

Difração de raios-X

Técnicas de Caracterização

Código: 44446

Licenciaturas em Química e em Química Tecnológica

Ciência experimental: as posições e o arranjo dos átomos/iões num cristal.

Permite o desenvolvimento de **novos materiais**, e através do conhecimento da sua estrutura, podemos modificá-la de modo a promover novas propriedades ou proporcionar-lhes um comportamento diferente.



Ciência e engenharia dos materiais

Últimos 100 anos - 45 cientistas premiados com o Prémio Nobel pelo seu trabalho relacionado com a cristalografia.



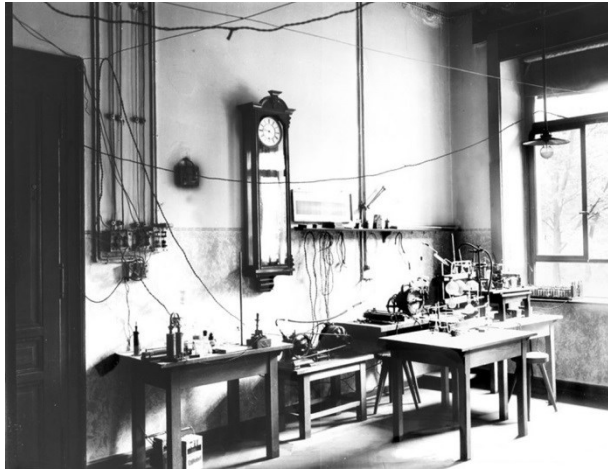
Transversal e fundamental a todas as ciências

Aplicações:

Medicina, biologia, nas indústrias agro-alimentar, minas, aeronáutica, automóvel, farmacêutica, informática, produtos cosméticos...

Raios-X (1895)

Feixes de luz não visíveis ao olho humano



Laboratório do Instituto de Física



Röntgen, físico alemão
1845-1923



1ª radiografia mão
Bertha Röntgen, 1895

Nobel de Física, 1901

Nova forma de radiação: apresentava a propriedade de atravessar corpos opacos e só podia ser detida por substâncias de elevada massa atômica (Pb, por ex.).

- **Séc. XIX:** Início da radiologia de diagnóstico. Impacto no campo da medicina (permitiu desvendar muitos mistérios da estrutura do ser vivo)
- **Séc. XX:** Início da moderna cristalografia (raios-X permitiam "ver" a estrutura da matéria)

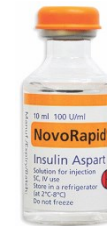
Raios-X ao atingirem os cristais, são difratados em apenas algumas direções de acordo com o arranjo regular e periódico dos seus átomos. Ao medir essas direções e a intensidade dos feixes difratados, é possível produzir uma imagem tridimensional da estrutura atômica do cristal.

Estrutura tridimensional de biomoléculas



Dorothy Hodgkin,
Bioquímica Britânica
(1910 – 1994)
Nobel Química 1964

- Colesterol – 1937
- Penicilina – 1946
- Vitamina B12 – 1956
- Insulina – 1969



Estrutura da insulina natural (produzida pelo pâncreas)
resolvida por cristalografia de raios-X ➡ fabricar insulina.

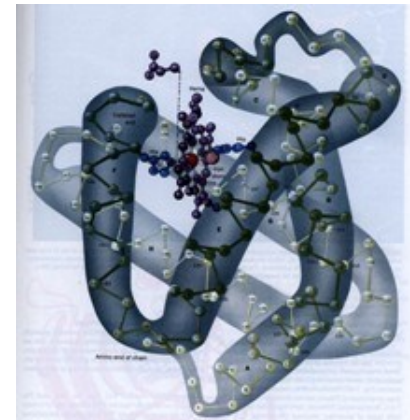
Estrutura cristalina de muitas proteínas, ácidos nucleicos e outras moléculas biológicas foram determinadas usando a cristalografia de raios-X.



John Kendrew, químico, britânico (1917 – 1997)
Max Perutz, biólogo, austríaco (1914 – 2002)

Nobel Química 1962

Mioglobina - 1957

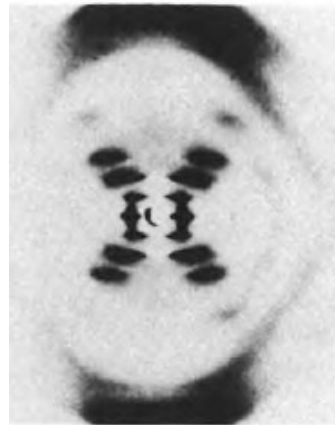


A descoberta da estrutura do DNA

Acontecimento científico que marcou o séc. XX



Rosalind Franklin,
Química Britânica
(1920 – 1958)



1ª imagem de DRX
1952



1953 - Watson, Crick e Wilkins: descrição da dupla hélice

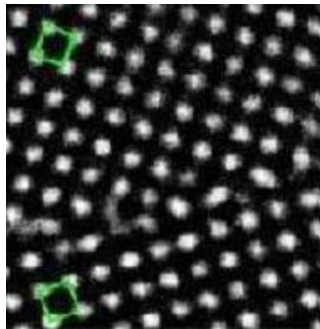
Nobel Fisiologia ou Medicina, 1962

Estrutura

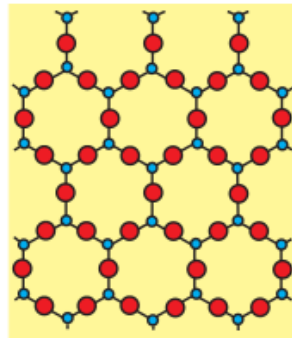
Materiais cristalinos: estrutura altamente organizada

Materiais amorfos: não há ordem de longo alcance

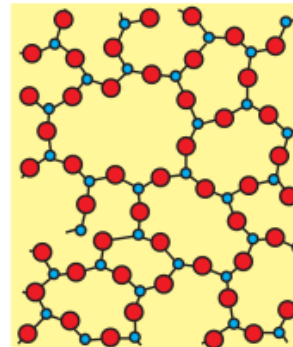
Exemplos:



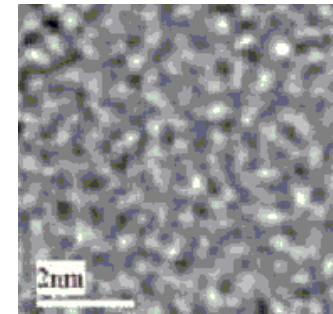
TiO₂
cristalino



Quartzo
cristalino



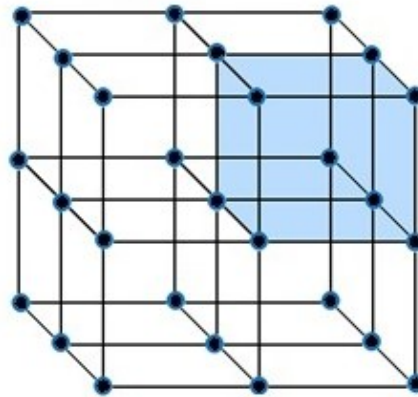
Quartzo
amorfo



Carbono
amorfo

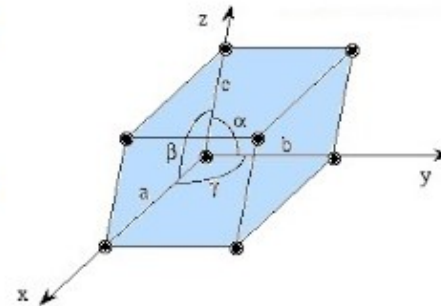
Estrutura cristalina e célula unitária

Unidade básica que é repetida pelo operador translação, mostra a simetria total da estrutura tridimensional



Estrutura tridimensional

Célula unitária



arestas - a, b, c
ângulos - α, β, γ

Átomos representados como esferas rígidas

Sistemas cristalinos

A simetria produz relações entre os vários parâmetros de malha e conduz a sete sistemas cristalinos

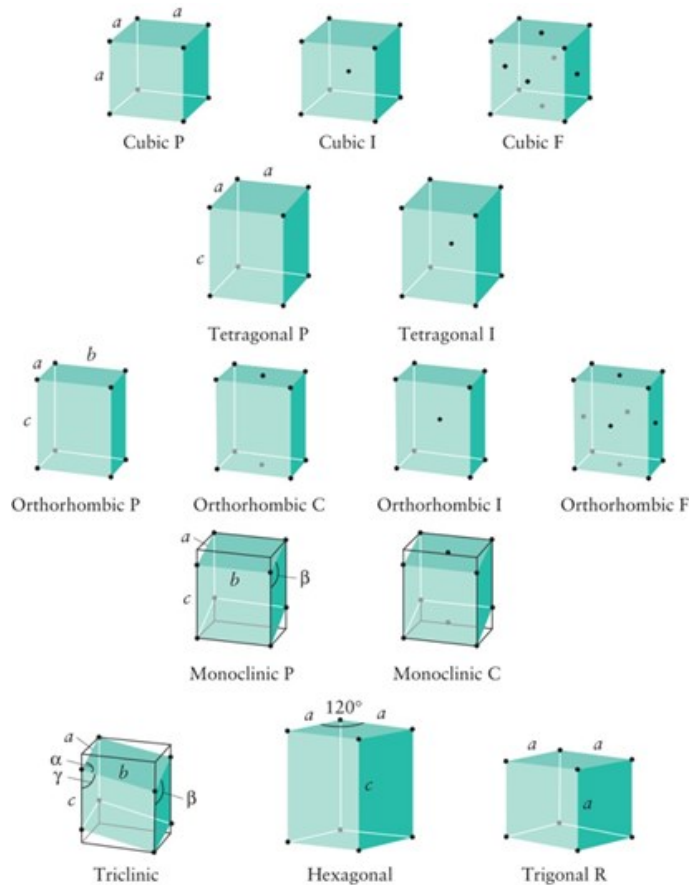
Abaixamento simetria



Sistema cristalino	Eixos	Ângulos entre os eixos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (todos $\neq 90^\circ$)

Nos 7 sistemas cristalinos podemos identificar 14 tipos diferentes de células unitárias - **Redes de Bravais**.

Redes de Bravais



O empilhamento das espécies determina o tipo de rede.

Tipos rede (malha):

P - Primitiva

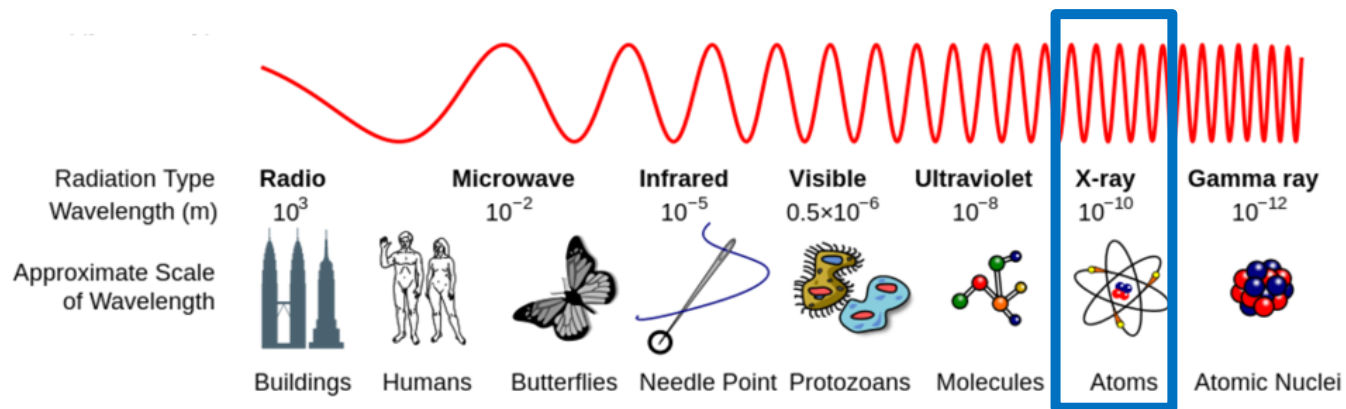
I - Corpo centrado

F - Faces centradas

A, B, C - Bases centradas

Como observar os cristais?

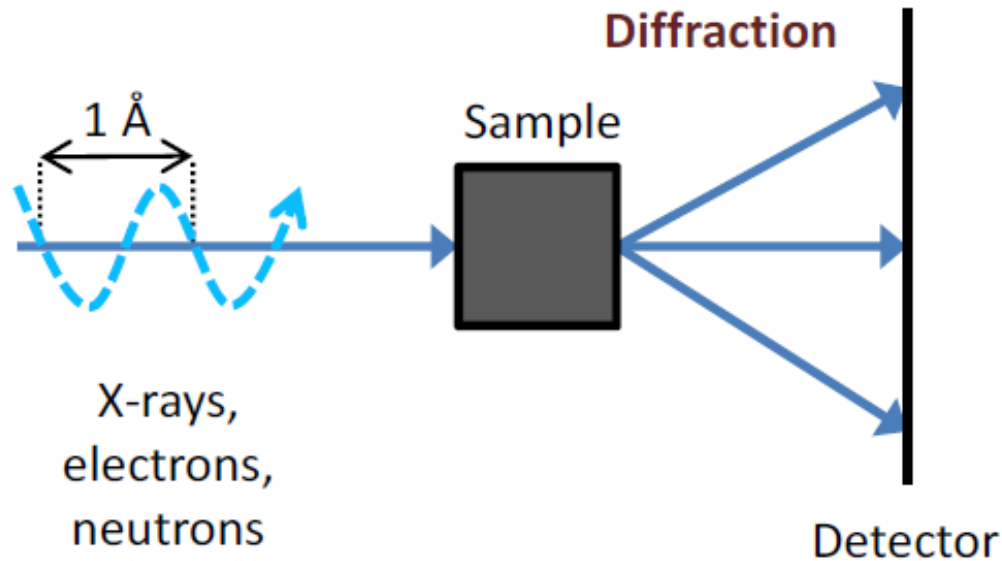
O estudo da estrutura cristalina não é possível através da microscopia ótica (luz visível); é necessário **radiação-X** com comprimento de onda próximo das distâncias interatômicas.



maior λ \Rightarrow raios-X moles \Rightarrow radiografia
menor λ \Rightarrow raios-X duros \Rightarrow cristalografia

Determinação da estrutura

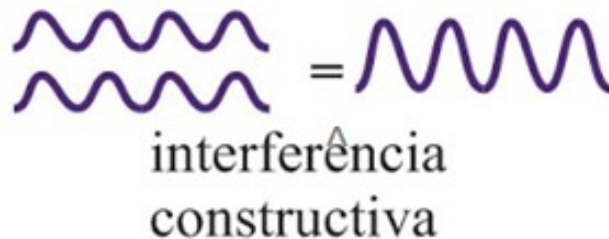
Métodos de difração



Estudar os efeitos causados por um feixe de radiação X sobre um material cristalino

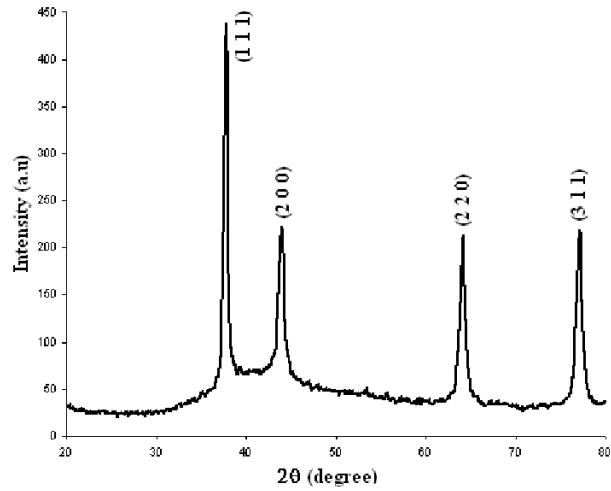
Difração de raios-X

Fenómeno de interferência

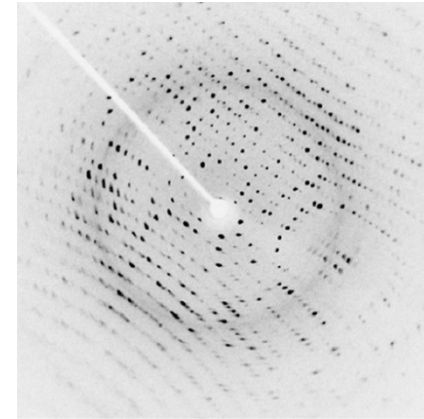


- Os raios-X ao atingirem os cristais, são difratados em apenas algumas direções
- As ondas difratadas recombina-se de acordo com o arranjo regular e periódico dos seus átomos
- Obtém-se um conjunto de picos com diferentes posições e intensidades – **padrão de difração**

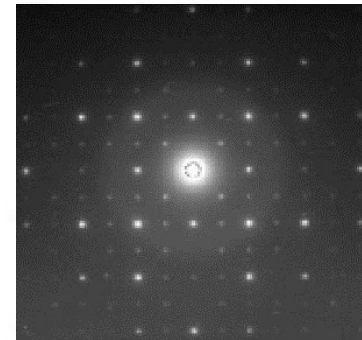
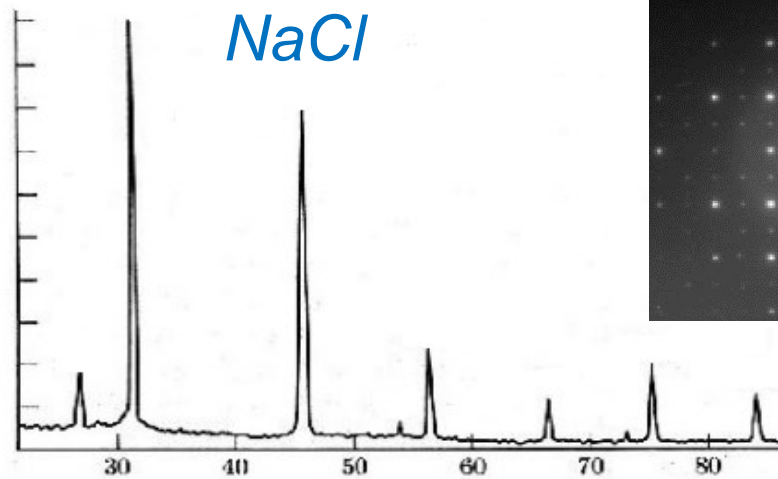
Ag Policristal



Proteína Monocristal

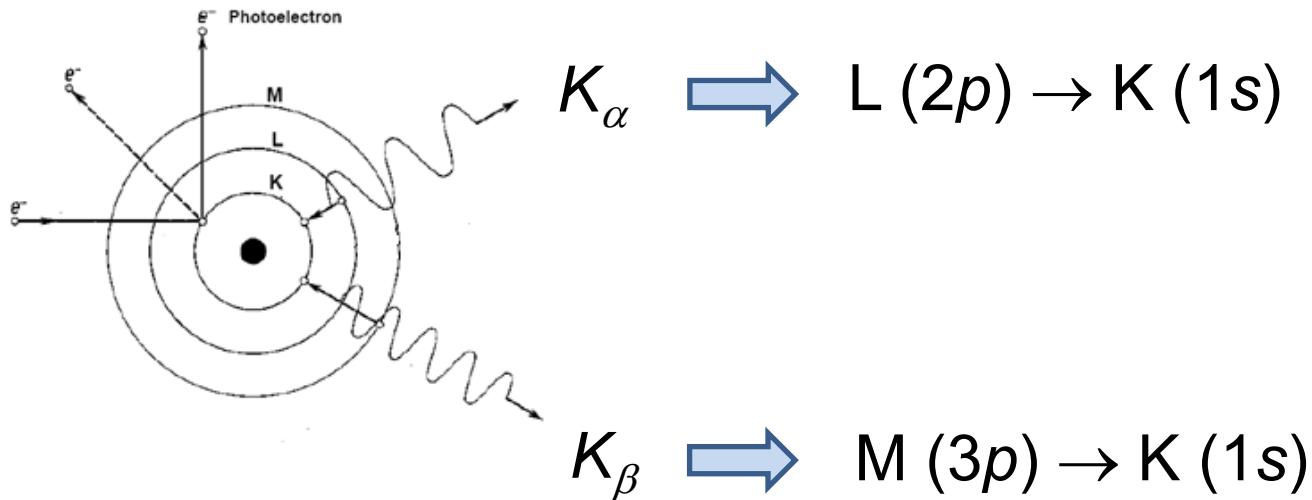


NaCl

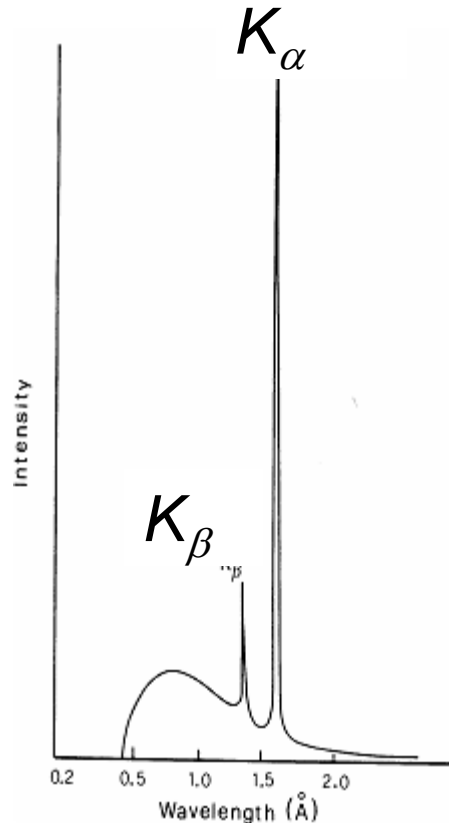


Produção de raios – X

Os raios-X são produzidos a partir de elementos de elevado Z , através de transições de e^- das camadas internas



Espectro de emissão de raios - X de uma ampola de Cu



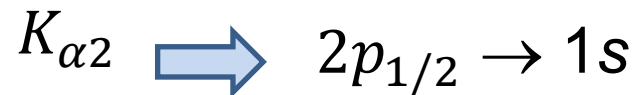
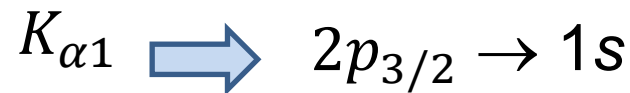
Os raios-X são gerados pela desaceleração dos e^- em cátodos metálicos (processo origina o **espectro contínuo**) e pela excitação inelástica dos e^- das camadas internas dos átomos do mesmo cátodo (processo origina energias bem definidas dos fótons, riscas $K\alpha$ e $K\beta$).

Monocromadores/filtros absorvem a radiação $K\beta$

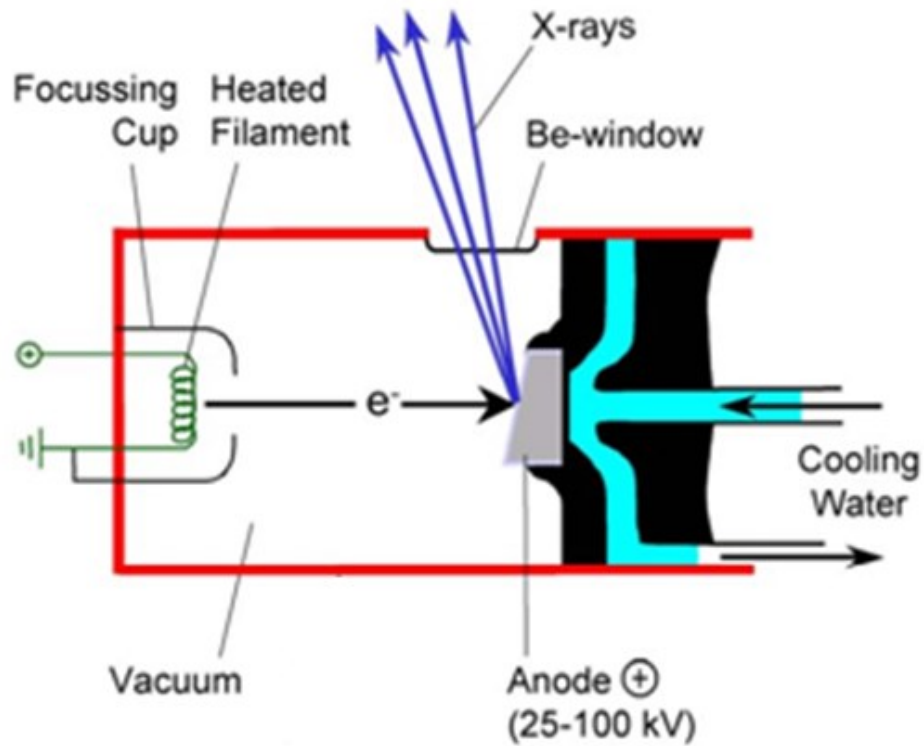
Os dois estados de spin do $e^- p$ envolvido na transição originam o desdobramento das riscas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$

$$J = l + s \qquad l = 1, \quad s = \pm 1/2$$

$$J = 1/2, 3/2$$



Esquema de uma ampola de raios – X



<https://www.youtube.com/watch?v=5NHhZ5Zk-oQ>



Sir William Henry Bragg
1862 - 1942



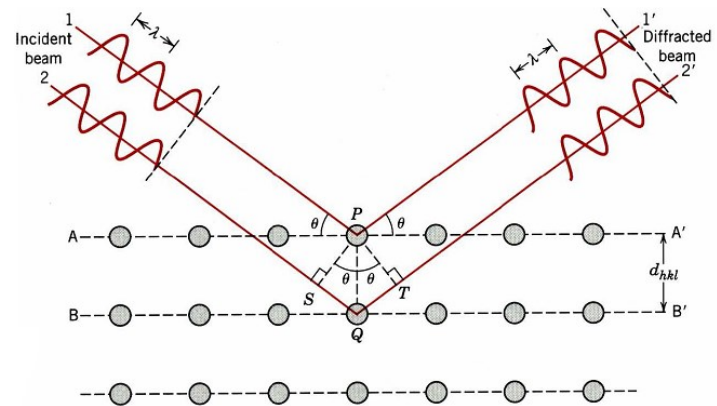
Sir William Lawrence Bragg
1890 - 1971

Prémio Nobel Física, 1915

Lei de Bragg

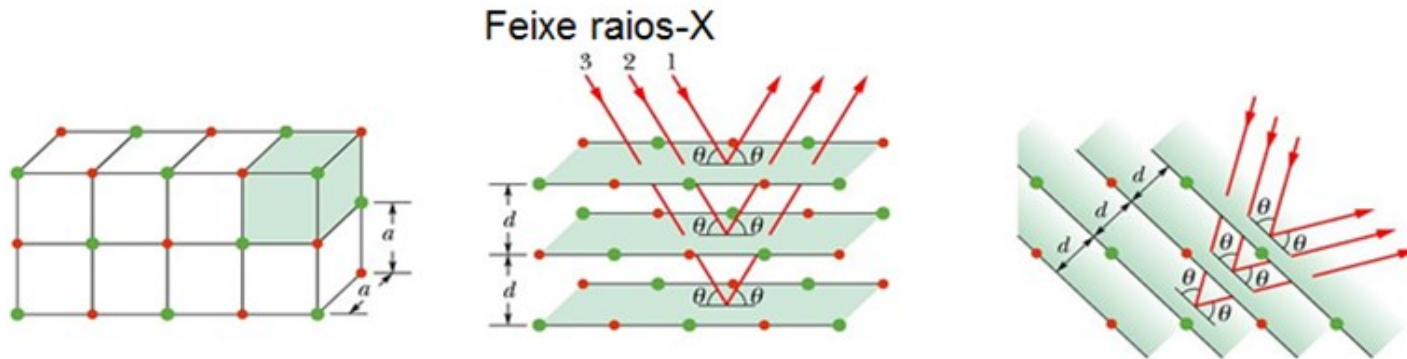
A difração de raios-X por um sólido cristalino pode ser demonstrada considerando a difração pelos pontos contidos num conjunto de planos

Os raios 1 e 2 estão em fase se a distância adicional percorrida pelo raio 2 for igual a um múltiplo inteiro de λ , $SQ + QT = n \lambda$



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

Cada família de planos está separada por uma distância interplanar d_{hkl}



Cada cristal tem um conjunto característico de valores de d_{hkl} .

<https://www.youtube.com/watch?v=QHMzFUo0NL8>

<https://www.youtube.com/watch?v=wtvs1t3YZPw>

A distância interplanar (d_{hkl} ou d) é função dos índices de Miller (hkl) e dos parâmetros de rede (dimensões da célula unitária):

Sistema cúbico:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Sistema tetragonal:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

...

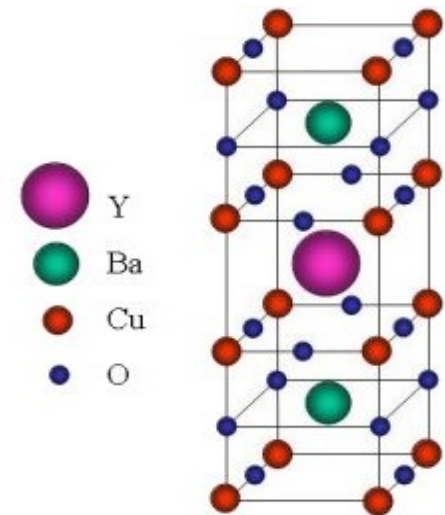
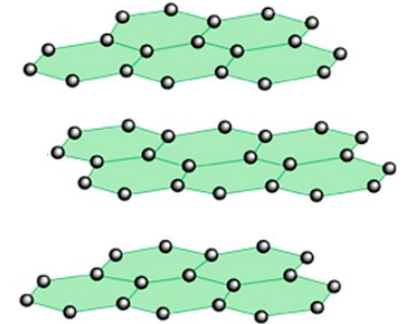
...

Planos cristalográficos. Índices de Miller

- **Determinação da estrutura cristalina:** parâmetros de rede, distâncias e ângulos de ligação
- **Deformação plástica:** a deformação plástica dos metais ocorre pelo deslizamento dos átomos no cristal (escorregando uns sobre os outros). Este deslizamento ocorre (preferencialmente) ao longo de planos e direções específicas do cristal que são os de mais alta densidade atômica
- **Propriedades de transporte:** em certos materiais, a estrutura atômica em determinados planos origina o transporte de elétrons acelerando a condução nestes planos

Exemplos:

- **Grafite** - a condução de calor é mais rápida nos planos hexagonais do que nas direções perpendiculares a esses planos
- **Supercondutores $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$** - planos contendo Cu e O são os responsáveis pela supercondutividade. Estes supercondutores são isoladores em direções perpendiculares aos planos Cu-O

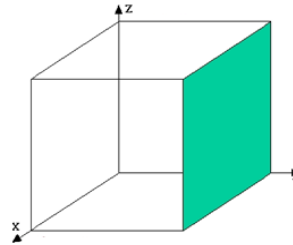


Índices de Miller

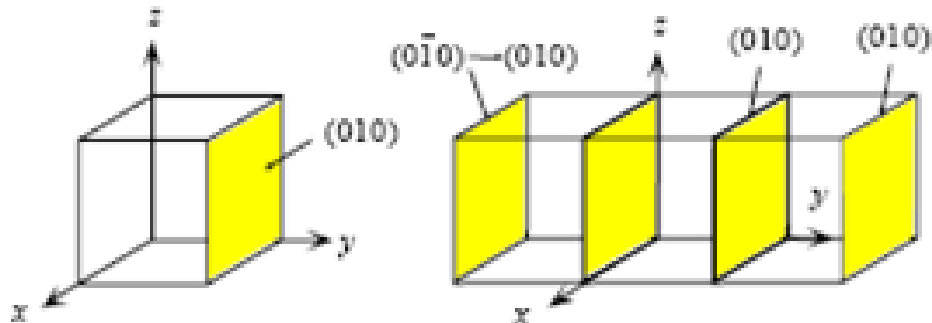
Planos cristalográficos unem os pontos de rede que formam um arranjo tridimensional e mostram a simetria de translação da estrutura. Cada plano faz parte de um conjunto de planos paralelos igualmente distanciados (família de planos $\{hkl\}$). A notação para os planos utiliza os **Índices de Miller** que são obtidos da seguinte maneira:

- Obter as interseções do plano com os eixos cristalográficos x , y e z .
- Obter os inversos destas interseções.
- Reduzir as frações ao mesmo denominador e determinar o menor conjunto de números inteiros. Estes são os índices de Miller do plano cristalográfico e são colocados entre parênteses (hkl).

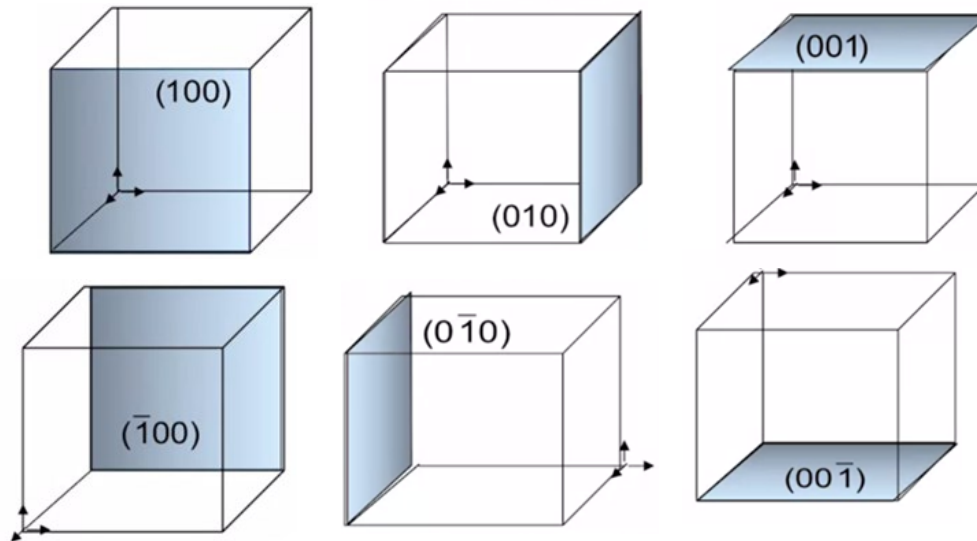
Planos (010)



- Paralelo a x e z
- Intersecta a, b, c ∞ , 1 , ∞
- Inversos $1/\infty$, 1 , $1/\infty$
- Índices de Miller **(010)**



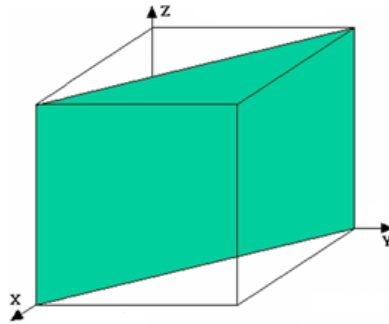
Família de planos $\{100\}$



- Planos interseitam apenas um dos eixo
- Cada plano faz parte de um conjunto de planos paralelos igualmente distanciados, M (multiplicidade) = 6

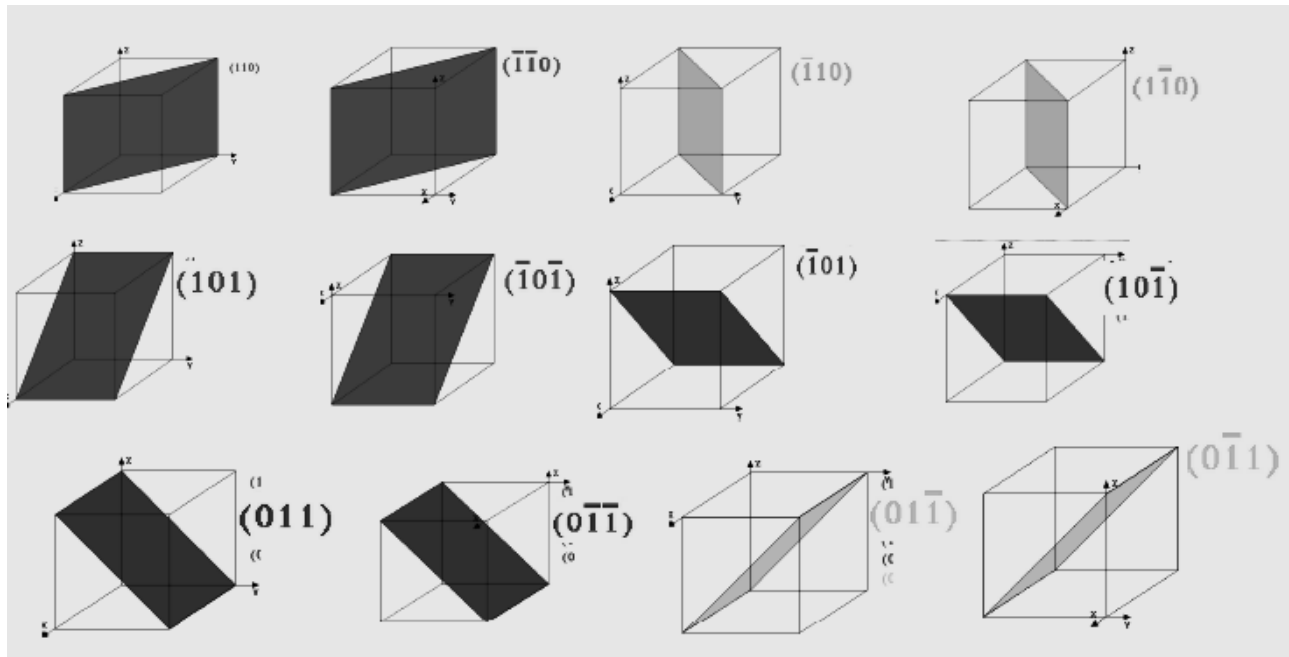
$$(100) (010) (001) (\bar{1}00) (0\bar{1}0) (00\bar{1}) \longrightarrow \{100\}$$

Planos (110)



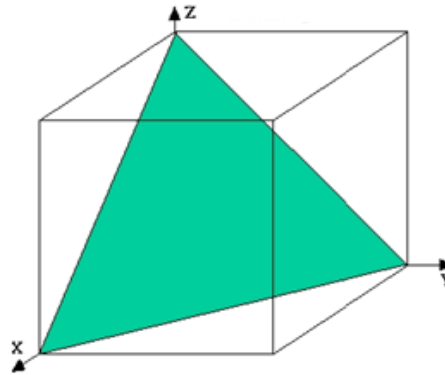
- Corta x e y em 1 e z em ∞
- Intersecta a , b , c 1 , 1 , ∞
- Inversos 1 , 1 , $1/\infty$
- Índices de Miller (110)

Família de planos $\{110\}$



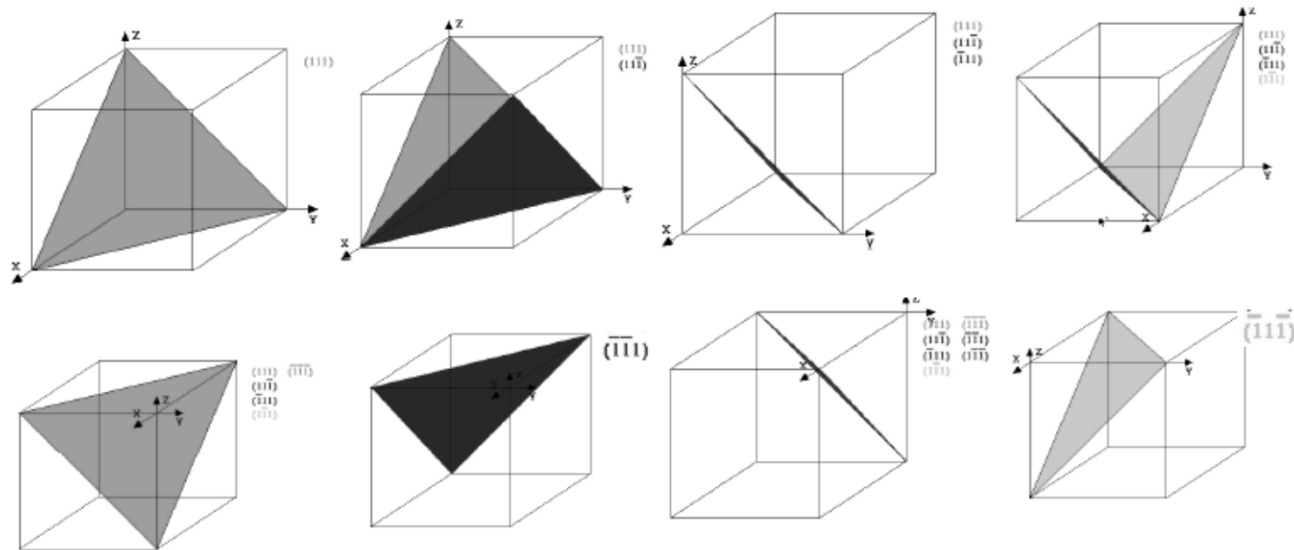
- Planos paralelos a um eixo interseitam os outros dois eixos
- Planos todos equivalentes, $M = 12$

Planos (111)



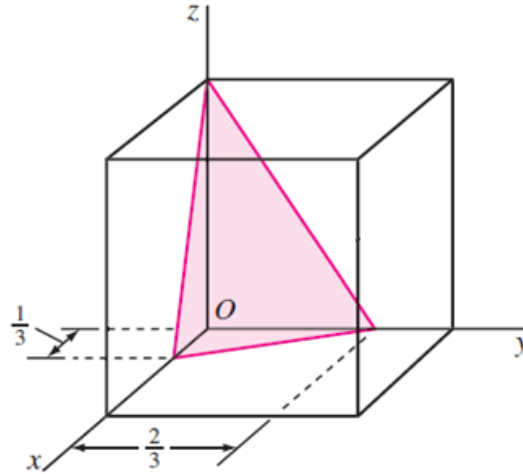
- Corta os 3 eixos cristalográficos em 1
- Intersecta a , b , c 1 , 1 , 1
- Inversos 1 , 1 , 1
- Índices de Miller (111)

Família de planos $\{111\}$



- Os planos interseitam os três eixos
- Todos os planos são equivalentes, $M = 8$

Planos (?)



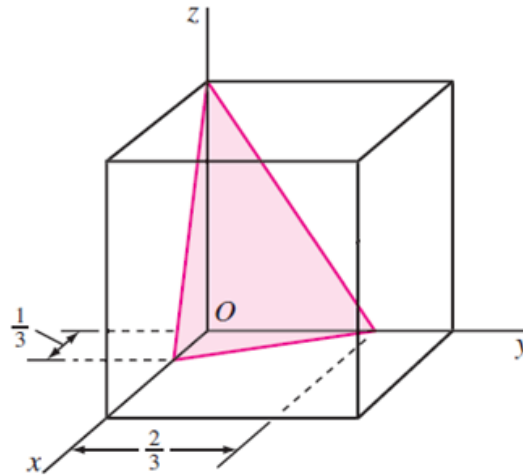
Intersecta a, b, c

Inversos

Reduzir ao mesmo denominador

Fechar entre parênteses

Planos (?)



Intersecta a, b, c

Inversos

Reduzir ao mesmo denominador

Fechar entre parênteses

$1/3, 2/3, 1$

$3, 3/2, 1$

$6 \ 3 \ 2$

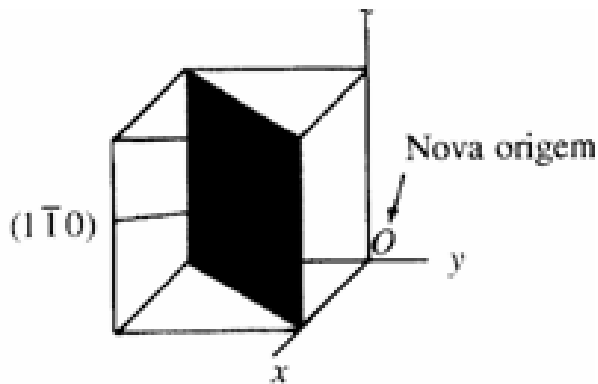
(632)

Desenhar os planos $(1\bar{1}0)$ e (221)

- 1º - Inversos dos índices de Miller
- 2º - Interseções com os eixos
- 3º - Desenhar o plano

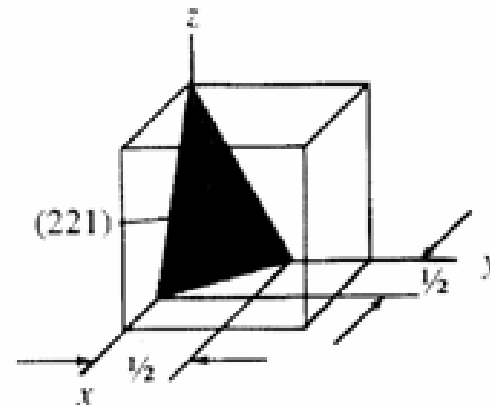
Plano $(1\bar{1}0)$:

interseções às distâncias $x = 1$ e $y = -1$ e paralelo a z



Plano (221) :

interseções às distâncias $x = 1/2$, $y = 1/2$ e $z = 1$



Fazer os exercícios de 1 a 8 da série