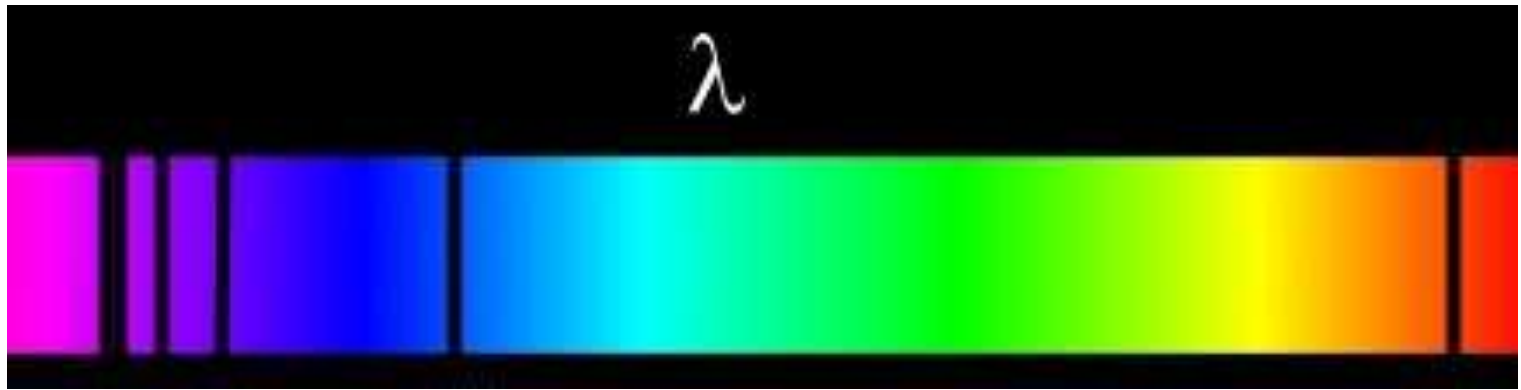


Espectroscopia



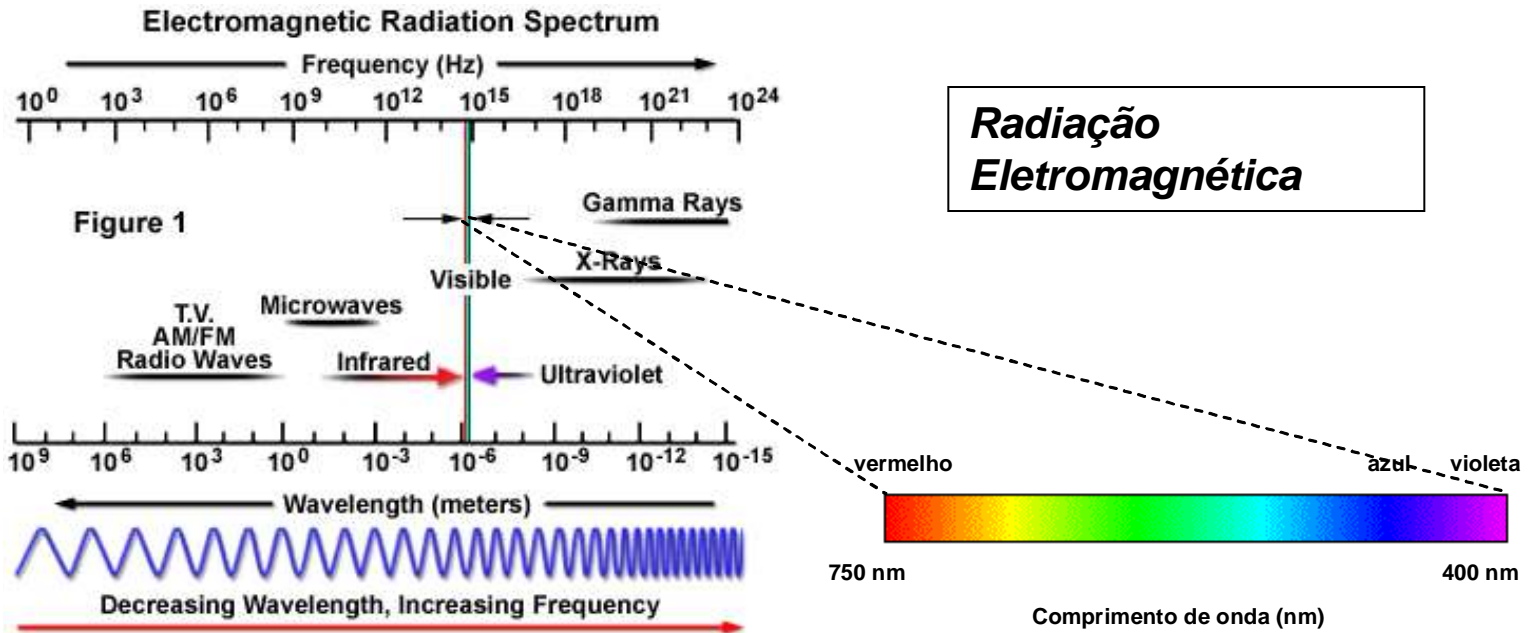
Fundamentos de Espectroscopia

Espectroscopia

- É a ciência que estuda a interação da *radiação eletromagnética* com a matéria (gases, líquidos ou sólidos).
- Serão abordados diferentes aspectos relacionados ao uso fontes de perturbação da matéria, incluindo o uso da radiação eletromagnética, elétrons e íons como sonda do universo microscópico.

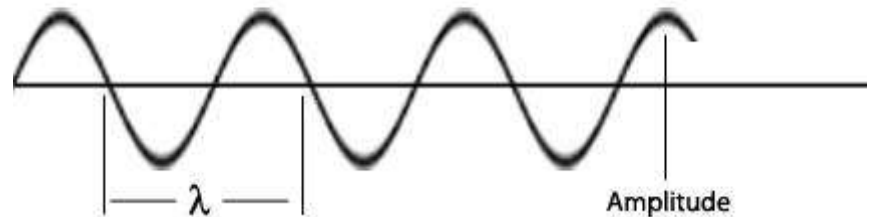
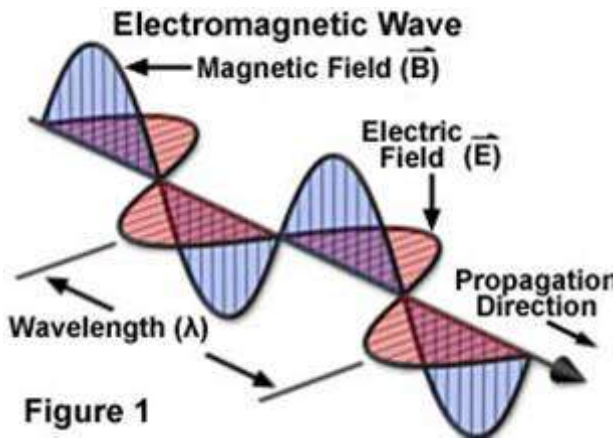
Espectroscopia

Fundamentos



Radiação Eletromagnética

Figure 1



$$c = \lambda \cdot \nu$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Tipo de Espectroscopia	Faixa de Comprimento de Onda	Tipo de Transição Quântica
Emissão de Raios Gama	0,005 – 1,4 Å	Nuclear
Absorção, emissão, fluorescência e difração de Raios X	0,1 – 100 Å	Elétrons internos
Absorção no Ultravioleta de vácuo	10 – 180 nm	Elétrons de ligação
Absorção, emissão e fluorescência UV-vis	180 – 780 nm	Elétrons de ligação
Absorção no IV e espalhamento Raman	0,78 – 300 µm	Rotação/vibração das moléculas
Absorção de microondas	0,75 – 3,75 mm	Rotação das moléculas
Ressonância de spin eletrônico	3 cm	Spin de e ⁻ em um campo magnético
Ressonância magnética nuclear	0,6 – 10 m	Spin nuclear em um campo magnético

Figura.7.52. Quadro representativo do fenômeno de interação radiação eletromagnética com a matéria.

Espectroscopia

- A concentração de um analito em solução pode ser determinada pela medida de absorbância.
- $A = -\log T = -\log (I / I_0); \quad (7.7)$
- Sendo, A:absorbância; T: transmitância; I_0 : intensidade da radiação incidente; I: intensidade da radiação transmitida.

Espectroscopia

Princípio básico de espectroscopia – Lei de Beer-Lambert

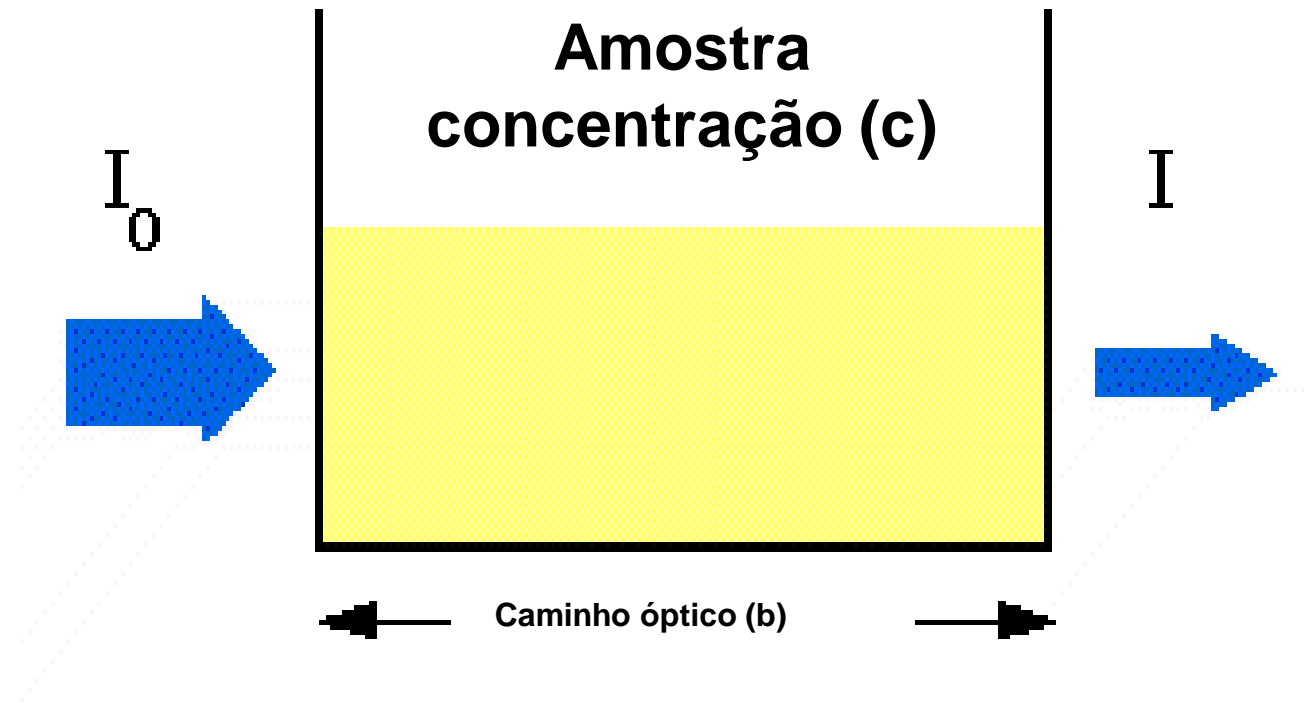


Figura.7.53. Diagrama representativo da absorção da radiação incidente pela amostra.

- A lei de Beer-Lambert pode ser representada como na Fig.7.53 e enunciada simplesmente pela equação (7.8):
- $\text{Log}_{10} (I_0/I) = A = \epsilon \cdot c \cdot b$ (7.8)
- sendo,
- ϵ = absorvidade molar [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$];
- b = caminho ótico [cm];
- c = concentração [mol L^{-1}];

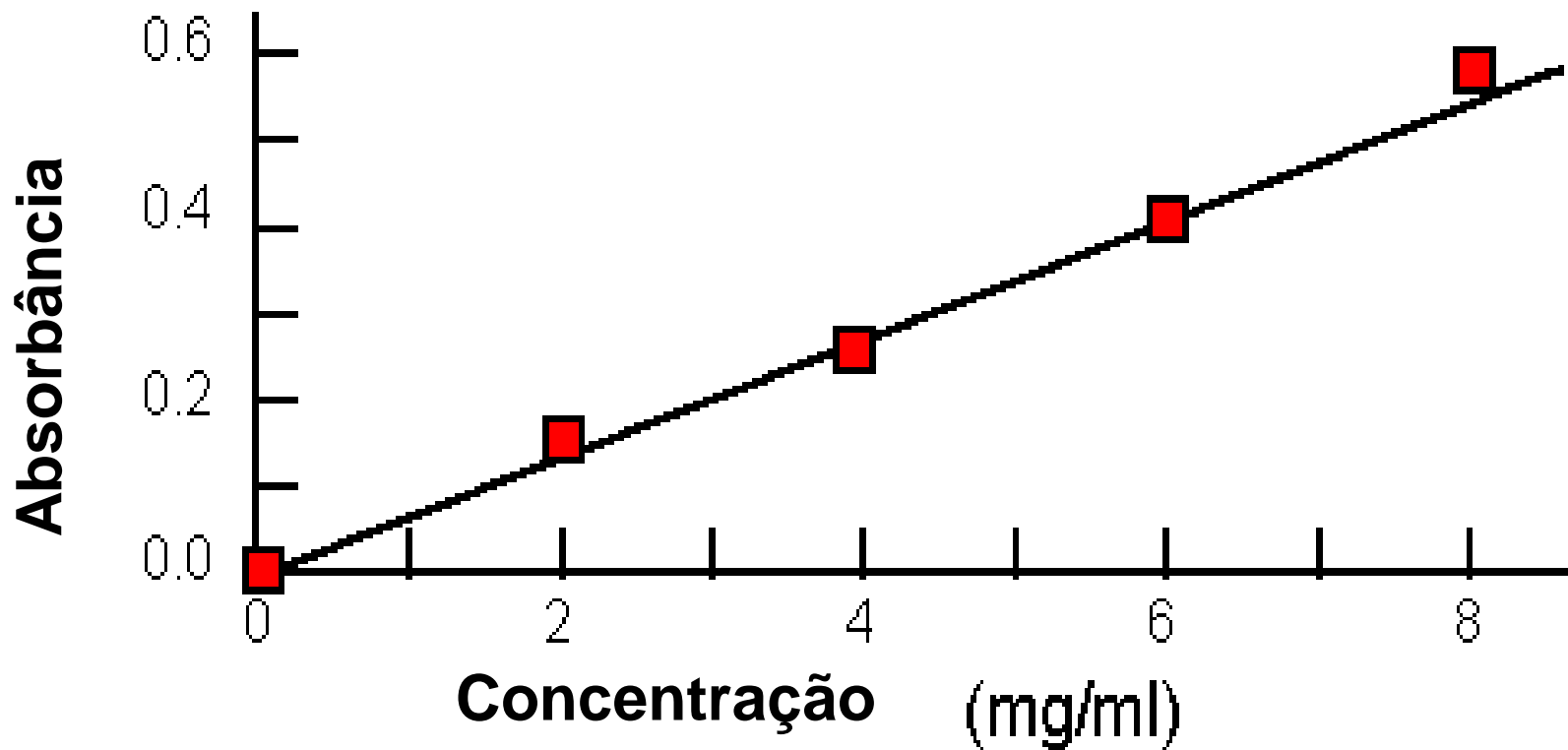


Figura.7.54. Representação gráfica da Lei de Beer-Lambert, utilizando a “curva de trabalho”.

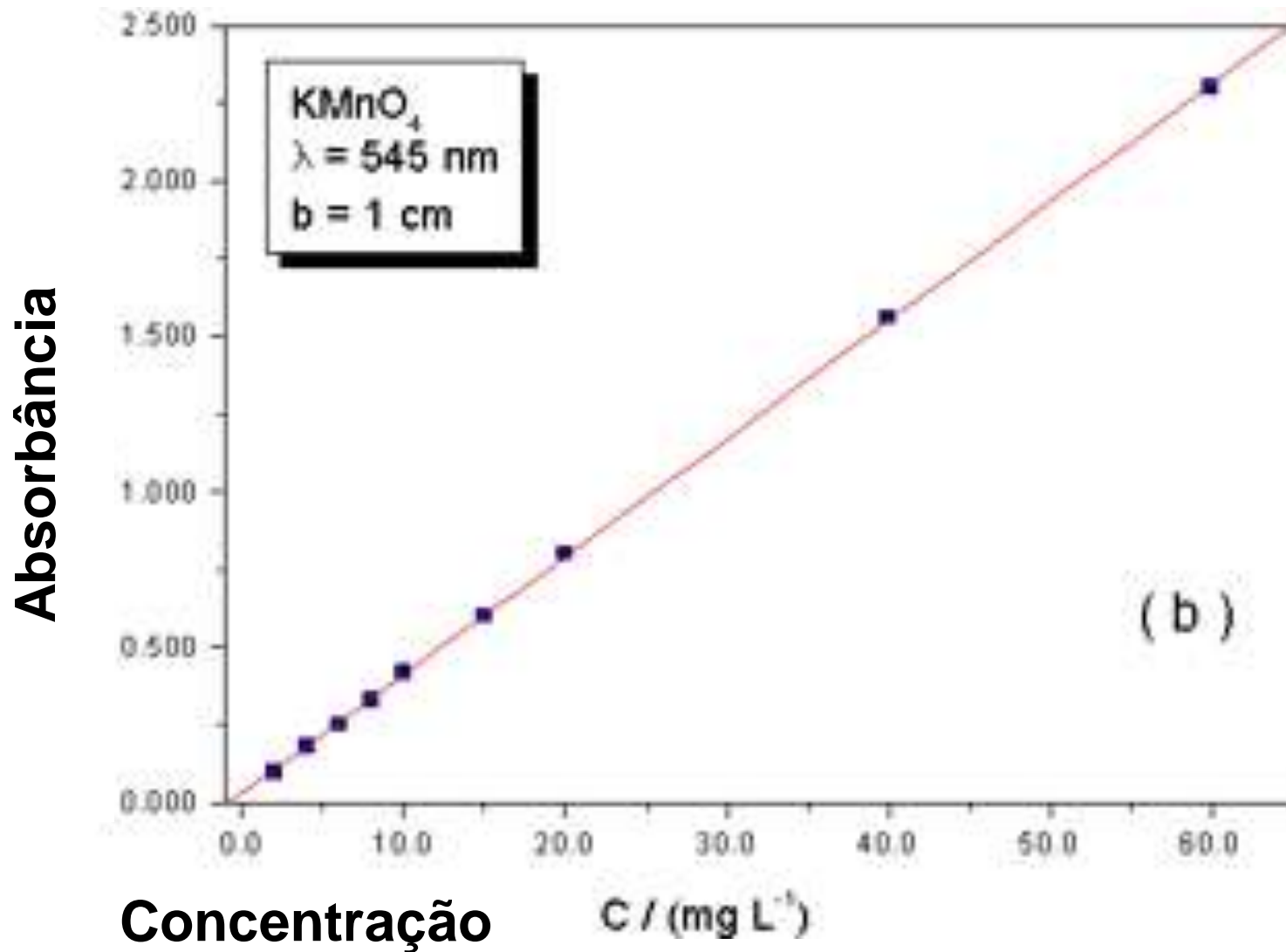


Figura.7.55. Representação gráfica da Lei de Beer-Lambert, para soluções de KMnO_4 em $\lambda = 545 \text{ nm}$ e um caminho óptico de 1 cm.

Fluorescência de Raios-X

Luiza de Marilac - 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

Caracterização de Superfícies e Interfaces
EMT901

***ESPECTROSCOPIA POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X***

Luiza de Marillac Pereira Dolabella

Maio /2011

ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

1

Produção de raios X e Notação

2

Propriedades

3

Instrumentação

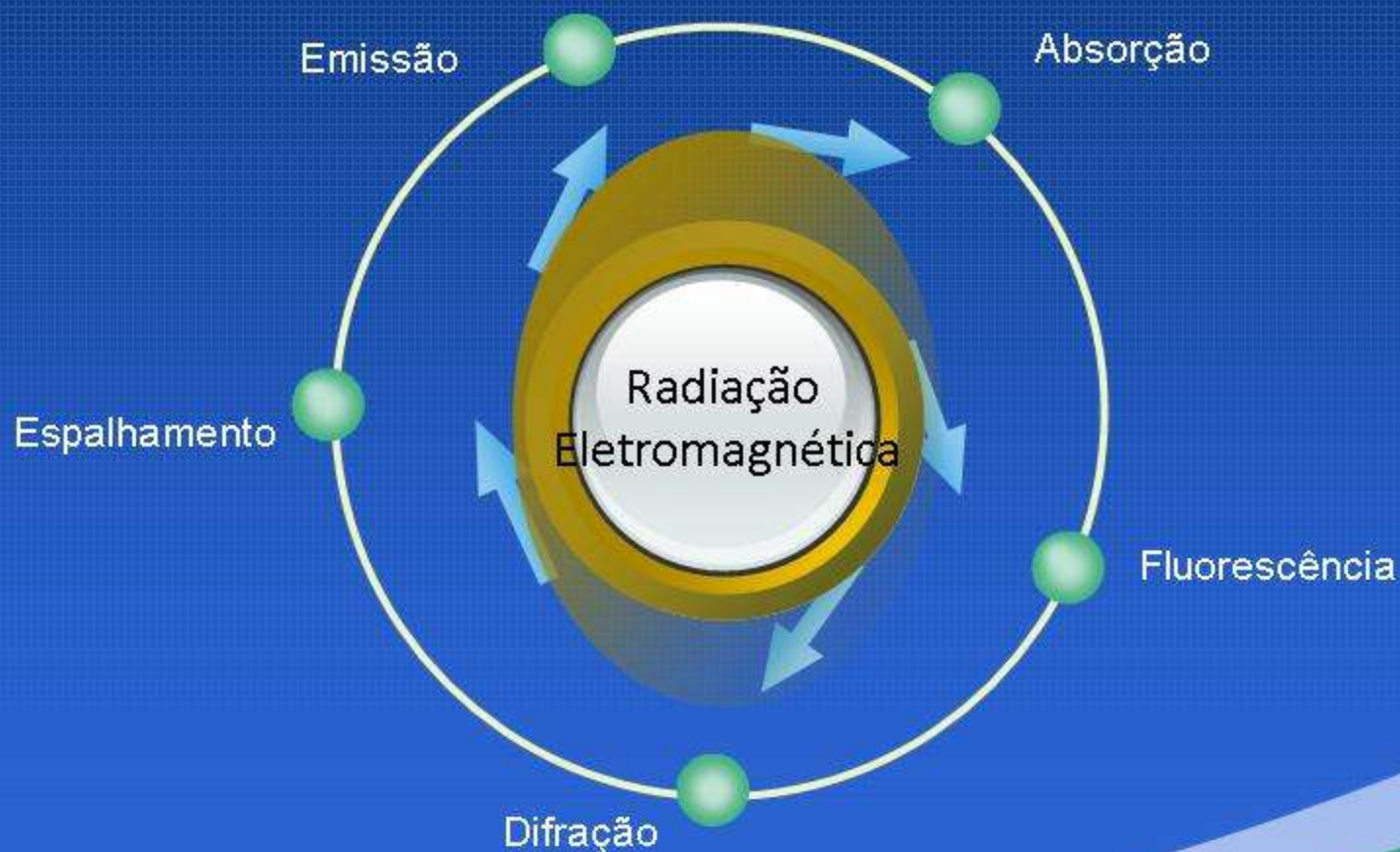
4

Preparo de Amostras

5

Aplicações da EFRX em outras Técnicas

ESPECTROSCOPIA POR RAIOS X



O que você deve saber sobre a análise por Fluorescência de Raios X

- Análise elementar
- Análise da amostra é não-destrutiva (?)
- Amostras sólidas e líquidas podem ser analisadas diretamente
- Raios X característicos são independentes da ligação química (?)
- Pouca ou nenhuma preparação da amostra é necessária (depende do objetivo)
- Os espectros de raios X são menos complexos do que os espectros ópticos

Como produzir Raios X?

RAIOS X CARACTERÍSTICOS PRIMÁRIOS + ESPECTRO CONTÍNUO

RADIONUCLÍDEO

Isótopos
radioativos

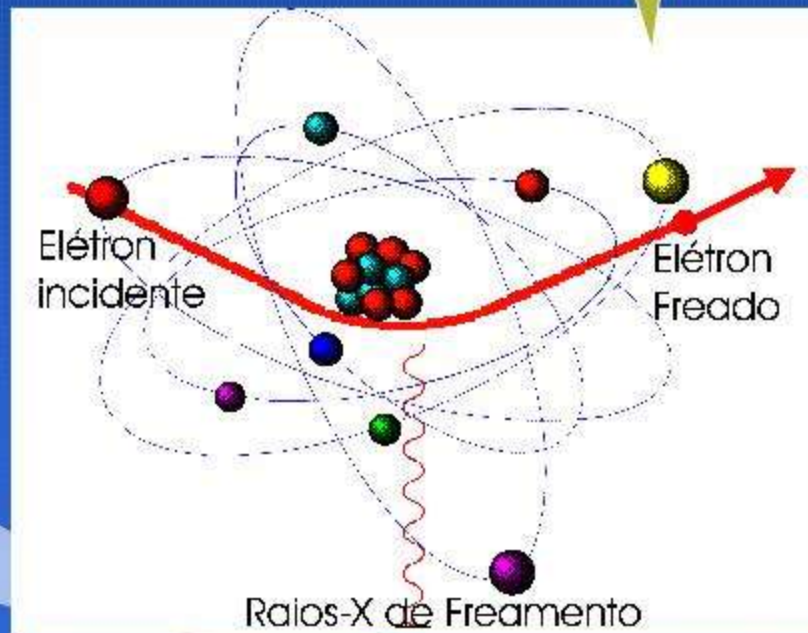
**TUBO
DE RX**

Ionização dos
átomos de um
alvo metálico por
elétrons ou íons

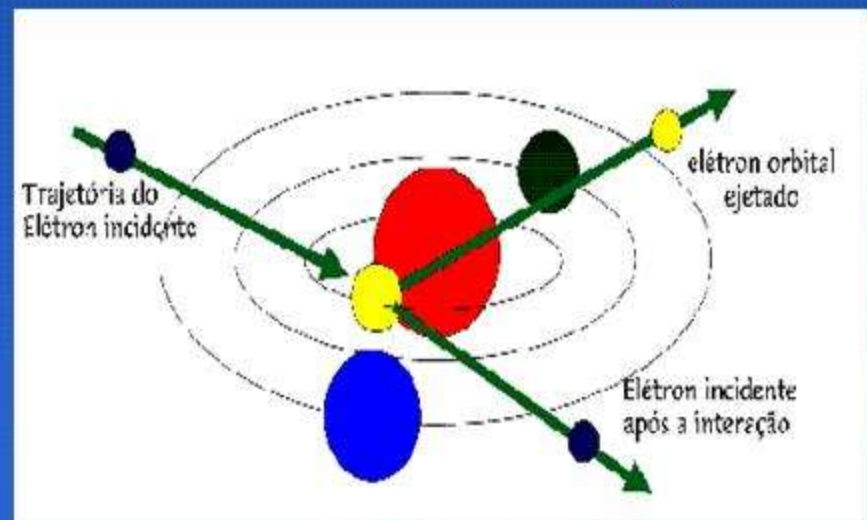
Como produzir Raios X?

Origem do termo
bremsstrahlung –
German
bremsen, to brake
Strahlung, radiation

GERAÇÃO DO
ESPECTRO
CONTÍNUO



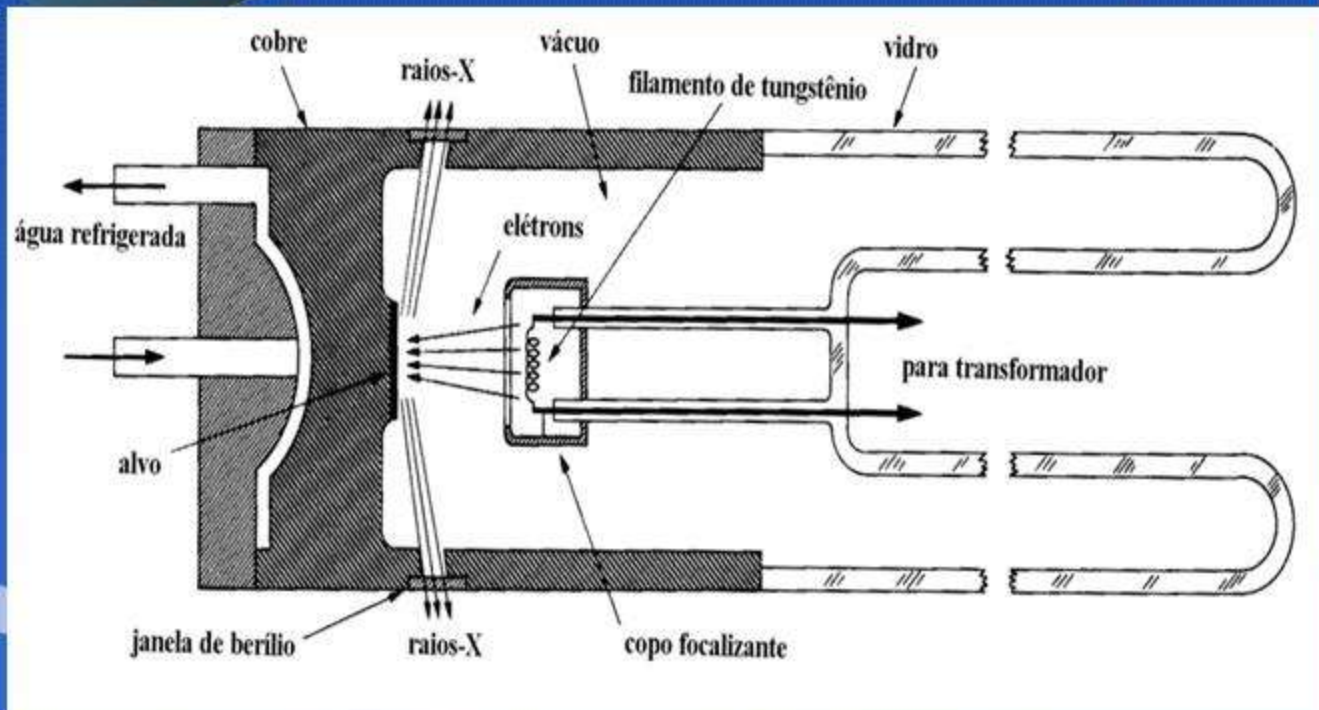
GERAÇÃO DO
ESPECTRO
CARACTERÍSTICO



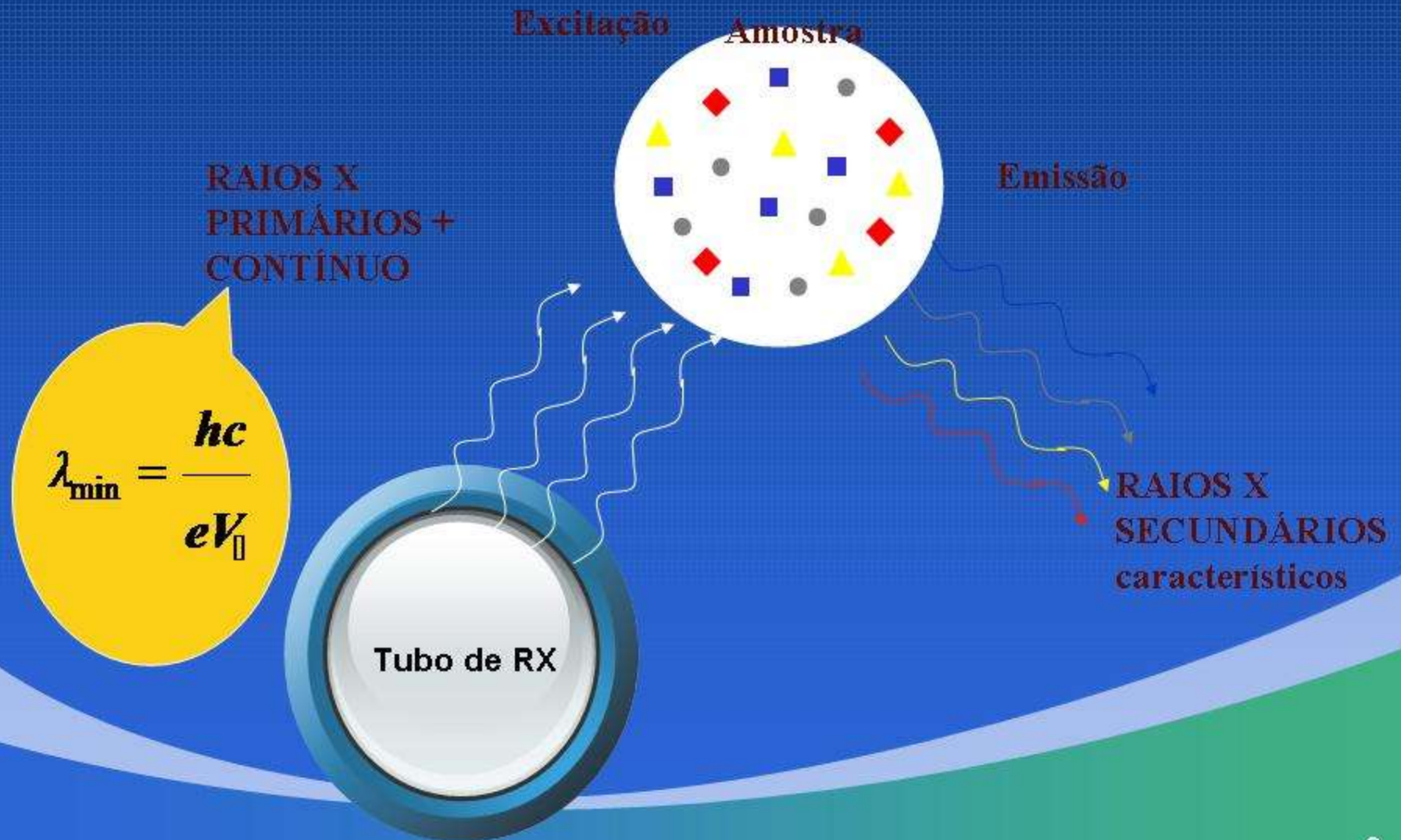
Como produzir Raios X

Tubo de RX

RESULTA em
1% RX
Analítico +
99% calor



Como produzir Raios X secundários



Propriedades dos Raios X

Propagação

- com a velocidade da luz.
- sem transferência de massa.
- em linhas retas.

PARTÍCULA

dispersão

difração pelos cristais

ONDA

ONDA

reflexão

PARTÍCULA

ionização de gases

Interação com a matéria

ONDA

polarização

PARTÍCULA

Produzem luminescência visível e ultra violeta em certos tipos de materiais

refração

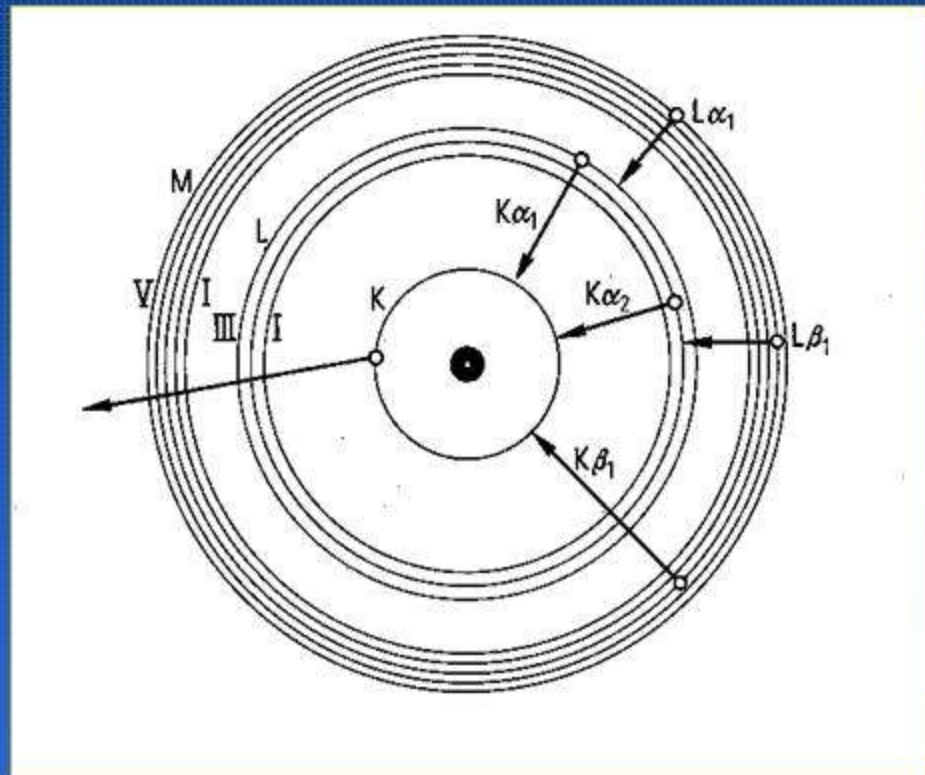
ONDA

Induzem a fotólise

PARTÍCULA

XPS

Nomenclatura dos Raios X Característicos



Quais as
Transições
são possíveis
(permitidas)

Regras
de
Seleção

Números Quânticos

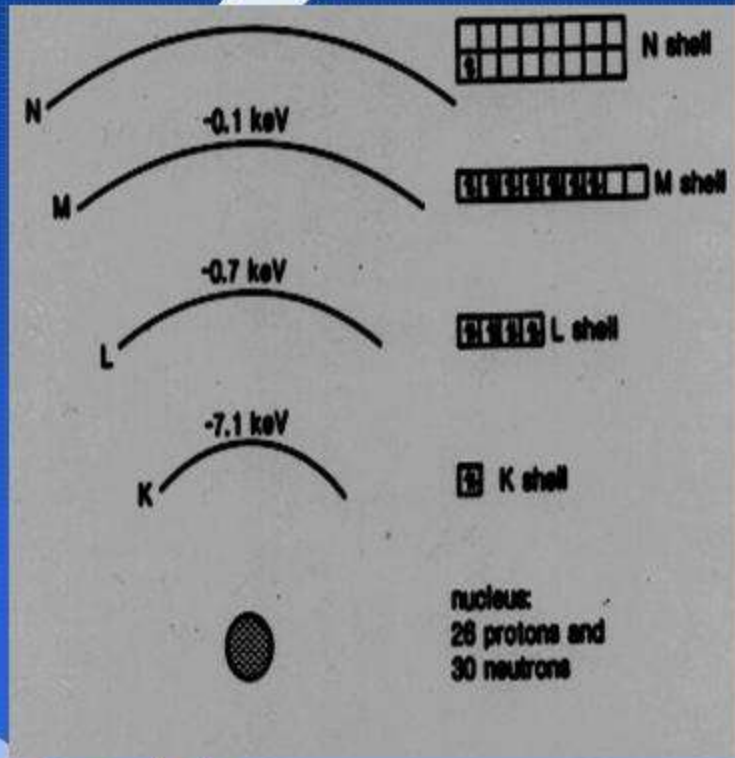
Table 6.1 Electron Structure and Quantum Numbers in *K*, *L* and *M* Shells

Shell (Electrons)	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>s</i>	Orbitals	<i>J</i>
<i>K</i> (2)	1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1s	$\frac{1}{2}$
<i>L</i> (8)	2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2s	$\frac{1}{2}$
	2	1	1	$\pm \frac{1}{2}$	2p	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
	2	1	0	$\pm \frac{1}{2}$		
	2	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$		
<i>M</i> (18)	3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	3s	$\frac{1}{2}$
	3	1	1	$\pm \frac{1}{2}$	3p	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
	3	1	1	$\pm \frac{1}{2}$		
	3	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$		
	3	2	2	$\pm \frac{1}{2}$	3d	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$
	3	2	1	$\pm \frac{1}{2}$		
	3	2	0	$\pm \frac{1}{2}$		
	3	2	-1	$\pm \frac{1}{2}$		
	3	2	-2	$\pm \frac{1}{2}$		

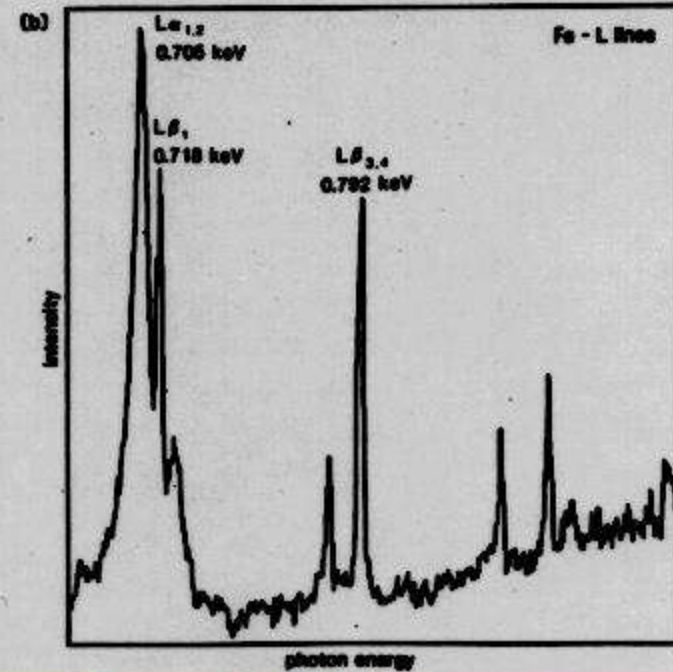
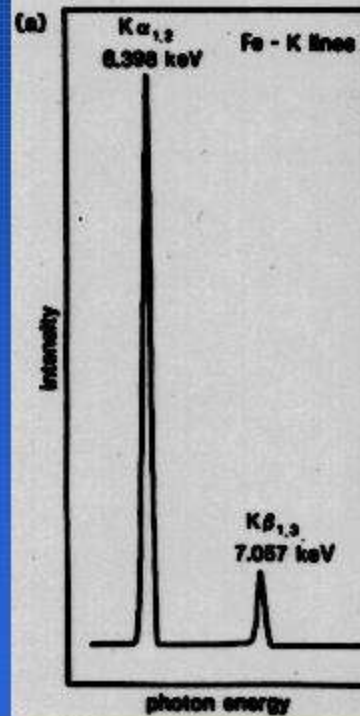
Regras de Seleção:
Transições eletrônicas entre dois orbitais

1. $\Delta n \geq 1$
2. $\Delta l = \pm 1$
3. $\Delta J = 0$ or ± 1 ($\Delta J = \pm 1$, or 0).

Espectro de Emissão do Ferro



Espectro de emissão de raios X do Fe



Análise Quantitativa

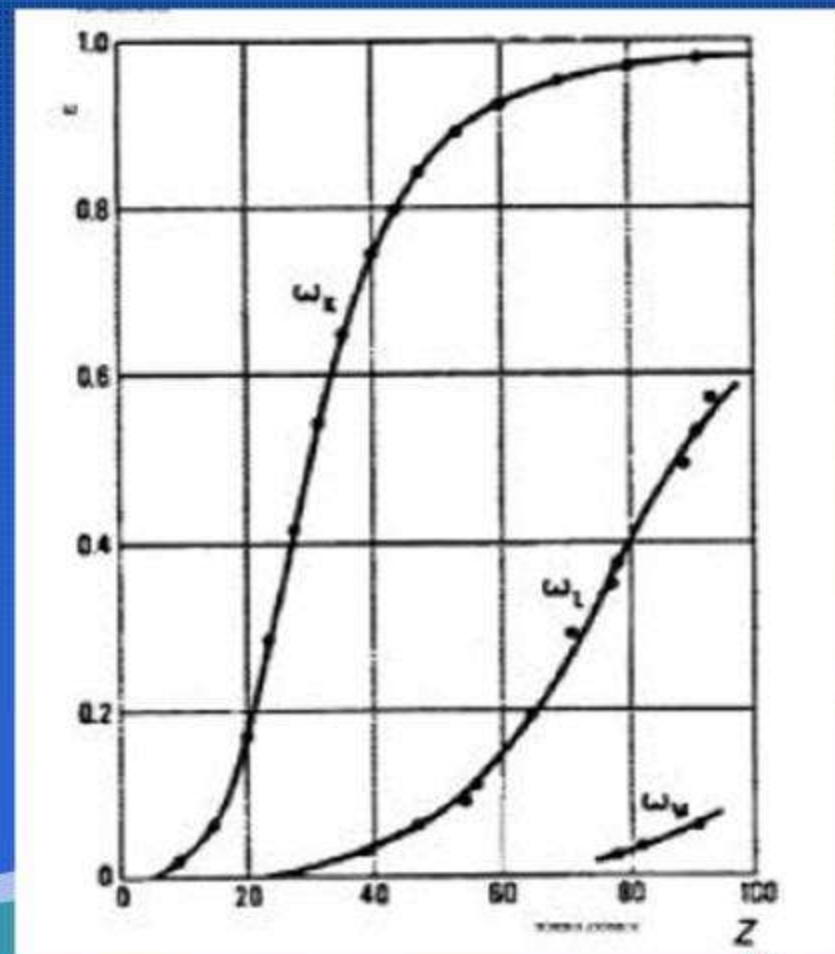
Rendimento Fluorescente

É a relação entre o número de fótons K emitidos (nK) e o número de vacâncias K produzidas.

É uma consequência do efeito Auger.

Varia com o número atômico

$$W_K = \frac{\sum (nK)_i}{Nk} = \frac{nK\alpha_1 + nK\alpha_2 + nK\beta_1 + \dots}{Nk}$$

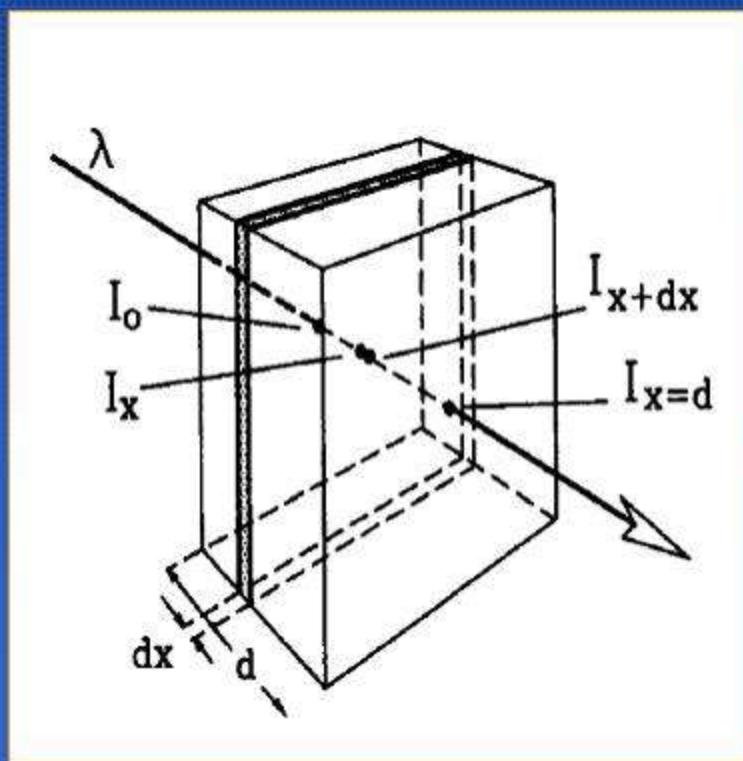


Absorção

COEFICIENTE DE ABSORÇÃO LINEAR

Varia com o estado físico do elemento

$$\frac{dI}{I} = -\mu_x dx$$
$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\mu_x \int dx$$
$$\ln I \Big|_{I_0}^I = -\mu_x x \Big|_0^x$$
$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \mu_x x$$
$$\mu_x = \frac{\ln \left(\frac{I_0}{I} \right)}{x}$$
$$\left(\frac{I}{I_0} \right) = e^{-\mu_x x}$$



esta dependência é eliminada ao se dividir pela densidade ρ do material:

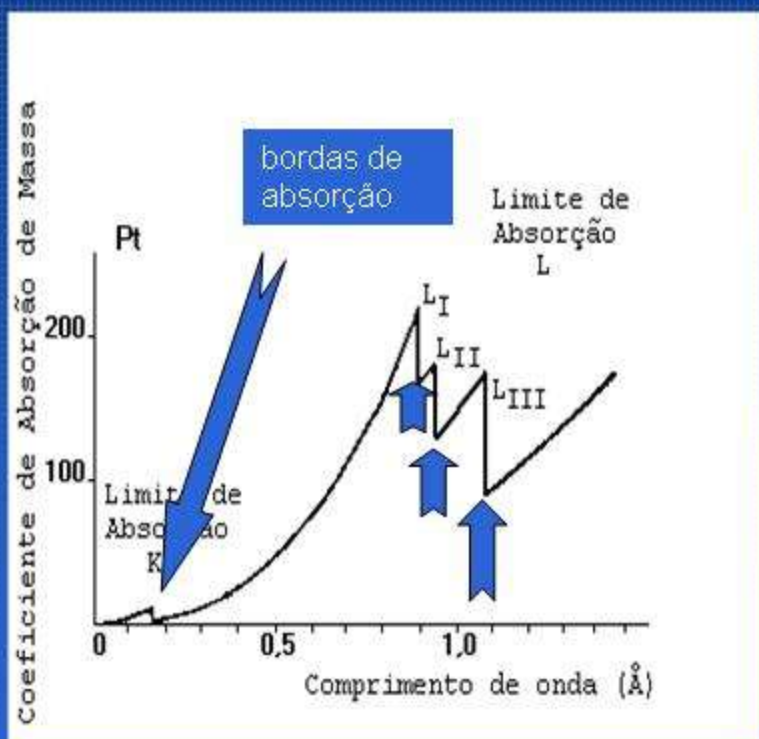
$$\mu_x / \rho = \mu$$

μ = coeficiente de atenuação de massa
(unidade = $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$



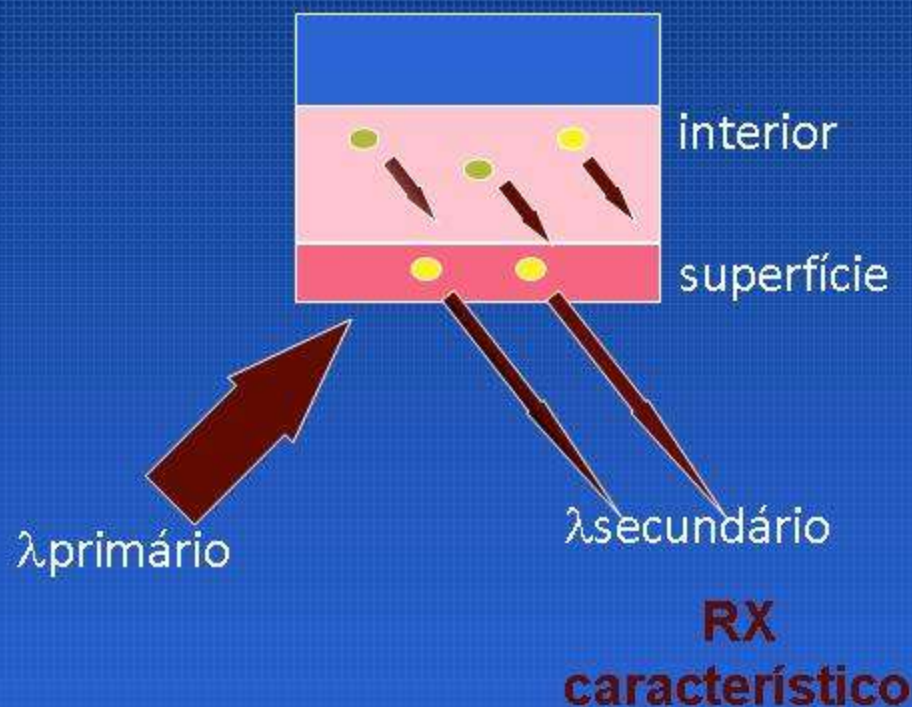
Coeficientes de absorção de Massa



As barreiras de absorção são bases de excitação secundária das linhas do espectro de raios x:

- para $\lambda > ZK_{abs}$ os fótons não tem energia suficiente para expulsar ZK elétrons, assim nenhuma linha ZK aparece,
- quando λ diminui, os fótons ficam mais energéticos e m/r diminui, isto é, o absorvedor torna-se mais transparente,
- para $\lambda = ZK_{abs}$ os fótons tem exatamente a energia requerida para expulsar os elétrons ZK, a absorção aumenta abruptamente e as linhas ZK aparecem,
- para $\lambda \ll ZK_{abs}$ os fótons tem uma energia muito maior que a necessária para expulsar elétrons ZK, mas tão energéticos que podem penetrar no absorvedor a tal profundidade, que a radiação ZK não pode emergir

Atenuação

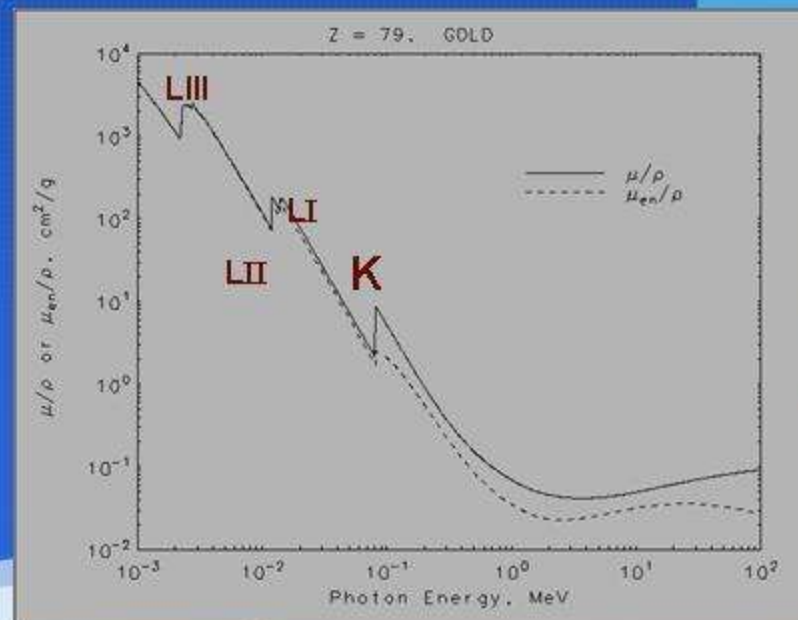
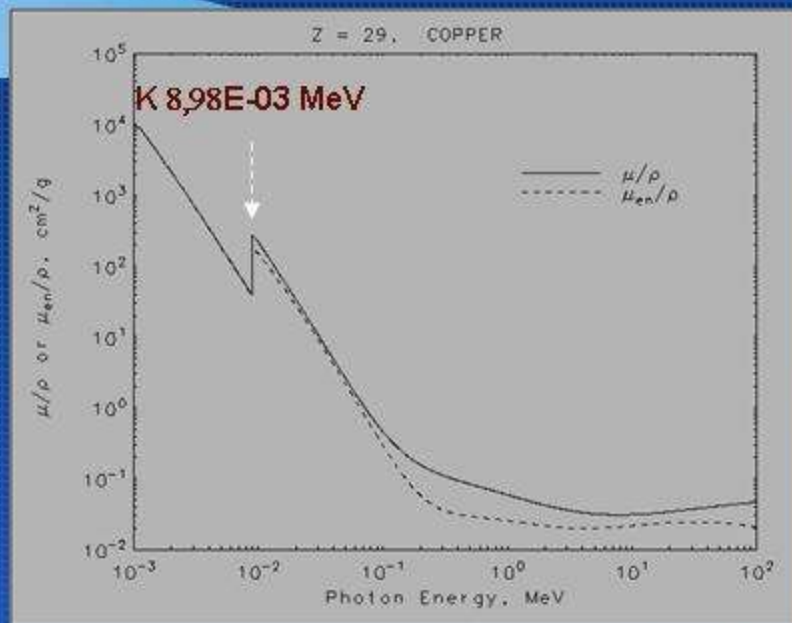
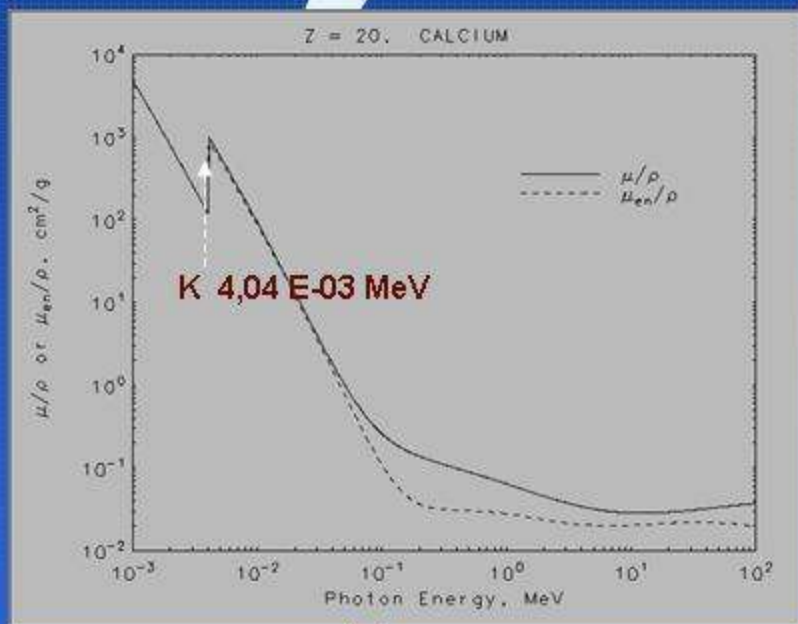


Nenhuma excitação nas camadas superiores da amostra

As camadas inferiores da amostra podem ser excitadas, mas emitem radiação que será absorvida dentro da amostra

Radiação fluorescente medida vem de uma camada próxima da superfície da amostra

Coeficiente de Atenuação de Massa



independente
do estado
de agregação
física.

comprimento
de onda dos
raios X
incidentes

Coeficiente de Atenuação de Massa

mistura

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

Elemento
(Z, ρ)

Interferência de Matriz

Fenômeno de absorção em uma matriz

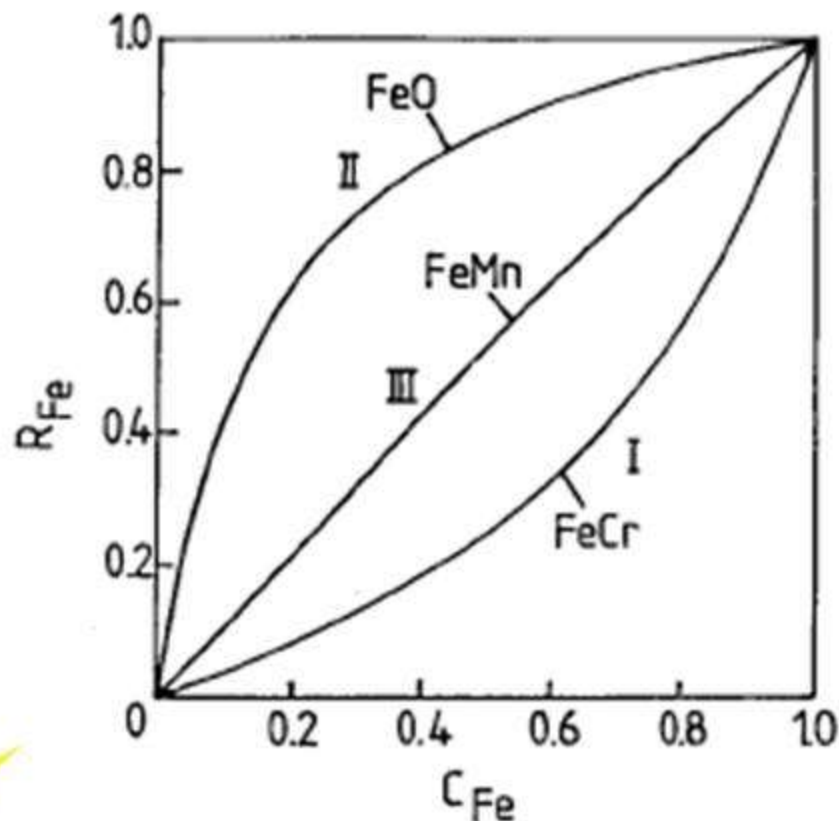
I- Pesada

II- Leve

III- Neutra

$$R_{Fe} = \frac{I_{Fe\text{ matriz}}}{I_{Fe\text{ puro}}}$$

Correção pode ser feita por parâmetros fundamentais



$$C_i^x = (A_i + B_i I_i) (1 + \sum_j \alpha_{ij} \Delta C_j)$$

Análises



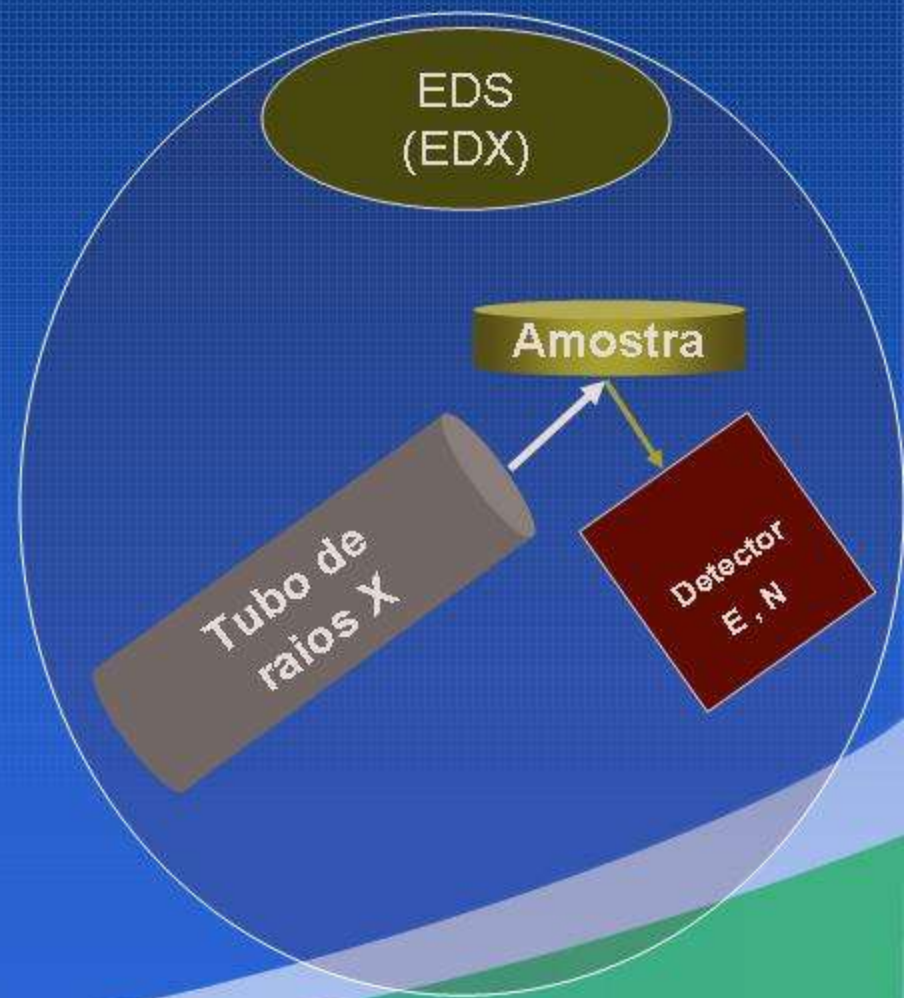
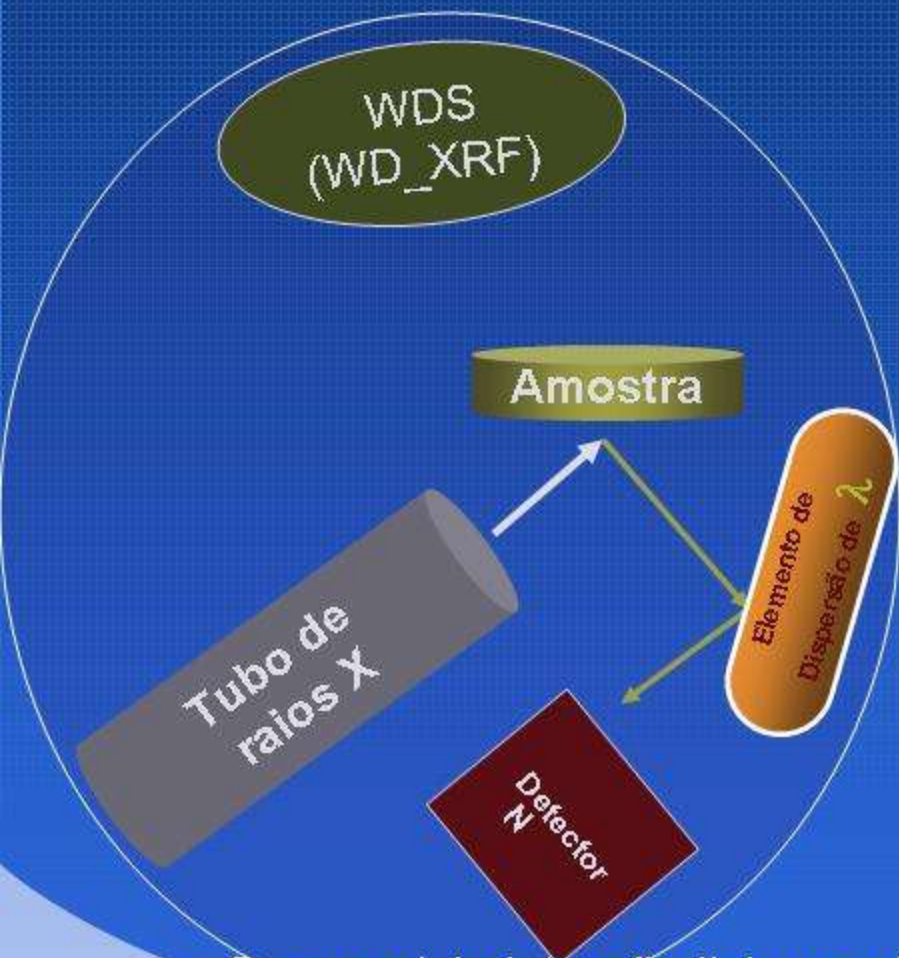
QUALITATIVA

Energia dos fótons de raios X (elemento)

QUANTITATIVA

Número de fótons de raios X a uma dada energia (concentração)

INSTRUMENTAÇÃO



Sequencial: detecção linha por linha
Simultâneo: detecção sincronizada para todas as linhas

Espectroscopia por
fluorescência de raios
X

WD-XRF

ED-XRF

MET

MEV

μ -XRF

INSTRUMENTAÇÃO

Tubo de raios X

Quais as alterações provocadas pela variação da corrente, do potencial aplicado e do metal do alvo?

- CATODO: filamento de W
- ANODO: bloco de Cu resfriado por água, com material depositado ou colado em sua superfície (Rh, Cr, Au, Mo, W, etc).

- O espaço entre a ampola de vidro e o invólucro metálico é preenchido com óleo, para disseminação do calor gerado. O processo de geração de raios X é muito ineficiente
- o tubo é mantido sob refrigeração constante, por circulação de água.

TUBO_EDS
potência (0,5 a 1,0 kW), e não necessita de refrigeração.

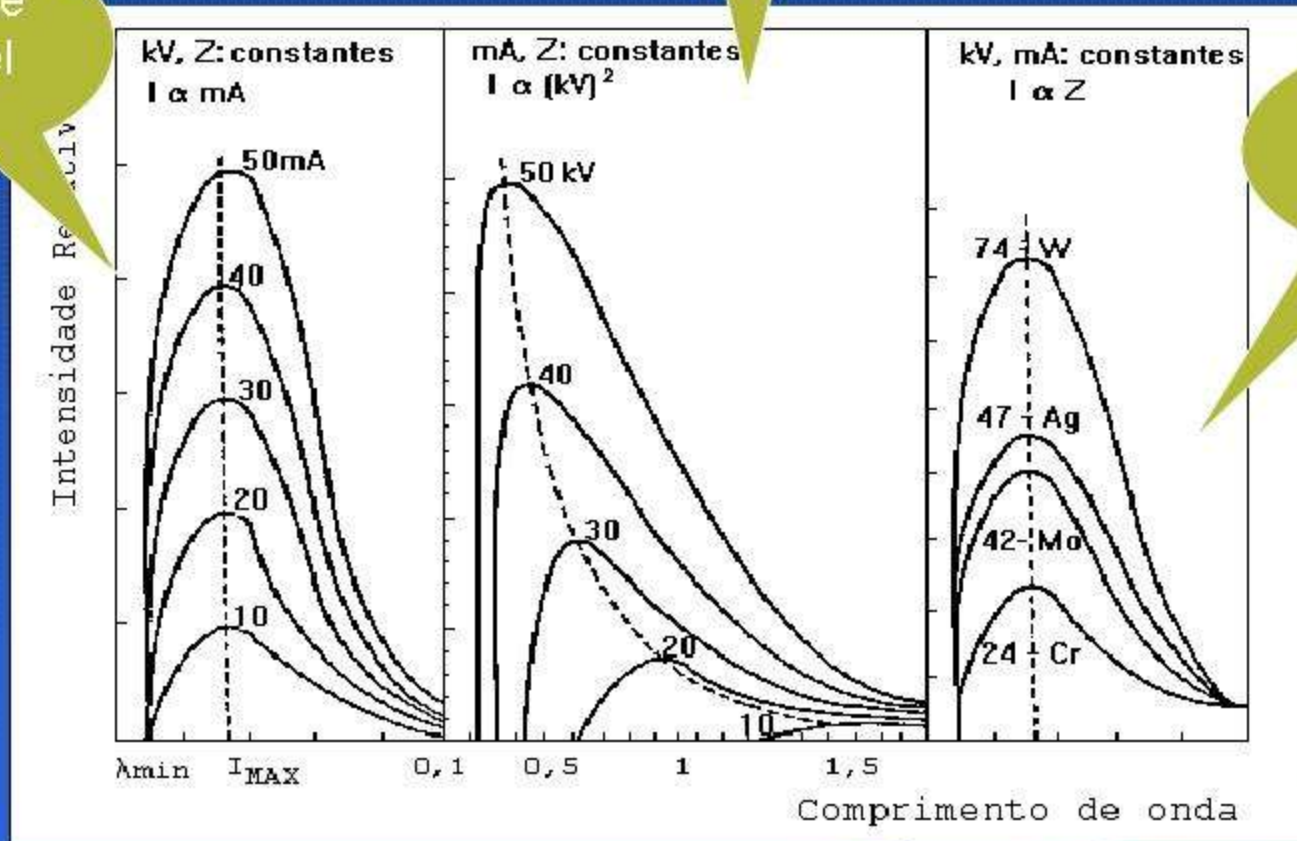
WDS
potência tubo(2 a 4 kW), e necessitam de refrigeração.

Propriedades do Espectro Contínuo

Corrente variável

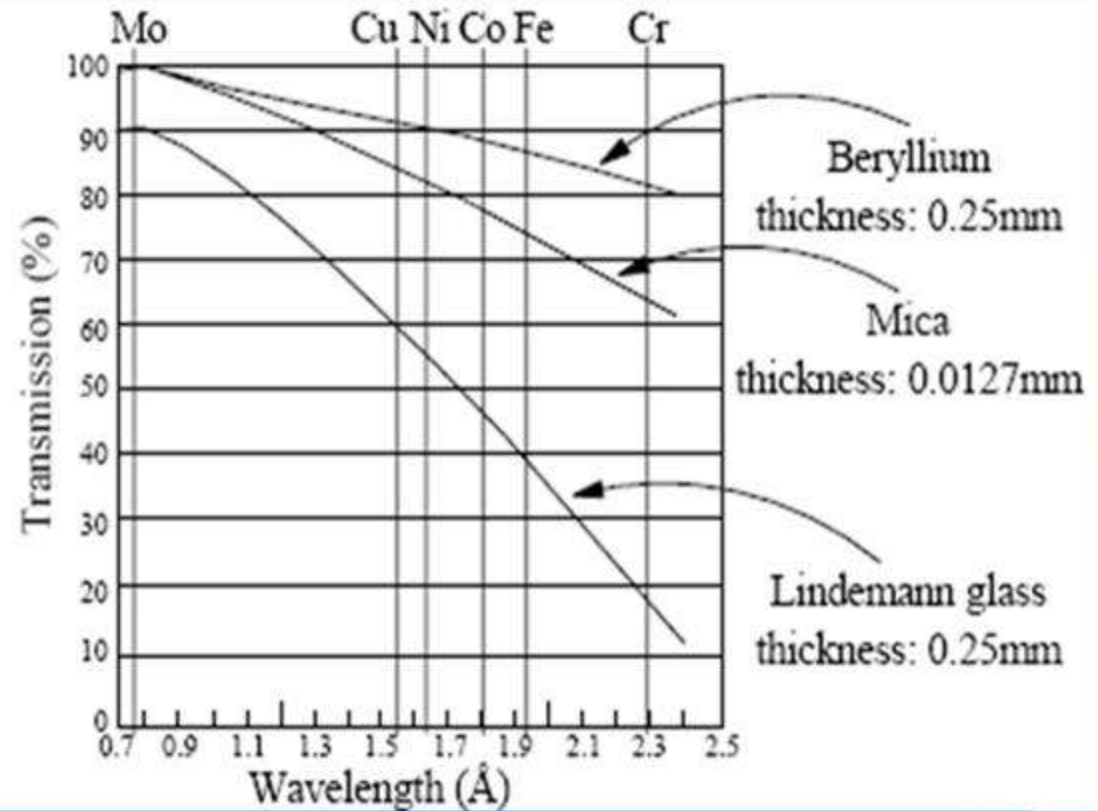
Potencial variável

Metal do anodo variável



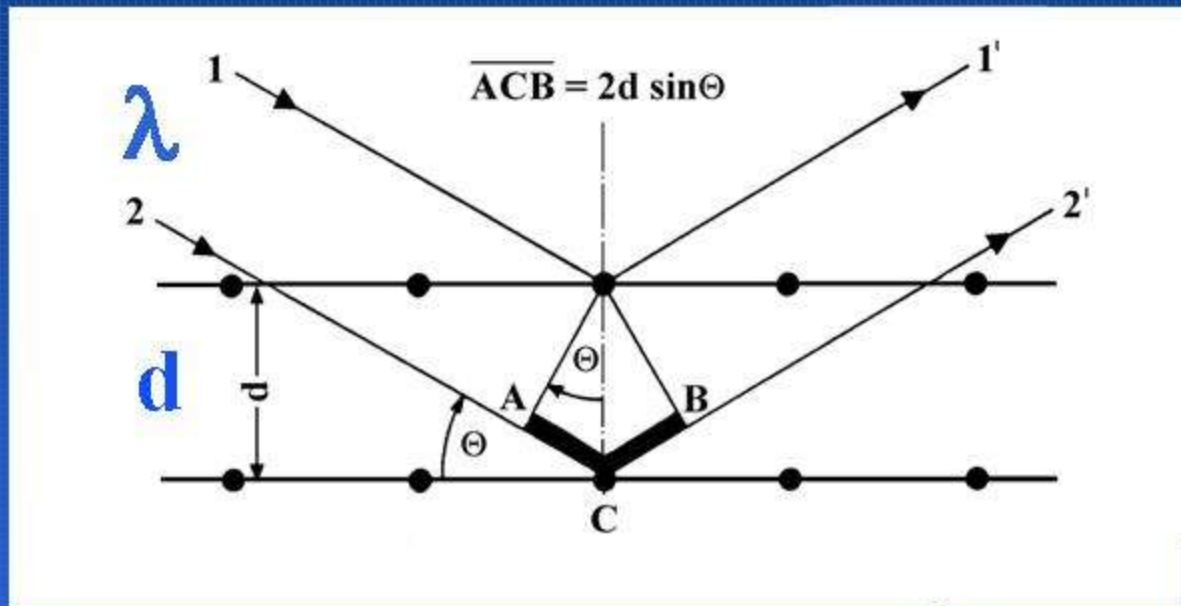
INSTRUMENTAÇÃO

Janela
do tubo



ESPECTRÔMETRO WDX

Dispersão por comprimento de onda
Equação de Bragg



$$\frac{AC'}{d} = \sin \theta$$

$$AC' = d \sin \theta$$

$$ACB' = 2d \sin \theta$$

$$ACB' = n\lambda$$

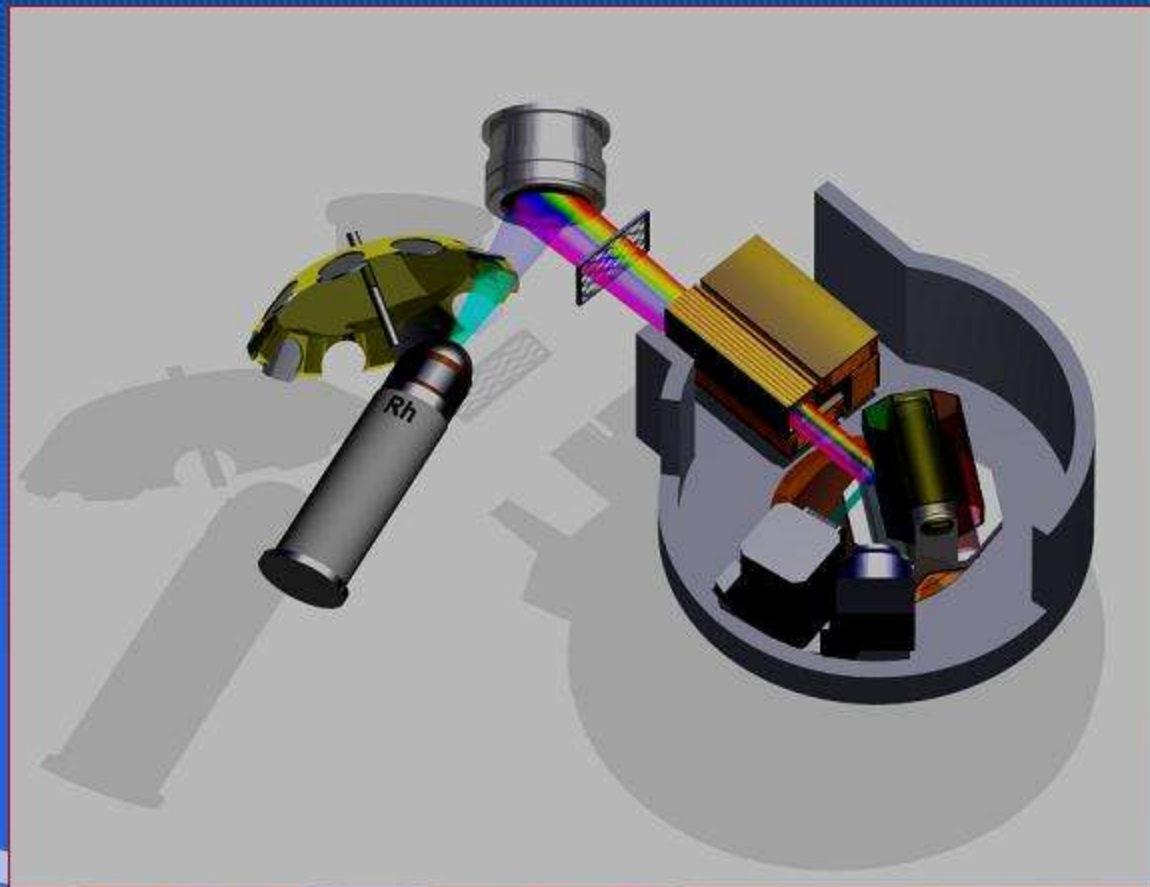
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ (Ordem de Reflexão)

CRISTAIS
ANALISADORES

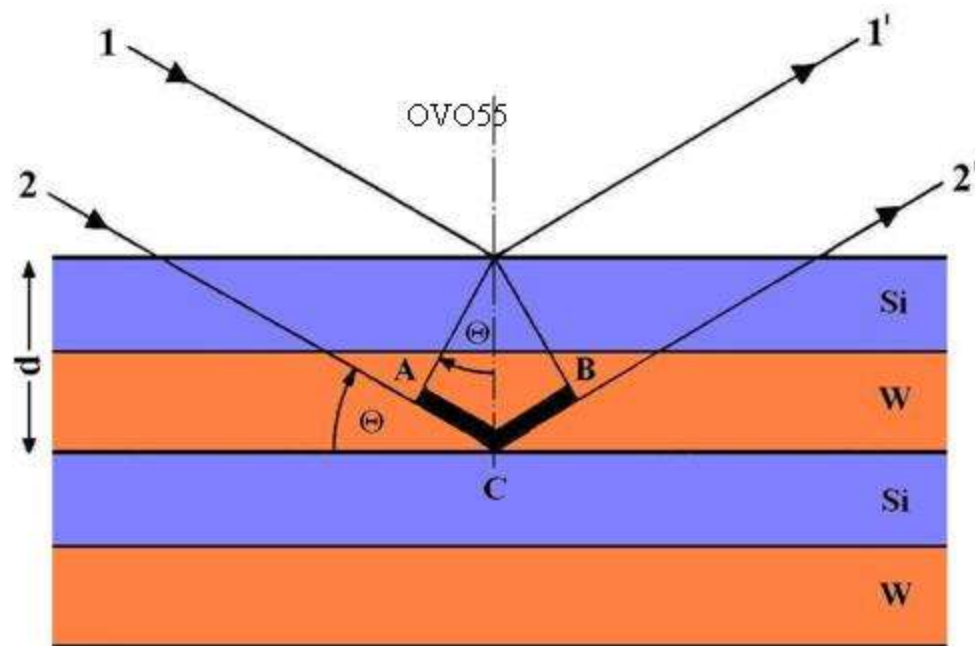
ESPECTRÔMETRO WDX

Dispersão por comprimento de onda
Equação de Bragg



ESPECTRÔMETRO WDX

Cristais analisadores



OVO160	Ni / C
OVO-N	Ni / BN
OVO-C	V / C
OVO-B	Mo / B4C

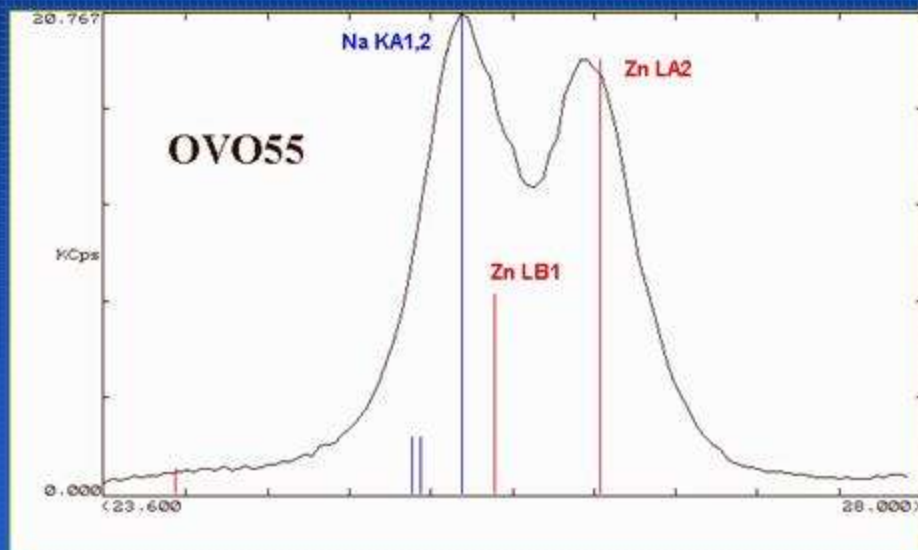
ESPECTRÔMETRO WDX

Cristais analisadores

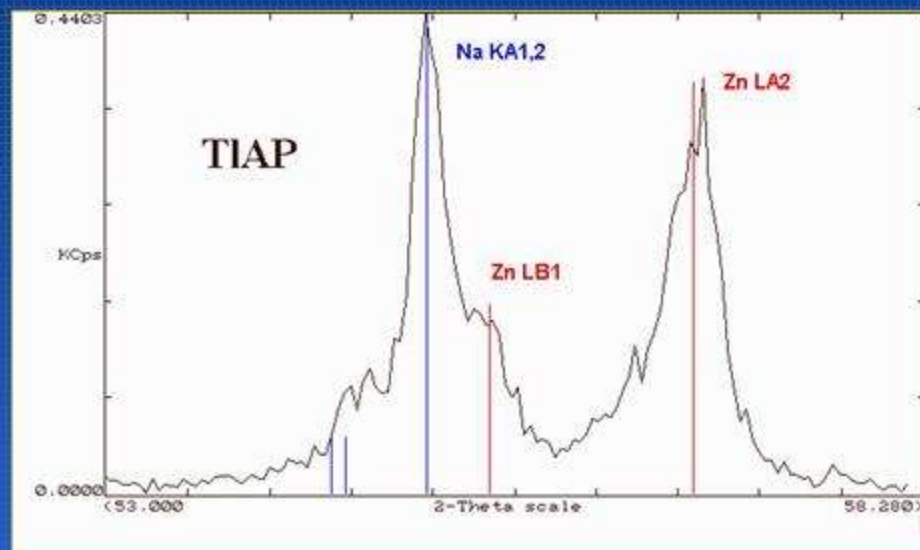
Cristal	Material / Aplicação para os Elementos	2d-Wert [nm]
LiF(210) LiF(420)	Fluoreto de Lítio / a partir do Co KB	0.1801
LiF(110) LiF(220)	Fluoreto de Lítio / a partir do V	0.2848
LiF(100) LiF(200)	Fluoreto de Lítio / a partir do K	0.4028
Ge	Germânio / P, S, Cl	0.653
InSb	Índioantimonide / Si	0.7481
PET	Pentaerythrit / Al - Ti	0.874
AdP	Ammonium dihydrogen phosphate / Mg	1.0648
TIAP	Thalliumhydrogenphthalate / F, Na	2.5760
OVO-55	Multicamada (W/Si) / (C) O - Si	5.5
OVO-160	Multicamada (Ni/C) / B, C, N	16
OVO-N	Multicamada (Ni/BN) / N	11
OVO-C	Multicamada (V/C) / C	12
OVO-B	Multicamada (Mo/B4C) / B (Be)	20

ESPECTRÔMETRO WDX

Cristais analisadores



Intensidade versus Resolução



$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d\cos\theta}$$

Resolução

Novos cristais

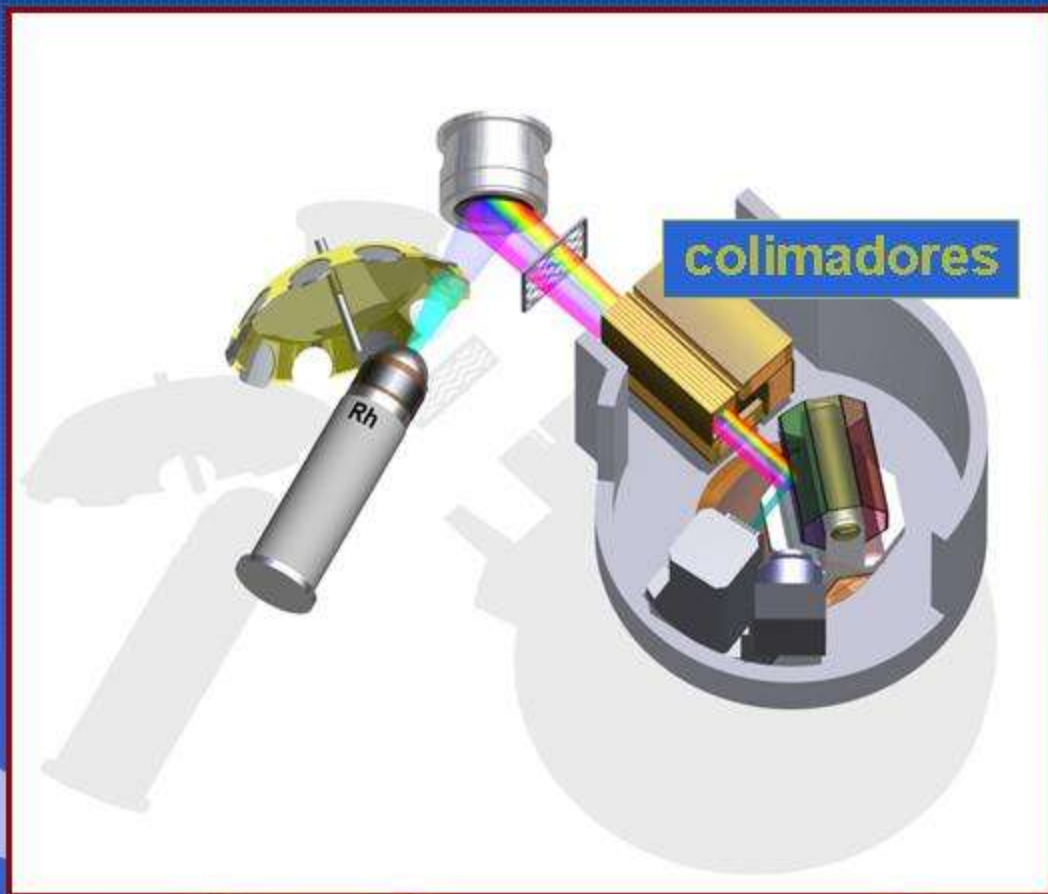
- melhor resolução (como LiF 420)
- detecção de elementos leves

LSM (Layered Synthetic Microstructure), comercialmente denominados SX

SX: são obtidos por deposição de camadas alternadas de átomos ou moléculas de baixo e alto número atômico, como W/Si ou W/C. Os SX já permitem a análise dos elementos leves como o Be ao F

ESPECTRÔMETRO WDX

Colimadores



amostra

raios X em todas as
direções

espectrômetros

requerem feixes
paralelos

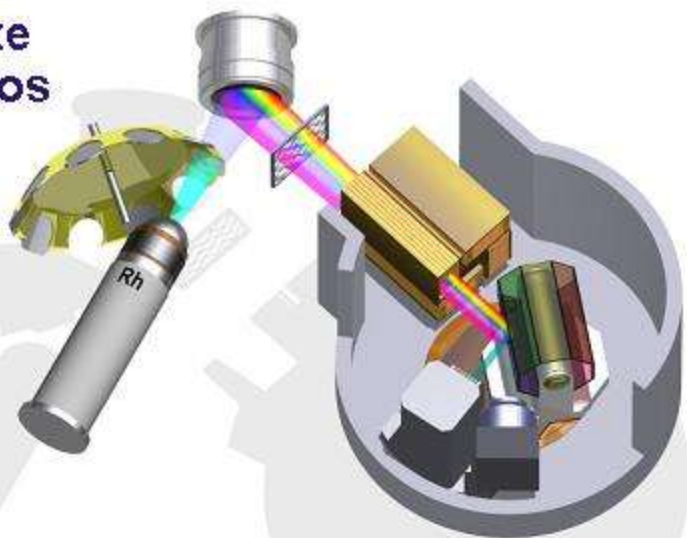
colimadores

para suprimir raios X
que não são
paralelos

ESPECTRÔMETRO WDX

Filtros

Filtros
de feixe
primários

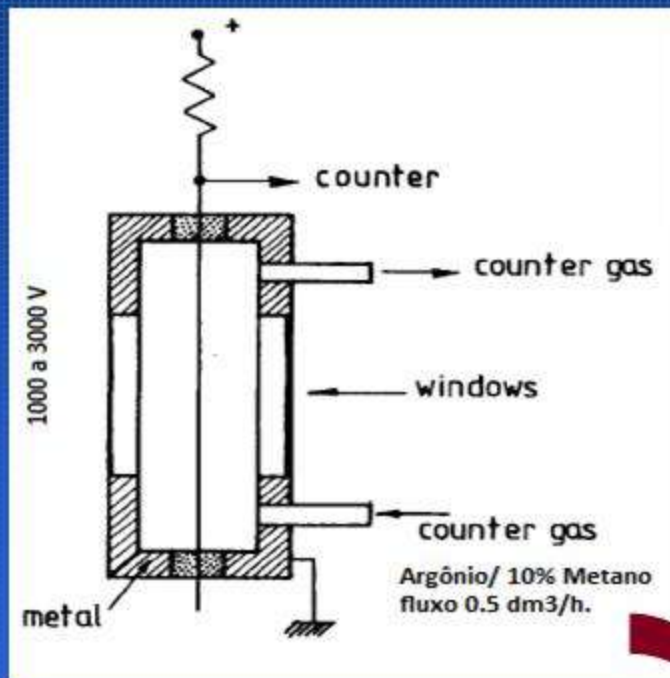


Filtros de feixe primários
podem ser usados para:

- Suprimir a radiação característica indesejada do tubo de raios X
- Reduzir o background para elementos médios a pesados em matriz leve

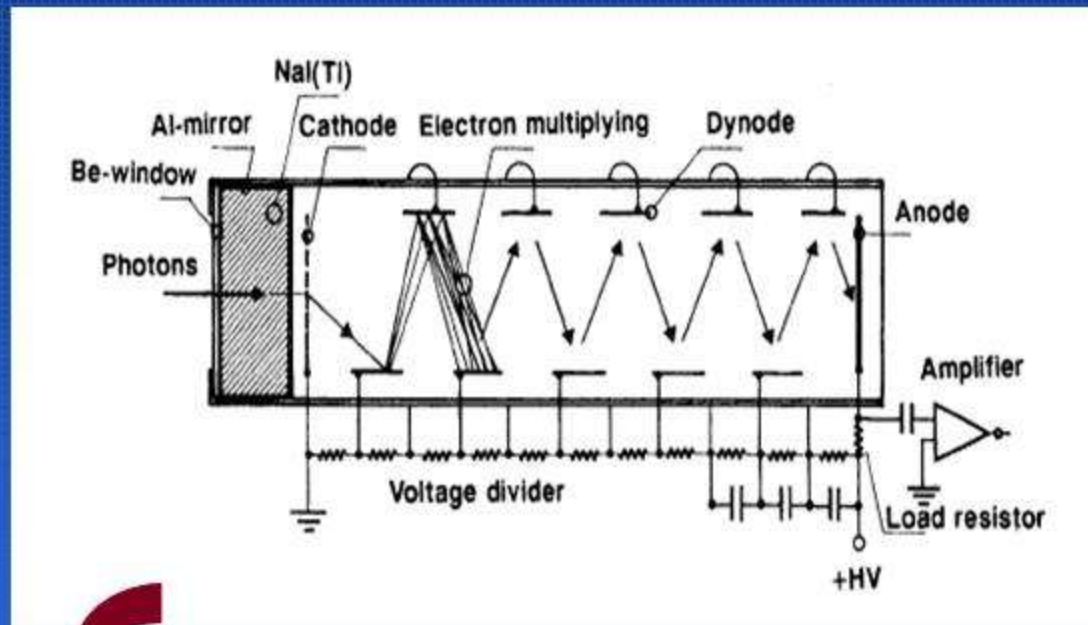
ESPECTRÔMETROS

Detectores usados em WDS



Contador Proporcional de fluxo
(WD XRF)

- gás-preenchido com Ar
- resolução (FWHM): 1 keV



Contador de Cintilação (WD XRF)

- material típico: NaI (Tl)
- resolução (FWHM): 3 keV

ESPECTRÔMETROS

Resolução

A resolução alcançável com cristais analisadores varia com a energia dos raios X característicos:

- a resolução nos espectrômetros WD-XRF é muito melhor do que na EDX para baixas a médias energias,

EXEMPLO: $K K_{\alpha}$: 3.3keV

WDX: 3 eV

EDX com Si(Li):150 eV

- a resolução é similar ou melhor com Si(Li) - EDX para radiação K de elementos pesados, p. ex. Sn K_{α}

OUTROS COMPONENTES

PORTA AMOSTRA



- Tamanho do porta amostra
 - Diâmetro máximo: 51 mm
 - Altura máxima: 40 mm
- Requisitos para a amostra
 - superfície plana
 - tão grande quanto possível

OUTROS COMPONENTES

PORTA AMOSTRA



Amostras em pó soltas e pulverizadas
Amostras Prensadas
Amostras Fundidas



PREPARO DA AMOSTRA

AMOSTRA

- prensado
 - **como pastilhas puras**
 - **em suporte de ácido bórico**
- **em anéis de aço**
 - **em copos de alumínio**
- adicionando ligante se necessário
 - **cera (C e H)**
 - **ácido bórico (B, H e O)**

Absorção

- pela folha
- Pelo ar

Ambiente de He necessário?

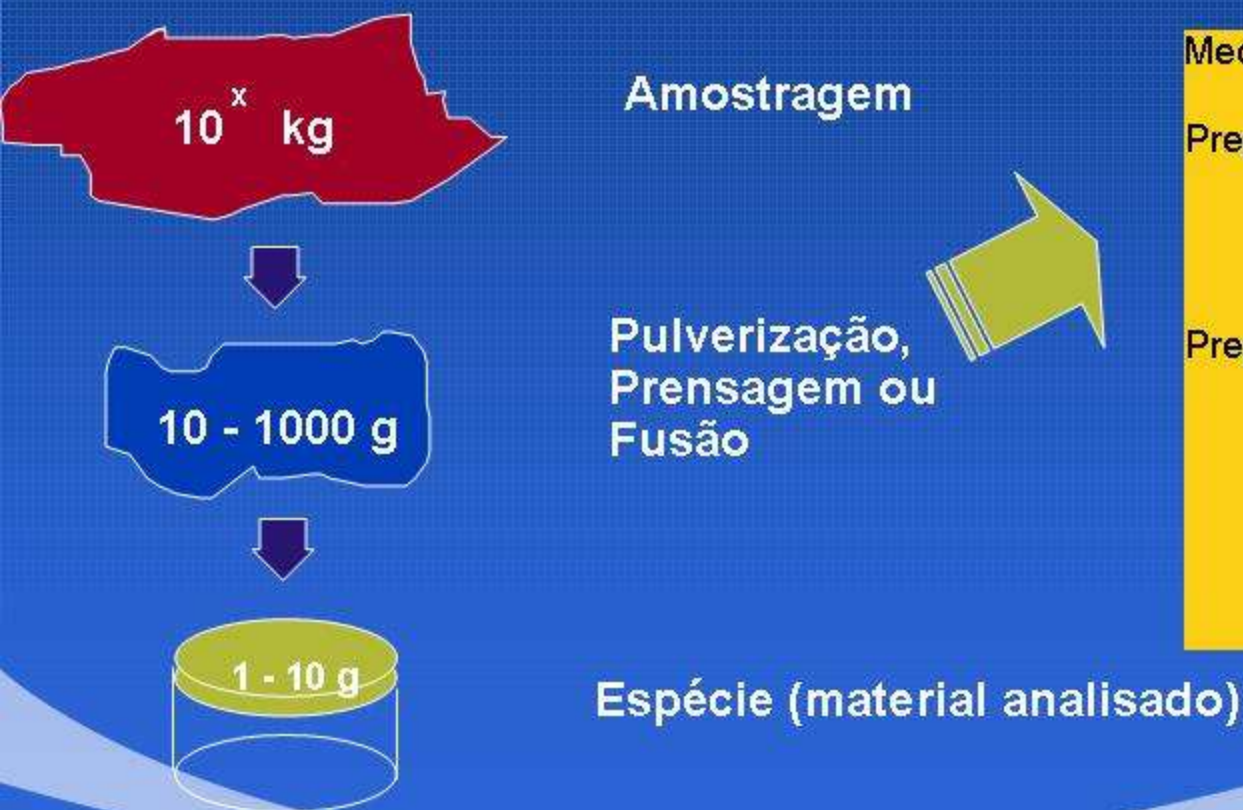
para análise qualitativa e semi-quantitativa

para análise quantitativa somente em casos especiais

PREPARO DA AMOSTRA

PREPARO DA AMOSTRA

O volume da **espécie** tem que ser representativo **do material**



Medidas diretas

Preparação como pastilhas de pó prensadas
- fácil e rápido >> efeito do tamanho das partículas !

Preparação como pérolas fundidas

- melhor exatidão
- melhor homogeneização
- possibilidade de usar padrões sintéticos
- Consome energia
- Cadinhos caros

PREPARO DA AMOSTRA

PREPARO DA AMOSTRA

Análise de metais

amostra precisa se ajustar ao vaso



- preparação da superfície analisada por
 - torno
 - moagem
 - polimento

PREPARO DA AMOSTRA

Superfícies tipicamente heterogêneas

preparação por pulverização

- trituração (tamanho da partícula $< 1\text{cm}$)
- moagem (tamanho da partícula $< 50\mu\text{m}$)



PREPARO DA AMOSTRA

PREPARO DA AMOSTRA

- fusão da amostra com fluxo
 - em forno de mufla,
 - com queimador de gás
 - aquecimento induzido
- fluxos modernos
 - tetraborato de lítio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
 - metaborato de lítio LiBO_2
 - misturas de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e LiBO_2
- em cadinhos de platina (crisol e moldes)



COMPARAÇÃO

CAMADA ANALISADA EM VÁRIOS MATERIAIS

Lin e	Energy	Grafite	Vidro	Ferro	Chumbo
Cd KA1	23,17 keV	14,46 cm	8,20 mm	0,70 mm	77,30 μm
Mo KA1	17,48	6,06	3,60	0,31	36,70
Cu KA1	8,05	5,51 mm	0,38	36,40 μm	20,00
Ni KA1	7,48	4,39	0,31	29,80	16,60
Fe KA1	6,40	2,72	0,20	* 164,00	11,10
Cr KA1	5,41	1,62	0,12	104,00	7,23
S KA1	2,31	116,00 μm	14,80 μm	10,10	4,83
Mg KA1	1,25	20,00	7,08	1,92	1,13
F KA1	0,68	3,70	1,71	0,36	0,26
N KA1	0,39	0,83	1,11	0,08	0,07
C KA1	0,28	* 13,60	0,42	0,03	0,03
B KA1	0,18	4,19	0,13	0,01	0,01

COMPARAÇÃO – Pastilha Fundida X Pastilha Prensada

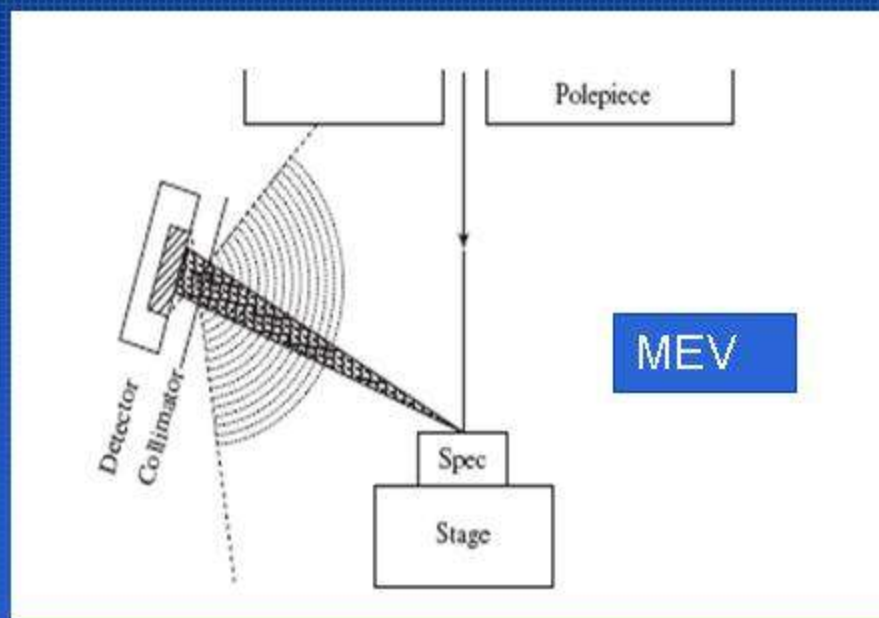
LIMITE DE DETECÇÃO E PRECISÃO

Composto	Faixa de Concentração %	Preparação	Calibração Desv Pad %	Sensibilidade Kcps / %	LLD (100s, 3σ) ppm
Na ₂ O	0.04 – 0.6	Pérola fundida	0.03	0.9	70
		Pastilha prensada	0.03	6	14
MgO	0.5 – 2.1	Pérola fundida	0.02	1.7	30
		Pastilha prensada	0.15	7.2	12
Al ₂ O ₃	2.0 – 3.7	Pérola fundida	0.04	1.6	17
		Pastilha prensada	0.1	8.7	5
SiO ₂	12 – 17	Pérola fundida	0.2	2.3	-
		Pastilha prensada	2	9.2	-
P ₂ O ₅	0.03 – 0.2	Pérola fundida	0.002	1.7	15
		Pastilha prensada	0.006	6.1	5

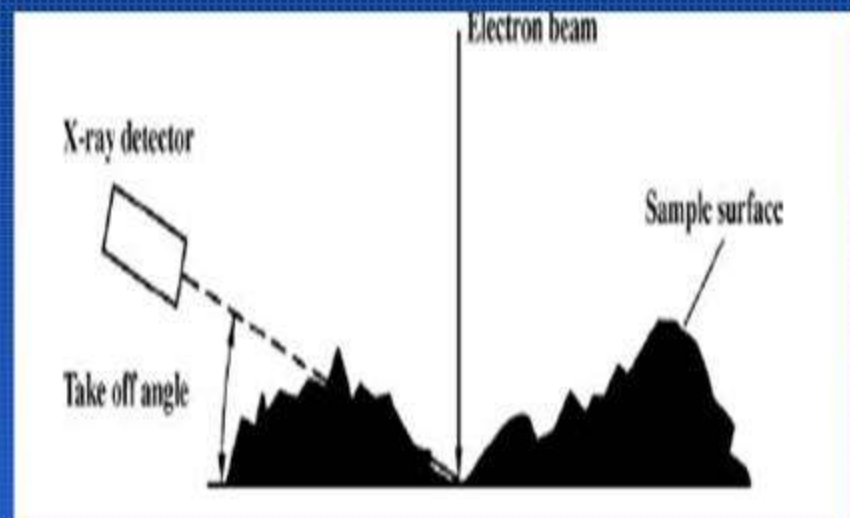
Precisão é muito melhor para as pérolas fundidas

Sensibilidades e LLD(s) são melhores para as pastilhas prensadas

APLICAÇÕES EDS EM MEV



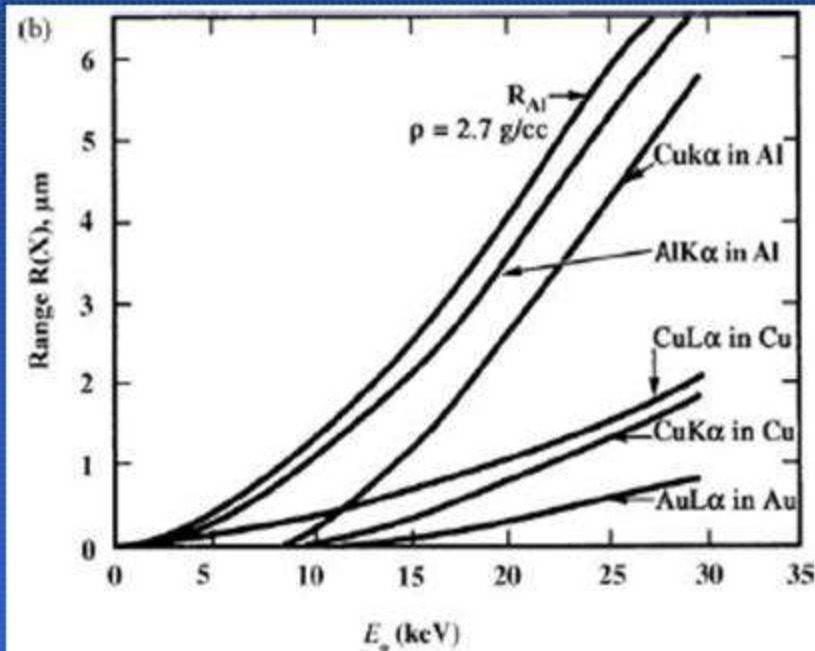
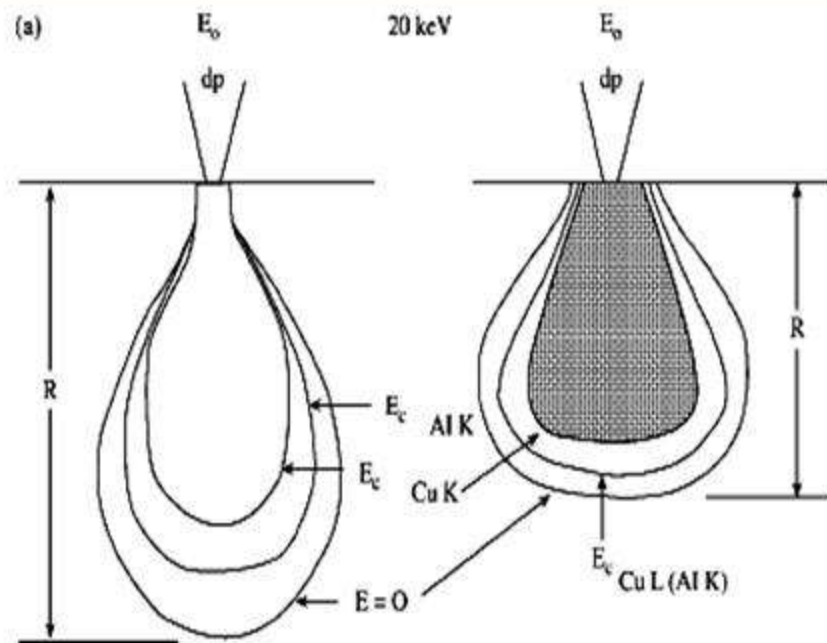
Geometrical arrangement of EDS in a scanning electron microscope (SEM).



Potential interference of X-ray detection due to low take-off angle in the SEM.

Goldstein et al, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2nd ed., Plenum Press, New York. © 1992 Springer Science.)

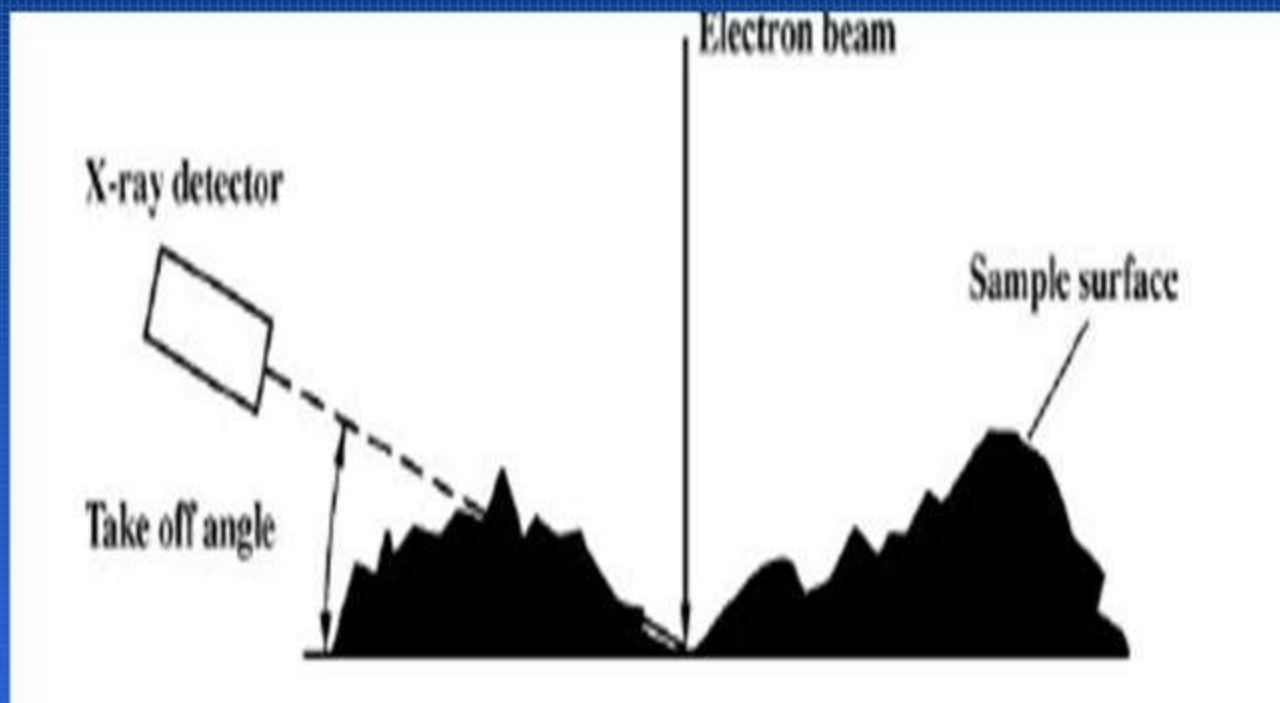
PROBLEMAS EDS EM OUTRAS TÉCNICAS _MEV



COMPARAÇÃO PARA AS REGIÕES DE PRODUÇÃO DE RAIOS X NAS AMOSTRAS DE DIFERENTES DENSIDADES
 $\rho = 3 \text{ g cm}^{-3}$ (esquerda) e 10 g cm^{-3} (direita)

Resolução espacial do EDS em função da voltagem de aceleração dos elétrons e da linha espectral característica emitida pelas espécies da amostra

PROBLEMAS EDS EM OUTRAS TÉCNICAS _MEV



Interferência na detecção dos raios
X devido ao ângulo no MEV

Espectroscopia

ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Interações dos Elétrons

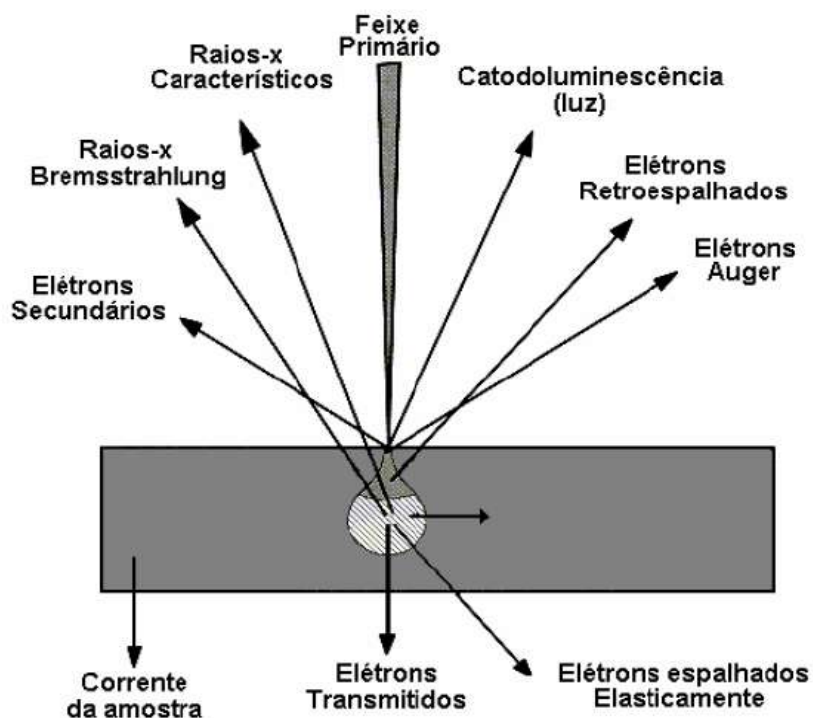
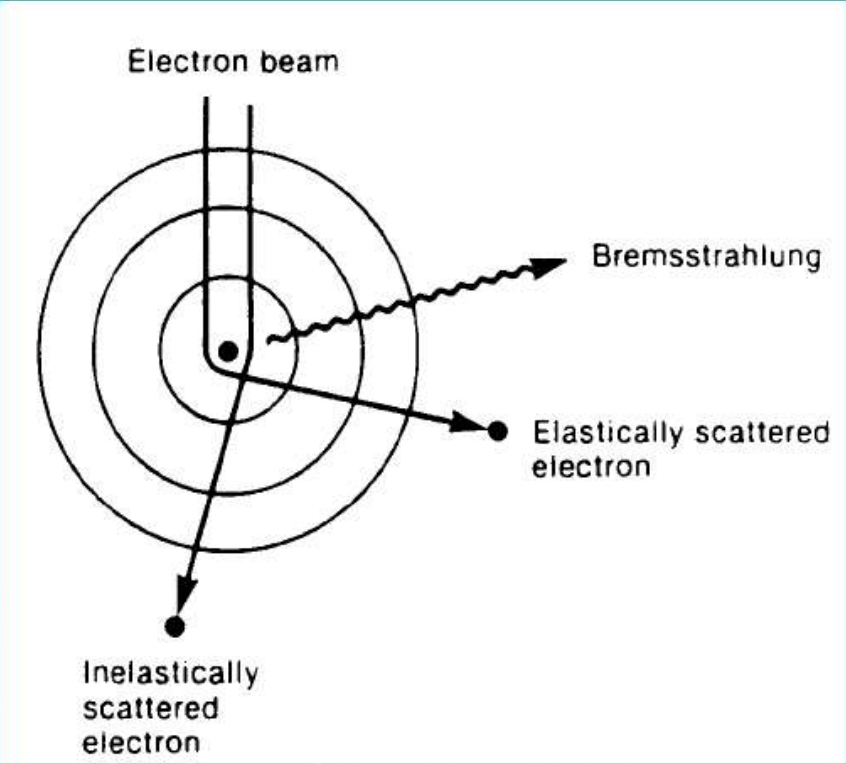


FIGURA 1. Sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra (MALISKA, s.d.).

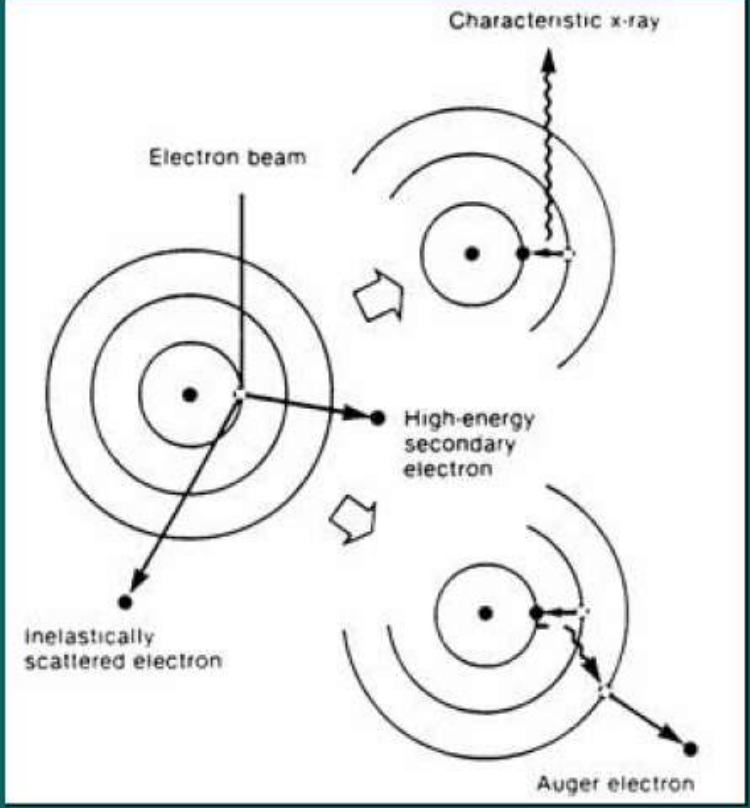
Interações de um feixe de elétrons com a amostra

- e^- retroespalhados
- e^- secundários
- e^- absorvidos
- e^- transmitidos

Espectroscopia



Espalhamentos elástico e inelástico



Produção de raios-X e elétron Auger

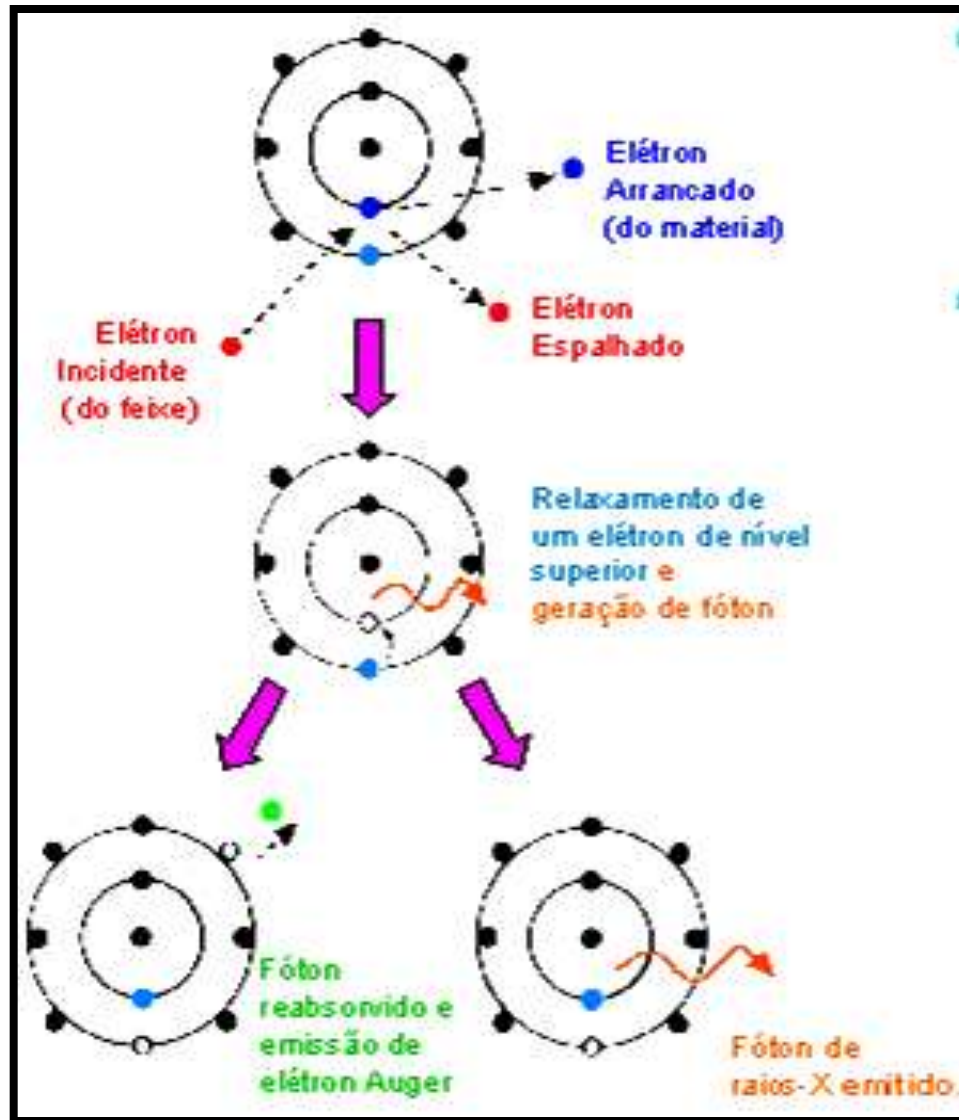
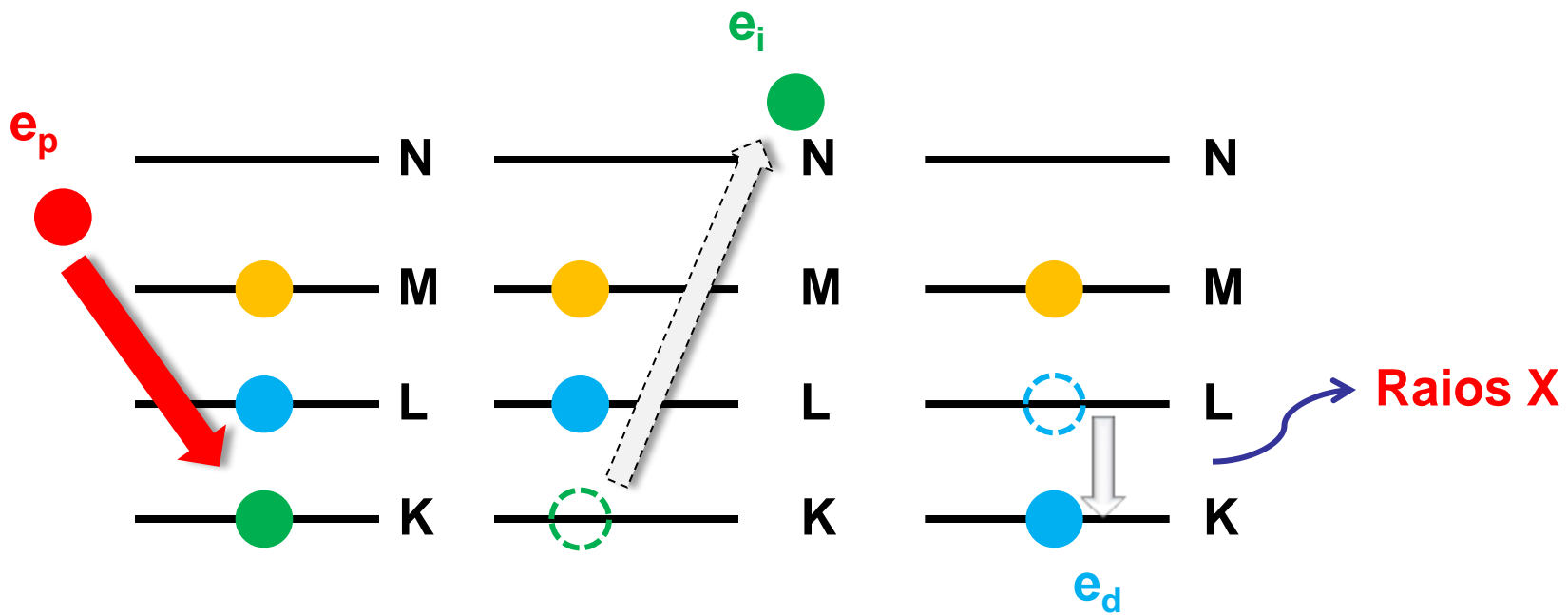


Figura.7.14 – Modelos representativos das interações atômicas decorrentes da perturbação do material com o feixe primário.



Produção de Raios-X

- Elementos – distribuição bem definida de elétrons
- Microanálise → excitação dos elétrons para produzir espectros característicos de Raio-X

- Ionização de Átomos

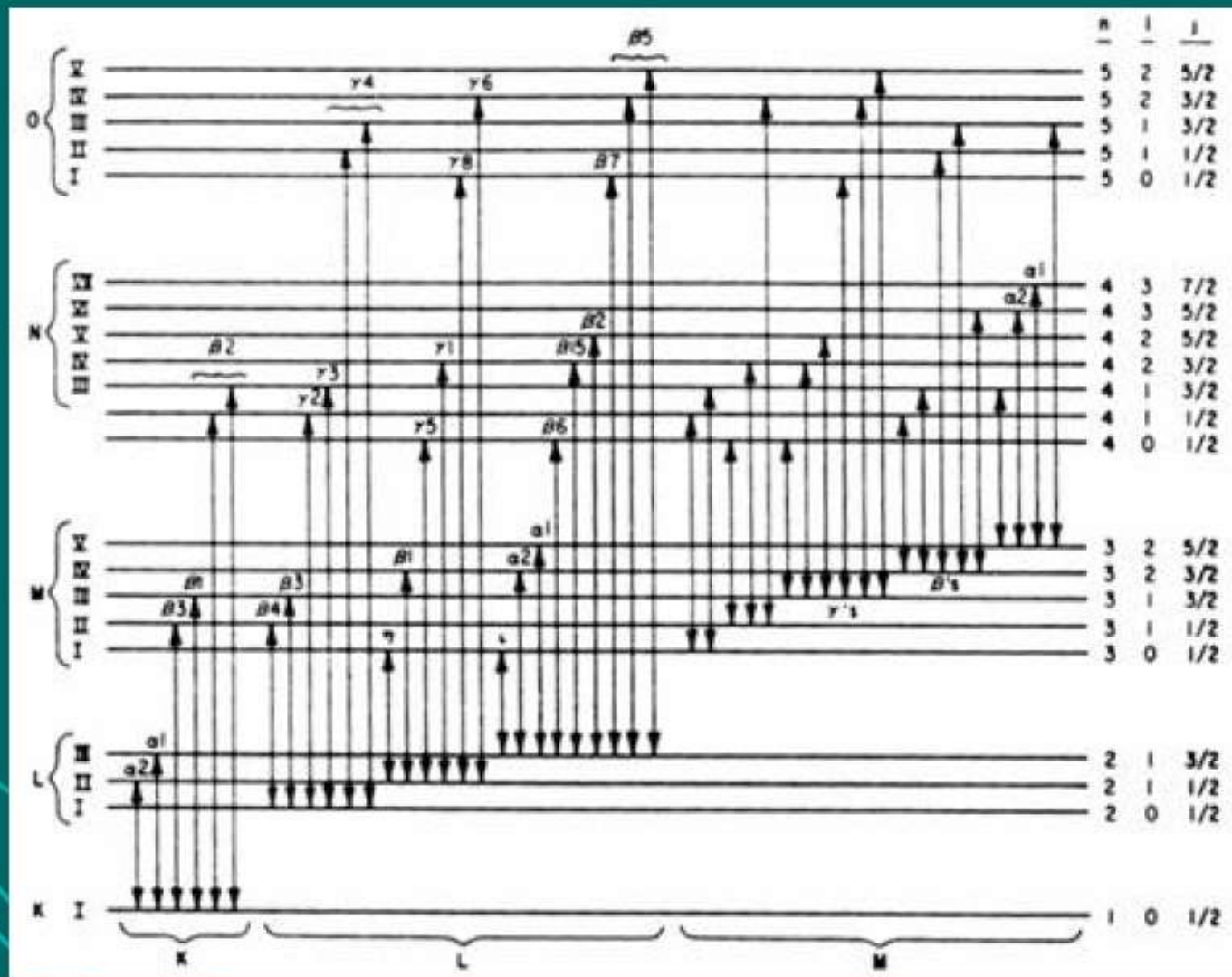
Remoção de um e^- de seu nível de energia e ejeção → átomo em estado excitado → ionizado

Estabilização do átomo → e^- de órbita de maior energia preenche o vazio → excesso de energia emitido como fóton de raio-X

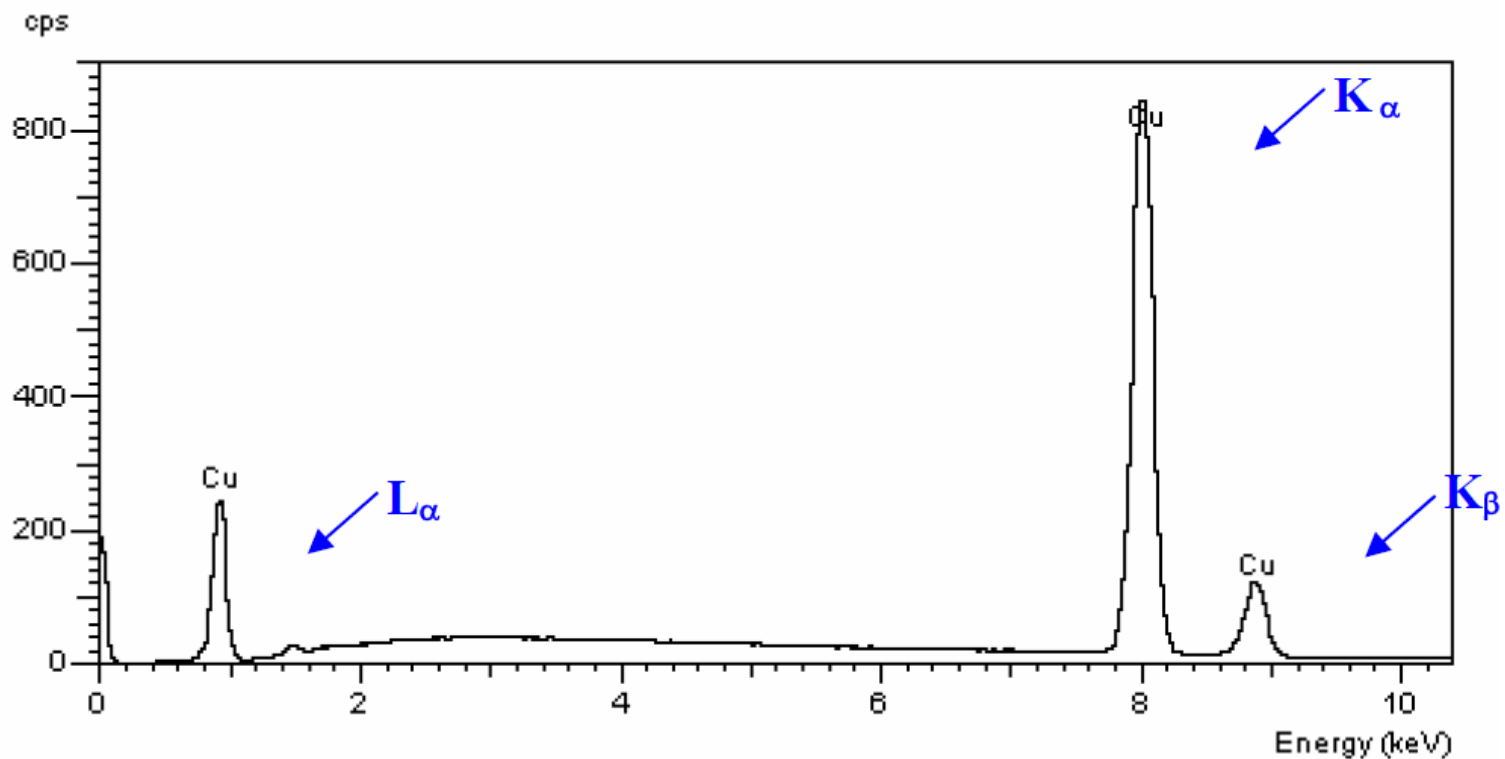
- U ($Z=92$) → ocasiona grande número de emissões espectrais
- Na ($Z=11$) → poucas emissões espectrais
- Linhas mais intensas: K, L, M, etc.

U F M G

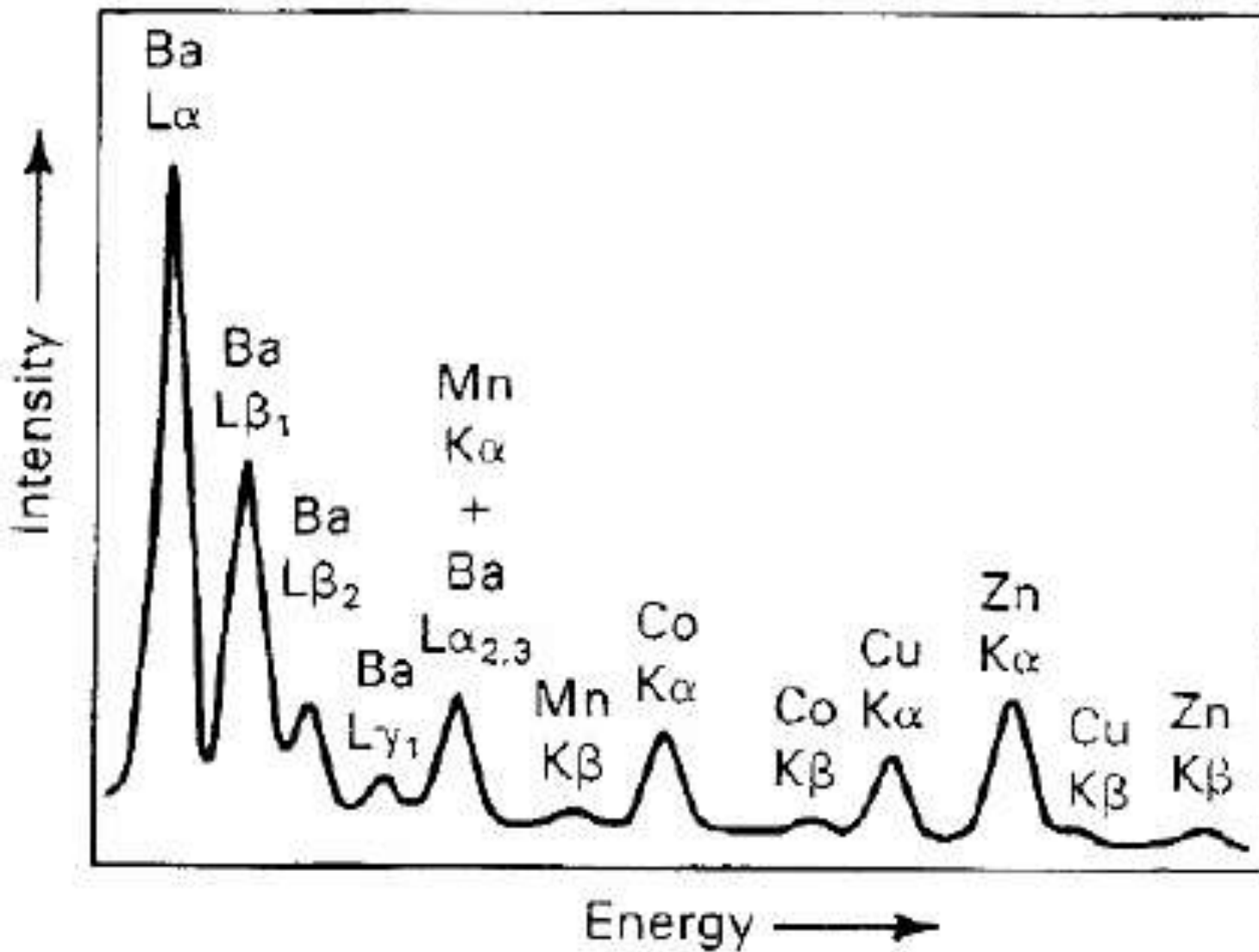
L AS M AT



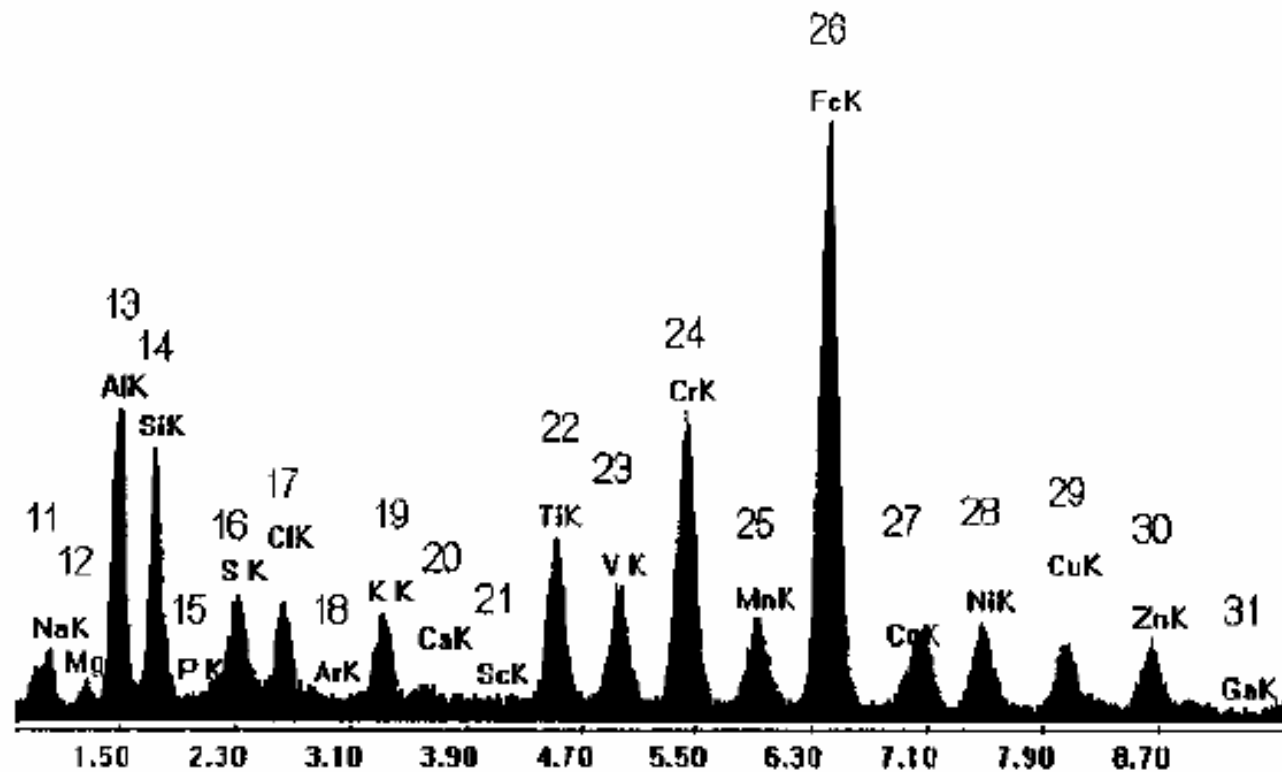
Emissões de raios-X produzidas por transições entre órbitas



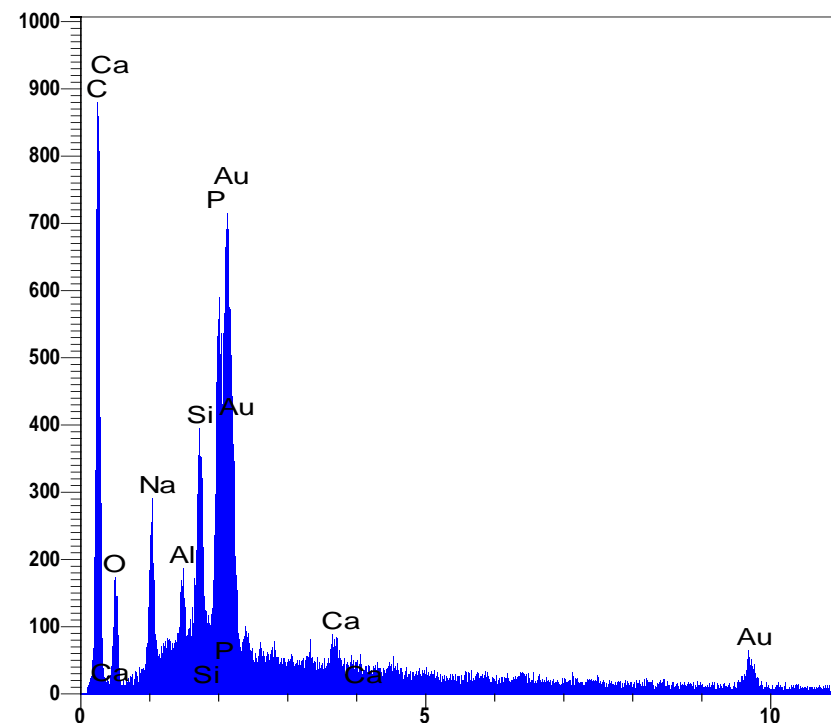
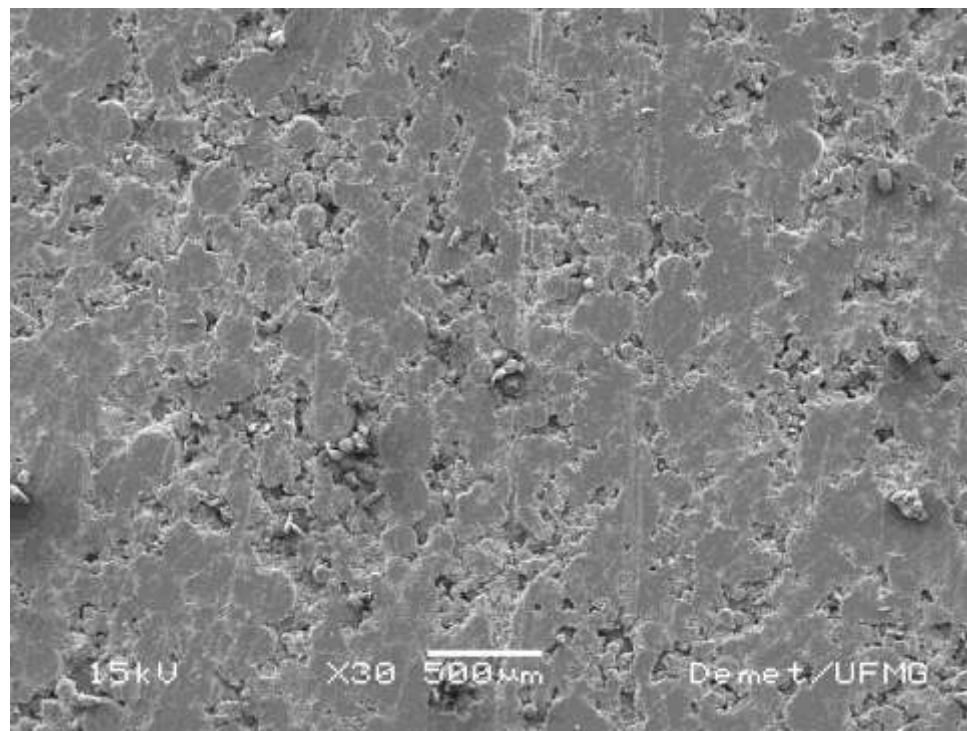
Espectro de energia dispersiva mostrando os picos de radiação K α , K β e L α do cobre.



Raios- X característicos : Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)



Raios- X característicos : Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)



- Os picos detectados no espectro indicam os elementos presentes na amostra
- A intensidade dos picos estão associados com a concentração do elemento

Raios- X característicos : Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Accelerating voltage (kV)	15.0
Beam current (nA)	750.000
Magnification	30
Live time	30
Preset Time (s)	30

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%	A%	ZAF
C	Ka	204.9	2.6136	0.5459	0.2037	68.52	79.97	3.3659
O	Ka	39.4	1.1457	0.0582	0.0217	12.55	11.00	5.7841
Na	Ka	55.2	1.3564	0.0379	0.0142	2.52	1.54	1.7812
Al	Ka	19.2	0.7990	0.0126	0.0047	0.63	0.33	1.3285
Si	Ka	121.6	2.0133	0.0846	0.0316	3.80	1.90	1.2030
P	Ka	289.8	3.1081	0.2281	0.0851	10.55	4.77	1.2389
Ca	Ka	24.1	0.8968	0.0327	0.0122	1.44	0.50	1.1799
				1.0000	0.3732	100.00	100.00	

Difração de Raios-X (XRD)

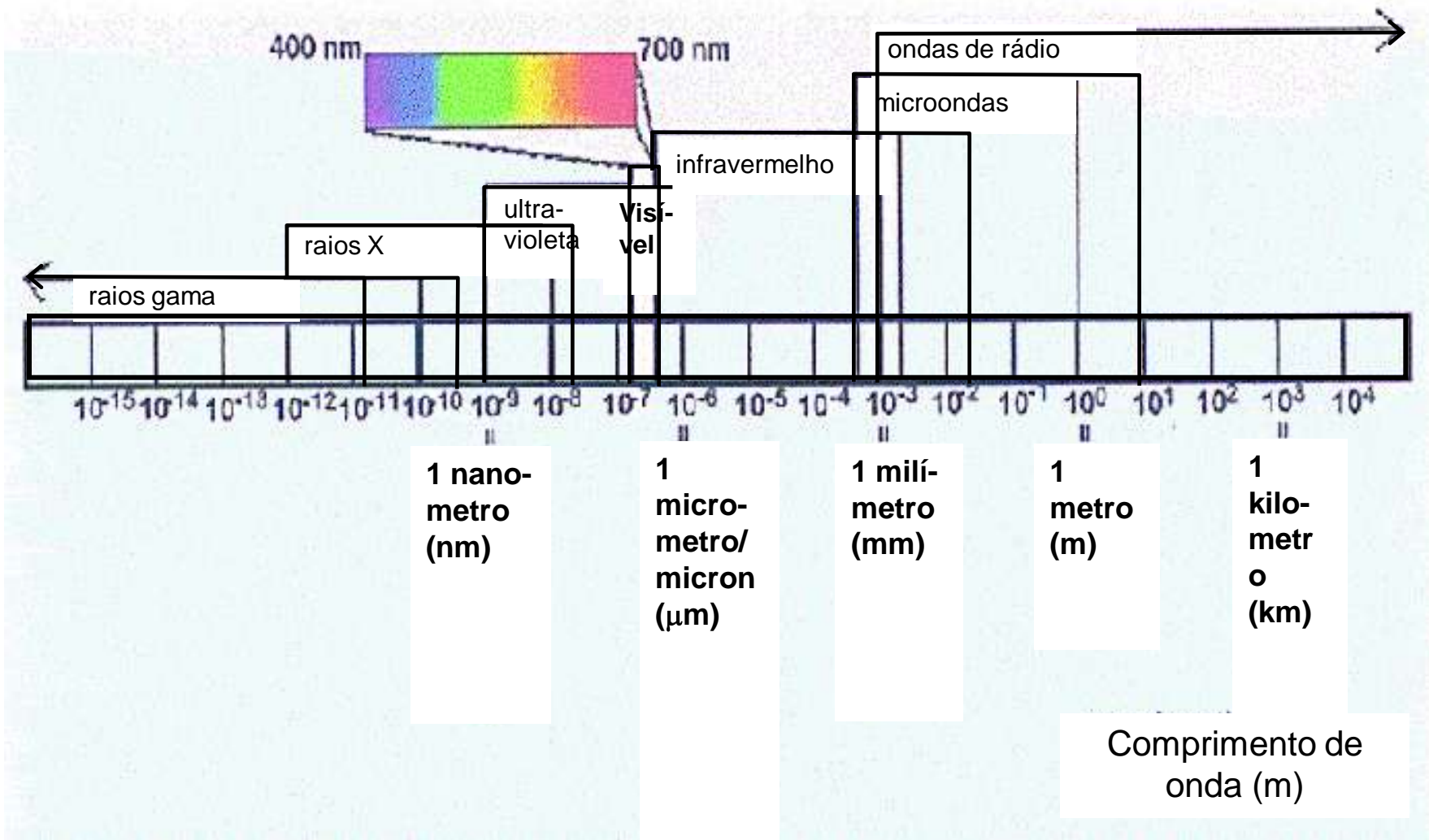


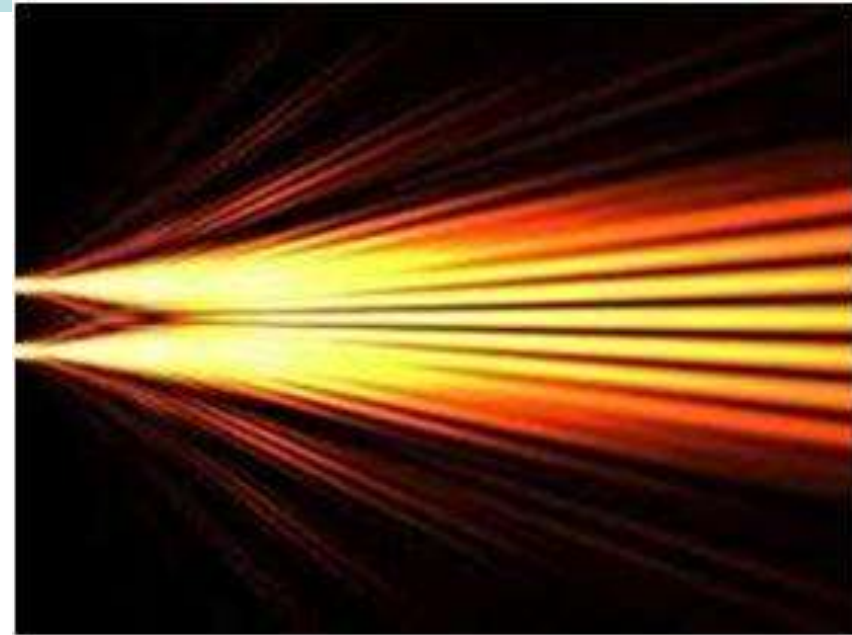
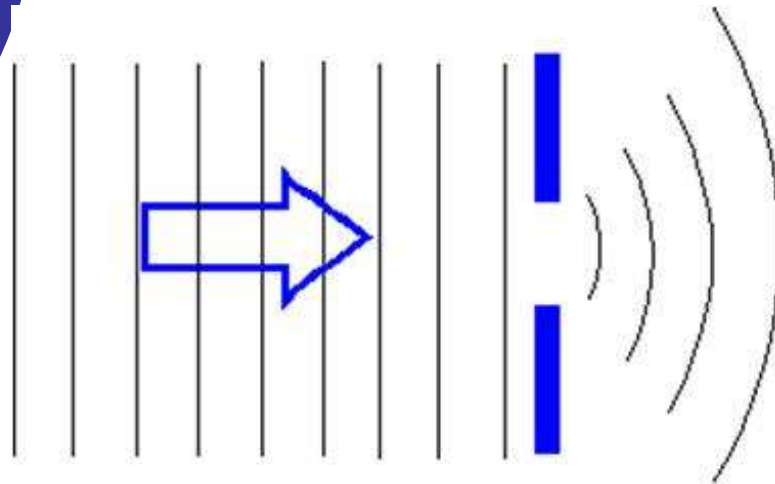
Figura.7.56 – Espectro das radiações eletromagnéticas mostrando, inclusive, a faixa de comprimento de onda dos raios-X.

Difração de Raios-X

Fundamentos

Interação Radiação/Matéria: Difração

É a mudança na direção de propagação de um feixe de radiação incidente decorrente da presença de obstáculo no caminho óptico. Esta mudança de direção depende das dimensões físicas do obstáculo, do comprimento de onda da radiação incidente e do ângulo de incidência. Este fenômeno promove a formação de interferências construtivas e destrutivas.



Difração de Raios-X: Fenômeno

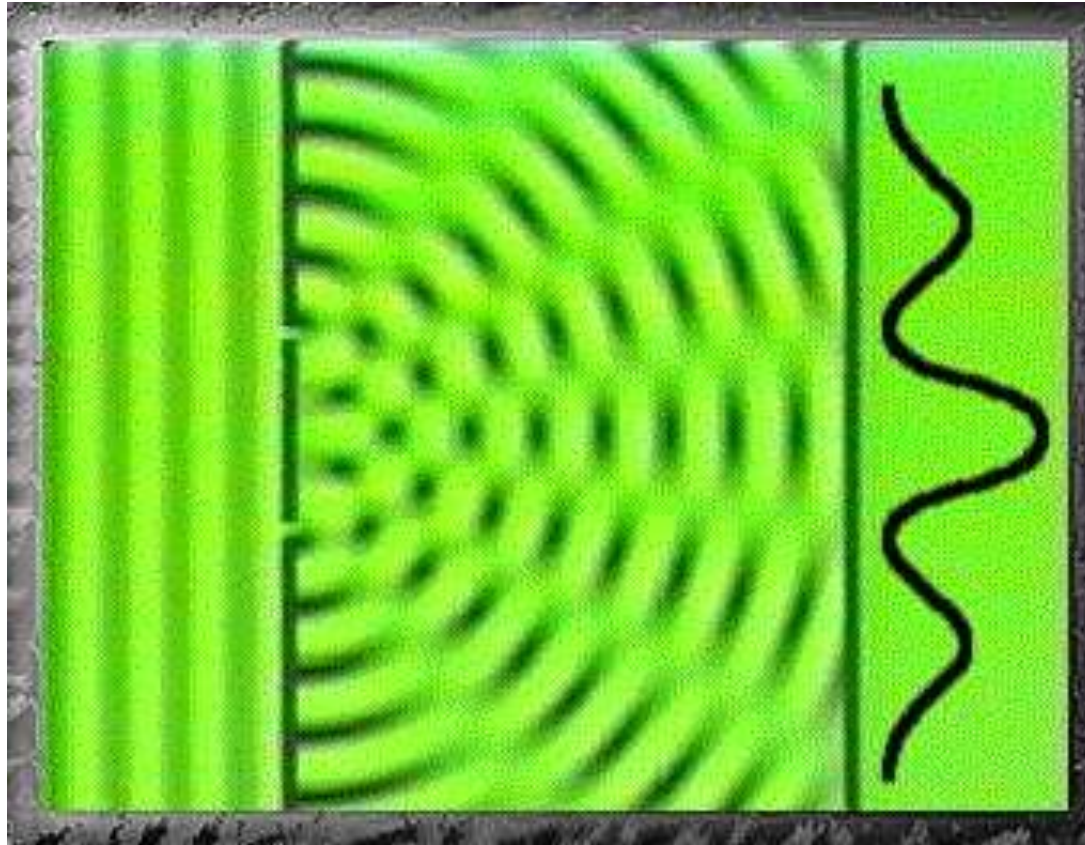


Figura.7.57– Representação do fenômeno de Difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante.

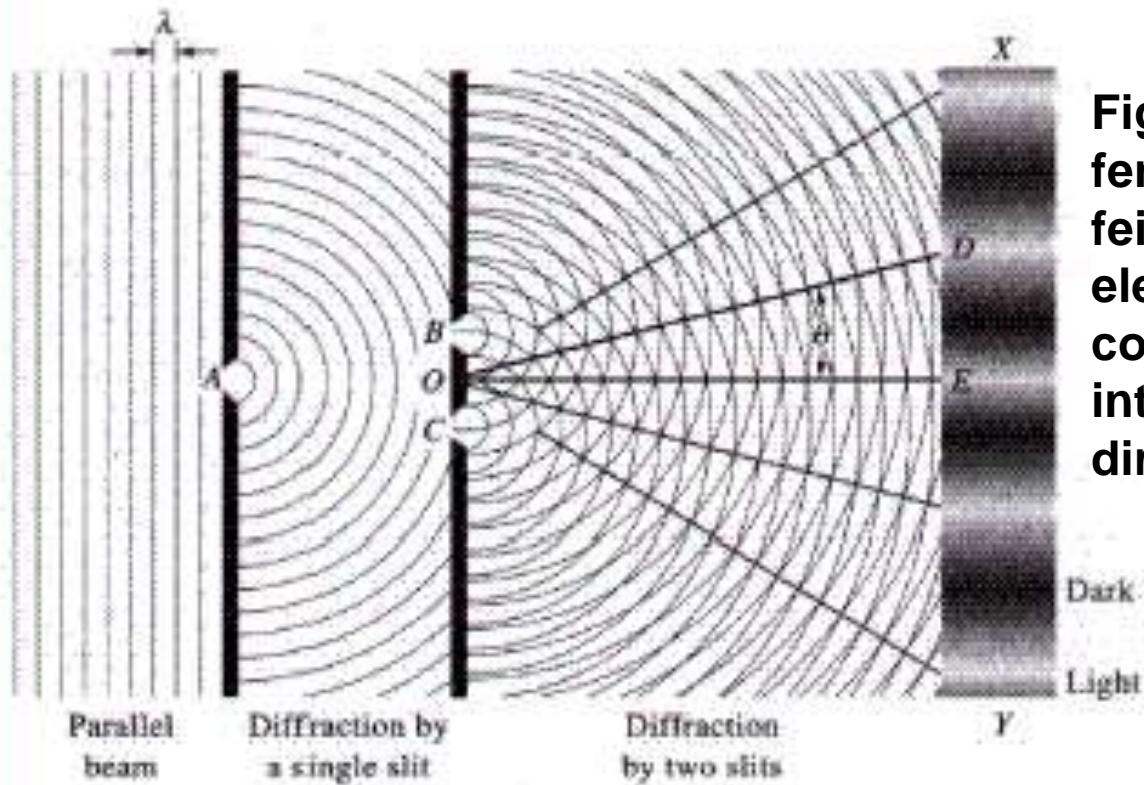
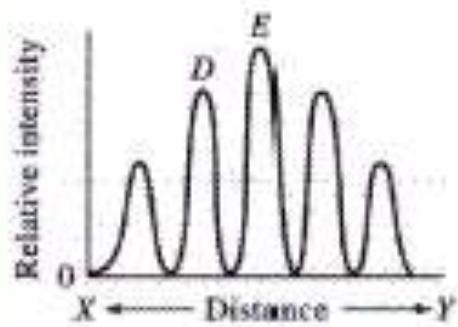
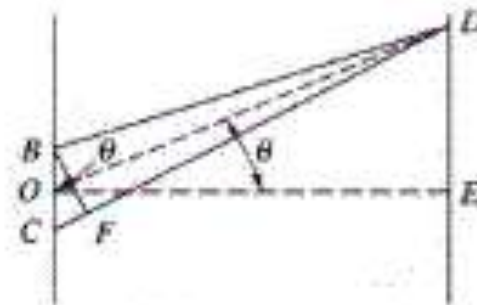


Figura.7.58. Ilustração do fenômeno de difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante, com detecção das interferências e mudanças de direção.

(a)



(b)



(c)

Difração de Raios-X

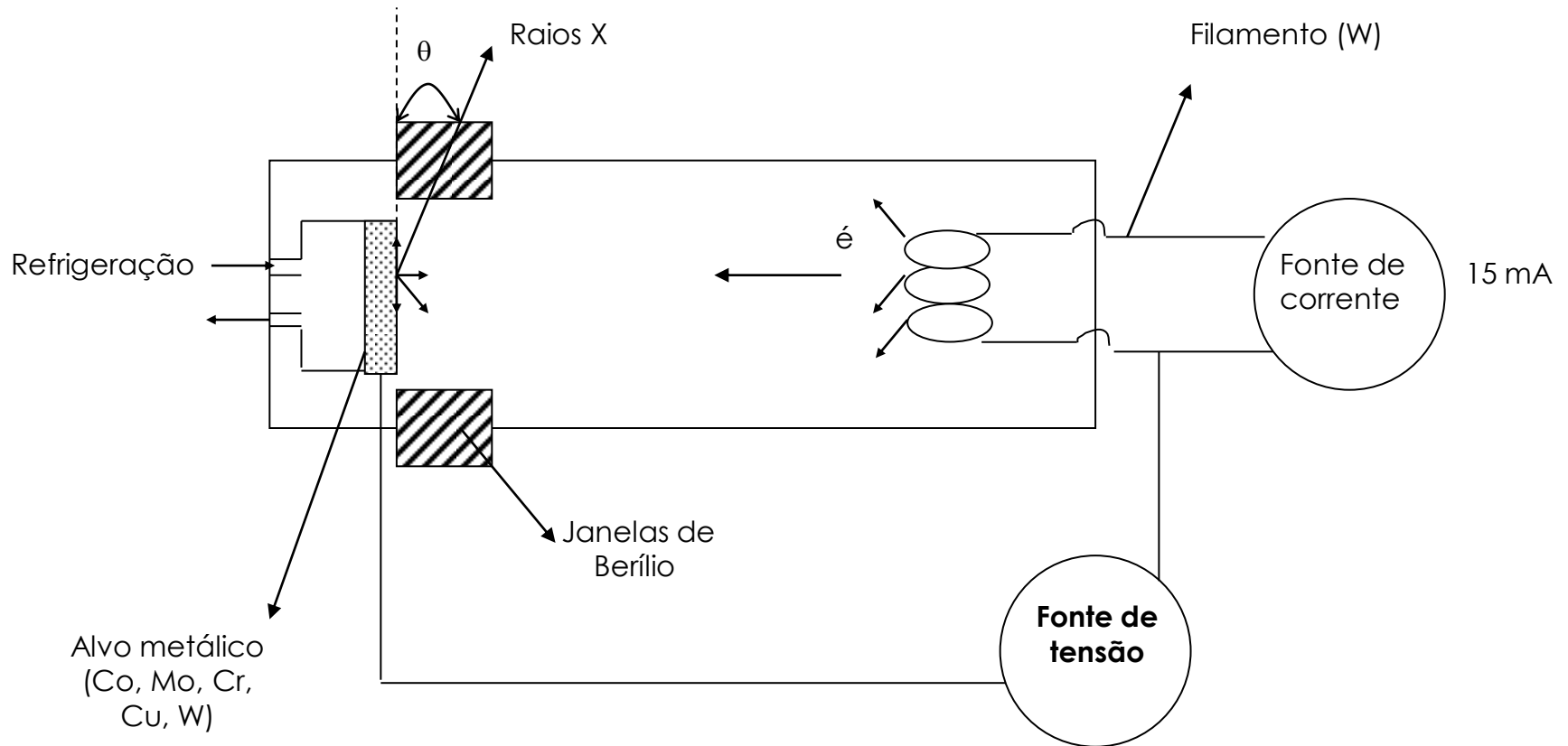
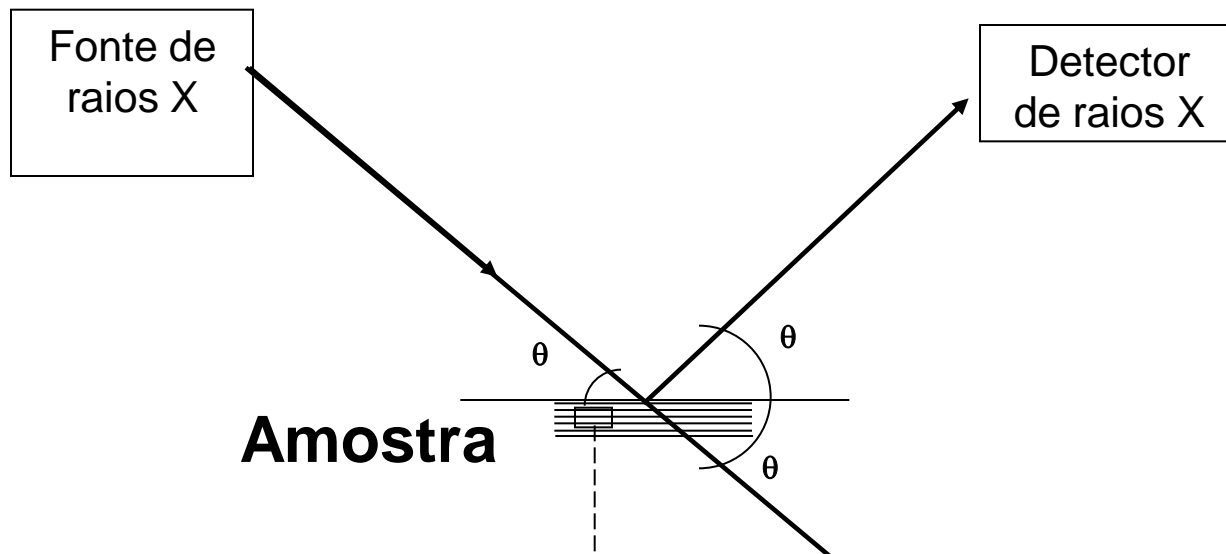


Figura.7.59. Esquema de um gerador de raios-X.



Raios incidentes

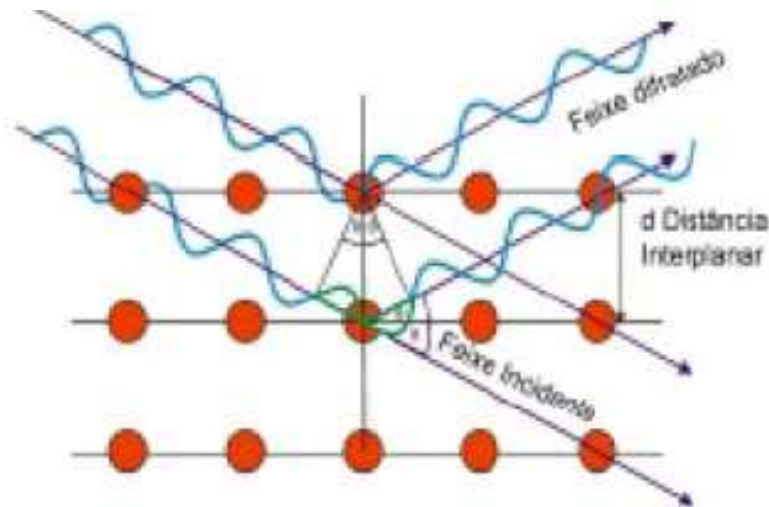


Figura.7.60. Esquema de difração de raios-X. No detalhe a interação do feixe com a amostra de forma construtiva (Lei de Bragg).

Difração de Raios-X

- Equação de Bragg (Equação.7.9),

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad (7.9)$$

- Onde d é o espaço interplanar e θ é o ângulo de espalhamento, conforme definido na Fig.7.60

Difração de Raios-X

Aspectos Importantes na Execução e Interpretação de Resultados

- A amostra a ser examinada deve ser representativa do material que está sendo investigado.
- Os difratogramas com o resultado de um experimento são fornecidos relacionando os valores do ângulo de difração (2θ) com a sua intensidade (contagens).
- As fases cristalinas presentes em um padrão de XRD são identificadas pela comparação dos espectros obtidos nos ensaios com fichas de padrões.

Difração de Raios-X

- Em um padrão de difração de um material policristalino será verificada a superposição dos padrões de cada uma das fases cristalinas presentes de modo que poderão ocorrer superposições de picos.
- Os materiais sólidos não-cristalinos e líquidos apresentam uma estrutura caracterizada por uma quase completa ausência de periodicidade, uma certa ordem apenas a pequenas distâncias e uma preferência estatística para uma particular distância interatômica.

Difração de Raios-X

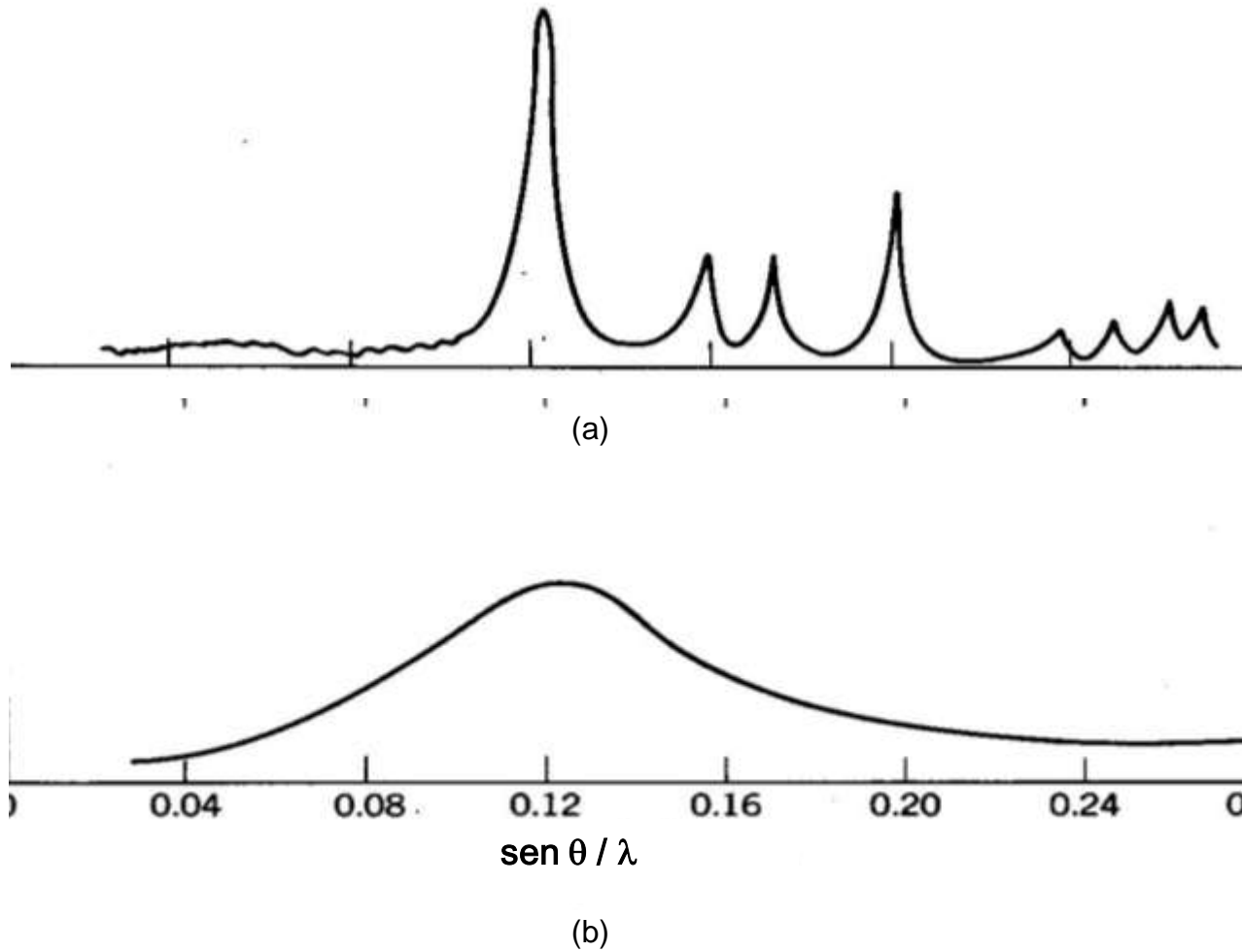


Figura.7.61. Padrões de difração de raios-X para a (a) cristobalita e para o (b) vidro de sílica.

Difração de Raios-X: Aplicações em Biomateriais

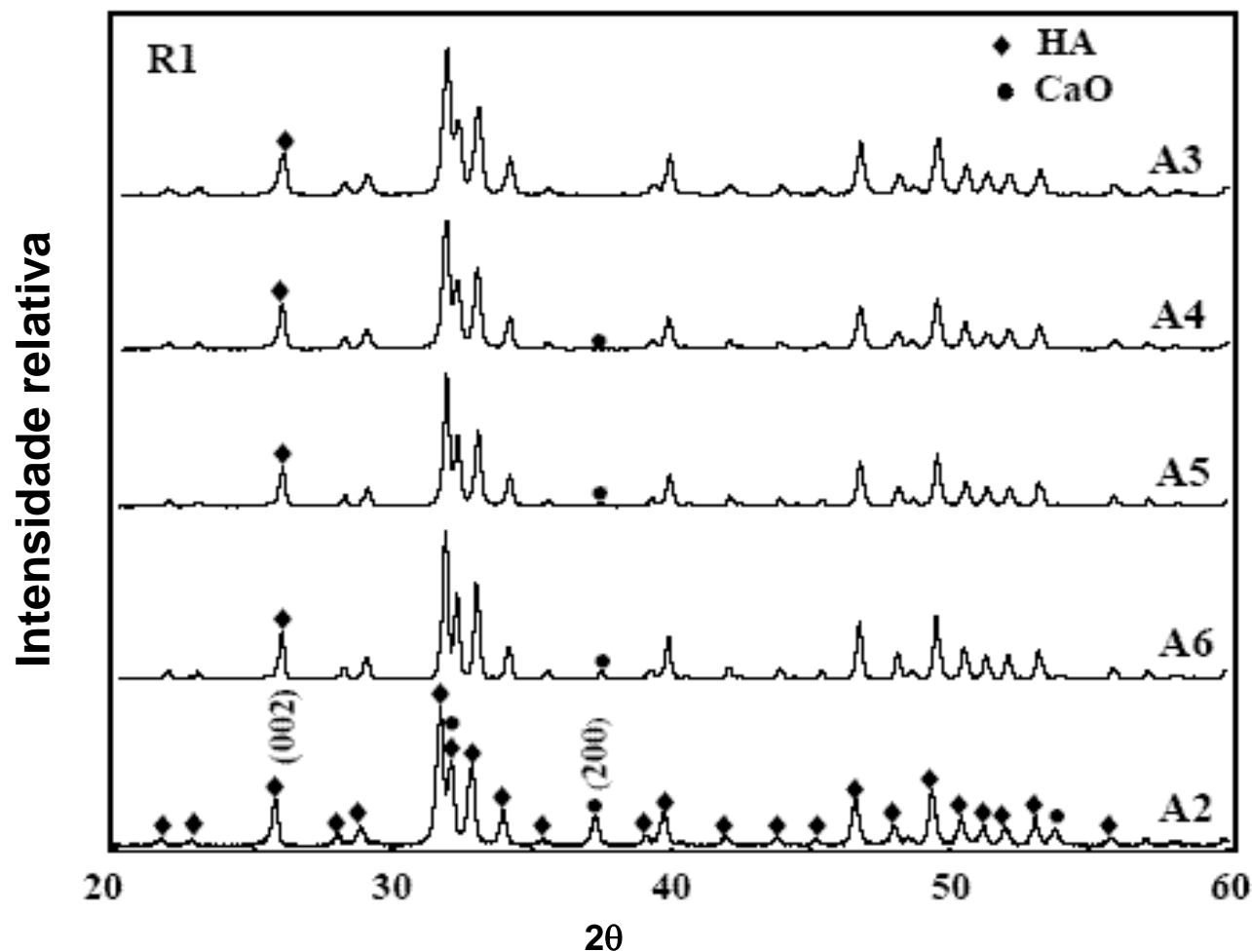


Figura.7.62. difração de raios-X para biocerâmicas de fosfato de cálcio, obtidas por várias rotas de processamento aquoso, de A2 – A6 (fases HA, TCP).

Difração de Raios-X

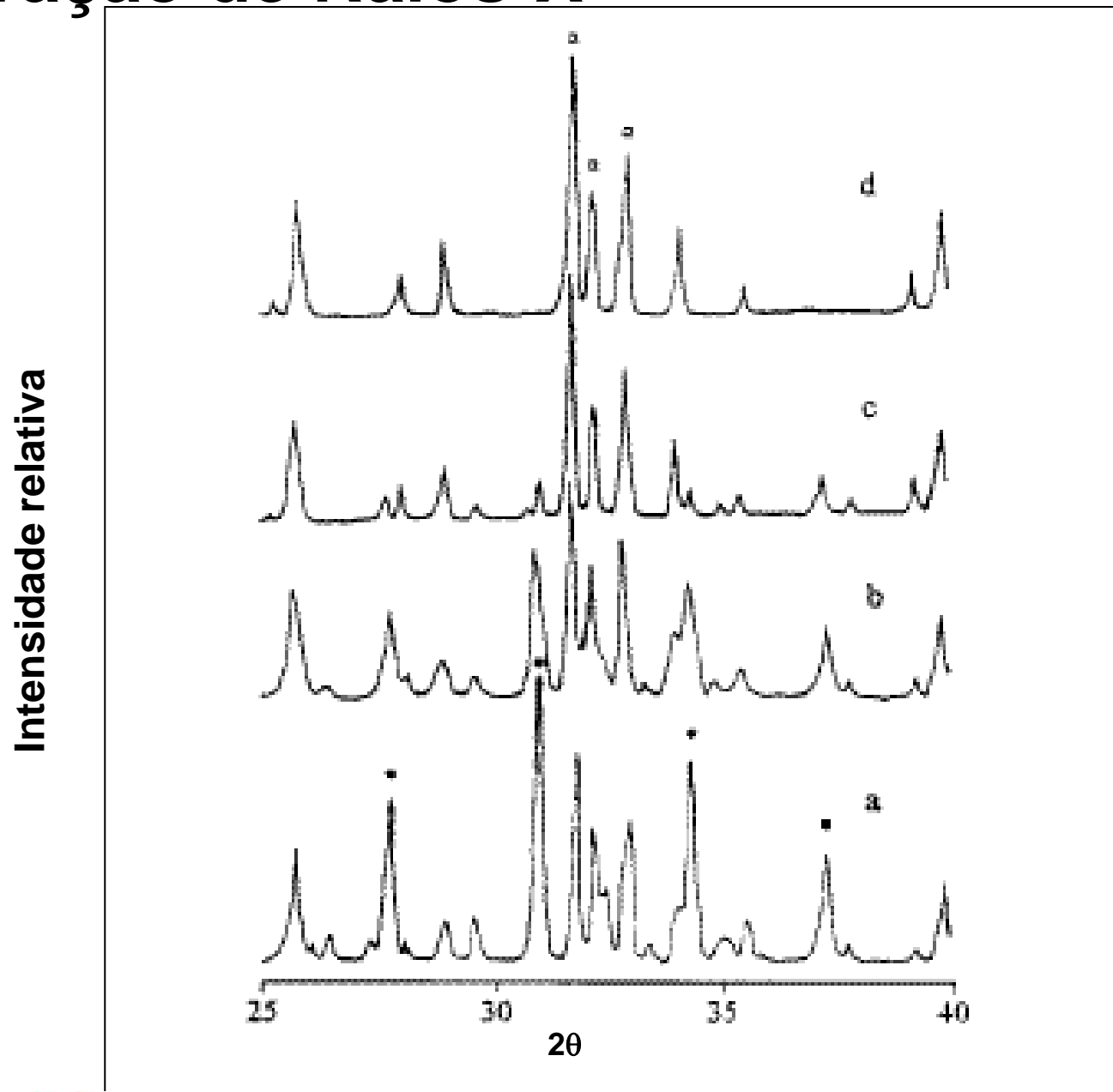


Figura.7.63. Exemplos de padrões de difração de raios-X para biocerâmicas, mostrando evolução das fases em função do tratamento térmico (HA, β TCP, CaO).

Difração de Raios-X

Intensidade relativa

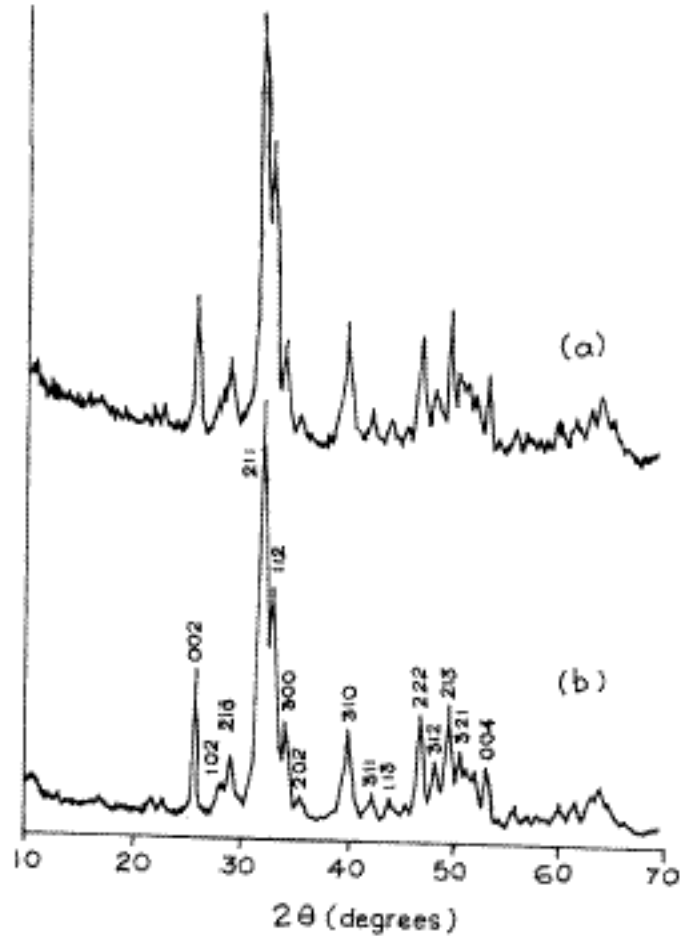


Figure 5. a. X-ray diffractogram of DGB and b. X-ray diffractogram of HA.

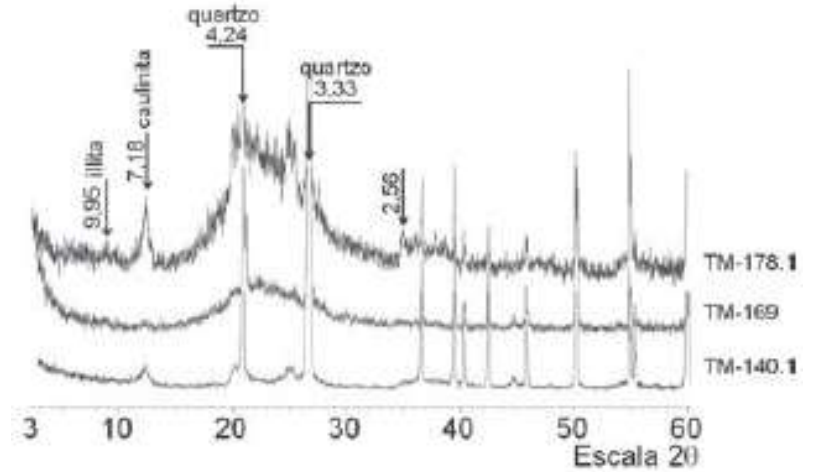
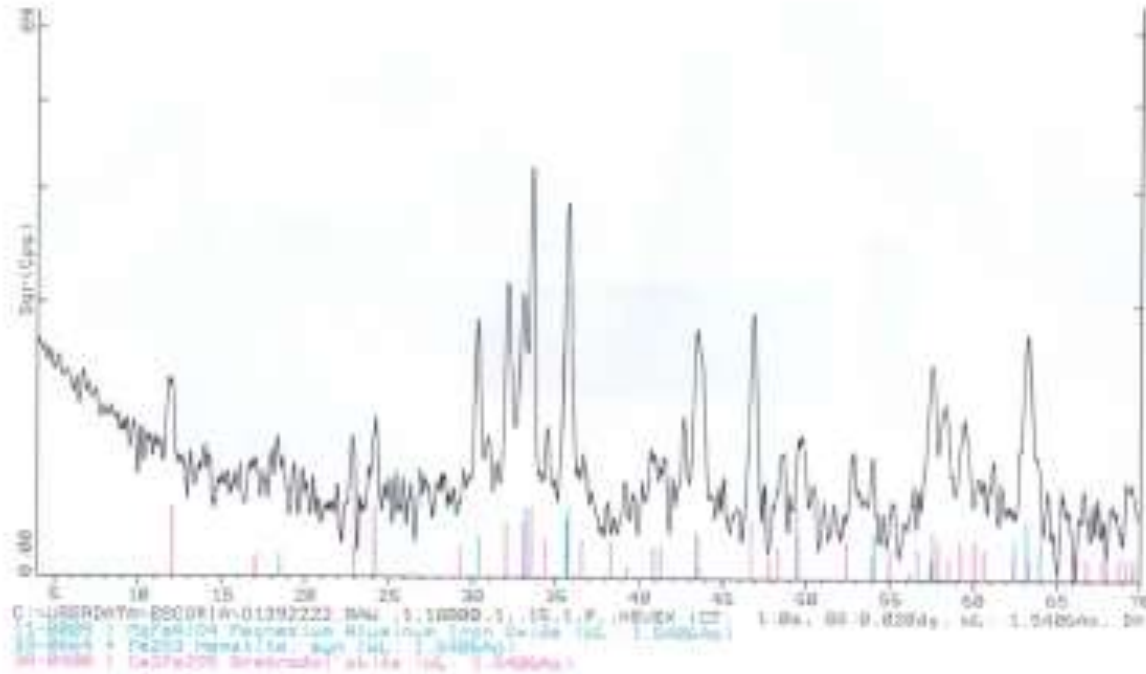


FIGURA 11 - Difratoqramas de raios X de esponjilites mostrando uma banda de material amorfo no intervalo 2θ de 18 a 32°

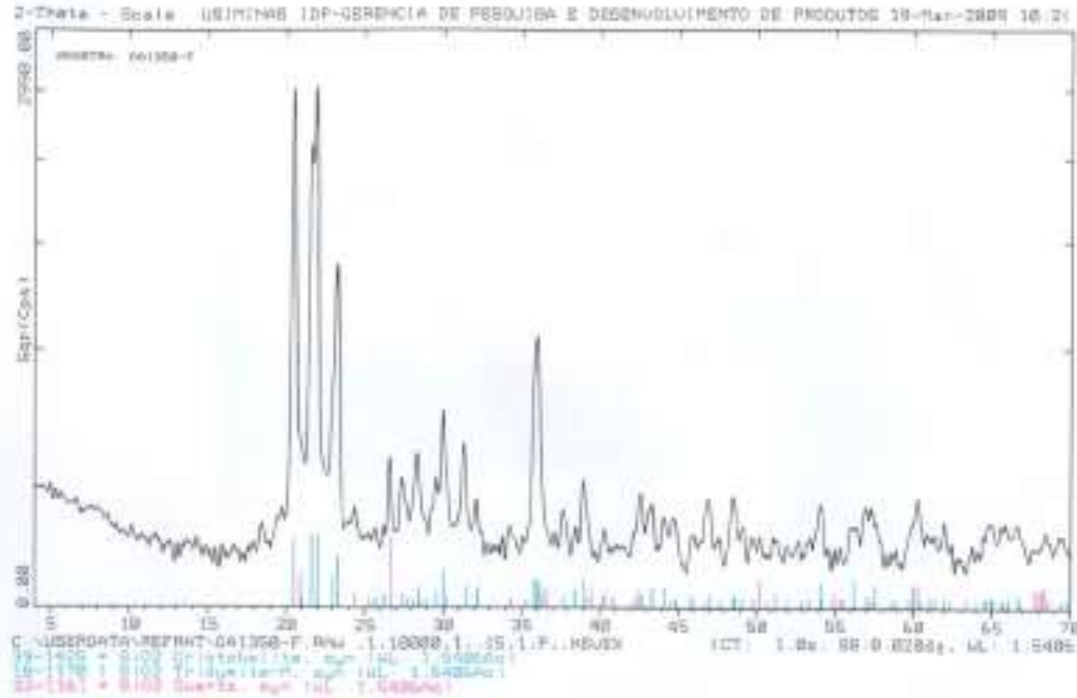
Difração de Raios-X

Identificação de fases em escórias de alto forno e aciaria



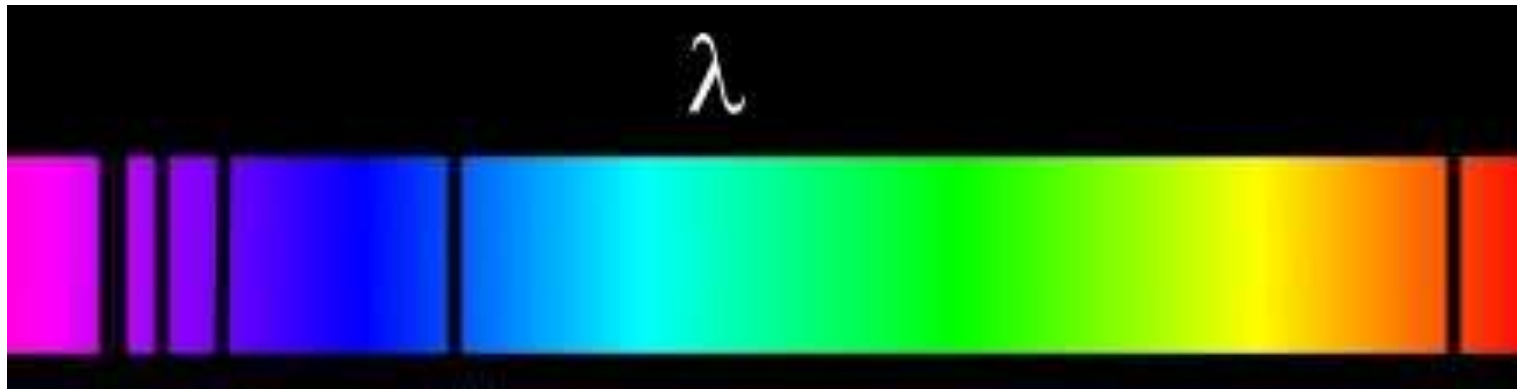
Difração de Raios-X

Identificação de fases em refratários para alto forno e convertedores



Controle de qualidade e otimização de refratários

Espectroscopia



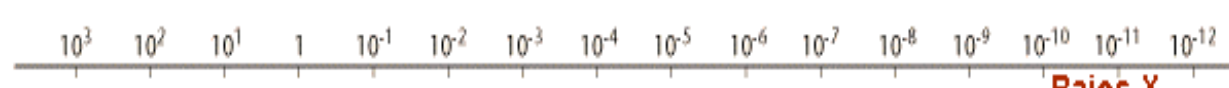
Espectroscopia Ultravioleta-visível (UV-Vis)

ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

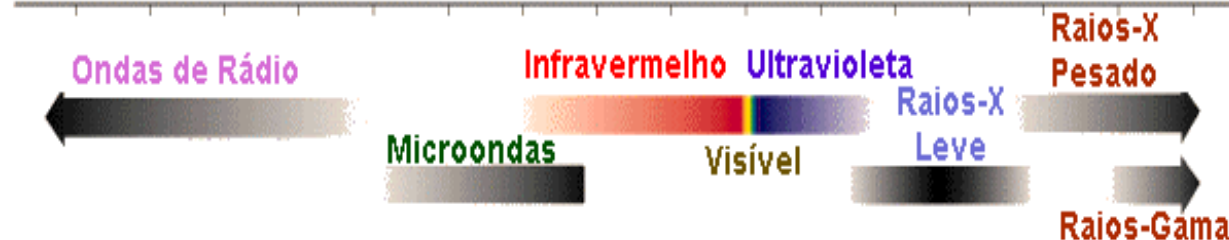
Tamanho do Comprimento de Onda



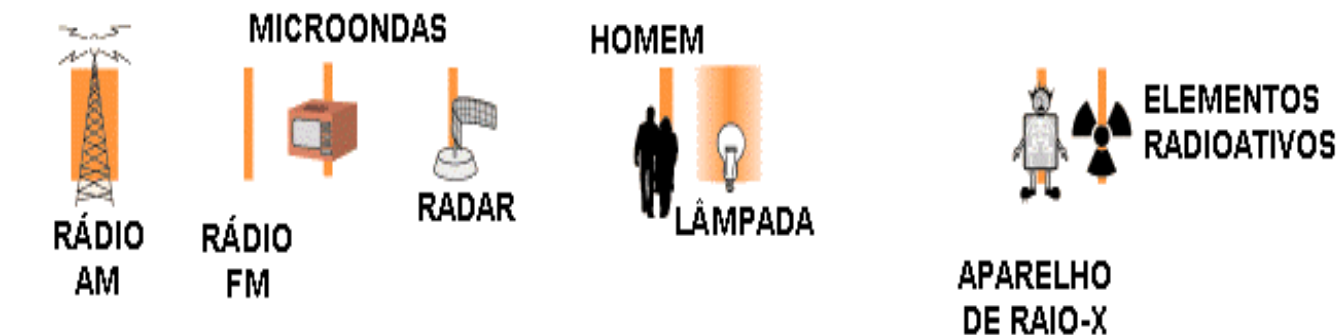
Comprimento de Onda (metros)



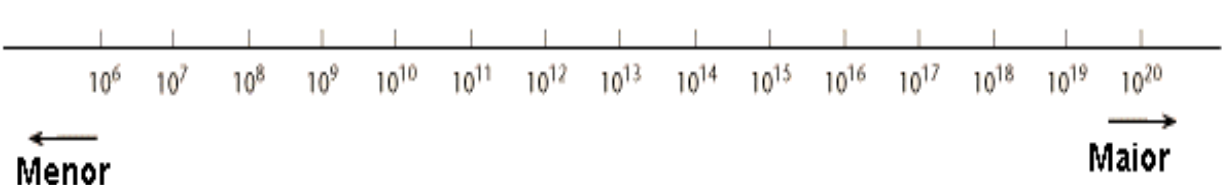
Nome Comum da Onda



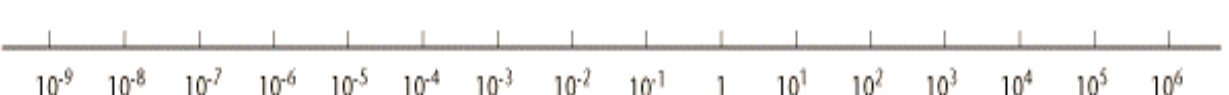
FONTE DE ORIGEM



Frequência (Ondas por Segundos)



Energia de um Photon (eletrovolts)



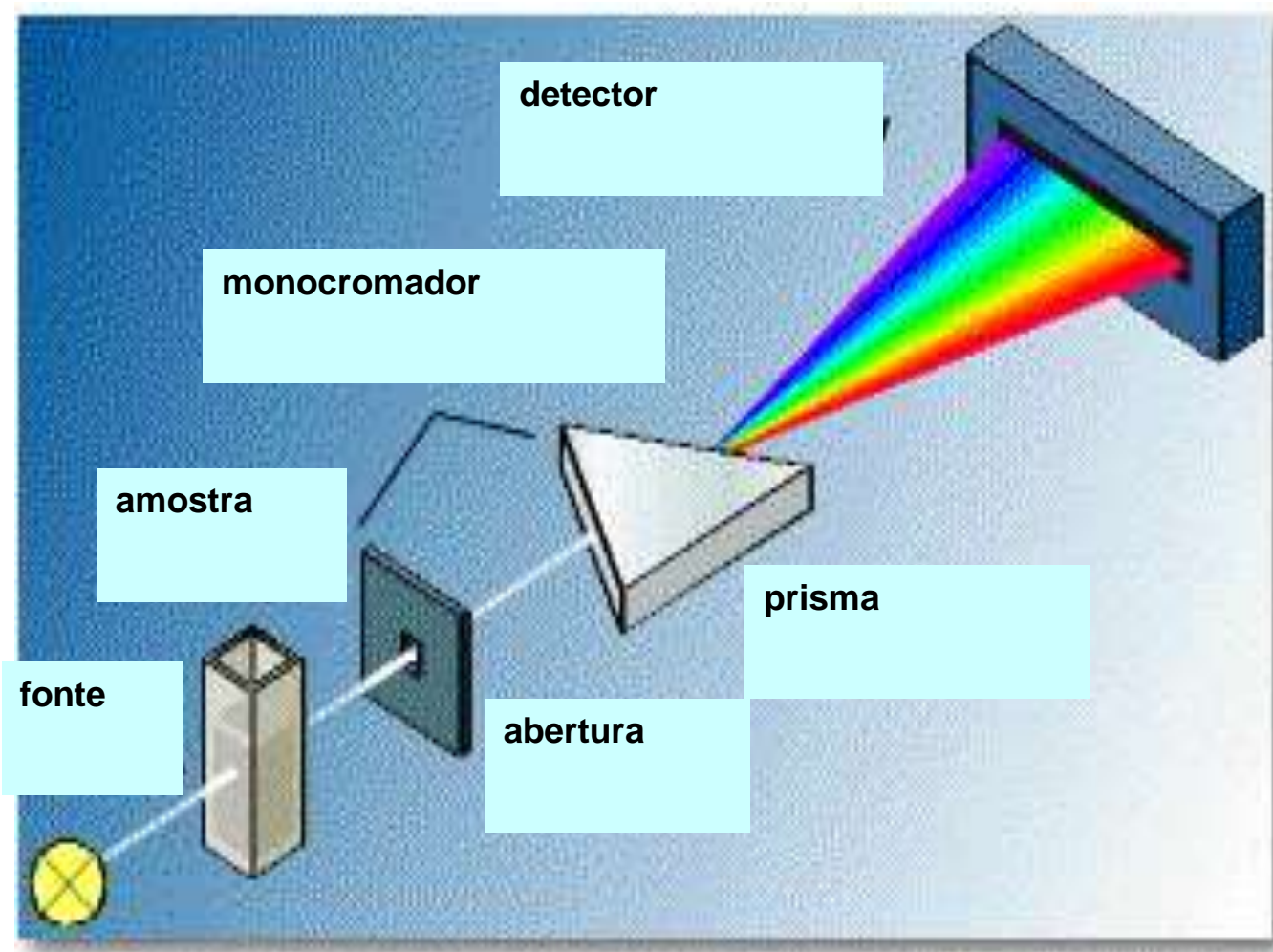


Figura.7.76. Ilustração do sistema de análise por espectroscopia no UV-Vis.

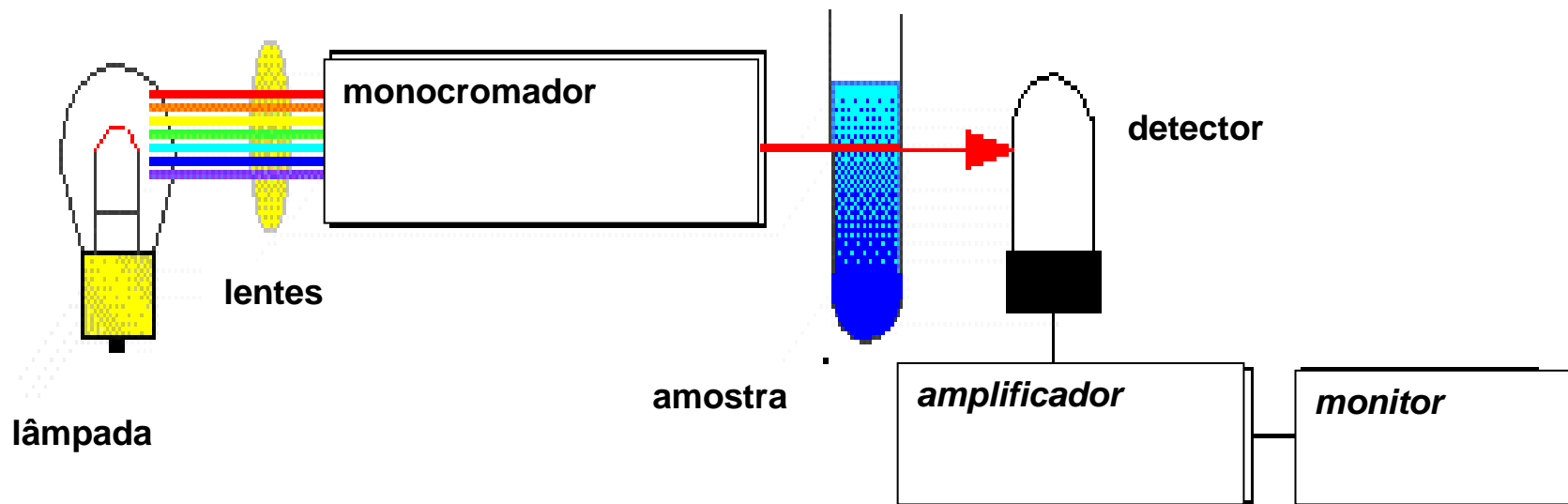
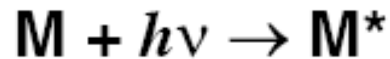


Figura.7.77. Representação da instrumentação do sistema de análise por espectroscopia no UV-Vis.

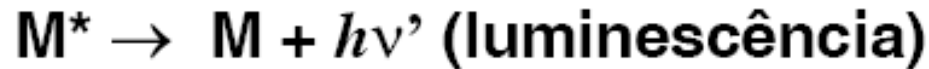
Espectroscopia

Processo de Absorção

- 1ª etapa: excitação eletrônica



- 2ª etapa: relaxação

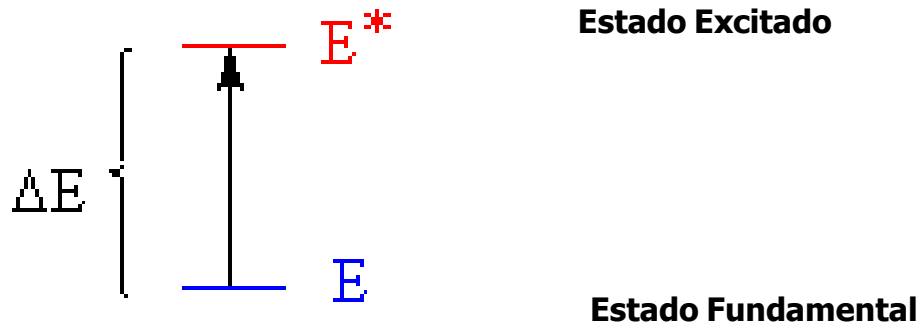


- O processo de absorção UV-vis envolve os elétrons de ligação

– Elétrons π , σ e n

Princípios de Espectroscopia de UV-Visível

Transições Eletrônicas



Cromóforo – Grupo de átomos responsáveis por transições eletrônicas

Fundamentos de Espectroscopia no Ultravioleta-visível

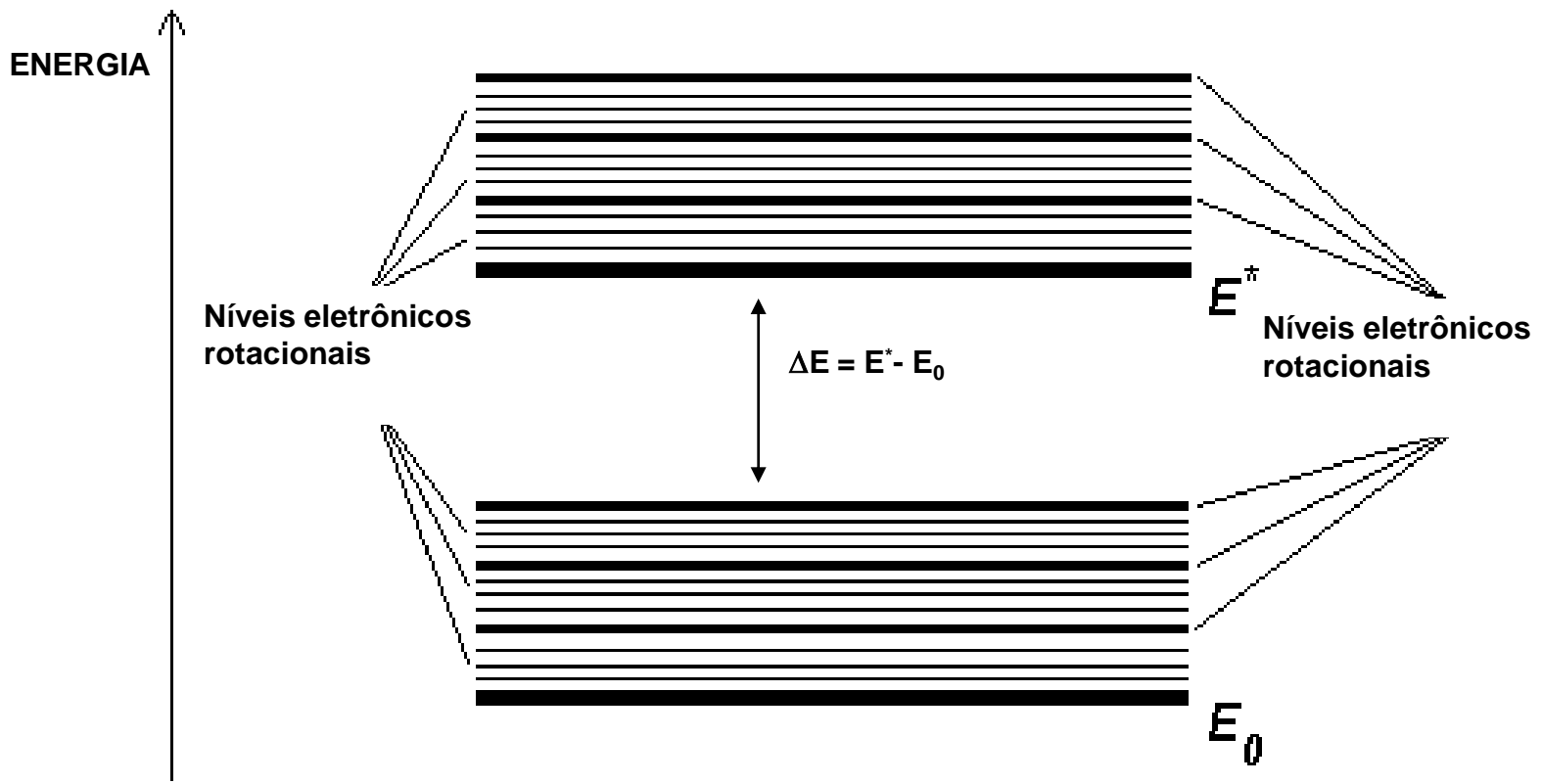


Figura.7.78. Diagrama de energia de orbitais moleculares com as bandas formadas. Os sub-níveis energéticos (intrabandas) são formados por estados vibracionais e rotacionais das moléculas.

Espécies contendo elétrons π , δ e n

- Como toda molécula orgânica possui ligações covalentes \therefore possui elétrons de valência que podem ser excitados a níveis energéticos mais elevados
- Quanto maior a força de ligação, maior a energia necessária para excitação \therefore ligações simples necessitam de radiações do ultravioleta do vácuo ($\lambda < 185 \text{ nm}$)
- Absorção no UV-vis depende da presença de grupos funcionais com elétrons de valência com energias de excitação menores \Rightarrow grupos *cromóforos*

Espectroscopia no Ultravioleta-visível

- Dentre as possíveis transições energéticas decorrentes de interações da radiação na faixa do UV-Vis, podemos citar:
 - $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (alcanos)
 - $\pi \rightarrow \pi^*$ (compostos alquenos, compostos carbonílicos, alquinos, nitro)
 - $n \rightarrow \sigma^*$ (compostos com oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios)
 - $n \rightarrow \pi^*$ (compostos carbonílicos)

Espectroscopia no Ultravioleta-visível

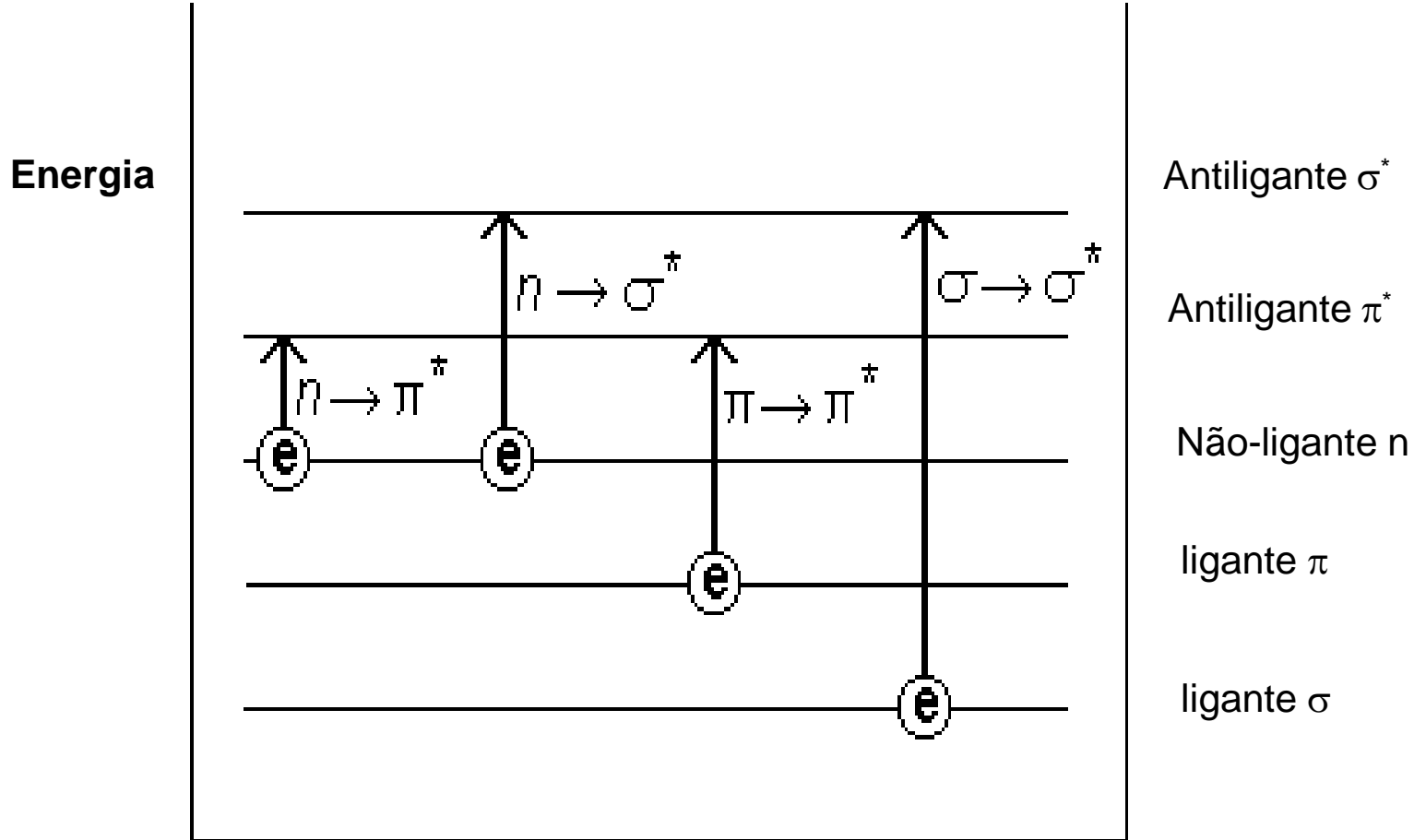


Figura.7.79. Diagrama de energia de orbitais moleculares com as diversas transições eletrônicas.

Transições Eletrônicas

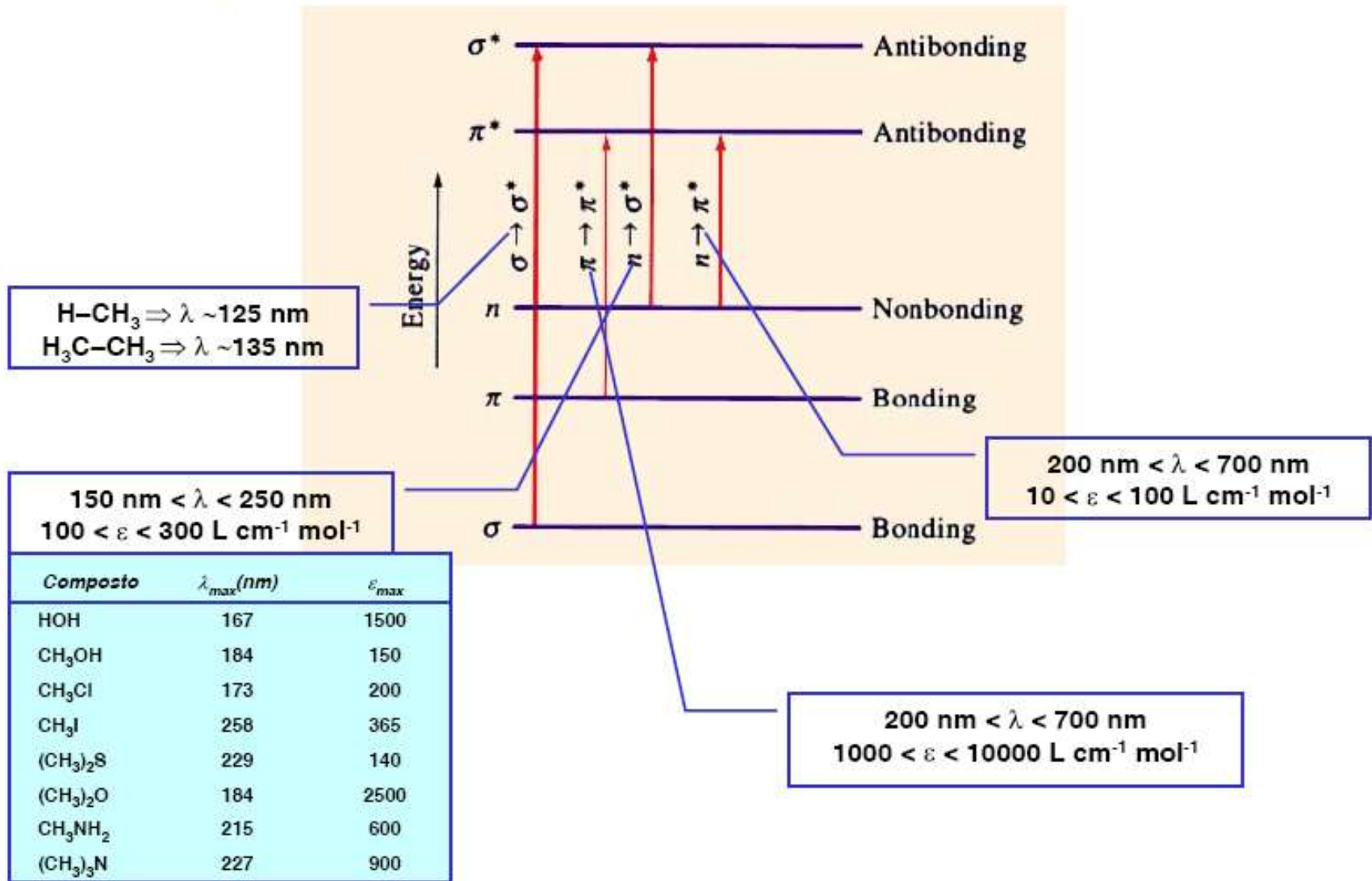


Diagrama de energia de orbitais moleculares - transições eletrônicas.

Aplicações de Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

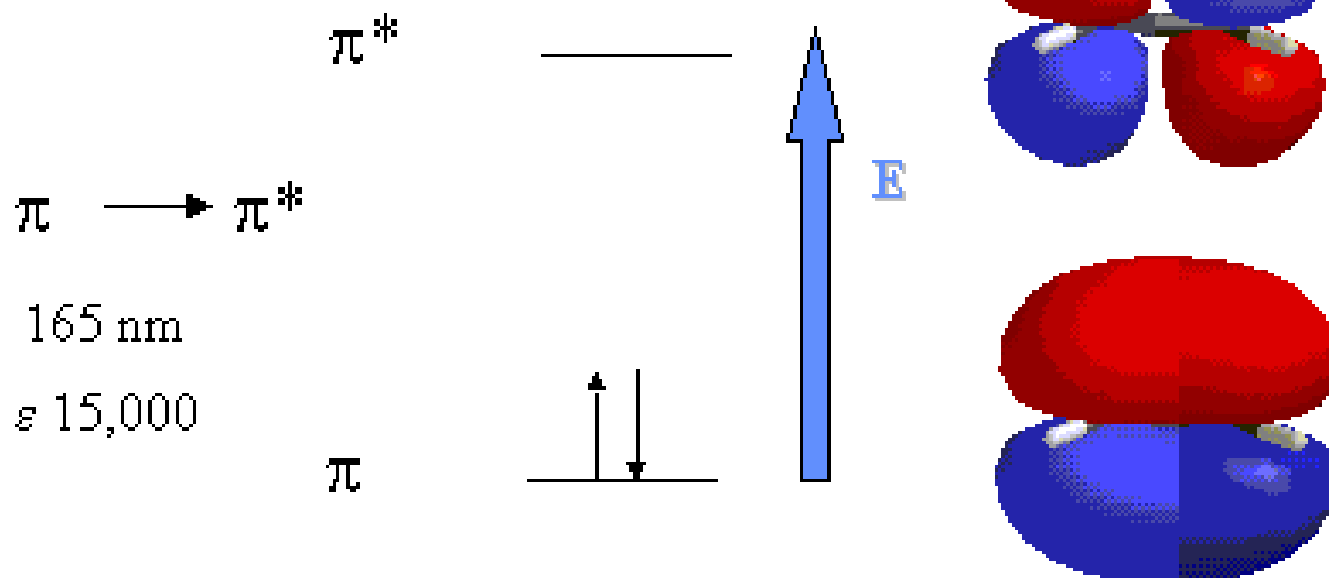
Absorção típica de algumas espécies orgânicas

Class	Transition	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$	Class	Transition	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
R—OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	R—NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
R—O—R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R—CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
R—NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
R—SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
R ₂ C=CR ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
R—C≡C—R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R—C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R—N=N—R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0	RCONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5

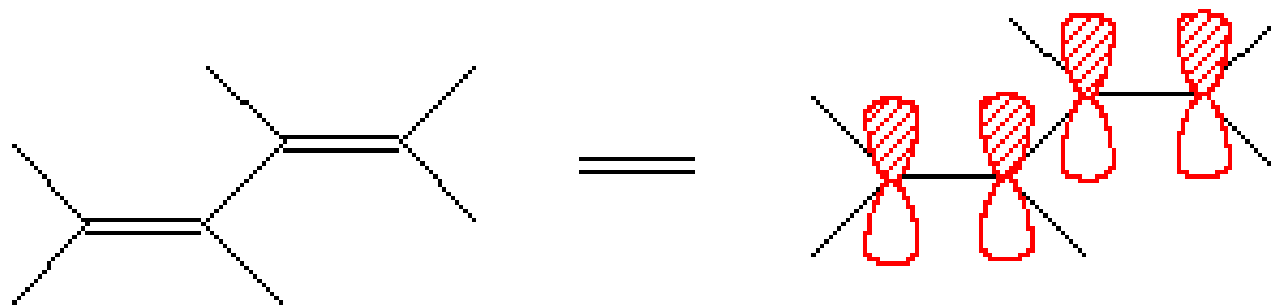
Figura.7.80. Tabela de transições eletrônicas características de diversos grupos orgânicos funcionais.

Cromóforos Comuns

Alcenos



Duplas ligações conjugadas



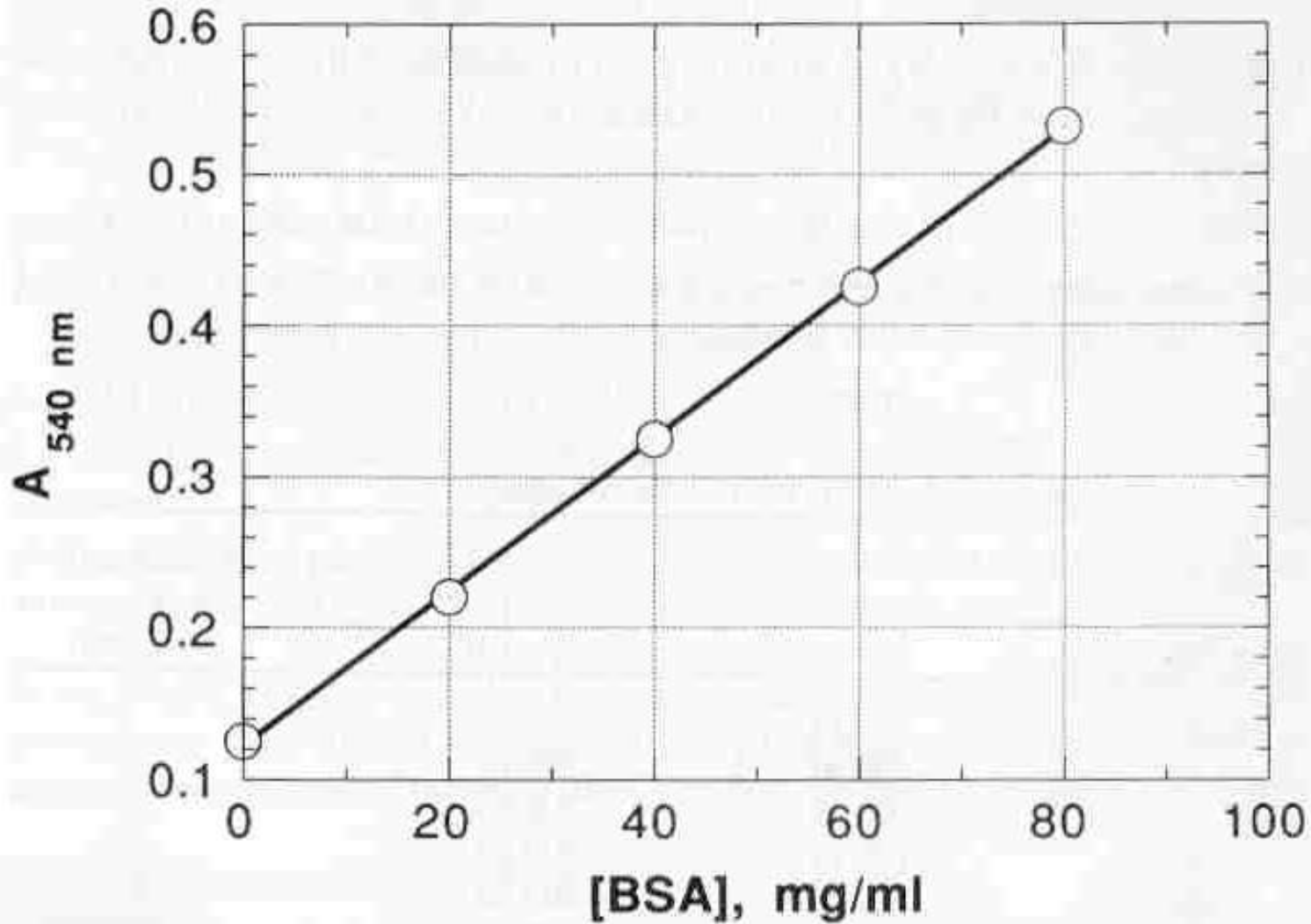
Conjugação abaixa a energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$

Conjugação de Cromóforos

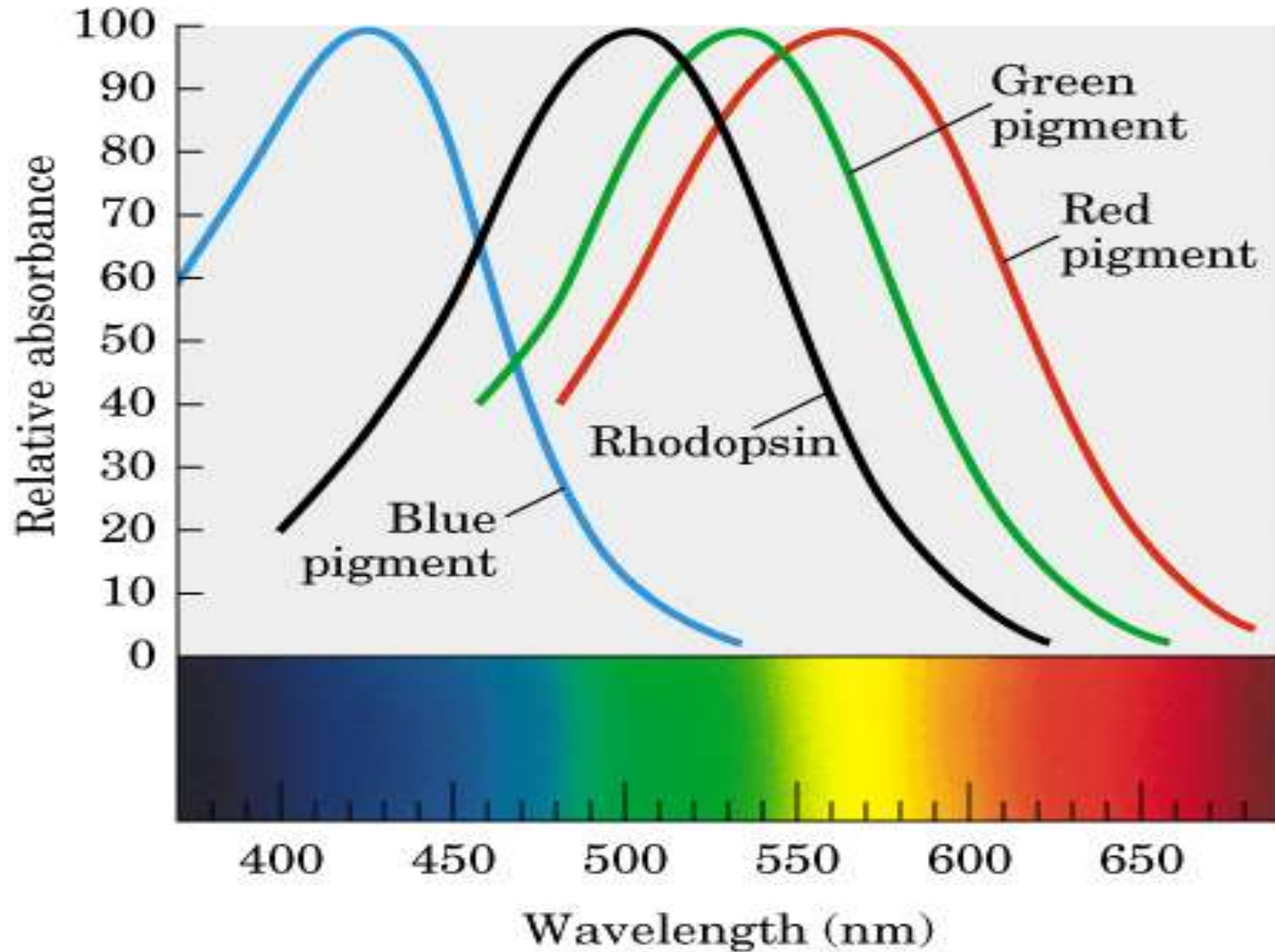
- **Deslocalização de elétrons π**
 - Envolvem 4 ou mais centros atômicos
 - Abaixamento do nível energético do orbital π^* \rightarrow diminui as diferenças energéticas com deslocamento da absorção para o vermelho (comprimentos de onda maiores)

Composto	Tipo	$\lambda_{max}(nm)$	ϵ_{max}
<chem>CH3CH2CH2CH=CH2</chem>	Olefina	184	10000
<chem>CH2=CHCH2CH2CH=CH2</chem>	Diolefina (ñ conjugada)	185	20000
<chem>CH2=CHCH=CH2</chem>	Diolefina (conjugada)	217	21000
<chem>CH2=CHCH=CHCH=CH2</chem>	Triolefina (conjugada)	250	-
<chem>CH3CH2CH2CH2(C=O)CH3</chem>	Cetona	282	27
<chem>CH2=CHCH2CH2(C=O)CH3</chem>	Cetona insaturada (nc)	278	30
<chem>CH2=CH(C=O)CH3</chem>	Cetona insaturada (conj)	324	24
		219	3000

Espectroscopia no Ultravioleta-visível



Pigmentos e Proteínas



Espectroscopia no Infravermelho

Espectroscopia no Infravermelho

Introdução

- A interação da radiação com a matéria pode levar ao seu redirecionamento e/ou a transições entre os níveis de energia dos átomos e moléculas.

Espectroscopia no Infravermelho

- Uma transição proveniente de um nível de energia mais alto para um nível mais baixo:
- **Emissão** se a energia é transferida para o campo de radiação, ou **decaimento** não radioativo se nenhuma radiação é emitida.
- Uma transição de um nível mais baixo para um nível mais alto com transferência de energia do campo de radiação para o átomo ou molécula é chamada de **absorção**.

Espectroscopia no Infravermelho

- O resultado da interação da radiação com a matéria depende diretamente da energia incidente, associada ao comprimento de onda da radiação eletromagnética.

- $$E = h \nu \quad (7.10)$$

- Onde: E, representa energia da radiação incidente, h é a constante de Planck e ν , a frequência da radiação.

Espectroscopia no Infravermelho

- O comprimento de onda (λ) e a frequência (ν) estão relacionados através da velocidade de propagação da luz (c) no meio, conforme mostrado na Equação.

- $$c = \lambda \cdot \nu; \quad (7.11)$$

Espectroscopia no Infravermelho

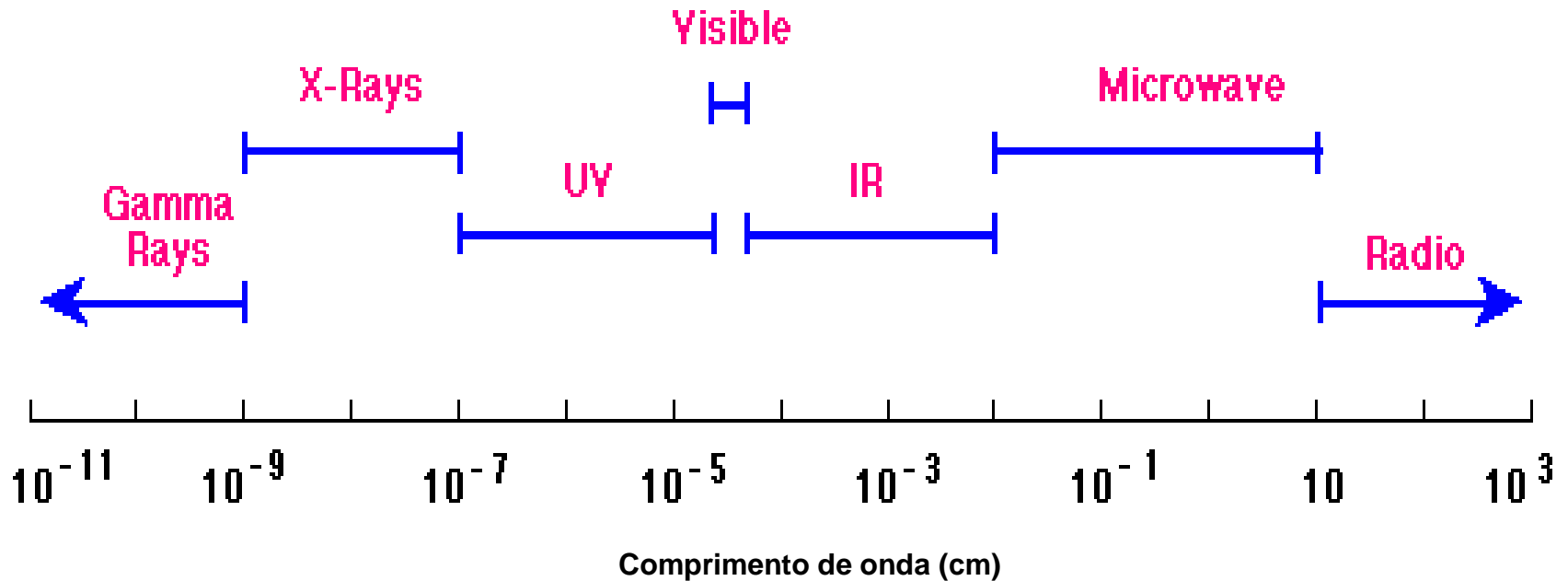


Figura.7.65. Espectro eletromagnético indicando a região do infravermelho

Espectroscopia no Infravermelho

Tabela.7.2. Regiões do espectro de infravermelho.

Região	Comprimento de onda (μm)	Número de onda (cm^{-1})	Frequência (Hz)
próximo	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
médio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
distante	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
mais utilizado	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

7.3.3.1.1. Fontes de radiação na faixa do Infravermelho (IR)

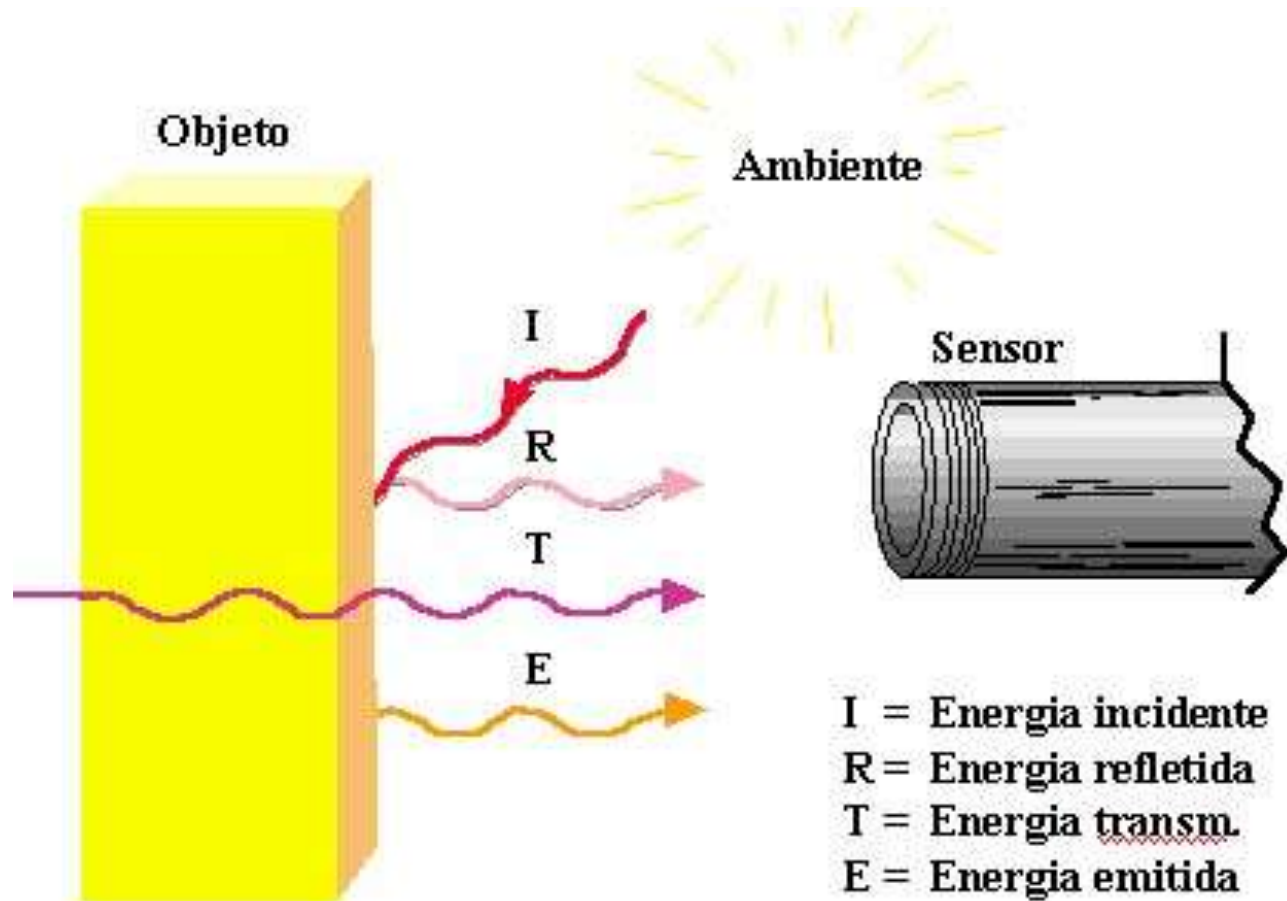


Figura.7.65a. Fontes de Energia do Infravermelho.

7.3.3.2. Mudanças de Dipolo Durante Vibrações e Rotações

- Uma molécula deve sofrer uma mudança no momento dipolo, como uma consequência de sua movimentação vibracional ou rotacional, para que ocorra a absorção da radiação no infravermelho.

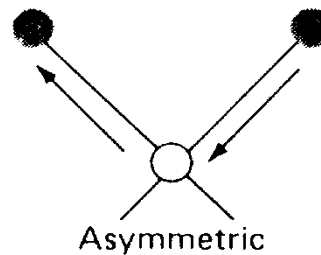
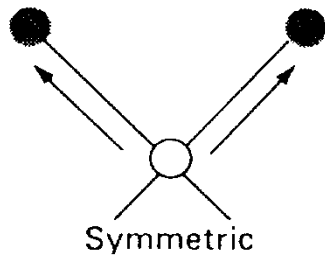
7.3.3.3. TRANSIÇÕES ROTACIONAIS

- A energia necessária para provocar uma mudança no nível de rotação é pequena e corresponde a radiações de cerca de 100 cm^{-1} ou menores.

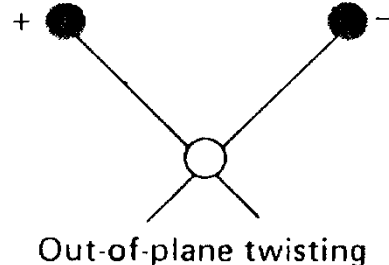
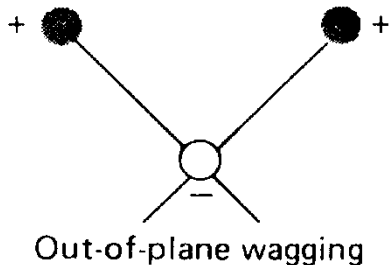
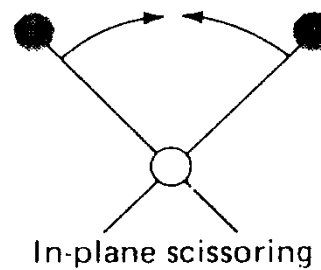
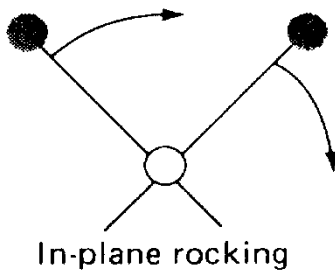
7.3.3.4. TRANSIÇÕES VIBRACIONAIS-ROTACIONAIS

- Os níveis de energia vibracionais também são quantizados e para a maioria das moléculas a diferença de energia entre os estados quânticos corresponde à região do infravermelho médio.

7.3.3.5. TIPOS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES



(a) vibrações de estiramento



(b) vibrações de dobramento

Figura.7.66. Tipos de vibrações moleculares.
(Nota: + indica um movimento se aproximando do leitor; - indica um movimento se afastando do leitor).

7.3.3.6. MODELO MECÂNICO DE UMA VIBRAÇÃO DE ESTIRAMENTO EM UMA MOLÉCULA DIATÔMICA

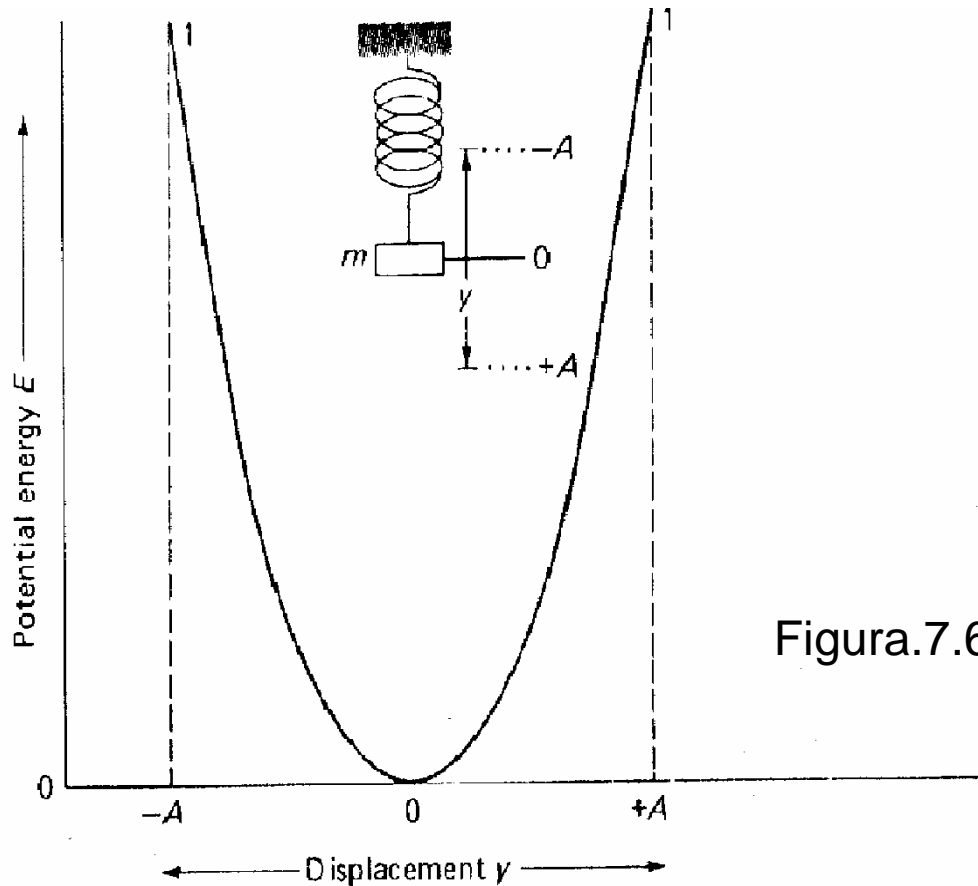


Figura.7.67a. Diagrama de energia potencial.

(a)

Espectroscopia no Infravermelho

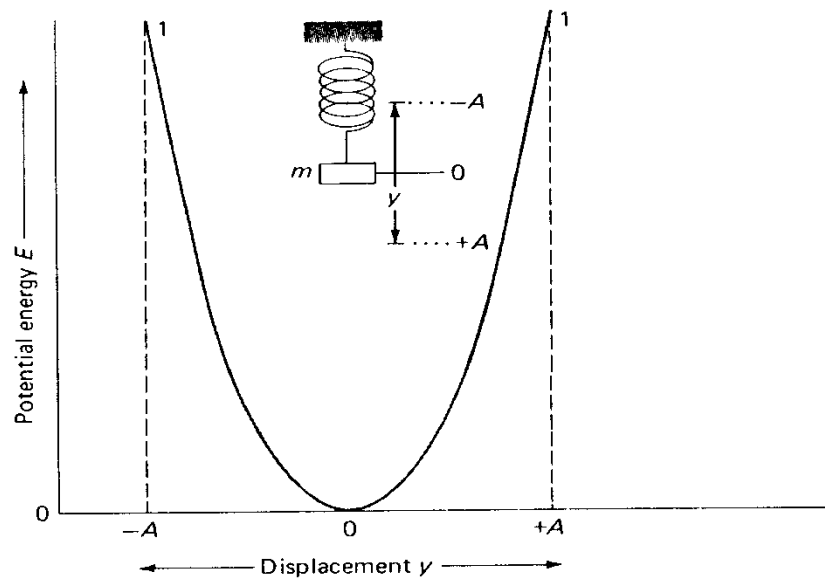
- Considerando a vibração de uma massa presa a uma mola que está suspensa a partir de um objeto imóvel, a força restauradora, F , é proporcional à distância, y , em relação à posição de equilíbrio (Equação 7.12, Lei de Hooke). Isto é,

$$F = -ky \quad (7.12)$$

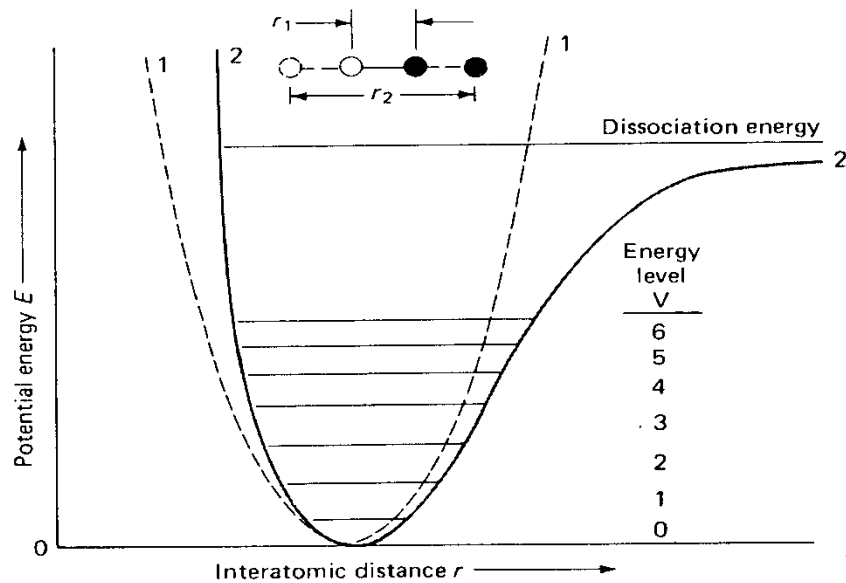
7.3.3.6.1. Energia Potencial de um Oscilador Harmônico

- A energia potencial é definida pela Equação.7.13:

$$E = \frac{1}{2} ky^2 ; \quad (7.13)$$



(a)



(b)

Figura.7.67. Diagramas de energia potencial.
 Curva (a): oscilador harmônico;
 Curva.(b): oscilador anarmônico.

7.3.3.7.1. Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão Interna

- Espectroscopia de reflexão interna é uma técnica para obtenção de espectros de infravermelho de amostras que são difíceis de se lidar, tais como sólidos de solubilidade limitada, filmes, fios, pastas, adesivos e pós.

Espectroscopia no Infravermelho

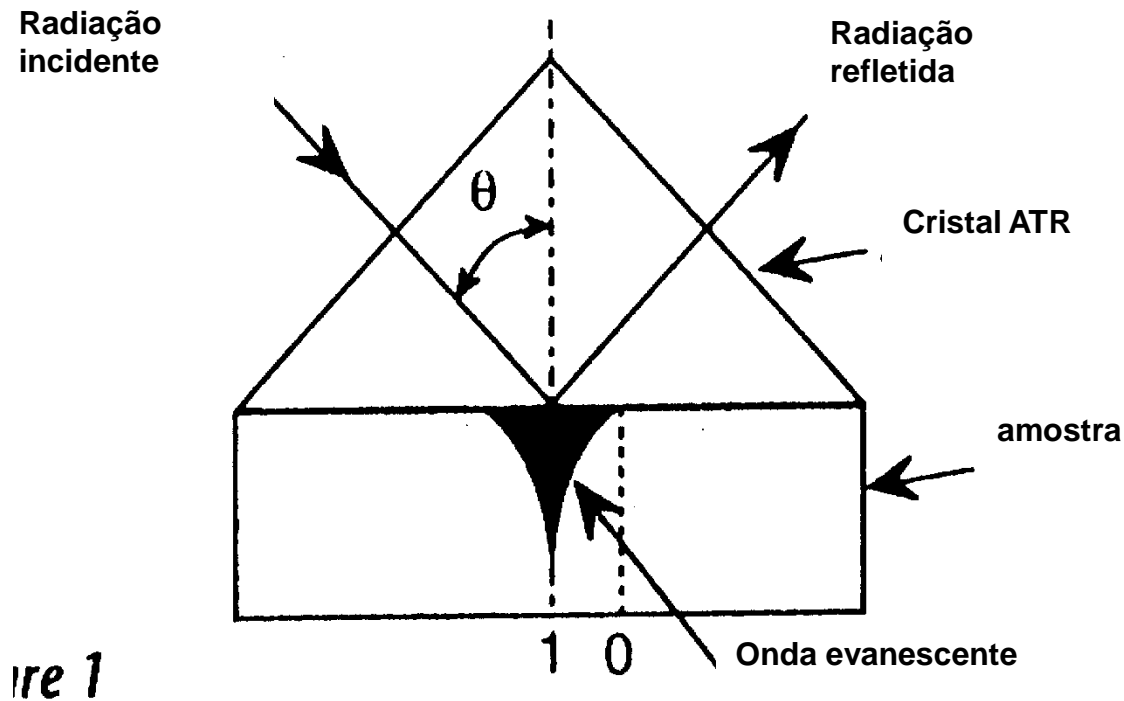


Figura.7.68 - Aparato de ATR.

Espectroscopia no Infravermelho

7.3.3.7.2. Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa

- A espectroscopia de refletância difusa por transformada de Fourier (*DRIFTS*) oferece vantagens:

Espectroscopia no Infravermelho

- Análise de amostras sem qualquer (ou com uma mínima) preparação prévia;
- Elevada sensibilidade (até poucos ppm);
- Habilidade de analisar a maioria dos materiais que não refletem, incluindo materiais de elevada opacidade ou materiais fracamente absorventes;
- Habilidade de analisar superfícies irregulares ou recobrimentos, tais como os recobrimentos poliméricos;
- Aplicabilidade para amostras muito grandes, através do uso de acessórios especiais.

Espectroscopia no Infravermelho

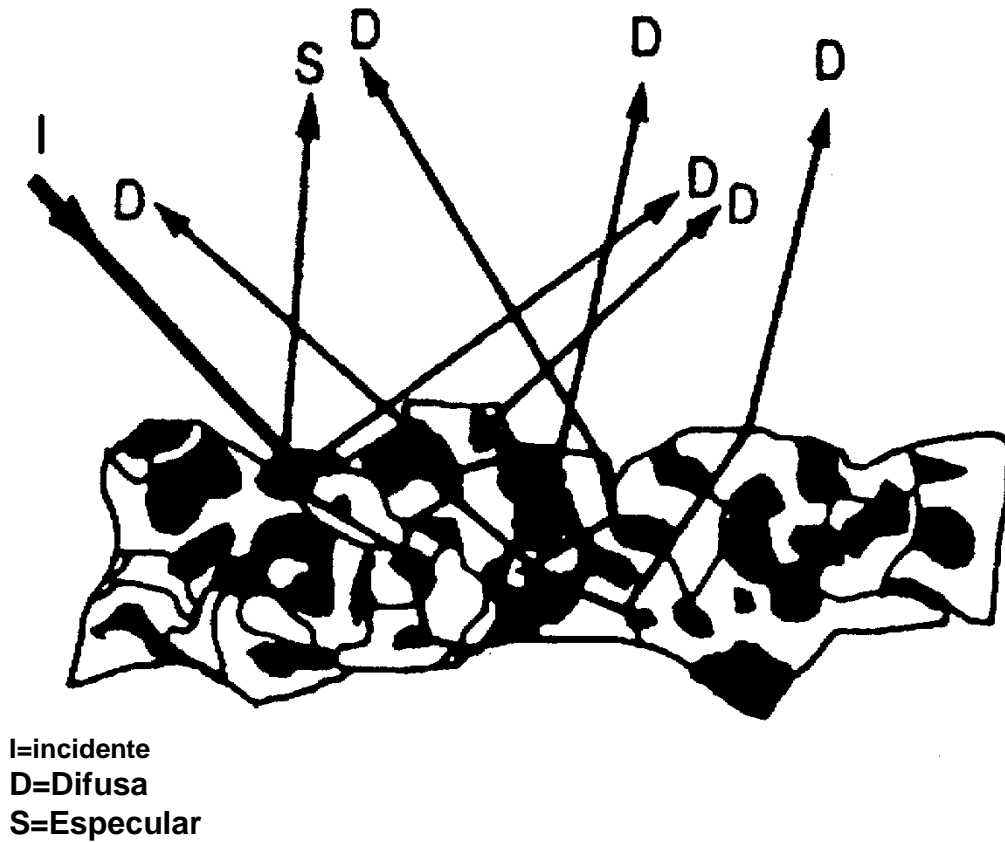


Figura.7.69. Esquema da reflexão difusa.

Espectroscopia no Infravermelho

Reflexão especular

- A técnica de reflexão especular coleta apenas aquela radiação refletida a partir da superfície frontal da amostra.

Espectroscopia no Infravermelho

7.3.3.8. As vantagens do FT - IR (Transformada de Fourier)

- Espectrômetros de infravermelho operando com interferômetros (FT-IR)
- O FT-IR analisa um espectro inteiro no mesmo intervalo de tempo de que um IR convencional demoraria em analisar um simples elemento espectral.

Espectroscopia no Infravermelho

Aplicações de espectroscopia de infravermelho

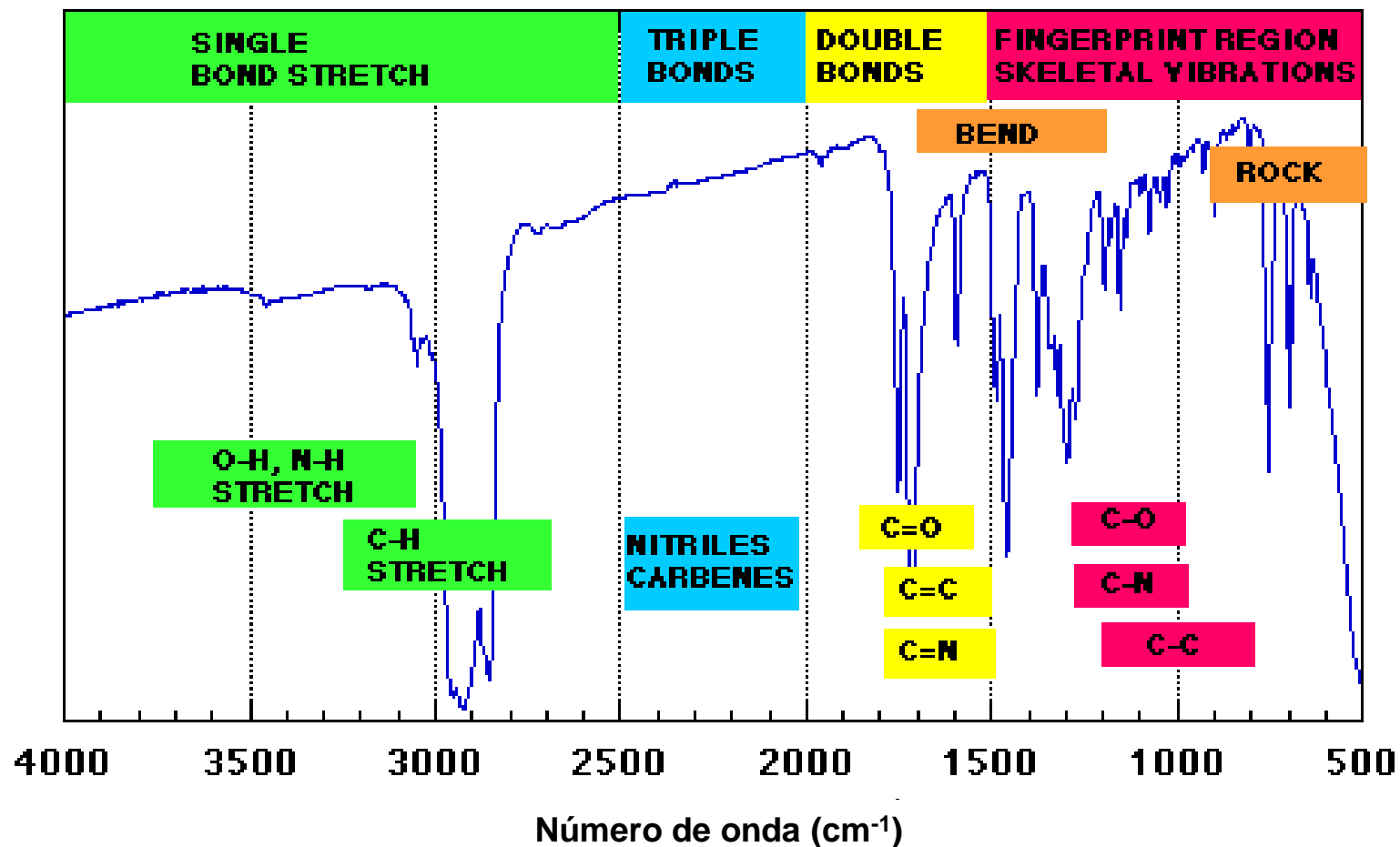


Figura.7.70. Espectro representativo de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

Espectroscopia no Infravermelho

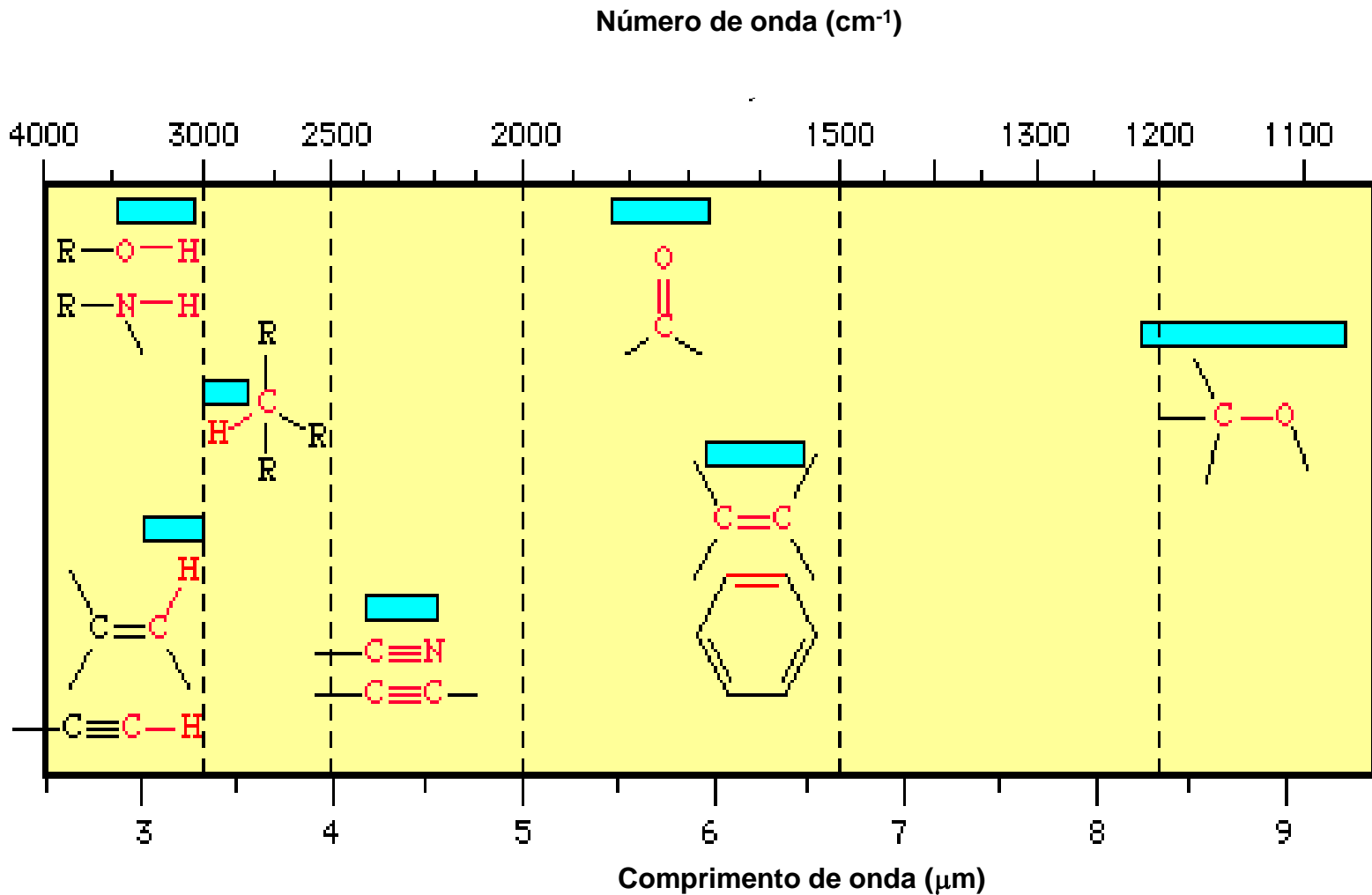
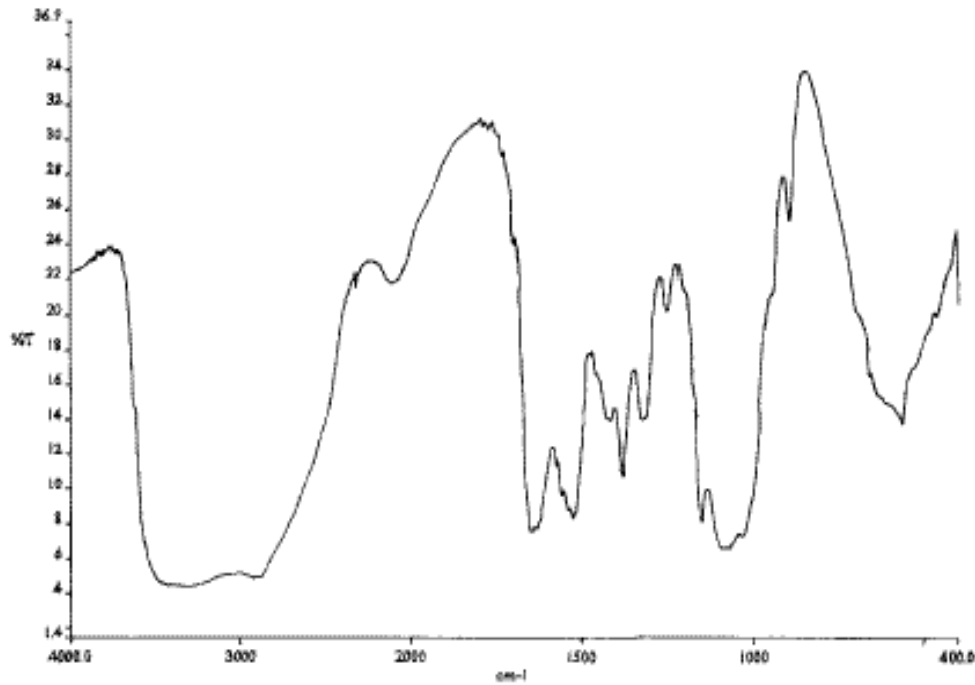
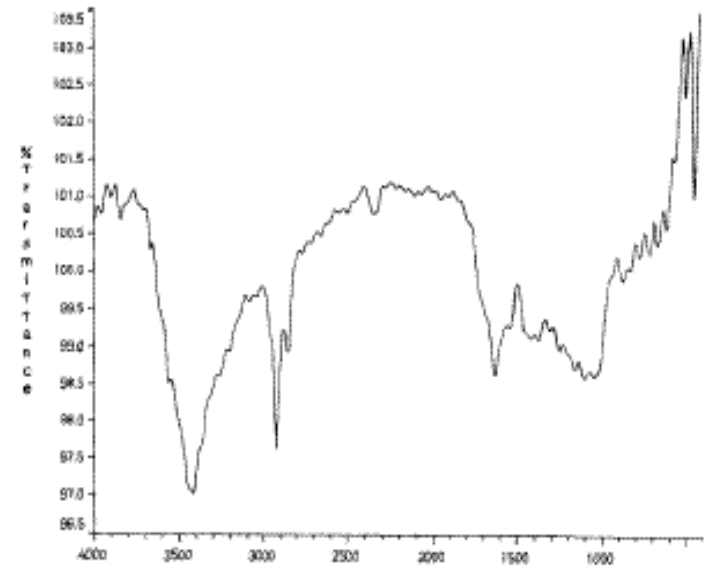


Figura.7.71. Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

Espectroscopia no Infravermelho



(a)



(b)

Figura.7.72. Biomateriais: (a) carboidrato; (b) gelatina

Espectroscopia no Infravermelho

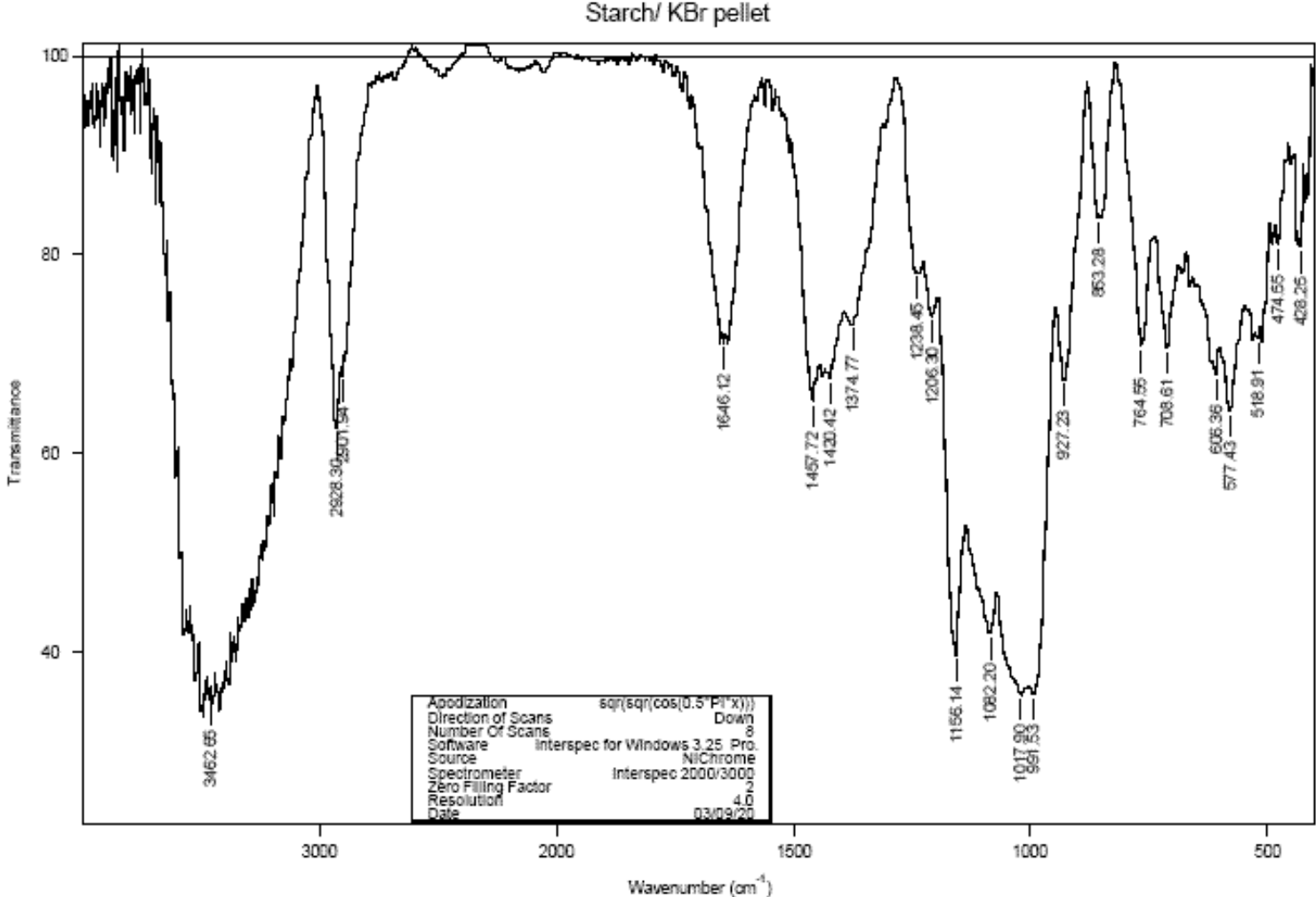


Figura.7.73. Biomateriais: Espectro do amido (carboidrato)

Espectroscopia no Infravermelho

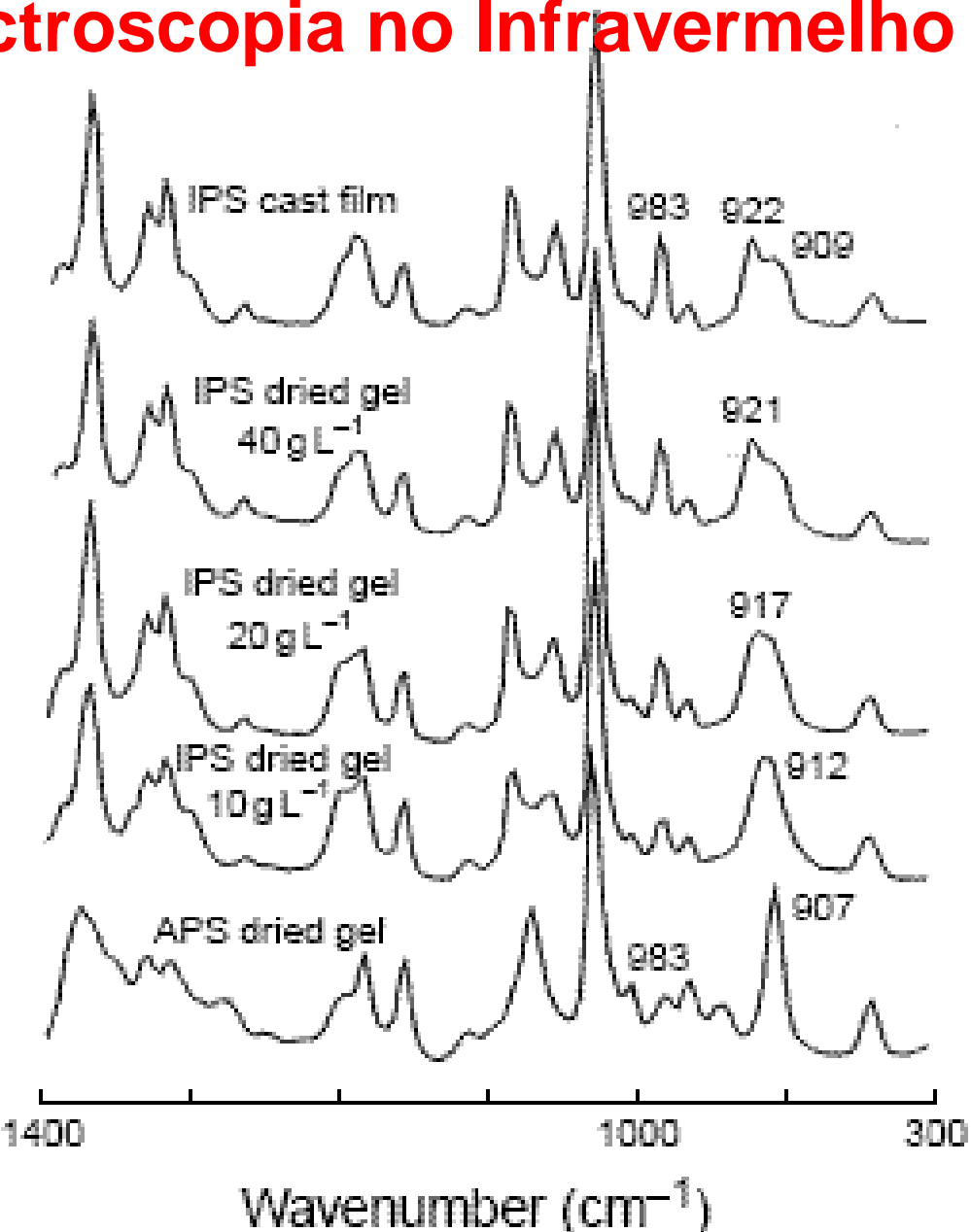


Figura.7.74. Biomateriais: evolução microestrutural de um polímero (poliestireno)

Espectroscopia no Infravermelho

Polyamide/ KBr pellet

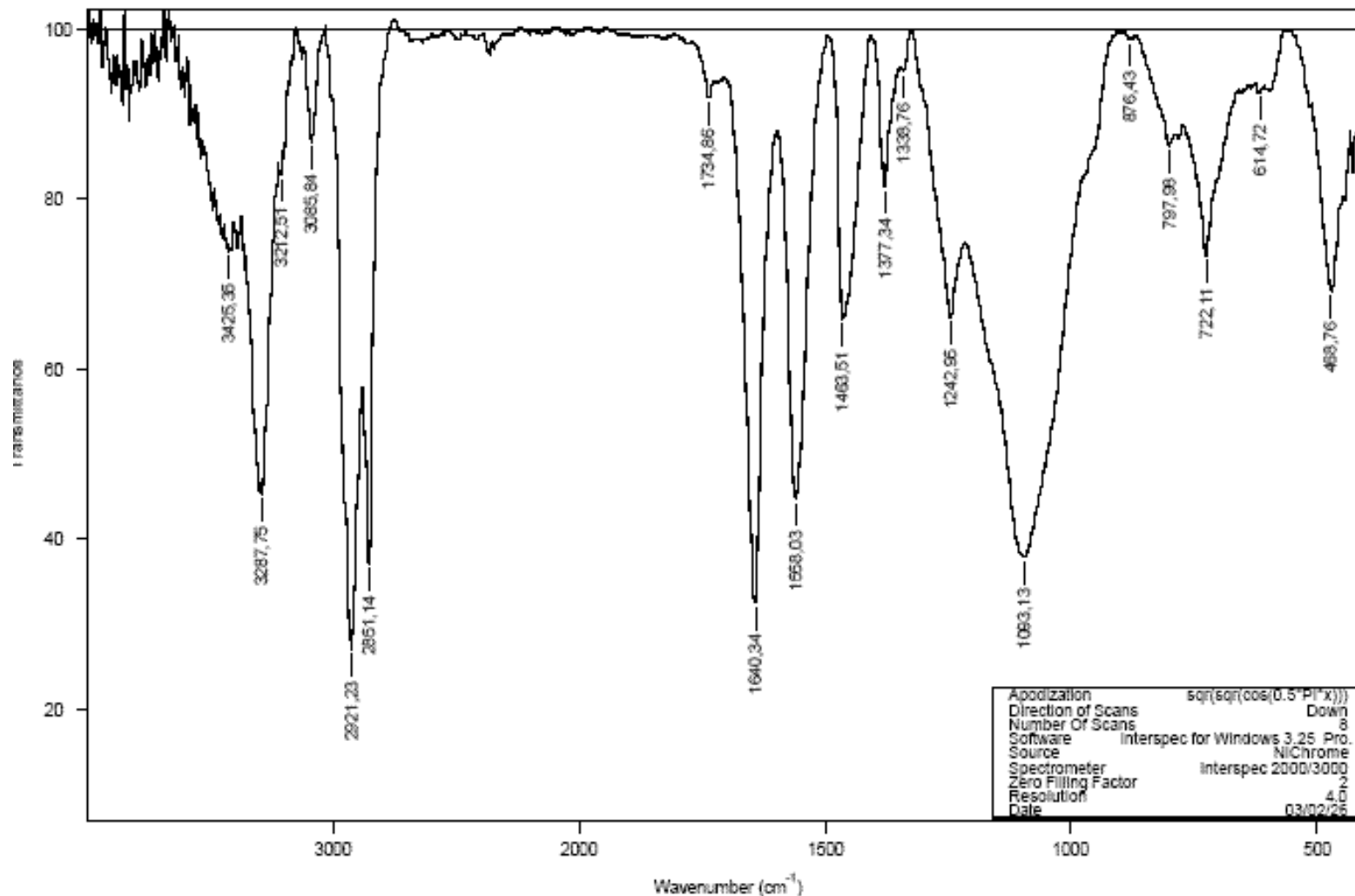


Figura.7.75. Espectro de polímero (poliamida).



ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Dra. Alexandra A P Mansur

Maio/2011

Espectroscopia no Infravermelho

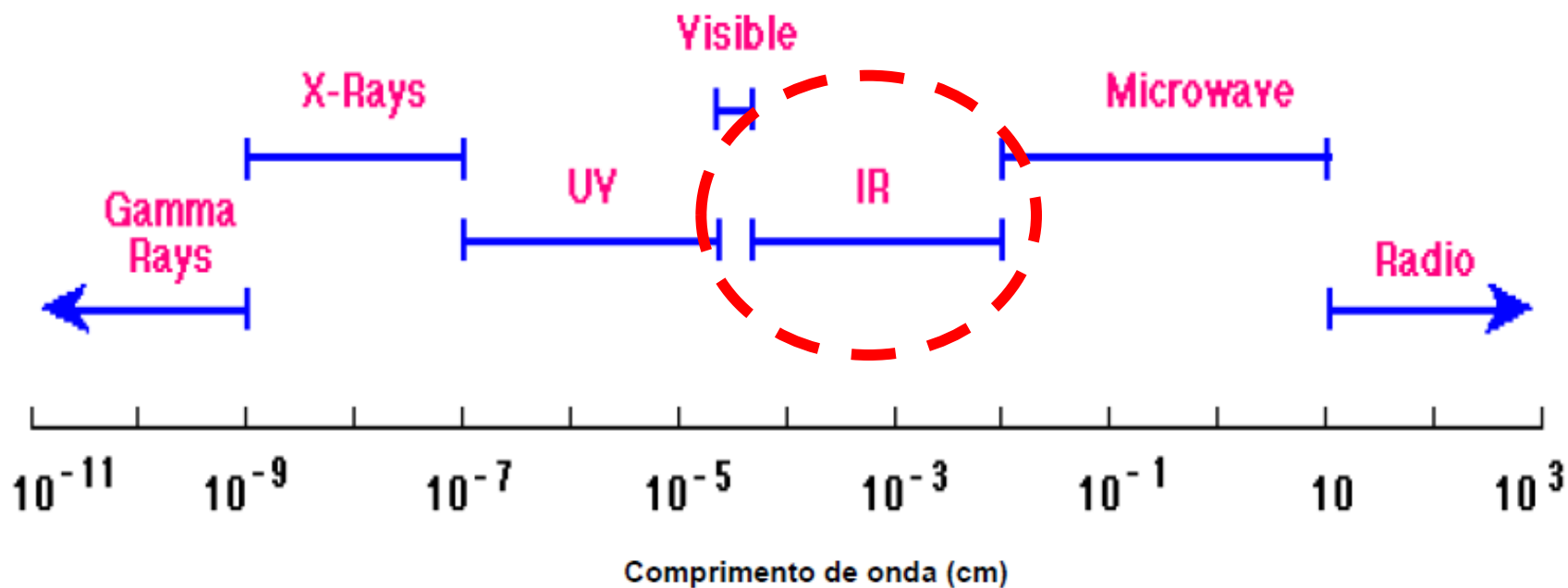


Figura.7.65. Espectro eletromagnético indicando a região do infravermelho

A interação da radiação com a matéria pode levar ao seu redirecionamento e/ou a transições entre os níveis de energia dos átomos e moléculas.

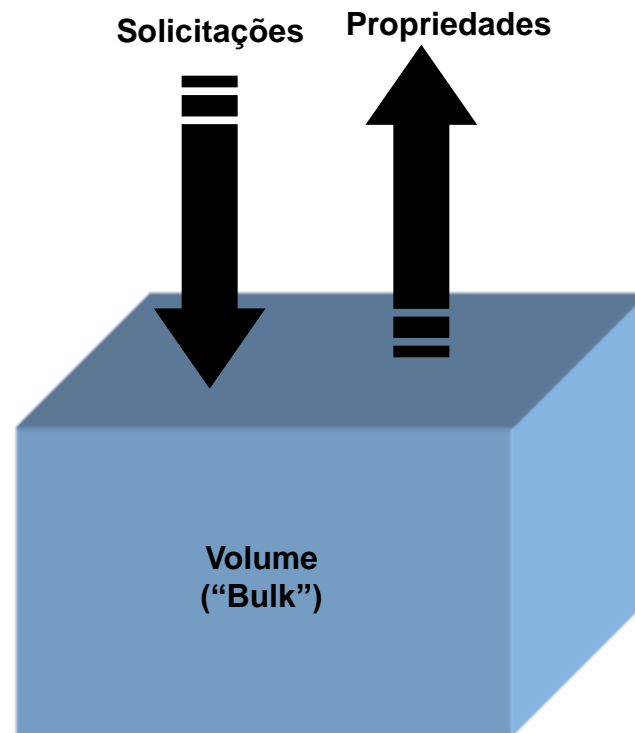
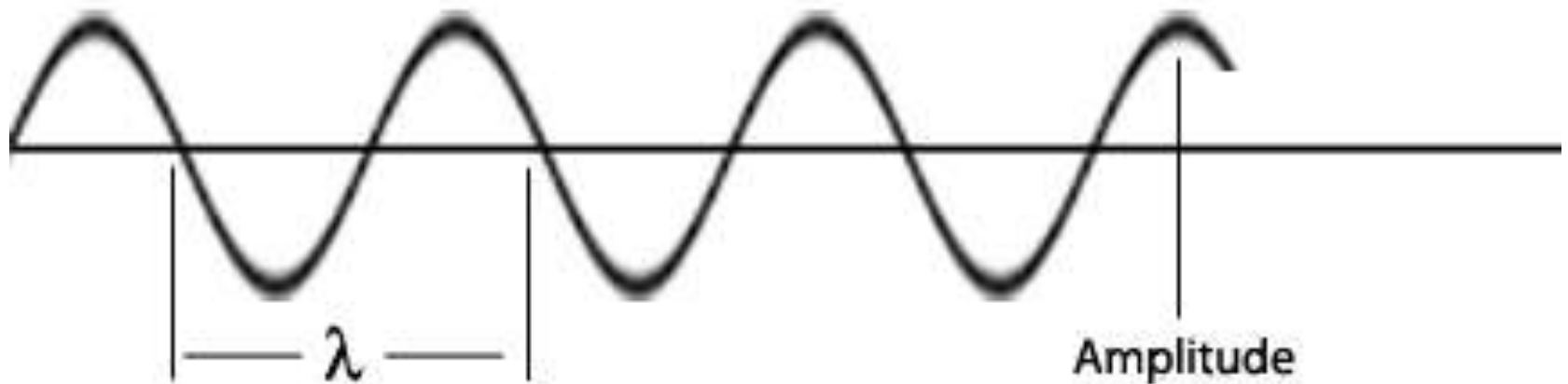


Diagrama representativo da caracterização de um material

Radiação eletromagnética



Período = tempo de uma oscilação completa (tempo, s)

Frequência (ν) = 1/Período (1/tempo, 1/s = Htz)

Número de onda = número de ondas por cm

Número de onda = $1/\lambda$ (comprimento⁻¹, cm⁻¹)

Diagrama esquemático de uma onda eletromagnética

- A relação da velocidade de propagação da onda (c) com sua frequência de oscilação (ν) e o comprimento de onda (λ) é dado por:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

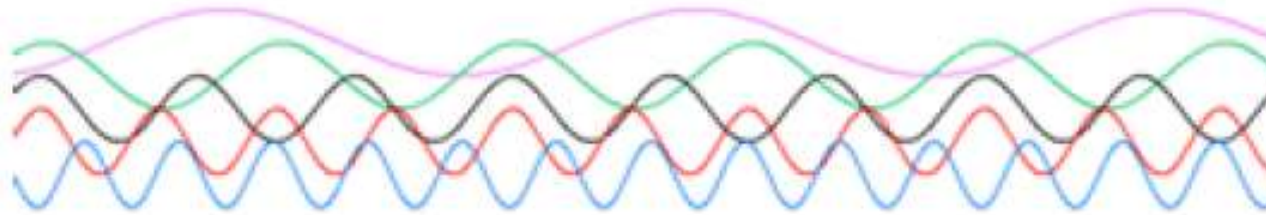
$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s (radiação no vácuo)}$$

- A energia de uma radiação (E), está relacionada com a frequência de vibração (ν) e a constante de Planck (h):

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

$$h = 4,13566743 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$$

Espectroscopia no Infravermelho



$\downarrow E \quad \downarrow \nu \quad \uparrow \lambda$

$\uparrow E \quad \uparrow \nu \quad \downarrow \lambda$

Menor energia
Menor frequência



Maior comprimento de onda



Menor número de onda

Maior energia
Maior frequência
(número de ondas)



Menor comprimento da onda



Maior número de onda

Espectroscopia no Infravermelho

Tabela.7.2. Regiões do espectro de infravermelho.

Região	Comprimento de onda (μm)	Número de onda (cm^{-1})	Frequência (Hz)
próximo	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
médio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
distante	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
mais utilizado	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

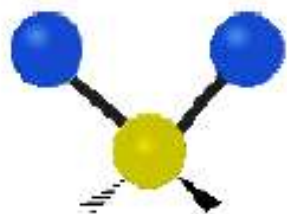
Espectroscopia no Infravermelho

FAIXA	ENERGIA (eV)	EFEITO NA MATÉRIA
Distante	0,001-0,02	Rotações
Médio ou Fundamental	0,5-0,02	Rotações e Vibrações
Próximo	1,6-0,5	Múltiplos da energia vibracional
Mais utilizada	0,5-0,08	Vibrações

A espectroscopia na região do infravermelho estuda transições entre os níveis energéticos da rotação e vibração molecular

Espectroscopia no Infravermelho

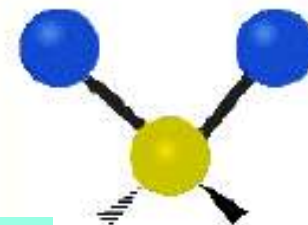
MODOS DE VIBRAÇÃO



ESTIRAMENTO

(deformação axial)

Mudança na distância interatômica ao longo do eixo

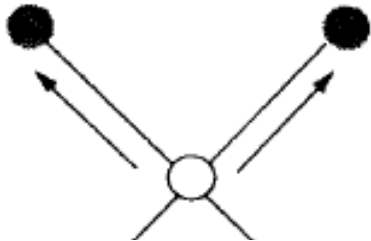


DEFORMAÇÃO OU DOBRAMENTO

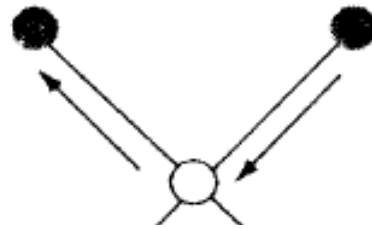
(deformação angular)

Mudança no ângulo entre duas ligações

Espectroscopia no Infravermelho

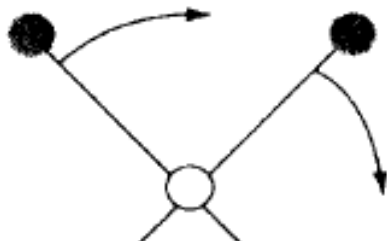


Simétrica (v_s)

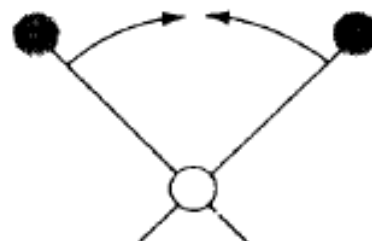


Assimétrica (v_{as})

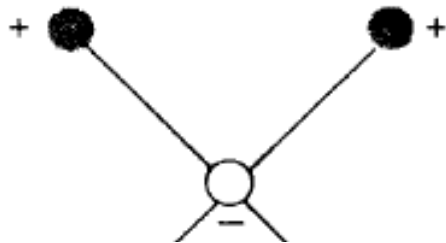
(a) vibrações de estiramento



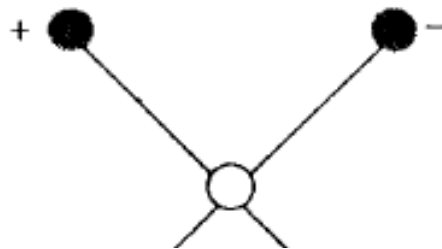
Balanço no plano (ρ)
“rocking”



Tesoura no plano (δ)
“scissor”



Abano fora do plano (π, ω)



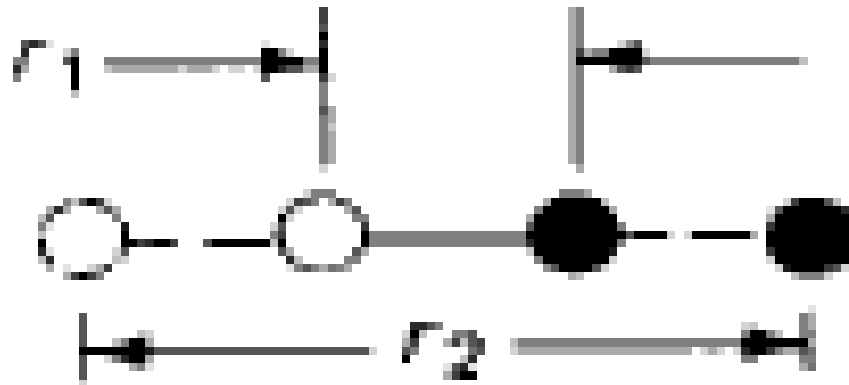
Torção fora do plano (τ)

“wagging” (b) vibrações de dobramento “twisting”

Figura.7.66. Tipos de vibrações moleculares.
(Nota: + indica um movimento se aproximando do leitor; - indica um movimento se afastando do leitor).

Espectroscopia no Infravermelho

- Quando uma molécula absorve a radiação infravermelha, passa para um estado de energia excitado.



Espectroscopia no Infravermelho

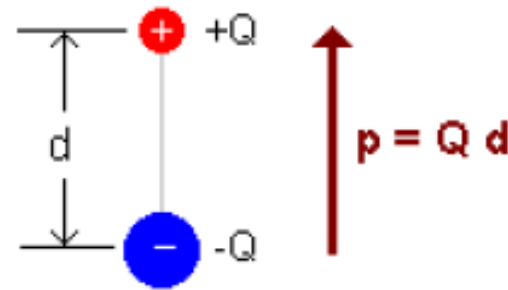
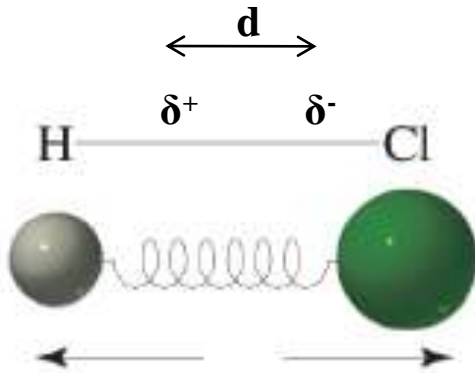
- Nem toda molécula absorve no infravermelho.
- Ligações químicas simétricas não absorvem no infravermelho (H_2 , Cl_2 ,



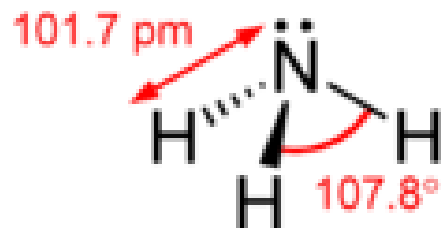
Sempre tem dipolo igual a zero e não absorve luz infravermelha

Espectroscopia no Infravermelho

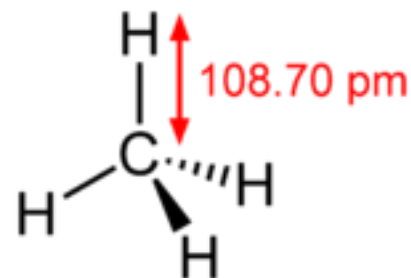
- Somente ligações químicas que apresentam momento dipolar resultante diferente de zero irão apresentar absorção no infravermelho.



Espectroscopia no Infravermelho



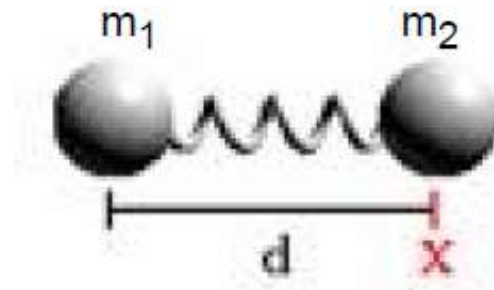
Amônia – Molécula polar



Metano – Molécula apolar

Espectroscopia no Infravermelho

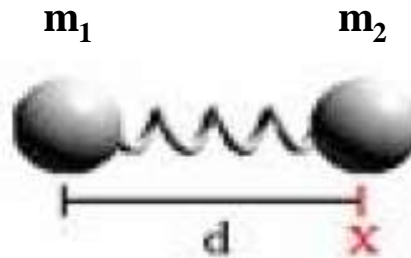
- A absorção se dá quando a energia da radiação infravermelha tem a mesma frequência que a vibração da ligação.



Modelo de uma molécula simples

Uma molécula diatômica pode ser modelada como uma mola, com força constante k ligada a duas bolas de massa m

Espectroscopia no Infravermelho



- A frequência da vibração ν é relacionada a constante de força k e a massa m pela equação:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

↑ constante de força (k) resulta ↑ frequência (ν)

↓ k resulta ↓ ν

↑ m resulta ↓ ν

Espectroscopia no Infravermelho

CONSTANTES DE FORÇA (k)

Ligação tripla $\sim 15 \cdot 10^5 \equiv$

Ligação dupla $\sim 10 \cdot 10^5 =$

Ligação simples $\sim 5 \cdot 10^5 -$

Ligação	k
- C \equiv N	$18 \cdot 10^5$
- C \equiv C	$16 \cdot 10^5$
- N = N -	$13 \cdot 10^5$
- C = O	$12 \cdot 10^5$
- C = N -	$10,5 \cdot 10^5$
- C = C-	$10 \cdot 10^5$
- O - H	$7,5 \cdot 10^5$
- N - H	$6,2 \cdot 10^5$
\equiv C - H	$5,9 \cdot 10^5$
= C - H	$5,3 \cdot 10^5$
- C - H	$4,3 \cdot 10^5$
- S - H	$3,8 \cdot 10^5$
- C - F	$5,7 \cdot 10^5$
- C - O -	$5,1 \cdot 10^5$
- C - N -	$4,7 \cdot 10^5$
- C - C -	$4,5 \cdot 10^5$
- C - Cl	$3,5 \cdot 10^5$
- C - Si	$2,8 \cdot 10^5$

Valores médios (em dinas/cm) das constantes de força de estiramento de algumas ligações químicas

Espectroscopia no Infravermelho

Ligação - C - H

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 5 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}$$

$$\mu = m_C \cdot m_H / m_C + m_H = 12 \times 1 / 12 + 1 = 0,923$$

$$\nu = 4,12 \sqrt{5 \cdot 10^5 / 0,923} = 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculado)}$$

$$\nu = 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

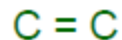
Espectroscopia no Infravermelho

$$\nu \propto k$$

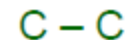
FREQUÊNCIA DE ACORDO COM k DA LIGAÇÃO



2150 cm^{-1}



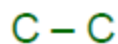
1650 cm^{-1}



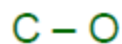
1200 cm^{-1}

$$\nu \propto 1/m$$

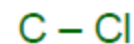
FREQUÊNCIA DE ACORDO COM A MASSA DOS ÁTOMOS



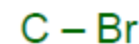
1200 cm^{-1}



1100 cm^{-1}



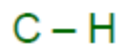
750 cm^{-1}



500 cm^{-1}

$$\uparrow \nu$$

FREQUÊNCIA DE ACORDO COM O MODO DE VIBRAÇÃO



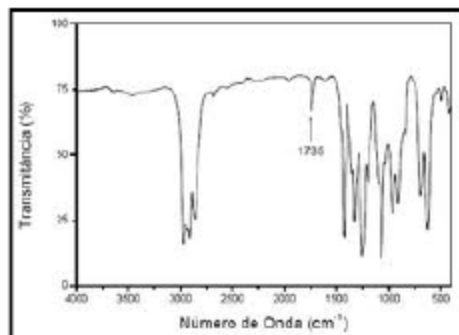
estiramento

3000 cm^{-1}



deformação

1340 cm^{-1}



FREQUÊNCIA DE ACORDO COM A HIBRIDIZAÇÃO



3300 cm^{-1}



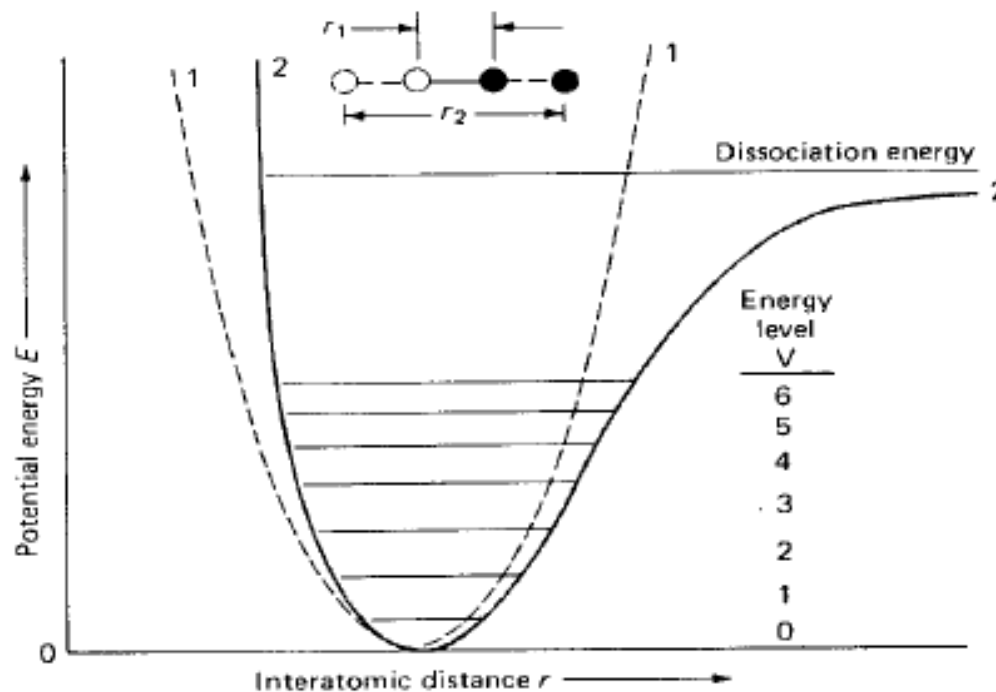
3100 cm^{-1}



2900 cm^{-1}

Espectroscopia no Infravermelho

- Os níveis de energia vibracionais também são quantizados e para a maioria das moléculas a diferença de energia entre os estados quânticos corresponde à região do infravermelho médio.



Espectroscopia no Infravermelho

U F  G

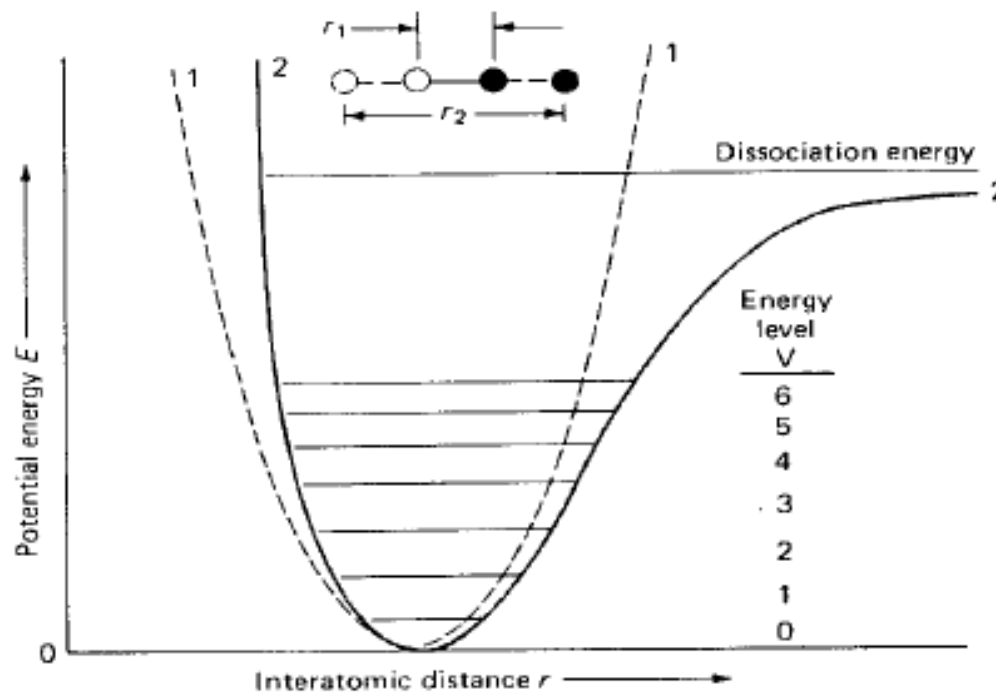
 _{AS}  _{AT}

Espectroscopia no Infravermelho

- As energias são baixas e as **interações intra e intermoleculares** podem ter uma forte influência no número de onda e intensidade das absorções. Isto implica na **sensibilidade do espectro FIR ao estado físico da substância e conformação de suas moléculas**. Isto é vantajoso para os casos dos polímeros com mesma estrutura química mas com diferentes conformações ou cristalinidade.

Espectroscopia no Infravermelho

- Os níveis de energia vibracionais também são quantizados e para a maioria das moléculas a diferença de energia entre os estados quânticos corresponde à região do infravermelho médio.

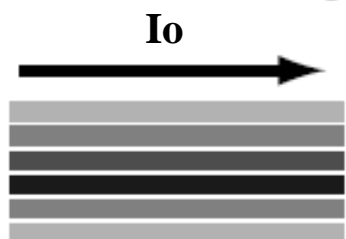


Espectroscopia no Infravermelho

The Spectrometer



Source



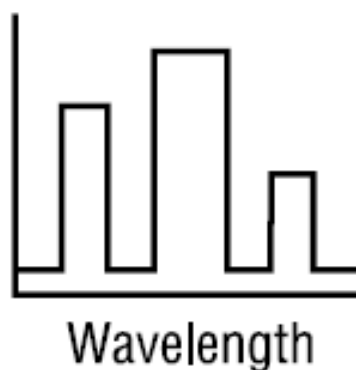
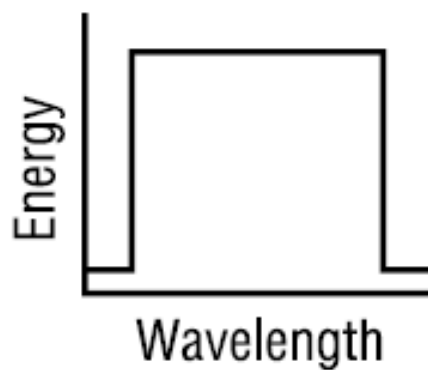
Sample



I

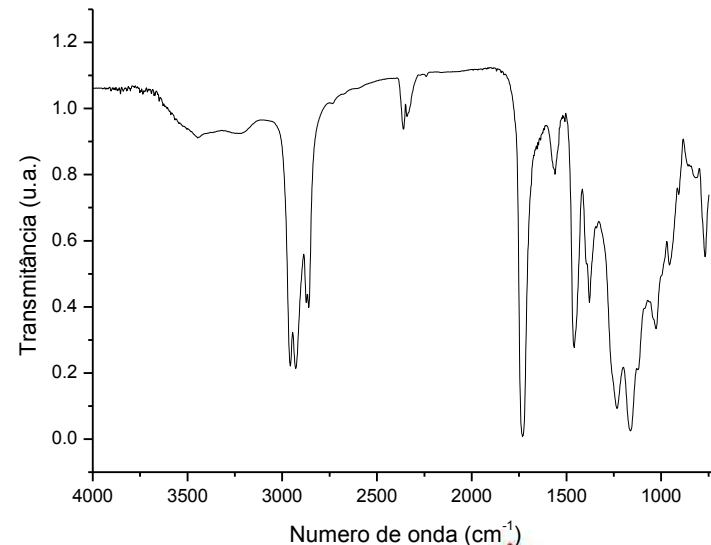
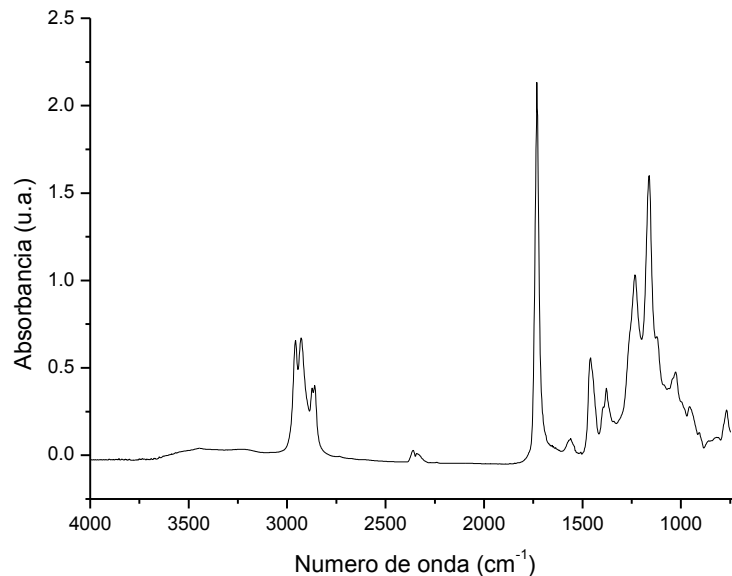


Detector



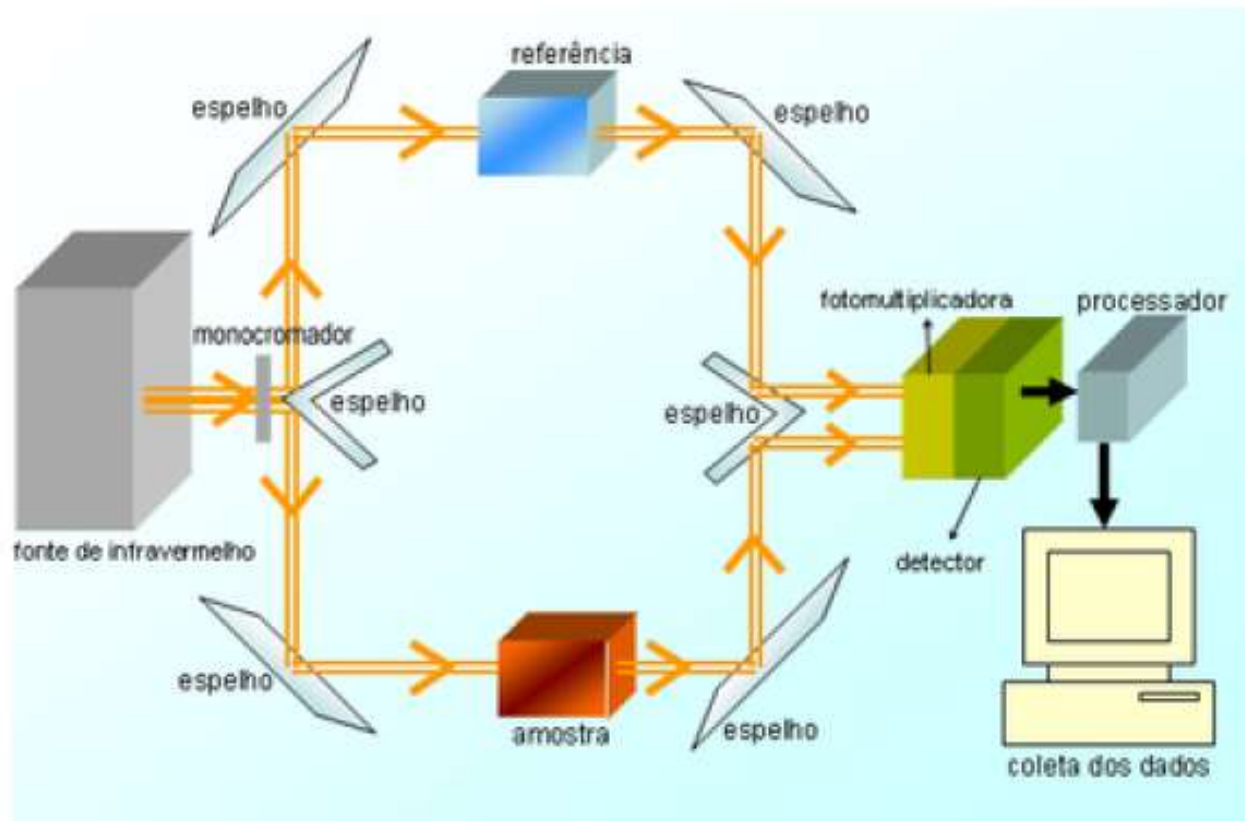
Espectroscopia no Infravermelho

- $A = -\log T = -\log (I / I_0)$; (7.7)
- Sendo, A:absorbância; T: transmitância; I_0 : intensidade da radiação incidente; I: intensidade da radiação transmitida.



Espectroscopia no Infravermelho

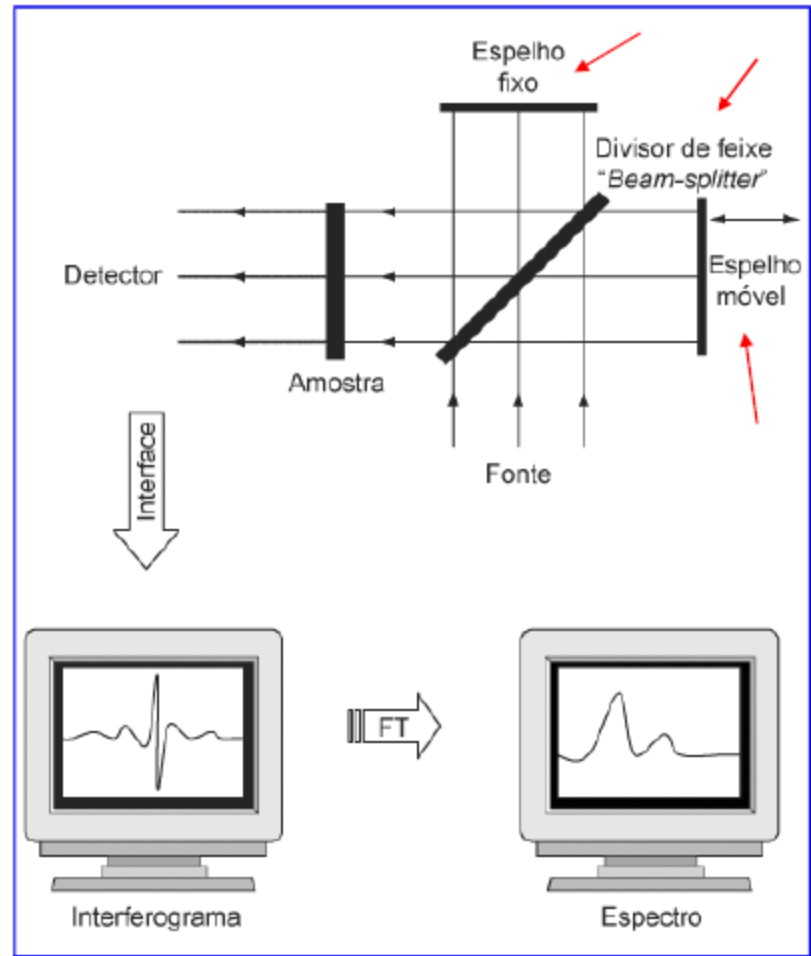
Espectrofotômetro convencional (dispersivo)



Espectroscopia no Infravermelho

Espectrofotômetro com Transformada de Fourier

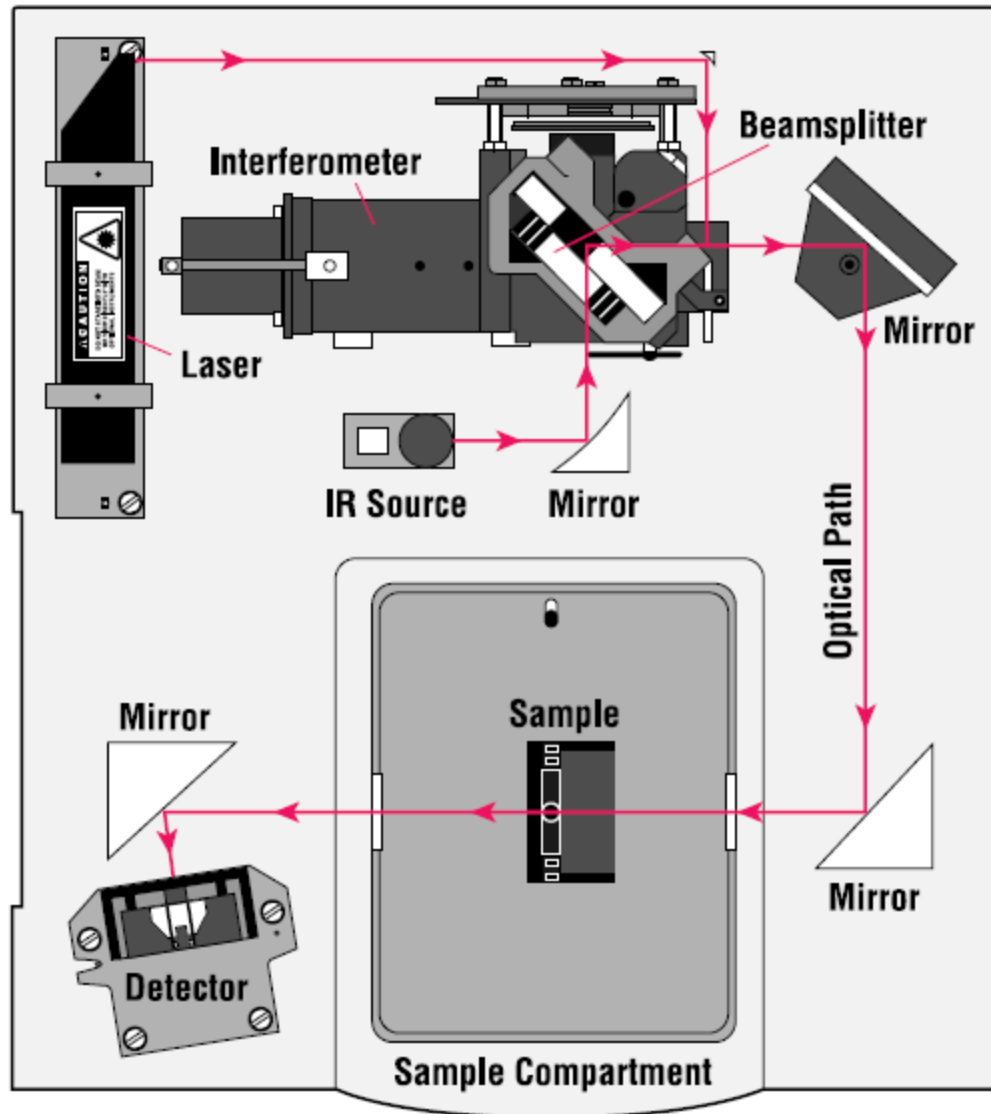
- 1 - Coleta luz infravermelha em todos comprimentos de onda que é guiada através de um interferômetro.
Todo o domínio espectral é analisado simultaneamente.
- 2 - Depois de passar pela amostra o sinal medido é um interferograma.
- 3 - Realizando-se uma Transformada de Fourier no sinal, este resulta em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).



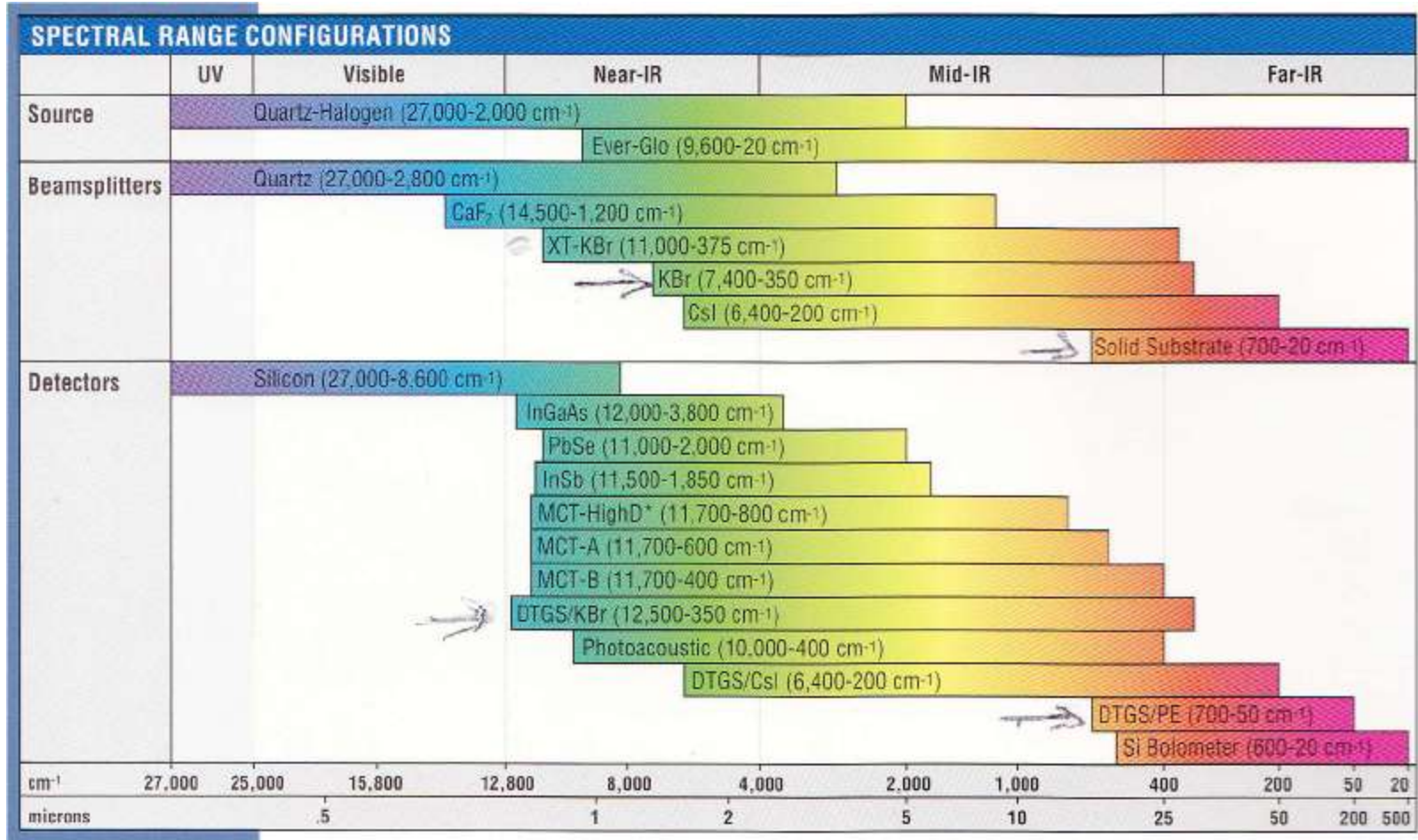
Espectroscopia no Infravermelho

QUADRO 2 Comparação entre IV dispersivo e FTIR	
Infravermelho dispersivo	FTIR
Grande número de partes móveis com tolerância mecânica e desgastes associados	Somente um espelho se movimenta durante o experimento.
Somente pequena fração de frequência é detectada por unidade de tempo. Requer de 10 a 15 minutos para varredura completa de todo o espectro	Todas as frequências são detectadas simultaneamente (vantagem de Fellgett). Fornece um espectro em menos de 1 segundo.
Baixa velocidade de varredura. O instrumento não é adequado para experimentos cinéticos.	Rápida velocidade de varredura. O sistema interferométrico permite monitoração de experimentos cinéticos.
Para aumentar a resolução, apenas uma pequena fração do feixe deve passar através das fendas.	Usa feixe largo; não há fendas no sistema para definir a resolução (vantagem de Jacquinot)
Não há referência interna para verificar a exatidão das frequências. É necessária calibração com espectros de referência	O uso de um de He-Ne propicia um sistema de calibração interno com exatidão e precisão na faixa de $0,01 \text{ cm}^{-1}$
Luz espúria no instrumento pode causar leituras inexatas de absorbância.	Não há equivalente à luz espúria porque cada frequência é modulada individualmente.
A amostra localiza-se próxima da fonte e, por isso, há maiores chances de ocorrerem problemas térmicos	A amostra é localizada longe da fonte e há poucos problemas com efeitos térmicos

Espectroscopia no Infravermelho



Espectroscopia no Infravermelho



Espectroscopia no Infravermelho

Técnicas:

- . Transmissão direta
- . Reflexão difusa (DRIFT)
- . Reflexão atenuada (ATR)
- . Micro-ATR

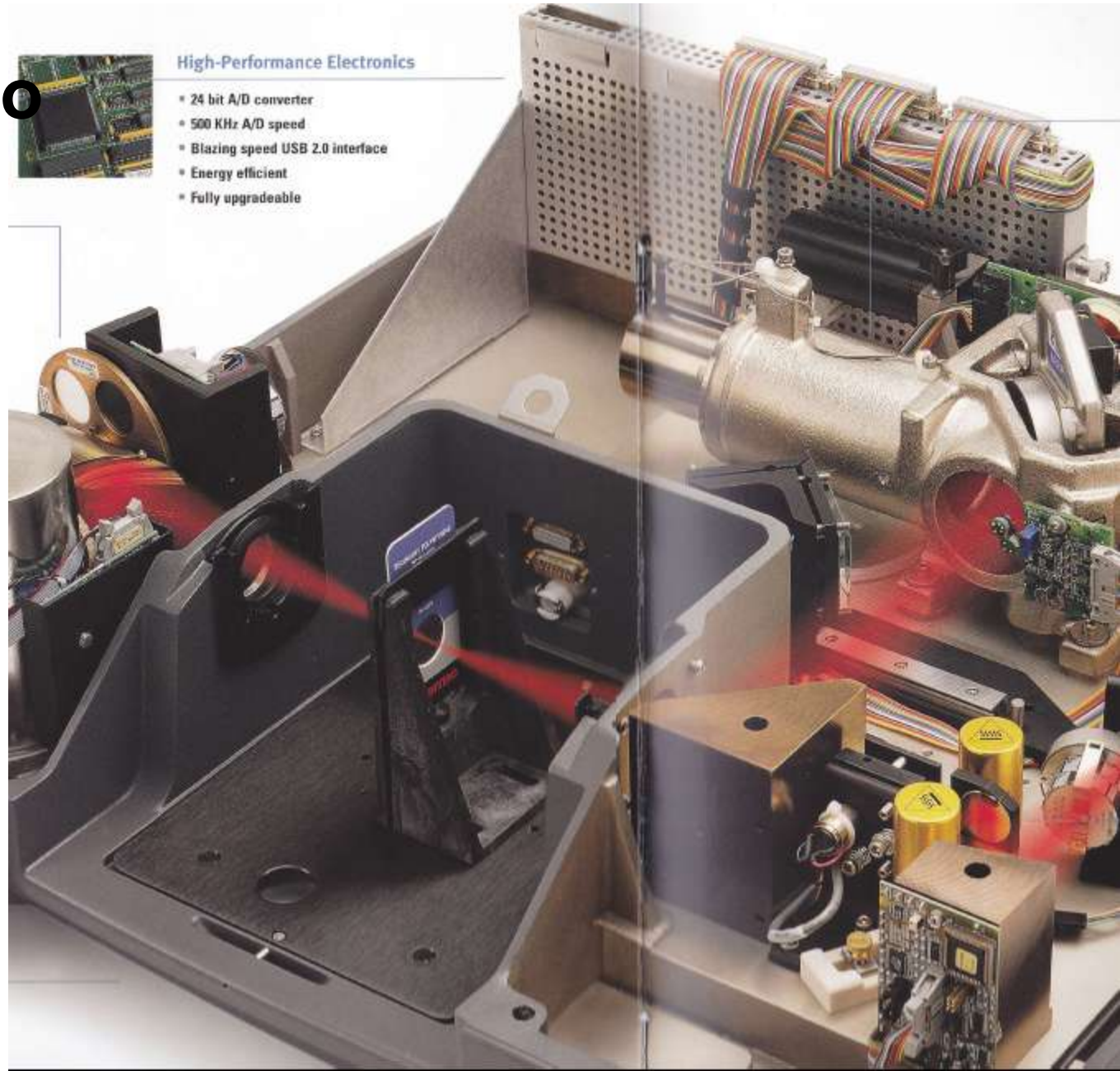
Espectroscopia no Infravermelho

Transmissão
direta:



High-Performance Electronics

- 24 bit A/D converter
- 500 KHz A/D speed
- Blazing speed USB 2.0 interface
- Energy efficient
- Fully upgradeable

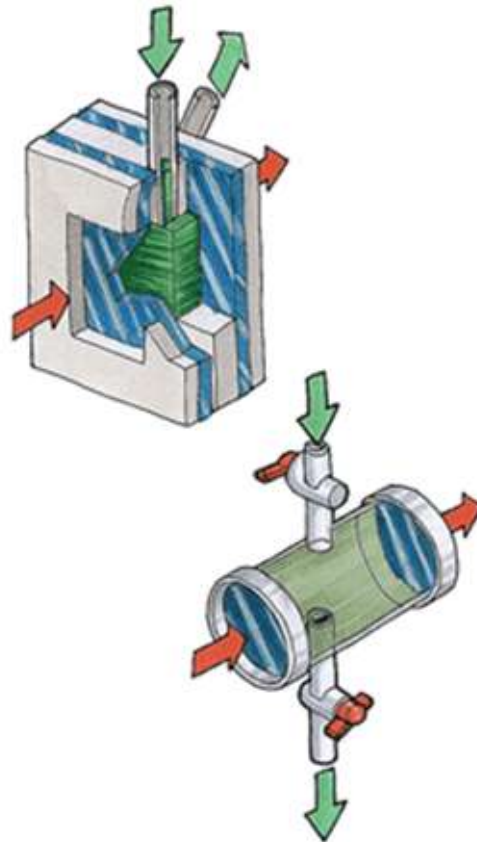


Espectroscopia no Infravermelho

Transmissão direta:

Amostras de Gás

O espectro de gás pode ser obtido ao permitir que a amostra se expanda em uma cela, também chamada cuvette.



Espectroscopia no Infravermelho

Transmissão direta:

Líquidos, lamas e filmes



Sealed Cell and Demountable Cell



Espectroscopia no Infravermelho

Transmissão direta:

Window Material Refractive	Transmission Range μm	cm^{-1}	Refractive Index at 1000 cm^{-1}	Solubility G/100 G H_2O at $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Sodium Chloride, NaCl	0.25 - 16	40,000 - 625	1.49	36.0
Potassium Bromide, KBr	0.25 - 26	40,000 - 385	1.52	65.2
Potassium Chloride, KCl	0.25 - 20	40,000 - 500	1.46	34.7
Cesium Iodide, CsI	0.30 - 50	33,000 - 200	1.74	160.0 (at $61 \text{ }^\circ\text{C}$)
Fused Silica, SiO_2	0.20 - 4	50,000 - 2,500	1.42 (at $3,333 \text{ cm}^{-1}$)	Insoluble
Calcium Fluoride, CaF_2	0.20 - 9	50,000 - 1,100	1.39 (at $2,000 \text{ cm}^{-1}$)	1.51×10^{-3}
Barium Fluoride, BaF_2	0.20 - 13	50,000 - 770	1.42	0.12 (at $25 \text{ }^\circ\text{C}$)
Thallium Bromide-iodide, KRS-5	0.60 - 40	16,600 - 250	2.37	$< 4.76 \times 10^{-2}$
Silver Bromide, AgBr	0.50 - 35	20,000 - 285	2.00	12×10^{-6}
Zinc Sulfide, ZnS (Cleartran)	1.0 - 14	10,000 - 715	2.20	Insoluble
Zinc Selenide, ZnSe (Irtran-4)	1.0 - 19.5	10,000 - 515	2.41	Insoluble
Polyethylene (high-density)	16 - 333	625 - 30	1.54 (at $5,000 \text{ cm}^{-1}$)	Insoluble

Espectroscopia no Infravermelho

Transmissão direta:

Sólidos



Manual Hydraulic Press



KBr é transparente (não tem significante linhas de absorção) desde próximo do [ultravioleta](#) a longos [comprimentos de onda](#) do [infravermelho](#) ($40.000-400\text{cm}^{-1}$)

Espectroscopia no Infravermelho

Procedimento para preparação de pastilha de KBr

1. Colocar 400 mg de KBr em um almofariz e moer até obtenção de um pó fino e homogêneo, de tamanho igual ou menor a 2,5 μm . Para moagem rápida e eficiente pode-se utilizar um moinho elétrico (Wig-L-Bug).
2. Colocar de 2 a 4 mg de amostra (cerca de 0,5 a 1,0 % da quantidade de KBr) em um almofariz e moer até obtenção de um pó fino e homogêneo. Após moagem, misturar com o pó de KBr até obtenção de uma solução sólida homogênea.
3. Montar o molde conforme descrito no manual (Instruction manual for KBr tablet die, 206-96470K). Colocar quantidade suficiente da mistura de KBr e amostra no molde de amostra, aproximadamente 200 mg, sem excessos.
4. Pressionar o molde por cerca de 5-10 minutos, utilizando prensa hidráulica, a fim de formar a pastilha. Aplica-se em geral uma pressão de 8 toneladas, sob purga de vácuo no molde do pastilhador.
5. Desmontar o molde e retirar cuidadosamente o disco de KBr formado, evitando sua quebra e colocando-o imediatamente no suporte de pastilha.
6. Antes da leitura da amostra no espectrofotômetro é necessário realizar a leitura de background. Recomenda-se a utilização de background obtido com pastilha de KBr sem a presença de amostra. Entretanto deve-se observar que discos de KBr de diferentes espessuras e empacotamentos podem ter propriedades óticas muito distintas. Por tal motivo deve-se seguir um procedimento padrão para preparação dos discos de KBr. Eventualmente, pode-se utilizar dados de background obtidos da leitura sem pastilha de KBr.

Espectroscopia no Infravermelho

Notas

- ✓ Recomenda-se a utilização de KBr de boa qualidade, preferencialmente grau espectroscópico, armazenado em dessecador a vácuo.
- ✓ Quando for observado sinal de umidade no KBr, pode-se colocá-lo em estufa a 120-150 °C por 12-24 horas, mantendo em dessecador após retirada da estufa.
- ✓ Recomenda-se não manter o frasco de KBr aberto por tempo demasiado, em função da elevada higroscopicidade do material. Para evitar a absorção de umidade, recomenda-se a abertura do frasco de KBr sob iluminação direta de uma luminária.
- ✓ Partículas de KBr ou amostra maiores que 2,5 μm podem dispersar a radiação infravermelha, ocasionando possíveis variações de linha de base. Após a etapa de moagem, pode-se selecionar o tamanho de partícula passando-se o material triturado em uma peneira (inclusa no P/N 202-32010).
- ✓ Purga a vácuo do pastilhador durante a preparação da pastilha elimina possíveis contaminações com ar e umidade na amostra, resultando em um disco mais homogêneo.

Espectroscopia no Infravermelho

Transmissão direta:

Discos de KBr e filmes

Suportes magnéticos



Chapa aquecedora com controle de temperatura

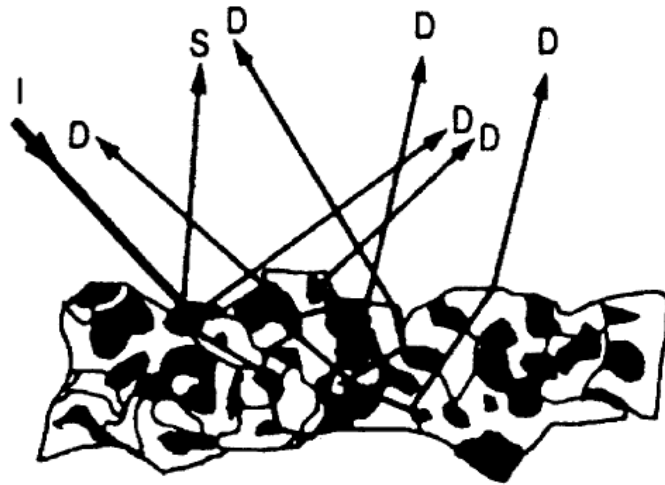


Espectroscopia no Infravermelho

Refletância difusa:

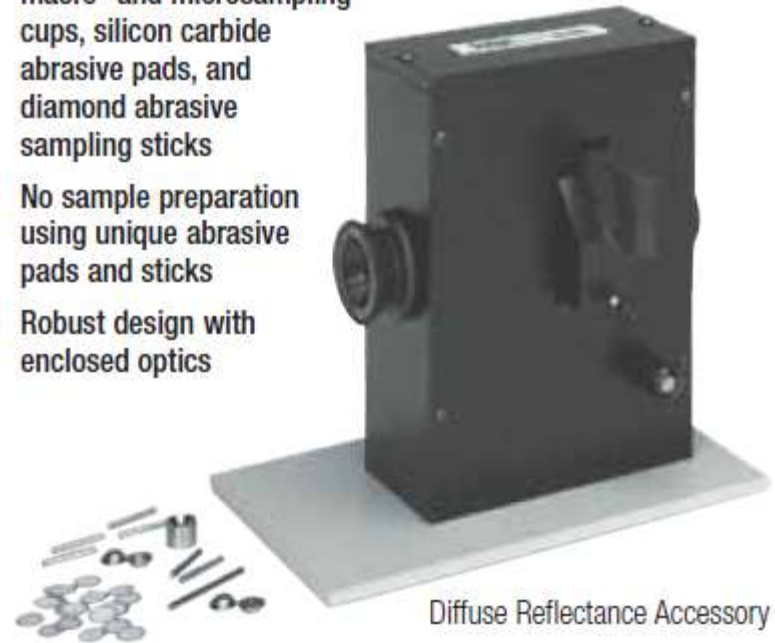
Ideal for Measurement of Opaque or Highly Scattering Samples

Diffuse Reflectance Accessory provides a convenient and sensitive method for analyzing opaque or highly scattering solid samples such as pharmaceuticals, food products, soap powders, coal, clay, paper, painted surfaces, polymer foam, and catalysts.



I=incidente
D=Difusa
S=Especcular

- Fast, reproducible measurement; no alignment
- Flexibility for different sample holders to accommodate macro- and microsampling cups, silicon carbide abrasive pads, and diamond abrasive sampling sticks
- No sample preparation using unique abrasive pads and sticks
- Robust design with enclosed optics



Diffuse Reflectance Accessory

Figura.7.69. Esquema da reflexão difusa.

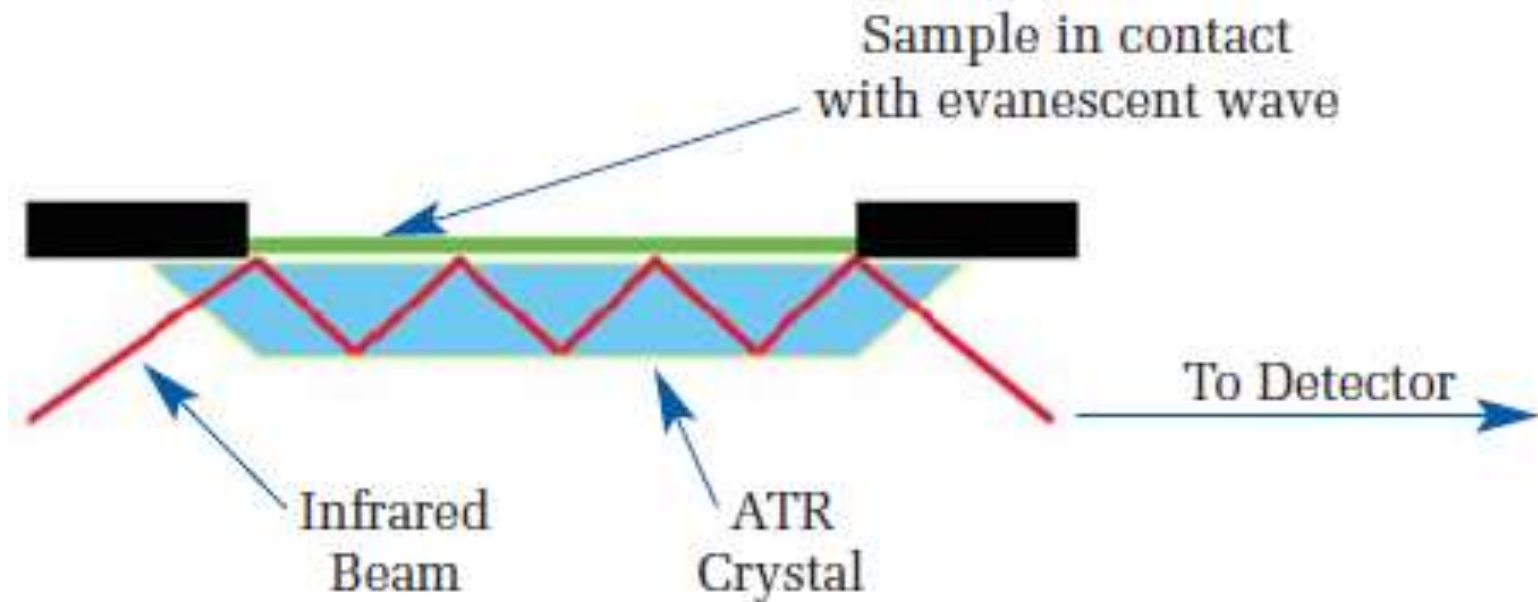
Espectroscopia no Infravermelho

Reflexão difusa:

- Análise de amostras sem qualquer (ou com uma mínima) preparação prévia;
- Elevada sensibilidade (até poucos ppm);
- Habilidade de analisar a maioria dos materiais que não refletem, incluindo materiais de elevada opacidade ou materiais fracamente absorventes;
- Habilidade de analisar superfícies irregulares ou recobrimentos, tais como os recobrimentos poliméricos;
- Aplicabilidade para amostras muito grandes, através do uso de acessórios especiais.

Espectroscopia no Infravermelho

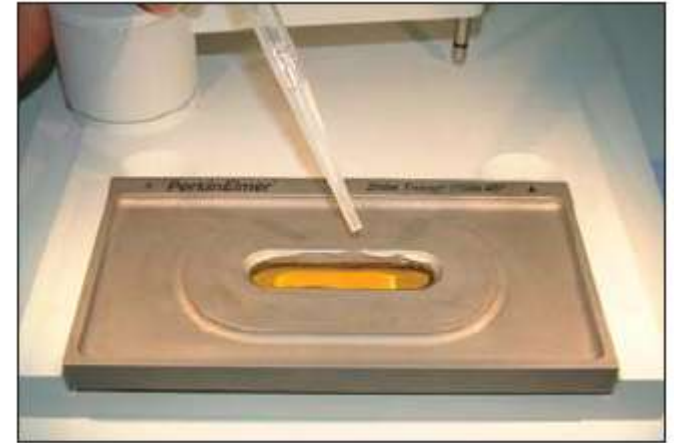
Reflexão Atenuada:



- . Amostra em contato direto com cristal
- . Cristal com elevado índice de reflexão
- . Multi-bounce: 5 a 10 reflexões

Espectroscopia no Infravermelho

Reflexão atenuada:



Espectroscopia no Infravermelho

Reflexão atenuada:

	n1	LWL, cm-1	Dp	Water Solubility, g/100g	pH Range	Hardness, Kg/mm2
AMTIR	2.5	625	1.46	Insoluble	1-9	170
Diamond/ZnSe	2.4	525	1.66	Insoluble	1-14	5,700
Diamond/KRS-5	2.4	250	1.66	Insoluble	1-14	5,700
Germanium	4	780	0.65	Insoluble	1-14	550
KRS-5	2.37	250	1.73	0.05	5-8	40
Silicon	3.4	1500	0.84	Insoluble	1-12	1150
Silicon/Znse	3.4	525	0.84	Insoluble	1-12	1150
ZnS	2.2	850	2.35	Insoluble	5-9	240
ZnSe	2.4	525	1.66	Insoluble	5-9	120

n1 = refractive index of ATR crystal

LWL = long wave length cut-off

dp = depth of penetration in microns @ 1000 cm-1

Espectroscopia no Infravermelho

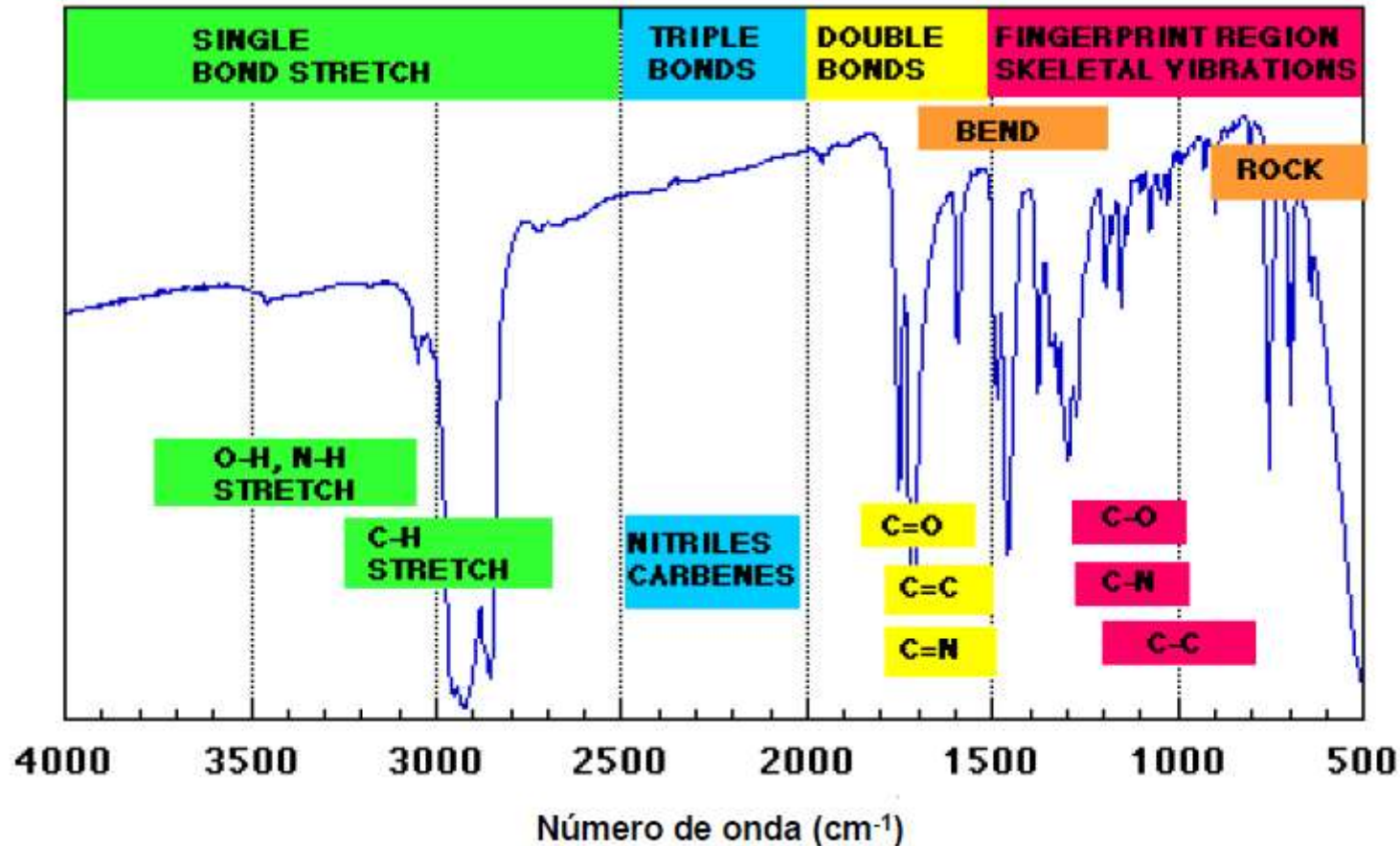
Micro-ATR:



- Ensaio não destrutivo
- Excelente contato da amostra com o cristal
- Torque controlável
- Acessório modular

Espectroscopia no Infravermelho

Análise dos espectros: orgânicos



Espectroscopia no Infravermelho

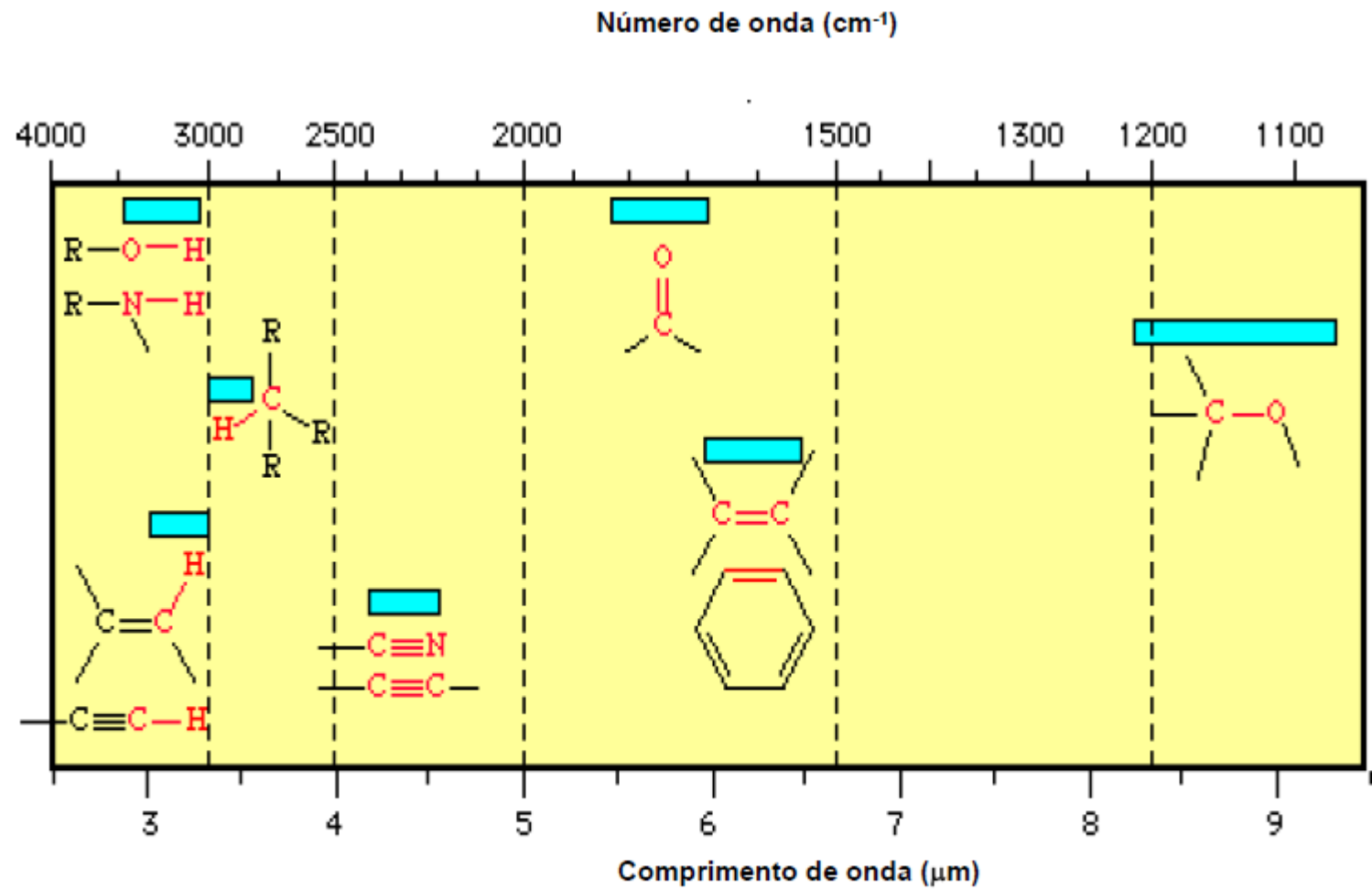


Figura.7.71. Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

Espectroscopia no Infravermelho

Reflexão atenuada:

	n1	LWL, cm-1	Dp	Water Solubility, g/100g	pH Range	Hardness, Kg/mm2
AMTIR	2.5	625	1.46	Insoluble	1-9	170
Diamond/ZnSe	2.4	525	1.66	Insoluble	1-14	5,700
Diamond/KRS-5	2.4	250	1.66	Insoluble	1-14	5,700
Germanium	4	780	0.65	Insoluble	1-14	550
KRS-5	2.37	250	1.73	0.05	5-8	40
Silicon	3.4	1500	0.84	Insoluble	1-12	1150
Silicon/Znse	3.4	525	0.84	Insoluble	1-12	1150
ZnS	2.2	850	2.35	Insoluble	5-9	240
ZnSe	2.4	525	1.66	Insoluble	5-9	120

n1 = refractive index of ATR crystal

LWL = long wave length cut-off

dp = depth of penetration in microns @ 1000 cm-1

Espectroscopia no Infravermelho

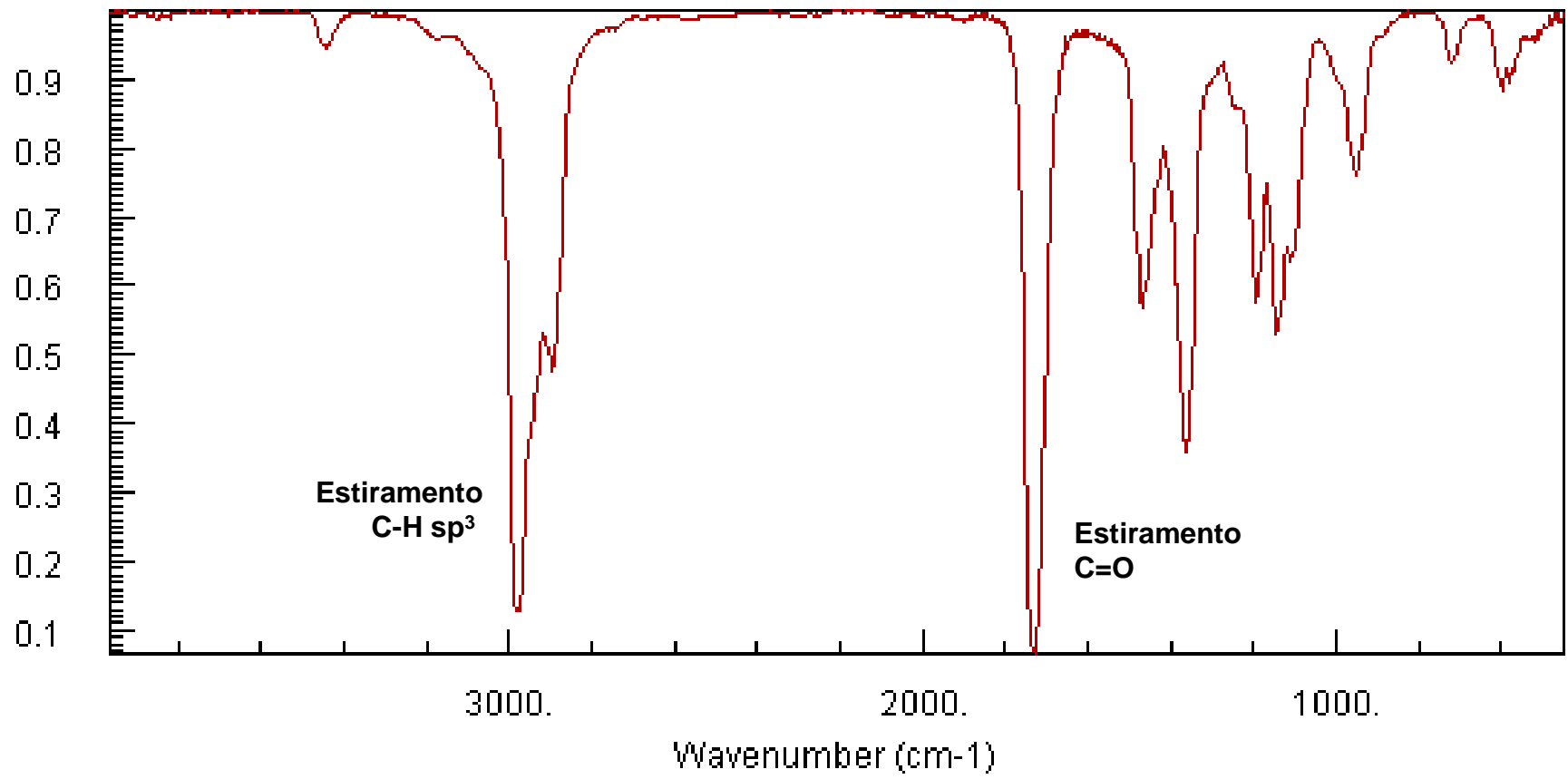
O equipamento produz um gráfico entre a intensidade de absorção *versus* o número de onda. Este gráfico corresponde ao Espectro de Infravermelho

Espectroscopia no Infravermelho

2-Butanone, 3-methyl-

INFRARED SPECTRUM

Transmittance



Espectroscopia no Infravermelho

Características das Absorções

- Num espectro deve ser observadas algumas características das bandas (picos) de absorção.
- Caracteriza-se pela *Intensidade e forma*
 - Quando uma absorção *intensa e estreita* aparece em 1715cm^{-1} é característico de estiramento de ligação C=O (carbonila)

Espectroscopia no Infravermelho

Características das Absorções

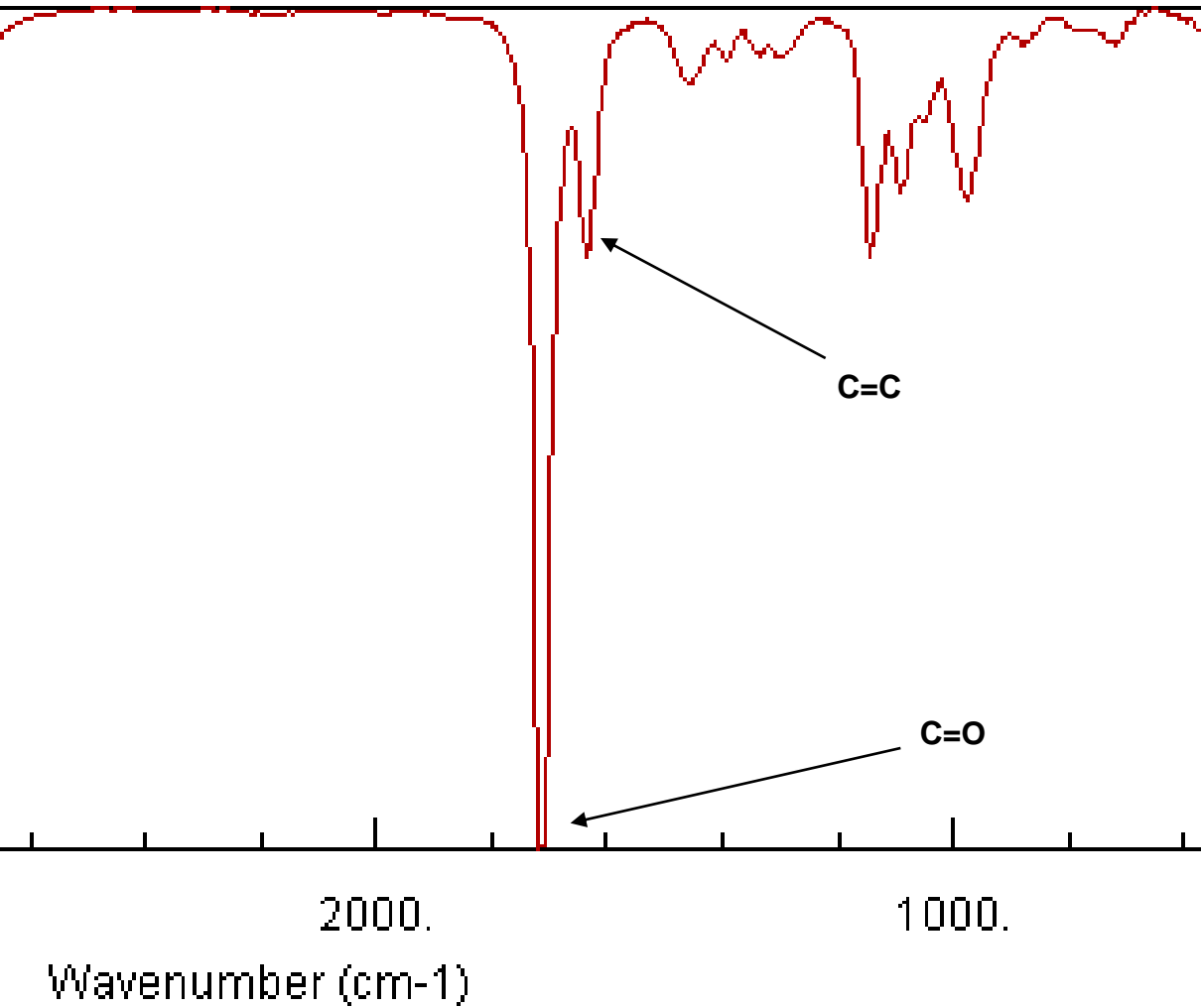
- Só o número de onda pode não ser suficiente para caracterizar uma ligação. O C=O e C=C absorvem na mesma região do espectro de infravermelho, porém não se confundem!

C = O 1850 – 1630cm⁻¹

C = C 1680 – 1620cm⁻¹

Espectroscopia no Infravermelho

INFRARED SPECTRUM



Enquanto a
ligação C=O
absorve
intensamente, a
ligação C=C,
absorve apenas
fracamente,
evitando assim
qualquer
confusão

Espectroscopia no Infravermelho

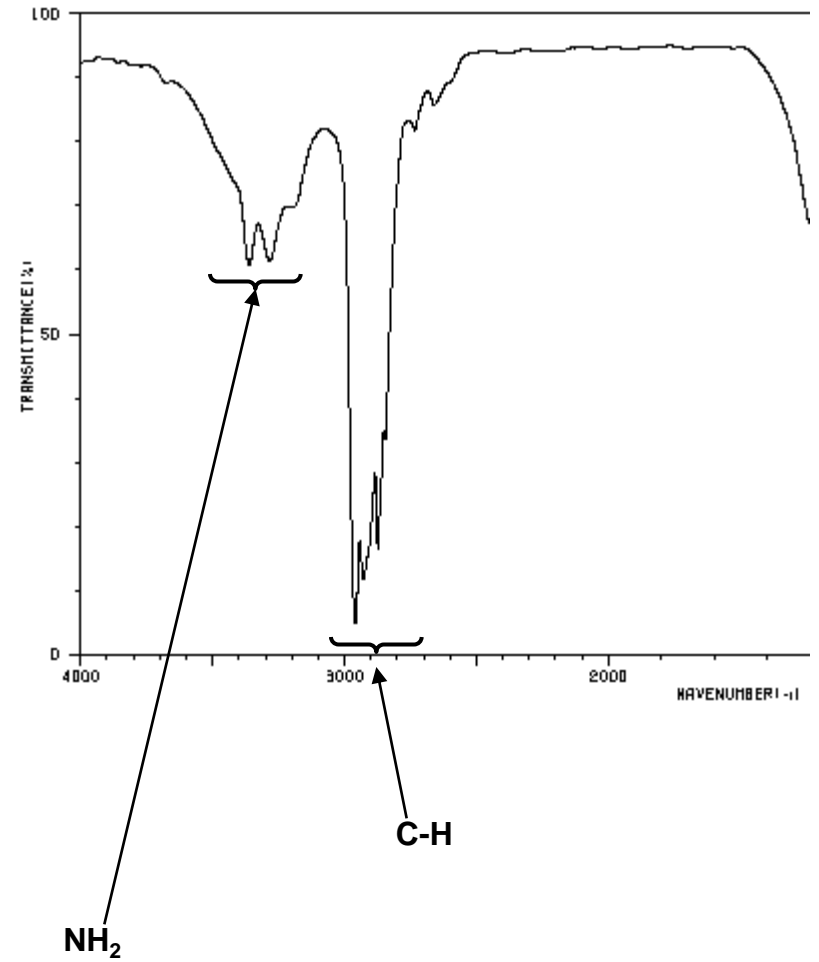
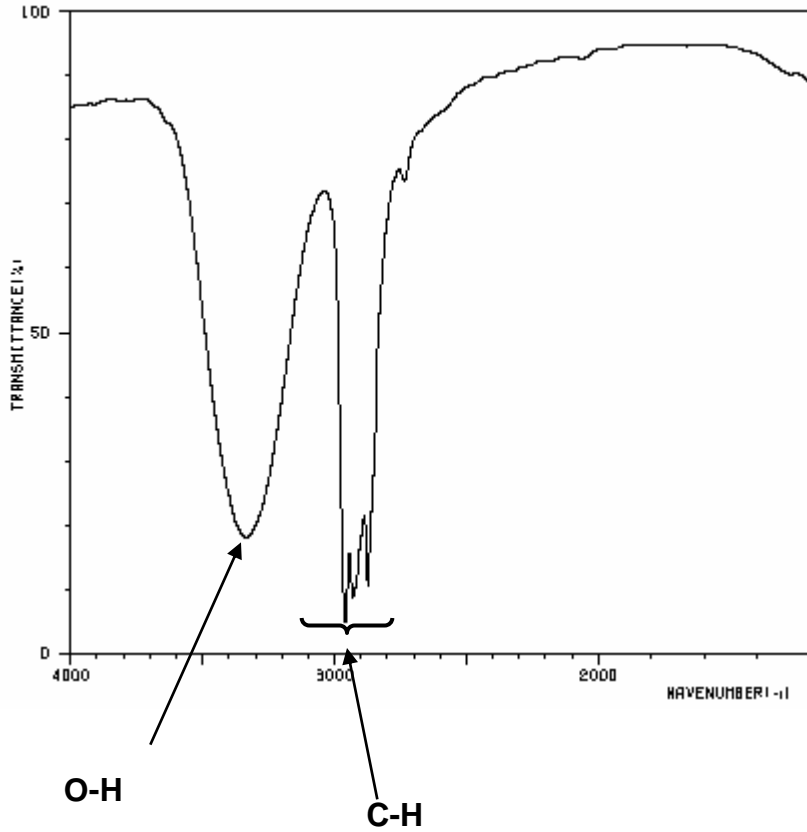
Características das Absorções

- No que se refere à forma, esta também é importante, pois pode caracterizar melhor uma ligação.
- Neste caso as regiões das ligações N – H e O – H se sobrepõem

O – H 3640-3200cm⁻¹

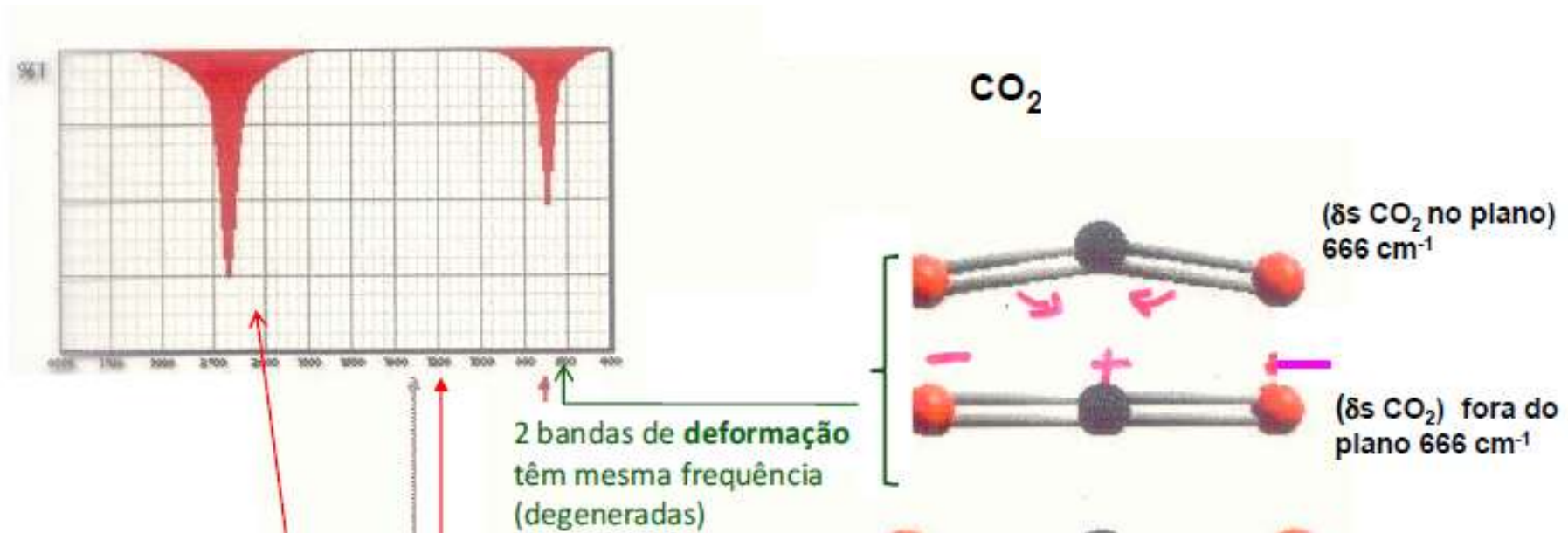
N – H 3500-3300cm⁻¹

Espectroscopia no Infravermelho



Espectroscopia no Infravermelho

- Bandas degeneradas



Espectroscopia no Infravermelho

Tabelas de Correlação

Single Bonds to Hydrogen

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
C-H	3000 – 2850	Saturated alkanes, limited value as most organic compounds contain C-H
=C-H	3100 – 3000	Unsaturated alkene or aromatic
≡C-H	3300	Terminal Alkyne
O=C-H	2800 and 2700	Aldehyde, two weak peaks
O-H	3400 – 3000	Alcohols and Phenols. If hydrogen bonding present peak will be broad 3000–2500 (<i>e.g.</i> carboxylic acids)
O-H (free)	~3600	
N-H	3450 – 3100	Amines: Primary - several peaks, Secondary - one peak, tertiary - no peaks

Espectroscopia no Infravermelho

Double Bonds

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
C=O	1840 – 1800 & 1780 – 1740	Anhydrides
C=O	1815 – 1760	Acyl halides
C=O	1750 – 1715	Esters
C=O	1740 – 1680	Aldehydes
C=O	1725 – 1665	Ketones
C=O	1720 – 1670	Carboxylic acids
C=O	1690 – 1630	Amides
C=C	1675 – 1600	Often weak
C=N	1690 – 1630	Often difficult to assign
N=O	1560 – 1510 & 1370 – 1330	Nitro compounds

Espectroscopia no Infravermelho

Triple Bonds

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
C≡C	2260 – 2120	Alkynes, bands are weak
C≡N	2260 - 2220	Nitriles

Single Bonds (not to Hydrogen)

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
C–C	Variable	No diagnostic value
C–O, C–N	1400 – 1000	Difficult to assign
C–Cl	800 – 700	Difficult to interpret
C–Br, C–I	Below 650	Often out of range of instrumentation

Espectroscopia no Infravermelho

Bending Vibrations

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
R-N-H	1650 – 1500	Take care not to confuse N-H bend with the C=O stretch in amides
R-C-H	1480 – 1350	Saturated alkanes and alkyl groups
R-C-H	1000 – 680	Unsaturated alkenes and aromatics

Espectroscopia no Infravermelho

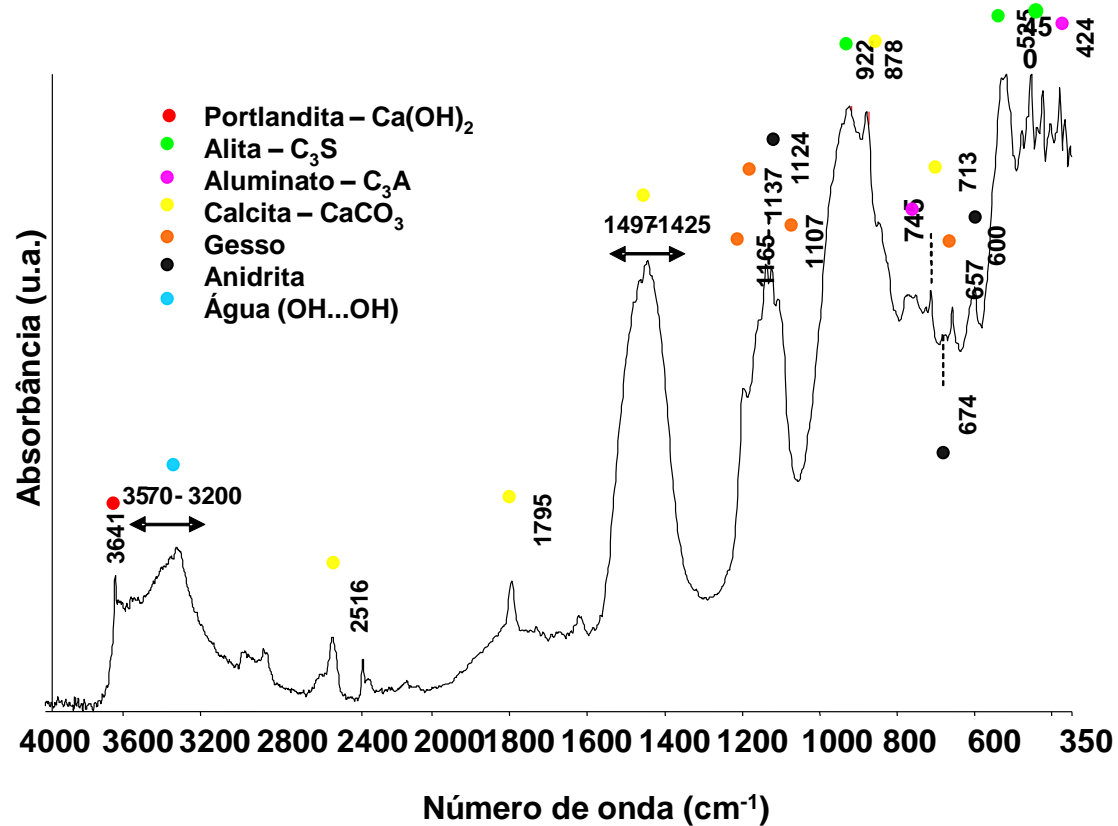
- **Materiais inorgânicos:**
 - regiões características de ligações químicas: carbonatos, silicatos, óxidos, hidróxidos, mas a variedade dos elementos é muito grande
 - comparação com padrões de materiais inorgânicos e com a literatura.
 - água adsorvida e de cristalização

Espectroscopia no Infravermelho

- **Aplicações**
 - **Identificação de materiais em diversas aplicações: análise de falhas, controle de qualidade, indústria farmacêutica, etc.**
 - **Análises qualitativa e quantitativa de componentes em uma mistura**
 - **Acompanhamento de reações químicas**
 - **Avaliação de processos de oxidação**
 - **Caracterização de cristalinidade**

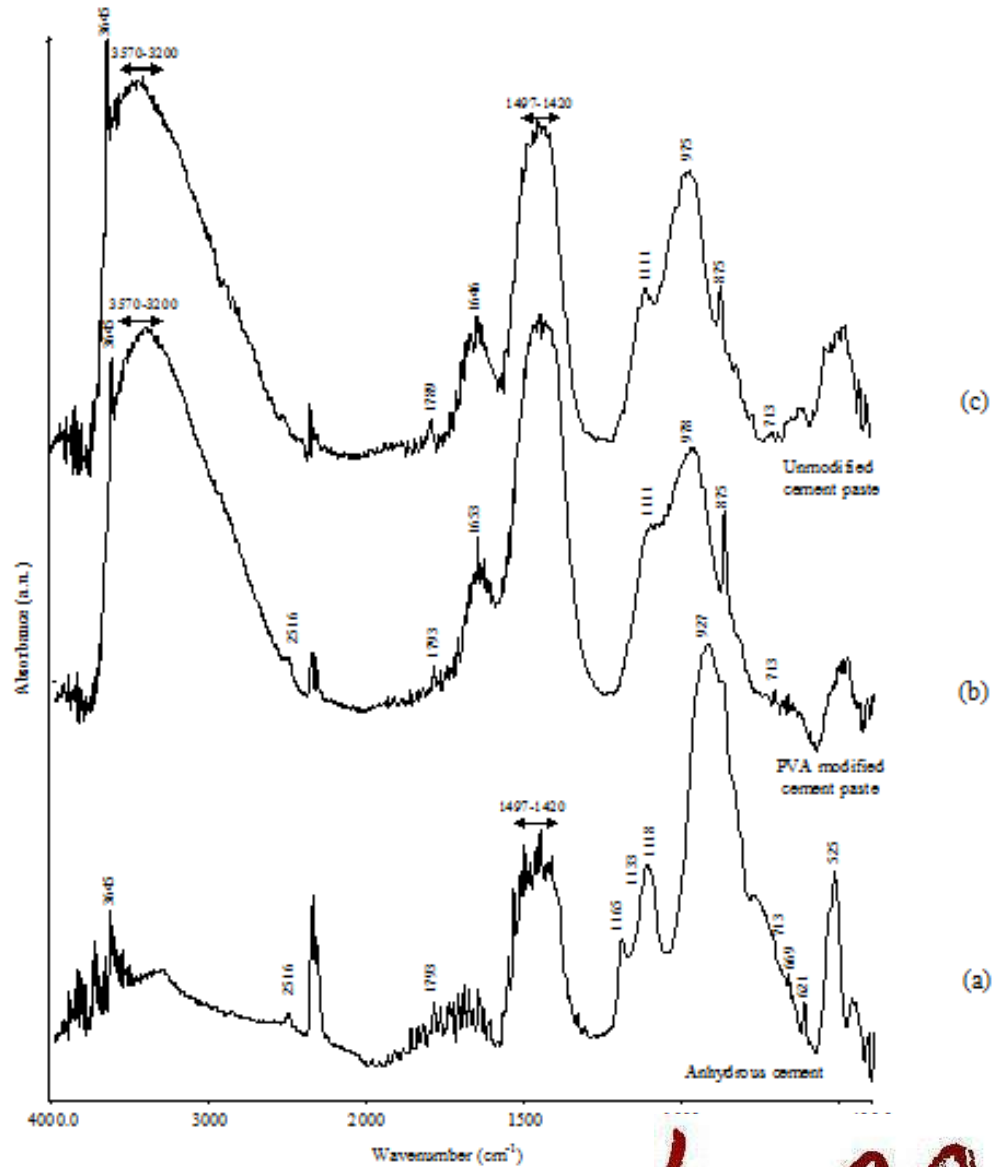
Espectroscopia no Infravermelho

- Aplicações: caracterização de matéria-prima



Espectroscopia no Infravermelho

- Aplicações



Espectroscopia no Infravermelho

- Aplicações

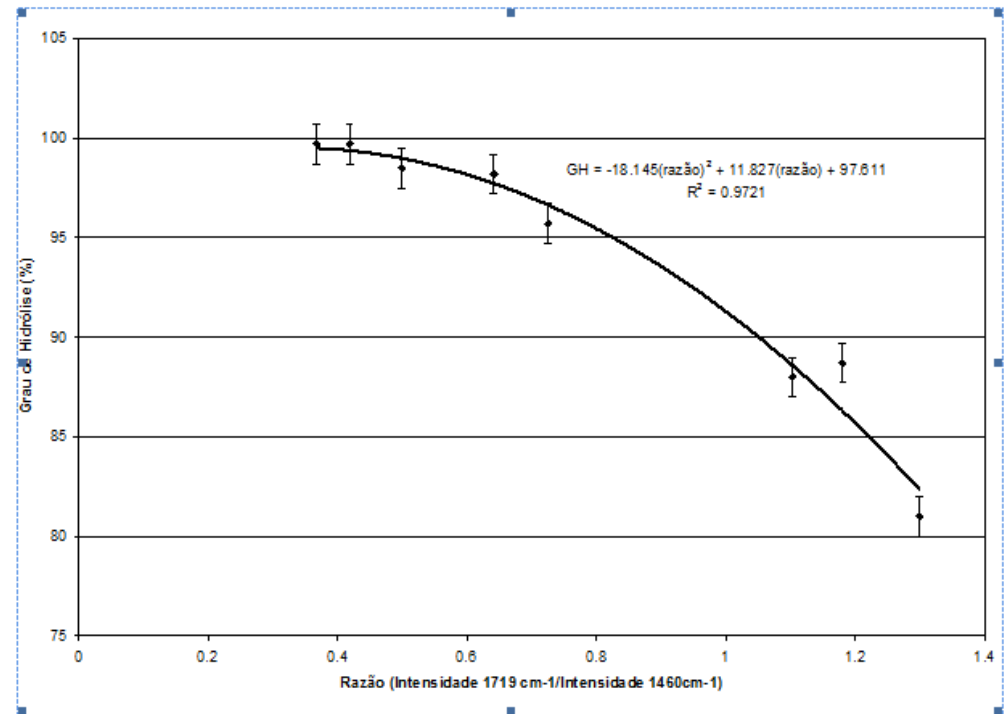
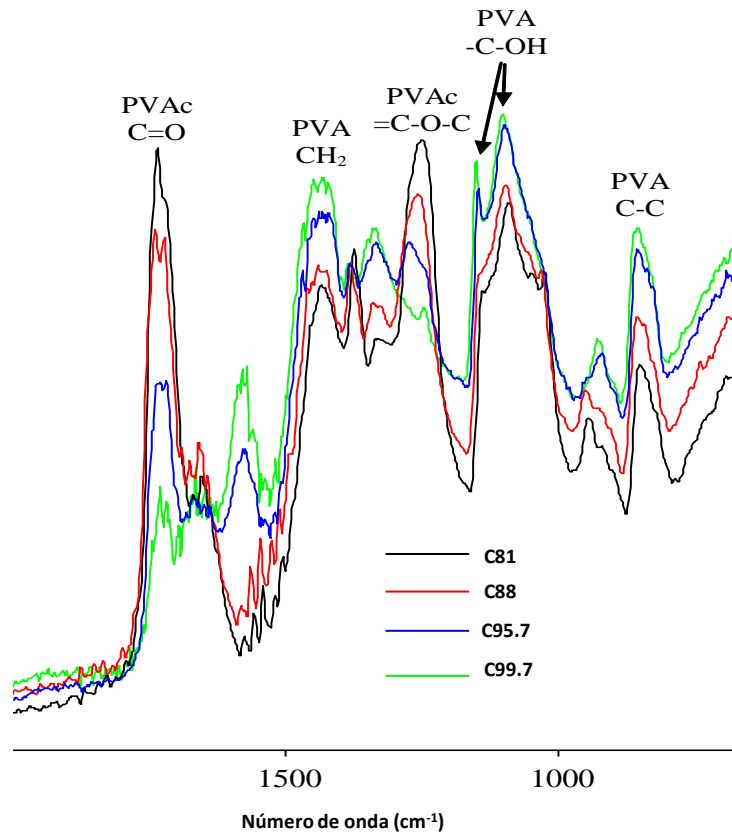
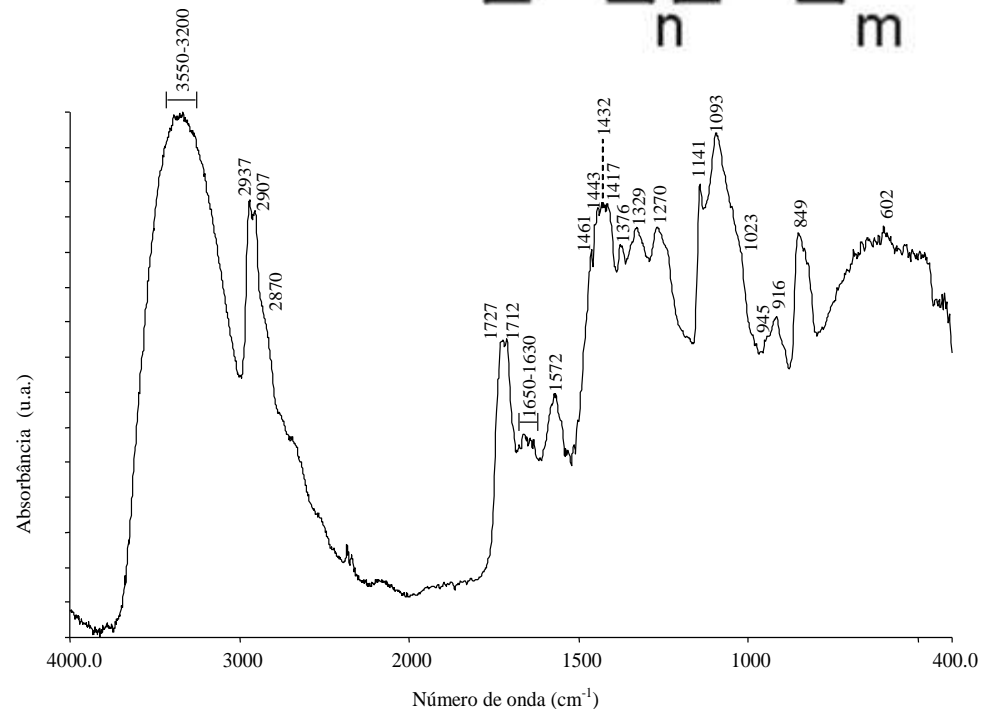
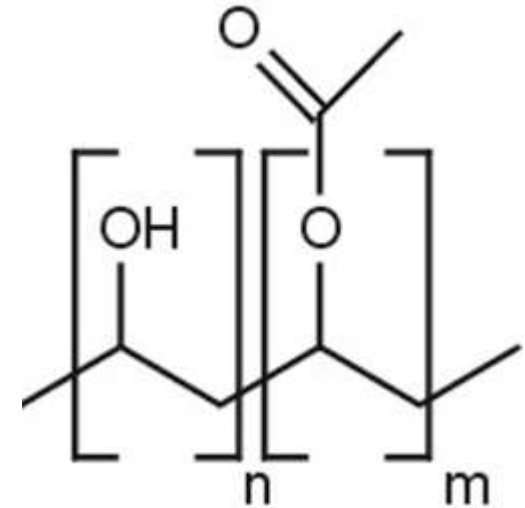


Figura 3 – Curva de calibração: GH x Razão $1719\text{cm}^{-1}/1458\text{cm}^{-1}$.

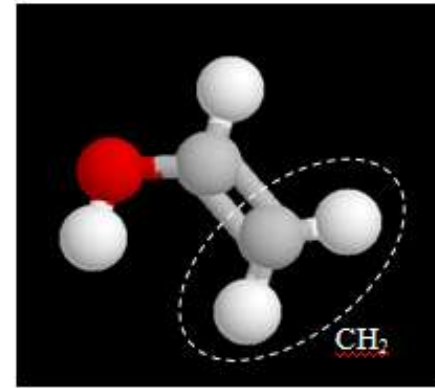
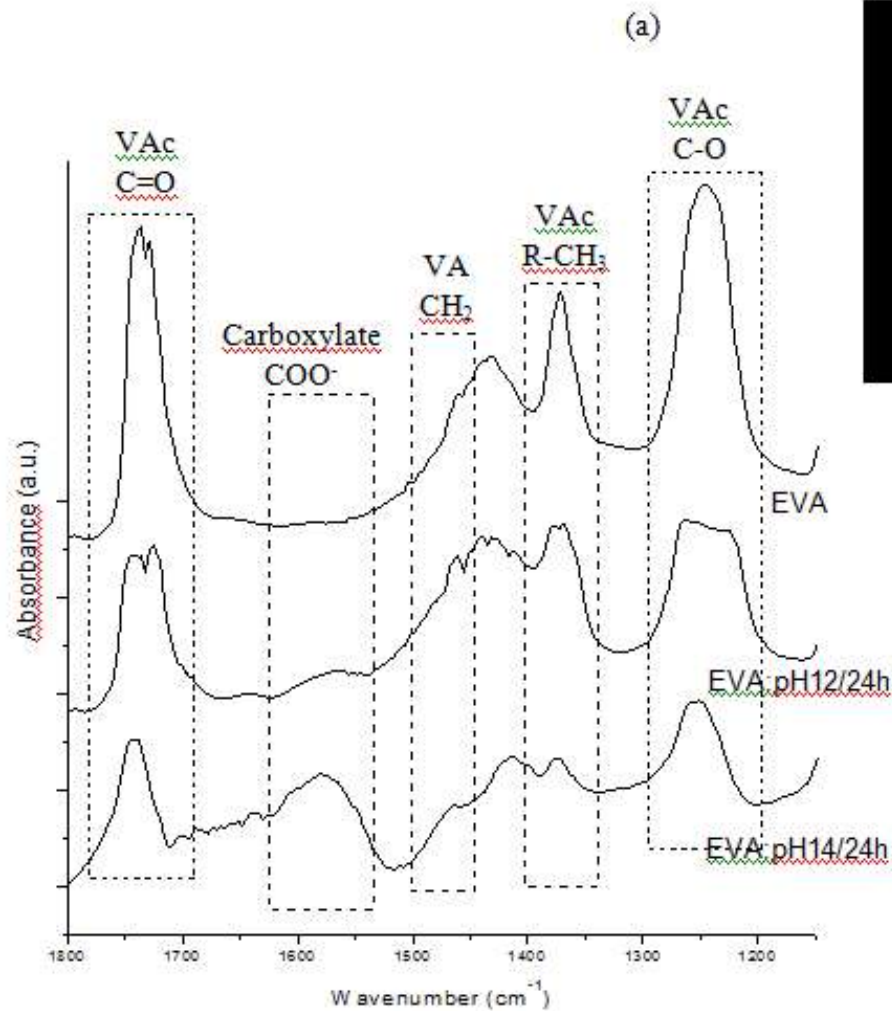
Espectroscopia no Infravermelho

• Aplicações

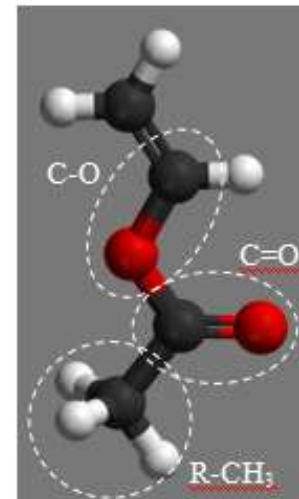
Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Característico	Polímero Correspondente
3550-3200	ν (OH) OH...OH	PVA e PVAc
2937-2870	ν (CH)	PVA e PVAc
1730-1712	ν (C=O)	PVAc
1650-1630	δ (OH) OH...OH	PVA e PVAc
1558-1568	(-COO ⁻)	PVA*
1461-1417	δ (CH) - CH ₂	PVA
1376	δ (CH) - R-CH ₃	PVAc
1329	δ (OH) - C-OH	PVA
1270	ν_{as} (=C-O-C)	PVAc
1141	ν (C-O)	PVA
1093-1096	ν (C-O) - C-OH	PVA
1023	ν_s (=C-O-C)	PVAc
945	(C-C)	PVAc
916	δ (CH) - CH ₂	PVA e PVAc
849	ν (C-C)	PVA
602	(C=O)	PVAc



Espectroscopia no Infravermelho



VA Monomer



VAc Monomer

(b)

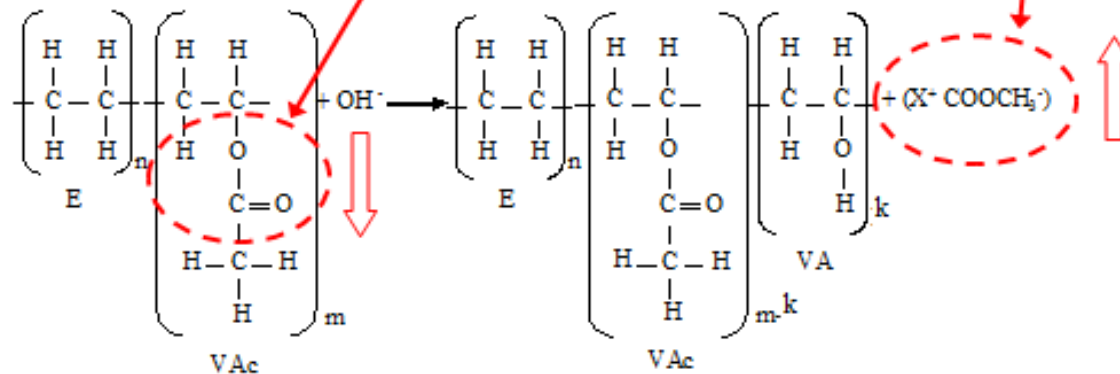
Espectroscopia no Infravermelho

Extension of Hydrolysis (EH) was measured as

$$EH = \frac{A_{\text{carboxylate}}}{A_{1240}}$$

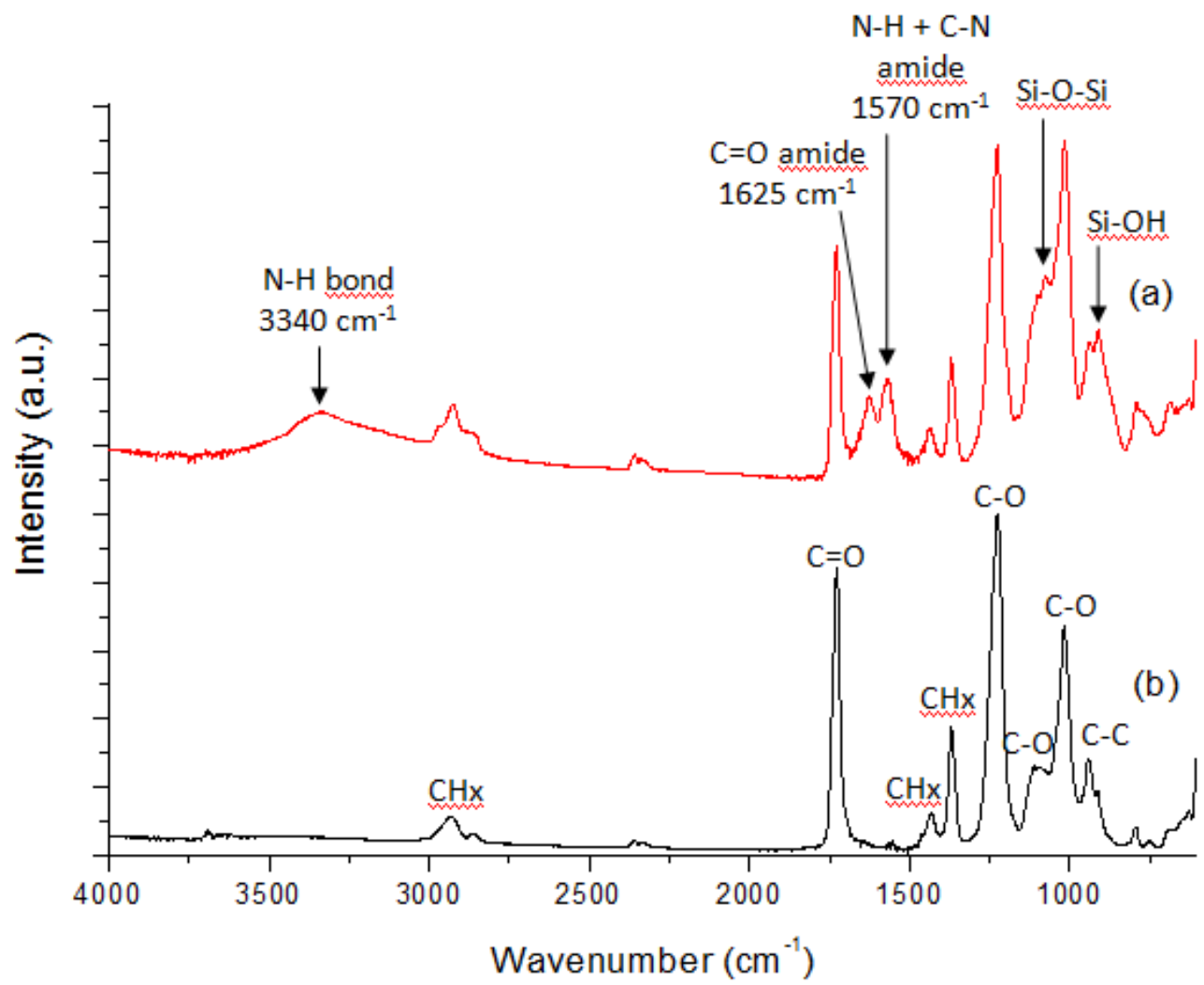
Peak area in the region of 1556-1562 cm^{-1} associated with the carboxylate anion region (COO^-), whose presence is due the alkaline hydrolysis of EVA

Area of the peak centred at 1240 cm^{-1} which is attributed to C=O and C-O vibrations of carbonyl groups of vinyl acetate units, that should reduce or even disappear due EVA saponification.

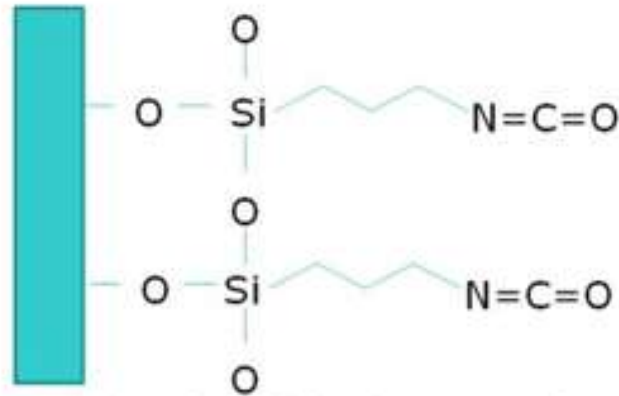


Higher the value calculated for EH higher is the alkalinity of the cementitious system

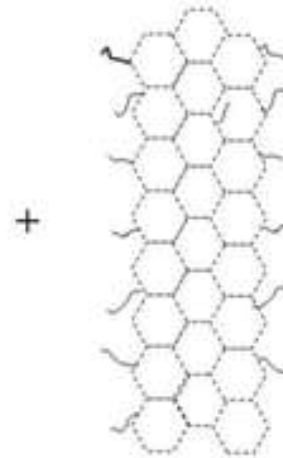
Espectroscopia no Infravermelho



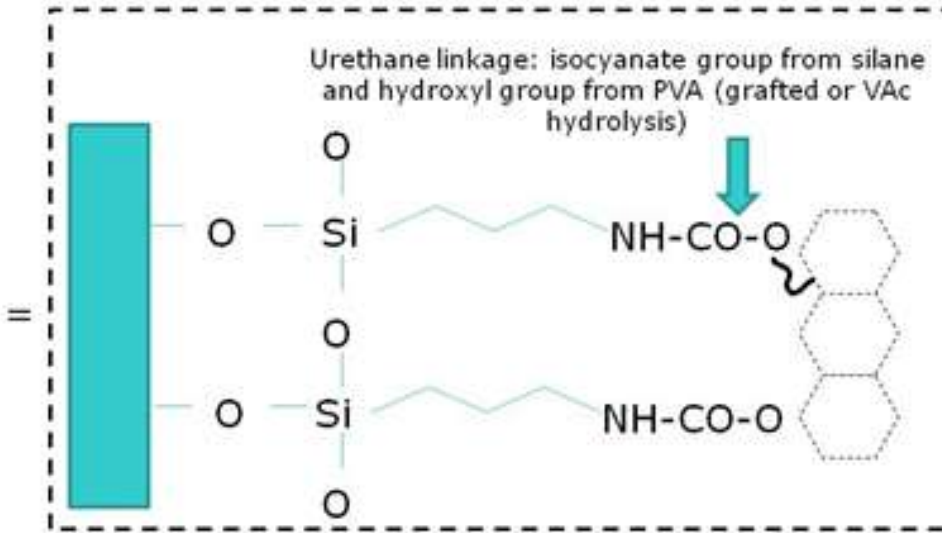
Espectroscopia no Infravermelho



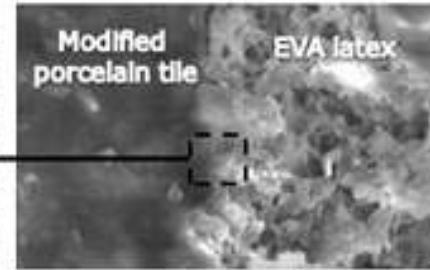
Porcelain Tile modified with isocyanate silane



EVA hydrolyzed coalesced latex particles with grafted PVA



Urethane linkage: isocyanate group from silane and hydroxyl group from PVA (grafted or VAc hydrolysis)



MEV Image Secondary electrons, 3000X

Espectroscopia no Infravermelho

$$I_{Ox} = \frac{A_{ox}}{A_{norm}}$$

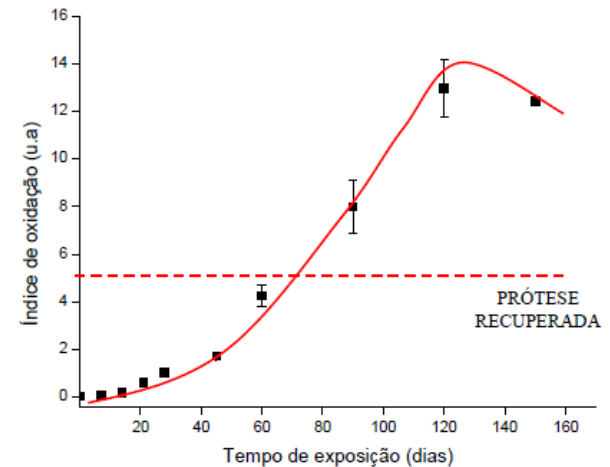
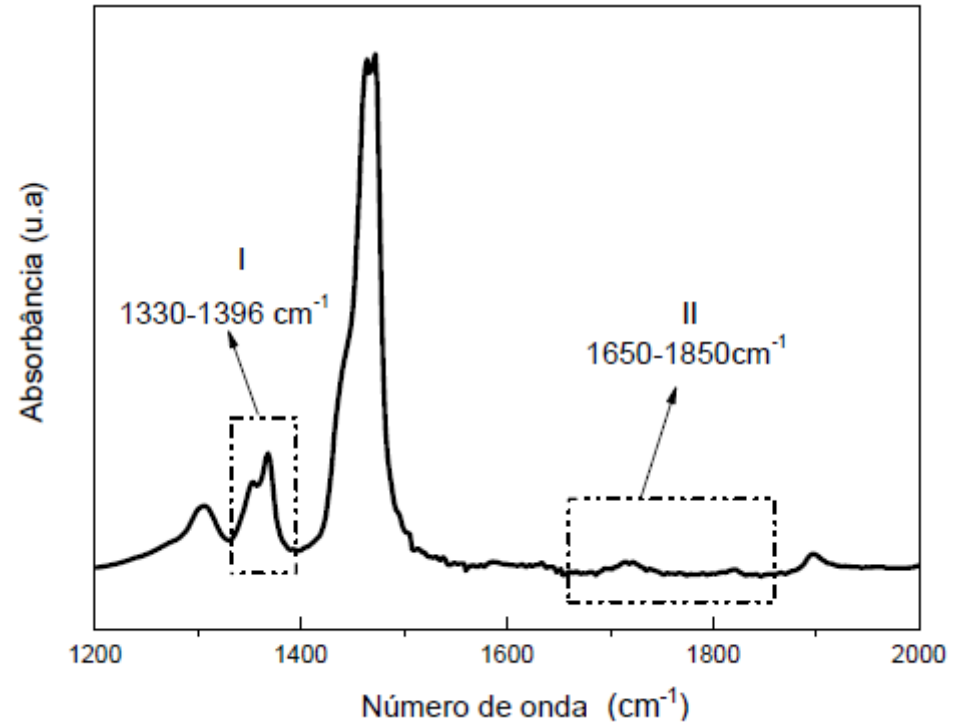
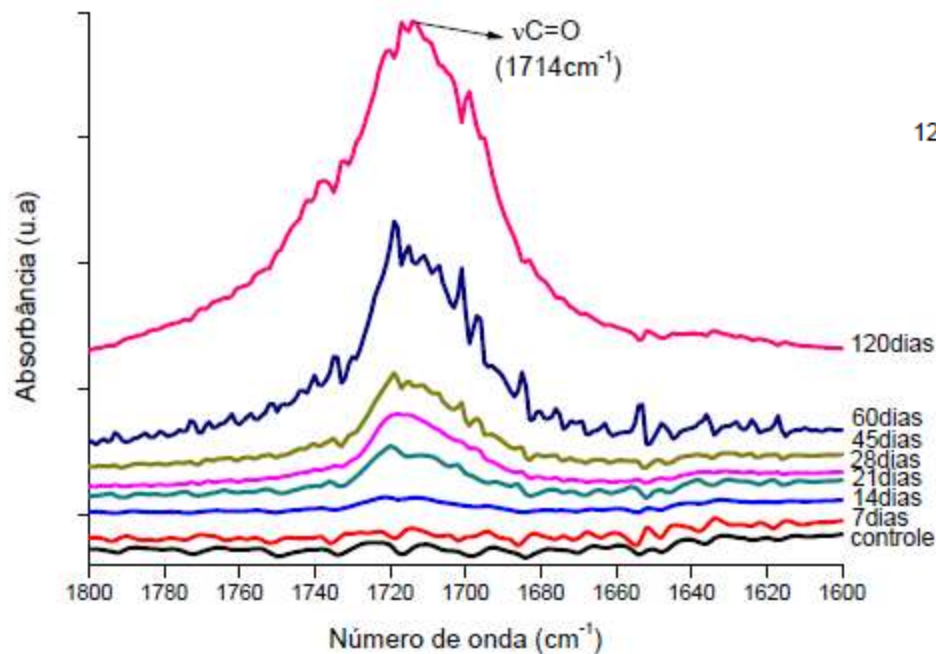


Figura 5.8: Espectro de FTIR do PEUAPM controle e oxidado com peróxido de hidrogênio no período de 0 a 120 dias.

Espectroscopia no Infravermelho

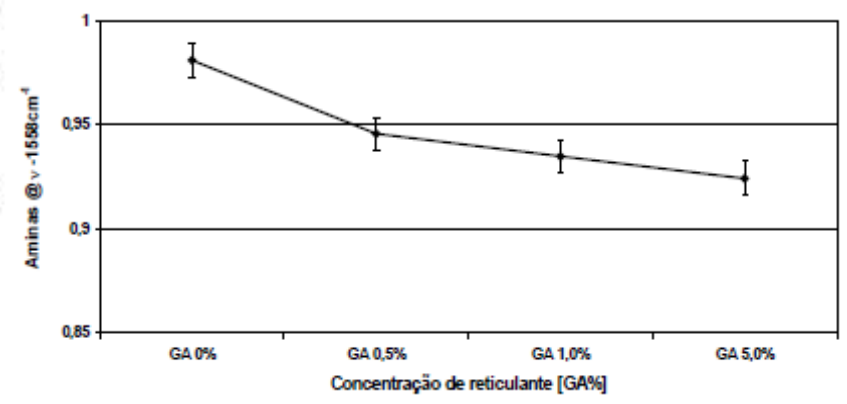
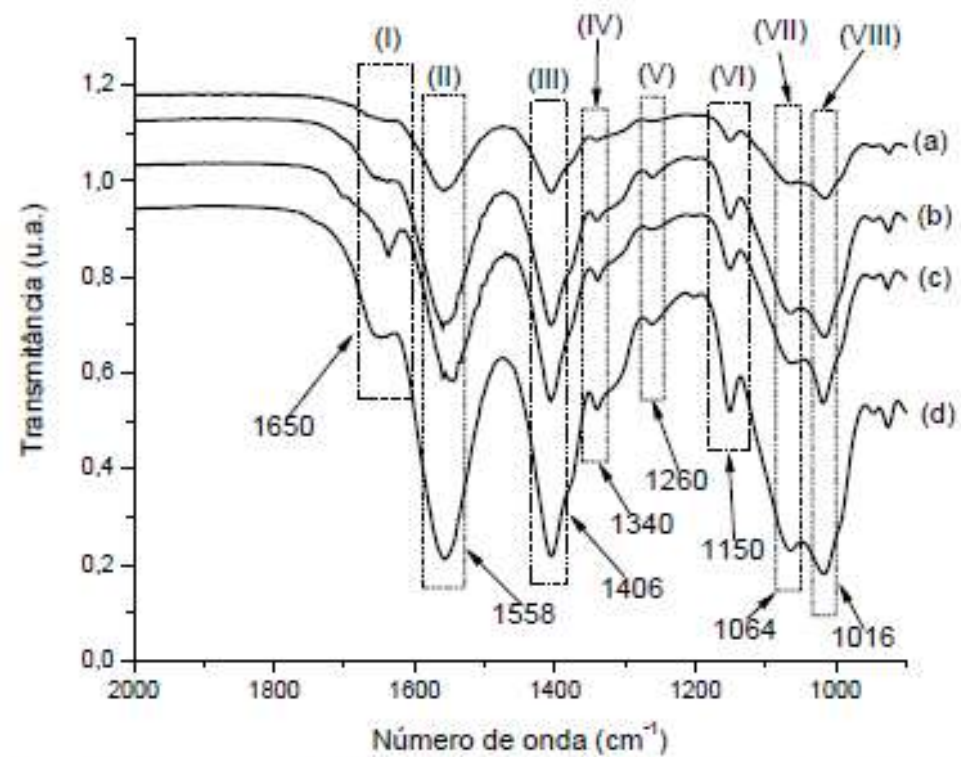
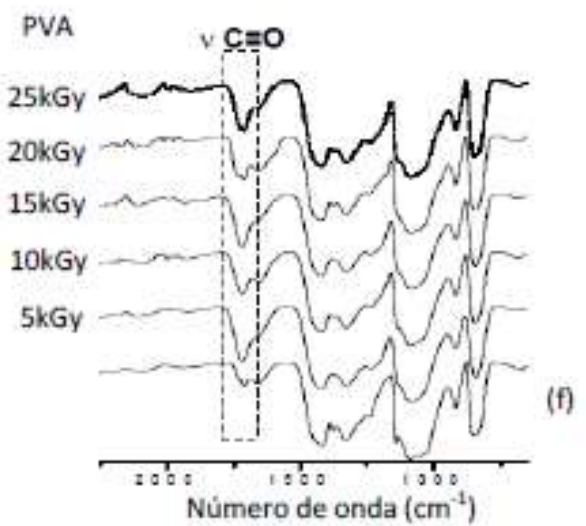
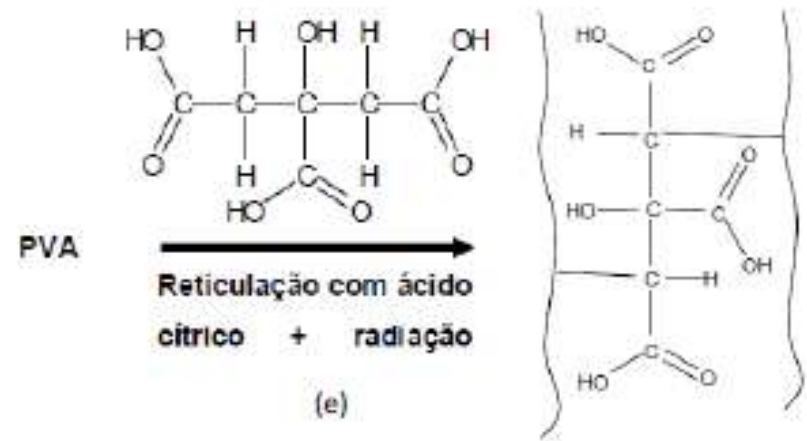
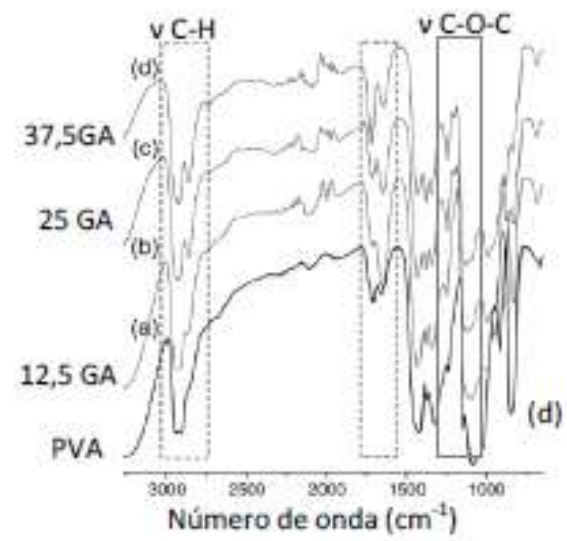
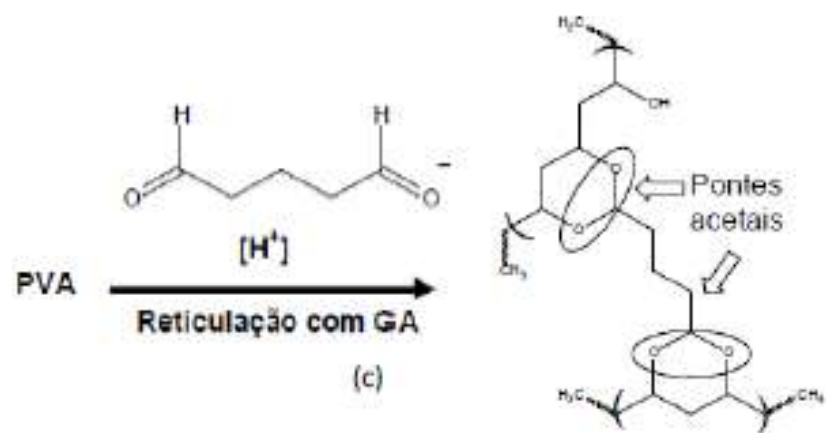


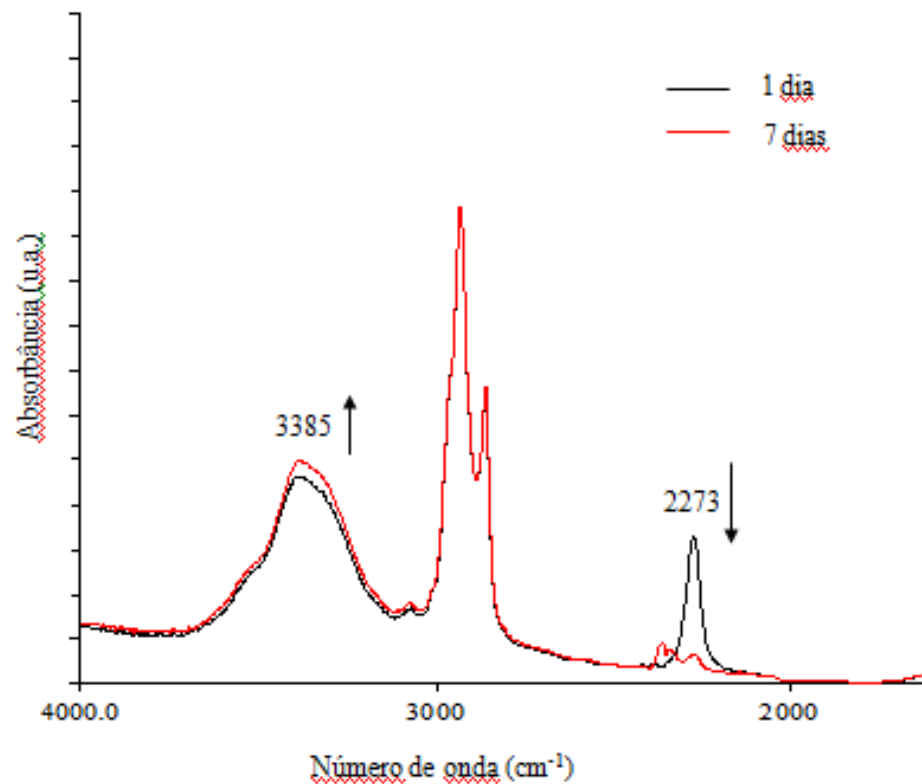
FIGURA 5.8 Espectros de FTIR dos filmes Q/P/G(1:0:0) (a); Q/P/G(1:0:0,5) (b); Q/P/G (1:0:1) (c) e Q/P/G (1:0:5) (d).

Espectroscopia no Infravermelho

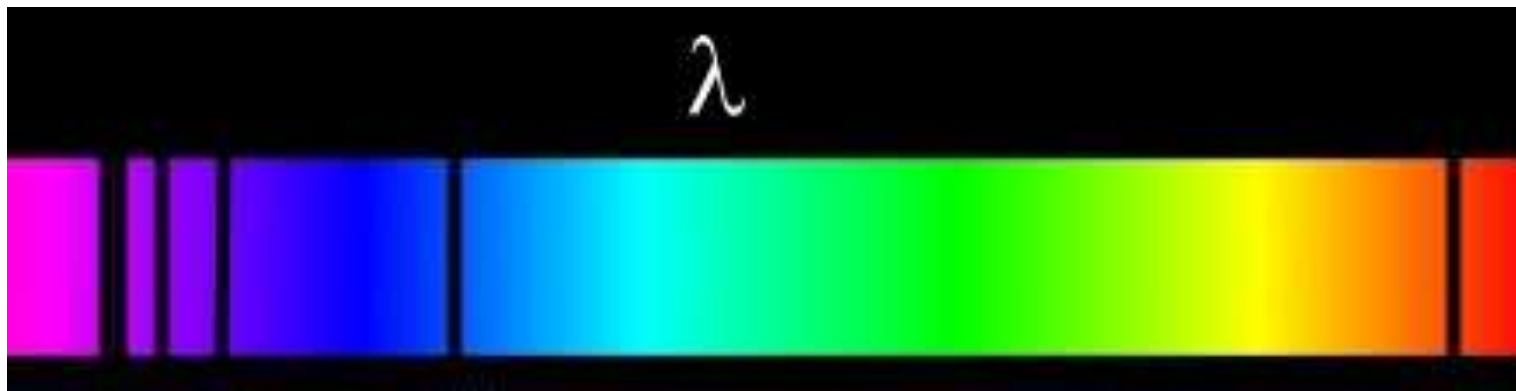


Espectroscopia no Infravermelho

Em acabamentos à base de poliuretano, como o produto utilizado, um componente é um isocianato e o outro é um poliálcool. Em função dos grupos químicos característicos, a reação de cura do poliuretano pode ser acompanhada através de FTIR observando o desaparecimento do isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ em 2273 cm^{-1}) e um leve aumento da banda em 3387 cm^{-1} associada à formação do N-H decorrente da polimerização do poliuretano. Na Figura 17 podem ser observadas as curvas obtidas para o poliuretano marinho após 1 e 7 dias da aplicação.

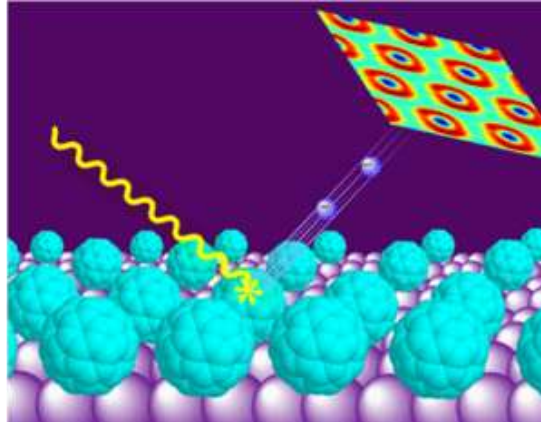


Espectroscopia de Fotoelétrons XPS ou ESCA



Métodos Espectroscópicos

Interação luz-matéria



Resultados possíveis:

Espalhamento da luz

Absorção da luz

Emissão de elétrons

etc

Espectroscopia Fotoeletrônica (PES): efeito fotoelétrico

Fonte de luz: Ultra-violeta (UPS)

Raios X (XPS)

O que é XPS?

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ou Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), é uma técnica de uso geral para investigar a composição química de materiais (camada de ~ 50 Å, ou seja, próximo à superfície)

A técnica XPS, baseada no efeito fotoelétrico, foi desenvolvida em meados da década de 1960 por Kai Siegbahn e seu grupo na Universidade de Uppsala, Suécia

K. Siegbahn, Et. Al., Nova Acta Regiae Soc.Sci., Ser. IV, Vol. 20 (1967). Prêmio Nobel de Física em 1981

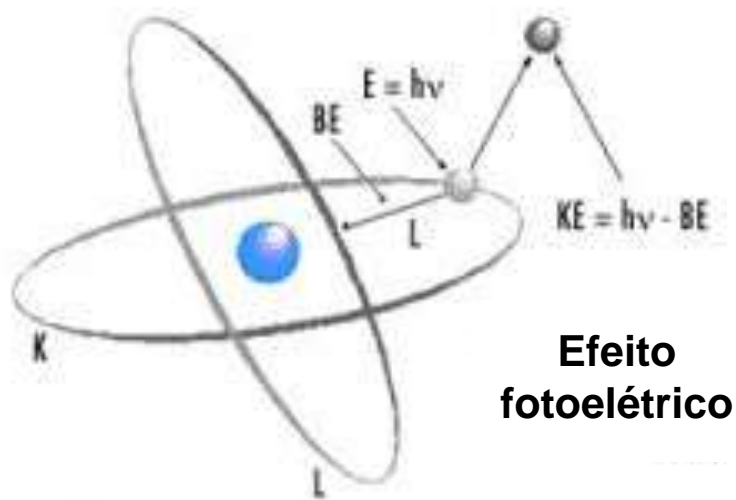
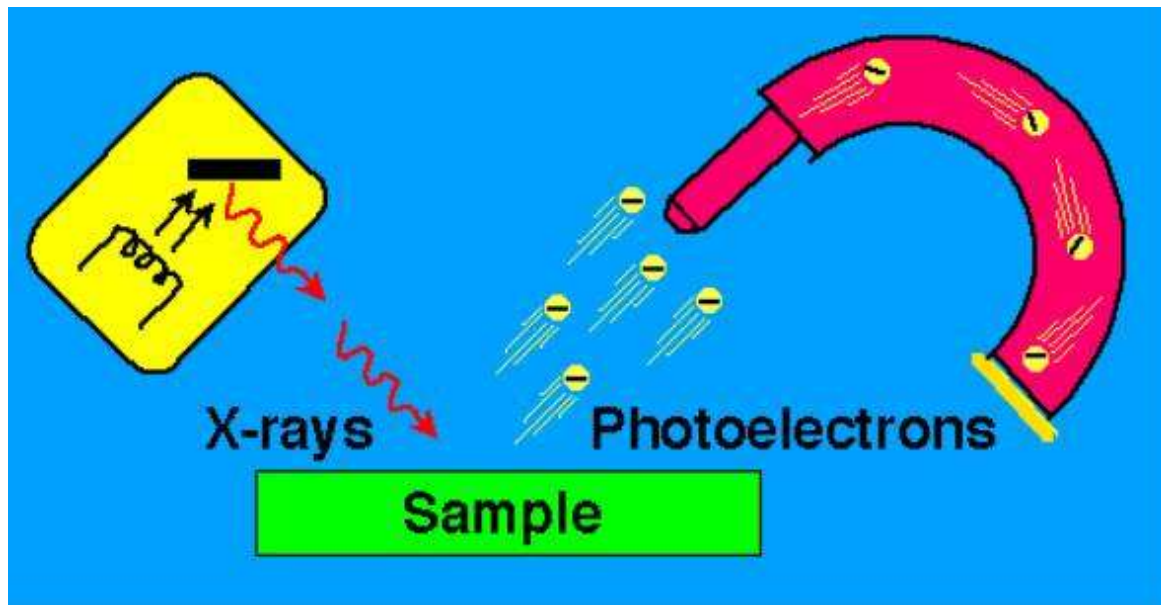


Fig.7.83. Diagrama representativo do fenômeno envolvido na técnica de XPS

7.3.5. Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS, ESCA)

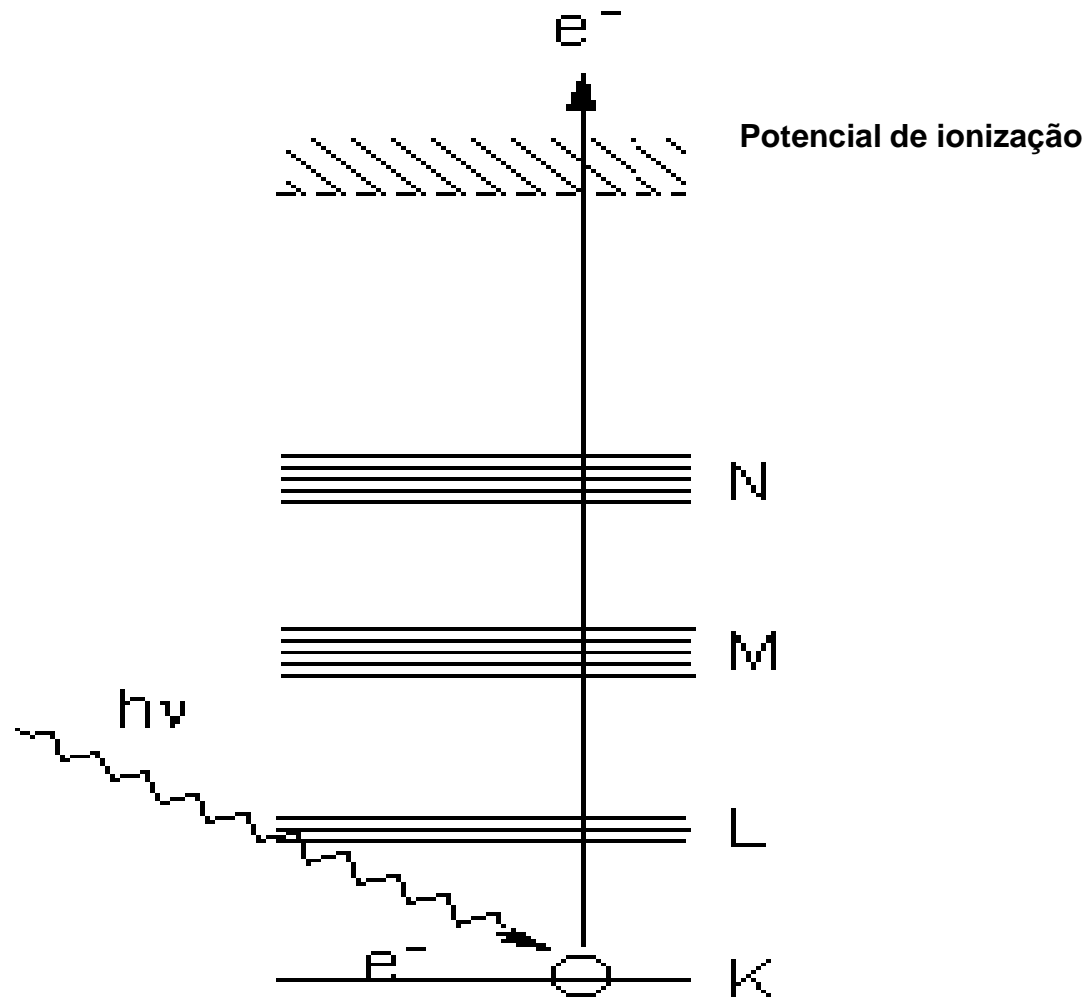
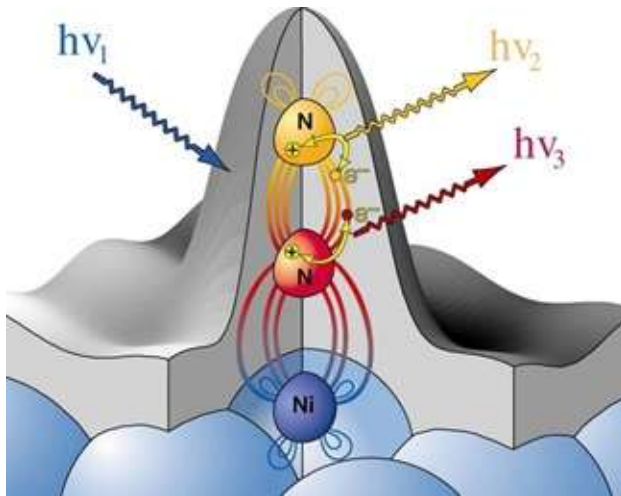
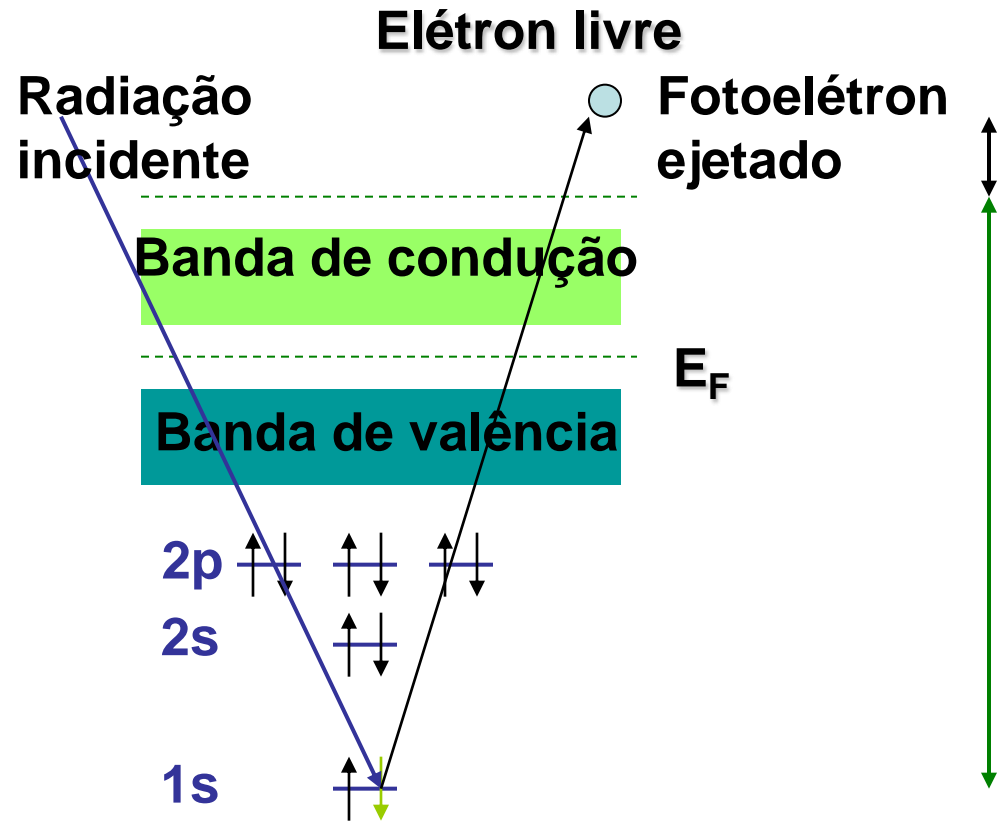


Figura.7.82. Diagrama de níveis energéticos envolvidos em transições XPS.

Processo de fotoemissão



O instrumento XPS mede as energias cinéticas de todos os elétrons coletados



Conservação da energia:

$$h\nu = E_B + K$$

- A energia cinética, E_k , destes elétrons ejetados é determinada pela diferença entre o valor da energia da radiação incidente, $h\nu$, e a energia de ligação do elétron, E_b , segundo a equação:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (7.14)$$

- Podemos resumir as seguintes características da técnica de XPS:
- Análise química elementar quantitativa;
- Análise da superfície da amostra;
- Análise materiais condutores ou isolantes;
- Análise do estado de oxidação;
- Ambiente químico com presença de grupos e ligantes
- Sensibilidade de 0,1 a 1,0 %
- **Requer materiais estáveis em alto vácuo (desidratados)**

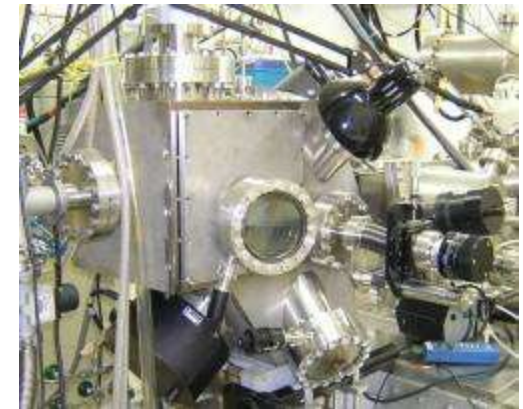
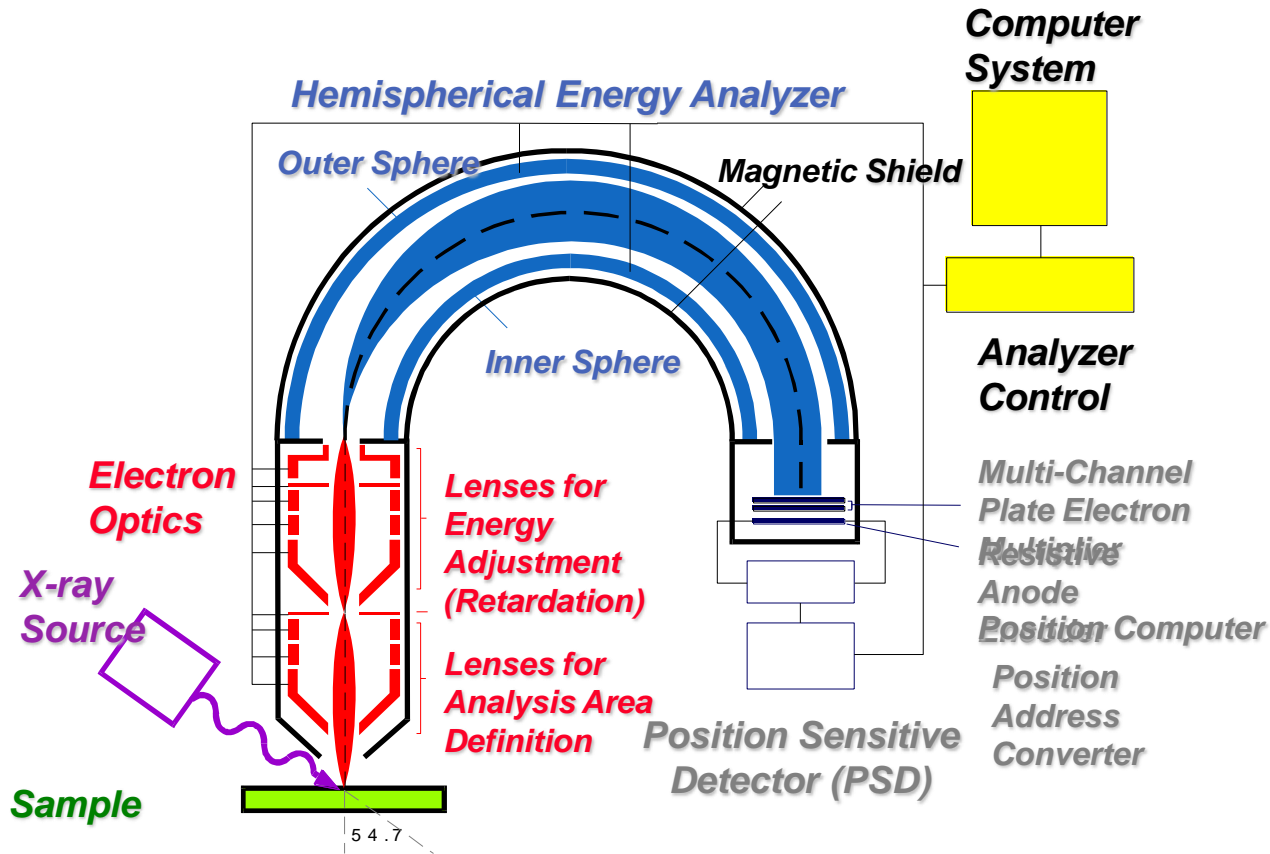
Detalhes experimentais

<i>Degree of Vacuum</i>	<i>Pressure Torr</i>
Low Vacuum	10^2
Medium Vacuum	10^{-1}
High Vacuum	10^{-4}
Ultra-High Vacuum	10^{-8}
	10^{-11}

As medidas são realizadas em ultra alto vácuo:

- **Remove gases adsorvidos na superfície**
- **Previne a formação de arco elétrico**
- **Aumenta o caminho livre médio dos fotoelétrons**

Detalhes experimentais



F. Alvarez (IFGW-UNICAMP)

www.if.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS

Energias de ligação

Escala de energias

$$E_B \approx Z^2$$

A atração elétron-núcleo ajuda a identificar os elementos químicos

<i>Binding Energy (eV)</i>			
<i>Element</i>	<i>2p_{3/2}</i>	<i>3p</i>	Δ
Fe	707	53	654
Co	778	60	718
Ni	853	67	786
Cu	933	75	858
Zn	1022	89	933

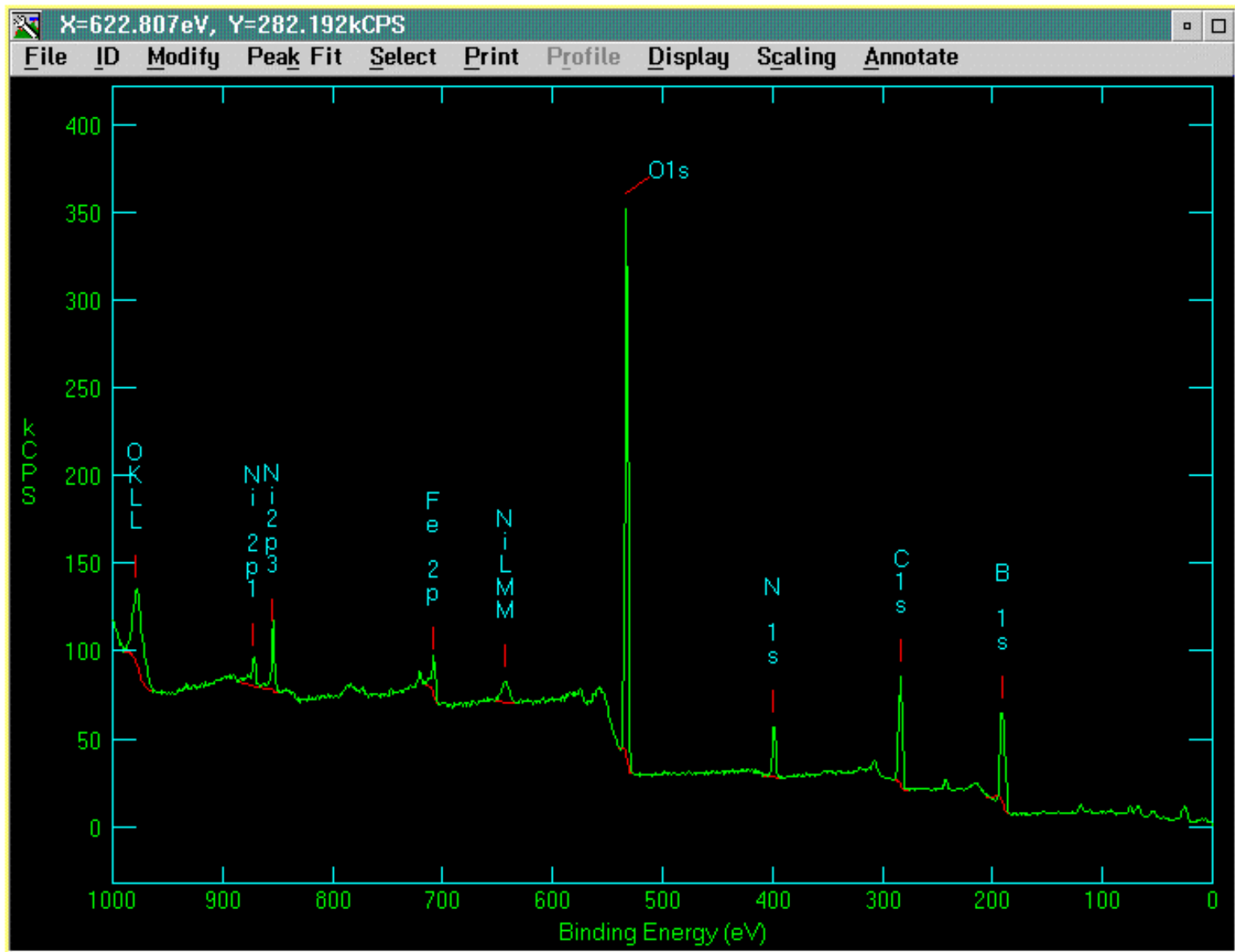


Fig.7.84. Aplicação de XPS para análise quantitativa de uma liga ferrosa (Fe-Ni-C)

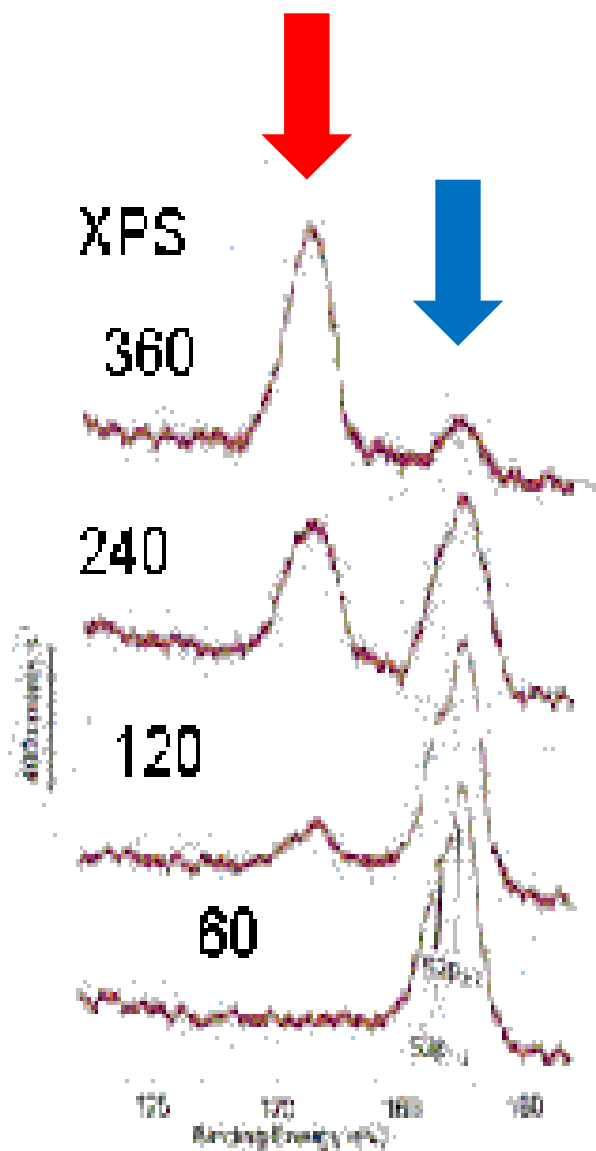


Fig.7.85. Aplicação de XPS para avaliação de estado de oxidação de uma peça de alumínio (ligações Al-O, aumentam com o tempo de exposição à atmosfera de O₂)

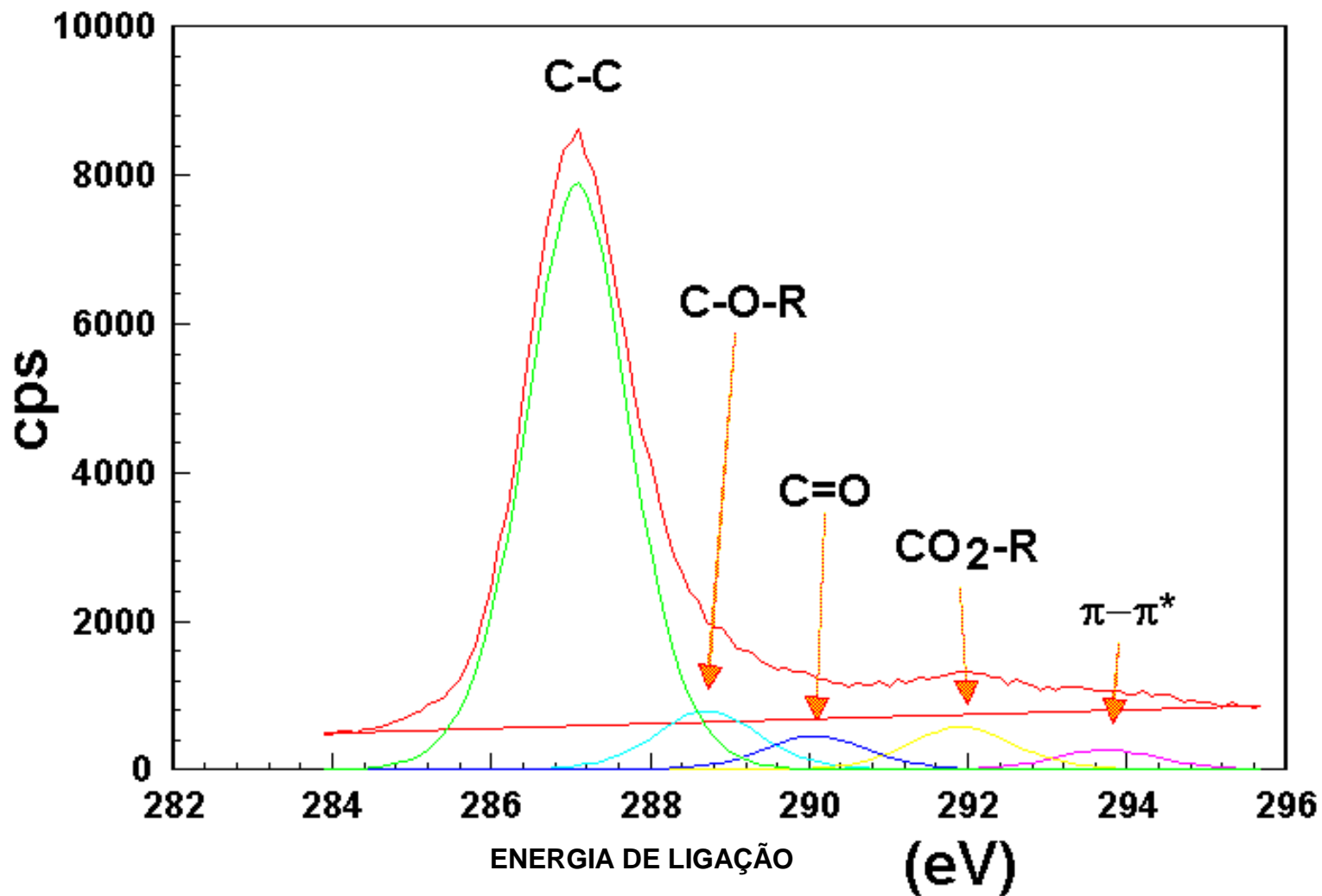


Fig.7.86. Espectro de XPS de uma amostra de poliestireno modificado por plasma de oxigênio (ligações carbono-oxigênio).

Espectroscopia de Elétrons Auger

Auger Electron Spectroscopy - AES

The AES technique uses an electron beam to excite the sample, and then measures the energies of secondary electrons emitted.

-Elemental composition information (and some chemical information) is obtained from the top two to five atomic layers.

- An ion etch gun is used to rapidly "depth profile" through layers to provide a continuous plot of composition with depth.

For example, the composition and thickness of layers in a complex thin-film structure can be evaluated using this technique.

7.3.6. Espectroscopia de elétrons Auger (AES, ESCA)

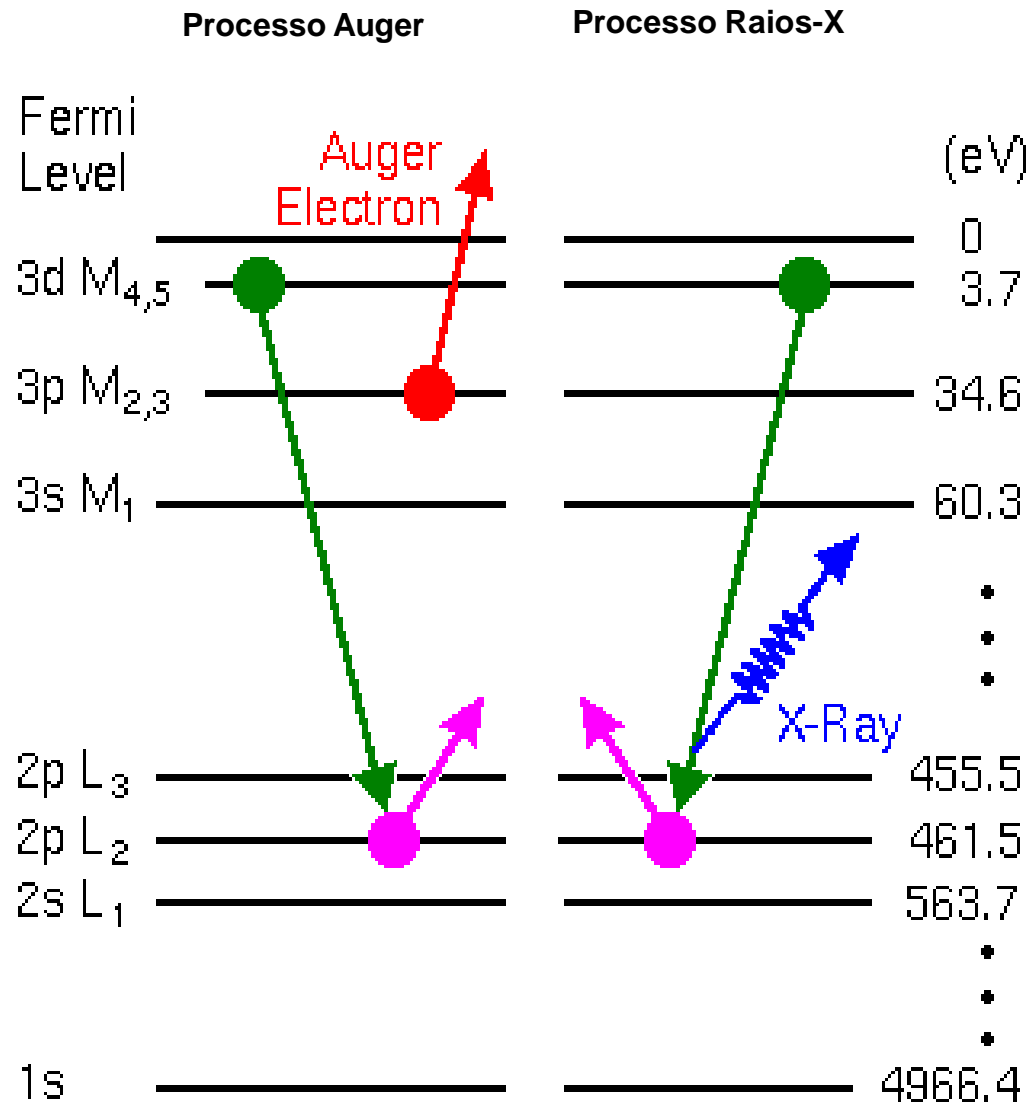


Figura.7.87. Processo Auger envolvendo 3 elétrons simultaneamente; Amostra de titânio utilizado como biomaterial em implantes (LMM energia do elétron Auger: ~423 eV; $E_{Auger} = E_{L2} - E_{M4} - E_{M3}$)

Espectroscopia Auger

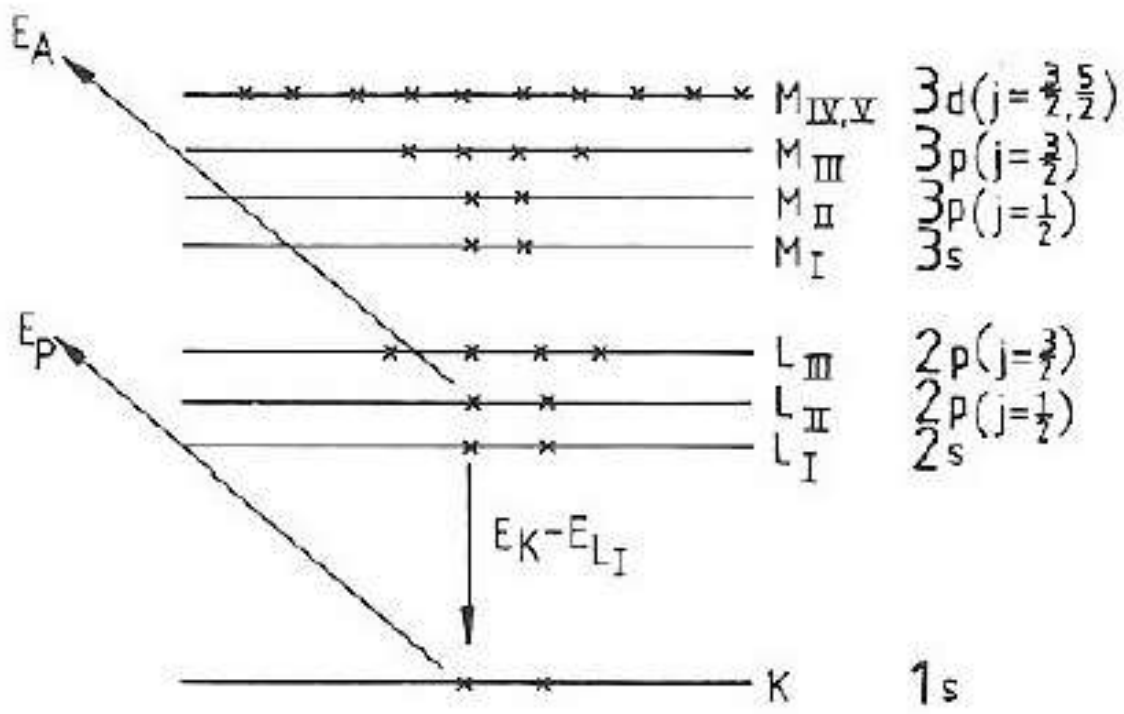


Figure 8.23 Illustration of a KL_1L_{II} Auger process.

Hollas, *Modern Spectroscopy*
 Physics Reports 146 (6) 1987

Espectroscopia Auger

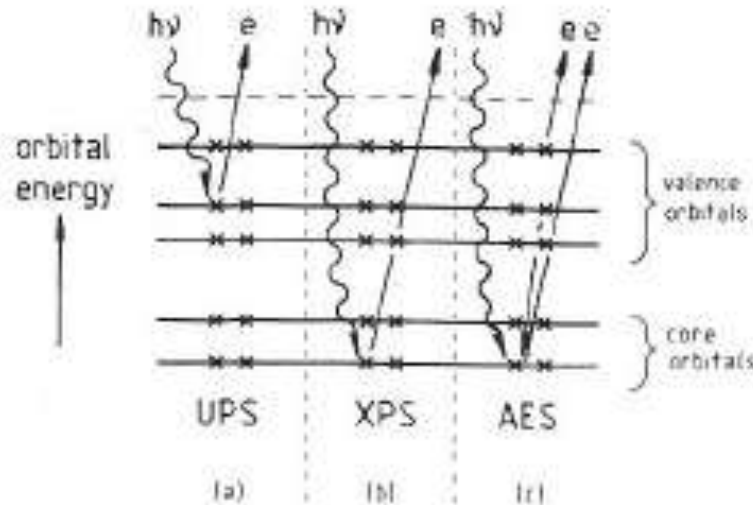


Figure 8.1 Processes occurring in (a) ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), (b) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), (c) Auger electron spectroscopy (AES).

O processo ocorre em duas etapas:
 1 - um foton de alta energia remove um eletron de um orbital do caroço do átomo A:
 $A + h\nu \rightarrow A^+ + e$

2 - um eletron de um orbital mais alto ocupa a vacância criada, liberando energia suficiente para remover um segundo fotoeletron (o eletron Auger): $A^+ \rightarrow A^{2+} + e$
 Os dois processos ocorrem de forma simultânea. A energia cinética do eletron Auger é:

$$E_K - E_{L1} = E_{LII} + E_A$$

Onde E_K e E_{L1} são as energias de ligação do atomo neutro, E_{LII} é a energia de ligação de um eletron na camada L_{II} do íon

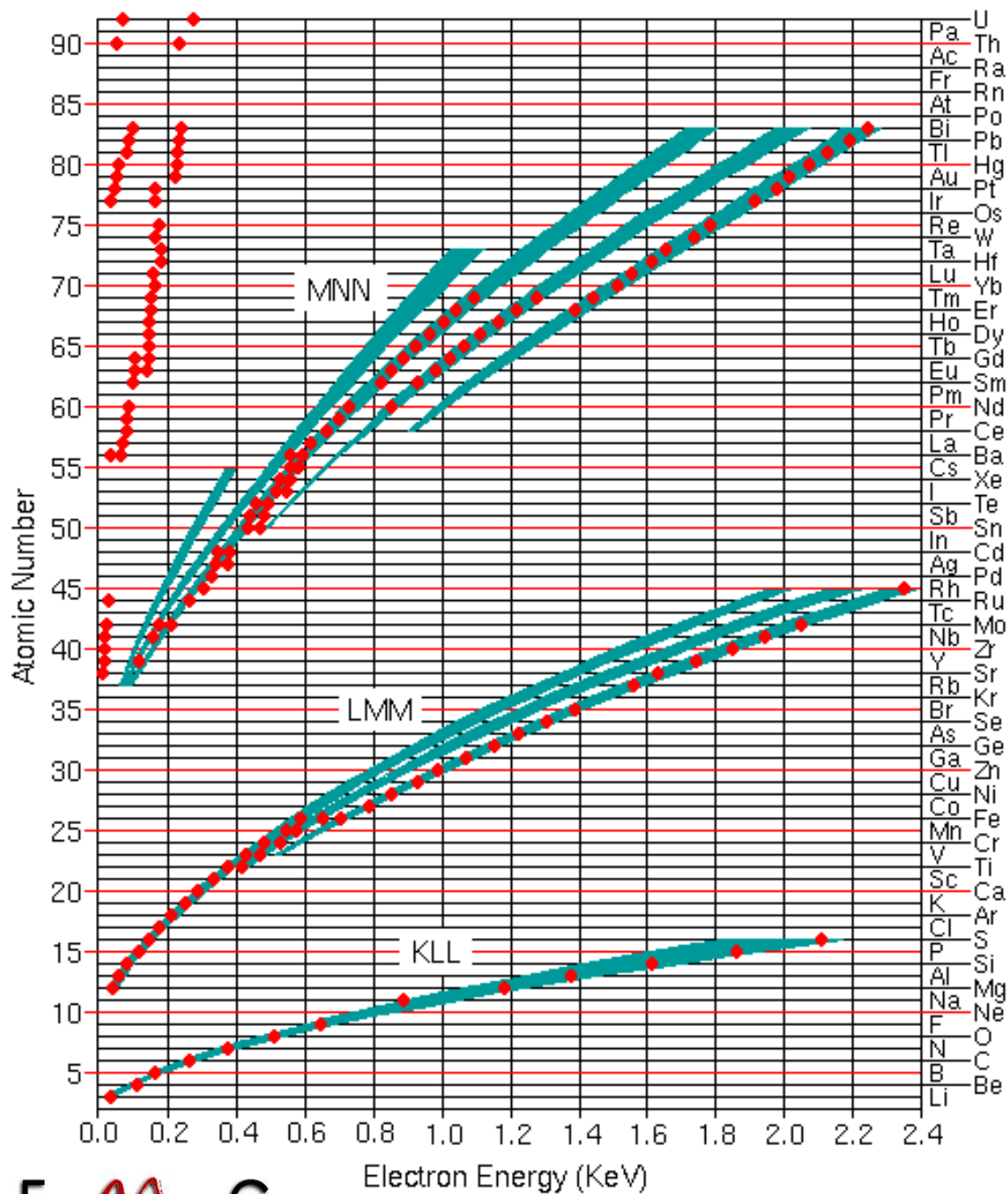


Figura.7.88. Diagrama representativo das principais transições em AES (KLL, LMM, e MNN)

ADVANTAGES OF AES:

- . **Small spot size**
- . **Semi-quantitative elemental analysis**
- . **Elemental and chemical imaging**
- . **Elemental and chemical depth profiles**

Scanning Auger microscopy with a submicron analysis area can generate a high-magnification image and composition of the surface, enabling investigation of very small features. Typical detection limits for AES are 0.5 to 3 atom percent.

Vantagens da Técnica AES

- **Análise superficial elementar (profundidade de 20-50 Å).**
- **Detecção de todos os elementos com exceção do Hélio e do Hidrogênio. Elevada sensibilidade para elementos leves.**
- **Obtenção de perfis de profundidade.**
- **Distribuição espacial dos elementos - mapas de elétrons Auger, perfis em linha e **análise pontual**. Resolução espacial superior a 20 nm.**
- **Imagem de elétrons secundários com resolução superior a 200 nm.**

Limitações:

- **Análise Auger limitada a amostras condutoras ou semicondutoras.**
- **Possibilidade de deterioração da superfície devido à incidência do feixe de elétrons.**
- **Não é possível detectar o hidrogênio.**
- **O limite de detecção depende do número atômico dos elementos: elementos leves $> 0.1\%$; elementos pesados $> 1\%$.**
- **A resolução quantitativa depende da disponibilidade de fatores de sensibilidade adequados. Na ausência destes fatores o erro de análise é de $\pm 10\%$.**

Feixe
eletrônico

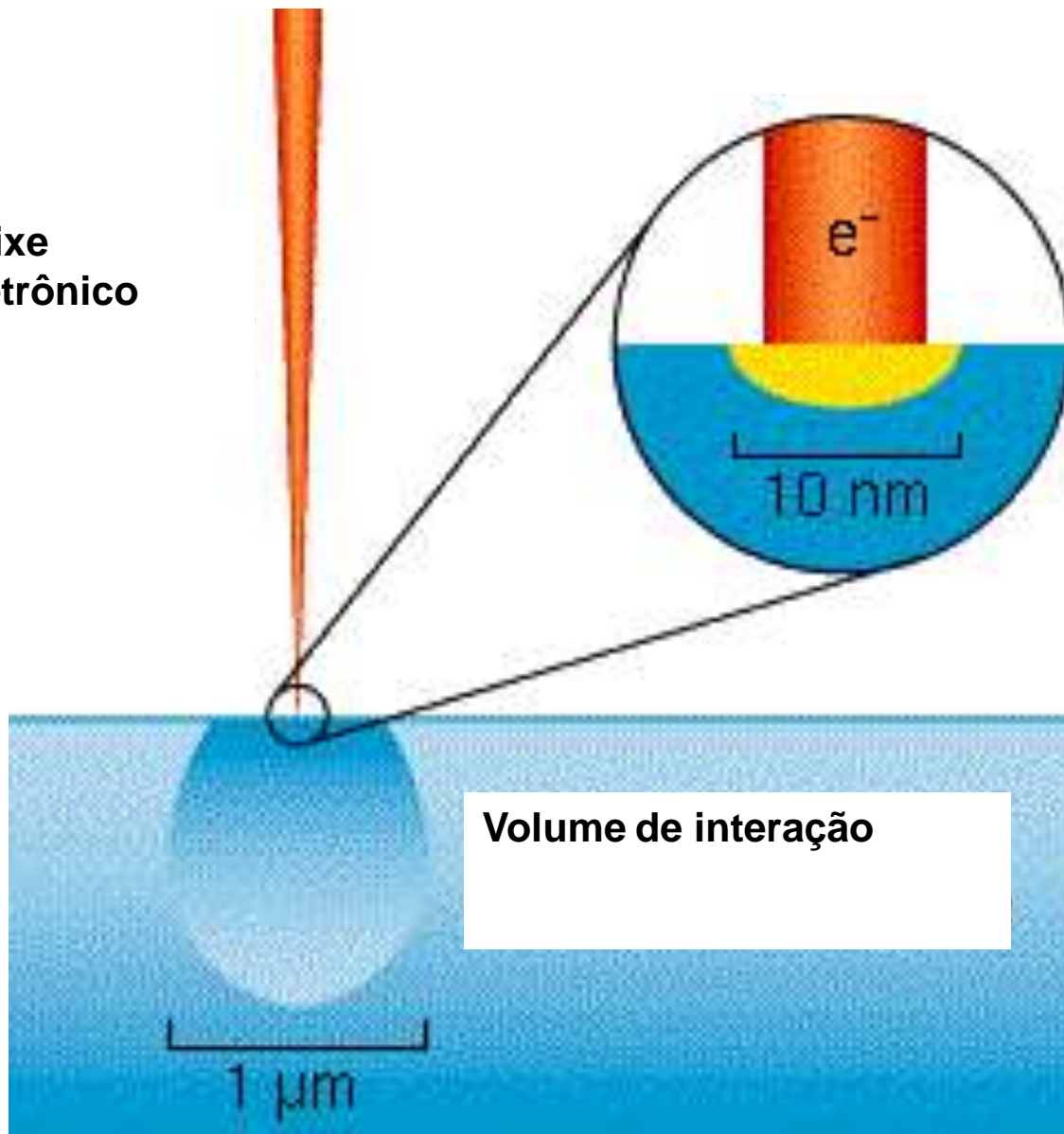
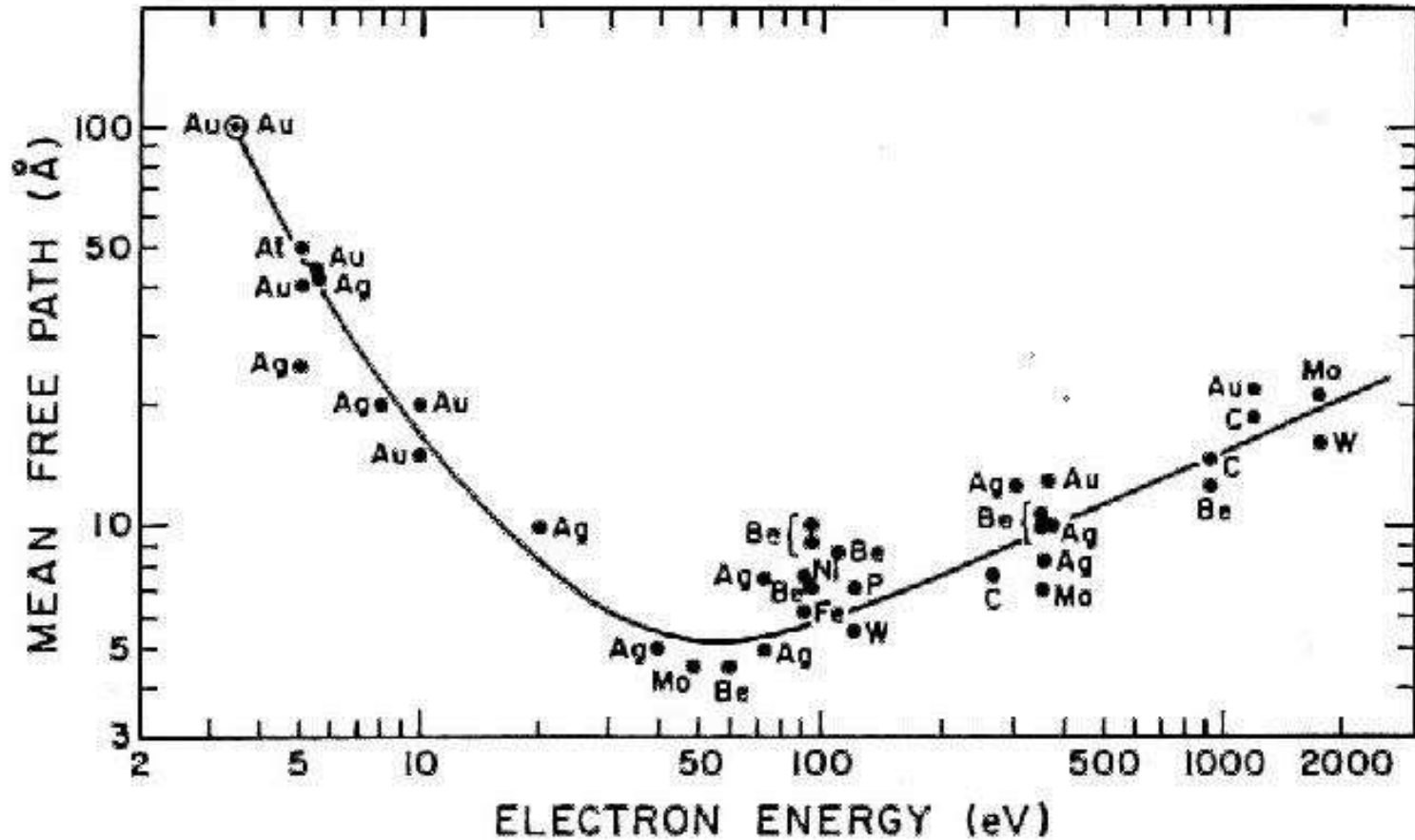


Figura.7.89. Ilustração da resolução lateral (pequeno volume $3e^{-19}$ cc) obtido por espectroscopia Auger.

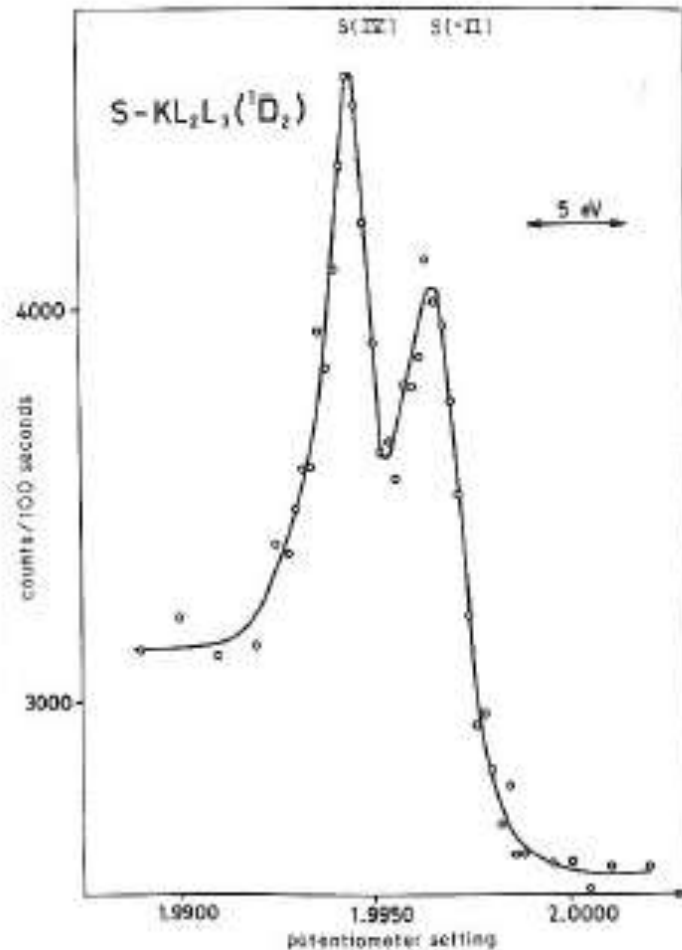
APPLICATIONS OF AES:

- . **Semiconductor failure analysis**
- . **Bond pad and die attach analysis - FA and QA/QC**
- . **Thin film layer composition and thickness determination on magnetic disks**
- . **Contamination analysis at thin film interfaces**
- . **Oxide thickness and chromium enrichment in electropolished stainless steel**

WHAT MAKES AUGER SPECTROSCOPY A "TRUE (!) SURFACE ANALYSIS TECHNIQUE"?



Espectroscopia Auger do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



O íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tem uma forma tetraédrica com dois tipos de átomos enxofres, um com estado de oxidação +6 e outro -2., dando os dois picos do espectro.

Physics Letters **20**, 156 (1966)
Hollas: *Modern Spectroscopy*

4.3. Análise de Filmes Finos

A espectroscopia Auger é uma importante ferramenta para análise de filmes finos (Thin Film Analysis – TFA). Esta aplicação é realizada através da combinação de desbaste por ions e de AES para determinação do perfil da concentração de elementos com a profundidade em filmes finos.

Para isto são utilizados dois feixes: o feixe de elétrons e um feixe de ions, que realiza o desbaste no material, com dimensões muito superiores ao diâmetro do feixe de elétrons.

A simultaneidade do bombardeamento iônico da amostra com a análise Auger, provoca perturbações mínimas na medida, visto que o número de elétrons secundários criados pelo bombardeamento iônico é pequeno em relação à quantidade criada pelo feixe de elétrons.

A maior vantagem desta técnica sobre uma análise seqüencial, onde o desbaste é cessado durante a medida Auger, é que a contaminação é bastante reduzida pois o tempo para deposição de impurezas é menor.

A composição da amostra em função da profundidade no material analisado é obtida considerando-se a intensidade das energias correspondentes aos diversos elementos presentes no espectro em função do tempo de desbaste.

4.4. Análise de Falhas

A falha de um dispositivo pode ser frequentemente relacionada à contaminação de uma superfície durante uma determinada etapa do processo, por exemplo:

- Impurezas, como hidrocarbonetos e alcalinos, deixadas na superfície após uma limpeza e a remoção incompleta de fotorresiste, podem resultar em baixa aderência entre filmes metálicos;
- a remoção incompleta de passivação sobre um contato metálico pode resultar em uma ligação com baixa resistência mecânica e/ou alta resistência de contato;
- elementos metálicos ativos (como Fe, Ni, Cr, Ag, Cu, etc.) em filmes de ouro atuam como inibidores potenciais de ligação;
- metais difundidos da superfície podem formar óxidos sobre filmes de ouro.

Em geral estas concentrações de impurezas e formações de óxido possuem uma distribuição com espessuras menores que algumas centenas de ângstrons e, portanto, uma técnica de análise sensível a superfície é necessária para sua identificação.

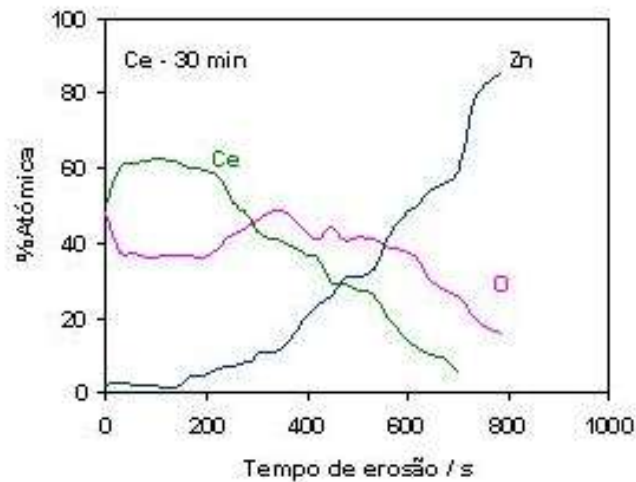
4.2. Microscopia de Varredura Auger (Scanning Auger Microscopy – SAM)

Imagens de uma amostra podem ser obtidas combinando o feixe analítico de elétrons com um sistema de deflexão do feixe para varredura x-y da amostra. A limitação para a aplicação deste sistema é sua relação sinal- ruído, bastante pobre devido a instabilidade da corrente de elétrons na fonte de emissão por campo. Os sistemas de SAM, entretanto, podem ser utilizados para realizar análise pontual com excelente resolução ($< 3\mu\text{m}$), ou para obter um mapeamento bidimensional da concentração de determinados elementos na superfície. Os elétrons secundários usuais são utilizados para monitorar a topologia da superfície e localizar as áreas de interesse. Na obtenção do mapeamento das concentrações, a intensidade do display é controlada pela magnitude dos picos Auger selecionados. A máxima excursão negativa no espectro diferencial é tomada como medida de corrente.

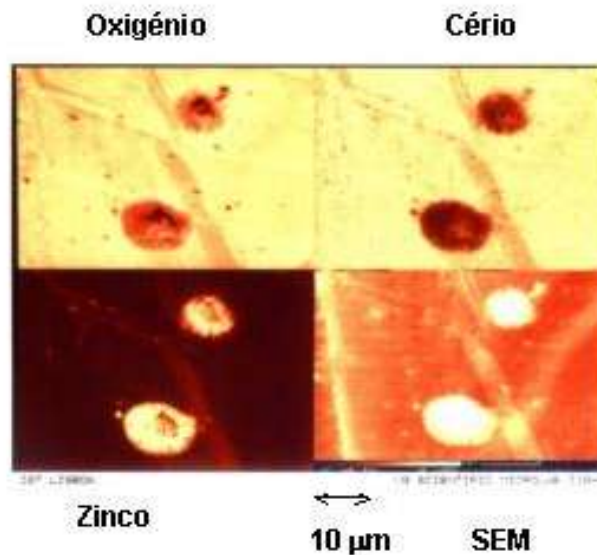
TRATAMENTO DE AÇO GALVANIZADO POR IMERSÃO EM NITRATO DE CÉRIO

Tempo de Imersão – 30 min

Perfis Auger



Mapas Auger



Técnicas Complementares de Caracterização de Materiais

Análise Térmica

Análise Térmica

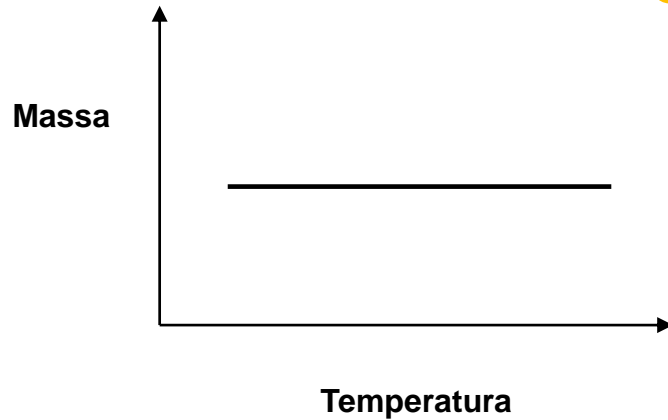
Tabela.7.3– Principais técnicas de análises térmicas.

Propriedade	Técnica
Massa	Análise Termogravimétrica – TG (Thermogravimetric Analysis)
Temperatura	Análise Térmica Diferencial – DT (Differential Thermal Analysis)
Entalpia	Análise Calorimétrica Diferencial – DSC (Differential Scanning Calorimetry)
Dimensões	Análise Dilatométrica – TD (Thermodilatometry)

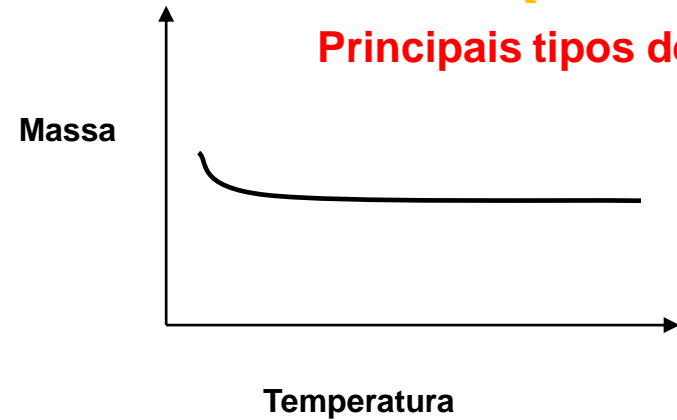
Análises Térmicas

Análise Termogravimétrica (TGA)

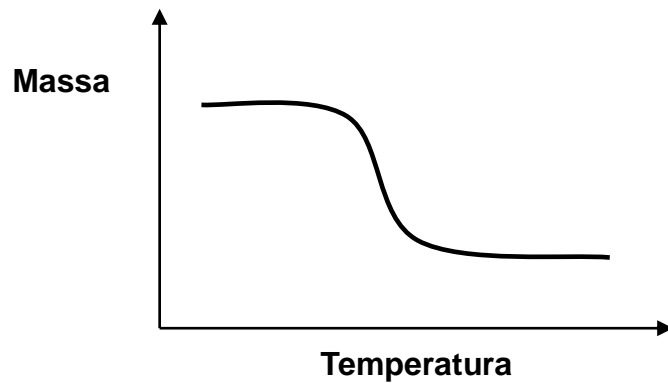
Principais tipos de curvas de TG.



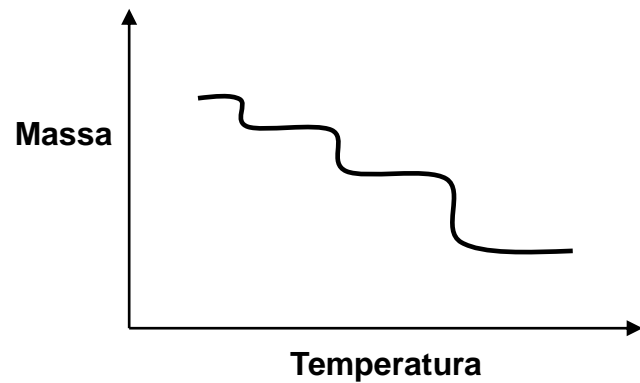
(a)



(b)



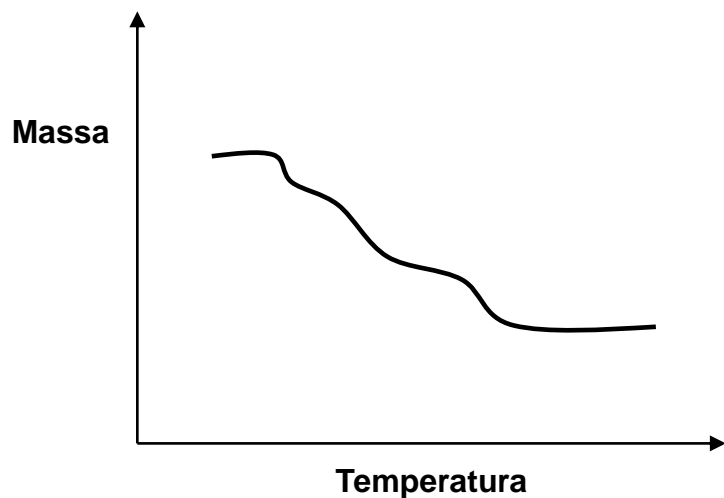
(c)



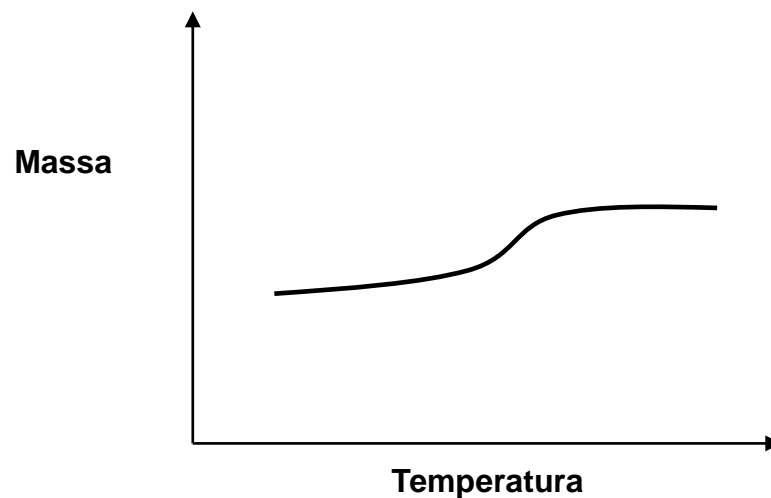
(d)

- (a) Ausência de decomposição com liberação de produtos voláteis.
- (b) Curva característica de processos de desorção e secagem.
- (c) Decomposição em um único estágio.
- (d) Decomposição em vários estágios.

Principais tipos de curvas de TGA



(e)



(f)

(e) Decomposição em vários estágios.

(f) Reação com aumento de massa, e.g. oxidação.

Análise Termogravimétrica (TGA)

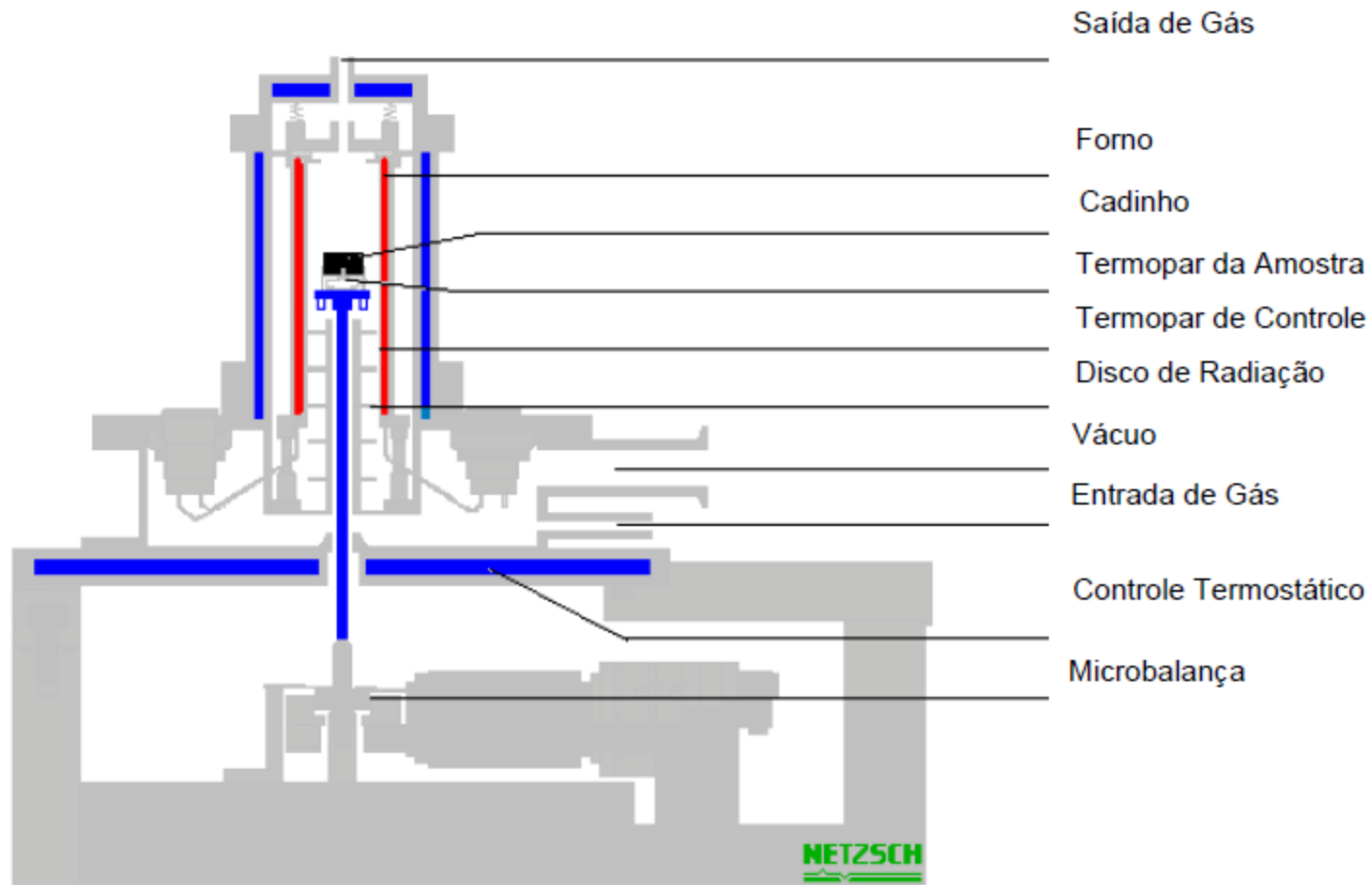
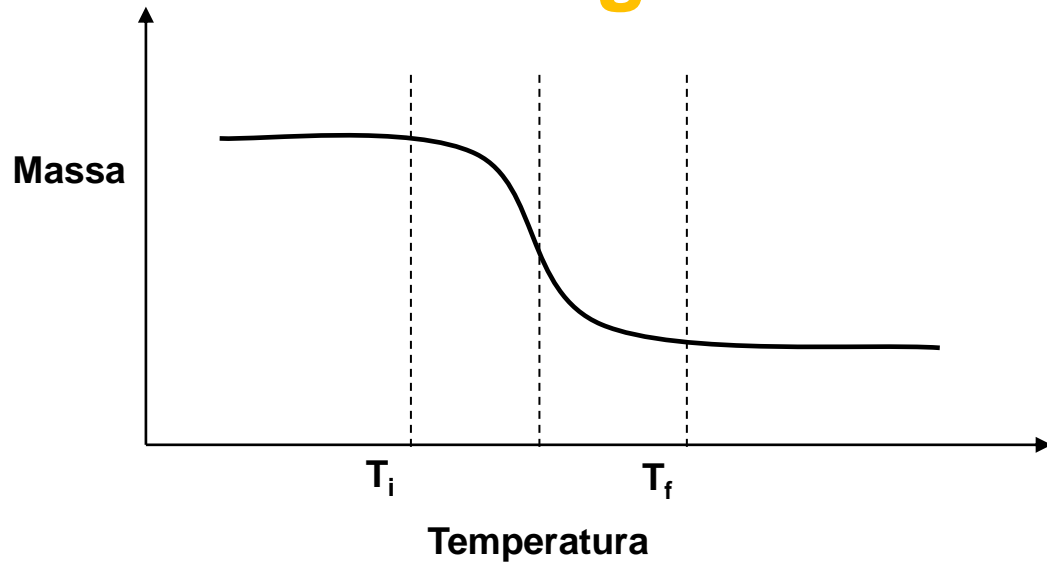


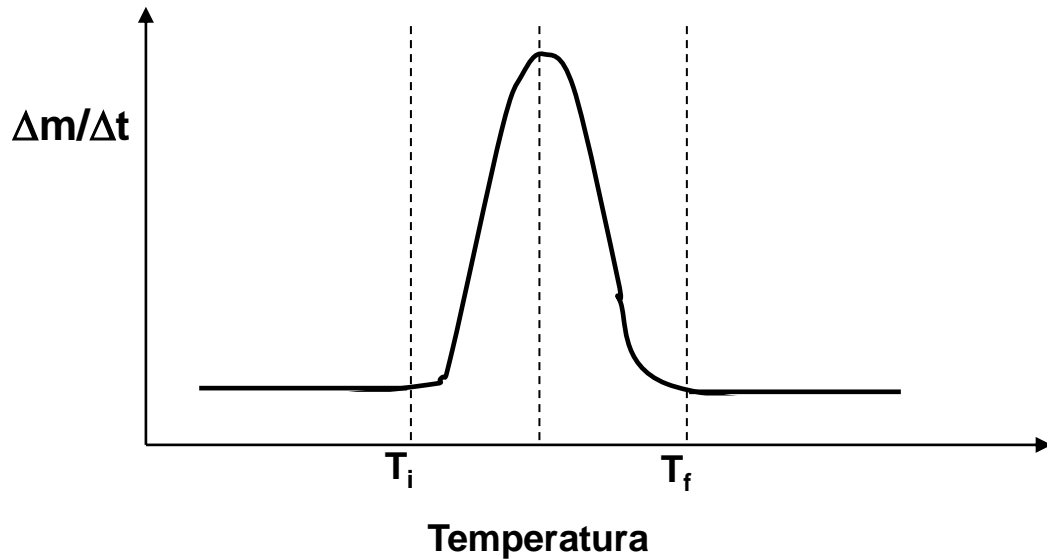
Figura 3 - Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria

Análise Termogravimétrica (TGA)



(a)

Comparação de curvas de TG (a) e DTG (b)



(b)

Análise Termogravimétrica (TGA)

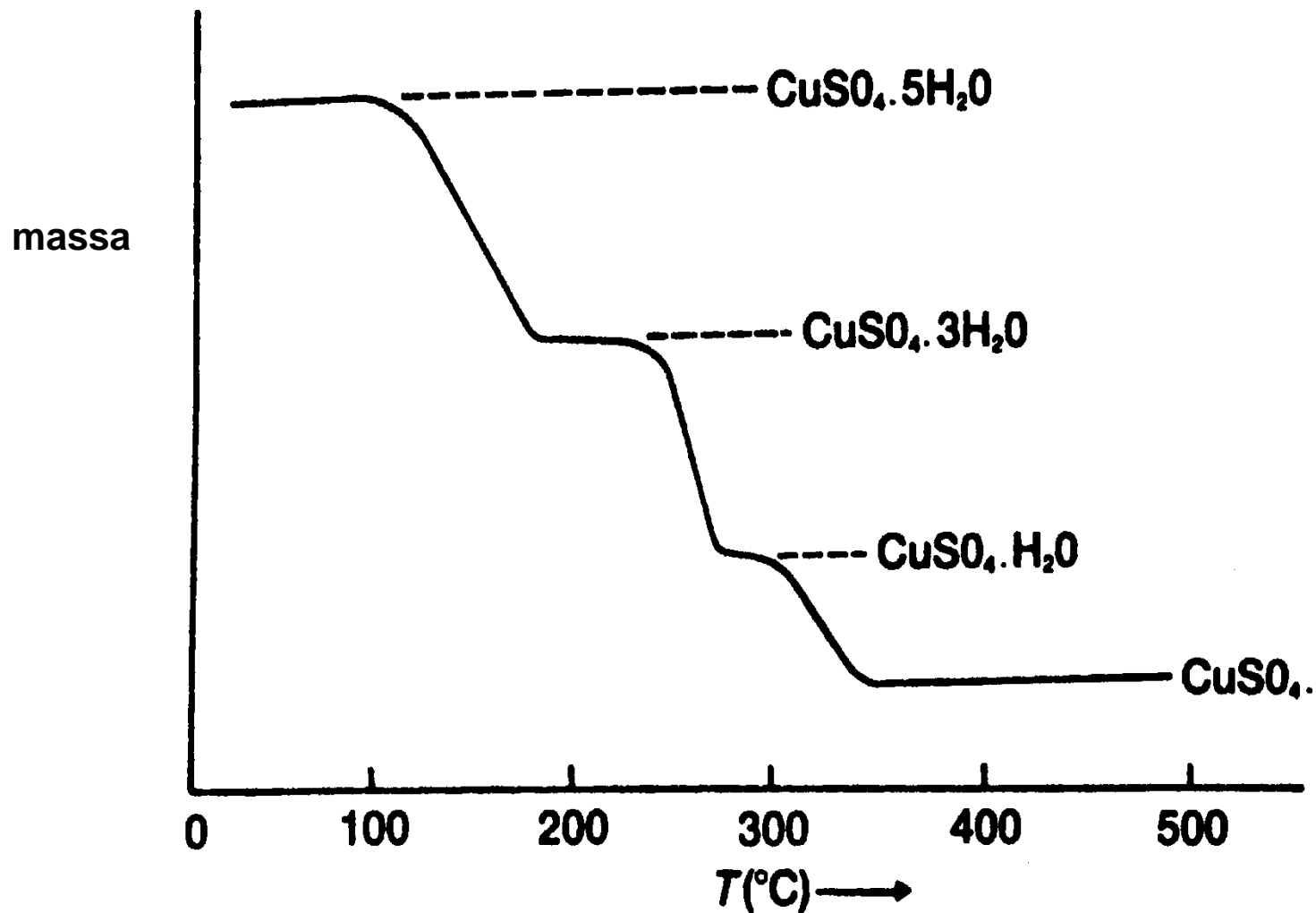
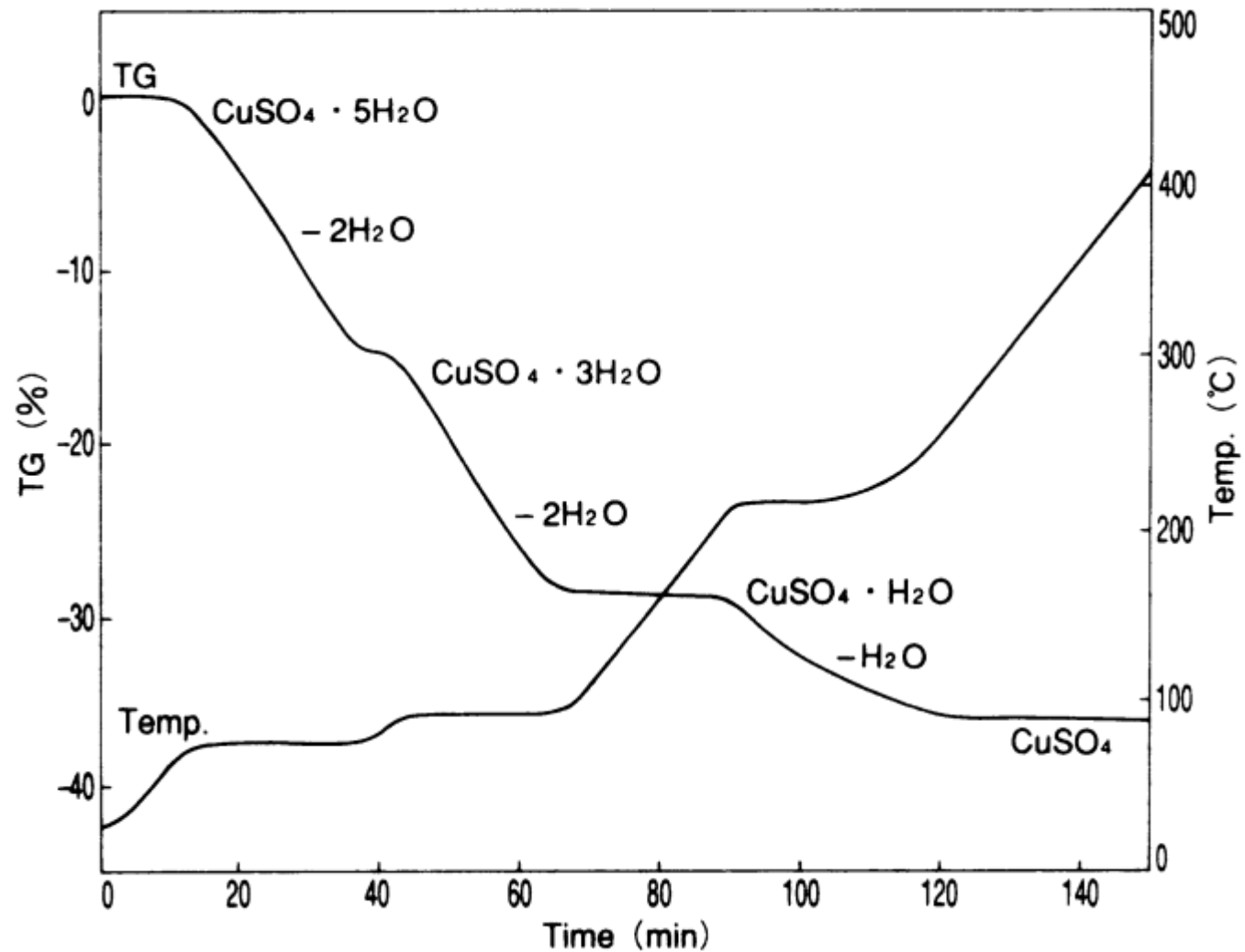


Figura.7.97. Curva termogravimétrica com decomposição da espécie em múltiplos estágios.

Análise Termogravimétrica (TGA)



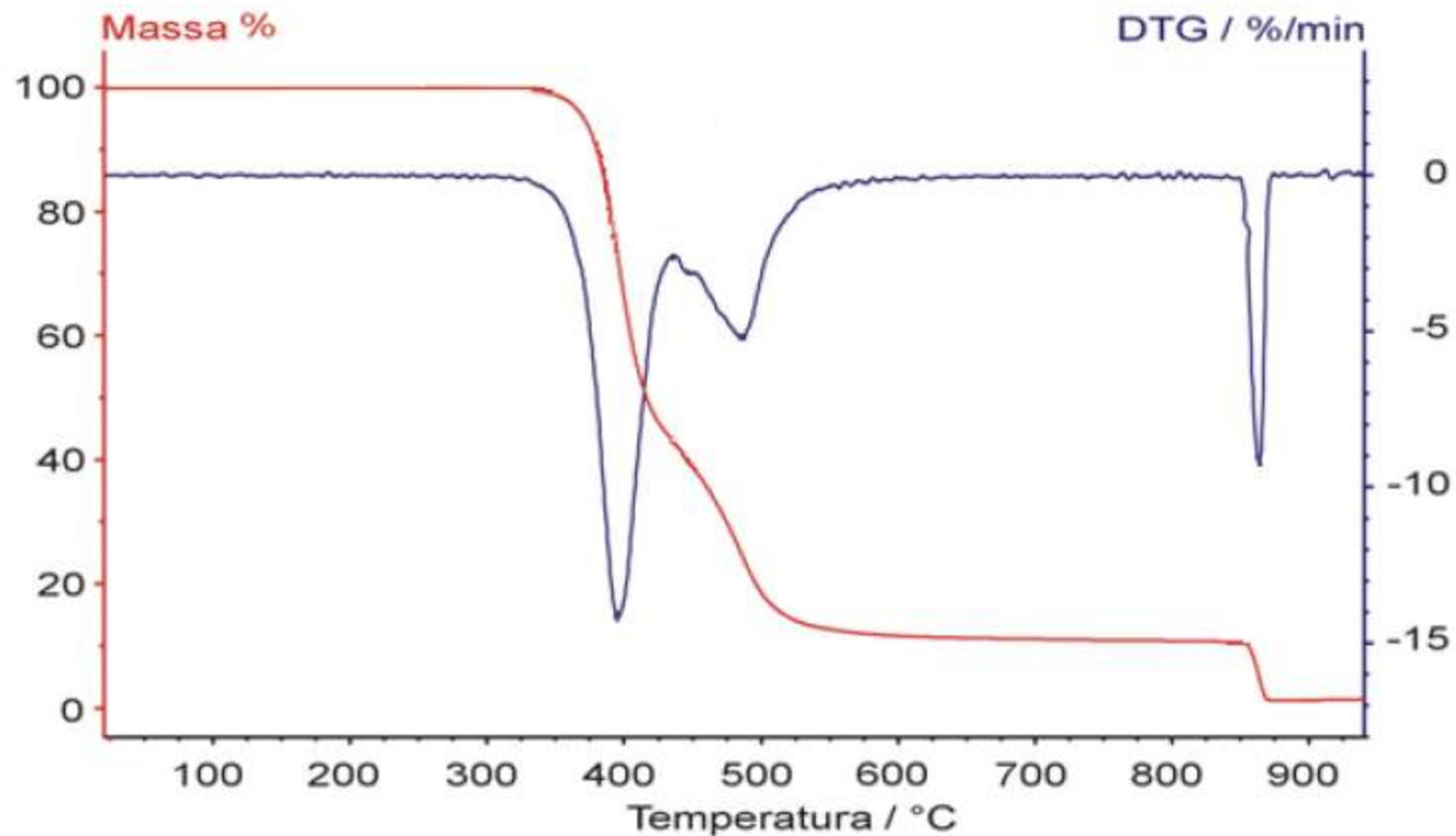
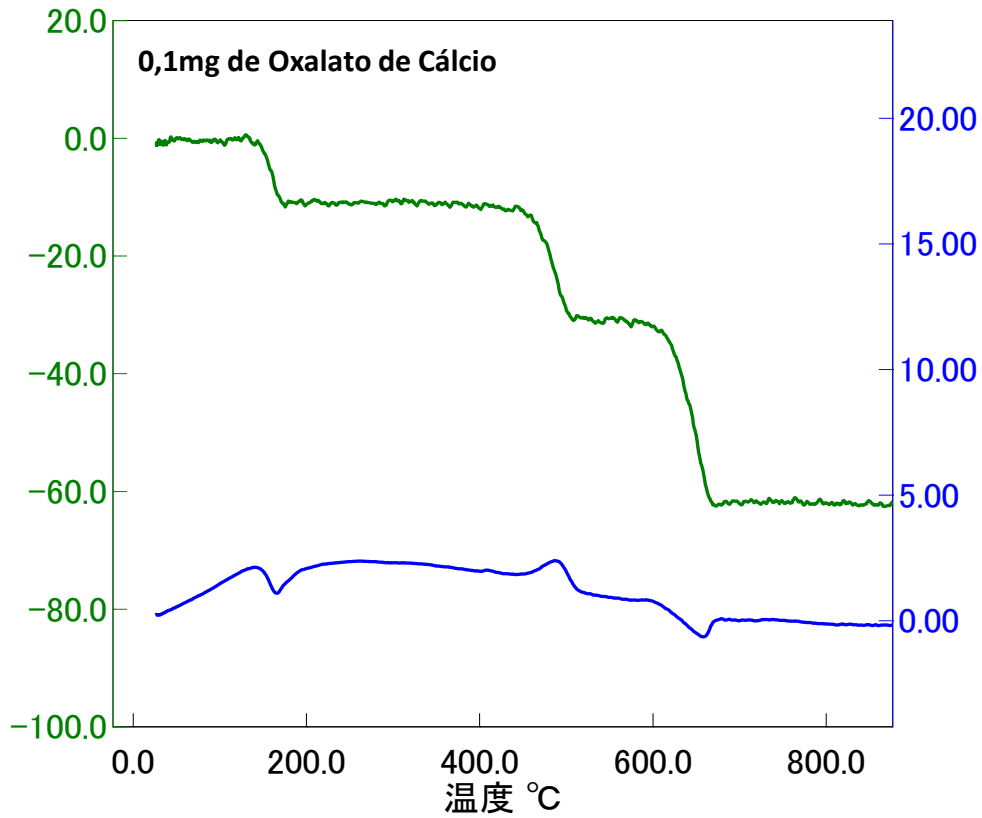
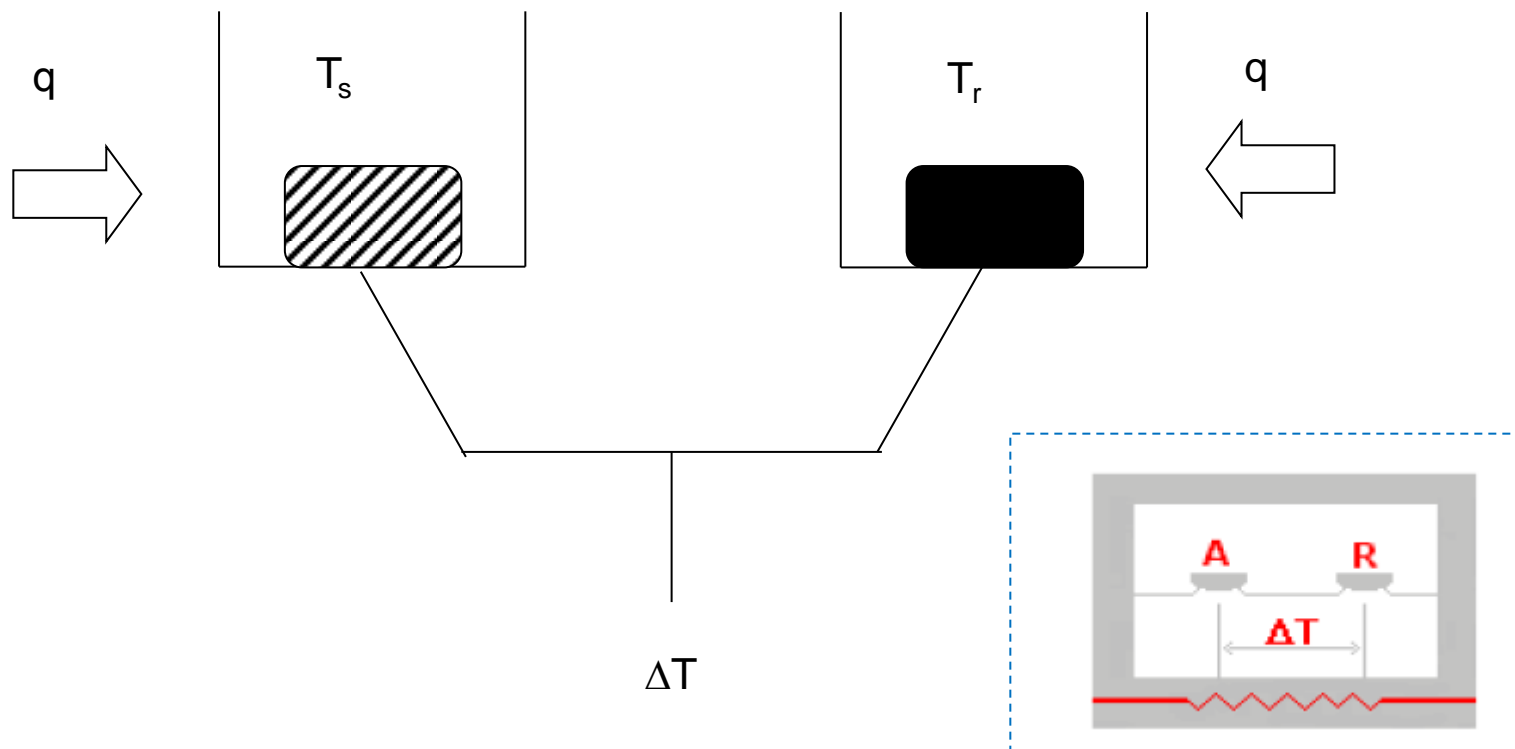


Gráfico 1 - Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)

TG/DTA

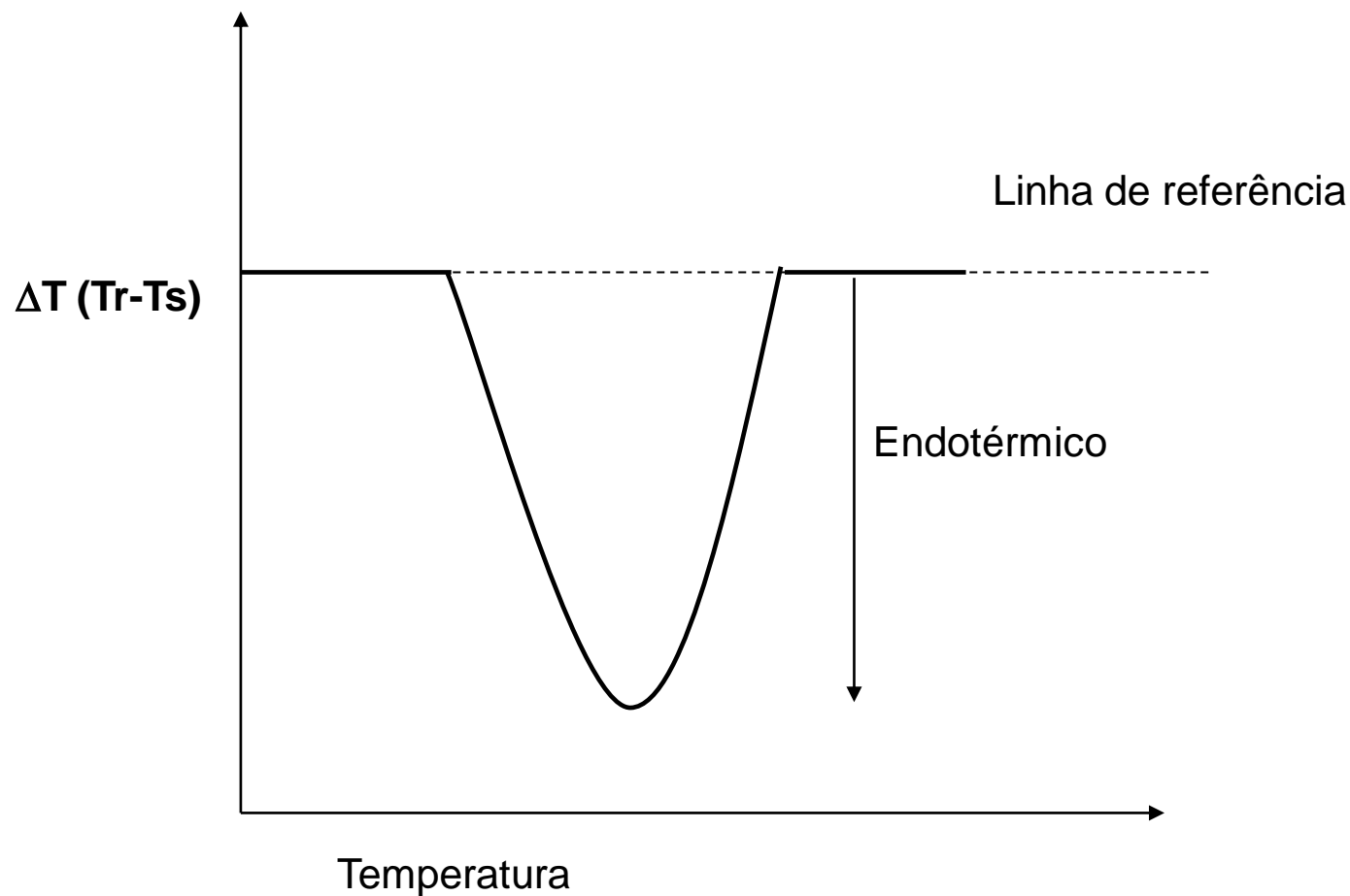


Análise Térmica Diferencial (DTA)



Representação esquemática do DTA. T_s indica a temperatura da amostra, T_r a temperatura do material de referência e q representa a energia fornecida ao sistema.

Análise Térmica Diferencial (DTA)



Curva típica de DTA.

Análise Térmica Diferencial (DTA)

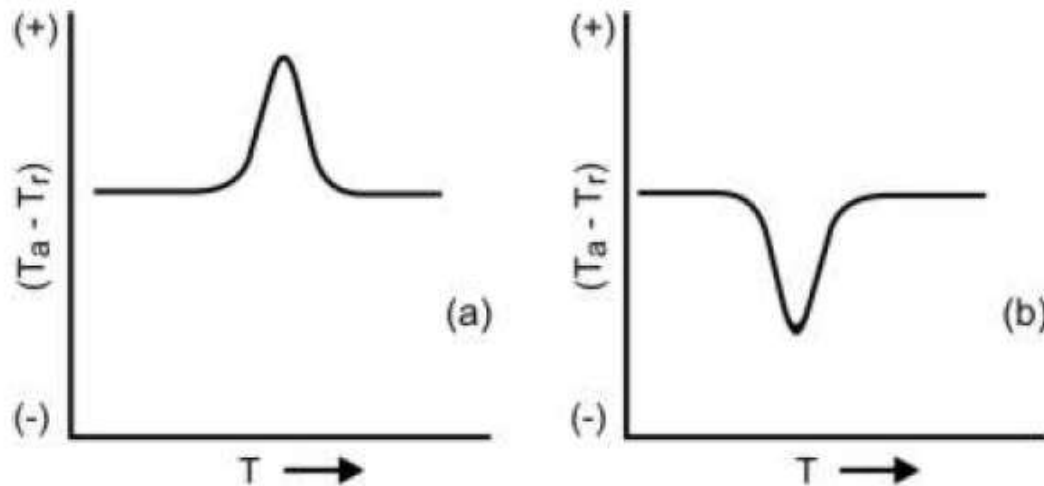
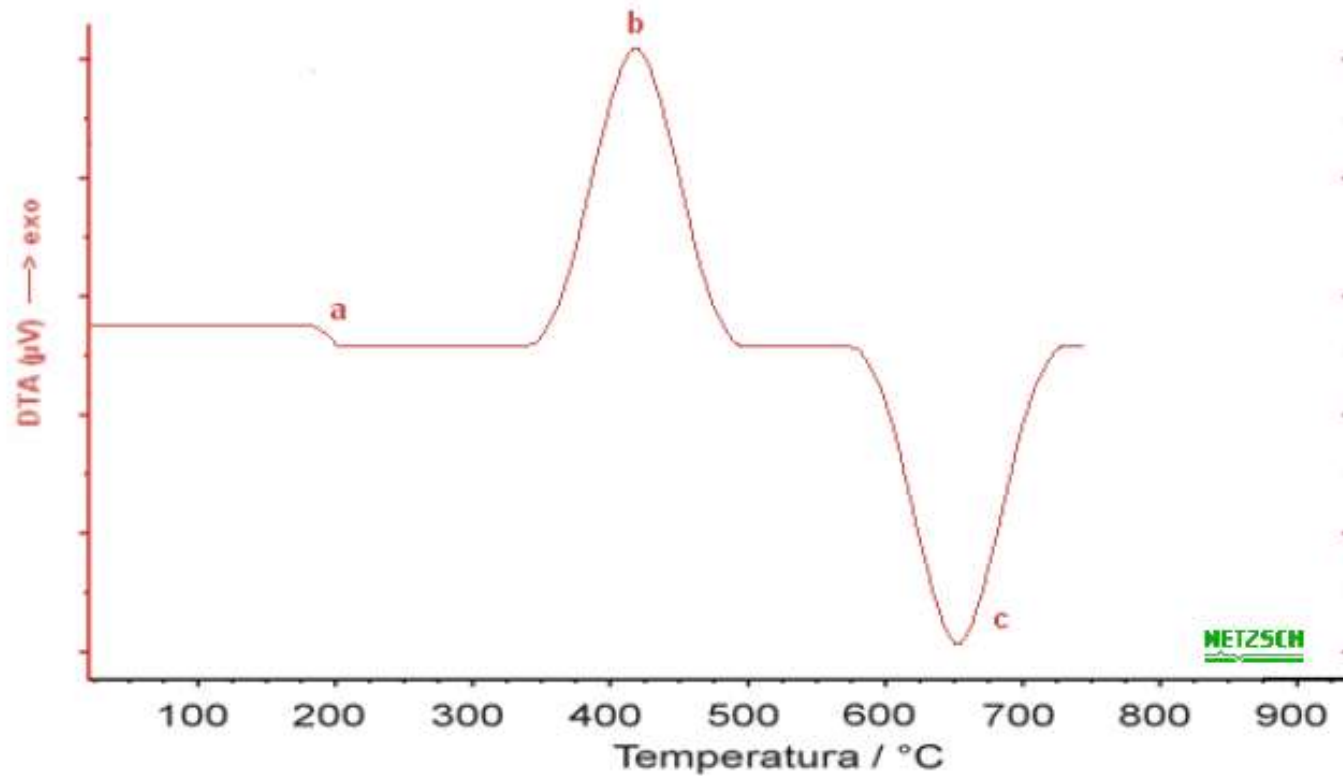


FIGURA 1. Curva esquemática de aquecimento (a) quando ocorre processo exotérmico para um sistema térmico diferencial e (b) quando ocorre processo endotérmico para um sistema térmico diferencial.

Análise Térmica Diferencial (DTA)



a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica.

Grafico 5 - Curva típica de uma análise térmica diferencial.

Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)

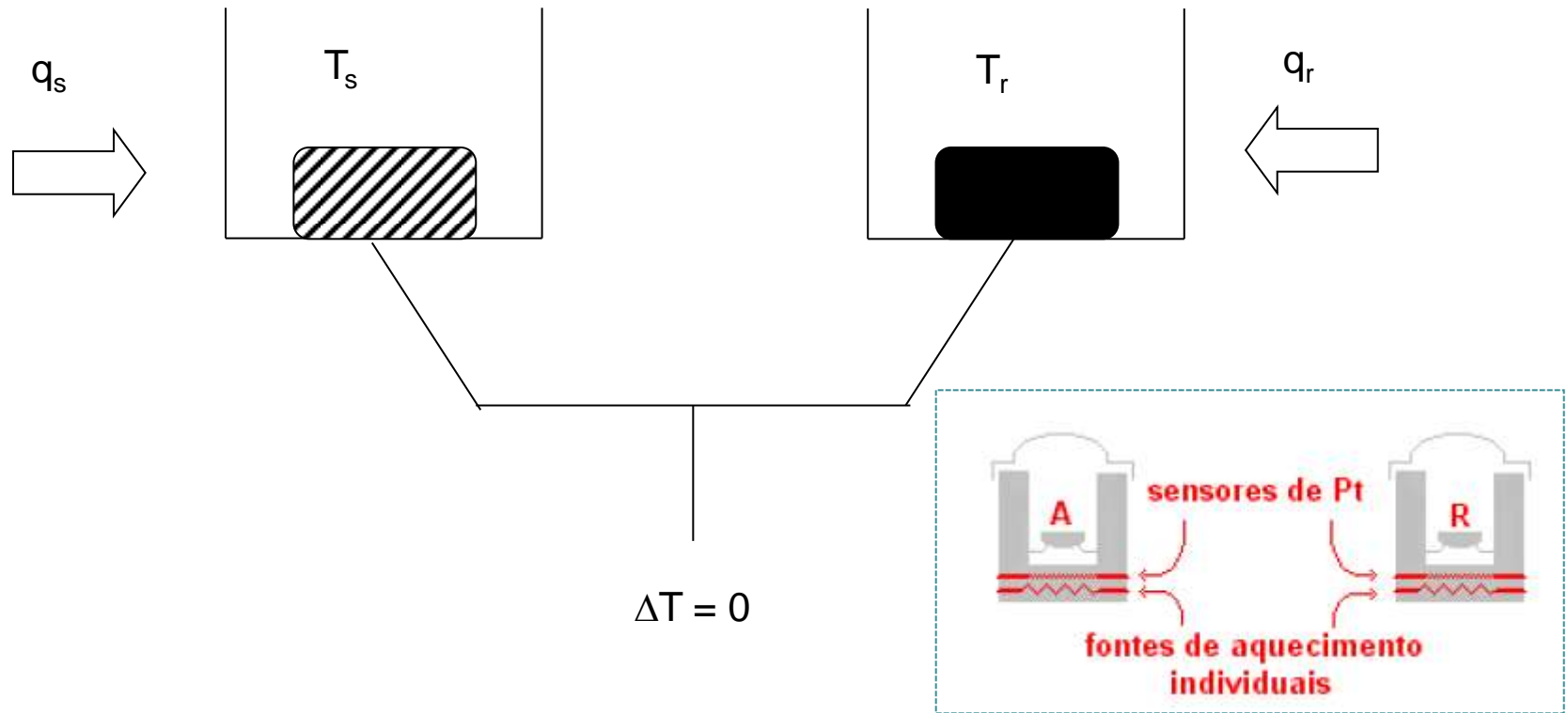
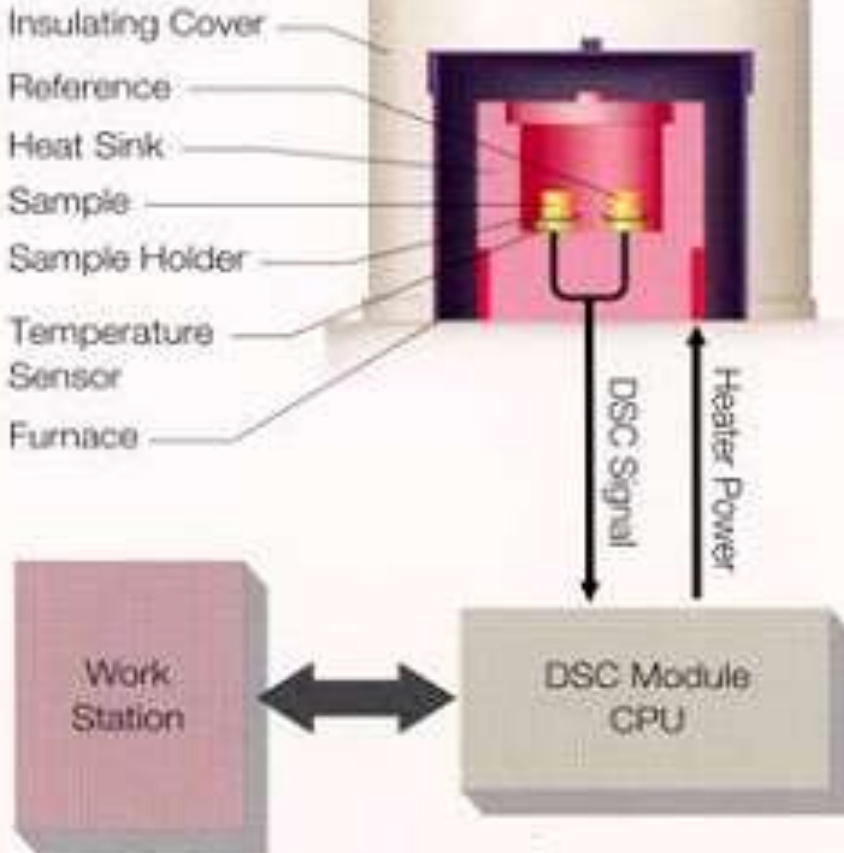


Figura.7.94. Representação esquemática do DSC. As representações q_s e q_r indicam as energias fornecidas para a amostra e a referência, respectivamente, para mantê-las na mesma temperatura.

DSC

●Diagram



Theory of Operation

The heat flux DSC detects the difference in heat flow, which is supplied to the sample and reference uniformly. The sample and reference are heated or cooled by heat flow from the heat sink through the temperature sensors. The heat sink has a much larger total heat capacity compared with the sample and reference. The heat flow difference between the sample and reference is proportional to the temperature difference between the sample and reference holders. This heat flow difference is quantitative and output as a y-axis signal for the DSC scan. The heat flux DSC has two inherent benefits because of its design. They are high sensitivity and excellent baseline stability.

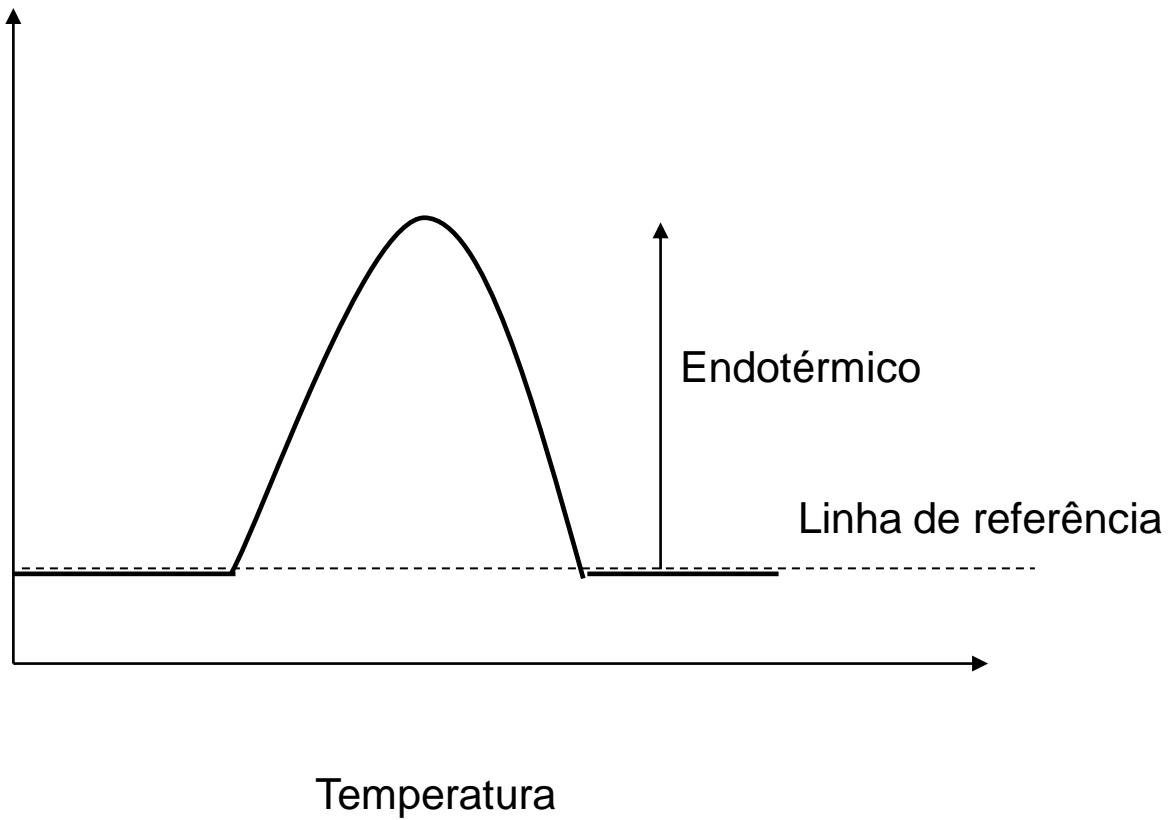
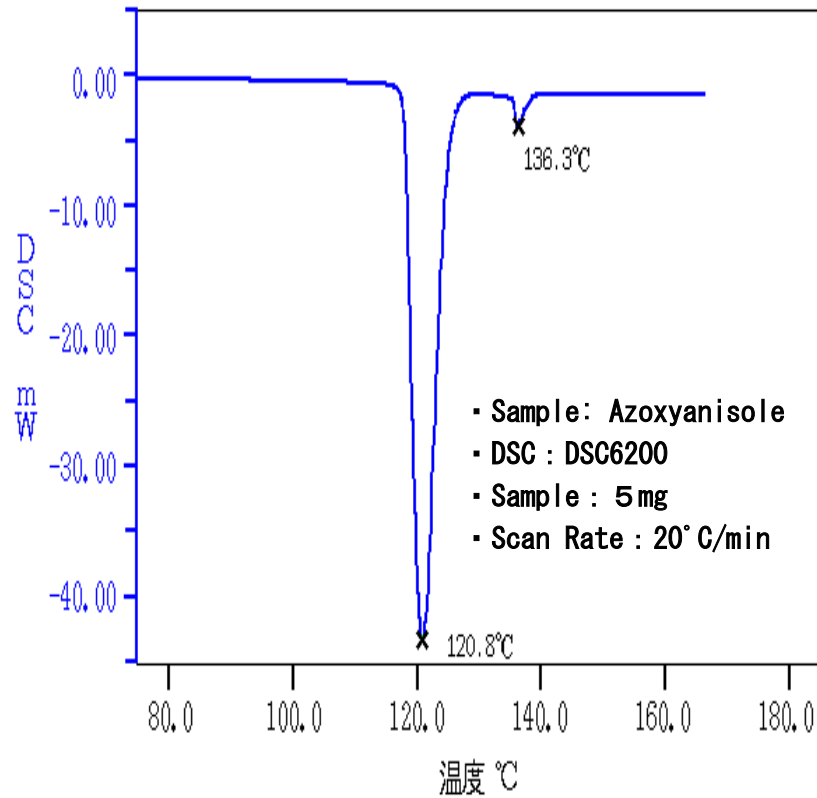


Figura.7.95. Curva típica de DSC.

DSC



DSC

Prensinhas e Cadinhos

Sample Pan

1-7 Sealed Type

8-15 Open Type

16-17 Hermetic Type

⑧ ~ ⑮ オープン型容器

⑬・⑭ 簡易密封容器



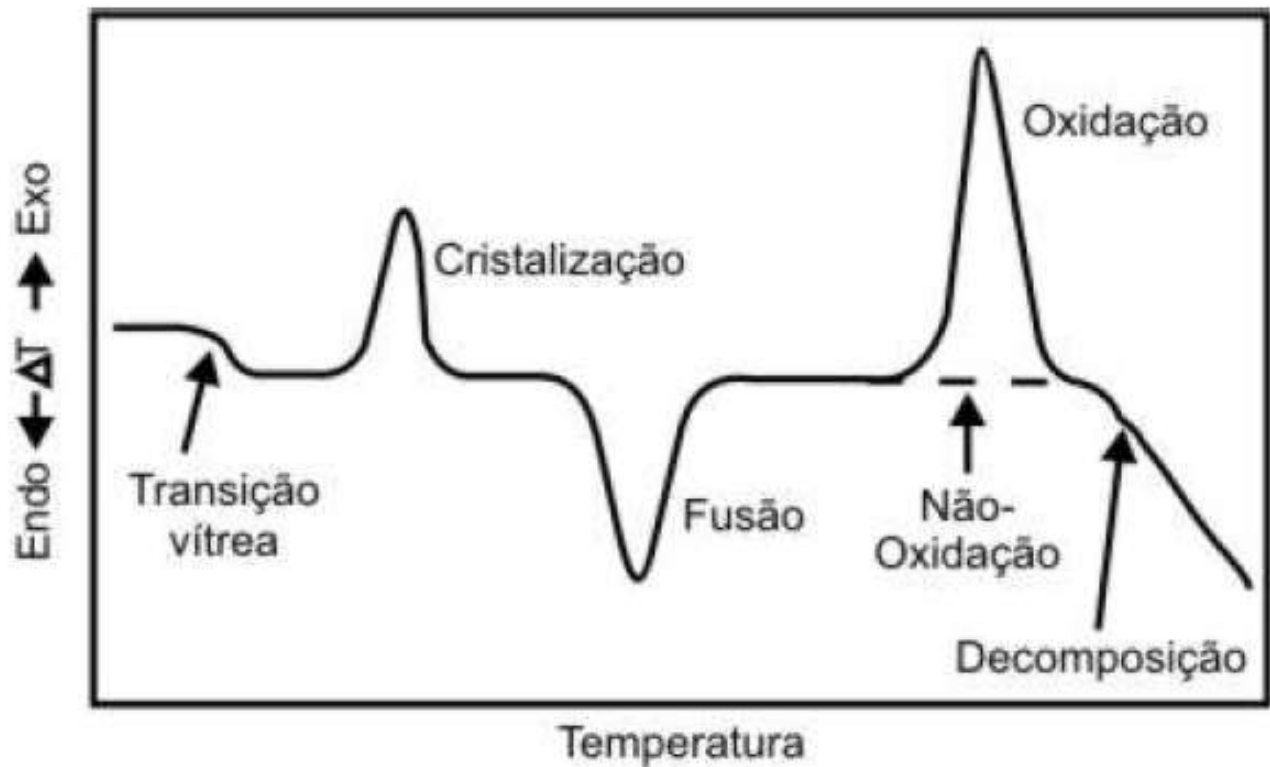
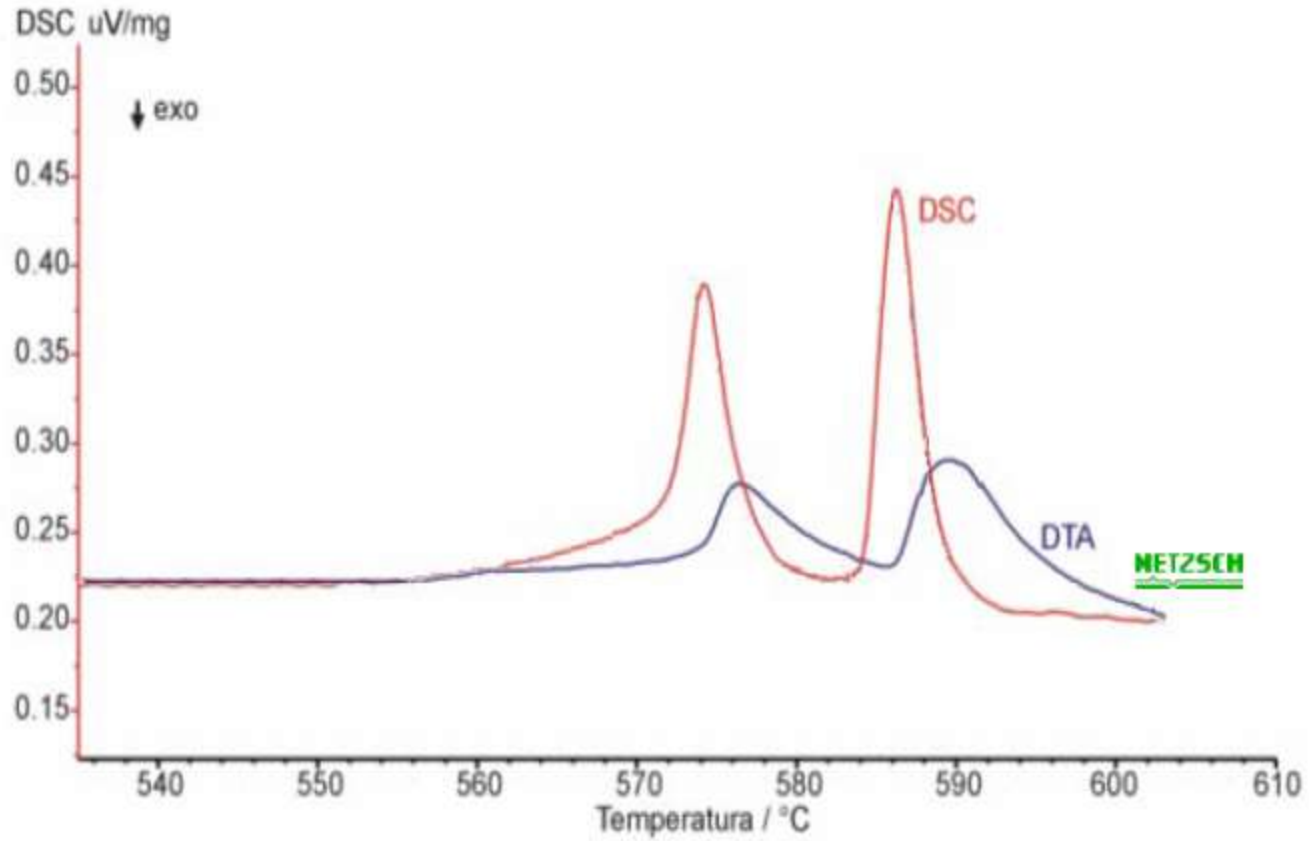


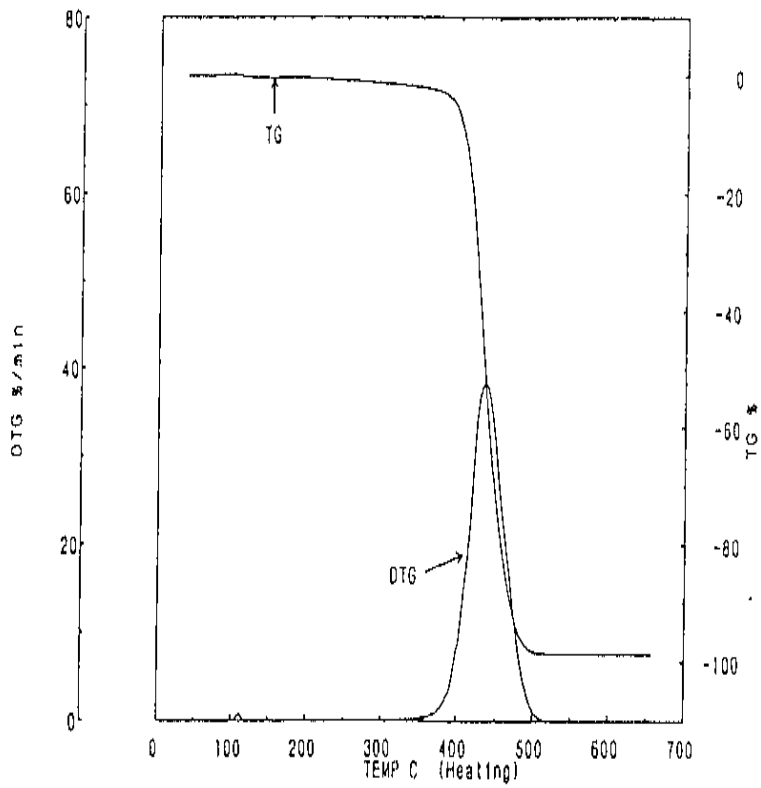
FIGURA 2. Apresentação de uma curva esquemática de DSC.

DSC X DTA

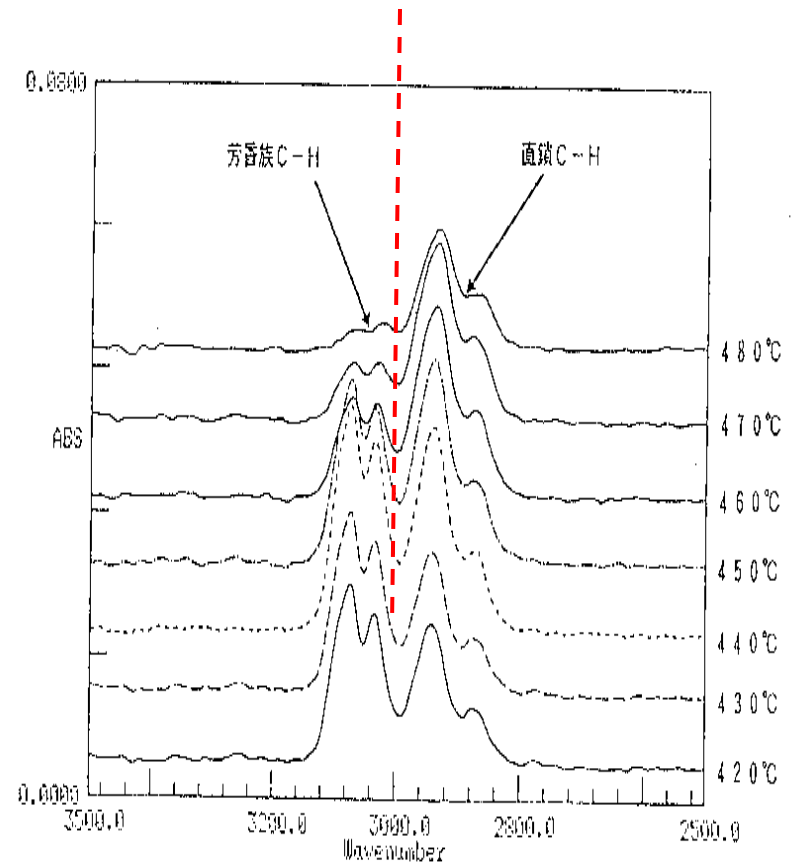


TGA/DTA

TG-FTIR DATA of ABS



TGA of ABS



IR Spectrum

Análise Dilatométrica

- Técnica na qual a dimensão de uma substância sob carga desprezível é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a um controle de temperatura programado

Análise Dilatométrica

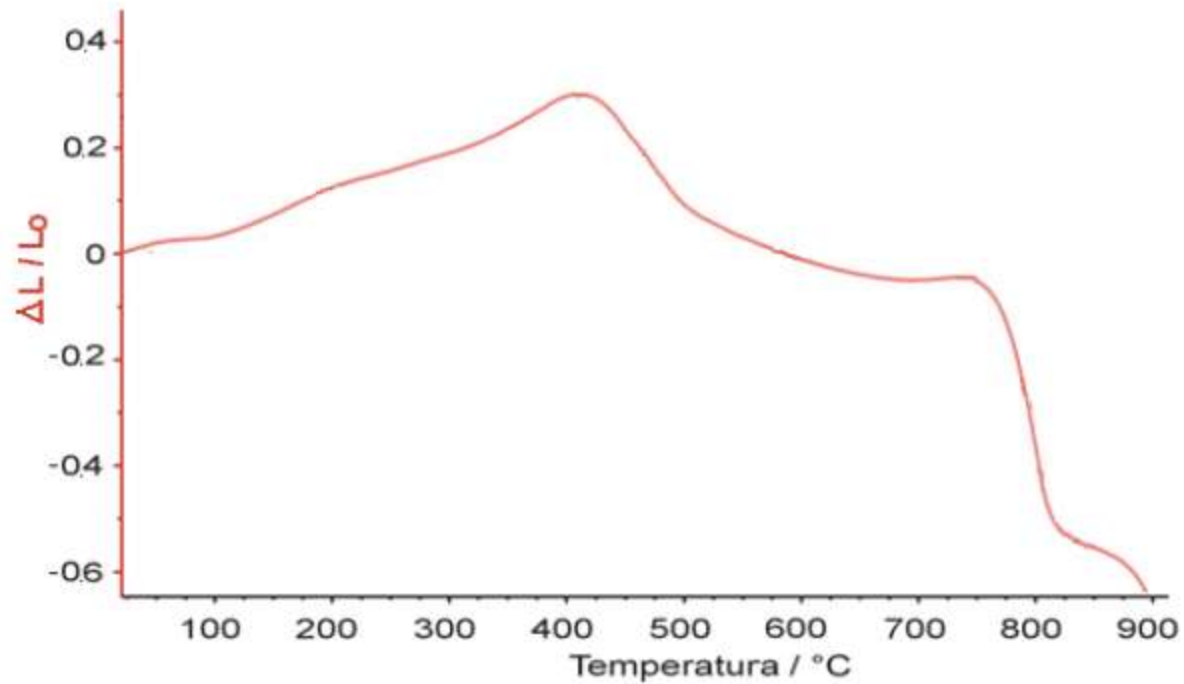


Gráfico 9 - Curva dilatométrica típica

Análise Dilatométrica

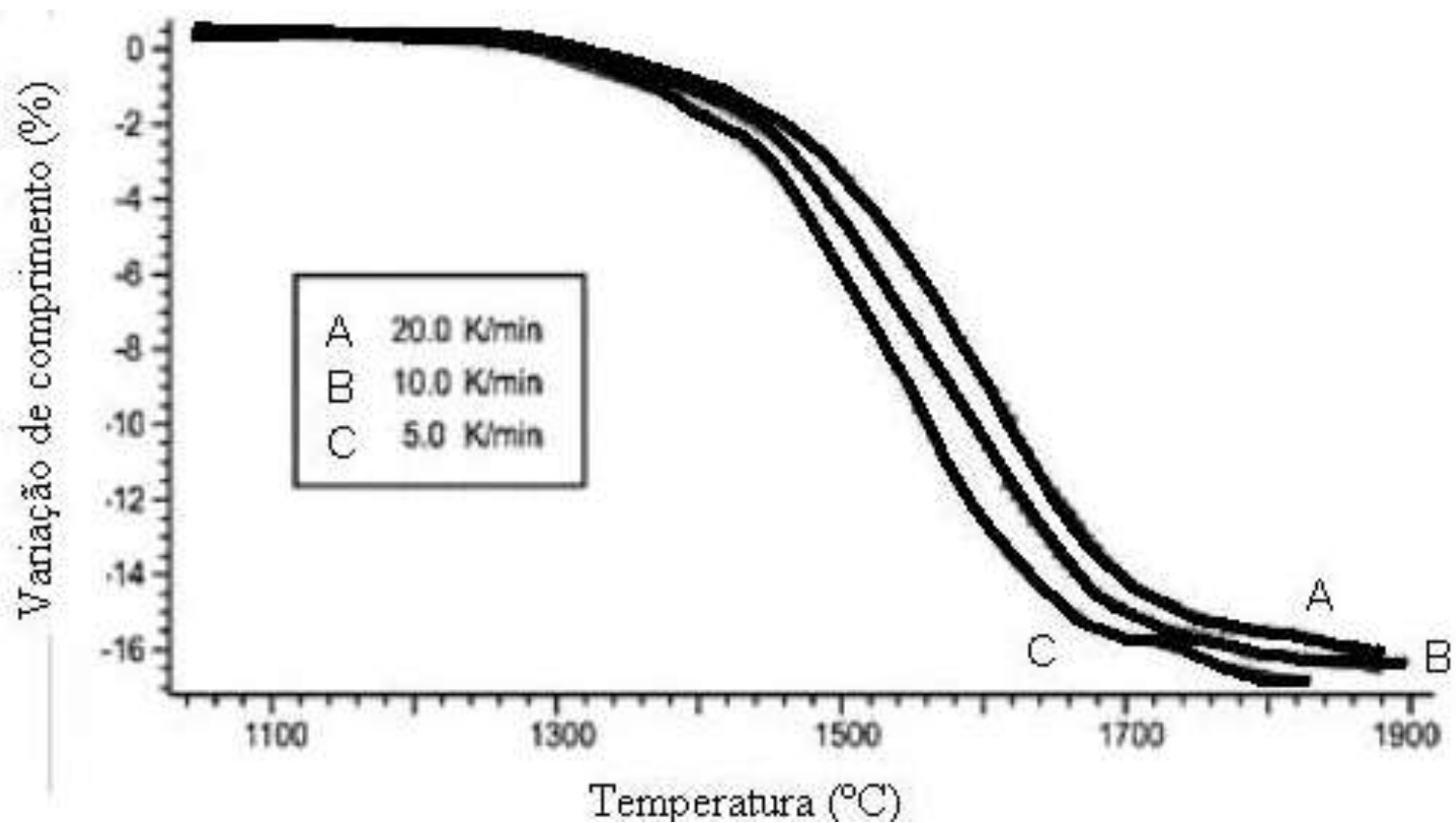


Figura.7.96. Variação de comprimento de corpo-de-prova (retração) durante processo de sinterização.

Análise Dilatométrica

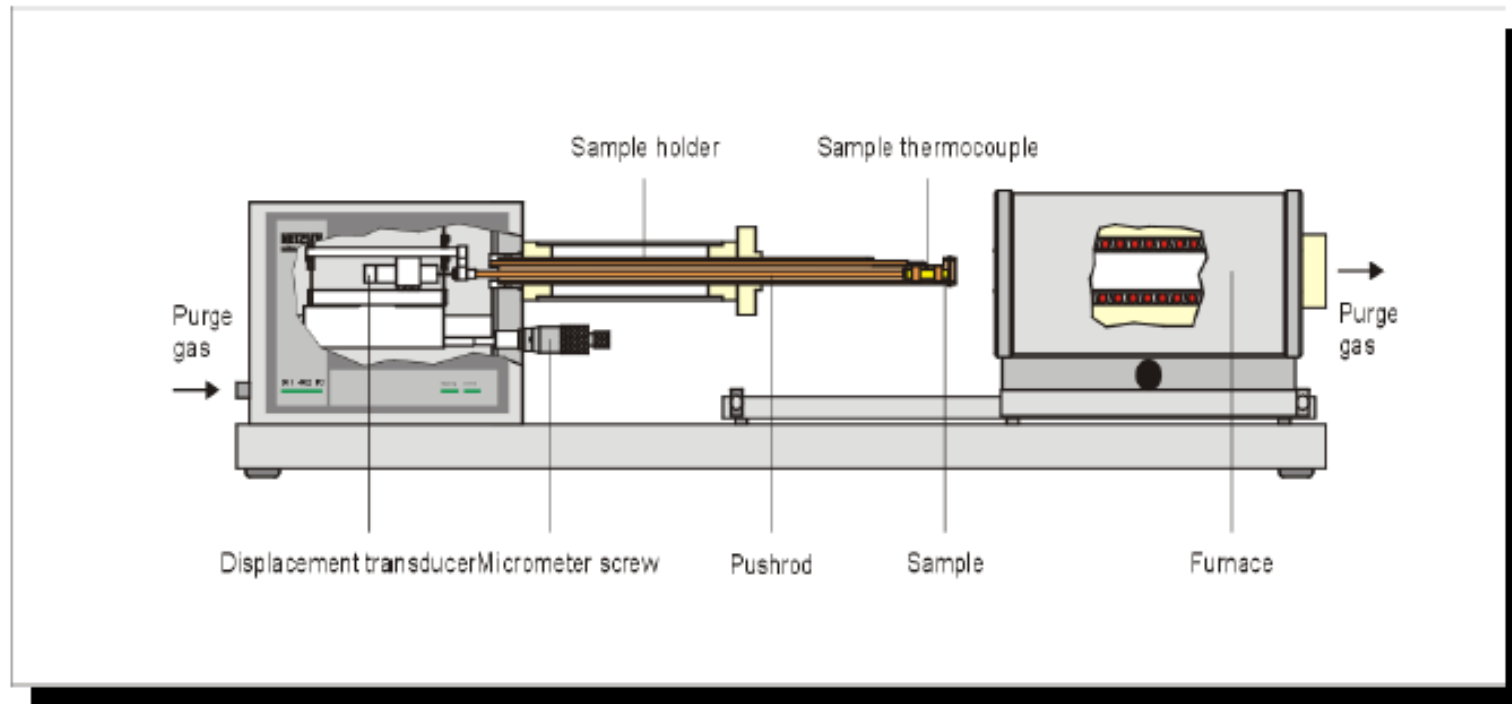


Figura 14 – Desenho detalhado de um equipamento de dilatométrica



FIM



U F M G

AS M AT