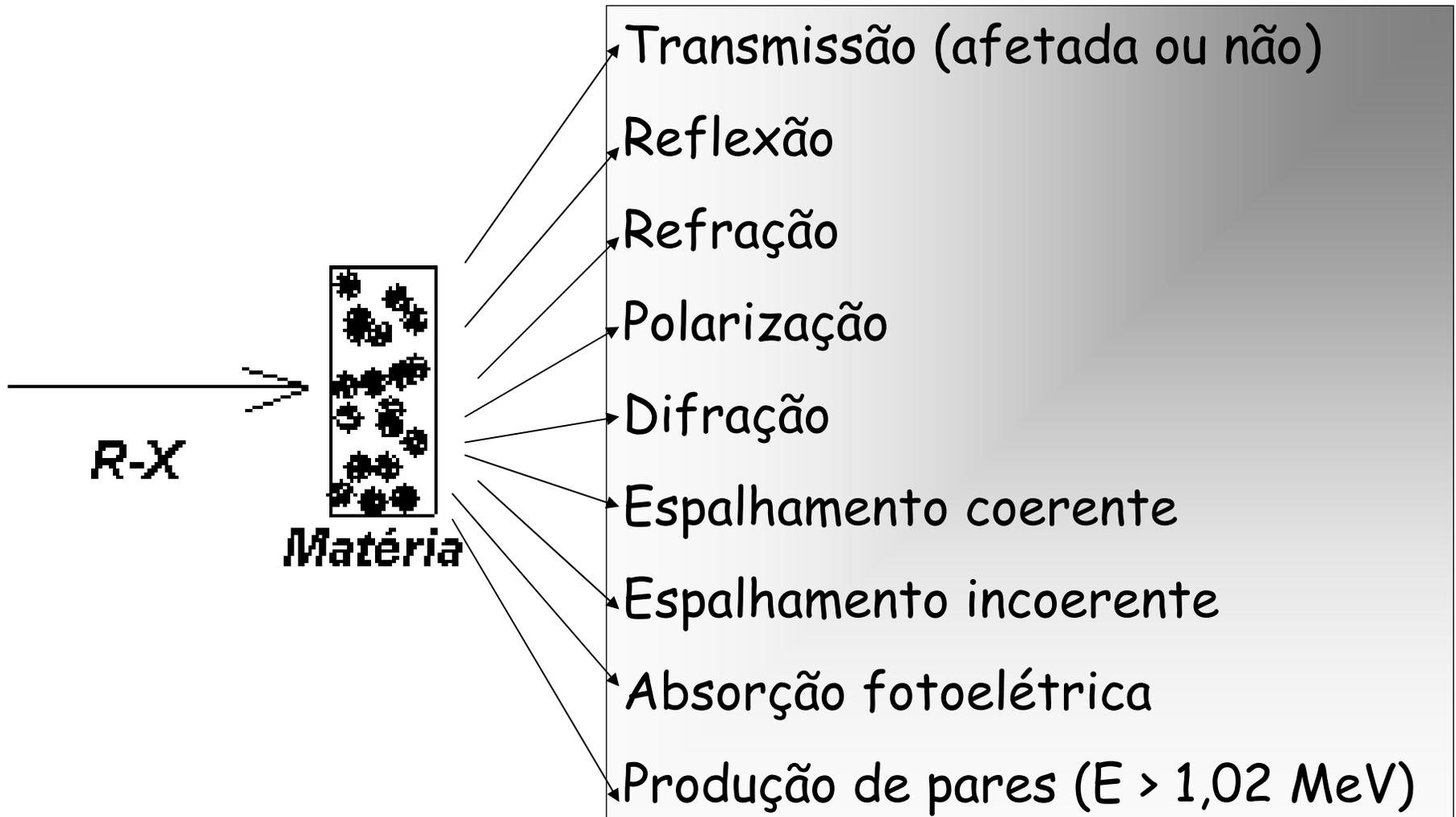
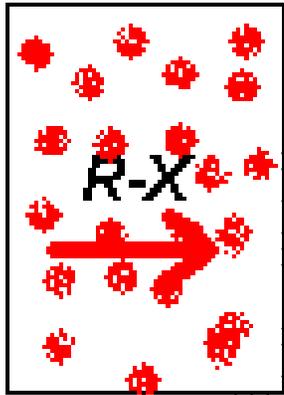


Interação dos raios X com a matéria

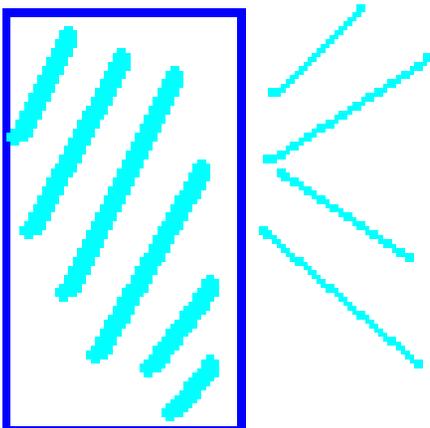


Interação dos raios X com a matéria



- ↖ Aumento de temperatura
- ↖ Alteração das propriedades dielétricas
- ↖ Alteração das propriedades elétricas
- ↖ Ionização (gases e líquidos)
- ↖ Fotólise (decomposição química, reações químicas, radicais livres, etc.)
- ↖ Efeito fotográfico
- ↖ Produção de centros de cor ou outros defeitos na rede
- ↖ Danos por radiação
- ↖ Fluorescência e/ou fosforescência (IV, V, UV)
- ↖ Excitação de linhas características secundárias ou bandas
- ↖ Excitação de elétrons (foto-e, e-Auger, e-recuo)
- ↖ Estimulação, dano, mutação genética ou morte (tecido biológico)

Interação dos raios X com a matéria



Emissão de radiação

Corpuscular (íons, fotoelétrons, e-Auger, e-recuo, e-e⁺)

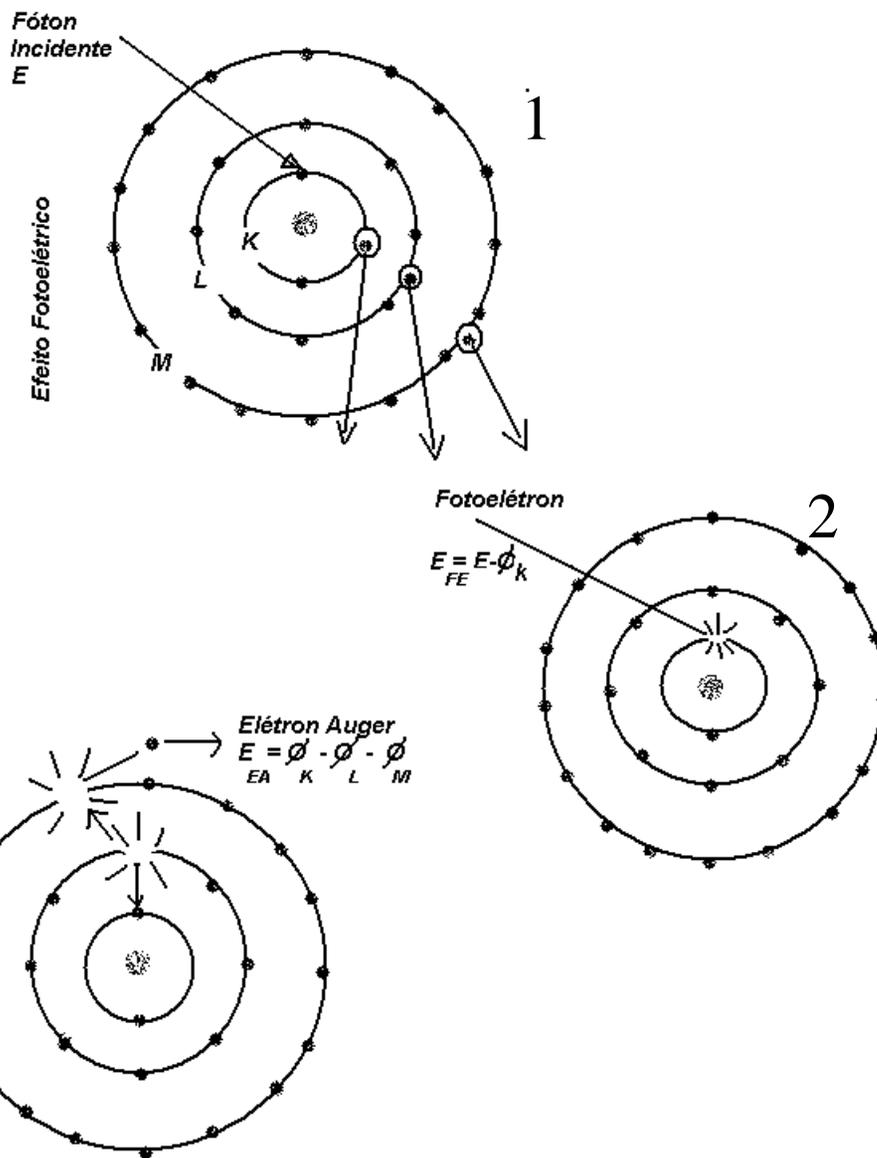
Eletromagnética (transmissão, reflexão, refração, polarização) - **XRD**

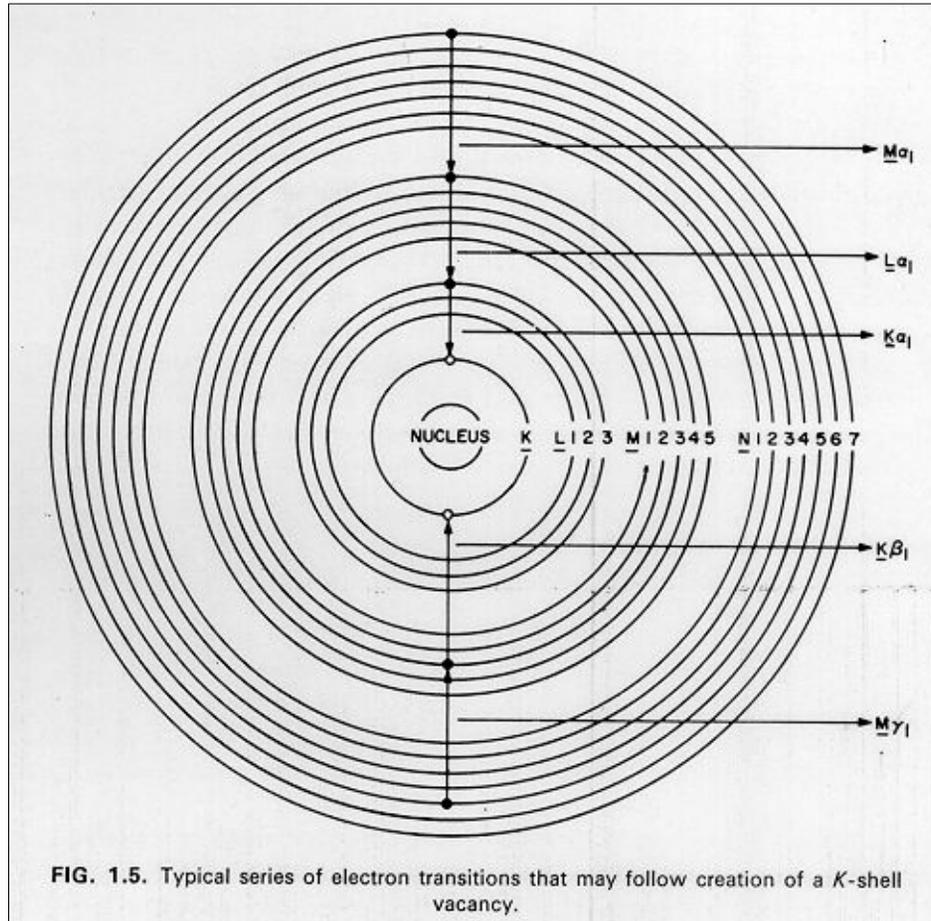
Raios X emitidos (diagrama de linhas espectrais ou bandas) - **XRF**

Outras (IV, V, UV, aniquilação, Cerenkov)

Espectroscopias

- Fluorescência de raios X
(XRF)
excitação: R-X (PIXE: partículas)
emissão: R-X
- Espectroscopia de elétrons Auger
(AES)
excitação: elétrons
emissão: elétrons
- Espectroscopia de fotoelétrons
(XPS, ESCA)
excitação: R-X
emissão: elétrons





E.P.Bertin, "Principles and practice of X-ray spectrometric analysis", 1975

Espectro de raios X do Au (Z = 79)

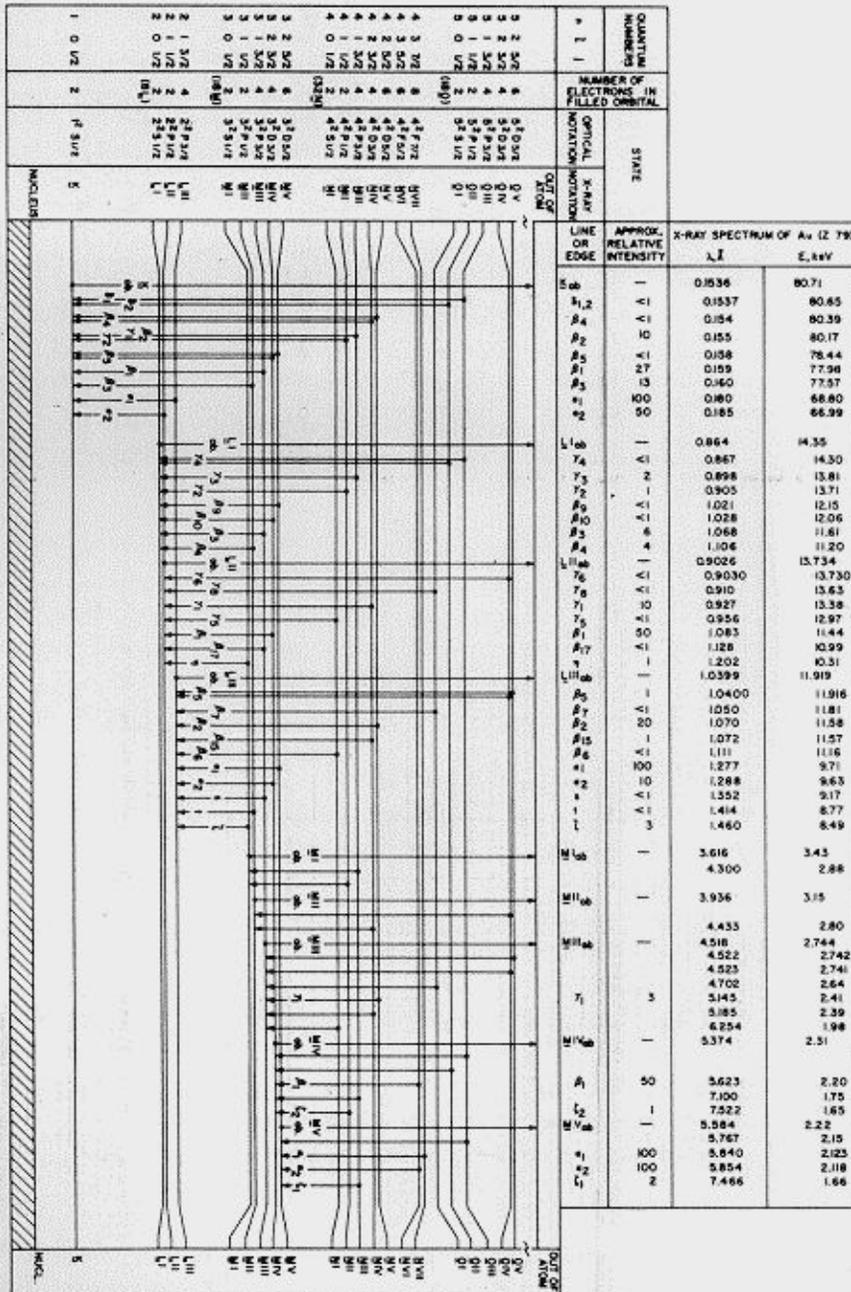


FIG. 1.6. Electron transitions producing the x-ray spectrum.

E.P.Bertin, "Principles and practice of X-ray spectrometric analysis", 1975

Lei de Moseley

$$\sqrt{\nu} = \left(\frac{c}{\lambda} \right)^{1/2} = k_1(Z - k_2)$$

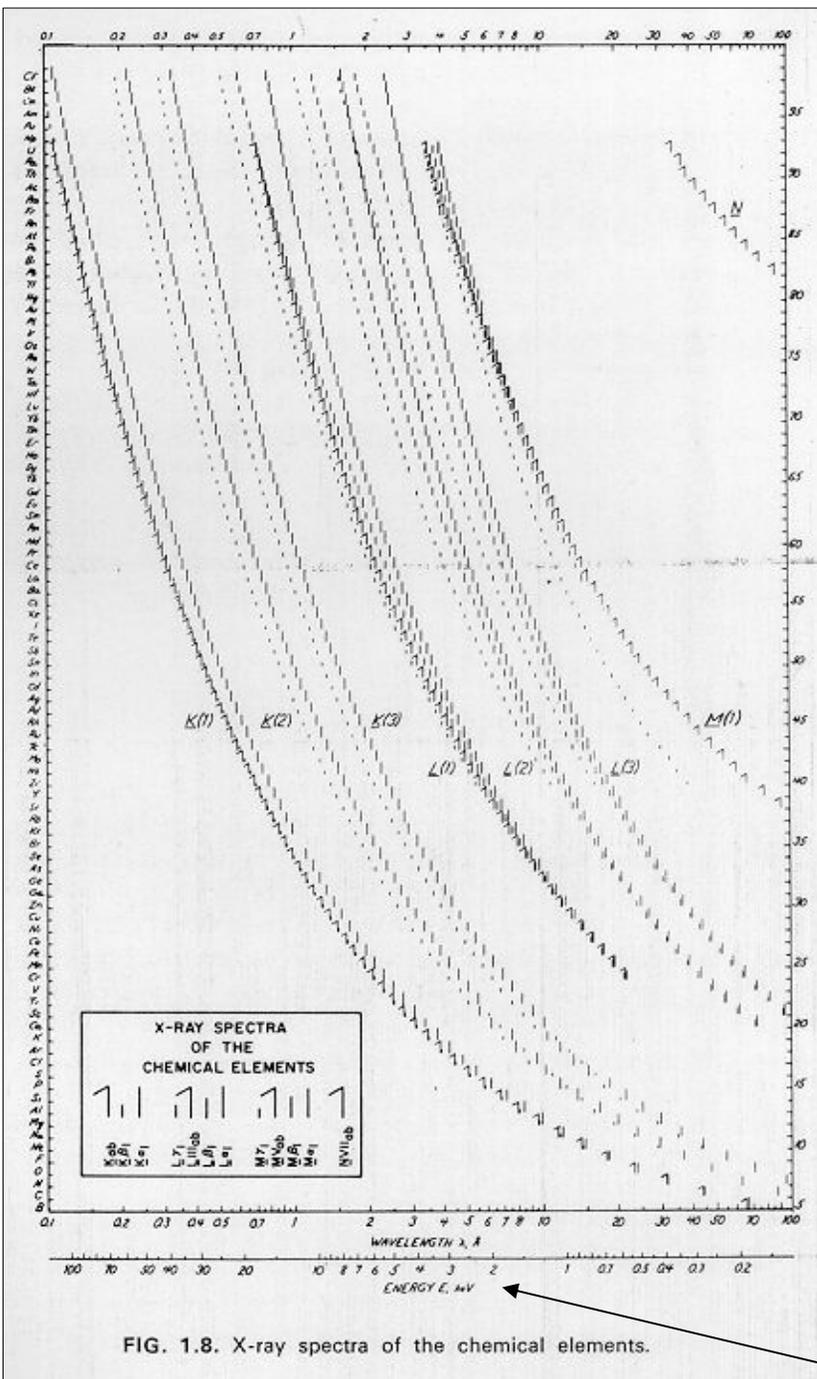


FIG. 1.8. X-ray spectra of the chemical elements.

$$E = hc/\lambda$$

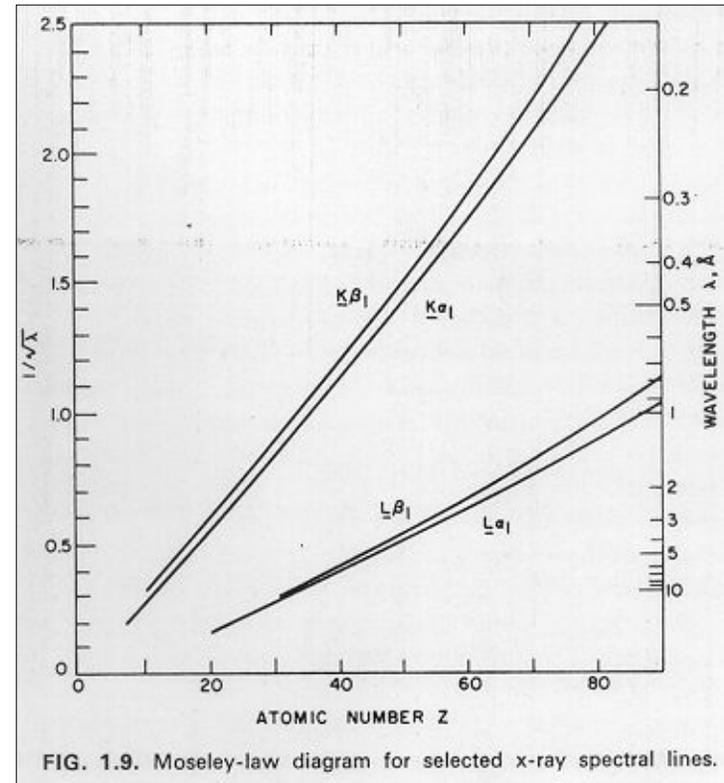


FIG. 1.9. Moseley-law diagram for selected x-ray spectral lines.

E.P. Bertin, "Principles and practice of X-ray spectrometric analysis", 1975

Emissão das linhas características

- A diferença entre comprimentos de onda entre, por exemplo, as linhas $K\alpha$ de elementos adjacentes aumenta à medida que o número atômico decresce, enquanto que a diferença entre energia diminui à medida que o número atômico decresce. ($E = hc/\lambda$)

Elemento	$\Delta\lambda$ (Å)	$\Delta E_{K\alpha}$ (keV)
Pd ₄₆ Ag ₄₇	0,026	1
Ni ₂₈ Cu ₂₉	0,117	0,5
Al ₁₃ Si ₁₄	1,213	0,25
C ₆ N ₇	13	0,1
Li ₃ Be ₄	127	0,05

- Os orbitais internos praticamente não são afetados pela valência, portanto, a variação do comprimento de onda da linha com Z não é periódica.

$$\lambda_{K\beta 2}(N \rightarrow K) < \lambda_{K\beta 1}(M \rightarrow K) < \lambda_{K\alpha}(L \rightarrow K)$$

- Para a mesma linha espectral, o comprimento de onda decresce à medida que o número atômico aumenta por causa da carga nuclear maior que liga os elétrons orbitais e a energia entre os orbitais também aumenta.

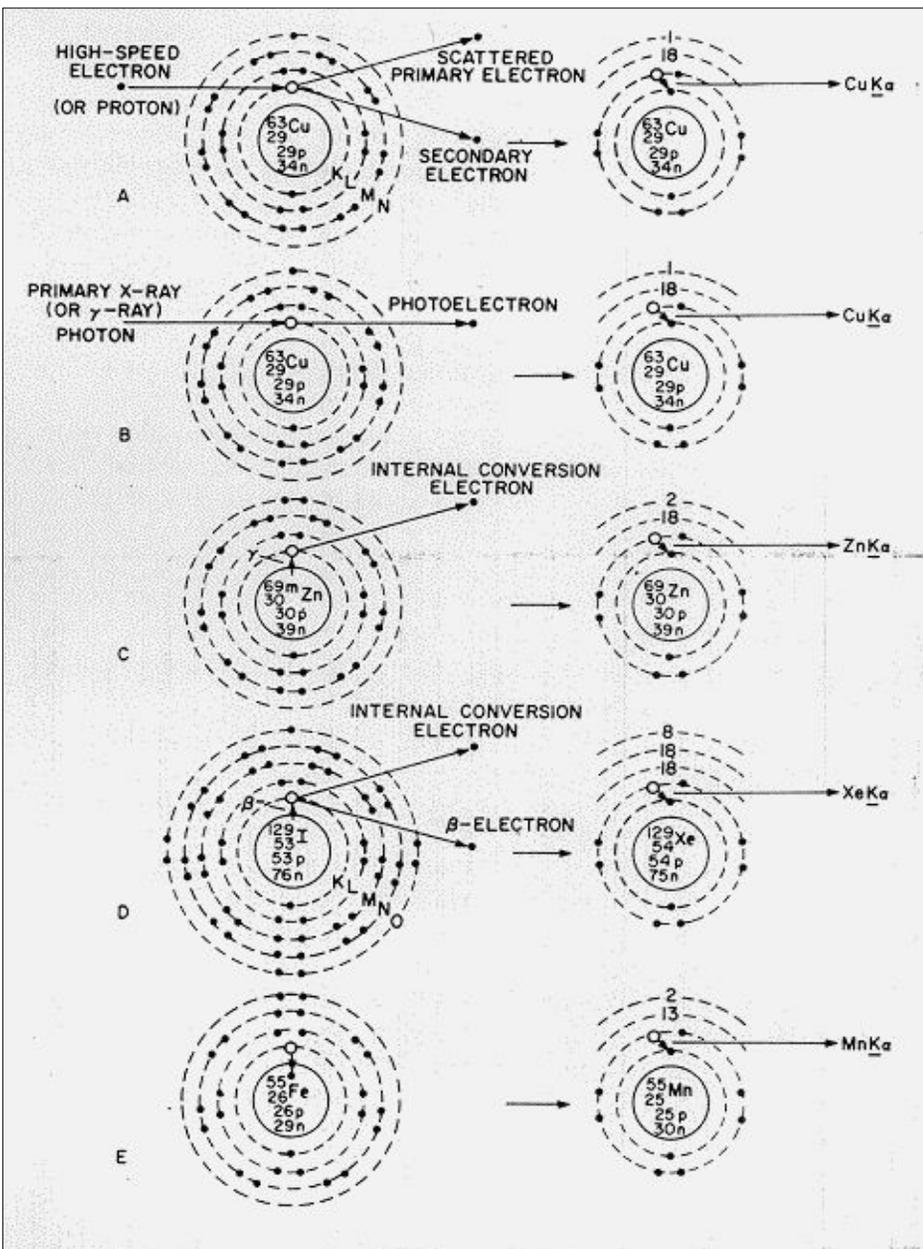


FIG. 1.10. Excitation of characteristic x-ray line spectra. A. Primary excitation. B. Secondary excitation (fluorescence). C. Internal γ conversion. D. Internal β conversion. E. Orbital-electron capture.

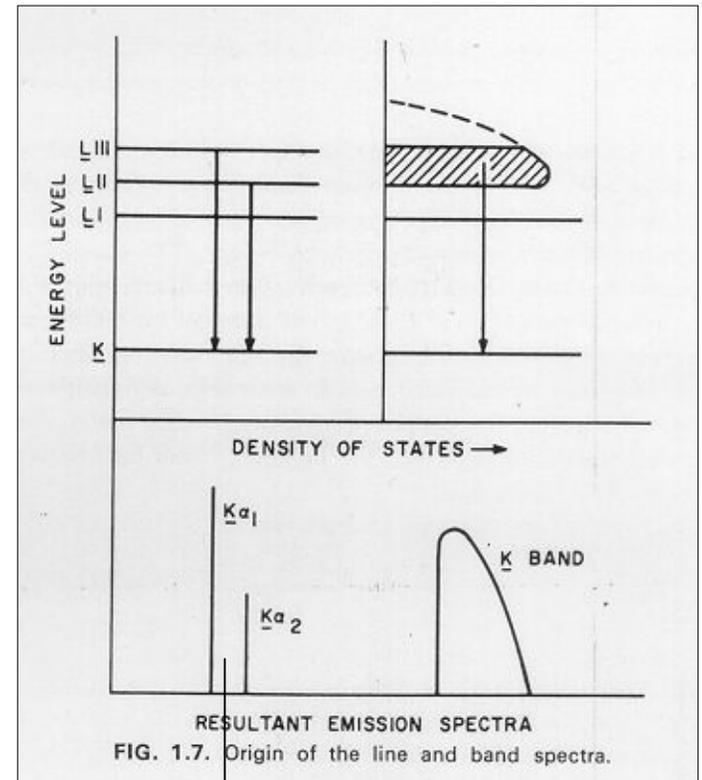


FIG. 1.7. Origin of the line and band spectra.

$$\Delta\lambda \approx 0,001\text{\AA}$$

$$I_{K\alpha 1} = 2 I_{K\alpha 2}$$

$$\lambda_{K\alpha} = (2 \lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})/3$$

E.P.Bertin, "Principles and practice of X-ray spectrometric analysis", 1975

Números quânticos

Nome	Significado	Valores permitidos	Regras de seleção
Principal	Energia de ligação principal, indica a camada	1,2,...,n K,L,M,...	$\Delta n \neq 0$
Azimutal	Momento angular orbital, determina a forma do orbital	0,1,2,...,(n-1) s,p,d,f,...	$\Delta l = \pm 1$
Magnético	Projeção de l em \vec{B} , indica a orientação do orbital no campo magnético	-l,...,0,...l	—
Spin	Direção de spin, horário e anti-horário	$s = \pm 1/2$	—
Precessão	Vetor soma de l e s	$l \pm 1/2$ exceto $j \neq 0-1/2$	$\Delta j = \pm 1$ ou 0

Somente as transições permitidas entre os níveis, pelas regras de seleção, serão observadas  ESPECTROSCOPIA

Espalhamento

4 tipos de espalhamento:

1. Não Modificado (elástico, Rayleigh)
2. Modificado (inelástico, Compton)
3. Coerente (relação de fase entre os raios X incidente e espalhado)
4. Incoerente (não há relação de fase)

Coeficiente de espalhamento linear:

Coerente

Incoerente

$$\sigma = Zf^2 + (1-f^2)$$

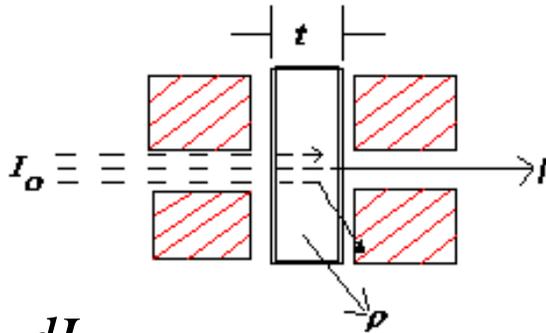
Número atômico

f = fator de estrutura eletrônico (poder de espalhamento do elétron)

Difração de raios X: não modificado e coerente

No espalhamento coerente, os elétrons do material oscilam com a mesma frequência dos raios X. Os elétrons oscilantes emitem raios X em todas as direções, de novo, na mesma frequência.

Absorção



$$\frac{dI}{dt} = -\mu I \Rightarrow I = I_0 e^{-\mu t}$$

3. Coeficiente de absorção atômica

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N} = \frac{\mu}{n} (\text{cm}^2 / \text{átomo})$$

1. Coeficiente de absorção linear

$$\mu = \frac{\ln(I/I_0)}{t} \text{ cm}^{-1}$$

2. Coeficiente de absorção de massa

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} (\text{cm}^2 / \text{g})$$

4. Coeficiente de absorção molar

$$\mu_{mol} = \frac{\mu}{\rho} A (\text{cm}^2 / \text{mol})$$

Coeficiente de absorção de um composto, solução ou mistura de elementos A, B, C, ...

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{A,B,C,\dots} = \sum_i W_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i = W_A \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A + W_B \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B + \dots$$

fração em peso

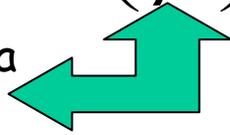
CuO para $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ (MoK α) \rightarrow $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Cu} = 50,9 \text{ cm}^2 / \text{g} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O = 1,31 \text{ cm}^2 / \text{g}$

$$W_{Cu} = \frac{63,57}{(63,57 + 16,00)} = 0,80 \cdot W_O = \frac{16,00}{(63,57 + 16,00)} = 0,20$$

$$\therefore \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{CuO} = 0,80 \times 50,9 + 0,20 \times 1,31 = 40,98 \text{ cm}^2 / \text{g}$$

$$\frac{\mu}{\rho} = \left(\frac{\tau}{\rho} \right) + \left(\frac{\sigma}{\rho} \right) + \left(\frac{\pi}{\rho} \right)$$

Absorção fotoelétrica
(verdadeira)



Espalhamento



Produção de pares

- **Absorção fotoelétrica**
Raios X \rightarrow E_{cin} do fotoelétron
- **Espalhamento**
Raios X \rightarrow raios X espalhados pelo absorvedor
- **Produção de pares**
Raios X \rightarrow $e^- + e^+$ ($E > 1,02$ MeV)
- A absorção fotoelétrica predomina sobre o espalhamento, exceto para elementos leves em altas energias (λ pequeno)

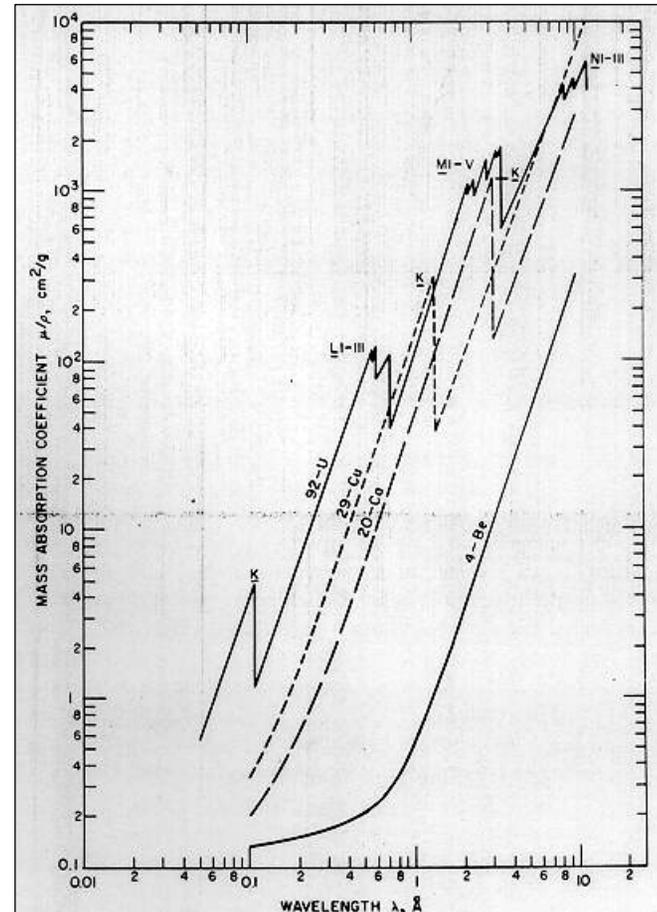
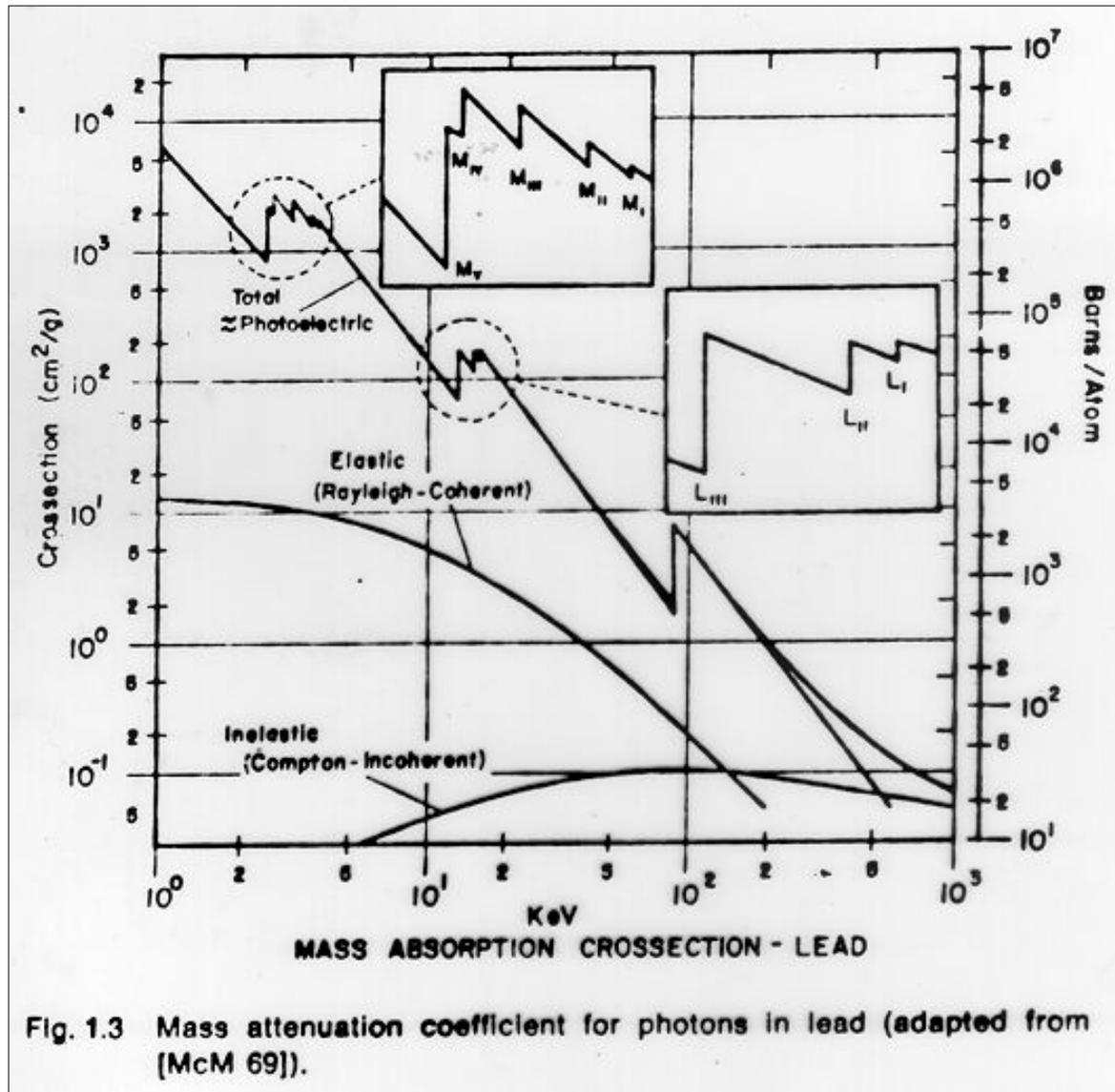


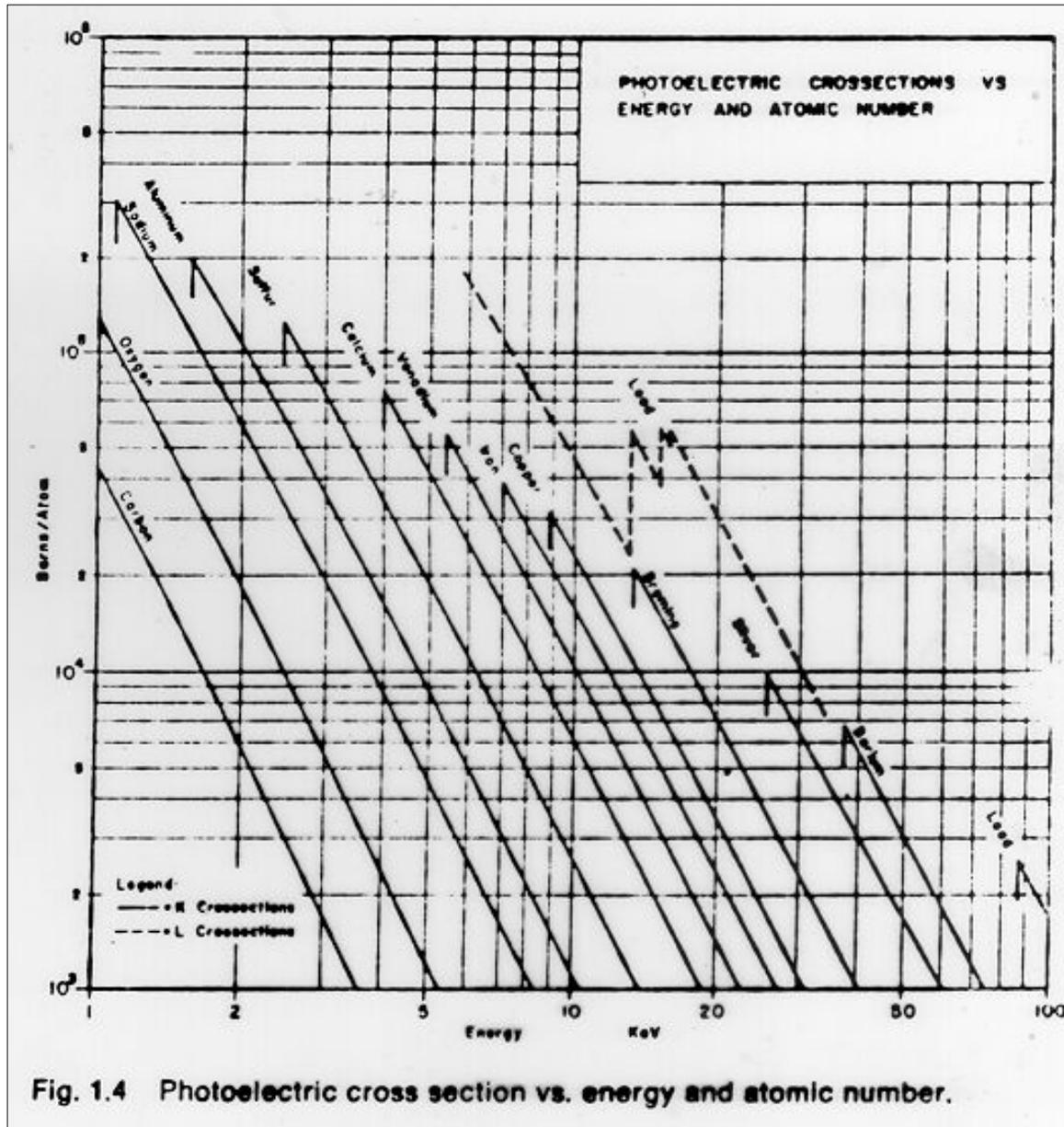
FIG. 1.14. Typical x-ray absorption curves.

Bertin, 1975

Absorção do chumbo



Absorção fotoelétrica



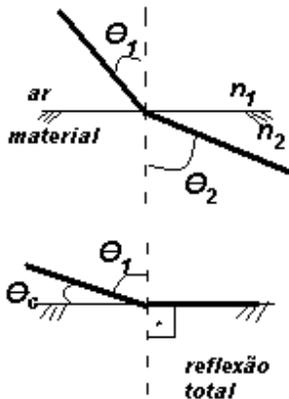
Refração

- Índice de refração para os raios X:
 - N = número de Avogadro
 - ρ = densidade
 - Z = número atômico
 - e = carga do elétron
 - λ = comprimento de onda dos raios X incidentes
 - A = peso atômico
 - m = massa do elétron
 - c = velocidade da luz
 - $n = N\rho Z/A =$ número de eletrons/unidade de volume

$$n = 1 - \frac{N\rho Ze^2 \lambda^2}{2\pi A m c^2} = 1 - \delta$$

$$n^* = 1 - \delta - i\beta = 1 - \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \sum_i N_i \tilde{f}_i$$

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi}$$



$$\delta \sim 10^{-6} \text{ e } \beta \sim 10^{-7}$$

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2 \text{ para } n_1 > n_2 \longrightarrow \theta_1 < \theta_2$$

$$\text{Reflexão total : } n_1 = 1 \text{ e } \text{sen} \theta_1 = \text{cos} \theta_c$$

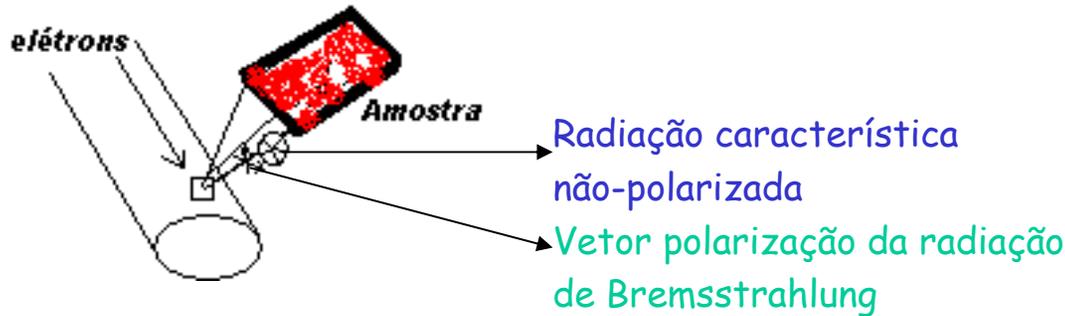
$$n_2 = 1 - \delta \text{ e } \text{cos} \theta_c = 1 - \delta$$

$$1 - \text{cos} \theta_c = 2 \text{sen}^2(\theta_c / 2) = \delta$$

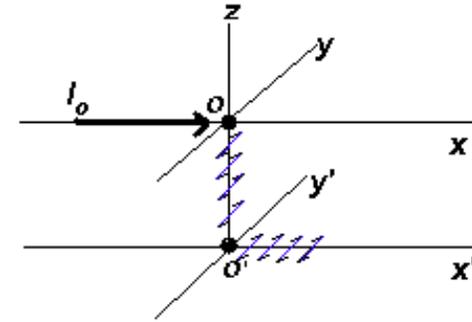
$$2(\theta_c / 2)^2 \sim \delta \longrightarrow \theta_c \sim \sqrt{(2\delta)}$$

Polarização

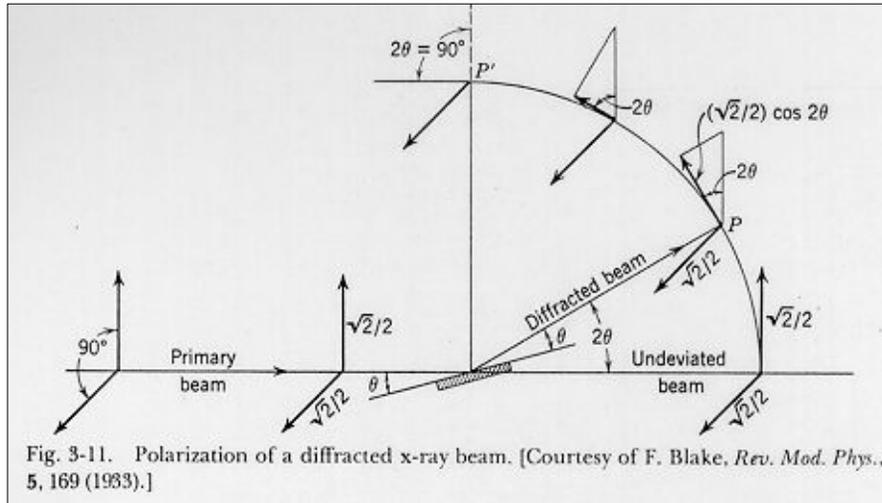
Radiação incidente:



Radiação espalhada:



Os elétrons são acelerados em todas as direções no plano yz .



$$E_z^2 = E_y^2 = E^2/2$$

$$I = E_y^2 + E_z^2 = E^2 = (\sqrt{2}/2)^2 + (\sqrt{2}/2)^2 \cos^2(2\theta)$$

$$I = (1/2) [1 + \cos^2(2\theta)]$$

H.P. Klug & L.E. Alexander. 1974.

Difração

- Condições que permitam observar o fenômeno de difração:
 - Arranjo experimental
 - Radiação incidente
 - Arranjo periódico de átomos

$$\text{Lei de Bragg: } m\lambda = 2d \sin\theta$$

- Radiação incidente
 - filtros ($\mu/\rho, t$)
 - monocromadores (monocristais)

Filtros:

$$\lambda_{CuK\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{3} = \frac{2 \times 1,54056 + 1,54439}{3} = 1,5418 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{CuK\beta} = 1,39222 \text{ \AA}$$

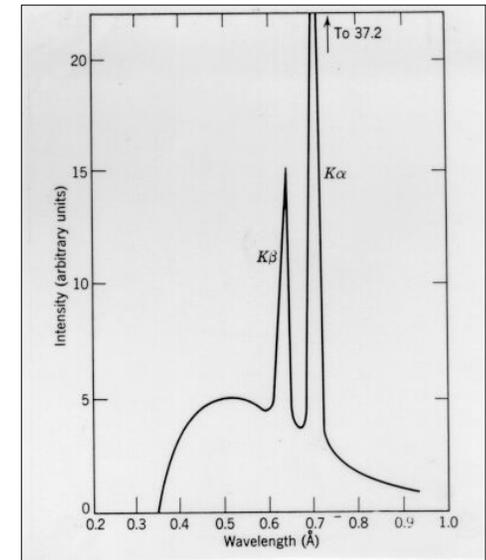
Borda de absorção K do Ni = 1,4881 Å

Resolução: $m\lambda = 2d \sin\theta \longrightarrow m\Delta\lambda = 2d \cos\theta \Delta\theta \longrightarrow \Delta\theta/\Delta\lambda = m/(2d \cos\theta)$

Ocorre melhor dispersão quando o ângulo θ é grande e o valor de $2d$ é um pouco maior que λ (d pequeno). A resolução é pior para ângulos θ pequenos.

Monocromadores: θ e d fixos (monocristal) \longrightarrow remove fluorescência

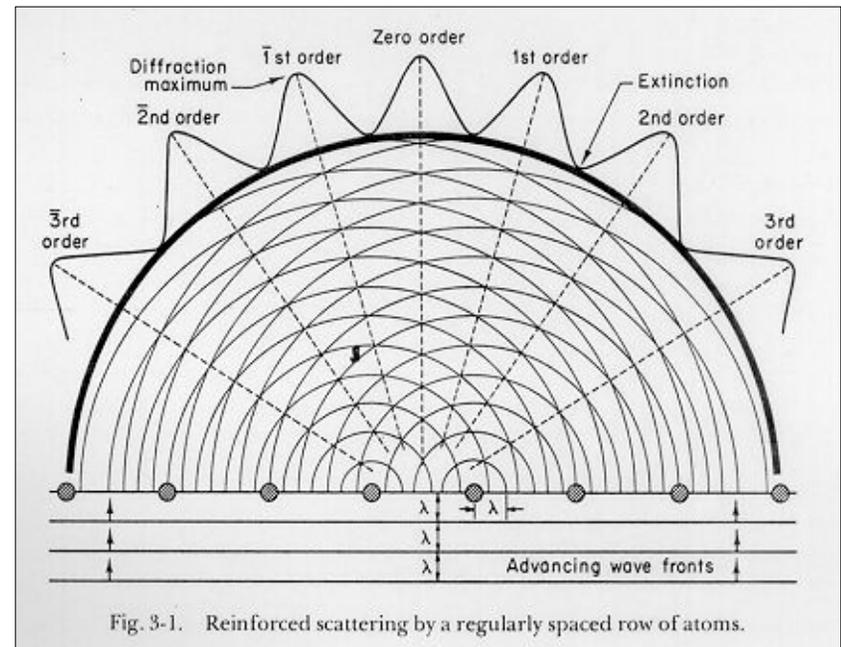
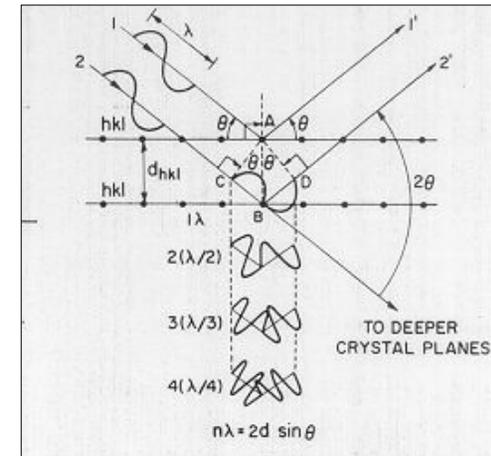
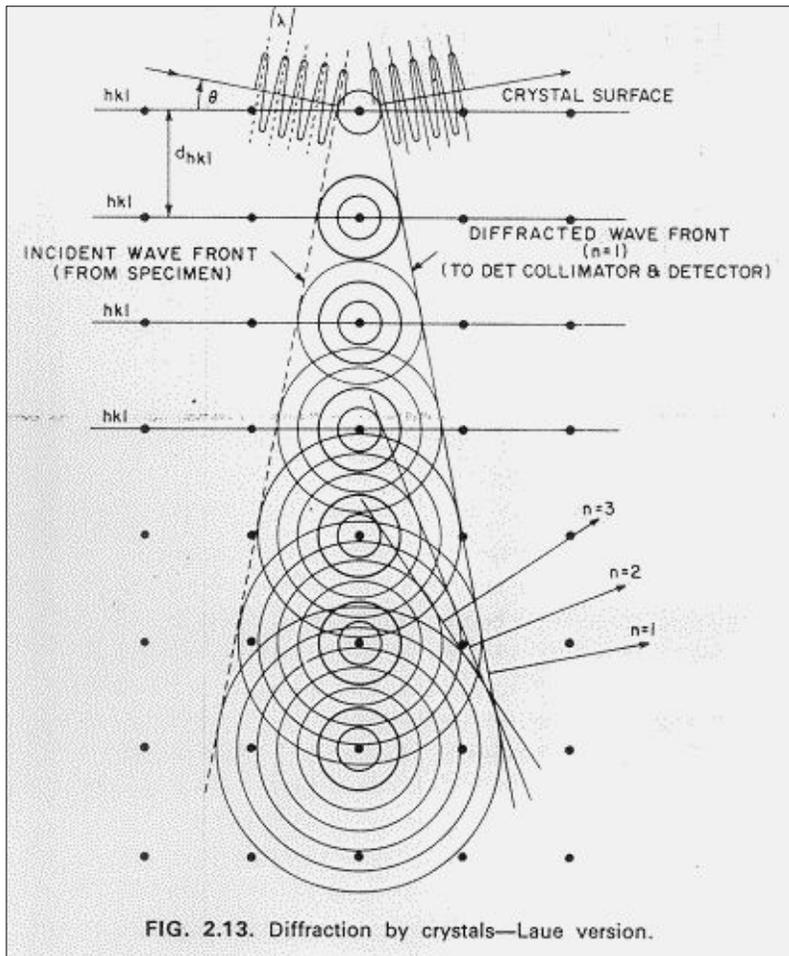
Alvo de Mo



Cullity, 1956

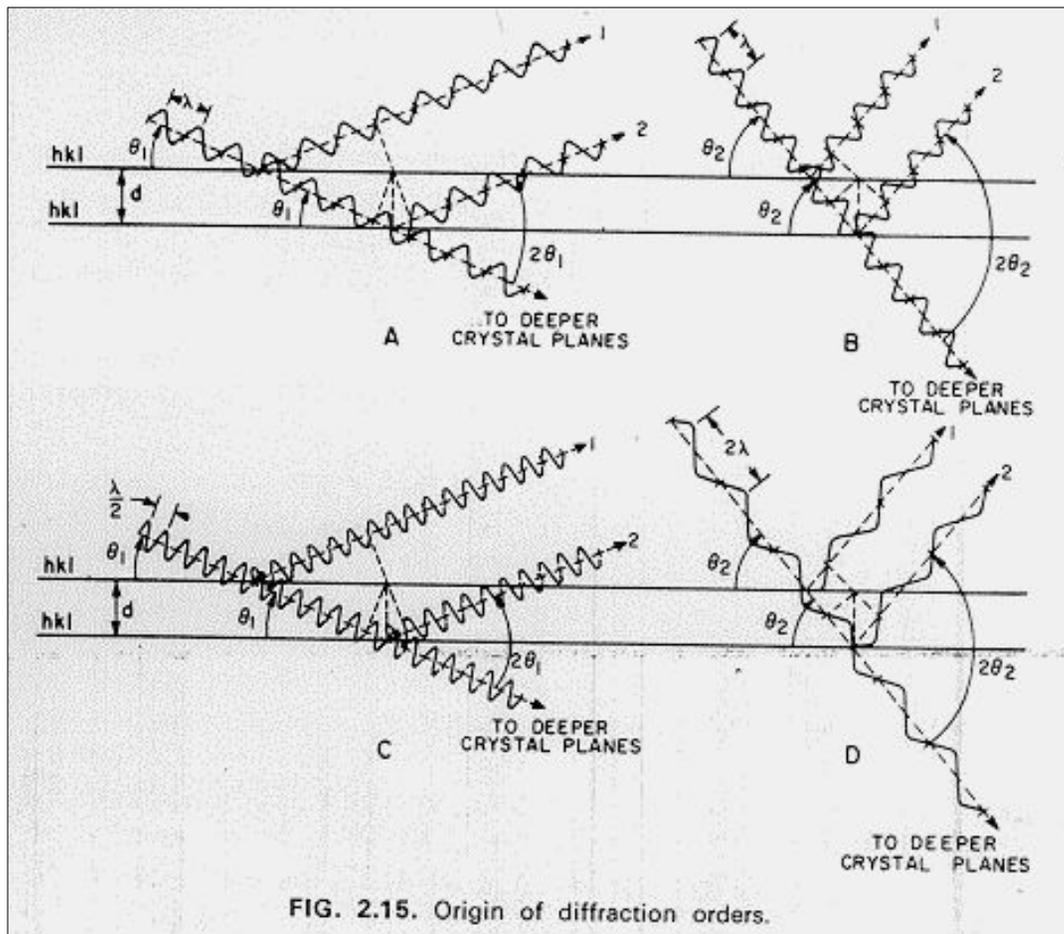
Ordens de difração

- $m\lambda = 2d \sin\theta$
- É impossível separar λ_1 e λ_2 se $\lambda_2 = \lambda_1/m$



Cullity(1956), Bertin (1974)

Ordens de difração



A: Primeira ordem de difração
comprimento de onda λ em θ_1
diferença de caminho = λ

B: Segunda ordem de difração
comprimento de onda λ em θ_2
diferença de caminho = 2λ

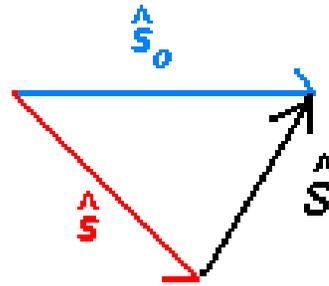
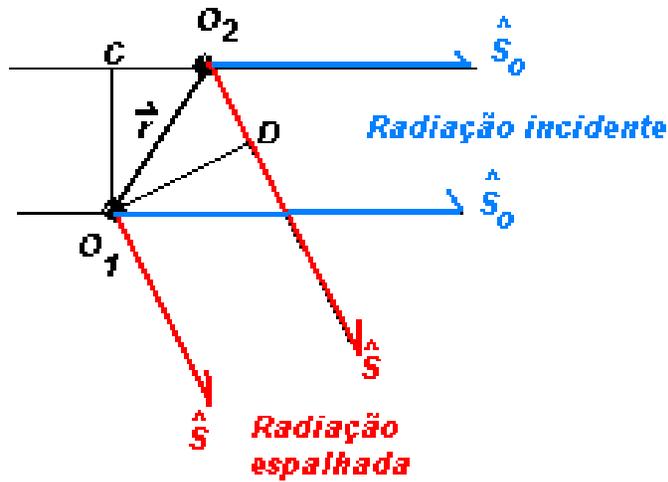
C: Segunda ordem de difração
comprimento de onda $\lambda/2$ em θ_1
diferença de caminho = λ (**A**)

D: Primeira ordem de difração
comprimento de onda 2λ at θ_2
diferença de caminho = 2λ (**B**)

- Mesmo comprimento de onda difrata o mesmo d_{hkl} em ângulos diferentes.

- Diferentes comprimentos de onda difratam no mesmo ângulo de Bragg.

Vetor espalhamento



$$\hat{S} = \frac{\hat{S} - \hat{S}_0}{\lambda}$$

- Diferença de fase entre a radiação espalhada em O_2 e O_1 :

$$\alpha_{O_1 O_2} = -\frac{2\pi}{\lambda} (CO_2 + O_2D) = -\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{r} \cdot \hat{S}_0 - \vec{r} \cdot \hat{S}) = 2\pi(\vec{r} \cdot \hat{S})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a} \cdot \hat{S} = h \\ \vec{b} \cdot \hat{S} = k \\ \vec{c} \cdot \hat{S} = l \end{array} \right\} \text{Equações de Laue}$$

Teoria geométrica da interação dos raios X com os cristais

- Radiação X: paralela e monocromática
 - resultados precisos enquanto à posição do feixe difratado e para cristais mosaicos
 - resultados imprecisos de intensidade

Teoria Cinemática X Dinâmica

Hipóteses:

- A velocidade dos raios X dentro do cristal é igual a c .

Não há interação entre as ondas elementares e o trem de ondas incidentes. ($n = 1 - \delta$)

- As ondas elementares difundidas por um nó não são redifundidas pelos demais nós da rede. (cristais pequenos)
- A absorção do cristal é desprezível, tanto para a onda incidente, quanto para difratada. (cristais pequenos)

DIFRAÇÃO NÃO É REFLEXÃO

- O feixe difratado contém contribuições do espalhamento de todos os átomos do cristal que estão no caminho do feixe incidente. A reflexão da luz visível ocorre apenas numa fina camada superficial.
- A difração de raios X monocromáticos ocorre apenas em ângulos que satisfazem a Lei de Bragg. A reflexão de luz visível ocorre para qualquer ângulo de incidência.
- A reflexão de luz visível por um bom espelho é $\sim 100\%$ eficiente. A intensidade dos raios X difratados \ll intensidade I_0 .