UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO DO DESLOCAMENTO DO PICO COMPTON EM FUNÇÃO DO ESTADO DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

FABIANO SOUSA LIRA

ORIENTADORA: PROFA. DRA. ANA FIGUEIREDO MAIA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ROGÉRIO MACHADO

São Cristóvão - SE
Fevereiro/2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO DO DESLOCAMENTO DO PICO COMPTON EM FUNÇÃO DO ESTADO DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

FABIANO SOUSA LIRA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientadora: Profa. Dra. Ana Figueiredo Maia
Co-Orientador: Prof. Dr. Rogério Machado

São Cristóvão - SE
Fevereiro/2019

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Lira, Fabiano Sousa
L768e Estudos do deslocamento do pico Compton em função do estado de preparação da amostra / Fabiano Sousa Lira ; orientadora Ana Figueiredo Maia. - São Cristóvão, 2019.
83 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Matéria condensada. 2. Amostragem. 3. Grafita. 4. Ondas eletromagnéticas. 5. Raios x. 6. Fluorescência. I. Maia, Ana Figueiredo orient. II. Título.

CDU 539

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

"Estudo do deslocamento do pico Compton em função do estado de preparação da amostra"

por

Fabiano Sousa Lira

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e cinco de fevereiro do ano dois mil e dezenove perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Profa. Dra. Ana Figueiredo Maia
(DFI-UFS)

Prof. Dr. Euler Araújo dos Santos
(P2CEM-UFS)

Prof. Dr. André Luiz Coelho Conceição
(DAFIS-UTFPR)

Aos meus incríveis pais Auriana e Francisco, à minha querida irmã Alane, à minha linda sobrinha Alice, ao meu doce e amável companheiro, aos meus maravilhosos amigos e aos meus professores.

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Ana Figueiredo Maia, por ter concordado em me orientar durante essa jornada acadêmica, pelo apoio constante, garra, objetividade que me fizeram ver além, uma vez que estávamos imersos em um território desconhecido; pelas sugestões e orientações de grande valor para o enriquecimento da pesquisa científica em suas várias vertentes; e por contribuir para o meu crescimento enquanto estudante, pesquisador e pessoa.

Ao Prof. Dr. Rogério Machado, pela orientação, pelo empenho para que a pesquisa fosse realizada, por sempre estar disposto a discutir e buscar soluções para as diversas variáveis que se fizeram presentes durante a realização do trabalho e pela alegria constante de sempre ver o lado bom das coisas.

À Prof. Dra. Laélia Pumilla Botelho Campos dos Santos, pelas participações nas reuniões, pelas discussões sempre construtivas e pelas boas energias, que foram importantes durante o processo de pesquisa.

À Leo Santiago, pela colaboração e por todo o esforço incansável para que as medidas fossem realizadas.

À Gilberto Barbosa, pelas contribuições ao longo do desenvolvimento da pesquisa e pelas palavras de conforto nos dias turbulentos.

À Universidade Federal de Sergipe (UFS) e ao Programa de Pós-Graduação em Física (NPGFI), pelos recursos humanos e materiais que possibilitaram o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), Grupo de Difração e Fluorescência de Raios X (UFS), onde foi realizada a produção das amostras e as medidas por fluorescência de raios X.

Aos professores da Pós-Graduação, pelo compromisso com a aprendizagem e pela mediação dos conhecimentos necessários para o meu desenvolvimento no meio profissional, acadêmico e da pesquisa científica.

Ao corpo administrativo do Programa de Pós-Graduação em Física da UFS, em especial ao Álvaro, Camila e Jairlene, pelo apoio fornecido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro.

À Kaique Silva Santos, por ter aceito o desafio de ir para o mestrado, por ter me suportado durante a convivência, pelo companheirismo nos dias bons e ruins, por sempre estar disposto a ajudar, por ser um amigo-irmão e por sempre se preocupar comigo.

À Bárbara Matos (minha mixturinha), por ter me acolhido sem julgamentos, tirando parte do peso que era estar em outro estado sem conhecer absolutamente ninguém, por ter sido amiga e fiel companheira nos altos e baixos do mestrado, por sempre estar disposta a ajudar sem perguntar o "porquê" e para "quê", por compartilhar conhecimento e me influenciar com seu espírito de MULHER forte, inteligente e pesquisadora.

À Caroline Castro, pelo carinho e amizade sinceros, pelas dicas de organização e escrita, pela paciência e pelo companheirismo.

A todos os amigos da UFS, pelas conversas descontraídas, pelas madrugadas e pelo incentivo, em especial à Anderson Manoel, Irajan Moreira, Diogo Martins, Débora Siqueira, Lucas Barreto, Patrésio Alexander, Andreyson Silva, Isaías, Greiciane Cesário, Yvens Santos, Meirielle Marques, Karol Ferreira, José Genário, Rennan Rocha e Magno Xavier.

Aos meus amigos e irmãos Alinne Becker, Luan Santos, Maria do Carmo, Ronaldo Silva, Sávyo Oliveira e Tálity Makerly, por sempre estarem comigo todos os dias, mesmo na distância física, por sempre serem minha casa.

Aos meus amigos e família de Imperatriz: Alexandre Saraiva, Antônio Alves, Antônio do Carmo, Carlos Humberto, Francisco Cutrim, Gilberto Pereira, João Paulo Pereira, Josemir Gomes, Laís Costa, Luís James, Magno Ribeiro, Prof. Aricelma, Prof. Isaías, Prof. Josenilde, Prof. Rivelino, Priscila Vieira, Ronaldo Rêgo, Thyago Ferreira e Wallace Castro.

Ao Instituto Pedreirense de Educação e Extensão, na figura do diretor geral Dacio Alves, pelo apoio e incentivo à qualificação durante todos esses anos.

Ao Prof. Cleoner Uchoa, por acompanhar o meu desenvolvimento tanto pessoal quanto profissional, por ser minha referência, por estar por perto aonde quer que eu vá e por sempre acreditar que eu posso conseguir mais.

Aos meus pais, minha irmã Alane e à minha sobrinha, pelo amor incondicional, carinho, dedicação e cuidado para todo e sempre.

Ao meu companheiro, Edmundo Loiola, pelo carinho, pela motivação, pela paciência e compreensão de todos os dias.

God is a woman.

(Ariana Grande)

RESUMO

LIRA, Fabiano Sousa. **Estudo do deslocamento do pico Compton em função do estado de preparação da amostra**. 2019. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Programa de Pós-Graduação em Física (NPGFI), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.

As técnicas que utilizam raios X fornecem ferramentas importantes utilizadas para o desenvolvimento de estudos em vários campos, em destaque, na caracterização elementar de materiais. Dessa forma, existe hoje uma vasta gama de diferentes técnicas disponíveis para essa finalidade, sendo que entre os métodos analíticos confiáveis, rápidos, precisos e versáteis, estão aqueles baseados no uso da espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). No entanto, esta técnica apresenta um limite de detecção no que diz respeito à análise química para elementos leves. Partindo dessa problemática, uma alternativa complementar à técnica de FRX é o estudo da radiação dos fótons espalhados por efeito Compton, levando em consideração que o perfil Compton fornece informações acerca da distribuição do momento do elétron espalhado. A escolha da geometria apropriada é crucial para a análise da radiação espalhada, sendo o espalhamento dependente do ângulo. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi estudar o deslocamento do pico Compton num espectrômetro de fluorescência de raios X em função do estado de preparação da amostra. Para tanto, esse trabalho consistiu na análise de oito amostras de grafite em pó de diferentes massas (espessuras) e duas amostras *bulk* (Al e Cu), com o intuito de analisar o deslocamento da posição do pico Compton Rh K_α para amostras com diferentes massas e densidades aparentes. Além disso, se buscou avaliar o comportamento do ângulo de espalhamento em relação à quantidade de massa, densidades aparente e superficial. Os resultados obtidos sugerem que valores menores de massa e de densidade podem levar à medida de ângulos de espalhamento efetivo maiores do que esperado teoricamente (108º), mas que tendem ao valor teórico com o aumento tanto da massa quanto da densidade. Para as amostras em pó de grafite, no entanto, mesmo para a maior massa utilizada, de 4,5 g, o ângulo observado foi de 113,2º, maior do que o esperado teoricamente. No que diz respeito às amostras *bulk*, observa-se, devido ao alto valor de densidade, um ângulo de espalhamento muito próximo ao esperado pela teoria.

Palavras-chave: Amostra. Ângulo de Espalhamento Efetivo. Deslocamento Compton. Fluorescência de Raios X.

ABSTRACT

LIRA, Fabiano Sousa. **Study of the Compton peak shift according to the state of preparation of the sample**. 2019. 84 p. Dissertation (Master in Condensed Matter Physics) – Program of Post-Graduation in Physics (NPGFI), Federal University of Sergipe, São Cristóvão, 2019.

X-rays techniques are important tools used for studies in several fields, of which it can be stand out of material characterization. Thus, a wide range of different techniques are available today for this purpose, and those based on the use of X-ray fluorescence spectrometry (FRX) are among the most reliable, fast, accurate and versatile analytical methods. However, this technique presents detection limit for light elements chemical analysis. The study of the radiation of the photons scattered by Compton effect is a complementary alternative to the FRX technique, once the Compton profile provides information about the distribution of the scattered electron's momentum. However, the choice of appropriate geometry is crucial for the analysis of scattered radiation, because the scattering is dependent on the angle. Thus, the main objective of this work was to study the displacement of the Compton peak in a X-ray fluorescence spectrometer based on the state of preparation of the sample. This work consisted in the analysis of eight samples of graphite powder of different masses (thicknesses) and two bulk samples (Al and Cu), with the purpose of analyzing the shift of the position of the peak Compton Rh K_{α} for samples with different masses and apparent densities. In addition, the behavior of the effective scattering angle in relation to the amount of mass, apparent and superficial densities was evaluated. The results suggest that lower values of mass and density can lead to the measurement of effective scattering angles higher than theoretically expected (108º), but tending to the theoretical value with increasing both mass and density. For graphite powder samples, however, even for the largest mass used, 4.5 g, the observed angle was 112.2°, higher than theoretically expected. For the bulk samples, however, due to the high density, a scattering angle is very close to that expected by the theory.

Keywords: Sample. Effective Scattering Angle. Compton Shift. X-Ray Fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Espectro da radiação eletromagnética 21

Figura 2.2 – Representação esquemática de um tubo de raios X convencional 23

Figura 2.3 – Interação dos elétrons energéticos com o núcleo atômico do material-alvo 25

Figura 2.4 – Espectro de raios X obtido com alvo de molibdênio em função da voltagem aplicada 26

Figura 2.5 – Produção de raios X característicos 28

Figura 2.6 – Principais interações de um feixe de raios X com a matéria 30

Figura 2.7 – Atenuação de um feixe de raios X ao atravessar um material de espessura x .. 31

Figura 2.8 – Seção de choque para efeito fotoelétrico para o carbono (Z = 6), alumínio (Z = 13) e ródio (Z = 45) versus energia de fótons 34

Figura 2.9 – Seção de choque para espalhamento Rayleigh para alguns átomos com fótons de energia variando de 1 keV a 100 keV 36

Figura 2.10 – Fator de forma atômico $F(q, Z)/Z$ versus q para os elementos carbono $Z = 6$, cálcio $Z = 20$, estanho $Z = 50$ e urânio $Z = 92$ 38

Figura 2.11 – Representação das medidas realizadas por Compton 39

Figura 2.12 – **(a)** Interpretação do espalhamento Compton; **(b)** representação vetorial do efeito 40

Figura 2.13 – Função de espalhamento incoerente $S(q, Z)/Z$ *versus* q para os elementos carbono $Z = 6$, cálcio $Z = 20$, estanho $Z = 50$ e urânio $Z = 92$ 44

Figura 2.14 – Diagrama vetorial do processo de espalhamento Compton. Elétron com momento inicial p_{e_0} 45

Figura 2.15 – Perfil Compton juntamente com a linha de espalhamento Rayleigh e a relação com a energia *hv* e momento do elétron projetado (p_z) 49

Figura 2.16 – Decomposição do perfil Compton dos átomos de carbono e alumínio em perfis parciais de elétrons de diferentes camadas atômicas 50

Figura 3.1 – Distribuição do número de artigos sobre "razão entre os espalhamentos Rayleigh/Compton" – Período de 1990 a 2019 53

Figura 4.1 – Procedimento de montagem do porta-amostra com a amostra: **(a)** todos os componentes (tampa, cilindro maior, cilindro menor e filme de Prolene, na sequência); **(b)** cilindro menor, filme, cilindro maior em cima; **(c)** filme inserido nos cilindros sem tampa; e **(d)** amostra dentro do porta-amostra com tampa. 60

Figura 4.2 – Amostras *bulk* monitoras: **(a)** Al e **(b)** Cu 61

Figura 4.3 – **(a)** Espectrômetro Modelo *S4 PIONEER* da *Bruker-AXS*. **(b)** Geometria interna do equipamento (Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), Grupo de Difração e Fluorescência de Raios X – UFS) 62

Figura 4.4 – Espectro de fluorescência de raios X de uma amostra típica de coque (basicamente carbono puro) 64

Figura 4.5 – Destaque para os picos correspondentes aos espalhamentos 64

Figura 5.1 – Deslocamento na posição do pico Compton Rh K_α com a massa das amostras de grafite para quantidades: 0,5 g, 1,0 g, 1,5 g, 2,0 g, 2,5 g, 3,5 g, 4,0 g, 4,5 g. 68

Figura 5.2 – Determinação das posições dos picos Rayleigh e Compton por ajuste da melhor parábola. 70

Figura 5.3 – Deslocamento na posição do pico Compton Rh K_α com a densidade aparente das amostras *bulk* monitoras de Al e Cu. 71

Figura 5.4 – Comportamento do ângulo de espalhamento Compton em função da massa das amostras de grafite. 73

Figura 5.5 – Comportamento dos ângulos de espalhamento Compton com a densidade superficial do porta-amostra, das amostras de grafite e *bulk*. 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Conversão da notação Seigbahn para a IUPAC 29

Tabela 4.1 – Massas, espessuras e densidades superficiais das amostras de grafite utilizadas neste trabalho 60

Tabela 4.2 – Densidades aparente e superficial das amostras *bulk* monitoras de Al e Cu 61

Tabela 4.3 – Cristais analisadores disponíveis 63

Tabela 5.1 – Valores com correção para o pico Compton experimental correspondentes às oito amostras de grafite 69

Tabela 5.2 – Valores com correção para o pico Compton experimental correspondentes às amostras *bulk* monitoras (Al e Cu) 72

Tabela 5.3 – Valores obtidos para o ângulo de espalhamento efetivo das amostras de grafite. 72

Tabela 5.4 – Valores obtidos para o ângulo de espalhamento Compton para o porta-amostra e para as amostras *bulk* 74

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 20

2.1 Radiação eletromagnética 20

2.2 Os raios X 22

2.2.1 *Produção de raios X* 23

2.2.2 *Tubo de raios X* 23

2.2.3 *Radiação de freamento* 24

2.2.4 *Radiação característica* 27

2.3 Interação dos raios X com a matéria 30

2.3.1 *Atenuação dos raios X* 31

2.3.2 *Absorção Fotoelétrica* 33

2.3.3 *Espalhamento Rayleigh (Coerente)* 35

2.3.4 *Espalhamento Compton (Incoerente)* 38

2.3.5 *Deslocamento Compton* 39

2.3.6 *Distribuição Angular dos Fótons Espalhados* 41

2.3.7 *Distribuição Espectral dos Fótons Espalhados (Perfil Compton)* 44

2.4 Técnicas de Análise Espectrométrica por Fluorescência de Raios X 51

3 ESTADO DA ARTE 53

3.1 O uso da razão Rayleigh/Compton (R/C) para a caracterização de materiais 53

4 MATERIAIS E MÉTODOS 59

4.1 Materiais 59

4.1.1 *Obtenção das amostras de grafite* 59

4.1.2 *Amostras bulk monitoras* 61

4.2 Arranjo experimental 62

4.2.1 *Medidas de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda* 62

4.3 Determinação do pico Compton Rh K_α de interesse 64

4.4 Determinação do ângulo de espalhamento efetivo (ϕ) 66

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 67

5.1 Obtenção das curvas experimentais 67

5.1.1 *Curva experimental para as amostras de grafite* 67

5.1.2 *Curva experimental para as amostras monitoras* 71
5.2 Comportamento do ângulo de espalhamento com a massa (espessura) – densidade aparente constante 72
5.3 Comportamento do ângulo de espalhamento com a densidade superficial aparente 74
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 76
6.1 Conclusões 76
6.2 Perspectivas 77
REFERÊNCIAS 78

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica não destrutiva, baseada na radiação característica dos átomos que compõem os diversos materiais e é empregada na determinação qualitativa e quantitativa, que permite determinar os elementos químicos presentes, bem como suas proporções em uma determinada amostra [(1)]. Assim, a literatura científica reporta aplicações dessa técnica em vários setores, como na determinação da composição elementar de plantas [(2)], em análises de amostras cerâmicas [(3)] e filmes [(4)], na determinação da concentração em níveis de ppm de metais em solos tratados com compostos orgânicos de lixo urbano [(5)], na indústria de carvão mineral para a determinação da composição de materiais extraídos de um determinado local [(6)], na determinação de elementos-traço em microescala de gasolina e diesel [(7)], dentre tantos outros.

No entanto, quando se trata da determinação direta de elementos leves (C, O e N, por exemplo), tem-se que a FRX apresenta uma baixa eficiência, dado que as energias das linhas de fluorescência de raios X para elementos leves possuem baixa energia de penetração e baixo rendimento, em outras palavras, menor probabilidade de ocorrer, devido à competição com o efeito Auger. Via de regra, o melhor rendimento da técnica é compreendido na faixa dos elementos sódio ao urânio, melhor dizendo, para elementos que possuem número atômico maior do que 11 [(8)].

A busca por técnicas ou meios alternativos rápidos e eficientes, que consigam determinar qualitativa e quantitativamente uma faixa maior de elementos químicos, é uma realidade vivenciada pelos pesquisadores do campo de caracterização de materiais. Nesse sentido, uma observação importante refere-se à interação dos raios X com a amostra. Durante o processo, além da emissão característica, também se tem a presença de dois tipos de espalhamento da radiação incidente: o espalhamento Rayleigh (ou coerente), em que a energia

dos fótons não é alterada pelo processo, e o espalhamento Compton (ou incoerente), em que os fótons sofrem perda considerável de energia dependendo de quão forte é a interação [9].

O espalhamento Compton tem sido estudado [10] como um tipo particular de processo que serve para revelação de eventuais composições químicas baseadas em elementos leves, uma vez que o espalhamento Compton é sensível ao número atômico médio efetivo. Por outro lado, o espalhamento coerente também é sensível ao número atômico efetivo, todavia de forma diferente do espalhamento Compton [11]. O uso desses dois espalhamentos, separadamente, ou conjuntamente, se mostram promissores numa possível resolução do problema de análise de elementos leves pelas técnicas cuja via primária de excitação são os raios X [12].

Sobre isto, a literatura científica consultada, ressalta que o espalhamento coerente possibilita a determinação da distribuição espacial dos centros espalhadores (átomos ou moléculas), já o espalhamento incoerente fornece informações sobre a densidade física ou eletrônica [13]. A medida da intensidade da radiação espalhada vem sendo usada como uma técnica analítica para caracterização na área de materiais [14] e em física médica na caracterização do tecido mamário [12].

A medição da largura do pico da radiação incoerentemente espalhada tornou-se uma técnica importante na caracterização de materiais conhecida como medição do perfil Compton. A análise do perfil Compton se baseia no estudo da energia dos fótons que foram espalhados incoerentemente e está relacionado à distribuição de momentos lineares dos elétrons dos centros espalhadores. Partindo do fato de que cada material possui sua própria distribuição de momentos, melhor dizendo, cada elemento possui um perfil característico próprio, esse material poderia ser caracterizado [15].

Para a análise do perfil Compton é necessário levar em conta que a geometria do sistema pode afetar a largura natural do pico, uma vez que há uma série de efeitos convolutivos devido à geometria do equipamento, além disso, o registro da posição do pico (ou perfil) Compton está intimamente relacionado ao ângulo de espalhamento definido por essa mesma geometria [16]. A literatura afirma que, por exemplo, a razão de intensidades Rayleigh/Compton permite a avaliação do número atômico médio efetivo de um material e que essa razão é independente da geometria escolhida [17],[18].

Todavia, o registro de um espectro de FRX típico mostra que a posição do pico Compton varia, via de regra, em relação à posição esperada, aquela calculada com base no ângulo de espalhamento fornecido pela geometria do equipamento. De posse dessa informação, fica o questionamento: a razão Rayleigh/Compton é realmente independente

desse efeito? Com isso, nesse estudo, foram analisadas amostras de pó de grafite e amostras "*bulk"* com o intuito de observar o comportamento do pico Compton e do ângulo de espalhamento efetivo em relação à massa, densidade aparente e densidade superficial das amostras.

Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo principal, além de agregar novos dados à literatura, estudar o deslocamento do pico Compton num espectrômetro de fluorescência de raios X *S4 PIONEER* da *Bruker-AXS* em função do estado de preparação de amostras, o que tem uma relação direta com o arranjo experimental efetivo de análise.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo será apresentada uma revisão teórica acerca dos conceitos fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, objetivando fornecer um aporte teórico que auxilie na compreensão tanto da técnica e procedimentos experimentais aqui utilizados, quanto dos resultados e discussão presentes nos próximos capítulos.

2.1 Radiação eletromagnética

A radiação pode ser definida como uma forma de energia, emitida por uma fonte, podendo se propagar de um ponto a outro tanto na forma de partículas quanto na forma de ondas eletromagnéticas. A radiação é denominada de corpuscular, se a emissão acontece por meio de partículas (alfa α, beta β e nêutrons, por exemplo), ou de radiação eletromagnética, se ocorre por ondas eletromagnéticas [(19)]. Se possuir energia suficiente para remover um elétron de um átomo ou molécula, a radiação é dita ionizante; caso contrário, não ionizante [(20)].

A respeito da radiação eletromagnética sabe-se que pode ser descrita de maneira conveniente como duas ondas transversais acopladas: a onda elétrica e a magnética[1] [(21)]; e caracterizada por parâmetros como a amplitude, comprimento de onda (λ), frequência (ν) e velocidade de propagação [(22)].

Relativo à algumas das interações da radiação com a matéria[2] (a absorção e a emissão de energia), é útil fazer uso da visão quântica na qual a radiação eletromagnética pode ser tratada como quantidades discretas de energia (quanta de energia) chamadas de fótons, que

[1] A existência das ondas eletromagnéticas foi prevista por James Clerk Maxwell (1831-1879), físico e matemático escocês, que propôs em seu trabalho "*A dynamical theory of the electromagnetic field* (1864)" um conjunto de equações diferenciais que explicavam fenômenos elétricos e magnéticos conhecidos [(21)].

[2] A teoria da dualidade onda-partícula, na qual a radiação eletromagnética pode ser uma onda e um corpúsculo, ao mesmo tempo, dependendo da forma como o observador interage com o fenômeno luminoso, foi desenvolvida pelo físico francês Louis-Victor-Pierre-Raymond (1892-1987).

são partículas com massa de repouso nula e sem carga, com velocidade de propagação igual à da luz [19].

Cada fóton possui uma energia que está associada com seu comprimento de onda e frequência pela equação Eq. (2.1):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \tag{2.1}$$

na qual h é a constante de Planck $\left(h = 6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J.s} \cong 4{,}14 \times 10^{-15}\ \text{eV.s}\right)$, e c a velocidade da luz no vácuo $\left(c = 2{,}99792458 \times 10^{8}\ \text{m/s}\right)$. A energia (E) de um fóton é normalmente definida em elétron-volt[3] (eV) e é inversamente proporcional ao comprimento de onda [23]. Na Fig. 2.1 pode-se visualizar o espectro eletromagnético em termos da frequência (ν) e comprimento de onda (λ) da radiação eletromagnética e da energia (E) do fóton calculada a partir da Eq. (2.1).

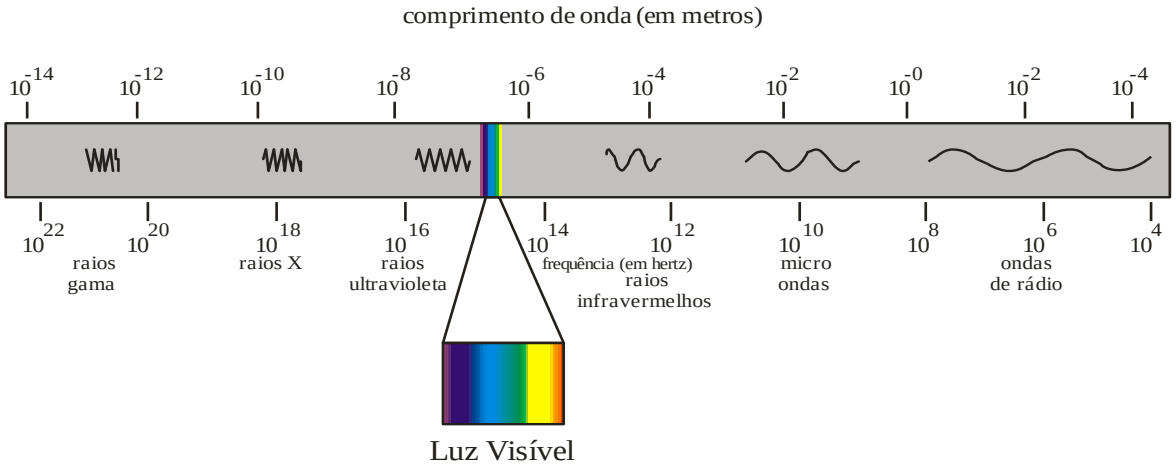

Figura 2.1 – Espectro da radiação eletromagnética. **Fonte:** Adaptado da referência (BUSHBERG et al. [24], 2011).

Vê-se que o espectro acima abrange um intervalo bem amplo de comprimentos de onda e frequências (energias, consequentemente), no qual as respectivas regiões espectrais são classificadas de acordo com a fonte principal e nos métodos aplicados para detectar os diversos tipos de radiação [23],[25]. No entanto, será destacada a região correspondente aos raios X, visto que entender tanto sua natureza como também aspectos relevantes sobre a sua produção, possibilitará um melhor conhecimento do conteúdo exposto neste trabalho.

[3] Usa-se a correspondência: $1\ \text{eV} = 1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J}$.

2.2 Os raios X

No ano de 1895, Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), físico alemão, interessado pelos estudos relacionados à investigação da natureza dos raios catódicos (elétrons) emitidos pelo tubo de Crookes[4], decidiu repetir o experimento realizado por Philipp Lenard[5], o qual havia colocado uma janela feita de alumínio no tubo, com intuito de observar se os raios catódicos passariam por essa janela para o meio exterior [(25)].

Röntgen então procedeu sua experiência embrulhando o tubo com um papel preto formando uma espécie de blindagem, de modo que pudesse visualizar melhor os efeitos produzidos pelos raios catódicos. Ao executar o experimento, percebeu que uma placa pintada com platino cianeto de bário fluorescia, mesmo quando colocada a uma distância de 2 m do tubo de Crookes [(26)]. Tal "radiação desconhecida[6]" possuía propriedades semelhantes às da luz, porém, essa possibilidade poderia ser descartada pois, o tubo não emitia nenhum raio de luz visível devido ao papel preto.

Röntgen começou a investigar o fenômeno que observou, colocando vários materiais (livros, madeiras, placas metálicas, etc.) entre o tubo e a placa. A partir dos seus estudos, notou algumas propriedades dos raios X: causavam fluorescência em certos materiais; sensibilizavam chapas fotográficas; é uma radiação do tipo eletromagnética[7] e podem penetrar em um número vasto de substâncias, incluindo tecidos moles e ossos [(27),(28)].

Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda curto e são comumente associadas à faixa de 0,01 nm a 100 nm, que corresponde a energias no intervalo de 124 keV a 0,0124 keV [(29)]. Este tipo de radiação oferece diferentes possibilidades para a análise de materiais, como pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) aplicada neste estudo, devido ao seu curto λ, que está na faixa das distâncias atômicas em materiais sólidos e líquidos, e à sua alta penetração [(30)].

---

[4] O tubo de Crookes, também chamado de tubo de raios catódicos, é um tubo de vidro no qual era feito vácuo e aplicava-se uma diferença de potencial suficientemente alta entre dois eletrodos metálicos (catodo e anodo).

[5] Philipp Eduard Anton von Lenard (1862-1947), físico alemão, desenvolveu estudos sobre os raios catódicos, descobrindo muitas de suas propriedades, ganhando o Prêmio Nobel de Física em 1905 pelo seu trabalho.

[6] Röntgen, em seu artigo "*On a new kind of rays* (1896)", explica que chamou de "raios X" o agente responsável pela luminescência, por questão de brevidade [(26)].

[7] A natureza dos raios X como sendo onda eletromagnética foi confirmada pelo físico alemão Max von Laue (1879-1960), que fez uso de um cristal como rede difração em experimentos de difração de raios X (1912) [(20)].

2.2.1 *Produção de raios X*

Os raios X podem ser produzidos por meio de alguns processos, tais como: bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de pósitrons, elétrons ou até mesmo prótons; geração de um feixe secundário de fluorescência de raios X pela exposição de uma substância a um feixe primário de raios X; desaceleração de elétrons de alta energia em trajetórias lineares ou circulares (radiação síncroton), dentre outras [(23)]. Como notado, de modo geral, todos esses processos se iniciam pela aceleração de partículas carregadas, os quais participam da geração de raios X como elementos estimuladores.

A forma mais usual de obtenção de raios X se baseia na incidência de um feixe eletrônico sobre um alvo específico, geralmente metálico. Na maior parte dos casos, essa forma se encontra reproduzida no que chamamos de tubo de raios X.

2.2.2 *Tubo de raios X*

O tubo de raios X (Fig. 2.2) consiste basicamente de um invólucro de vidro sob alto vácuo, de modo a evitar a colisão dos elétrons com as moléculas de gás [(27)]; um catodo (eletrodo negativo) que é um filamento de tungstênio (W) na forma de espiral; e um anodo (eletrodo positivo) que é geralmente uma placa metálica de cobre, molibdênio, cromo, tungstênio[8] [(31)], sobre uma base feita de cobre utilizada para o arrefecimento do tubo.

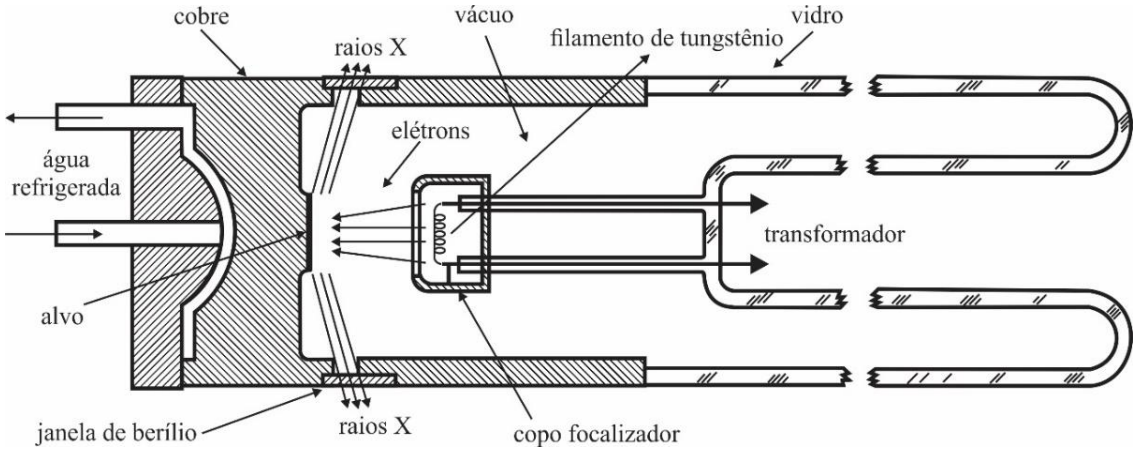

Figura 2.2 – Representação esquemática de um tubo de raios X convencional. **Fonte:** Adaptado da referência (CULLITY; STOCK [(32)], 2014).

[8] A escolha do W (Z = 74, ponto de fusão = 3.695 K) ou Mo (Z = 42, ponto de fusão = 2.896 K), por exemplo, tem a ver com o critério de que o alvo deve ter um elevado número atômico (Z) e alto ponto de fusão [(31)].

Quando o catodo é aquecido (por causa da passagem de corrente elétrica), elétrons são liberados por emissão termoiônica[9] e são acelerados em direção ao anodo devido a uma diferença de potencial (que é da ordem de dezenas de quilovolts) aplicada entre os eletrodos. Estes elétrons acelerados incidem sobre o alvo e, como consequência, observa-se a emissão de raios X em todas as direções originada do volume irradiado do anodo [33].

A energia cinética dos elétrons (em Joules) no momento do impacto pode ser obtida por meio da Eq. (2.2):

$$K_{(elétron)} = eV = \frac{1}{2}mv^2, \tag{2.2}$$

na qual e é a carga do elétron ($1{,}60 \times 10^{-19}$ Coulomb); V é a diferença de potencial aplicada entre o catodo e o anodo; m é a massa do elétron ($9{,}11 \times 10^{-31}$ kg); e v é a velocidade $(\mathrm{m/s})$ antes do impacto. Conforme Schlotz e Uhlig [34], somente 1–2% (dependendo do material do anodo) da energia cinética dos elétrons incidentes é transformada em raios X, sendo a outra parte (98–99%) convertida em calor, o que justifica a necessidade de um sistema de refrigeração e explica o porquê do método descrito acima ser muito ineficiente.

Existem dois mecanismos diferentes envolvidos nessa produção de raios X, que resultam da forma como os elétrons interagem com os átomos do alvo, são eles: radiação de freamento, que apresenta espectro contínuo de energia e radiação característica, com espectro discreto de energia.

2.2.3 *Radiação de freamento*

Uma fração dos elétrons do feixe incidente, de energia cinética inicial (K), sofre uma desaceleração em razão da atração coulombiana no campo elétrico nuclear dos átomos que constituem o alvo [24]. Como consequência, há uma perda de energia por parte dos elétrons que é emitida em forma de raios X. De forma mais específica, para o caso de um elétron desacelerado, tem-se a emissão de energia na forma de radiação como um fóton de raios X. Assim, sendo K' a energia do elétron após a colisão, a energia do fóton produzido pode ser obtida a partir da diferença entre a energia cinética do elétron antes e após a colisão (Eq. 2.3):

[9] O processo denominado emissão termoiônica ocorre quando elétrons de um determinado material adquirem energia térmica suficiente para superar as forças que os mantêm presos a ele [35].

$$hv = K - K'. \tag{2.3}$$

A radiação produzida dessa forma é chamada de raios X de freamento, tradução da palavra alemã *bremsstrahlung* (*bremss* = frenagem, isto é, desaceleração + *strahlung* = radiação) e pode ter qualquer valor de energia dependendo da energia cinética do elétron e do grau de aproximação do mesmo em relação ao núcleo, sendo que quanto mais próxima for a interação, maior será a probabilidade de emitir fótons de alta energia (Fig. 2.3) [35],[36].

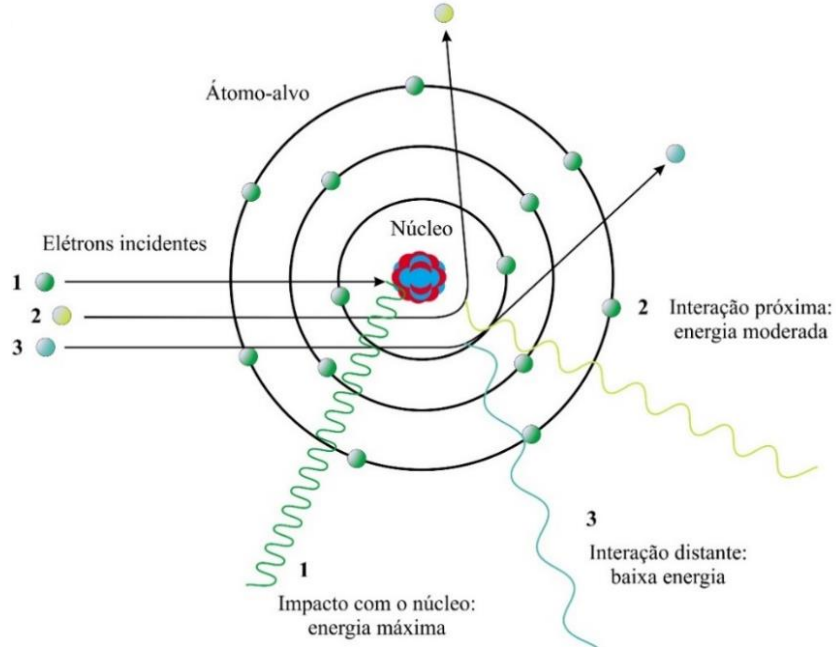

Figura 2.3 – Interação dos elétrons energéticos com o núcleo atômico do material-alvo. **Fonte:** Adaptado da referência (BUSHBERG et al. [24], 2011)**.**

Turner [33] ressalta que nem todos os elétrons são desacelerados da mesma forma, alguns param com apenas um impacto e liberam, de uma só vez, toda a sua energia ($K' = 0$), produzindo fótons de energia máxima ($E_{máx}$) e raios X de comprimento de onda mínimo ($\lambda_{mín}$). Desse modo, tais elétrons convertem toda a sua energia (K) em energia de fótons, de maneira que é válida a Eq. 2.4, conhecida como Lei de Duane-Hunt[10] [37]:

$$K_{(elétron)} = eV = E_{máx\ do\ fóton} = hv_{máx} = \frac{hc}{\lambda_{mín}}. \tag{2.4}$$

[10] A Equação 2.4 é referida como a Lei de Duane-Hunt em homenagem a dois físicos americanos, William Duane (1872-1935) e Franklin Hunt; foi descoberta por eles em 1915. Ela fornece um significado direto para o cálculo exato da constante de Planck [37].

Quanto aos elétrons que desviam quando encontram os átomos do alvo, suas velocidades são parcialmente reduzidas, somente uma fração de suas energias é emitida em forma de radiação e os fótons produzidos apresentam energias menores ($hv < hv_{máx}$). Do ponto de vista do movimento ondulatório, os raios X resultantes possuem frequências inferiores à $v_{máx}$ e comprimentos de onda superiores a $\lambda_{mín}$ [32].

Os raios X de freamento produzidos pelos elétrons incidentes constituem o espectro contínuo, e os fótons apresentam comprimentos de onda que vão desde $\lambda_{mín}$ até $\lambda \rightarrow \infty$, referentes às diferentes perdas de energia em cada colisão [20]. Sabendo disso, de acordo com Cullity e Stock [32], a radiação aqui descrita também é chamada de policromática ou radiação branca, visto que a mesma é composta de raios de vários comprimentos de onda.

A Figura 2.4 mostra como a energia dos raios X gerados por um alvo de molibdênio se distribui em função do comprimento de onda levando em consideração cinco valores diferentes do potencial acelerador.

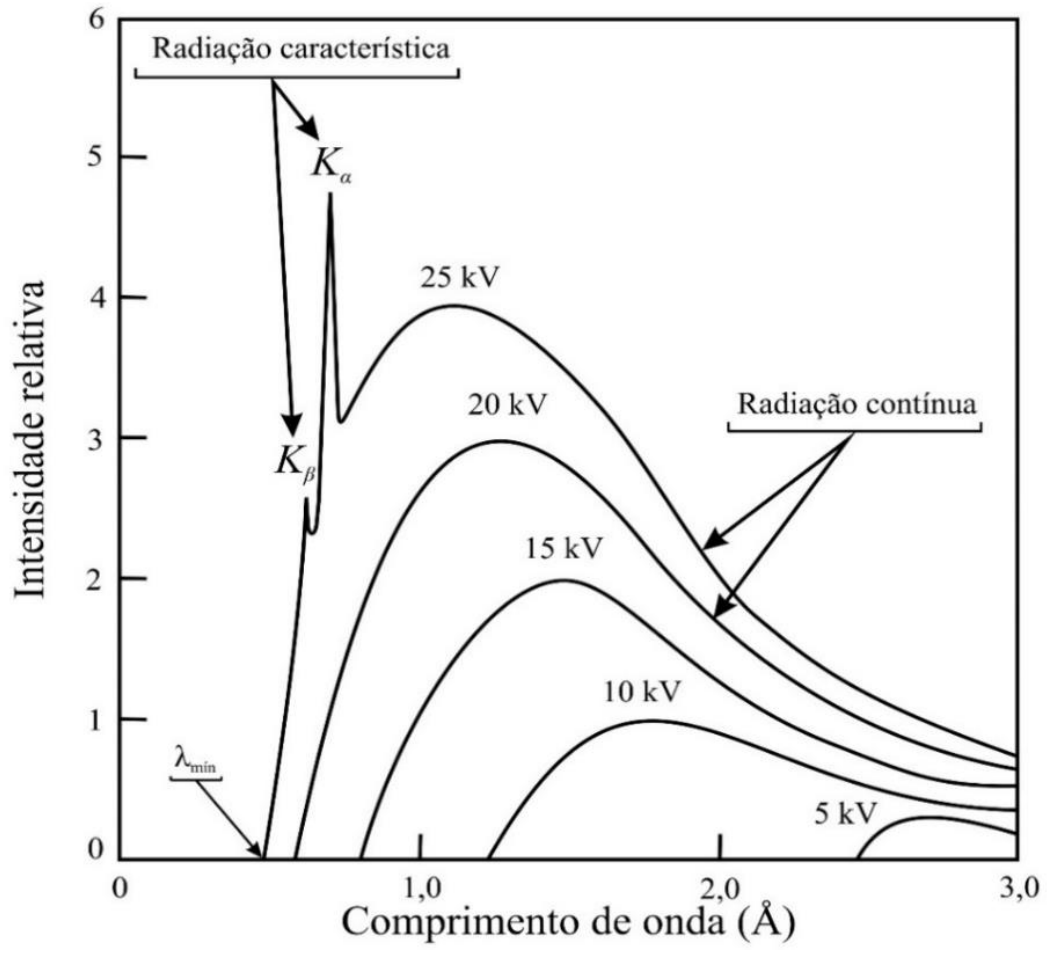

Figura 2.4 – Espectro de raios X obtido com alvo de molibdênio em função da voltagem aplicada.
Fonte: Adaptado da referência (CULLITY; STOCK [32], 2014).

Da imagem acima, vê-se que cada uma das curvas presentes no gráfico é caracterizada por um limite de comprimento de onda ($\lambda_{mín}$), bem definido para os comprimentos de onda correspondente a uma dada energia dos elétrons. Substituindo os valores numéricos correspondentes a cada uma das constantes e reorganizando, a Eq. 2.4 assume o formato:

$$\lambda_{mín} = \frac{12{,}40 \times 10^3}{V}, \tag{2.5}$$

no qual $\lambda_{mín}$ e V tem unidades em angstrons e volts, respectivamente. Assim, é possível obter o limite de comprimento de onda em função da voltagem aplicada. Quando a voltagem aplicada no tubo é aumentada, verifica-se que: (1) tanto o limite de comprimento de onda mínimo quanto a posição do máximo da intensidade[11] deslocam-se para valores menores e (2) que há um aumento na intensidade de todos os comprimentos de onda [27]. Tal fenômeno é explicado pelo fato de que a produção de fótons por segundo e a energia média por fóton são proporcionais à voltagem aplicada no tubo [38].

2.2.4 *Radiação característica*

Caso um dos elétrons que incidem sobre o alvo possua energia cinética suficiente, determinada pela voltagem aplicada no tubo, ao interagir com um átomo do alvo ele pode arrancar um elétron de uma das camadas, deixando-o ionizado. Nessa situação, a vacância criada pelo elétron ejetado é preenchida pela transição de um elétron da camada mais externa, emitindo energia no processo, fazendo com que o átomo retorne ao seu estado fundamental de energia após um breve período. Quando as transições do elétron envolvem camadas mais internas e alvos com elevado número atômico, um fóton de energia na faixa de raio X é emitido [31] (Fig. 2.5).

[11] A distribuição de intensidade do espectro contínuo atinge um máximo em um comprimento de onda de 1,5 a 2 vezes maior que $\lambda_{mín}$ [38].

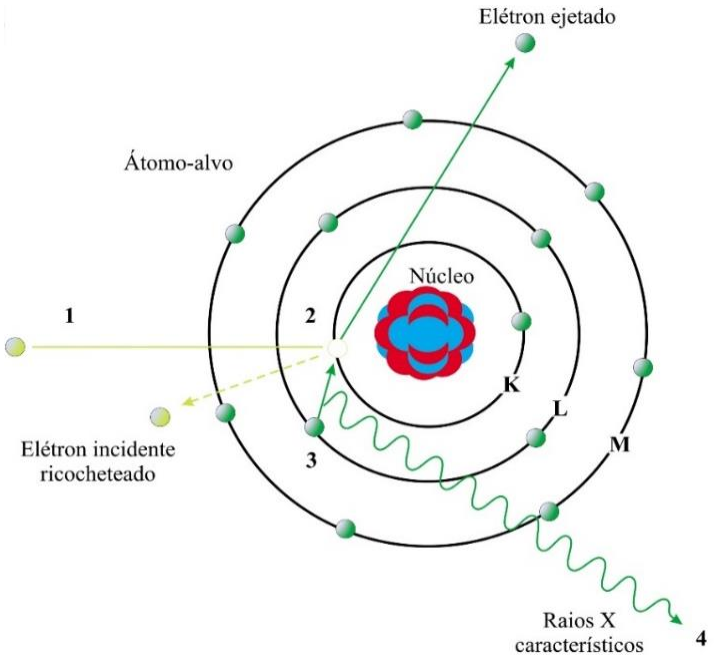

Figura 2.5 – Produção de raios X característicos. **Fonte:** Adaptado da referência (BUSHBERG et al. [24], 2011).

Para remover um elétron da camada K de um átomo, por exemplo, o elétron incidente deve possuir, no mínimo, a energia de ligação do elétron nessa camada. Considerando que a transição ocorre de um elétron da camada L para a K, o excesso de energia é liberado sob a forma de um fóton cuja energia é encontrada pela relação (Eq. 2.6):

$$E_{fóton\ (raio\ X)} = E_L - E_K, \tag{2.6}$$

na qual E_K e E_L representam as energias de ligação de elétrons das camadas K e L, respectivamente. Como cada átomo tem seus níveis de energia específicos, a radiação assim produzida é característica de cada elemento e recebe o nome de raios X característicos[12]. Nesse caso, o processo é chamado de fluorescência de raios X [39].

Essas transições são regidas pela regra de seleção[13] e podem ser especificadas de acordo com as nomenclaturas propostas pelo físico sueco Kai Seigbahn (1918-2007) e pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Ambas as notações estão dispostas na Tab. 2.1, na qual também é possível visualizar as conversões entre as mesmas.

[12] O físico britânico Charles Glover Barkla (1877-1944) é creditado com a descoberta dos raios X característicos e em 1917 foi premiado com o Prêmio Nobel de Física por tal descoberta.

[13] Existem as seguintes *regras de seleção* para a variação dos números quânticos da vacância: $\Delta n \geq 1$; $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$ [38].

Tabela 2.1 – Conversão da notação Seigbahn para a IUPAC

Seigbahn	IUPAC	Seigbahn	IUPAC	Seigbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K-L_3$	$L\alpha_1$	L_3-M_5	$L\gamma_1$	L_2-N_4
$K\alpha_2$	$K-L_2$	$L\alpha_2$	L_3-M_4	$L\gamma_2$	L_1-N_2
$K\beta_1$	$K-M_3$	$L\beta_1$	L_2-M_4	$L\gamma_3$	L_1-N_3
$K\beta_2^{I}$	$K-N_3$	$L\beta_2$	L_3-M_5	$L\gamma_4$	L_1-O_3
$K\beta_2^{II}$	$K-N_2$	$L\beta_3$	L_3-N_5	$L\gamma_4^{I}$	L_1-O_2
$K\beta_3$	$K-M_2$	$L\beta_4$	L_1-M_3	$L\gamma_5$	L_2-N_1
$K\beta_4^{I}$	$K-N_5$	$L\beta_5$	L_1-M_2	$L\gamma_5$	L_2-O_4
$K\beta_4^{II}$	$K-N_4$	$L\beta_6$	$L_3-O_{4.5}$	$L\gamma_8$	L_2-O_1
$K\beta_{4x}$	$K-N_4$	$L\beta_7$	L_3-N_1	$L\gamma_8^{I}$	$L_2-N_{6.7}$
$K\beta_5^{I}$	$K-M_5$	$L\beta_8$	$L_3-N_{6.7}$	$L\gamma_\eta$	L_2-M_1
$K\beta_5^{II}$	$K-M_4$	$L\beta_9$	L_1-M_5	$L\gamma_1$	L_3-M_1
		$L\beta_{10}$	L_1-M_4	$L\gamma_s$	L_3-M_2
		$L\beta_{15}$	L_3-N_4	$L\gamma_t$	L_3-M_3
		$L\beta_{17}$	L_2-M_3	$L\gamma_u$	$L_3-N_{6.7}$
				$L\gamma_v$	$L_2-N_{6.7}$

Fonte: Adaptado da referência (JENKINS [38], 1999).

No entanto, neste trabalho será utilizada a nomenclatura Seigbahn, na qual os raios X característicos são designados pela camada para a qual o elétron sofreu a transição e se utiliza os subscritos α e β para indicar a camada em que se originou a transição. À vista disso, um fóton de raios X K_α é originado da transição de um elétron da camada L para a K, enquanto um fóton K_β resulta de uma transição da camada M para a camada K [24]. A totalidade dos raios X emitidos nessas transições constitui o espetro discreto, que é característico dos átomos que compõem o alvo, sendo que num espectro total de raios X, o mesmo aparece superposto ao espectro contínuo, como aparece ilustrado num caso típico para um alvo de Mo na Fig. 2.4.

Observa-se que quando a voltagem aplicada no tubo de raios X é aumentada, acima de um determinado valor crítico característico do material-alvo (25 kV para o molibdênio), picos de intensidade acentuada aparecem em certos comprimentos de onda. Uma vez que eles são estreitos e seus comprimentos de onda são característicos do material-alvo, são chamados de "linhas características" [32].

A intensidade de qualquer linha característica é dependente do valor pelo qual a voltagem aplicada no tubo excede a tensão de excitação crítica para aquela determinada linha, sendo assim, Attix [40] realça que a quantidade total de fótons de raios X característicos aumenta com a energia do elétron logo acima da energia de ligação da camada, porém se estabiliza para energias cinéticas mais elevadas.

O primeiro estudo sistemático sobre os raios X característicos foi realizado em 1913 pelo físico britânico H. G. J. Moseley (1887-1915), ele estabeleceu uma relação entre o comprimento de onda de um fóton de raio X característico e o número atômico do elemento excitado, fornecida pela fórmula empírica (Eq. 2.7):

$$\frac{1}{\lambda} = C(Z - a)^2, \tag{2.7}$$

conhecida como a lei de Moseley, em que C é uma constante com um valor próximo da constante de Rydberg ($R_M = 1{,}097 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-1}$) e a é uma constante[14] com um valor em torno de 1 ou 2. Moseley observou que o comprimento de onda de qualquer linha diminuía à medida que o número atômico do elemento responsável pela radiação aumentava [33].

2.3 Interação dos raios X com a matéria

Ao irradiar a matéria com um feixe de raios X, uma fração dos fótons será transmitida enquanto a outra será atenuada ao interagir com os átomos do meio, ou seja, sofrerá redução na sua intensidade, devido aos seguintes mecanismos predominantes na faixa de energia até 60 keV [41]: absorção fotoelétrica; espalhamentos Rayleigh (coerente) e Compton (incoerente) (Fig. 2.6). Nestes mecanismos, o fóton incidente pode ser absorvido e desaparecer ou pode ser espalhado, mudando a sua direção com ou sem perda de energia [33],[41].

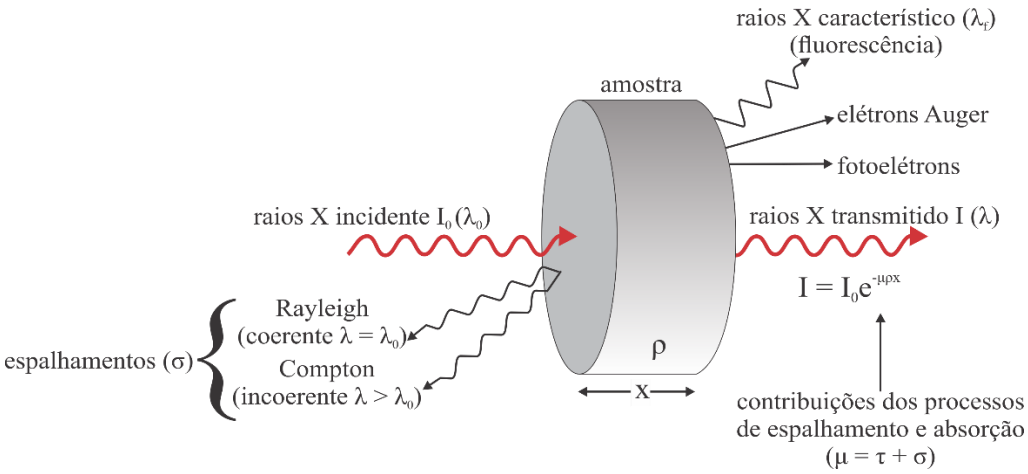

Figura 2.6 – Principais interações de um feixe de raios X com a matéria. **Fonte:** Adaptado da referência (BARBOSA JR [42], 2017).

[14] Moseley interpretou *a*, um parâmetro empírico, como uma constante de blindagem que depende apenas da transição, e não do elemento.

Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrência que depende tanto da energia do fóton incidente quanto do número atômico do material, e é geralmente expressa na forma de seção de choque[15] de interação [20],[28]. Diante disto, esta seção será dedicada à descrição dos fenômenos de interação dos raios X com a matéria, no entanto, será dado ênfase aos mecanismos de espalhamentos Rayleigh e Compton, visto que estão relacionados com o objetivo deste trabalho.

2.3.1 *Atenuação dos raios X*

Foi observado logo no início da descoberta dos raios X, o fenômeno de que um feixe desta radiação é atenuado de diferentes formas, ao entrar em contato com um determinado meio. Com o intuito de analisar essa diminuição apresentada pela radiação X ao atravessar a matéria, pode ser considerado o caso em que um feixe de raios X monoenergético de intensidade $I_0(\lambda_0)$ incide sobre uma placa de material homogêneo de espessura x (Fig. 2.7).

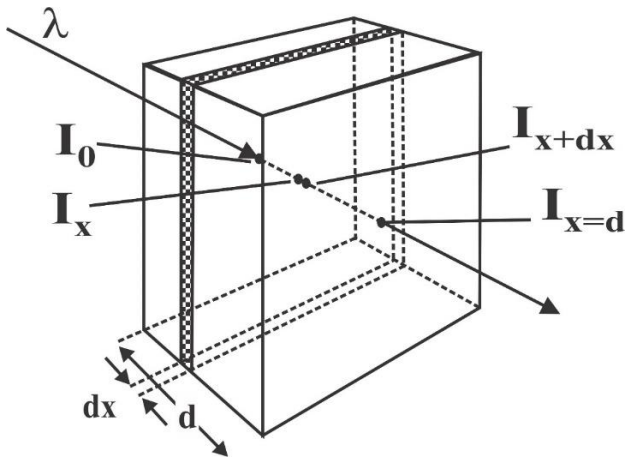

Figura 2.7 – Atenuação de um feixe de raios X ao atravessar um material de espessura x. **Fonte:** Adaptado da referência (LACHANCE; CLAISSE [43], 1995).

Com o auxílio da figura acima é possível verificar que, ao atravessar uma espessura x, a intensidade do feixe incidente (I_0) é reduzida a um valor (I) devido aos processos de absorção e espalhamentos, sendo que essa redução obedece à lei de Lambert-Beer (Eq. 2.8):

$$I(x) = I_0 e^{-\mu_S x}, \tag{2.8}$$

[15] A seção de choque representa a probabilidade da radiação incidente ser espalhada ou absorvida durante a sua interação com a matéria e é expressa por meio da unidade de área *barn* $\left(1\ b = 10^{-24}\ \mathrm{cm}^2\right)$ [39].

da qual extrai-se que, à medida que a espessura do material aumenta a intensidade da radiação diminui exponencialmente [44]. A quantidade μ_S, chamada de coeficiente de atenuação linear, possui dimensão (cm^{-1}) e representa a probabilidade [39] de interação entre cada fóton e o meio atravessado por unidade de volume.

Sabendo que o coeficiente μ_S depende da densidade ρ (g/cm^3) do material, frequentemente faz-se uso do coeficiente de atenuação mássico fornecido pela Eq. 2.9:

$$\mu_S = \rho_S \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_s , \tag{2.9}$$

que é medido em cm^2/g e possui a vantagem de ser diretamente comparável já que independe da densidade e do estado físico do material [43].

Para a situação em que o material consiste de uma mistura de composição química conhecida, o coeficiente atenuação mássico pode ser aproximadamente[16] calculado a partir da regra das misturas [45], que consiste na soma ponderada dos coeficientes de atenuação dos elementos ou componentes da mistura (Eq. 2.10):

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_S = \sum_{i=1}^{N} w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i , \tag{2.10}$$

em que $(\mu/\rho)_i$ representa o coeficiente de atenuação mássico para o i-ésimo elemento constituinte e w_i sua proporção em massa. Tomando apenas as interações relevantes na faixa de energia considerada neste estudo, segundo Hubbell [46], o coeficiente de atenuação mássico total pode ser expresso por meio da soma das contribuições individuais de cada efeito conforme a Eq. 2.11:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_i + \left(\frac{\sigma_R}{\rho}\right)_i + \left(\frac{\sigma_C}{\rho}\right)_i , \tag{2.11}$$

na qual τ, σ_R e σ_C são as seções de choque para o efeito fotoelétrico, espalhamentos Rayleigh e Compton, respectivamente.

[16] A regra das misturas ignora qualquer mudança na função de onda do átomo resultante do arranjo molecular, químico ou cristalino do mesmo, sendo, portanto, uma aproximação [47].

2.3.2 *Absorção Fotoelétrica*

O processo de ejeção de elétrons resultante da incidência de uma radiação eletromagnética, chamado de efeito fotoelétrico, foi descoberto por Hertz em 1887, cuja explicação fornecida, em 1905, baseada na teoria quântica de Planck, rendeu a Einstein o Prêmio Nobel de Física de 1921. Neste mecanismo, um fóton do feixe incidente de energia hv interage com um elétron interno (fotoelétron) do átomo absorvedor, cedendo toda sua energia a ele, da qual, parte é utilizada para vencer a atração coulombiana do elétron com o núcleo, e o restante é transformado em energia cinética do elétron (E_c) e do átomo $\left(E_{c_{átomo}}\right)$.

Diante disto, para a conservação de energia pode-se escrever (Eq. 2.12):

$$hv = E_c + E_{c_{átomo}} + W = E_c + W, \tag{2.12}$$

em que se despreza $E_{c_{átomo}}$ visto que o átomo possui uma inércia maior do que o elétron e $W = hv_0$ representa a energia mínima requerida para ejetar um elétron de sua ligação atômica [20],[31]. Com relação à conservação de momento, $\vec{p}_{átomo}$ não pode ser insignificante, ficando então da seguinte forma (Eq. 2.13):

$$\vec{p}_{fóton} = \vec{p}_{e-} + \vec{p}_{átomo}, \tag{2.13}$$

sendo os momentos do fóton e do fotoelétron representados na sequência por $\vec{p}_{fóton}$ e $\vec{p}_{e-}$.

Com a emissão do fotoelétron, gera-se uma vacância na camada do átomo deixando-o num estado excitado. Sendo que a desexcitação ocorrerá pela transição de um elétron de uma camada mais externa para ocupar a vacância criada, resultando na emissão de um fóton com energia correspondente à diferença de energia das duas camadas [47]. Essa energia pode ser tomada por outro elétron de uma camada mais externa o qual é emitido do átomo (elétron Auger), ou ser liberada na forma de raios X característicos [20].

A alternativa entre esses dois processos é governada pelo rendimento de fluorescência (ω), que para a série K, por exemplo, é dado pela expressão (Eq. 2.14):

$$\omega_K = \sum \frac{(n_K)_i}{N_K}, \tag{2.14}$$

que corresponde ao somatório do número de raios X fluorescentes de todas as linhas pertencentes à série K, emitidas por unidade de tempo (n_K), dividido pelo número de vacâncias criadas durante o mesmo intervalo de tempo (N_K) [44],[46]. Sendo esse rendimento basicamente zero (≤ 1%) para elementos com Z < 10 [24].

A interação fotoelétrica é mais provável quando a energia do fóton incidente é ligeiramente maior que a energia de ligação do elétron numa determinada camada atômica. Logo, ao se analisar um gráfico de seção de choque fotoelétrica para os elementos carbono, alumínio e ródio *versus* energia de fótons (Fig. 2.8), é notório a presença das características "arestas de absorção" no que diz respeito aos dois últimos elementos.

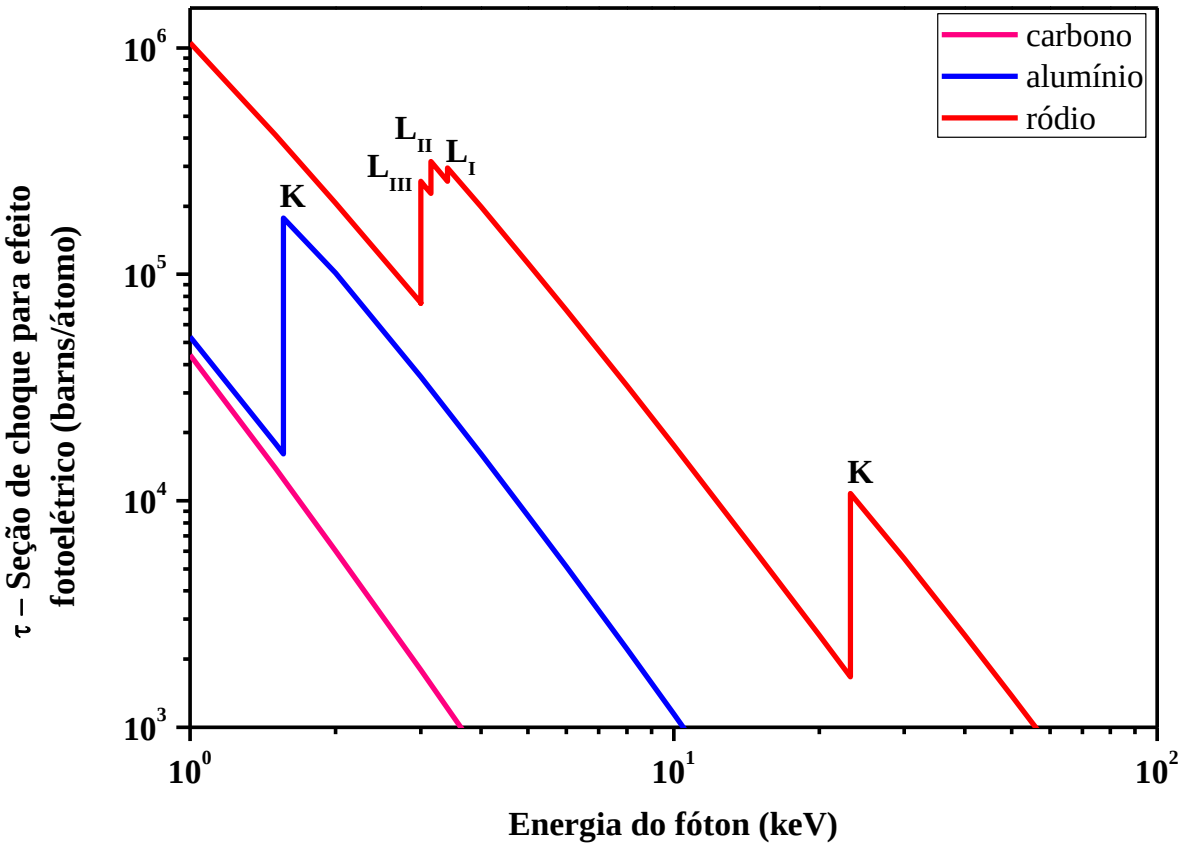

Figura 2.8 – Seção de choque para efeito fotoelétrico para o carbono (Z = 6), alumínio (Z = 13) e ródio (Z = 45) versus energia de fótons. **Fonte:** Dados extraídos da referência (BERGER et al. [48], 2010).

Essas arestas de absorção, segundo Jenkins [38], estão relacionadas a aumentos bruscos na seção de choque para valores de *hv* correspondentes a energias de ligação de elétrons nesse átomo. Caso o fóton possua energia ligeiramente inferior à energia de ligação de uma determinada camada, um elétron dessa camada não pode ser ejetado [47].

Deste modo, a seção de choque total para o efeito fotoelétrico (τ) é definida pela contribuição de cada nível eletrônico (Eq. 2.15):

$$\tau = \tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \cdots, \tag{2.15}$$

e para energias $hv < 100$ keV, a dependência de τ em relação ao número atômico do material e da energia do fóton obedece à seguinte relação de proporcionalidade (Eq. 2.16):

$$\tau \propto \frac{Z^4}{(hv)^3}, \tag{2.16}$$

sendo que a probabilidade de ocorrência da interação fotoelétrica é maior para materiais de elevado número atômico e para fótons de baixa energia, o que explica o comportamento de τ em relação ao carbono no gráfico da Fig. 2.8 [40].

2.3.3 *Espalhamento Rayleigh (Coerente)*

O espalhamento Rayleigh[17] (também chamado elástico) ocorre quando fótons de raios X de baixa energia colidem com elétrons fortemente ligados, em que se considera a ação coerente do átomo como um todo. Durante esse evento, o fóton é absorvido e o campo elétrico da onda eletromagnética associada a ele, faz com que todos os elétrons do átomo oscilem em fase, resultando na emissão de um fóton de mesma energia da radiação incidente ($hv = hv'$), porém, numa direção diferente. Logo não há transferência de energia para o meio nesse processo, mas deve-se levar em conta a pequena parcela necessária ao recuo do átomo durante a colisão de forma que o momento seja conservado [38],[49].

Fundamentado no trabalho de Hubbell e colaboradores [50], a seção de choque atômica diferencial para o espalhamento Rayleigh $(d_a\sigma/d\Omega)_R$, pode ser calculada por meio da seguinte expressão (Eq. 2.17):

$$\left(\frac{d_a\sigma}{d\Omega}\right)_R = \left(\frac{d_e\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} F^2(q, Z) = \frac{{r_0}^2}{2}(1 + cos^2\, 2\theta)F^2(q, Z), \tag{2.17}$$

[17] O nome Rayleigh foi atribuído a este mecanismo em homenagem ao físico John William Strutt (Lord Rayleigh) (1842-1919), que discutiu sobre o espalhamento e polarização da luz visível por moléculas de gás.

na qual $(d_e\sigma/d\Omega)_{Th}$ é a seção de choque diferencial de Thomson para elétron livre; r_0 o raio clássico do elétron $\left(r_0 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{m_0c^2} = 2{,}818 \times 10^{-13}\ \text{cm}\right)$; 2θ a mudança na direção entre os fótons incidentes e espalhados; e $F(q, Z)$ o fator de forma atômico que, segundo Duvauchelle et al. [11],[51], corrige o fato de que o elétron está ligado.

De forma que se possa analisar a influência da energia do fóton incidente, bem como do número atômico do absorvedor, sobre a seção de choque para o espalhamento Rayleigh (σ_R), o gráfico da Fig. 2.9 mostra σ_R em função de hv na faixa de 1 keV a 100 keV para alguns átomos variando do carbono ao chumbo.

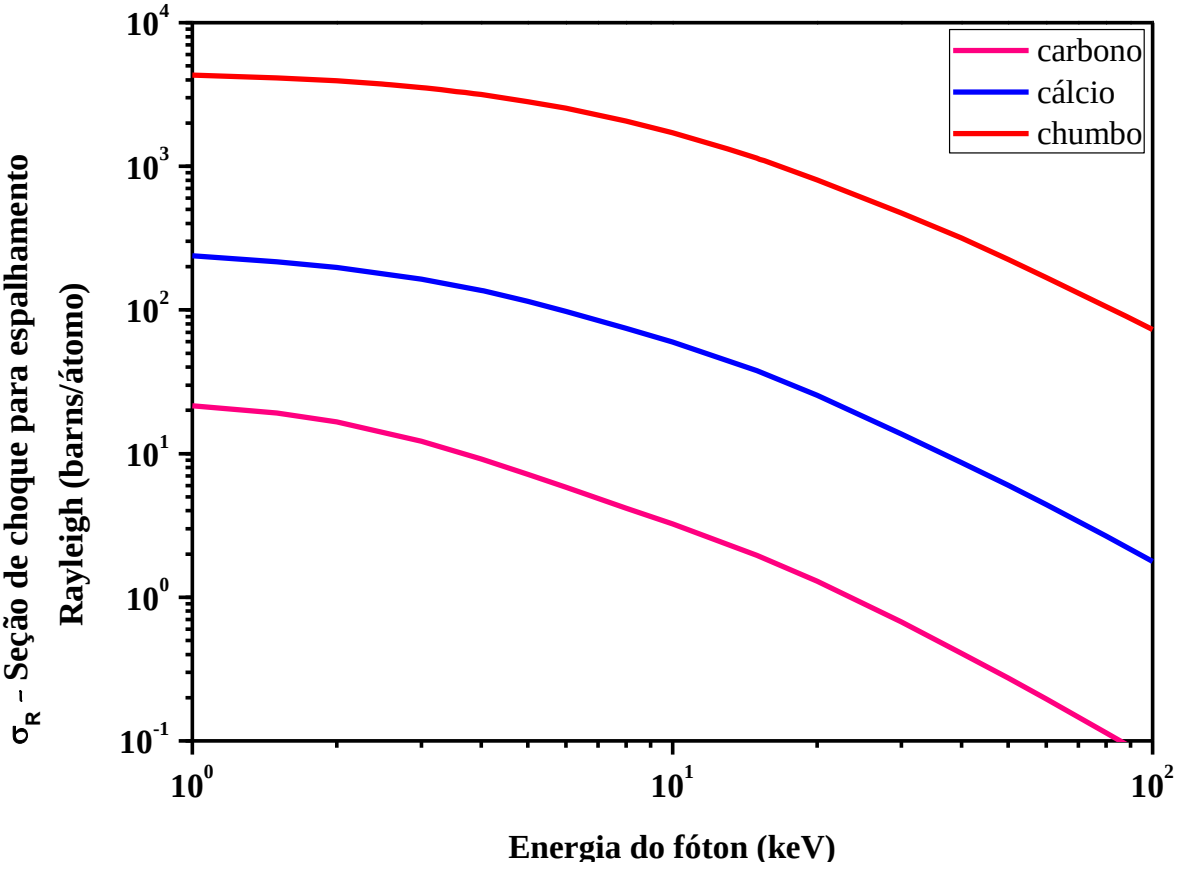

Figura 2.9 – Seção de choque para espalhamento Rayleigh para alguns átomos com fótons de energia variando de 1 keV a 100 keV. **Fonte:** Dados extraídos da referência (BERGER et al. [48], 2010).

Averiguando a figura acima, as seguintes conclusões podem ser alcançadas: (1) a seção de choque σ_R possui uma relação de proporcionalidade em relação ao número atômico Z átomo e hv do fóton que pode ser expressa da seguinte forma (Eq. 2.18):

$$\sigma_R \propto \left(\frac{Z}{hv}\right)^2; \tag{2.18}$$

(2) o espalhamento Rayleigh é mais provável para materiais de alto Z e para fótons de baixa energia [20],[51].

Fator de Forma Atômico $F(q, Z)$

O fator de forma atômico $F(q, Z)$, presente na Eq. 2.17, está relacionado com o espalhamento dos raios X por um determinado elemento químico e depende da estrutura eletrônica do centro espalhador, bem como da sua distribuição espacial e do ângulo de espalhamento [52].

A respeito dos cálculos voltados para a determinação de $F(q, Z)$ para o espalhamento coerente, Podgorsak [20] ressalta que eles dependem de aproximações e modelos atômicos, visto que são baseados nas funções de onda dos átomos, sendo atualmente aceito o modelo de Hartree-Fock. Em conformidade Hubbell et al. [50], para um átomo de número atômico Z, a função $F(q, Z)$ é escrita como (Eq. 2.19):

$$\mathrm{F}(\boldsymbol{q}, Z) = \sum_{\mathrm{n}=1}^{\mathrm{Z}} \langle \Psi_0 | exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}_n) | \Psi_0 \rangle, \tag{2.19}$$

em que Ψ_0 é a função de onda do estado fundamental do átomo, $\boldsymbol{q}$ o vetor de momento transferido $\left(q = \mathrm{sen}(2\theta/2)/\lambda \ \text{Å}^{-1}\right)$ e $\boldsymbol{r}_n$ o raio do núcleo ao n-ésimo elétron.

A Equação 2.19 pode ainda ser reescrita na forma de integral em termos de $\rho(\boldsymbol{r})$, que é a densidade total eletrônica em $\boldsymbol{r}$, apresentando os seguintes formatos (Eq. 2.20) (Eq. 2.21):

$$F(\boldsymbol{q}, Z) = \int \rho(\boldsymbol{r}) exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}) d^3\boldsymbol{r}, \tag{2.20}$$

$$F(\boldsymbol{q}, Z) = 4\pi \int \rho(\boldsymbol{r}) \frac{sen(qr)}{q} r^2 d^2\boldsymbol{r}, \tag{2.21}$$

sendo a Eq. 2.21 obtida por meio de integrações angulares em 2.20 e é utilizada para casos em que o átomo apresenta simetria esférica. A partir do gráfico da Fig. 2.10 é possível observar o comportamento de $F(q, Z)/Z$ *versus* q para alguns elementos com Z na faixa de 6 a 92.

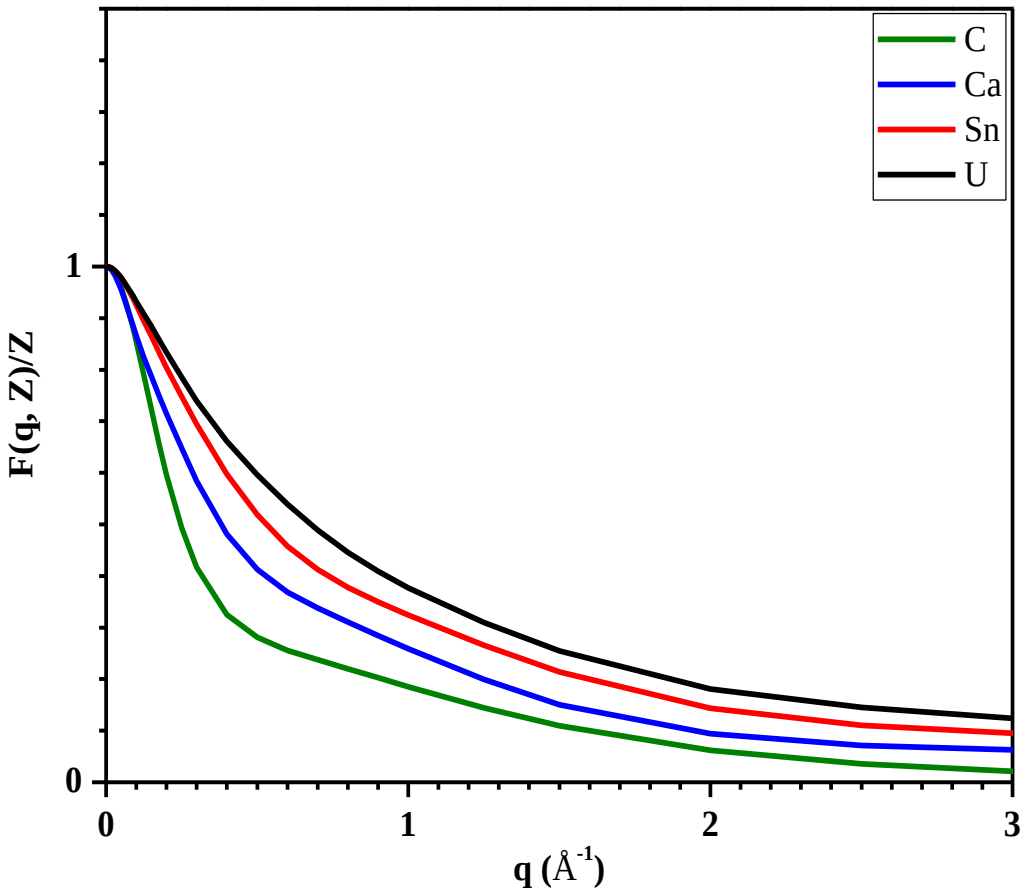

Figura 2.10 – Fator de forma atômico F(q, Z)/Z versus q para os elementos carbono (Z = 6), cálcio (Z = 20), estanho (Z = 50) e urânio (Z = 92). **Fonte:** Dados extraídos da referência (HUBBELL et al. [50], 1975).

Nota-se que $F(q, Z)/Z$ varia entre 1 e 0, cuja explicação baseia-se no fato de que $F(q, Z) \rightarrow Z$, para baixos valores de momento transferido ($q \rightarrow 0$), e $F(q, Z) \rightarrow 0$ para altos valores de q transferido ($q \rightarrow \infty$).

2.3.4 *Espalhamento Compton (Incoerente)*

Outro efeito resultante da incidência de fótons de raios X com energia hv sobre um material é a emissão de fótons de menor energia em diversas direções. O estudo sistemático desses fótons espalhados foi realizado por Arthur H. Compton[18] em 1922 [53], que montou um aparato experimental no qual fez incidir um feixe de raios X Mo K_α sobre um alvo de grafite e mediu a intensidade da radiação espalhada em vários ângulos em relação à direção do fóton incidente (Fig. 2.11).

[18] O físico norte-americano Arthur Holly Compton (1892-1962) foi laureado em 1927 com o Prêmio Nobel em Física, devido à sua explicação quântica para o processo de espalhamento de raios X pela matéria. Tal resultado teve grande influência para os desenvolvimentos posteriores da teoria quântica.

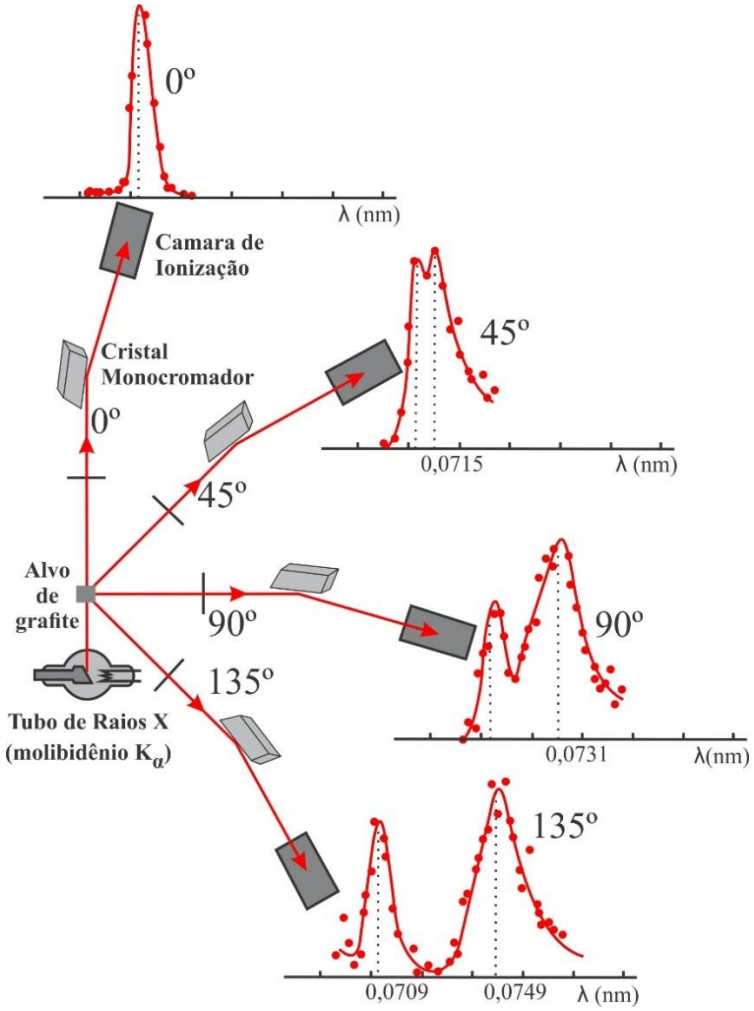

Figura 2.11 – Representação das medidas realizadas por Compton. **Fonte:** Adaptado da referência (WALKER; HALLIDAY; RESNICK [54], 2014).

Como observa-se na figura acima, há um distanciamento do pico Compton em relação ao pico Rayleigh conforme o ângulo de espalhamento aumenta. Dá-se, a essa diferença, o nome de deslocamento Compton.

2.3.5 *Deslocamento Compton*

Compton verificou, por meio da análise do espectro dos raios X espalhados, máximos de intensidade em dois valores de comprimento de onda: um no comprimento de onda da radiação incidente (λ) e outro num comprimento de onda maior que λ (λ') por uma quantidade $\Delta\lambda$ (conhecida como deslocamento Compton), sendo válida a Eq. 2.22:

$$\lambda' = \lambda + \Delta\lambda. \tag{2.22}$$

A ocorrência da radiação espalhada com o mesmo comprimento de onda do feixe incidente pode ser explicada mediante a teoria clássica de ondas eletromagnéticas, cuja interpretação encontra-se no subitem 2.3.3, no entanto, Turner [33] chama atenção para o fato de que tal teoria entra em conflito quando aplicada ao feixe detectado com comprimento de onda maior. Para explicar esse resultado, Compton [55] propôs um modelo quântico no qual um fóton de energia $E_0 = h\nu$ e momento $\hbar\boldsymbol{k}_0$ incide sobre um elétron livre[19] em repouso ($\boldsymbol{p} = 0$), caracterizado por sua energia relativística $E_{e_0} = m_0c^2$ (Fig. 2.12):

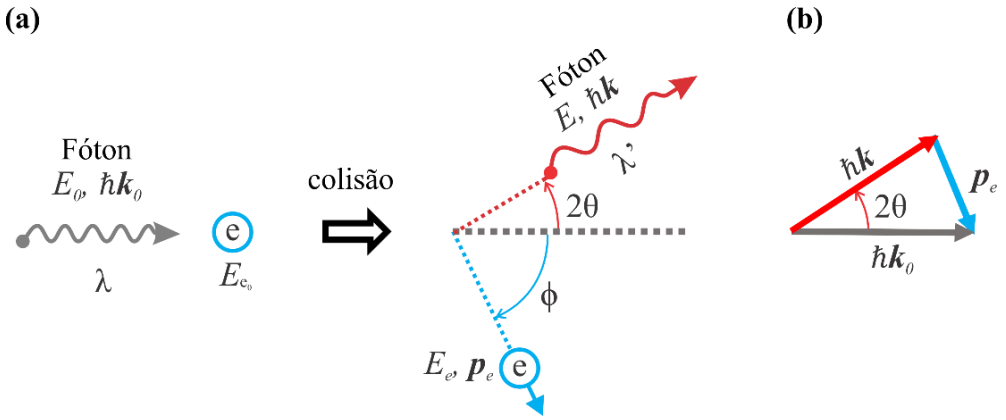

Figura 2.12 – (a) Interpretação do espalhamento Compton; (b) representação vetorial do efeito. **Fonte:** Adaptado da referência: (PODGORSAK [20], 2016).

No processo, o fóton incidente transfere uma fração de sua energia para o elétron, que recua em um ângulo ϕ com energia $E_e = (m_0{}^2c^4 + p^2c^2)^{1/2}$ e momento $\boldsymbol{p}_e$, sendo o fóton espalhado após a colisão em um ângulo 2θ com uma energia $E = h\nu'$ menor do que a energia inicial, logo com um comprimento de onda maior (consultar Eq. 2.1), e momento $\hbar\boldsymbol{k}$. Compton aplicou a conservação da energia relativística total (Eq. 2.23) e do momento (Eq. 2.24) a esse problema:

$$E_0 + E_{e_0} = E + E_e, \tag{2.23}$$

$$\hbar\boldsymbol{k}_0 = \hbar\boldsymbol{k} + \boldsymbol{p}_e, \tag{2.24}$$

para obter a expressão que relaciona a energia do fóton espalhado com a energia do fóton incidente e o ângulo de espalhamento (Eq. 2.25):

[19] De acordo com Grieken e Markowicz [53], considerar o elétron livre é válido desde que a energia cinética transferida para ele durante a colisão seja maior do que a sua energia de ligação ao átomo.

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{2E_0}{m_0c^2} sen^2(2\theta/2)}. \tag{2.25}$$

É possível ainda reescrever a expressão acima em termos do comprimento de onda, fazendo uso da Eq. 2.1, que ficará no seguinte formato:

$$\lambda' - \lambda = \frac{2h}{m_0c} sen^2(2\theta/2), \tag{2.26}$$

a partir da qual é possível calcular a mudança do comprimento de onda, que Compton verificou de forma experimental ser dependente exclusivamente do ângulo de espalhamento (2θ). Dessa maneira, devido às conclusões obtidas por este físico, o processo de espalhamento inelástico recebeu o nome de "espalhamento Compton" [20].

2.3.6 *Distribuição Angular dos Fótons Espalhados*

A probabilidade dos fótons serem espalhados de forma incoerente, em um determinado ângulo com relação à direção do feixe incidente, é determinada por meio da seção de choque diferencial para o espalhamento Compton $(d_a\sigma/d\Omega)_C$ que aqui será descrita levando em consideração dois casos: (a) elétrons livres e (b) elétrons ligados ao material-alvo.

(a) Espalhamento incoerente por elétron livre

Para as condições empregadas acima, em que os elétrons presentes nos átomos do material-alvo podem ser considerados aproximadamente como livres e em repouso (isto é, quando empregados altas energias do fóton incidente *hv* e baixo *Z* do absorvedor), a seção de choque diferencial atômica para o espalhamento incoerente pode ser calculada fazendo uso da Eq. 2.27:

$$\left(\frac{d_a\sigma}{d\Omega}\right)_C = Z\left(\frac{d_e\sigma}{d\Omega}\right)_{K-N}, \tag{2.27}$$

em que $(d_e\sigma/d\Omega)_{K-N}$ é a seção de choque diferencial eletrônica obtida pelos físicos Oskar Benjamin Klein e Yoshio Nishina [56], que aplicaram a este problema de espalhamento a teoria

quântica relativística de Dirac (1902-1984), físico teórico britânico, levando em conta os argumentos levantados por Compton.

De acordo com os resultados obtidos por Klein e Nishina [56], a expressão para $(d_e\sigma/d\Omega)_{K-N}$ para feixe não-polarizado pode ser escrita como função da energia e do ângulo de espalhamento conforme apresentado na Eq. 2.28:

$$\left(\frac{d_e\sigma}{d\Omega}\right)_{K-N} = \left(\frac{d_e\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} \frac{1}{[1+\varepsilon(1-\cos 2\theta)]^2}\left\{1 + \frac{\varepsilon^2(1-\cos 2\theta)^2}{[1+\varepsilon(1-\cos 2\theta)](1+\cos^2 2\theta)}\right\}, \qquad (2.28)$$

que fornece a probabilidade de que um fóton com energia inicial $h\nu = \varepsilon m_0 c^2$ seja espalhado por um elétron livre e em repouso em um determinado ângulo.

(b) Efeitos da ligação do elétron ao átomo e fator de correção S(q, Z)

Todavia, para lidar com a situação real, Johns e Cunningham afirmam [57] ser necessário ter em conta que os elétrons no átomo estão ligados e em movimento, o que leva à observação de dois pontos principais desse processo de espalhamento: (1) a ejeção de elétrons de seus orbitais fornecendo energia suficiente para removê-los e (2) a ampla distribuição espectral dos fótons espalhados relacionada à distribuição de momento dos elétrons. Este último efeito, conhecido na literatura científica como perfil Compton, será discutido com mais detalhes no item a seguir (2.3.7).

No que se refere ao espalhamento incoerente por elétron livre, ressalta-se que a energia de ligação eletrônica afeta a seção de choque diferencial incoerente de forma que, para baixos momentos transferidos (seja por fótons incidentes de baixa energia e/ou por pequenos ângulos de espalhamento), a probabilidade de interação Compton é reduzida. Posto isto, uma solução aproximada para essa questão pode ser obtida pela aplicação de um fator de correção multiplicativo $S(q, Z)$ à fórmula diferencial de K − N, que fica:

$$\left(\frac{d_a\sigma}{d\Omega}\right)_C = \left(\frac{d_e\sigma}{d\Omega}\right)_{K-N} S(q, Z). \qquad (2.29)$$

O fator $S(q, Z)$, referido como função de espalhamento incoerente, relaciona-se com as propriedades do absorvedor de número atômico Z e representa a probabilidade de que um elétron consiga escapar do átomo tendo recebido um momento transferido q. O cálculo teórico

desta função é realizado de forma não relativística com base na teoria elaborada por Waller e Hartree [58], sendo definida como:

$$\mathrm{S}(\boldsymbol{q}, Z) = \sum_{m=1}^{Z}\sum_{n=1}^{Z}\langle\Psi_0|exp[i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_m-\boldsymbol{r}_n)]|\Psi_0\rangle - |\langle\Psi_0|exp(i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}_m)|\Psi_0\rangle|^2, \qquad (2.30)$$

em que $\boldsymbol{r}_m$ e $\boldsymbol{r}_n$ representam as posições do n-ésimo e m-ésimo elétron num átomo de número atômico *Z*, respectivamente.

Por comparação do último termo da equação acima, dentro do módulo, com a Eq. 2.19, é possível obter uma expressão (Eq. 2.31) que relaciona os fatores de correção $S(\boldsymbol{q}, Z)$ e $F(\boldsymbol{q}, Z)$ da seguinte forma:

$$S(\boldsymbol{q}, Z) = \sum_{m=1}^{Z}\sum_{n=1}^{Z}\langle\Psi_0|exp[i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_m-\boldsymbol{r}_n)]|\Psi_0\rangle - |F(\boldsymbol{q}, Z)|^2. \qquad (2.31)$$

A partir de dados extraídos do trabalho de Hubbell et al. [50], que contém valores de $S(q, Z)$ tabulados para diferentes valores de q e *Z*, pode-se elaborar gráficos como o apresentado na Fig. 2.13, de modo que o comportamento da função de espalhamento incoerente possa ser analisado para alguns átomos de acordo com a variação do momento transferido (q).

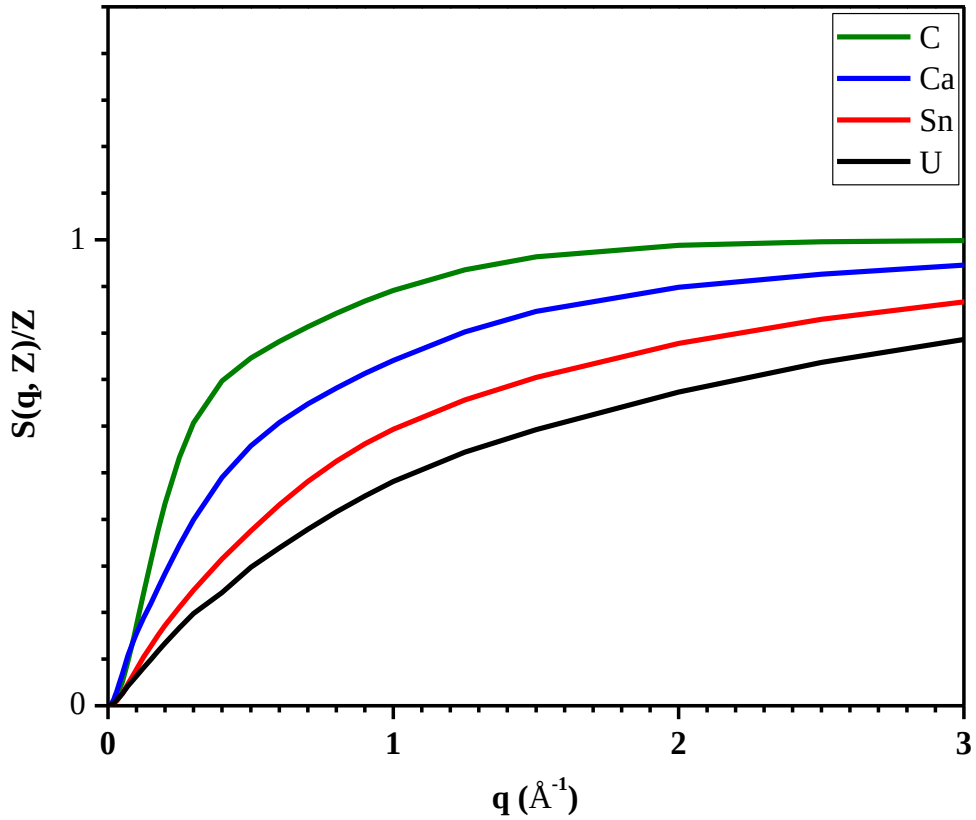

Figura 2.13 – Função de espalhamento incoerente $S(q, Z)/Z$ *versus* q para os elementos carbono (Z = 6), cálcio (Z = 20), estanho (Z = 50) e urânio (Z = 92). **Fonte:** Dados extraídos da referência (HUBBELL et al. [50], 1975).

Na figura acima, vê-se que os valores de $S(q, Z)/Z$ variam entre 0 e 1 e é válido concluir que: (1) para valor muito baixo de momento transferido $(q \to 0)$ (ocasionado pela baixa energia do fóton incidente e/ou pequeno ângulo de espalhamento), a probabilidade de interação por espalhamento Compton é diminuída$(S(q, Z) \to 0)$ em razão da energia do fóton ser comparável à energia de ligação do elétron ao átomo; (2) para altos valores de momento transferido $(q \to \infty)$, a probabilidade do fóton interagir com o átomo será proporcional ao número de elétrons Z do mesmo$(S(q, Z) \to Z)$, visto que o fóton possui energia suficiente para superar a energia de ligação de quaisquer elétrons ligados [47].

2.3.7 *Distribuição Espectral dos Fótons Espalhados (Perfil Compton)*

As equações para o deslocamento Compton, derivadas da conservação do momento e da energia da interação fóton-elétron, assumem a aproximação de que os elétrons do material-alvo estão livres e em repouso. Sob essas condições, a energia final detectada do fóton espalhado, obtida a partir da Eq. 2.25, será sempre a mesma se mantido fixos: um detector em

um ângulo 2θ (em relação ao feixe incidente) e a energia do fóton incidente. No entanto, para descrever o fenômeno em situações mais realistas, é necessário levar em conta que os elétrons do alvo estão ligados e em movimento, ou seja, possuem momento inicial ($\boldsymbol{p}_{e_0}$)

Nesse caso, os fótons, após a interação, apresentarão diferentes energias espalhadas em torno de um ângulo de espalhamento 2θ, esperado para o caso de elétrons ligados e em movimento. Isso se explica pela premissa de que os fótons interagiram com elétrons de diferentes momentos iniciais (diferentes velocidades projetadas na direção principal de interação). Logo, dado esse fator, para o processo de espalhamento incoerente, a conservação do momento requer:

$$\hbar \boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{p}_{e_0} = \hbar \boldsymbol{k} + \boldsymbol{p}_e, \tag{2.32}$$

que leva a um segundo termo na equação da energia para o fóton espalhado (Eq. 2.25), passando a ser escrita da seguinte forma:

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{2E_0}{m_0c^2} sen^2(2\theta/2)} - \frac{(\hbar \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{p})/m_0}{1 + \frac{2E_0}{m_0c^2} sen^2(2\theta/2)}, \tag{2.33}$$

na qual $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k}$ é o vetor do momento transferido, cujo módulo é definido pela relação $|\boldsymbol{q}| = \left(k_0{}^2 + k^2 - 2\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{k}_0\right)^{1/2}$, e sua direção escolhida de maneira convencional como o eixo z do sistema de coordenadas cartesianas xyz (Vide Fig. 2.14).

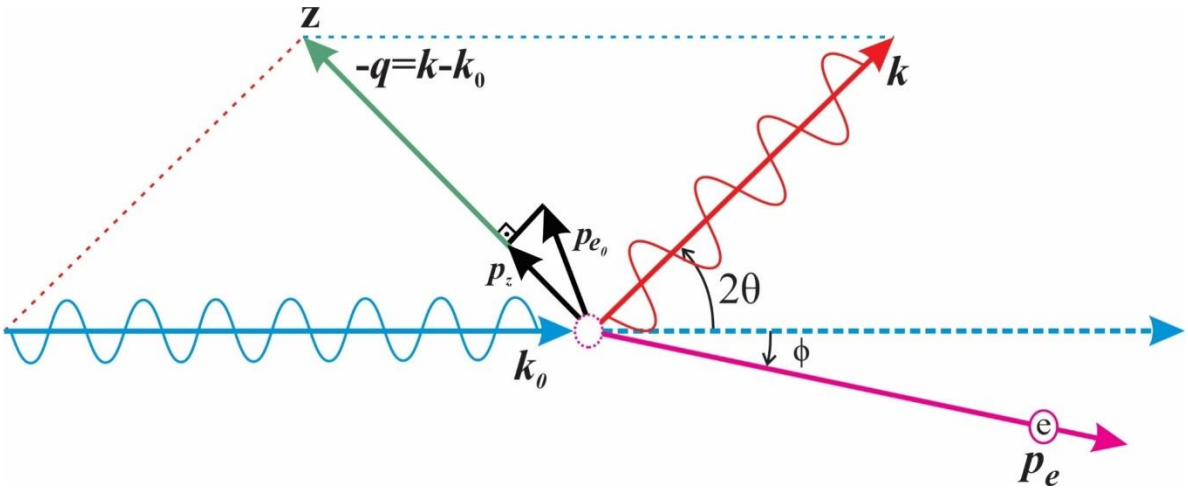

Figura 2.14 – Diagrama vetorial do processo de espalhamento Compton. Elétron com momento inicial p_{e_0}.

O segundo termo agora presente na Eq. 2.33, é linearmente dependente de uma componente (p_z), que é a projeção do momento inicial do elétron ($\boldsymbol{p}_{e_0}$) ao longo da direção da transferência de momento, ou seja, do vetor de espalhamento $\boldsymbol{q} = -(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0)$. A componente p_z pode ser visualizada no esquema da interação acima e é dada por (Eq. 2.34):

$$p_z = -\frac{\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{q}}{|\boldsymbol{q}|} = \frac{EE_0(1 - \cos 2\theta) - mc^2(E_0 - E)}{c^2 q}, \tag{2.34}$$

quando aplicada na Eq. 2.33, é possível deduzir a seguinte expressão (Eq. 2.35):

$$\frac{p_z}{m_0 c} \approx \frac{E - E_0 + \frac{2EE_0}{m_0 c^2} sen^2(2\theta/2)}{\sqrt{E_0{}^2 + E^2 - 2EE_0 \cos 2\theta}}, \tag{2.35}$$

que relaciona a energia dos fótons e o momento do elétron, sendo o denominador essencialmente $|\boldsymbol{q}|$.

A seção de choque para o espalhamento Compton, diferencial na energia (E) e na direção (Ω) do fóton espalhado, é calculada a partir de uma aproximação conhecida como *Aproximação de Impulso* (AI). Nesta, segundo DuMond [59], a interação entre os fótons e os elétrons ligados é dita ser impulsiva e justifica-se em bases físicas afirmando que a mesma é suficientemente rápida, de maneira que o potencial visto pelos elétrons do alvo é o mesmo imediatamente antes e logo após a interação com o fóton; portanto, apenas mudanças na energia cinética precisam ser consideradas. Dessa forma, é permitido assumir que o elétron envolvido no processo está em movimento, mas quase livre [60].

No entanto, Cooper [61],[62] cita em seus artigos que a validez dessa aproximação está diretamente ligada à condição de que a energia transferida pelo fóton deve exceder em muito a energia de ligação do elétron ao átomo, condição essa que é fácil de ser obtida para elétrons da camada de condução utilizando-se raios X. Partindo dessas simplificações, a seguinte expressão não relativística é obtida para a seção de choque diferencial dupla (Eq. 2.36) [63]:

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega}\right)_{AI} = r_0{}^2 \frac{m_0}{q} \frac{E}{E_0} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} J(p_z), \tag{2.36}$$

sendo também possível escrevê-la na forma relativística (Eq. 2.37):

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega}\right)_{AIR} = \frac{{r_0}^2}{2}\frac{m_0c}{q}\frac{E}{E_0}\left[1+\left(\frac{p_z}{m_0c}\right)^2\right]^{-1/2} X\,J(p_z). \tag{2.37}$$

Aqui, a quantidade X é função de E_0, E, p_z e $cos\,2\theta$, como pode ser observado na definição a seguir (Eq. 2.38):

$$X = \frac{R_0}{R} + \frac{R}{R_0} + 2\left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R}\right) + \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R}\right)^2, \tag{2.38}$$

para a qual R_0 e R são definidos como:

$$R_0 = \frac{E_0}{m_0c^2}\left\{\left[1+\left(\frac{p_z}{m_0c}\right)^2\right]^{-1/2} + \frac{E_0 - E\,cos\,2\theta}{cq}\frac{p_z}{m_0c}\right\}, \tag{2.39}$$

$$R = R_0 - \frac{EE_0}{{m_0}^2c^4}(1 - cos\,2\theta). \tag{2.40}$$

Analisando as Equações 2.36 e 2.37, verifica-se a dependência da distribuição de energia dos fótons espalhados com a função $J(p_z)$ denominada de perfil Compton, que, de acordo com Cesareo [47], refere-se à ampliação da linha espectral ou, em outras palavras, da largura do pico espectral do espalhamento Compton, provocado pelo efeito alargamento Doppler[21] devido ao movimento dos elétrons. A função $J(p_z)$ pode ser escrita como:

$$J(p_z) = \iint n(\boldsymbol{p})dp_x dp_y, \tag{2.41}$$

em que $n(\boldsymbol{p} = p_x, p_y, p_z)$ é a distribuição de momento dos elétrons e $J(p_z)$ é interpretada como sendo a projeção de $n(\boldsymbol{p})$ ao longo do vetor de espalhamento $(\boldsymbol{q})$, cuja direção foi definida como o eixo z do sistema cartesiano [64].

[21] DuMond [59] discutiu em sua publicação de 1933 sobre a importância do alargamento Doppler produzido pelo movimento eletrônico e comparou esse processo ao reflexo da luz por um espelho em movimento (elétrons), com a adição de um deslocamento de comprimento de onda fixado pelo ângulo de espalhamento.

Para um sistema isotrópico, dado na aproximação de Hartree-Fock para configurações de camada totalmente preenchida [63], a expressão acima é comumente simplificada, sendo reescrita em termos da distribuição de momento radial $I(p) = 4\pi p^2 n(p)$, que fica:

$$J(p_z) = \frac{1}{2} \int_{|p_z|}^{\infty} \frac{1}{p} I(p) dp, \tag{2.42}$$

e uma vez que $n(\boldsymbol{p})$ e $I(p)$ são distribuições de probabilidade, o perfil Compton pode ser normalizado:

$$J(p_z) = \int_{-\infty}^{\infty} p_z dp_z = Z, \tag{2.43}$$

fornecendo o número de elétrons (Z) [61].

Para sistemas com mais de um elétron, Cooper [64] evidencia que o perfil Compton total é tomado como a soma da contribuição individual dos elétrons de cada nível eletrônico:

$$J(p_z) = \sum_i Z_i J_i(p_z), \tag{2.44}$$

em que Z_i representa o número de elétrons na i-ésima camada e $J_i(p_z)$ é o perfil Compton de um elétron dessa camada. A Fig. 2.15 apresenta esquematicamente um perfil Compton, juntamente com a linha Rayleigh, em que é possível analisar o comportamento do perfil em relação a dois fatores: perda de energia (hv) e momento do elétron projetado (p_z).

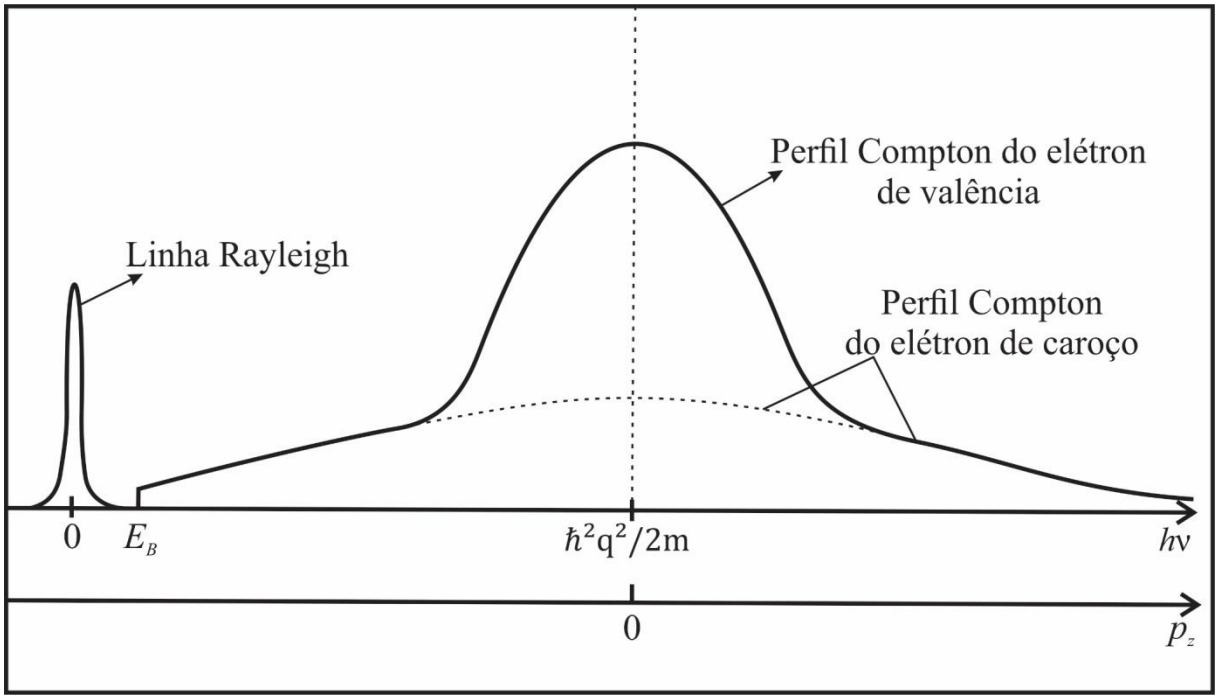

Figura 2.15 – Perfil Compton juntamente com a linha de espalhamento Rayleigh e a relação com a energia ($h\nu$) e momento do elétron projetado (p_z). **Fonte:** Adaptado da referência (COOPER [64], 2004).

A partir do esquema mostrado acima, depois do pico com centro em zero referente à linha Rayleigh, é possível notar que E_B marca o limiar da contribuição do núcleo, devido à energia de ligação elétron-núcleo. De forma que, os elétrons do caroço, sendo fortemente ligados, têm a maior distribuição de valores p_z, que variam de zero a valores numéricos elevados; por contraste, os elétrons de valência têm menor componente de momento. Observa-se ainda que o perfil Compton $J(p_z)$ apresenta formato de sino e é simétrico sobre $p_z = 0$ [62].

A Figura 2.16 mostra como as contribuições individuais de elétrons em diferentes camadas atômicas são sobrepostas para produzir o perfil Compton total dos átomos de carbono e alumínio, a partir dos dados tabulados por Biggs e colaboradores [15].

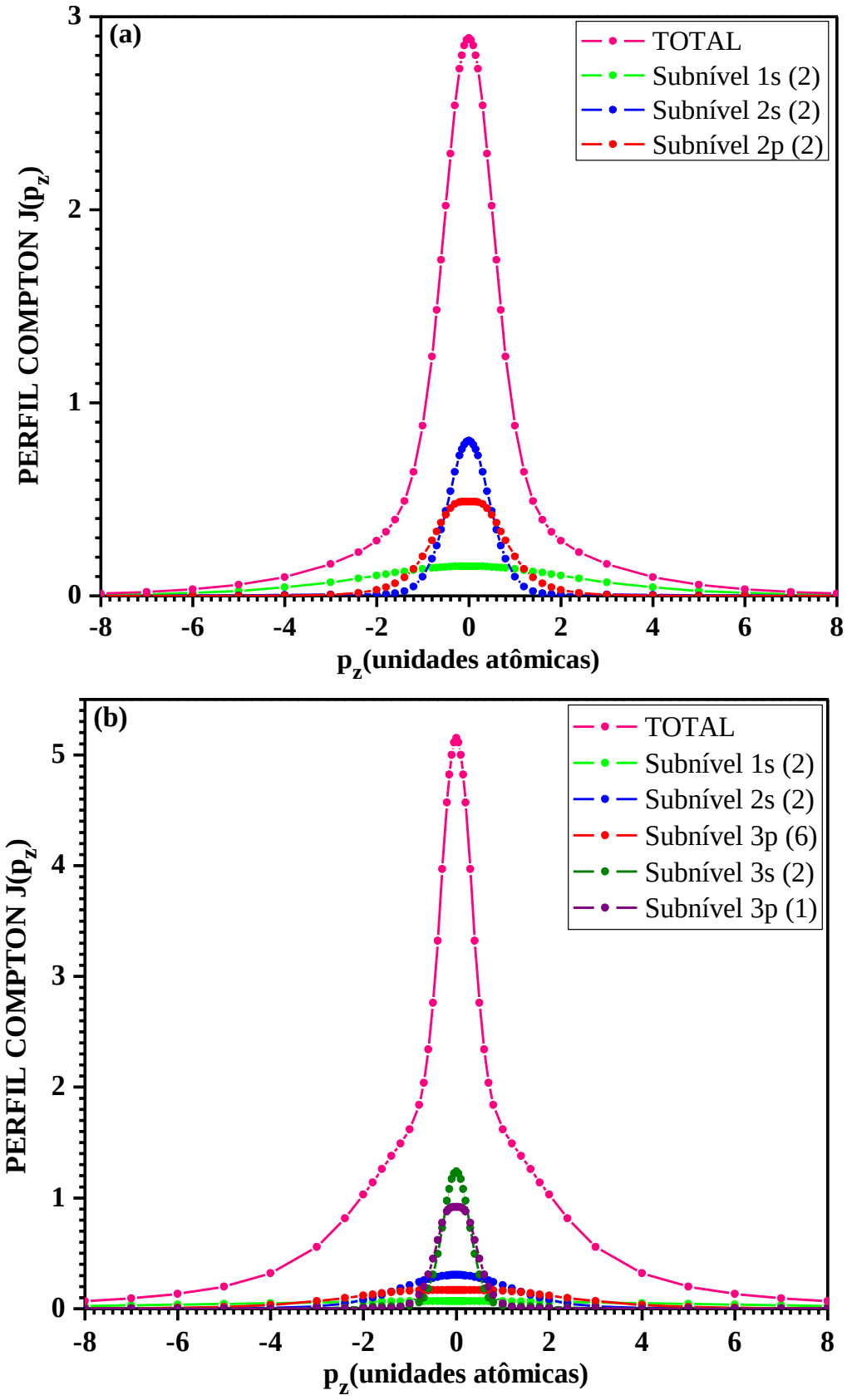

Figura 2.16 – Decomposição do perfil Compton dos átomos de carbono e alumínio em perfis parciais de elétrons de diferentes camadas atômicas. **Fonte:** Dados extraídos da referência (BIGGS; MENDELSOHN; MANN [15], 1975).

Para o carbono, por exemplo, a linha verde inclui as contribuições dos elétrons 1s, a azul dos elétrons 2s e a vermelha dos elétrons 2p. Nesse caso, explorando o gráfico acima se observa que, o perfil Compton total é dado pelo dobro do pico do subnível 1s, devido à presença de dois elétrons na camada K, somado ao dobro dos picos dos subníveis 2s e 2p, correspondente aos dois elétrons presentes em cada um desses subníveis da camada L.

Informações detalhadas acerca da distribuição do momento do elétron podem ser obtidas a partir de um estudo centrado nessas linhas do perfil Compton. A técnica, citada na literatura como análise do perfil Compton (CPA, do inglês *Compton Profile Analysis*), consiste em analisar a forma da distribuição de energia (espectro) dos fótons espalhados incoerentemente em um ângulo fixo (2θ) e relacioná-la com a distribuição de momento dos elétrons que compõem o material [13],[60].

O uso dessa técnica é relatado na literatura científica, dentre outras aplicações, para a caracterização de carvão e materiais minerais [6], materiais compósitos [65] e tecidos mamários [66]. No entanto, Cesareo [47] cita a questão de que o perfil Compton não é fácil de ser medido experimentalmente, devido a alguns fatores adicionais que influenciam no alargamento inerente ao pico Compton, como por exemplo, o fator dependente da geometria.

2.4 Técnicas de Análise Espectrométrica por Fluorescência de Raios X

A espectrometria por fluorescência de raios X (FRX ou XRF, do inglês *X-Ray Fluorescence*) é uma técnica que consiste na irradiação da amostra por uma fonte de raios X, provocando a excitação dos elementos que a compõem pela absorção do feixe primário, estes, por sua vez, emitem suas próprias linhas características de fluorescência de raios X.

O método fornece um meio de identificação de um elemento, a partir da medição do seu comprimento de onda (ou energia de emissão de raio X característico), e a quantificação do mesmo, medindo a intensidade da linha característica emitida e relacionando-a essa com a concentração elementar [38].

A técnica de espectrometria por FRX foi primeiramente registrada por Barkla, em 1911, sendo utilizada em análise multielementar e abrange praticamente todos os elementos na faixa do sódio ao urânio [67]. Dentre as vantagens desta técnica relatadas pela literatura científica consultada, tem-se que a mesma: permite a análise não destrutiva da amostra; estudo de uma ampla variedade de tipos de amostras (sólidas, pastosas e em pó); alta precisão e exatidão; preparação de amostras simples e rápida [38].

Quanto aos espectros, eles podem ser obtidos em função da dispersão de energia (ED-XRF, do *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) ou do comprimento de onda (WD-XRF, do inglês *Wavelenght Dispersive X-Ray Fluorescence*), sendo estes os principais meios. O arranjo experimental básico de um FRX se baseia num tubo de raios X, um sistema de colimação primário, um suporte de amostras e um sistema de colimação secundário. Adiante a isto segue-se um sistema de detecção de energia (ED-XRF) ou um sistema de detecção de comprimentos de onda (via cristais monocromadores) (WD-XRF). Vale ressaltar que no WD-XRF, em geral, utilizam-se tubos de raios X de elementos mais pesados como o Rh, W, Mo ou Cr e no caso do ED-XRF, elementos mais leves como Ag e Au.

Tanto a WD-XRF como a ED-XRF são técnicas adequadas para a realização de análises qualitativas dos elementos de um material. Quanto à análise quantitativa, há uma diferença em relação aos aspectos de resolução e sensibilidade: a primeira tem capacidade para determinação de teores na faixa 0,1 a 100%, o outro tem capacidade para teores da ordem de dezenas a centenas de partes por milhão, isto é, teores menores que 0,01%.

CAPÍTULO 3

ESTADO DA ARTE

Nesta subseção será dado destaque a alguns trabalhos da literatura científica que fazem uso da razão entre os espalhamentos Rayleigh e Compton para a caracterização de materiais.

3.1 O uso da razão Rayleigh/Compton (R/C) para a caracterização de materiais

Uma vasta gama de pesquisas trazendo como tópico central a razão entre os espalhamento Rayleigh/Compton, foram realizadas ao longo dos anos e esse desenvolvimento pode ser melhor visualizado na ilustração abaixo, que dispõe do número de publicações na forma de histograma, levando em consideração trabalhos que trazem no título "razão entre os espalhamentos Rayleigh/Compton".

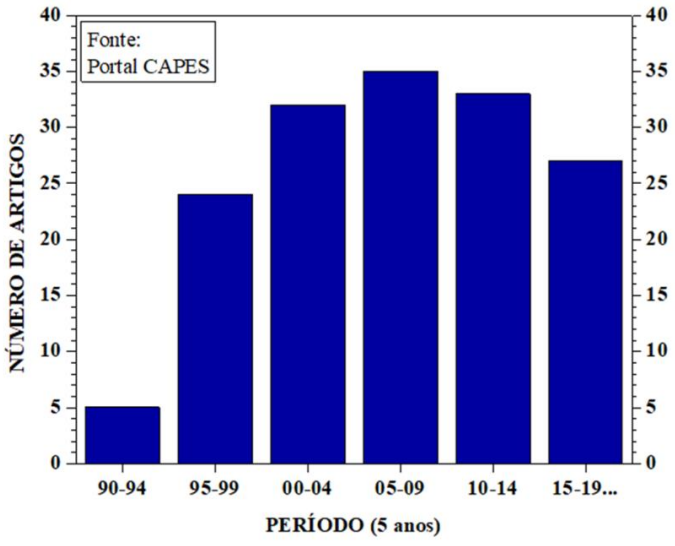

Figura 3.1 – Distribuição do número de artigos sobre "razão entre os espalhamentos Rayleigh/Compton" – Período de 1990 a 2019. **Fonte:** Portal de Período CAPES.

A partir da figura acima, é possível verificar que os estudos acerca da razão entre os espalhamentos vêm crescendo com o passar dos anos, como mostra o aumento no número de publicações, e mostra o interesse pelo desenvolvimento da área.

A razão entre os fótons espalhados coerente (Rayleigh) e incoerentemente (Compton) (R/C) citada neste trabalho, pode ser obtida com base nos trabalhos publicados por Duvauchelle et al [11] e Antoniassi et al [66]. Para isso, considerou-se a situação em que uma amostra (com densidade ρ) foi irradiada por um feixe raios X monocromático, contendo N_0 fótons de energia E_0. O número de fótons Rayleigh (N_R) e Compton (N_C), espalhados pelo material em um ângulo de espalhamento θ, estão experimentalmente relacionados às áreas de seus respectivos picos no espectro medido e podem ser escritos de acordo com as seguintes expressões, respectivamente:

$$N_R = N_0 n_{at}\left[(d_e\sigma/d\Omega)_{Th} F^2(q, Z)\right]\Delta\Omega V\varepsilon A_R, \tag{3.1}$$

$$N_C = N_0 n_{at}[(d_e\sigma/d\Omega)_{K-N} S(q, Z)]\Delta\Omega V\varepsilon A_C, \tag{3.2}$$

em que N_0 é o número de fótons incidentes por unidade de área; n_{at} o número de átomos por volume da amostra ($n_{at} = N_A\rho/A$, sendo N_A a constante de Avogadro, ρ a densidade e A a massa atômica); $(d_e\sigma/d\Omega)_{Th}$ e $(d_e\sigma/d\Omega)_{K-N}$ são as seções de choque diferenciais de Thomson e Klein-Nishina, respectivamente; F é o fator de forma atômico e S é a função de espalhamento incoerente, sendo que ambas funções são dependentes do momento transferido ($q = \lambda_0^{-1}\, sen(2\theta/2)$), na qual λ_0 é o comprimento de onda do fóton incidente) e do número atômico Z; $\Delta\Omega$ o ângulo sólido subtendido pelo detector; V o volume da amostra; ε a eficiência do detector; A_R e A_C são os fatores de auto atenuação para cada um dos processos de espalhamento e podem ser calculados segundo as equações:

$$A_R = 1/V \int_V e^{-[\mu(E_0)L_i + \mu(E_0)L_e]}\, dV, \tag{3.3}$$

$$A_C = 1/V \int_V e^{-[\mu(E_0)L_i + \mu(E_C)L_e]}\, dV, \tag{3.4}$$

nas quais $\mu(E_0)$ e $\mu(E_C)$ correspondem aos coeficientes de atenuação lineares para a energias incidente (E_0) e Compton (E_C) espalhadas; L_i a distância da superfície da amostra ao volume de espalhamento elementar e L_e a distância deste elemento à superfície da amostra, na direção do detector. De posse dessas informações, a razão R/C pode então ser escrita como:

$$R/C\,(q\,,Z) = \frac{N_R}{N_C} = \frac{\left[(d_e\sigma/d\Omega)_{Th}F^2(q,\,Z)\right] \times A_R}{\left[(d_e\sigma/d\Omega)_{K-N}S(q,\,Z)\right] \times A_C}. \tag{3.5}$$

Para a condição experimental em que a variação na energia dos espalhamentos Rayleigh e Compton é muito pequena ($E_C \approx E_0$), mas suficiente para permitir uma notável separação entre os componentes de cada espalhamento no espectro medido, a razão A_R/A_C pode ser desconsiderada da equação acima ($A_R/A_C \approx 1$). Neste caso, a Eq. 3.5 pode ser reduzida e reescrita sem depender da atenuação na amostra:

$$R/C\,(q\,,Z) = \left[\frac{(d_e\sigma/d\Omega)_{Th}}{(d_e\sigma/d\Omega)_{K-N}}\right] \times \left[\frac{F^2(q,\,Z)}{S(q,\,Z)}\right]. \tag{3.6}$$

Para os casos em que o material se trata de uma mistura ou composto, contendo *n* elementos (como a maioria dos materiais analisados via FRX), é possível generalizar a equação acima, de modo que a razão R/C será calculada pela ponderação das porcentagens atômicas $\left(\alpha_j^{at}\right)$ de cada elemento como mostra a Eq. 3.7:

$$R/C\left(q\,,Z_{eff}\right) = \left[\frac{(d_e\sigma/d\Omega)_{Th}}{(d_e\sigma/d\Omega)_{K-N}}\right] \times \left[\frac{\sum_{j=1}^{n}\alpha_j^{at}F^2\left(q,\,Z_j\right)}{\sum_{j=1}^{n}\alpha_j^{at}S\left(q,\,Z_j\right)}\right], \tag{3.7}$$

na qual a fração atômica $\left(\alpha_j^{at}\right)$ é definida pela fração de massa $\left(\omega_j\right)$ e massa atômica $\left(A_j\right)$ do *j*-ésimo elemento:

$$\alpha_j^{at} = \frac{\left(\omega_j/A_j\right)}{\sum_{j=1}^{n}\left(\omega_j/A_j\right)}. \tag{3.8}$$

Logo, para uma dada energia e ângulo de espalhamento, a razão R/C é uma função do número atômico efetivo $\left(Z_{eff}\right)$, que é uma função dos números atômicos dos elementos que compõem a amostra: $R/C = f_x\left(Z_{eff}\right)$.

Diante do exposto sobre a relação proporcional entre a razão R/C e o Z_{eff} de uma determinada amostra, em 1999, Duvauchelle e colaboradores [11] desenvolveram um novo método para o cálculo de Z_{eff} pela razão de espalhamento R/C, aplicável para qualquer material, ângulo de espalhamento ou energia de fótons. Os autores fizeram um levantamento

de diferentes métodos existentes na literatura científica para o cálculo de Z_{eff} e testaram os quatro métodos mais utilizados, sugeridos pelos autores Manninen et al. [68], Tsaï e Cho [69], Schätzler [70] e Puumalainen et al [71]. Para isso, realizaram medições em 80 soluções aquosas, com valores de *Z* variando de 13 a 64 (alumínio, potássio, cálcio, ferro, cobre, zinco, iodo e gadolínio), utilizando uma fonte de amerício 241, emitindo raios γ com uma energia de 59,53 keV, e um cristal de germânio como detector localizado a 35° da superfície da amostra. As medições foram conduzidas de modo que os diferentes métodos para a determinação de Z_{eff} fossem avaliados quando aplicados a diferentes compostos.

Duvauchelle et al [51] também publicaram acerca da realização de imagens tomográficas de uma amostra por meio da razão dos fótons de raios X espalhados pelos processos Rayleigh e Compton, usando radiação síncroton. Eles enfatizaram um arranjo experimental denominado de tomografia computadorizada de Rayleigh-Compton (RC-CT), que permitiu detectar, escolhendo uma energia de fótons de 60 keV e detector composto por um cristal de germânio, a diferença entre polietileno (PE) e uma solução aquosa contendo uma baixa concentração de iodo ($0{,}5\ \mathrm{g\,l^{-1}}$). Relataram que a sensibilidade do método R/C é resultado da mudança acentuada no número atômico efetivo, visto que, o Z_{eff} da solução de iodo ($Z_{eff} = 6{,}99$) é superior ao do polietileno ($Z_{eff} = 5{,}85$), enquanto que as densidades correspondentes a cada uma das amostras não são tão diferentes (1,0004 e 0,965, respectivamente).

Em 2007, foi publicado um trabalho a respeito do uso da radiação espalhada coerente e incoerentemente para a análise quantitativa em espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF). Em seu artigo, Demir [72] determinou experimentalmente as relações entre a razão de intensidade dos espalhamentos com a concentração e o número atômico efetivo do material analisado via FRX. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro WD-XRF modelo *ZSX-100e* da *Rigaku*, com um tubo de raios de Rh. Foi obtida uma curva padrão confiável com uma boa distribuição de pontos de dados ao longo do intervalo de cada amostra investigada. Além disso, Demir fez uma comparação entre o método de radiação espalhada e o método dos parâmetros fundamentais, com relação aos resultados obtidos, que se mostraram satisfatórios.

No mesmo ano, Donativi e colaboradores [17] analisaram elementos químicos e compostos que apresentavam baixo número atômico ($5 \leq Z \leq 12$), fazendo uso da radiação espalhada com abordagem de informação da razão Rayleigh/Compton (R/C). Foi usado um tubo de raios X com feixe monoenergético de 40 keV e um detector posicionado em um

ângulo de espalhamento de 90°. A justificativa dos autores em usar a razão R/C em vez de analisar os efeitos de cada espalhamento separadamente, está no fato de que a razão não dependia nem do arranjo geométrico nem da densidade física do material, mas sim das altas potências de Z e poderia caracterizar e identificar materiais com baixos valores de Z. Os resultados obtidos indicaram que a técnica que utiliza a razão R/C foi uma boa alternativa para a análise de materiais que apresentassem baixos valores de Z e coeficientes de atenuação linear semelhantes.

Em 2011, Antoniassi e colaboradores [66] aplicaram a combinação do espalhamento elástico e inelástico por meio da razão de suas intensidades para determinar o número atômico efetivo (Z_{eff}) das amostras de tecido mamário normal (adiposo e fibroglandular), benigno (fibroadenoma) e maligno (carcinoma ductal), sendo validado com base nas medições de vários materiais de referência. A configuração experimental utilizada consistiu basicamente de um tubo de raios X de Mo e um detector Si(Li), em que foi usado um feixe monoenergético de 17,44 keV e um ângulo de espalhamento de 90° ($x = 0{,}99$ Å^{-1}). A partir dos resultados obtidos verificou-se que: (1) há diferenças nas distribuições de Z_{eff} dos tecidos mamários que estão principalmente relacionadas à composição elementar de carbono $(Z = 6)$ e oxigênio $(Z = 8)$ de cada tecido; (2) é possível utilizar o método para caracterizar os tecidos mamários, permitindo o estudo das características histológicas dos tecidos mamários relacionados à sua composição elementar.

Em 2013, Campbell et al [73] publicaram um estudo sobre o refinamento do método da razão C/R para uso no espectrômetro de raios X de partículas alfa do *Mars Science Laboratory*. Uma dependência bem definida da razão entre os espalhamentos e o número atômico efetivo da amostra é estabelecida, para isso os autores fizeram uso de um conjunto grande e variado de materiais de referência geoquímicos, e a precisão dessa calibração foi analisada. Eles concluíram que a razão C/R fornece um meio eficiente de calibração.

No trabalho publicado por Conti et al [74], em 2014, a razão Rayleigh/Compton foi utilizada para determinar o coeficiente de atenuação mássico das amostras a partir dos espectros obtidos pela técnica de fluorescência de raios X. Eles apresentam uma forma de elaborar uma razão R/C *versus* uma curva de coeficiente de atenuação mássico usando o código de computador MCNP5 Monte Carlo. Como resultado, a comparação entre os valores calculados e os valores da literatura do coeficiente de atenuação mássico para as amostras analisadas mostrou-se dentro de 15%.

No mesmo ano, Hodoroaba e Rackwitz [9] exploraram a radiação espalhada pelos processos Rayleigh e Compton para obter mais informações acerca da composição química, visto que, a avaliação da razão de intensidade C/R a partir dos espectros obtidos via FRX e sua relação com o número atômico médio de materiais de referência por meio de uma curva de calibração, pode revelar informações interessantes sobre a composição elementar complementar à obtida a partir da análise FRX sem referência.

Em trabalhos mais recentes, publicados em 2019, Pessanha et al [14] adaptaram a razão Compton/Rayleigh na espectroscopia de fluorescência de raios X para a caracterização de materiais à base de hidroxiapatita (HAp), visto que com esta técnica somente a parte inorgânica pode ser identificada devido ao limite de detecção da técnica. Assim, os autores estabeleceram uma metodologia para o reconhecimento da HAp usando amostras de referência, com a finalidade de obter uma curva de calibração da razão C/R da linha característica K_{α} do material do alvo em função do número atômico efetivo da amostra analisada.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta uma descrição do modo de preparo das amostras de grafite em pó com diferentes massas (espessuras) (subitem 4.1.1), bem como informações acerca das amostras bulk de referência (padrão) utilizadas (subitem 4.1.2) e das condições experimentais empregadas nas análises (subseção 4.3), de maneira que medições na posição do pico Compton Rh_{α} e o ângulo de espalhamento efetivo, fossem avaliados tanto em função da massa quanto das densidades volumétrica e superficial aparente das amostras. Neste capítulo também consta uma descrição dos cálculos utilizados para a correção do pico Compton experimental investigado (subseção 4.4). O preparo das amostras e as medidas de Fluorescência de Raios X ocorreram no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), do Grupo de Difração e Fluorescência de Raios X, localizado nas dependências do Núcleo Regional de Competência em Petróleo e Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG), unidade integrante da Universidade Federal de Sergipe (UFS) – Campus São Cristóvão.

4.1 Materiais

4.1.1 *Obtenção das amostras de grafite*

Foram adquiridas 120 hastes de grafite comercial da Faber-Castell, com dimensões 0,9 x 60 mm. As mesmas foram maceradas utilizando um almofariz de ágata até se obter um pó sem brilho, o que indica tamanho de cristalito abaixo de 50 mícrons. Feito isso, depositou-se uma quantidade inicial de 0,5004(2) g do pó no porta-amostra (diâmetro de 40,0(5) mm), distribuindo-a de maneira uniforme sobre o filme (*Prolene*® com espessura de 4,0(5) μm), e mediu-se a espessura correspondente (0,83(2) mm). Na Fig. 4.1, vê-se o preparo já finalizado da amostra para a realização da medida.

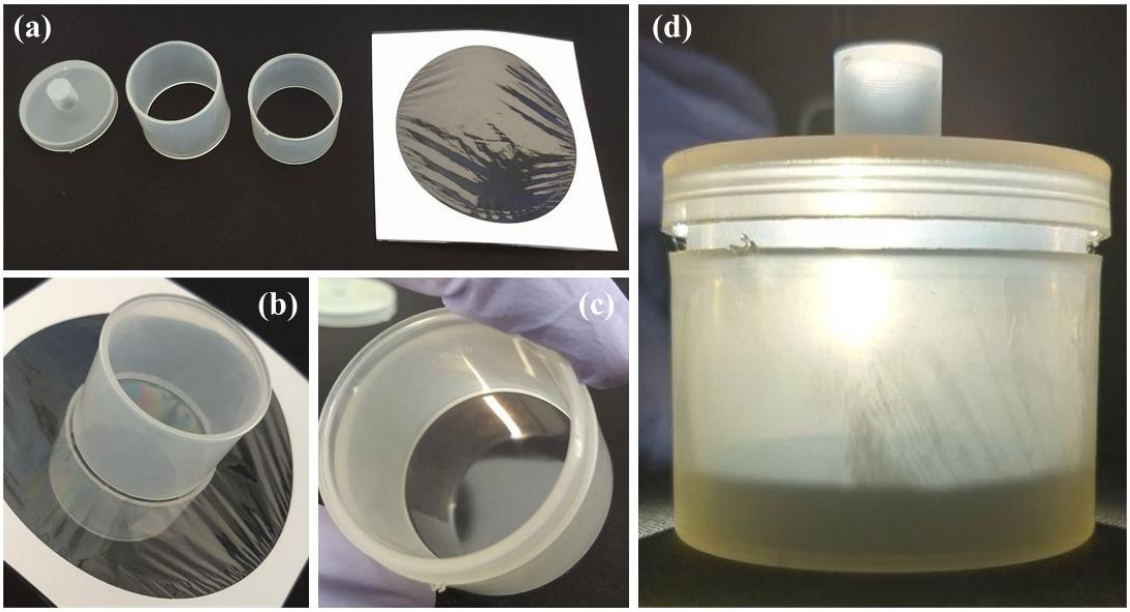

Figura 4.1 – Procedimento de montagem do porta-amostra com a amostra: **(a)** todos os componentes (tampa, cilindro maior, cilindro menor e filme de Prolene, na sequência); **(b)** cilindro menor, filme, cilindro maior em cima; **(c)** filme inserido nos cilindros sem tampa; e (**d)** amostra dentro do porta-amostra com tampa.

Realizada a primeira medida, variou-se a quantidade do material no porta-amostra (consequentemente, a espessura) em cada uma das medidas posteriores, com a finalidade de avaliar o comportamento do pico Compton Rh_{α} no espectro, assim como analisar o comportamento do ângulo de espalhamento efetivo em função da massa e da densidade superficial[22] (σ). As massas e espessuras utilizadas estão expostas na Tab. 4.1, juntamente com a densidade superficial calculada para cada amostra.

Tabela 4.1 – Massas, espessuras e densidades superficiais das amostras de grafite utilizadas neste trabalho

AMOSTRAS	MASSA (g)	ESPESSURA (mm)	σ (g/cm^2)
GRAFITE (1)	0,5006(2)	0,82(5)	0,040(1)
GRAFITE (2)	1,0006(1)	1,63(5)	0,080(2)
GRAFITE (3)	1,5009(2)	2,51(5)	0,119(3)
GRAFITE (4)	2,0010(2)	3,32(5)	0,159(4)
GRAFITE (5)	2,5012(2)	4,14(5)	0,199(5)
GRAFITE (6)	3,5018(3)	5,82(5)	0,279(7)
GRAFITE (7)	4,0016(3)	6,64(5)	0,318(8)
GRAFITE (8)	4,5021(3)	7,51(5)	0,358(9)

[22] Por definição, densidade superficial refere-se à quantidade de massa por unidade de área, assim, o seguinte questionamento foi feito: que tipo de influência o preenchimento do porta-amostra exerce sobre pico Compton na análise por FRX?

Executar esse processo apenas incrementando a quantidade de amostra sobre o filme, sem precisar descartá-la após a análise, é possível devido ao fato de que a técnica utilizada é não destrutiva, ou seja, não há perda da amostra já analisada [43]. O controle das massas em cada medida foi feito por meio de uma balança eletrônica digital (precisão de ± 0,0001 g). As medições referentes às quantidades massa e espessura de cada amostra foram repetidas num total de dez vezes, de maneira a melhorar a média do desvio instrumental e possíveis mudanças na posição da amostra, como reporta a literatura científica.

4.1.2 *Amostras bulk monitoras*

As amostras *bulk* monitoras utilizadas (de composição conhecida e elevado grau de pureza) fazem parte de um conjunto de amostras usadas para o monitoramento da qualidade do espectrômetro de FRX da *Bruker-AXS* Modelo *S4 PIONEER*. Na Fig. 4.2, estão dispostas as duas amostras monitoras empregadas neste estudo, sendo a (a) de alumínio e (b) de cobre.

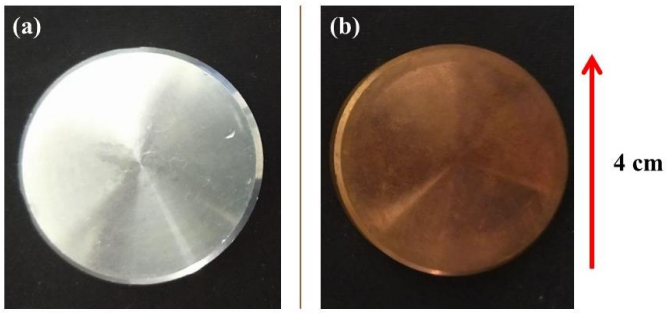

Figura 4.2 – Amostras *bulk* monitoras: **(a)** Al e **(b)** Cu.

Partindo do critério de que essas amostras possuem diferentes composições e encontram-se na mesma forma (*bulk*), fez-se uso destas com o objetivo de analisar o comportamento do pico Compton Rh K_α e do ângulo de espalhamento para materiais de diferentes densidades. A Tab. 4.2 apresenta a densidade aparente e a densidade superficial obtidas de acordo com os dados experimentais de cada amostra monitora.

Tabela 4.2 – Densidades aparente e superficial das amostras *bulk* monitoras de Al e Cu

AMOSTRAS	MASSA (g)	ESPESSURA (mm)	σ (g/cm^2)	ρ (g/cm^3)
Al	16,4808(2)	5,00(5)	1,31(3)	2,62(3)
Cu	54,8322(3)	5,00(5)	4,4(1)	8,72(7)

4.2 Arranjo experimental

4.2.1 *Medidas de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda*

As medidas de Fluorescência de Raios X para as amostras descritas nas subseções 4.1 e 4.2 deste capítulo, foram realizadas no espectrômetro da *Bruker-AXS* Modelo *S4 PIONEER*, mostrado na Fig. 4.3a, em que também é possível visualizar a geometria interna presente no equipamento (Fig. 4.3b).

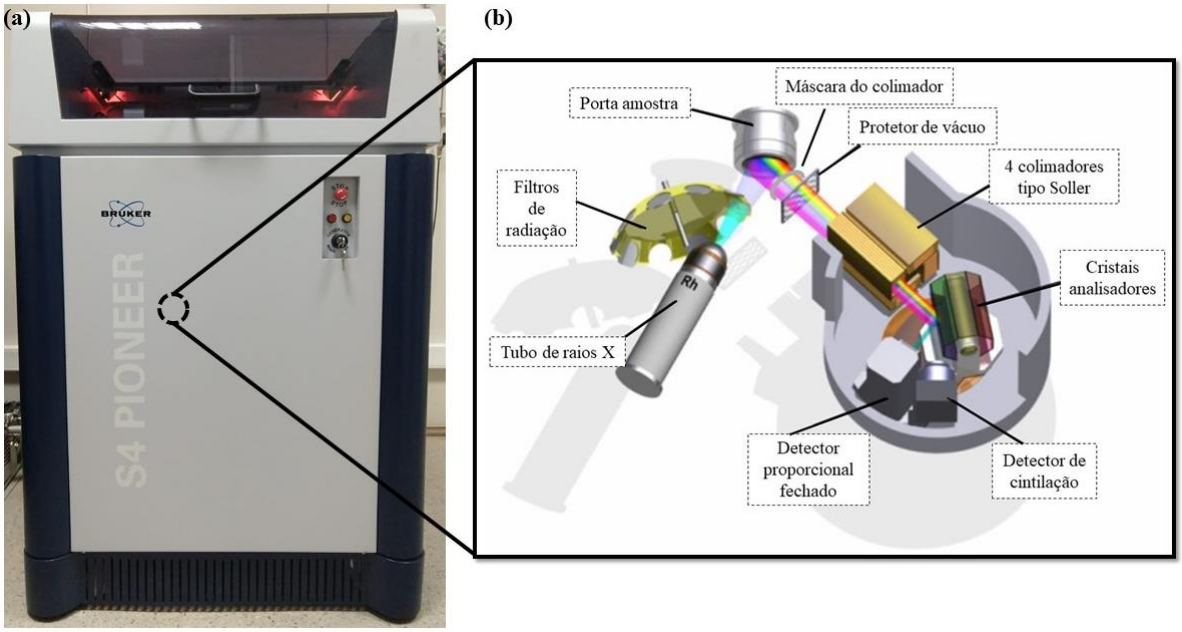

Figura 4.3 – **(a)** Espectrômetro Modelo *S4 PIONEER* da *Bruker-AXS*. **(b)** Geometria interna do equipamento (Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), Grupo de Difração e Fluorescência de Raios X – UFS). Fonte: Adaptado da referência (SCHLOTZ; UHLIG [34], 2004).

O equipamento utilizado incluiu um tubo de raios X com alvo de ródio (radiação $RhK_{\alpha^*} = 20{,}17\,keV$ e $RhK_{\beta^*} = 22{,}70\,keV$) com energia máxima de até 60 keV; um sistema de oito filtros, que filtram componentes indesejáveis e interferentes da radiação proveniente do tubo e podem ser selecionados de acordo com as necessidades da análise; colimadores em duas posições de divergência: 0,23° e 0,46°; máscara de 34 mm, que elimina a radiação espalhada em direções não desejadas; e quatro cristais monocromadores, empregados na fragmentação das linhas de fluorescência, antes de serem defletidas em direção ao detector.

A Tab. 4.3 dispõe de algumas informações associadas aos tipos de cristais disponíveis, tais como distância interplanar (2d), e observações quanto ao uso de cada um deles.

Tabela 4.3 – Cristais analisadores disponíveis

CRISTAL (Tipo)	2d (Å)	OBSERVAÇÕES
LiF(200)	4,026	Alta sensibilidade, boa resolução
Ge(110)	6,532	Sem reflexões de 2ª ordem, recomendado para o fósforo (P)
PET(002)	8,752	Elementos leves (até Z = 13)
XS-55	55	Sódio (Na), flúor (F) e oxigênio (O)

Fonte: Dados extraídos das referências: (SCHLOTZ; UHLIG [34], 2004; BARBOSA JR [42], 2017)

A geometria para os ângulos de incidência e espalhamento da radiação é, respectivamente, 63° e 45°, ambos fixos. O sistema de detecção é composto por dois detectores, um do tipo cintilador de iodeto de sódio dopado com tálio (NaI(T1)) para melhorar a eficiência, e outro do tipo proporcional a gás (gás de arraste P10). Este último consiste de uma caixa com uma janela que permite a passagem de raios X para a excitação do gás de arraste (nesse caso, argônio).

Para os resultados discutidos no Capítulo 5, utilizando o *software* S4tools da *Bruker*, as seguintes configurações foram inseridas para a realização das medidas, **excitação:** o tubo de raios X foi operado a 60 kV e 45 mA, sem filtro primário; **detecção:** utilizou -se um monocristal de LiF(200), a uma temperatura controlada de 37 ℃, cuja escolha do mesmo dentre os outros cristais é justificada, pois, com ele é possível visualizar os picos Rayleigh e Compton com maior clareza e resolução, porque possui o menor valor de 2d; passo angular de 0,024° (2θ), colimador Soller posicionado a 0,23°; e vácuo separado.

O uso do cristal de LiF(200) se deve à região de energias que este é capaz de registrar. Os picos Rayleigh e Compton são claramente detectados dentro da faixa de energias trabalhadas. Os demais cristais por terem 2d maior que o do LiF(200), na melhor das hipóteses somente são capazes de registrar os picos Rayleigh e Compton das linhas "L".

A seguir é apresentado um espectro de fluorescência de raios X, obtido a partir do *software IIXRF2013* [75] de um coque de petróleo[23], com as diversas linhas características identificadas e mostrando os picos Ródio Rh_{α}, Rh_{β} Rayleigh e Ródio Rh_{α}, Rh_{β} Compton. Em detalhe, observa-se que a posição esperada para o pico Compton está distante do valor calculado para a geometria do *S4 PIONEER* (ângulo de espalhamento de 108º).

[23] O coque de petróleo é o resíduo produzido após o processo de destilação destrutiva de resíduos de petróleo e tem como principal característica possuir elevado teor de carbono.

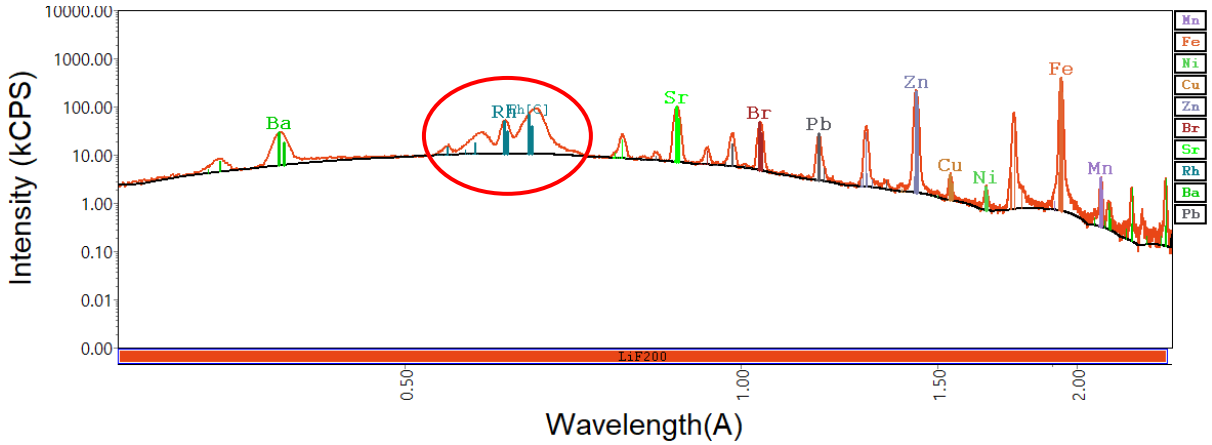

Figura 4.4 – Espectro de fluorescência de raios X de uma amostra típica de coque (basicamente carbono puro). **Fonte:** Dados extraídos da referência (BARBOSA JR [42], 2017).

Na Figura 4.5 é possível visualizar o detalhe do espectro de fluorescência apresentado na figura anterior, mostrando claramente a diferença da posição do pico Compton em relação ao esperado para a geometria adotada no *S4 PIONEER*.

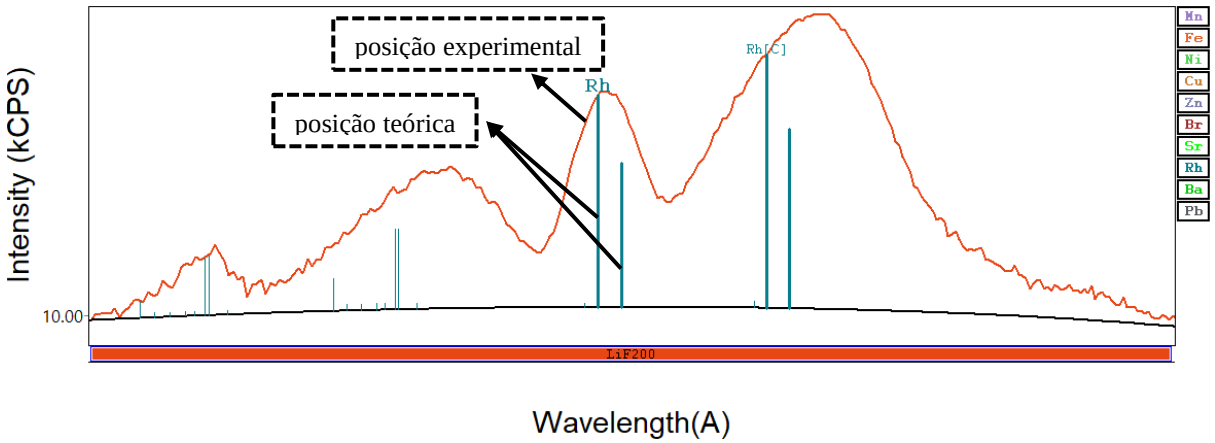

Figura 4.5 – Destaque para os picos correspondentes aos espalhamentos. **Fonte:** Dados extraídos da referência (BARBOSA JR [42], 2017).

4.3 Determinação do pico Compton Rh K_{α} de interesse

Esta subseção é dedicada à apresentação do conjunto de cálculos desenvolvidos com o propósito de corrigir variações na posição do pico Compton e obter a posição correta, isto é, posição efetiva do pico, no espectro a ser medido na análise de fluorescência de raios X, levando em conta que por mais que o sistema seja controlado, há pequenos deslocamentos.

Como já foi visto nos fundamentos teóricos deste trabalho, durante a interação dos raios X com a amostra, há a manifestação de alguns mecanismos em que os fótons incidentes

podem ser espalhados de forma coerente e incoerente, ou seja, com e sem alteração na energia dos fótons espalhados. Nessa lógica, tomou-se como padrão interno o valor da energia dos fótons espalhados coerentemente (Rayleigh Rh $K_{\alpha^*} = 20{,}17$ keV), calculou-se o valor de $2\theta_R^T$ Rayleigh teórico por meio da Lei de Bragg para interferência construtiva [32]:

$$2d\,sen\,\theta = \lambda, \tag{4.1}$$

que equivale ao dobro da distância interplanar (d) vezes o seno do ângulo de incidência interplanar (θ) que é igual ao comprimento da onda incidente (λ). Substituindo a Eq. 2.1 e isolando ($sen\,\theta$) na expressão acima, obtém-se:

$$sen\,\theta = \frac{hc}{2dE}, \tag{4.2}$$

como quer-se encontrar $2\theta_R^T$ teórico, a Eq. 4.2 foi reescrita em termos do ângulo e já com as constantes de acordo com o arranjo experimental utilizado nas análises:

$$2\theta_R^T = 2\,sen^{-1}\left(\frac{hc}{2d_{LiF(200)}E_{Rh\,K_\alpha}}\right). \tag{4.3}$$

Depois de obtido o $2\theta_R^T$ Rayleigh teórico, encontra-se o valor do deslocamento ($\Delta 2\theta$) pela diferença com o valor de $2\theta_R^X$ Rayleigh experimental, extraído com precisão a partir dos espectros obtidos durante as análises de FRX:

$$2\theta_R^X - 2\theta_R^T = \Delta 2\theta, \tag{4.4}$$

logo na sequência, o valor experimental para o espalhamento Compton ($2\theta_C^X$) foi corrigido segundo a expressão abaixo:

$$2\theta_C^X - \Delta 2\theta = 2\theta_C^C, \tag{4.5}$$

ou ainda, substituindo a Eq. 4.4, pode-se escrever de uma forma mais clara:

$$2\theta_C^C = 2\theta_C^X - 2\theta_R^X + 2\theta_R^T \tag{4.6}$$

que leva à posição correta do pico Compton nos espectros analisados. Em outras palavras, o valor de 2θ para o pico Rayleigh não tem motivo para mudar, então se ele aparecer num ângulo de difração um pouco diferente de onde ele deveria aparecer, significa que todo o espectro contém esse deslocamento.

4.4 Determinação do ângulo de espalhamento efetivo (ϕ)

A partir das equações para os fótons espalhados por Compton, seja em função da energia ou comprimento de onda, dispostas nos fundamentos teóricos deste trabalho, é evidente uma relação estritamente dependente com o ângulo de espalhamento. Logo, uma variação no comprimento de onda do fóton espalhado (consequentemente, na energia) depende somente do ângulo de espalhamento e deve ser constante para qualquer espectrômetro de FRX [67], dado que a geometria para os ângulos de incidência e espalhamento da radiação é geralmente fixa.

No entanto, como a radiação proveniente do tubo atinge a superfície da amostra em um ângulo fixo de 63°, há uma intensidade variável sobre toda a superfície da amostra. Desse modo, a intensidade média obtida da superfície da amostra não é correspondente ao ângulo geométrico do espectrômetro, mas sim a um ângulo maior, definido por Pandey [76] como "ângulo de incidência efetivo".

Sabendo disso, neste trabalho o ângulo de espalhamento efetivo para cada uma das medidas realizadas foi calculado fazendo uso do $2\theta_C^C$ e da Lei de Bragg:

$$E_C^C = \frac{hc}{2d\,sen\left(2\theta_C^C/2\right)}, \tag{4.7}$$

em que E_C^C é a energia Compton correta, que é aplicada à Equação 2.22, e assim é possível obter uma relação entre as energias incidente e espalhada e ϕ:

$$E_C^C = \frac{E_0}{1 + \frac{2E_0}{m_0c^2}sen^2(\phi/2)}, \tag{4.8}$$

sendo ϕ o ângulo de espalhamento efetivo.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Capítulo 4 descreveu-se sobre os procedimentos, métodos e equipamento utilizados na produção e análise das amostras em estudo. Este capítulo é destinado à apresentação e discussão dos resultados obtidos segundo os conceitos elementares apresentados na fundamentação teórica exposta no Capítulo 2 e de acordo com as informações presentes na literatura científica analisada (livros e artigos sobre os materiais ou caracterizações, por exemplo). Hipóteses e argumentos serão lançados com o intuito de melhorar a compreensão a respeito do problema de pesquisa estudado.

5.1 Obtenção das curvas experimentais

A espectrometria por Fluorescência de Raios X, como já discutido na subseção 2.4 do Capítulo 2, baseia-se na detecção de fótons característicos emitidos pelos elementos que compõem determinada amostra (irradiada por uma fonte de raios X), permitindo obter informações quali-quantitativas acerca desses elementos presentes na amostra [67]. Além disso, com o intuito de agregar valor a esta técnica, é possível também analisar o pico relacionado à radiação espalhada incoerentemente durante o processo de interação, levando em conta que essas medidas, além de dependerem dos coeficientes de atenuação das amostras analisadas, apresentam também forte relação com a geometria em que as medidas foram realizadas, sendo o espalhamento dependente do ângulo [16].

5.1.1 *Curva experimental para as amostras de grafite*

Sabendo disso, a Figura 5.1 exibe os espectros de FRX, obtidos de acordo com os procedimentos experimentais descritos na subseção 4.1 e com o uso do *software Origin*®, nos

quais é possível notar os picos referentes aos fótons espalhados de maneira coerente e incoerente na linha K_{α}, para amostras de grafite com diferentes quantidades de massa (espessura) e densidade aparente constante.

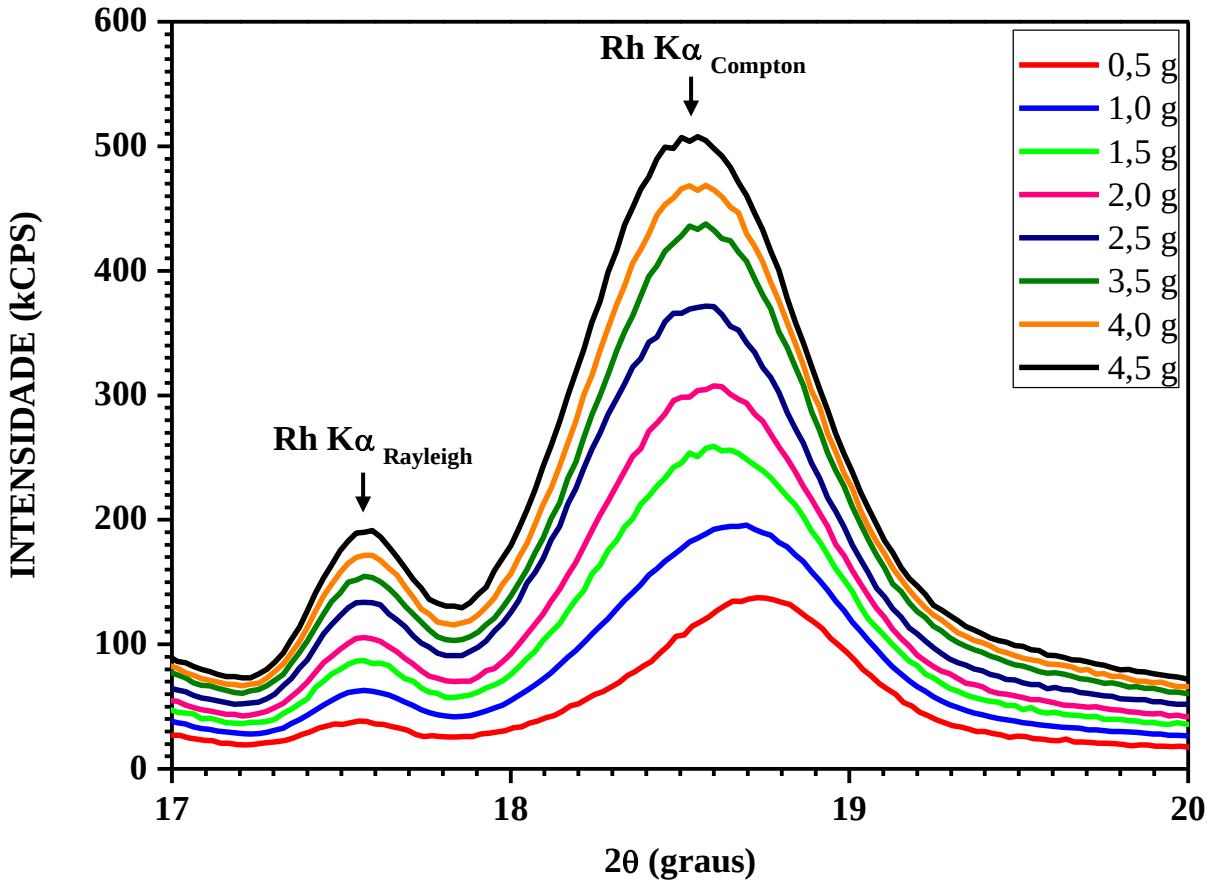

Figura 5.1 – Deslocamento na posição do pico Compton Rh K_{α} com a massa das amostras de grafite para quantidades: 0,5 g, 1,0 g, 1,5 g, 2,0 g, 2,5 g, 3,5 g, 4,0 g, 4,5 g.

A partir da análise da Figura 5.1, além do aumento nas intensidades dos picos Rayleigh e Compton Rh K_{α}, é possível pontuar as seguintes informações: (1) há um deslocamento significativo na posição dos picos Compton em relação à posição teórica em todos os casos; (2) os deslocamentos são para 2θ menores e estas variações são explicadas, principalmente, pelo aumento da quantidade de massa das amostras de grafite analisadas. Tais comportamentos foram relatados na literatura científica pelos autores Pandey [76], Kundra [77], [78] e mais recentemente por Barbosa Jr [42].

Observa-se também, a partir dos espectros resultantes, a presença de uma largura inerente aos picos Compton que não é vista nos fótons espalhados por Rayleigh. Segundo Hanson e colaboradores [16], esta largura é resultado de uma convolução do perfil Compton com efeitos geométricos. A respeito do perfil Compton, tem-se que ele reflete o espalhamento

de energia causado pela distribuição de momentos dos elétrons ligados em relação ao fóton inicial [64]. Assim, é possível afirmar que a geometria do sistema pode afetar a largura do pico, dado que a energia do fóton espalhado é dependente do ângulo de espalhamento.

Fazendo uso dos dados experimentais obtidos nas análises de FRX, extraiu-se os valores para 2θ Rayleigh ($2\theta_R^X$) e para 2θ Compton ($2\theta_C^X$). Na sequência, aplicando o método descrito na subseção 4.4 do Capítulo 4, calculou-se os seguintes valores para a posição do pico Compton correta ($2\theta_C^C$), que estão exibidos na Tab. 5.1.

Tabela 5.1 – Valores com correção para o pico Compton experimental correspondentes às oito amostras de grafite

AMOSTRAS	$\mathbf{2\theta_R^X}$ **(graus)**	$\mathbf{2\theta_C^X}$ **(graus)**	$\mathbf{2\theta_C^C}$ **(graus)**
GRAFITE (1)	17,56(1)	18,724(1)	18,73(1)
GRAFITE (2)	17,58(1)	18,658(1)	18,65(1)
GRAFITE (3)	17,58(2)	18,616(4)	18,61(1)
GRAFITE (4)	17,58(1)	18,597(7)	18,585(7)
GRAFITE (5)	17,58(2)	18,565(8)	18,550(8)
GRAFITE (6)	17,59(1)	18,577(8)	18,558(6)
GRAFITE (7)	17,59(1)	18,565(9)	18,547(6)
GRAFITE (8)	17,59(1)	18,549(9)	18,530(7)

As posições dos picos experimentais foram determinadas por ajuste da melhor parábola como pode ser visualizado na figura baixo (Fig. 5.2).

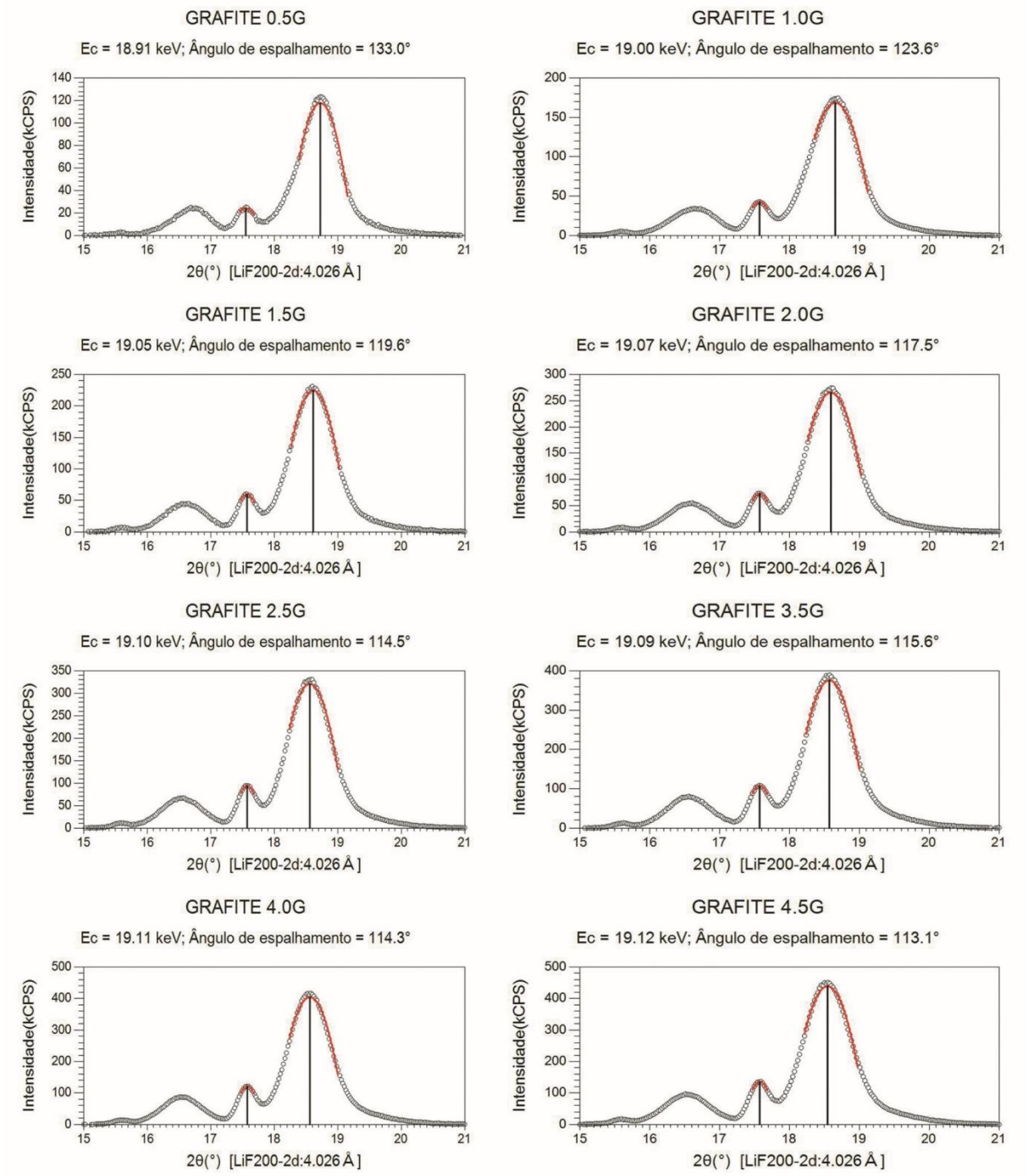

Figura 5.2 – Determinação das posições dos picos Rayleigh e Compton por ajuste da melhor parábola.

Os resultados obtidos para 2θ Compton com correção revelam que, mesmo com o deslocamento da posição do pico Compton para valores menores de 2θ com o aumento da massa, não houve coincidência com o valor teórico esperado para a posição do pico Compton ($2\theta_C^T = 18{,}48°$), sendo necessário a realização de mais medidas futuramente, com massas ainda maiores de modo a verificar qual a quantidade de amostra em pó de grafite leva à posição do pico esperada.

5.1.2 *Curva experimental para as amostras monitoras*

Na sequência, os espectros da Figura 5.3, obtidos segundo os procedimentos experimentais descritos da subseção 3.2, mostram os picos Rayleigh e Compton Rh K_α para as amostras *bulk* monitoras (Al e Cu) de diferentes densidades aparentes.

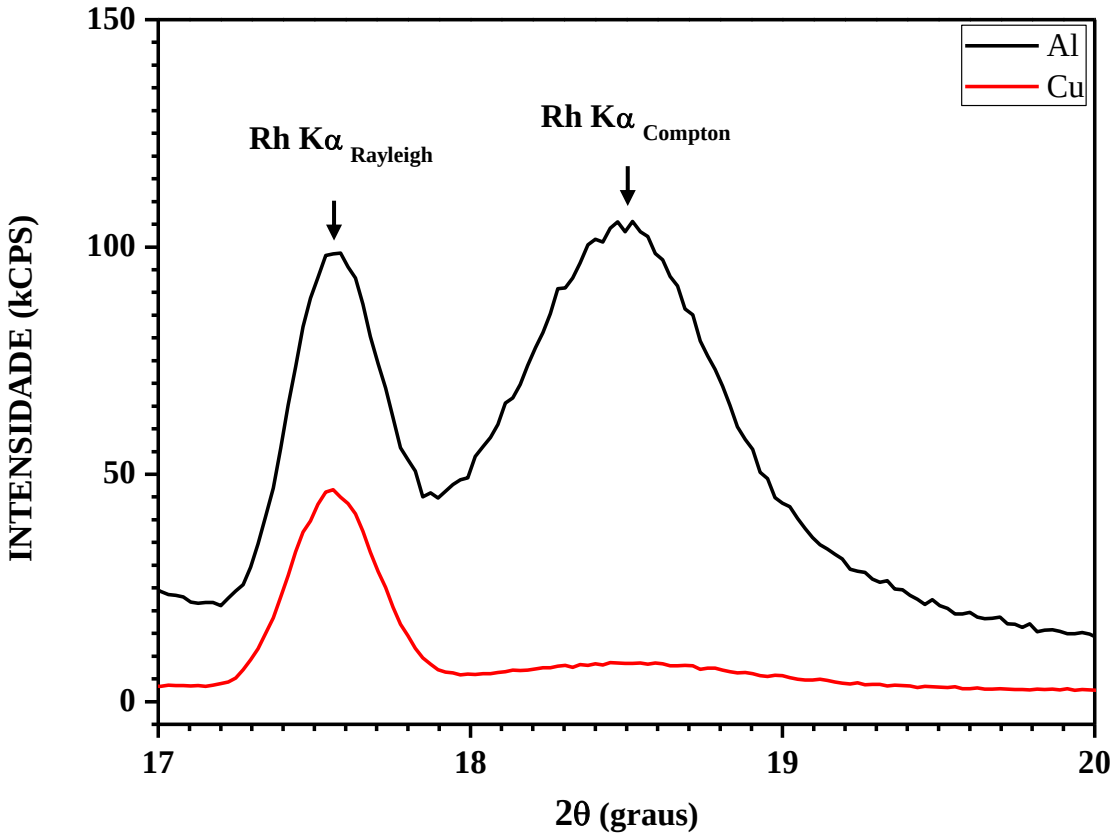

Figura 5.3 – Deslocamento na posição do pico Compton Rh K_α com a densidade aparente das amostras *bulk* monitoras de Al e Cu.

Neste caso, observa-se que para a amostra de alumínio, a intensidade do pico Compton é um pouco mais elevada que a intensidade referente ao pico Rayleigh, e é visto o contrário quando comparadas as intensidades da amostra de cobre. Este comportamento era esperado, uma vez que na região de elevado *Z*, o espalhamento Compton é menos predominante do que os outros fenômenos que têm uma maior dependência com *Z* nessa faixa de energia em estudo, como o Rayleigh e fotoelétrico.

Na Figura 5.3 também é visto que os pico Compton dos materiais analisados apresentam um deslocamento significativo para o lado de 2θ menores. O mesmo cálculo de correção para os picos Compton foi realizado com base nas expressões da subseção 4.4,

fazendo uso dos dados experimentais extraídos do espectro acima, em que foram obtidos os resultados apresentados na Tab. 5.2.

Tabela 5.2 – Valores com correção para o pico Compton experimental correspondentes às amostras *bulk* monitoras (Al e Cu)

AMOSTRAS	ρ (g/cm^3)	$2\theta_R^X$ (graus)	$2\theta_C^X$ (graus)	$2\theta_C^C$ (graus)
Al	2,62(5)	17,58(1)	18,490(6)	18,482(8)
Cu	8,72(7)	17,564(8)	18,49(1)	18,50(2)

Por meio dos valores obtidos, nota-se que: com o aumento da densidade aparente das amostras, o pico Compton apresenta um deslocamento para valores bem próximos do valor teórico calculado ($2\theta_C^T = 18{,}48°$), se comparados com as amostras em pó de grafite, sendo o Al (com densidade aparente 2,62(5) g/cm^3) mais próximo.

5.2 Comportamento do ângulo de espalhamento com a massa (espessura) – densidade aparente constante

A partir da Equação 4.7, as energias Compton corretas (E_C^C) foram calculadas e aplicadas na Eq. 4.8, para a obtenção dos ângulos de espalhamento Compton (ϕ) para as amostras de grafite, em que os valores estão dispostos na Tab. 5.3. A partir dos dados, gerou-se um gráfico de modo que fosse possível avaliar o comportamento do ângulo de espalhamento Compton com a massa das amostras de grafite (Vide Fig. 4.3).

Tabela 5.3 – Valores obtidos para o ângulo de espalhamento efetivo das amostras de grafite

AMOSTRAS	MASSA (g)	E_C^C (keV)	ϕ (graus)
GRAFITE (1)	0,5006(2)	18,93(1)	132(2)
GRAFITE (2)	1,0006(1)	19,01(1)	123(1)
GRAFITE (3)	1,5009(2)	19,05(1)	119(1)
GRAFITE (4)	2,0010(2)	19,074(7)	117,1(7)
GRAFITE (5)	2,5012(2)	19,110(8)	113,9(7)
GRAFITE (6)	3,5018(3)	19,101(7)	114,7(6)
GRAFITE (7)	4,0016(3)	19,113(6)	113,7(5)
GRAFITE (8)	4,5021(3)	19,130(7)	112,2(6)

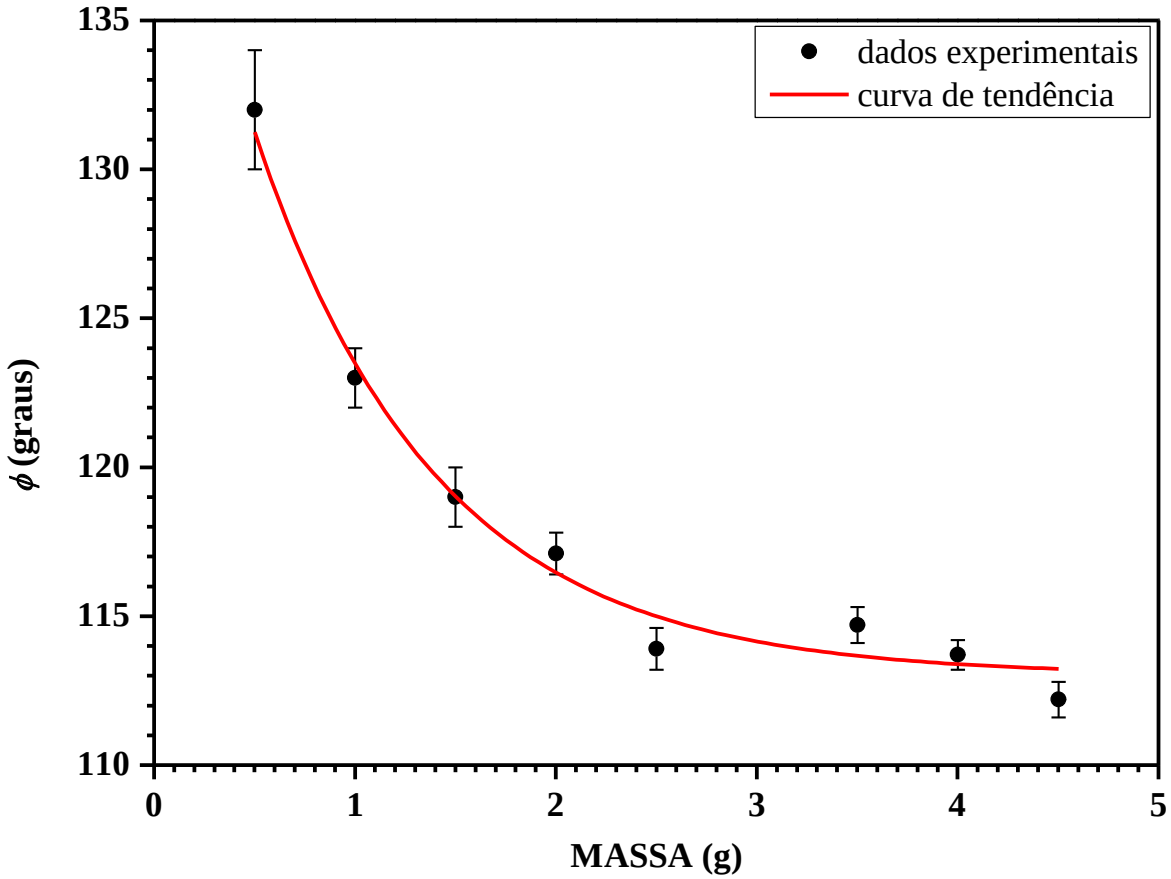

Figura 5.4 – Comportamento do ângulo de espalhamento Compton em função da massa das amostras de grafite.

É possível notar que o ângulo de espalhamento Compton tende a aproximar-se do valor teórico (108°), à medida que há um aumento na quantidade de amostra. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que à medida que a quantidade de massa da amostra aumenta, a região que não contribui para a intensidade da linha Rh K_{α} espalhada aumenta em uma taxa significante, ocasionando uma alteração no ângulo de espalhamento. Contudo, mesmo com 4,5 g, que foi a maior quantidade de amostra utilizada, o ângulo de espalhamento Compton foi 112,2(6)°. A curva de tendência feita indica que, mesmo com uma massa maior, o ângulo de espalhamento teórico talvez não seja obtido, implicando que a densidade superficial da amostra em pó seja insuficiente para fornecer as condições ideais de medida. Da tentativa de entender a interferência da densidade superficial, foram feitas medidas com os materiais *bulk*, e também com o porta-amostra.

5.3 Comportamento do ângulo de espalhamento com a densidade superficial aparente

Com o intuito de se analisar a influência do preparo da amostra quanto à questão da densidade superficial, no ângulo de espalhamento Compton, com enfoque no critério de como esse material encontra-se distribuído no espaço, além das amostras de grafite, incluiu-se também os dados referentes às análises utilizando apenas o filme no porta-amostra (*Prolene*) e amostras *bulk*. Os ângulos de espalhamento efetivos calculados para estas amostras estão apresentados na Tab. 5.4, na qual foram adicionadas também as informações do grafite.

Tabela 5.4 – Valores obtidos para o ângulo de espalhamento Compton para o porta-amostra e para as amostras *bulk*

AMOSTRAS	$\boldsymbol{\sigma}$ $\boldsymbol{(g/cm^2)}$	$\mathbf{E_C^C}$ **(keV)**	$\boldsymbol{\phi}$ **(graus)**
Prolene	0,00036(5)	18,90(4)	138,55
GRAFITE (1)	0,040(1)	18,93(1)	132(2)
GRAFITE (2)	0,080(2)	19,01(1)	123(1)
GRAFITE (3)	0,119(3)	19,05(1)	119(1)
GRAFITE (4)	0,159(4)	19,074(7)	117,1(7)
GRAFITE (5)	0,199(5)	19,110(8)	113,9(7)
GRAFITE (6)	0,279(7)	19,101(7)	114,7(6)
GRAFITE (7)	0,318(8)	19,113(6)	113,7(5)
GRAFITE (8)	0,358(9)	19,130(7)	112,2(6)
Al	1,31(3)	19,180(8)	108,0(7)
Cu	4,4(1)	19,17(2)	109(2)

Observa-se que o aumento da densidade leva a valores muito mais próximos do ângulo teórico esperado. Esperava-se que o valor do ângulo para o cobre fosse mais próximo de 108º do que o do alumínio, o que não foi observado. Contudo, analisando os espectros da Fig. 5.3, verifica-se que o sinal associado ao pico do espalhamento Compton na amostra de cobre é de muito baixa intensidade, levando a uma estimativa muito mais difícil e imprecisa do ângulo efetivo.

A partir da tabela acima, foi gerado o gráfico apresentado na Figura 5.5 do ângulo de espalhamento efetivo contra a densidade superficial aparente, onde é possível observar o comportamento para várias densidades.

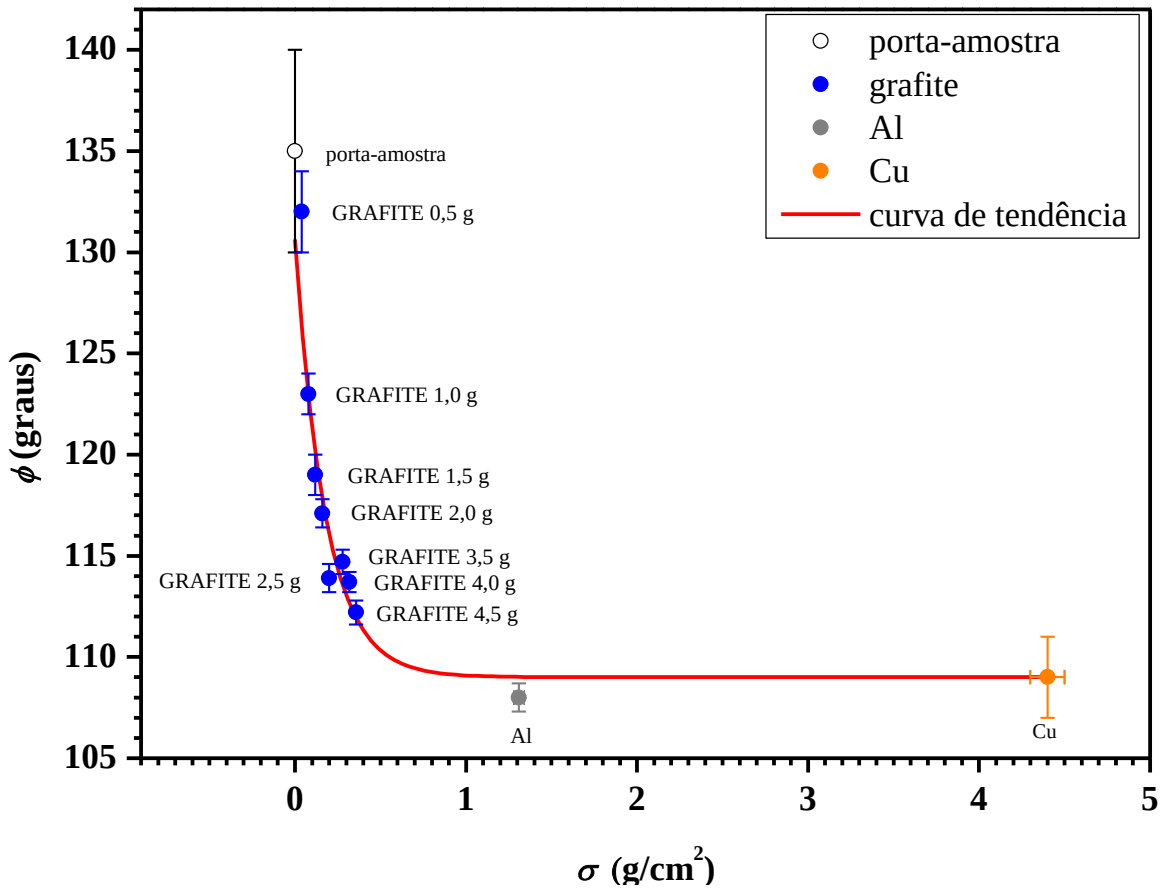

Figura 5.5 – Comportamento dos ângulos de espalhamento Compton com a densidade superficial do porta-amostra, das amostras de grafite e *bulk*.

Nota-se que, o valor calculado para o ângulo de espalhamento Compton correspondente ao *Prolene* ($\sigma = 0{,}00036(5)$ g/cm^2), ou seja, para o caso em que nenhuma amostra é utilizada durante a análise, é o maior; já o menor valor é encontrado para o Al ($\sigma = 1{,}31(3)$ g/cm^2), cuja densidade superficial é bem maior. De forma geral, é possível observar que quanto maior for a quantidade de material por área do porta-amostra, isto é, quanto mais preenchido estiver o porta-amostra, ou quanto maior for a densidade, mais o ângulo de espalhamento se aproxima do ângulo teórico (108°).

Nota-se que os valores obtidos para os ângulos de espalhamento Compton das amostras de grafite não evoluíram para o ângulo teórico esperado, já o Al apresenta um valor bem próximo, o que indica que uma densidade superficial aparente suficiente para anular o efeito de deslocamento do pico Compton não foi atingida.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados apresentados e discutidos no Capítulo 5 desta dissertação tiveram como principal objetivo estudar o deslocamento do pico Compton num espectrômetro de Fluorescência de Raios X S4 PIONEER da Bruker-AXS em função do estado de preparação da amostra. Sendo assim, as principais conclusões alinhadas aos objetivos propostos, encontram-se resumidas na subseção 6.1. Na subseção 6.2 encontram-se sugestões para trabalhos futuros.

6.1 Conclusões

Com relação às amostras de grafite em pó, foi observado que o pico Compton desloca-se para ângulos de espalhamento menores à medida que a massa de amostra aumenta o que significa um crescimento da espessura. Foram utilizadas várias massas, contudo, mesmo para a maior, não foi possível obter um espectro com o pico Compton na posição esperada pela teoria. Estudos complementares são necessários para confirmar se para este tipo de amostra uma massa maior é necessária ou se a densidade aparente é insuficiente e haverá um deslocamento residual no ângulo de espelhamento do pico Compton.

Na tentativa de entender se há variações para materiais de outras densidades, foram feitas medidas, também, para o porta-amostra sem material adicional, que tem baixa densidade e baixa espessura, e com amostras *bulk* de alumínio e cobre (monitoras), que são muito mais densas. Os resultados comprovam grande deslocamento do pico Compton para a medida do porta-amostra puro e um deslocamento muito pequeno, que pode estar dentro da margem de incerteza das medidas, para as amostras mais densas (materiais *bulk*). Portanto, comprova-se que à medida que a densidade diminui, o deslocamento do pico aumenta, se distanciando do ângulo teórico esperado (108º).

De modo geral, os resultados obtidos reforçam a dependência da posição do pico Compton com aspectos geométricos e de composição da amostra, havendo a necessidade de que o porta-amostra esteja com um preenchimento adequado de material para que o pico Compton seja obtido no ângulo esperado de 108º. Mais estudos são necessários para que se elucide o problema identificando as influências da densidade, da espessura e da compactação da amostra. Contudo, aparentemente evidenciou-se que, em situações de amostras com pequena espessura e/ou baixa densidade, os valores obtidos para o ângulo de espalhamento Compton são menores e bem distantes do valor esperado.

Observou-se que mesmo com 4,5 g de pó de grafite o ângulo de espalhamento não evoluiu para os 108º esperado, indicando que não foi atingida uma densidade superficial aparente suficiente para neutralizar o efeito de deslocamento do pico Compton, fato obtido facilmente com as amostras de Al e Cu *bulk*.

6.2 Perspectivas

- Obter medidas com amostras de maior massa de grafite para verificar o ponto de saturação do ângulo de espalhamento Compton na situação de material em pó;
- Fazer medidas com diferentes formas de compactação para a influência da densidade aparente no ângulo de espalhamento e se há uma densidade mínima necessária para se obter o valor esperado teoricamente;
- Ampliar o estudo dos efeitos do arranjo experimental e da preparação de amostras para materiais de diferentes números atômicos no intuito de correlacionar às possíveis influências na determinação das razões R/C;
- Aprofundar o estudo com cálculos numéricos que possam elucidar as dependências geométricas e possam permitir a construção de fatores de correção para as situações de amostras não ideais.

REFERÊNCIAS

(1) R. CESAREO.A. L. HANSON.G. E. GIGANTE.L. J. PEDRAZA.and S. Q. G. MATHABOALLY, "Interaction of keV photons with matter and new applications," *Phys. Rep.*, vol. 213, no. 3, pp. 117–178, 1992.

(2) J. OMOTE.H. KOHNO.and K. TODA, "X-Ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples," *Anal. Chim. Acta*, vol. 307, no. 1, pp. 117–126, 1995.

(3) M. BOS.J. A. M. VRIELINK.and W. E. VAN DER LINDEN, "Non-destructive analysis of small irregularly shaped homogenous samples by X-ray fluorescence spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 412, no. 1–2, pp. 203–211, 2000.

(4) D. F. ANAGNOSTOPOULOS.A. SIOZIOS.and P. PATSALAS, "Characterization of aluminum nitride based films with high resolution X-ray fluorescence spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 6, 2018.

(5) M. J. DOS ANJOS.R. T. LOPES.E. F. O. DE JESUS.J. T. ASSIS.R. CESAREO.and C. A. A. BARRADAS, "Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence," *Spectrochim. acta, Part B At. Spectrosc.*, vol. 55, no. 7, pp. 1189–1194, 2000.

(6) J. TICKNER and G. ROACH, "Characterisation of coal and minerals using Compton profile analysis," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 213, pp. 507–510, 2004.

(7) A. ZHANG *et al.*, "Total reflection X-ray fluorescence as a convenient tool for determination of trace elements in microscale gasoline and diesel," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 141, pp. 7–14, 2018.

(8) L. P. O'NEIL.D. C. CATLING.and W. T. ELAM, "Optimized Compton fitting and modeling for light element determination in micro-X-ray fluorescence map datasets," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 436, pp. 173–178, 2018.

(9) V. D. Hodoroaba and V. Rackwitz, "Gaining improved chemical composition by exploitation of compton-to-rayleigh intensity ratio in XRF analysis," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 14, pp. 6858–6864, 2014.

(10) K. SUZUKI *et al.*, "Non-destructive measurement of in-operando lithium concentration in batteries via x- ray Compton scattering Non-destructive measurement of in-operando lithium concentration in batteries via x-ray Compton scattering," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 025103, 2016.

(11) P. DUVAUCHELLE.G. PEIX.and D. BABOT, "Effective atomic number in the Rayleigh to Compton scattering ratio," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 155, no. 3, pp. 221–228, 1999.

(12) M. ANTONIASSI.K. F. R. MACIEAL.F. A. MANFRE.A. C. F. FAGUNDES.and A. L. C. CONCEIÇÃO, "Characterization of breast tissues combining x-ray fluorescence and scattering spectroscopy: A Monte Carlo computational study," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 155, pp. 69–74, 2019.

(13) M. ANTONIASSI.A. L. C. CONCEIÇÃO.and M. E. POLETTI, "Compton scattering spectrum as a source of information of normal and neoplastic breast tissues' composition," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 70, no. 7, pp. 1451–1455, 2012.

(14) S. PESSANHA.S. SILVA.L. S. MARTINS.J. P. SANTOS.and J. M. L. SILVEIRA, "Suitability of Compton-to-Rayleigh ratio in X ray Fluorescence spectroscopy: hydroxyapatite-based materials characterization," *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019.

(15) F. BIGGS.L. B. MENDELSOHN.and J. B. MANN, "Hartree-Fock Compton Profiles for the Elements," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 16, no. 3, pp. 201–309, 1975.]

(16) A. L. HANSON.G. E. GIGANTE.and M. MERON, "Contours of Constant Scattering Angle," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 2, pp. 135–137, 1988.

(17) M. DONATIVI.S. QUARTA.R. CESAREO.and A. CASTELLANO, "Rayleigh to Compton ratio with monochromatic radiation from an X-ray tube (preliminary results)," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 264, no. 1, pp. 189–193, 2007.

(18) F. A. SCANNAVINO and P. E. CRUVINEL, "A graphical tool for an analytical approach of scattering photons by the Compton effect," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 674, pp. 28–38, 2012.

(19) E. OKUNO and E. M. YOSHIMURA, *Física das Radiações*. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

(20) E. B. PODGORSAK, *Radiation Physics for Medical Physicists*, 3rd ed. Montreal: Springer, 2016.

(21) J. C. MAXWELL, "A dynamical theory of the electromagnetic field (1864)," *Sci. Pap. James Clerk Maxwell*, vol. 1, pp. 526–97, 1890.

(22) D. J. GRIFFTHS, *Introduction to Eletrodynamics*, 4th ed. New York: Pearson, 2014.

(23) D. A. SKOOG.D. M. WEST.F. J. HOLLER.and S. R. CROUCH, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th ed. Belmont: Cengage Learning, 2014.

(24) J. T. BUSHBERG.J. A. SEIBERT.E. M. LEIDHOLDT.and J. M. BOONE, *The Essential Physics of Medical Imaging*, 3rd ed. Hong Kong: Lippincott Williams & Wilkins, 2011.

(25) R. de A. MARTINS, "A Descoberta dos Raios X : O Primeiro Comunicado de Röntgen," *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 20, no. 4, pp. 373–391, 1998.

(26) W. C. RÖNTGEN, "On a new kind of rays," *Nature*, vol. 53, pp. 274–276, Jan-1896.

(27) L. A. M. SCAFF, *Física da Radioterapia*. São Paulo: SARVIER, 1997.

(28) P. BROUWER, *Theory of XRF*, 3rd ed. Almelo: PANalytical B. V., 2010.

(29) R. SCHLOTZ and S. UHLIG, *Introduction to X-ray Fluorescence Analysis*. Karlsruhe: Bruker AXS GmbH, 2006.

(30) M. HASCHKE, *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy: Instrumentation and Applications*. Berlin, 2014.

(31) F. M. KHAN and J. P. GIBBONS, *The Physics of Radiation Therapy*, 5th ed., vol. 54, no. 6. Philadelphia: Wolters Kluwer, 2014.

(32) B. D. CULLITY and S. R. STOCK, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. Edinburgh Gate: Pearson, 2014.

(33) J. E. TURNER, *Atoms, Radiation, and Radiation Protection*. Oak Ridge: WILEY-VCH

Verlagg GmbH & Co. KGaA, 2007.

(34) R. SCHLOTZ and S. UHLIG, *Introduction to X-ray Fluorescence Analysis (XRF)*. Karlsruhe: BRUKER-AXS GmbH, 2004.

(35) T. BITELLI, *Física e Dosimetria das Radiações*, 2nd ed. São Paulo: Centro Universitário São Camilo, 2006.

(36) R. EISBERG and R. RESNICK, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*, 2nd ed., vol. 39. New York: John Wiley & Sons, 1985.

(37) W. DUANE and F. L. HUNT, "On X-Ray Wave-Lenghts," *Am. Phys. Soc.*, vol. 6, pp. 166–172, 1915.

(38) R. JENKINS, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, 2nd ed., vol. 152. New York: John Wiley & Sons, 1999.

(39) G. F. KNOLL, *Radiation Detection and Measurement*, 4th ed., no. 1. Ann Arbor: John Wiley & Sons, 2010.

(40) F. H. ATTIX, *Introduction to Radiological and Radiation Dosimetry*. Mörlenbach: John Wiley & Sons, 1986.

(41) J. E. FERNÁNDEZ, "Rayleigh and Compton Scattering Contributions to X-Ray Fluorescence Intensity," *X-Ray Spectrom.*, vol. 21, no. 2, pp. 57–68, 1992.

(42) G. J. BARBOSA JR, "Determinação do teor de elementos leves em amostras oriundas da indústria de petróleo através da interpretação do perfil Compton," Universidade Federal de Sergipe, 2017.

(43) G. R. LACHANCE and F. CLAISSE, *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application*. New York, 1995.

(44) J. H. HUBBELL, "Compilation of Photon Cross-Sections: Some Historical Remarks and Current Status," *X-Ray Spectrom.*, vol. 28, no. 4, pp. 215–223, 1999.

(45) D. F. JACKSON and D. J. HAWKES, *X-Ray Attenuation Coefficients of Elements and Mixtures*, vol. 70, no. 3. 1981.

(46) J. H. HUBBELL, “Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients,” *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 33, no. 11, pp. 1269–1290, 1982.

(47) R. CESAREO, *X-ray physics: Interaction with matter, production, detection*, vol. 23, no. 7. Bologna: Compositori, 2000.

(48) M. J. BERGER *et al.*, “NIST Standard Reference Database 8 (XGAM),” 2018. [Online]. Available: https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-section. [Accessed: 14-Jul-2018].

(49) R. TERTIAN and F. CLAISSE, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. London: Heyden, 1982.

(50) J. H. HUBBELL.W. J. VEIGELE.E. A. BRIGGS.R. T. BROWN.D. T. CROMER.and R. J. HOWERTON, “Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, and Photon Scattering Cross Sections,” *J. Phys. Chem.*, vol. 4, no. 3, pp. 471–538, 1975.

(51) P. DUVAUCHELLE.G. PEIX.and D. BABOT, “Rayleigh to Compton ratio computed tomography using synchrotron radiation,” *NDT E Int.*, vol. 33, no. 1, pp. 23–31, 2000.

(52) N. W. ASHCROFT and N. D. MERMIN, *Solid State Physics*. New York: Saunders College, 1976.

(53) R. E. Van GRIEKEN and A. A. MARKOWICZ, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, 2nd ed., vol. 2001. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.

(54) J. WALKER.D. HALLIDAY.and R. RESNICK, *Fundamentals of Physics*, 10th ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2014.

(55) A. H. COMPTON, “A Quantum Theory of the Scattering of X-Rays by Light Elements,” *Phys. Rev.*, vol. 21, no. 5, pp. 483–502, 1923.

(56) O. KLEIN and T. NISHINA, “Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 52, no. 11–12, pp. 853–868, 1929.

(57) H. E. JOHNS and J. R. CUNNINGHAM, *The Physics of Radiology*. Springfield: Charles C. Thomas Publisher, 1983.

(58) I. WALLER and D. R. HARTREE, “On the Intensity of Total Scattering of X-Rays,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 124, no. 793, pp. 119–142, 1929.

(59) J. W. M. DUMOND, “The Linear Momenta of Electrons in Atoms and in Solid Bodies as Revealed by X-Ray Scattering,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–33, 1933.

(60) P. EISENBERGER, “Electron Momentum Density of He and H2; Compton X-Ray Scattering,” *Phys. Rev.*, vol. 2, no. 5, pp. 1678–1686, 1970.

(61) M. J. COOPER, “Compton scattering and electron momentum distributions,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 48, no. 4, pp. 415–481, 1985.

(62) M. J. COOPER, “Compton Scattering and the Study of Electron Momentum Density Distributions,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 50, no. 1, pp. 63–76, 1997.

(63) D. BRUSA.G. STUTZ.J. A. RIVEROS.J. M. FERNÁNDEZ-VAREA.and F. SALVAT, “Fast sampling algorithm for the simulation of photon Compton scattering,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 379, no. 1, pp. 167–175, 1996.

(64) M. J. COOPER.P. E. MIJNARENDS.N. SHIOTANI.N. SAKAI.and A. BANSIL, *X-Ray Compton Scattering*. New York: Oxford Science Publications, 2004.

(65) B. M. SANKARSHAN and T. K. UMESH, “Compton profiles of some composite materials normalized by a new method,” *Radiat. Phys. Chem.*, 2017.

(66) M. ANTONIASSI.A. L. C. CONCEIÇÃO.and M. E. POLETTI, “Study of effective atomic number of breast tissues determined using the elastic to inelastic scattering ratio,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, vol. 652, pp. 739–743, 2011.

(67) R. CESAREO, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, vol. 39. Weinheim: WILEY-VCH Verlagg GmbH & Co. KGaA, 2010.

(68) S. MANNINEN.T. PITKÄNEN.S. KOIKKALAINEN.and T. PAAKKARI, “Study of the Ratio of Elastic to Inelastic Scattering of Photons,” *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 35, no. 2, pp. 93–98, 1984.

(69) C. M. TSAI and Z. H. CHO, “Physics of Contrast Mechanism and Averaging Effect of

Linear Attenuation Coefficients in a Computerized Transverse Axial Tomography (CTAT) Transmission Scanner," *Phys. Med. Biol.*, vol. 21, no. 4, pp. 544–559, 1976.

(70) H. P. SCHÄTZLER, "Basic Aspects on the Use of Elastic and Inelastic Scattered Gamma Radiation for the Determination of Binary Systems with Effective Atomic Numbers of Less than 10," *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 30, pp. 115–121, 1979.

(71) P. PUUMALAINEN.H. OLKKONEN.and P. SIKAKEN, "Assessment of Fat Content of Liver by a Photon Scattering Technique," *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 28, pp. 785–787, 1977.

(72) D. DEMIR, "Quantitative Analysis Using Scattered Radiation with WDXRF," *Instrum. Sci. Technol.*, vol. 35, pp. 37–41, 2007.

(73) J. L. CAMPBELL *et al.*, "Refinement of the Compton – Rayleigh scatter ratio method for use on the Mars Science Laboratory alpha particle X-ray spectrometer," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 302, pp. 24–31, 2013.

(74) C. C. CONTI.M. J. ANJOS.and C. M. SALGADO, "Determination of the mass attenuation coefficients for X-ray fluorescence measurements correction by the Rayleigh to Compton scattering ratio," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 335, pp. 61–65, 2014.

(75) R. MACHADO, "IIXRF2013. Software for XRF Analize." In Private., 2013.

(76) H. D. PANDEY, "Compton Scattering of X-Rays: Some Observations," *X-Ray Spectrom.*, vol. 13, no. 4, pp. 192–194, 1984.

(77) K. D. KUNDRA, "Compton Peak Shift in XRF Study of Graphite," *X-Ray Spectrom.*, vol. 21, no. 3, pp. 115–117, 1992.

(78) K. K. NIELSON.V. C. ROGERS.and R. SHUMAN, "Determination of X-ray Fluorescence Sample Geometry from Compton Backscatter Energy," *X-Ray Spectrom.*, vol. 18, no. 2, pp. 67–72, 1989.