

2

A física da monocromatização

2.1.

Raios-X

A famosa experiência de William Crookes, na qual um gás à pressão ambiente numa ampola era submetido a uma alta tensão elétrica, fazendo, dessa forma, com que os elétrons saíssem do catodo, colidissem com moléculas do gás provocando assim a ionização do gás e a liberação de luz que iluminava toda a ampola, chamou a atenção da comunidade científica da época e muitos, como J.J Thompson, seguiram investigando a natureza da luz emitida pela ampola de Crooke[7]. No caso de Thompson, ele acabou descobrindo o elétron, porém outras propriedades da mesma ampola foram investigadas por outros cientistas[8].

Os raios-X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen por volta de 1895. Ele percebeu que, apesar desse tipo de radiação obedecer a alguns princípios que a luz comum obedece, os raios-X eram diferentes, pois eram invisíveis[1]. Devido a essa estranha natureza e ao próprio desconhecimento de todas as suas propriedades, Roentgen batizou aquele novo tipo de radiação como raios-X, já que pouco se sabia sobre eles além do fato deles sensibilizarem filmes fotográficos da mesma maneira do que a luz. Contudo, depois de algum tempo, percebeu-se que eles eram muito mais penetrantes do que se imaginava, sendo capazes de, inclusive, atravessar o corpo humano, pequenos filmes metálicos e outros objetos opacos.

Assim que os raios-X foram descobertos, algumas de suas propriedades logo apontaram para uma semelhança entre eles e a luz visível. Hoje, sabe-se que ambos são radiações eletromagnéticas e que, por isso, exibem propriedades similares no campo da ótica geométrica e dos processos de interações com a matéria. Como os raios-X possuem comprimentos de ondas muito pequenos, a unidade de medida utilizada é o angstrom (Å), que equivale a 10^{-10} m. A diferença entre os raios-X e a luz reside justamente nesses comprimentos de onda típicos de cada uma dessas radiações.

Enquanto a luz visível ocupa uma faixa em torno dos 6000 Å, os raios-X variam de 0,1 a 100 Å. A **Figura 1** mostra o espectro eletromagnético em comprimento de onda, frequência, temperatura de radiação emitida por um corpo e uma representação pictórica das ordens de grandezas dos comprimentos típicos de cada faixa.

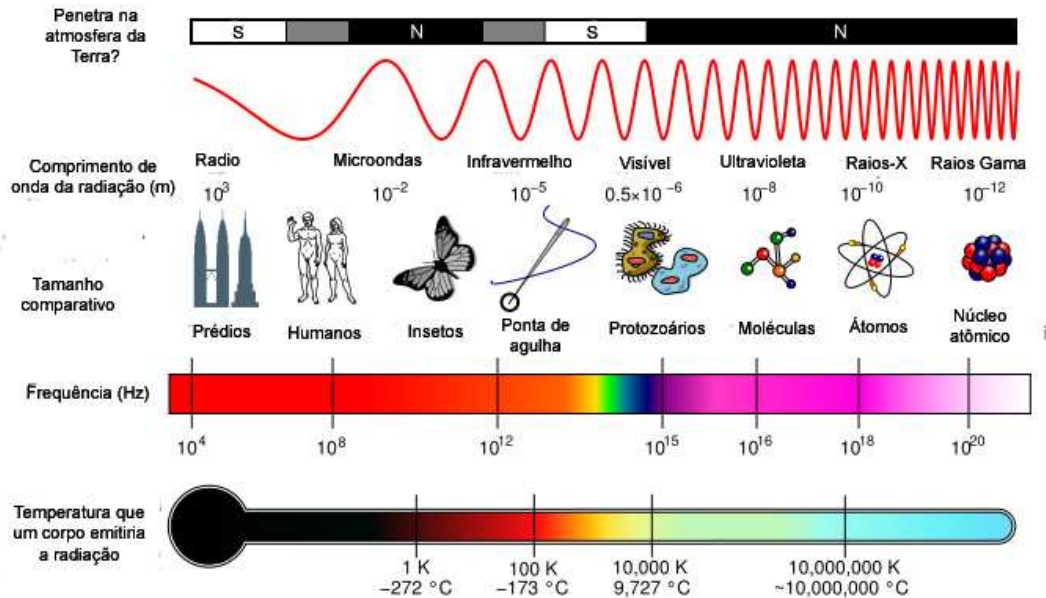


Figura 1 - O espectro eletromagnético em comprimento de onda e frequência e uma comparação entre as ordens de grandeza.

Muitas vezes, na física, não é preciso se ter um entendimento completo de um fenômeno para poder usá-lo e foi exatamente isso que ocorreu após a descoberta dos raios-X. Logo eles foram postos em uso pelos físicos e também acabaram, mais tarde, sendo empregados largamente na engenharia, pois eram muito úteis em análises não destrutivas de estruturas internas. Para tais análises se desenvolveu a radiografia, técnica que emprega os raios-X para gerar imagens em filmes fotográficos. Agora, um novo horizonte seria explorado, pois este tipo de ensaio não destrutivo poderia ser empregado para vasculhar o interior do corpo humano também. Assim, em alguns anos os raios-X já figuravam dentro de várias áreas da ciência com diversos fins, da medicina à física.

Contudo, a consequência do uso indiscriminado dos raios-X só apareceu um tempo depois. Roentgen descobriu que, sem proteção, os raios-X causavam vermelhidão da pele, ulcerações e emolamento. Em casos mais graves de exposição poderiam causar sérias lesões cancerígenas, morte das células e leucemia. Entretanto, ele mesmo já havia sido afetado por essas doses elevadas de radiação e provavelmente tenha sido este fato que o levou a falecer em 1923.

Graças aos estudos de Roentgen e de muitos outros que vieram após ele, hoje sabemos que os raios-X são originários da radiação de freamento de elétrons acelerados que sofrem desaceleração ao interagir com a matéria. Essa radiação de freamento, também conhecida como *bremstrahlung* (palavra de origem alemã que significa: bremsen, frear e strahlung, radiação), produz um espectro contínuo de energia emitida. Isso se deve ao fato dos elétrons poderem assumir qualquer valor de velocidade – e conseqüentemente energia - no processo de freamento. Assim, cada mudança de velocidade, que está ligada à variação do momento linear do elétron acelerado, produz uma emissão de radiação com frequência definida para aquela variação específica de momento linear. A **Figura 2** apresenta uma representação esquemática desse processo.

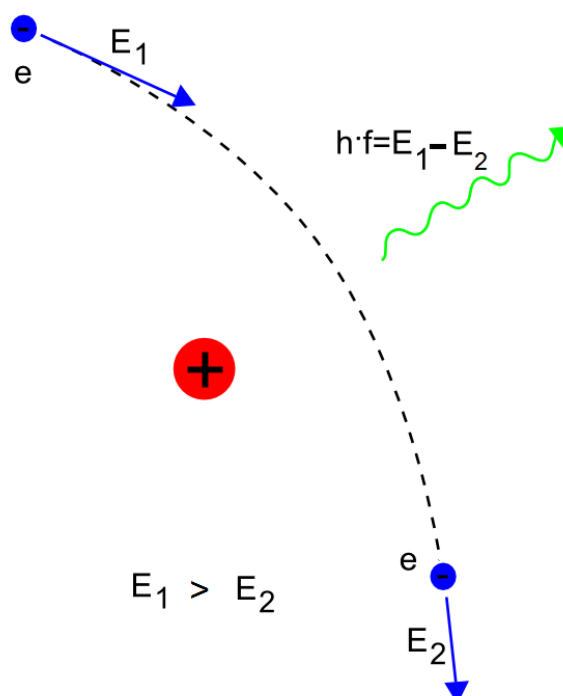


Figura 2- Radiação de freamento.

Ao penetrar no meio material, o elétron pode percorrer várias trajetórias possíveis, e a cada interação que ocorre ao longo desses caminhos percorridos, ele emite uma radiação específica. Cada um desses processos de interação gera uma situação geométrica de emissão da radiação. Portanto, como não há direções preferenciais no processo, haja vista que o elétron segue trajetórias livres, pode-se considerar a emissão de raios-X como isotrópica, ou seja, acontece em todas as direções sem preferência.

Dessa forma, obtemos espectros como o que se encontra na **Figura 3**. Trata-se de um espectro contínuo que reflete na realidade a distribuição de energia emitida por um dado feixe de elétrons ao bombardear um alvo com determinada energia inicial. Ou seja,

mesmo que se garanta que todos os elétrons que cheguem ao alvo tenham a mesma energia, ainda assim ele provocará emissões diversas de raios-X, reafirmando o caráter isotrópico do fenômeno.

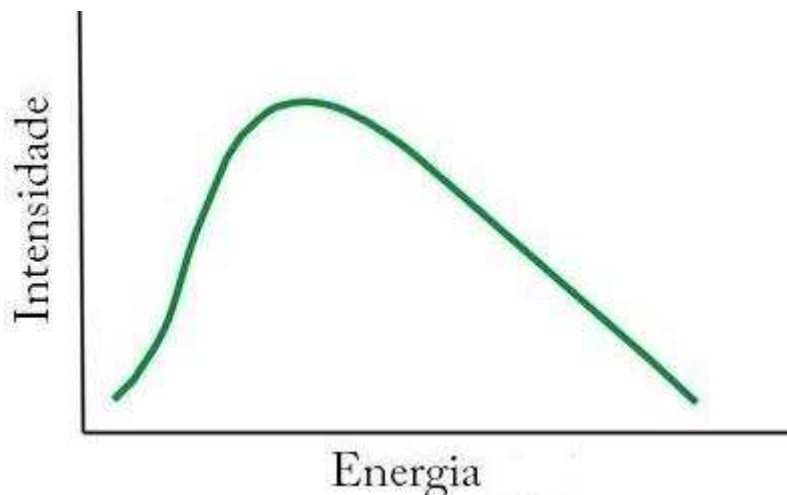


Figura 3 - Espectro de *bremsstrahlung*.

Tal espectro lembra uma curva de distribuição de probabilidade. Não por acaso, pois, como mencionado anteriormente, os elétrons seguem trajetórias que podem ser consideradas variáveis aleatórias. Então, se for conhecida a fluência da fonte emissora de elétrons que provocarão os raios-X, de fato, esse espectro poderá mostrar a probabilidade de um fóton com determinada energia ser gerado no processo.

2.1.1.

Produção de vacâncias em camadas atômicas internas

Quando um elétron preenche uma lacuna previamente criada numa camada atômica interna, ocorre a produção de um espectro discreto de raios-X. Há vários processos de ionização em níveis atômicos internos:

a) Absorção fotoelétrica - Neste processo um fóton de energia $h\nu$ de um feixe de radiação X ou γ , ao colidir com um alvo, cede toda a sua energia a um elétron de um átomo com a consequente ionização dos níveis K, L, ... do átomo ($h\nu > W_{K,L}$)¹.

¹ $W_{K,L}$ é chamada de função trabalho do efeito fotoelétrico.

b) Colisões atômicas - Um feixe de elétrons, prótons ou outras partículas, ao colidir com um alvo, pode produzir a ionização de um nível n do átomo do alvo se a sua energia cinética for superior à energia de ionização da referida camada.

c) Captura eletrônica - Neste processo, um próton de um núcleo instável, devido a um excesso de prótons, captura um dos elétrons das proximidades, normalmente de camadas internas do átomo.

d) Conversão interna - Este fenômeno produz-se quando um núcleo tem um excesso de energia. Esta energia pode vir para o exterior do átomo, sob a forma de radiação γ , ou ser comunicada a um elétron da eletrosfera, sendo este último processo designado por conversão interna. A saída deste elétron deixa o átomo ionizado.

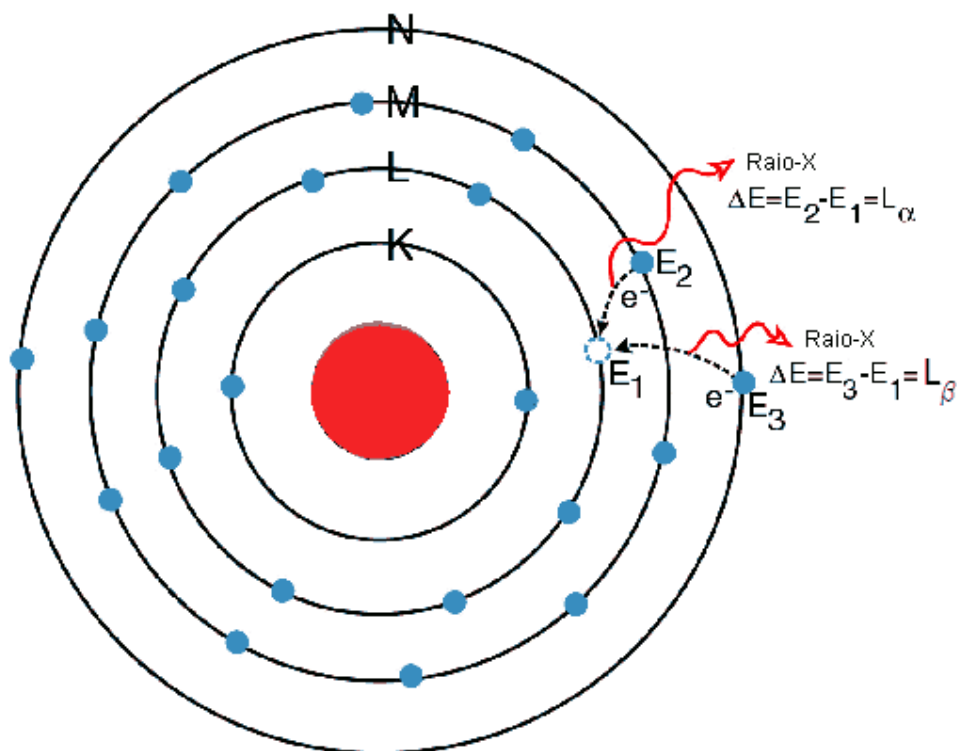


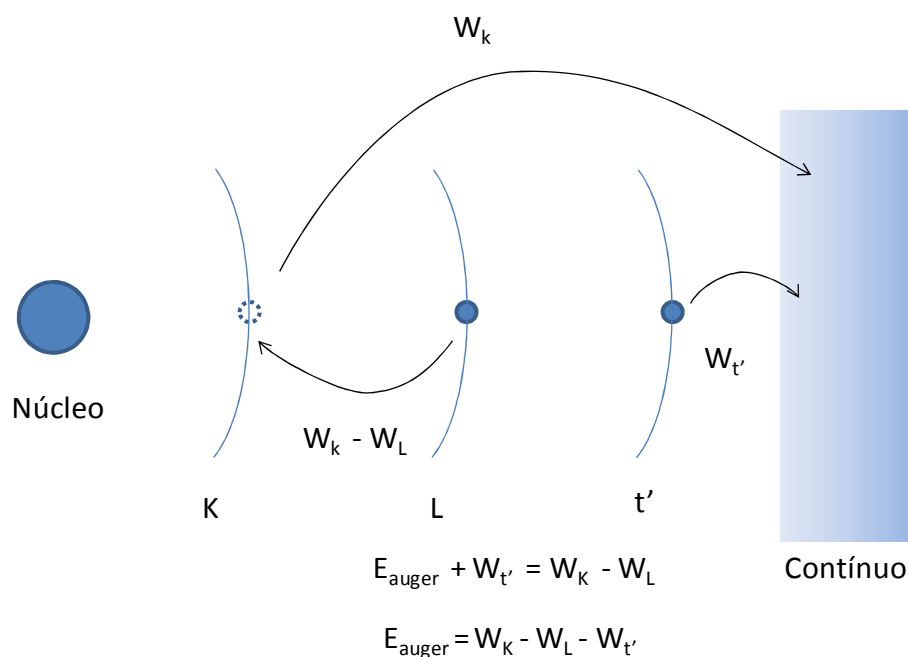
Figura 4 - Reorganização atômica e processo de emissão de radiação X.

2.1.2.

Reorganização atômica

Imaginemos, então, que um processo de ionização seja feito por colisões de elétrons acelerados numa ampola onde se fez o vácuo. Os elétrons, emitidos por um

filamento incandescente, vão colidir no anodo com uma energia cinética eV , sendo e a carga do elétron e V a diferença de potencial aplicada entre o catodo e o anodo da ampola de raios-X. Como resultado da colisão, os elétrons dos átomos do anodo podem se excitados para níveis mais exteriores, continuando ligados ao átomo, ou podem ser ionizados. Se um elétron for extraído do nível $n=1$ (nível K), a energia do átomo fica acrescida da energia de ionização K, W_K , e a sua desexcitação pode fazer-se, por exemplo, por uma transição eletrônica do nível $n=2$ (nível L) para o nível $n=1$. O átomo fica num estado com menor energia de excitação. Em seguida, haverá transições eletrônicas de um nível $n>2$ para $n=2$; estas transições continuam até que exista uma vacância apenas num nível exterior. O átomo pode então capturar um elétron excitado do nível $n=1$ ou qualquer outro elétron, como, por exemplo, um elétron livre. As transições eletrônicas referidas podem ser radiativas ou não radiativas. As radiativas ocorrem quando a energia correspondente de tal transição sair sob a forma de radiação, conforme ilustrado na **Figura 4**. As não radiativas ocorrem quando há emissão de outro elétron, chamado de elétron Auger, num nível t tal que a energia correspondente à transição $r \rightarrow s$, é maior do que a energia de extração eletrônica do nível t do átomo já previamente ionizado no nível s , $W_s - W_r > W_{t'}$, onde $W_{t'} \approx W_t(Z+1)$. A **Figura 5** representa um esquema desse processo.



t' , nível t single do íon após retirada do elétron do nível K

Figura 5 - Processo de emissão do elétron Auger.

A diferença de energia entre os dois níveis r e s aparece sob a forma de energia cinética do elétron emitido. Particularizando para uma transição entre os níveis K e L, os elétrons Auger terão uma energia cinética dada por $E_{Auger} = W_K - W_L - W_{tr}$. O espectro emitido é característico do elemento. As transições Auger ocorrem com uma probabilidade elevada, competem e mesmo excedem a desexcitação radiativa do átomo. Em espectroscopia ótica este efeito é designado autoionização.

A espectroscopia de raios X tornou-se possível com a descoberta em 1912 da difração dos raios X por um cristal[10].

2.1.3

Lei de Moseley

O modelo de Bohr não foi capaz de descrever de forma apropriada átomos de muitos elétrons, mas apesar disso, ele estava em condições de fornecer uma explicação brilhante para as regularidades observadas por Moseley em 1913 nos espectros de raios X[11]. As semelhanças encontradas por Moseley em seu estudo que envolvia o espectro de raios de 39 elementos desde o alumínio ao ouro, eram notáveis.

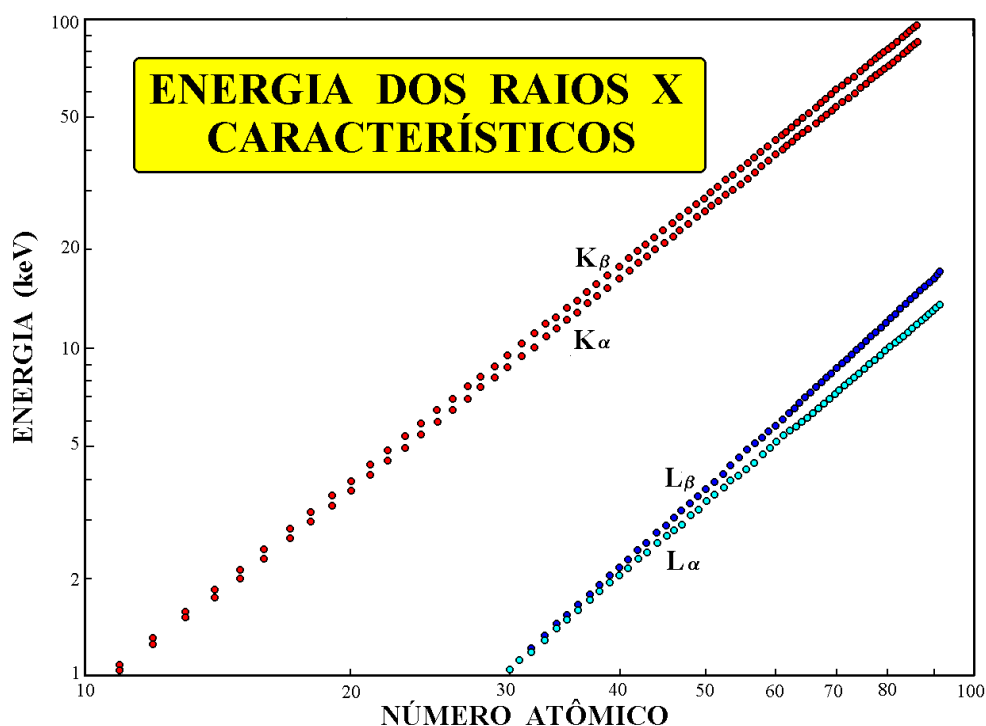


Figura 6 - Diagrama de Moseley.

Na maior parte dos casos, o espectro consistia em dois grupos de raias, a série K e a série L, sendo, para cada elemento, as raias L de menor frequência do que as raias K. Contudo, Moseley encontrava alguns problemas, pois muitas vezes essas raias eram na verdade duas muito próximas e ele ainda não tinha equipamento capaz de resolver essas duas raias. Para os elementos pesados apareciam outras séries de raias com frequências mais baixas. Moseley descobriu que o número de onda de uma dada raia característica $\bar{\nu}_r$ aumentava sistematicamente com o número atômico Z do elemento, segundo a expressão,

$$\bar{\nu}_r = \frac{1}{\lambda} = C_r(Z - s)^2 \quad 1$$

onde C_r é uma constante com um valor da ordem de grandeza da constante de Rydberg ($1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$), tem valores entre 1 e 2 para as raias da série K e valores entre 7,4 e 9,4 para as raias da série L. O valor de s depende da raia de raios X em questão (veja **Figura 6**). Algumas falhas encontradas no diagrama de Moseley são devidas a elementos que naquela época eram desconhecidos. Até então, não eram conhecidos com precisão os valores da carga nuclear para os diferentes elementos; sabia-se apenas que Z crescia em geral com o peso atômico. Moseley concluiu que os valores de Z para Fe, Co e Ni deveriam ser, respectivamente, 26, 27 e 28, apesar do Co ter um peso atômico ligeiramente superior ao do Ni. W. Kossel, em 1914, foi o primeiro a reconhecer que as raias de emissão de raios-X estavam relacionadas com alterações do estado dos elétrons mais internos[12]. Historicamente isto teve uma importância considerável porque era consistente com a expressão da energia prevista pelo modelo de Bohr para o sistema de um elétron, publicado em 1913, substituindo Z por $Z_{\text{eff}} = Z - s$, como uma forma de descrever a blindagem; corresponde à diminuição da carga efetiva do núcleo e designa-se por constante de blindagem.

Os elétrons nas camadas atômicas internas, apesar da interação forte entre eles, movem-se num campo potencial dominado pelo carga do núcleo (Ze). A carga do núcleo fica blindada pelos elétrons, de certa forma, e com uma boa aproximação podemos representar isso considerando um potencial efetivo no qual os elétrons internos se movem como num potencial coulombiano devido à carga efetiva $(Z-s)e$, onde $s \ll Z$. Os níveis de energia nestes campos são exatamente os do átomo de um elétron,

$$E_n = -R_y \frac{(Z-s)^2}{n^2} \quad 2$$

onde R_y é o Rydberg e vale $13,6 \text{ eV}(=hcC_r)$. Para os elétrons nas camadas internas do átomo, a degenerescência em ℓ ou degenerescência orbital é naturalmente levantada. Isto é devido ao fato dos elétrons com valores diferentes de momento angular orbital ℓ estarem sujeitos a diferentes graus de blindagem. Ao contrário dos elétrons de valência, a energia de ligação de um elétron da camada K aumenta uniformemente com o aumento de Z. Devemos lembrar que a idéia do preenchimento das camadas à medida que Z aumentava veio com o modelo de explicação do comportamento periódico das propriedades químicas, que foi descoberta por Mendeleev em 1869. Nesta perspectiva um átomo com Z médio consiste num certo número de elétrons em camadas completas, mais alguns elétrons exteriores. A excitação de um átomo para emitir radiação X consiste em remover um elétron das camadas atômicas internas.

2.1.4

Detectores de raios-X

Há muitos detectores de raios-X disponíveis no mercado, com suas diversas aplicações e especialidades. Contudo, para um experimento em ambiente compacto, um detector de estado sólido seria mais efetivo. A maioria desses detectores funciona da mesma maneira. Raios-X ou raios- γ interagem com a matéria de que são feitos e criam uma série de pares elétron/vacância. Para se ter idéia, para um detector de telureto de cádmio, são criados em média um par para cada 4,5 eV de energia depositada no cristal. Ao longo do caminho que a radiação incidente no detector percorre, dependendo de sua energia, a perda energética pode se dar através de dois efeitos principais, quais sejam efeito fotoelétrico e espalhamento Compton. Obviamente, se a espessura do cristal for grande há uma maior probabilidade de a radiação ser parada no interior do cristal e, destarte, ser detectada contribuindo assim para o aumento da eficiência do detector. Por isso, a fim de facilitar a formação e coleta dos pares elétron/vacância, pilar do mecanismo de detecção desse tipo de detector, uma diferença de potencial de aproximadamente 500 V é aplicada nesse material. Isso provoca o efeito colateral indesejável de um aumento da corrente de fuga e também da temperatura. Sendo assim, quase sempre esses materiais precisam de um resfriamento para que possam operar à temperatura ambiente com o mínimo de corrente de fuga.

O resfriamento também ajuda a melhorar a transcondutância reduzindo o ruído do circuito do pré-amplificador. O resfriamento realizado nesse tipo de detector não é

similar a de um detector de germânio hiperpuro, pois este último necessita de temperaturas realmente muito baixas para que seu cristal não se deteriore também. No caso dos detectores de CdTe e Si(Li) o resfriamento é feito por coolers eletrônicos. Esses *coolers* conseguem gerar ambientes de temperaturas até -10°C , o que é alta frente aos -198°C (temperatura do nitrogênio líquido) dos detectores de germânio hiperpuro.



Figura 7 - Detector de estado sólido CdTe, modelo XR-100T e seu respectivo amplificador, modelo PX4, ambos fabricados pela AmpTek.

Dos detectores de estado sólido, os detectores de telureto de cádmio, CdTe, e os de silício dopados com lítio, Si(Li), são os mais compactos e os que operam na faixa de energia de interesse deste trabalho, a qual vai de alguns keV até no máximo algumas dezenas de keV. Por isso, na montagem proposta, dispunha-se de um detector CdTe e outro de Si(Li), ambos fabricados pela AmpTek. Alguns testes preliminares foram realizados e notou-se que o detector que traria melhores resultados para o experimento seria o de CdTe, por alguns motivos relevantes. O principal foi que o detector de Si(Li) de que se dispunha possuía uma janela de tungstênio que só foi percebida depois de uma cautelosa inspeção em seu manual de operação. O fato de existir tal janela de tungstênio, para os nossos propósitos, não era desejável, haja visto que trabalharíamos muitas vezes na região do espectro onde se encontram os picos de tungstênio – de 8,4 keV a 11,6 keV. Isso poderia mascarar os resultados, pois por mais que se eliminassem

os picos de tungstênio provenientes do feixe branco², no processo de monocromatização, eles seriam novamente gerados na janela do detector. Na Figura 7, mostra-se uma fotografia do detector de CdTe e do amplificador utilizados neste trabalho, modelos XR-100T e PX4, respectivamente, ambos fabricados pela AmpTek®.

2.2.

Espectro de raios-X

2.2.1.

Espectro contínuo de raios X

Como mencionado anteriormente, o contínuo de radiação observado nos espectros produzidos em tubos de raios-X que usam elétrons acelerados é designado *bremstrahlung* ou frenamento. A partícula que, com maior probabilidade, apresenta frenamento é o elétron que, pelo fato de a sua massa ser pequena, é facilmente defletido. Na Figura 8 estão representadas, para seis valores diferentes da energia dos elétrons incidentes, as distribuições da radiação X em função do comprimento de onda. A característica mais interessante dessas curvas é que, para uma dada energia dos elétrons, há um mínimo bem estabelecido para o comprimento de onda λ .

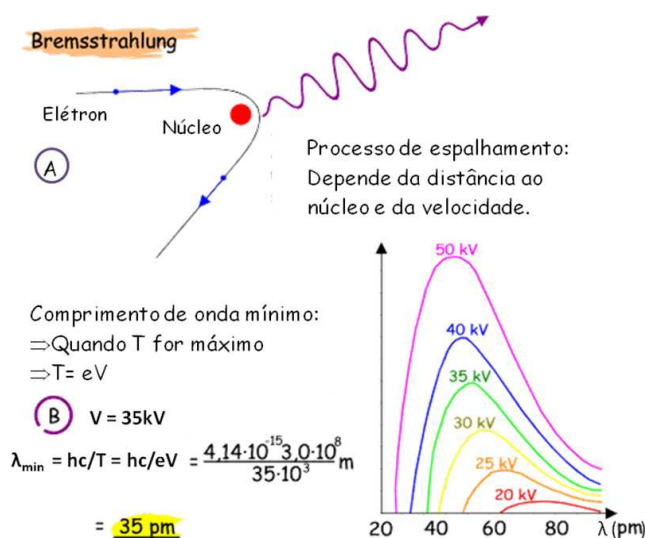


Figura 8 - Produção do espectro contínuo de raios-X.

² Feixe oriundo da fonte, que pelo fato do tubo de raios-X ser de tungstênio, contém em seu espectro as linhas do raio-X característico do tungstênio

Embora a forma do espectro contínuo de raios-X dependa do potencial V aplicado entre o catodo e o anodo de um tubo de raios-X, e um pouco do material do alvo, o valor de λ_{min} depende apenas de V , sendo o mesmo para todos os materiais. A Figura 9 mostra o processo elementar responsável pelo espectro contínuo representado na Figura 8. Um elétron de energia cinética T é desacelerado pela interação com um núcleo pesado do alvo, e a energia que ele perde aparece na forma de radiação como um fóton de raios-X. O elétron interage com o núcleo carregado através do campo coulombiano, transferindo momento para o núcleo. A desaceleração resultante origina a emissão do fóton. A massa do núcleo é tão grande que a energia que ele adquire durante a colisão pode ser completamente desprezada. Se T' for a energia cinética do elétron após a colisão, então a energia do fóton é

$$h\nu = T - T' \quad 3$$

ou, em termos do comprimento de onda da radiação emitida,

$$\frac{hc}{\lambda} = T - T' \quad 4$$

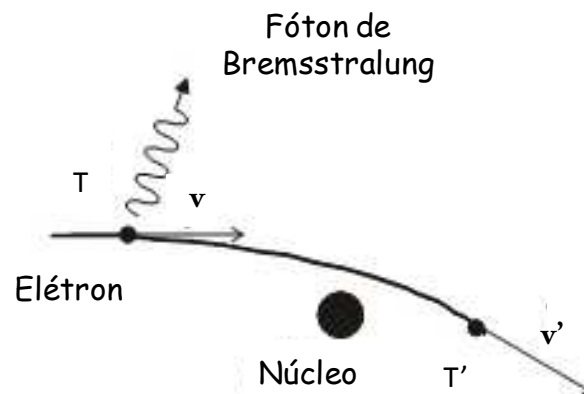


Figura 9 - Processo de emissão radiativa de frenamento.

Os elétrons no feixe incidente podem perder diferentes quantidades de energia nessas colisões e, em geral, um elétron chegará ao repouso só depois de várias colisões. Os raios X assim produzidos pelos elétrons constituem o espectro contínuo representado na Figura 8, havendo fótons com comprimentos de onda que vão desde λ_{min} até λ_{∞} , correspondentes às diferentes perdas em cada colisão. O fóton de menor comprimento de onda (maior energia) é emitido quando um elétron perde toda a sua energia cinética num processo de colisão; neste caso $T'=0$, de modo que

$$T = \frac{hc}{\lambda_{min}} \quad 5$$

e, como $T = eV$, vem

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \quad 6$$

Portanto, o limite mínimo do comprimento de onda representa a conversão completa da energia dos elétrons em radiação X.

2.2.2.

Espectro característico de raios X

As diferenças entre os estados energéticos que cada elétron ocupa em cada subnível da eletrosfera originam a radiação X do espectro (ou série) K , L , e M de raios-X. O espectro K é constituído pela radiação emitida em transições eletrônicas para a camada K . O espectro L é constituído pelas radiações emitidas em transições eletrônicas para a camada L . As raias designadas por K_{α} são as que correspondem às transições eletrônicas $L \rightarrow K$ e as designadas por K_{β} correspondem às transições $M, N \rightarrow K$. Enquanto a camada $K(n=1)$ é única, a camada $L(n=2)$ tem 3 subcamadas: os elétrons com $n=2$ poderão ter $\ell=0$ ou $\ell=1$. Devido à blindagem estes elétrons terão energias diferentes, a que correspondem as subcamadas L_1 e $L_{2,3}$, respectivamente; os elétrons com $n=2$ e $\ell=1$ podem ter, por efeito da interação spin-órbita, o momento angular total $j = 1/2$ ou $j = 3/2$, a que correspondem energias diferentes para as subcamadas L_2 e L_3 . As transições que envolvem estes níveis desdobrados designam-se de estrutura fina. Dentro de cada um dos grupos K_{α} e K_{β} encontramos várias raias de estrutura fina que são referidas por um índice 1,2,... normalmente associado à ordem de intensidade dessas raias. A intensidade da raia $K_{\alpha_1}(L_3 \rightarrow K)$ é de fato maior do que a intensidade da raia $K_{\alpha_2}(L_2 \rightarrow K)$, a intensidade da raia $K_{\beta_1}(M_3 \rightarrow K)$ é maior do que a intensidade da raia $K_{\beta_2}(N_{2,3} \rightarrow K)$ e esta é maior do que a intensidade da raia $K_{\beta_3}(M_2 \rightarrow K)$. É notório que, frequentemente, nos referimos às transições de camada $K \rightarrow L$ e $K \rightarrow M, N$ em vez de nos referirmos às transições eletrônicas $L \rightarrow K$ e $M, N \rightarrow K$ correspondentes.

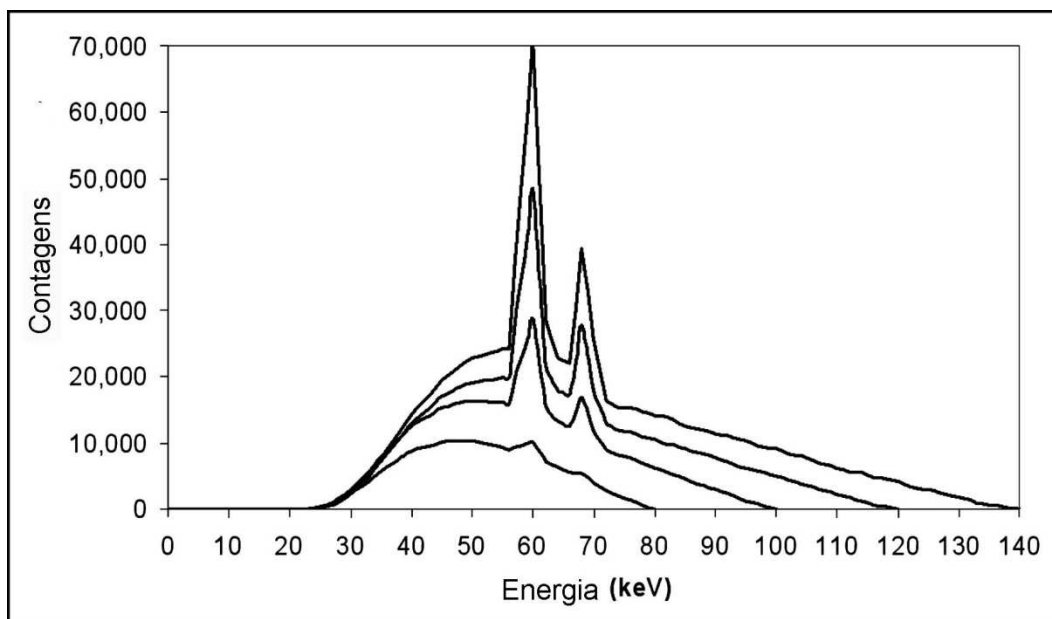


Figura 10 - Espectro de Bremsstrahlung e de radiação característica para um anodo de tungstênio com um tubo de raio-X operando a 80, 100, 120, and 140 kV e com mesma corrente.

A Figura 10 mostra um espectro de tungstênio obtido para vários valores da tensão V aplicada entre o anodo e o catodo da ampola de raios-X. Para uma tensão no anodo de 100 kV observam-se os picos de raios-X do espectro K (picos K_{α} e K_{β}) característicos do material do alvo, porque a energia dos elétrons que colidem no anodo, eV , é superior à energia de ionização da camada K – $W_K(W) = 59,3$ keV. Estas raias aparecem sobrepostas a um contínuo de radiação. O dispositivo experimental utilizado neste caso não permite a observação da estrutura fina daquelas raias. O espectro L de raios-X é sempre um espectro mais complexo do que o espectro K , uma vez que o nível L está subdividido em três subníveis. Cada uma das raias L_{α} , L_{β} e L_{γ} corresponde a várias transições e assim sucessivamente par as outras camadas eletrônicas.

2.2.3.

Absorção da radiação X

A radiação X, como qualquer outra radiação eletromagnética, é absorvida e difundida ao passar através da matéria. Consideremos um feixe paralelo de raios-X penetrando num bloco de metal. Uma parte desta radiação incidente será difundida em todas as direções, uma parte será absorvida e a restante será transmitida. Nem toda a radiação inicialmente difundida abandonará o bloco, visto que uma parte dela será

absorvida antes de alcançar as extremidades, dependendo das dimensões do bloco. Na Figura 11 está representada uma lâmina fina de material absorvedor de espessura dx e de área A , que faz parte de um bloco de material, representado a tracejado, cujas propriedades absorvedoras queremos conhecer.

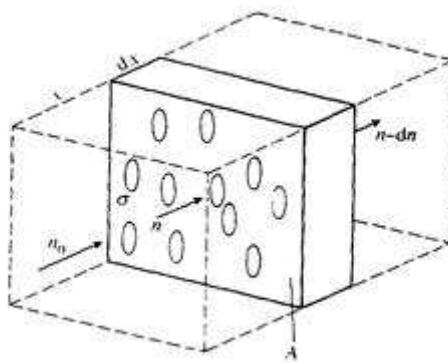


Figura 11- Lâmina de material absorvedor.

O material terá N átomos absorvedores por unidade de volume, correspondendo, a cada um deles, uma seção de choque σ . O termo seção de choque refere-se à área através da qual a radiação tem de passar para interagir com o átomo. Na lâmina representada incidem perpendicularmente um certo número n de fótons por segundo, dos quais dn são removidos devido às interações naquela lâmina. A fração dn/n dos fótons removidos do feixe por interações nesta lâmina é dada pela área total das seções de choque de todos os átomos dividida pela área da lâmina. A quantidade $N(A dx)$ é o número total de átomos absorvedores na lâmina. Assim,

$$\frac{-dn}{n} = \frac{N(A dx)\sigma}{A} \quad 7$$

ou

$$\frac{-dn}{n} = N\sigma dx \quad 8$$

Então

$$n = n_0 e^{(-N\sigma)x} \quad 9$$

Aqui, n_0 representa o número de fótons que incidem por segundo na face frontal do absorvedor na posição $x=0$, e n é o número de fótons que emergem por segundo depois de atravessarem a espessura finita x . A equação (9) pode também ser escrita na forma

$$n = n_0 e^{-\mu x} \quad 10$$

onde $\mu = N\sigma$ é o *coeficiente de atenuação linear*. Fisicamente μ representa, como podemos ver pela eq. (8), a probabilidade de interação da radiação por unidade de comprimento. Em vez do coeficiente de atenuação linear usa-se, frequentemente, o coeficiente de atenuação de massa, μ/ρ , onde ρ é a massa específica do material absorvedor. Nestas condições a lei de absorção vem na forma:

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x} = n_0 e^{-\frac{\mu m}{\rho v} x} = n_0 e^{-\frac{\mu m}{\rho s}} \quad 11$$

Há dois mecanismos principais pelos quais a radiação X abaixo de 1 MeV é absorvida ou difundida pelos materiais: absorção fotoelétrica e espalhamento Compton, cujas importâncias relativas são variáveis conforme o intervalo de energia considerado. Em termos da análise anterior, isto significa que a seção de choque total σ pode ser dividida em duas componentes, isto é, $\sigma = \sigma_{foto} + \sigma_C$ e, do mesmo modo, $\mu = \mu_{foto} + \mu_C$. Os índices foto e C correspondem aos efeitos fotoelétrico e Compton, respectivamente. Por tudo isso, pode-se dizer que a descoberta da difração dos raios-X também tornou possível a espectroscopia de absorção da raios-X.

2.3

O fenômeno da difração de raios-X

A difração é um fenômeno que acontece com ondas ao passarem em orifícios de dimensões da mesma ordem de grandeza de seu comprimento de onda. Ela geralmente também está associada ao fenômeno de interferência. Basicamente o fenômeno se deve à existência de uma diferença de fase entre duas e mais ondas quando essas interagem. Essa diferença de fase, que pode vir a gerar uma interferência construtiva ou destrutiva, é dependente diretamente das diferenças de caminho seguido pelas ondas. Consideremos dois feixes de raios-X com igual amplitude, como os raios 1 e 2 mostrados na Figura 12, seguindo a direção da esquerda para a direita. O raio 1 segue uma trajetória retilínea e o raio 2 segue a trajetória descrita na figura. Para simplificar o entendimento vamos representar apenas um dos campos da radiação eletromagnética – que pode ser o elétrico ou o magnético - e supor que ele está polarizado em um plano. Notemos, então, que na frente de onda AA' pode-se dizer que ambos os raios 1 e 2 estão completamente em fase. A intensidade do campo tem a mesma direção, sentido e

intensidade em ambos os raios no mesmo instante. Contudo, se observarmos o que acontece com as ondas após terem percorrido caminhos diferentes, notaremos um descasamento de suas fases e por isso, na frente de onda BB' , quando o vetor campo é máximo no raio 1, é igual a zero no raio 2. O resultado da interação entre os raios 1 e 2 será um feixe cuja as fases não estão em concordância. Se somarmos os efeitos para este caso particular, considerando, por exemplo, que as amplitudes tenham valor de 1 unidade cada uma, então a amplitude da soma dos efeitos, na frente AA' , é de 2 unidades e na frente BB' é de 1,4 unidades se considerarmos uma variação senoidal do campo.

Dessa discussão, duas conclusões diretas podem ser extraídas. A primeira é que a diferença entre os caminhos percorridos pelas ondas leva a uma diferença de fase. E a segunda é que esta diferença de fase gera uma mudança de amplitude na onda.

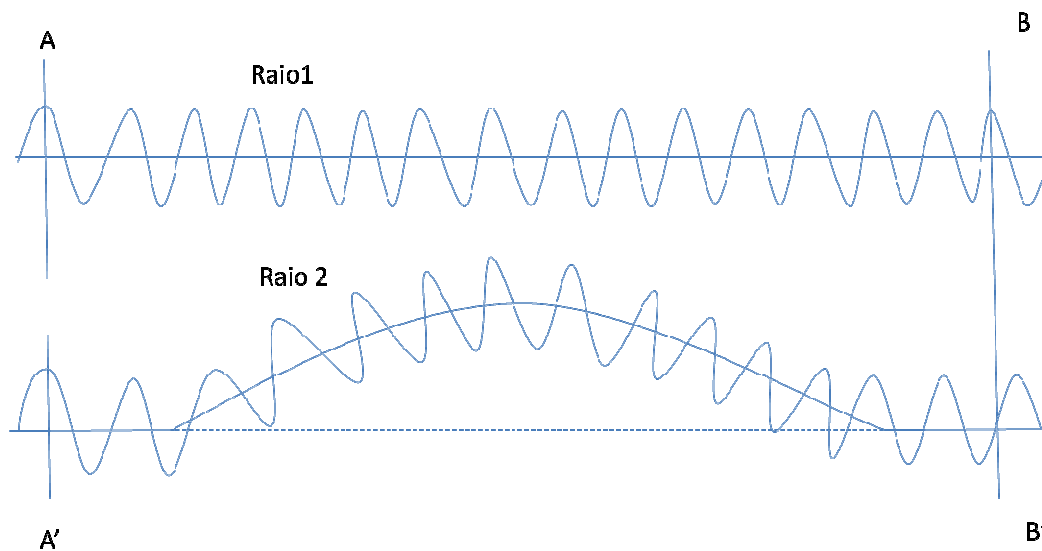


Figura 12 - Efeito da diferença de caminho na relação de fase.

Então, existe a possibilidade da interferência ser totalmente construtiva ou totalmente destrutiva, apresentando um perfil parecido com o conhecido perfil das franjas de interferência da experiência da dupla fenda de Young.

Agora, se imaginarmos um cristal sendo irradiado, os feixes emergentes do mesmo percorrerão caminhos diferentes. Essa diferença é naturalmente entendida se considerarmos a difração descrita na Figura 13. A figura mostra uma seção do cristal e seu arranjo atômico num conjunto de planos paralelos A, B, C, D, ..., espaçados por uma distância correspondente ao que chamamos de parâmetro de rede a , que é a distância entre os planos paralelos da rede cristalina do cristal. Nessa configuração, vamos supor que um feixe monocromático e perfeitamente paralelo incida sobre a

superfície do cristal sob um ângulo θ . Esse ângulo será medido entre o feixe e o plano do cristal – essa definição é tomada diferentemente da definição de ângulo de incidência da ótica física geral, que a faz tomando como referência a normal do plano de incidência. Desejamos saber, então, como acontecerá a difração e, dados elementos geométricos e físicos do fenômeno, como que eles se interconectam. Apenas com o efeito de caracterizar uma difração, um feixe difratado pode ser definido, *mutatis mutandis*, como sendo um feixe composto de um número grande de raios espalhados que se reforçam mutuamente sob uma determinada direção. Por conta disso, podemos dizer que a difração é um fenômeno de caráter essencialmente de espalhamento. Como sabemos, os átomos espalham isotropicamente os raios-X incidentes. Veremos, então, que algumas das direções desse espalhamento gerarão uma interferência construtiva e casamento de fase das funções de onda da radiação eletromagnética em questão, reforçando os feixes emergentes sob tais direções.

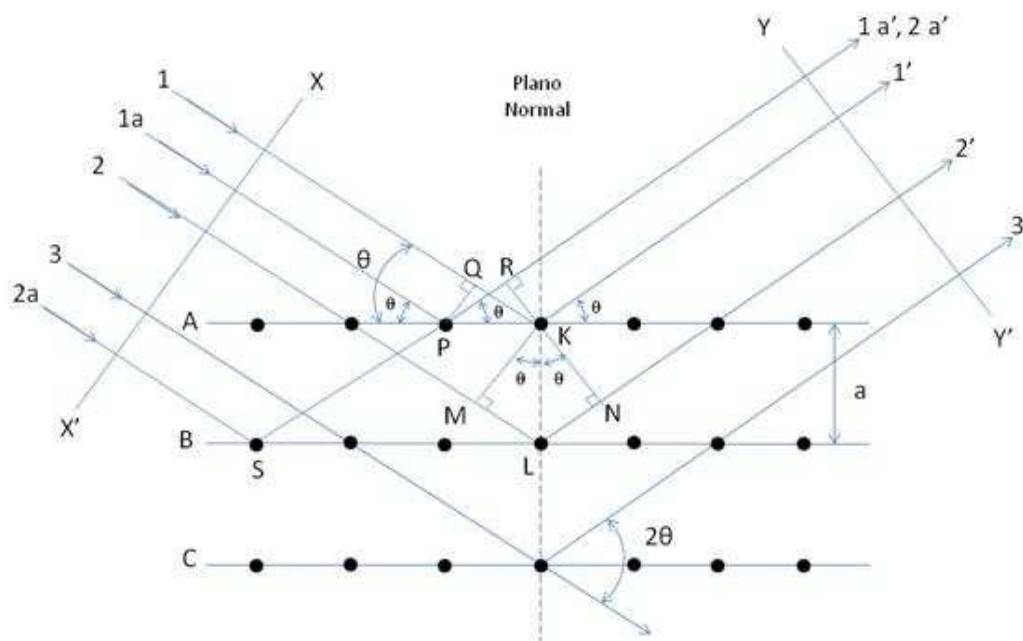


Figura 13 - Difração de raios-X por um cristal.

A Figura 13 mostra uma frente de onda XX' de um feixe incidente. Consideremos, então, os raios 1 e 1a do feixe incidente. Eles incidem sobre os átomos K e P e difratam em todas as direções. Contudo, apenas nas direções $1'$ e $1a'$ eles se reforçam e estão em fase. Isso acontece porque a diferença entre os caminhos das frentes de ondas XX' e YY' é:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad 12$$

Isso acontecerá para todos os raios espalhados na direção paralela a 1' e que pertencerem ao primeiro plano do cristal. Assim suas contribuições para o espalhamento sob a direção θ se somarão, pois estarão todos em fase. Se isso é verdade, podemos pensar que para outros planos no interior do cristal, separadamente, um fenômeno semelhante acontecerá. Analisemos, agora, os raios 1 e 2 que incidem sobre os centros espalhadores K e L, respectivamente. A diferença entre os caminhos desses dois raios 1K1' e 2L2' será:

$$ML + LN = a \sin \theta + a \sin \theta \quad 13$$

Olhando agora para os centros espalhadores S e P, e seus respectivos raios espalhados, que no caso se sobrepõem, encontraremos que a diferença de caminhos entre eles é também descrita por essa última equação. Na direção θ não há diferença de caminhos entre os raios espalhados pelos centros S e L ou P e K. Assim sendo, os raios 1' e 2' estarão completamente em fase se a diferença de caminhos for igual a um múltiplo inteiro n de comprimentos de onda.

$$n\lambda = 2a \sin \theta \quad 14$$

Esta expressão é conhecida como lei de Bragg, pois W. L. Bragg foi quem primeiro a formulou[13]. O fator n é conhecido também como ordem de reflexão. Ele pode assumir qualquer valor inteiro desde que respeite a condição de que o seno de θ não ultrapasse a unidade.

Sendo assim, tem-se:

$$\frac{n\lambda}{2a} = \sin \theta < 1 \quad 15$$

É por isso que $n\lambda$ tem de ser menor que $2a$. Agora entendemos porque na difração o comprimento de onda deve ter a mesma ordem de grandeza do parâmetro de rede. Para a difração, o menor valor da ordem de reflexão é 1, pois se $n=0$ a direção do feixe difratado é a mesma do feixe transmitido, o que descaracteriza uma difração. Assim, a condição de difração para qualquer ângulo θ é:

$$\lambda < 2a \quad 16$$

Na maioria dos cristais, o parâmetro de rede a é da ordem de 3 Å, o que significa que o comprimento de onda λ é menor do que 6 Å. Por isso, dependendo do tipo de cristal e do comprimento de onda da radiação incidente a difração pode não ocorrer. Por exemplo, não é possível difratar luz ultravioleta, de comprimento de onda 500 Å

tipicamente, com um cristal de silício (111), que tem parâmetro de rede 3,136 Å. Também de nada adianta diminuir muito o comprimento de onda, pois assim, os ângulos a serem observados se tornam muito pequenos dificultando as medidas.

A difração de raios-X parece não diferir da reflexão da luz visível à primeira vista, pois nos dois fenômenos o ângulo de incidência é o mesmo do que o de reflexão. É como se cada átomo funcionasse como um “espelho” de raios-X. Contudo, a difração e a reflexão diferem em alguns aspectos importantes:

1. O feixe difratado é construído pelo espalhamento de todos os átomos que compõe o cristal e que são atravessados pelo feixe incidente. A reflexão da luz visível acontece em uma camada fina e superficial do material.

2. A difração de raios-X monocromáticos acontece apenas sob um ângulo particular que respeita a lei de Bragg.

3. A reflexão acontece sob qualquer ângulo de incidência. A reflexão da luz visível por um bom espelho tem eficiência quase de cem por cento. No caso da difração a intensidade do feixe difratado é muito menor do que a do incidente.

Conclui-se, então, que a difração é um fenômeno de espalhamento onde um número muito grande de átomos coopera. Assim, desde que tenhamos um arranjo cristalino periódico, podemos obter um comportamento bem definido sobre as direções do feixe difratado.

Para o propósito deste trabalho seria extremamente construtivo que pudéssemos expressar a lei de Bragg que nos foi apresentada na equação(14), em função da energia, pois, no processo de detecção, a escala apresentada pelo sistema de detecção está em energia. Então, podemos expressar o comprimento de onda da radiação eletromagnética em função da energia (E), da velocidade da luz (c) e da constante de Planck (h). Para isso lembremo-nos da equação que descreve a energia de uma onda eletromagnética:

$$E = hv \quad 17$$

Sabemos também que:

$$c = \lambda v \Rightarrow v = \frac{c}{\lambda} \quad 18$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, λ é o comprimento de onda da radiação e ν a frequência. Assim, substituindo a equação (18) na equação (17) temos que:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad 19$$

Daí, obtemos a seguinte expressão para o comprimento de onda:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad 20$$

Da lei de Bragg encontramos a expressão abaixo:

$$n \frac{hc}{E} = 2a \sin \theta \quad 21$$

$$E = n \frac{hc}{2a \sin \theta}$$

Como $h=4,135 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ e $c=2,996 \cdot 10^8 \text{ m/s}$, então:

$$E(\text{eV}) = \frac{n \times (4,135 \times 10^{-15} \times 2,996 \times 10^8)}{2a \sin \theta} = \frac{n \times (12,405 \times 10^{-7})}{2a \sin \theta} \quad 22$$

Se a for expresso em Ângstrom, podemos escrever a expressão anterior em keV, da seguinte maneira:

$$E(\text{eV}) = \frac{n \times (12,405 \times 10^{-7})}{2a \times 10^{-10} \sin \theta} = \frac{n \times (12,405 \times 10^3)}{2a \sin \theta} \quad 23$$

$$E(\text{eV}) = \frac{12,405 n}{2a \sin \theta} \cdot 10^3 \quad 24$$

$$E(\text{keV}) = \frac{12,405 n}{2a \sin \theta} \quad 25$$

Então, a lei de Bragg, usando um cristal de silício (111) de parâmetro de rede $a=3,1355 \text{ \AA}$, será melhor escrita em função da energia como aparece na equação (26):

$$E(\text{keV}) = \frac{12,405 n}{2 \times 3,1355 \times \sin \theta} \quad 26$$

$$E(\text{keV}) = \frac{1,977 n}{\sin \theta} \quad 27$$

$$\Rightarrow E(\text{keV}) = 1,977 \times n \times \csc \theta \quad 28$$

Portanto, para cada direção θ da difração, haverá uma família de energias correspondentes a $n=1,2,3,\dots$. Desta forma, saberemos quando um feixe está sendo difratado se, junto com a energia esperada, os múltiplos desta energia também aparecerem no espectro.