

## DIFRATOMETRIA DE PÓ

Jean Doucet

Laboratoire de Physique des Solides - Université Paris-Sud

### RESUMO

Apresentamos aqui as novas possibilidades abertas pela radiação sincrotron na técnica de difratometria de pó. Começamos por descrever essa técnica de maneira geral e analisamos depois os aspectos que podem ser desenvolvidos com o uso da radiação sincrotron.

### I. INTRODUÇÃO

A técnica de difratometria de pó usando a radiação sincrotron ainda não está suficientemente desenvolvida. Somente algumas experiências foram realizadas, no entanto a radiação sincrotron não foi utilizada sistematicamente para iniciar novos aspectos ou melhorar antigos aspectos da difratometria de pó. O motivo desse sub-desenvolvimento pode ser atribuído ao fato dessa técnica não ser um dos objetivos iniciais do uso da radiação sincrotron, ao contrário da técnica EXAFS, por exemplo, pela qual as fontes convencionais de raios-X tornam-se insuficientes.

Nessas condições apresentaremos aqui sobretudo perspectivas dessa técnica. Tentaremos explicar como aproveitar as qualidades da radiação sincrotron para a técnica de difratometria de pó.

### II. PRINCÍPIO DA DIFRATOMETRIA DE PÓ.

#### UTILIZAÇÃO DE FONTES CONVENCIONAIS DE RAIOS-X

A difratometria de pó, ou mais geralmente o método de pó é uma técnica de radiocristalografia que permite obter o diagrama de difração de uma amostra que se apresenta na forma de pó. Devido à estrutura periódica dos cristais, os feixes difratados são localizados em direções bem definidas no espaço formando com o feixe incidente um conjunto de ângulos  $2\theta$  relacionados às dimensões da rede cristalina.

A figura 1.a representa o esquema do princípio do método de pó. Um feixe monocromático incide sobre a amostra; os fei

xes espalhados se localizam sobre uma família de cones de revolução cujo eixo é o feixe incidente. Existem várias maneiras de registrar o espectro de difração (Intensidade  $I$  - ângulo de difração  $2\theta$ ).

O detector pode ser um filme fotográfico, ou um contador móvel ou um detector de localização. Mas em todos os casos o espectro pode ser convertido numa curva ( $I, 2\theta$ ) tal como por exemplo na figura 1.b.

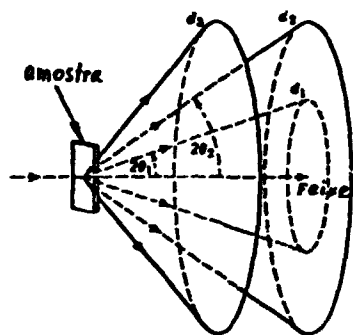


Fig. 1.a - Princípio da difratometria de pó.

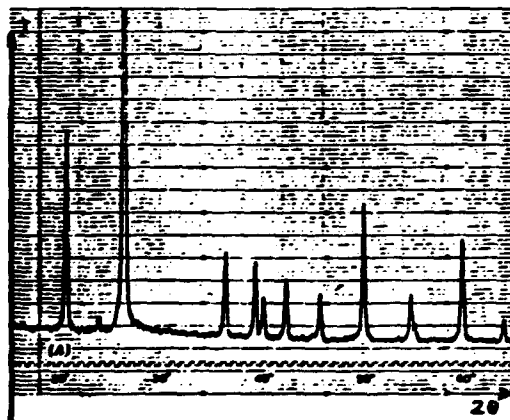


Fig. 1.b - Exemplo de diagrama de pó.

Embora a técnica de difratometria de pó seja uma das mais antigas técnicas de radiocristalografia ela é ainda muito usada e se constitui numa técnica de base do estudo da matéria condensada. Com fontes convencionais de raios-X ela pode ser usada como técnica de identificação dos materiais pois o conjunto de ângulos  $2\theta$  de difração e das intensidades associadas é característico da amostra. Por isso existe uma Tabela (A.S.T.M.) na qual são arquivadas as principais características dos diagramas de pó de todas as amostras conhecidas, minerais ou orgânicas.

É possível também a partir das posições dos picos de difração determinar as características geométricas da rede cristalina e obter com grande precisão os parâmetros dessa rede.

A terceira maior aplicação da difratometria de pó consiste no estudo do perfil dos picos de difração que permite obter informações mais físicas como por exemplo o tamanho e a forma dos grãos do pó, a agitação térmica média e também características de eventuais desordens no empacotamento atômico ou molecular. Vale

a pena mencionar que a técnica de pó pode ser utilizada também para o estudo dos líquidos. Nesse caso é possível calcular a função de distribuição de pares.

Embora esse levantamento das possibilidades oferecidas pela difratometria de pó com uma fonte convencional de raios-X (aqui apresentado), não seja completo, já podemos visualizar quanto essa técnica é poderosa. Vamos examinar agora como a radiação sincrotrônica amplia as possibilidades de utilização de técnica de difratometria de pó.

### III. DIFRATOMETRIA DE PÓ COM RADIAÇÃO SINCROTRON

#### 1. COMO APROVEITAR DA ALTA RESOLUÇÃO

Uma das grandes qualidades do feixe sincrotron é a sua resolução em energia. Para ilustrar isso comparemos duas experiências realizadas com duas amostras do mesmo tipo (filmes de cristais líquidos), uma com um gerador clássico (1) e a outra com a radiação sincrotron (2). Embora essas experiências foram feitas com monodomínio o exemplo é muito pedagógico. No primeiro caso (fig. 2.a) a largura da função de resolução para um ângulo de difração de  $2\theta \approx 20^\circ$  é da ordem de  $0,045 \text{ \AA}^{-1}$  usando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,54 \text{ \AA}$ ). No segundo caso, em condições parecidas, essa largura que pode ser identificada com a largura de uma reflexão de Bragg é da ordem de  $0,0007 \text{ \AA}^{-1}$  ou seja, 65 vezes menor do que com o gerador clássico. Portanto essa alta resolução permite analisar os alargamentos de reflexões muito pequenos que não são perceptíveis com uma resolução clássica. O estudo do tamanho dos grãos de pó e de vários tipos de desordens melhorará muito com o uso da radiação sincrotron. É preciso mencionar que uma resolução  $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-4}$ , ainda melhor que a resolução classicamente obtida a partir do feixe sincrotron ( $\Delta\lambda/\lambda \approx 10^{-3}$ ) pode ser atingida com um tubo de raios-X separando as linhas ( $\text{K}\alpha_1 - \text{K}\alpha_2$ ) com um monocromador de quartzo curvado. Mas esse dispositivo diminui muito a intensidade do feixe e portanto não é conveniente para a análise de fenômenos pouco intensos.

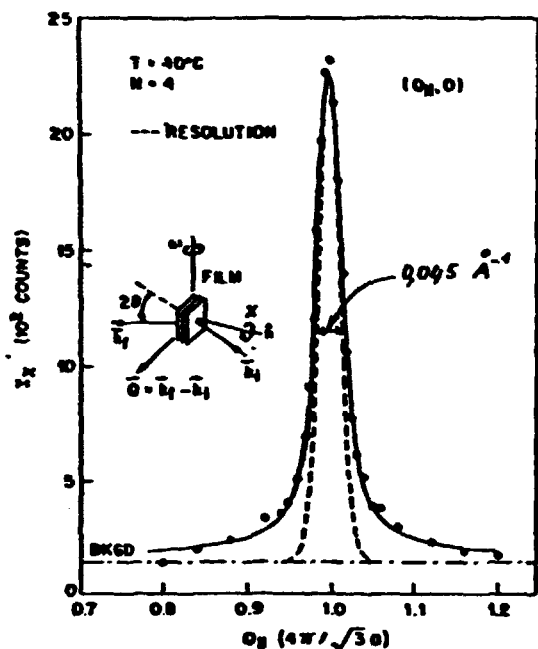


Fig. 2.a - Resolução com fonte clássica (1).

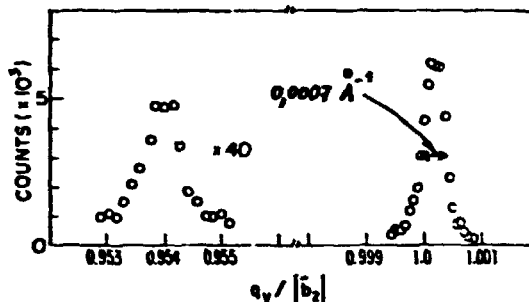


Fig. 2.b - Resolução com sincrotron (2).

## 2. COMO APROVEITAR DA INTENSIDADE

### - Ganho de tempo

A segunda qualidade do feixe sincrotron é a sua intensidade. A razão de intensidade (disponível para uma experiência) entre um feixe sincrotron e um feixe convencional está geralmente incluída na faixa  $10^2$ - $10^5$  segundo os dispositivos experimentais. Mais precisamente no caso de diagramas de pó, obtivemos espectros parafinas no L.U.R.E. (Orsay) em quatro minutos em vez de cinco horas com um tubo de 1 KW. Em 24 horas de feixe sincrotron conseguimos fazer 160 espectros, o que teria levado 5 meses com um tubo clássico. Esse ganho de tempo é acompanhado de outros fatores muito importantes. Com um difratômetro de pó usando um feixe sincrotron é equivalente a mais ou menos 50 aparelhos usando um feixe convencional, é economicamente fácil colocar acoplado a esse difratômetro um equipamento muito sofisticado de controle das condições externas da amostra (pressão, temperatura, umidade...). Também um computador para aquisição e tratamentos de dados pode ser incluído. Assim o difratômetro de pó colocado num feixe sincrotron apresenta uma série de vantagens com respeito ao tempo, ao acondicionamento da amostra e ao tratamento de dados.

#### - Cinética

É uma aplicação muito importante que ainda não foi suficientemente desenvolvida. Em alguns casos é possível seguir o comportamento de sistemas evoluindo rapidamente no tempo fazendo um espectro de pó em alguns segundos ou mesmo observando de maneira contínua a evolução do espectro. Esse tipo de trabalho já foi realizado no LURE (Orsay) com o sistema água-lecitina.

#### - Microanálise

Propomos aqui utilizar a difratometria de pó acoplada ao feixe sincrotron para desenvolver a técnica de microanálise da estrutura cristalina. A enorme intensidade permite uma colimação muito grande do feixe e portanto a análise de pequenas regiões da amostra. Já existe um microdifratômetro, comercializado pela Rigaku, cujos colimadores tem diâmetros de  $100\ \mu$ . Pode ser escolhido o lugar de impacto do feixe sobre a amostra com um microscópio. Esse aparelho que permite determinar localmente a estrutura cristalina torna-se complementar à microsonda que fornece a composição química local. As aplicações são numerosas, como por exemplo a determinação da natureza de micro-inclusões, o estudo de amostras cuja estrutura varia no volume (aplicações em geociências), ou mesmo a restauração de obras de arte que necessita o conhecimento exato da composição das micro-porções recolhidas sobre as obras. Já conseguimos estudar amostras cujo peso era da ordem de  $50\ \mu\text{g}$  com um gerador de 10 KW (anodo rotativo). Com uma fonte sincrotron esperamos analisar amostras cujo peso não ultrapassará  $1\ \mu\text{g}$ .

#### IV. CONCLUSÃO

Esse breve levantamento das possibilidades oferecidas pela radiação sincrotron para a técnica de difratometria de pó já permite ver que o uso dessa radiação não vai revolucionar a difratometria de pó mas pode contribuir de várias maneiras para melhorar muito as suas já grandes possibilidades. Principalmente nas áreas da análise do perfil do pico de difração e da microanálise isso pode ser feito. Também uma nova área de análise cinética pode ser desenvolvida. Assim a antiga técnica de base do

estudo da matéria condensada se tornará ainda mais poderosa, desde que seja utilizada de maneira sistemática associada à radiação síncrotron.

#### REFERÊNCIAS

- (1) D.E. Moncton and R. Pindak, Phys. Rev. Lett. 43(10), 701 (1979).
- (2) J. Collett, L.B. Sorensen, P. Pershan, J.D. Litster, R.J. Birgeneau and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. Lett., 49(8), 553 (1982).