

Outras extinções ou ausências

Elementos de simetria espacial presentes nas estruturas cristalinas



Ausências

(alguns picos não são observados)

- Planos deslizantes: Eixo de rotação + translação (a, b, \dots)
- Eixos helicoidais: Plano de reflexão + translação ($2_1, 4_1, \dots$)

As formas poliédricas dos cristais evidenciam determinada geometria e podem ser agrupadas em grupos pontuais em função dos elementos de simetria que apresentam em comum.

Grupos pontuais de simetria

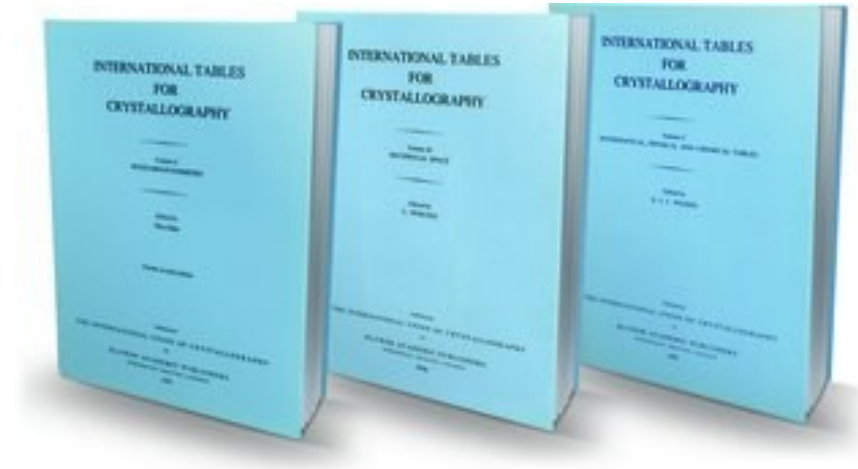
+

Operador de simetria translação t



230 grupos espaciais de simetria

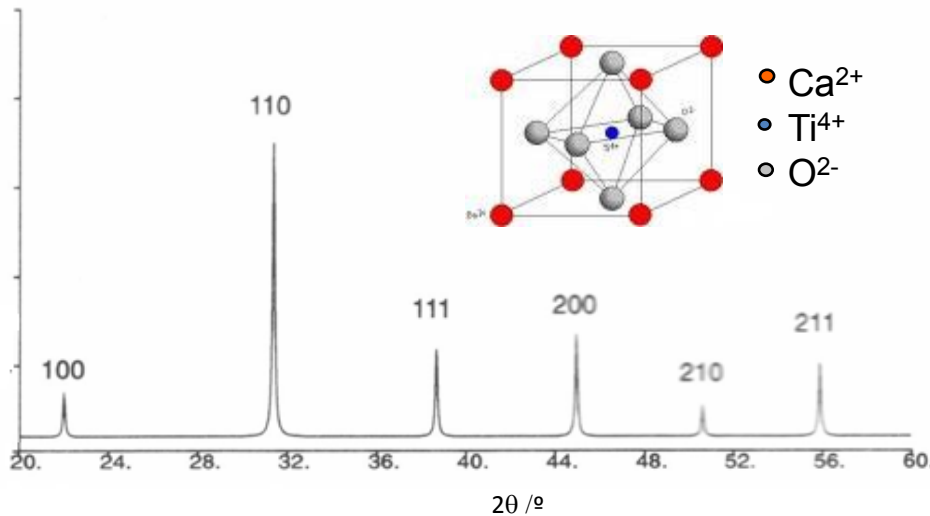
Todas as propriedades de simetria estão bem estabelecidas e disponíveis:



*International Table
for Crystallography,
volume A*

A operação de todos os elementos de simetria rotação, reflexão, inversão e translação do grupo espacial, aplicada à célula unitária, gera a estrutura cristalina

Exemplos: BaTiO₃, a = 4.02 Å



SG # n° 221

Pm3m ou *P4/m 3 2/m*



Não existem:

- Plano deslizante
- Eixo helicoidal

No. 221

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5); (13); (25)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

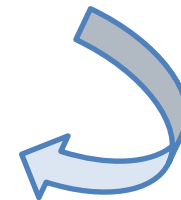
	(1)	(2)	(3)	(4)
48	x, y, z	\bar{x}, \bar{y}, z	\bar{x}, y, \bar{z}	x, \bar{y}, \bar{z}
	z, x, y	z, \bar{x}, \bar{y}	\bar{z}, \bar{x}, y	\bar{z}, x, \bar{y}
	y, z, x	\bar{y}, z, \bar{x}	y, \bar{z}, \bar{x}	\bar{y}, \bar{z}, x
	y, x, \bar{z}	$\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$	y, \bar{x}, z	\bar{y}, x, z
	x, z, \bar{y}	\bar{x}, z, \bar{y}	$\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$	x, \bar{z}, y
	z, y, \bar{x}	z, \bar{y}, \bar{x}	\bar{z}, y, x	$\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$
	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	x, y, \bar{z}	x, \bar{y}, z	\bar{x}, y, z
	$\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$	\bar{z}, x, y	z, x, \bar{y}	z, \bar{x}, y
	$\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$	y, \bar{z}, x	\bar{y}, z, x	y, z, \bar{x}
	\bar{y}, \bar{x}, z	y, x, z	\bar{y}, x, \bar{z}	y, \bar{x}, \bar{z}
	\bar{x}, \bar{z}, y	x, \bar{z}, \bar{y}	x, z, y	\bar{x}, z, \bar{y}
	z, y, \bar{x}	\bar{z}, y, \bar{x}	z, \bar{y}, \bar{x}	z, y, x

Reflection conditions
 h, k, l permutable
General:
no conditions

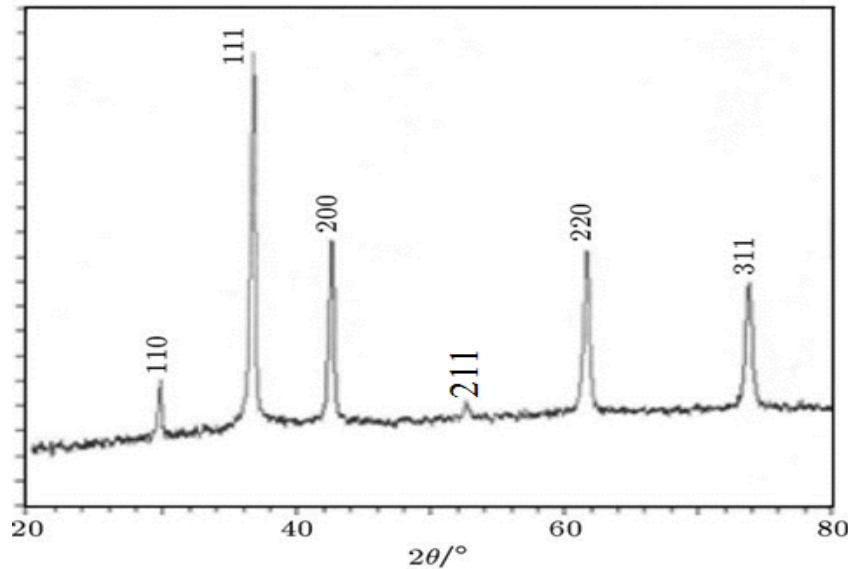
Special: no extra conditions



Não há ausências



Cu_2O , $a = 4.27 \text{ \AA}$



SG # n° 224
 $\overline{Pn}3m$ ou $P4_2/n \overline{3} 2/m$



Existe:
 Eixo helicoidal



CONTINUED

No. 224

$Pn\overline{3}m$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5); (13); (25)

Positions

Multiplicity,
 Wyckoff letter,
 Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

h, k, l permutable

General:

$0kl: k+l = 2n$

$h00: h = 2n$

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates
48 l 1	(1) x, y, z (2) \bar{x}, \bar{y}, z (3) \bar{x}, y, \bar{z} (4) x, \bar{y}, \bar{z}
	(5) z, x, y (6) z, \bar{x}, \bar{y} (7) \bar{z}, \bar{x}, y (8) \bar{z}, x, \bar{y}
	(9) y, z, x (10) \bar{y}, z, \bar{x} (11) y, \bar{z}, \bar{x} (12) \bar{y}, \bar{z}, x
	(13) $y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (14) $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (15) $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (16) $\bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
	(17) $x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$ (18) $\bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$ (19) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$ (20) $x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$
	(21) $z + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ (22) $z + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ (23) $\bar{z} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ (24) $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$
	(25) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (26) $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (27) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ (28) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
	(29) $\bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$ (30) $\bar{z} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$ (31) $z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}$ (32) $z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$
	(33) $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ (34) $y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ (35) $\bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$ (36) $y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$
	(37) \bar{y}, \bar{x}, z (38) y, x, z (39) \bar{y}, x, \bar{z} (40) y, \bar{x}, \bar{z}
	(41) \bar{x}, \bar{z}, y (42) x, \bar{z}, \bar{y} (43) x, z, y (44) \bar{x}, z, \bar{y}
	(45) \bar{z}, \bar{y}, x (46) \bar{z}, y, \bar{x} (47) z, \bar{y}, \bar{x} (48) z, y, x

Ausências

(210) (320)...

(100) (300) ...

Como o sistema é cúbico, escrever:

$$(h00) \rightarrow h=2n$$

$$(hk0) \rightarrow h+k=2n$$

é o mesmo que:

$$(h00) (0k0) (00l) \rightarrow h=2n, k=2n, l=2n$$

$$(hk0) (h0l) (0kl) \rightarrow h+k=2n, h+l=2n, k+l=2n$$

5-0667 MINOR CORRECTION



d	2.47	2.14	1.51	3.020	Cu ₂ O			
I/I ₁	100	37	27	9	COPPER (I) OXIDE (CUPRITE)			
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405	Filter Ni						
Dia.	Cut off	Coll.	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
I/I ₁ G. C. DIFFRACTOMETER			d corr. abs.?	3.020	9	110		
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. II			23 (1953)	2.465	100	111		
S.G. O _h ⁴ - Pn3m			2.135	37	200			
Sys. CUBIC			1.743	1	211			
a ₀ 4.2696	b ₀	c ₀	1.510	27	220			
c	β	γ	Z 2	1.287	17	311		
Ref. I 1112.				1.233	4	222		
I c	n α β	γ	Sign	1.0674	2	400		
TV	D _x 6.100 mp	Color		0.9795	4	331		
Ref.				.9548	3	420		
SAMPLE PREPARED AT THE NBS. SPECT. ANAL. 1 < 1%				.8715	3	422		
CA, SI; < 0.1% AL, MG; < 0.01% AG, B, BA, FE, TI				.8216	3	511		
< 0.001% MN, PB, SN.								
X-RAY PATTERN AT 25°C.								
REPLACES 1-1142, 2-1067, 3-0892, 3-0898								

Ausências:

(100) (210) (300)

Outras extinções ou ausências (aparentes)

Os raios-X são difratados pelos elétrons



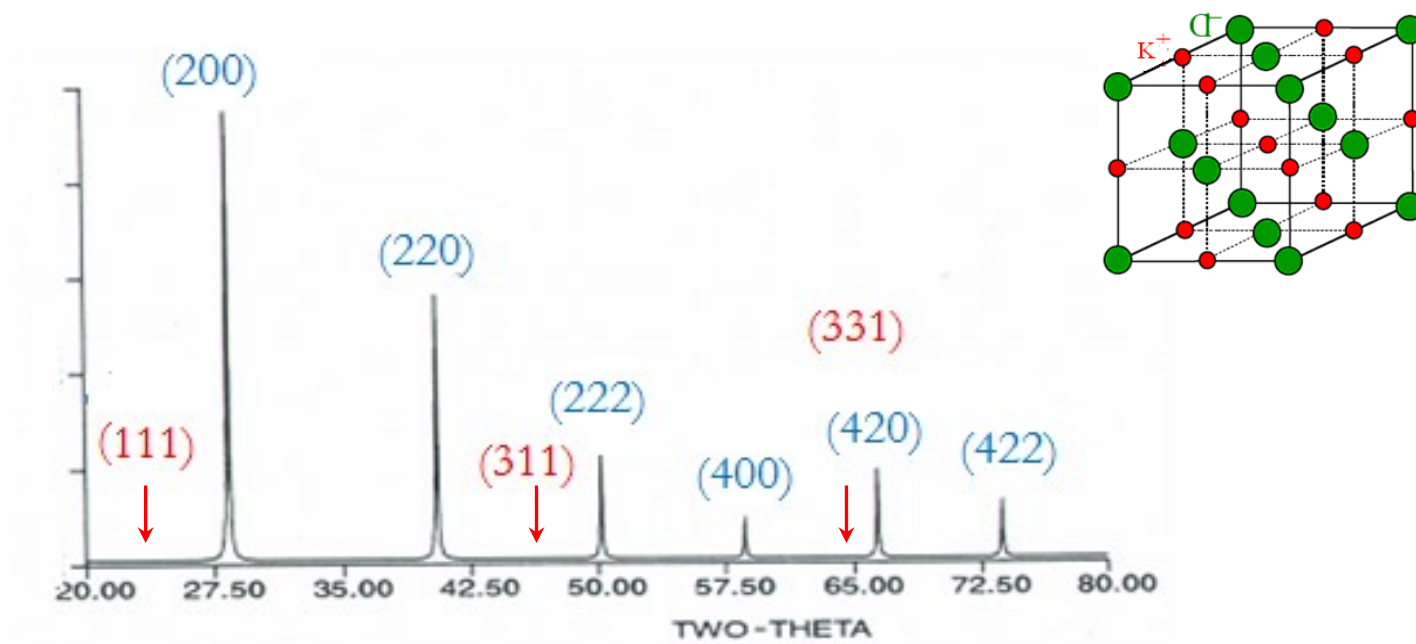
Espécies isoeletrônicas exibem um grau de difração muito idêntico (são praticamente indistinguíveis em DRX)



Alguns picos são tão pequenos que dão origem a ausências aparentes

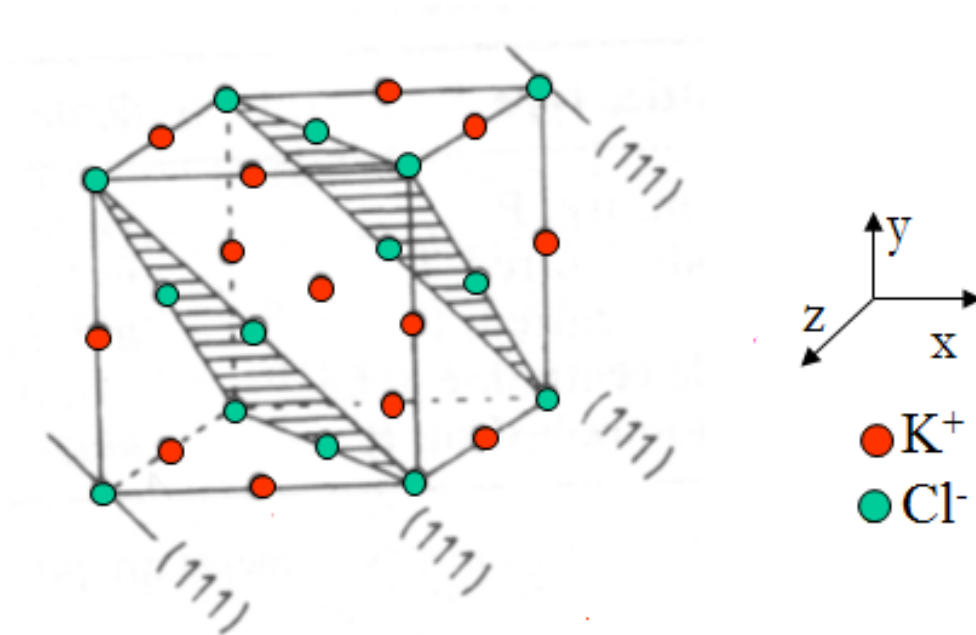
Exemplo: KCl (estrutura CFC)

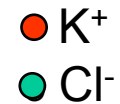
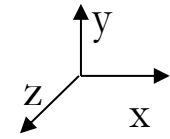
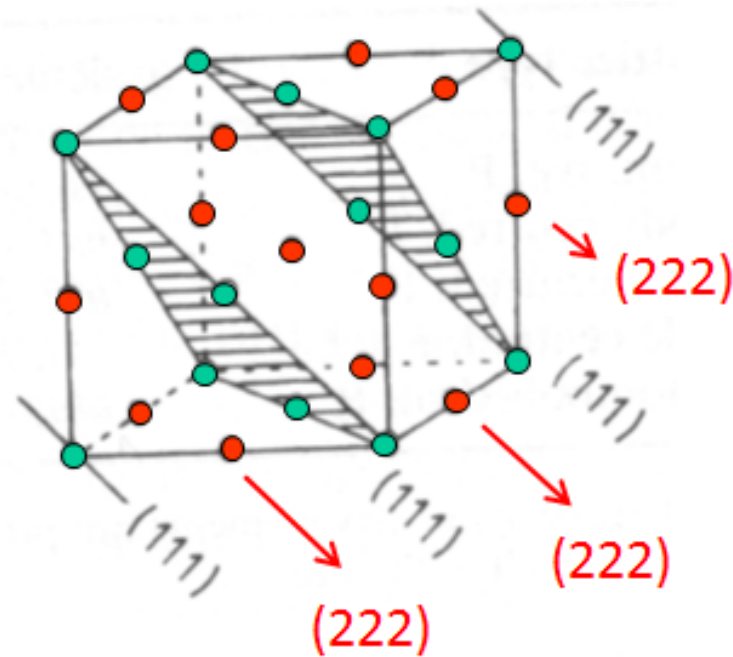
Espécies isoeletrônicas K^+ e Cl^-



As reflexões (111) (311) (331)... não são observadas!

Porque razão a reflexão (111) não aparece no difractograma do KCl ?

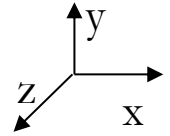
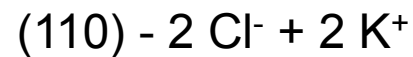
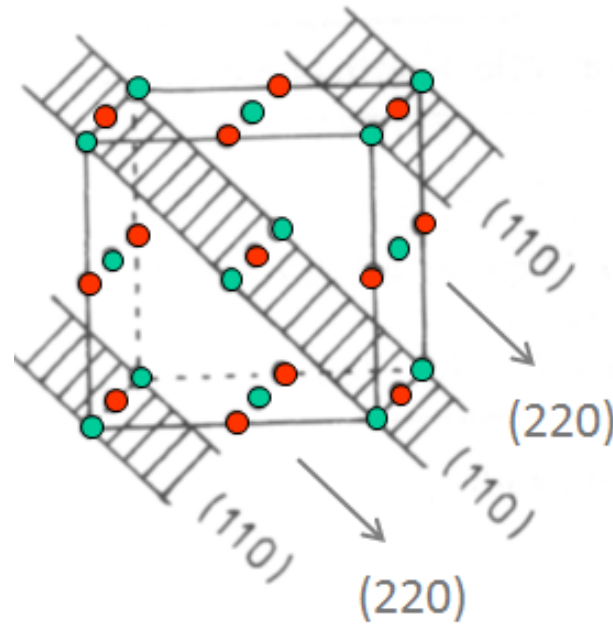
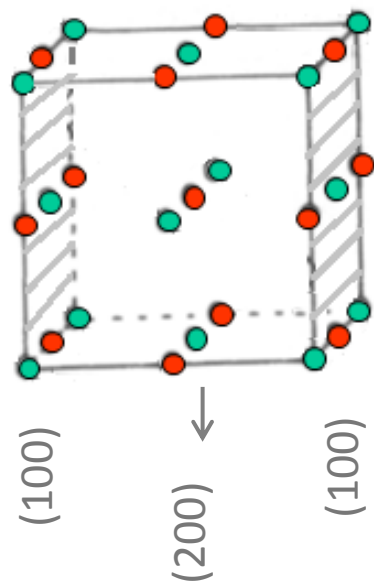




(111) – contém 4 Cl⁻

(222) – contém 4 K⁺

- Os planos (111) difratam em oposição de fase em relação ao plano (222) que contém os íons K⁺ (espécie isoelectrónica de Cl⁻, ocorre interferência destrutiva (total ?))



- Os planos (100) e (110) estão ausentes pois difratam em oposição de fase relativamente ao plano (200) e (220) que contêm o mesmo nº e mesmo tipo de iões, ocorre interferência totalmente destrutiva.

Fator de estrutura para a reflexão (111) :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + \sum_{n=1}^N f_n \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$



$$F_{111} = 4f_{\text{Cl}^-} - 4f_{\text{K}^+} = 0$$

$$I_{hkl} \sim 0$$

Difusão equivalente dos iões K^+ e Cl^- , reflexões com índices de Miller ímpares são muito fracas



Não são observadas no difratograma

Riscas para halogenetos de potássio, CFC

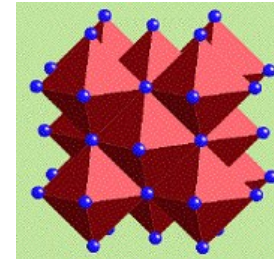
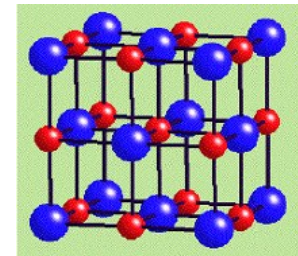
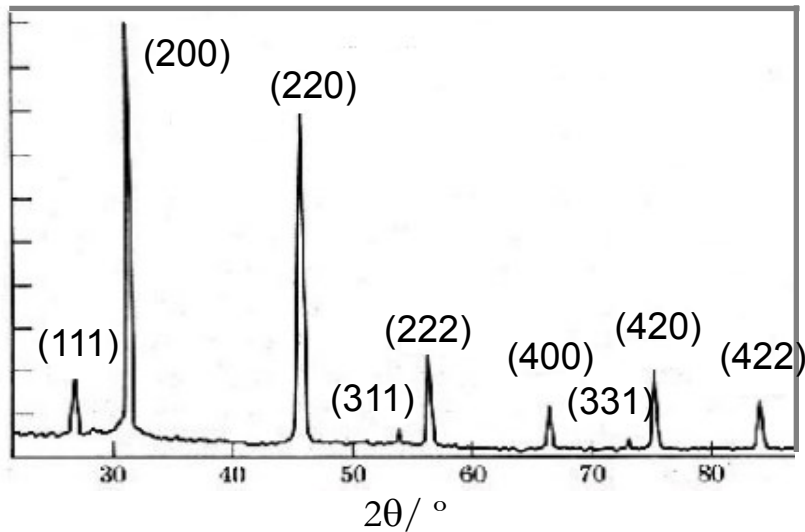
(hkl)	KF, $a = 5.347 \text{ \AA}$		KCl, $a = 6.2931 \text{ \AA}$		KI, $a = 7.0655 \text{ \AA}$	
	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I	$d(\text{\AA})$	I
111	3.087	29	—	—	4.08	42
200	2.671	100	3.146	100	3.53	100
220	1.890	63	2.224	59	2.498	70
311	1.612	10	—	—	2.131	29
222	1.542	17	1.816	23	2.039	27
400	1.337	8	1.573	8	1.767	15

Para materiais com estrutura tipo *rock salt* a intensidade das riscas com índices de Miller ímpares está relacionada com a diferença entre os fatores difusão do ânion e do catião

$$F_{111} = 4f_{X^-} - 4f_{K^+}$$

Algumas estruturas e respectivos difratogramas

NaCl: F , $a = 5.6402 \text{ \AA}$

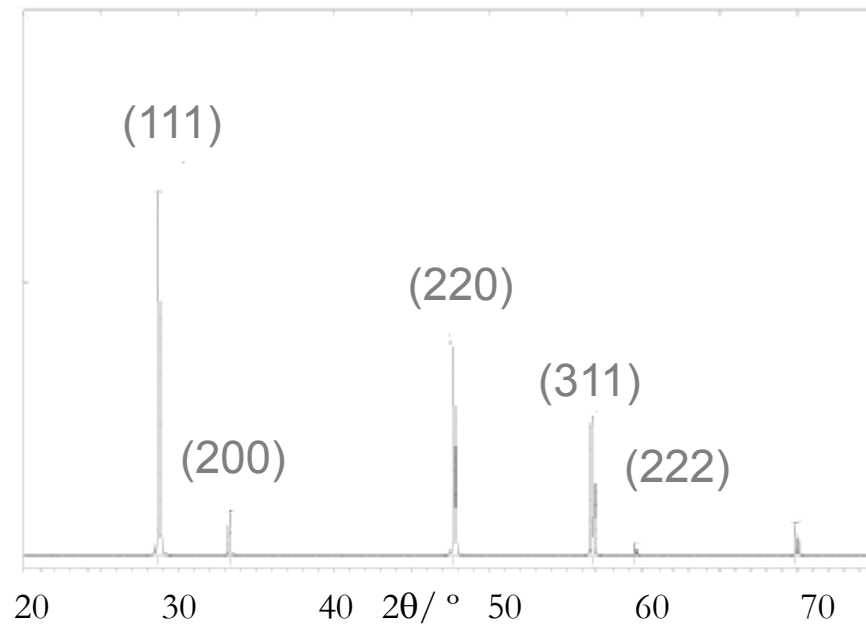
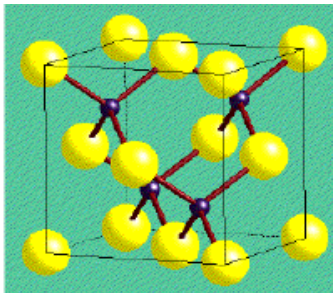


Ausências devido ao tipo de rede F , hkl mesma paridade

Calcular o parâmetro de malha a partir dos raios iônicos ($\text{Na}^+ = 1.02 \text{ \AA}$ e $\text{Cl}^- = 1.81 \text{ \AA}$)

ZnS (blenda de zinco)

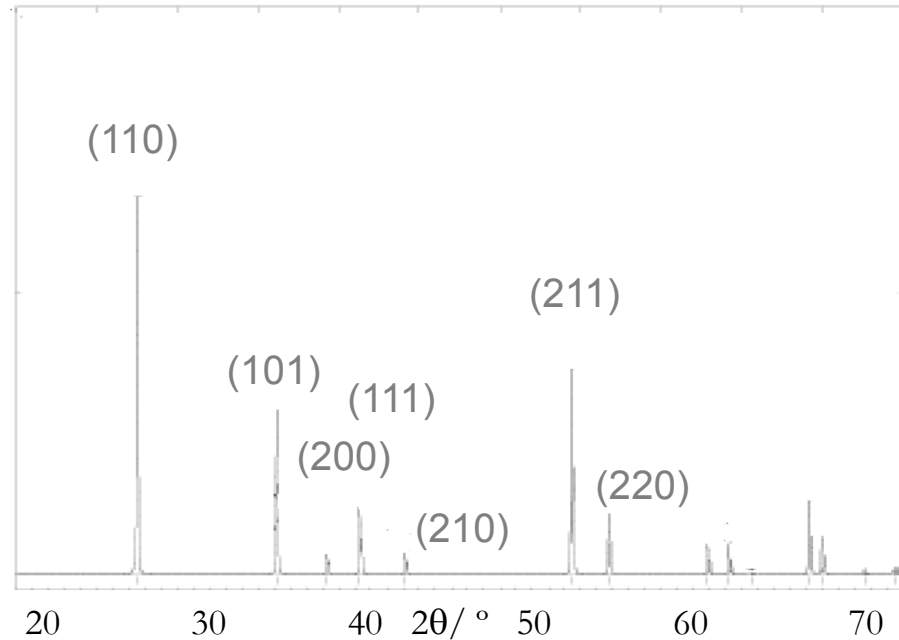
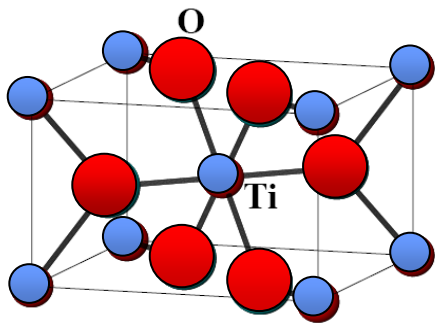
F ; $a = 5.3829 \text{ \AA}$



Ausências devido ao tipo de rede F , hkl mesma paridade

TiO₂ – Rutilo

P ; $a = 4.5845 \text{ \AA}$ e $c = 2.9533 \text{ \AA}$



(h00) $h=2n$
(0k0) $k=2n$
(00l) $l=2n$

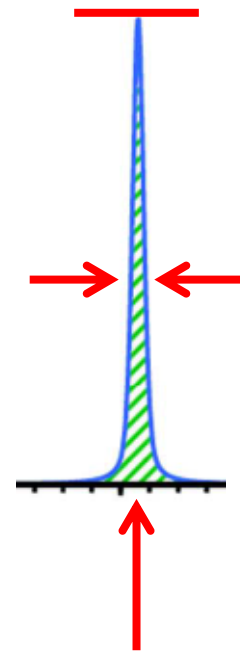


Ausências

(100)(300)(500)..
(010)....
(001)....

O que é importante observar no difratograma?

- Posição das riscas
- Intensidade relativa das riscas
- Forma e largura das riscas



Aplicações da difração de raios-X

Posição risca: sistema cristalino e cálculo dos parâmetros de malha; identificação de fases

Intensidade risca: quantidade da(s) fase(s); cinética das reações; refinamento da estrutura cristalina, posições atômicas (ângulos e comprimentos de ligação)

Largura e forma risca: microestrutura (análise do perfil da risca): tamanho do cristalito, distribuição, distorção da rede, defeitos estruturais

1. Identificação de materiais cristalinos

- Experimentalmente medem-se os valores dos ângulos de difração (lei Bragg permite calcular os valores de d)
- Os valores de d permitem identificar o material (cada estrutura tem um conjunto característico de distâncias interplanares d)

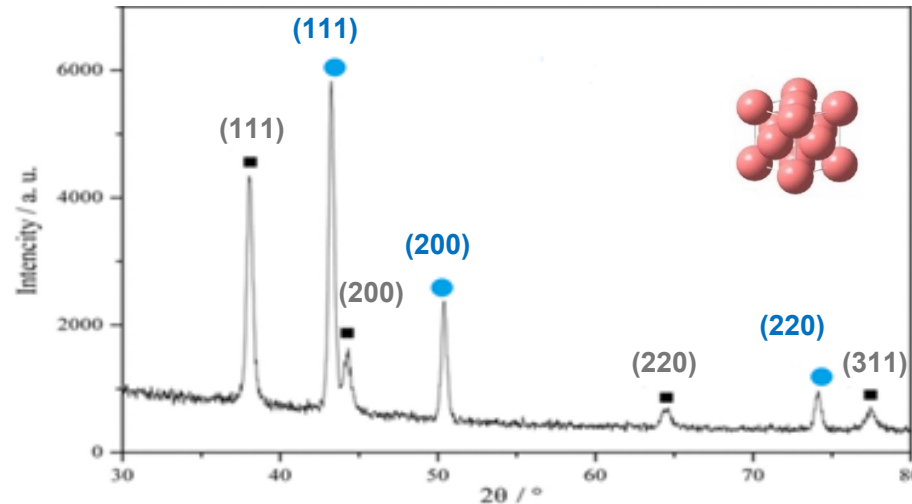
O padrão de difração é a impressão digital de cada substância cristalina!!!

Exemplos:

Ag e Cu (CFC)

▪ Ag:
 $r = 1.44 \text{ \AA}$
 $a = 4.080 \text{ \AA}$
 d maior
 θ menor

• Cu:
 $r = 1.27 \text{ \AA}$
 $a = 3.615 \text{ \AA}$
 d menor
 θ maior



Como é efetuada a identificação dos materiais cristalinos?

- Utilizando a base de dados de difração de raios-X ICDD (International Center for Diffraction Data)
- Recorrendo a outra literatura especializada
- Usando padrões próprios

Exemplo de uma ficha

①					②				③				④				Qualidade dos dados		
5-628					d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl				★					
					I/I_1	100	55	15	13	Sodium Chloride							(Halite)		
⑤ Rad. CuK α_1 λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off I/I_1 Diffractometer I/I cor. Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)					dA	I/I_1	hkl	dA	I/I_1	hkl									
					3.258	13	111												
⑥ Sys. Cubic S.G. Fm3m (225) a_0 5.6402 b_0 c_0 A C α β γ Z 4 Dx 2.164 Ref. Ibid.					2.821	100	200												
					1.994	55	220												
⑦ $e\alpha$ $n\omega\beta$ 1.542 $e\gamma$ Si gn 2ν D mp Color Colorless Ref. Ibid					1.701	2	311												
					1.628	15	222												
⑧ An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. X-ray pattern at 26°C Merck Index, 8th Ed., p. 956 Halite-galena-periclase group.					1.410	6	400												
					1.294	1	331												
					1.261	11	420												
					1.1515	7	422												
					1.0855	1	511												
					0.9969	2	440												
					0.9533	1	531												
					0.9401	3	600												
					0.8917	4	620												
					0.8601	1	533												
					0.8503	3	622												
					0.8141	2	444												

(1) – nº da file ; (2) – 3 valores de “d” correspondentes às linhas de difracção mais intensas ; (3) valor de d correspondente ao ângulo mais baixo registado ; (4) – fórmula química, nome químico e nome vulgar ; (5) – condições experimentais usadas para a obtenção dos dados ; (6) – dados cristalográficos (7) – dados físicos e ópticos ; (8) – dados de análise e de preparação (9) – índices de Miller

Símbolos especiais

- ★ - Química bem caracterizada, medida da intensidade, dados de d de alta qualidade (3 a 4 dígitos, não existem erros sistemáticos significativos).
- i - Dados com precisão média (3 dígitos).
- o - Dados com baixa precisão, possível mistura multifásica, possível caracterização química deficiente.
- C - Padrão calculado a partir de parâmetros estruturais.

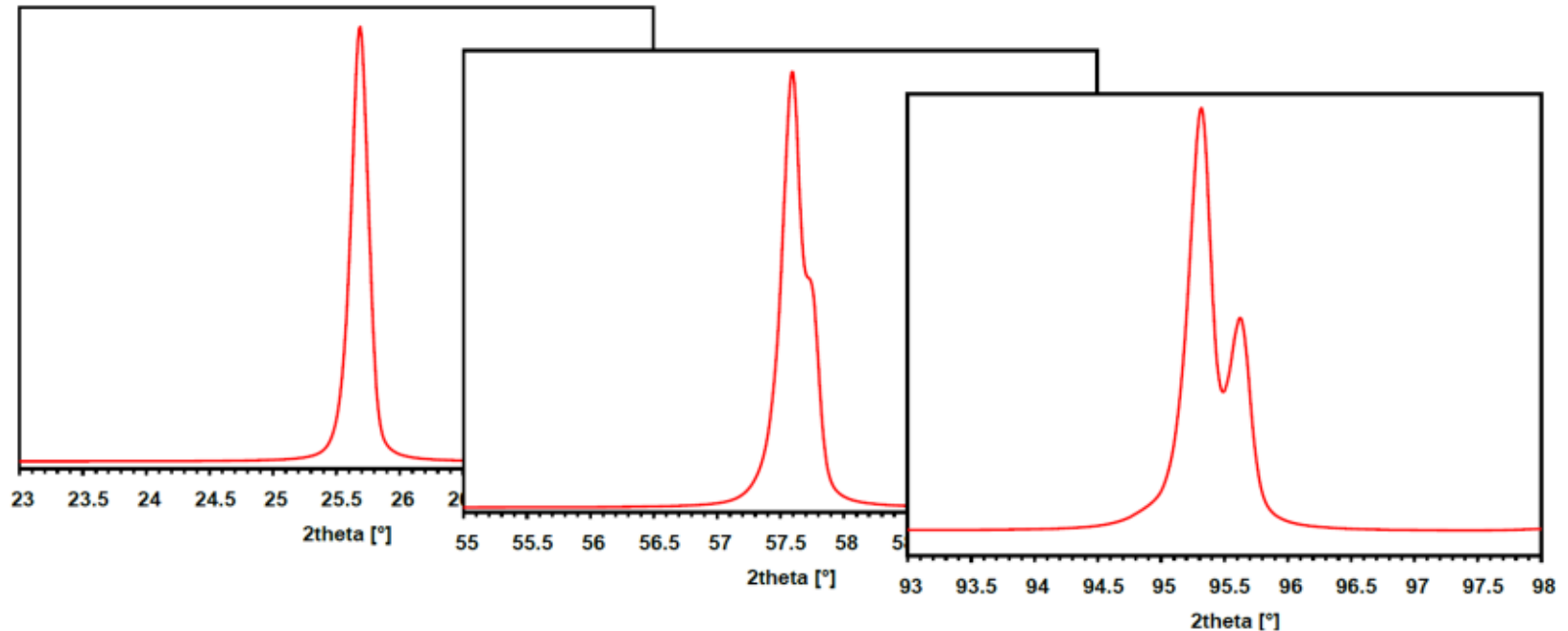
Consulta dos livros Powder Diffraction File

1. **Alphabetical Indexes** para busca de compostos presumivelmente presentes numa amostra.

2. **Hanawalt Search Manual** para situações em que se desconhecem os compostos cristalinos presentes.

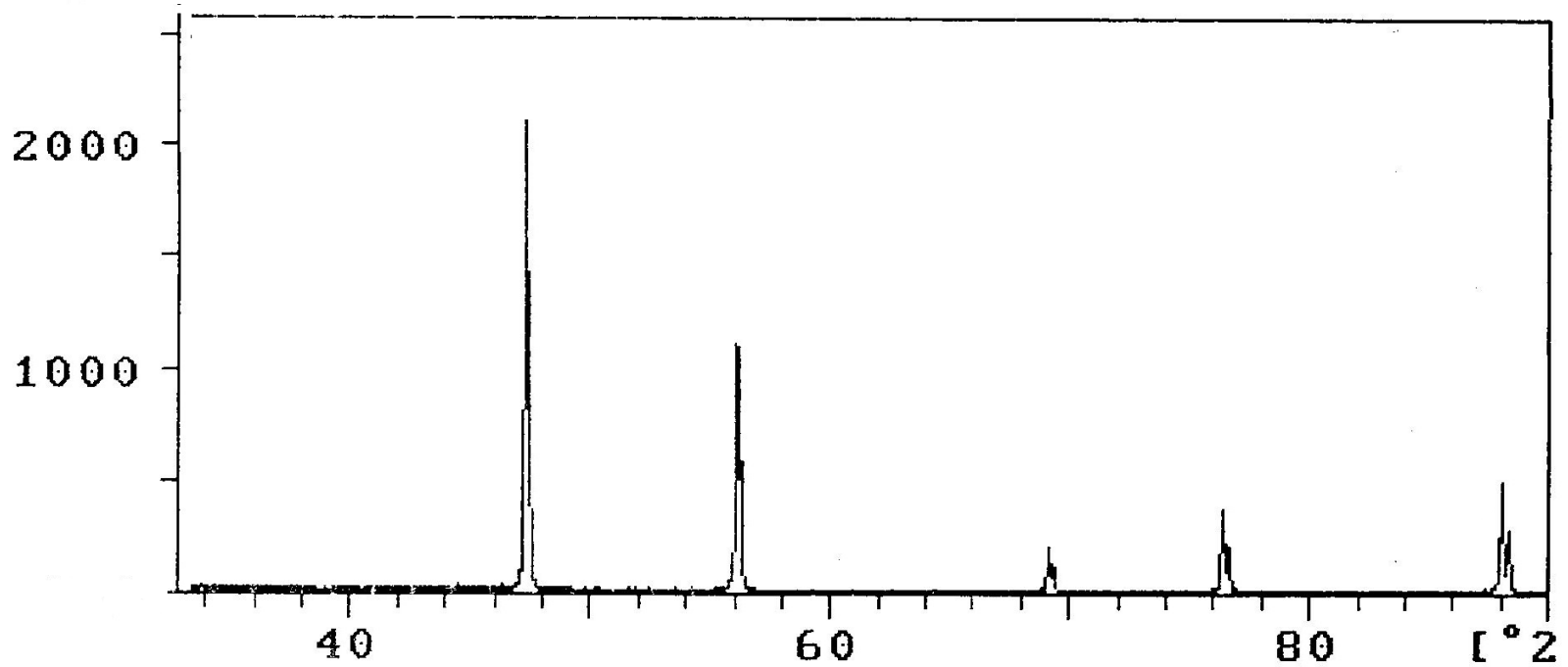
Primeiro identificar as riscas devidas ao $K\alpha_2$

Efeito da radiação $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$



- A linha $K\alpha_2$ está à direita e tem $\frac{1}{2}$ intensidade da linha $K\alpha_1$
- A separação entre os dois picos aumenta com o aumento do θ .
- A resolução dos picos depende da LMA (largura a meia altura).

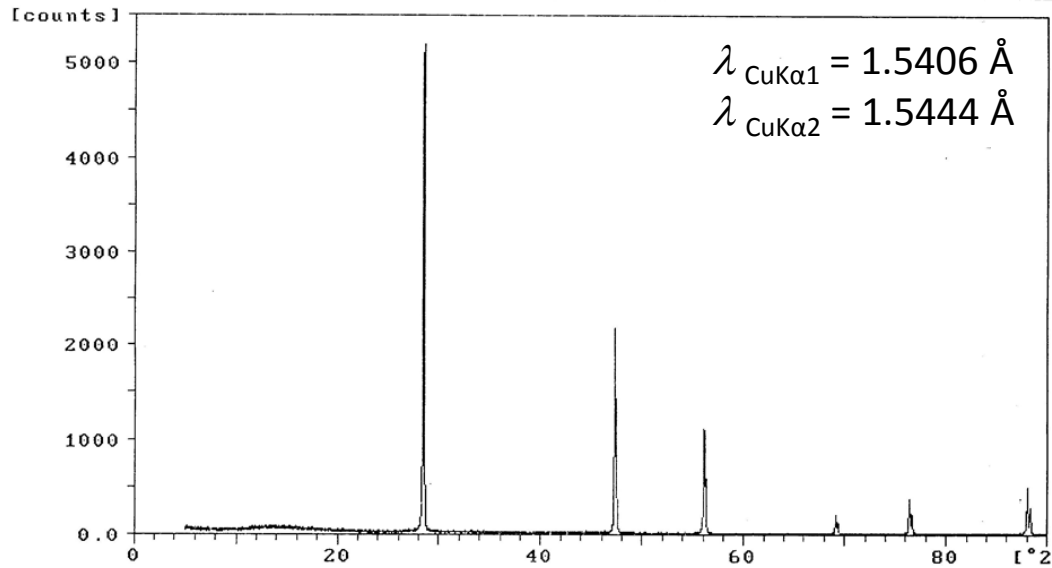
Efeito da radiação $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$



Separação entre os dois picos aumenta com o aumento do θ .

Exemplo: Silício

$\Delta 2\theta$	Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α_1 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]
0.150	28.475	3.1320	0.140	5084	32	100.0
	→ 47.470	1.9185	0.060	1600	18	31.5
0.160	→ 56.295	1.6369	0.060	1018	13	20.0
	→ 69.330	1.3576	0.080	259	9	5.1
0.175	→ 69.155	1.3573	0.120	471	9	9.3
	→ 76.615	1.2457	0.100	420	10	8.3
0.225	→ 76.390	1.2457	0.120	824	10	16.2
	→ 88.305	1.1086	0.100	734	11	14.4
0.280	→ 88.025	1.1086	0.100	1391	10	27.4
	→ 88.305	1.1086	0.100	734	11	14.4



Alphabetical Indexes

Padrão de difração de um óxido de cobre

Angle [° 2θ]	d-value α1 [Å]	Peak width [° 2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]
29.495	3.0259	0.120	335	299	6.8
36.340	2.4701	0.200	4956	279	100.0
42.215	2.1390	0.140	1376	240	27.8
43.300	2.0878	0.060	117	231	2.4
52.415	1.7442	0.240	41	199	0.8
55.530	1.6535	0.240	10	188	0.2
61.290	1.5112	0.100	841	185	17.0
61.455	1.5113	0.080	424	185	8.6
73.425	1.2885	0.100	475	161	9.6
73.645	1.2884	0.080	320	161	6.5
77.270	1.2337	0.120	88	154	1.8
81.405	1.1812	0.560	10	144	0.2

1. Primeiro identificar as riscas devidas ao $K\alpha_2$
2. Anotar os valores de d das 3 riscas mais intensas
3. Comparar com a base de dados

Alphabetical Indexes

Padrão de difração de um óxido de cobre

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]
29.495	3.0259	0.120	335	299	6.8
36.340	2.4701	0.200	4956	279	100.0
42.215	2.1390	0.140	1376	240	27.8
43.300	2.0878	0.060	117	231	2.4
52.415	1.7442	0.240	41	199	0.8
55.530	1.6535	0.240	10	188	0.2
61.290	1.5112	0.100	841	185	17.0
* 73.425	1.2885	0.100	475	161	9.6
* 77.270	1.2337	0.120	88	154	1.8
81.405	1.1812	0.560	10	144	0.2

$$d1 = 2.47 \text{ \AA}$$

$$d2 = 2.14 \text{ \AA}$$

$$d3 = 1.51 \text{ \AA}$$



Copper Oxalate Hydrate :/Moolooite, syn	$C_2CuO_4 \cdot xH_2O$	3.88 _x	2.48 ₂	1.76 ₂	21– 297
c Copper Oxide :/Paramelaconite	Cu_4O_3	3.17 _x	2.92 ₄	1.73 ₂	33– 480†
i Copper Oxide :/Tenorite, syn	CuO	2.52 _x	2.32 _x	2.53 ₅	5– 661†
Copper Oxide :/Paramelaconite	Cu_4O_3	2.50 _x	1.58 ₈	1.25 ₈	3– 879
* Copper Oxide :/Cuprite, syn	Cu_2O	2.47 _x	2.14 ₄	1.51 ₃	5– 667
Copper Oxide :	Cu_2O	2.43 _x	2.12 _x	1.49 ₈	34–1354
Copper Oxide :	Cu_2O	2.42 _x	2.22 ₈	2.12 ₈	35–1091
o Copper Oxide Arsenate :	$Cu_4(As_2O_7)O_2$	3.63 _x	2.75 _x	3.02 ₉	37– 217

5-0667

d	2.47	2.14	1.51	3.020	Cu ₂ O	COPPER (I) OXIDE	(CUPRITE)	
I/I ₁	100	37	27	9				
Rad. CuKα ₁ Dia.	λ 1.5405 Cut off	Filter Ni Coll.						
I/I ₁ G. C. DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Ref. SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, Vol. II	23 (1953)		3.020	9	110			
			2.465	100	111			
			2.135	37	200			
			1.743	1	211			
			1.510	27	220			
Sys. CUBIC	S.G. O _H ⁴ - PN3M		1.287	17	311			
a ₀ 4.2696	b ₀	c ₀	1.233	4	222			
α	β	γ	1.0674	2	400			
Ref. IBID.		Z 2	0.9795	4	331			
θ α	n α β	θ γ	.9548	3	420			
2θ	D _x 6.100 mp	Color						
Ref.			.8715	3	422			
			.8216	3	511			
SAMPLE PREPARED AT THE NBS. SPECT. ANAL.: <1% CA, SI; <0.1% AL, MG; <0.01% AG, B, BA, FE, TI; <0.001% MN, PB, SN.								
X-RAY PATTERN AT 26°C.								
REPLACES 1-1142, 2-1067, 3-0892, 3-0898								

Método de Hanawalt

- Localizar o intervalo de d no topo da página que contém o valor d_1
- Na 2ª coluna encontrar o valor de d_2 , até a uma variação de $\pm 0.01 \text{ \AA}$.
- Encontrar d_3, d_4, \dots e comparar as suas I com os valores tabelados.
- Quando a concordância é obtida a identificação está completa

Padrão de difração de uma substância desconhecida

Angle [° 2θ]	d-value α1 [Å]	Peak width [° 2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]
14.675	6.0313	0.100	7	69	0.1
28.475	3.1390	0.140	5084	32	100.0
47.320	1.9194	0.120	3434	18	67.5
50.310	1.8121	0.240	12	14	0.2
56.135	1.6371	0.100	2125	14	41.8
69.155	1.3573	0.120	471	9	9.3
76.390	1.2457	0.120	824	10	16.2
88.025	1.1086	0.100	1391	10	27.4

d (Å) 3.14 1.92 1.64 1.11 1.24 1.35

d (Å) 3.14 1.92 1.64 1.11 1.24 1.35

3.14 – 3.10 ($\pm .01$)									File No.	
*	3.14 _x	1.92 ₅	1.64 ₅	2.72 ₅	1.25 ₃	1.22 ₃	1.05 ₃	0.92 ₃	UO _{2.25} /Uraninite, syn	20–1344
i	3.14 _x	1.92 ₅	1.64 ₅	2.72 ₃	0.92 ₃	1.25 ₂	1.11 ₂	1.05 ₂	NpO ₂	23–1269
i	3.14 _x	1.92 _x	1.64 ₈	2.72 ₆	5.50 ₃	1.36 ₃	1.25 ₃	4.24 ₂	Cu ₂ SnS ₃	27– 198
i	3.14 _x	1.92 ₆	1.64 ₆	2.71 ₅	1.25 ₂	1.57 ₂	1.11 ₂	1.05 ₂	CmO _{1.81}	26– 579
i	3.14 _x	1.92 ₇	1.64 ₅	1.25 ₄	1.57 ₂	2.72 ₂	1.11 ₂	1.36 ₁	GaP	12– 191
*	3.14 _x	1.92 ₆	1.64 ₄	1.11 ₂	1.25 ₁	0.92 ₁	1.05 ₁	0.86 ₁	Si/Silicon, syn	5– 565
*	3.14 ₈	1.92 _x	1.64 ₈	1.11 ₈	0.92 ₈	0.86 ₈	1.24 ₆	1.05 ₆	Ga ₂ Se ₃	5– 724
*	3.14 _x	1.92 ₆	1.64 ₃	1.11 ₁	1.25 ₁	0.86 ₁	0.92 ₁	1.36 ₁	Si/Silicon, syn	27–1402
	3.14 ₉	1.92 _x	1.64 ₈	0.92 _x	1.11 ₈	1.05 ₇	0.96 ₇	1.25 ₆	NaCaCdYF ₈	7– 261
	3.13 _x	1.92 ₅	3.10 ₄	6.29 ₃	5.83 ₃	4.80 ₃	3.87 ₃	2.70 ₃	Na ₃ Tl ₂ F ₉	28–1145

Comparação dos valores d_1, d_2, \dots e l com a base de dados \Rightarrow silício. Fichas 5 - 565 ou 27 -1402

27-1402

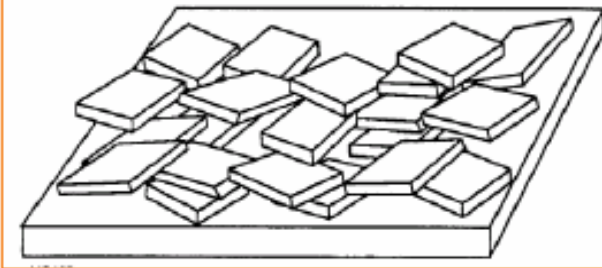


Si		d Å	Int	hkl	d Å	Int
Silicon	Silicon, syn	3.1355	100	111		
		1.9201	55	220		
		1.6375	30	311		
		1.3577	6	400		
		1.2459	11	331		
Rad. CuK α_1	λ 1.540598	Filter Mono.	d-sp Calculated			
Cut off	Int. Diffractometer		I/I_{cor.} 4.70			
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr., 13 35 (1976)						
Sys. Cubic	S.G. Fd3m (227)					
a 5.43088(4)	b	c	A	C		
α	β	γ	Z 8			
Ref. Ibid.						
D_x 2.33	D_m	mp				
Color Gray						
Pattern at 25(1) C. This sample is NBS Standard Reference Material No. 640. d's calculated from precision measurement of a ₀ . a ₀ uncorrected for refraction. F ₁₁ = 999.9(.0003,13). Tungsten used as internal standard. PSC: cF8. To replace 26-1481.						

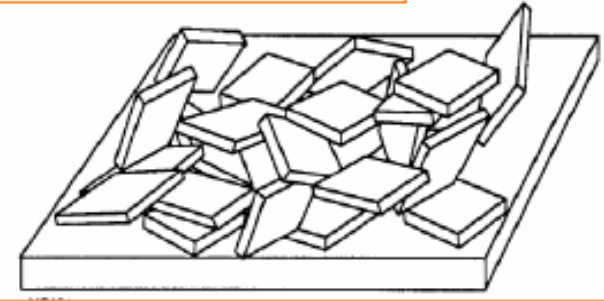
“Anomalias” do método de identificação

Orientação preferencial dos cristalitos

Orientação preferencial



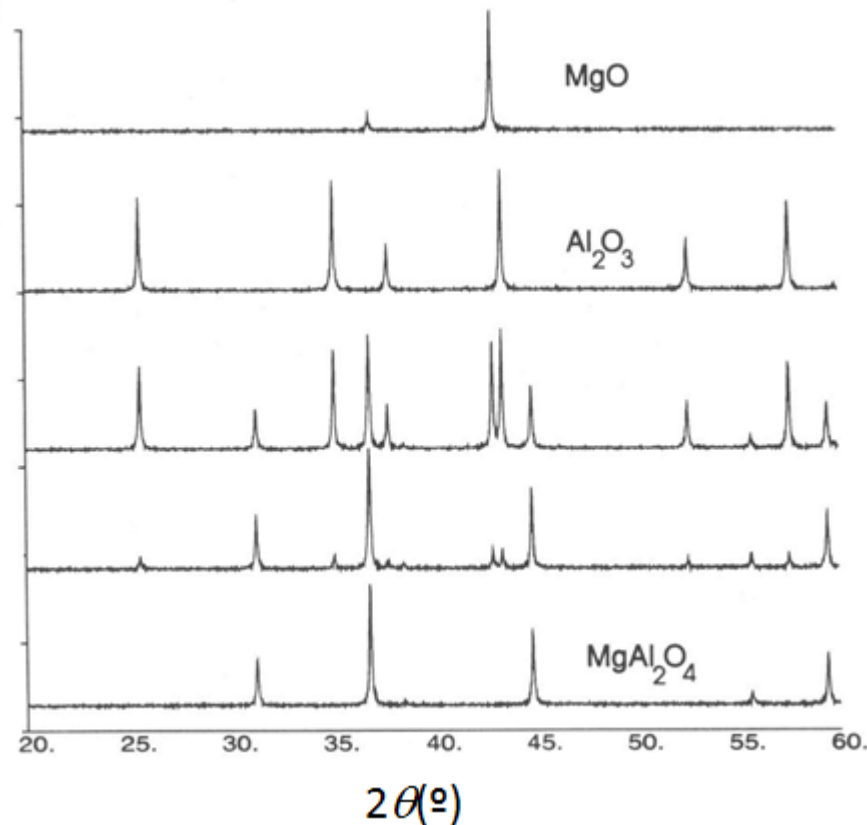
Orientação livre



- Numa amostra policristalina os cristalitos têm tendência a adquirir certas orientações, é muito difícil “obrigá-los” a adotarem orientações livres.
- Em amostras metálicas (como metais em folha e em arame) geralmente há orientações preferenciais devido ao processo de fabricação.

2. Pureza da fase

- Evolução da reação e pureza dos produtos



Reação entre Al_2O_3 e $\text{MgO} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ pode ser monitorizada por DRX

- Identificar impurezas cristalinas em materiais em quantidades muito pequenas

Cuidado: Elementos leves difratam muito pouco



É possível identificar a presença de Nb_2O_5 , em muito pequena %, mas o Li_2O tem que estar em grande quantidade para que sejam observadas riscas de difração.

3. Determinação do parâmetro de malha e do tipo de rede

- Indexação – processo para determinar a dimensão da célula unitária a partir das posições dos picos de difração.
- Atribuir os índices Miller, hkl , a cada risca e estimar o(s) respetivo(s) parâmetro(s) de malha.
- Para os sistemas cristalinos de maior simetria o processo é simples; sistemas de simetria mais baixa é necessário um algoritmo computacional.

Sistema Cúbico:

Determinar o tipo de malha e o parâmetro reticular:

Caso 1. Razão dos d (equação 1)

Caso 2. Geral (equação 2)

$$\left(\frac{d_1}{d_{n+1}}\right)^2 = \frac{m_{n+1}}{m_1} \quad a = d\sqrt{m}$$

Equação 1

Equação 2

$$m = h^2 + k^2 + l^2$$

Caso 1: Razão dos d

Duas reflexões $(h_1k_1l_1)$ e $(h_2k_2l_2)$, verificadas para valores de d_1 e d_2 , devem satisfazer a equação:

$$\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = \frac{m_2}{m_1}$$

e assim sucessivamente, a razão entre a 1ª reflexão $(h_1k_1l_1)$ e as reflexões $(h_{n+1}k_{n+1}l_{n+1})$ devem satisfazer a equação:

$$\left(\frac{d_1}{d_{n+1}}\right)^2 = \frac{m_{n+1}}{m_1}$$

Nota: Os picos de difração correspondem a valores de hkl que aumentam à medida que θ aumenta.

Índices de Miller			P	l $h + k + l = 2n$	F $h k l$ mesma paridade
h	k	l	$m = h^2 + k^2 + l^2$		
1	0	0	1		
1	1	0	2	2	
1	1	1	3		3
2	0	0	4	4	4
2	1	0	5		
2	1	1	6	6	
2	2	0	8	8	8
2	2	1	9		
3	0	0	9		
3	1	0	10	10	
3	1	1	11		11
2	2	2	12	12	12
3	2	0	13		
3	2	1	14	14	
4	0	0	16	16	16
4	1	0	17		
3	2	2	17		
3	3	0	18	18	
4	1	1	18	18	
3	3	1	19		19

De acordo com o tipo de malha, a sequência das razões entre os valores de d das diferentes riscas de difração e o valor de d da 1ª risca é a seguinte:

	$(d_1/d_{n+1})^2 = m_{n+1}/m_1$							
P	1	2	3	4	5	6	8	9
I $h + k + l = 2n$	1	2	3	4	5	6	7	8
F $h k l$ mesma paridade	1	4/3 (1.33)	8/3 (2.67)	11/3 (3.67)	12/3 (4)	16/3 (5.33)	19/3 (6.33)	20/3 (6.67)

Exemplo : Co_3O_4

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α_1 [Å]	Peak width [$^{\circ}2\theta$]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]
19.010	4.6646	0.160	237	104	16.2
31.295	2.8559	0.100	511	98	34.8
36.900	2.4339	0.180	1467	102	100.0
38.620	2.3294	0.200	123	96	8.4
44.845	2.0194	0.080	262	92	17.9
55.655	1.6501	0.280	98	92	6.7
59.350	1.5559	0.060	388	96	26.5
65.255	1.4286	0.080	515	94	35.1
* 65.460	1.4282	0.120	324	94	22.1
68.675	1.3656	0.480	15	90	1.0
74.225	1.2766	0.400	31	92	2.1
77.375	1.2323	0.160	88	90	6.0
78.530	1.2170	0.320	46	92	3.2
82.715	1.1658	0.320	26	92	1.8

* - relativa a $\text{K}\alpha_2$

d_{hkl}	$(d_1/d_{n+1})^2$	$m_{n+1} = (d_1/d_{n+1}) m_1$	hkl	$a = d\sqrt{m} \text{ (Å)}$
4.6656	1	3	111	8.0793
2.8559	2.6677 (=8/3)	8	220	8.0777
2.4359	3.6730 (=11/3)	11	311	8.0723
2.3294	4.0100 (=12/3)	12	222	8.0693
2.0194	5.3356 (=16/3)	16	400	8.0776
1.6501	7.9911 (=24/3)	24	422	8.0838
1.5539	8.9880 (=27/3)	27	333	8.0847
1.4286	10.6612 (=32/3)	32	440	8.0814
1.3656	11.6676 (=35/3)	35	531	8.0790
1.2766	13.3512 (=40/3)	40	620	8.0739
1.2323	14.3283 (=43/3)	43	533	8.0807
1.2170	14.6909 (=44/3)	44	622	8.0727
1.1658	16.0096 (=48/3)	48	444	8.0769

Co₃O₄ cristaliza numa estrutura cúbica de faces centradas (F): 8.0776 Å

Caso 2 : Geral (equação 1)

d_{hkl}	m	a (Å)	h, k, l	d_{hkl}	m	a (Å)	h, k, l
4.6646	1	4.6646		2.019	13	7.2811	
	2	6.5967			14	7.5559	
	3	8.0793	111		16	8.0776	400
2.8559	2	4.0389		1.65	19	7.1922	
	3	4.9466			20	7.3790	
	4	5.7118			24	8.0833	422
	5	6.3860					
	6	6.9955		1.556	27	8.0847	511
	8	8.0777	220				
				1.429	32	8.0814	440
2.4339	8	6.8841					
	9	7.3017		1.366	35	8.0790	531
	10	7.6967					
	11	8.0723	311	1.277	40	8.0739	620
	12	8.4313					
				1.232	43	8.0807	533
2.3294	11	7.7257					
	12	8.0693	222	1.217	44	8.0727	622
	13	8.3988					
				1.166	48	8.0769	444

$$a = d\sqrt{m}$$

Variando o valor de m para o mesmo valor de d , determina-se o valor de a que é constante para as diferentes riscas.

Índices de Miller, mesma paridade



Malha F

$$a = 8.0776\text{Å}$$

Comparação com a base de dados

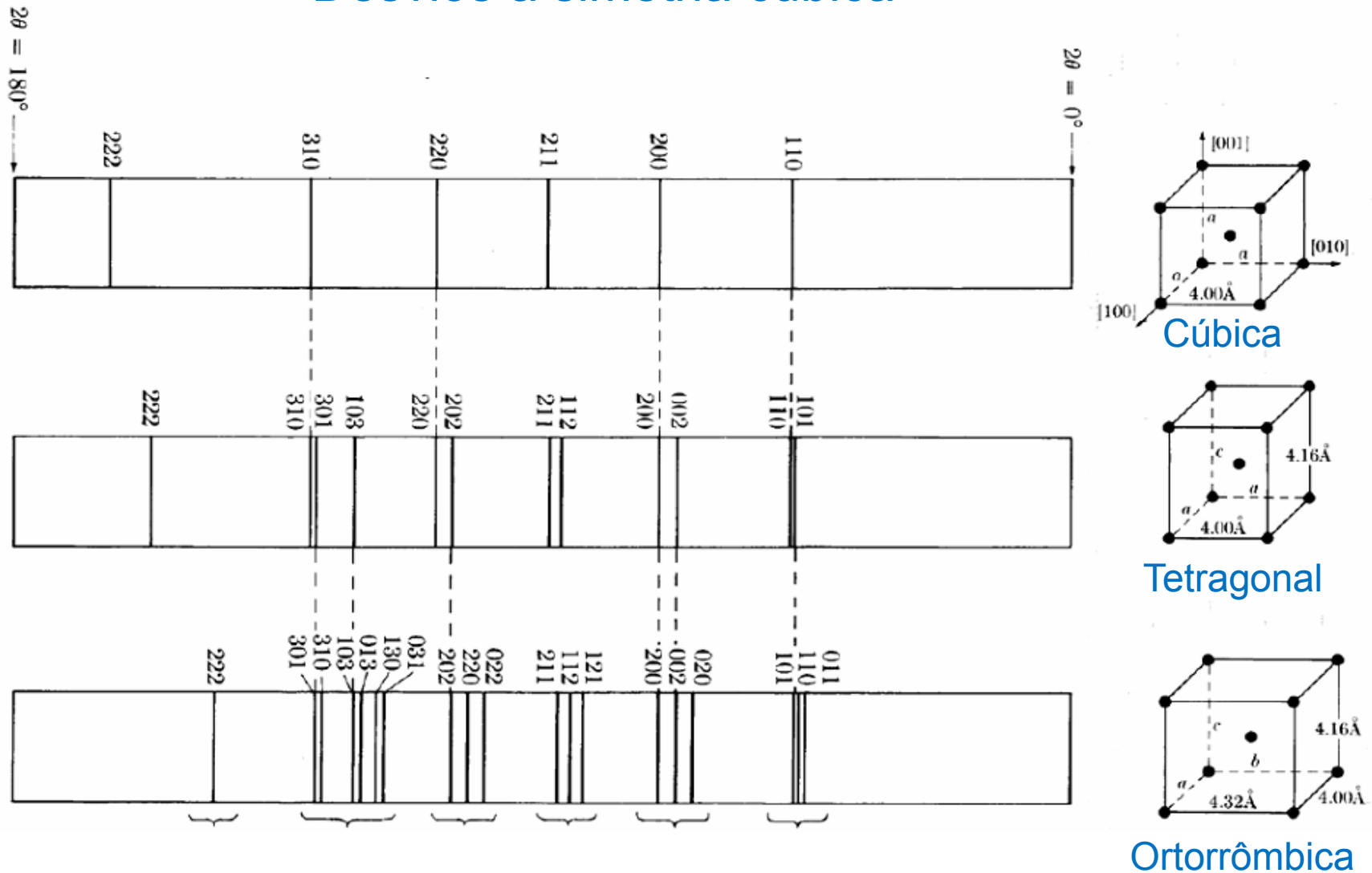
→ Cobalt Oxide :	Co_2O_3	2.87_x	2.33_x	1.78_x	2- 770
Cobalt Oxide :	Co_3O_4	2.44_x	1.43_5	2.86_4	9- 418
Cobalt Oxide :	CoO	2.13_x	2.46_8	1.51_5	9- 402

9-418 MINOR CORRECTION

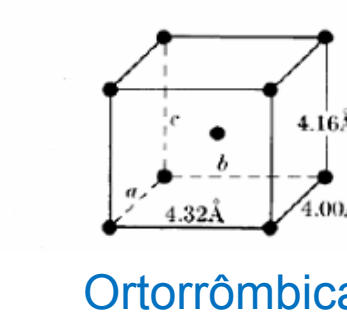
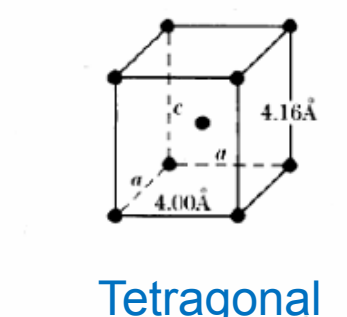
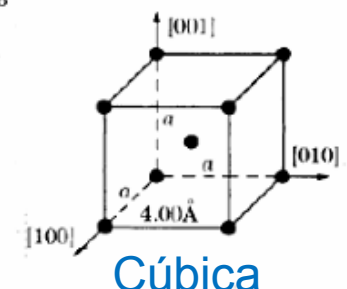
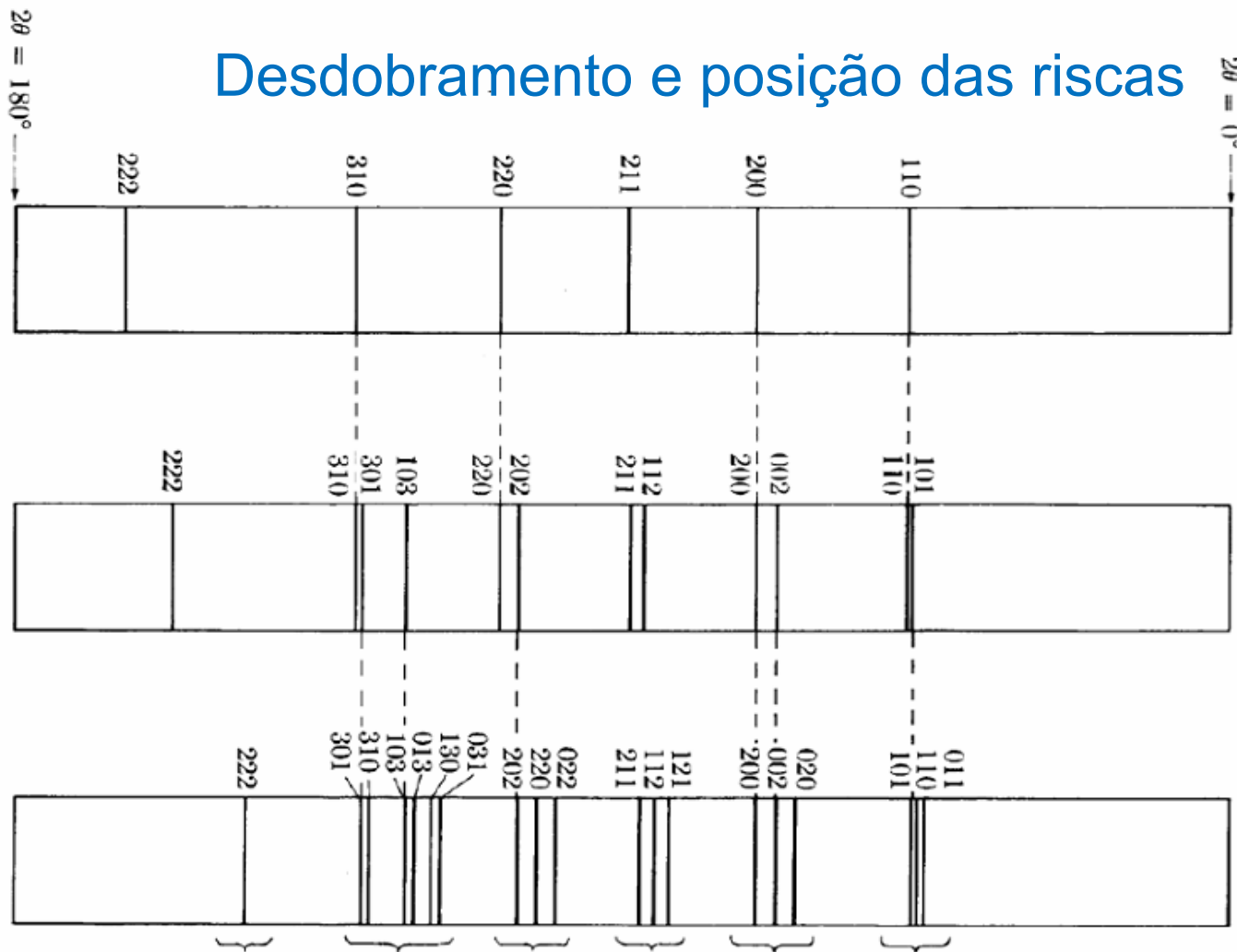
d	2.44	1.43	2.86	4.669	$(\text{Co}_2\text{O}_3)_{56}\text{E}$					
I/I ₁	100	45	40	20	COBALT(II,III) OXIDE					
Rad. COBALT λ 1.7889 Filter FE Dia.					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off I/I ₁ DIFFRACTOMETER					4.669	20	111			
Ref. MAT. BUR. STANDARDS CIRC. 539 9 29-30 (1959)					2.860	40	220			
Sys. CUBIC S.G. Fd3m (227)					2.438	100	311			
a ₀ 8.084 b ₀ c ₀ A C					2.333	12	222			
a B y Z 8 Dx 6.054					2.021	25	400			
Ref. IBID.					1.6505	12	422			
ε a n ω β ε γ Sign					1.5559	35	511			
2V D mp Color BLACK					1.4293	45	440			
Ref. IBID.					1.2788	6	620			
SAMPLE PREPARED AT NBS BY HEATING COBALT FLUORIDE TO					1.2330	12	533			
850°C FOR 24 HOURS. SPECTROGRAPHIC ANALYSIS SHOWS 1.0-					1.2191	8	622			
0.1% CA, NI; 0.1-1.0% EACH OF AL, FE, MG, SI; 0.001-0.005					1.1671	4	444			
EACH OF BA, CU, MN; 0.0001-0.001% OF CR.					1.1321	4	711			
PATTERN MADE AT 24°C.					1.0803	8	642			
SPINEL TYPE STRUCTURE.					1.0524	16	731			
					1.0105	8	800			
					0.9529	6	822			
					.9335	16	751			
					.9275	6	662			

Sistemas com simetria mais baixa

Desvios à simetria cúbica



Desdobramento e posição das riscas



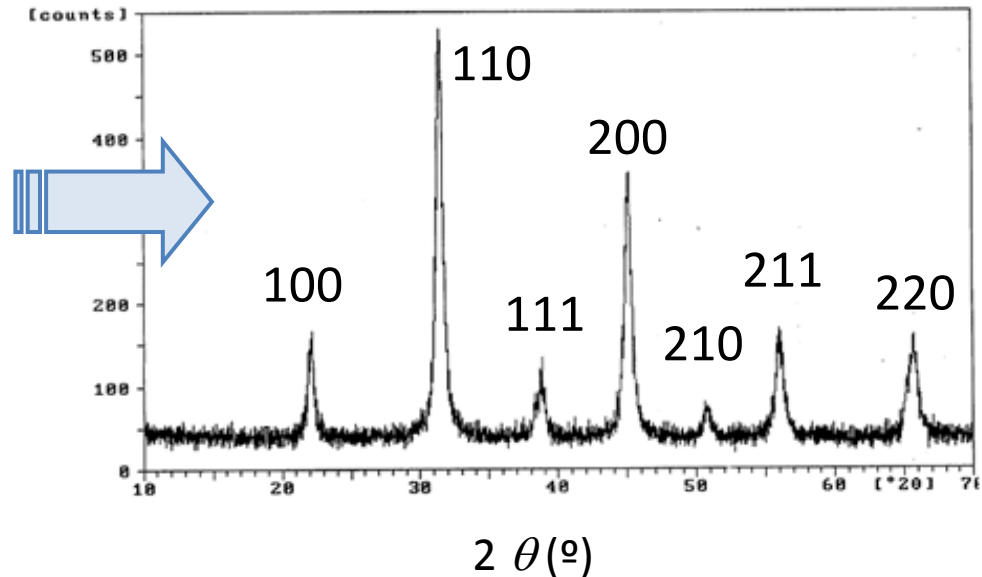
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

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

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

Exemplo: KNiF_3 (estrutura cúbica P)

2θ (°)	d (Å)	I
22.010	4.0351	18
31.325	2.8532	100
38.560	2.3329	11
44.855	2.0190	45
50.360	1.8104	7
55.660	1.6500	27
65.360	1.4266	29



$$a \approx 4.00 \text{ \AA}$$

Ficha nº 21 - 1002

Pattern : 21-1002

Radiation = 1.540598

Quality : High

$KNiF_3$

Potassium Nickel Fluoride

Lattice : Cubic

S.G. : Pm3m (221)

a = 4.01270

Z = 1

Mol. weight = 154.79

Volume [CD] = 64.61

Dx = 3.978

I/cor = 3.00

d (Å)	i	h	k	l
4.02000	30	1	0	0
2.84000	100	1	1	0
2.31700	12	1	1	1
2.00600	65	2	0	0
1.79500	12	2	1	0
1.63900	30	2	1	1
1.41800	25	2	2	0
1.33760	4	3	0	0
1.26860	10	3	1	0
1.20960	2	3	1	1
1.15810	8	2	2	2
1.11290	2	3	2	0
1.07260	10	3	2	1
1.00320	4	4	0	0
0.97320	2	4	1	0
0.94570	6	3	3	0
0.92060	2	3	3	1
0.89730	8	4	2	0
0.87570	2	4	2	1
0.85540	4	3	3	2
0.81900	6	4	2	2
0.78700	4	5	1	0

COLOR : Pale yellow-green

TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern made at 25 C.

SAMPLE PREPARATION : The sample was prepared by adding hydrofluoric acid to a mixture of K_2CO_3 and $NiCO_3$. The material was then heated to about 200 C.

*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 42, (1969) primary reference :

Radiation : CuK α 1

Lambda : 1.54056

SS/FOM : F22= 53(0.0182,23)

Filter : Monochromator crystal

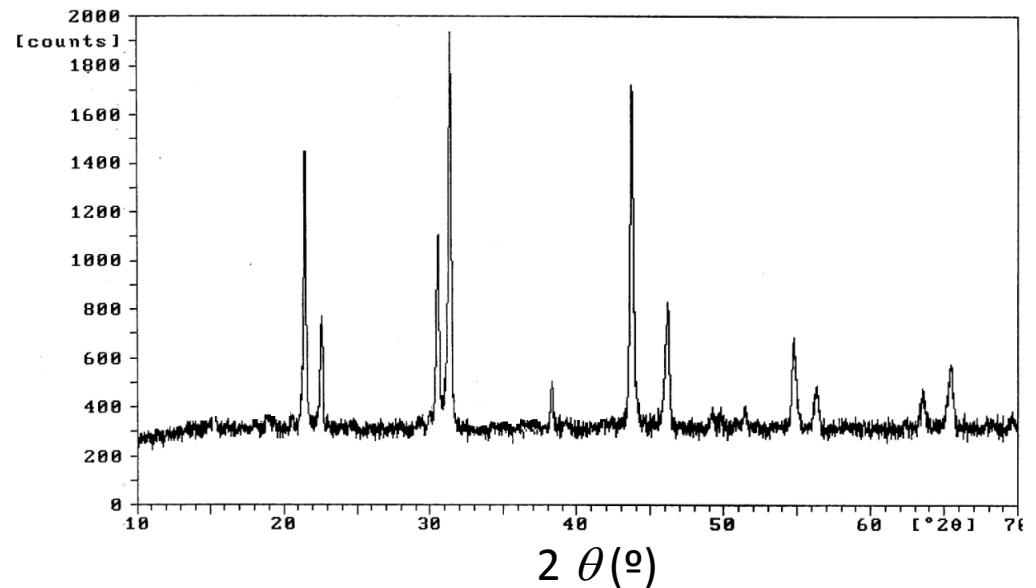
d-sp : Not given

Internal standard : W

KCuF₃ (Estrutura tetragonal *P*)

2θ (°)	d (Å)	I
21.485	4.1325	41
22.650	3.9225	19
30.575	2.9215	45
31.370	2.8492	100
38.290	2.3487	12
43.730	2.0683	50
46.215	1.9627	26
49.185	1.8509	6
49.770	1.8305	7
51.400	1.7762	8
54.735	1.6756	31
56.295	1.6328	14
63.515	1.4635	14
65.475	1.4244	26

Como atribuir os índices de Miller?



Desdobramento e intensidade das riscas

Sistema cúbico:

$(a = b = c)$ reflexão (100) $M = 6$

Sistema tetragonal:

$(a = b \neq c)$ diferentes valores de d_{hkl} para as reflexões (100) e (001)

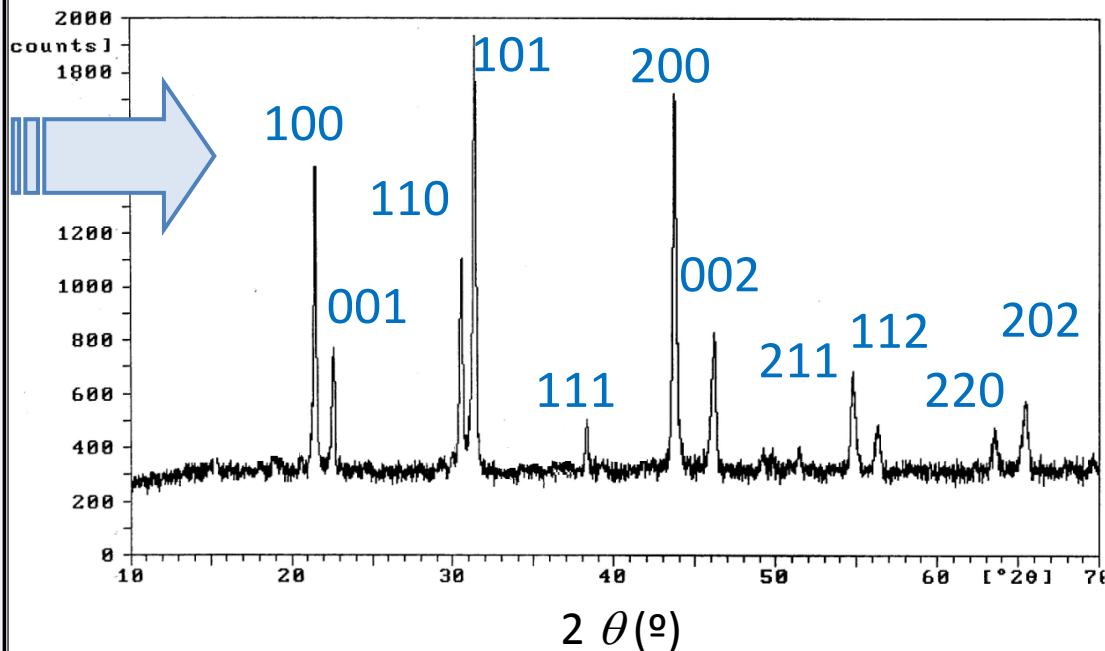
(100) (010) $(\bar{1}00)$ $(0\bar{1}0)$ $M = 4$

(001) $(00\bar{1})$ $M = 2$

Multiplicidade reflete-se nas intensidades das riscas,
razão de 2:1

KCuF₃ (Estrutura tetragonal P)

2θ (°)	d (Å)	I
21.485	4.1325	41
22.650	3.9225	19
30.575	2.9215	45
31.370	2.8492	100
38.290	2.3487	12
43.730	2.0683	50
46.215	1.9627	26
49.185	1.8509	6
49.770	1.8305	7
51.400	1.7762	8
54.735	1.6756	31
56.295	1.6328	14
63.515	1.4635	14
65.475	1.4244	26



$$a \approx 4.14 \text{ \AA} \quad c \approx 3.93 \text{ \AA}$$

Ficha n° 18 - 1005

Pattern : 18-1005

Radiation = 1.540596

Quality : High

K Cu F₃

Potassium Copper Fluoride

Lattice : Tetragonal

S.G. : P4mm (99)

a = 4.14290

c = 3.92600

Z = 1

Mol. weight = 159.64

Volume [CD] = 67.38

Dx = 3.934

Vicor = 2.80

OPTICAL DATA : B=1.516

COLOR : Very pale blue

SAMPLE PREPARATION : Prepared by NBS by reaction of Cu Cl₂ solution with excess KF solution.

TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern made at 25 C.

ANALYSIS : Spectroscopic analysis: 0.001-0.01% each: Ca, Co, Cs, Fe, Mg, Pb, Rb, Sn and Sr. 0.01-0.1% each: Al, Na, Si and V.

*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 25, page 38, (1968) primary reference :

Radiation : CuKα1

Lambda : 1.54050

SS/FOM : F26= 45(0.0185,31)

Filter : Beta

d-sp : Not given

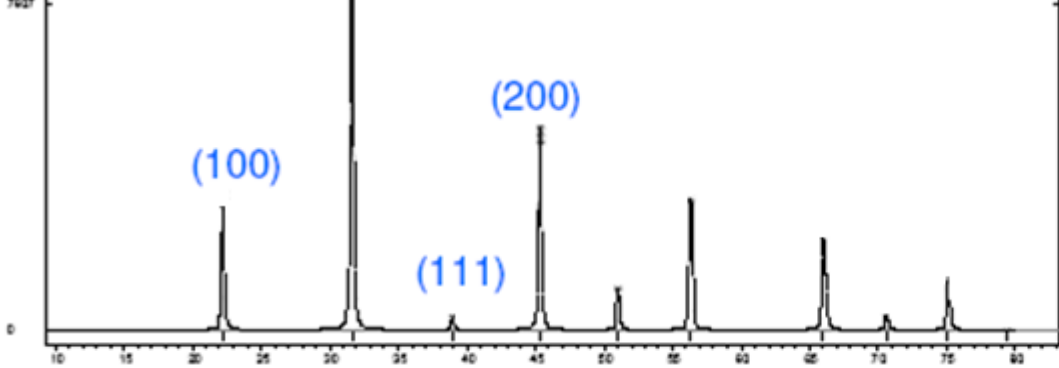
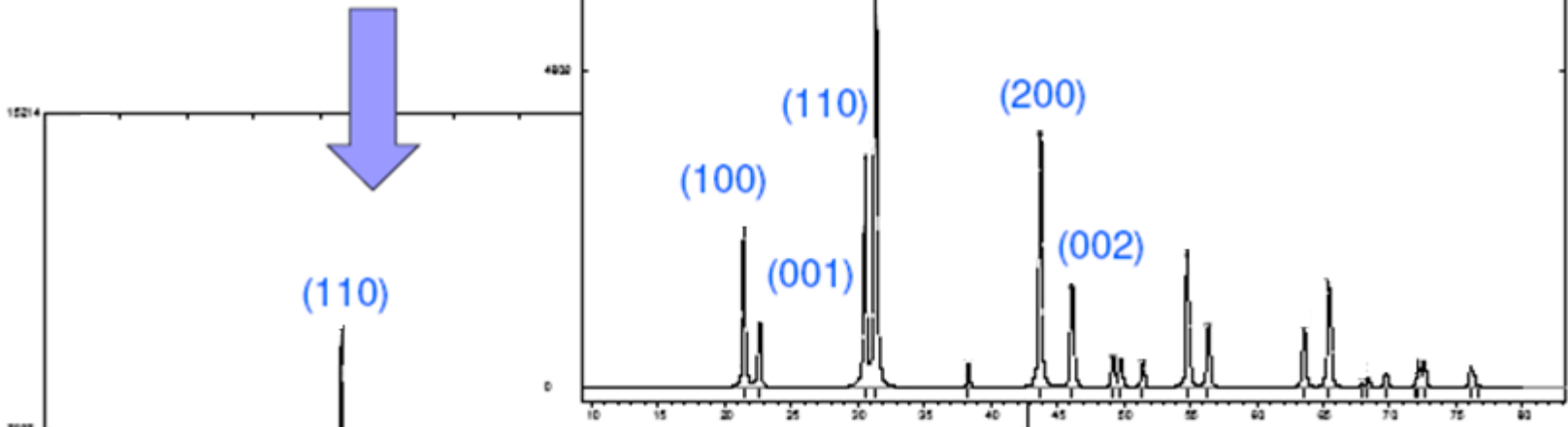
Internal standard : W

d (Å)	l	h	k	i
4.15000	25	1	0	0
3.93000	12	0	0	1
2.93300	55	1	1	0
2.85300	100	1	0	1
2.34900	10	1	1	1
2.07300	65	2	0	0
1.96300	30	0	0	2
1.85400	6	2	1	0
1.83200	6	2	0	1
1.77500	6	1	0	2
1.67600	30	2	1	1
1.63100	16	1	1	2
1.46500	12	2	2	0
1.42400	25	2	0	2
1.38100	2	3	0	0
1.37200	2	2	2	1
1.34700	4	2	1	2
1.31010	8	3	1	0
1.30280	8	3	0	1
1.24770	6	1	0	3
1.17380	8	2	2	2
1.10660	2	2	0	3
1.10260	6	3	2	1
1.08960	6	3	1	2
1.06880	6	2	1	3
1.03570	4	4	0	0

KNiF_3

Cúbica

$a = 4.00 \text{ \AA}$



KCuF_3

Tetragonal

$a = 4.14 \text{ \AA}$

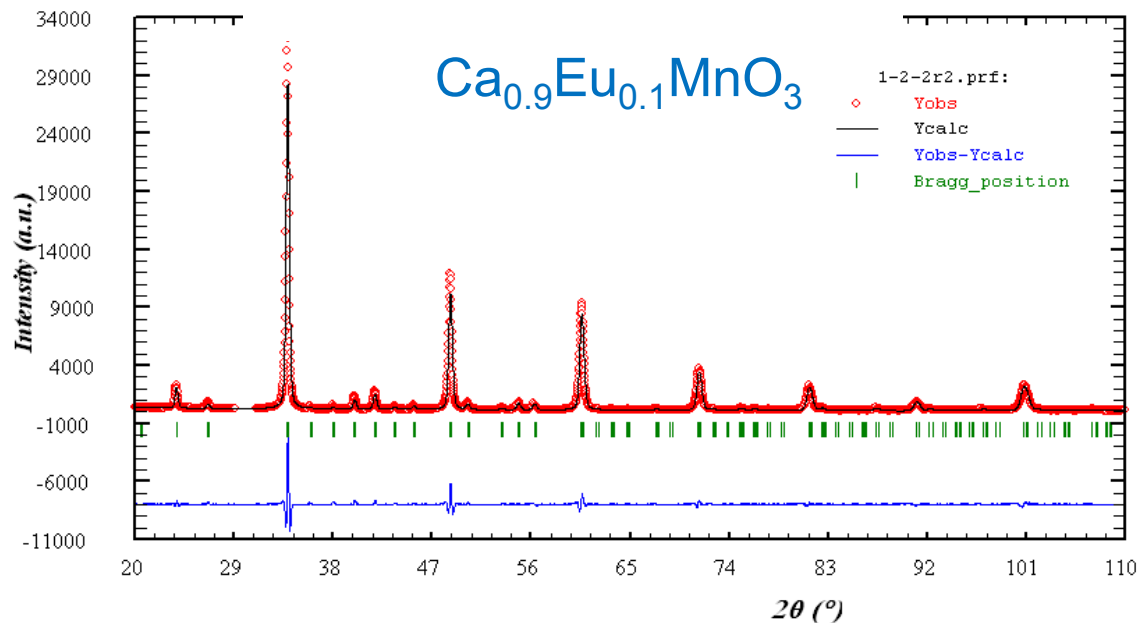
$c = 3.93 \text{ \AA}$

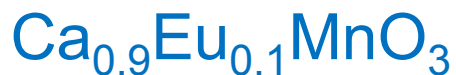
Como determinar comprimentos e ângulos de ligação nos cristais?

Refinamento da estrutura

Algoritmo calcula um padrão de difração adequado à fase em estudo de tal modo que a diferença entre os difratogramas experimental e calculado seja mínima.

$$\text{Mínimo} = \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2$$





Pnma

a (Å) 5.3024(2)

b (Å) 7.4749(3)

c (Å) 5.2856(2)

V (Å³) 209.50(1)

(Ca/Eu) x 0.0313(1)

z -0.0032(1)

O1 x 0.4850(4)

z 0.0631(4)

O2 x 0.2906(3)

y 0.0356(3)

z -0.2888(3)

Mn – O1 x2 (Å) 1.900(1)

Mn – O2 x2 (Å) 1.921(2)

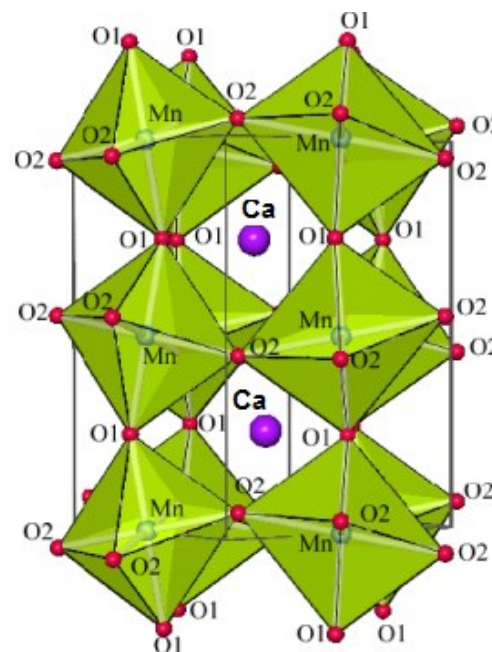
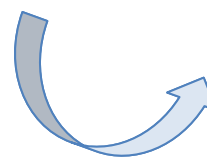
Mn – O2 x2 (Å) 1.906(2)

<Mn – O2> (Å) 1.914

<Mn – Ooct> (Å) 1.909

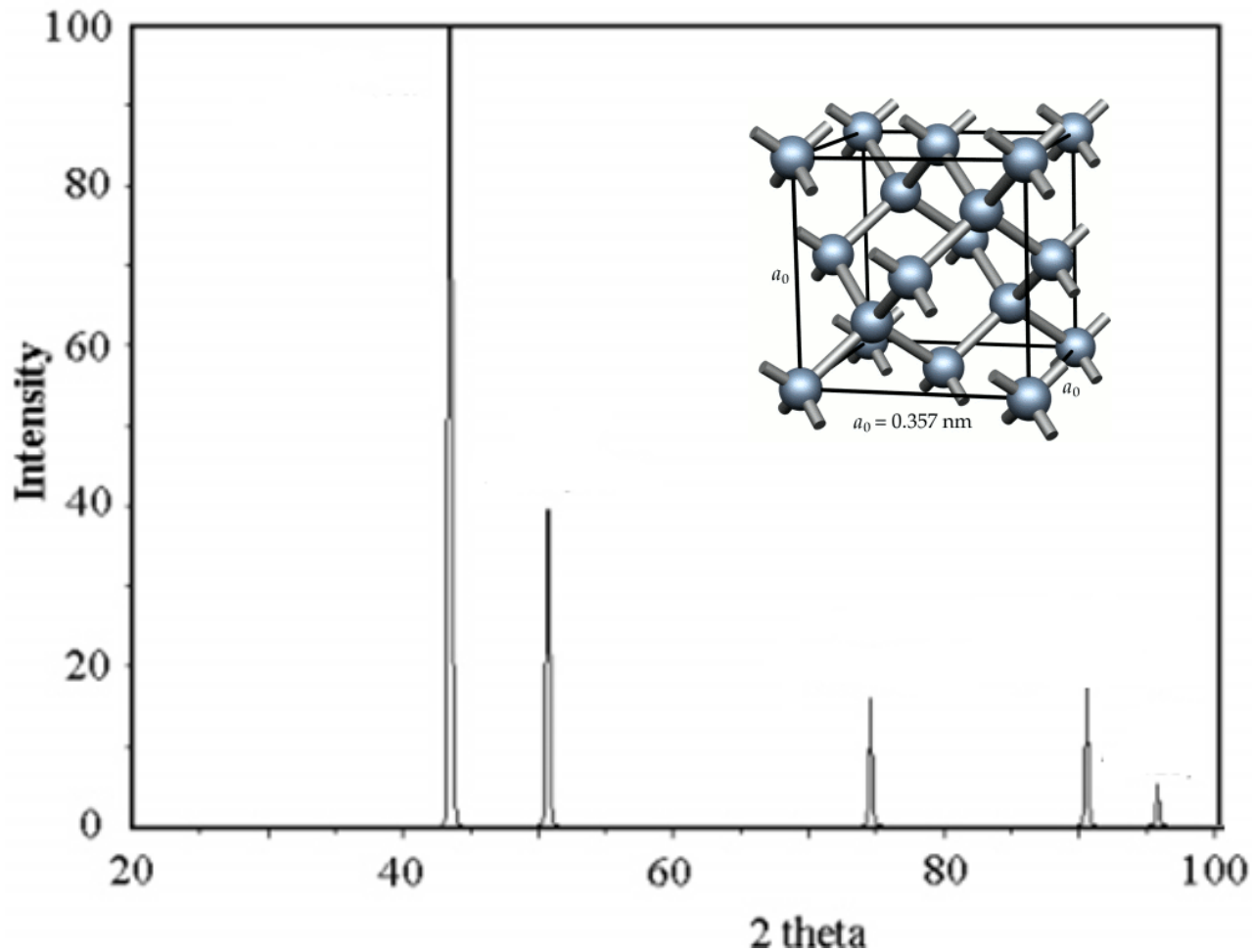
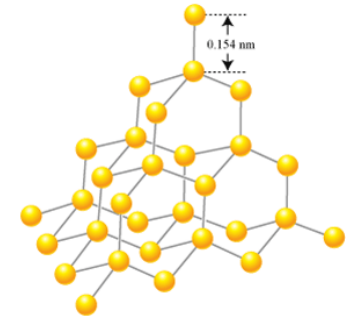
Mn – O1 – Mn (°) 158.21(2)

Mn – O2 – Mn (°) 156.93(8)

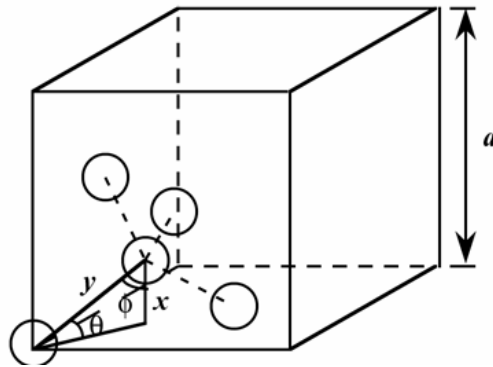


Exercício:

Diamante (estrutura cúbica)



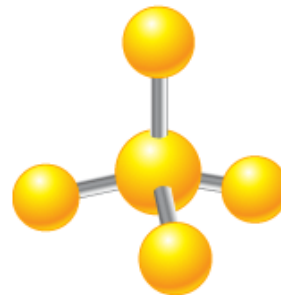
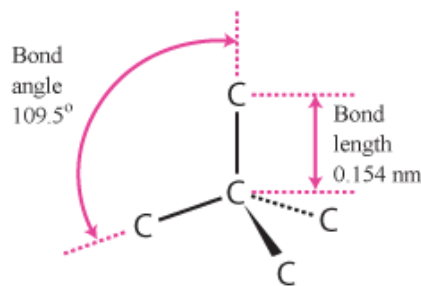
Sabendo as posições atômicas do C e a dimensão da célula unitária ($a=3.57 \text{ \AA}$) é possível determinar os comprimentos e os ângulos das ligações:



$$\phi = 109.5/2 = 54.75^\circ$$

$$\theta = 90 - 54.75 = 35.25^\circ$$

$$\text{sen}\theta = x/y = (3.57/4)/C - C$$



$$C - C = 1.54 \text{ \AA}$$

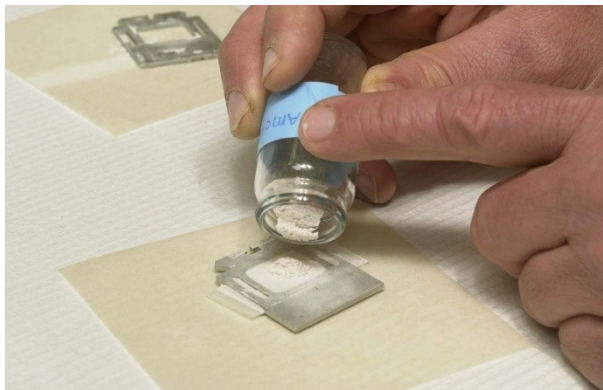
Preparação da amostra



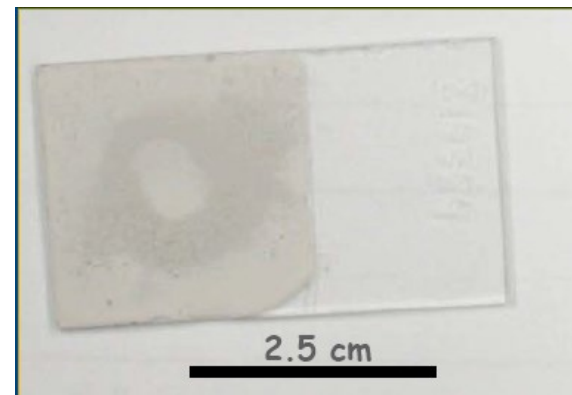
Almofariz ágata



Si Substrate, Zero Background



Porta amostras de Al



Esfregaço

A identificação de materiais cristalinos pode ser feita por difracção de raios-X

