

Difração

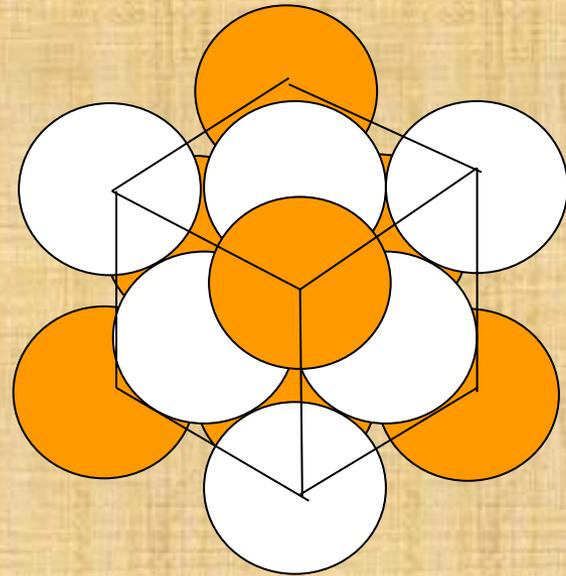
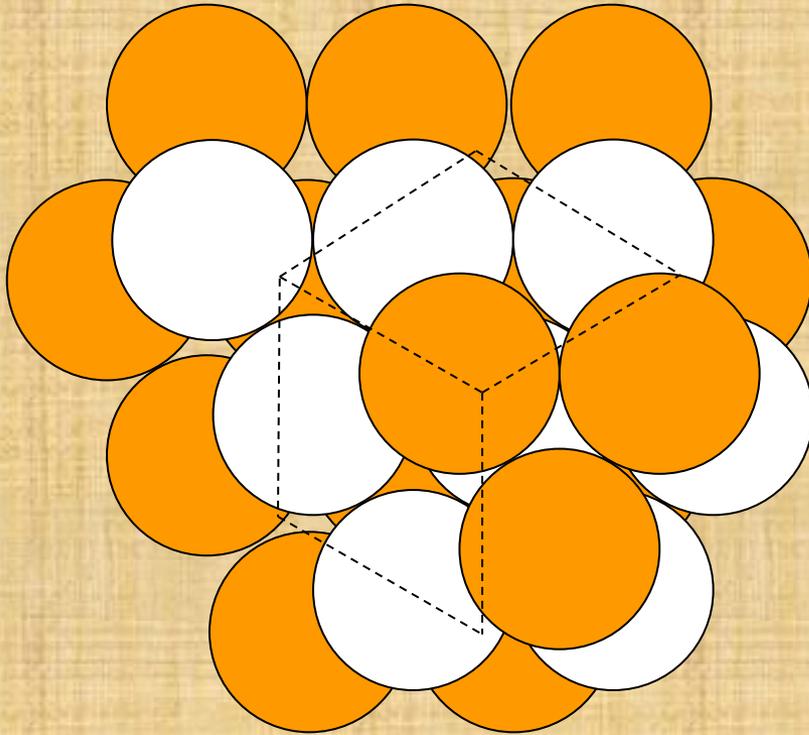
Material de apoio

CABENS

outubro de 2011

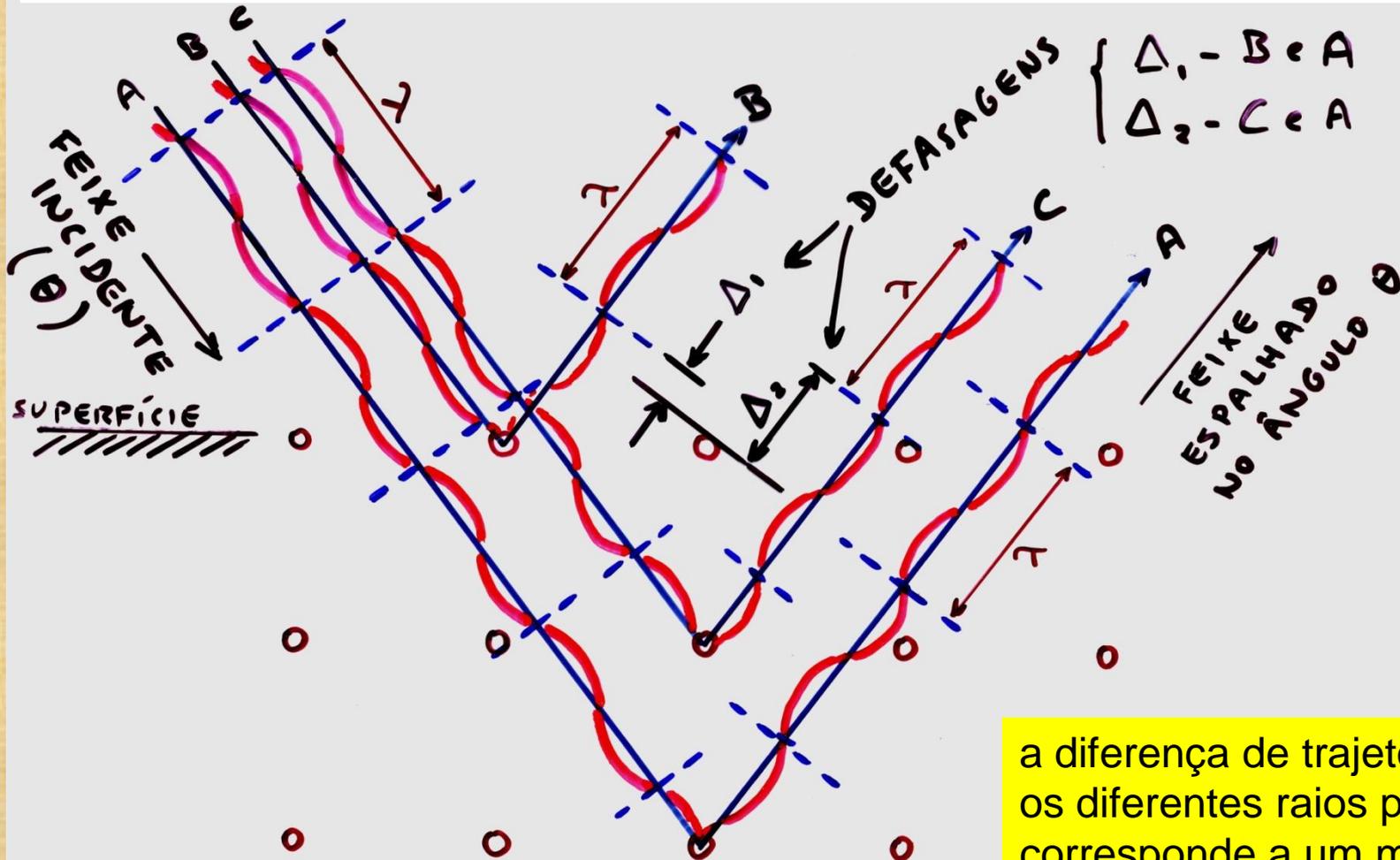
A.C.Neiva

DRX – difração de raios X

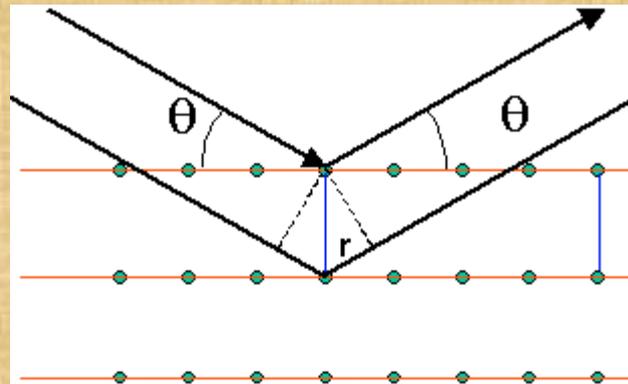


DRX – difração de raios X

Lei de Bragg $n\lambda = 2 d \sin \theta \Rightarrow$ interferência construtiva



a diferença de trajetos entre os diferentes raios paralelos corresponde a um múltiplo de seu comprimento de onda



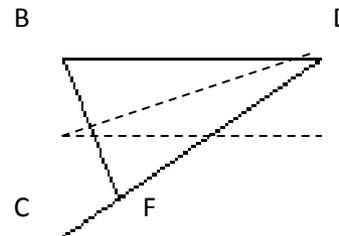
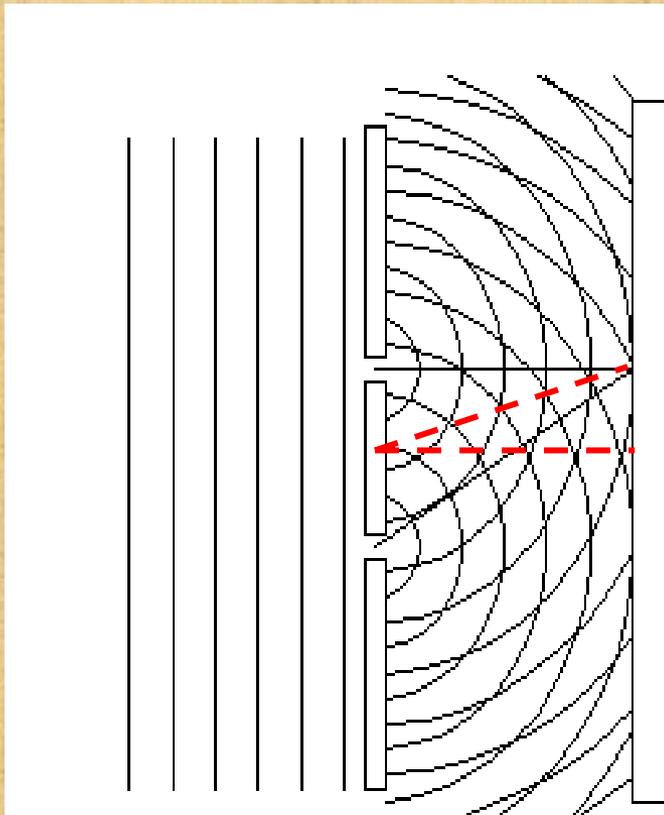
$$r + r = d \sin \theta + d \sin \theta = n \lambda$$

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } (2 \theta)$$

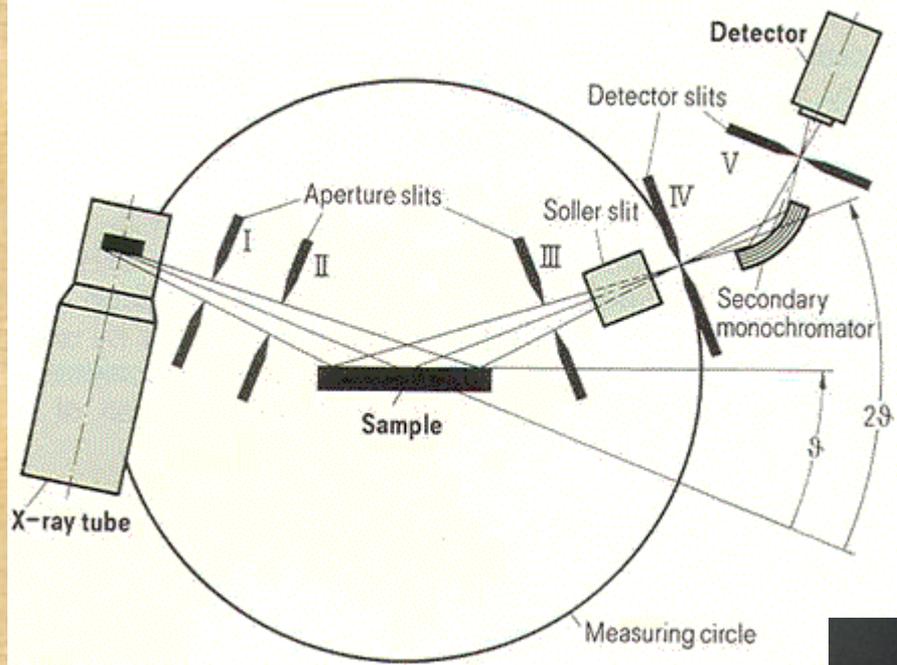
BD - 6 comprimentos de onda

CD - 7 comprimentos de onda

CF - 1 comprimento de onda



Ângulo θ : entre as duas linhas tracejadas



Se tivermos, por exemplo, um cristal de cobre, que tem um arranjo cúbico de face centrada, haverá diversas distâncias interatômicas — ou, mais precisamente, diversas distâncias interplanares — diferentes.

Cada uma delas será responsável pela interferência construtiva (que denominaremos *picos*) em n ângulos θ .

Se esquecermos as interferências com $n > 1$, teremos um ângulo θ para cada distância interplanar (ou seja, para cada família de planos do arranjo cristalino).

Este conjunto de distâncias interplanares é característico de cada simetria cristalina — cúbica, hexagonal, tetragonal, etc —, de modo que o conjunto de picos permite determinar tanto a simetria como o parâmetro de rede do arranjo cristalino.

Se o arranjo cristalino contiver, por exemplo, dois tipos de átomos, pode-se diferenciar o efeito de cada um deles, uma vez que o espalhamento da radiação depende do tipo de átomo. Pode-se, assim, determinar as posições de cada espécie na célula unitária, a taxa de ocupação, etc.

Além de permitirem a identificação da estrutura cristalina propriamente dita, os difratogramas permitem ainda a determinação de tamanhos de grão (ou seja, tamanho dos cristais em uma microestrutura), de tensões internas, de defeitos cristalinos, etc.

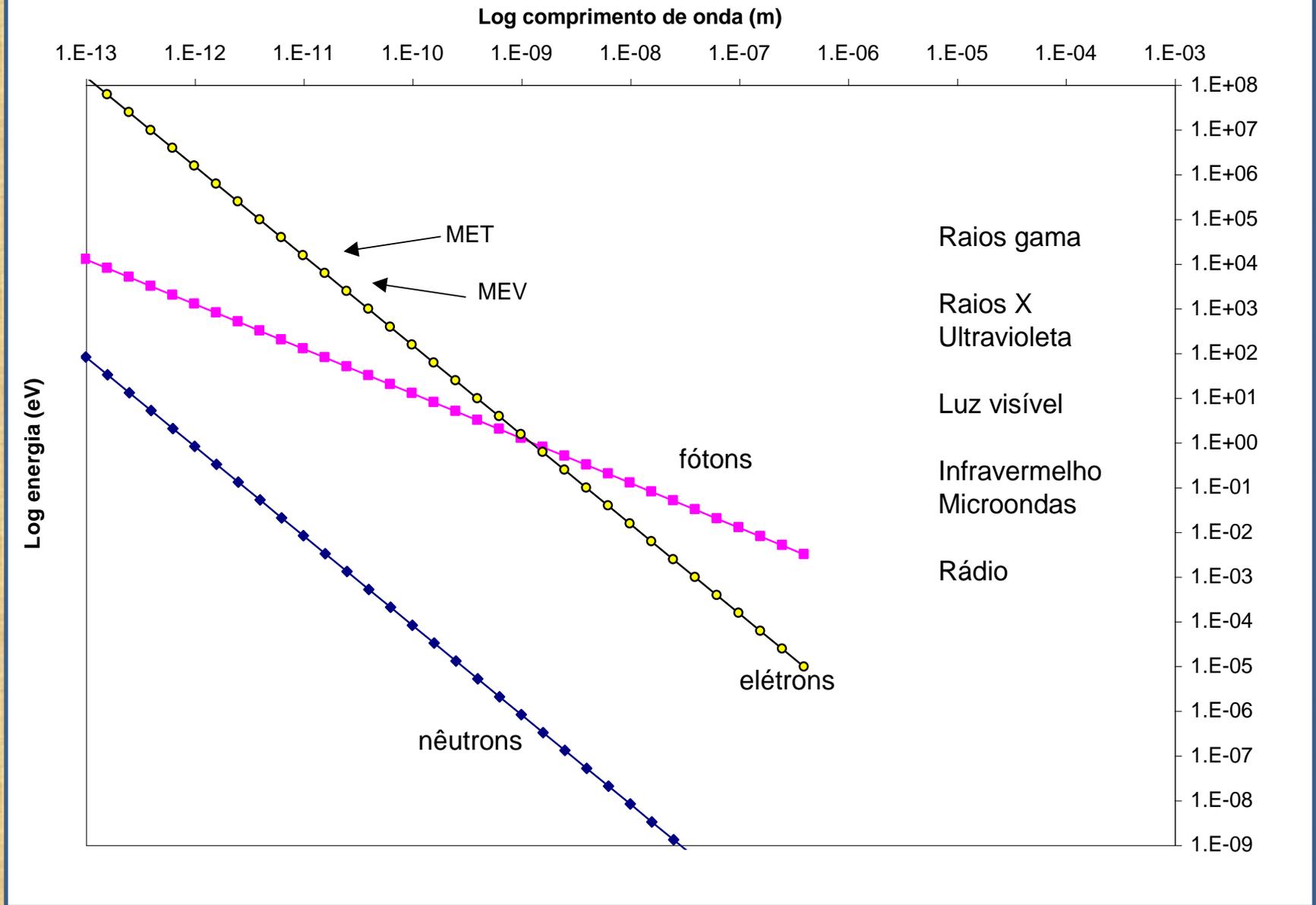
Para uma dada faixa de valores de d , existe uma faixa ideal de comprimentos de onda adequados para caracterização por difração.

As distâncias interplanares são valores tipicamente da ordem de alguns angstroms, de modo que os comprimentos de onda devem ter também esta ordem de grandeza.

No espectro eletromagnético, estes comprimentos de onda correspondem aos raios X.

Tabela 3.7 – Comprimento de onda das radiações mais utilizadas em difração de raios X, em nm

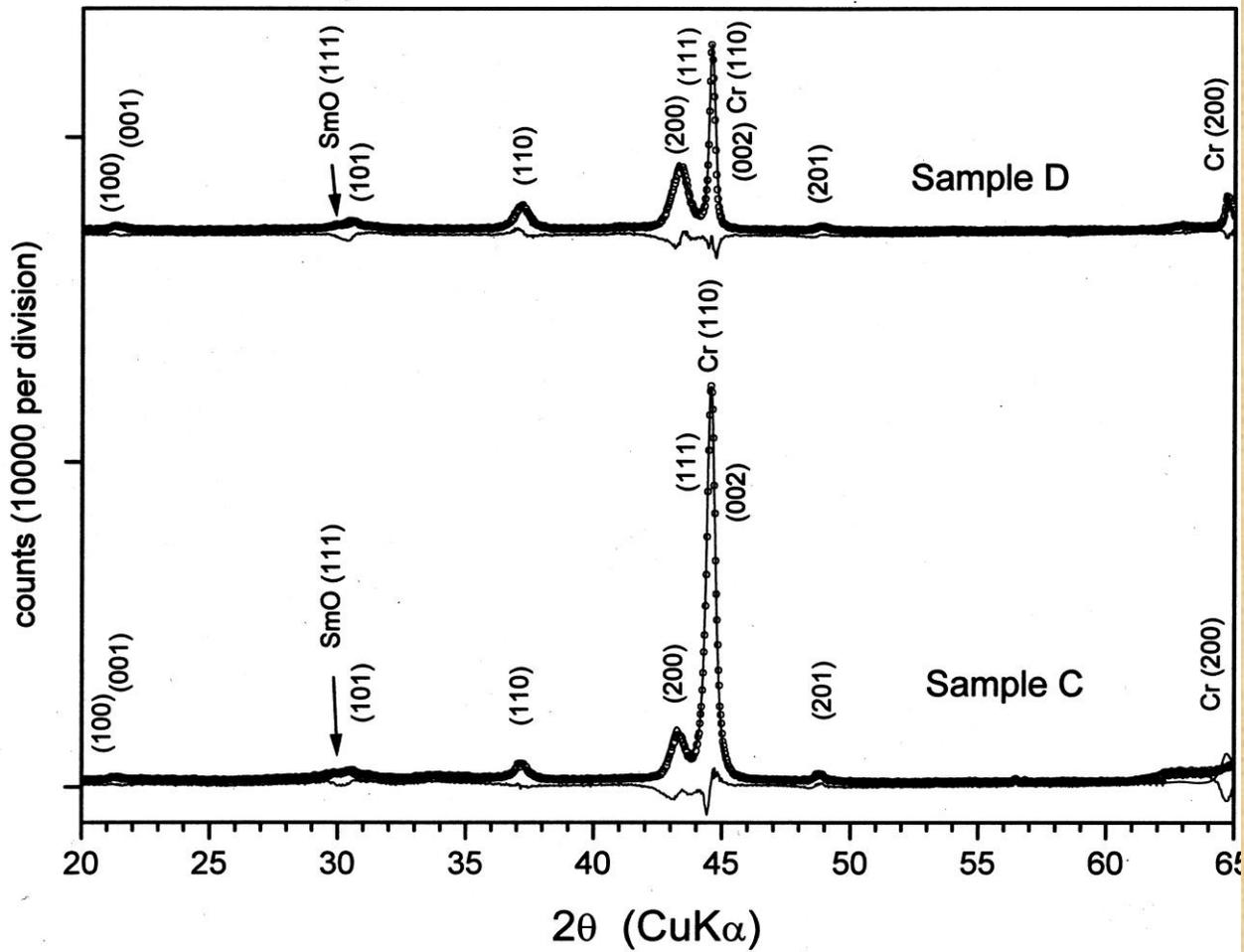
elemento	$K\alpha^*$	$K\alpha_2$ (forte)	$K\alpha_1$ (muito forte)	$K\beta_1$ (fraca)
Cr	0,229100	0,2293606	0,228970	0,208487
Co	0,1937355	0,1939980	0,1936042	0,175661
Fe	0,1790260	0,1792850	0,1788965	0,162075
Cu	0,1541838	0,1544390	0,1540562	0,392218
Mo	0,0710730	0,0713590	0,0709300	0,0632288



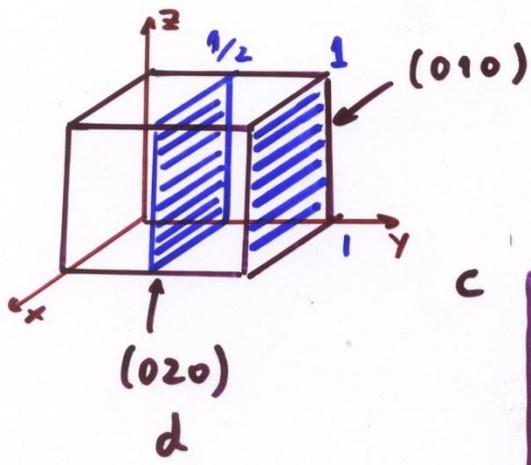
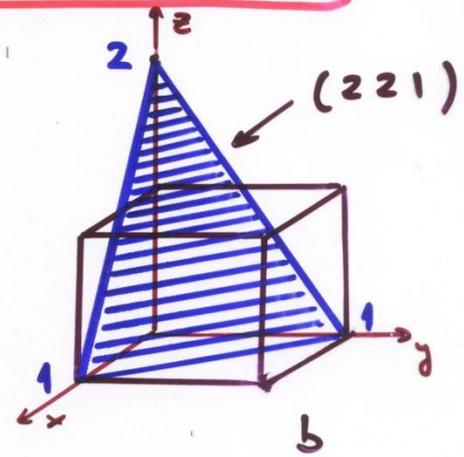
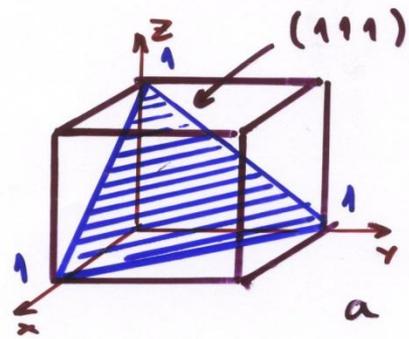
No caso de elétrons, utilizam-se mais freqüentemente feixes com energias em torno de 100 a 300 keV — energias consideradas altas, encontradas nos microscópios eletrônicos de transmissão.

RAIOS X	Vantagens	Equipamento razoavelmente simples
		Operação simples
		Boa definição
	Depende	Alta penetração
	Desvantagens	Não pode ser localizada em uma micro-região
		Pouco sensível para elementos leves
		Diferencia pouco entre elementos com números atômicos próximos
ELÉTRONS	Vantagens	Pode ser localizada em uma micro-região escolhida (no MET)
		Permite estudar relações de orientação entre diferentes cristais
	Depende	Penetração pequena
	Desvantagens	Exige equipamento sofisticado, com alto vácuo
		Exige operador experiente
		Para transmissão, amostra precisa ser muito fina
NÊUTRONS	Vantagens	Sensível para elementos leves, em particular para hidrogênio
		Diferencia bem entre elementos com números atômicos próximos
		Diferencia diferentes estados magnéticos
		Permite estudo de células unitárias grandes
	Depende	Alta penetração
	Desvantagens	Exige reator nuclear ou equipamento congênere
		Pode não diferenciar determinados pares de elementos
Não pode ser localizada em uma micro-região		

Filme de SmCo_5 sobre Cr



ÍNDICES DE MILLER (h k l)



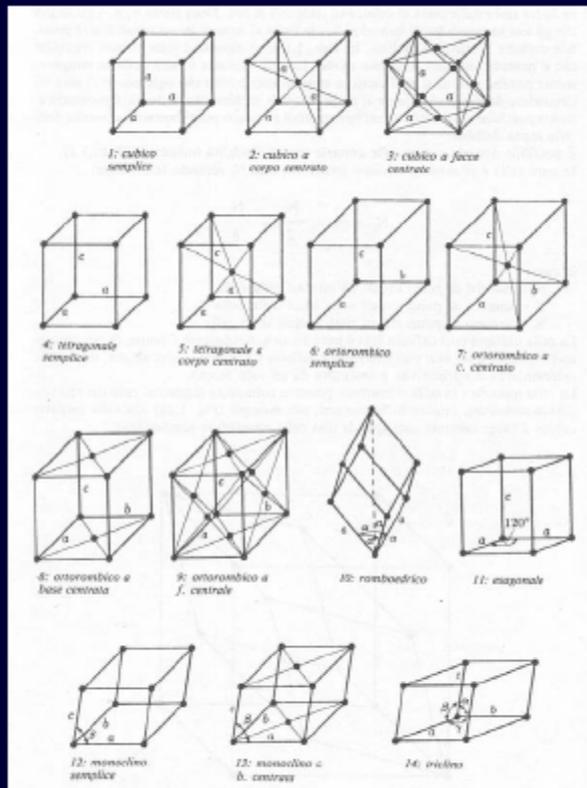
c

	EIXO	INTERSEÇÃO	INVERSO	MÚLTIPLO
c	MAX X	1	0	0
d	MAX X	1/2	0	0

	EIXO	INTERSEÇÃO	INVERSO	MÚLTIPLO
a	MAX X	1	1	1
b	MAX X	1	1	2

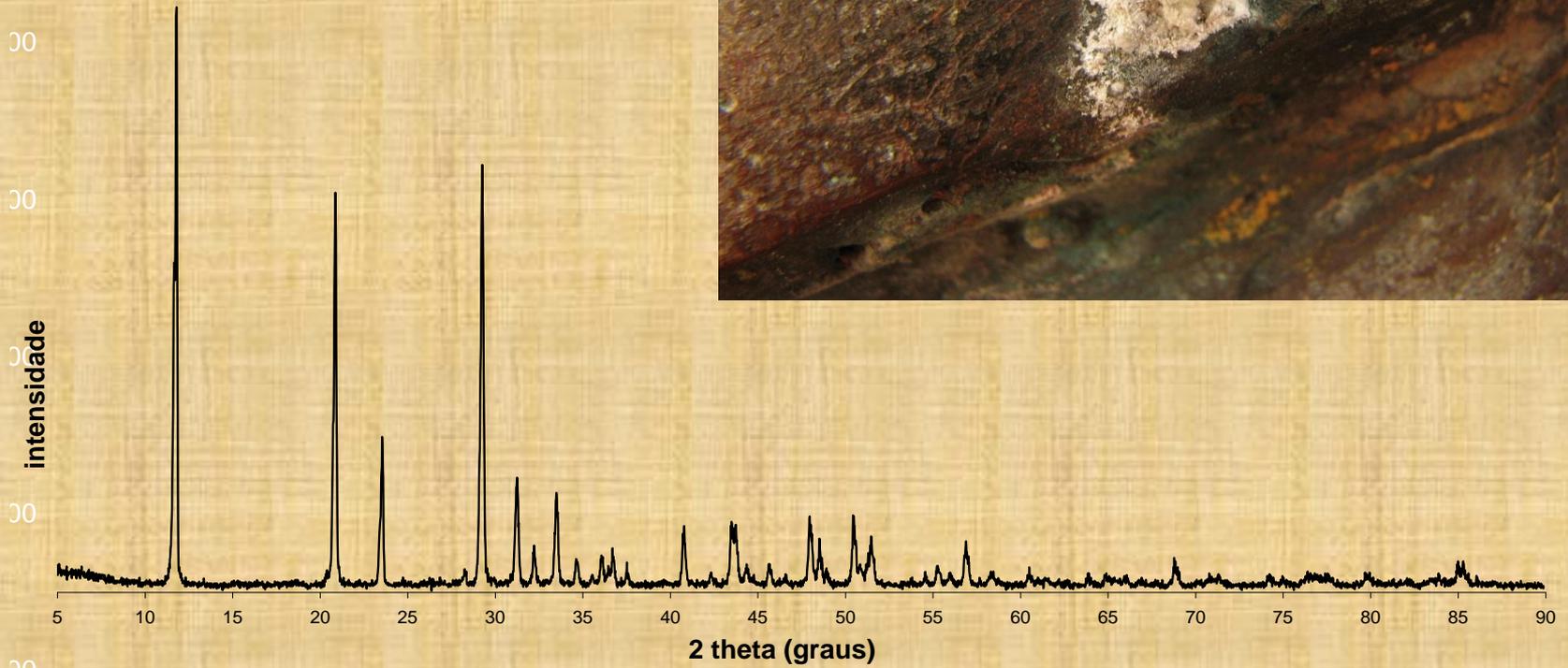
3-8

The 7 Crystal systems and 14 Bravais lattices



System	Axes and angles	Bravais lattice	Lattice symbol
CUBIC	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Body-centered	I
		Face-centered	F
TETRAGONAL	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Body-centered	I
ORTHORHOMBIC	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Body-centered	I
		Base-centered	C
		Face-centered	F
RHOMBOHEDRAL	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
HEXAGONAL	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Simple	P
MONOCLINIC	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple	P
		Base-centered	C
TRICLINIC	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P

All crystalline materials recognized until now fit in one of these arrangements.



PADRÃO
Ficha
JCPDS

01-072-0596 Ca(SO4) (H2O)2



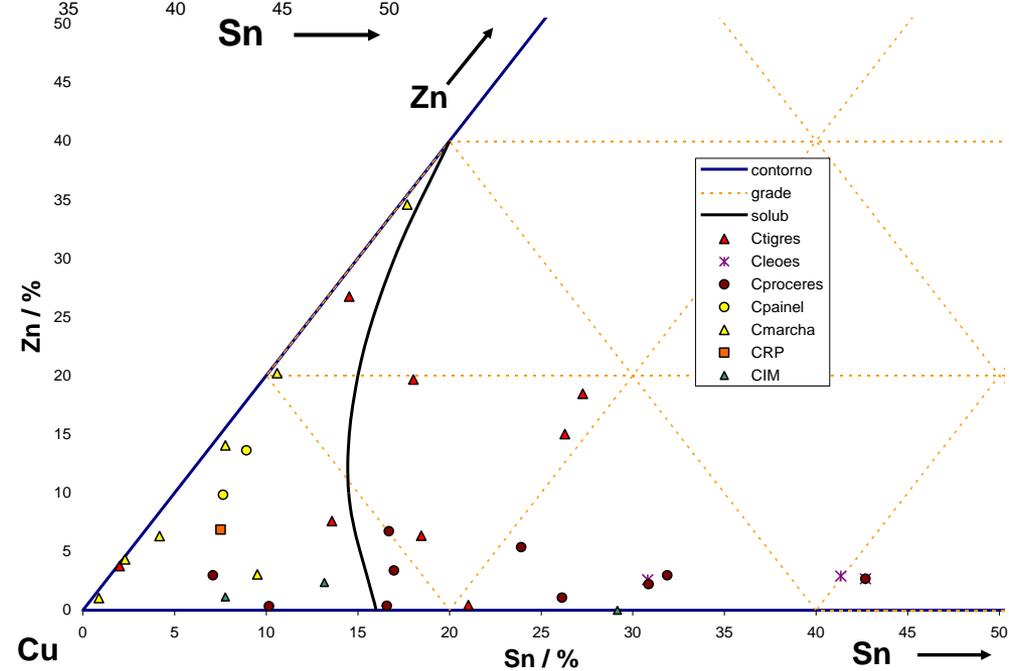
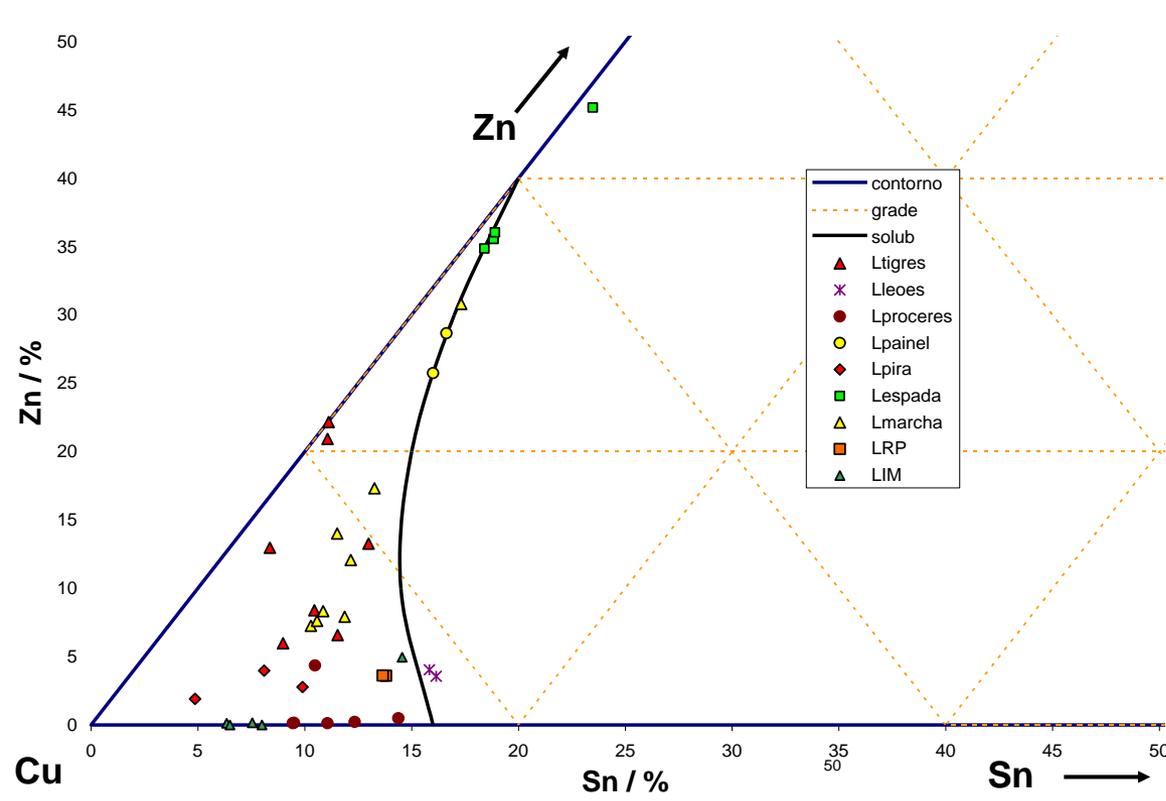
Cu_2O

cobre

CuO

cobre





local:	TNE-1	TNO-7	TNO-5	IM-7	PDF-6	PJB-6	IM-9	MT-12	PDF-7	RP-3	TNO-4	TNO-6
espectro:	1536	1708	1534	1707	1698	2008	2063	2068	1697	2009	1532	1535
cor:	verde	marrom	marrom	marrom	marrom							
CuSO_4											XX	
$\bar{\text{Cu}}_2\bar{\text{SO}}_4$												X
$\bar{\text{Cu}}_3\bar{\text{SO}}_4(\text{OH})_4$							XXX	X				
$\bar{\text{Cu}}_4\bar{\text{SO}}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$		X									XX	
$\bar{\text{Cu}}_4\bar{\text{SO}}_4(\text{OH})_6$				XXX			X		XXX			
$\bar{\text{Cu}}_2\bar{\text{O}}$	X	X		XX	XX	XX	X				XX	XXX
$\bar{\text{Cu}}\bar{\text{O}}$	XXX									X		X
$\bar{\text{Cu}}\bar{\text{Cl}}$							X					XX
SnO_2				XX	XXX	XXX			XX			
$\bar{\text{Sn}}\bar{\text{SO}}_4$		X										
$\bar{\text{Sn}}_3\bar{\text{S}}_4$	XX				XX				XXX		X	
$\text{FeO}(\text{OH})$					X	X					X	XX
$\bar{\text{Fe}}_2\bar{\text{O}}_3$				XXX	XX							
$\bar{\text{Fe}}_3\bar{\text{O}}_4$							X		X			
$\bar{\text{Fe}}_2\bar{\text{O}}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$										X		
ZnO	XXX	X						XXX			XXX	
$\bar{\text{Zn}}(\text{OH})_2$	XX									X		
$\bar{\text{Zn}}\bar{\text{S}}$					X							
PbSO_4							XX					
SiO_2									X	XX		
Cu		XXX										
Cu_3Zn_2			X									
Fe									XX	XXX		

preparação



First day of treatment



Third day of treatment



End of treatment (fifth day)

após 11 dias



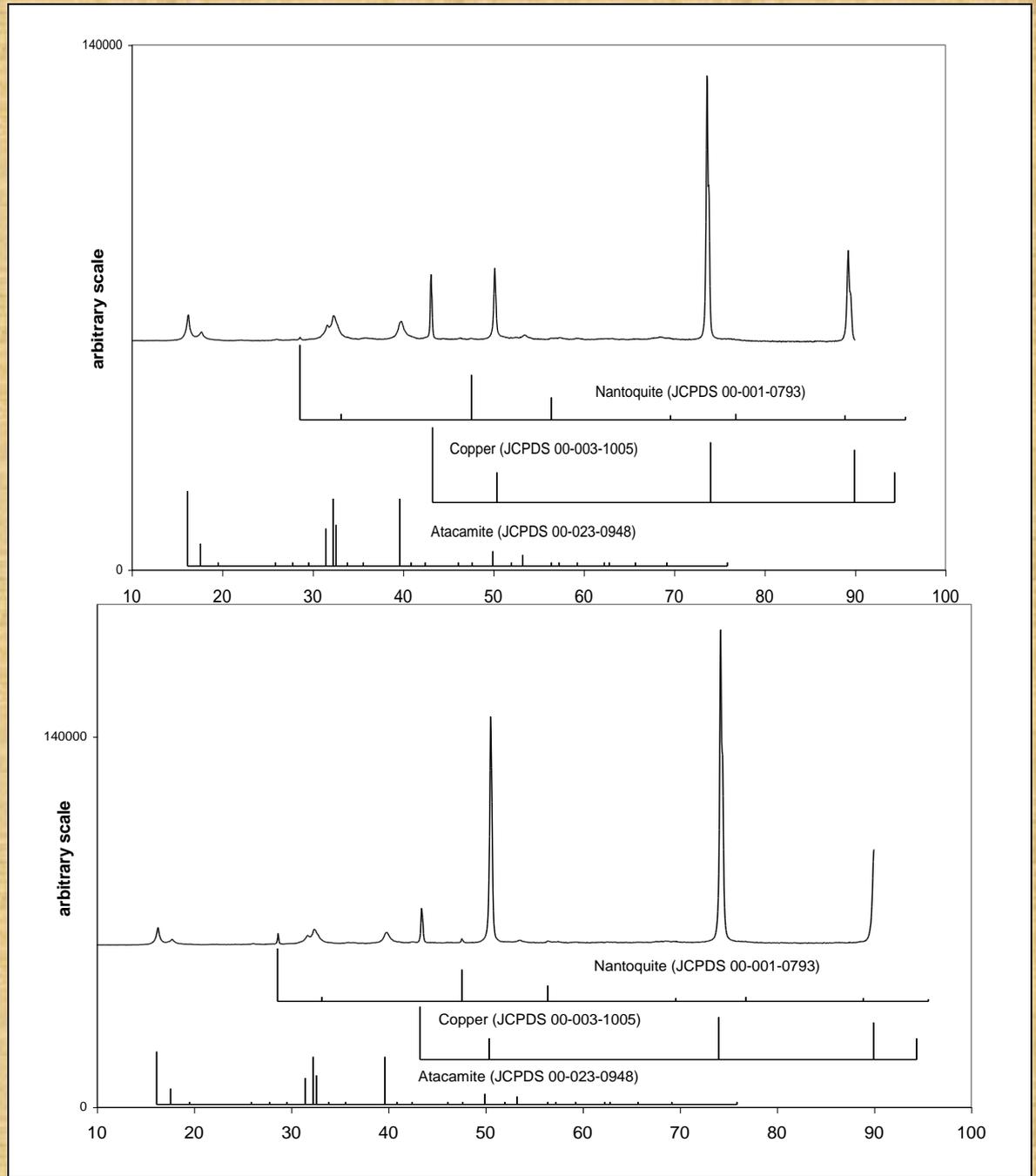
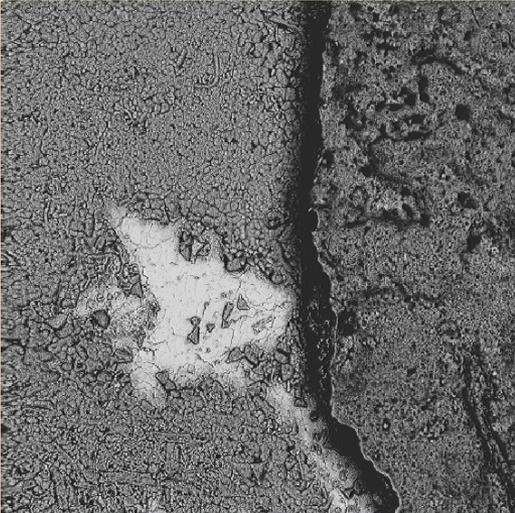
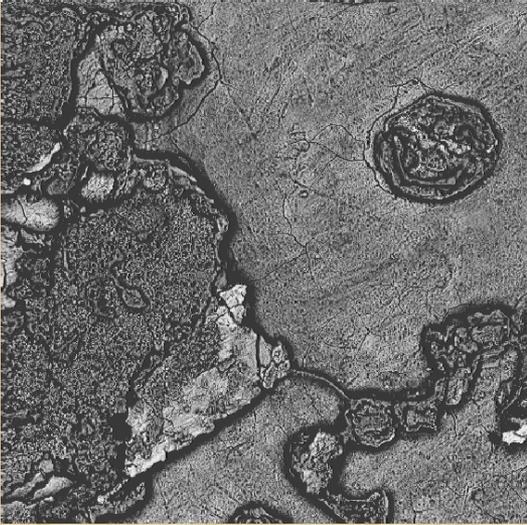
Treated samples exposed to air, after eleven days

**após 3 dias em
0,5M NaCl**



Treated samples exposed to .5M NaCl solution for three days

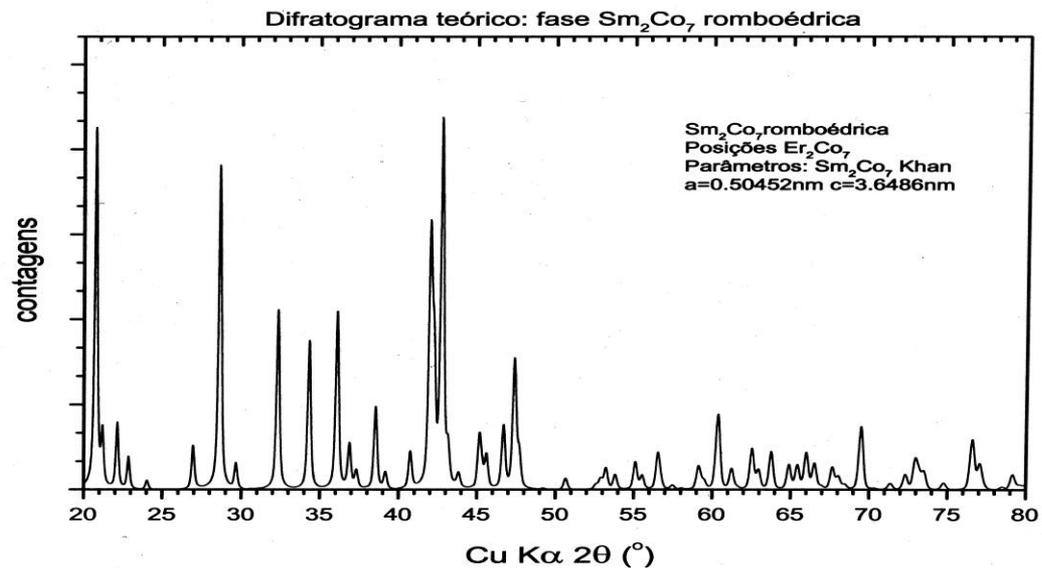
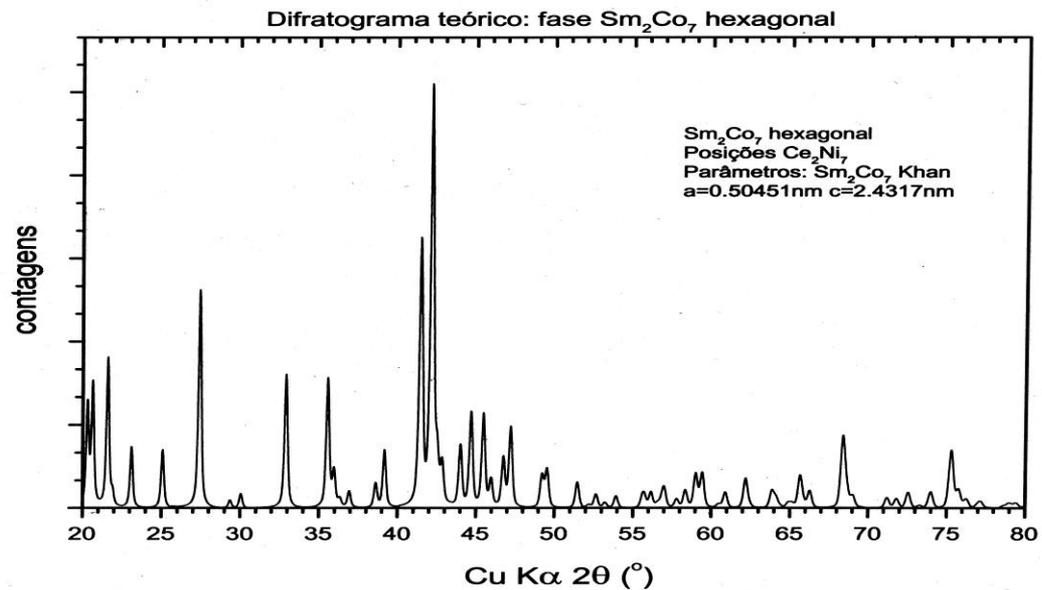
S3



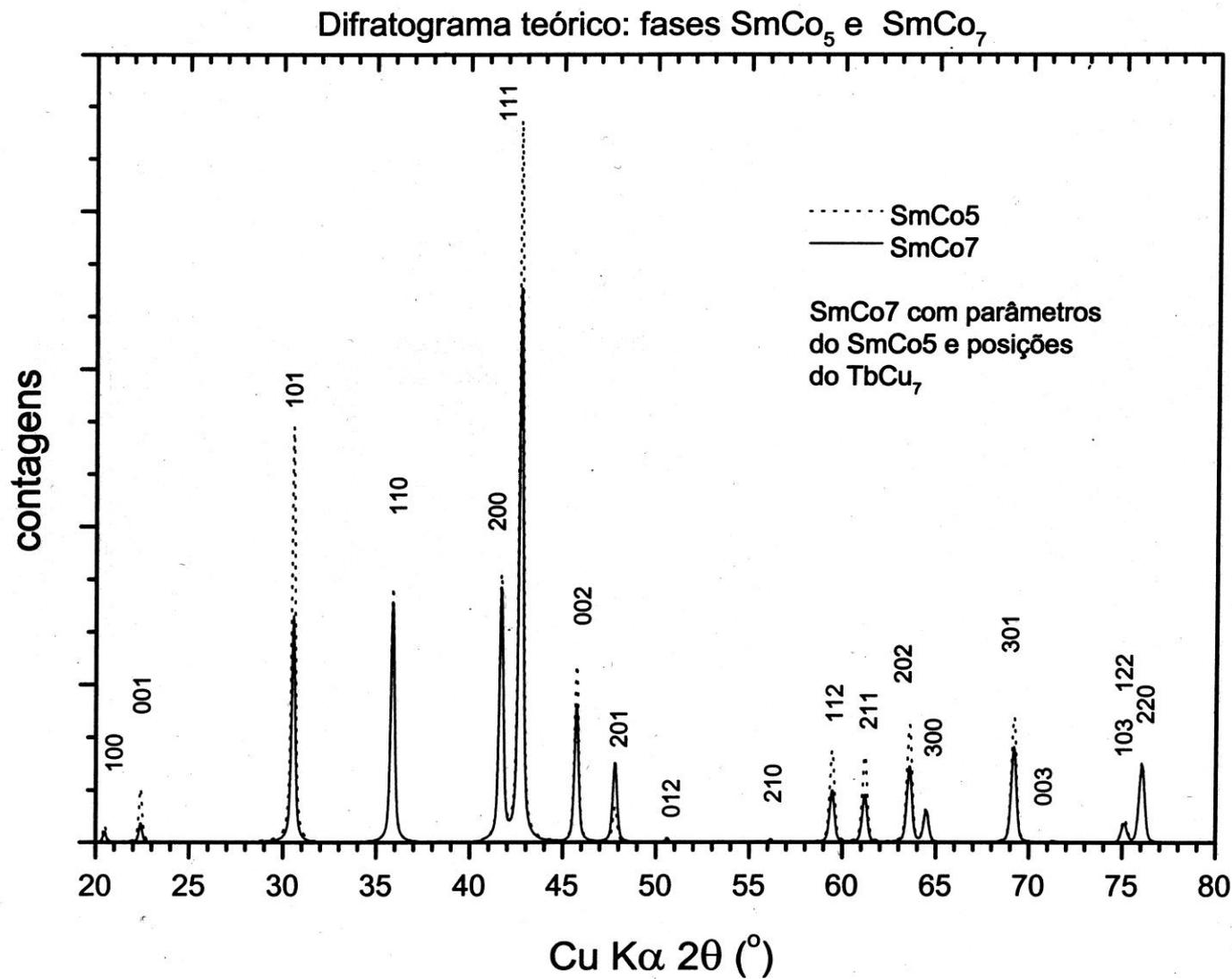
RESUMO

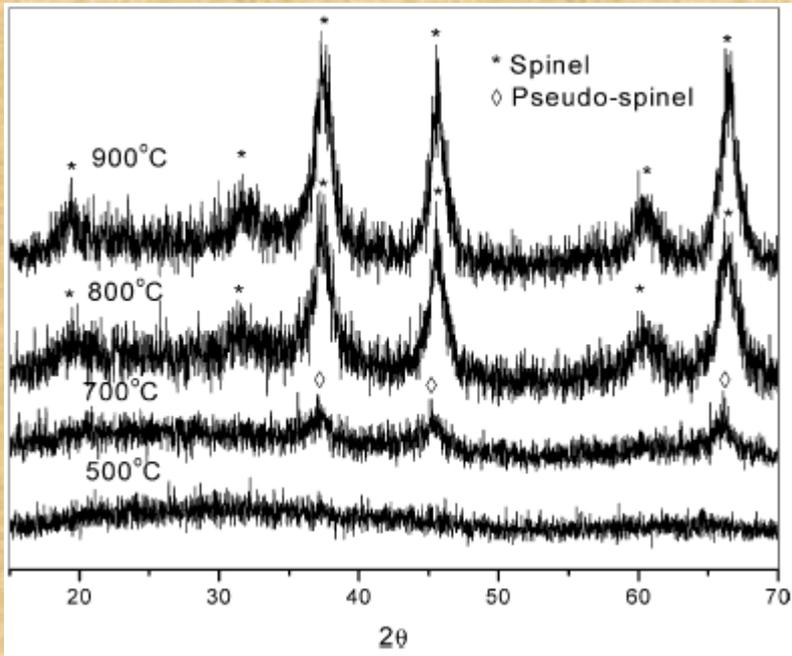
Sample	XRD compounds		SEM - EDXA	
			morphology	composition
Copper + S1 (2 layers)	CuCl Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃ Cu ₂ O	nantokite gerhardite cuprite	External layer (prismatic crystals)	High Cu, O and Zn, low Fe
			Internal layer	High Cu and Cl
Copper + S2	CuCl Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃ Cu ₂ Cl(OH) ₃	nantokite gerhardite atacamite	Triangular prismatic crystals	High Cl and Cu
			Needles	High O, Cu and Zn
Bronze + S1 (2 layers)	Cu ₂ Cl(OH) ₃ CuCl Cu(NO ₃)(OH) ₃	atacamite nantokite gerhardite	External layer (prismatic crystals)	High Cu and O, low Fe and Zn
			External layer (needles)	High Cu, O and Zn
			Internal layer	High Cu and Cl
Bronze + S2	CuCl Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃ Cu ₂ Cl(OH) ₃	nantokite gerhardite atacamite	Triangular prismatic crystals	High Cl and Cu
Copper + S3	Cu ₂ Cl(OH) ₃ CuCl	atacamite nantokite	Crystals with no definite morphology	High Cl and Cu
Bronze + S3	Cu ₂ Cl(OH) ₃ CuCl	atacamite nantokite	Crystals with no definite morphology	High Cl and Cu
Copper + S4 RT (2 layers)	Cu ₄ H ₆ O ₁₀ S Cu ₂ Cl(OH) ₃	brochantite atacamite	External layer (needles)	High Cu, S and O
			Internal layer	High Cu, Cl and O
Bronze + S4 RT (2 layers)	Cu ₄ H ₆ O ₁₀ S Cu ₂ Cl(OH) ₃	brochantite atacamite	External layer (needles)	High Cu, S and O
			Internal layer	High Cu, Cl and O
Copper + S4 50°C (2 layers)	Cu ₄ H ₆ O ₁₀ S Cu ₂ Cl(OH) ₃	brochantite atacamite	External layer (needles)	High Cu, S and O
			Internal layer	High Cu, Cl and O
Bronze + S4 50°C (2 layers)	Cu ₄ H ₆ O ₁₀ S Cu ₂ Cl(OH) ₃	brochantite atacamite	External layer (needles)	High Cu, S and O
			Internal layer	High Cu, Cl and O

mesma composição, estruturas diferentes



mesma estrutura, composições diferentes



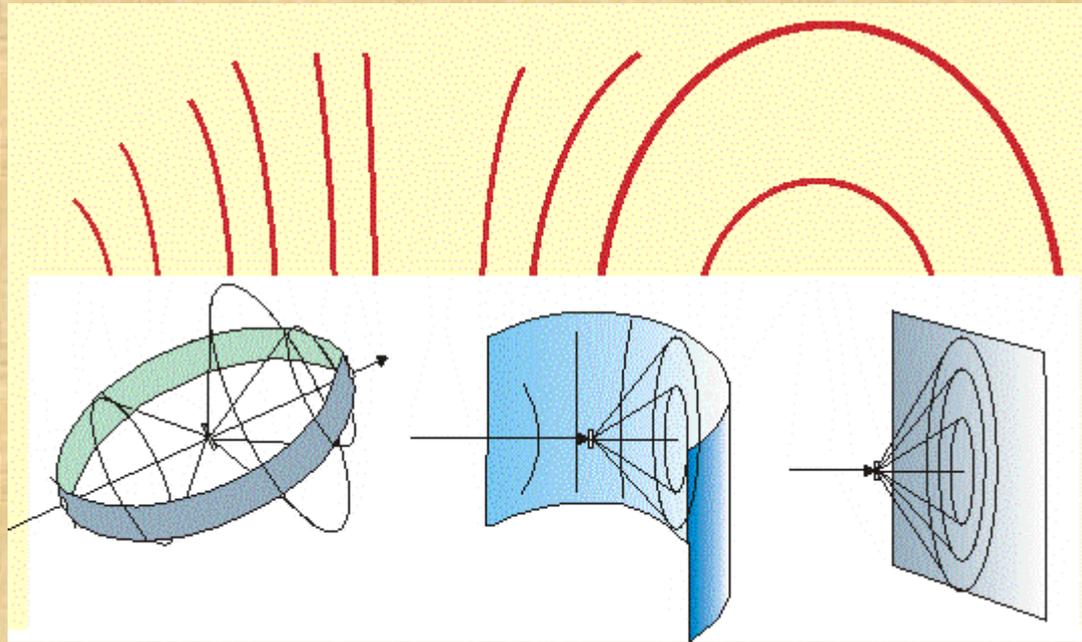


Aquecimento:
cristalização ou aumento
do tamanho dos cristais?

nanoparticles for pigments and inks (ink-jet)

Sol-Gel Group of the ICMC is using the experience of the **INCOREDEC** Project (*High Temperature Inks and a Computerised, Reliable Printing System for Marking and Decoration of Products and Semi Finished Products*),

Outras geometrias



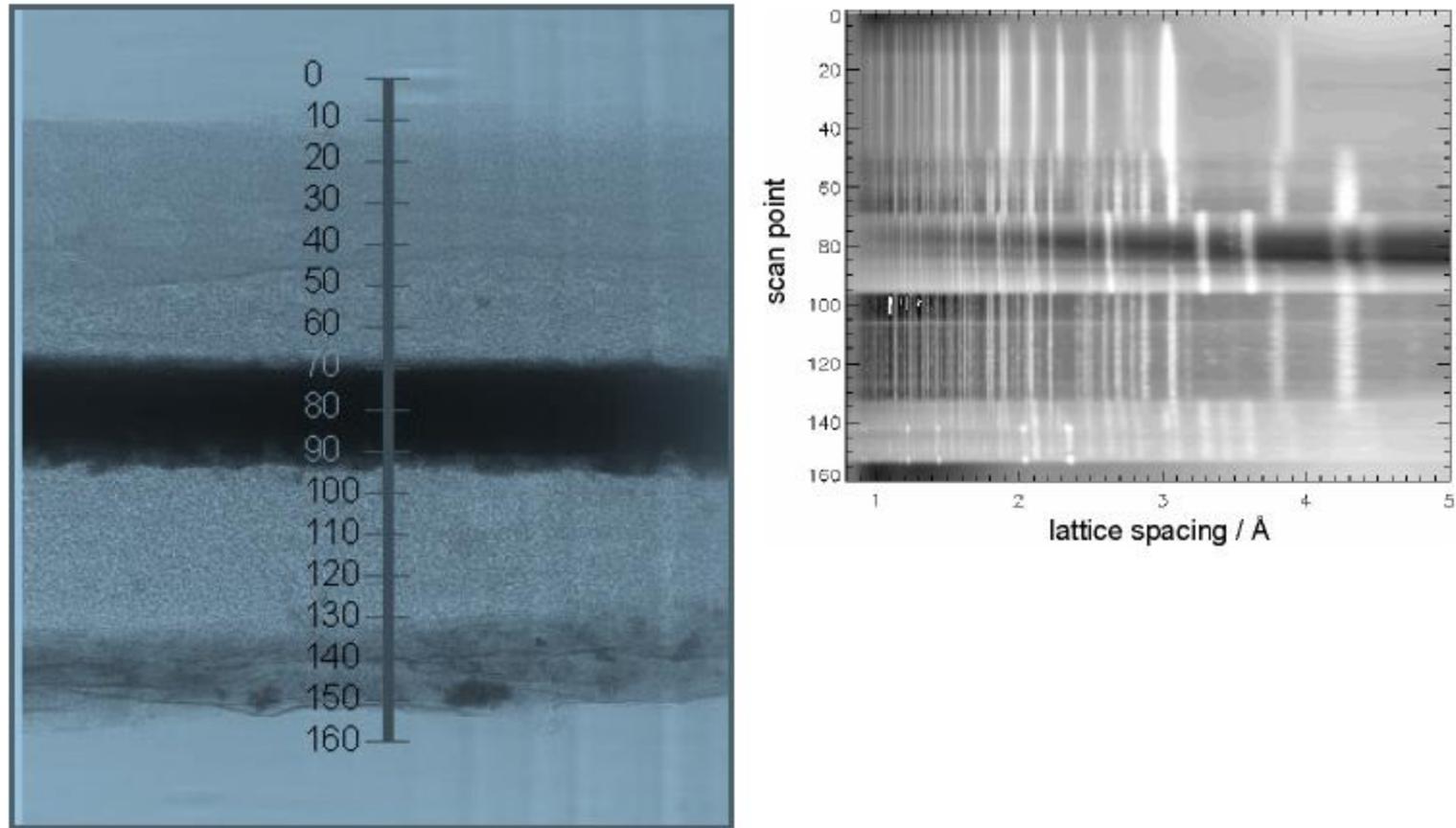


Figure 6: Thin section of specimen in Figure 5 for micro-XRD measurements at beam-line ID22, ESRF in Grenoble/France. 160 steps over the thin section (a – left image) yielded 160 diffraction patterns (b – right image), which could be evaluated by using the Powder Diffraction File (PDF 2000).

X-RAYS IN ART AND ARCHAEOLOGY – AN OVERVIEW

M. Schreiner, B. Frühmann, D. Jembrih-Simbürger, R. Linke

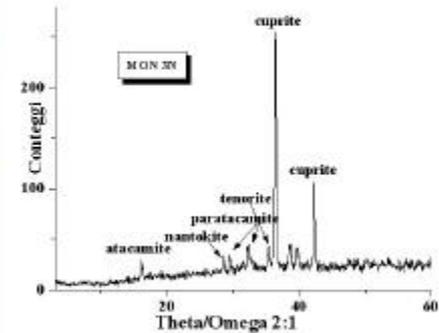
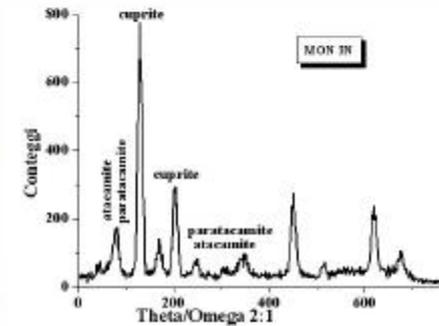


Quartz Roman cup-not glass cup.

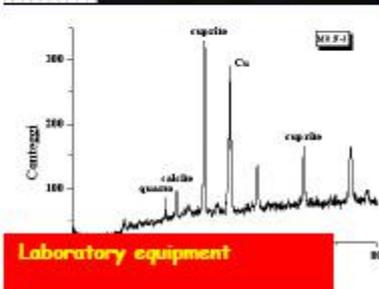
It is possible to determine the true nature of an artefact.

Portable equipment

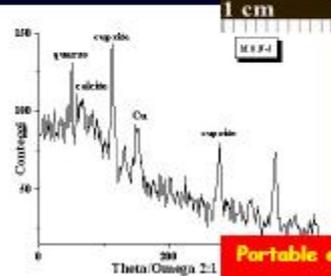
By using a XRD portable equipment it is possible to achieve similar analytical data.



Laboratory equipment



Laboratory equipment



Portable equipment

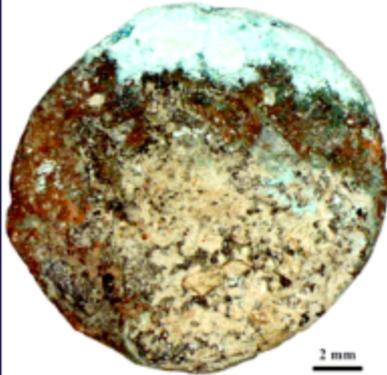
BASICS OF X-RAY

DIFFRACTION

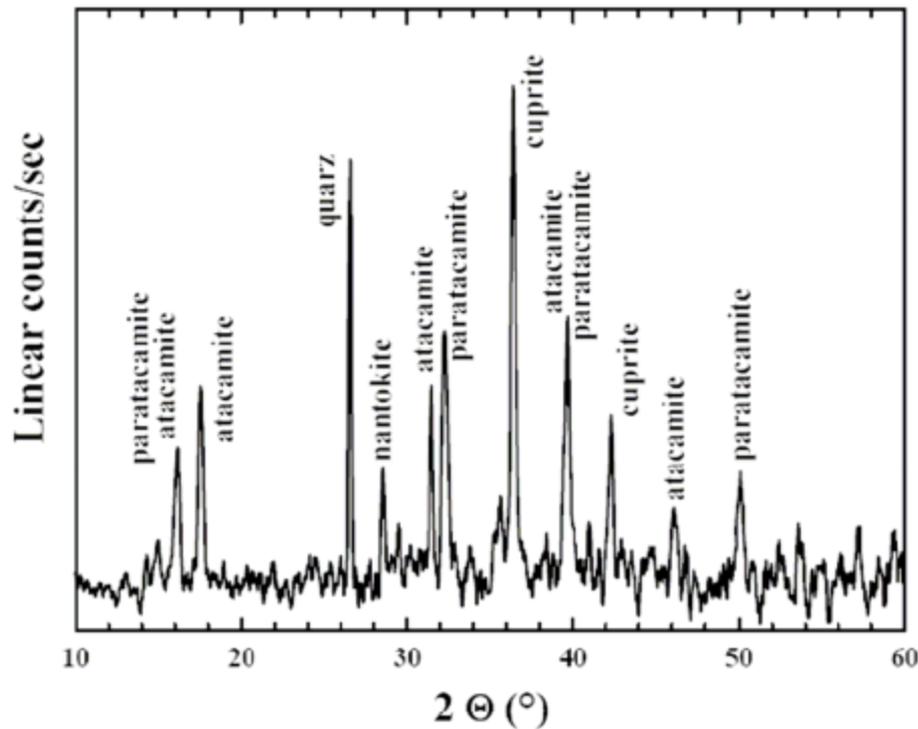
Dr. Maria Pia Casaletto

mariapia.casaletto@ismn.cnr.it
Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)

IDENTIFICATION OF CORROSION PRODUCTS ON METAL



Roman bronze coin
Imperial Period
Tiberim river, Rome



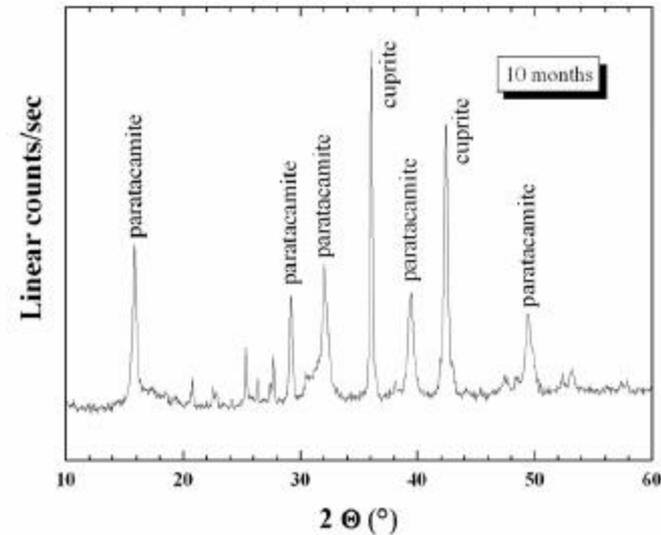
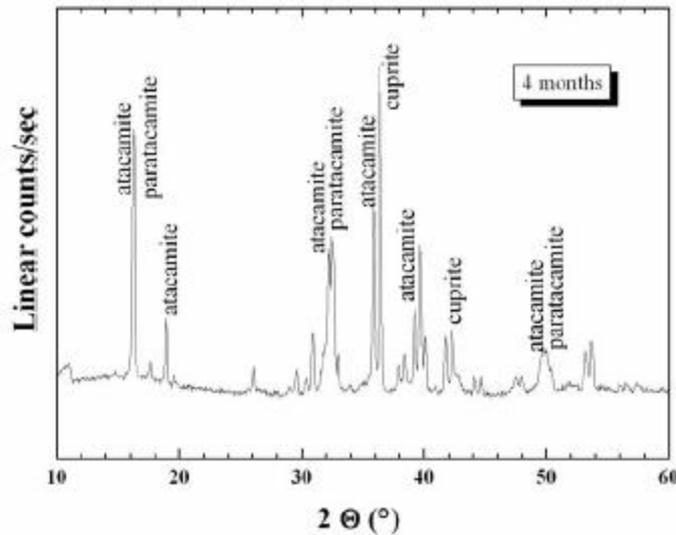
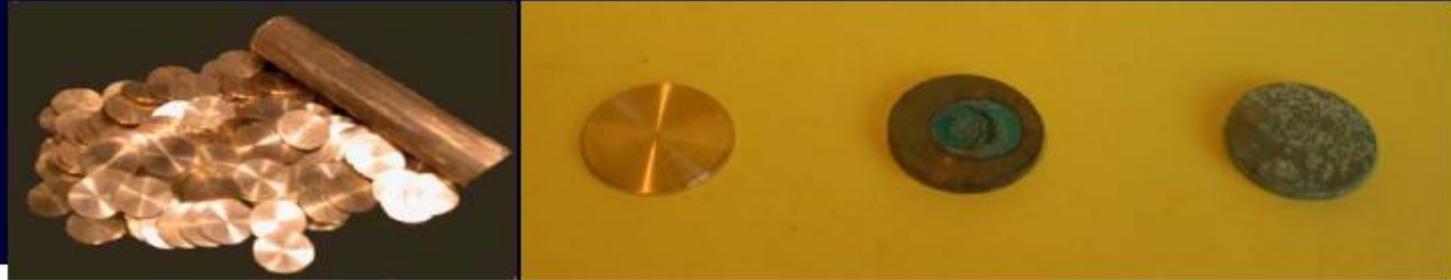
BASICS OF X-RAY

DIFFRACTION Dr. Maria Pia Casaletto

mariapia.casaletto@ismn.cnr.it

Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)

SIMULATION OF CORROSION PRODUCTS ON METAL



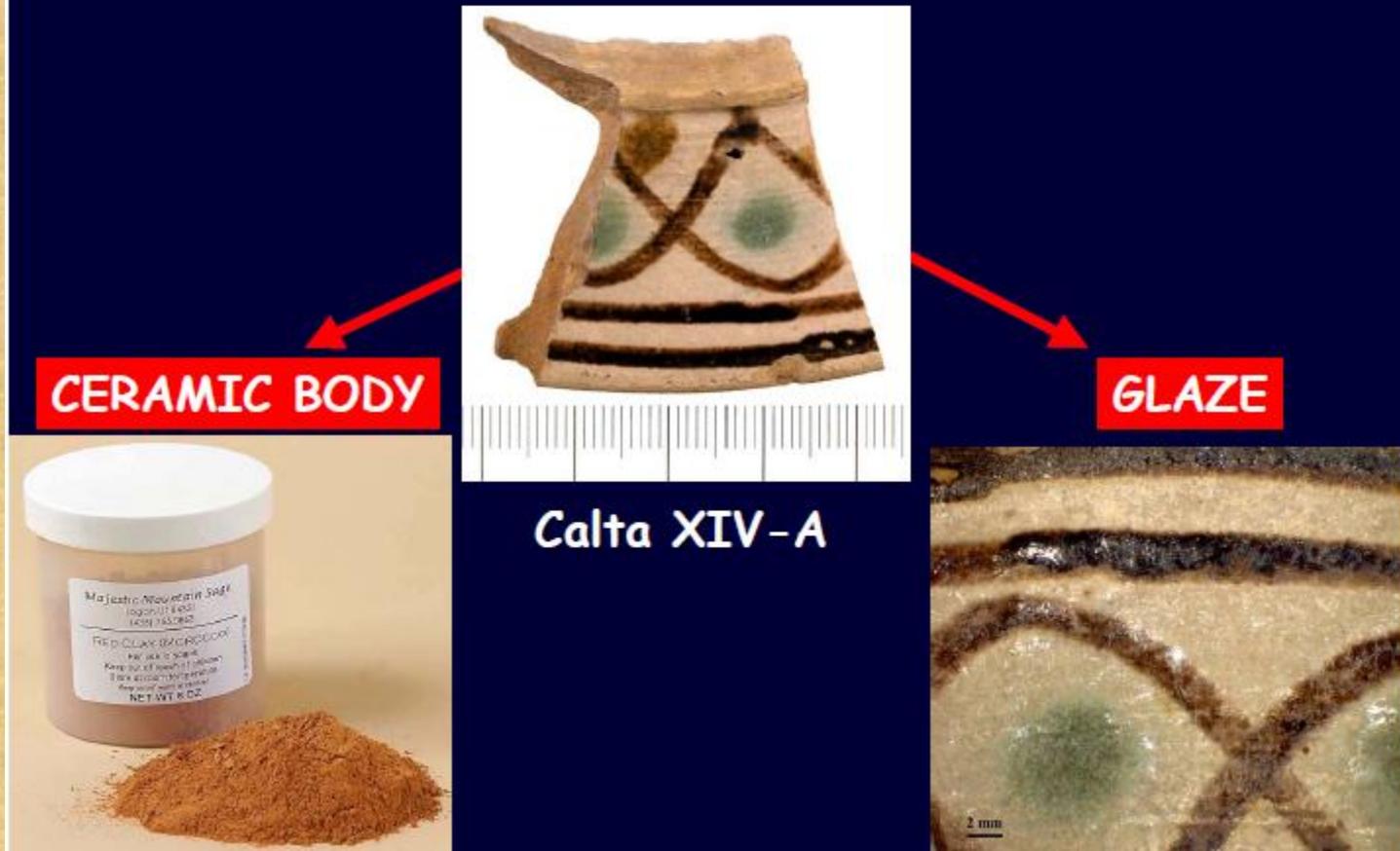
BASICS OF X-RAY

DIFFRACTION Dr. Maria Pia Casaletto

mariapia.casaletto@ismn.cnr.it

Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)

CHARACTERIZATION OF ARCHAEOLOGICAL CERAMIC SHARDS

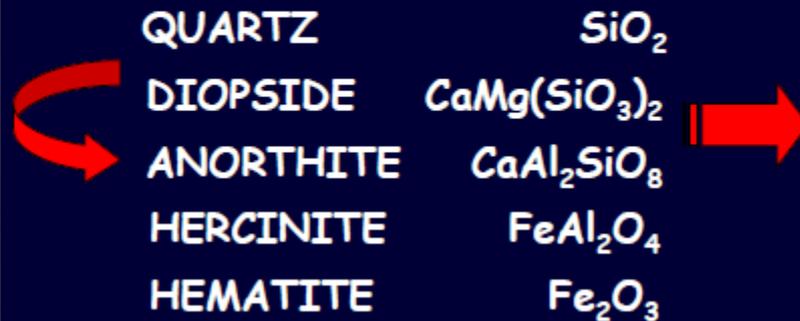
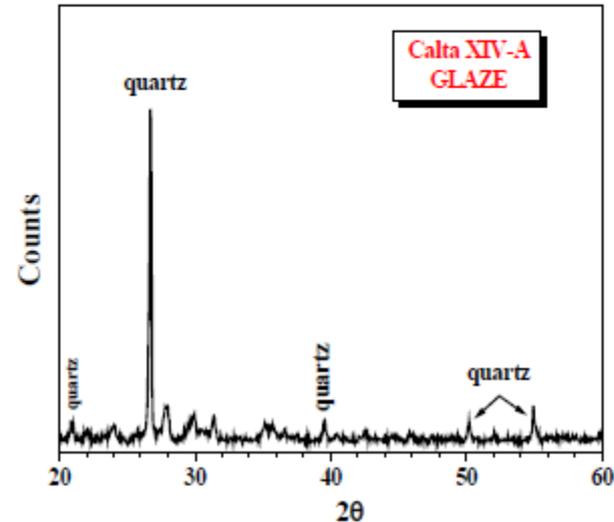
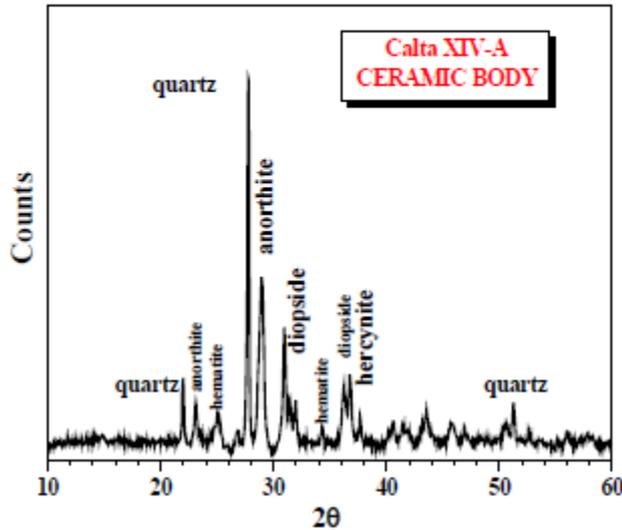


BASICS OF X-RAY

DIFFRACTION Dr. Maria Pia Casaletto

mariapia.casaletto@ismn.cnr.it

Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo
Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)



✓ PROVENANCE AUTHENTICATION

✓ PROCESS PARAMETERS (Firing Temperature, Firing Atmosphere)

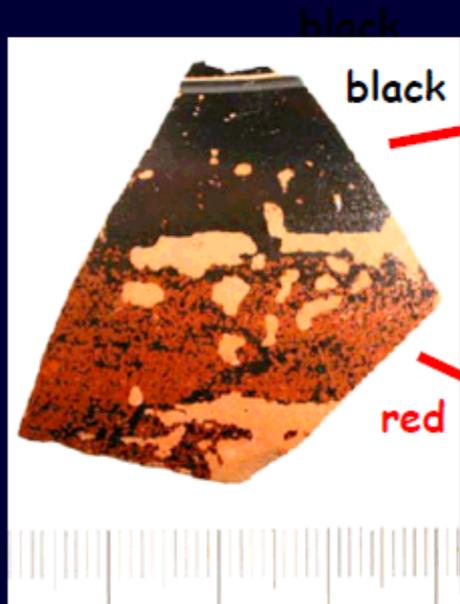
BASICS OF X-RAY

DIFFRACTION Dr. Maria Pia Casaletto

mariapia.casaletto@ismn.cnr.it

Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)

Black-figured and red-figured Attic Ceramic (VI - V cent. B.C.)



MAGNETITE (Fe_3O_4)

Fe^{+2} and Fe^{+3} ions

**Firing in reducing
atmosphere**

HEMATITE (Fe_2O_3)

Fe^{+3} ions

**Firing in oxidizing
atmosphere**

Manufacturing technique

**Mixed iron oxides fired
in different conditions**

BASICS OF X-RAY

DIFFRACTION Dr. Maria Pia Casaletto

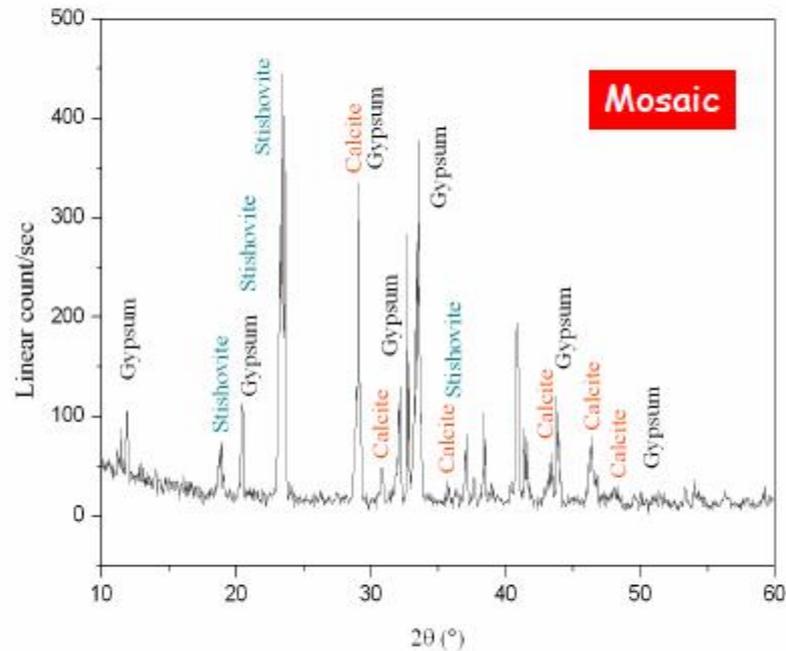
mariapia.casaletto@ismn.cnr.it

**Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo
Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)**

CHARACTERIZATION OF SALT EFFLORESCENCES ON STONE MATERIALS



Mosaics from
the Ancient Theatre,
Taormina (Sicily)



GYPSUM
CALCITE
STISHOVITE

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 CaCO_3
 SiO_2

BASICS OF X-RAY

DIFFRACTION Dr. Maria Pia Casaletto

mariapia.casaletto@ismn.cnr.it

Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per lo
Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)