

Cem anos da descoberta dos raios-X: caracterização estrutural de sólidos

(One century since X-Rays discovery: structural characterization of solids)

Henrique Saitovitch

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 22290-180, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Trabalho recebido em 1 de setembro de 1995

Em 1895 Wilhelm Conrad Röntgen, realizando experimentos com raios catódicos, descobriu os raios-X. Nestes cem anos decorridos desde a sua descoberta, espectroscopias envolvendo raios-X estiveram sempre presentes em amplo contexto das atividades humanas. Uma de suas aplicações mais notáveis é na caracterização e análise estrutural de materiais em geral. Neste texto pretendemos apresentar a evolução das primeiras tentativas realizadas com estes objetivos.

Resumo

In 1895, one century ago, Wilhelm Conrad Röntgen, while performing experiments with cathodic rays, discovered the X-rays. During all these years, since their discovery, X-rays based spectroscopies were always present in a wide scope of human activities. One of it's most remarkable applications is related to characterization and analysis of materials structures. Through this text we aim to show the very first attempts which were done concerning such goals.

"...você conclui sua carta dizendo que o olho humano nunca verá átomos. Você escreve isto em um momento em que as pessoas viram átomos com seus próprios olhos; se não os átomos propriamente ditos, as imagens fotográficas que eles causam...; algumas semanas passadas, no laboratório de Röntgen, tais espectros de difração foram fotografados por meio dos raios-X. Indiretamente, as pessoas foram capazes de ver o efeito imediato produzido pelos átomos, ou seja, elas viram os átomos com seus próprios olhos..."^[1]

tradução livre de trechos da carta escrita por E. Fedorov, cristalógrafo russo, a um amigo; datada de 2 de outubro de 1912.

1. Introdução

Neste ano de 1995 estão decorrendo cem anos da descoberta dos raios-X. Foi em dezembro de 1895 que Wilhelm Conrad Röntgen enviou a Sociedade Científica de Würzburg, Alemanha, uma primeira comunicação, a

qual outras duas se seguiram até 1897, anunciando a sua descoberta. A repercussão foi imediata, principalmente a partir do espetacular registro em chapa fotográfica, o primeiro deste tipo a ser feito, da ossatura "in vivo" de uma mão humana. Este registro despertou uma receptividade entusiasta na área médica que vislumbrou nos raios-X, o que de fato veio logo a ser comprovado, um poderoso instrumento de avaliação clínica; o interesse por este tipo de aplicação levou, inclusive, a um rápido aperfeiçoamento de espectrômetros, então denominados "Tubos Röntgen". Objetos de intensa investigação desde sua descoberta e mesmo tendo sido evidenciadas, nos anos que se seguiram, algumas de suas importantes características (polarização, penetrabilidade, alcance), os esforços de pesquisa em torno dos raios-X não conseguiram, no entanto, até quase duas décadas após aquela primeira comunicação sobre sua existência, estabelecer em definitivo sua natureza, se corpuscular ou ondulatória; ambos os enfoques, alicerçados em fatos experimentais, tinham seus defensores. Foi só em 1912 que Max v. Laue sugeriu que os raios-X teriam uma natureza ondulatória¹, e o que foi confirmado experimen-

talmente logo em seguida, que sofreriam uma difração ao interagir com uma estrutura cristalina (fig.1). O sucesso desta comprovação experimental ratificou a natureza ondulatória dos raios-X que, desde então, passou a ser aceita nos meios científicos (alguns poucos aspectos contraditórios que ainda sugeriam uma possível natureza corpuscular só foram definitivamente esclarecidos a partir da descoberta do ef. Compton, já na década de 20). Que havia uma grande mobilização em torno destas questões que, na época, representavam toda uma área de pesquisa de ponta em física, pode ser avaliado a partir de um depoimento de H. Poincaré²: "... se o valor de uma descoberta é para ser medido pelas conseqüências que acarreta, o trabalho de v. Laue e colaboradores deveria ser considerado, talvez, como o mais importante da física atual...". E é em torno de uma dessas conseqüências, que se tornou das mais importantes tanto dos pontos de vista das pesquisa básica como tecnológico-industrial, é que iremos centrar este trabalho. Neste mesmo ano de 1912, mais ou menos alheio à controvérsia sobre a sua natureza, William Lawrence Bragg buscou estender a compreensão sobre os raios-X para um outro contexto inteiramente diferente¹, até então desaperecebido, qual seja, voltado para a determinação das características estruturais dos sólidos cristalinos como uma resultante das suas interações com esta radiação. E com este enfoque, a partir da análise de espectros correspondentes a compostos estequiometricamente simples, conseguiu revelar a organização das estruturas cristalinas, assim como as posições ocupadas por seus "elementos constituintes"; foi o início de uma trajetória, continuada até nossos dias, que levou a espectroscopia de raios-X a se constituir na técnica de caracterização estrutural por excelência.

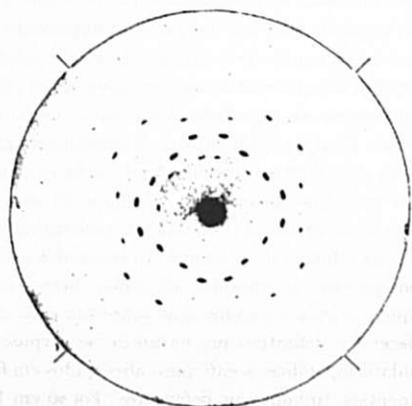


Figura 1. Espectro da Zinblenda - ZnS (diagrama de Laue)¹.

2. Cristalografia: primórdios

A partir de meados do séc. XVIII começou a ser sistematicamente analisado e catalogado, através do reconhecimento de suas características morfológicas, um grande número de estruturas cristalinas; todo este acervo de informações permitiu a René Just Haüy uma sistematização consistente dos conhecimentos mineralógicos e cristalográficos acumulados até então³; uma de suas propostas foi a de que uma forma semelhante àquela que pode ser obtida por clivagens sucessivas deve estar préformada na estrutura interna do cristal; e o cristal inteiro seria uma superposição repetitiva destas unidades quando nas suas dimensões mínimas (fig.2). R.J. Haüy não possuía elementos para decidir qual seria a natureza destas partículas mínimas formadoras das unidades repetitivas; esta unidade não poderia, evidentemente, ser menor do que uma molécula; poderia, entretanto, consistir de todo um agregado de moléculas, ou seja, um múltiplo de sua fórmula química; diante destas incertezas nomeou esta unidade repetitiva de "molécule intégrante", seja lá o que isto pudesse representar; além disto, segundo uma concepção que persistiu por todo o séc. XIX, durante o qual foram também estabelecidas as classes de simetria e os tipos de redes cristalinas, as "molécule intégrante" teriam formas prismáticas, o que vinha de encontro as morfologias macroscópicas das estruturas cristalinas conhecidas. Estas estruturas no entanto, formadas pelas junções das unidades repetitivas, deveriam ser extremamente compactas uma vez que não davam margem a existência de espaços vazios entre as "molécule intégrante" dentro dos cristais; porém, esta compactação extrema não se traduzia nos valores das densidades dos materiais. Um enfoque fundamentalmente diferente⁴ para o caso de compostos binários, sugerido já na primeira década deste século, veio se antepor a proposta original de R.J. Haüy: os "elementos constituintes" das estruturas cristalinas seriam esferas compactadas de tal forma a se tocarem umas nas outras; a forma esférica admitia a existência de espaços vazios dentro das estruturas cristalinas, permitindo valores menores para as densidades, mais de acordo com os valores experimentais. Não obstante a controvérsia

entre as diferentes propostas, prenuncio de mudanças que viriam logo a seguir, a Cristalografia continuava sendo essencialmente descritiva.

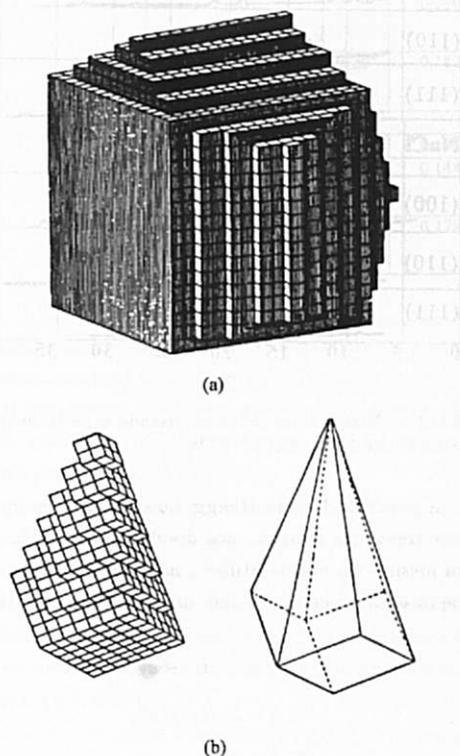


Figura 2. Representações de estruturas cristalinas segundo R.J. Haüy^{3,7}.

3. Caracterização estrutural de sólidos: Lei de Bragg

Convencido da natureza ondulatória dos raios-X, tomando como base a comprovação experimental de v. Laue, W.L. Bragg acrescentou a da difração também a ocorrência de desvios por reflexão quando da interação daquela radiação com sólidos cristalinos. Esta sua conclusão surgiu de uma análise puramente visual⁵ do dia-

grama de v. Laue (fig.1), ou seja, quando a placa fotográfica era colocada em P_1 , próxima do cristal espalhador, as áreas impressionadas eram praticamente circulares (C_1); quando colocada a uma distância maior P_2 , aquelas áreas se tornavam elípticas (C_2), tanto mais excêntricas quanto mais distante a chapa fotográfica da amostra analisada. Em ocorrendo apenas difração, com ângulo sempre bem definido e único, os raios difratados seriam todos paralelos causando apenas manchas circulares na chapa fotográfica. Um exame na geometria da (fig.3), em que os raios desviados são desenhados como refletidos, revela que eles se aproximam entre si no eixo vertical, favorecendo o aparecimento das manchas elípticas. O aparecimento destas manchas, distribuídas dentro de padrões regulares, como resultantes de desvios por reflexões, implicava em um processo de composição de ondas a partir dos caminhos ópticos percorridos (fig.4); esta composição, correlacionando o máximo de amplitude de onda refletida com o ângulo de desvio, está configurada na Lei de Bragg⁵:

$$2d \cdot \text{sen} \theta_n = n \cdot \lambda \quad (1)$$

λ : comprimento de onda da radiação

d : distância entre planos paralelos

n : ordem da reflexão = 1, 2, 3, ..., n

θ_n : ângulo de reflexão de ordem n

Uma vez estabelecida a existência do desvio por reflexão, colocavam-se as questões: qual, ou quais configurações estruturais levavam a este efeito; como seriam e como se distribuíam os "elementos constituintes" dos sólidos dentro daquelas configurações. O esclarecimento destas questões resultou da utilização das novas propostas então surgidas para a análise dos espectros de raios-X: inicialmente, utilizando a linha-K do Pd, foram avaliados^{6,7} KCl e NaCl (fig.5), cristais binários com morfologia macroscópica cúbica¹; os espectros foram registrados² a partir da incidência da radiação nas faces cristalinas correspondentes aos "índices de Miller"³. Iniciando pelo espectro mais simples

¹Na ocasião em que estes primeiros experimentos foram realizados, em 1912, eram desconhecidos tanto os arranjos dos átomos nos cristais assim como o valor do comprimento de onda da linha-K do Pd; ambas estas questões foram esclarecidas a partir da análise destes espectros.

²Os experimentos foram realizados a partir da utilização de um espectrômetro projetado por William Henry Bragg, pai de W.L. Bragg. W.H. Bragg também estava intensamente envolvido em pesquisas sobre os raios-X, principalmente sobre a natureza da radiação que, durante esta época, ainda acreditava ser corpuscular.

³Os "índices de Miller" são:

(100): correspondente ao plano que intercepta um dos eixos cristalográficos, sendo paralelo aos outros dois;

(110): correspondente ao plano que intercepta dois dos eixos cristalográficos, sendo paralelo ao terceiro;

(111): correspondente ao plano que intercepta os três eixos cristalográficos.

do KCl (esta análise vale integralmente para o NaCl), registrando os ângulos (Tab. I) em que aparecem os picos mais representativos (desconsiderando pequenos erros de medida):

Tab. I: Parâmetros cristalográficos registrados p/ KCl

KCl				
índice de Miller	n	θ_n	$\text{sen } \theta_n$	$\text{sen } \theta_n / \text{sen } \theta_1$
(100)	1	$5^{\circ}20'$	0,0929	1
	2	$11^{\circ}15'$	0,1951	2,1
	3	$16^{\circ}15'$	0,2820	3,03
(110)	1	$7^{\circ}30'$	0,1305	1
	2	$14^{\circ}45'$	0,2546	1,9509
(111)	1	$9^{\circ}20'$	0,1622	1
	2	$18^{\circ}45'$	0,3215	1,9821

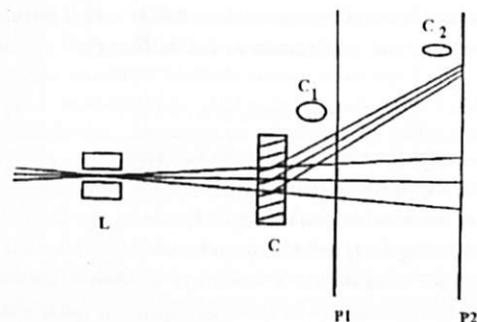


Figura 3. Origem das formas das manchas ("spots") em diagrama de Laue^(1, pag. 60).

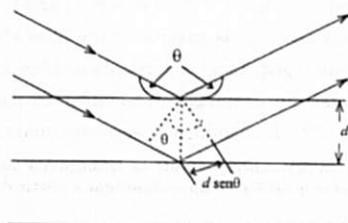


Figura 4. Reflexões de Bragg em planos atômicos (os planos de reflexão não possuem qualquer correspondência com os planos de conformação morfológica externa da estrutura cristalina).

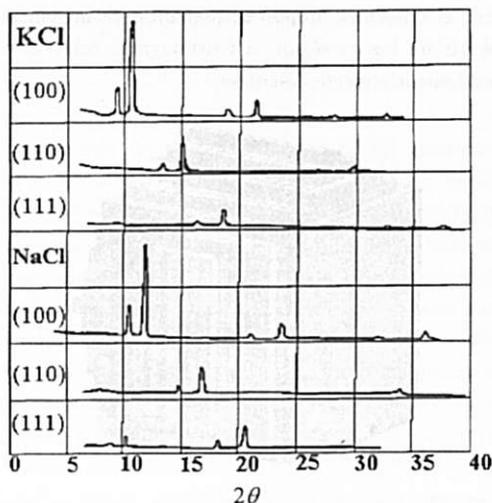


Figura 5. Medidas das reflexões, usando espectrômetro de ionização, de KCl e NaCl^(7, pag. 40).

A partir da **Lei de Bragg**, levando em conta as ordens crescentes relativas aos desvios por reflexão para um mesmo "índice de Miller", no caso (100) (supondo que os espaçamentos d sejam diferentes para cada n):

$$\begin{aligned} 1 \cdot \lambda &= 1 \cdot d_1 \cdot \text{sen} \theta_1 \\ 2 \cdot \lambda &= 2 \cdot d_2 \cdot \text{sen} \theta_2 \\ 3 \cdot \lambda &= 3 \cdot d_3 \cdot \text{sen} \theta_3 \end{aligned} \quad (2)$$

a partir dos valores das razões entre os senos dos ângulos correspondentes aos desvios por reflexão (Tab. I):

$$\begin{aligned} \text{sen} \theta_2 &= 2 \cdot \text{sen} \theta_1 \\ \text{sen} \theta_3 &= 3 \cdot \text{sen} \theta_1 \end{aligned} \quad (3)$$

substituindo estes valores nas (eq.2), obtêm-se:

$$\begin{aligned} 2 \cdot \lambda &= 2 \cdot d_2 \cdot 2 \cdot \text{sen} \theta_1 \\ 3 \cdot \lambda &= 2 \cdot d_3 \cdot 3 \cdot \text{sen} \theta_1 \end{aligned} \quad (4)$$

levando em conta que os λ e os $\text{sen} \theta_1$ das (eq. 4) são os mesmos que aparecem na primeira das (eq. 2) fica evidenciado que, para um mesmo "índice de Miller", como uma consequência direta das razões entre os senos dos ângulos serem equivalentes aos números inteiros naturais e acompanharem a variação das ordens de reflexão, os planos causadores dos desvios são paralelos e

Tab.II: Parâmetros cristalográficos registrados p/ KCl e NaCl

Índice de Miller	θ_i	$\text{sen } \theta_i$	
KCl			
(100)	5°23'	0,09377	-
(110)	7°30'	0,1305	$\frac{\text{sen}\theta_{(110)}}{\text{sen}\theta_{(100)}} = 1,3917 \cong \sqrt{2}$
(111)	9°20'	0,1622	$\frac{\text{sen}\theta_{(111)}}{\text{sen}\theta_{(100)}} = 1,72976 \cong \sqrt{3}$
NaCl			
(100)	6°	0,1045	-
(110)	8°20'	0,1449	$\frac{\text{sen}\theta_{(110)}}{\text{sen}\theta_{(100)}} = 1,39 \cong \sqrt{2}$
(111)	10°15'	0,1780	$\frac{\text{sen}\theta_{(111)}}{\text{sen}\theta_{(100)}} = 1,7033 \cong \sqrt{3}$

equidistantes ($d_3 = d_2 = d_1$); estes paralelismo e equidistância também é satisfeito pelo "modelo de Haüy" (fig.2) que nestas condições, apesar dos enfoques distintos, pode ser avaliado como um caso particular do modelo proposto por W.L. Bragg.

Retornando aos espectros da (fig. 5), comparando os ângulos (Tab. II) em que ocorrem os desvios por reflexões de primeira ordem ($n = 1$) nas faces correspondentes aos "índices de Miller" (100), (110) e (111), os $\text{sen}\theta_n$ aparecem relacionados como (desconsiderando pequenos erros de medida) raízes de números inteiros naturais ($\sqrt{2}, \sqrt{3}$).

Levando em conta a **Lei de Bragg** (λ é o mesmo, assim como $n = 1$, para os três casos):

$$d_{(110)} = d_{(100)} \times \frac{\text{sen}\theta_{(100)}}{\text{sen}\theta_{(110)}} = \frac{d_{(100)}}{\sqrt{2}}$$

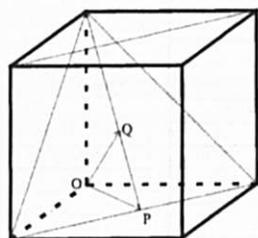
$$d_{(111)} = d_{(100)} \times \frac{\text{sen}\theta_{(100)}}{\text{sen}\theta_{(111)}} = \frac{d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Estas relações são iguais àquelas que ocorrem para as distâncias medidas a partir da origem aos planos que podem ser construídos dentro de um cubo simples (lado = d) (fig. 6). Esta igualdade, que permitiu associar as relações entre as dimensões dentro de um cubo simples com as distâncias existentes no interior de uma estrutura cristalina como registradas pelo espectro de raios-X, foi a chave para a solução do problema pois: i) evidenciou a existência, interagindo com os raios-X, de uma textura bem mais complexa composta por outros planos que não somente aqueles

mais evidentes, que aparecem por clivagem e podem ser representados pela morfologia macroscópica; ii) a revelação da existência, no interior das estruturas cristalinas, de uma complexa textura planar configurada pela distribuição dos arranjos dos "elementos constituintes" exigia para estes "elementos" características de maleabilidade e compactação bem mais versáteis do que as ostentadas pela "moléculé intégrente"; esta, com suas formas prismáticas rígidas, bem definidas (seriam cúbicas para KCl e NaCl) não poderia mais responder pela constituição das estruturas cristalinas, sendo sua proposição definitivamente abandonada⁴. W. L. Bragg recorreu então a uma proposta de W.J. Pope⁴ com referência aos arranjos e natureza dos "elementos constituintes" em compostos estequiometricamente simples: para este caso os "elementos" (átomos) teriam a forma esférica e estariam compactados de tal forma a se tocarem uns aos outros. No caso dos compostos binários, p. ex., KCl, NaCl, NaF etc, as esferas correspondentes a cada um dos componentes teriam diâmetros diferentes entre si; e os arranjos destas esferas configurariam as formas prismáticas vislumbradas macroscopicamente, compondo não só os vértices dos prismas mas estariam situadas também, dependendo do tipo de estrutura, no que seriam as faces destes prismas, configurando sempre um arranjo que contemplasse uma maior compactação com conseqüente volume relativo mínimo. Para atender o equilíbrio eletrostático destas estruturas as posições disponíveis seriam ocupadas alternadamente por esferas positivas (K, Na) e negativas (Cl, F). Finalmente,

⁴ Nesta época o conceito de "moléculé intégrente", cuja existência nunca pode ser comprovada experimentalmente, já estava em franco desuso; não obstante, P.P. Ewald ainda o menciona em 1912 (Ref. 1, pg. 41)

a presença das esferas, permitiria uma maior versatilidade para a composição da textura planar das estruturas cristalinas.



$$\begin{aligned}(100) &\rightarrow \overline{OA} = d \\(110) &\rightarrow \overline{OP} = \frac{d}{\sqrt{2}} \\(111) &\rightarrow \overline{OQ} = \frac{d}{\sqrt{3}}\end{aligned}$$

Figura 6. Distâncias percorridas desde a origem (O) aos possíveis planos construídos dentro de um cubo simples de lado d .

Proseguindo na análise do NaCl, o espectro correspondente a face (111) apresenta um pico pouco intenso próximo a 5° [o mais intenso está próximo a 10° , aproximadamente na altura do pico (111) para o KCl] e que representa realmente o desvio por reflexão de 1ª ordem, correspondendo a um espaçamento entre planos que é o dobro daquele de mesma ordem de reflexão para o KCl:

$$d_{(111)} = d_{(100)} \times \frac{\sin\theta_{(100)}}{\sin\theta_{(111)}} = 2 \times \frac{d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

Esta diferença entre os espaçamentos também vinha de encontro a proposta de W.L. Bragg referente a distribuição dos "elementos constituintes" na configuração planar das estruturas cristalinas: para o KCl, uma vez que os números atômicos do K e Cl são muito próximos, (19 e 17 respectivamente), indicando diâmetros das esferas correspondentes também muito próximos os planos cristalográficos "formados" por estas esferas, mesmo contendo apenas K, ou apenas Cl, ou mesmo ambos, guardando muitas semelhanças entre si, daí que os centros espalhadores da radiação seriam indiferentes quando comparados entre si; para o NaCl, no entanto (e já vimos que a textura planar interna é aquela de um cubo simples, com os reconhecidamente Na positivo e Cl negativo ocupando posições alternadas e assim atendendo o equilíbrio eletrostático da estrutura), os planos referidos aos "índices de Miller" (100) e (110)

possuem esferas correspondentes a Na e Cl em números idênticos, mas os planos correspondentes ao "índice de Miller" (111) são constituídos ou por Na ou por Cl; uma vez que os números atômicos dos Na e Cl são bem mais desiguais, 11 e 17 respectivamente, e daí representados por esferas com diâmetros bem mais desiguais do que aqueles existentes entre K e Cl, os planos de Na e Cl, diferentes quanto as suas atuações em relação aos raios-X, estarão dispostos paralela porém alternadamente, ou seja, haverá dois espaçamentos entre planos com elementos iguais.

Desta forma, todos os aspectos registrados na (fig.5) podem ser interpretados a partir das configurações dos "elementos constituintes" dentro da textura planar das redes cristalinas, conforme os parâmetros da Lei de Bragg.

Agradecimentos

As figuras foram elaboradas pelo Eng. José T.P.D. Cavalcante

Referências

1. *Fifty Years of X-Ray Diffraction*, ed. P. P. Ewald; N. V. A. Oosthoek's, Uitgeversmaatschappij, Utrecht/Holland/1962; pg. 346.
2. *The Compton Effect*, R. H. Stuewer; Science History Publ., N. York/EUA, 1975; pg. 68.
3. *Essai d'une Théorie sur la Structure des Cristaux*, R.J. Haüy, Paris/1784; *Traité de Cristallographie*, R.J. Haüy, Paris/1801; ambas as referências citadas em *Introduction to Solid State Physics*, C. Kittel; John Wiley & Sons Inc., N. York/EUA/1976, pg. 3.
4. Ref.1; pg.30.
5. W. L. Bragg, Proc. Camb. Phil. Soc. 17(1) 43, (1912).
6. W. L. Bragg et al., Proc. Royal Soc. 2, 428 (1913).
7. *The Crystalline State*, W. H. Bragg, W. L. Bragg; G. Bell & Sons Ltd.; London/1949.