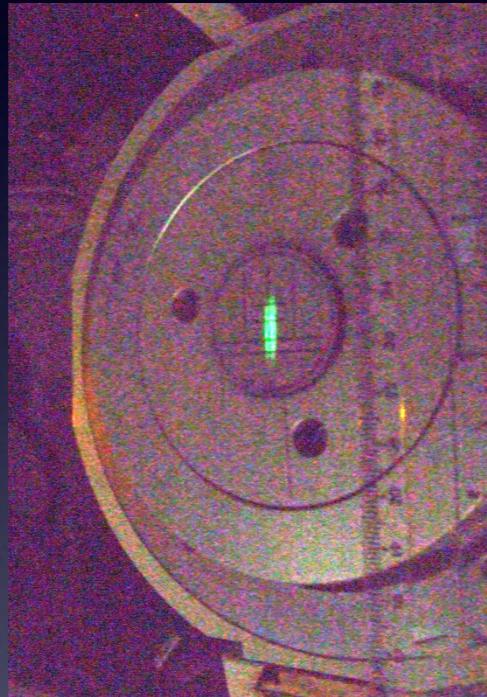
$$\Delta 2\theta = 2\Delta z \cos \theta / R$$

# Divergência do feixe



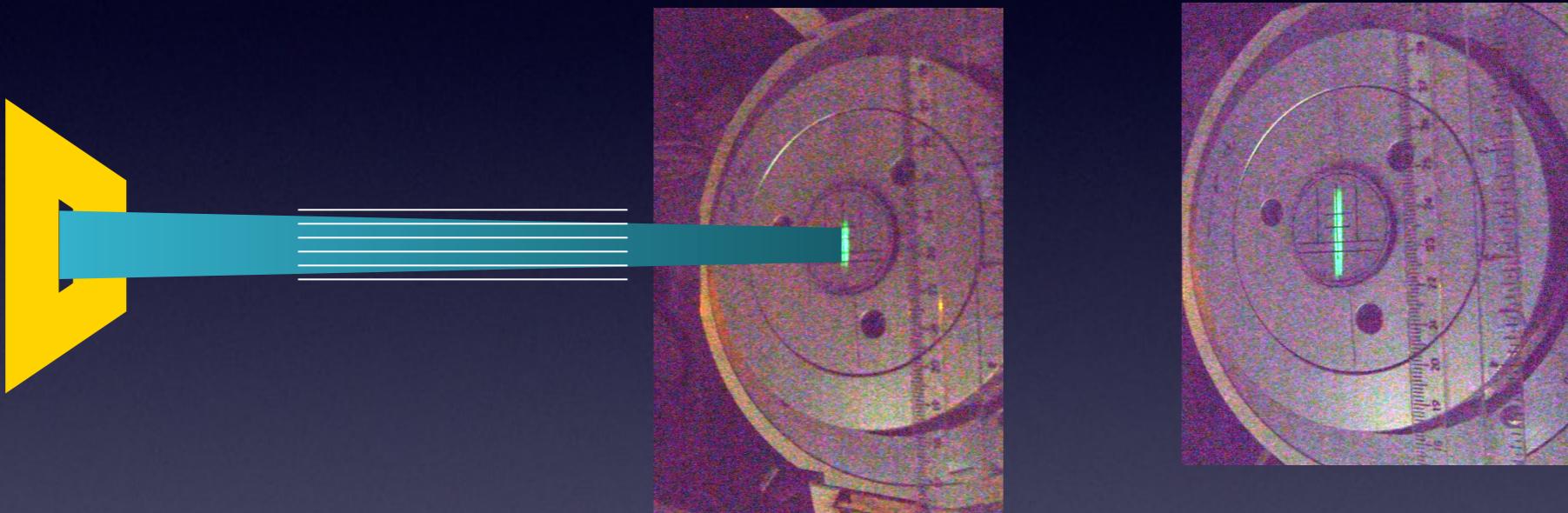
- A área iluminada varia com o ângulo de incidência!
- Para pequenos ângulos, o feixe pode até sair fora da amostra...
- Nota: pode ser usada uma fenda de divergência que se ajuste ao ângulo de incidência de forma a manter constante a área iluminada.

# Divergência



Variação da área da amostra iluminada com o ângulo de incidência

# Divergência lateral



Para reduzir a divergência lateral podem ser usadas máscaras de feixe e “fendas de Soller” (lâminas paralelas)

# Aplicações

- Identificação de fases
- Análise estrutural (refinamento de Rietveld)
- Transições de fase
- Variação da célula unitária com  $T$ ,  $p$ , composição, etc...
- Tamanho de grão cristalino
- Texturas em materiais policristalinos
- Tensões residuais

# Identificação de fases

- O padrão de um composto é uma impressão digital (não necessariamente única, atenção a isomorfos, texturas, etc.)
- O padrão pode ser usado na identificação de substâncias por pesquisa em bases de dados
- Em misturas várias fases podem ser identificadas (quantificação de teor possível)

# Análise de fases

- A base de dados *de fato* é a ICDD
- Pesquisa automática (search/match)

PDF # 060696, Wavelength = 1.5405 (A)										
06-0696	Quality: *								Fe	
CAS Number:	7439-89-6								Iron	
Molecular Weight:	55.85								Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 4, 3 (1955)	
Volume[CD]:	23.55									
Dx:	7.875								Dm:	
S.G.:	Im3m (229)									
Cell Parameters:										
a	2.866	b	c							
		β	γ							
SS/FOM:	F 6=225(.0044, 6)									
I/cor:										
Rad:	CuKa1									
Lambda:	1.5405									
Filter:	Ni									
d-sp:										
Mineral Name:										
Iron, syn										
	d Å	int	h	k	l	d Å	int	h	k	l
	2.026100	1	1	0		1.170230	2	1	1	
	1.433220	2	0	0		1.013410	2	2	0	
	.9064012		3	1	0					
	.827506		2	2	2					

# Análise quantitativa

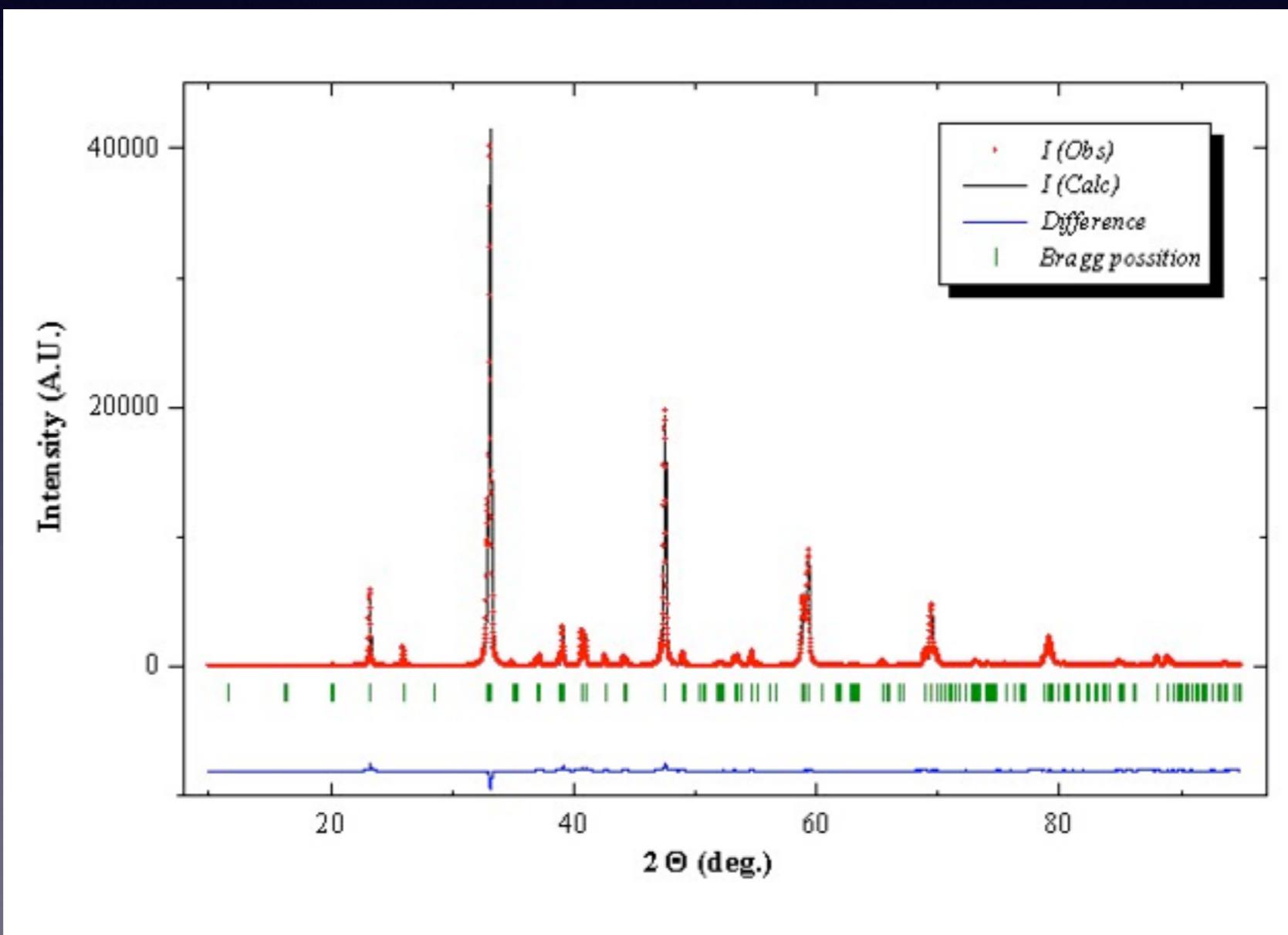
- Após identificação das fases, é possível uma análise quantitativa
- De uma forma simplificada,  $c_A/c_B \sim I_A/I_B$
- Convém normalizar a uma amostra padrão (*corundum*)
- Atenção a orientação preferencial, absorção, extinção...

# Análise estrutural

- Determinação da estrutura a partir (apenas) do padrão de difração de pó é difícil (sobreposição de picos)
- Utilização de radiação de sincrotron é desejável
- Métodos diretos/*rigid body fit* podem (com sucesso moderado) permitir obter um modelo inicial a refinar pelo método de Rietveld

# Refinamento de Rietveld

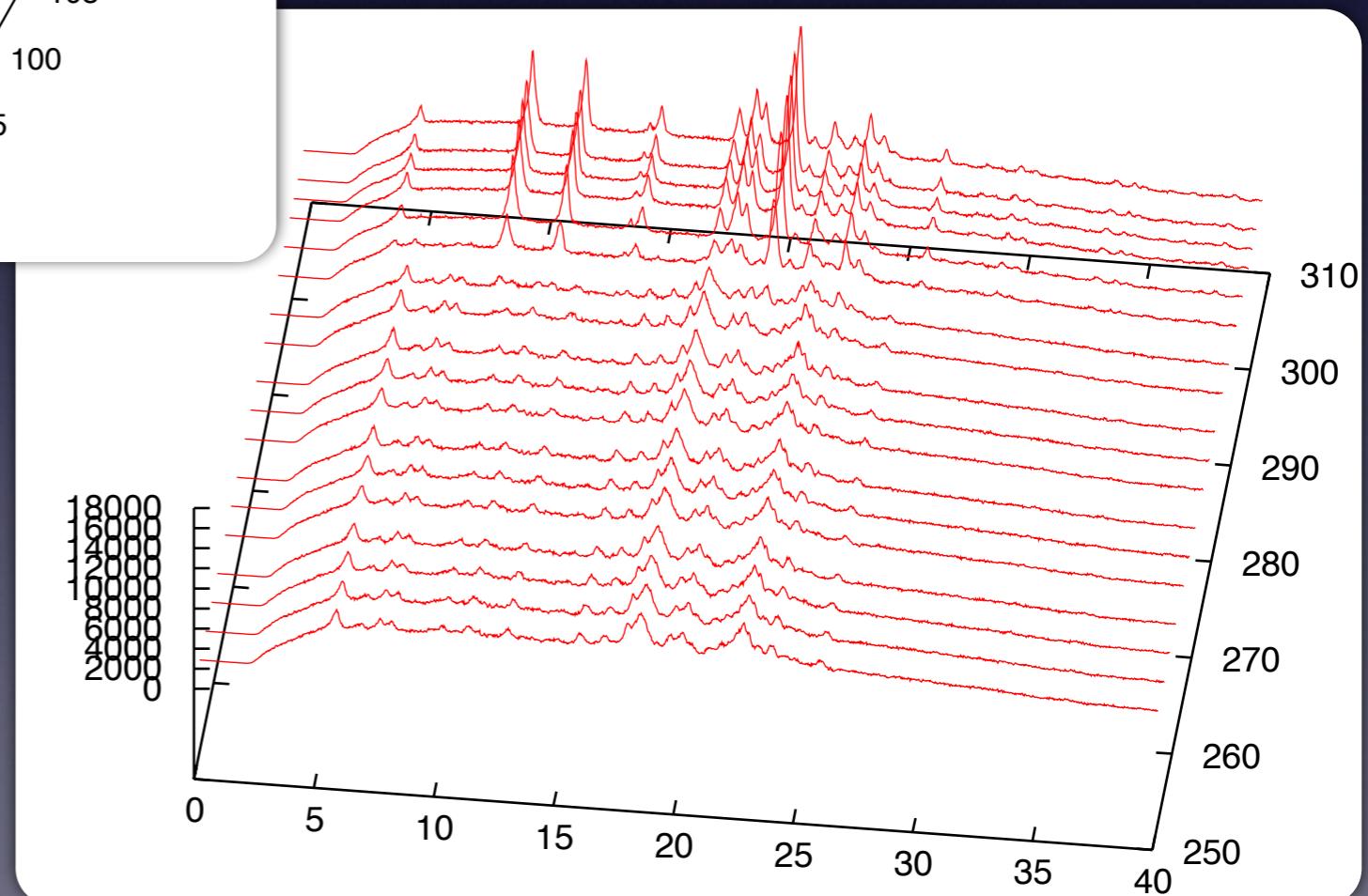
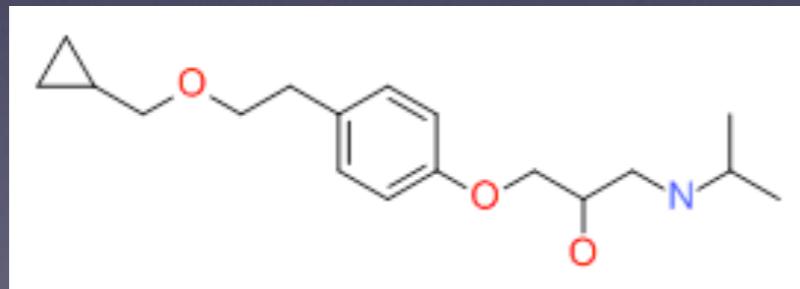
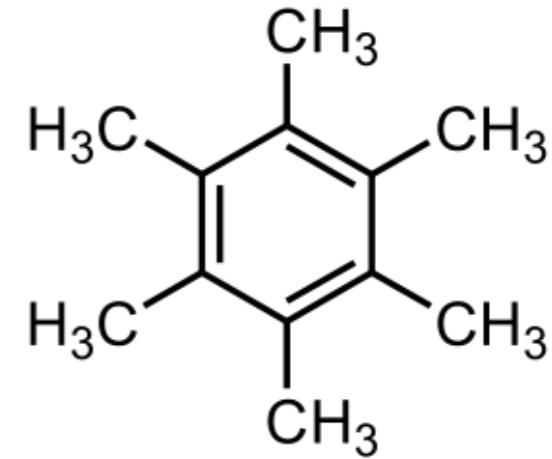
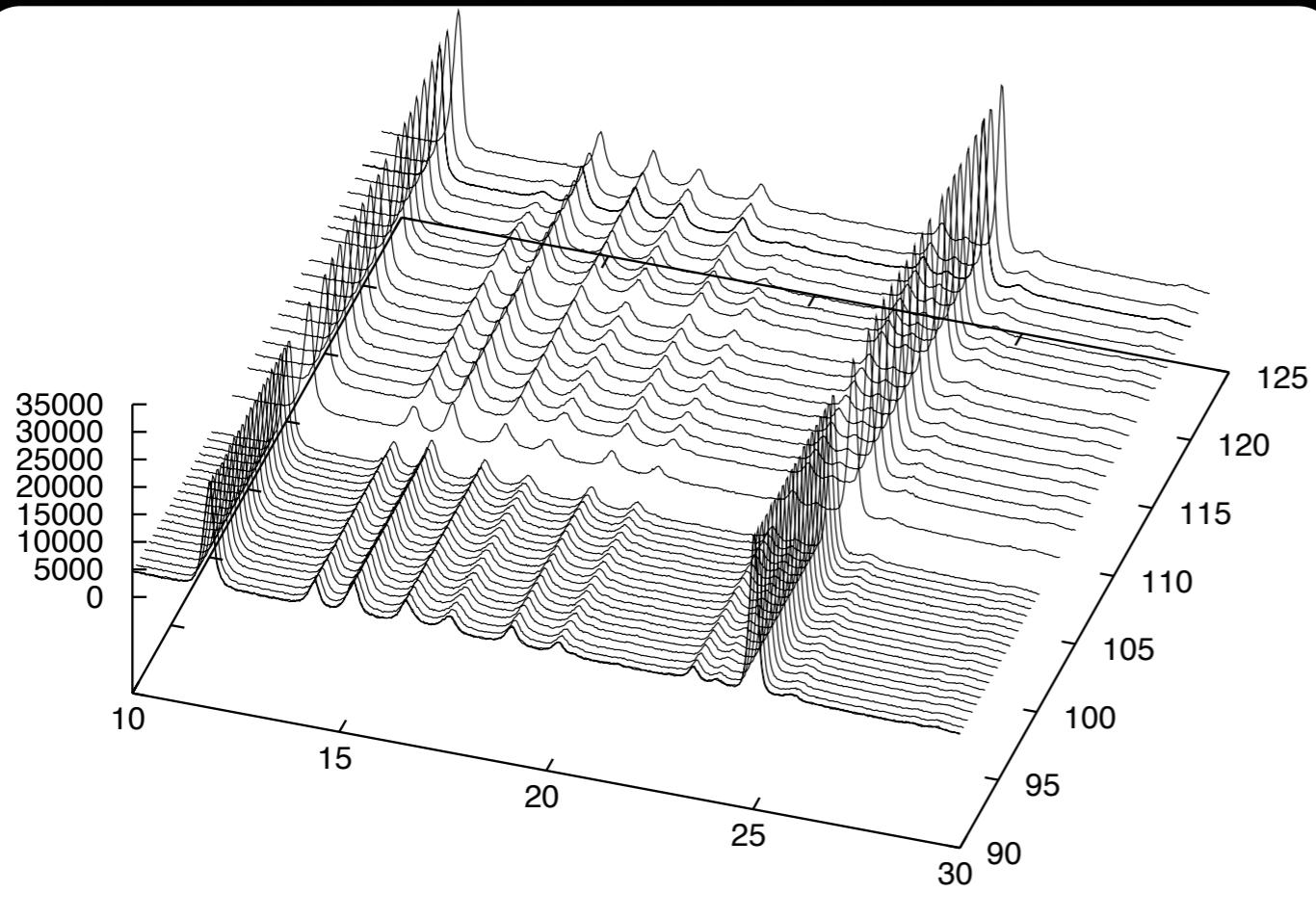
$$R_{wp} = \sum_{i=1}^N w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2$$



# Refinamento de Rietveld

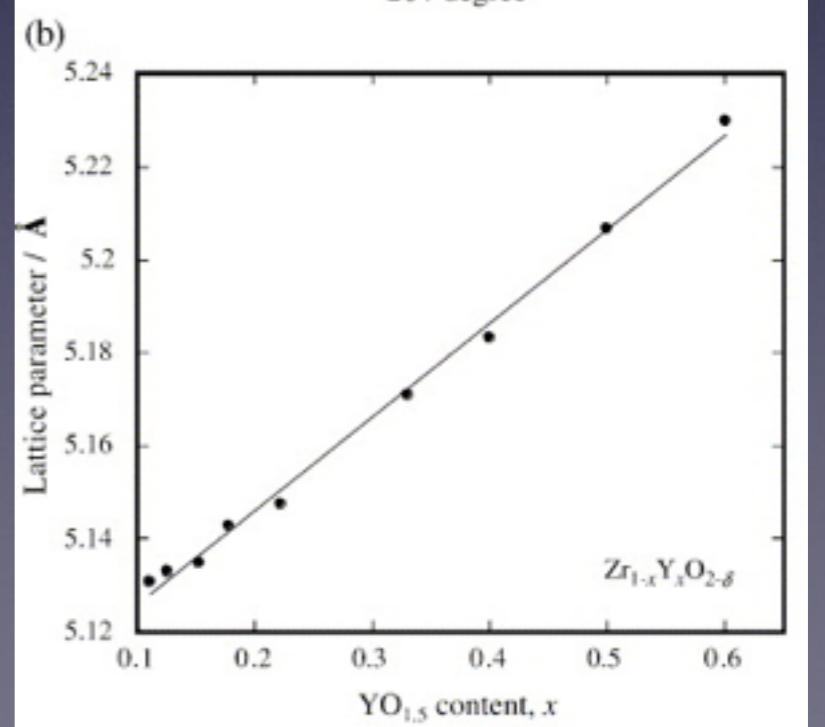
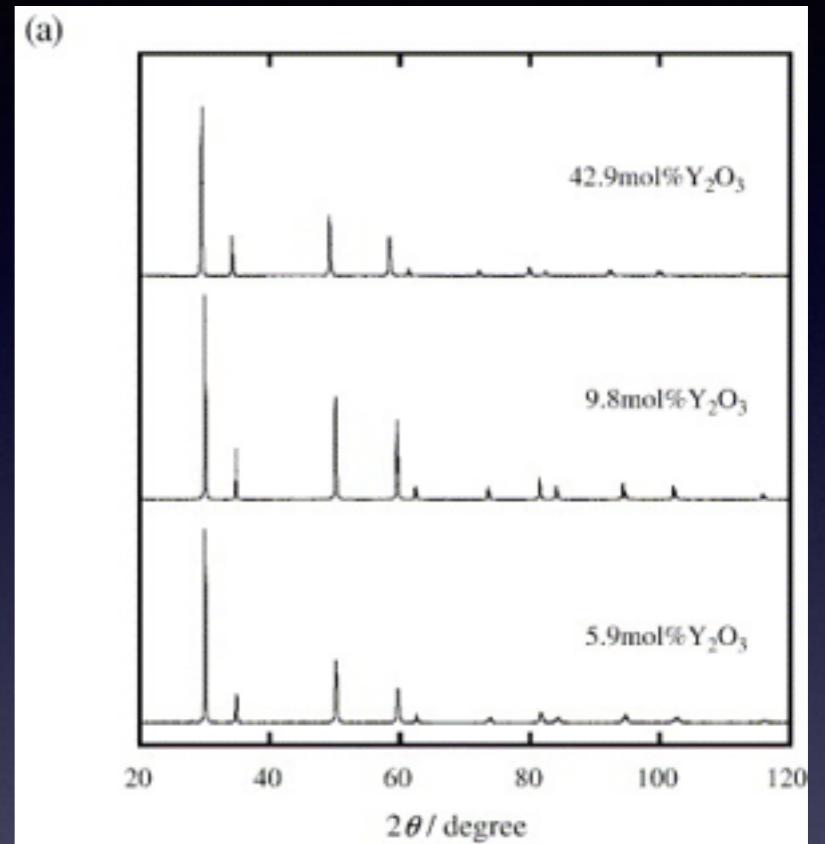
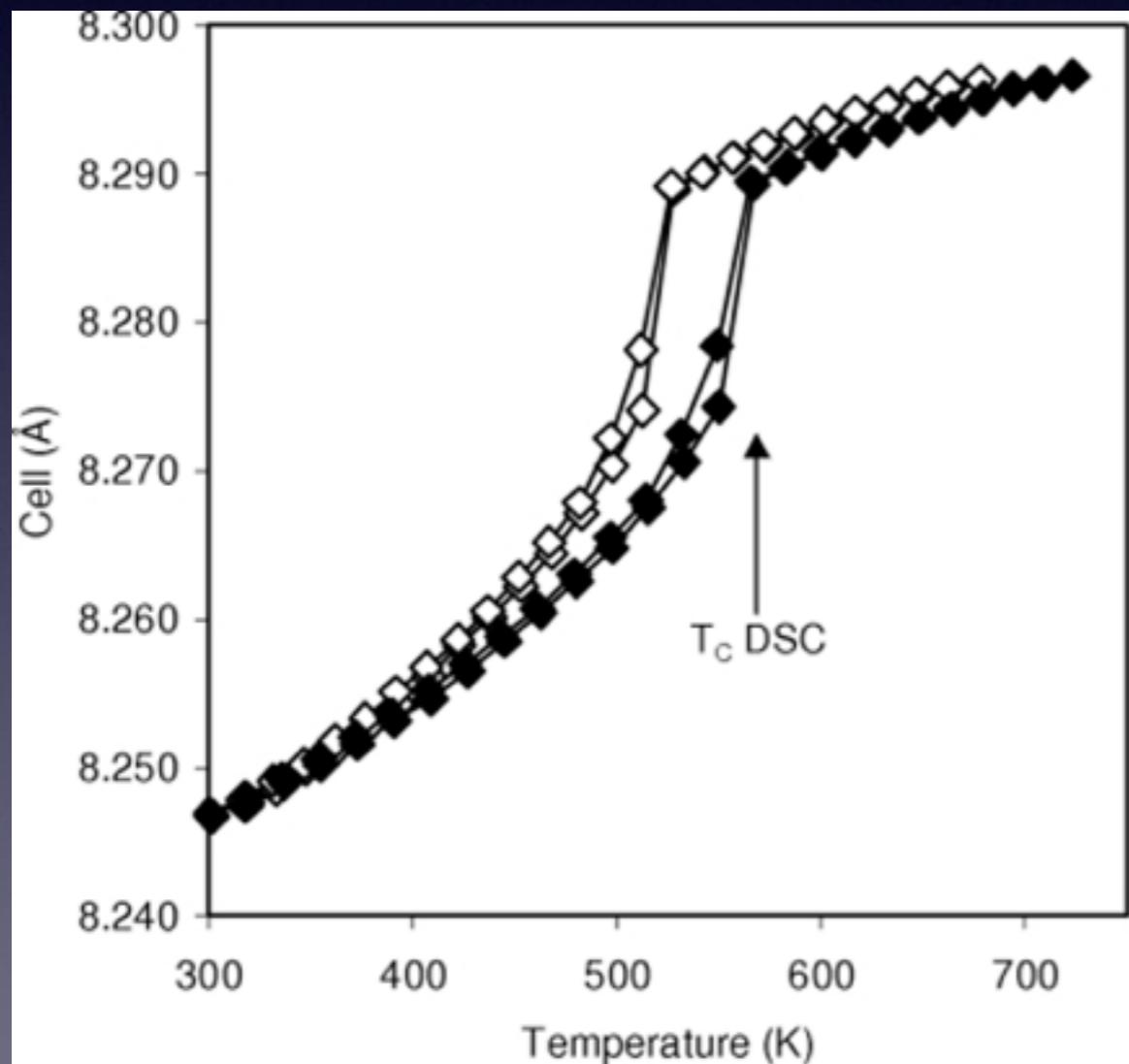
- Sucesso depende em boa medida da qualidade dos dados
- Modelo estrutural/*background/instrumental* com muitas variáveis (algumas altamente correlacionadas)
- Possibilidade de divergência, falsos mínimos, ... é importante usar uma estratégia de refinamento adequada

# Transições de fase



# Célula unitária

- Rietveld paramétrico



# Tamanho de grão cristalino

- A largura dos picos de difração depende do tamanho do grão cristalino

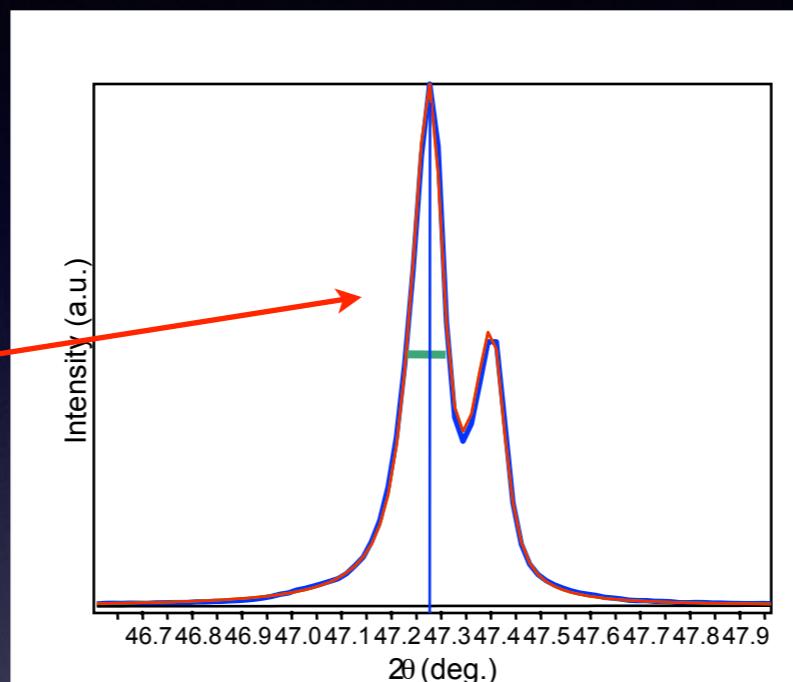
Scherrer (1918):

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}, \quad K \sim 1$$

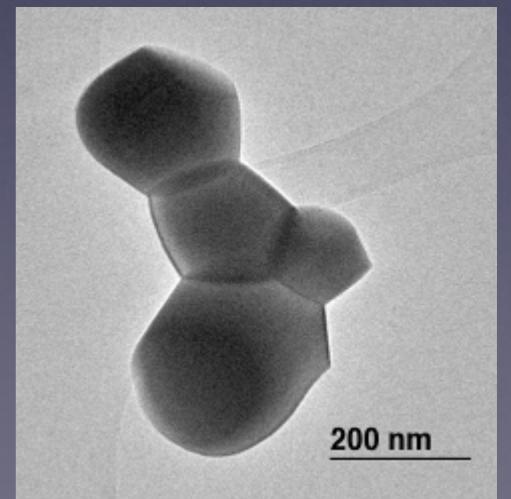
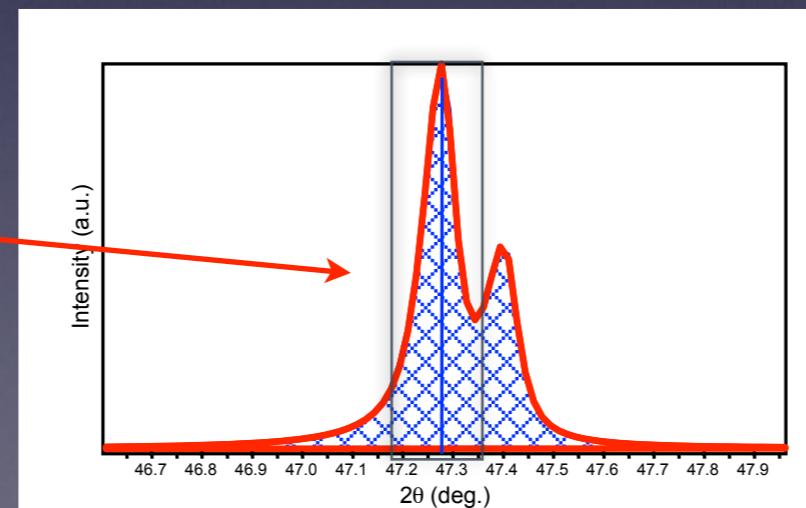
Nota: o valor exato de K depende da forma e distribuição dos grãos

# Tamanho de grão cristalino

FWHM



Largura  
integral



Tamanho de grão vs tamanho de partícula

# Tamanho de grão cristalino

- Desconvolução da largura instrumental:

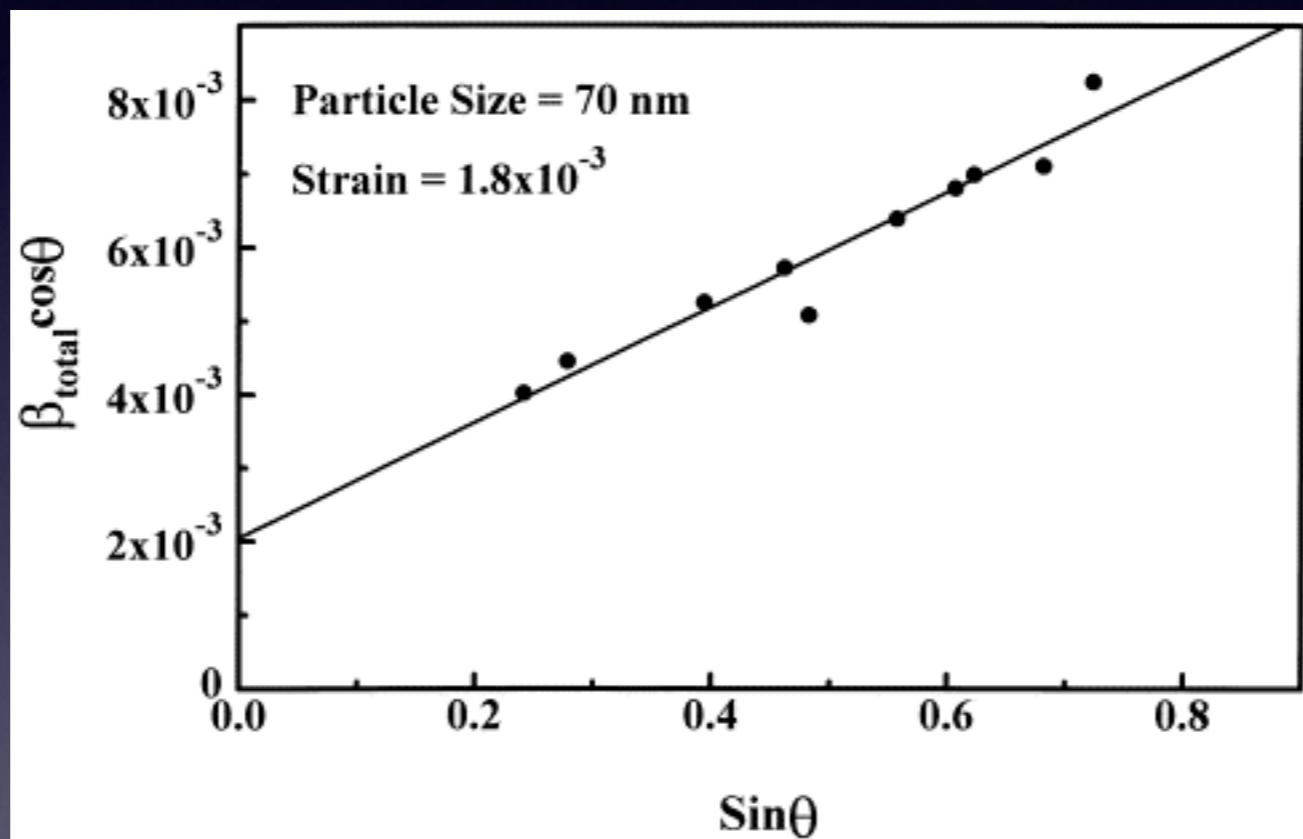
$$\beta_m^2 = \beta^2 + \beta_o^2$$

- Para um perfil Lorentziano,

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta$$

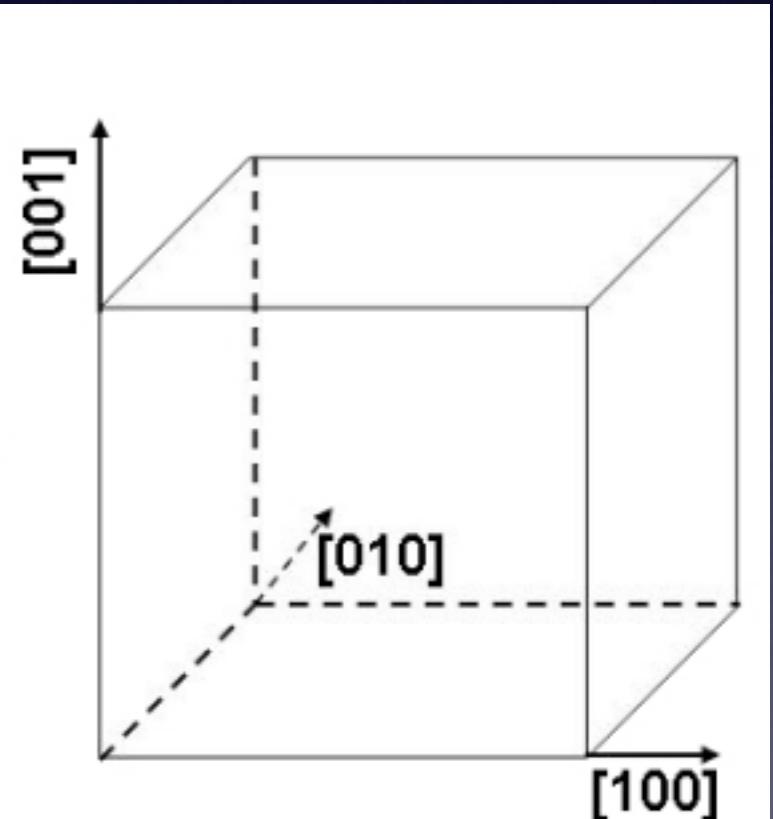
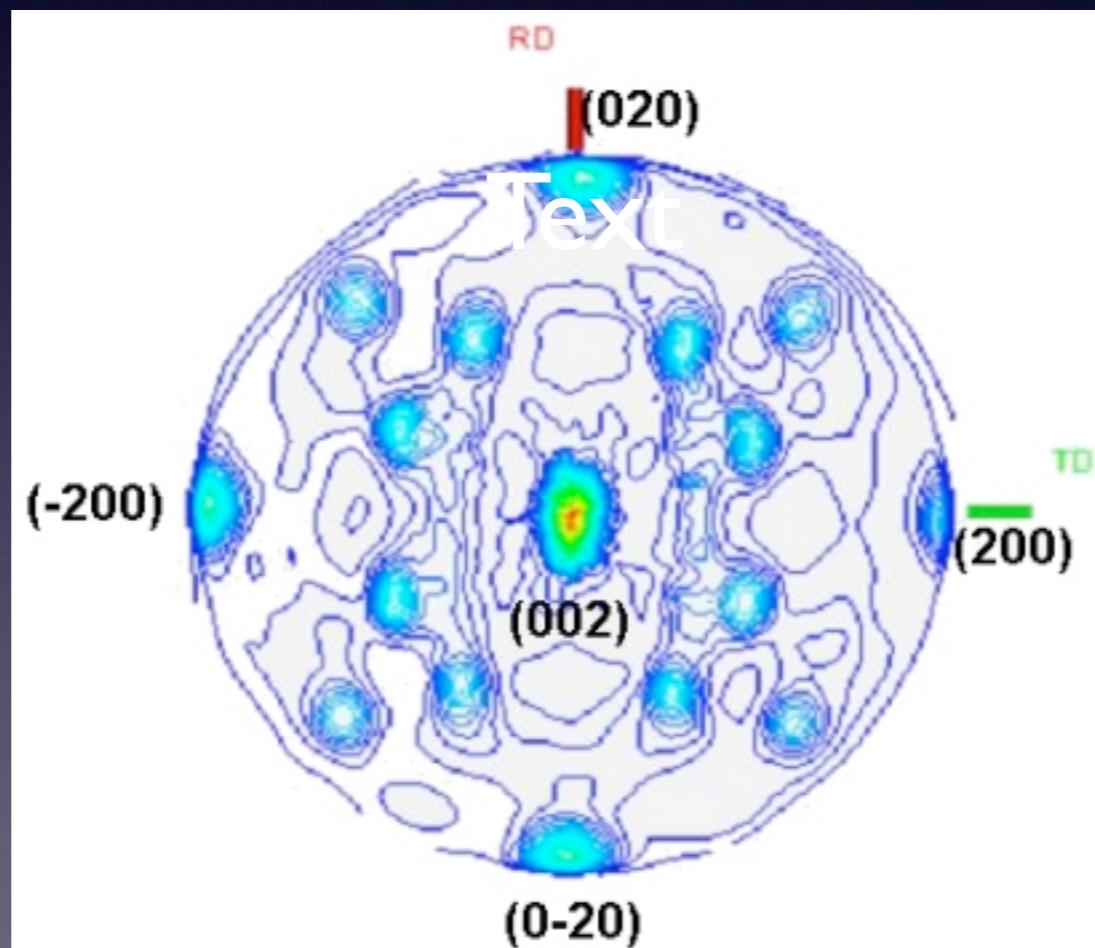
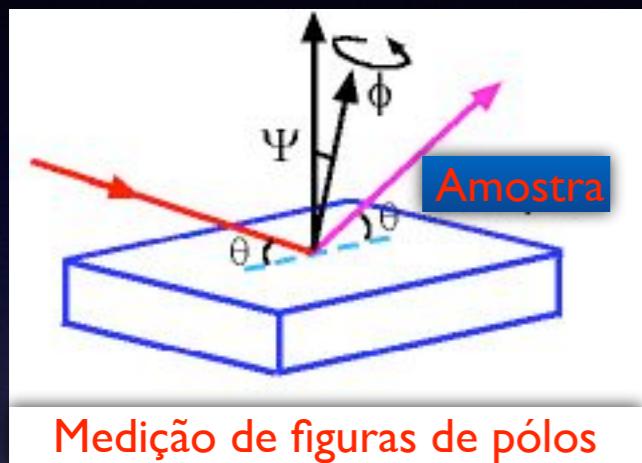
$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta$$

# Tamanho de grão cristalino



Willianmon-Hall plot

# Texturas



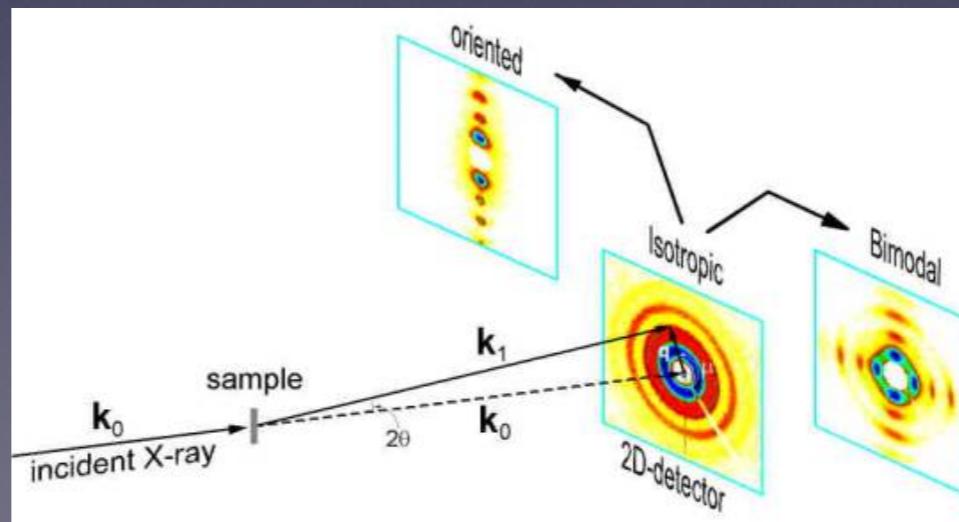
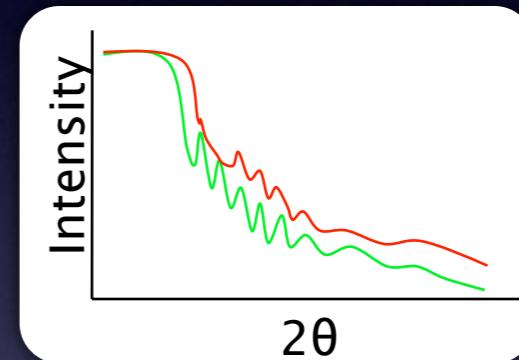
Folha de Cu (50 microns) de espessura

# Texturas, Tensões residuais

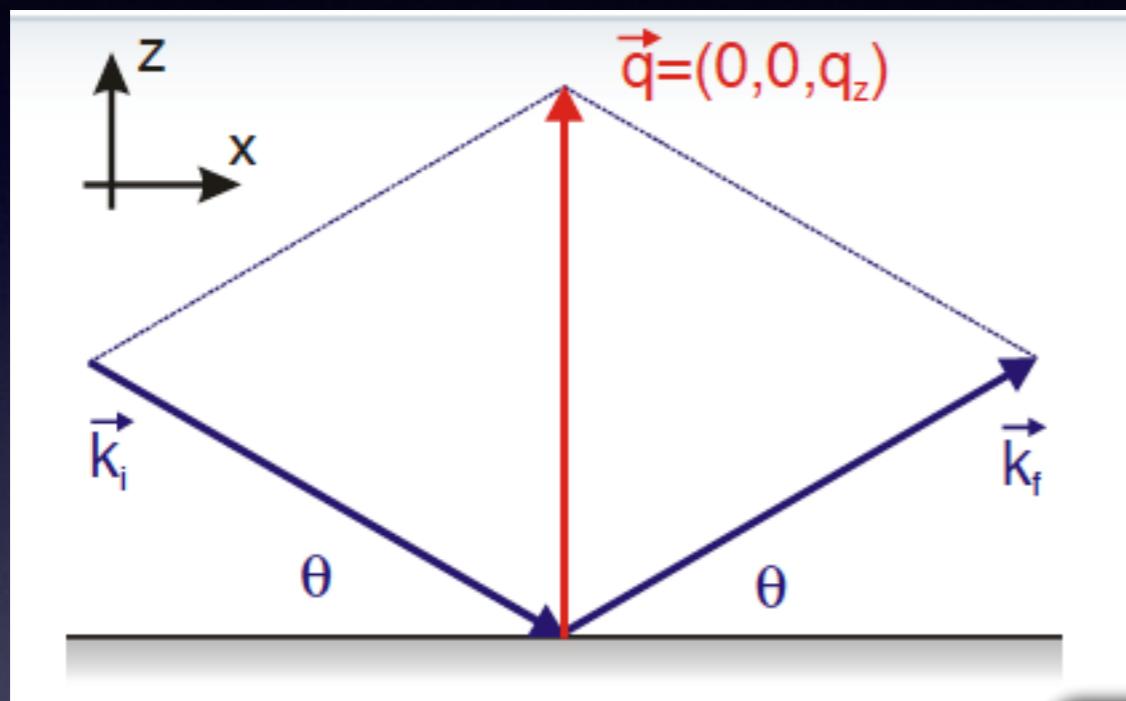


# Algumas outras técnicas

- GI<sub>X</sub>RD (incidência razante)
- XRR (reflectometria)
- $\mu$ XRD (microdifração)
- SAXS (dispersão de RX a pequenos ângulos)
- ...

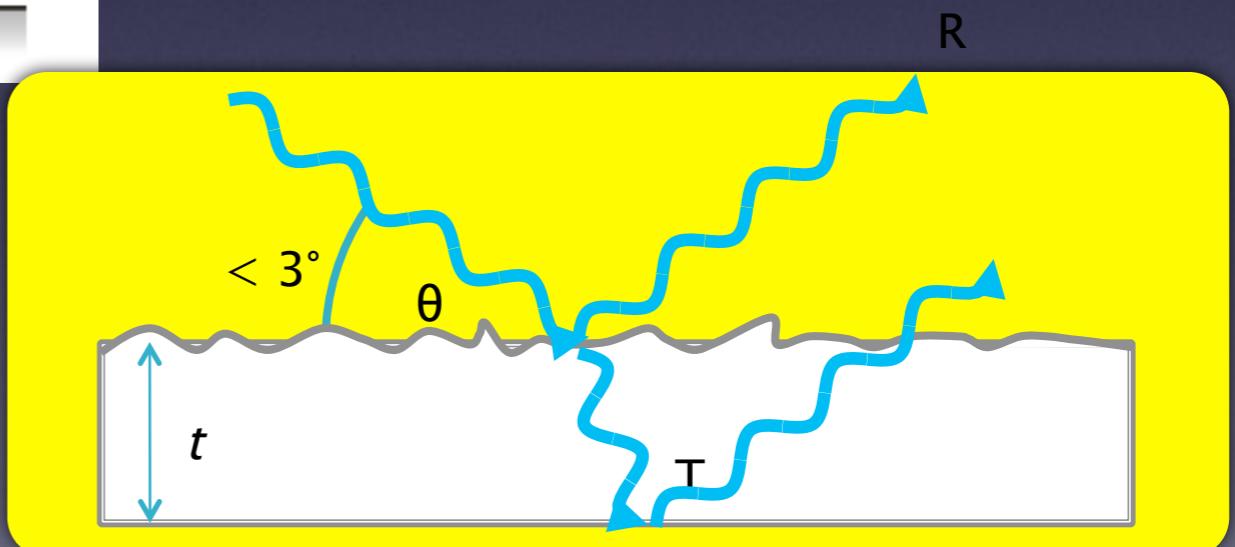


# XRR



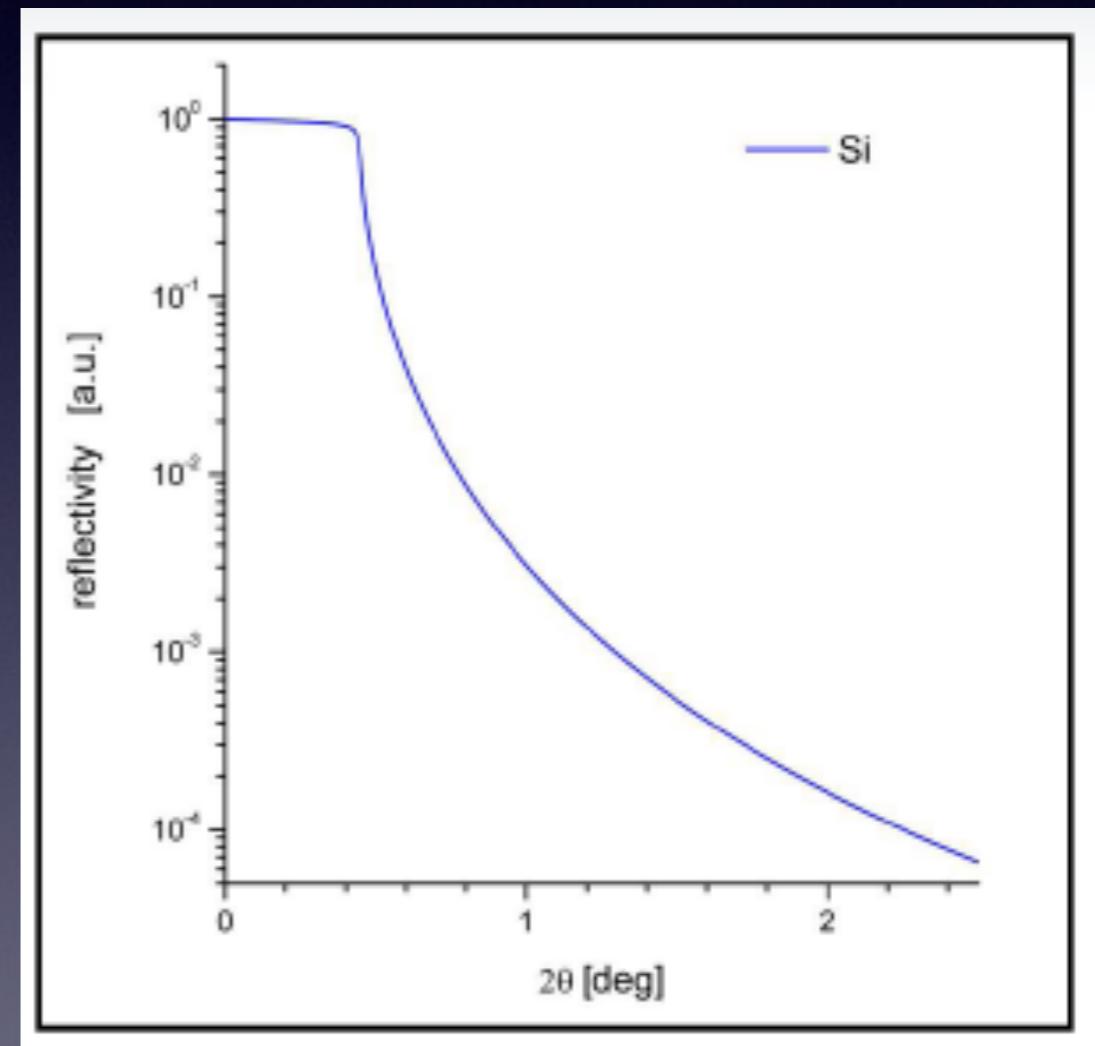
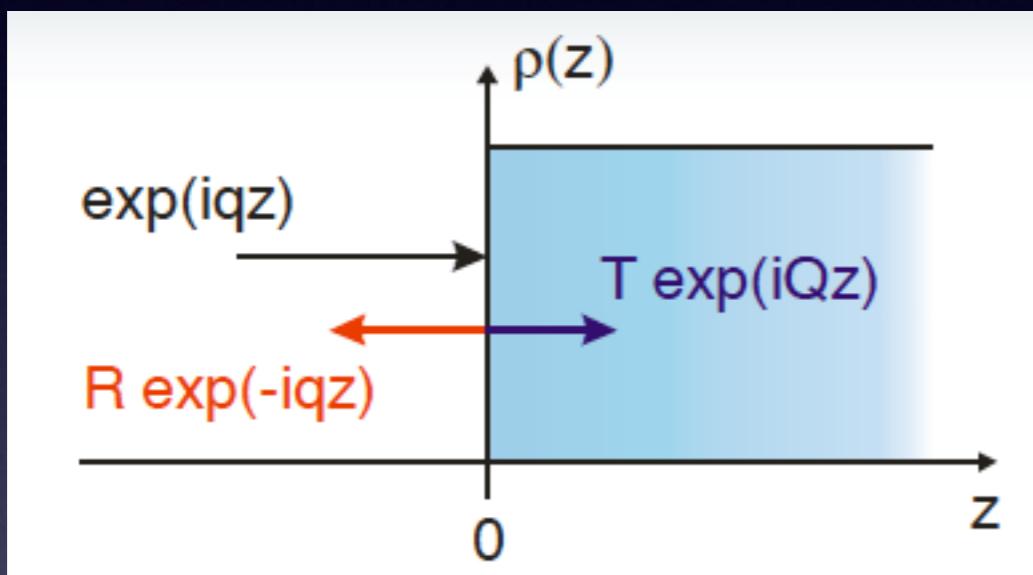
$$q_z = 2k \sin \theta$$

$$q_z \sim \frac{4\pi}{\lambda} \theta$$



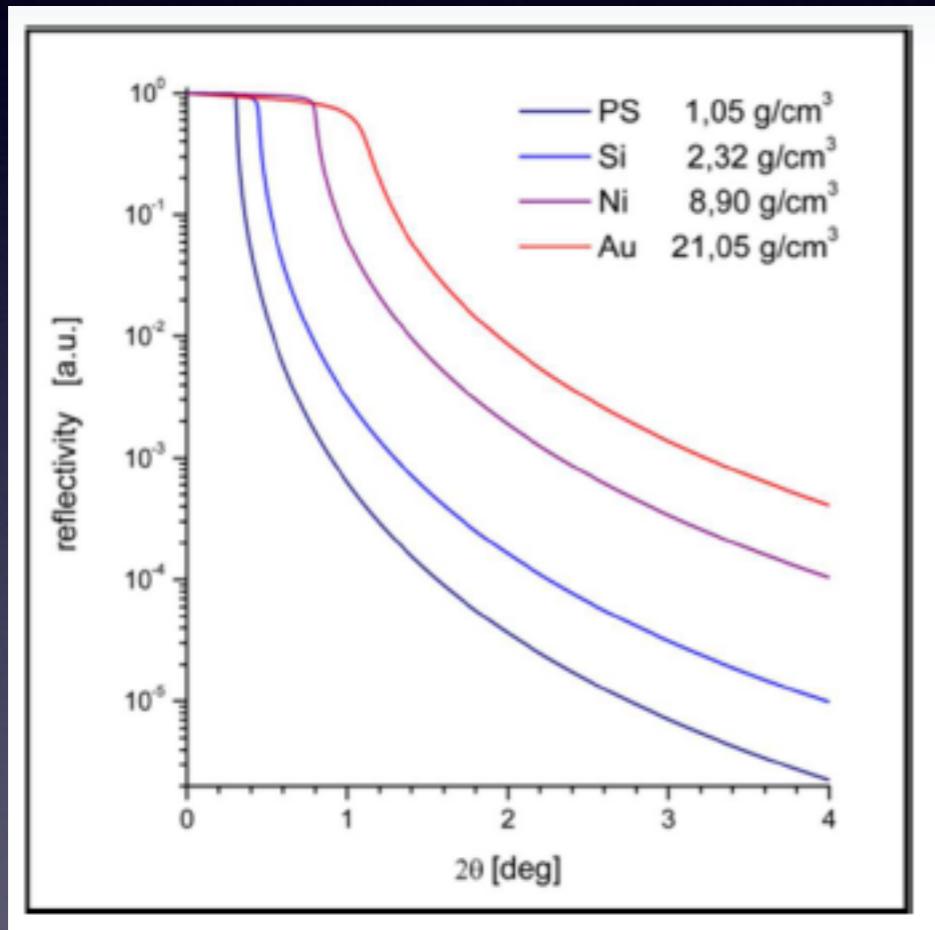
Esta técnica é particularmente útil na análise de filmes finos, multicamadas, etc.

# Reflexão por substrato



$$r_F(q) = \left| \frac{q - Q}{q + Q} \right|^2, \quad Q = \sqrt{q^2 - 16\pi r_e \rho}$$

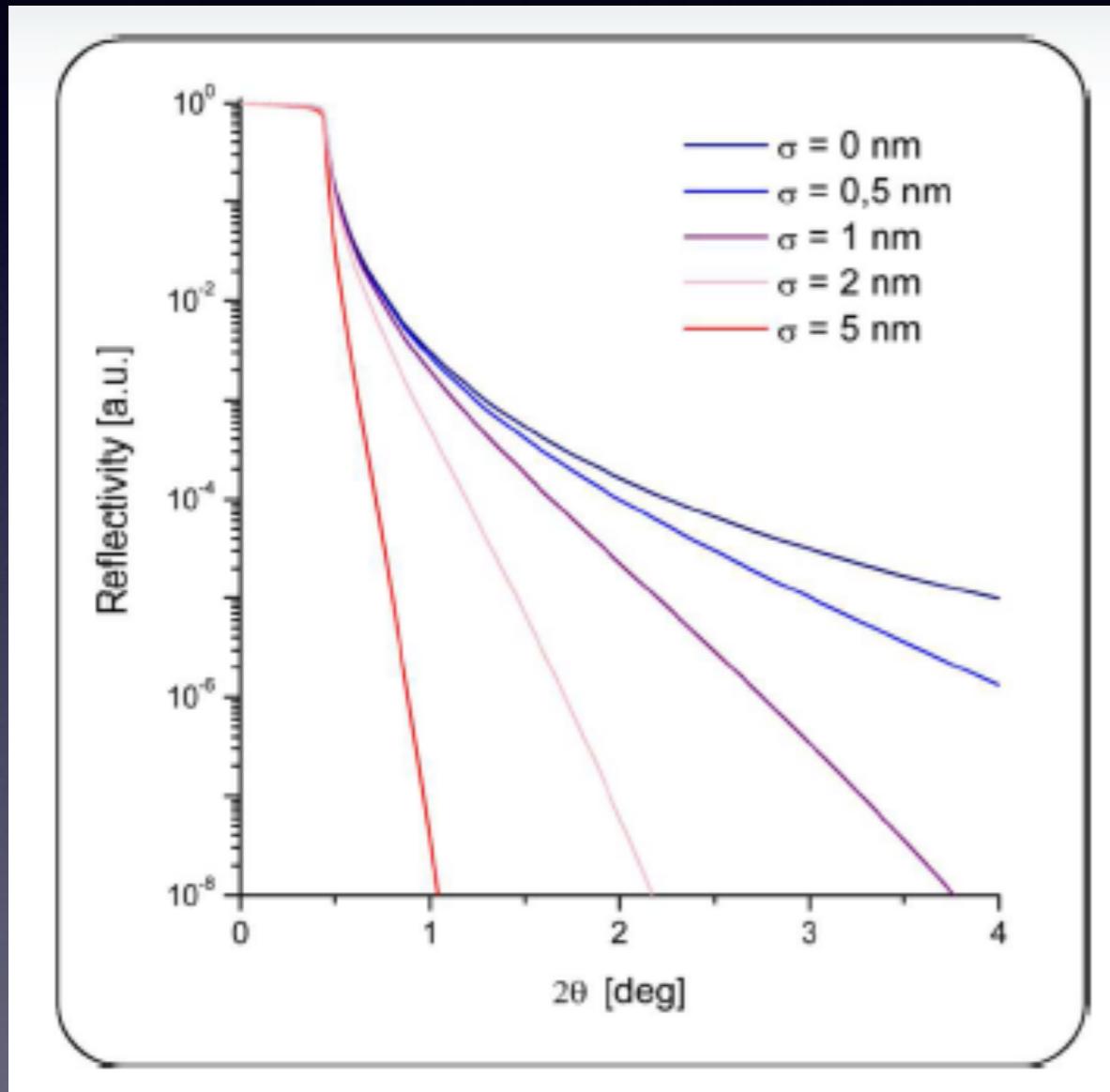
# XRR: densidade electrónica



$$\theta_c \propto \sqrt{\rho}$$

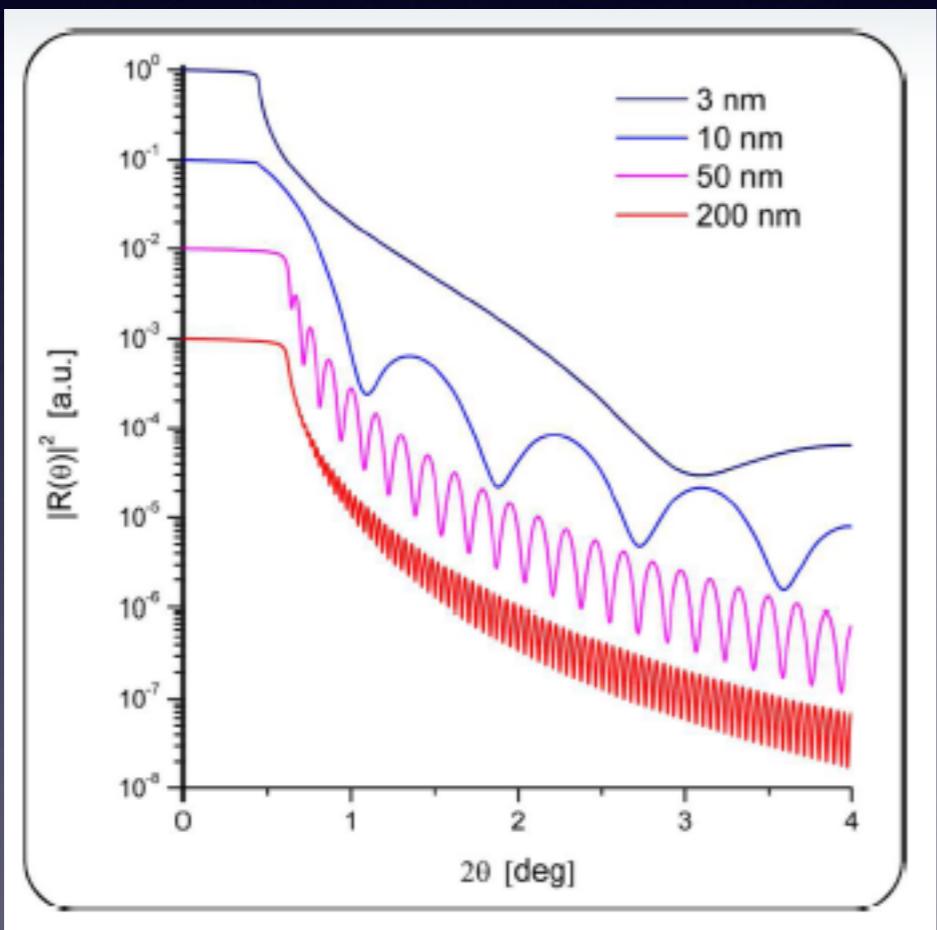
$$r \sim \left( \frac{\theta_c}{2\theta} \right)^4$$

# Influência da rugosidade



- A rugosidade afeta dramaticamente a reflectividade
- A rugosidade aumenta a dispersão difusa

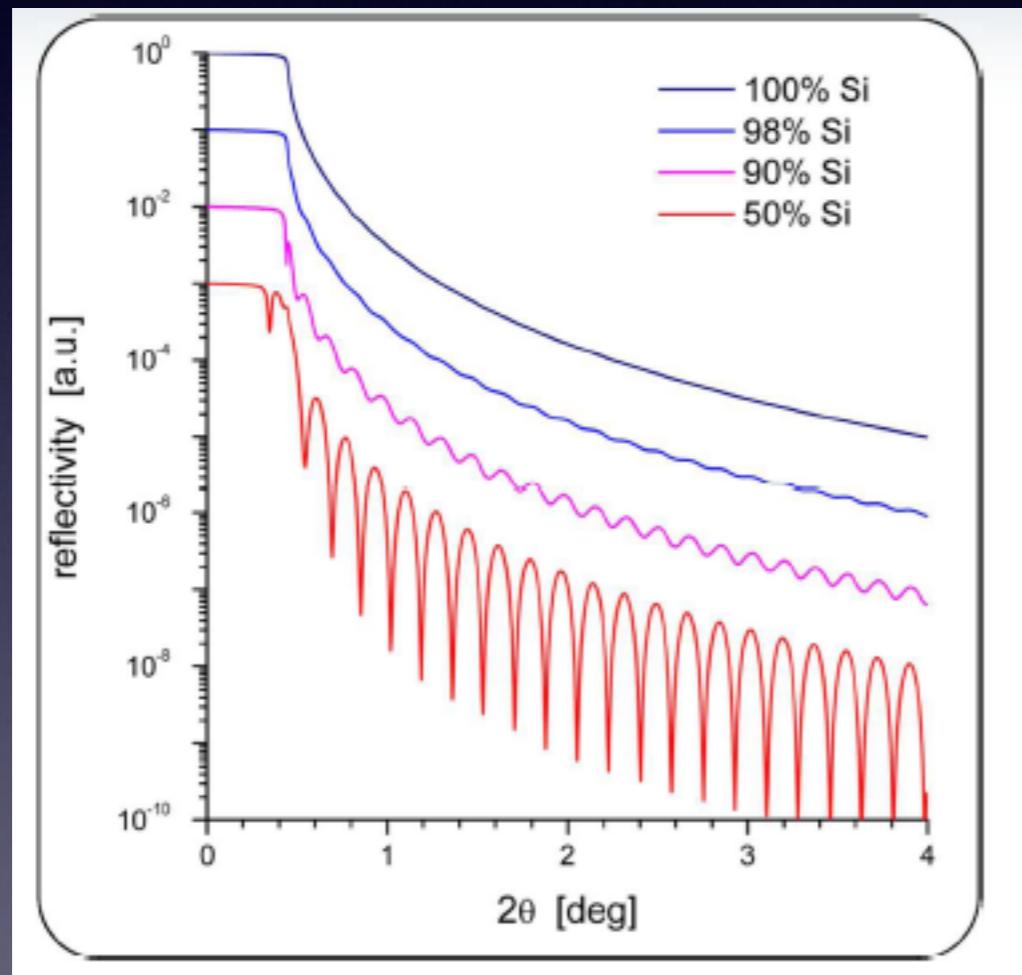
# XRR filme fino em substrato



$$\Delta q_z = 2\pi/d$$

- Valor mínimo da espessura determinado pelo alcance angular (intensidade)
- Valor máximo da espessura determinado pela resolução experimental

# Amplitude das franjas de interferência

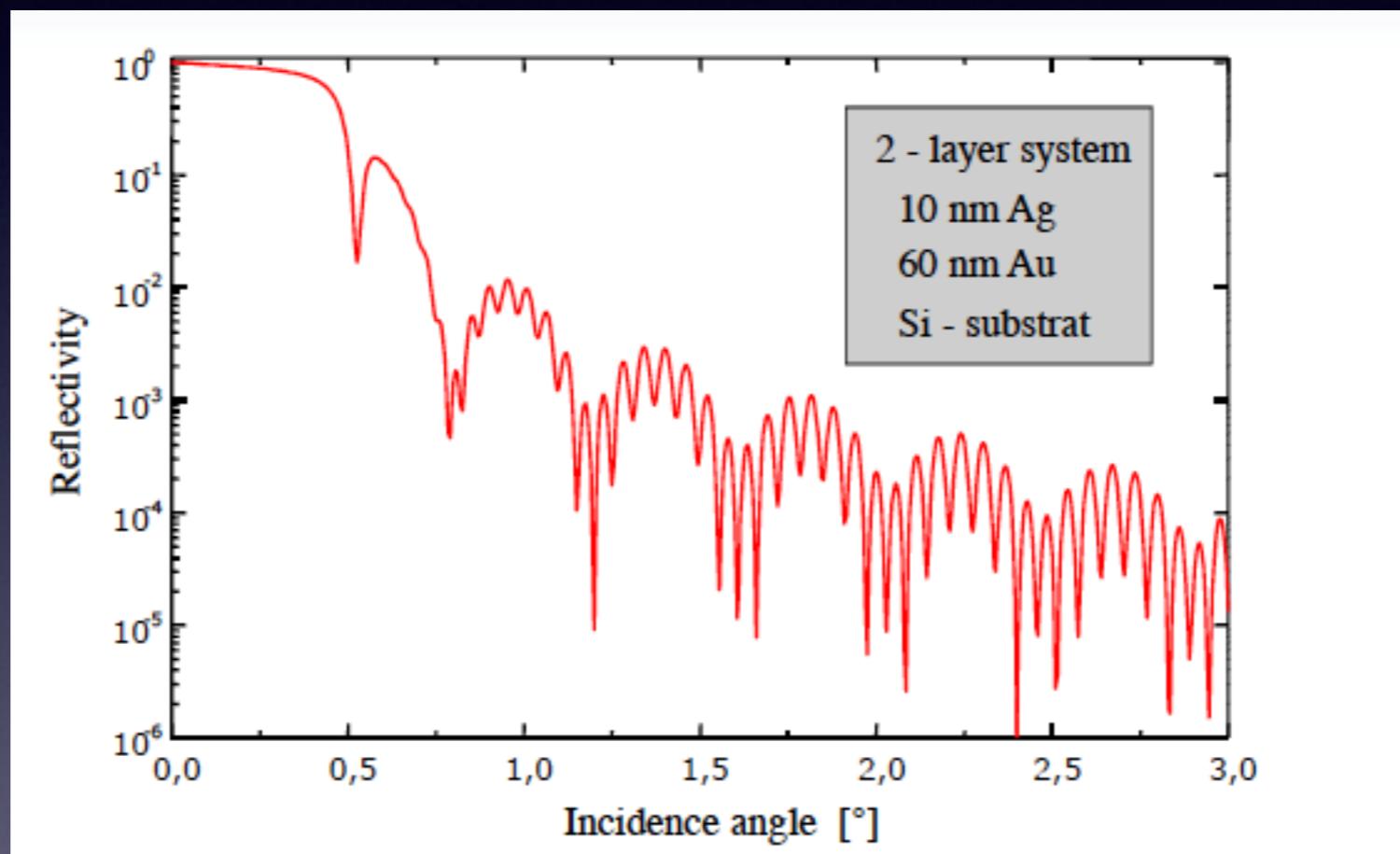


- XRR é muito sensível ao contraste da densidade electrónica
- A amplitude das franjas aumenta com o contraste

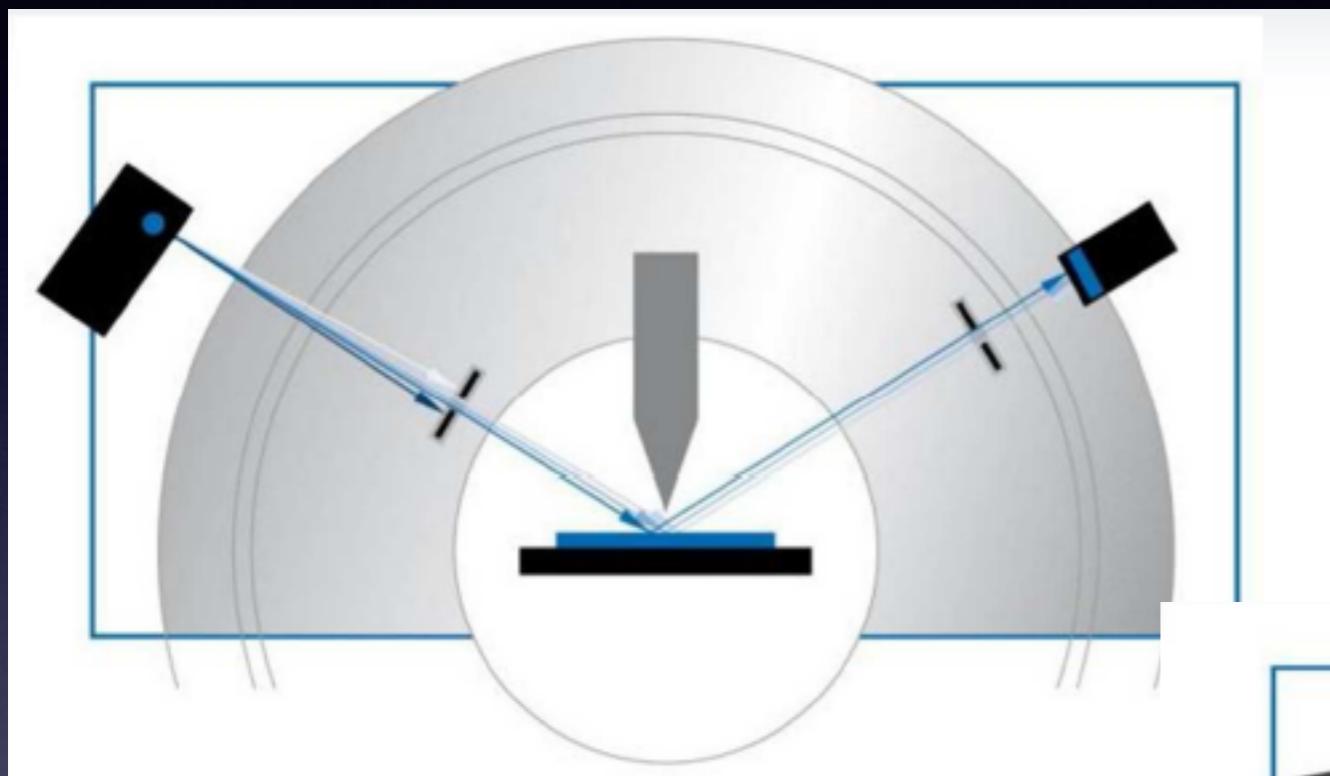
# XRR: amostras

- Planas e homogéneas
- Rugosidade inferior a 5 nm
- Comprimento mínimo de cerca 3-5 mm na direção do feixe

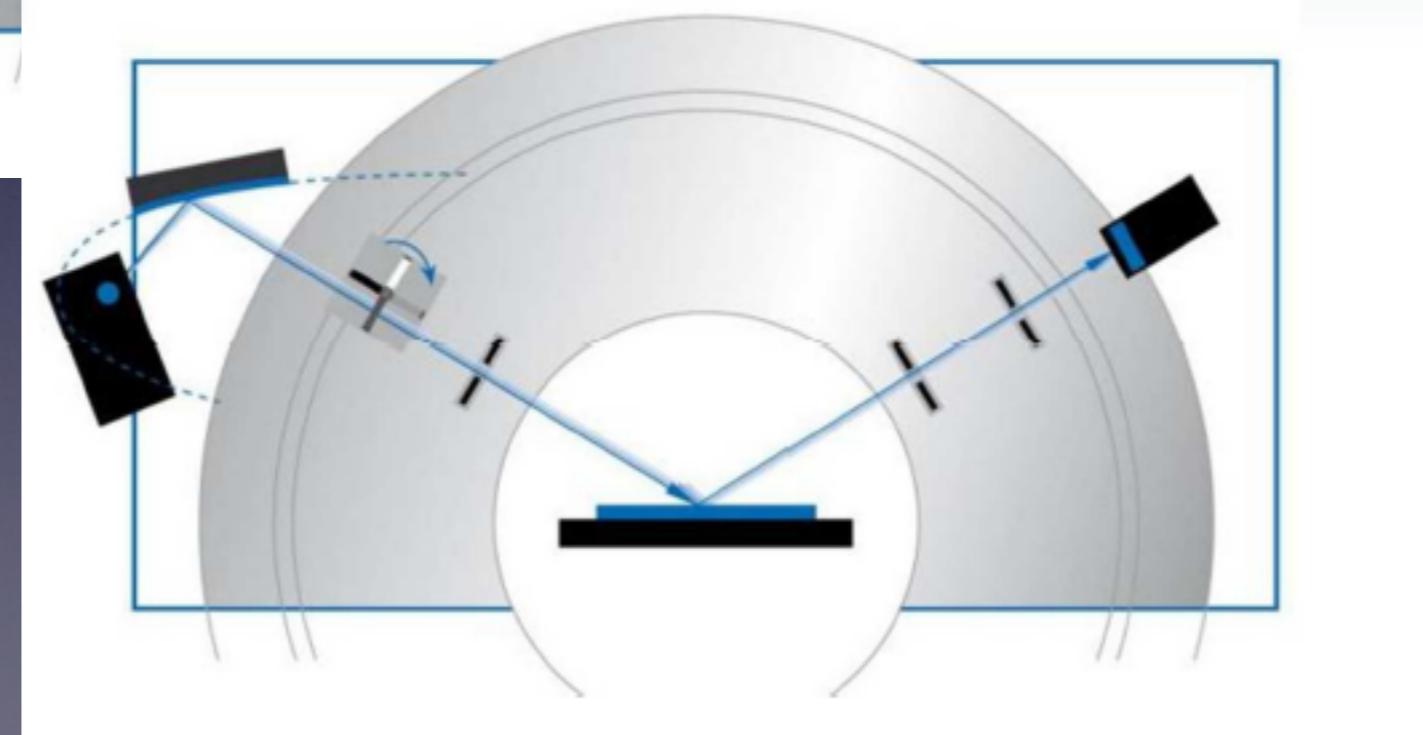
# XRR em multicamadas



# Geometrias para XRR

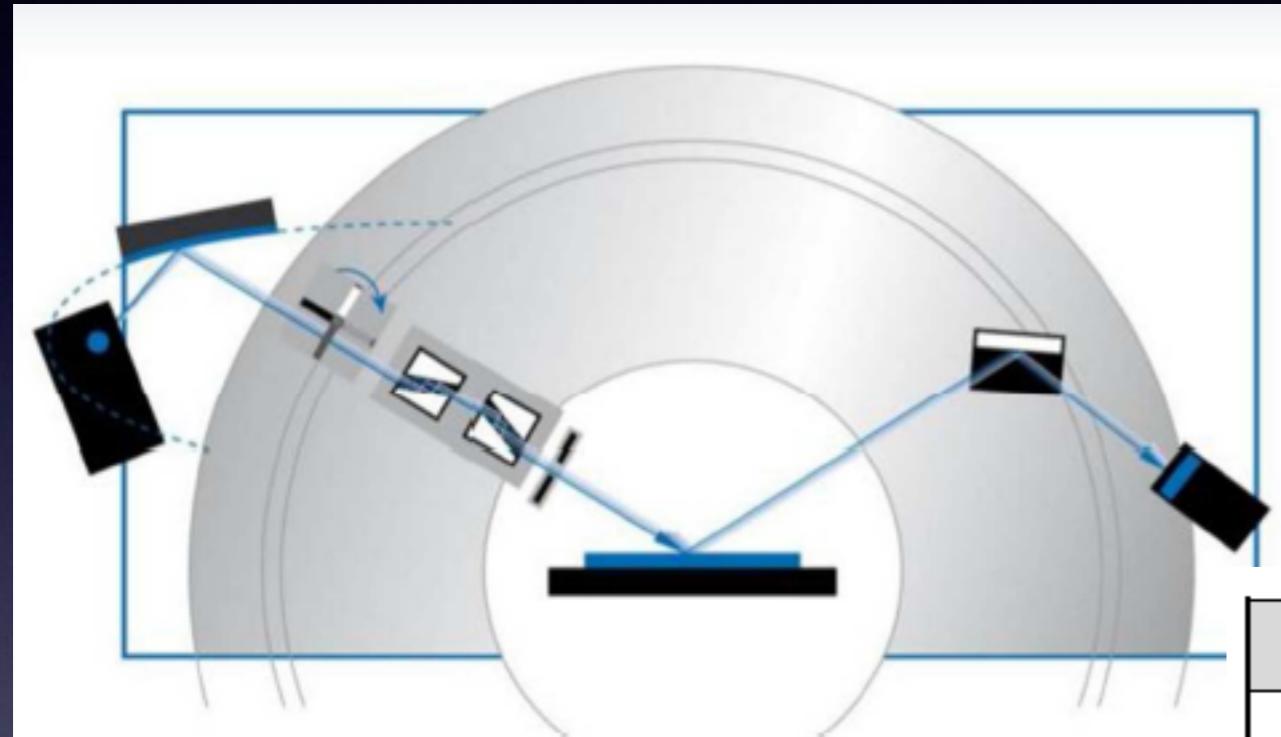


Colimador em navalha (KFE)



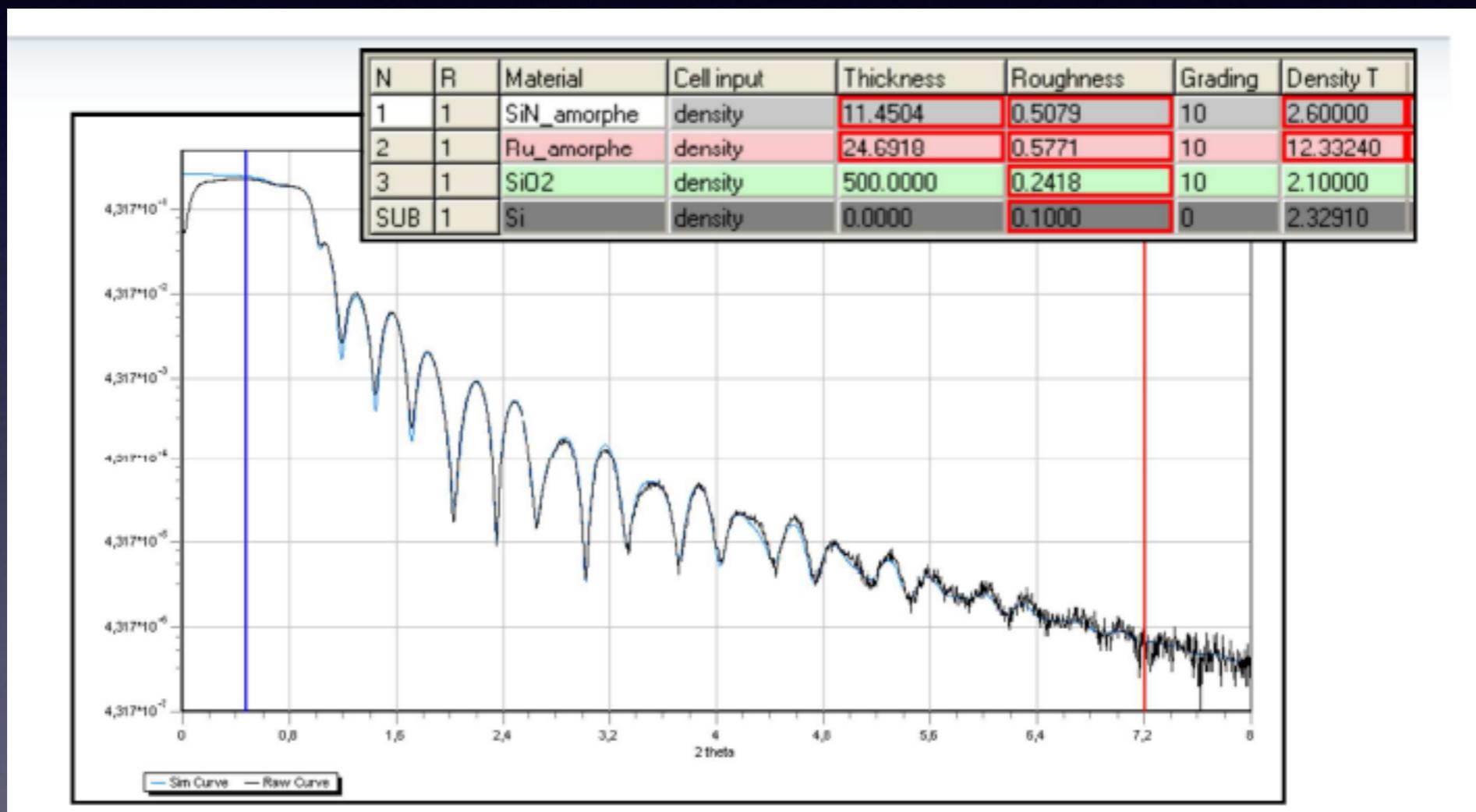
Espelho de Göbel

# Alta resolução

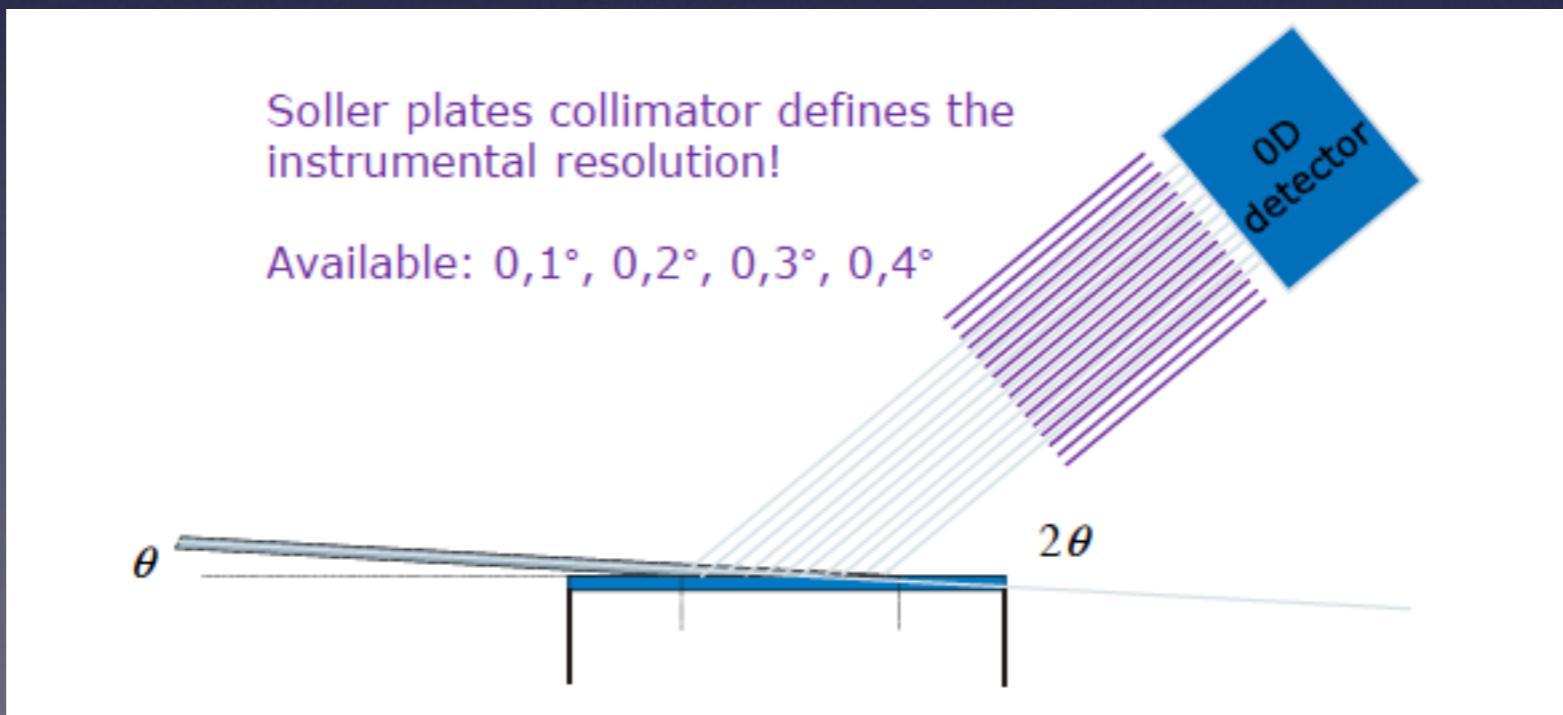


Tube side	Detector side	$\Delta\theta$ [deg]	$d_{max}$ [nm]
GM + 1.2mm	0.2° soller	0.06°	73
GM + 0.2mm	0.2mm slits	0.029°	150
2xGe(220a)	0.2mm slits	0.026°	170
GM	3xGe(220s)	0.013°	340
2xGe(220a)	3xGe(220s)	0.01°	440
4xGe(220s)	3xGe(220s)	0.006°	735
4xGe(440s)	3xGe(220s)	< 0.006°	> 735

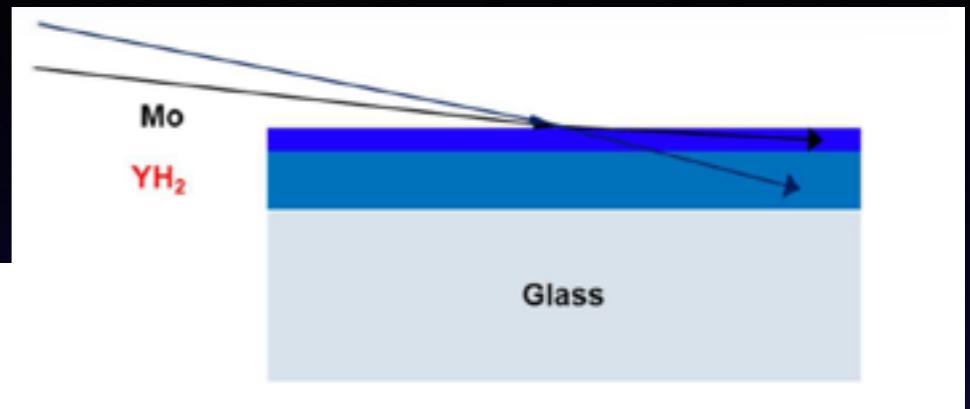
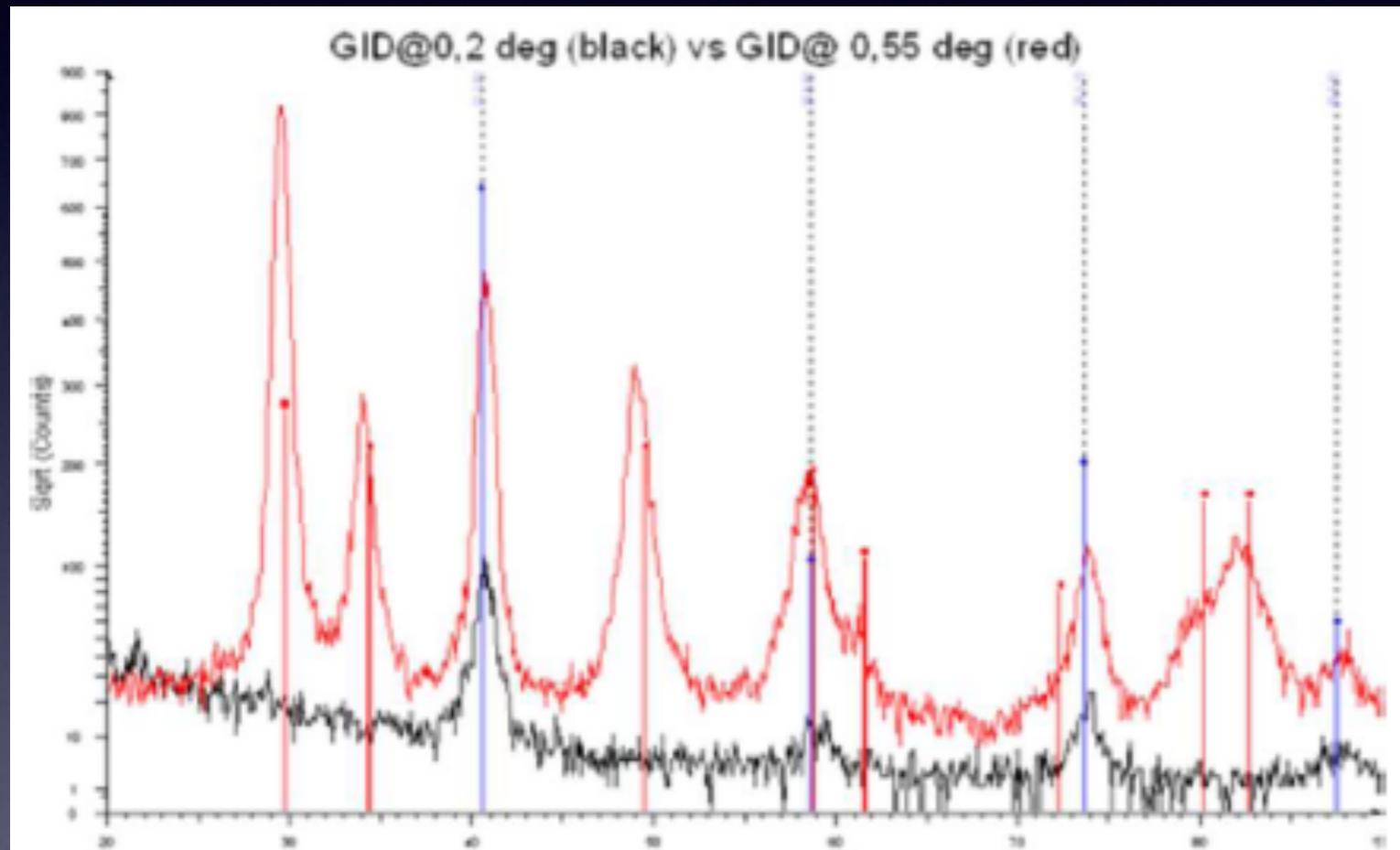
# Análise



# GIXRD



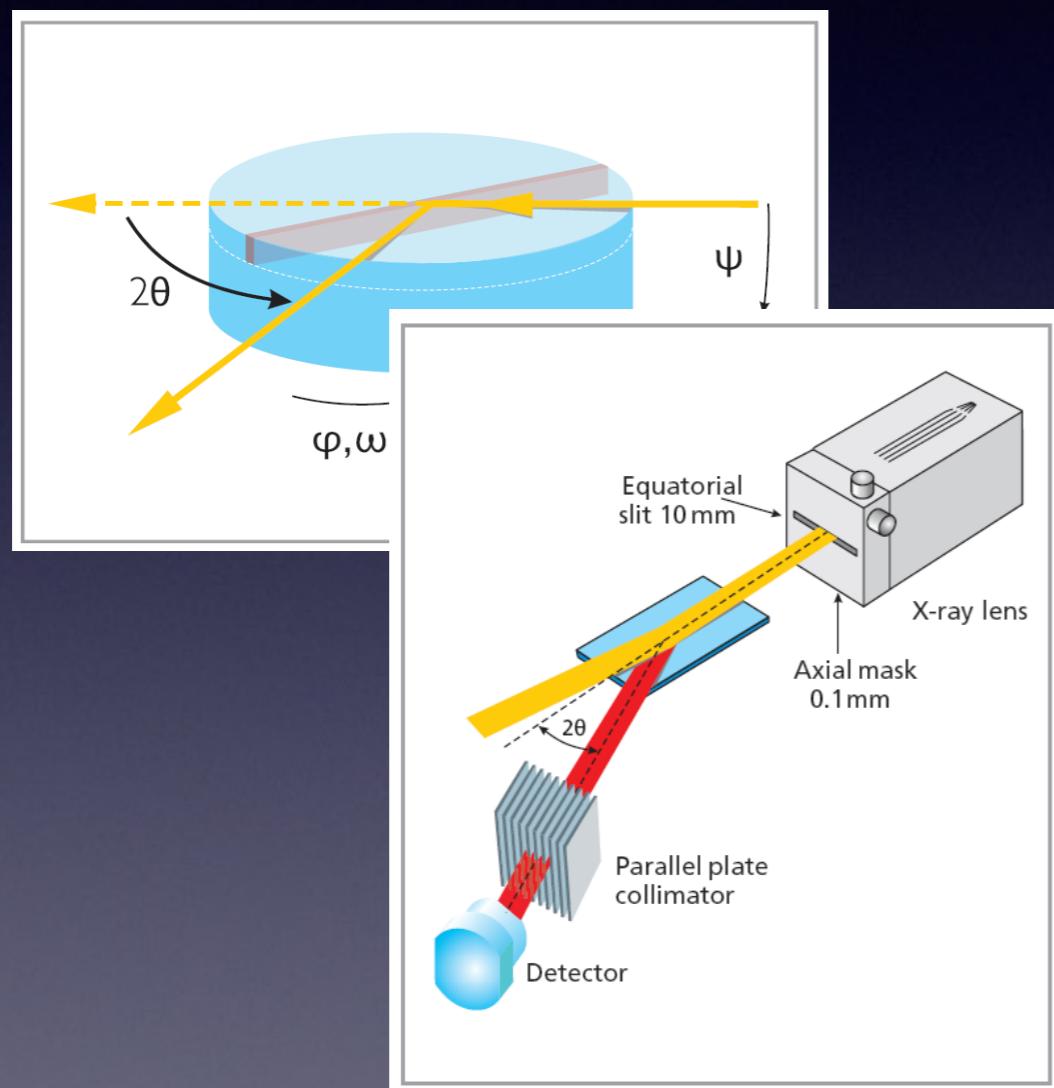
# GIXRD



Seletividade em profundidade em função do ângulo de incidência

# GIXRD

Pode usar-se uma geometria coplanar ou não coplanar



$(hkl) \parallel$   
superfície  
 $(hkl) \perp$

# SAXS

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

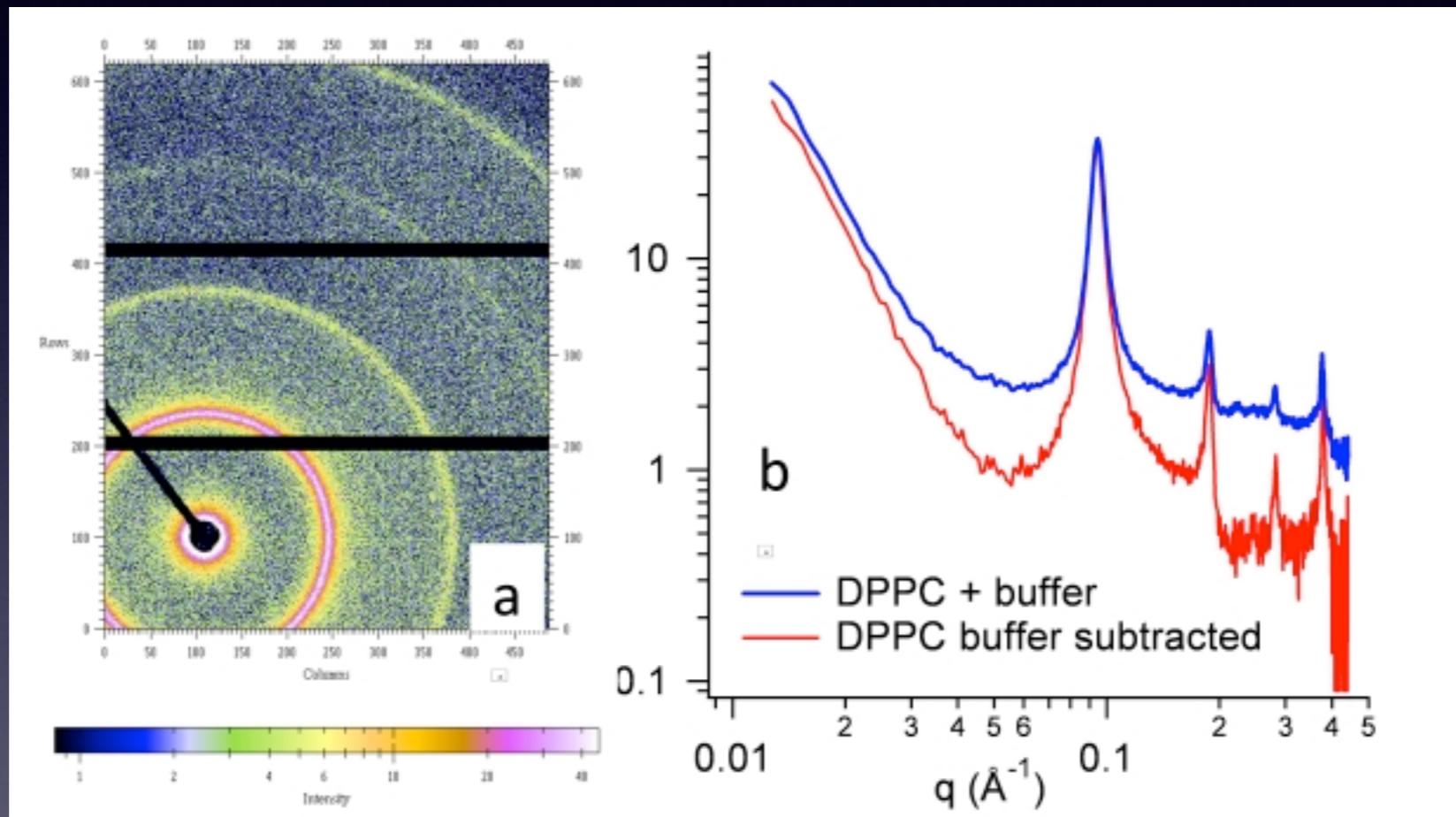
$$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$$

d	2θ	$q = (4\pi/\lambda) \sin \theta = 2\pi/d$
10 Å (0.001 micron)	8.84°	0.628 Å <sup>-1</sup>
50 Å	1.77°	
100 Å (0.01 micron)	0.88°	0.0628 Å <sup>-1</sup>
300 Å	0.29°	
600 Å	0.15°	
1000 Å (0.1 micron)	0.09°	0.00628 Å <sup>-1</sup>
10,000 Å (1 micron)	0.009°	0.000628 Å <sup>-1</sup>

# SAXS

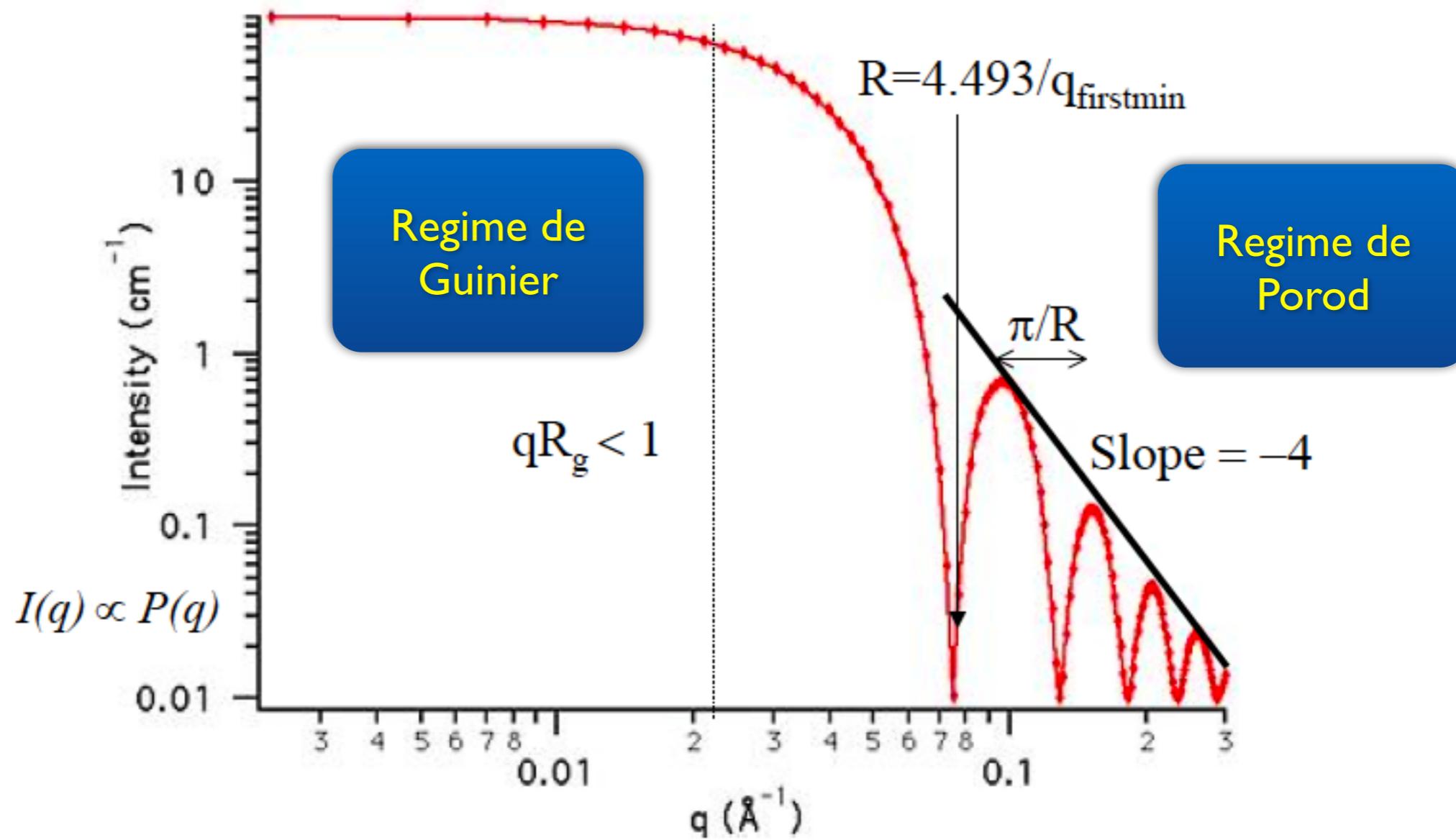


# SAXS



# SAXS

Sistema monodispersivo (esferas)



# Técnicas combinadas

$\mu$ XRD, XRF/XANES, RXS,  
etc...

