

Difracción de rayos X

Cedric Prieels

12 y 19 de abril 2016

Resumen

Esta práctica era una introducción a las técnicas actuales usadas en difracción. El objetivo principal consistía en medir en el laboratorio las propiedades de difracción de una muestra desconocida. Después empieza una parte de análisis de los datos obtenidos : se intenta identificar el tipo de estructura de una muestra conocida, y de la muestra desconocida estudiada en el laboratorio, aplicando el método Rietveld para mejorar el análisis. Esta práctica nos permitió también familiarizarnos un poco más con el sistema de medida de difracción con rayos X y de las diferentes maneras de preparar las muestras, y del impacto que la preparación tiene sobre los resultados finales obtenidos.

1. Introducción teórica

Dentro de la materia cristalina, existen átomos colocados en diferentes posiciones precisas del espacio. Existe un orden a gran alcance, una simetría translacional de las redes cristalinas. Es interesante y necesario estudiar las estructuras cristalinas de los compuestos para conocer sus propiedades y categorizarlos.

En la naturaleza, existen 7 diferentes formas de celdas unidades, los *sistemas cristalinos*, y 14 *redes de Bravais*, que tienen en cuenta las diferentes posibilidades de poner los átomos dentro de los 7 sistemas cristalinos. En total, la clasificación actual tiene 230 grupos de espacio disponibles para identificar una muestra.

La difracción consiste en enviar luz que tiene una longitud de onda del orden de la separación entre los átomos de la estructura, para estudiar las interferencias que se forman después de la interacción con la muestra de interés. Esta longitud de onda se puede obtener usando rayos X. Las interferencias se ven como picos de intensidad cada vez que se cumple la condición constructiva de Bragg, dada por la ecuación (1) y que se puede demostrar fácilmente por construcción geométrica.

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

La difracción es un fenómeno típicamente ondulatorio y por eso, los *índices de Miller* juegan un papel importante también. Estos índices (en general llamados h , k y l) son relacionados con la distancia entre los planos de átomos de las estructuras cristalinas, y corresponden a las coordenadas del vector director de un plano.

La intensidad de un pico del difractograma se puede estudiar de una manera muy precisa hoy en día, porque ya se conocen bien los diferentes factores que pueden influir sobre la posición y/o el valor de intensidad de los diferentes picos. En esta práctica, no se pueden estudiar todos estos parámetros, solo se estudie en detalles el impacto de la *multiplicidad* (diferentes combinaciones de índices de Miller equivalentes) y del *factor de estructura* que depende de la posición donde los átomos están colocados, y que se puede determinar usando la ecuación (2), siendo f_j el *factor de scattering atómico*.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)} \quad (2)$$

En la práctica, existen también lo que se llaman *extinciones sistemáticas*, que corresponden a picos que deberíamos ver, pero que no se ven en el espectro obtenido, por consideraciones de simetría. Estudiar estas extinciones permite entonces ayudar a la identificación del tipo de la red de la muestra estudiada.

Un otro factor importante a estudiar es la dependencia de la intensidad de los picos con respecto al ángulo de incidencia de los rayos X, llamado θ . Muchos parámetros que entran en la relación de la intensidad de los picos dependen directamente de este ángulo. Por ejemplo, el factor de *scattering atómico* disminuye mucho cuando el ángulo de incidencia aumenta. Las vibraciones térmicas dependen también de θ , porque estas vibraciones pueden cambiar la condición de interferencia constructiva (1). La combinación de estos factores hace que en total, la intensidad de los picos disminuye con el ángulo de incidencia.

Dos tipos de experimentos de difracción se pueden realizar. Se puede usar un monocristal como muestra (macroscópico pero puede dar problemas si cambiamos la orientación de los planos del cristal porque la difracción de luz cambia de dirección también, y hay entonces que usar un detector a 360 grados para estar seguro no perder información) o bien polvo. En esta práctica, se elige el segundo método, más barato porque solo necesitamos un pequeño detector, y porque en el polvo, disponemos de muchos cristales que tienen cada uno una orientación diferente.

2. Desarrollo experimental

La primera etapa para medir la muestra de polvo desconocida con el difractómetro era la preparación de esta muestra. Había que preparar bien el polvo para tener resultados buenos, porque una muestra mal preparada puede cambiar la intensidad de los picos y hacer el análisis más complicado. Lo que queremos en la muestra es tener el máximo número de cristales posibles, para tener más estadística y un error relativo de medida más pequeño. Por eso, se machacan durante un tiempo bastante largo los cristales del compuesto a identificar, pero hay que cuidar no machacar demasiado tampoco, para no obtener partículas demasiado pequeñas que podrían parecer más a nanopartículas y tener un comportamiento completamente diferente de lo que se espera. En resumen, lo que queremos son muchas partículas finas, pero no demasiado, y que tienen sus dimensiones equivalentes (porque si en dos dimensiones las partículas son mucho más grande que en la tercera, las intensidades relativas de los picos pueden cambiar también).

Después de machacar el compuesto para hacer polvo, hay que cargar el portamuestra que se pone dentro del difractómetro. Este proceso es delicado también, porque queremos cargarlo de manera compacta, y entonces hay que aplastar la muestra, cuidando que todas las partículas no se deforman hasta tener una forma parecida. Para disminuir el impacto del aplastamiento sobre los resultados finales, se usa un líquido orgánico que se evapora muy rápido, para evitar la aparición de una dirección preferencial debida a este proceso. El difractómetro permite también poner el portamuestra sobre una placa que gira, para que si existe una dirección preferencial en una dirección, no tenga impacto sobre el resultado final.

Incidimos entonces la muestra de polvo con rayos X y con un ángulo θ variable. El detector se pone del otro lado de la muestra, al mismo ángulo. Los rayos X se producen con un tubo de rayos X, que es constituido por un filamento y una alta tensión, que permite chocar los electrones producidos por el calentamiento de este filamento contra una placa de metal, lo que permite producir fotones. Aquí, se usa un tubo de cobre para aprovechar de sus pocas líneas de emisión (llamadas α_1 , α_2 y β) y un monocromador para quitar la línea β para tener una luz incidente tan monocromática que posible.



Figura 1: Difractometro usado durante la práctica.

El equipo es entonces constituido por el tubo de rayos X, la plataforma que sostiene la muestra, y por una ventana que permite abrir o cerrar las rendijas para colimar los rayos X. Existen rendijas de dos tipos (de scattering y de divergencia) que permiten seleccionar un ángulo θ con una pequeña tolerancia. Como ya explicado en la parte teórica, se usa también un monocromador para seleccionar una "única" longitud de onda para la luz incidente.

El difractometro permite hacer medidas para ángulos de incidencia entre 10 y 90 grados. Los parámetros elegidos para nuestra medida son los siguientes (con estos parámetros, el tiempo total de medida era de 8000s) :

- Incremento del ángulo de 0,04 grados ;
- Tiempo de medida en cada ángulo de 4 segundos ;
- Apertura de las rendijas de 0,5 grados :
- Velocidad de rotación del portamuestra de 30 giras por segundo.

3. Resultados obtenidos

3.1. Análisis de la galena

El análisis de los datos obtenidos se hacía otro día, con un ordenador y el programa TOPAS 4. Lo primero que teníamos que hacer, para ver como todo funciona, era estudiar una muestra muy simple de galena (compuesto químico PbS). A partir de su difractograma (cf. figura 2), queríamos intentar determinar su estructura.

Para identificar el tipo de estructura de la muestra, el primer paso consistía en identificar cada pico con una serie de tres índices de Miller (h,k,l). En este caso, no era difícil porque ya conocemos el tipo de compuesto que estamos estudiando así que podemos usar directamente un difractograma teórico para la galena.

Después, se estudia el tipo de estructura. Para cumplir este objetivo, se estudia primero si la muestra podría ser cúbica, o si no lo es. Una manera de diferenciar una estructura cúbica de los otros tipos es verificando la relación (3), que solo es valida para compuesto cúbicos, siendo (h,k,l) los índices de Miller y a el parámetro de malla de la red cristalina.

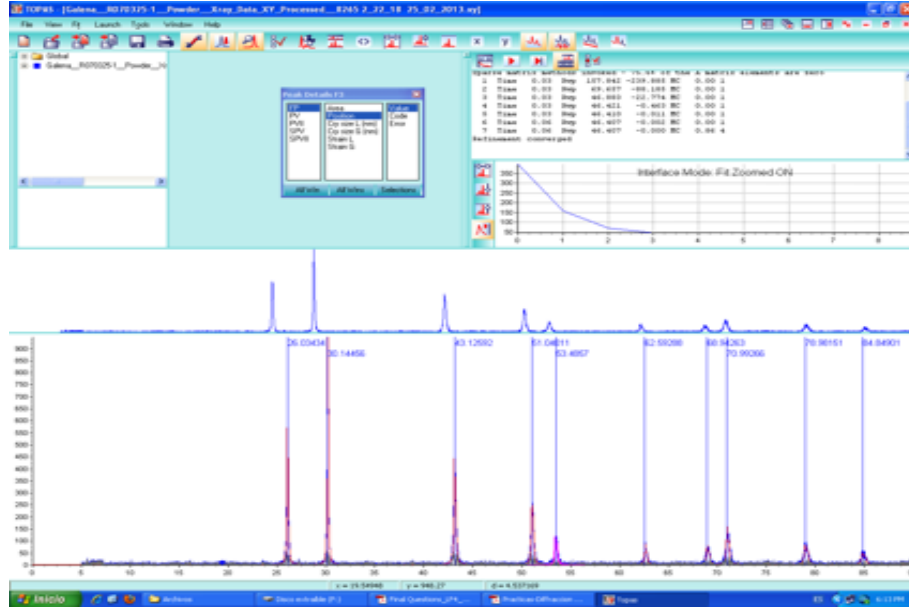


Figura 2: Difractograma de la muestra de galena.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

Para verificar si esta relación se cumple o no en este caso, hay primero que determinar la posición en θ de los máximos de intensidad. Esto se puede hacer a mano (poniendo el cursor del ratón sobre el máximo para sacar su valor) o bien con un ajuste sobre los picos y es el segundo método, más preciso, que ha sido elegido. En cada pico, se elige una función que podría describir el pico y se pone más o menos a mano el máximo. El programa calcula entonces solo un valor de máximo para cada pico de esta manera, suponiendo que corresponde al máximo de la función que aproxima este pico.

Después, una vez los máximos determinados, se construye la table siguiente con los máximos de intensidades obtenidos con el programa TOPAS.

Pico	2θ (grados)	$\sin^2(\theta)$	$\sin^2(\theta_n)/\sin^2(\theta_1)$
1	26,03	0,0507	1
2	30,14	0,0675	1,331
3	43,13	0,1351	2,664
4	51,04	0,1856	3,661
5	53,49	0,2025	3,994
6	62,59	0,2698	5,321

Cuadro 1: Resultados de la determinación del tipo de estructura de la galena

Solo hace falta verificar ahora si existe un número entero tal que si multiplicamos la última columna por ese número, obtenemos un número entero en todos los casos. Si existe, entonces la estructura considerada es cúbica. En este caso, es fácil verificar que un tal número existe y que vale 3, y que entonces la galena tiene una estructura cúbica.

El siguiente paso del análisis consistía en calcular el parámetro de malla de la estructura de la galena, usando las ecuaciones (1), (3) y el valor de la longitud de onda en este caso, $\lambda = 0,14506$ nm. Determinamos entonces con este método un valor de a para cada uno de los 6 planos de la tabla precedente, y podemos calcular su valor medio.

Plano	Parámetro de malla (angstrom)
(1,1,1)	5,9243
(2,0,0)	5,9254
(2,2,0)	5,9275
(3,1,1)	5,9301
(2,2,2)	5,9295
(4,0,0)	5,9316

Cuadro 2: Determinación del parámetro de malla de la galena

Entonces con este método obtenemos que el valor medio del parámetro de malla de la galena vale $a = 5,9281$ angstroms.

Se pueden sacar más informaciones sobre la galena usando el argumento de que las extinciones sistemáticas están relacionadas con la simetría del cristal. En este caso, podemos por ejemplo ver que el pico (1,0,0) no aparece. como es una estructura cúbica, ya sabemos que la muestra no puede tener el tipo A, B o C. Como existen extinciones, el tipo no puede ser P tampoco. Quedan entonces los tipos I (si las extinciones corresponden a $h + k + l$ impares) y F (si las extinciones aparecen cuando h, k y l no son todos pares o todos impares). La galena tiene entonces que tener un tipo F porque no se puede observar una extinción del plano (1,1,1), por ejemplo.

Para acabar la determinación de la estructura, solo queda determinar si es de tipo *NaCl* o *ZnS*. El único parámetro que nos queda para determinar si es un tipo o el otro es la intensidad de los picos. Tenemos que elegir dos picos para la comparación y no solo uno para poder calcular intensidades relativas y entonces quitar todos una serie de errores que podrían aparecer pero que valen lo mismo en los dos picos (eficiencia del detector, y cantidad de rayos X, por ejemplo). Los dos picos elegidos tienen que estar además cercanos porque la intensidad depende directamente del factor de estructura F_{hkl} , que depende del factor de scattering atómico f , que depende el mismo del átomo y del ángulo de incidencia θ .

Para el análisis, se usan entonces los planos (3,3,1) y (4,2,0) que respetan las condiciones precedentes, y que tienen cada uno una multiplicidad de 24 (cf. respuesta a las cuestiones para el cálculo completo). Para cada plano, podemos entonces calcular el factor de estructura con la ecuación (2) y por consecuencia el valor de la intensidad relativa entre los dos planos para las dos estructuras posibles, para poder determinar qué estructura tiene la galena. El cálculo completo nos da los resultados siguientes (usando $f_{Pb} = 46,4$ y $f_S = 6,8$ y si consideramos estos valores constantes, lo que se justifica por la elección de dos picos cercanos) :

$$\begin{cases} \frac{F_{331}}{F_{420}} = 1,41 \text{ (caso ZnS)} \\ \frac{F_{331}}{F_{420}} = 0,55 \text{ (caso NaCl)} \end{cases}$$

Mirando la figura 2, se puede entonces determinar que la galena tiene una estructura cúbica F de tipo NaCl, porque podemos ver claramente que el pico que corresponde al plano (3,3,1) tiene una intensidad menor que el pico que corresponde al plano (4,2,0).

En este caso, con una estructura tan sencilla, es posible hacer todas las medidas a mano. Pero para medir todos estos parámetros para otros tipos de muestras, también se puede usar directamente funciones del programa TOPAS y el método de Rietveld. Este método es un método de mínimos cuadrados, que nos permite dejar algunos parámetros de la red cristalina flotar, para ver el impacto que estos parámetros pueden tener sobre el difractograma final. El objetivo es volver a reproducir el más exactamente posible el difractograma que habíamos obtenido en el laboratorio. Hay primero que buscar una base de datos que corresponde a la muestra usada (en este caso, la galena) para descargar un fichero CIF, para usarlo dentro del programa.

El primer objetivo de esta análisis consistía en determinar la estructura de la muestra de galena. Para esto, se usa el fichero CIF descargado y se elige la opción red cúbica” dentro del menu principal. El programa calcula entonces solo los picos que deberían aparecer en cada tipo de estructura cúbica y nos da lo que cree que es la mejor opción posible, en este caso una estructura cúbica de tipo F (el resultado concorde perfectamente con el resultado obtenido antes). Pero el difractograma que resulta de esta operación no queda muy bien, no nos da exactamente el resultado del laboratorio, hay un pequeño desfase entre los dos. Este desfase desaparece si dejamos el parámetro de malla flotar un poco (antes, era fijo a 5,940 angstrom por culpa del fichero CIF). El programa vuelve a representar entonces el difractograma y intenta mejorarlo el más posible, cambiando poco a poco el valor del parámetro de malla. El resultado final se representa en la figura 3 y nos da un parámetro de malla de 5,9370 angstrom, un valor muy cerca al valor de antes de 5,9281 angstrom.

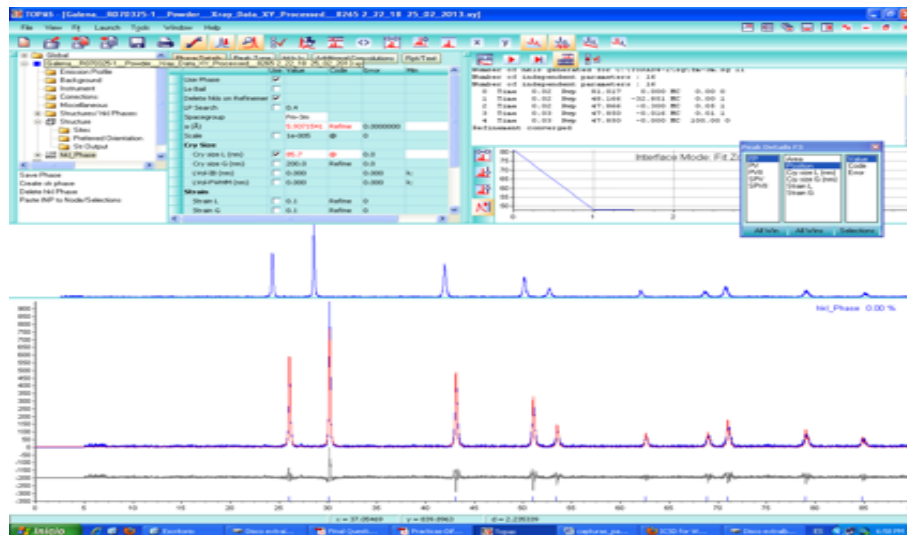


Figura 3: Resultado final del análisis de la muestra de galena con TOPAS.

3.2. Análisis de la muestra desconocida

Ya que sabemos como funciona el programa TOPAS, podemos analizar la muestra desconocida que estudiamos el primer día en el laboratorio. Esta muestra tiene una estructura más complicada así que no se puede estudiarla a mano, hay que usar directamente las funciones del programa y el método de Rietveld, dejando algunos parámetros flotando para intentar reproducir el difractograma obtenido en el laboratorio.

En este caso, el dispositivo de medida era un poco diferentes así que la longitud de onda considerada tiene un valor de 1,5418 angstrom. El primer paso consistía en volver a indexar esta muestra. El resultado obtenido es que la muestra desconocida tiene una estructura hexagonal de tipo R3, con los parámetros de malla siguientes :

$$\begin{cases} a = b = 4,9997 \text{ angstrom} \\ c = 42,66 \text{ angstrom} \end{cases} \quad (4)$$

Usando estos datos y el tipo de estructura encontrado, podemos determinar que la muestra desconocida es probablemente hecha de calcita $CaCO_3$. Después, se busca entonces en una base de datos un fichero CIF que corresponde a este compuesto químico para aplicar el método de Rietveld y mejorar estos parámetros de malla obtenidos.

Dejando el valor del parámetro a libre, el programa nos vuelve a dar los parámetros de la red cristalina considerada. Ahora, nos da un valor de $a = 6,3747$ angstrom y un ángulo $\alpha = 46,18399$ grados. Estos parámetros corresponden casi exactamente a una muestra de calcita¹.

Se pueden refinar todavía más los parámetros obtenidos, dejando flotar otros parámetros, como la posición del átomo O dentro de la red cristalina. También se podría tener en cuenta la variación de los factores térmicos, pero el objetivo principal solo era la determinación del tipo de muestra por su difractograma ya ha sido cumplido.

4. Cuestiones

4.1. Cuestión 1

Una estructura cúbica no puede ser del tipo A, B o C (cuando los átomos de los centro de los planos cruzan el eje X, Y o Z, respectivamente), solo existen 3 redes de Bravais cúbicas de tipo F, I y P. Intentar crear una red cúbica de tipo C, añadiendo un átomo en cada centro de los planos horizontales resultaría en crear una estructura tetragonal simple, que ya no es cúbica.

4.2. Cuestión 2

El factor de multiplicidad juega un papel muy importante a la hora de considerar la intensidad de los picos del difractograma, porque dentro de las estructuras cristalinas, existen planos que tienen índices de Miller diferentes pero que son equivalentes, por simetría. Por ejemplo, los 3 planes de la figura 4² tienen índices de Miller diferentes pero son completamente equivalentes.

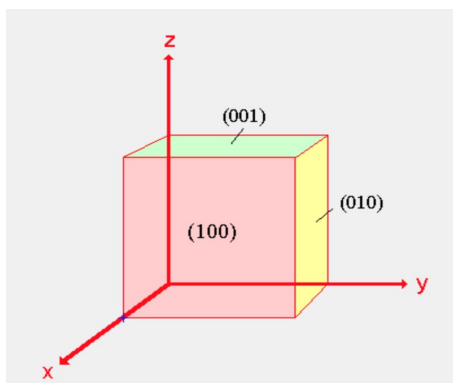


Figura 4: Multiplicad de los índices de Miller (source :

Una otra manera de verlo es considerando que estos diferentes planos nos dan exactamente el mismo valor de $h^2 + k^2 + l^2$ y que tienen entonces las mismas propiedades, considerando las ecuaciones precedentes.

En el estudio de la galena de este informe, se habían considerado los planos (3,3,1) y (4,2,0) que tiene cada uno una multiplicidad de 24. El plano (1,0,0) tiene una multiplicad de 6, el plano (1,1,0) tiene una multiplicad de 12 y por fin, el plano (1,1,1) tiene una multiplicidad de 8.

¹Source : <http://www.mindat.org/min-859.html>

²Source : http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat1_1b.htm

4.3. Cuestión 3

Hay que volver a repetir todo el cálculo hecho ya para determinar si la estructura de la muestra de galena era del tipo de ZnS o de $NaCl$, calculando la intensidad relative de los picos (3,3,1) y (4,2,0) en los dos casos y comparando este valor con el valor obtenido experimentalmente. Se eligen los picos (3,3,1) y (4,2,0) porque están cercanos en θ y entonces podemos suponer que el factor de scattering atómico es constante. El cálculo detallado se hace solamente en el caso $CsCl$ porque ya ha sido hecho para los otros dos casos dentro del informe, y se basa en la ecuación (2).

Caso $CsCl$:

$$\begin{cases} F_{331} = 4 \cdot f_{Ga} + 4 \cdot f_P [\cos(2\pi \cdot 7/2) + i \cdot \sin(2\pi \cdot 7/2)] = 4 \cdot f_{Ga} - 4 \cdot f_P \\ F_{420} = 4 \cdot f_{Ga} + 4 \cdot f_P [\cos(2\pi \cdot 3) + i \cdot \sin(2\pi \cdot 3)] = 4 \cdot f_{Ga} + 4 \cdot f_P \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} I_{331} = |F_{331}|^2 = 16 \cdot (f_{Ga} - f_P)^2 \\ I_{420} = |F_{420}|^2 = 16 \cdot (f_{Ga} + f_P)^2 \\ I_{rel} = \frac{74,25}{110,25} = 0,67 \end{cases} \quad (6)$$

Caso $NaCl$:

$$I_{rel} = \frac{16 \cdot (f_{Ga} - f_P)^2}{16 \cdot (f_{Ga} + f_P)^2} = \frac{110,25}{650,25} = 0,17 \quad (7)$$

Caso Zns :

$$I_{rel} = \frac{|4 \cdot f_{Ga} - 4 \cdot i \cdot f_P|^2}{(4 \cdot f_{Ga} - 4 \cdot f_P)^2} = \frac{380,25}{110,25} = 3,45 \quad (8)$$

Mirando a las intensidad relativas del esquema de la pregunta, podemos concluir que esta compuesto tiene la estructura de ZnS , porque el pico debido al plano (4,2,0) es mucho más pequeño que el pico de (3,3,1). Además ya hubiéramos podido determinar que la muestra no tiene una estructura de tipo $CsCl$ porque el número de átomos dentro de la celda unidad no corresponde a lo dado en el ejercicio.

Su parámetro de malla se calcula como el parámetro de malla de la galena en el informe, usando la relación de Bragg y la ecuación (3). El valor obtenido es $d = 1,25$ angstrom y $a = 5,45$ angstrom, usando el valor de $\theta = 38,03$ grados.

4.4. Cuestión 4

El mejor ángulo de incidencia es probablemente un ángulo pequeño, para tener una intensidad mayor (la intensidad de los picos disminuye con θ) pero no demasiado para evitar problemas (por ejemplo, la fuente de rayos X podría enviar directamente rayos dentro del detector, sin que entran en contacto con la muestra, lo que daría resultados falsos). Se ve claramente en las figuras del informe que los mejores picos se obtienen a ángulo pequeño.

4.5. Cuestión 5

Como ya explicado dentro del informe, este fenómeno de atenuación viene de diferentes parámetros. El primero y el más importante es la dependencia fuerte del factor de scattering atómico con el ángulo

de incidencia, como se puede ver en el slide 17 de la presentación de preparación del laboratorio. El segundo efecto que se añade también, pero que tiene un impacto un poco menor, viene de las vibraciones térmicas de los átomos del sólido. Estos pequeños cambios en la posición de los átomos cambian un poco la distancia entre ellos, y entonces cambian la condición de interferencia constructiva de Bragg.

4.6. Cuestión 6

Como ya explicado en el informe, múltiples parámetros influyen sobre el valor de la intensidad de los picos. En esta práctica, solo se consideran algunos (factor de estructura, y efecto de la multiplicidad de los planos). Pero hay muchos otros parámetros que juegan un papel importante también, como el factor de polarización de la luz incidente, la temperatura, la posición y orientación de los cristales del polvo de muestra (este efecto es por supuesto directamente en relación con la preparación de la muestra y es la razón porque hemos tenido que cuidar a preparar bien la muestra, con el método explicado en este informe).

4.7. Cuestión 7

Los monocromadores permiten sacar de los rayos X emitidos por el tubo (que tienen un rango de longitudes de onda) una sola (idealmente, por lo menos) longitud de onda, para simplificar los cálculos con la relación de Bragg por ejemplo, que usa directamente el valor de la longitud de onda. En nuestro caso por ejemplo, teníamos picos "dobles" en el difractograma, porque con el tubo de rayos X de cobre, no se podía seleccionar exactamente una longitud de onda (el monocromador usado no permite separar las dos líneas de emisión α_1 y α_2). Un error aparece entonces en la determinación del máximo del pico porque cada pico que vemos es en realidad compuesto por dos picos ligeramente movidos. Con una sola longitud de onda, este problema no aparecería.

Las rendijas permiten dejar entrar o no los rayos X del tubo dentro del equipo, y permite trabajar más seguramente con el equipo cuando está funcionando. La ranura de divergencia permite colimar y focalizar los rayos X sobre la muestra y por fin, las ranuras de Soller son láminas que absorben las ondas electromagnéticas de direcciones no deseadas.

5. Conclusión

En conclusión, esta práctica era una manera de estudiar un poco más en detalle como funciona un difractómetro, en el laboratorio. Teníamos que estudiar la influencia de diferentes parámetros sobre el resultado final obtenido (como la preparación del polvo a partir de la muestra), para tener un resultado que nos permite tener informaciones precisas sobre la estructura de la muestra desconocida estudiada en el laboratorio.

El siguiente día consistía en el análisis de los resultados obtenidos y del difractograma de una muestra de galena con el programa TOPAS, para determinar el tipo de estructura de estas muestras y los diferentes parámetros de red en los dos casos. Hemos sido capaces de determinar que la galena tiene una estructura cúbica F de tipo $NaCl$, con un parámetro de red que tiene un valor entre 5,9281 Å (calculado a mano) y 5,9370 Å (usando las funciones integradas del programa TOPAS y el método de Rietveld para mejorar el resultado obtenido). Hemos también podido identificar la muestra desconocida del primer día en el laboratorio como siendo calcita (estructura hexagonal R $\bar{3}$, con un parámetro de red de 6,3747 Å y un ángulo de 120,18399°).