

Difractogramas en Polvos: Identificación de muestras y Eliminación de Radiación Ka2

Alonso Arriola Félix¹

¹ Tecnológico de Monterrey, Departamento de Ciencias.

3 de junio de 2024

Resumen

En este informe, se presenta el análisis e identificación de muestras desconocidas de polvo cristalino utilizando técnicas de difracción de rayos X (XRD) con una fuente de cobre. Los parámetros de red óptimos se determinaron en 4.067 Å para la muestra 1 y 5.60 Å para la muestra 2. Estos parámetros permitieron la identificación del oro elemental (Au) y cloruro de sodio (NaCl), a través de la base de datos Crystallography Open Database. La efectividad del filtrado de radiación Ka2 se demostró utilizando Matlab, lo que resultó en picos de difracción más claros. Estos hallazgos subrayan la importancia del análisis preciso de los patrones de difracción en la caracterización de materiales cristalinos.

Palabras Clave: *Difracción de rayos X, Polvos cristalinos, radiación ka2*

1. Introducción

La difracción de rayos-X (XRD) es una técnica de muchas para el análisis de materiales cerámicos, pigmentos, metales y cristales, siendo este último el enfoque de este reporte.

La técnica caracteriza y cuantifica los minerales de artefactos, proporcionando información sobre sus materias primas. Identifica la estructura cristalina, grado de cristalinidad, tamaño de cristalitas, fases y transiciones cristalinas, microestructura y sustituciones isomorfas, además de resolver cuantitativamente especies químicas y materiales cristalinos desconocidos. [1]

Cuando se describen la estructuras cristalinas es conveniente subdividirlas en entidades repetitivas pequeñas llamadas celdas unitarias las cuales pueden ser descritas por 6 parámetros denominados parámetros de red: las longitudes de los bordes (a, b y c) y los ángulos interaxiales (α , β , γ). Basado en estos parámetros, existen siete sistemas cristalinos distintos, donde el cúbico es el que tiene mayor simetría. [2]

En una mezcla de sustancias, cada componente produce su propio patrón de difracción de manera independiente. Por lo tanto, el análisis de una mezcla es simplemente la superposición de los patrones individuales de sus componentes. Se podría decir que estos patrones de difracción son análogas a las huellas digitales. [3]

Comúnmente se aplica una diferencia de potencial alta a un filamento para desprender y acelerar electrones que interactuarán con la muestra. Cuando el

voltaje es tal que un electrón de la muestra pueda ser eyectado al colisionar con el producido, el nivel energético queda vacío, lo que ocasiona que un electrón en un nivel más alto ocupe el espacio vacante produciendo un rayo-X característico.

Típicamente la radiación producida por el cobre (Cu) es la $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. Dado que las longitudes de onda de ambas son muy cercanas, los picos en el difractograma aparecen duplicados y ligeramente desplazados entre sí. Al eliminar el componente Ka2, se puede obtener un pico más definido y nítido, lo que mejora la resolución y la precisión en la determinación de las posiciones de los picos. [4]

El objetivo de este reporte es presentar un análisis detallado de difractogramas de muestras desconocidas de polvo con una fuente de Cu, identificando las estructuras cristalinas de dichas muestras y realizando ajustes para eliminar la radiación Ka2 de ciertos picos con los datos proporcionados. Se utilizó el método de dicotomía para encontrar los parámetros de red más adecuados para una estructura cúbica y se buscó el compuesto en la base de datos COD.

2. Metodología experimental y teórica

Por medio de datos proporcionados de dos difractogramas (figura 1) de rayos-X de muestras desconocidas, se buscó obtener sus parámetros de red con el método de dicotomía en Excel (ver anexo) usando distancias interplanares y los ángulos en los cuales hay un pico de difracción usando el software Predict.

El método de dicotomía se utiliza principalmente para la indexación de patrones de difracción de polvo. Este método es particularmente efectivo en la determinación de los parámetros de celda unitaria a partir de datos de espaciado radial disponibles en un patrón de difracción.

La ley de Bragg, ecuación 1, nos permite conocer la orientación, tamaño y forma de una celda unitaria, la cual se obtiene a partir de la representación de un cristal que esta formado por un conjunto de planos paralelos separados una distancia d entre si, y de un haz con una longitud de onda λ , que es difractado por dichos planos.

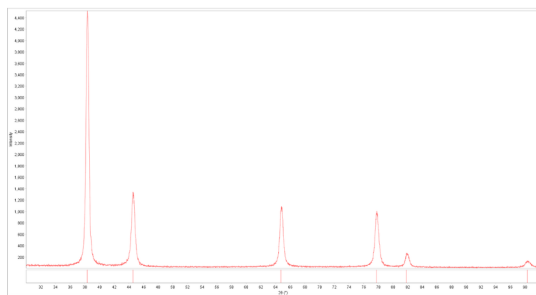
$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (1)$$

Mientras que la ecuación para medir distancias interplanares usando los parámetros de red está dada por la ecuación 2, donde h , k y l son los índices de Miller que identifican el plano del cristal y a indica la longitud de un borde en el caso cúbico.

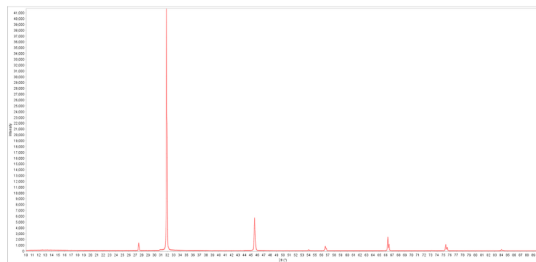
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Teniendo estas dos distancias: teórica y experimental se puede obtener un error absoluto, el cual será minimizado por la dicotomía.

Con el fin de analizar el filtro de la radiación ka_2 se procesaron 3 muestras en MatLab, en donde se separaron los picos correspondientes a la radiación ka_1 y ka_2 .



a)



b)

Figura 1: Difractogramas de muestras desconocidas. Cada pico indica un ángulo de difracción.

3. Resultados y discusión

3.1. Determinación de las muestras

Para ambas muestras se obtuvo ángulos de difracción dados por la tabla 1 obtenidos en Predict filtrando el ruido y seleccionando manualmente los ángulos en donde se observa un pico en la figura 1, donde se seleccionaron 6 picos en (a) y 8 en (b).

2Theta		
Plano	Muestra 1	Muestra 2
1	38.3475	27.5589
2	44.572	31.8829
3	64.7478	45.5758
4	77.7556	53.998
5	81.845	56.611
6	98.33	66.36
7		75.379
8		84.041

Cuadro 1: Tabla con los ángulos obtenidos en Predict tras la indexación para las dos muestras

Estos ángulos se dividieron entre 2 y se convirtieron a radianes para el análisis. Posteriormente, se analizaron las 4 tipos de estructuras cúbicas y sus índices de Miller se determinaron por medio de sus respectivas series cristalinas. De esta manera se calculó la distancia experimental y calculada por medio de las ecuaciones 1 y 2 usando el método de dicotomía iniciando con una longitud a inicial de 5\AA (angstroms). Una vez con las dos distancias se calculó el error absoluto entre ambas.

Se llevó a cabo una rutina de optimización para reducir el error total en base a la dependencia de la longitud a de la ecuación 2.

Los valores obtenidos se pueden observar en la tabla 2.

	Error total		Distancia a	
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
Cubo simple	0.4965	0.734	2.49079807	3.44637584
BCC	0.4965	0.7944	3.52252041	4.79737704
FCC	0.0097	0.1564	4.06745575	5.60703615
Diamante FCC	0.8914	1.2911	4.90710306	6.59349511

Cuadro 2: Tabla con valores obtenidos con la dicotomía para las 4 estructuras cristalinas del cubo para las dos muestras. Los valores subrayados en amarillo indican los valores más óptimos.

Se encontró que las longitudes más óptimas (error más bajo) con los ángulos encontrados fue de $a = 4.067\text{\AA}$ para la muestra 1 y $a = 5.60\text{\AA}$ para la 2. Al ser estructura cúbica los ángulos son equivalentes, es decir, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Estos parámetros de red se utilizaron para buscar en la base de datos COD (Crystallography Open Database) y los resultados obtenidos se visualizaron en el

software Vesta, en donde se extrajeron los difractogramas respectivos de cada muestra encontrada para comparar con los proporcionados.

Para la muestra 1 se concluyó que el compuesto es oro elemental (Au). Se interpolaron los datos reales obtenidos en Vesta con los experimentales como se puede apreciar en la figura 2 donde las líneas azules representan los datos experimentales normalizados a 100 de intensidad con sus respectivos números de Miller, sin radiación ka_2 y sin ruido de fondo, mientras que la línea punteada indica el ángulo real (2θ) en el que se encuentra cada pico con su respectiva intensidad, es importante destacar que en este reporte no se analizará el valor de intensidad sino únicamente el valor de los ángulos. De esta manera

se determinó que los picos encontrados coinciden con los proporcionados.

Durante el análisis se encontró que el platino elemental (Pt) tiene un difractograma prácticamente idéntico al del oro en cuestión del ángulo de difracción, sin embargo, se descarto al contar con una longitud de $a = 4.028\text{\AA}$; valor que al ser utilizado en la dicotomía aumenta el error absoluto.

De igual manera, se encontró que al caracterizar nanopartículas de oro por medio de un XRD, el difractograma resultante muestra los picos del (1,1,1) hasta el (3,1,1) correspondientes al oro, los cuales se asemejan bastante al experimental analizado en este reporte. [5].

Esta mismo análisis se realizó para la muestra 2.

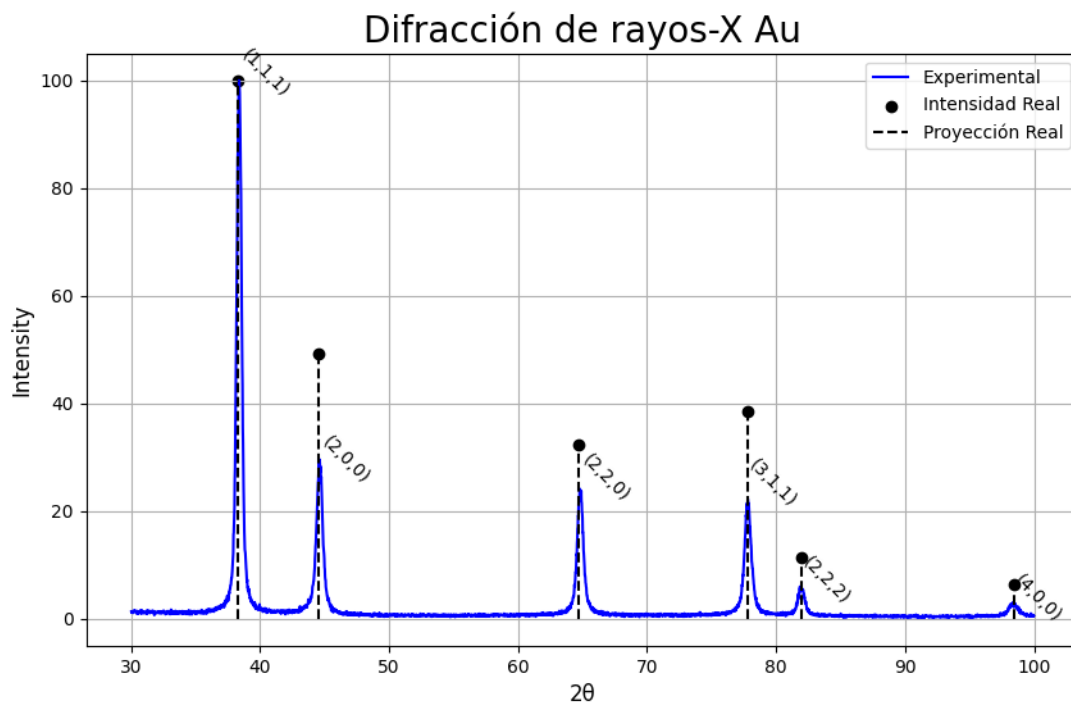


Figura 2: Difractograma del oro (Au) normalizado a 100 de intensidad. En azul se aprecia la muestra experimental y en la línea punteada los resultados obtenidos en Vesta. El círculo negro representa el nivel máximo de intensidad de cada pico obtenido de la base de datos. Los índices representan la serie cristalina donde 6 picos fueron obtenidos.

Colocando los parámetros de red obtenidos en la tabla 2 para la muestra 2 en la base de datos se determinó que la muestra era de cloruro de sodio ($NaCl$). De igual forma, se interpolaron ambos resultados en la figura 3, donde, a diferencia del oro, no se lograron identificar todos los picos en Predict. Durante la indexación se identificaron únicamente 8 picos dentro del rango de 2θ menor a 90° , mientras que Vesta mostró 9 dentro de ese mismo rango, lo que ocasionó que el error absoluto fuera alto en la dicotomía al no colocar en orden los índices de Miller, debido a que la distancia calculada depende directamente de la suma de los índices al cuadrado.

La longitud determinada por Vesta fue de $a = 5.62\text{\AA}$.

Se encontró que el compuesto de molibdato de lantano ($La_{2.4} Mo_{1.6} O_8$) tenía un difractograma parecido al del cloruro de sodio, sin embargo, al analizarlo se concluyó que si bien sus ángulos eran casi idénticos, las intensidades variaban mucho con respecto al experimental, descartando así este compuesto.

Al igual que en la muestra 1, se encontró un análisis del difractograma del $NaCl$ de la muestra, en donde se encuentran los mismos picos con sus respectivos índices de Miller hasta el (4,2,2) que se encuentra dentro del régimen establecido de 2θ . [6]

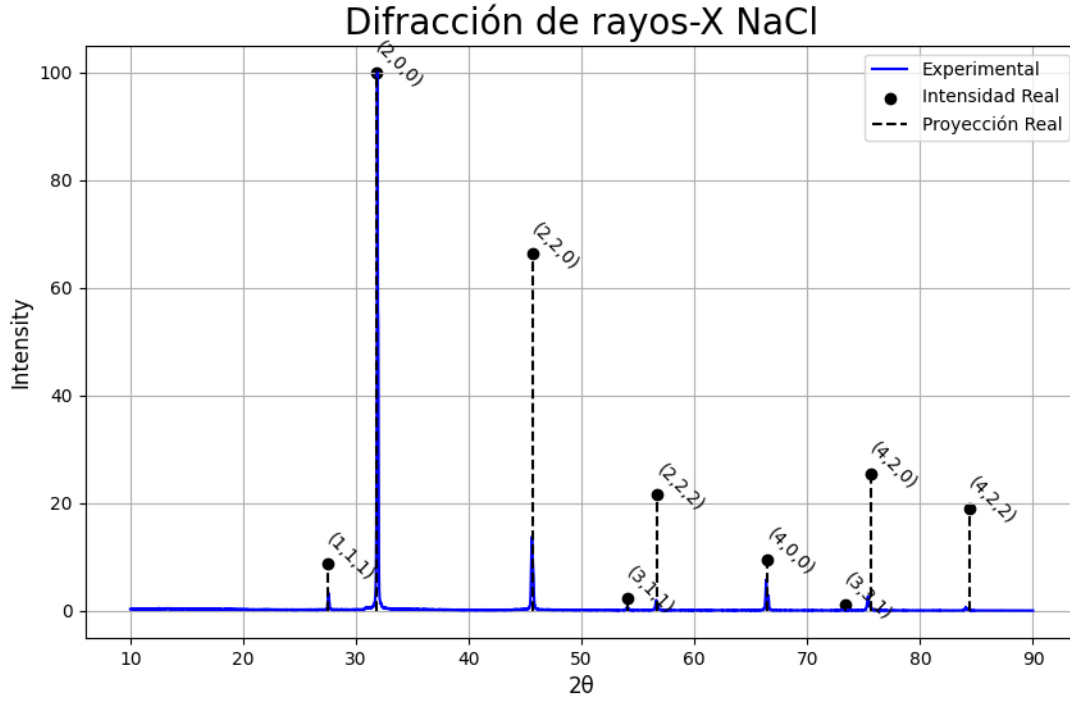


Figura 3: Difractograma del cloruro de sodio (NaCl) normalizado a 100 de intensidad. En azul se aprecia la muestra experimental y en la línea punteada los resultados obtenidos en Vesta. El círculo negro representa el nivel máximo de intensidad de cada pico obtenido de la base de datos. Los índices representan la serie cristalina donde 9 picos fueron obtenidos.

3.2. Filtro ka2

Con el fin de analizar el filtrado de la radiación ka2, se utilizó una rutina en Matlab [7] en donde se tomó un conjunto de datos de un pico de difracción de 3 muestras desconocidas. Esto con el fin de obtener únicamente la radiación ka1 del difractograma.

La primera muestra se puede observar en la figura 4 (a), en la cual se logró filtrar de manera efectiva ka2 y hay una clara diferencia entre los datos de la imagen superior. Esto ocurre de igual manera con la muestra 2 (b), con la diferencia que en el filtrado se pueden observar dos picos que destacan; uno que claramente indica un pico de difracción en el ángulo

66.3° aproximadamente y uno que se puede deber al ruido en el ángulo 65.6° aproximadamente. Esto se concluyó debido a que en la imagen superior no se observa el par de radiación emitada ka1 y ka2.

La muestra 3 (c) presenta cambios considerables. En la rutina de MatLab llevada a cabo las matrices estaban mal condicionadas produciendo valores atípicos que interferían con el proceso para analizar la muestra, esto derivó en que el pico de difracción de ka1 y ka2 tuvieran un conteo mucho mayor en comparación con los datos originales (raw data) produciendo errores en la escala de las figuras y los datos. Sin embargo, se logró filtrar la radiación ka1 de manera efectiva con el detalle antes mencionado de la escala incorrecta.

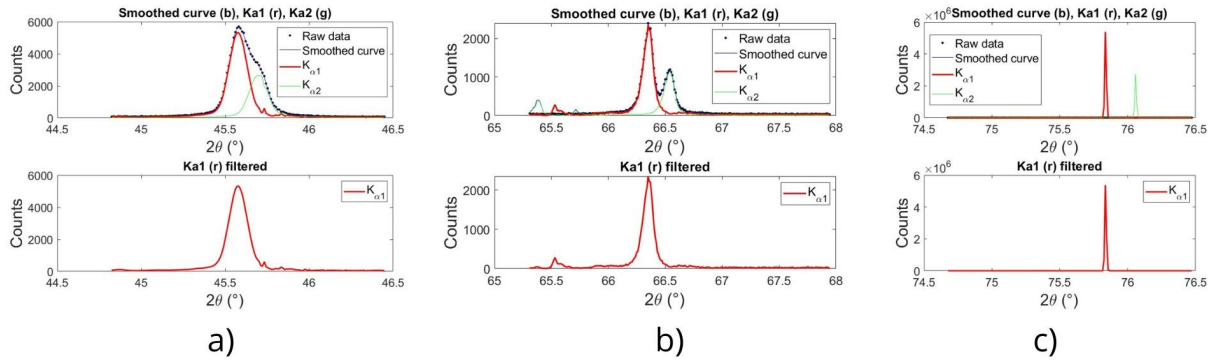


Figura 4: Difractogramas de un solo pico de difracción de 3 muestras desconocidas; a), b) y c) corresponden a la primera, segunda y tercera muestra respectivamente.

Se observa en cada uno los datos originales, la radiación ka1 y ka2 y los datos suavizados.

4. Conclusiones

El análisis de muestras de polvo cristalino mediante difracción de rayos X (XRD) permitió identificar oro elemental (Au) y cloruro de sodio (NaCl). La eliminación de la radiación Ka2 con Matlab resultó en picos de difracción más nítidos, mejorando significativamente la precisión de los resultados. Además, el manejo del ruido fue crucial, ya que su reducción permitió una identificación más clara de los ángulos de difracción y, por ende, una caracterización más exacta de las muestras. Este estudio subraya la importancia de técnicas avanzadas de filtrado y optimización para obtener datos precisos en la ca-

racterización de materiales cristalinos, demostrando que la atención al ruido y a la radiación parásita es esencial para resultados fiables y detallados.

El método de dicotomía fue fundamental en este análisis, ya que permitió encontrar los parámetros de red más adecuados para las estructuras cúbicas de las muestras. Su aplicación aseguró que los valores de los parámetros de red fueran óptimos, lo que a su vez facilitó la correcta identificación de las muestras mediante la base de datos Crystallography Open Database (COD). La dicotomía, por tanto, fue esencial para mejorar la exactitud y fiabilidad de los resultados finales.

Referencias

- [1] SEAN PATRICK y BENZONELLI AGNESE. *XRD and Materials Analysis*. Inf. téc. Institute of Archaeology, University College London, UK, 2018.
- [2] CALLISTER WILLIAM y RETHWISCH DAVID. *Materials Science and Engineering*. 2018, págs. 59-60.
- [3] A. K. HULL. «A NEW METHOD OF CHEMICAL ANALYSIS». En: *Journal of the American Chemical Society* 41.8 (1919), págs. 1168-1175.
- [4] H. Khan et al. «Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD». En: *The canadian Journal of Chemical Engineering* 98.6 (2020), págs. 1255-1266.
- [5] Menon Soumya, S. Rajeshkumar y Kumar Venkat. «A review on biogenic synthesis of gold nanoparticles, characterization, and its applications». En: *Resource-Efficient Technologies* 3.4 (2017), págs. 516-527.
- [6] H. Karzel et al. «X-Ray Diffractometer for High Pressure and Low Temperatures.» En: *Materials Science Forum* 79 (1991), págs. 419-426.
- [7] F. F. Contreras. «IndexCub: a ready-to-use set of routines for X-ray diffraction line profile analysis». En: *Powder Diffraction* 32 (2019).

Anexo del documento de dicotomía con las tablas de los datos obtenidos, <https://docs.google.com/spreadsheets/d/1r4MCSPSh1SRvrCjaZPFzC3tF4yuQpK-/edit?usp=sharing&ouid=107174177149349378952&rtpof=true&sd=true>