

Técnicas de raios X e de feixe iônico aplicados à análise de materiais

Difração de raios X
(XRD)

Espalhamento de raios X a baixo ângulo
(SAXS)

Aplicações com Radiação Síncrotron
(XANES e EXAFS)

*Histórico,
propriedades
e segurança
da radiação X*

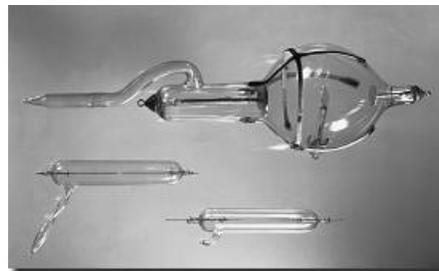
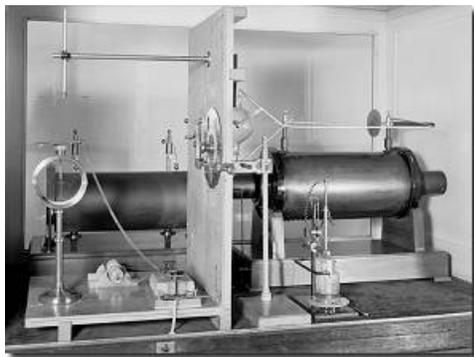
Histórico

- **1705-Hauksbee (?-1730)** - observou descargas luminescentes e muitos outros novos e curiosos fenômenos em vácuo.
- **1753-Abbé Nollet (1700-1770)** - observou os mesmos fenômenos numa série de bulbos ("electrical eggs").
- **1785-Morgan (?-1785)** - produziu um vácuo tão alto que provavelmente produziu raios X.
- **1825-Faraday (1791-1867)** - observou um espaço escuro na descarga luminosa, entre os eletrodos, se a pressão dentro do bulbo era muito baixa.
- **1845-(27 de março)** - Nascimento de Wilhelm Conrad Röntgen em Lennep, Alemanha.
- **1850-Plücker(1801-1868)** - observou o fenômeno de fluorescência no vidro do tubo evacuado.
- **1859-Gassiot** - produziu raios catódicos e deflexão magnética e deve ter produzido raios X.
- **1860-Geissler(1815-1879)** - desenvolveu tubos evacuados contendo vários gases e descobriu que alguns gases se tornavam luminosos quando a descarga de alta tensão passava através do tubo.
- **1869-Hittorf (1824-1914)** - observou numerosas propriedades dos raios catódicos e deve ter produzido raios X penetrantes.

- **1879-Crooks (1832-1919)** - descobriu que os raios catódicos podiam ser defletidos por um magneto e portanto pensou que ele estava lidando com "um quarto estado da matéria" (experimentos semelhantes aos de 1869, executados por Hittorf).
- **1892-H. Hertz** - demonstrou a passagem dos raios catódicos através de folhas finas metálicas.
- **1892-Lenard** - construiu melhores tubos de raios catódicos e fez importantes observações sobre as propriedades dos raios catódicos.
- **1895-(8 de novembro)- W.C. Röntgen (1845-1923)** - descobriu os raios X com um tubo do tipo Hittorf-Crooks.

"Deduziu-se corretamente que a radiação invisível, passando através do ar, emitida dentro do tubo, excitava a fluorescência de uma tela de platinocianida de bário. Depois de 6 semanas de pesquisa intensiva, a descoberta de um novo tipo de radiação foi anunciada no encontro de dezembro da Sociedade Físico Médica de Würzburg - RAIOS X."

- **1896 (janeiro)- O.T. Lindenthal** - fez a primeira "fotografia de contraste de raios X" de uma mão, na qual foi injetado um contraste → RADIOGRAFIA.



- 1896 (janeiro)-A.W. Wright - fez o primeiro papel fotográfico.
- 1896 (fevereiro)- J. Carbutt e A.W. Goodspeed - trabalharam na primeira placa fotográfica especial para raios X.
- 1896 (fevereiro)-E.A. Woodward - construiu o primeiro tubo metálico de raios X.
- 1896 (abril)-W. König e A.J. Morton - fizeram a primeira radiografia de dentes.
- 1896 (maio) -O primeiro jornal de raios-roentgen aparece: "Archives of Clinical Skiagraphy", publicado na Grã-Bretanha.
- 1897-J. Perrin e J.J. Thomson - descobriram que os raios catódicos eram partículas discretas de eletricidade negativa, ou elétrons, consideravelmente menores que os átomos.
- 1897 - "Roentgen-rays" eram usados em hospitais próximos aos *front* em muitas guerras, especialmente para localizar balas.
- 1898-Villard - descobriu os raios γ e encontrou que estes eram do mesmo tipo dos raios X.
- 1900 (março) - fundada a Sociedade Roentgen nos Estados Unidos, em St. Louis, Mo.
- 1901 (10 de dezembro) - Röntgen recebeu o primeiro prêmio Nobel em Física.



- 1905 - Barkla - polarização dos raios X.

- 1905 - desenvolvimento da dosimetria.
- 1905-J.J. Thomson - Prêmio Nobel pelos trabalhos em condutividade elétrica dos gases.
- 1906-P. Lennard - Prêmio Nobel pelas pesquisas em raios catódicos.
- 1909-Barkla - descobriu os raios X característicos.
- 1912-W. Friedrich, P. Knipping e M. von Laue - descobriram que os raios-roentgen podiam ser difratados.
- 1914- W.H. Bragg e W.L. Bragg - descobriram que os raios-roentgen podiam ser "refletidos"; a lei de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$.
- 1914-H.J.G. Moseley - relacionou os números atômicos com o comprimento de onda característico dos alvos (ou anodos) dos tubos de raios X.
- 1914-Max von Laue - Prêmio Nobel pelas pesquisas em difração de raios X por cristais.
- 1915-W.H. Bragg e W.L. Bragg - Prêmio Nobel pelo estudo da estrutura de cristais por meio dos raios X.
- 1916-Hull e Debye e Scherrer - descobriram o método de difração de pó.
- 1917-C.G. Barkla - Prêmio Nobel pela descoberta da radiação-roentgen característica dos elementos.
- 1921-Compton e Doan - óptica: fenômenos de reflexão total, refração e difração de raios.
- 1922-A.H. Compton - descobriu o "efeito Compton".
- 1924-K.M. Siegbahn - Prêmio Nobel pelas descobertas na região do espectro de raios X.

- 1925-James Frank e G.Hertz - leis sobre colisões entre elétrons e átomos.
- 1927-A.H. Compton - Prêmio Nobel pelos estudos da dispersão dos raios X.
- 1931-Laurence - invenção do cíclotron.
- 1932-L.S. Taylor - desenvolveu nos Estados Unidos uma câmara padrão para determinar o valor do "roentgen" como unidade de ionização do ar.
- 1933-van de Graaf - aprimorou um velho tipo de gerador eletrostático para obter descargas elétricas de alguns milhares de volts. (1948- unidades móveis para radiografia e terapia de 2×10^6 V eram produzidas comercialmente)
- 1937 - o 5º Congresso Internacional de Radiologia aceitou como unidade internacional de radiação o "roentgen", que foi sugerida inicialmente em Estocolmo em 1928.
- 1939-E.O. Laurence - Prêmio Nobel pela invenção do cíclotron.
- 1940-D.W. Kerst - inventou o bétatron, no qual elétrons eram acelerados até 5 MV por indução magnética.
- 1945 - síncrotron foi inventado como um meio de se acelerar elétrons a energias muito altas para competir com o bétatron.
- 1946 - determinação da estrutura molecular da penicilina, de dados cristalográficos de raios X, o que permitiu a síntese de antibióticos.
- 1947 - desenvolvimento na instrumentação para análise química.
- 1948 - Primeiro Congresso Internacional da União Internacional de Cristalografia em Harvard, E.U.A.
- 1950 - desenvolvimentos na área de radiografia, terapêutica de raios X de 20 MeV e dosimetria.

Fifty years of x-ray diffraction / Peter Paul Ewald

Würzburg 27 Nov 96

Herrn Reiniger, Gebieter v. Schall
Wien

Gebieten Herr!

Ihre Röhren sind in der That sehr gut,
aber für mein Verhältnis zu teuer; sie brauchen
doch die Röhren nicht bloß in den bekannten Ver-
hältnissen, sondern, wie wohl einleuchtend sein dürfte,
den vielen andern Experimenten, die mit den
Röhren ganz anders als in der normalen Messung
hinzukommen werden; die Folge ist, daß die über
den Preis geht ich würde mir deshalb die

Frage erlaube, ob Sie mir die Röhren nicht den
M. 20 statt zu M. 30 liefern könnten, nach
meiner anderweitigen Erfahrung dürfte dieser Vor-
schlag wohl acceptabel sein da es sich doch
um einen Ausnahmefall handelt, und Ihnen viel-
leicht. meisten Annehmungen von meinem Seite an-
gehören die könnten

Falls Sie auf mein Vorschlag eingehen, bitte
ich Sie mir für die drei letzten untenstehenden
Röhren 4 andere gleicher Qualität, und diese
etwas kleiner und diese prüfen zu schicken.

Hochachtungsvoll

Prof. Dr. W. C. Röntgen

Phys. Institute
University of Würzburg

Würzburg, 27 November 1896

Messrs. Reiniger, Gebbert + Schall, Erlangen

Dear Sirs!

Your X-ray tubes are indeed very good, but too expensive for my range of application; I do not need the x-ray tubes for the general measurements only, but as may be known to you, for many other experiments which use the tubes differently than in the normal way; a consequence of this is that the tubes break very easily. I am therefore taking the liberty of asking you to supply your tubes at a price of M. 20 instead of M. 30; according to my general experience, this suggestion may be acceptable, as this is an exceptional case and also you may appreciate further orders from my side.

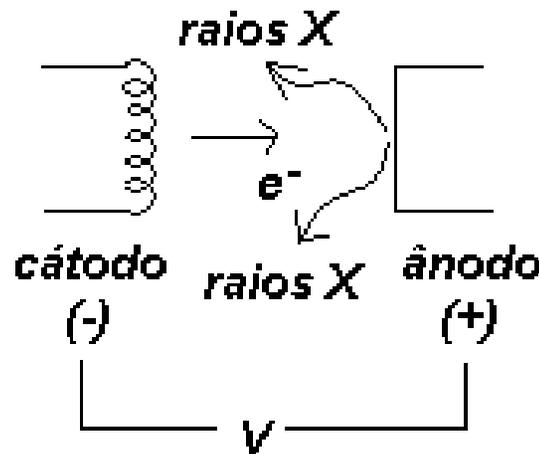
If you accept my proposal, I would like to ask to send me four tubes of the same quality as the already used three tubes: two small ones and two big ones.

With respect,

Prof. Dr. W. C. Röntgen

Propriedades dos raios X

- Raios X são emitidos quando a matéria é bombardeada por raios catódicos. Raios X primários, quando absorvidos pela matéria, geram raios X secundários.
- As partes essenciais de um aparato que gera raios X são:
 1. fonte de elétrons (cátodo)
 2. alvo, ou anticátodo ou ânodo no caminho dos raios catódicos
 3. potencial aplicado entre o cátodo e o ânodo para acelerar os elétrons.



Partícula: fóton $E = h\nu$

aparecimento de linhas espectrais finas
comprimento de onda limite bem definido
efeito fotoelétrico

1. Invisível, passa através do espaço sem transferência de matéria.
2. Propaga-se em linha reta.
3. Não é afetado por campos elétricos e magnéticos, portanto de natureza não elétrica.
4. Refletido, difratado, refratado e polarizado como luz.
5. Propaga-se com $v = c = 3 \times 10^8$ m/s como a luz.
6. Vibrações eletromagnéticas transversais.
7. Caracterizado por uma larga faixa de comprimentos de onda ($1 \times 10^{-5} \text{ \AA} < \lambda < 1000 \text{ \AA}$).
8. Produzido pelo impacto de raios catódicos (também de íons +) na matéria; provavelmente gerado no interior de estrelas quentes, produzidos durante desintegração nuclear por bombardeamento num ciclotron e em bombas atômicas.
9. Capaz de escurecer chapas fotográficas.
10. Capaz de produzir fluorescência e fosforescência em algumas substâncias e colorir algumas pedras e minerais.

11. Capaz de ionizar gases e influenciar as propriedades elétricas de líquidos e sólidos.
12. Absorvido preferencialmente pela matéria.
13. Capaz de liberar fotoelétrons e elétrons de recuo para produzir pares elétron-pósitron com energias acima de 1 MeV e mésons a energias até maiores.
14. Capaz de agir fotoquimicamente.
15. Capaz de danificar e matar células vivas e produzir mutações genéticas.
16. Emitido em um espectro contínuo, cujo menor comprimento de onda é determinado somente pela voltagem no tubo.
17. Emitido também como uma linha característica do elemento químico do ânodo.
18. Possui espectro de absorção característico dos elementos químicos.
19. Difractado por cristais, agindo como uma grade de acordo com a equação fundamental $n\lambda = 2d\sin\theta$, à qual a correção de refração deve ser aplicada para se fazer um trabalho mais preciso.
20. Difractado por grades ópticas e totalmente refletido em ângulos rasantes de incidência por espelhos (microscópios de raios X).
21. Características de onda e de partícula.

Espectro Eletromagnético

Onda: fenômenos de difração, interferência, refração e polarização

Comprimento de onda : λ

Unidade: Angstrom = $\text{Å} = 10^{-10}\text{m} = 0,1 \text{ nm}$

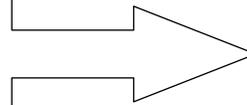
1X = "Siegbahn unit" ($1\text{Å} = 1,00202 \text{ kX}$)

$1X_u = d_{200}(\text{calcita})/3029,45$

$d_{100} = V^{1/3} = [(\sum A/N)/\rho]^{1/3}$

Tubos convencionais - $0,006\text{Å}$ a 1019Å

Bétatron - $0,00012\text{Å}$ a 1019Å
 $0,00003\text{Å}$ a 1019Å
 $0,00001\text{Å}$ a 1019Å



$1 \times 10^{-5}\text{Å} < \lambda < 1000\text{Å}$

raios γ
raios ultravioleta

Difração - $0,5\text{Å} < \lambda < 2,5\text{Å}$

Raios γ \rightarrow $0,001 - 1,4\text{Å}$ (emitidos em desintegrações nucleares)

Raios X \rightarrow $1 \times 10^{-5} - 1000\text{Å}$ (emitidos pela deceleração de elétrons)

Raios ultravioleta \rightarrow $136 - 3900\text{Å}$ (emitidos por corpos muito quentes ou gases ionizados)

Raios visível \rightarrow $3900 - 7700\text{Å}$ (idem uv)

Raios infravermelho \rightarrow $7700 - 4 \times 10^6\text{Å}$ (radiação térmica)

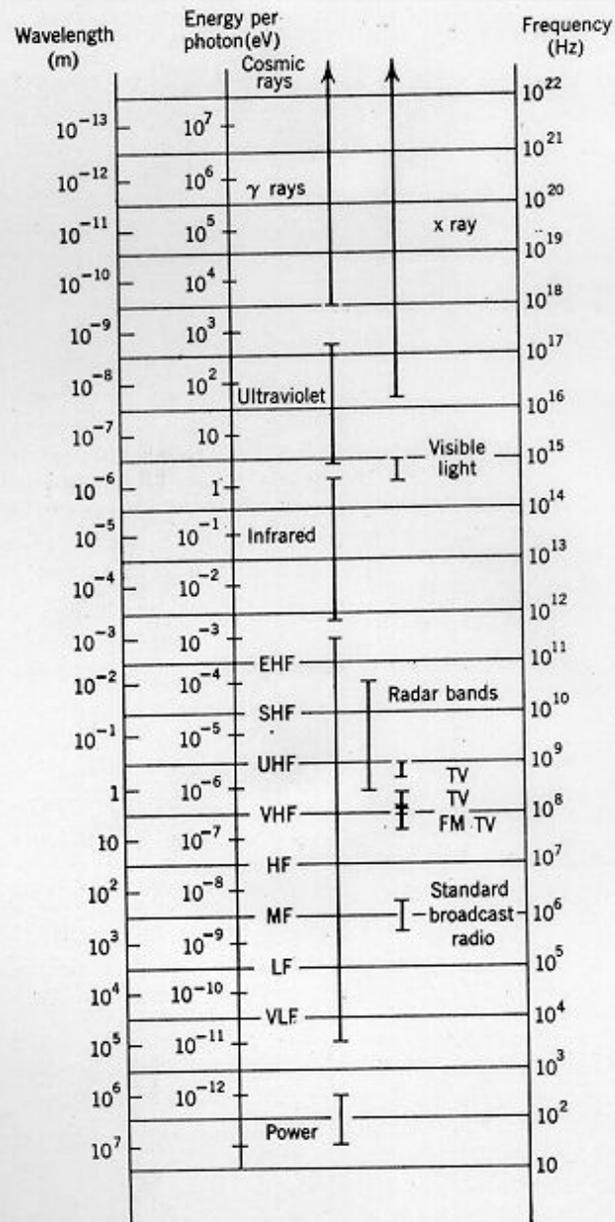


FIGURE 2-4

The electromagnetic spectrum, showing wavelength, frequency, and energy per photon on a logarithmic scale.

R. Eisberg & R. Resnick

Física quântica :
átomos, moléculas,
sólidos, núcleos e
partículas, 1988

Campos de aplicação

1. Engenharia - Desenho e operação de tubos/ Ciência dos Materiais.
2. Microscopia - Imagens aumentadas (70X ou mais) e resolução de 70Å.
3. Espectrometria - Identificação de elementos químicos, número atômico, níveis de energia em átomos e sólidos, teoria quântica, estrutura atômica.
4. Análise por fluorescência - Análise química não-destrutiva com equipamento permanente comercial.
5. Fotometria de absorção - Análise química de porosidade e espessura.
6. Radiologia - Radiografia e fluoroscopia: diagnóstico médico.
7. Industrial e radiografia de arte - Teste de estruturas (homogeneidade) e exame de pinturas antigas.
8. Microradiografia - Pequenos espécimens (metalúrgico, biológico) 400X.
9. Radioquímica - Efeitos químicos.
10. Radiobiologia - Identificação de células e tecidos.
11. Radiogenética - Produção de mutações em doses subletais.
12. Roentgen terapia - Tratamento de câncer.
13. Cristalografia de raios X (difratometria) e química - estrutura
14. Metalurgia estrutural, cerâmica, mineralogia - estrutura de materiais.

Segurança e proteção no uso de raios X

- Exposição à radiação direta ou secundária.
- Contato com o equipamento em potenciais altos.

- Classificação dos tubos de raios X:

1. Fonte de alta tensão	Bétatron	$5 \times 10^3 \text{ kV} - 400 \times 10^3 \text{ kV}$
2. Tubos especiais de alta tensão	Elétron	$800 \text{ kV} - 3 \times 10^3 \text{ kV}$
3. Terapia profunda	Elétron	Média 160-400kV
4. Radiografia industrial	Elétron	100-400kV
5. Diagnóstico	Elétron	50-110kV
6. Difração	Elétron/íon	25-50kV
7. Terapia superficial	Elétron	Média de 10 kV

1 Roentgen é a quantidade de radiação X ou γ produzida em 1 cm^3 (0,001293 g) de ar seco a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e 760 torr, que gera íons (+ ou -) que carregam 1 esu.

Dose

Parte do corpo humano	Dose máxima em um ano
Corpo todo	5 rems
Pele	15 rems
Braço dianteiro	30 rems
Mãos	75 rems

Corpo todo  2,5 mR/h para 2000 horas de trabalho/ano

Unidade de dose absorvida : rad (roentgen absorbed dose)

Unidade de dose biológica : rem (roentgen equivalent man)