



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



**FACULTAD
DE INGENIERÍA**

“DIFRACCIÓN DE RX”

MATERIALES

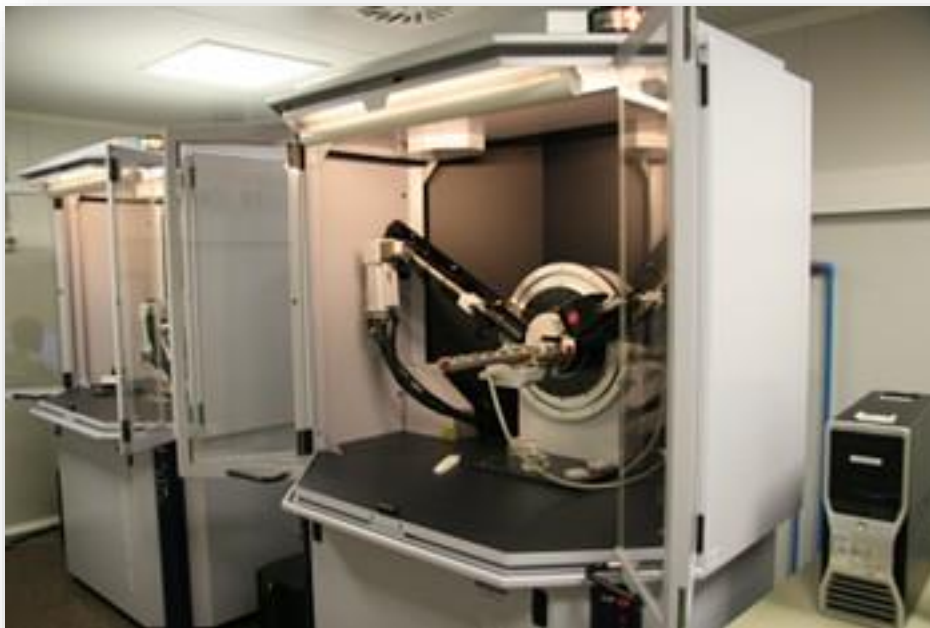
Prof. Titular: Dra. Ing. María J. Santillán

Prof. Adjunto: Dr. Ing. Claudio Careglio

Introducción a la Cristalografía. Donald Sands. Reverté. SA

DRX → Proporciona:

- Información detallada de la estructura 3D en estado sólido.
- Descripción geométrica en términos de distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión, etc.
- Información sobre empaquetamientos, interacciones intermoleculares, etc.



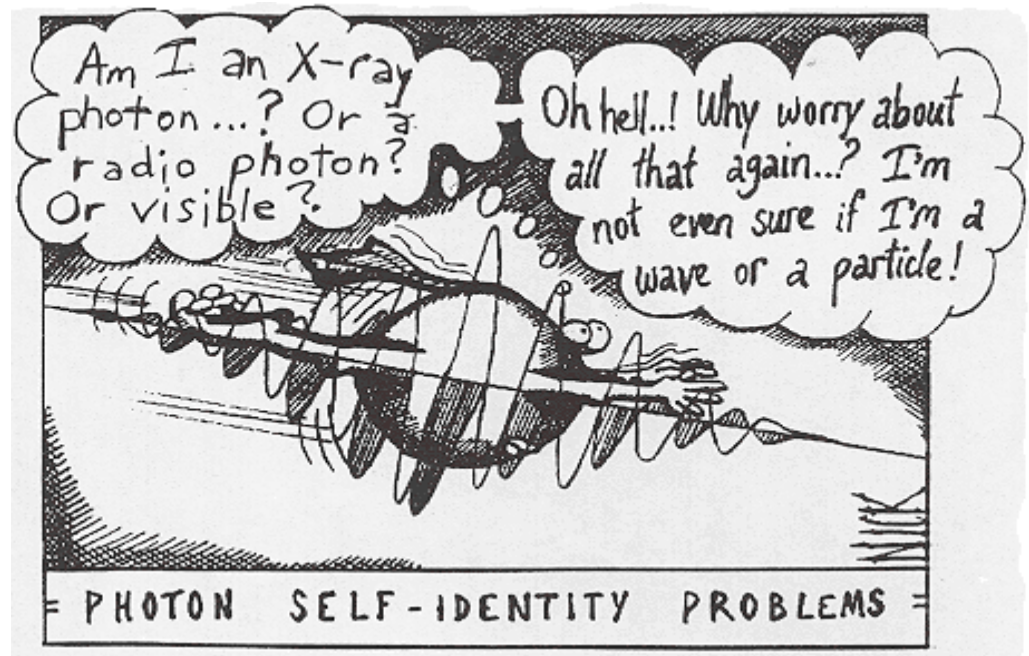
Rayos X

Descubiertos por Röntgen en 1895.

Usos actuales:

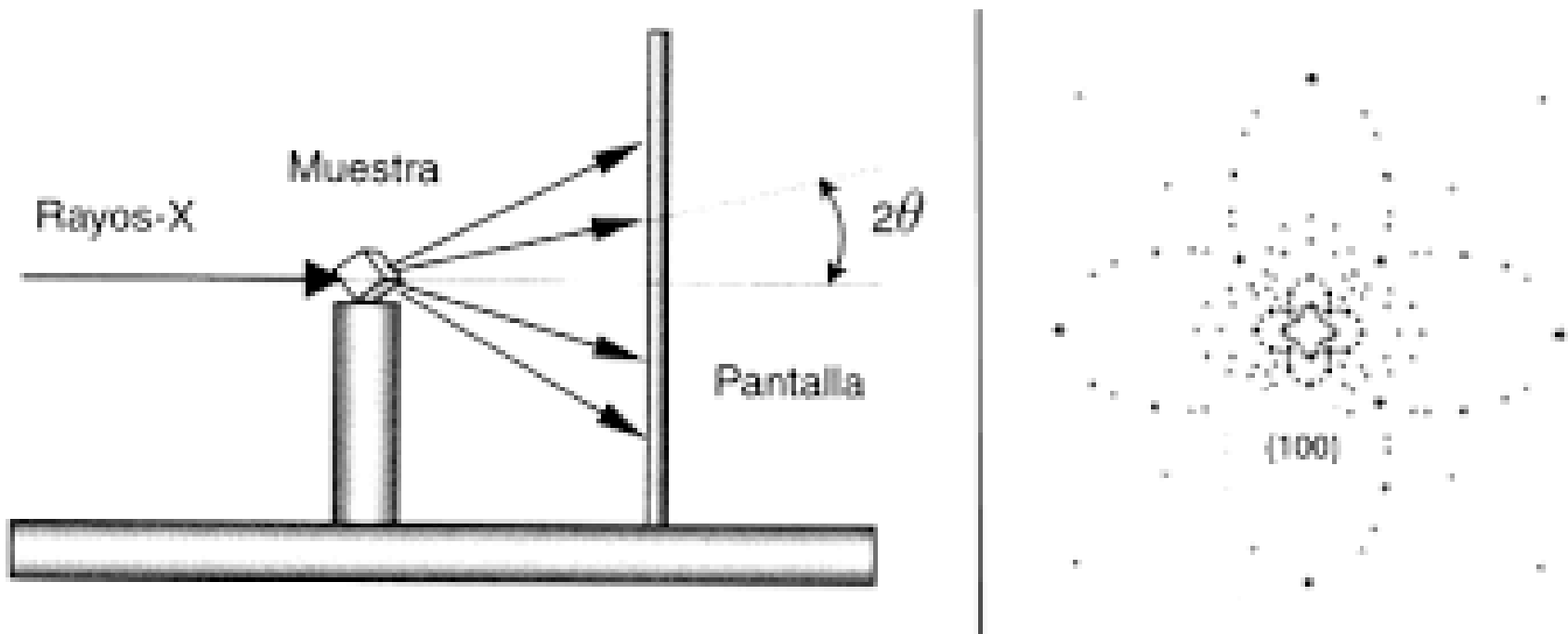
- Radiografía.
- Cristalografía.
- Espectroscopía de fluorescencia.

**Dualidad
onda-partícula**



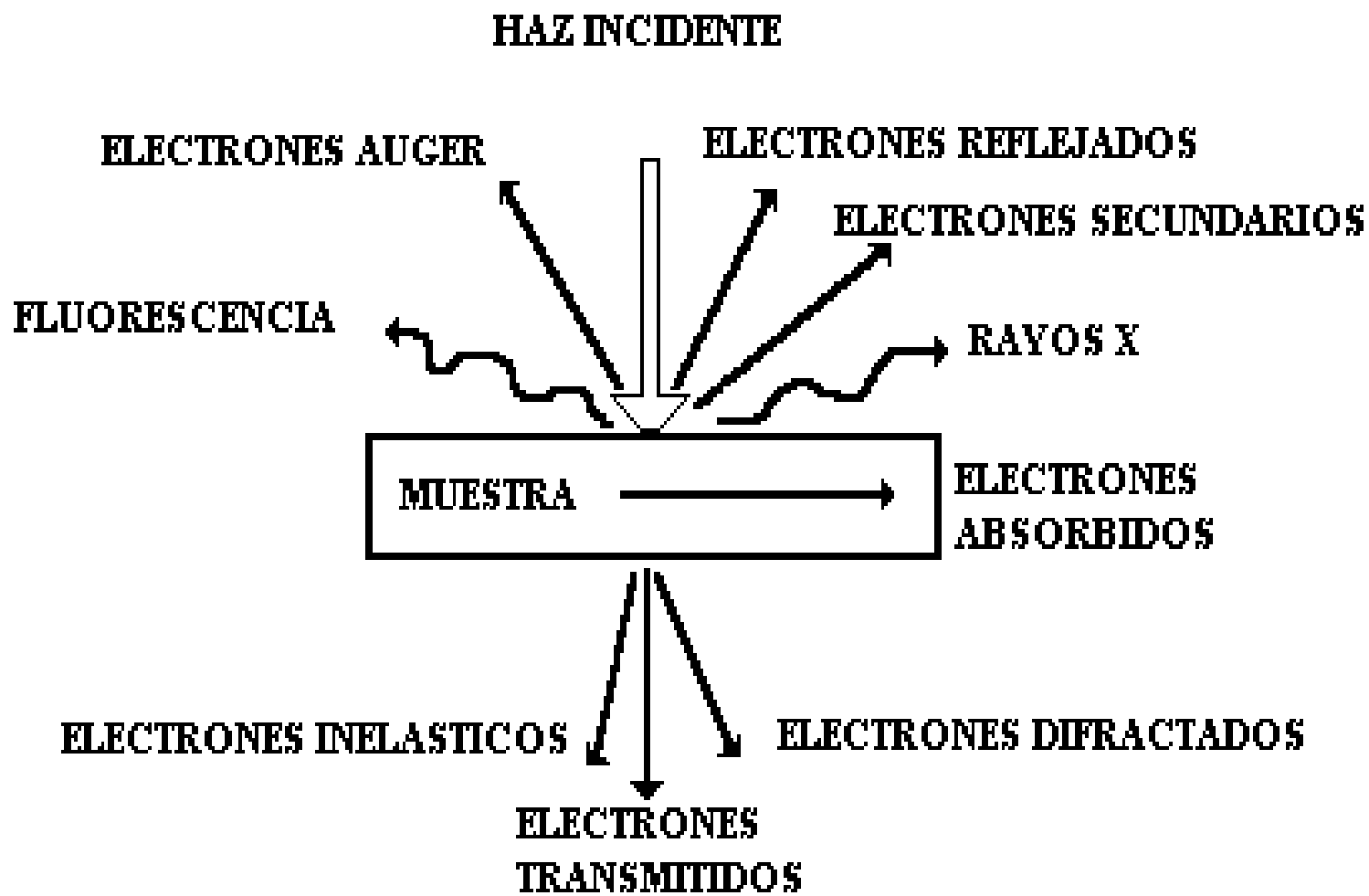
1912 → **Max Von Laue** (1879-1960) sugirió que los átomos de un cristal están espaciados a una distancia pequeña que les permite actuar como una rejilla de difracción 3D para los Rx.

• La disposición de los puntos resultantes del modelo de Laue depende de las disposiciones relativas de los átomos del cristal.

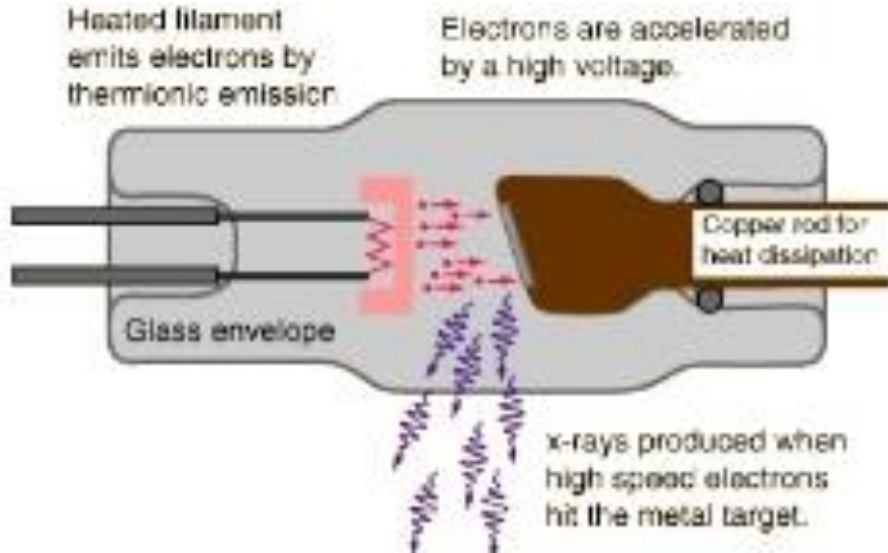
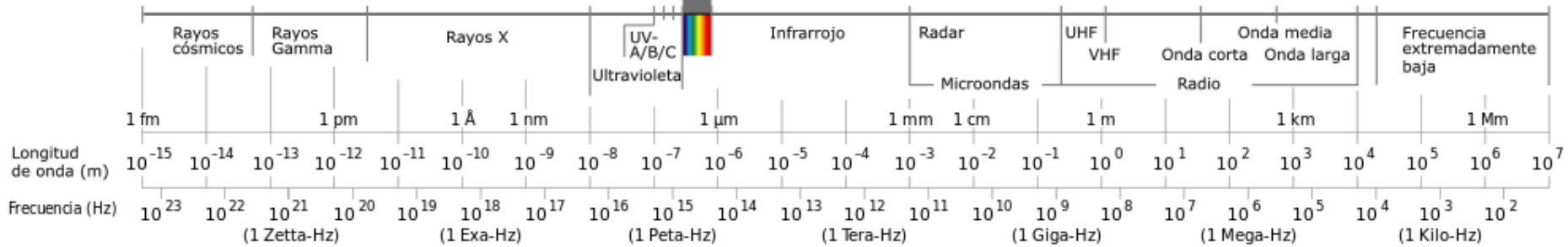


GENERACIÓN DE RAYOS X

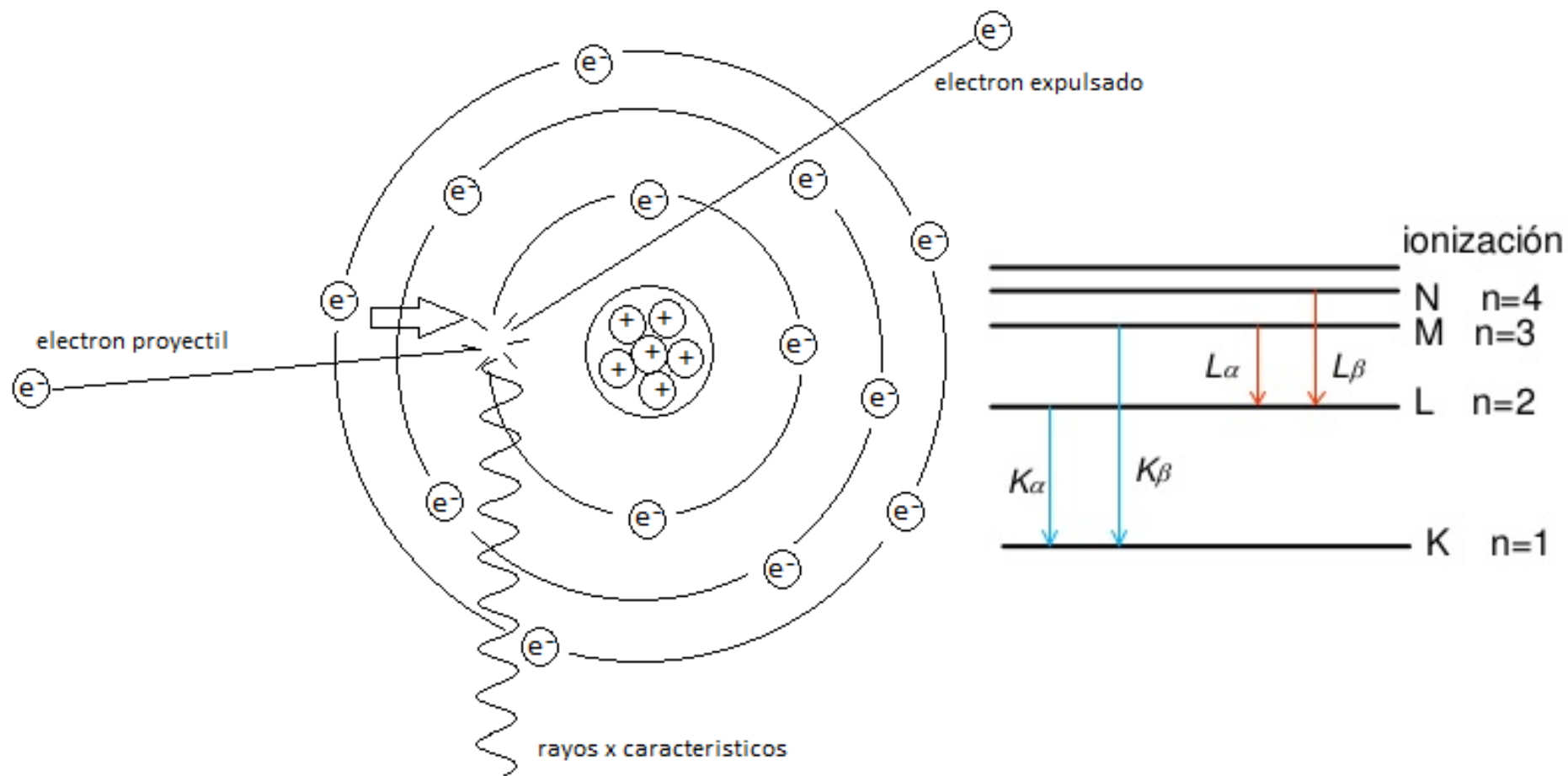
Interacción del haz de electrones con la materia



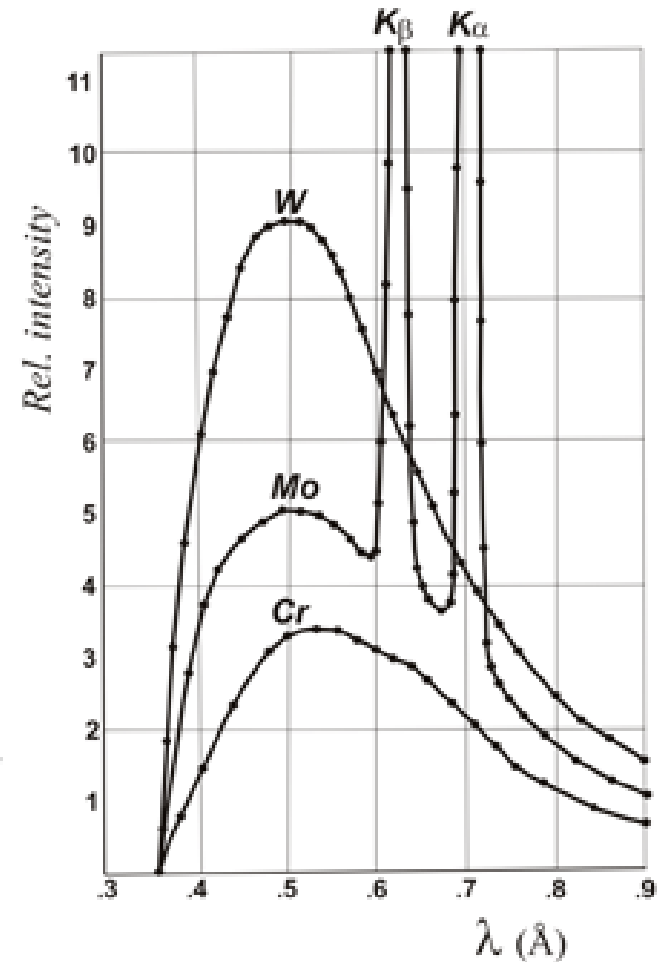
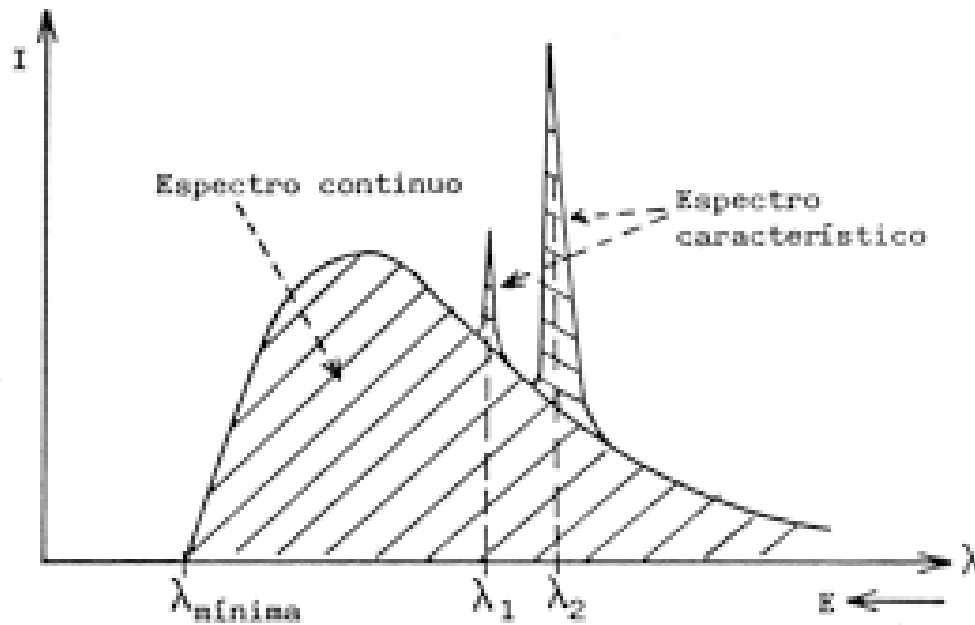
Espectro visible por el ojo humano (Luz)



Aplico alto voltaje (50 kV) por medio de un filamento incandescente (pasa una corriente i de bajo voltaje) y un metal puro (Cu, Mo, W), → corriente de 30 mA de electrones libres.



Espectro de RX

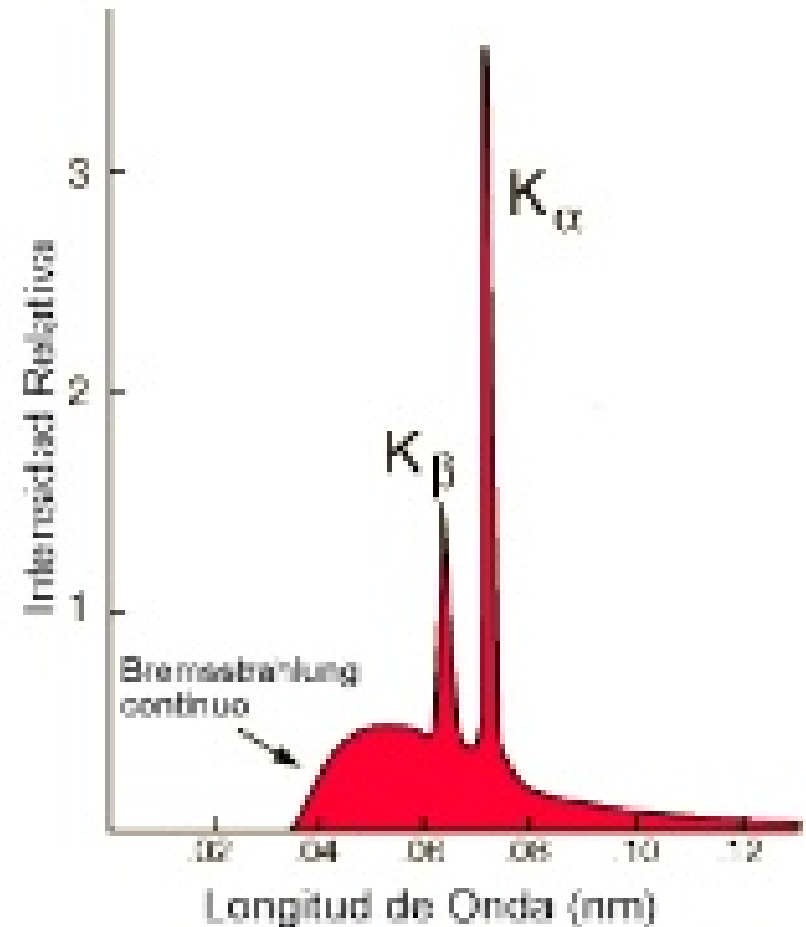


Bremsstrahlung: velocidad de frenado

Selección de longitud de onda (λ)

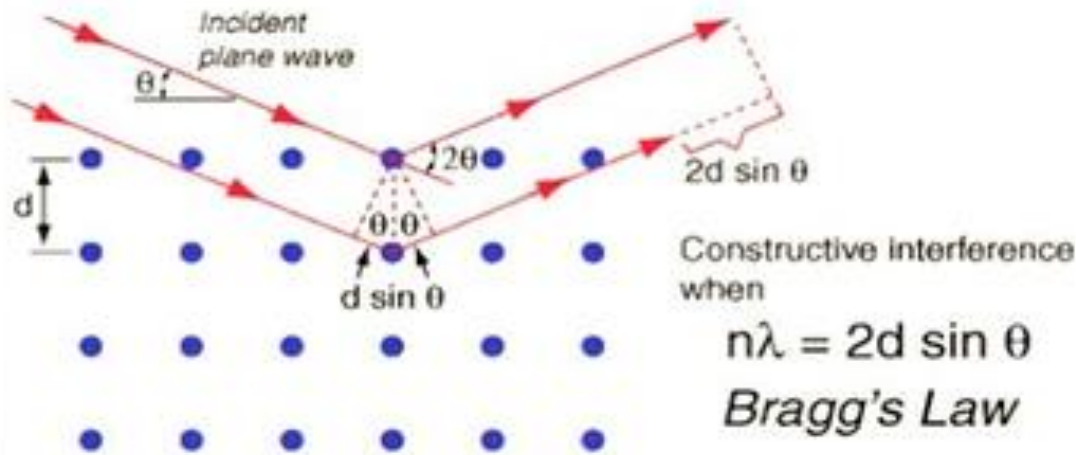
Cuando se usa un filtro se resalta la gran absorción que presenta un elemento dado justo debajo del borde de absorción K.

Los filtros beta, son filtros con coeficientes de absorción entre $K\alpha$ y $K\beta$, y que por tanto dejan pasar sólo las radiaciones que se encuentran muy cerca de $K\alpha$,



DIFRACCIÓN DE RAYOS X

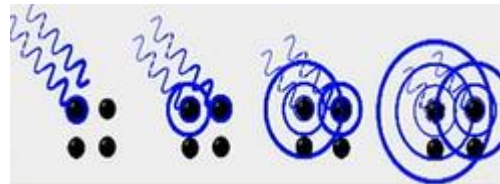
Haz de rayos X incide sobre un cristal \rightarrow provocará que los átomos dispersen la onda incidente tal que cada átomo produce una interferencia \rightarrow fenómeno de difracción.



$$\Delta \text{caminos ópticos} = 2d \sin \theta$$

Si hay interferencia constructiva

Cada familia de planos (d) tiene un ángulo θ que satisface la Ley



Factores que influyen en DRX

La intensidad del haz difractado depende de:

- a) La intensidad y la longitud de onda del haz incidente.
- b) El volumen de los cristales que difractan.
- c) El ángulo de difracción.
- d) La absorción de rayos X por el cristal.
- e) El arreglo experimental utilizado
- f) La estructura del cristal, es decir, del arreglo atómico , caracterizado por el “factor de estructura”.

Cálculo del Factor estructura

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j]$$

Indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unitaria.

Analizo el factor de estructura con tabla cristalográfica.

Usos de la DRX

Técnica versátil, no-destructiva y analítica para la determinación de:

- Fases
- Estructura
- Textura
- Tensiones

Que pudieran estar presentes en materiales:

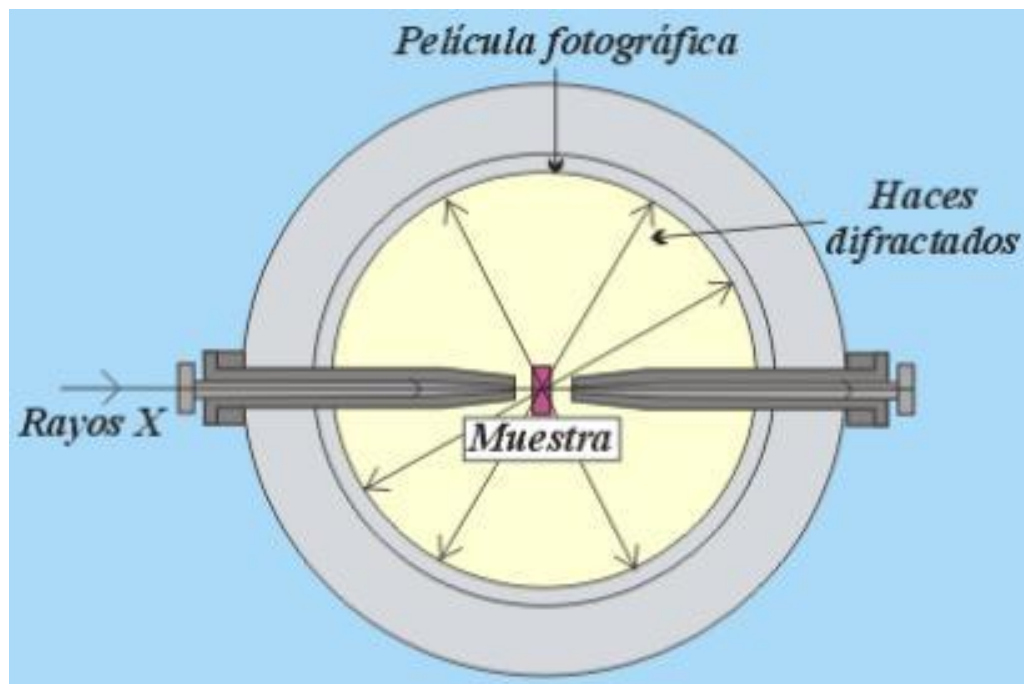
sólidos, polvos, y líquidos

Métodos de Difracción

Método	Radiación	Muestra	Detector	Información suministrada
Laue	Policromática	Monocristal	Película fotográfica	Simetría cristalina
Giratorio u oscilante	Monocromática	Monocristal	Película fotográfica	Parámetros cristalinos
Debye-Scherrer	Monocromática	Polvo cristalino	Película fotográfica	Parámetros cristalinos Identificación
Difractómetro de polvo	Monocromática	Polvo cristalino	Contador electrónico	Parámetros cristalinos Intensidades difractadas (Análisis cuantitativo de fases cristalinas) Identificación

Método de polvo

Un fino haz de rayos X monocromático se hace pasar por el sistema colimador e incide sobre la muestra, que está cuidadosamente centrada en el eje corto de la cámara, de tal manera que la muestra permanece en el haz mientras gira durante la exposición. Los rayos que no han sido desviados pasan a través y alrededor de la muestra y pasan por el obturador antes de salir de la cámara.



haz monocromático de rayos X incide en la muestra, se producen Simultáneamente todas las difracciones posibles

Sólo se registrarán reflexiones con pequeños valores de 2θ .

Funcionamiento del difractómetro de rayos x

El equipo de rayos-X consta de las siguientes partes:

- a) Fuente de rayos-x
- b) Goniómetro de 2 círculos (θ y 2θ)
- c) Portamuestras
- d) Detector
- e) Computadora para control del instrumento y análisis de datos.



Dra. María J. Santillán

Preparación de la muestra de DRX

1)



2)



3)



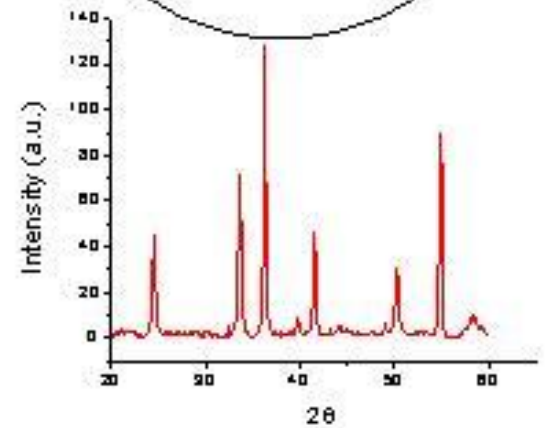
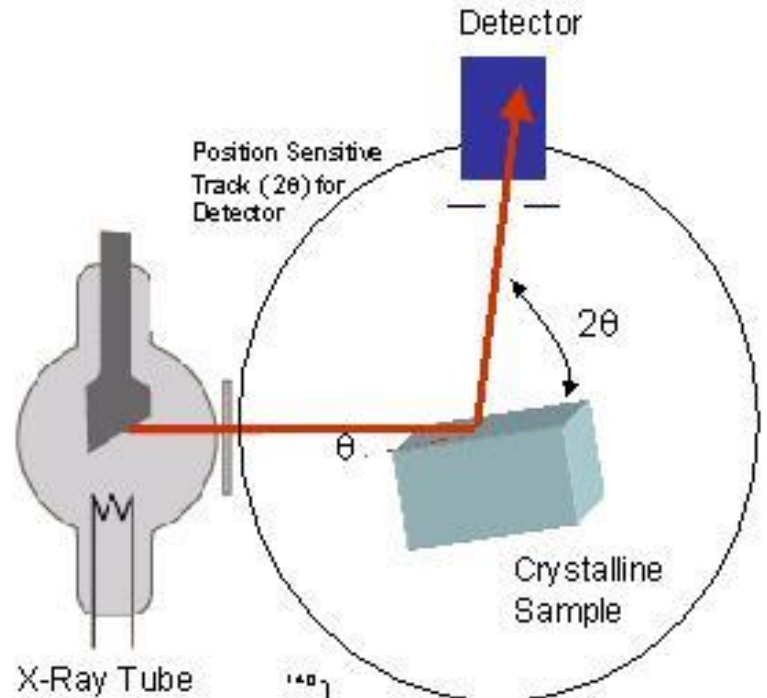
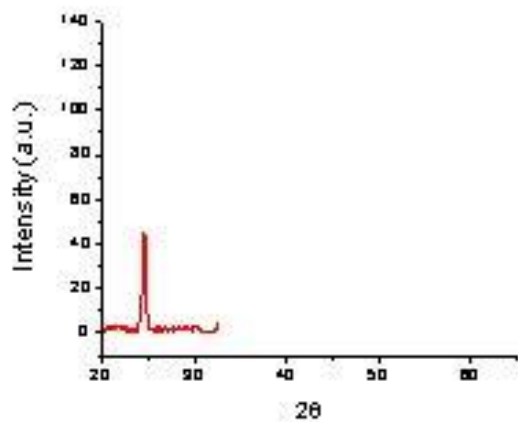
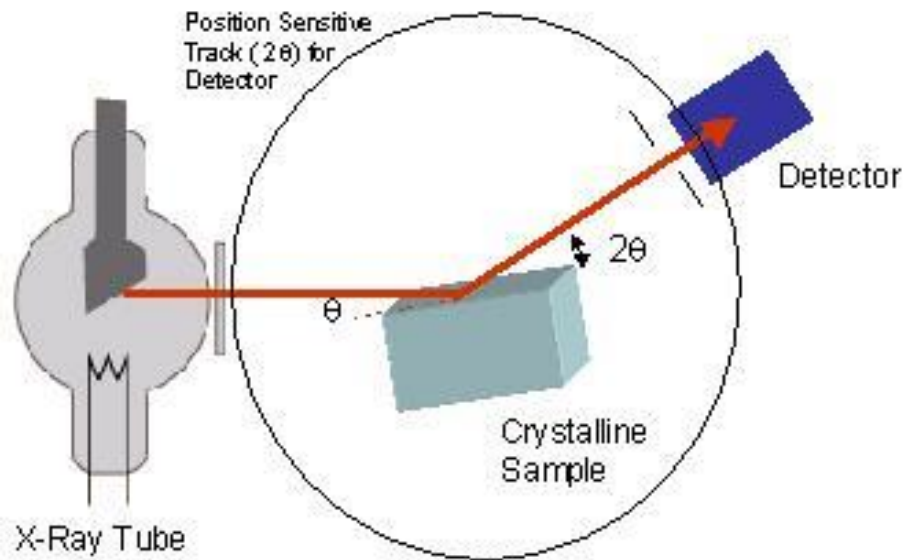
Muestra aleatoria → igual probabilidad de exposición de los planos a la radiación



La muestra se coloca frente a los rayos X y se hace girar en un ángulo θ , mientras el generador y el detector se desplazan un ángulo 2θ .



Condición de Bragg



TARJETA de IDENTIFICACIÓN de COMPUESTO

Joint Committee of Powder Diffraction Files (JCPDF)

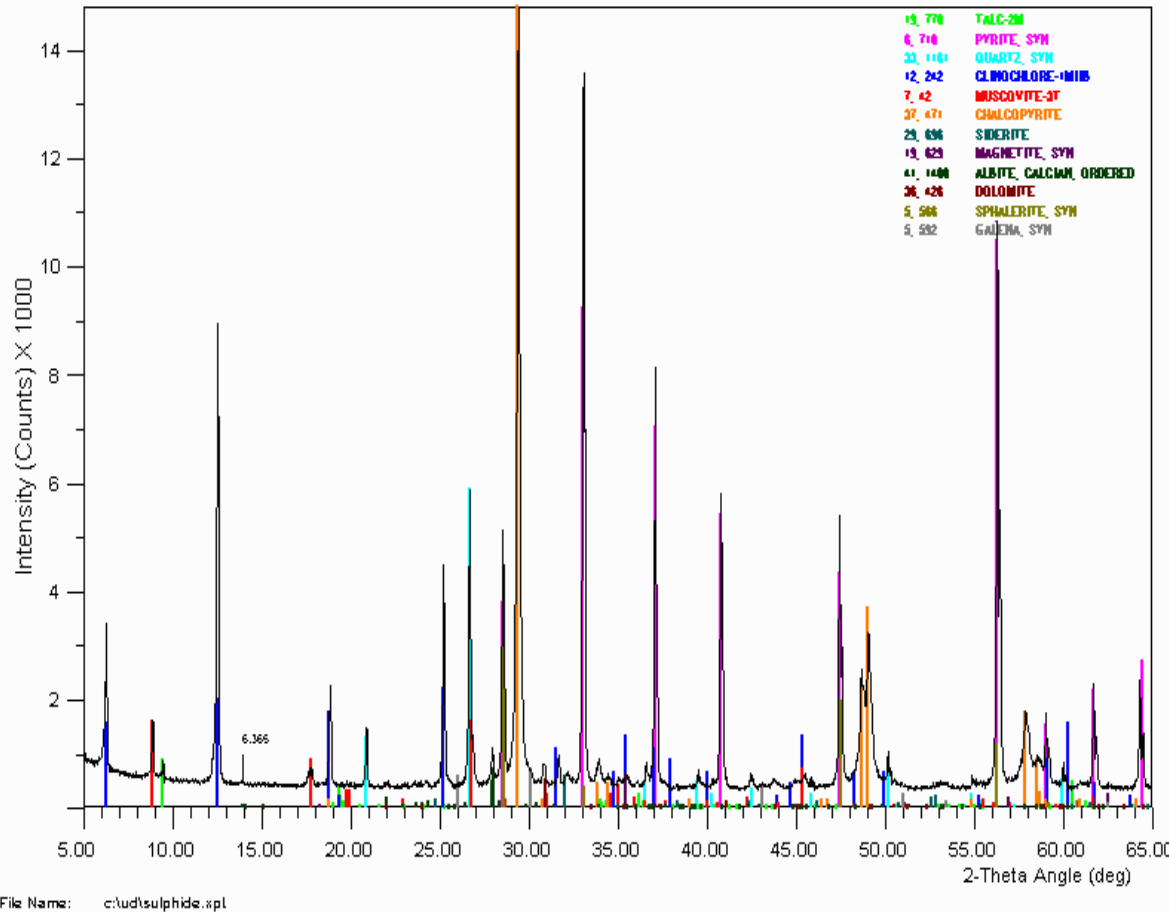
N° de archivo		Nombre del compuesto		Referencia bibliográfica																																														
N° de identificación química	12-0736 [Deleted]	(Ni, Fe)	Iron Nickel	Ref: Thompson, R., University British Columbia, Vancouver, Canada, Private Communication																																														
Densidad	Molecular Weight: 58.70	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>43.915</td> <td>100</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>75.442</td> <td>20</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>97.186</td> <td>10</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>51.191</td> <td>30</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>91.759</td> <td>40</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>				2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	43.915	100	1	1	1	75.442	20	2	2	0	97.186	10	2	2	2	51.191	30	2	0	0	91.759	40	3	1	1					
2θ	int					h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l																																
43.915	100					1	1	1	75.442	20	2	2	0	97.186	10	2	2	2																																
51.191	30	2	0	0	91.759	40	3	1	1																																									
Peso molecular	Volume[CD]: 45.12 Dx: 8.534 Dm: 8.01																																																	
Parámetros de la celda cristalina	S.G.: Fm3m (225) Cell Parameters: a 3.560 b c α β γ																																																	
Condiciones Experimentales	SS/FOM: F 5=8(0.120, 5) I/lor: Rad: FeKa Lambda: 1.9373 Filter: Mn d-sp:																																																	
	Mineral Name: Awaruite	Nombre mineral																																																

Los valores de 2θ

Se obtienen las distancias interplanares (índices de Miller)

Al menos 8 picos deben coincidir con el patrón.

Tamaño de partícula



Polimorfos

Multiwalled Carbon Nanotube Supported PtRu for the Anode of Direct Methanol Fuel Cells

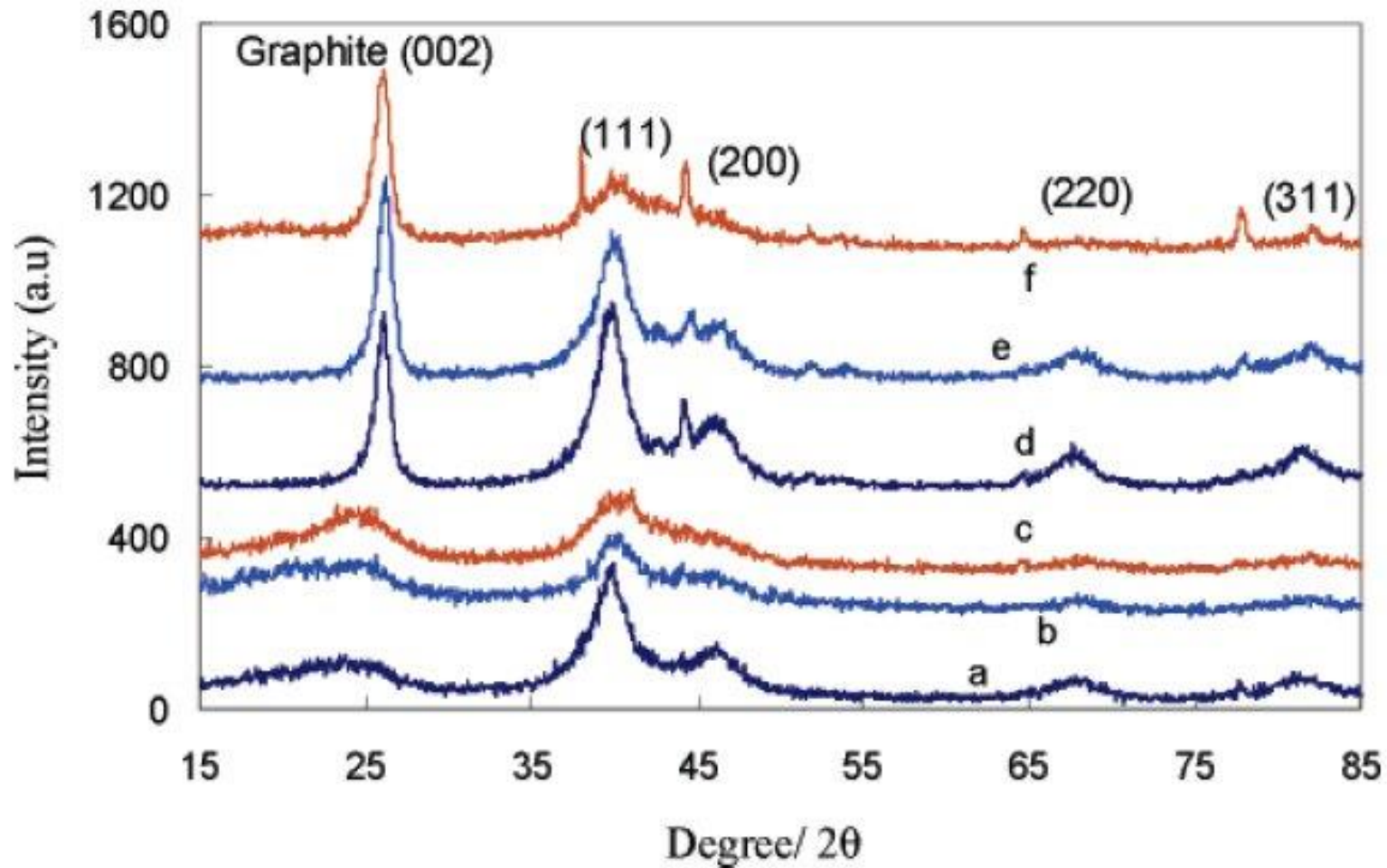
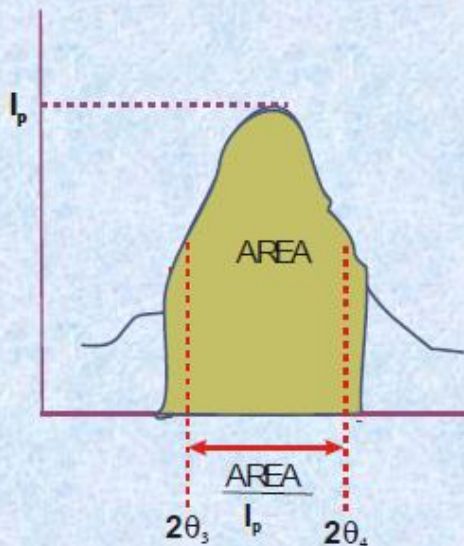
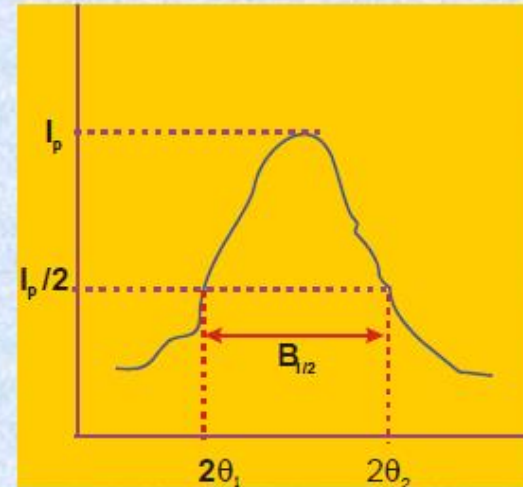


Figure 1. XRD patterns of (a) Pt/C, (b) PtRu(7:3)/C, (c) PtRu(1:1)/C, (d) Pt/MWCNTs, (e) PtRu(7:3)/MWCNTs, and (f) PtRu(1:1)/MWCNTs.

TAMAÑO DE CRISTALITA

Medidas del ancho de línea

Semi-ancho $B_{1/2} = \frac{I(2\theta_2) - I(2\theta_1)}{2}$



$B_i = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta) d(2\theta)$ Ancho integral B_i

Varianza o desviación cuadrática Standard

$$W_{2\theta} = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

COMPOSICIÓN QUÍMICA

- Técnica macroanalítica.
- Espectro característico de cada elemento presente
- Cuantificación → empleo de patrones
- Limitaciones → $Z > 5$ (efectos de absorción y dificultad de hallar cristales con grandes espaciados)

$$\frac{I_m}{I_p} = k \frac{C_m}{C_p}$$

K → factor de corrección que tiene en cuenta los efectos matriciales

MÉTODO DE RIETVELD

determinar una estructura

Se parte de:

Modelo atómico de la estructura, un difractograma de alta calidad (barrido a pasos pequeños) y una muestra constituida por uno o varios compuestos.

Refina



Parámetros de red

Posiciones atómicas

Tamaño de cristal

Cuantificar fases cristalinas

Difractograma experimental



Difractograma teórico de la estructura refinada

Diferencias en el ruido y el fondo

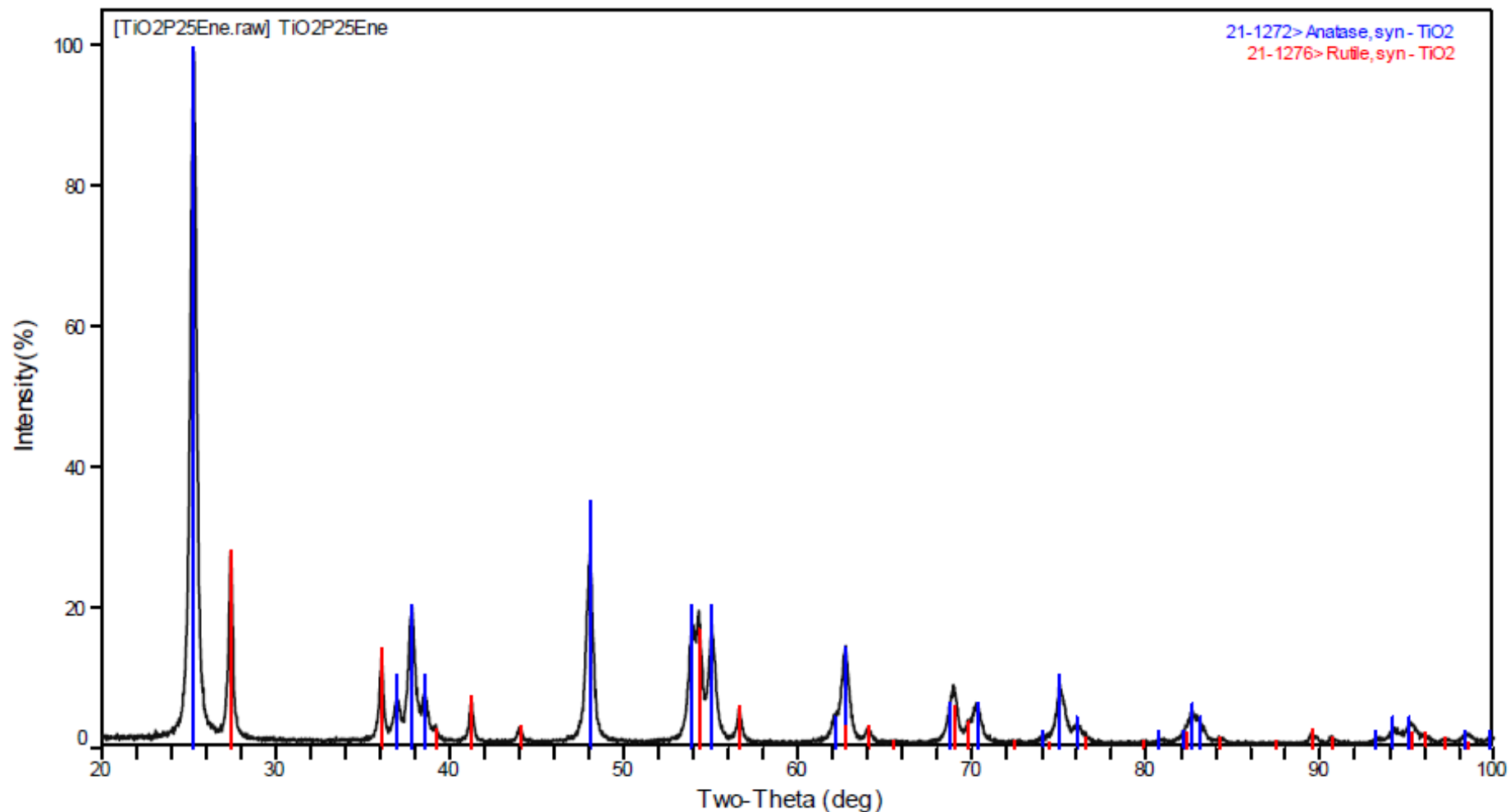
Residuo del factor de Bragg

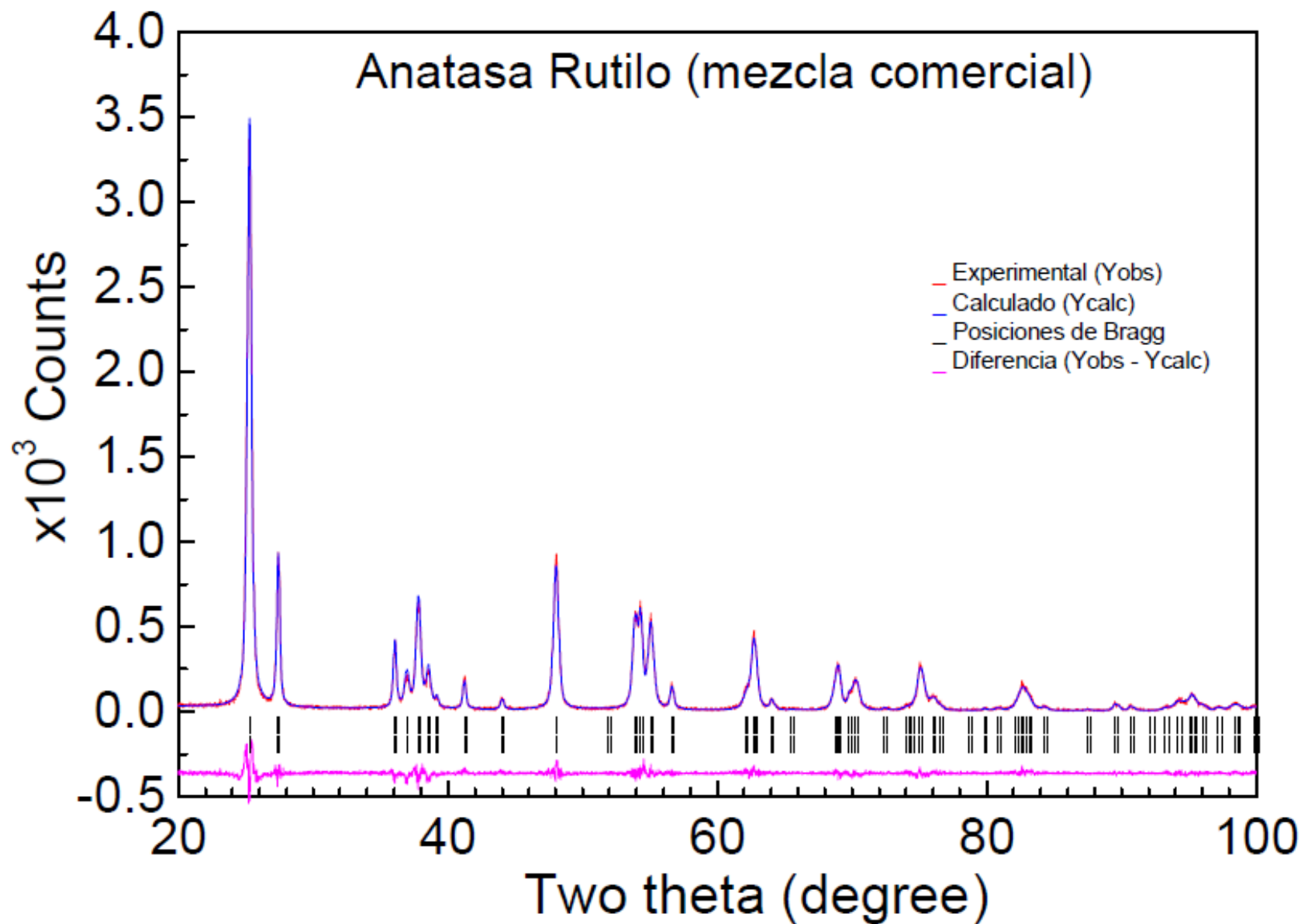
$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}}$$

Criterios para juzgar la calidad del refinamiento Rietveld

El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia.

Ejemplo del método de refinamiento Rietveld en TiO_2





Resultados del Método de Rietveld

Nombre del Mineral	Fórmula	Valor del parámetro refinado
Anatasa	TiO ₂	a = 3.786 (Å)
		b = 3.786 (Å)
		c = 9.540 (Å)
		Tamaño promedio de cristal 224.5 Å
		Microdeformación 24.8 %
		% en peso 65.7
Rutilo	TiO ₂	a = 4.594 (Å)
		b = 4.594 (Å)
		c = 2.959 (Å)
		Tamaño promedio de cristal 318.5 Å
		Microdeformación 9.54 %
		% en peso 34.3

TERMODIFRACCIÓN

Variar la temperatura mientras se hace el difractograma para ver el comportamiento de los materiales en función de la temperatura.

