

## MÉTODOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

---

### Métodos de Difracción de rayos X.

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Como incluso los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal viene determinada por la expresión de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción  $q$  y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina  $d$ , según  $m \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin q$ , donde  $m$  representa el orden de difracción.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celdilla unidad.

En base a lo anterior, no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados; sin embargo, algunos compuestos orgánicos complejos de tipo similar producen modelos muy parecidos. Esto quiere decir que el modelo de difracción es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes cristalinos de una mezcla.

En la obtención de la información que nos proporciona la difracción de los rayos X, se pueden distinguir dos aspectos diferenciados y complementarios: por una parte, la

geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celdilla elemental del cristal, de modo que conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino. El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que estos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

El fenómeno de difracción puede interpretarse de un modo más fácil siguiendo el concepto del retículo recíproco, en el que un plano se representa por una línea dibujada perpendicular al plano y la orientación espacial de esta línea describe la orientación del plano. La longitud de la línea puede ser fijada en proporción inversa al espaciamiento interplanar del plano que representa. Cuando se traza una normal para cada plano de un cristal y las normales se dibujan a partir de un origen común, los puntos terminales de estas normales constituyen el orden reticular, de modo que la distancia de cada punto al origen es la recíproca del espaciamiento interplanar de los planos que representa.

El cristal, en un experimento de difracción, se puede dibujar en el centro de una esfera de radio unitario, con el retículo recíproco de este cristal centrado en el punto en donde el haz directo sale de la esfera. Como la orientación del retículo recíproco es constante con respecto a la del cristal, si éste se hace girar, el retículo también puede representarse en posición rotatoria. Cuando un punto del retículo recíproco intersecta a la esfera, el cristal emite una reflexión en el centro de la esfera que pasa por el punto de intersección señalado. Si un haz de rayos X es monocromático, habrá sólo un número limitado de ángulos en los cuales ocurrirá la difracción del haz, de modo que los ángulos reales están determinados por la longitud de onda y el espaciamiento entre los diversos planos del cristal. De ahí surgen los distintos modelos de difracción, que han originado los distintos métodos para su resolución completa.

En general, existen tres grandes grupos de técnicas de difracción de rayos X, las cuales van a ser descritas brevemente en los apartados siguientes:

1. Con radiación policromática y monocristal estacionario. Se trata del método de Laue.
2. Con radiación monocromática y monocristal móvil (movimiento de rotación total o parcial, o de precesión, alrededor de ejes convenientemente elegidos, y sobre película fotográfica o contador, estacionaria o móvil).
3. Se trata de los métodos del cristal giratorio, cristal oscilatorio, de Weissenberg, de precesión y el difractómetro de monocristales. Con radiación monocromática y polvo cristalino (existen simultáneamente todas las posibles orientaciones en los cristalitos). Se trata de las cámaras de polvo de película plana, cilíndrica o de focalización, junto con el difractómetro de polvo.

## La ecuación de Bragg.

La ecuación conocida como de Ley Bragg, expresa de manera sencilla las condiciones que se deben cumplir para producirse el fenómeno de la difracción en los cristales. Aunque los rayos X eran verdaderamente difractados por un plano cristalino, esto sólo sucedía en ciertas condiciones para un cierto grupo de planos paralelos, no de un modo continuo, que deben satisfacer la ecuación  $n\lambda = 2d\sin \theta$ , donde  $n$  es un número entero (1, 2, 3, ...  $n$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  la distancia entre los planos paralelos sucesivos y  $\theta$  el ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X sobre el plano considerado.

Se sabe que los cristales están formados por grupos de átomos con una repetición periódica en puntos reticulares, y las caras que van a aparecer en el cristal son las paralelas a los planos atómicos que tienen mayor densidad de puntos reticulares. Paralelamente a cada uno de estos planos existe una familia de planos idénticos equidistantes. Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, penetra en él y la reflexión que resulta no se produce en un solo plano sino en una serie casi infinita de planos paralelos, cada uno de ellos contribuyendo un poco a la reflexión total. Con el fin de que sea suficientemente intensa, las reflexiones individuales deben estar en fase entre sí para reforzar la intensidad reflejada.

Según la ecuación anterior, para un espaciado y una longitud de onda dados, las reflexiones solo se producen para aquellos ángulos que satisfacen la ecuación. El método de Bragg consiste en que, suponemos por ejemplo, que un haz monocromático de rayos X es paralelo a una lámina de exfoliación de halita, y la placa se monta de tal manera que puede girar alrededor de un eje normal al haz de rayos X. Al girar lentamente la halita no hay reflexión hasta que el rayo incidente hace un ángulo  $\theta$  que satisface la ecuación de Bragg con  $n = 1$ . Si se continúa girando, aparecen nuevas reflexiones cuando la ecuación satisface ciertos ángulos con  $N = 2, 3, 4, \dots$ , etc. Estas se conocen como reflexiones de primero, segundo, tercer orden etc.

El cristal está formado por una red tridimensional con una periodicidad característica a lo largo de cada uno de los ejes cristalográficos, de modo que esta red actúa como un retículo tridimensional en la difracción de los rayos X. Nos podemos imaginar la difracción ocurriendo de manera independiente según cada una de las filas de átomos paralelas a los ejes cristalográficos, aunque para que se registre un rayo difractado en la película es necesario que la difracción según las filas en tres dimensiones estén en fase, esto es, cuando tienen una diferencia de camino igual a un número entero de longitudes de onda. Cuando se cumple la ecuación de Bragg, se producen los rayos difractados que forman un cono con la fila de átomos como eje del mismo. Como los rayos difractados también estarán en fase para el mismo ángulo pero al otro lado del haz incidente, existirá otro cono invertido con respecto al primero. Cuanto mayor sea  $n$ , mayor es el valor del ángulo de difracción y el cono será más cerrado. Aunque todos tienen el mismo eje y vértice, que es precisamente la intersección del haz primario y la fila de átomos.

En una red tridimensional existen otras dos direcciones axiales, cada una de ellas con su periodicidad característica de puntos difractantes, capaz de generar su propio conjunto de conos con ángulos característicos. Los conos de difracción de estas tres filas de átomos se cortarían entre sí, pero solo cuando los tres lo hacen según una misma recta aparecerá un haz difractado. Esta línea es la dirección del haz que se registra como una mancha en la película; en las demás direcciones, la interferencia cancela el rayo, y cuando los tres conos se cortan según una recta común, también se cumple la ecuación de Bragg.

Con objeto de satisfacer las condiciones de difracción recogidas en la ecuación que rige la Ley de Bragg, como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, se observa que existirán distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, se comprueba que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico, por lo que se considera como una verdadera huella dactilar de las mismas.

### **El método de Laue.**

En este método se utiliza un monocristal estacionario, y se sitúa una placa fotográfica o película plana encerrada en un sobre a prueba de luz a una distancia conocida, generalmente a 5 cm del cristal. Un haz de rayos X blancos se hace incidir en el cristal perpendicularmente a la placa fotográfica. El haz directo produce un ennegrecimiento en el centro de la película y, por tanto, generalmente se pone un pequeño disco de plomo delante de la película para interceptarlo y absorberlo.

El ángulo de incidencia entre el haz de rayos X y los distintos planos atómicos con su espaciado característico es un dato fijo. Sin embargo, como todas las longitudes de onda se hallan presentes, se puede satisfacer la Ley de Bragg para cada familia de planos atómicos si la relación  $2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$  está comprendido en el rango de longitudes de onda que produce el tubo. Alrededor del punto central en una fotografía Laue aparecen manchas de difracción, cada una de ellas el resultado de la reflexión de los rayos X sobre una serie dada de planos atómicos.

El método de Laue, aunque de gran interés histórico, ha sido en gran parte reemplazado por otros métodos más potentes de análisis. Hoy día se emplea generalmente para determinar la simetría: si un cristal se orienta de tal manera que el haz incidente sea paralelo a un elemento de simetría, la disposición de las manchas en la fotografía revela su simetría. Una fotografía según este método de un mineral tomado con el haz incidente paralelo al eje binario de un cristal monoclinico, mostrará una disposición binaria de manchas; si el haz es paralelo al plano de simetría, la fotografía presentará una línea de simetría; si es un cristal rómbico mostrará una distribución doble de las manchas, con dos ejes de simetría.

Un inconveniente que surge con esta técnica es que los rayos X no distinguen entre extremos opuestos de un eje polar, y por eso los efectos de difracción introducen siempre un centro de simetría.

### **Métodos de rotación o del cristal giratorio.**

En el método del cristal giratorio y las técnicas que derivan de él, se emplea un monocristal. El cristal debe orientarse de tal manera que pueda hacerse girar según uno de los ejes cristalográficos principales. Si aparecen las caras, la orientación se realiza más fácilmente en un goniómetro óptico; sin caras, la orientación es posible pero laboriosa. La cámara es un cilindro de diámetro conocido, coaxial con el eje de giro del cristal, y que lleva en su interior una película fotográfica protegida de la luz por una cubierta de papel negro. El haz de rayos X monocromáticos entra en la cámara a través de un colimador e incide sobre el cristal. En estas condiciones, con el cristal quieto, solo se producen reflexiones fortuitas. Sin embargo, si el cristal se hace girar lentamente, varias familias de planos reticulares serán llevados a posiciones tales que para ellos el ángulo  $\theta$  con una  $h$  dada cumpla la ecuación de Bragg. Una familia de planos dada producirá reflexiones separadas cuando  $N = 1, 2, 3$ , etc.

Cuando se toma una fotografía de rotación, el cristal gira alrededor de una de las filas reticulares principales, generalmente un eje cristalográfico. Esta fila reticular es perpendicular al haz incidente, y por lo tanto los rayos difractados estarán siempre contenidos en conos cuyos ejes son comunes con el eje de rotación del cristal. Asimismo, este eje es el de la película cilíndrica, por lo que la intersección de los conos sobre la película será una serie de círculos, que al revelar la película y aplanarse aparecen como líneas rectas paralelas. Cada una de ellas es una línea de capa, que corresponde a un cono de rayos difractados para los cuales  $n$  tiene un cierto valor entero. De esta forma, la línea de capa que incluye el rayo incidente se denomina capa cero o ecuador, la primera línea es la que cumple  $n = 1$ , la segunda  $n = 2$  y así sucesivamente. Las líneas de capa no son continuas puesto que las distintas manchas de difracción aparecen solo cuando los tres conos se cortan.

La separación de las líneas de capa viene condicionada por los ángulos de los conos, que a su vez depende de la periodicidad de la fila reticular alrededor de la cual se hace girar el cristal. Por lo tanto, conociendo el diámetro de la película cilíndrica, la longitud de onda de los rayos X y la distancia de la capa  $n$  sobre el ecuador en la película, podemos determinar el espaciado o periodo de identidad a lo largo del eje de rotación del cristal.

Si en el método del cristal giratorio se toman fotografías de rotación con el cristal girando alrededor de cada uno de los tres ejes cristalográficos, podemos determinar las dimensiones de la celda unidad, de modo que los periodos de identidad determinados al girar el cristal sucesivamente son las aristas de la celda unidad, lo cual es cierto sea cual fuere la simetría del cristal. No obstante, en el sistema cúbico

basta una sola fotografía para determinar la magnitud de la arista; en el hexagonal y tetragonal hacen falta dos.

Es deseable identificar con frecuencia aquellas manchas específicas que aparezcan en la película y, por tanto, los planos atómicos correspondientes. Este proceso de correlación, llamado numeración del diagrama no puede hacerse con una fotografía de rotación, puesto que la orientación cristalina no se conoce completamente. Sin embargo, se han ideado varias modificaciones del método de rotación para permitir una numeración completa de las rotaciones. Las más corrientemente utilizadas son los métodos de Weissenberg y de precesión.

En el método Weissenberg, la cámara se traslada acercándose y alejándose durante la rotación del cristal, y las manchas de una línea de capa se esparcen en festones sobre la película, de modo que aunque es muy laborioso, cada mancha puede ser numerada. El método de precesión suministra la misma información en una forma más directa; en este método, un cristal y una película plana se mueven con movimiento giratorio complejo, compensando mecánicamente las distorsiones producidas por el método anterior. De este modo, se obtiene una gran cantidad de datos de una manera fácilmente utilizable, dejando claro que se puede obtener información valiosa de una fotografía de rotación sin necesidad de identificar las reflexiones individuales.

### **Método del polvo o de Debye-Scherrer.**

La relativa escasez de los cristales verdaderamente bien formados y la dificultad de llevar a cabo la precisa orientación requerida por los métodos de Laue y de cristal giratorio llevaron al descubrimiento del método del polvo en la investigación de la difracción por rayos X. En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo, en forma de eje acicular de 0.2 a 0.3 mm de diámetro. Esta aguja o muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación; para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición.

La cámara de polvo es una caja plana en forma de disco con una aguja ajustable en el centro de la misma para montar la muestra. La pared cilíndrica está cortada diametralmente por un colimador y un obturador del rayo opuesto a aquel. Se sitúa la película dentro de la cámara, con dos agujeros perforados, de modo que el tubo del colimador y del obturador pasan a través de ellos una vez que la película se adapta adecuadamente a la superficie interna de la cámara.

Un fino haz de rayos X monocromáticos 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.

Cuando el haz monocromático de rayos X incide en la muestra, se producen simultáneamente todas las difracciones posibles. Si la orientación de las partículas cristalinas en la muestra es realmente al azar, para cada familia de planos atómicos con su espaciado característico existen muchas partículas cuya orientación es tal que forman el ángulo  $q$  apropiado con el rayo incidente, de tal manera que satisface la ley de Bragg. Las reflexiones de un conjunto de planos forman conos cuyo eje es el haz incidente y con un ángulo interno de  $4q$ . Todos los conjuntos de planos atómicos producen una serie de conos que corresponden a reflexiones de primero, segundo, tercero y órdenes más elevados. Las diferentes familias de planos con distintos espaciados  $d$  satisfarán la ecuación de Bragg para valores apropiados de  $q$  y para valores enteros de  $n$ , dando lugar a conjuntos diferentes de conos de haces reflejados.

Si los rayos que forman estos conos inciden sobre una placa fotográfica perpendicular al haz incidente, se observarán una serie de círculos concéntricos, aunque de esta manera solo se registrarán reflexiones con pequeños valores de  $2q$ .

Con el propósito de registrar reflexiones de  $2q$  hasta los  $180^\circ$ , la película se coloca en una cámara cilíndrica en cuyo eje se ha colocado la muestra. En estas condiciones, la película corta los conos de rayos reflejados según curvas tales que, como los ejes de los conos coinciden con el haz de rayos X, habrá dos líneas curvas simétricas por cada cono en la película, que estarán dispuestas a cada lado del orificio por el cual sale de la cámara el haz de rayos X, siendo la distancia angular entre estos arcos de  $4q$ .

Cuando se revela la película y se tiende plana, estos arcos tienen como centro los dos orificios de la película. Las reflexiones de ángulos pequeños tienen su centro en el orificio de salida de los rayos X, por el cual el obturador del rayo atraviesa la película. Desde este punto, los arcos aumentan de radio, hasta que se convierten en líneas rectas a partir de  $90^\circ$ . Las líneas correspondientes a reflexiones de  $2q$  mayores de  $90^\circ$  se curvan en la dirección opuesta y son concéntricas con el orificio de entrada de los rayos X. Estas reflexiones se conocen como de retroceso, y las primeras de transmisión. Si se emplea película plana, se puede calcular  $q$  midiendo simplemente los diámetros de los anillos, por lo que tiene la ventaja de permitir el cálculo del radio efectivo de la cámara directamente a través de la película.

Una vez que se ha determinado el ángulo  $q$  de una línea dada en la fotografía según el método del polvo, se puede calcular el espaciado correspondiente a la familia de planos que ha dado lugar a la reflexión, de acuerdo a la ecuación de Bragg. Como en general es imposible dar el orden de una reflexión dada,  $n$  toma el valor de 1, y  $d$  se determina en cada caso como si la línea fuera una reflexión de primer orden. Para las sustancias que cristalizan en el sistema cúbico y tetragonal, es relativamente fácil obtener los índices de las líneas de una fotografía obtenida por el método del polvo, y determinar así las dimensiones de la celda. Para los cristales de los otros sistemas, es

más difícil dar los índices, por lo que se requiere ayuda informática para realizar los cálculos rápidamente.

El método del polvo encuentra su aplicación principal en Mineralogía como una técnica de identificación, pudiendo utilizarse en este caso sin conocimiento alguno de la estructura o simetría del cristal. Cada sustancia cristalina da lugar a su propio diagrama de polvo, siendo característico de cada una al depender de su estructura interna. Para facilitar esta comparación e identificación, se recurre a la ayuda de las fichas de datos de difracción de rayos X preparadas por la ASTM, en las que se registran los espaciados reticulares de miles de sustancias cristalinas.

El método del polvo tiene otras aplicaciones. La variación de la composición química de una sustancia conocida implica la sustitución por átomos de tamaño algo diferente a los que debían ocupar los lugares de la red. Al variar las dimensiones de la celda fruto de esta sustitución, los espaciados reticulares cambian ligeramente y la posición de los espaciados reticulares cambian ligeramente, afectando a la posición de las líneas en la fotografía de polvo correspondiente. Midiendo estos pequeños cambios de posición en las líneas en un diagrama de polvo de sustancias de estructura conocida, se pueden detectar con exactitud cambios en la composición química. Además, las proporciones relativas de dos o más minerales en una mezcla pueden ser convenientemente determinadas mediante la comparación de las intensidades de las mismas líneas en la mezcla con las de los diagramas de control de composición conocida.

### **Difractómetro de rayos X.**

En los últimos años la utilidad del método del polvo ha crecido considerablemente y su campo se ha extendido como consecuencia de la introducción del difractómetro de rayos X. Este instrumento utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada, como se hace en el método de polvo fotográfico, pero registra la información en una cinta de papel. La muestra para el análisis difractométrico se prepara reduciéndola a polvo fino, que se extiende uniformemente sobre la superficie de un vidrio porta, usando una pequeña cantidad de aglomerante adhesivo. El instrumento está construido de tal manera que el porta, cuando se sitúa en posición, gira sobre un brazo hasta registrar los rayos X reflejados.

Cuando el instrumento se sitúa en posición cero, el haz de rayos X es paralelo al porta y pasa directamente al tubo contador. El porta y el tubo contador se mueven mediante engranajes distintos, de tal manera que mientras el porta gira un ángulo  $q$ , el tubo contador gira  $2q$ . El propósito de este montaje es mantener una relación tal entre la fuente de rayos X, muestra y tubo contador que no le sea posible al vidrio porta cortar ninguna reflexión.

Si la muestra ha sido preparada de forma adecuada, habrá millares de partículas pequeñísimas en el porta, dirigidas en todas las orientaciones de modo aleatorio. Igual



que ocurre en el método del polvo, todas las reflexiones posibles ocurren al mismo tiempo, pero en lugar de registrarlas todas al mismo tiempo en una película, el tubo contador las recibe separadamente. Cuando se encuentra en funcionamiento el equipo, la muestra, el tubo contador y el papel del registrador automático entran simultáneamente en movimiento. Si un plano atómico tiene un espaciado  $d$  que refleje con  $q = 20^\circ$ , no aparece evidencia de esta reflexión hasta que el tubo contador ha girado  $2q$ , o sea  $40^\circ$ . En este momento el rayo reflejado entra en el tubo contador y lo hace conductor, de modo que el impulso así generado se amplifica y mueve la pluma del registrador. A medida que el tubo del contador va recorriendo, el registrador inscribe el pico de la reflexión procedente de la muestra. El ángulo  $2q$  en el cual se ha producido la reflexión se puede leer directamente de la posición del pico en el papel. La altura de los picos son directamente proporcionales a las intensidades de las reflexiones que las provocaron.

El papel sobre el cual se registra está dividido en décimas de pulgada y se mueve a una velocidad constante, generalmente de 0.5 pulgadas por minuto. Con esta velocidad del papel y una velocidad de barrido del tubo contador de  $1^\circ$  por minuto, 0.5 pulgadas en el papel equivalen a  $2q$  de  $1^\circ$ . Las posiciones de los picos en el papel pueden leerse fácilmente para un  $2q$  de  $0.05^\circ$ , y los espaciados de los planos atómicos que los han originado pueden ser determinados mediante la ecuación de Bragg. Al igual que ocurría en el método del polvo fotográfico, todas las reflexiones se consideran de primer orden, a menos que el registro se clasifique para determinar las constantes de celda.

Aunque el difractómetro suministra datos similares a los que se obtienen por el método del polvo clásico, ofrece una serie de ventajas claras. El método del polvo requiere varias horas de exposición más el tiempo necesario para el revelado, fijado, lavado y secado de la película; en cambio, un registro por difractómetro puede hacerse en menos de una hora. Con frecuencia es difícil estimar la intensidad de las líneas en una fotografía de polvo, mientras que la altura del pico en una carta difractométrica puede ser determinada gráficamente con gran exactitud. Por último, el diagrama fotográfico debe ser medido con exactitud para medir los valores  $2q$ , mientras que en el registro difractométrico se leen directamente.