

# Difração de RX

José António Paixão

CEMDRX

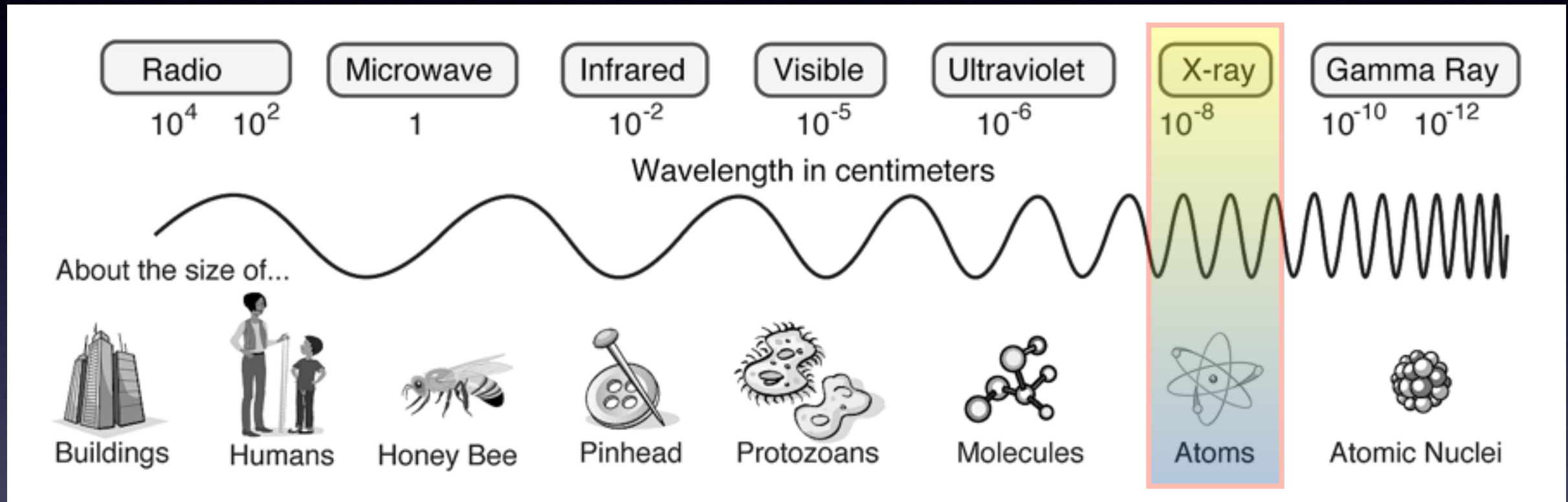
Universidade de Coimbra



# 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

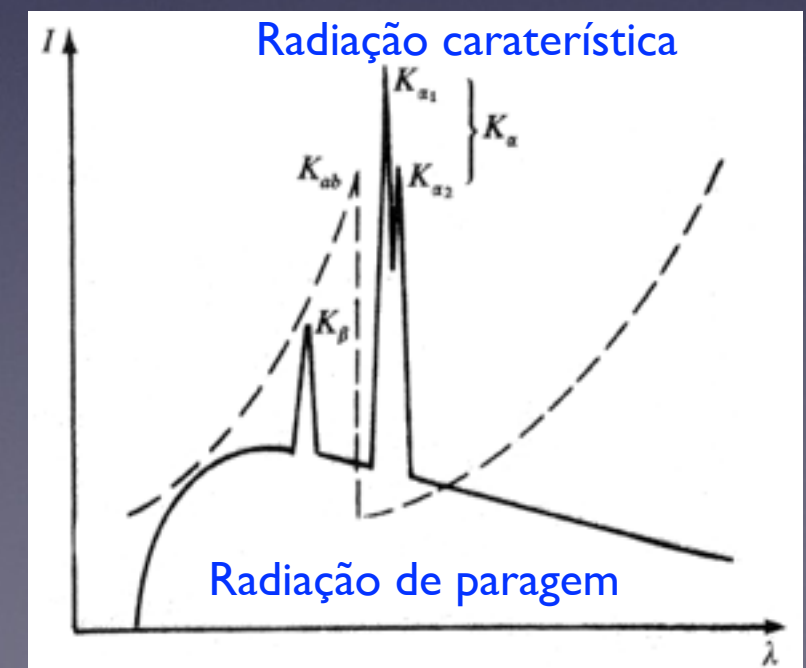
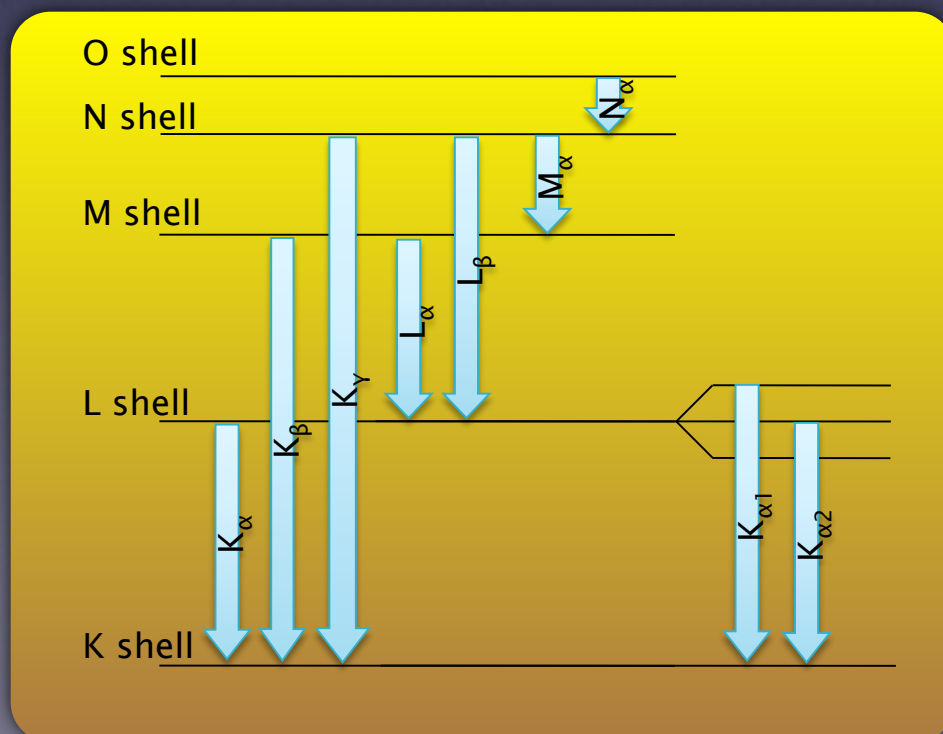
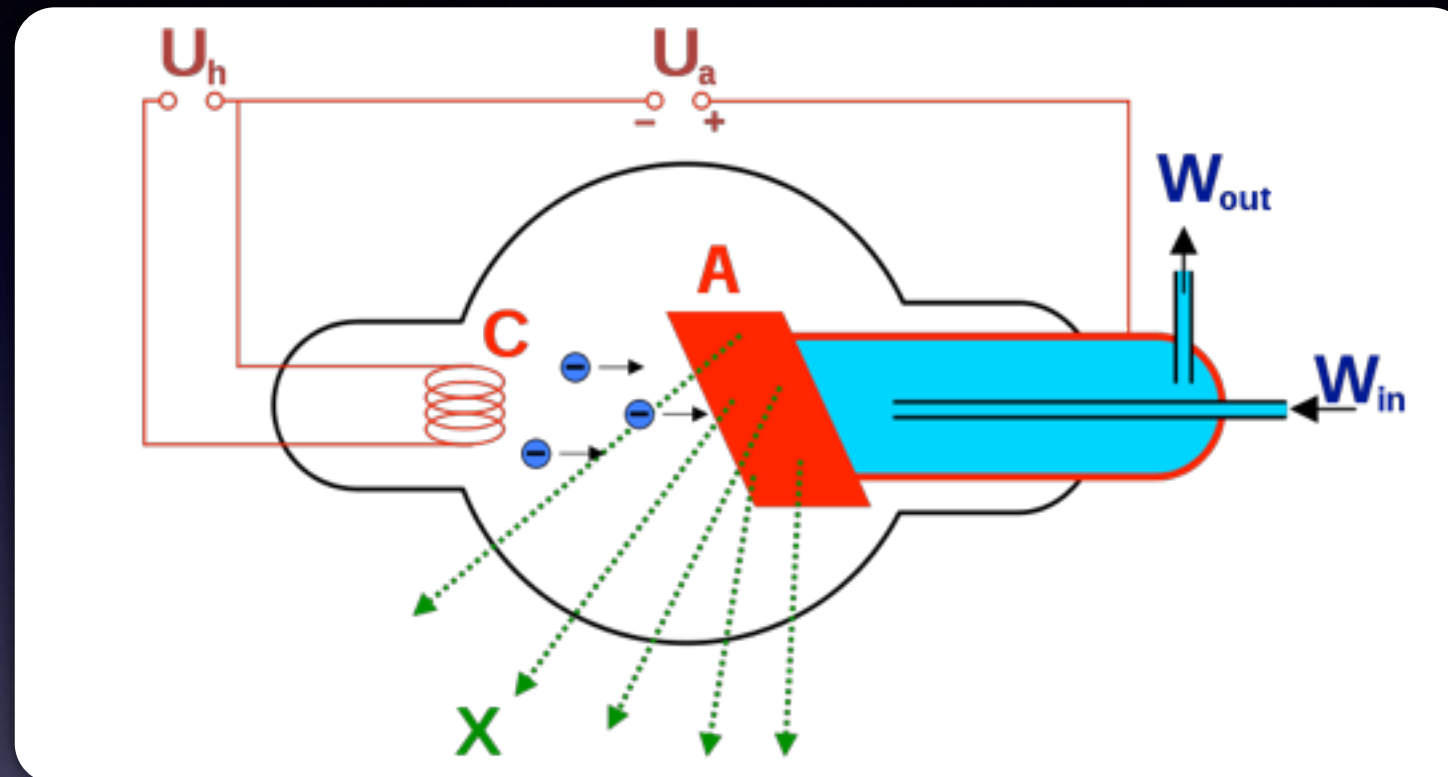


$$\lambda \sim 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$$

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

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

# Fontes de RX

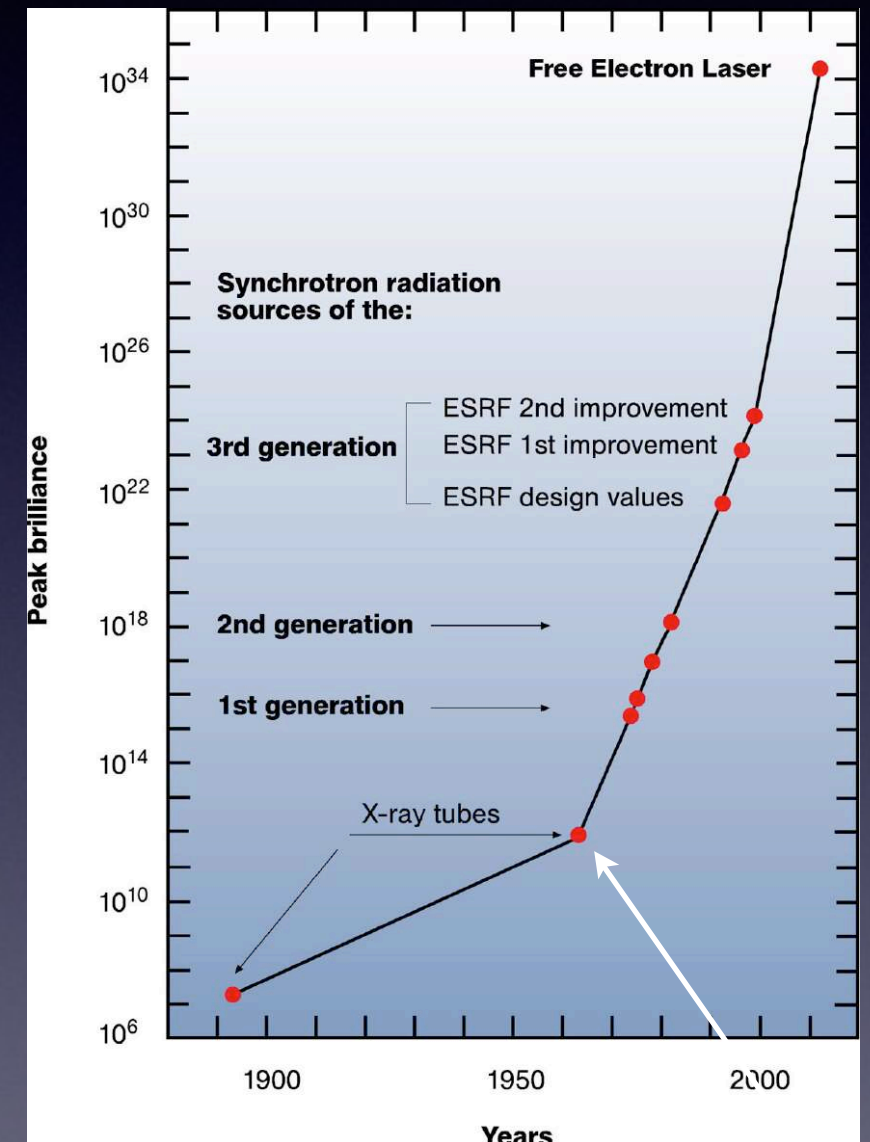
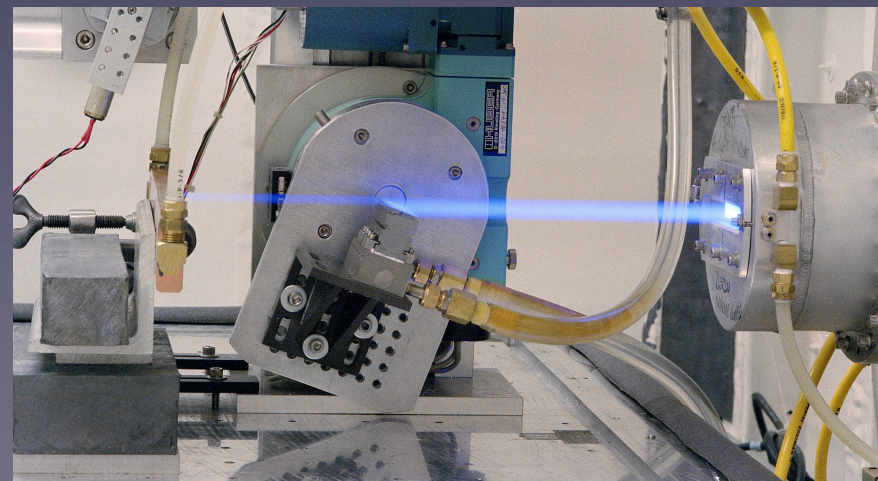




# Fontes de RX

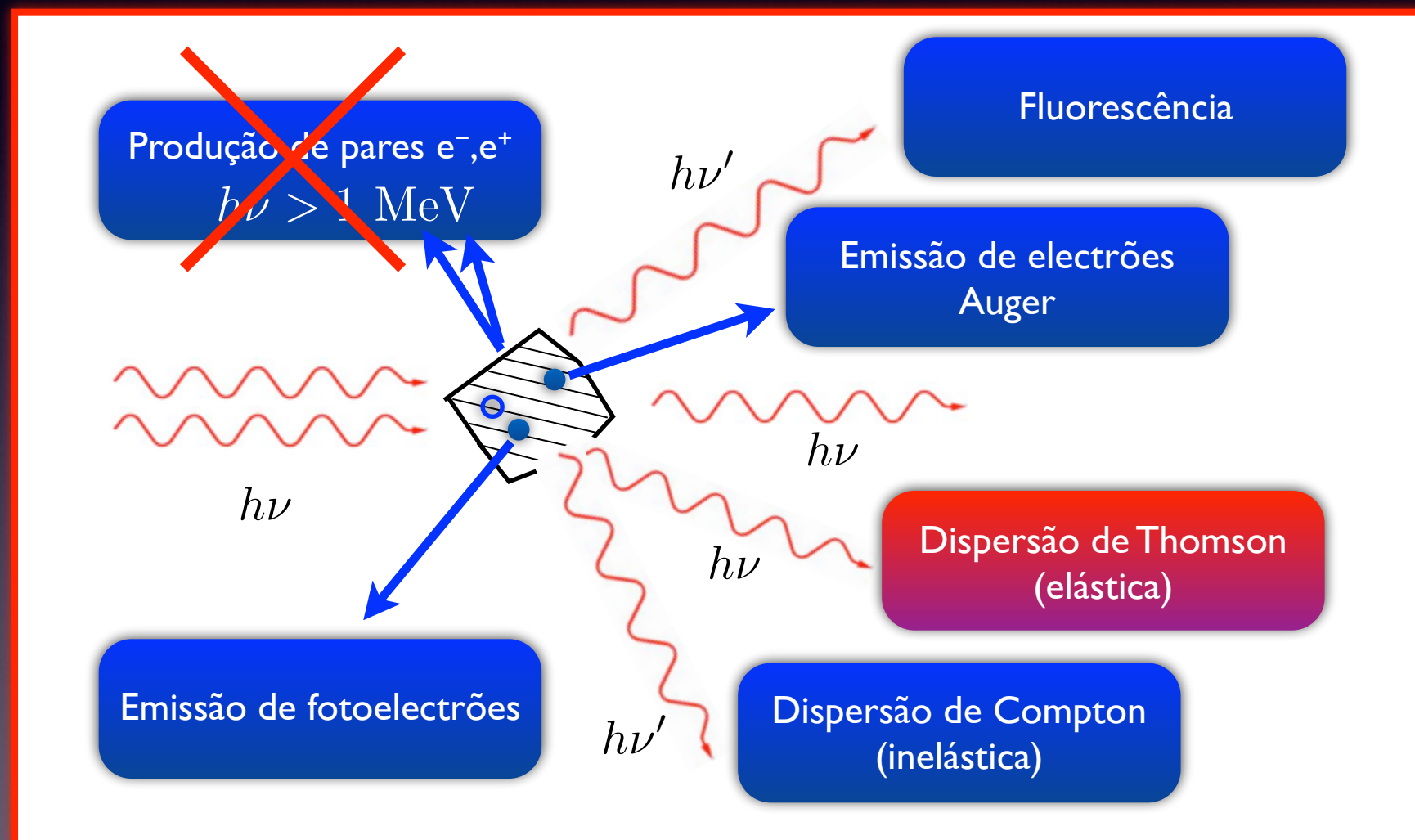


ESRF



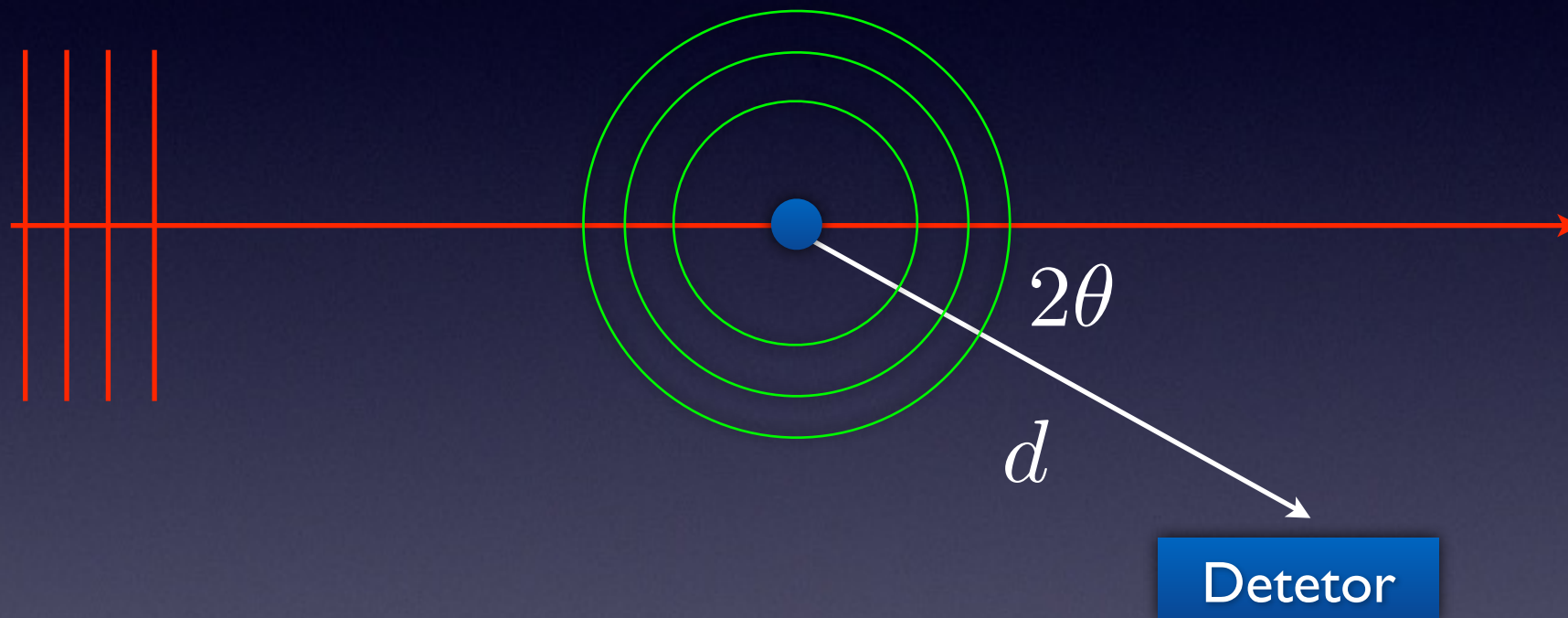
Gerador de ânodo rotativo

# Interação RX com a matéria



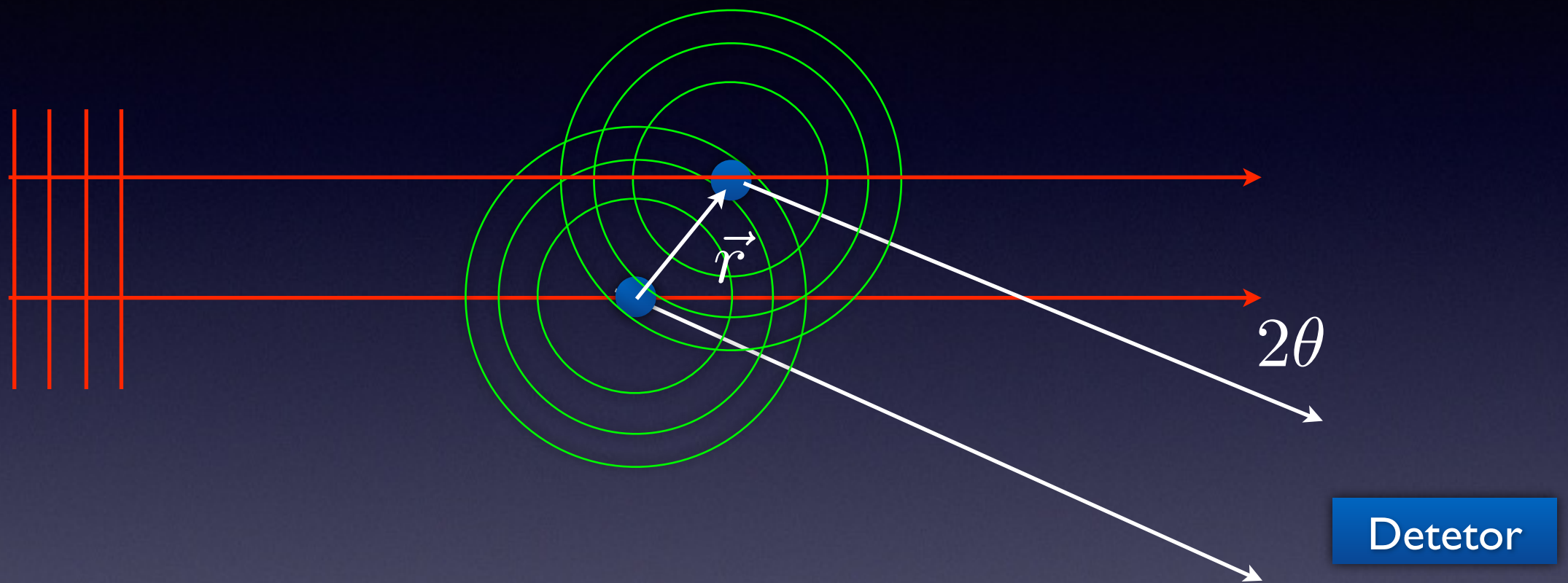


# Dispersão por um electrão



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

# Dispersão por $N$ electrões

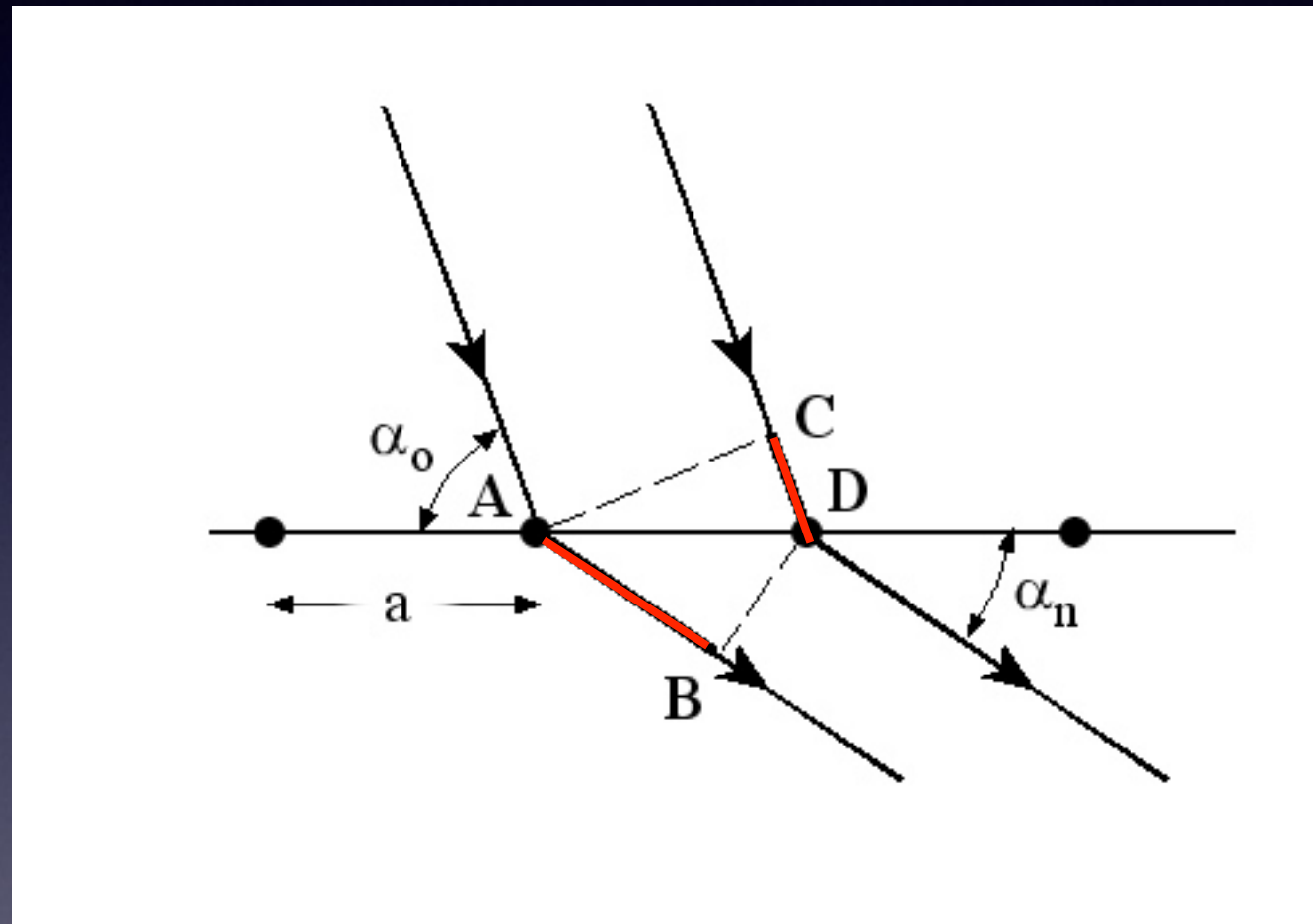


$$\delta = \left( \vec{K}_f - \vec{K}_i \right) \cdot \vec{r} = \vec{Q} \cdot \vec{r}$$

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

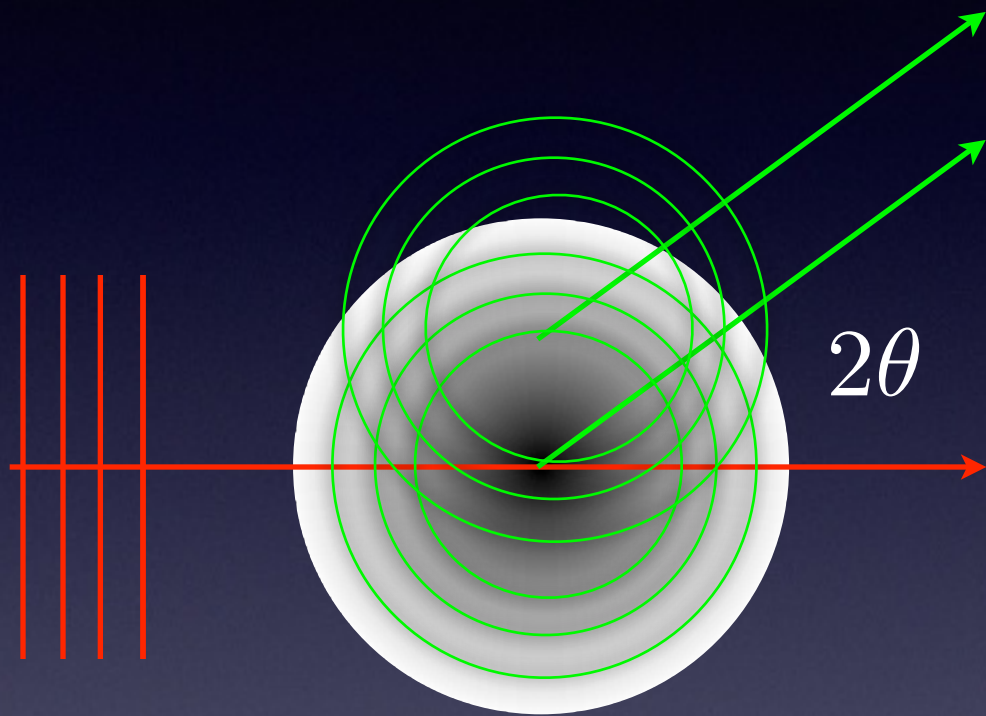


# Linha de átomos



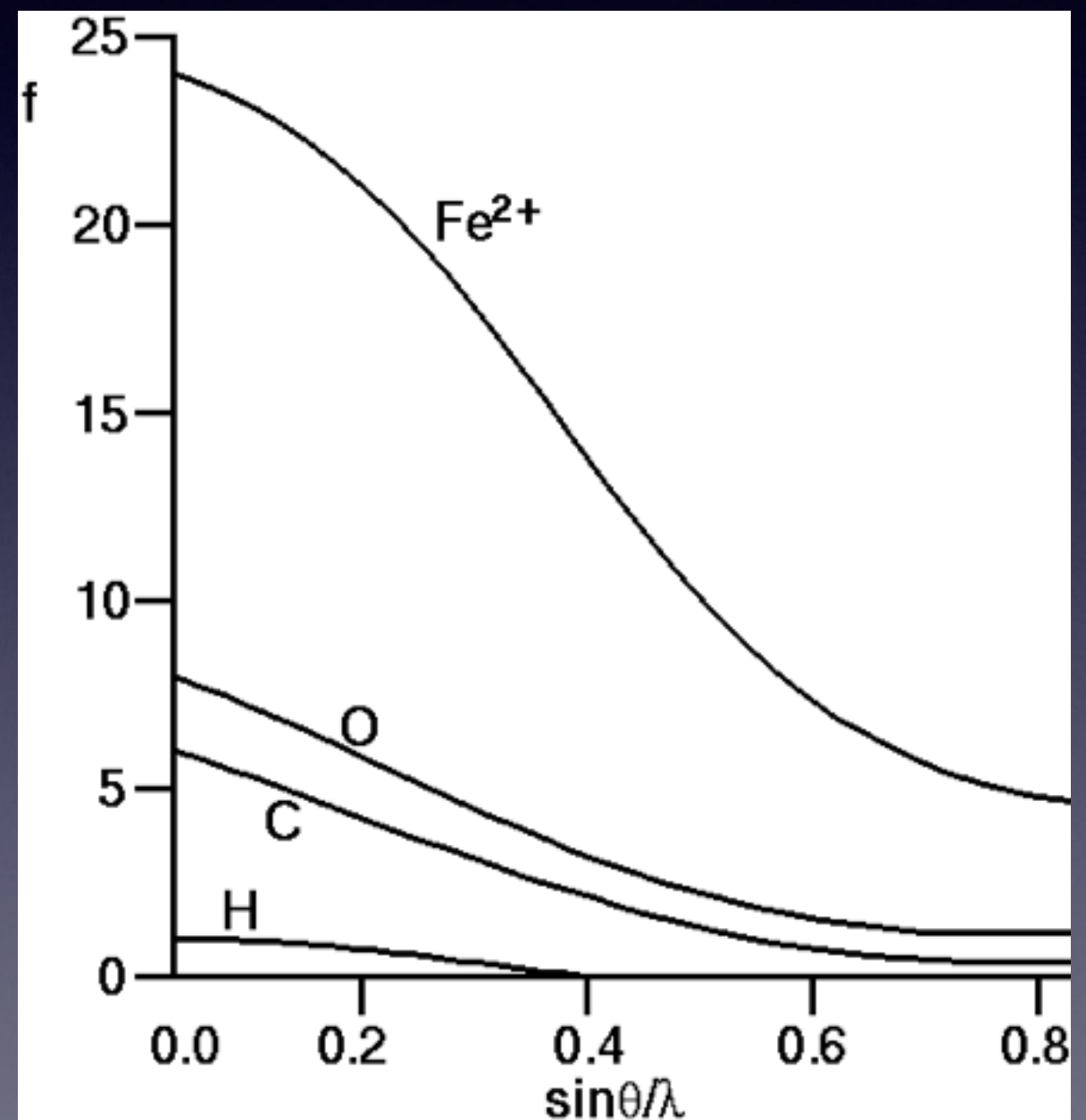
$$AB - CD = a (\cos \alpha_n - \cos \alpha_0) = n\lambda$$

# Dispersão por um átomo

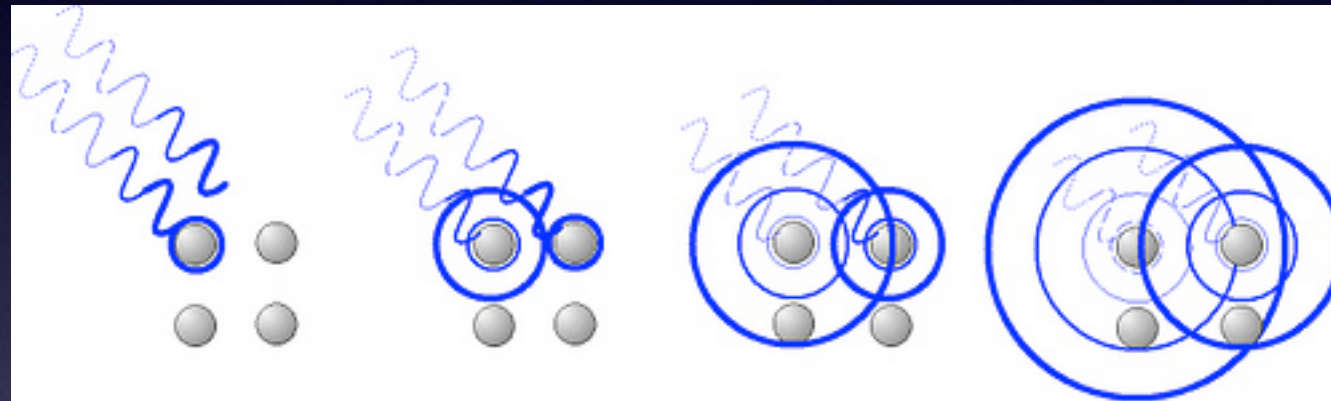


$$f(\theta) = \int \rho(r) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

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

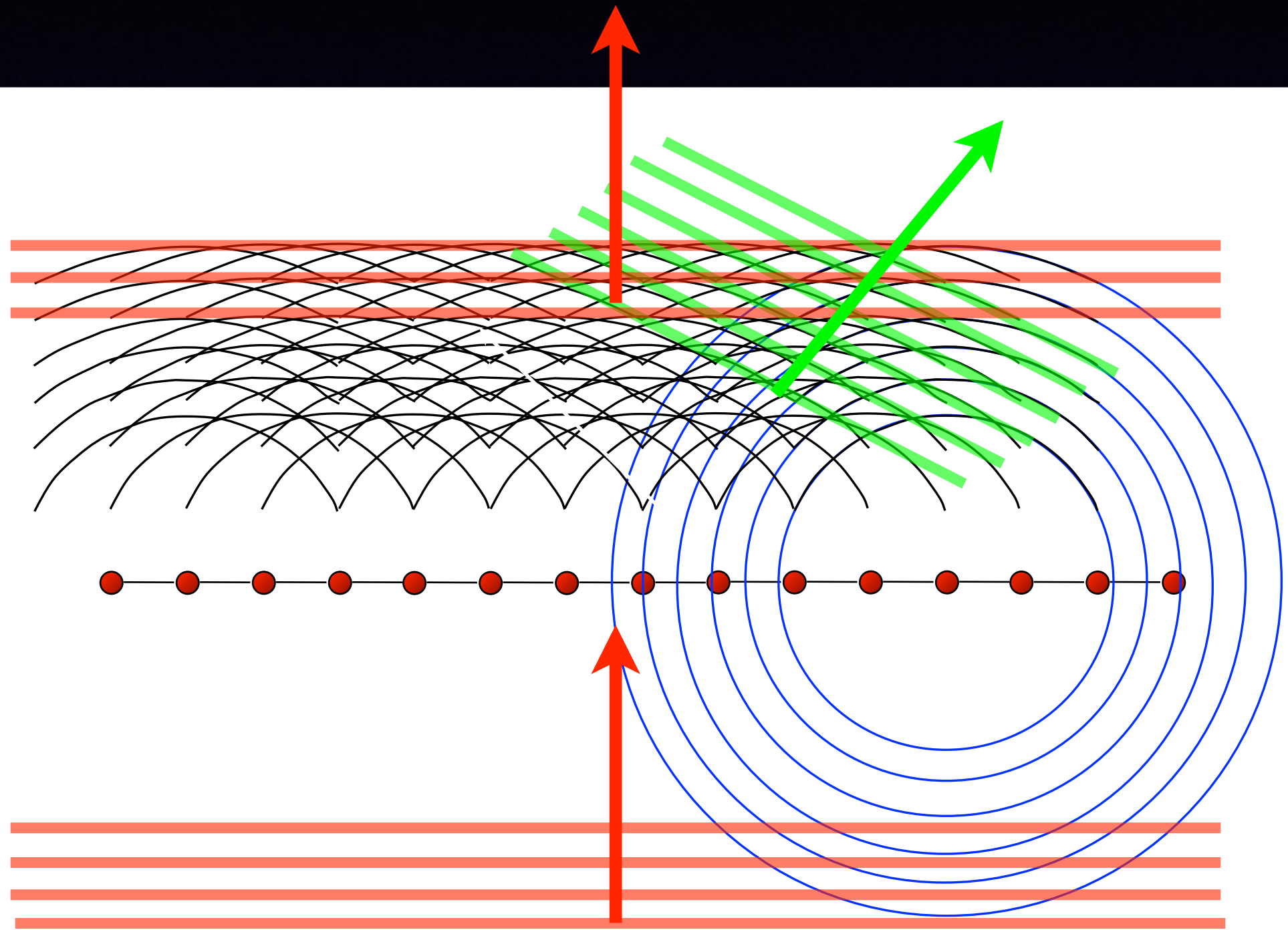


# Dispersão por sólidos



As ondas esféricas  
reemitidas por cada  
átomo vão interferir  
entre si

# Linha de átomos





# Condições de Laue

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

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

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

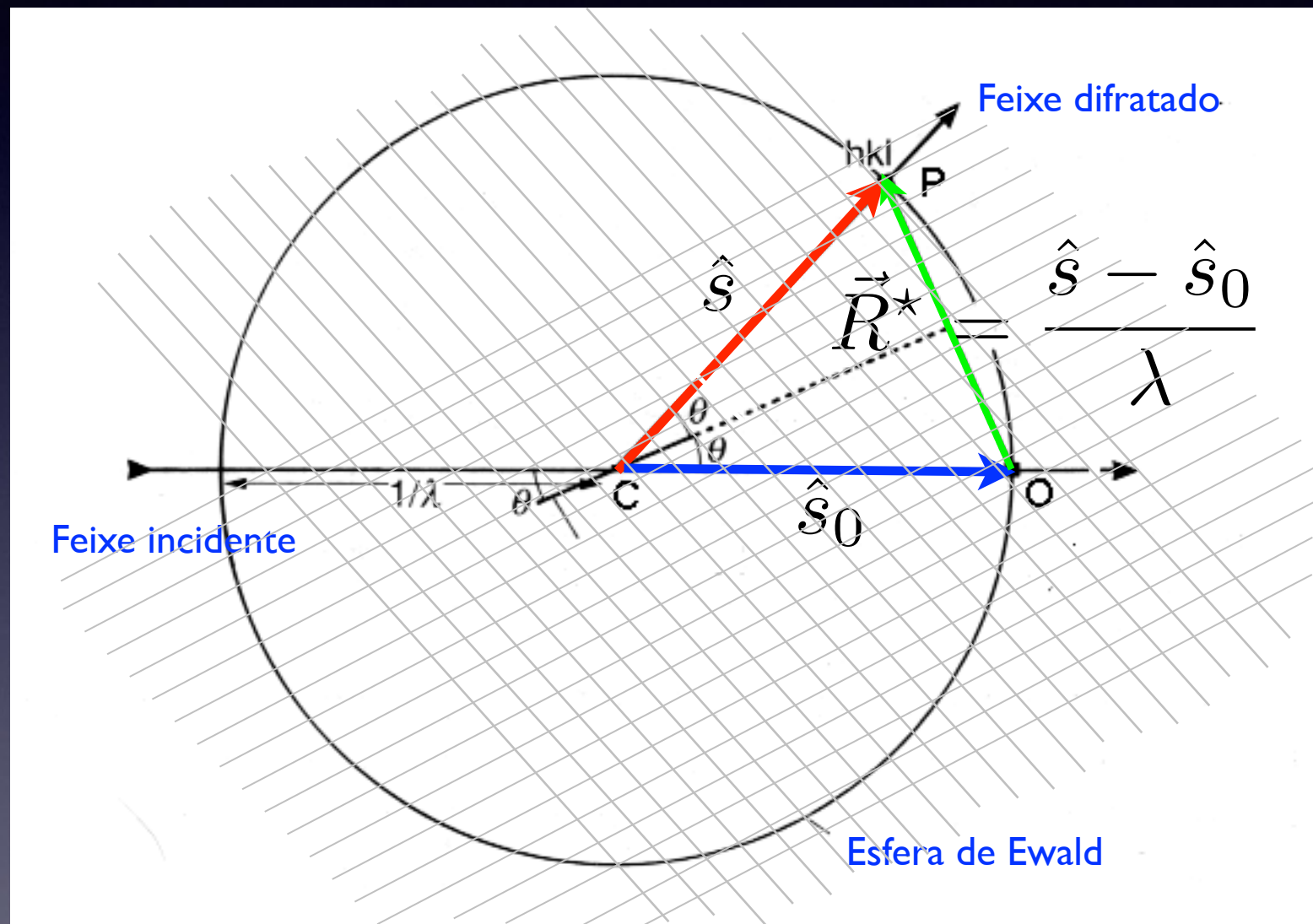
$$2\pi \times \frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda} = \vec{R}_{hkl}^* \times 2\pi$$

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

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

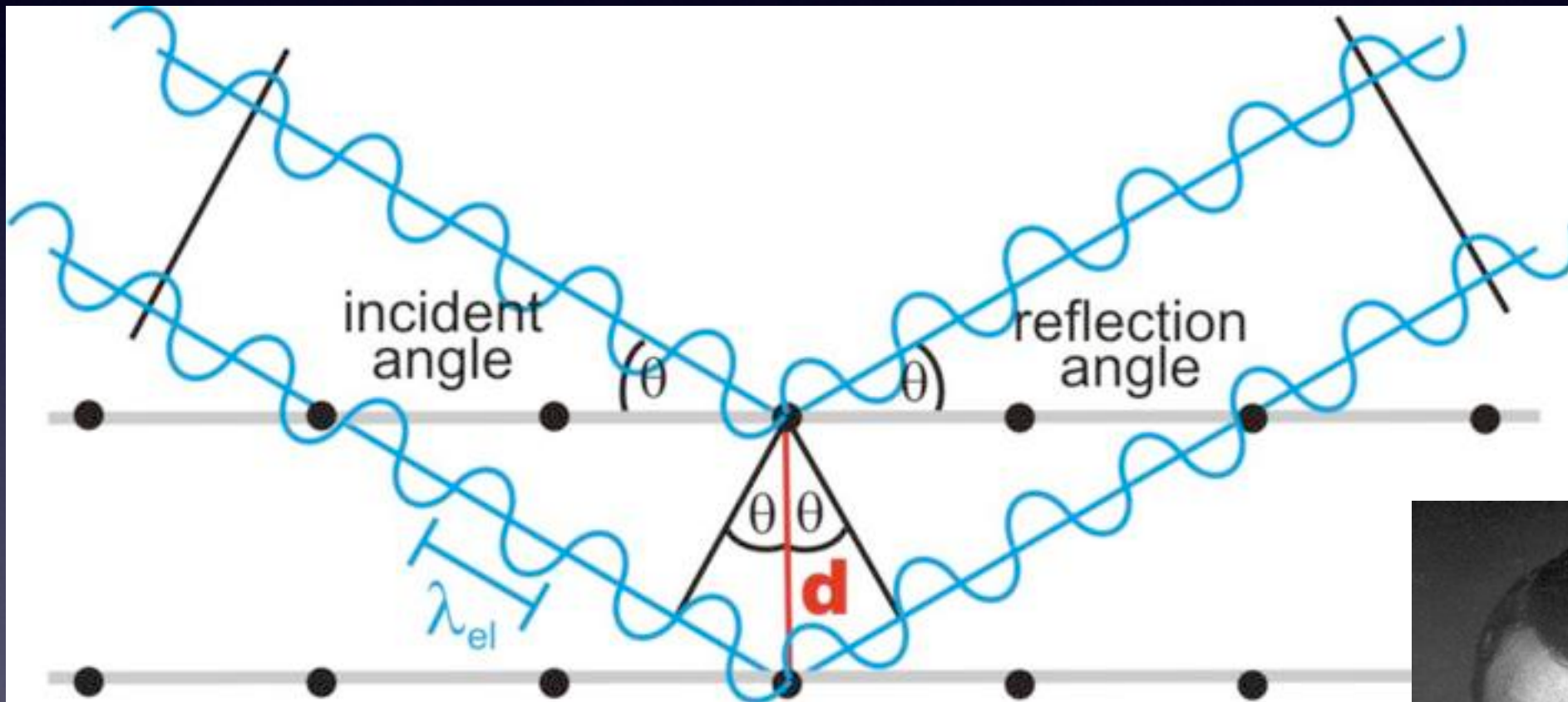


# Construção de Ewald

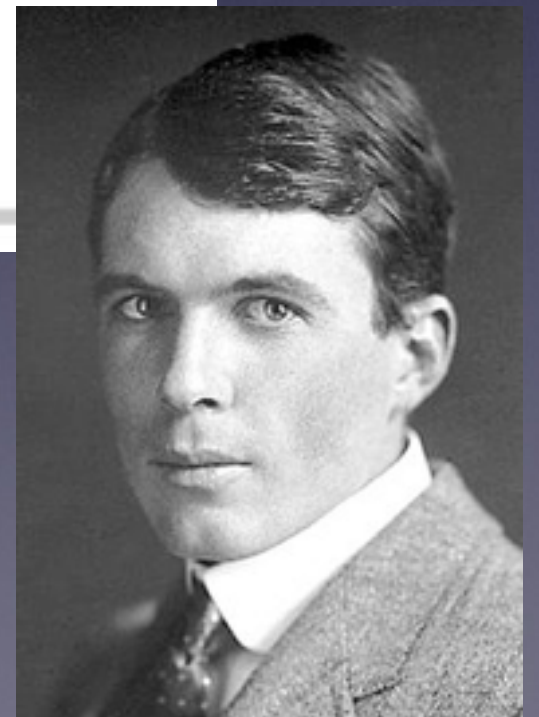


$$|\vec{R}^*| = \frac{2}{\lambda} \sin \theta = \frac{n}{d_{hkl}} \rightarrow n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

# Lei de Bragg



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





# 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

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

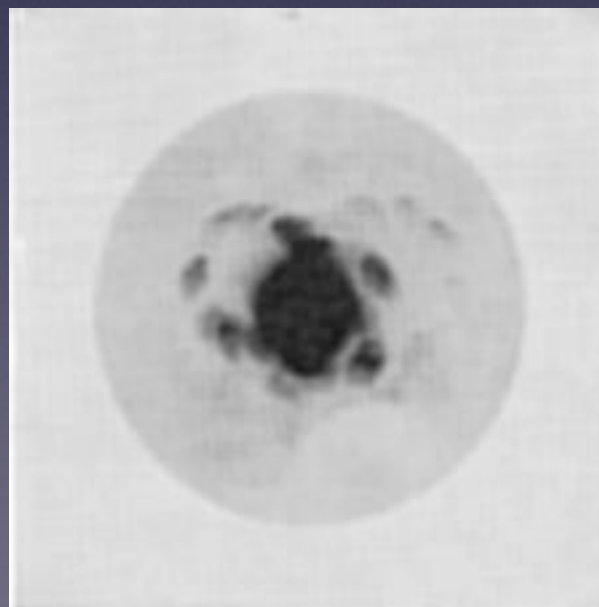


# Técnicas XRD

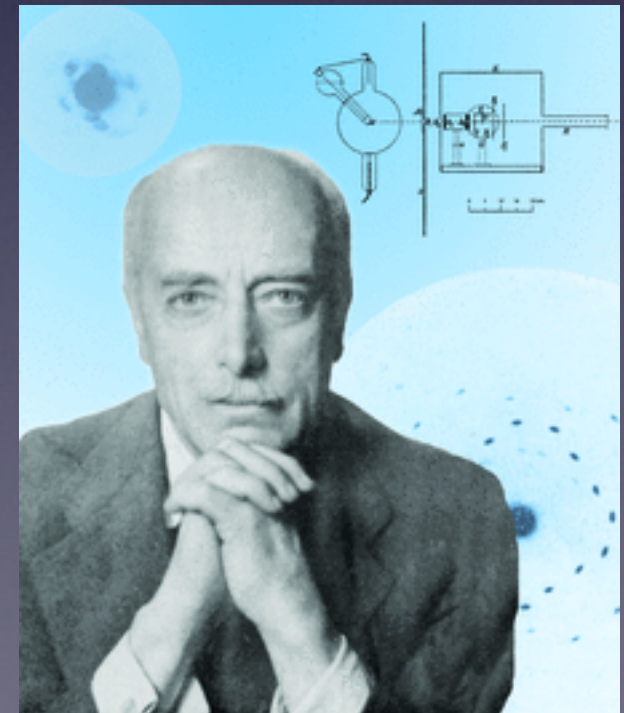
# Método de Laue

# Método de Laue

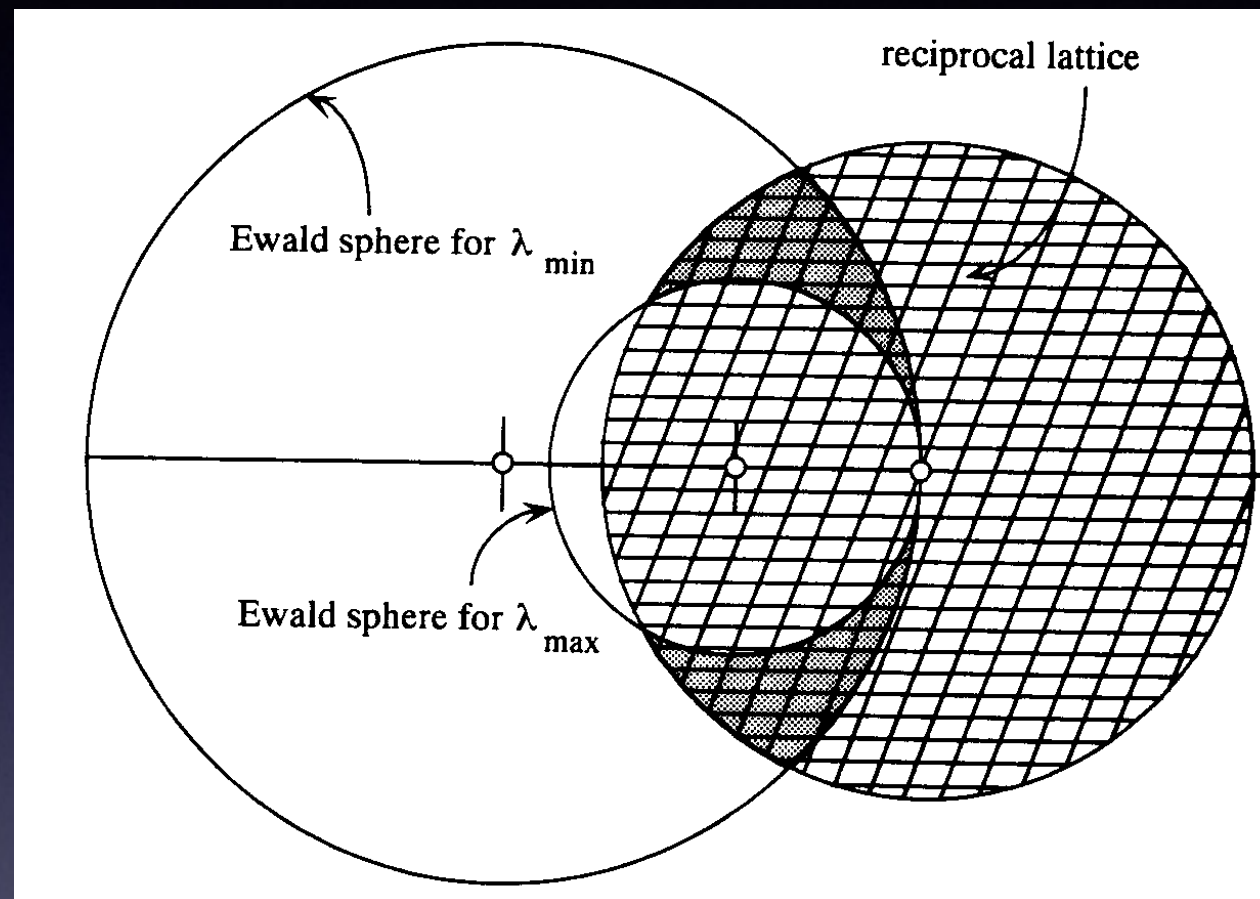
- Padrão de difração de um monocristal usando radiação policromática
- Primeiro método de DRX que foi usado (Laue, 4/5/1912)



W. Friedrich e P. Knipping



# Método de Laue



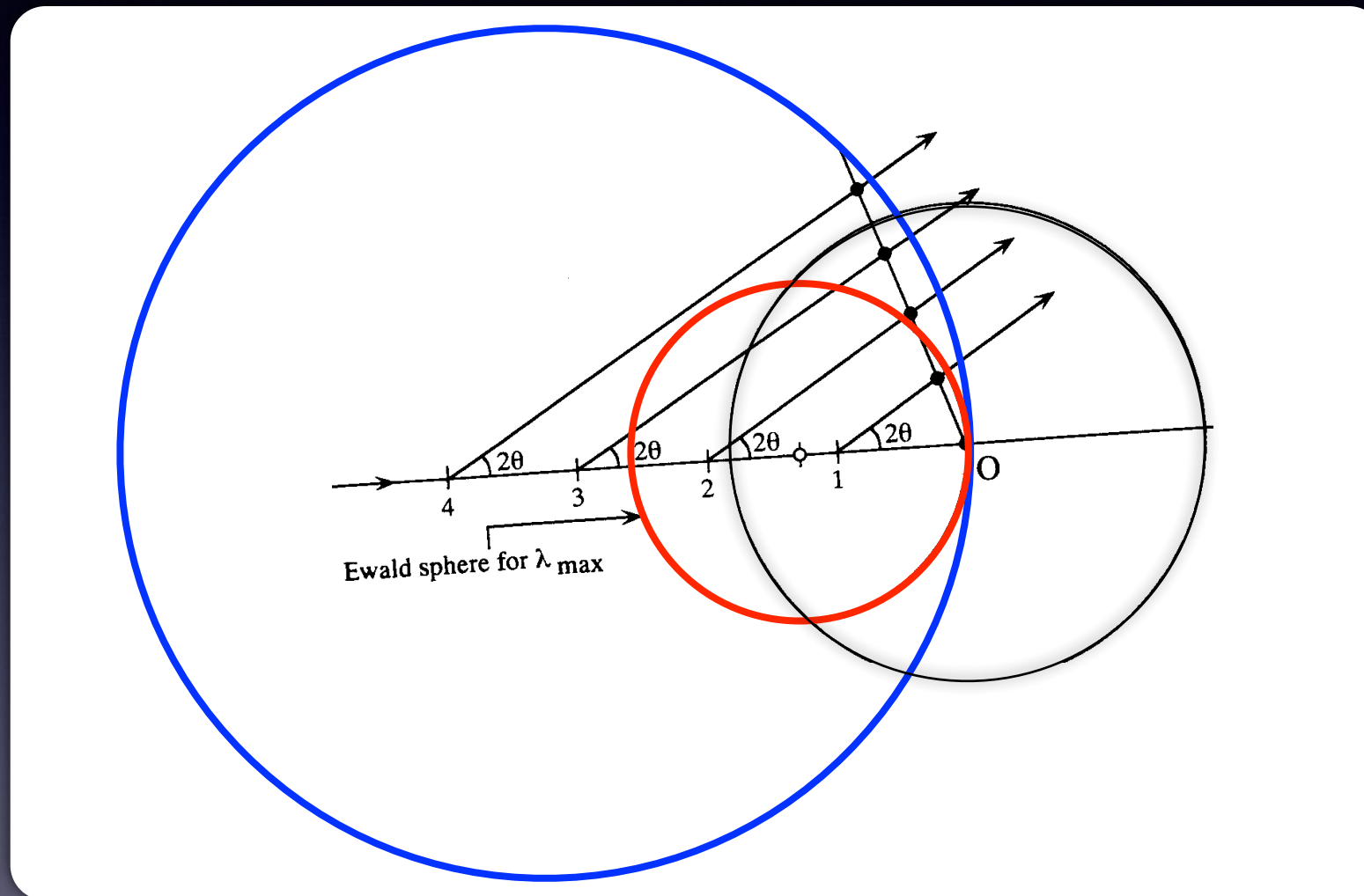
Como a radiação é policromática, a condição de interferência construtiva é satisfeita pelo cristal (em qualquer orientação), o cristal 'seleciona' os comprimentos de onda adequados:

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



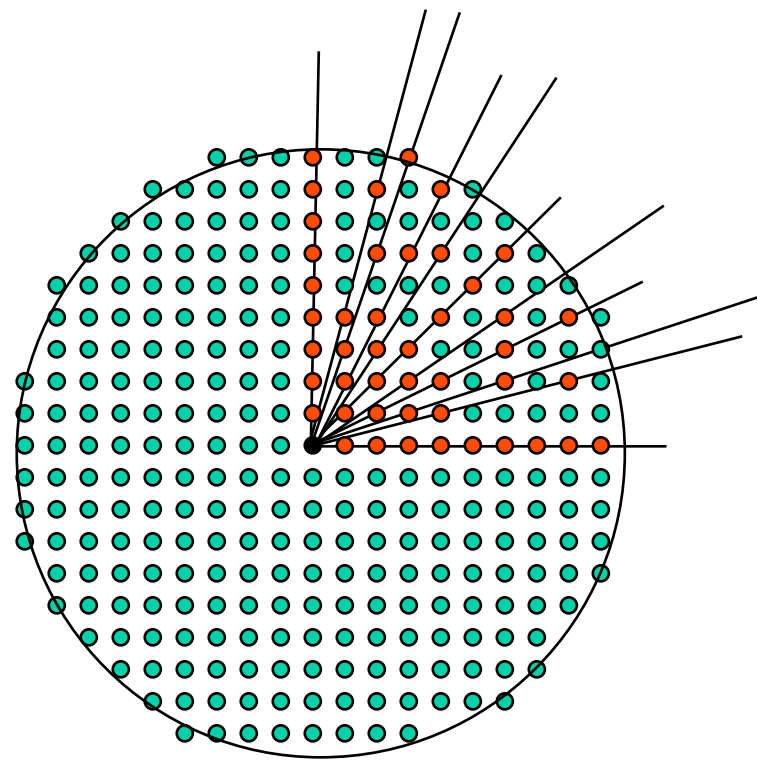
# Método de Laue

## O problema dos harmônicos



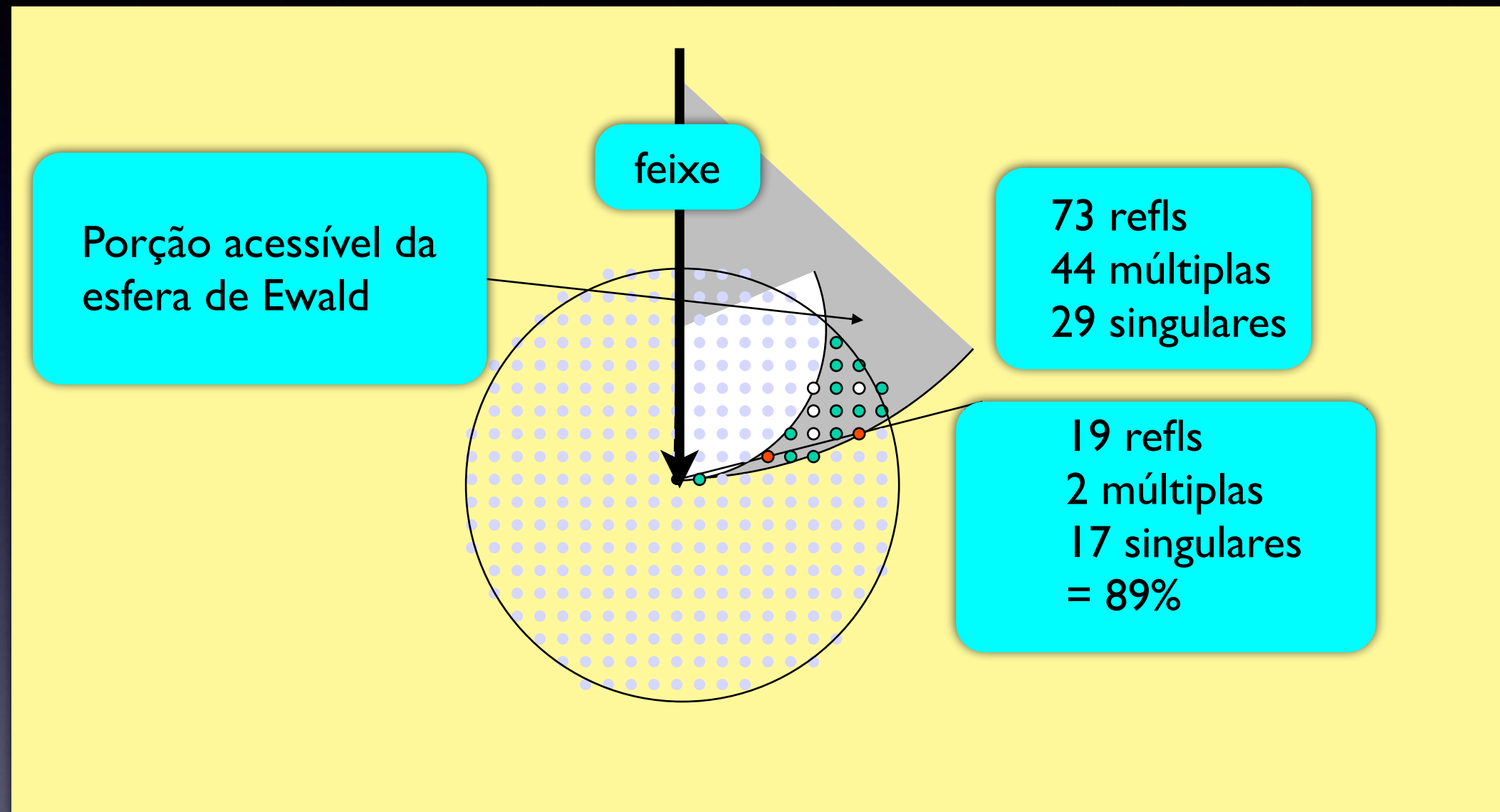
$$2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d} = \frac{2\lambda}{d/2} = \frac{3\lambda}{d/3} \cdots = \frac{n\lambda}{d/n}$$

# Método de Laue



73 refls  
44 múltiplas  
29 singulares

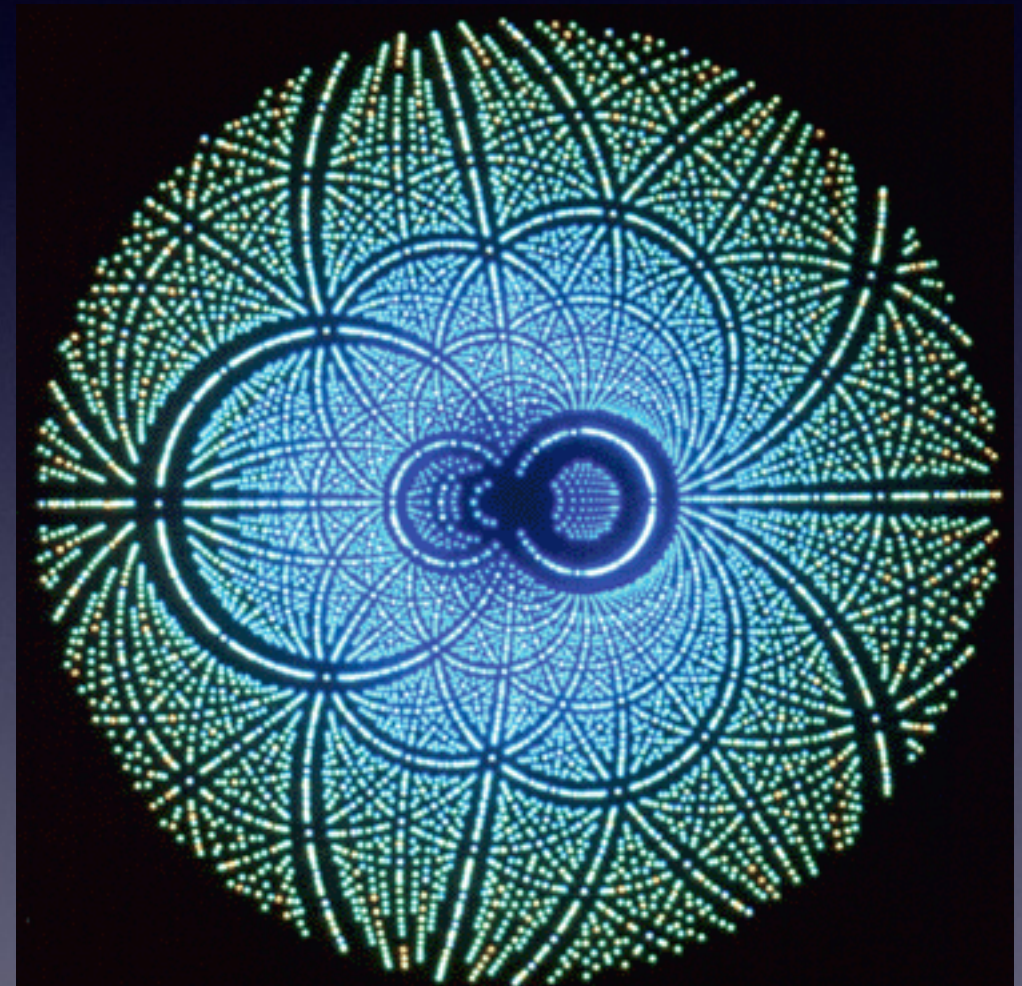
# Método de Laue



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



# Método de Laue



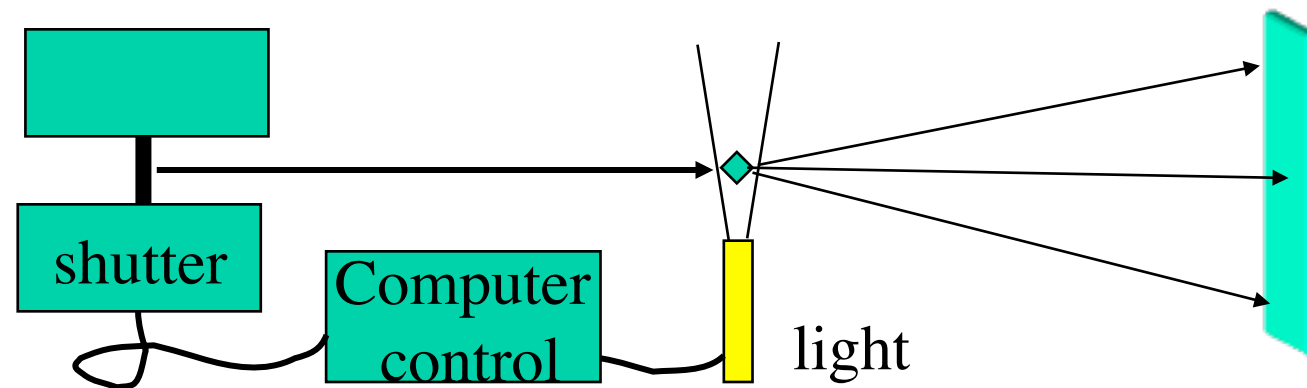


# Método de Laue

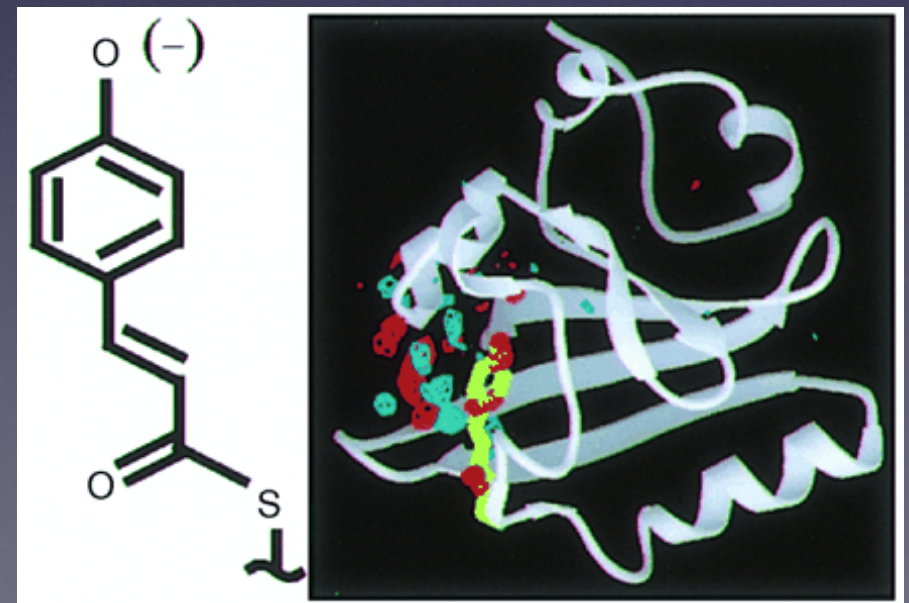
$$I(nh, nk, nl) = \sum_n \frac{|F(nh, nk, nl)|^2}{f(\lambda(F))}$$

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

# Método de Laue



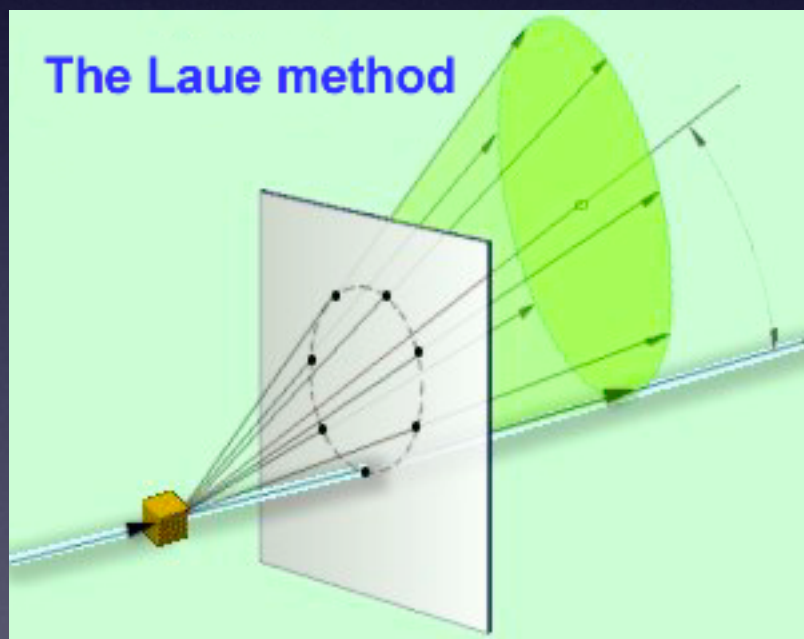
Reações rápidas (ex. induzidas pela luz) podem ser seguidas pela técnica de Laue - ~ns por imagem num sincrotrão



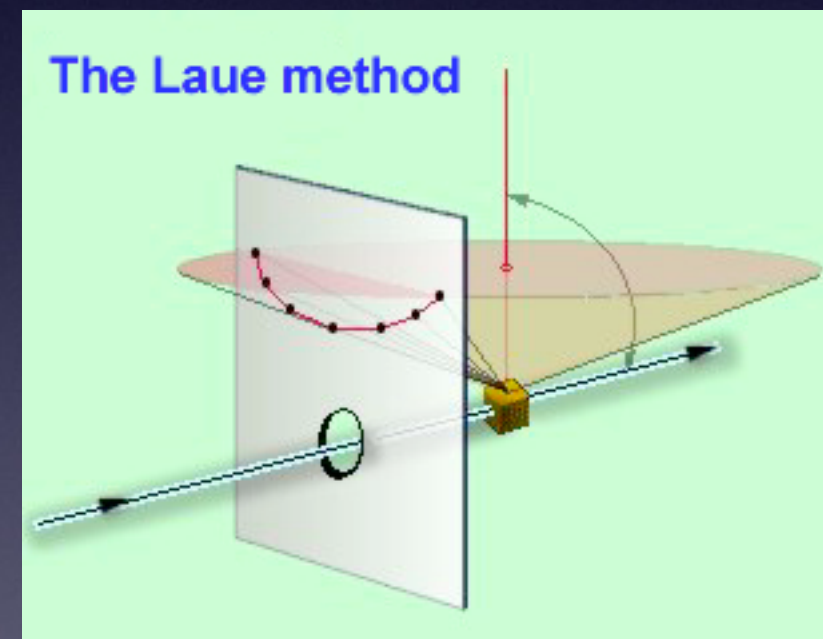


# Método de Laue

Posição do detetor:



*Forward scattering*



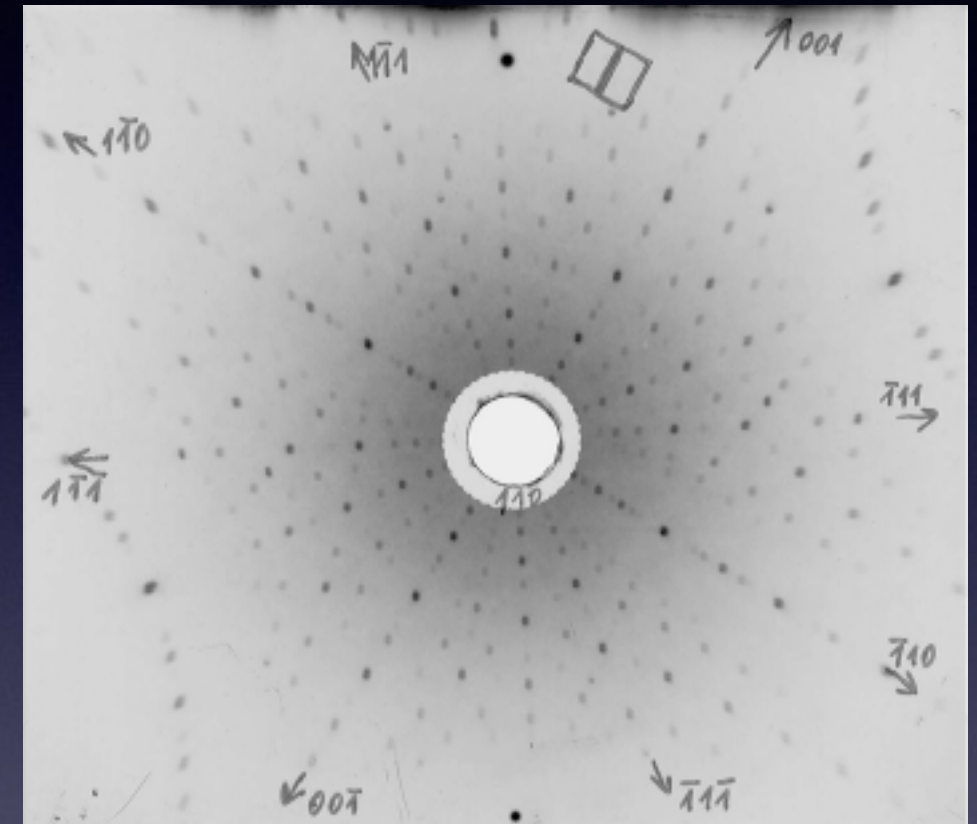
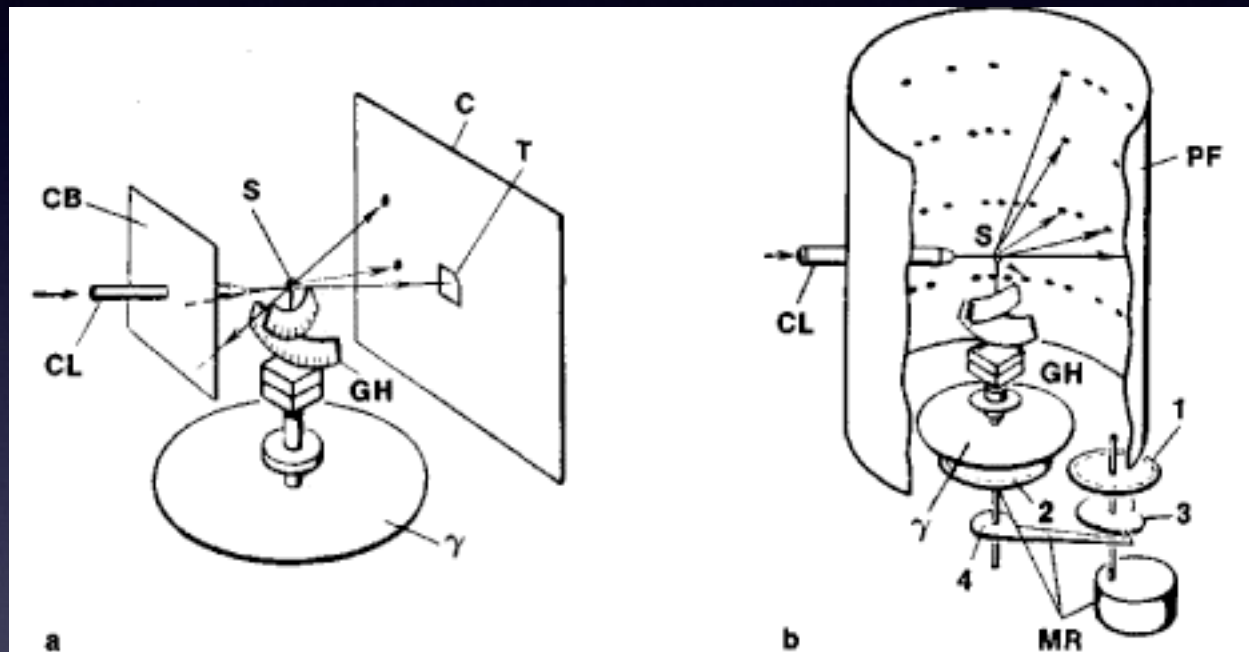
*Back scattering*

# Método de Laue





# Método de Laue

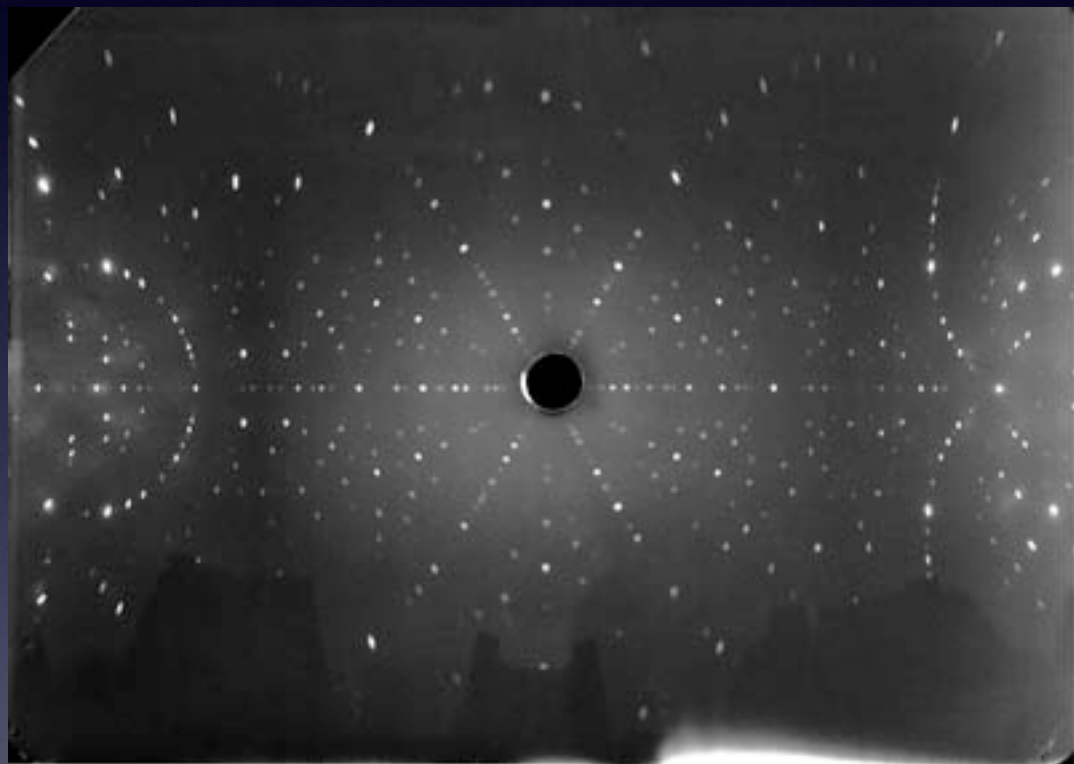


A utilização de uma câmara cilíndrica permite cobrir um ângulo sólido maior (para cristais pequenos que não absorvam demasiado o feixe incidente)

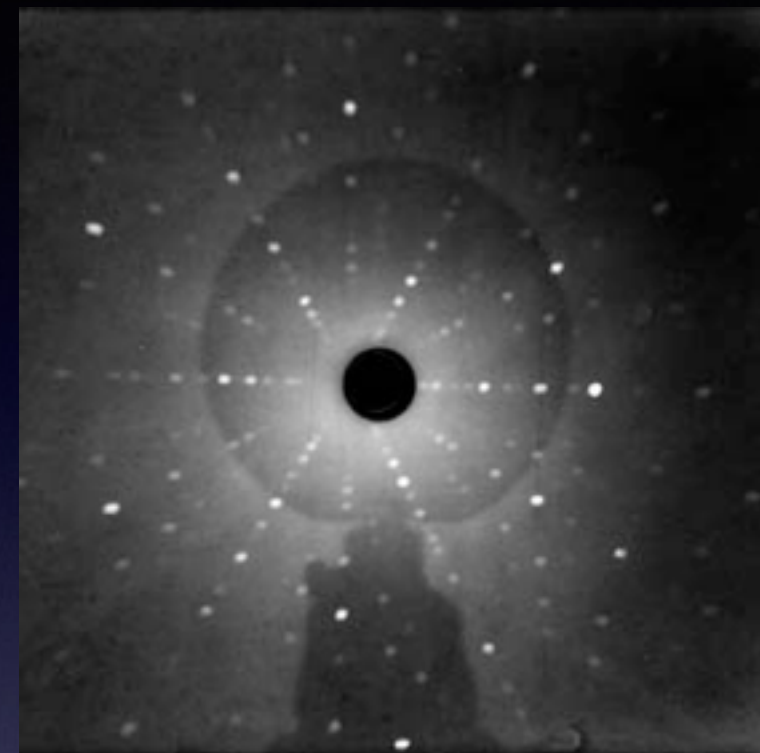


# Método de Laue

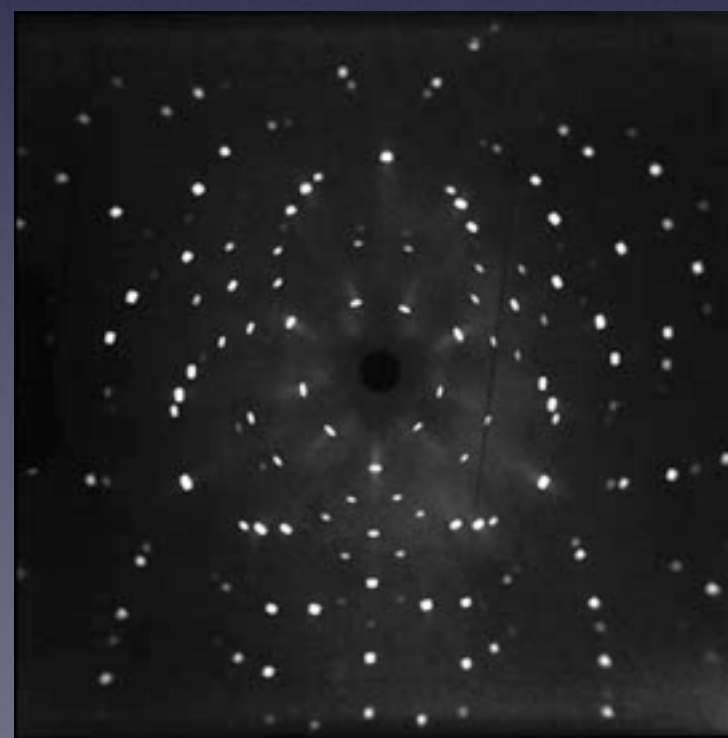
Si (111)



cilíndrica



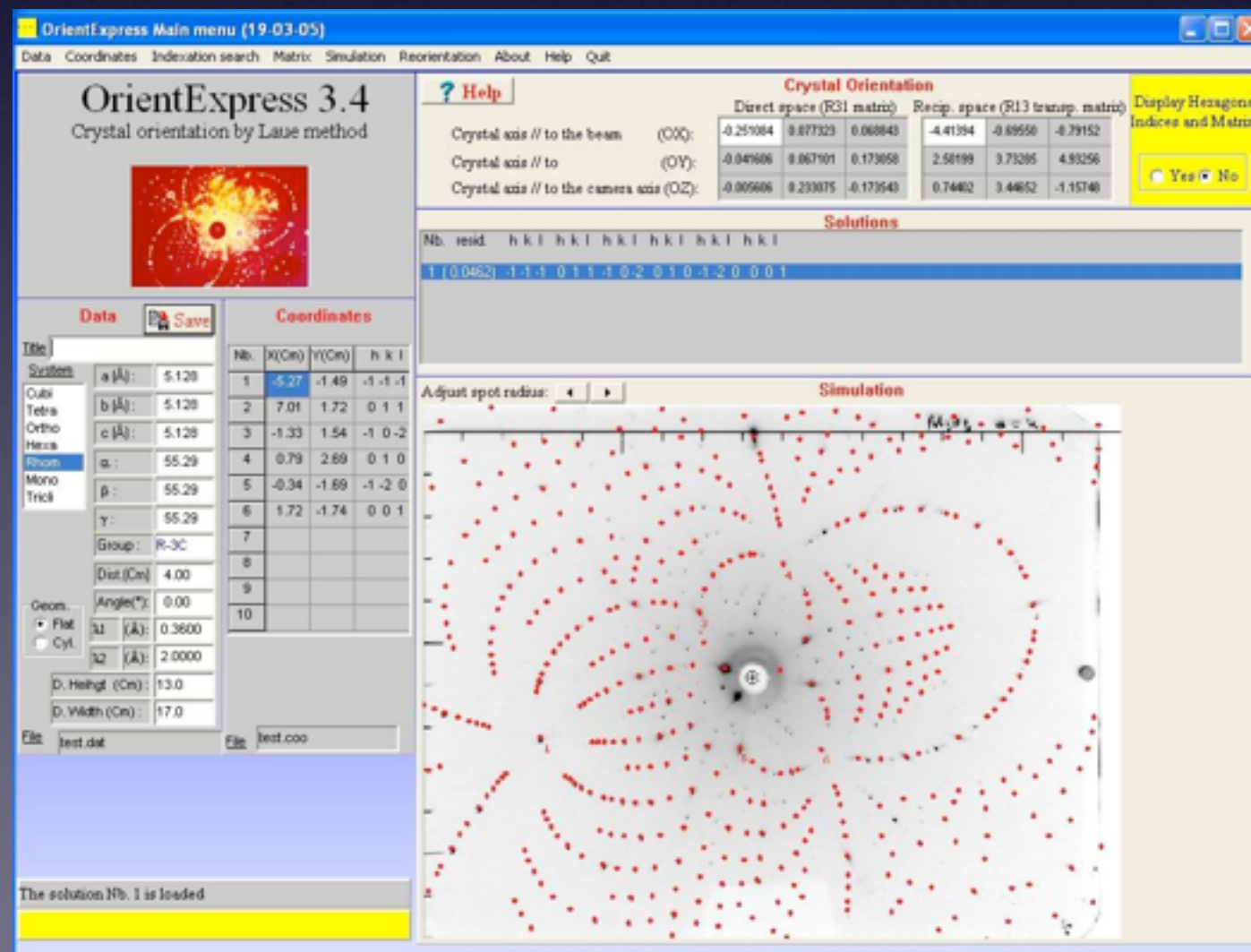
reflexão



transmissão

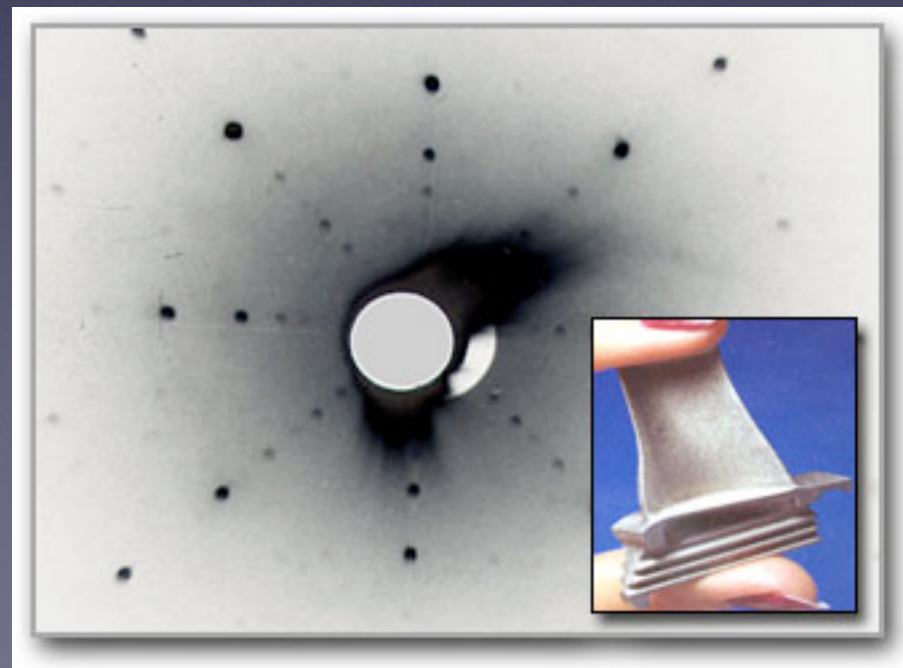
# Método de Laue

- Manual (projeções gnomônicas 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 sincrotrão, neutrões)





# Método de Laue

## Vantagens:

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

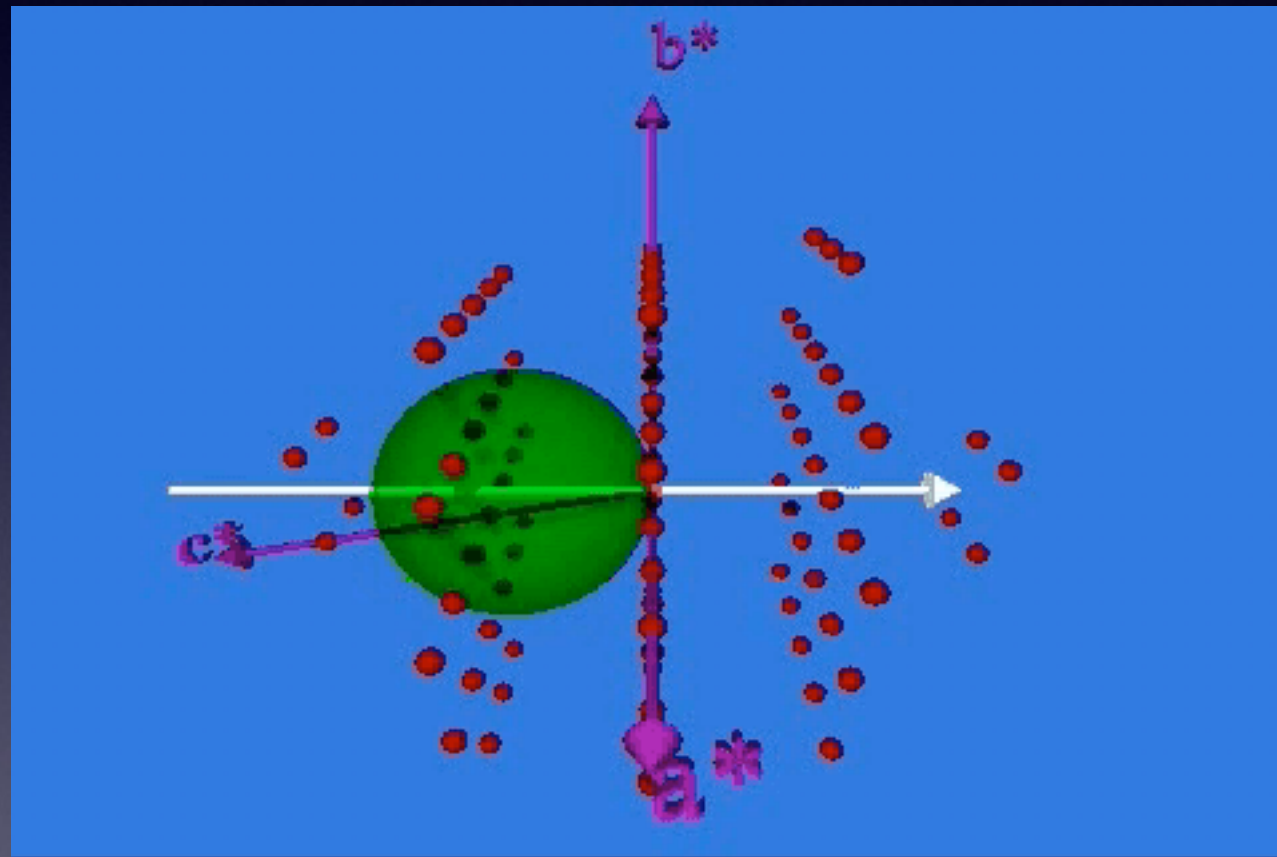
## Inconvenientes:

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

# Método do cristal oscilante

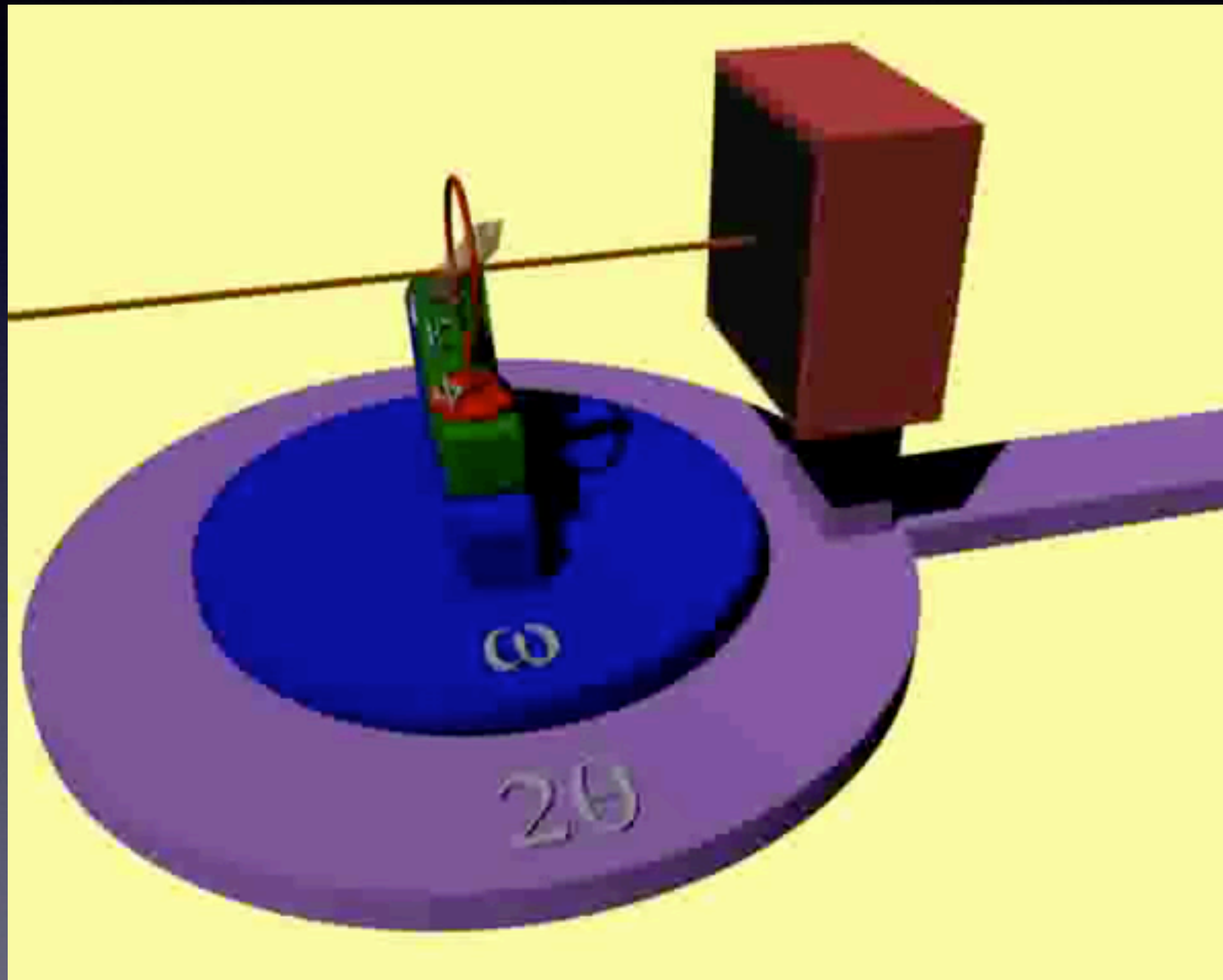
(radiação monocromática)

# Construção de Ewald



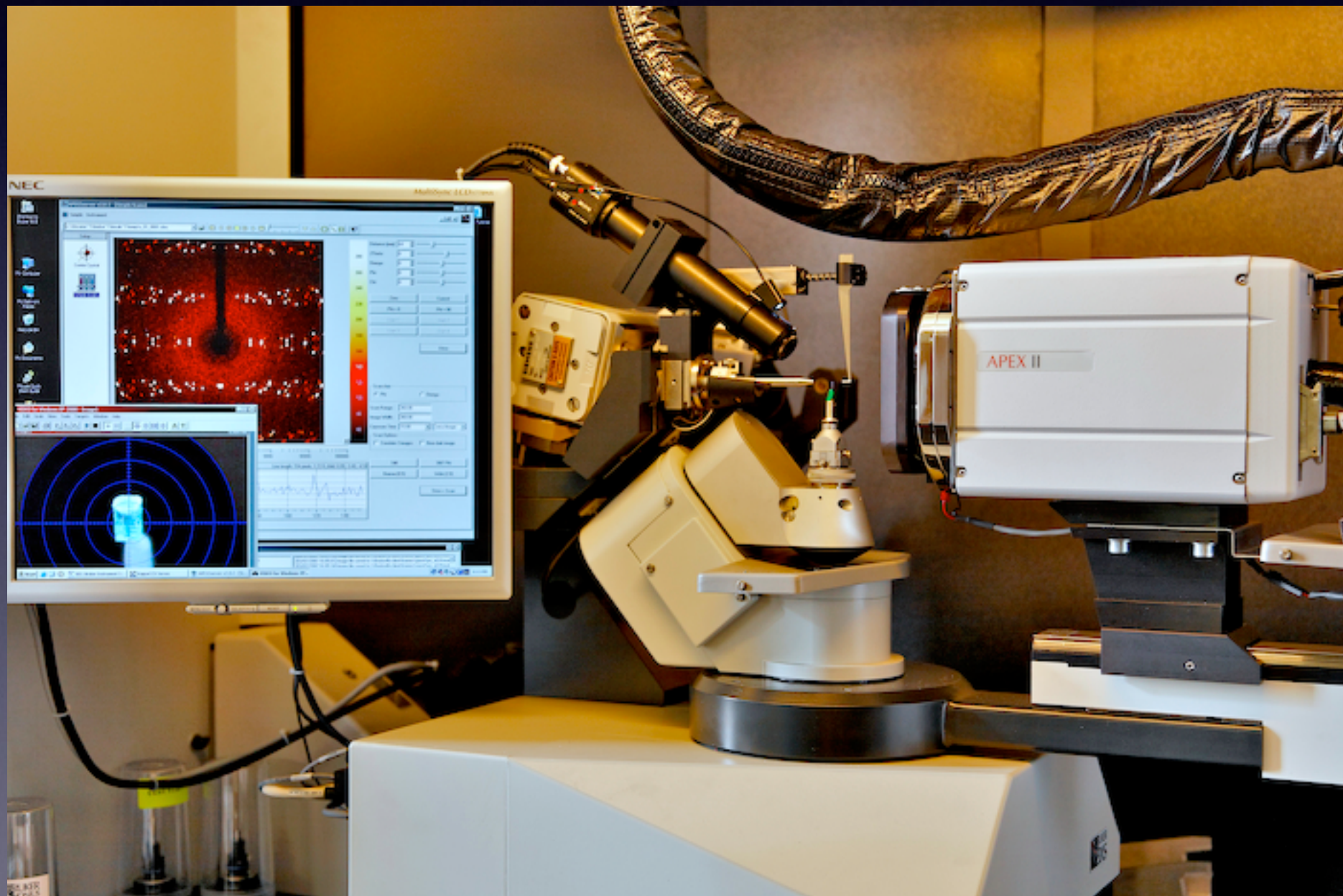
Ocorre uma reflexão de Bragg quando um ponto da rede recíproca intersesta a esfera de Ewald

# Difractómetro de 4-círculos





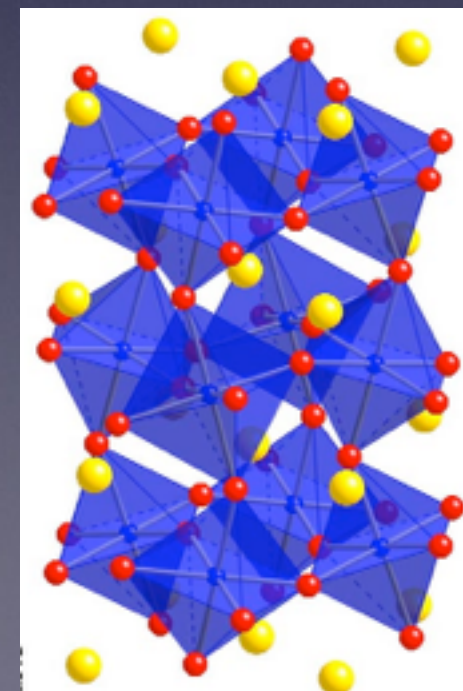
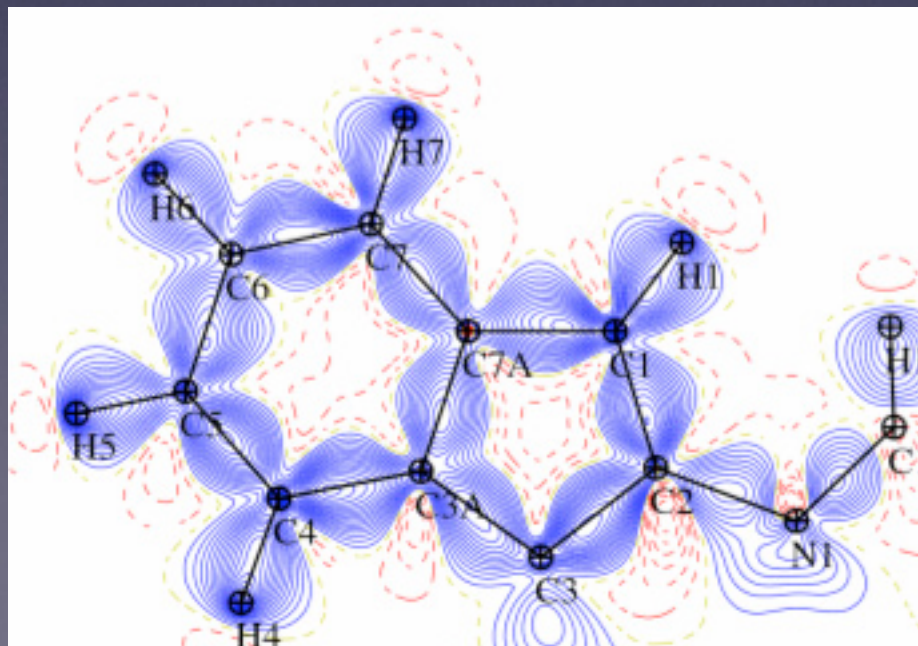
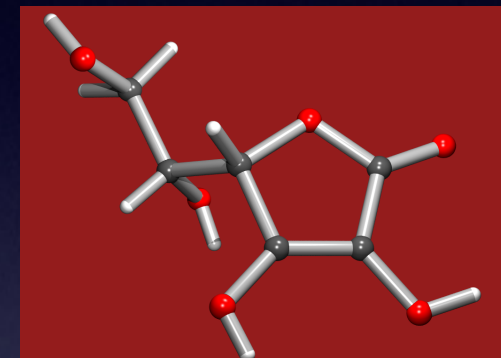
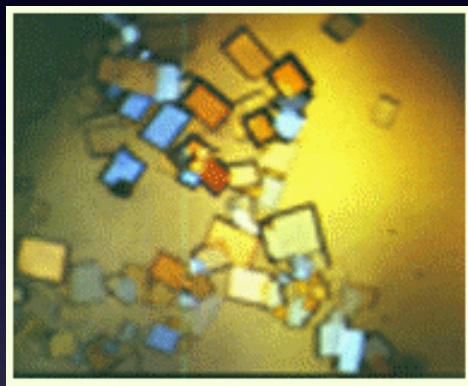
# Difractómetro 4-círculos



Bruker ApexII CCD

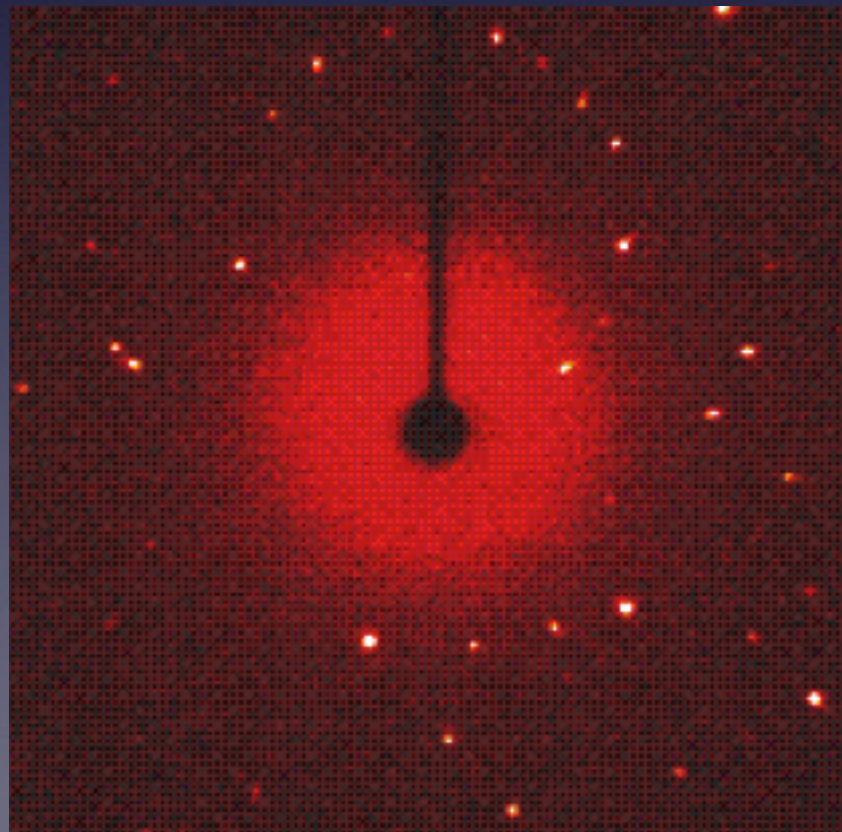


# Difração cristal simples



# Difração RX: cristal simples

Uma recolha preliminar de  $\sim 10$  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!



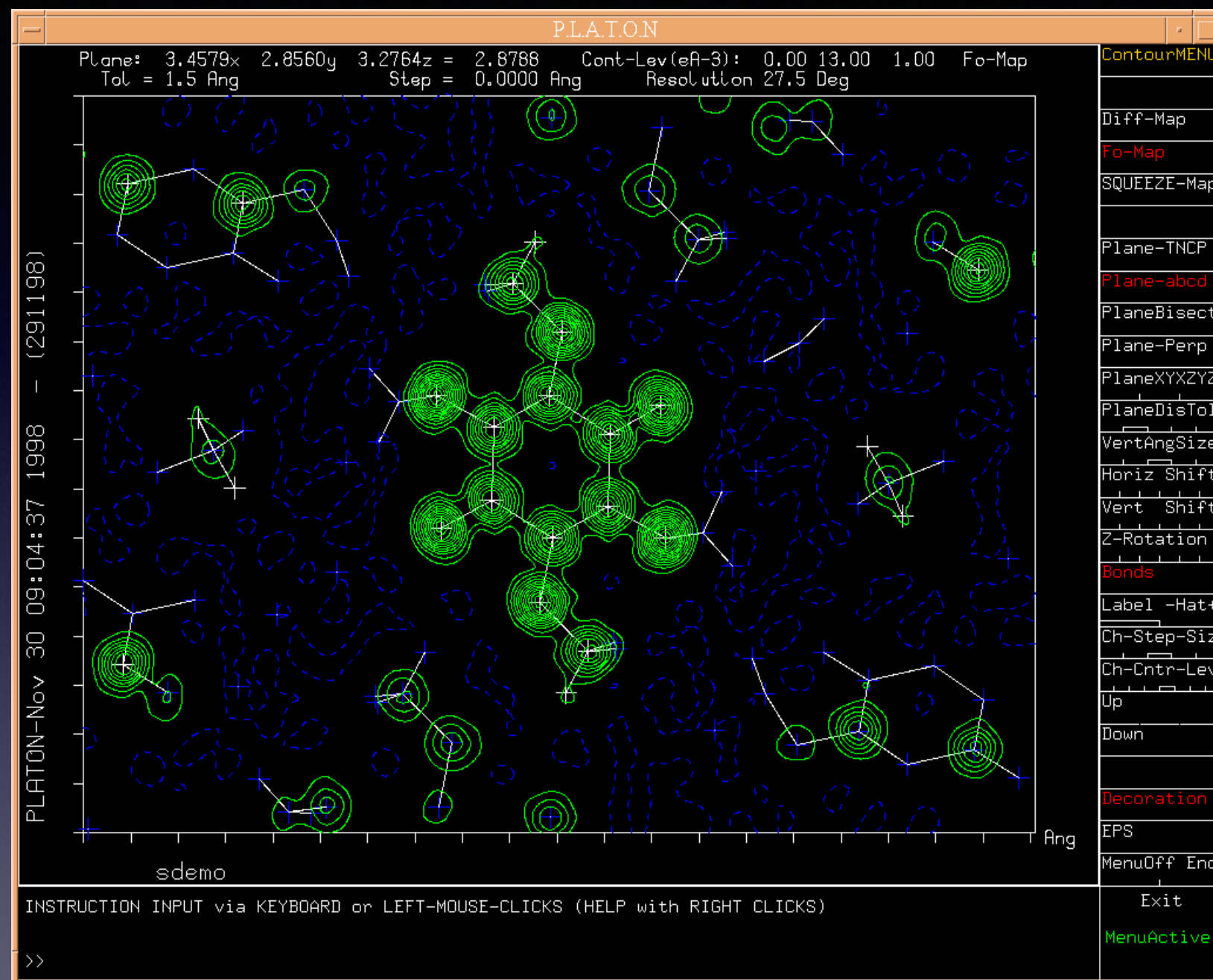
# Determinação estrutural

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

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

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

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



Síntese de Fourier da densidade electrónica

# ○ problema da fase

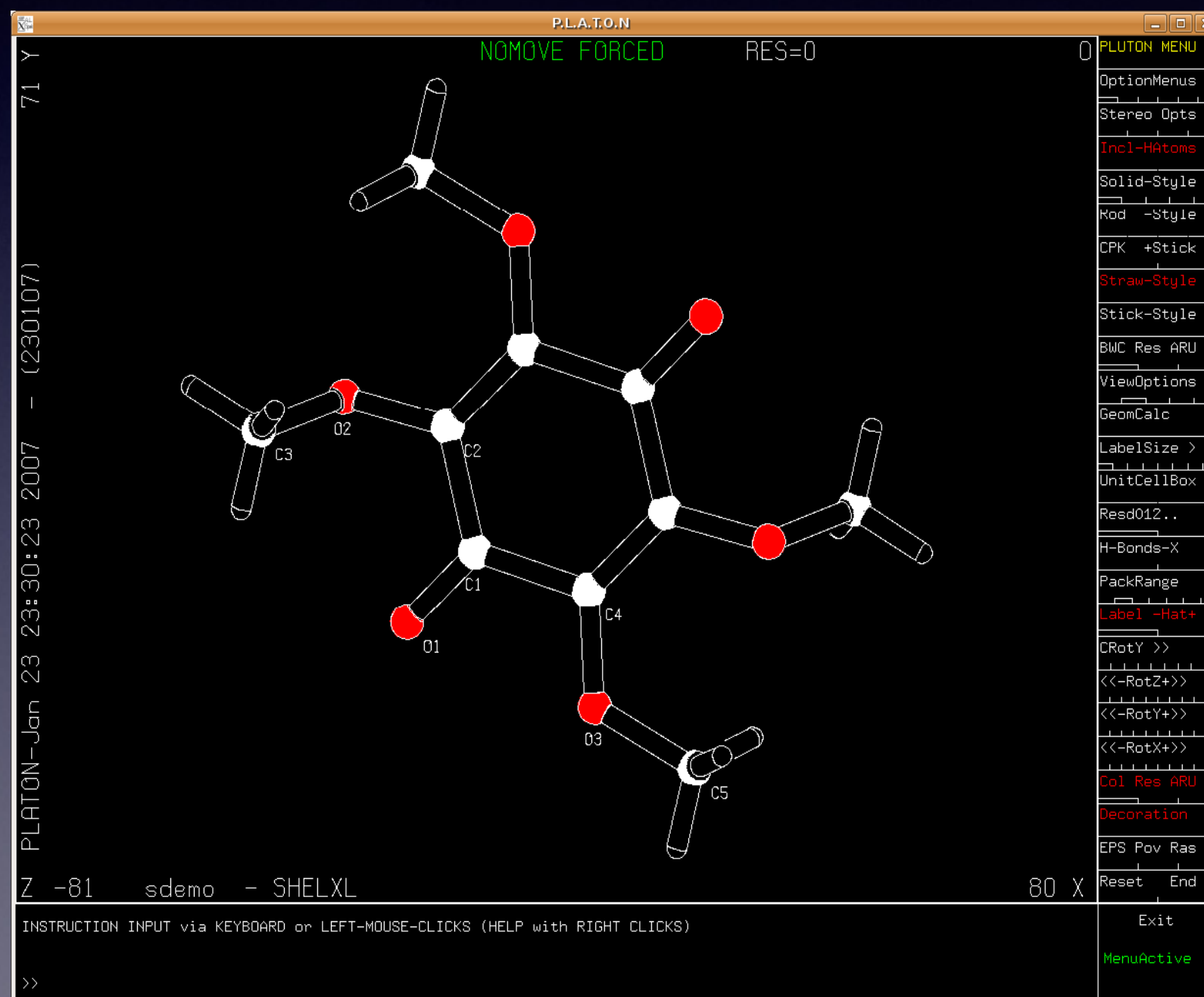
- Apesar de não ser possível medir as fases na experiência, a distribuição das intensidades dos feixes difratados também tem informação sobre as fases
- Analogia: num texto ao qual se apagassem metade das letras ao acaso, seria possível (em grande medida) recuperar a mensagem original recorrendo à frequência 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

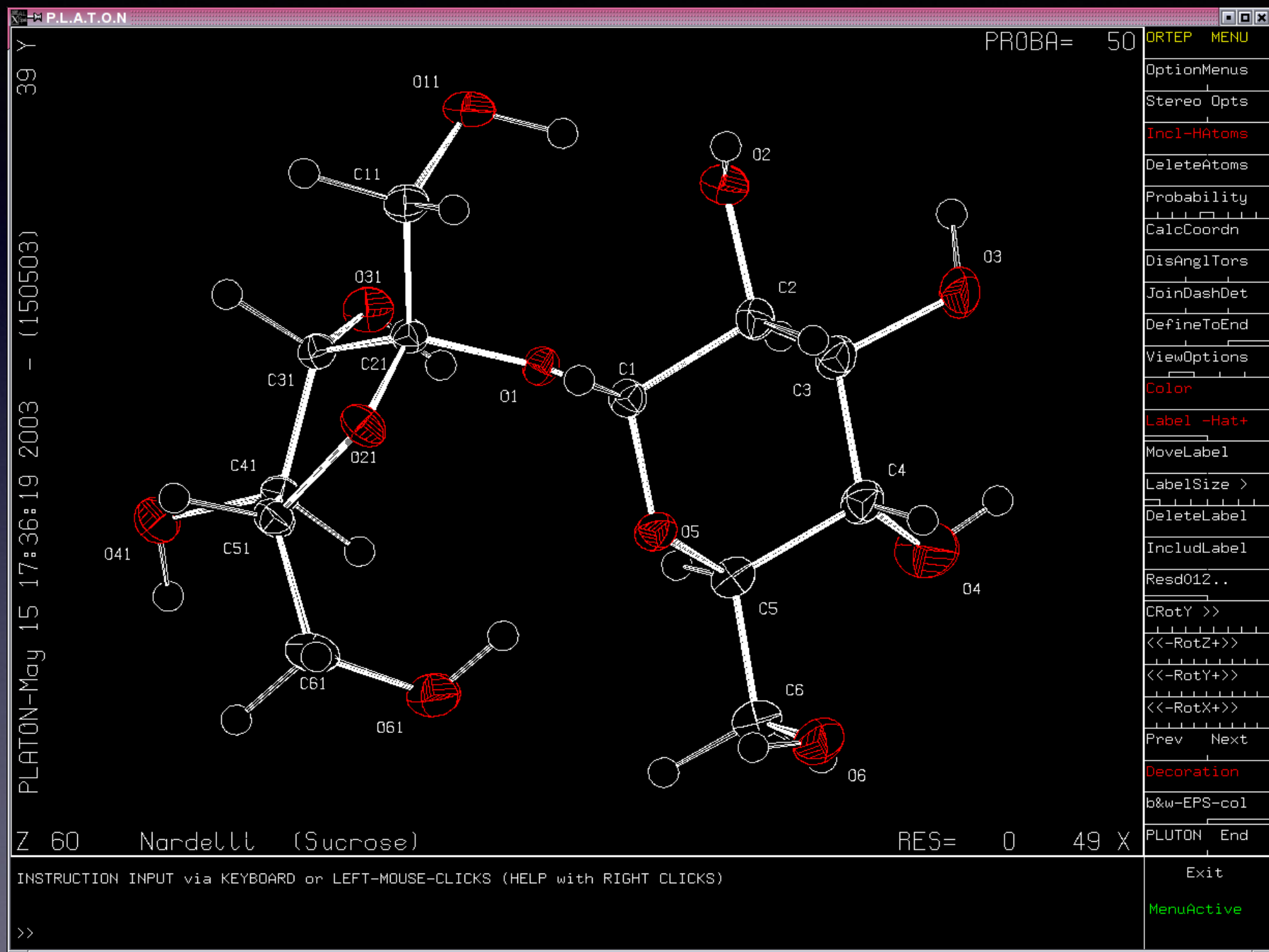
- Extrair coordenadas 3D dos picos da densidade electrónica
- Atribuir átomos aos picos (C,O,N, ...)
- Modelo de agitação térmica
- Refinar o modelo por um método de mínimos quadrados não linear

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



# Refinamento estrutural

- Posições atômicas + U isotrópicos
- Posições atômicas + 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 torção)
- 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

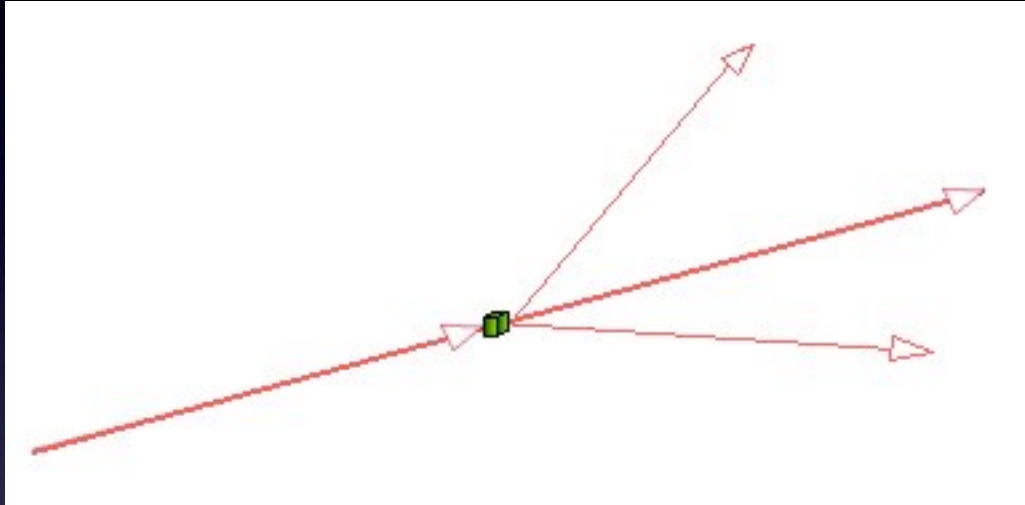
# Alguns problemas

- 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)

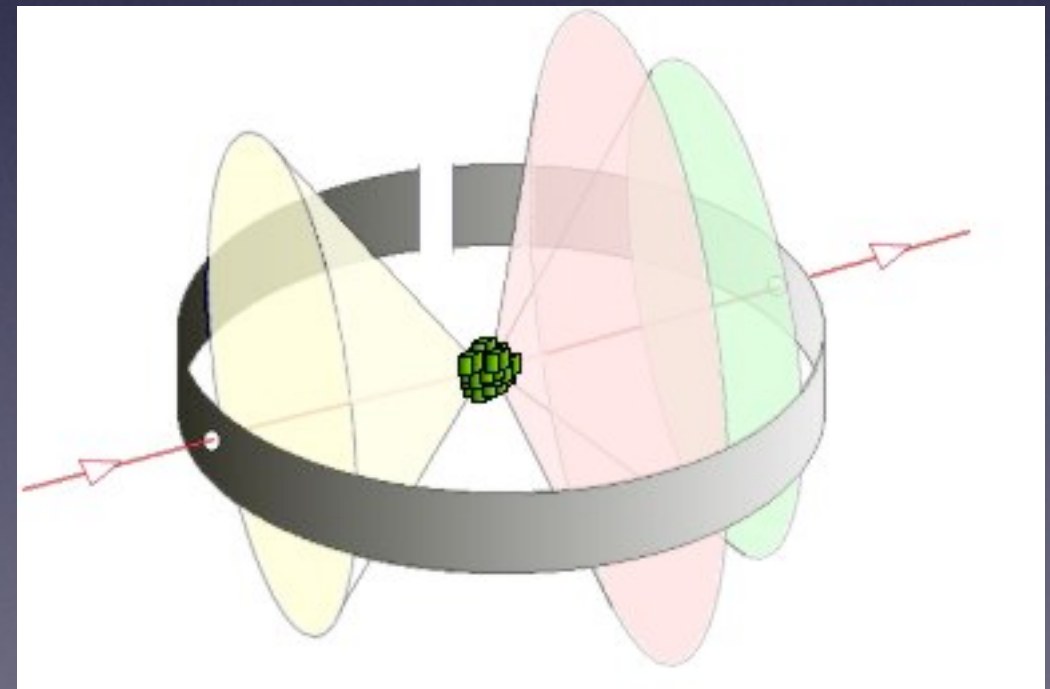


# Difração de RX

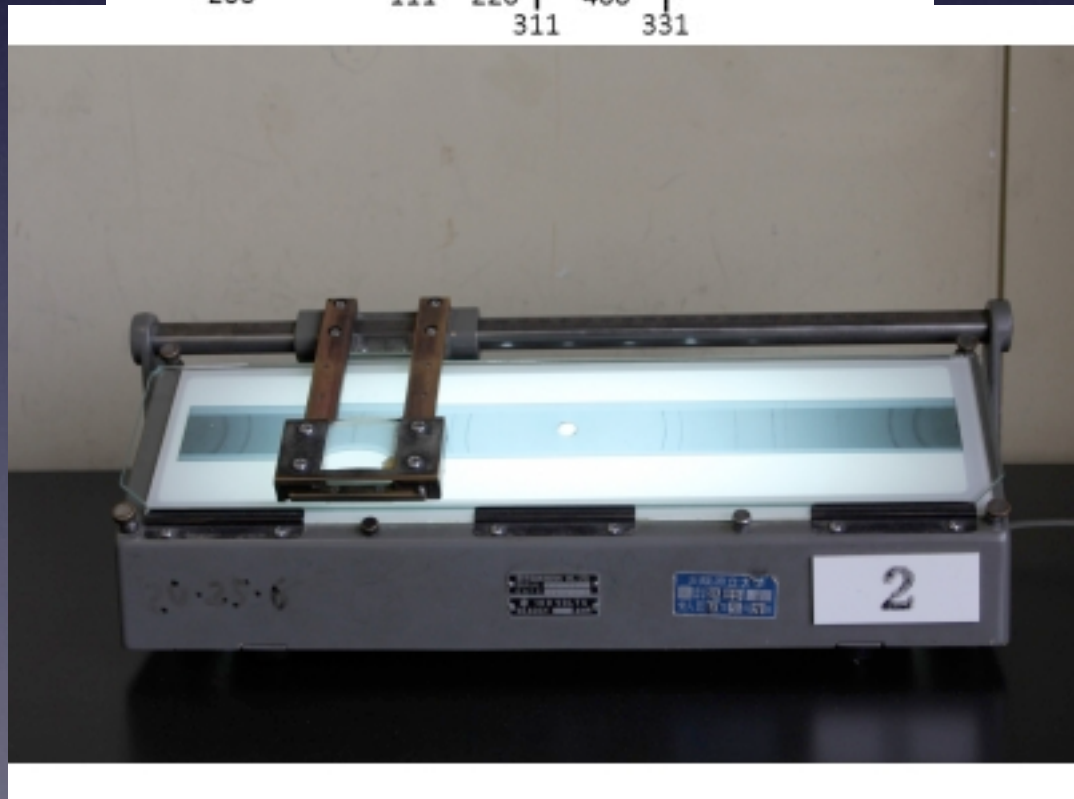
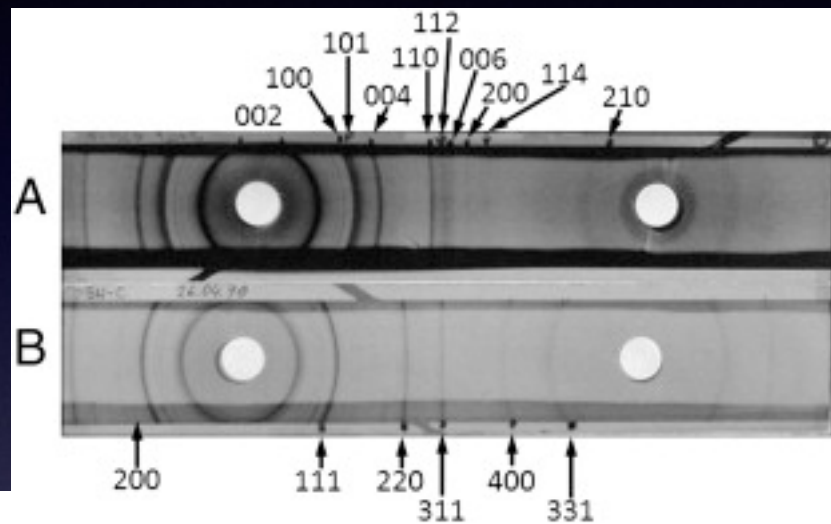


Monocrystal

Policristal

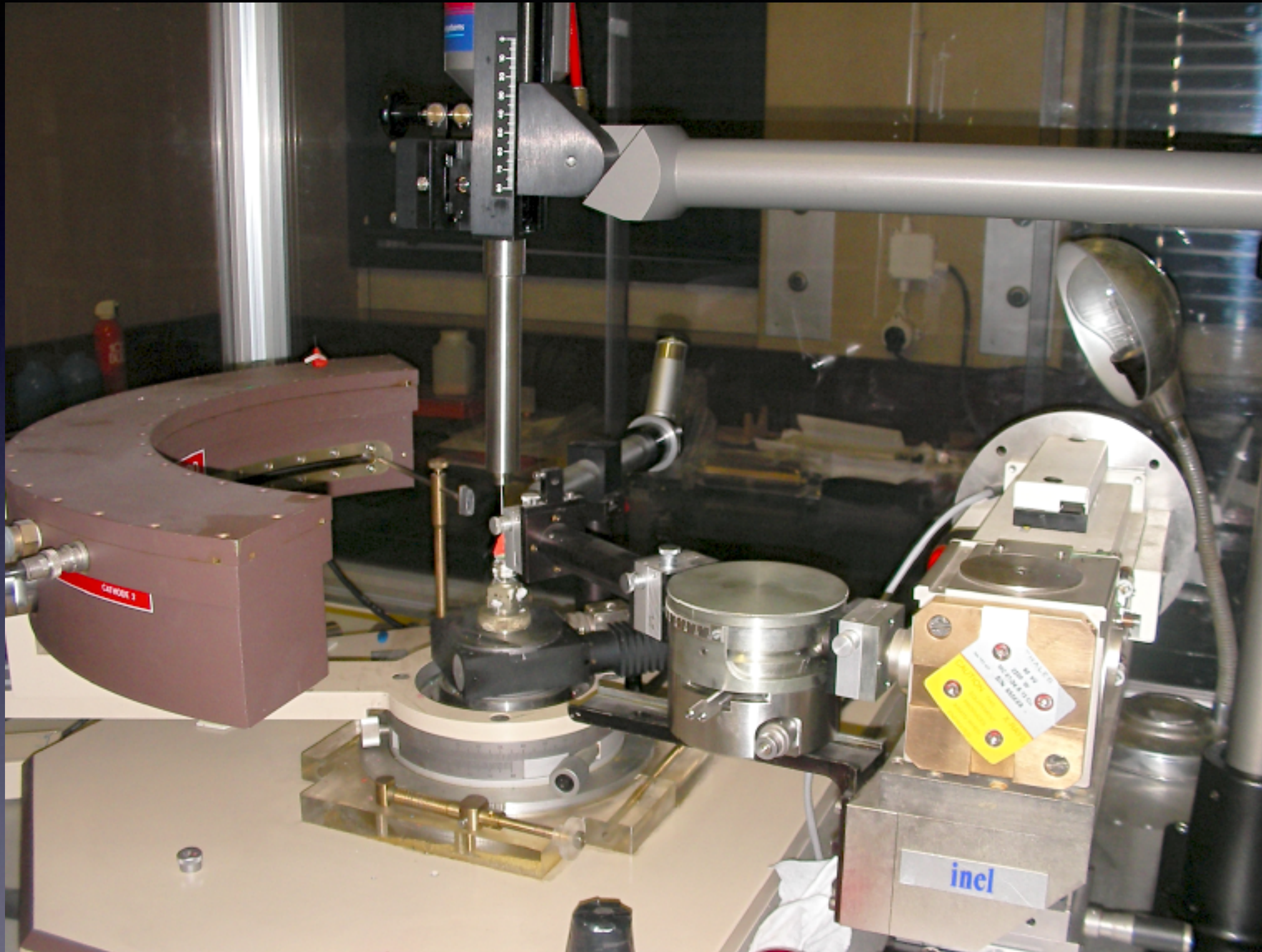


# Debye-Scherrer

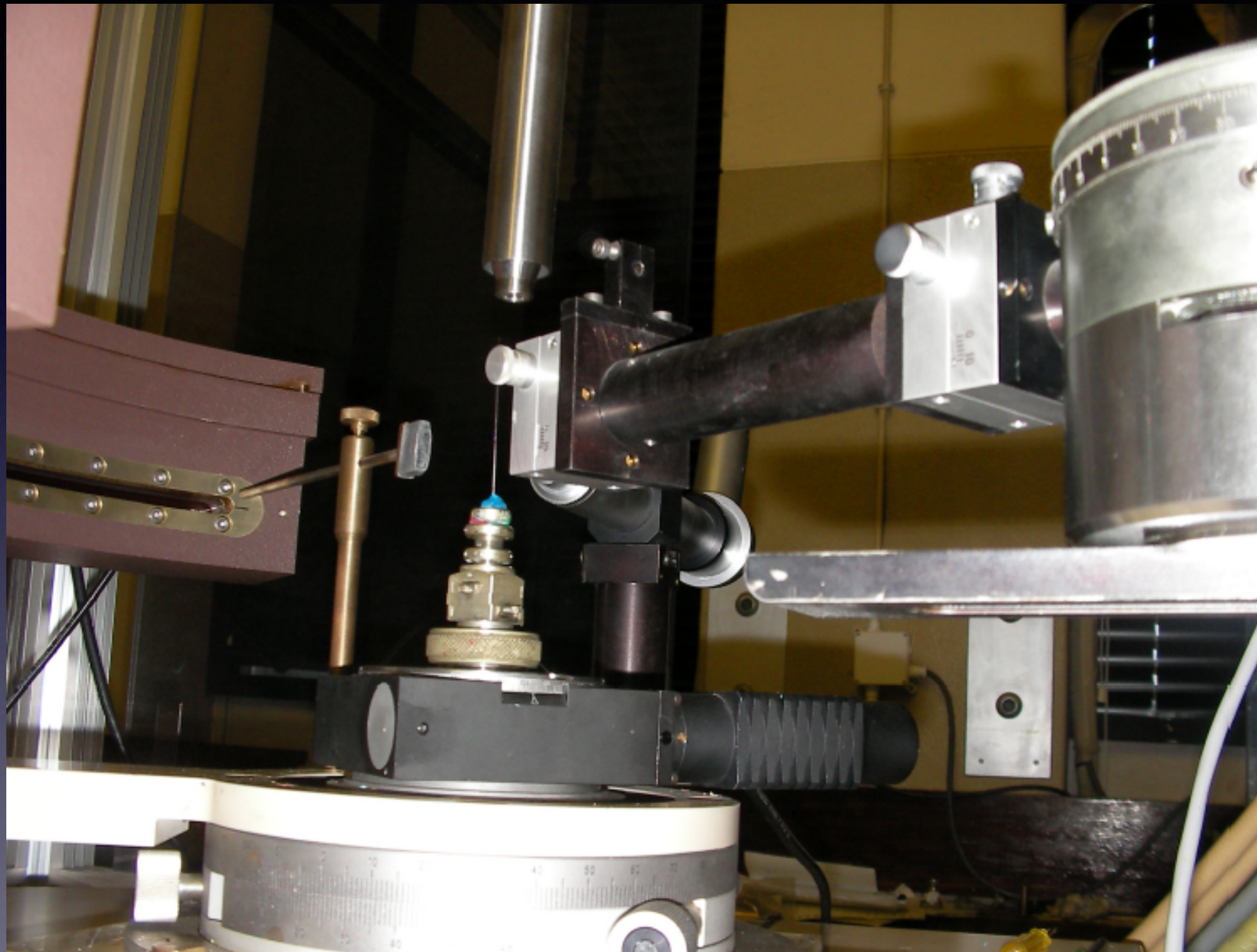




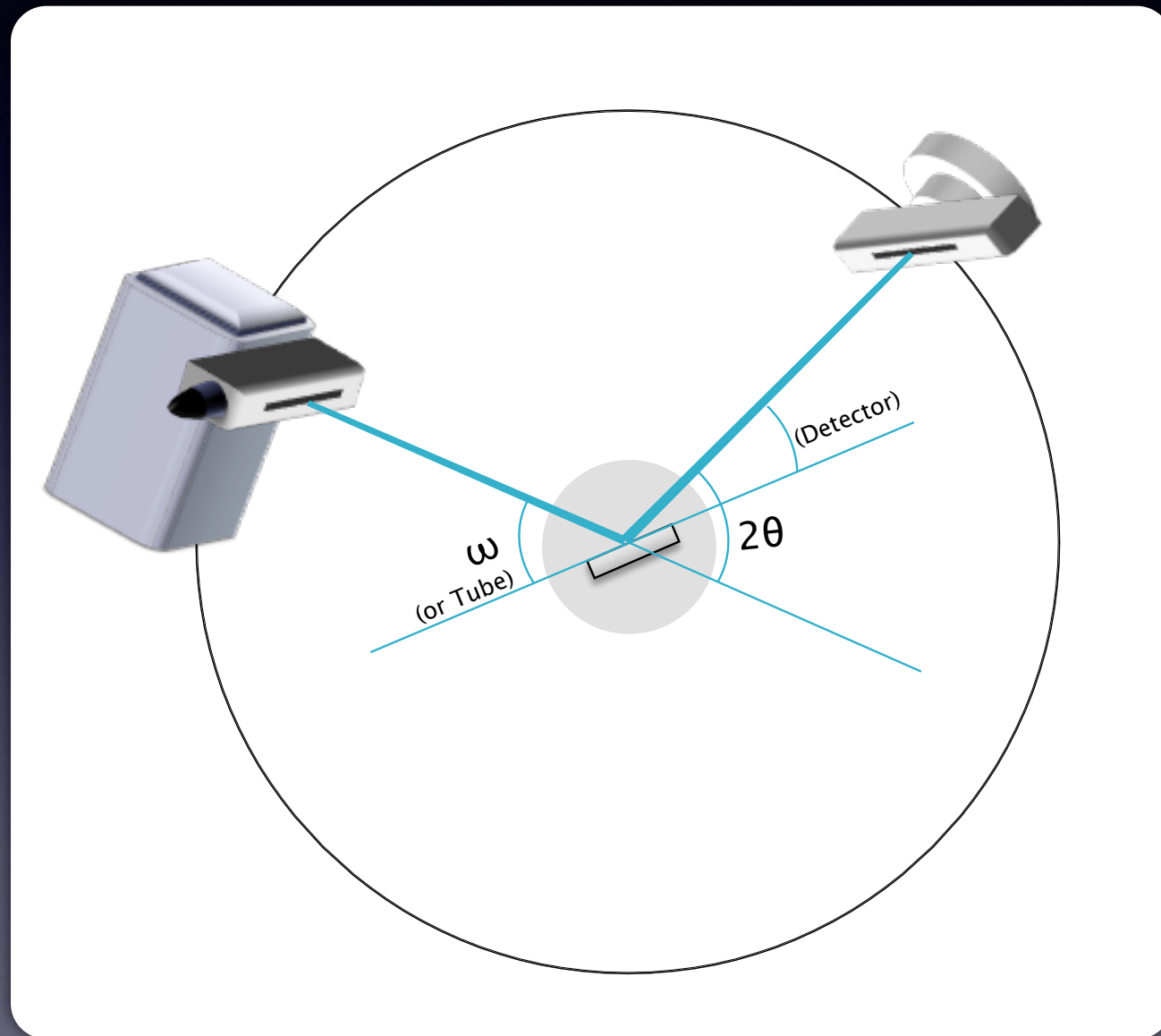
# Debye-Scherrer c/ detetor PSD







# Geometria de Bragg-Brentano



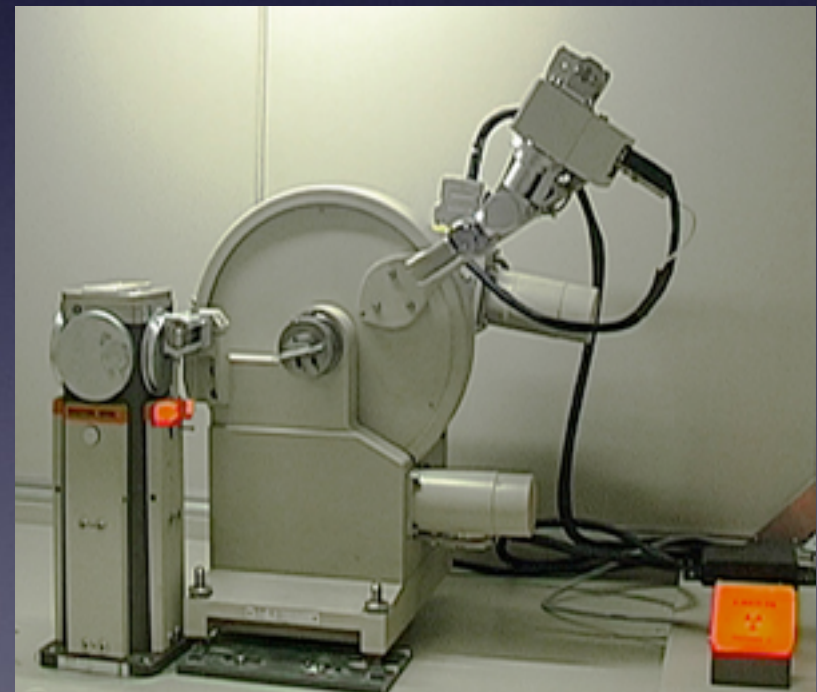
- O detetor e a fonte rodam no círculo goniométrico de modo a manter a condição de parafocação
- A amostra está no centro do círculo goniométrico
- Em geral  $\omega = 2\theta/2$ , mas pode haver um *offset*
- A fenda recetora deve estar no círculo goniométrico



# Geometria de Bragg-Brentano



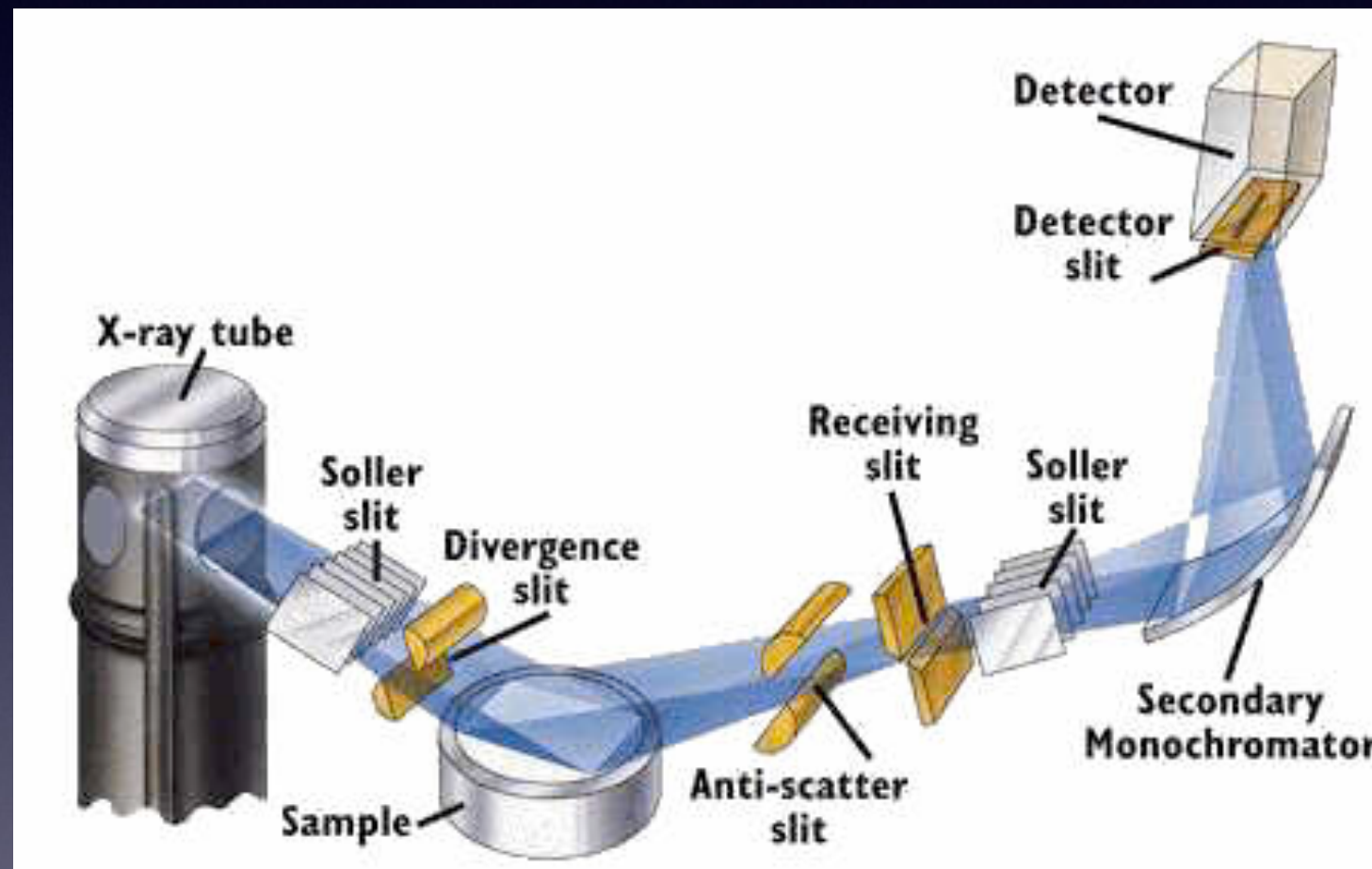
Bruker D8 Advance



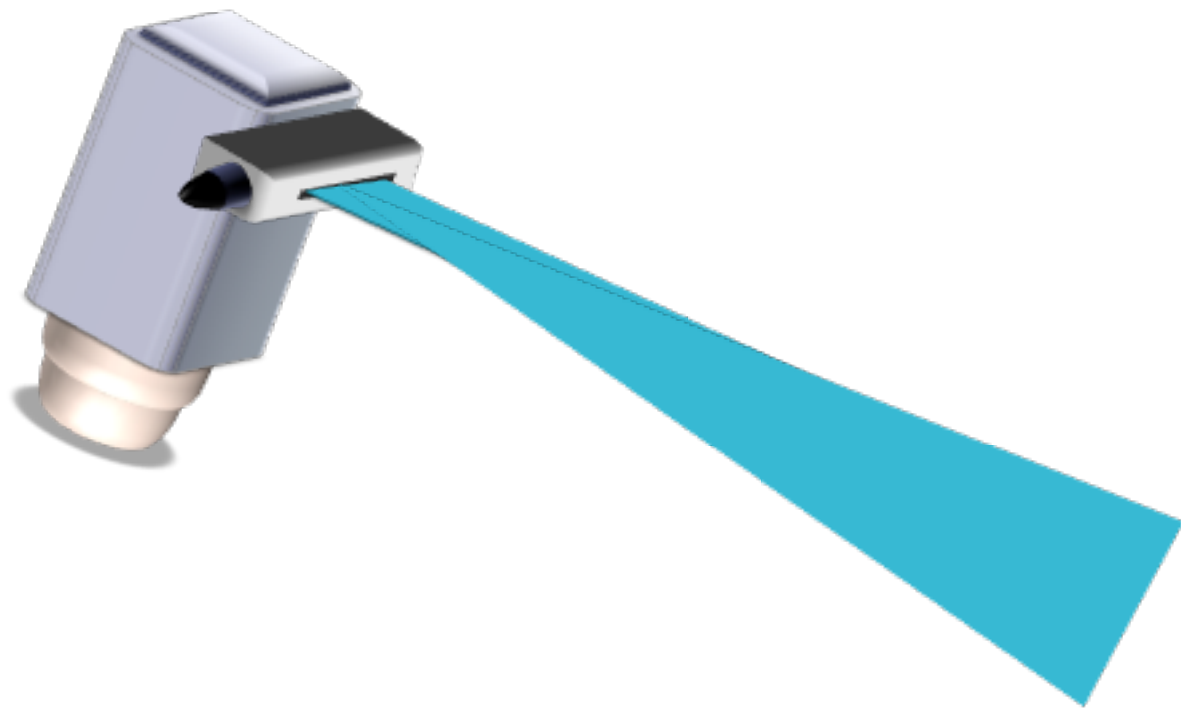
Phillips PW1050



# Geometria de Bragg-Brentano

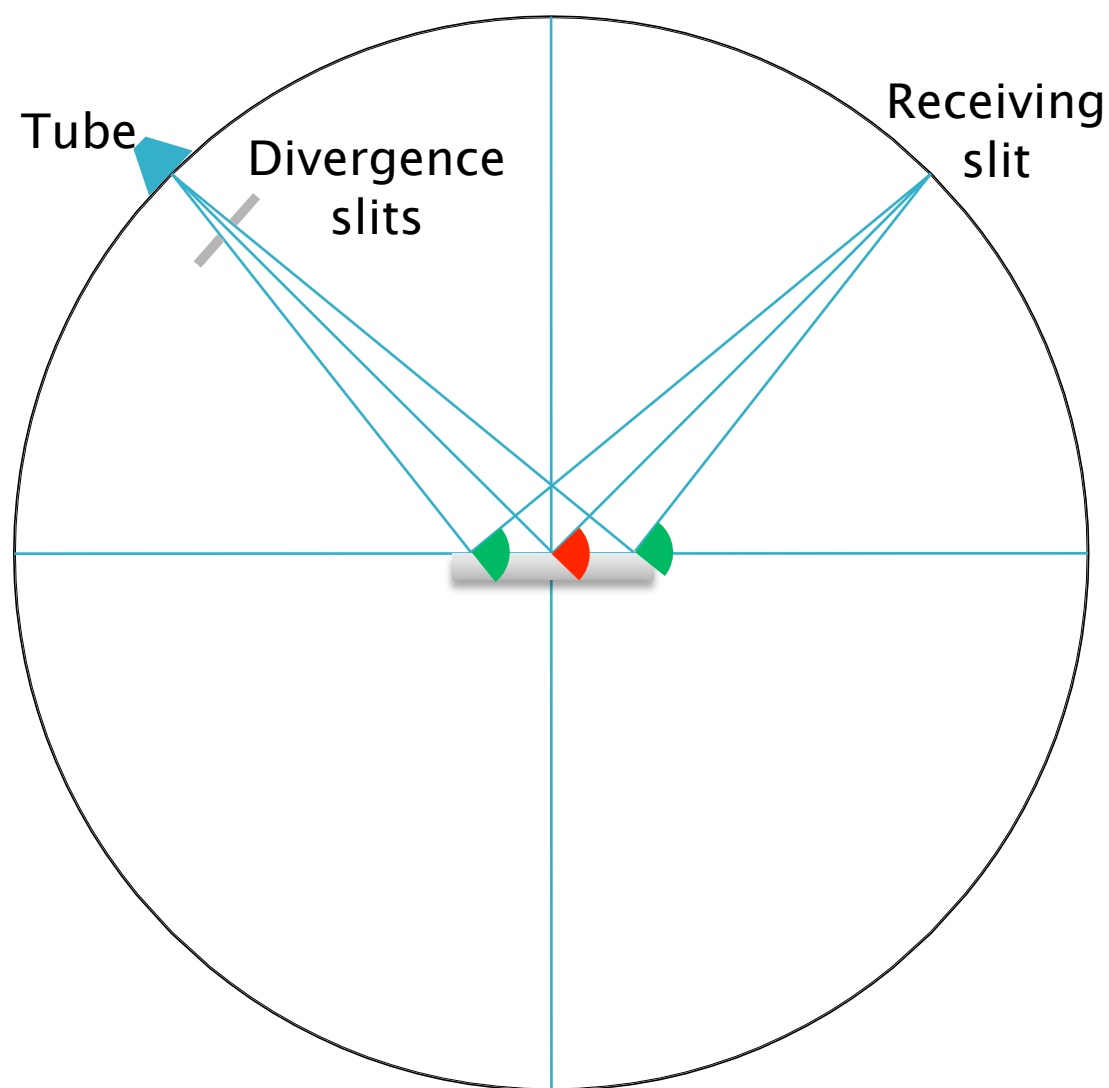


# Divergência do feixe



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

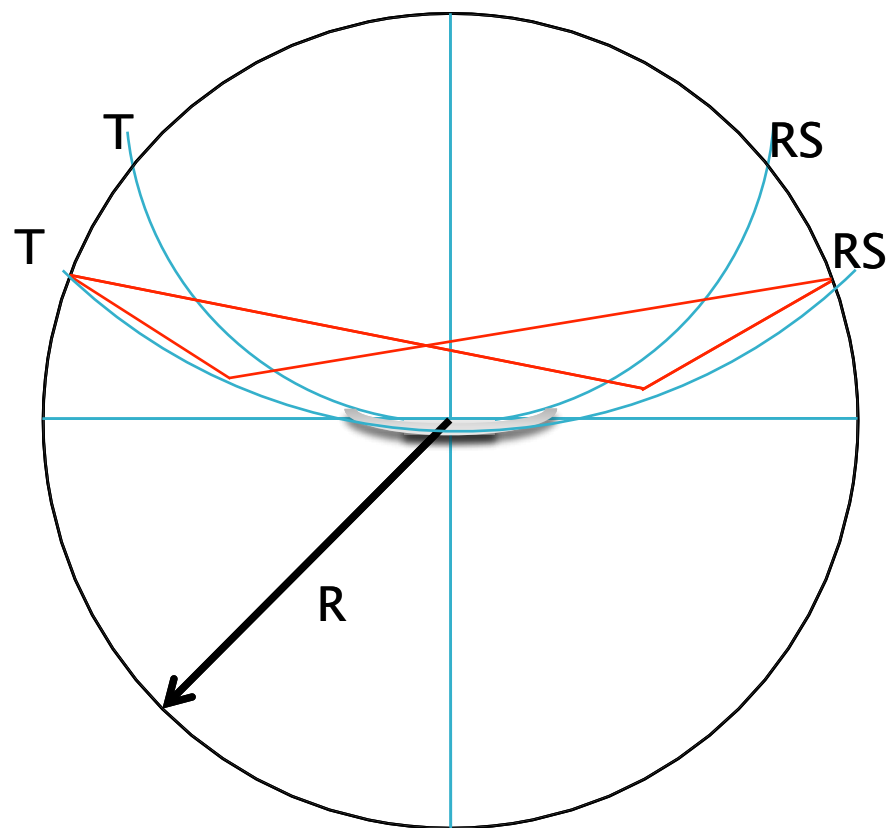
# Divergência do feixe



- 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

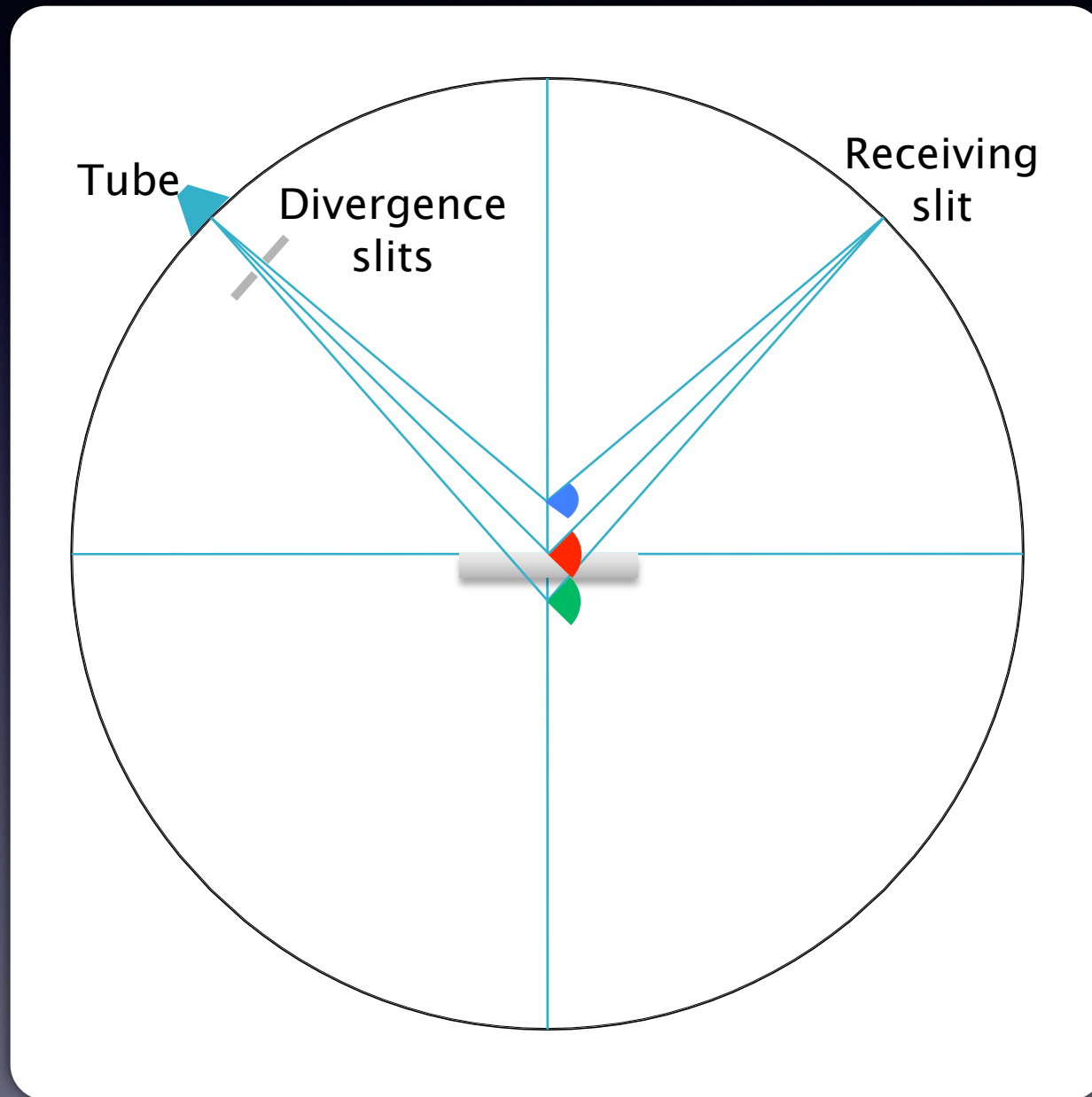


# Divergência do feixe



- 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.

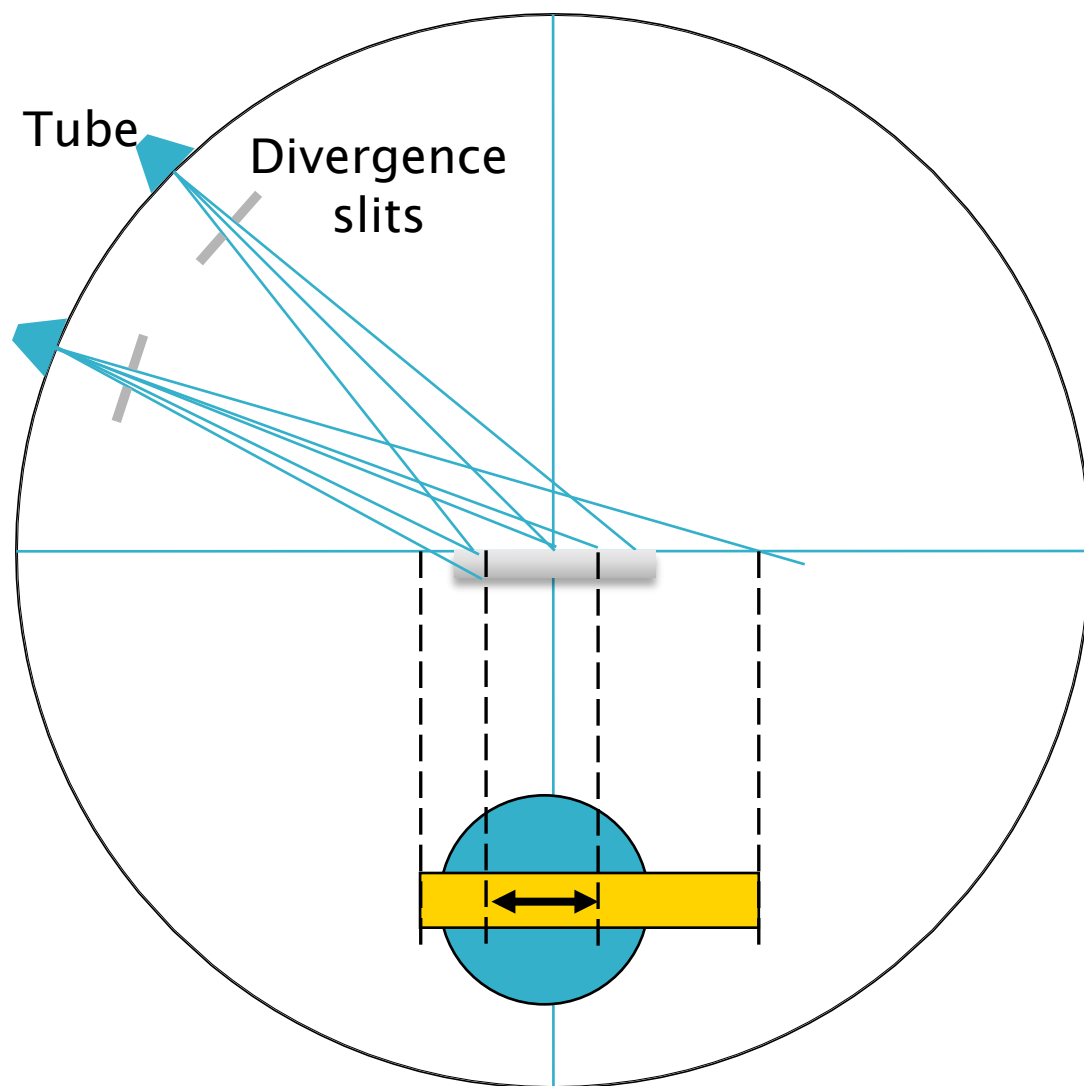
# Divergência do feixe



- 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.

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

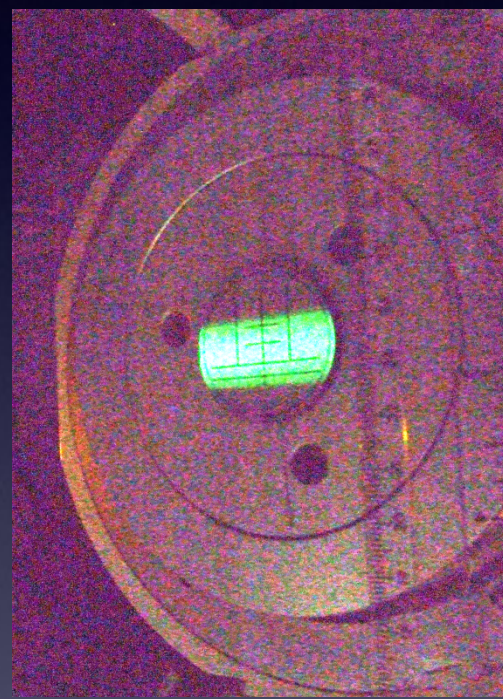
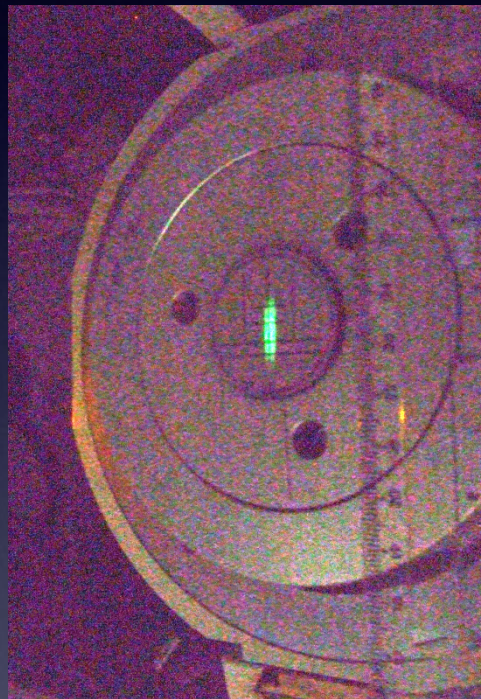
# Divergência do feixe



- 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.

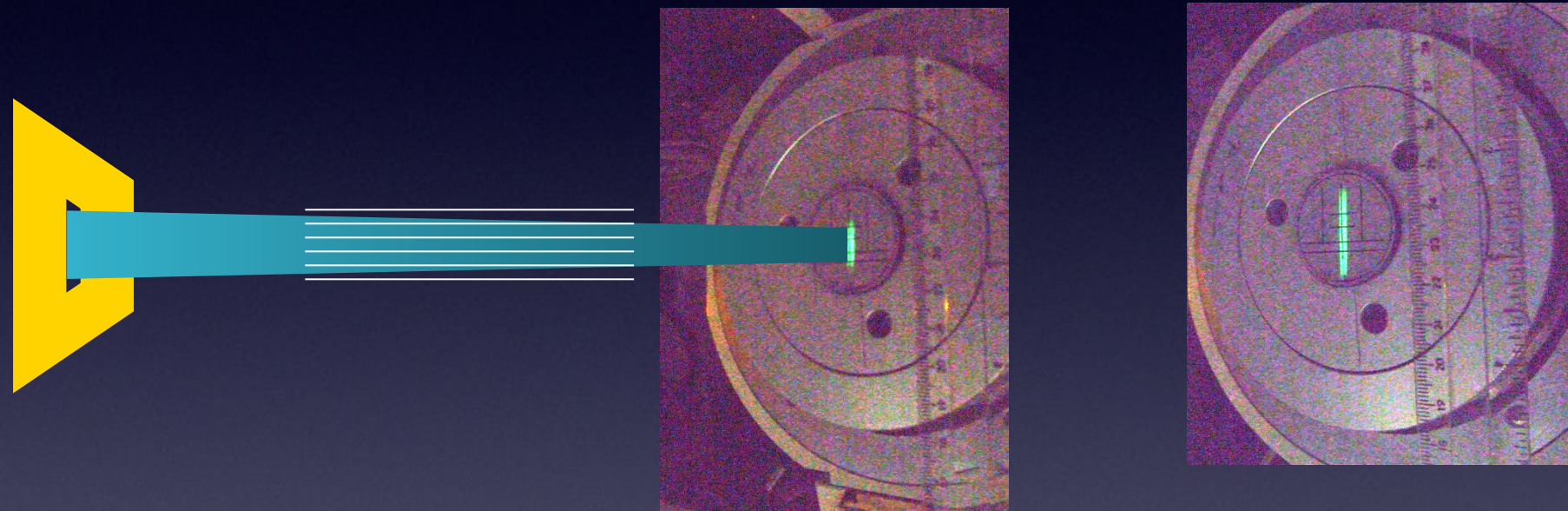


# Divergência



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								
$\alpha$		$\beta$		$\gamma$								
SS/FOM: F 6=225(.0044, 6)												
I/Icor:												
Rad: CuK $\alpha$ 1												
Lambda: 1.5405												
Filter: Ni												
d-sp:												
Mineral Name:												
Iron, syn												

# 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...

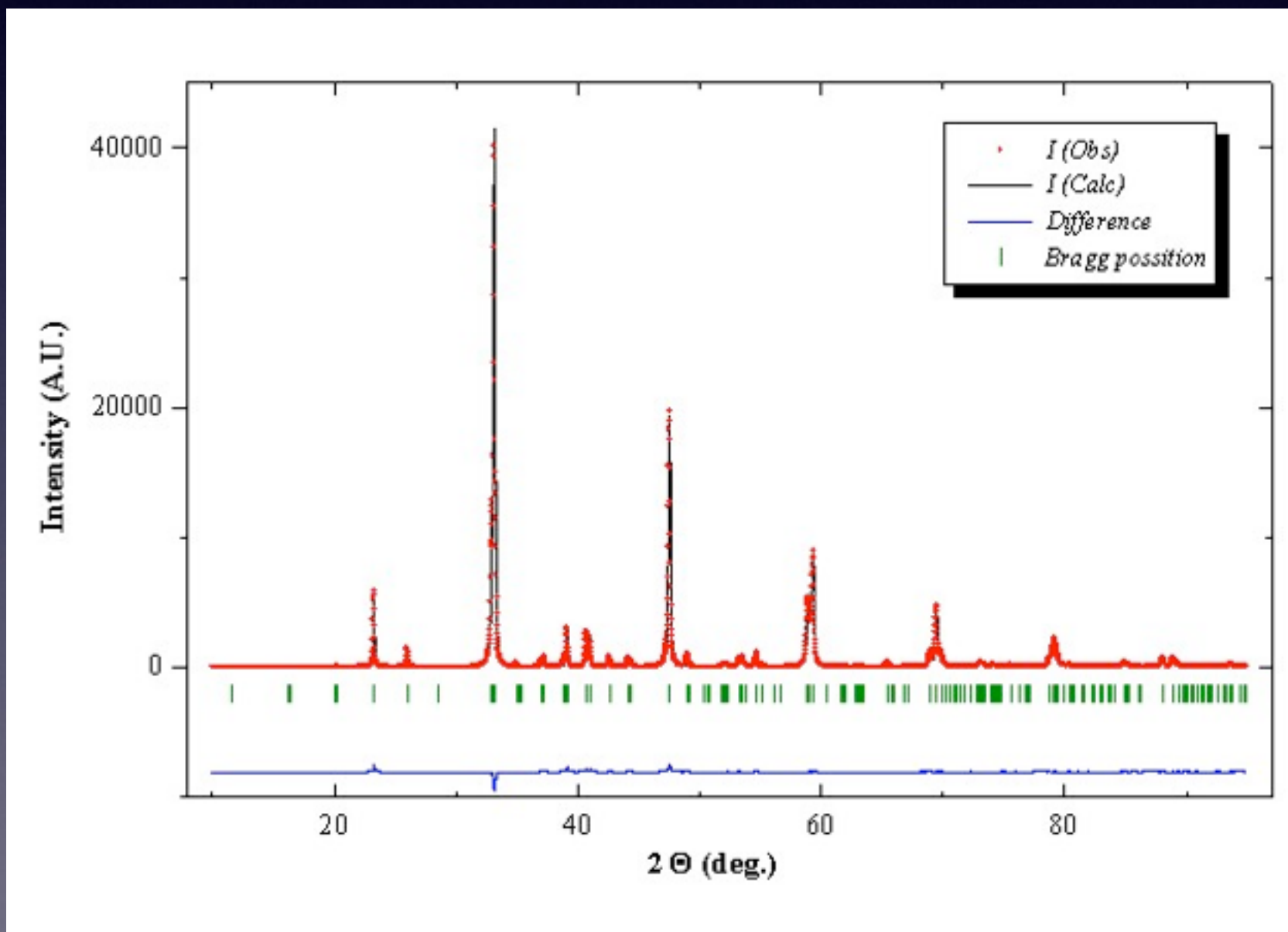


# Análise estrutural

- Determinação da estrutura a partir (apenas) do padrão de difração de pó é difícil (sobreposição de picos)
- Utilização de radiação de sincrotrão 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

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

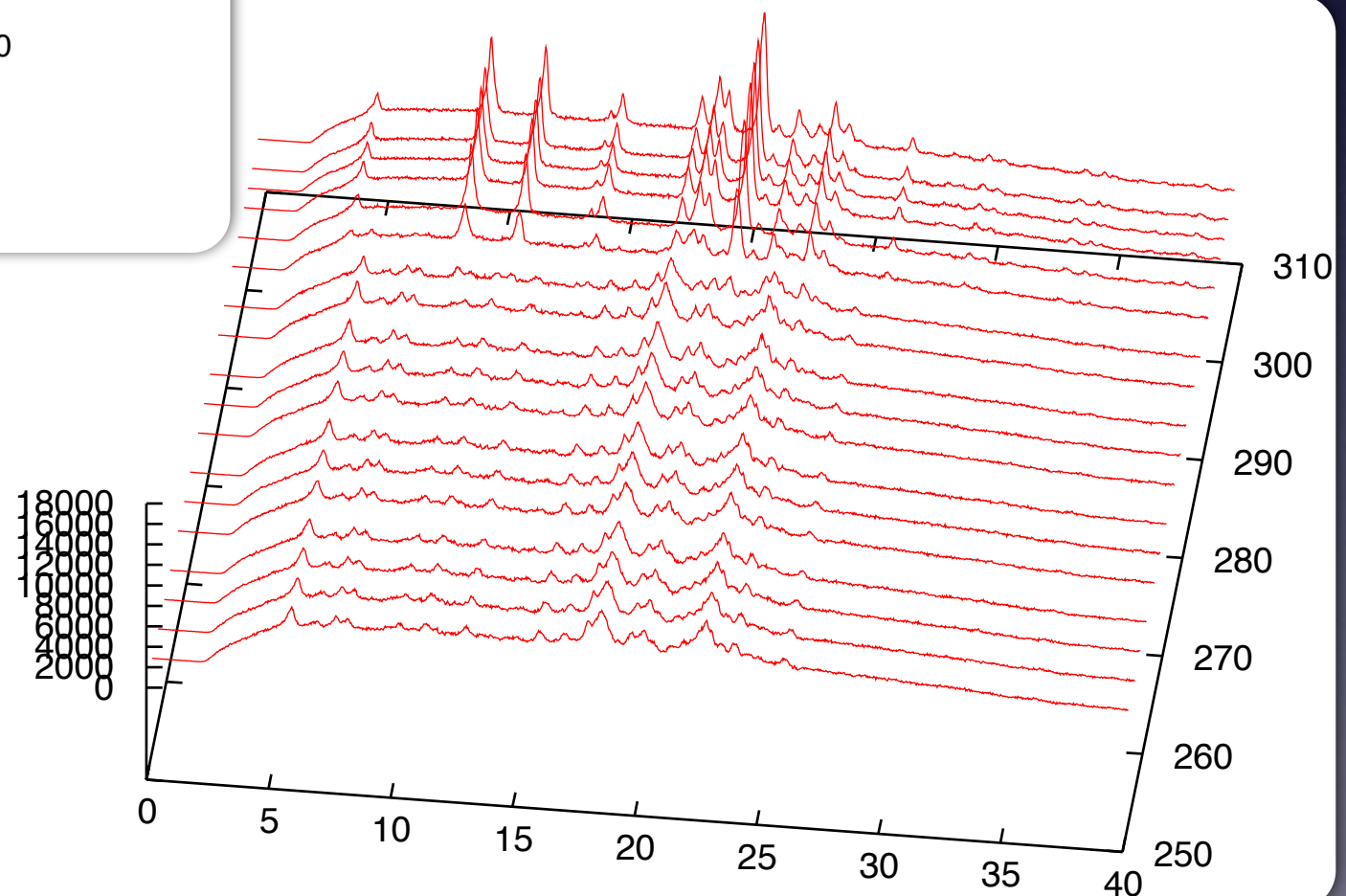
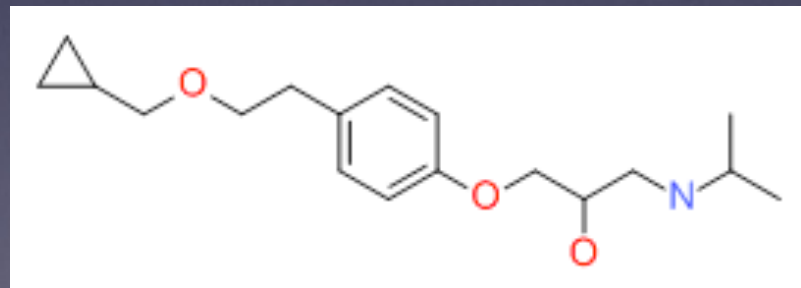
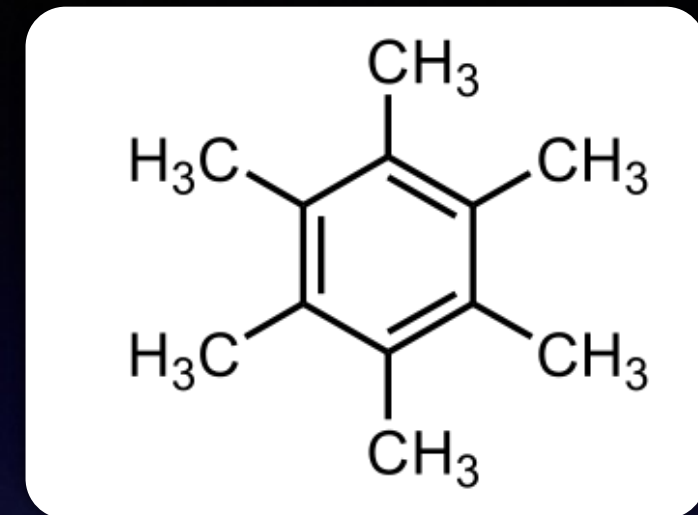
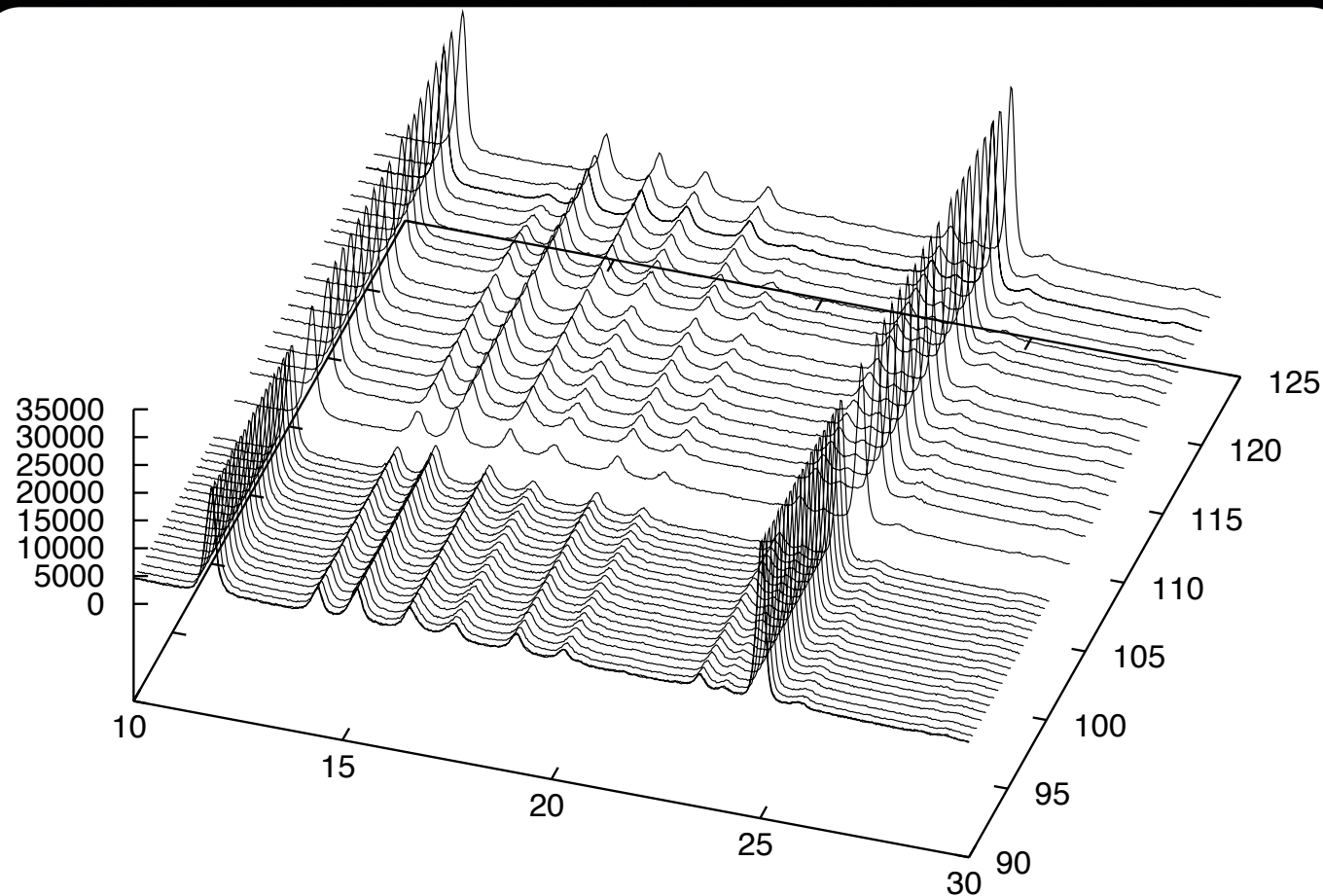


# Refinamento de Rietveld

- 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

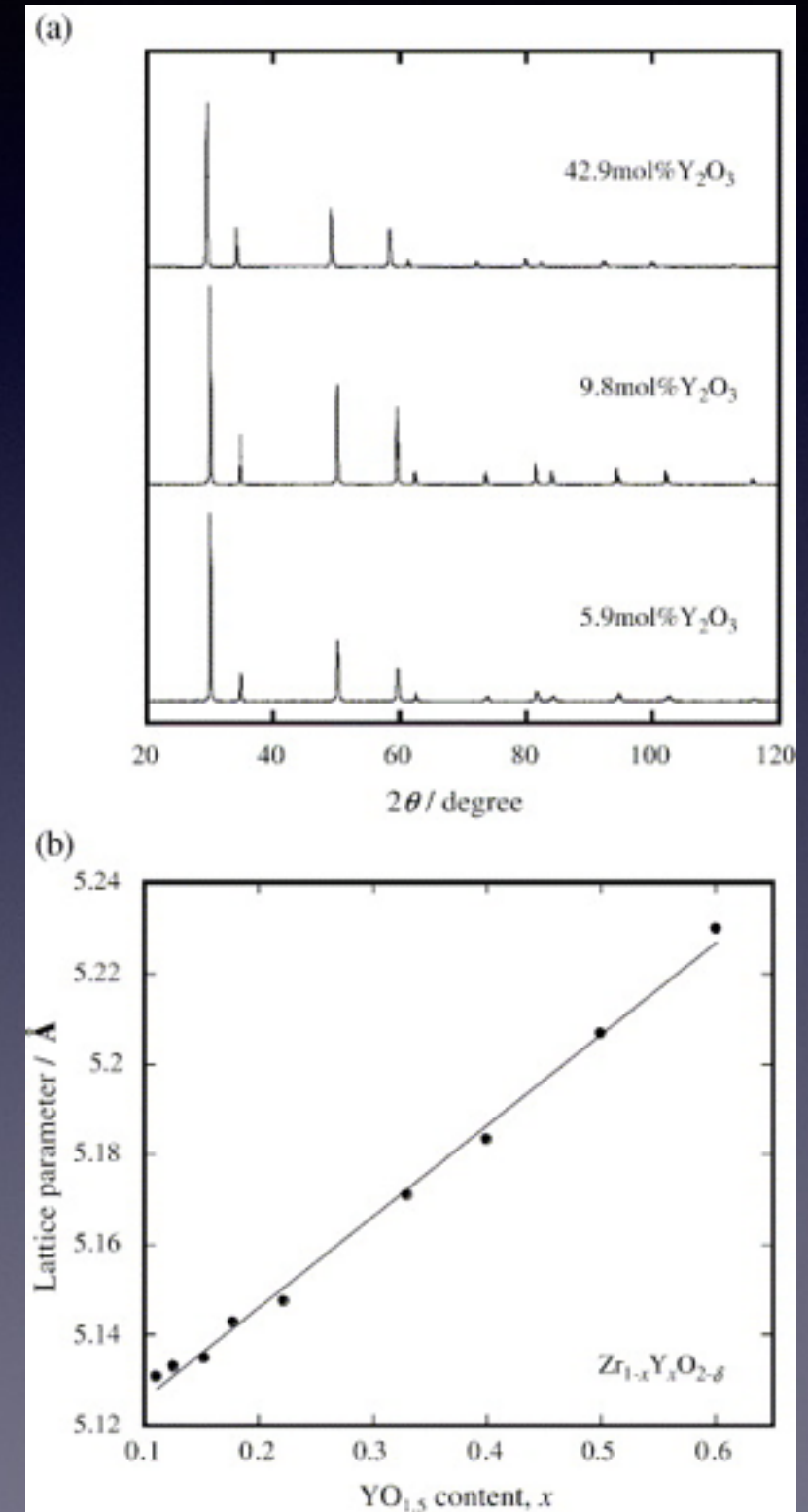
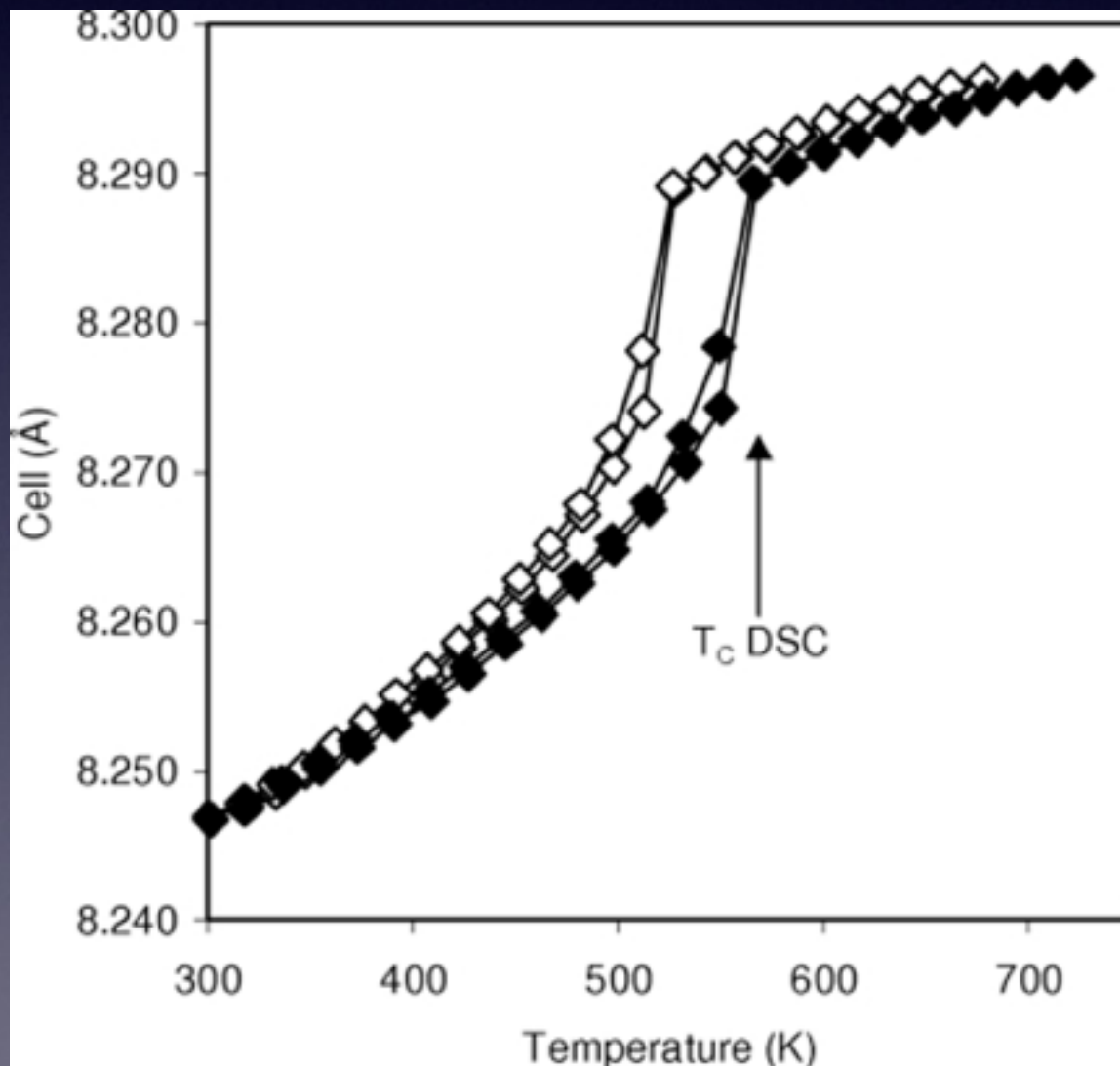


# Transições de fase



# Célula unitária

- Rietveld paramétrico



# Tamanho de grão cristalino

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

Scherrer (1918):

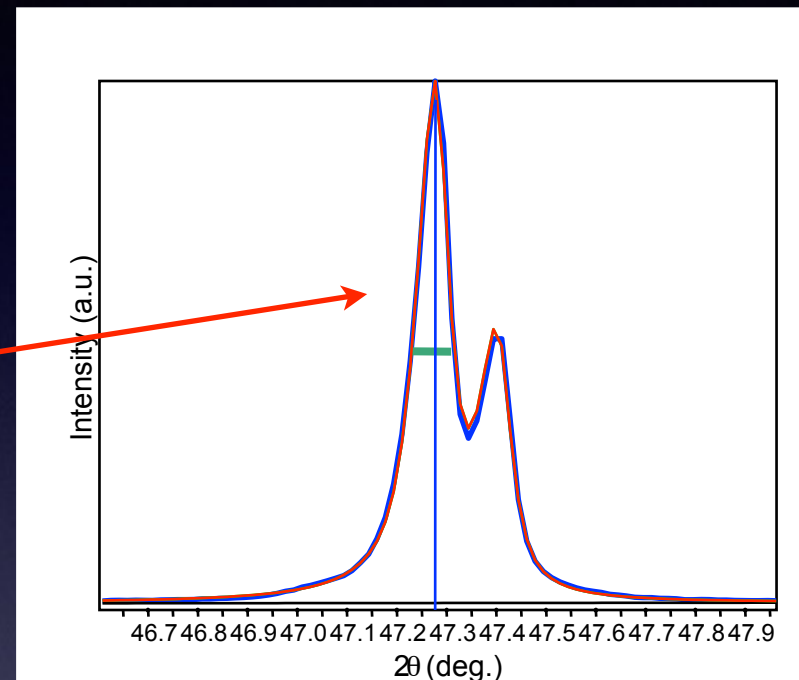
$$\beta = \frac{K \lambda}{D \cos \theta}, \quad K \sim 1$$

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

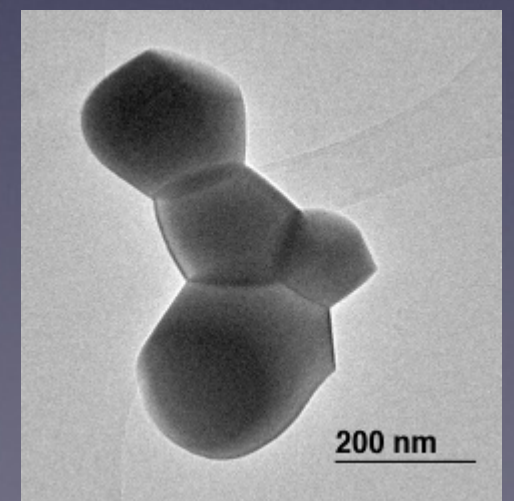
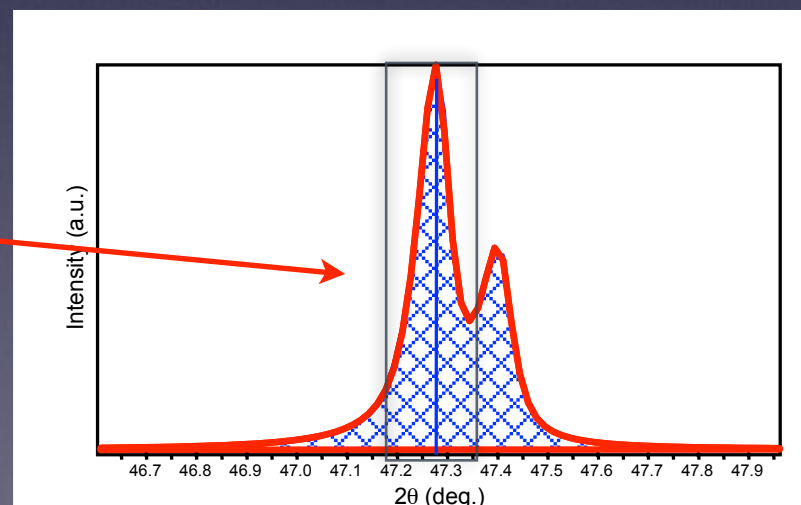


# Tamanho de grão cristalino

FWHM



Largura integral



Tamanho de grão vs tamanho de partícula

# Tamanho de grão cristalino

- Desconvolução da largura instrumental:

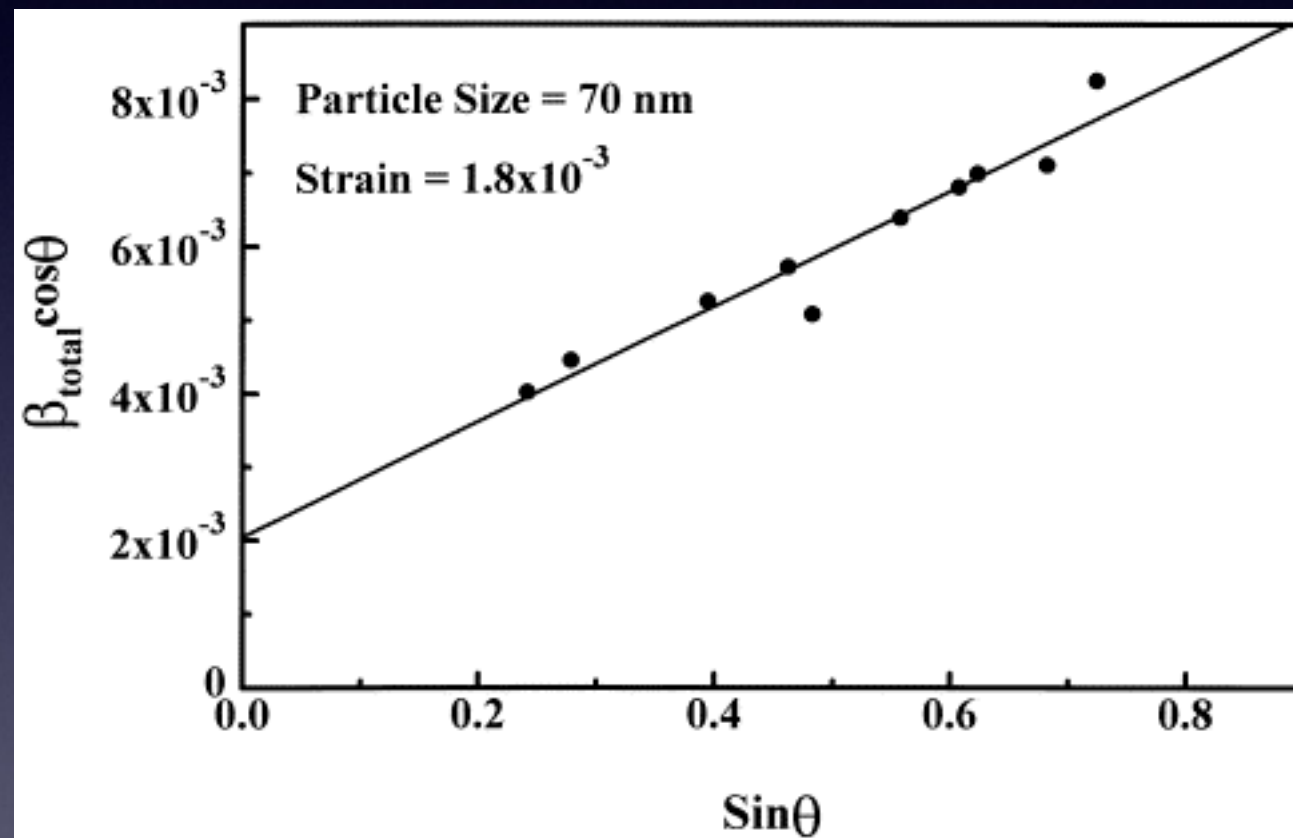
$$\beta_m^2 = \beta^2 + \beta_o^2$$

- Para um perfil Lorentziano,

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

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

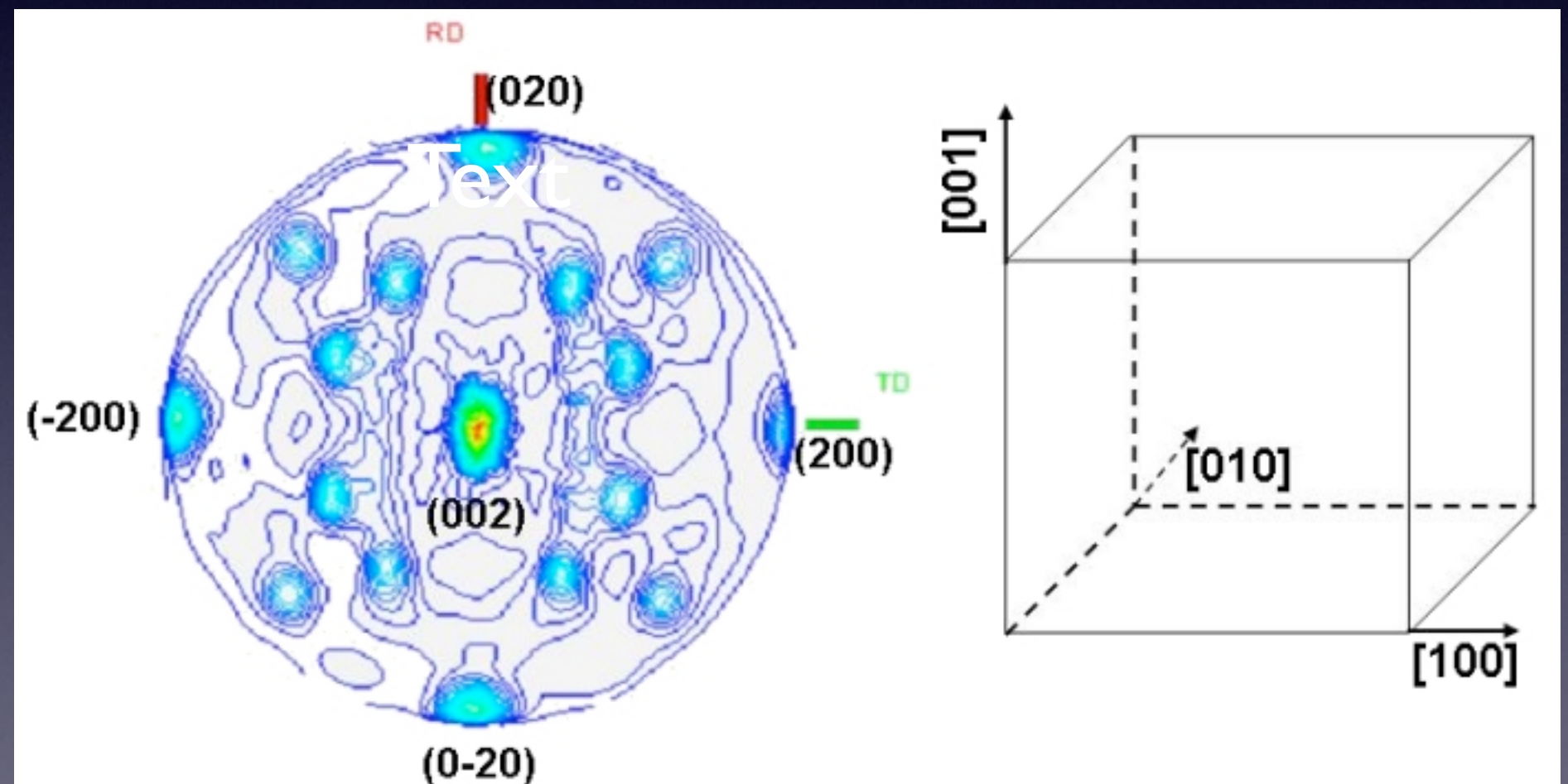
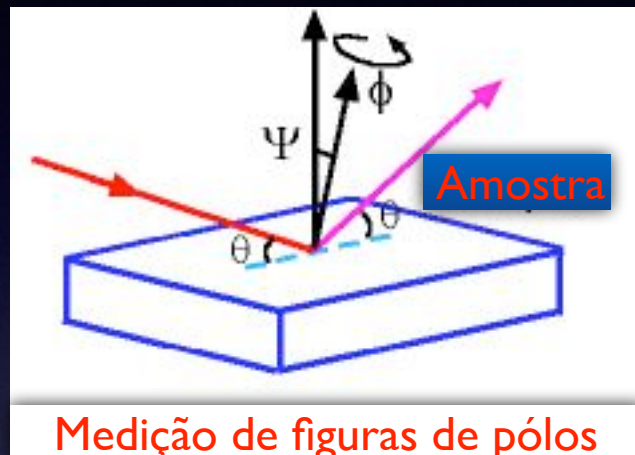
# Tamanho de grão cristalino



Williamson-Hall plot



# Texturas



Folha de Cu (50 microns) de espessura

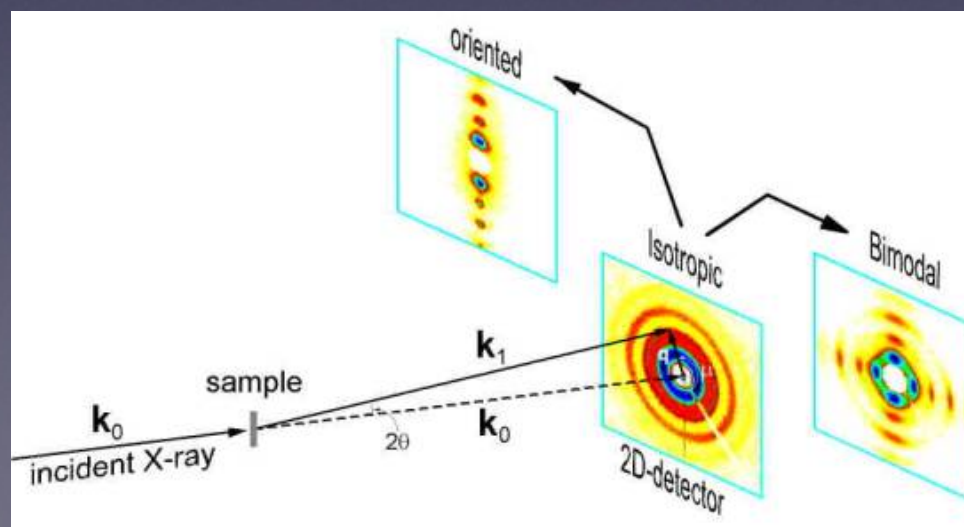
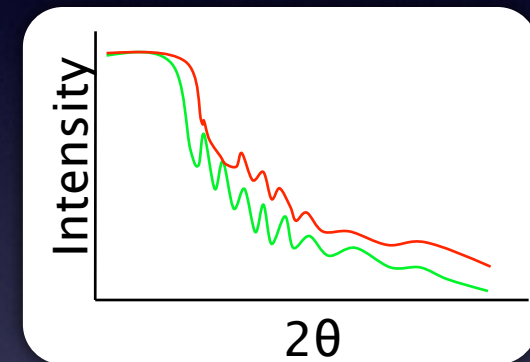
# Texturas, Tensões residuais





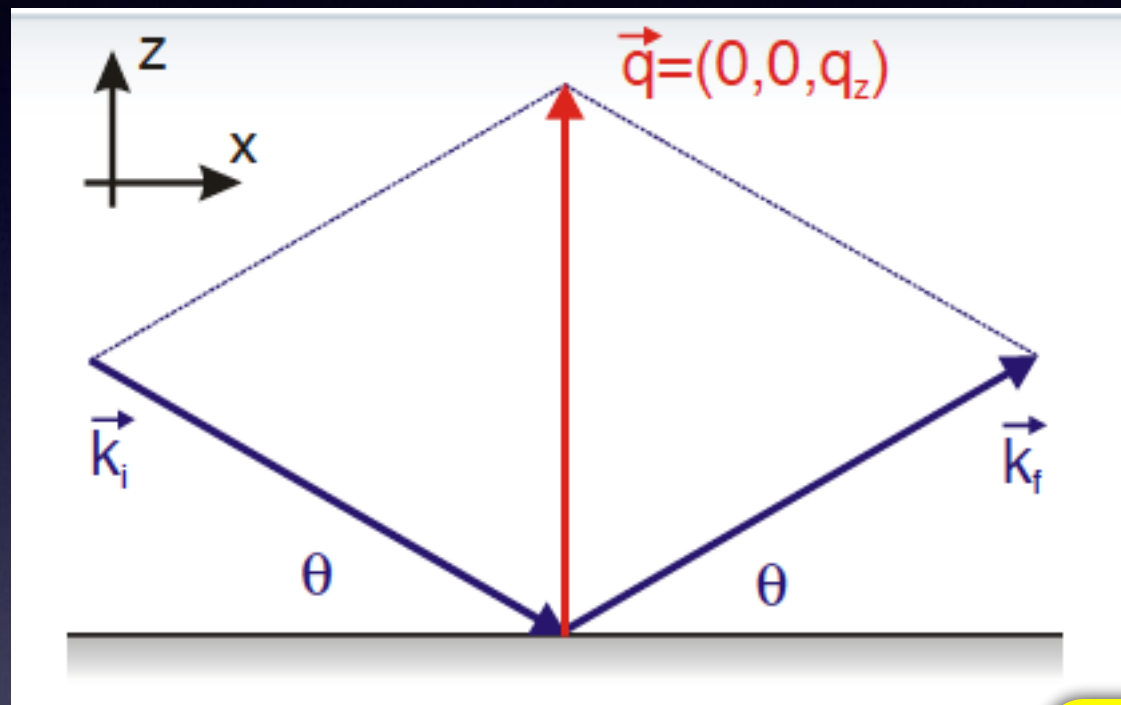
# Algumas outras técnicas

- GIXRD (incidência razante)
- XRR (reflectometria)
- $\mu$ XRD (microdifração)
- SAXS (dispersão de RX a pequenos ângulos)
- ...



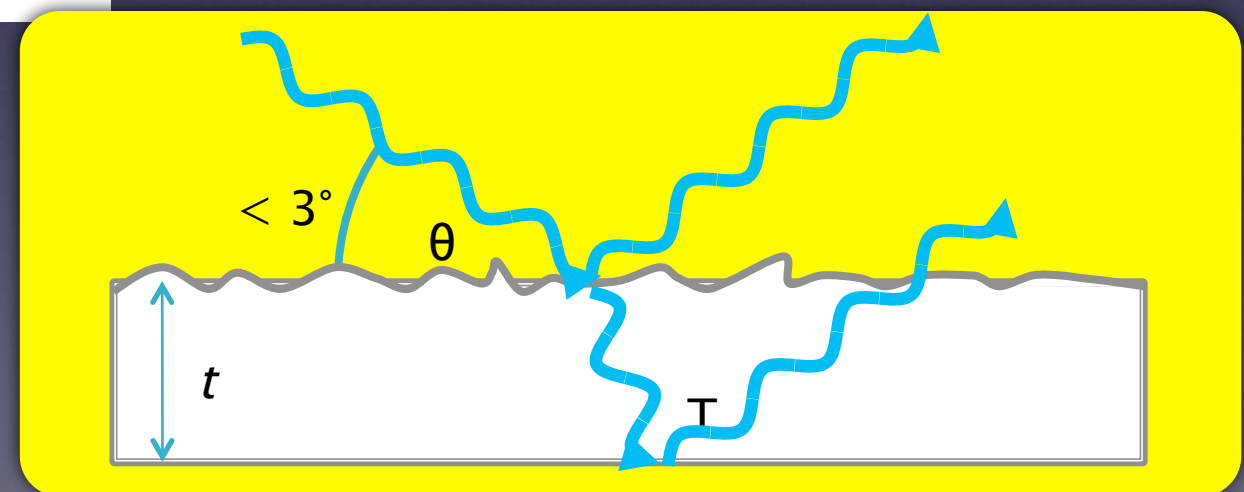


# XRR



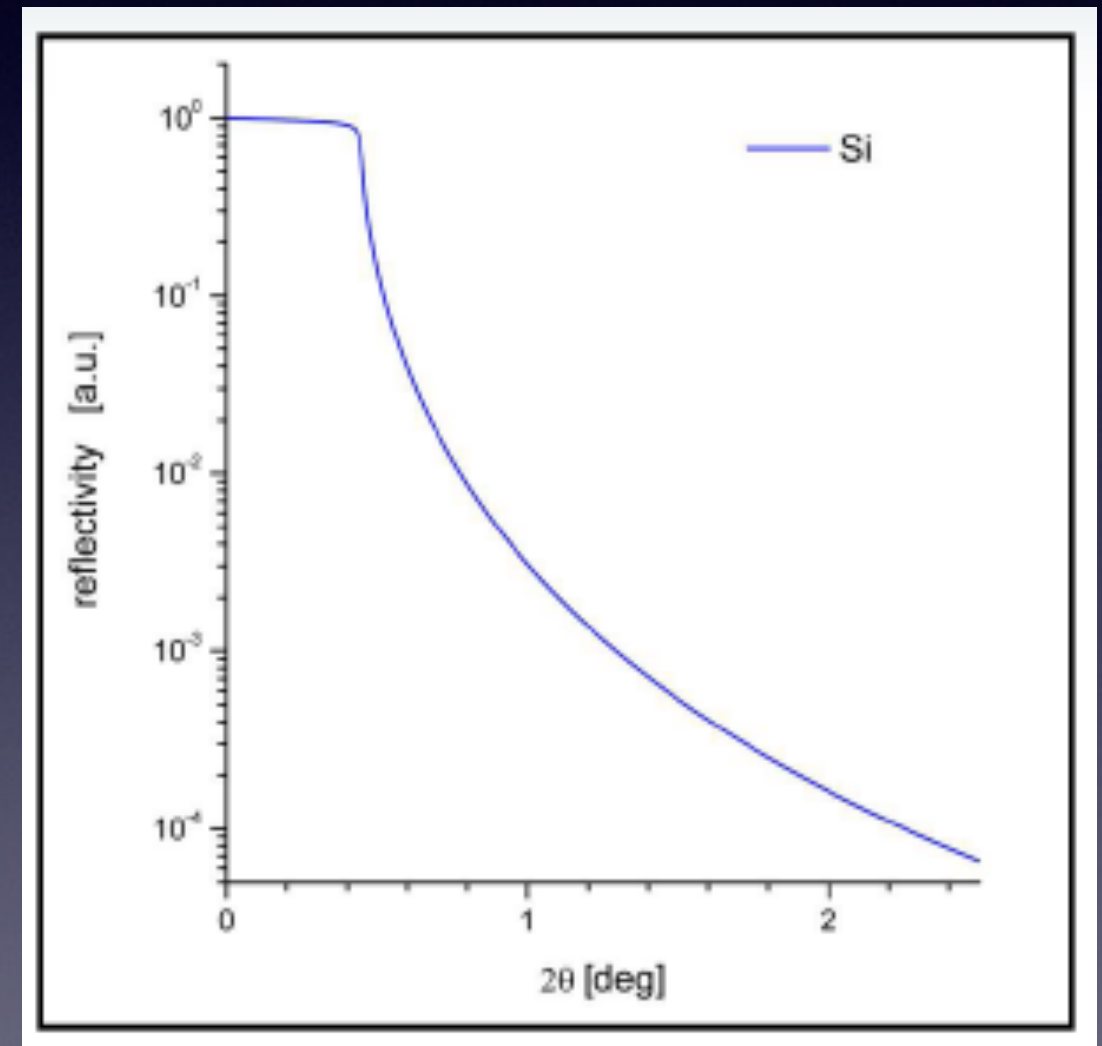
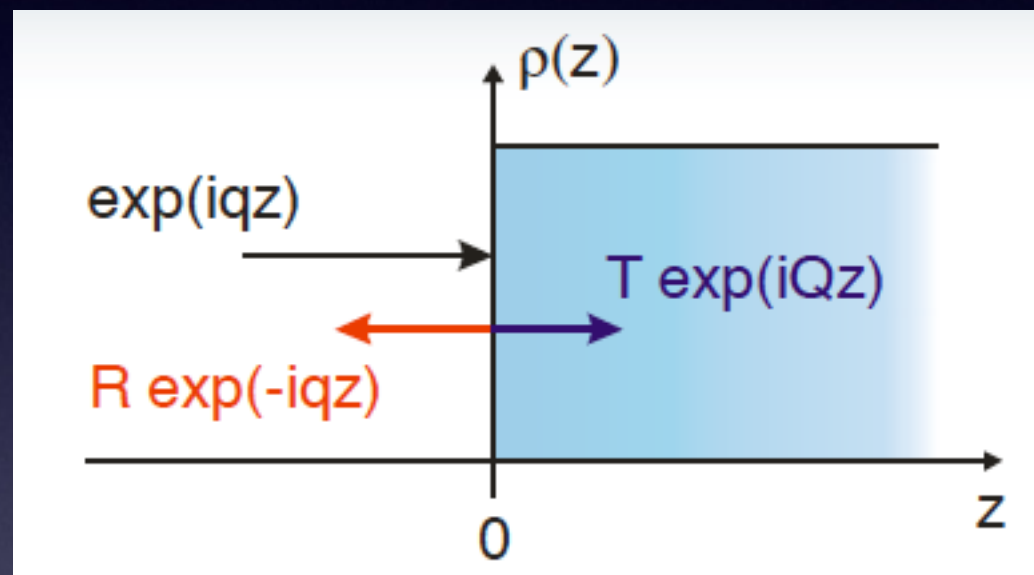
$$q_z = 2k \sin \theta$$

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



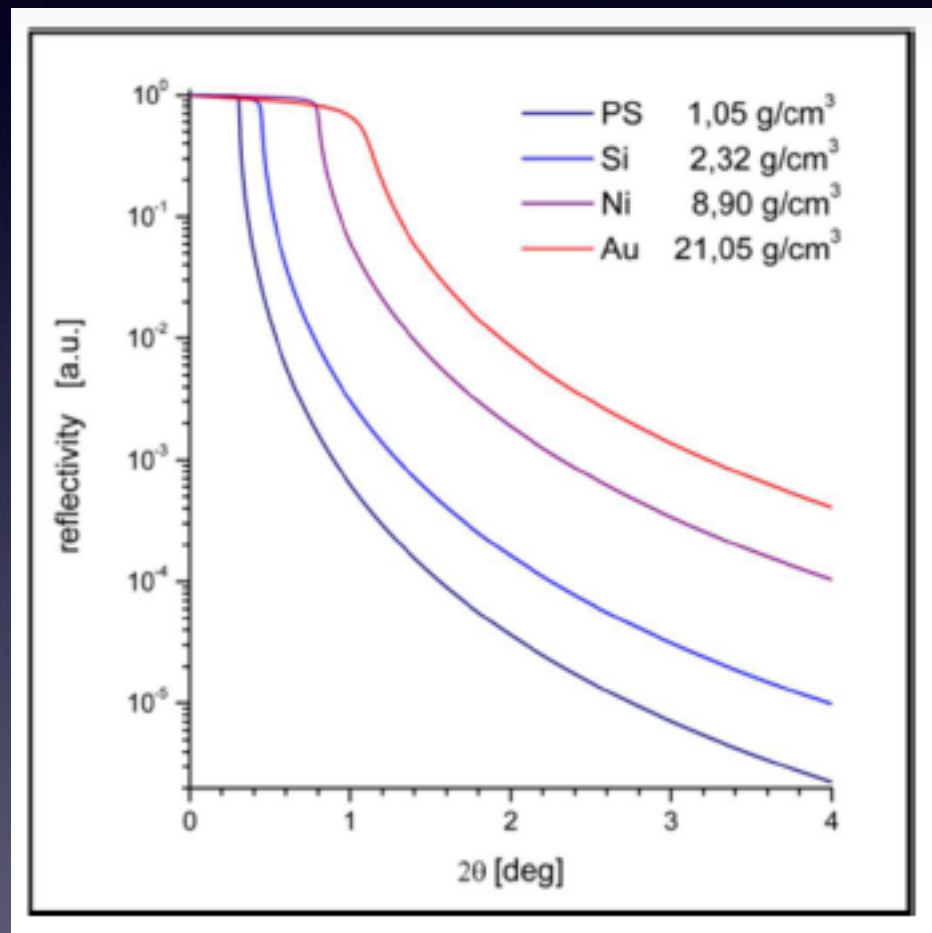
Esta técnica é particularmente útil na análise de filmes finos, multicamadas, etc.

# 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

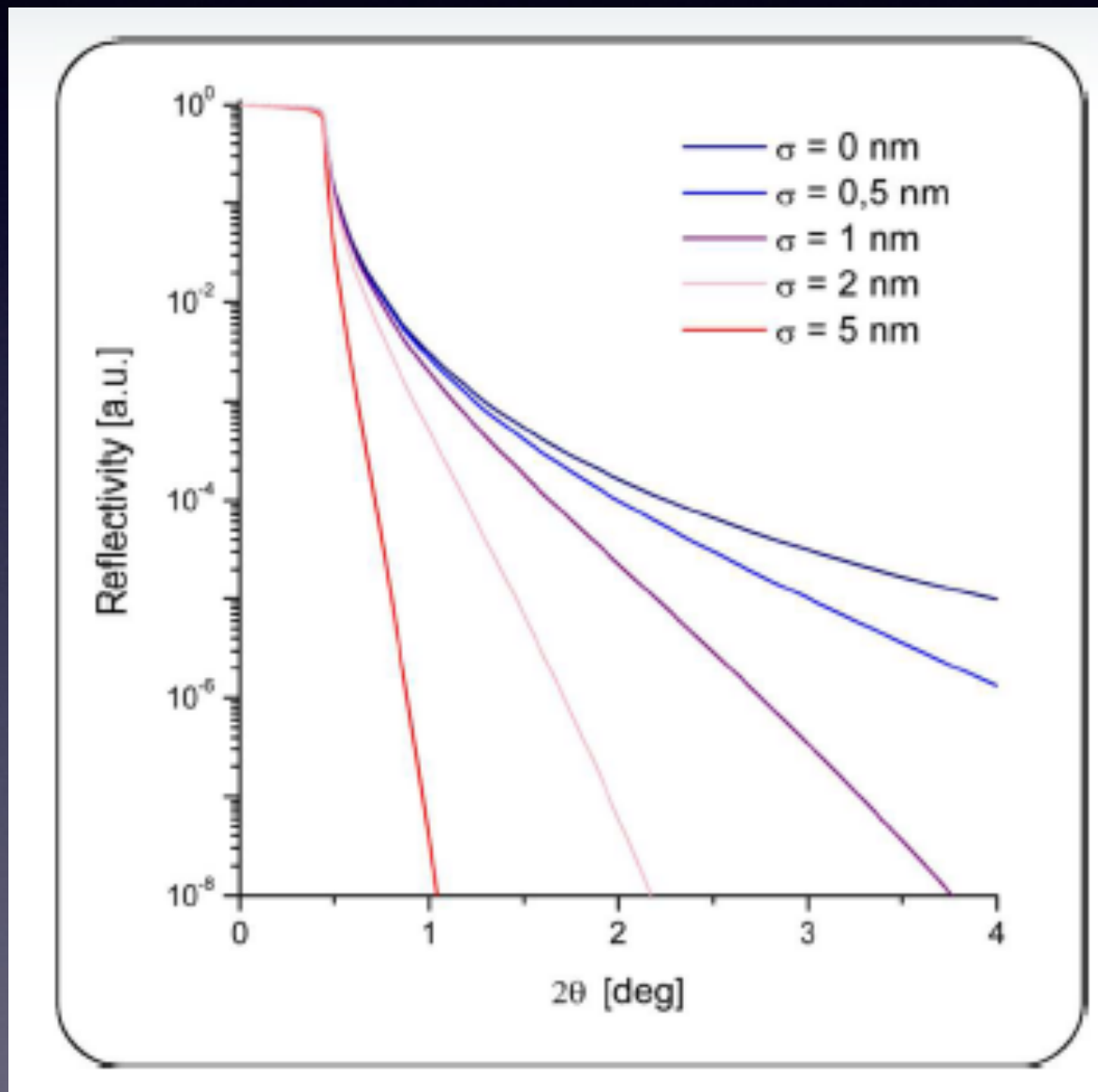


$$\theta_c \propto \sqrt{\rho}$$

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

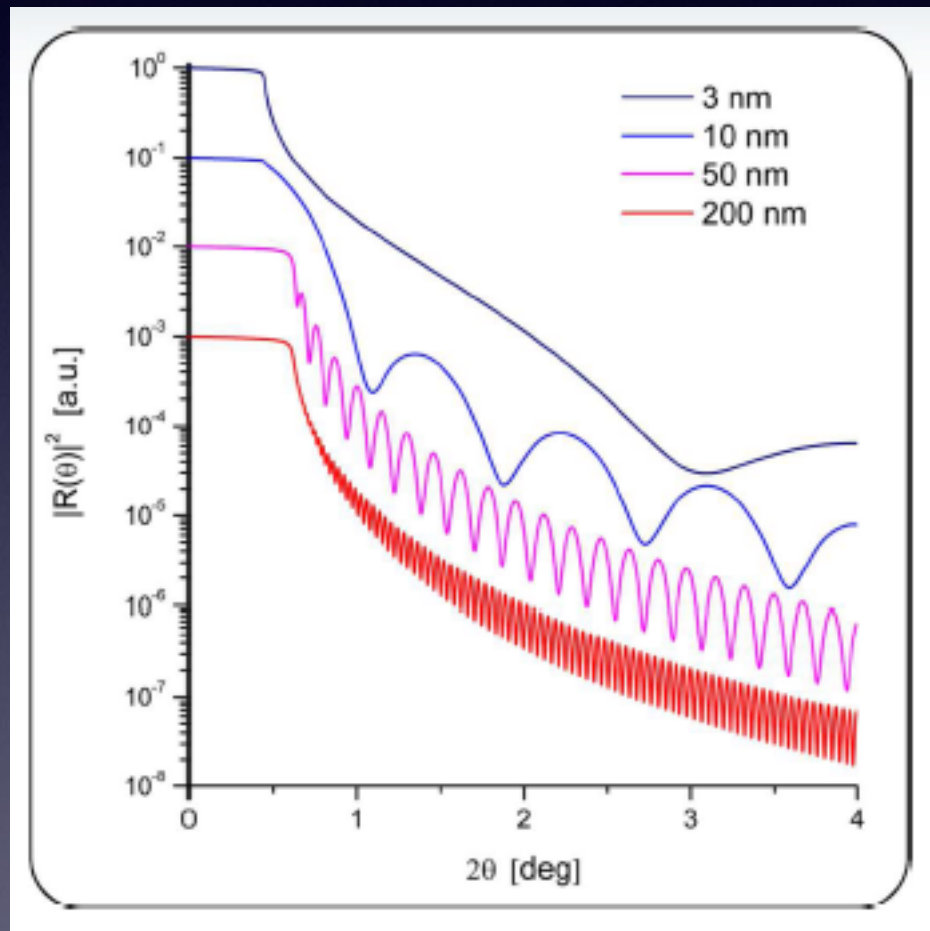


# Influência da rugosidade



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

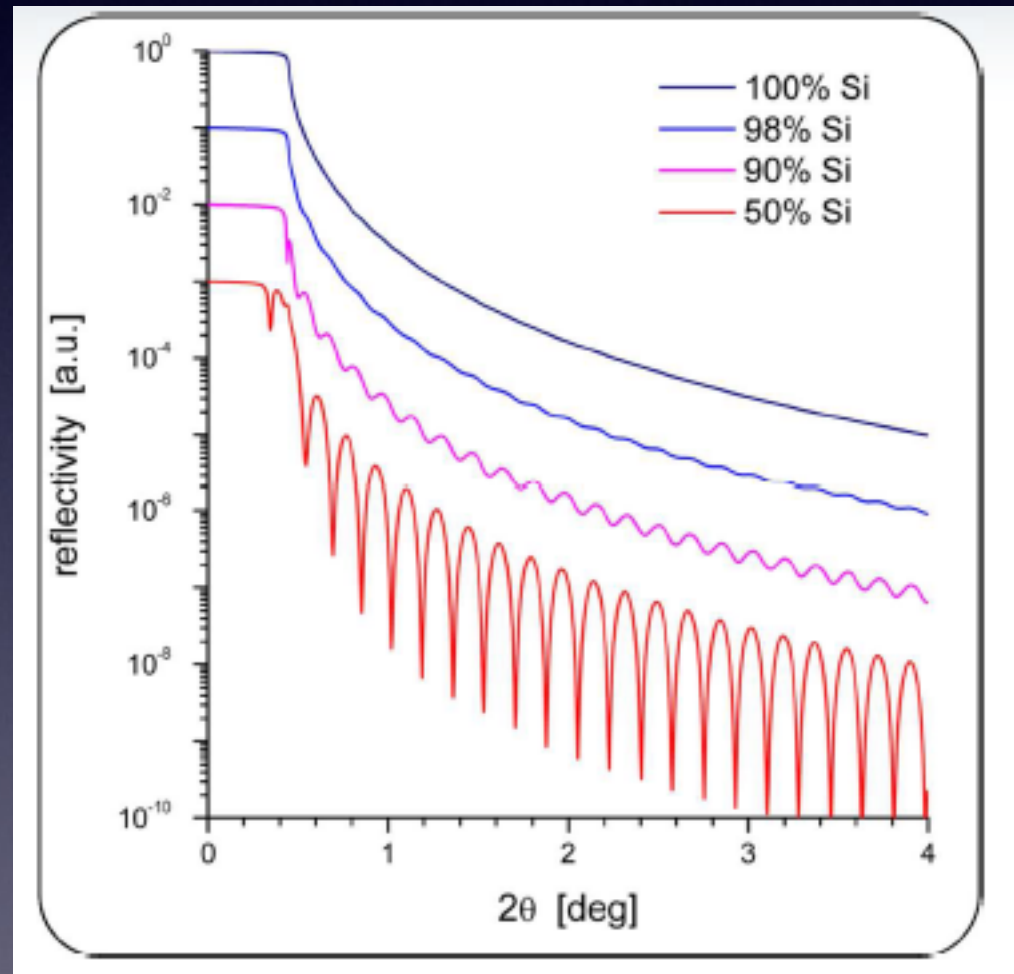
# XRR filme fino em substrato



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

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

# Amplitude das franjas de interferência



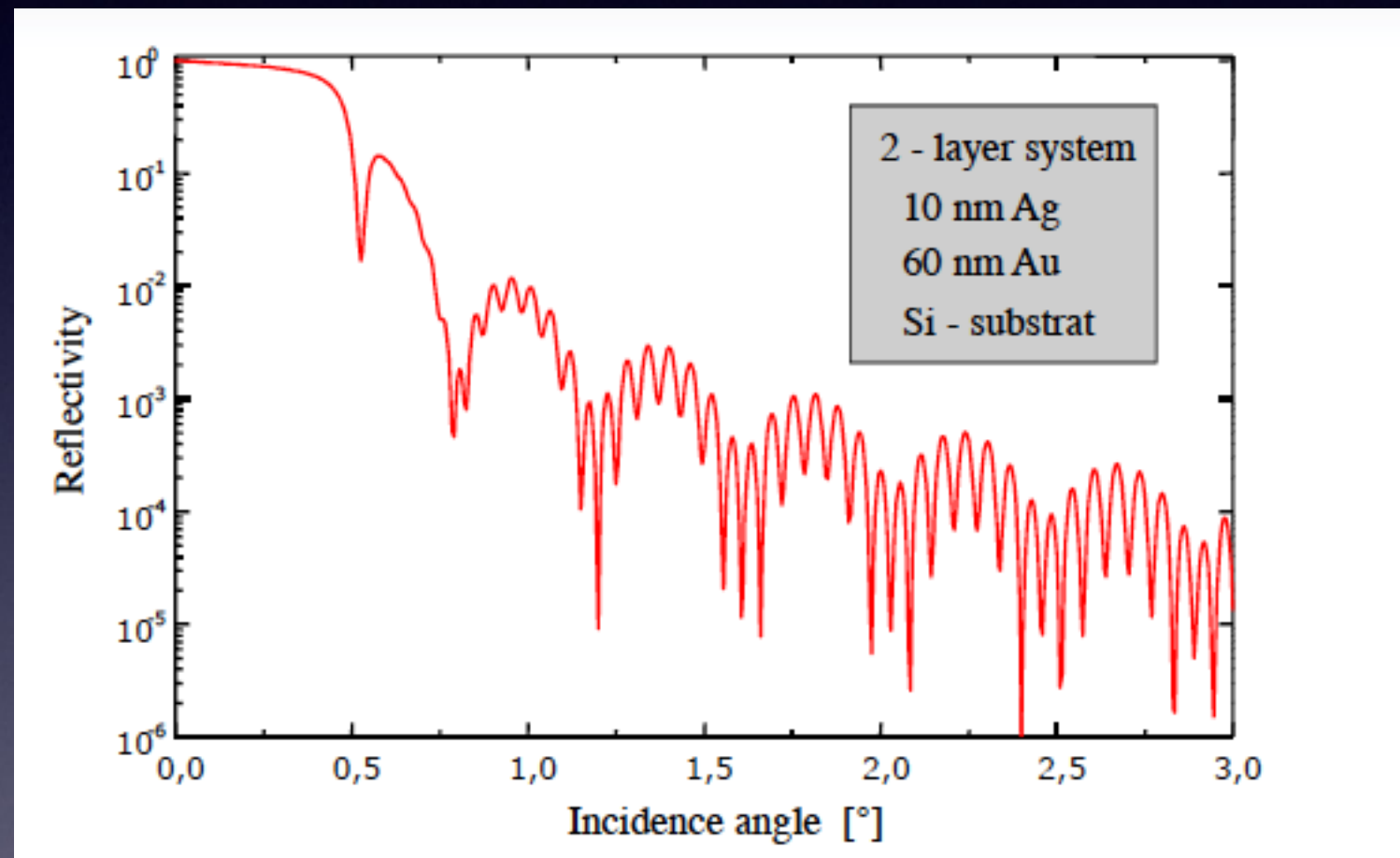
- XRR é muito sensível ao contraste da densidade electrónica
- A amplitude das franjas aumenta com o contraste



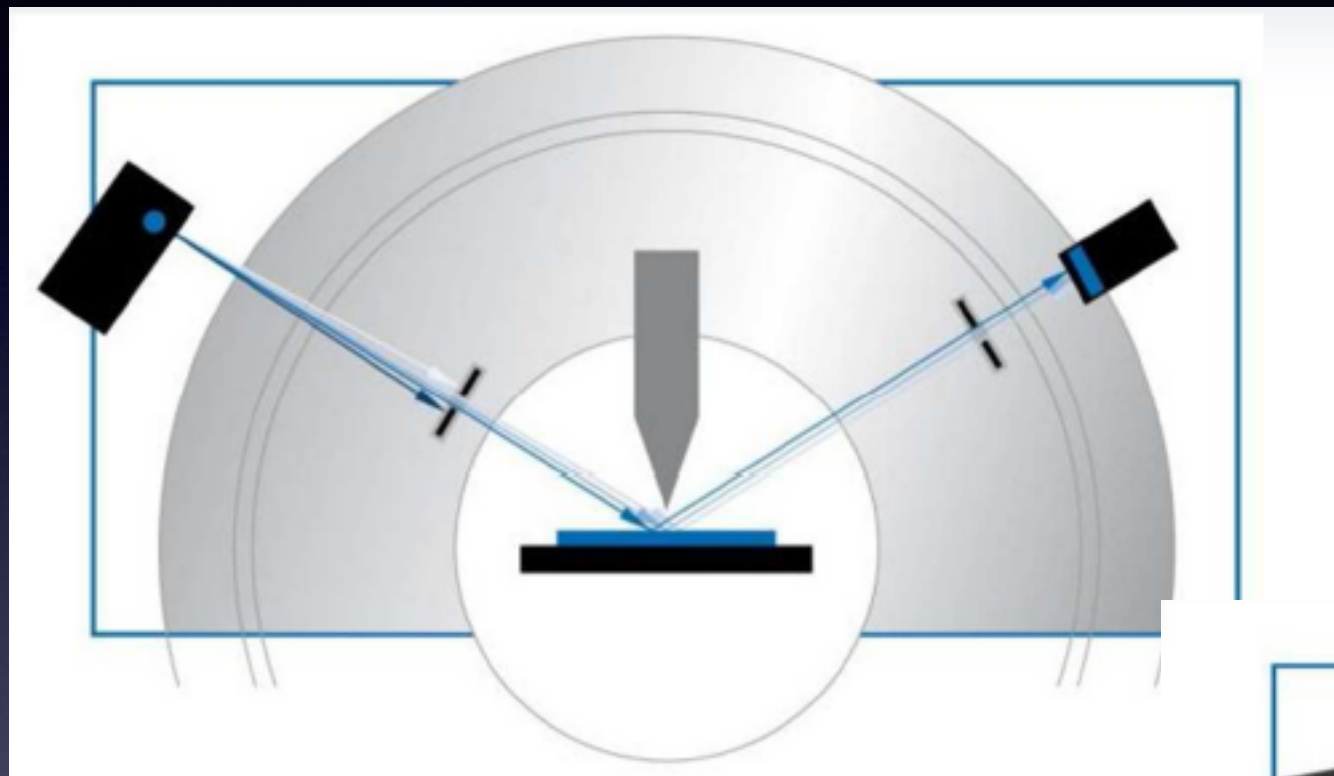
# XRR: amostras

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

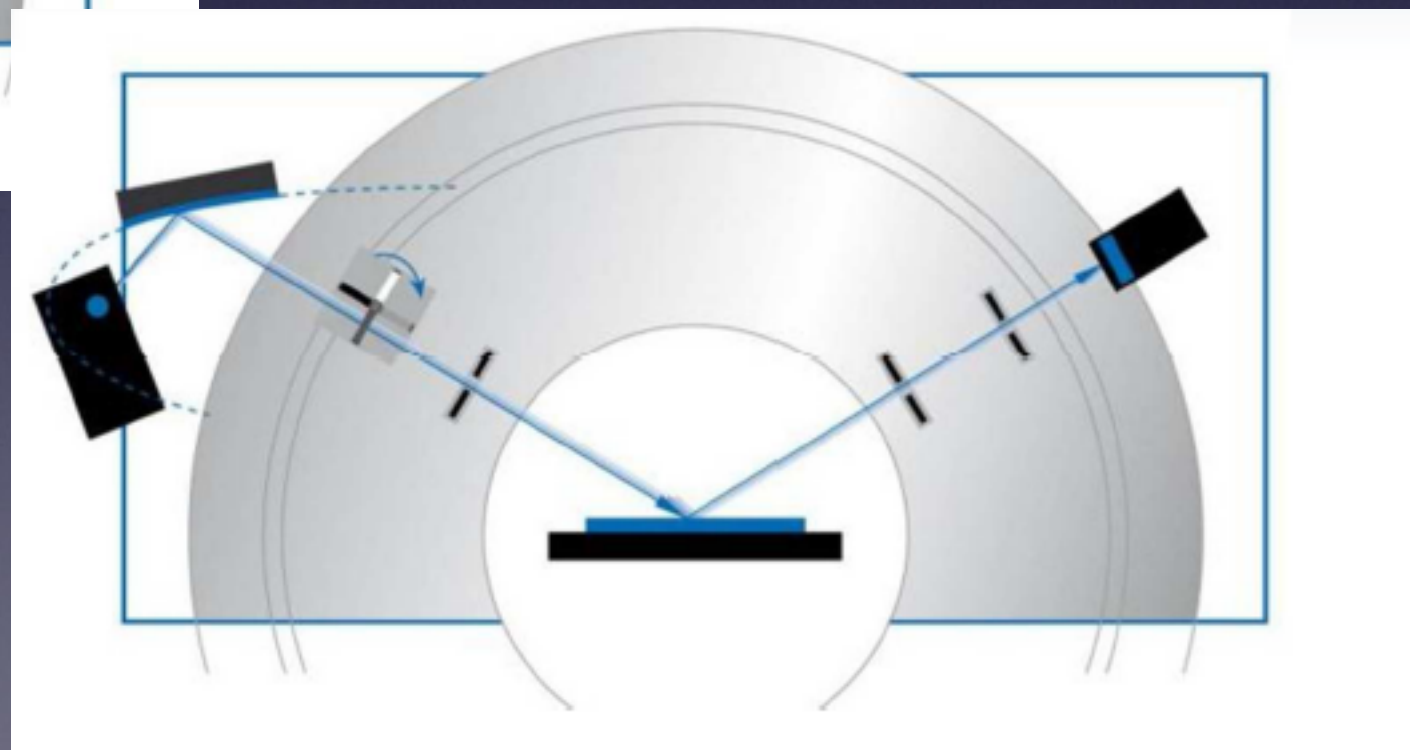
# XRR em multicamadas



# Geometrias para XRR



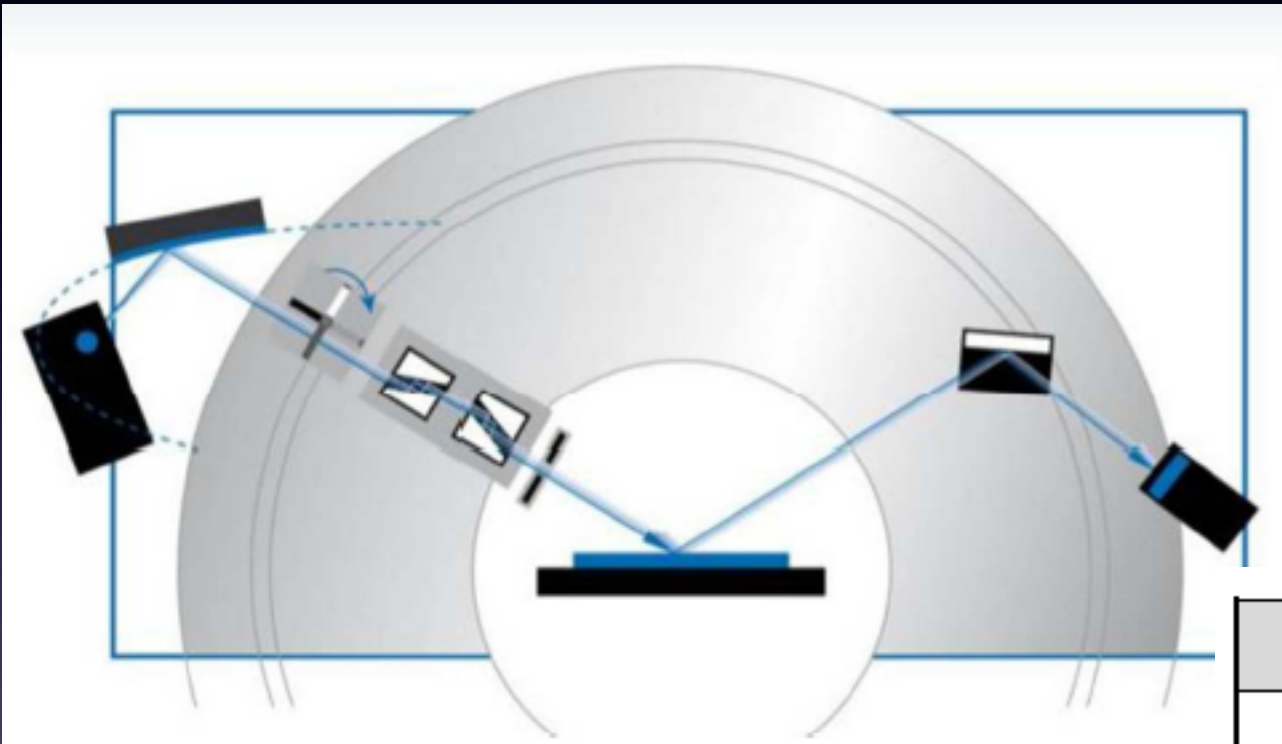
Colimador em navalha (KFE)



Espelho de Göbel

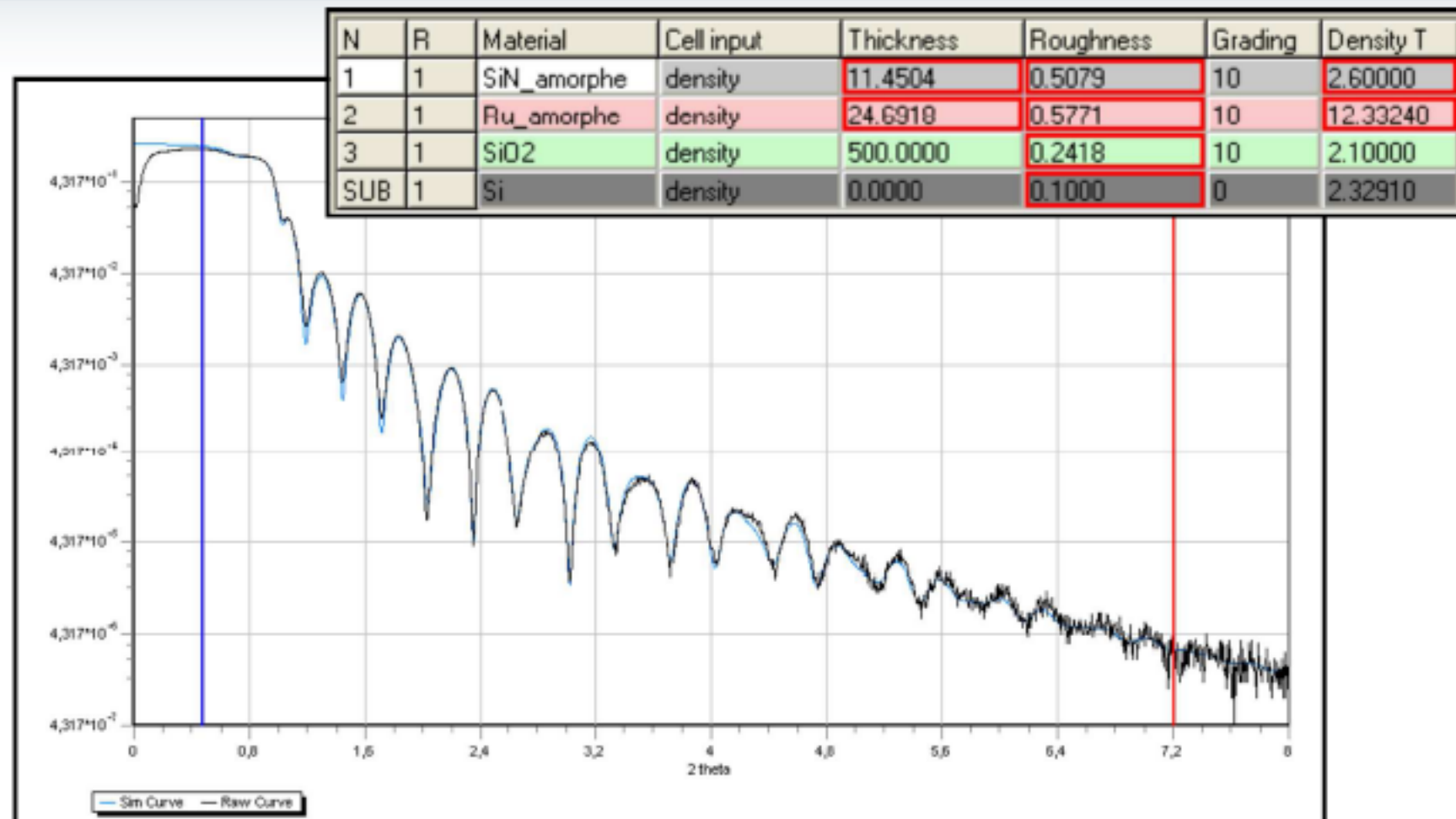


# Alta resolução



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

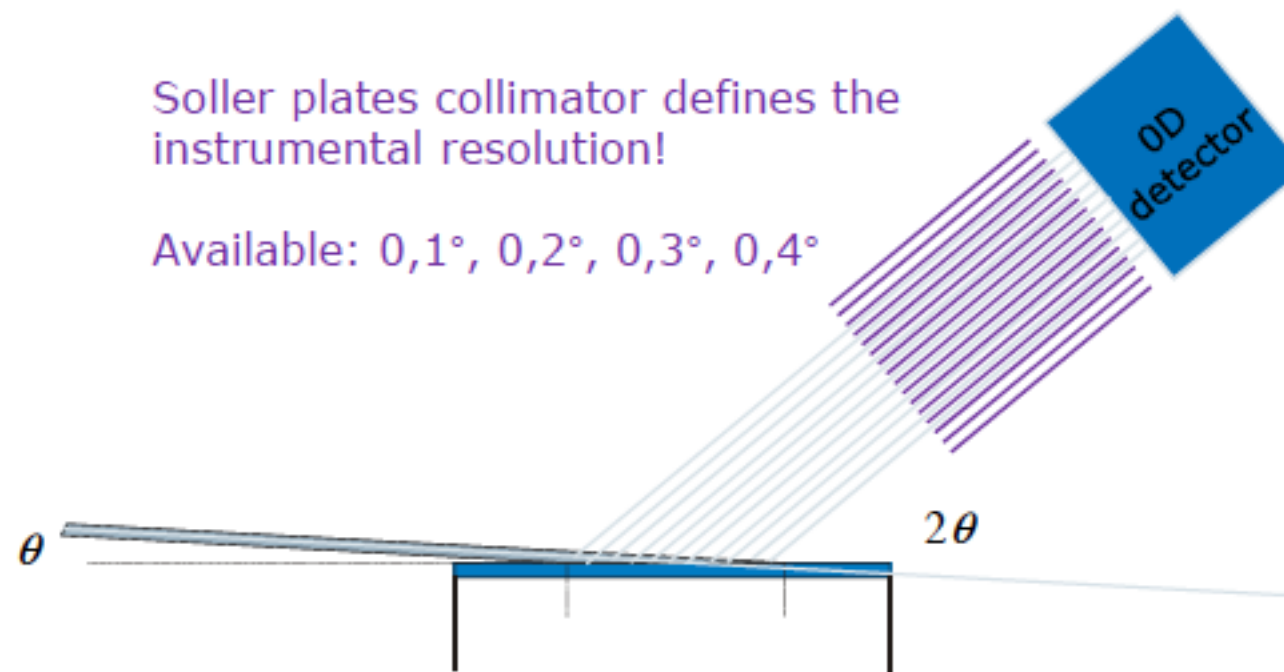


# GIXRD



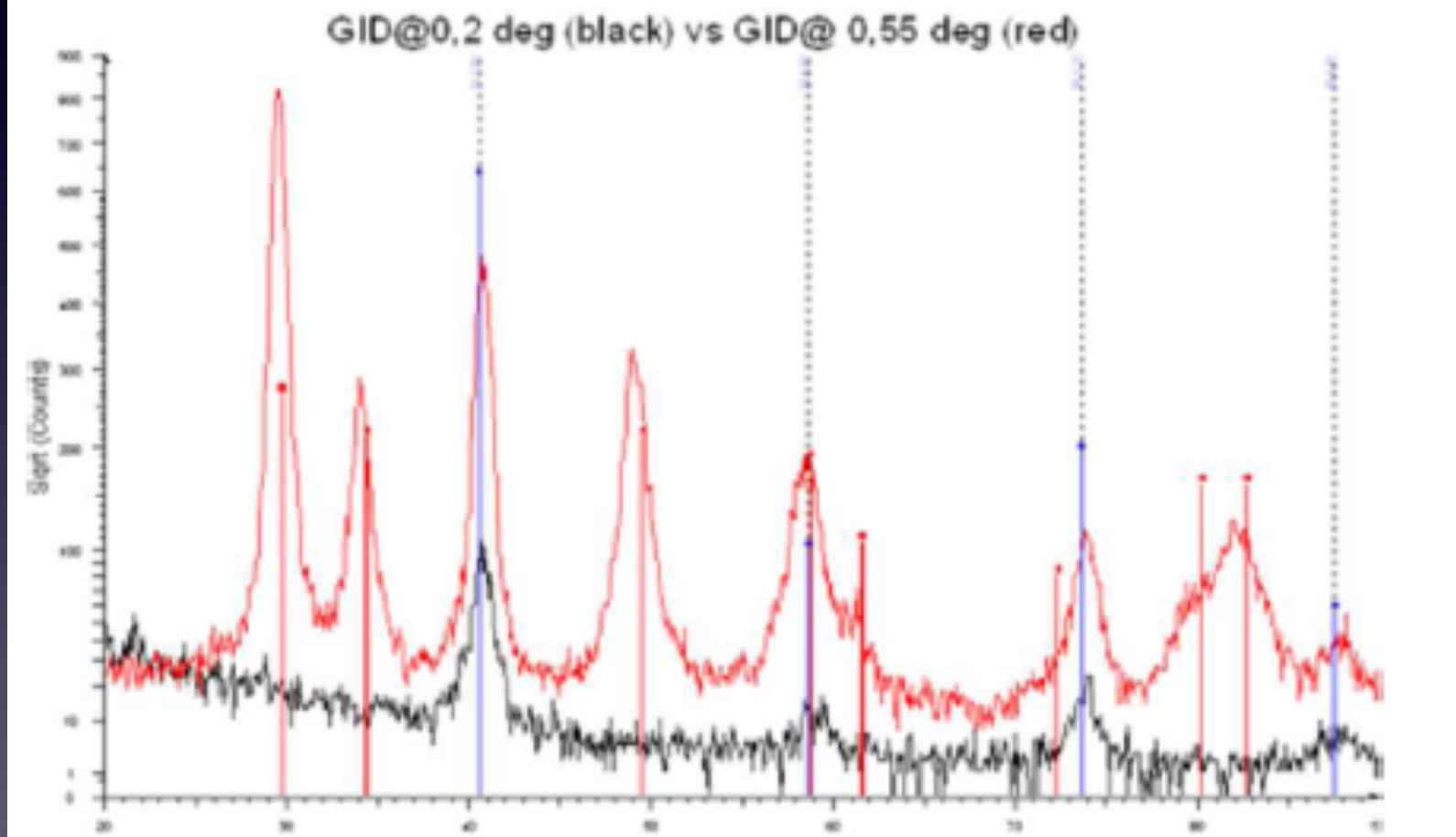
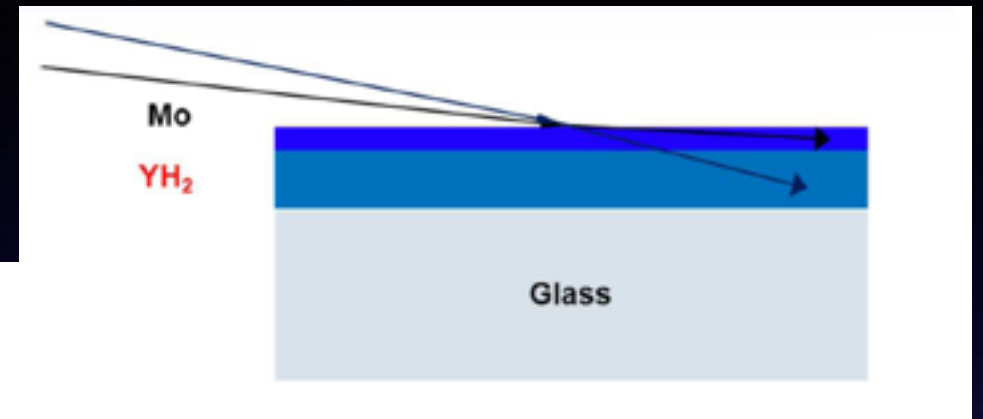
Soller plates collimator defines the instrumental resolution!

Available: 0,1°, 0,2°, 0,3°, 0,4°





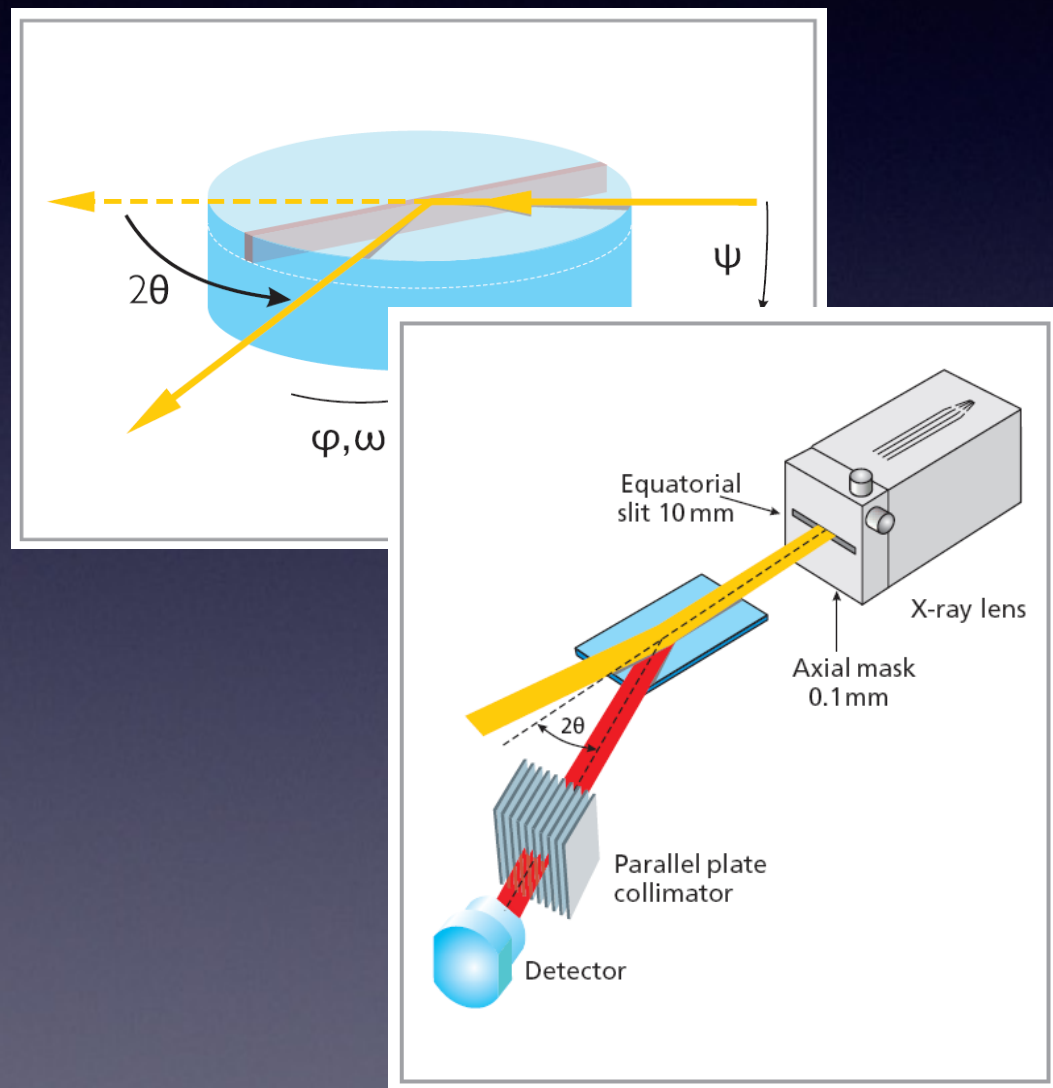
# GIXRD



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

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

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

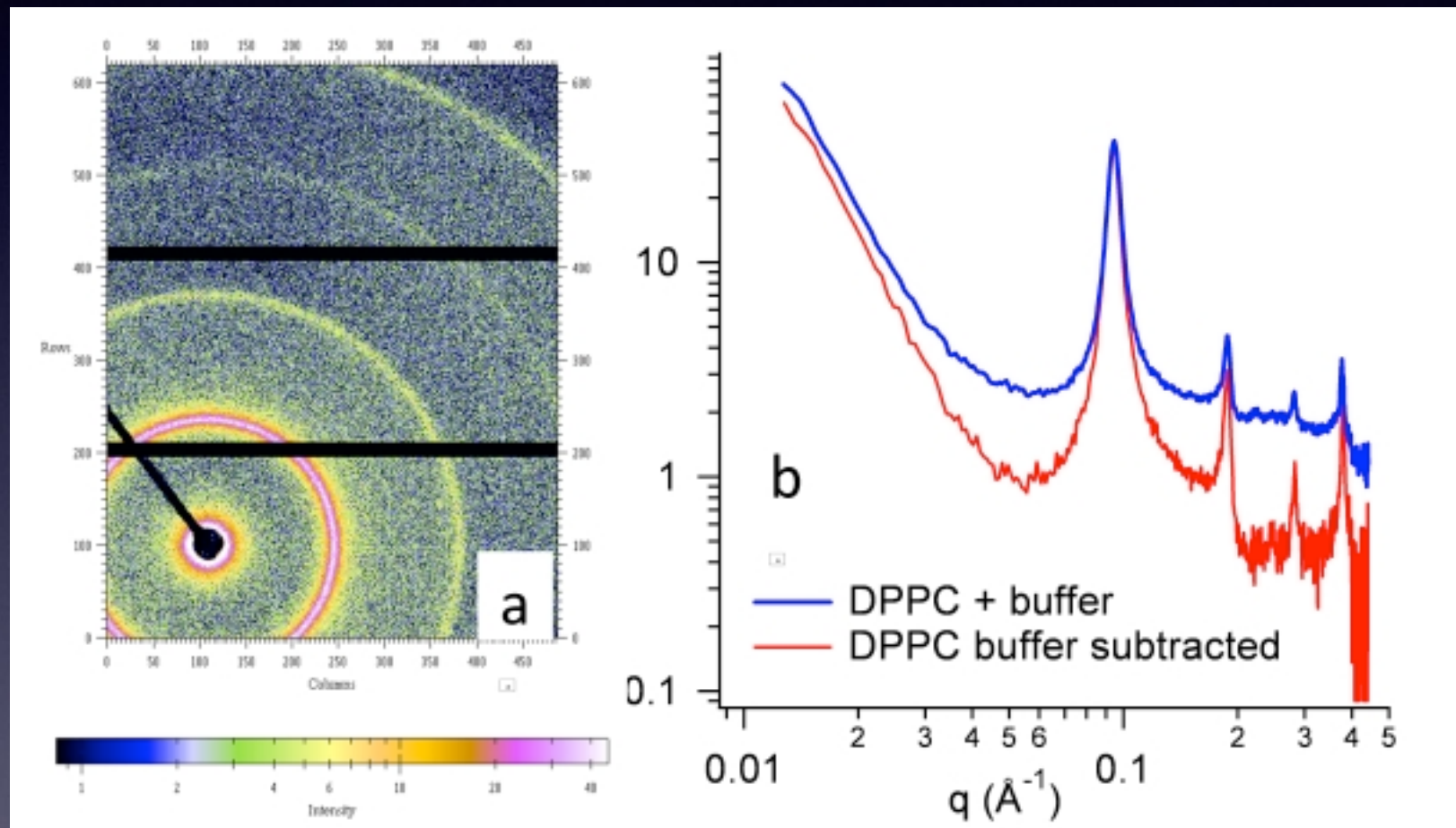
d	2θ	q = (4π/λ) sin θ = 2π/d
10 Å (0.001 micron)	8.84°	0.628 Å <sup>-1</sup>
50 Å	1.77°	
100 Å (0.01 micron)	0.88°	0.0628 Å <sup>-1</sup>
300 Å	0.29°	
600 Å	0.15°	
1000 Å (0.1 micron)	0.09°	0.00628 Å <sup>-1</sup>
10,000 Å (1 micron)	0.009°	0.000628 Å <sup>-1</sup>



# SAXS

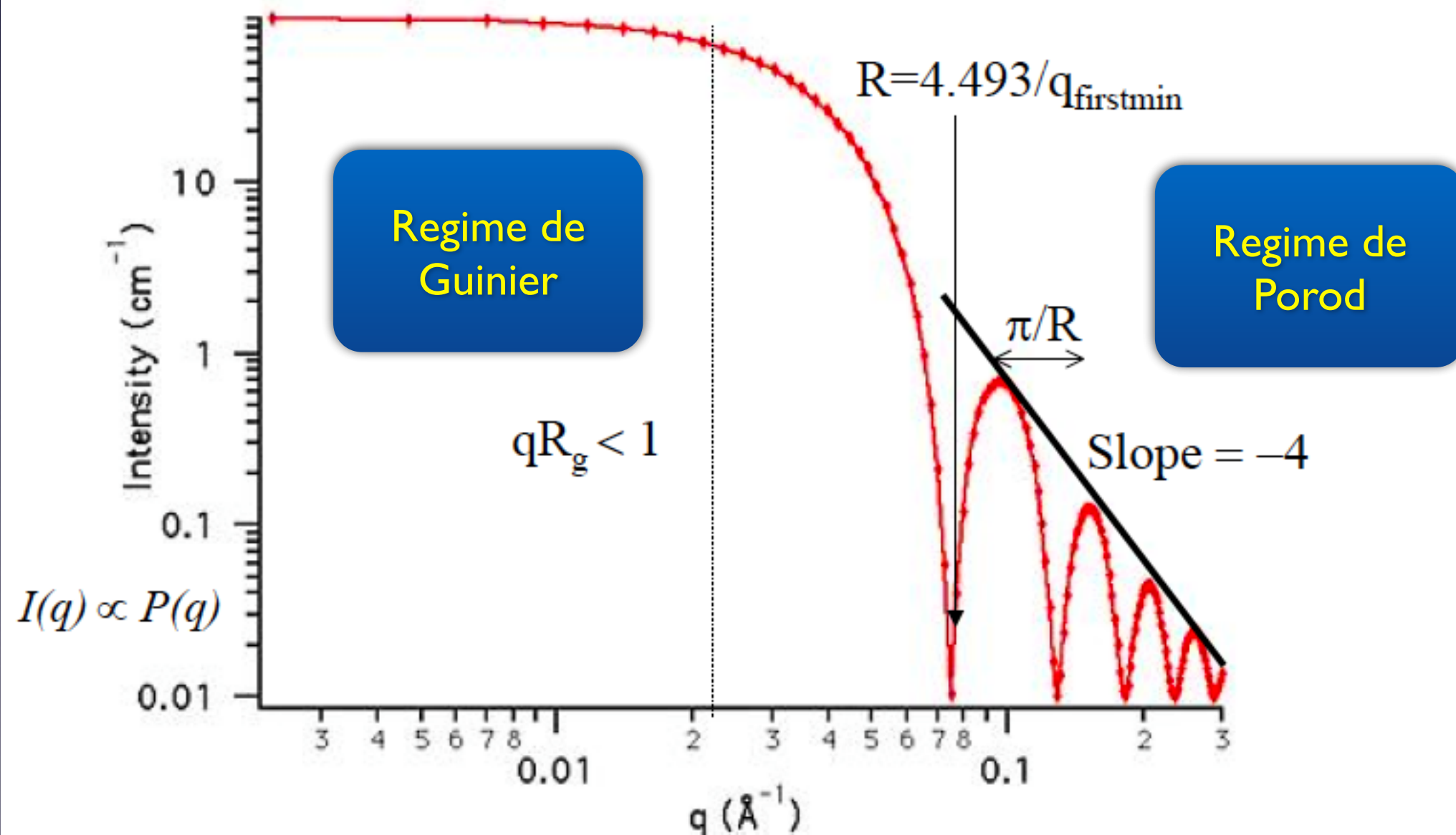


# SAXS



# SAXS

Sistema monodispersivo (esferas)





# Técnicas combinadas

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

