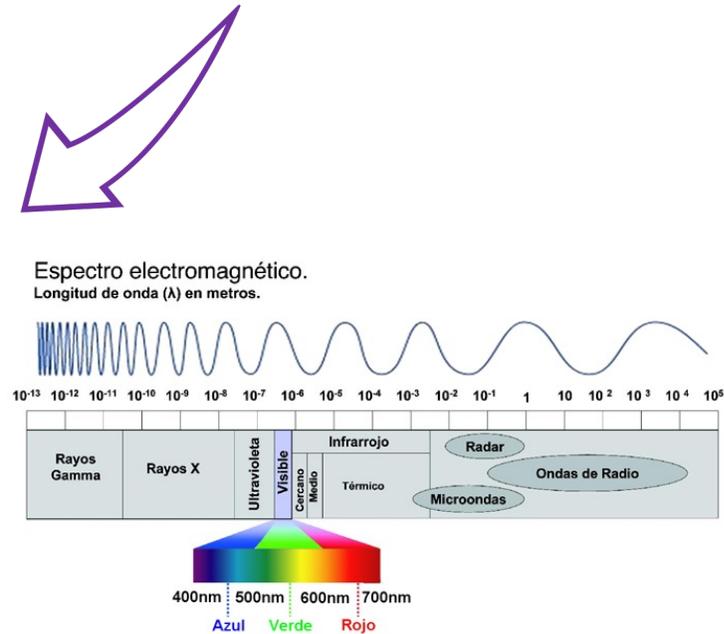
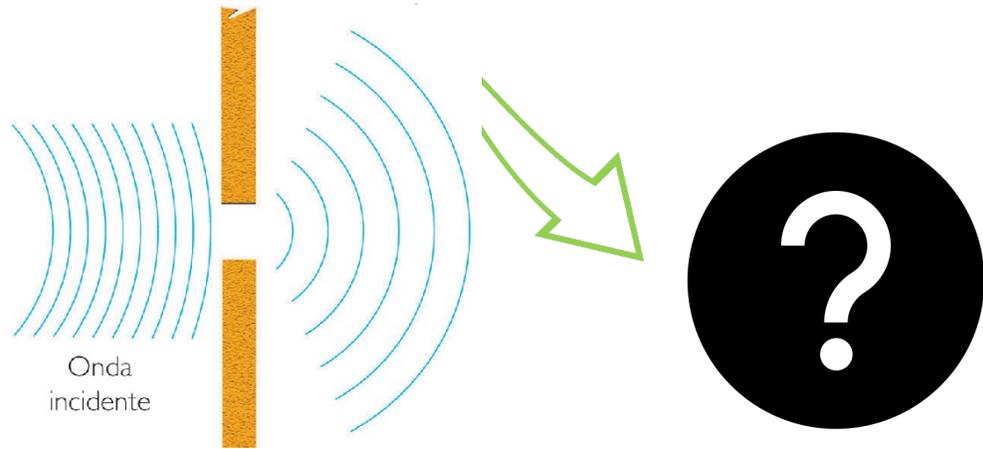


Difracción de rayos x de polvo (XRD)

Química Analítica Inorgánica

Difracción de rayos X

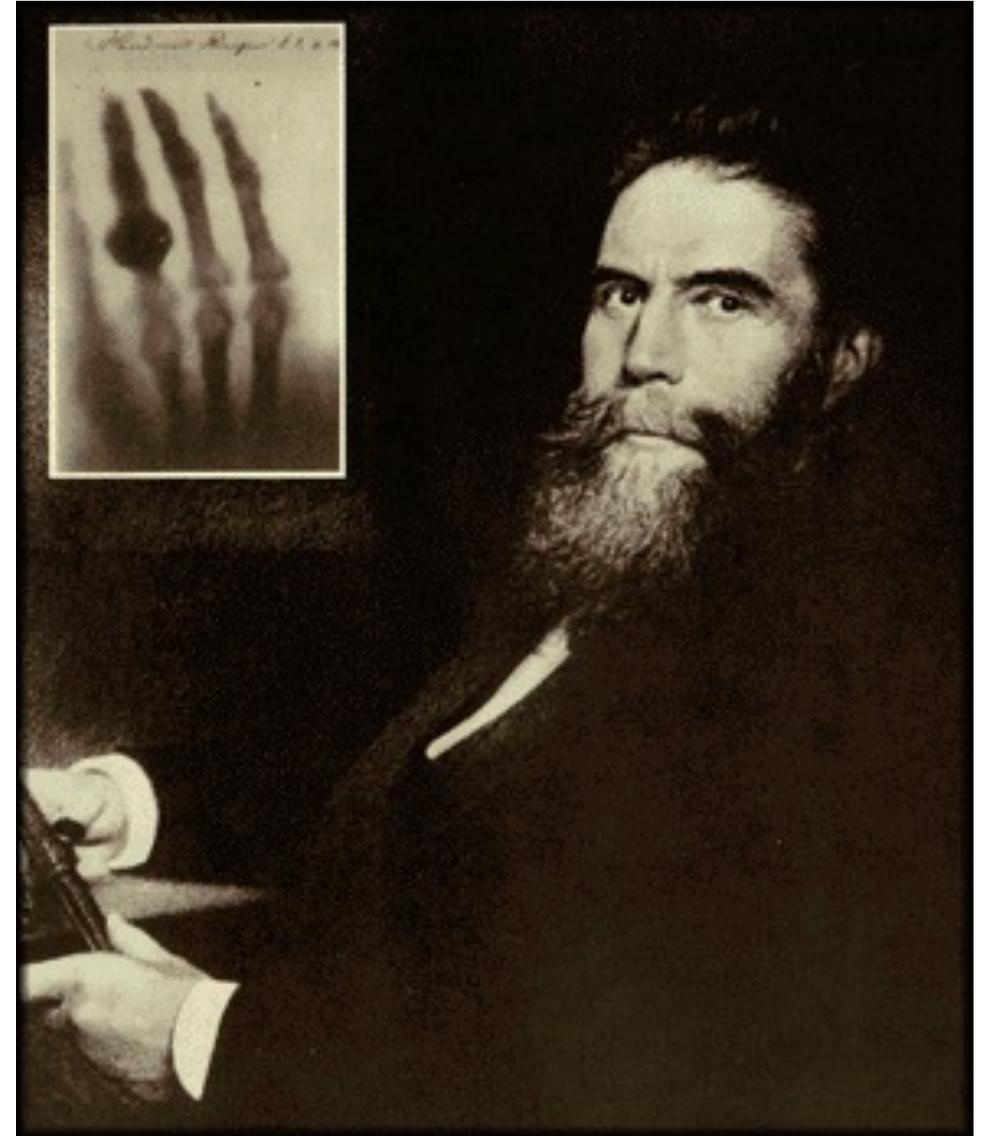


- XRD (Ciencia de materiales)
- PXRD (Química)
- DRX (Arqueología)

.....

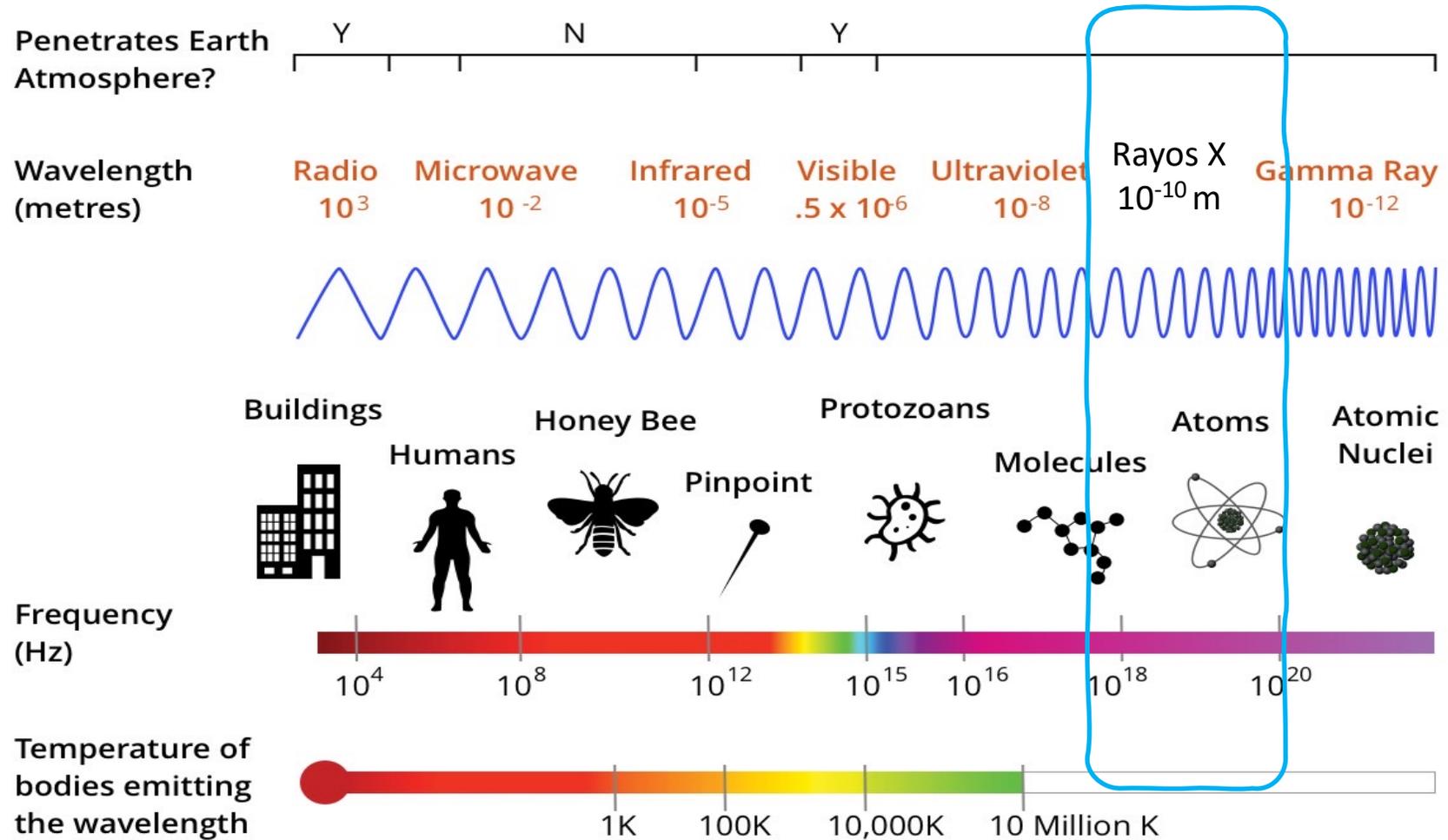
Rayos X

Son ondas electromagnéticas con longitud de onda (λ) en el rango de los Angström (10^{-10} m).



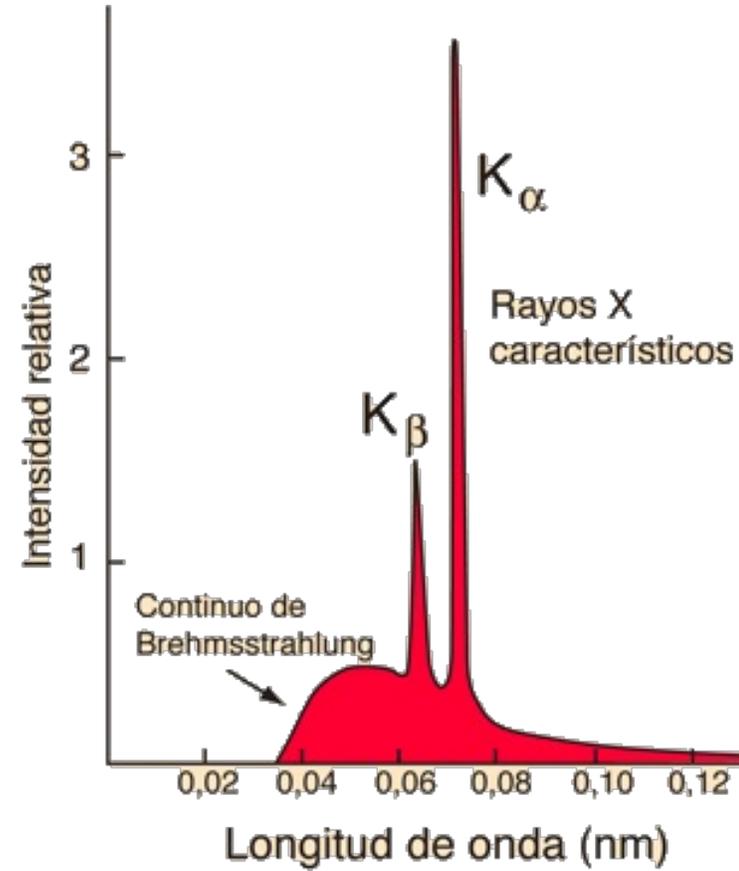
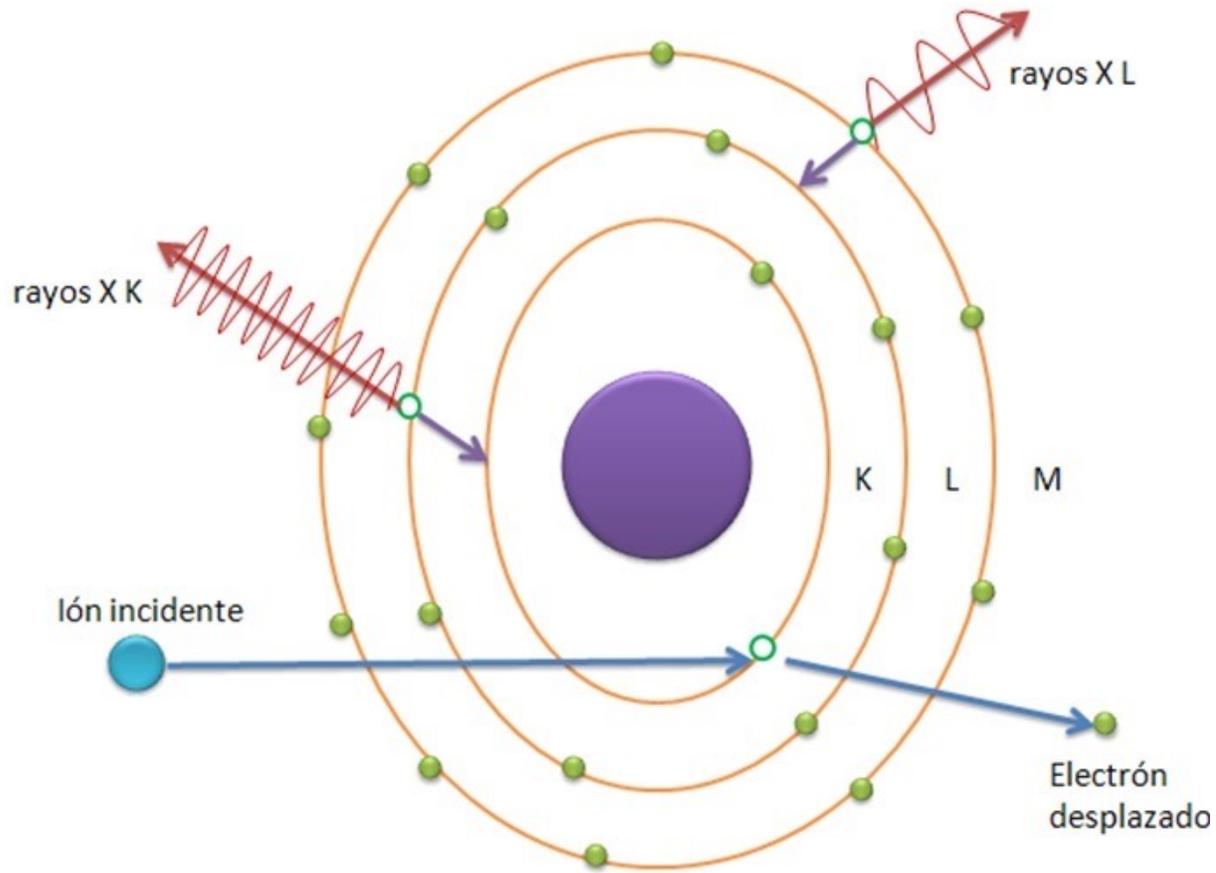
Rayos X

Espectro electromagnético



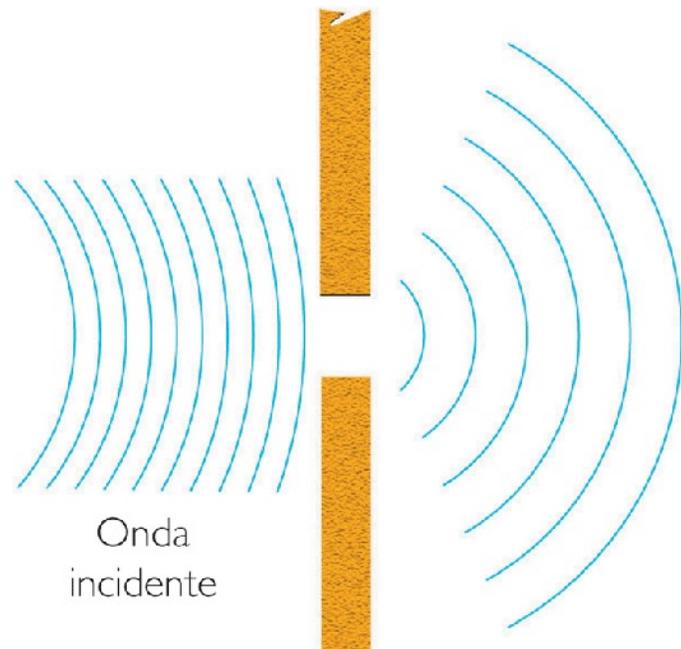
Rayos X

Generación



Difracción

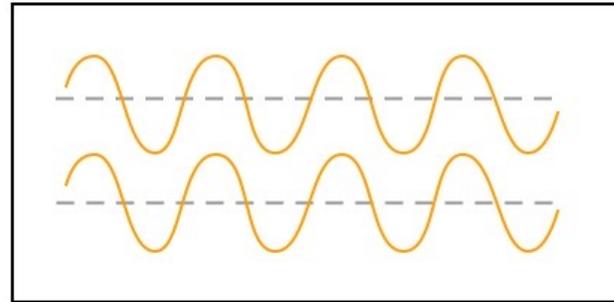
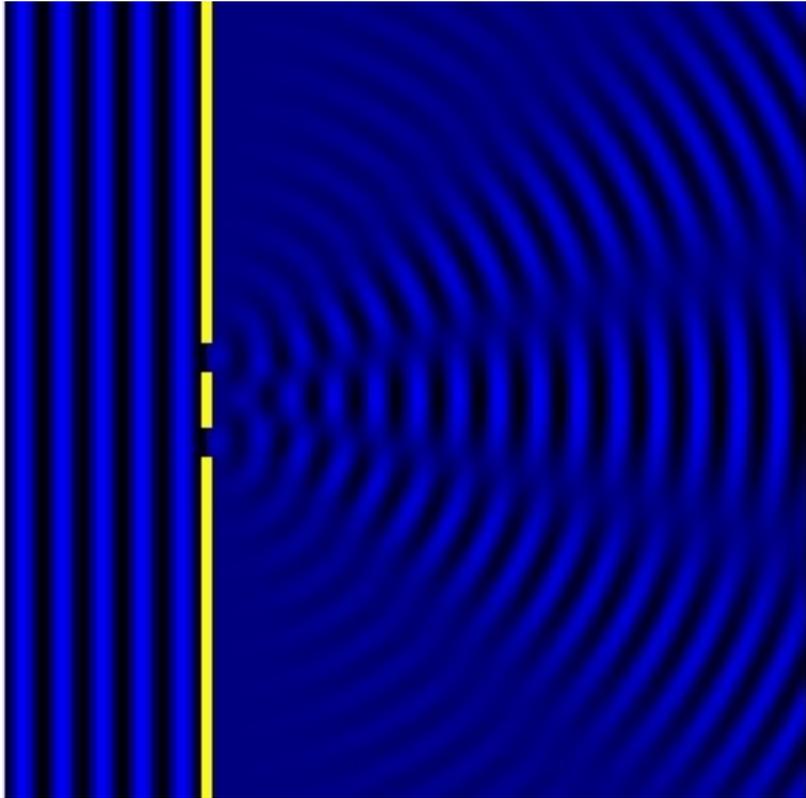
La difracción es un fenómeno característico de las **ondas** que se basa en la **desviación** de éstas al encontrar un obstáculo o al atravesar una rendija (Foco).



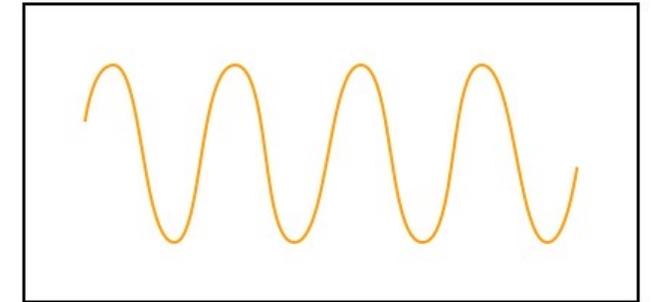
Cada foco se convierte en un nuevo emisor.

Los focos deben ser comparables en magnitud a la longitud de onda incidente.

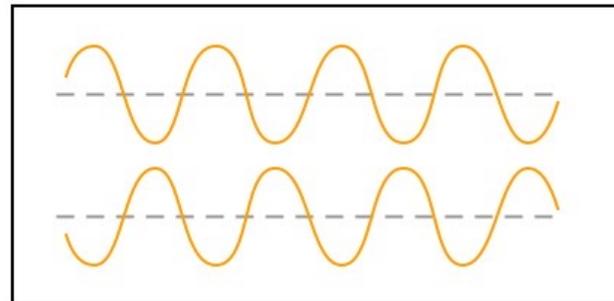
Difracción



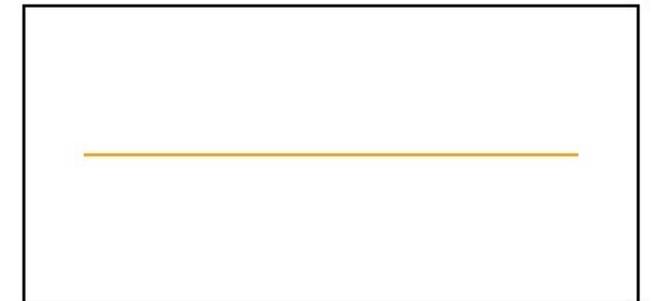
En fase



Suma

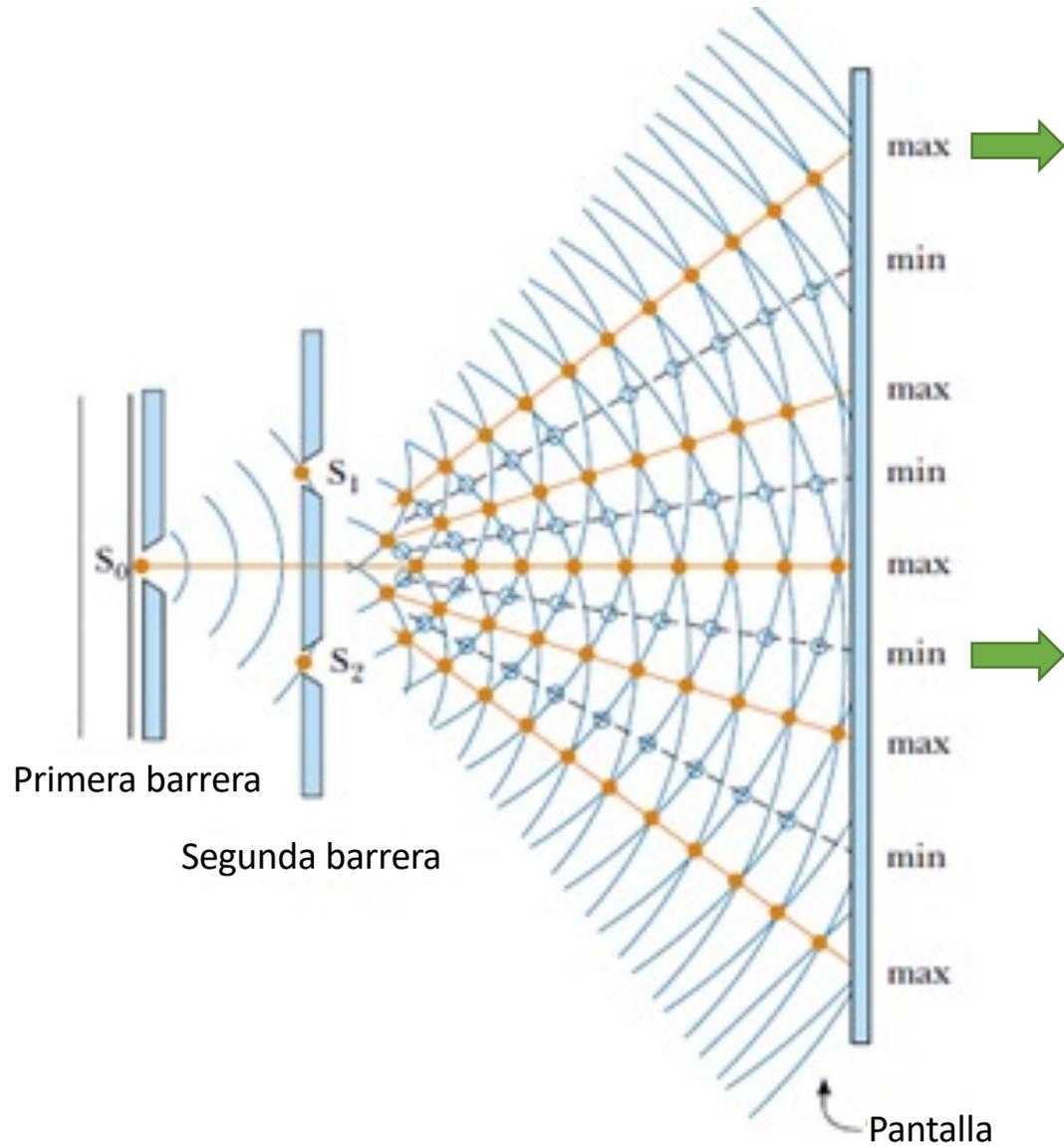


Antifase



Cancelamiento

Difracción



Interferencia constructiva

Interferencia destructiva

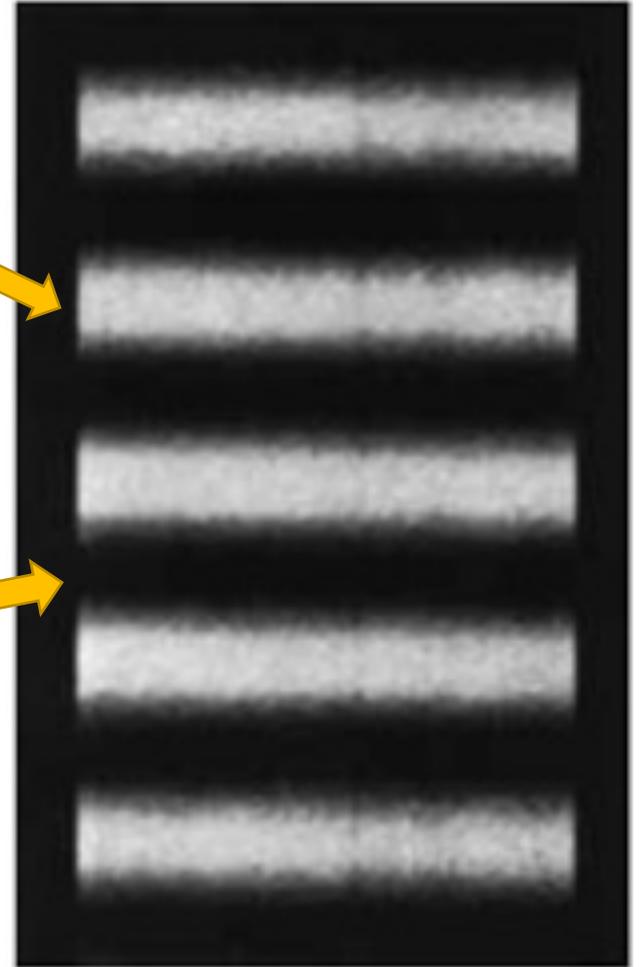
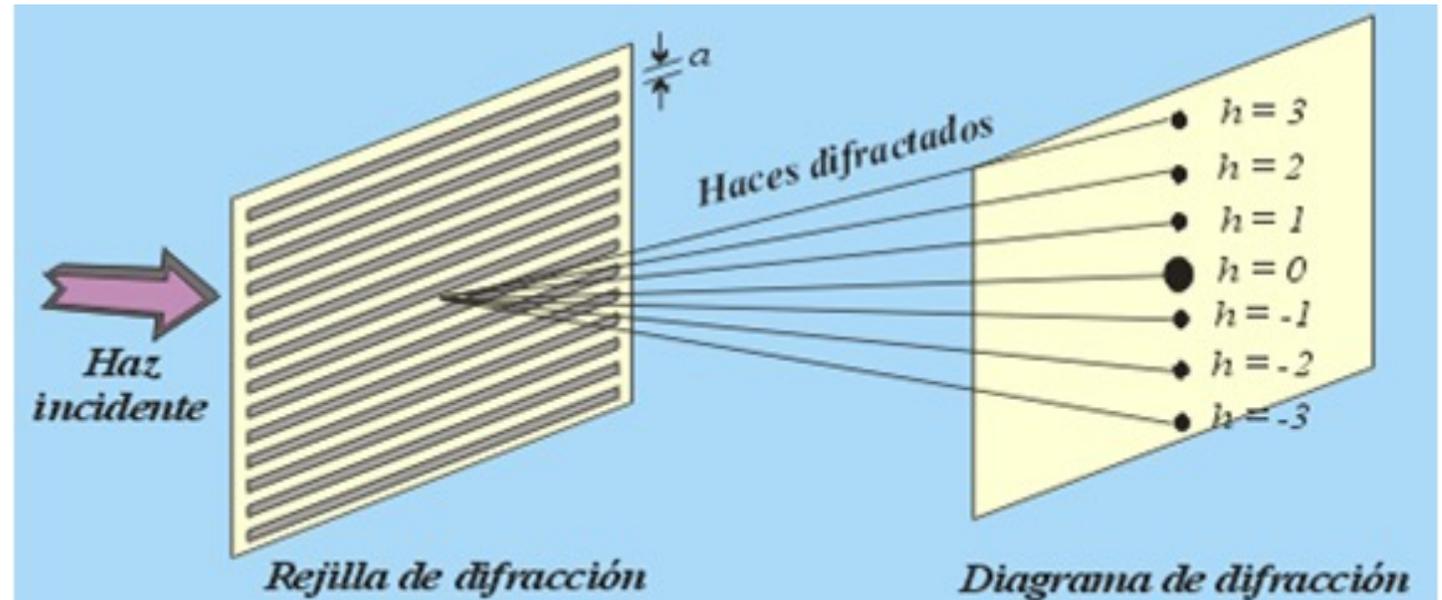


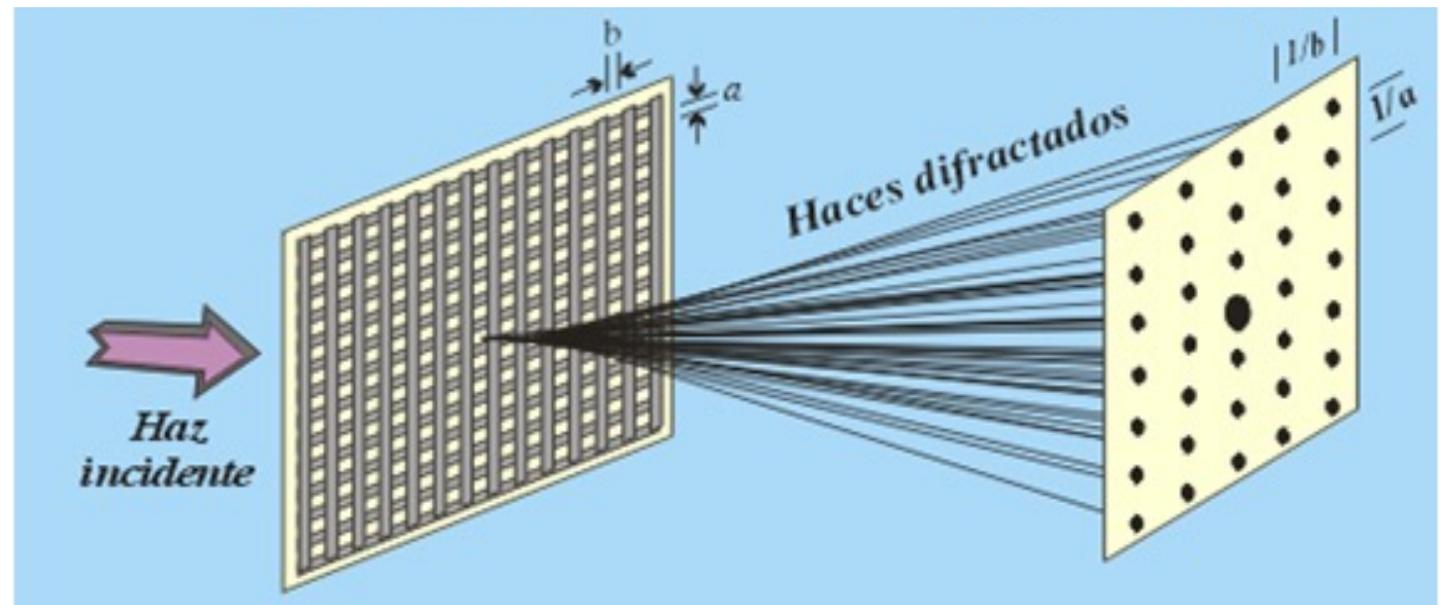
Diagrama de interferencia

Difracción

Difracción de una arreglo de rejillas horizontales



Difracción de una arreglo de rejillas cuadradas

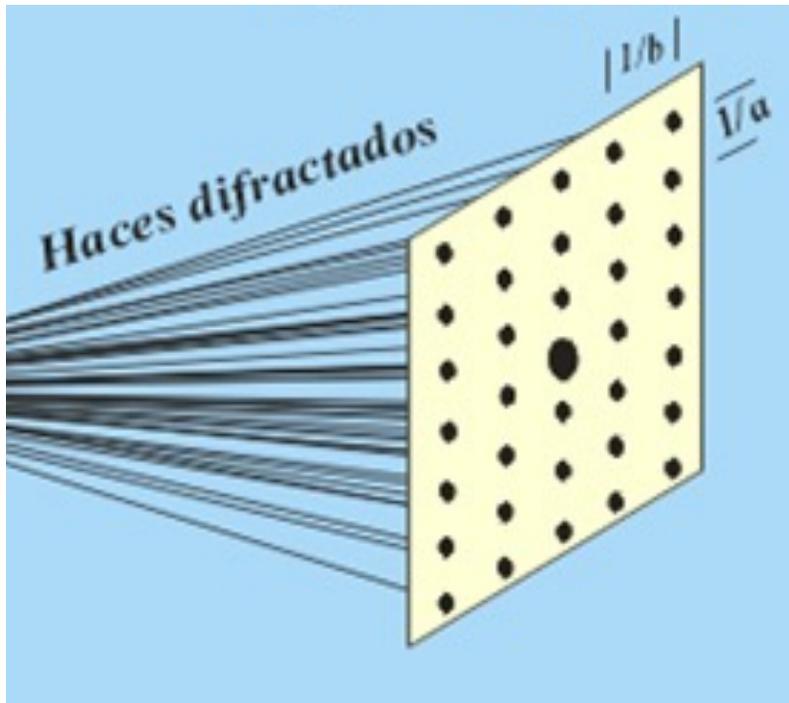


Difracción

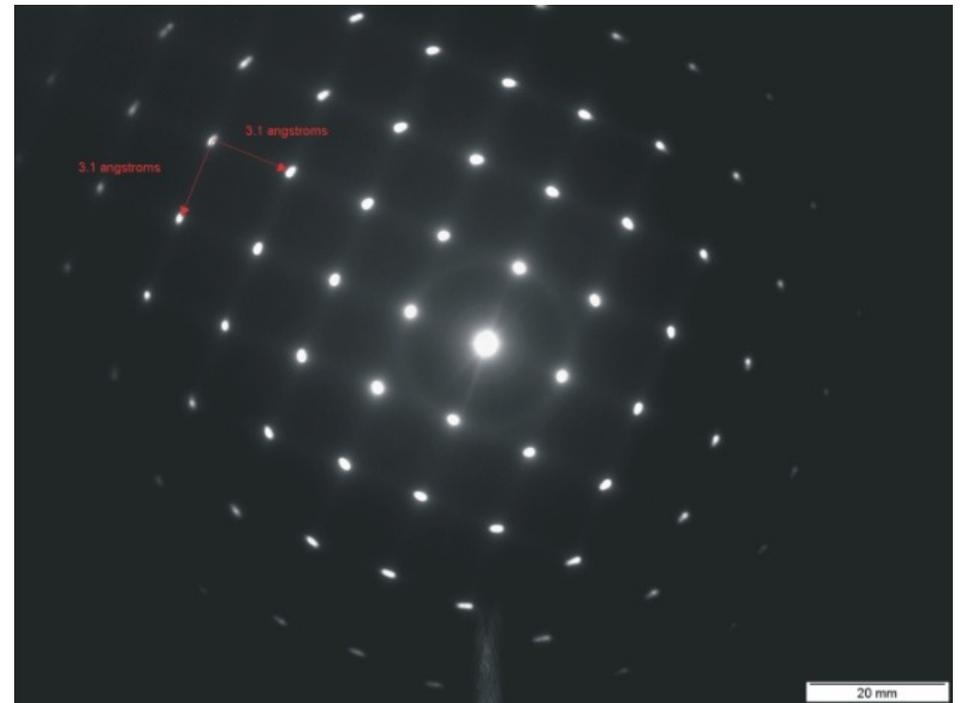
Cristal

Difracción de un cristal comparado con difracción de arreglo de rejillas cuadradas.

Difracción de un arreglo de rejillas cuadradas



Difracción de un Cristal

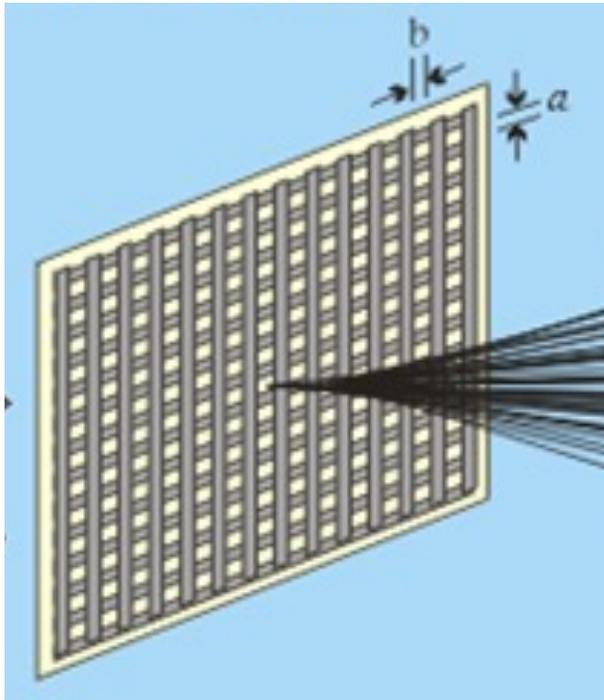


Difracción

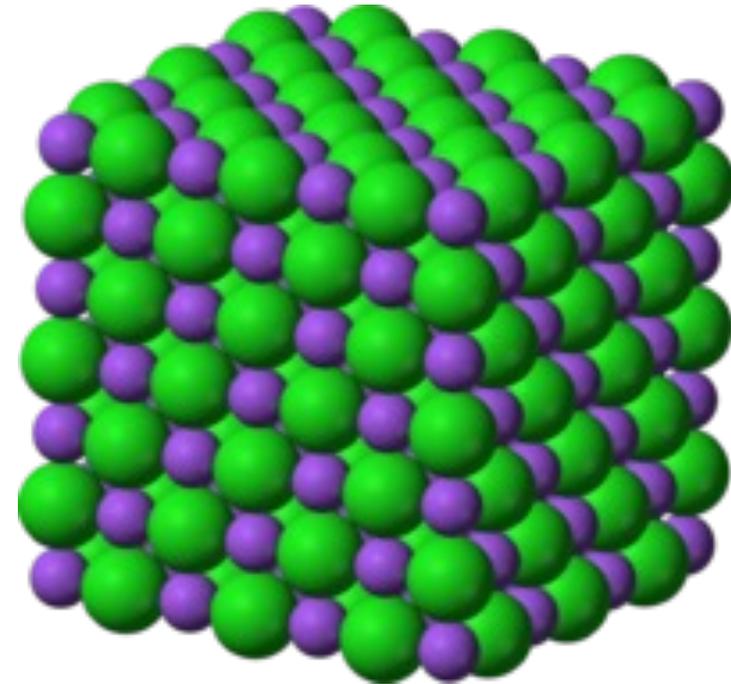
Cristal

Difracción de un cristal comparado con difracción de arreglo de rejillas cuadradas.

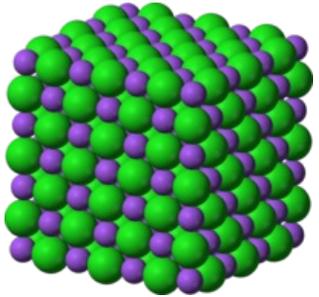
Rejillas cuadradas



Cristal

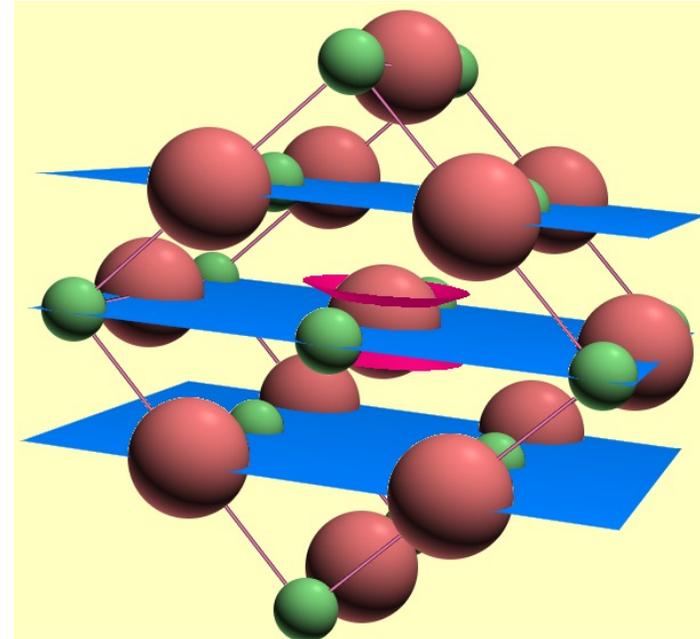
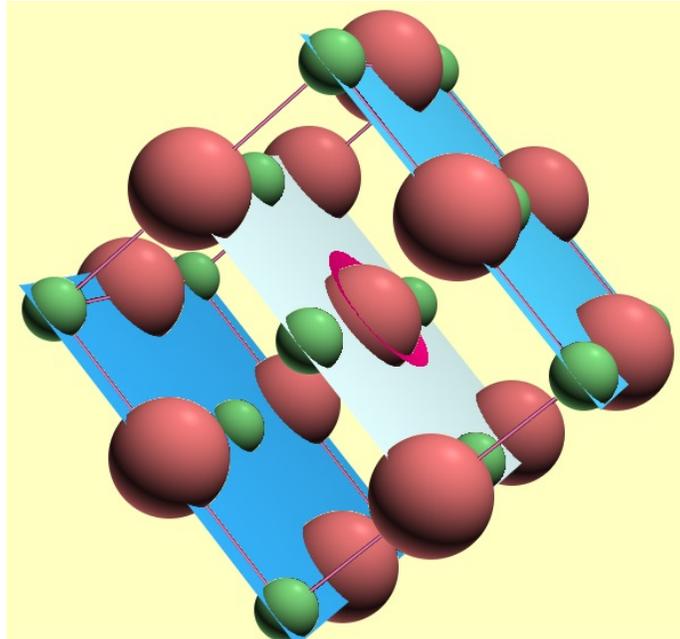


Planos cristalin



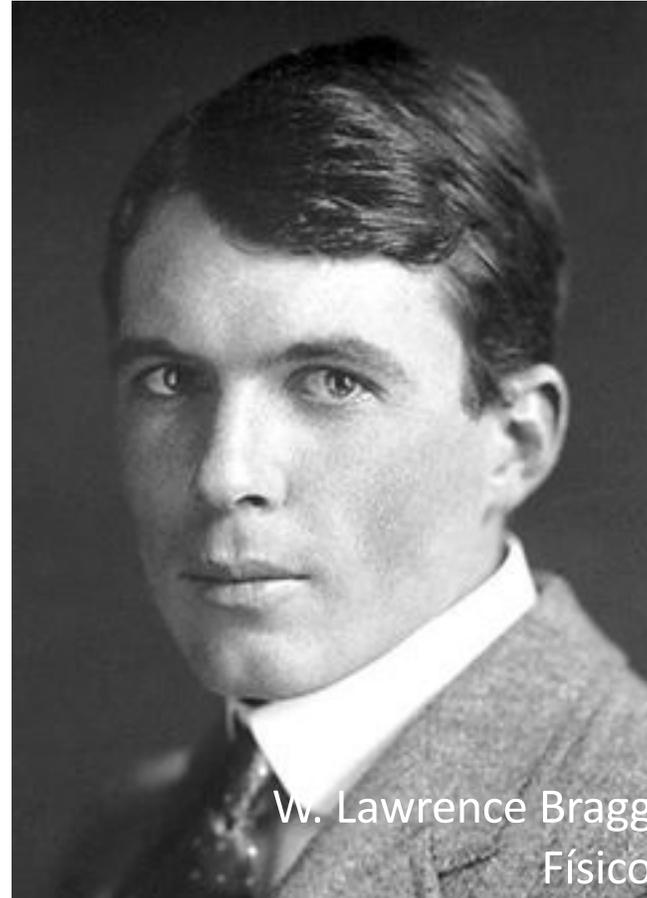
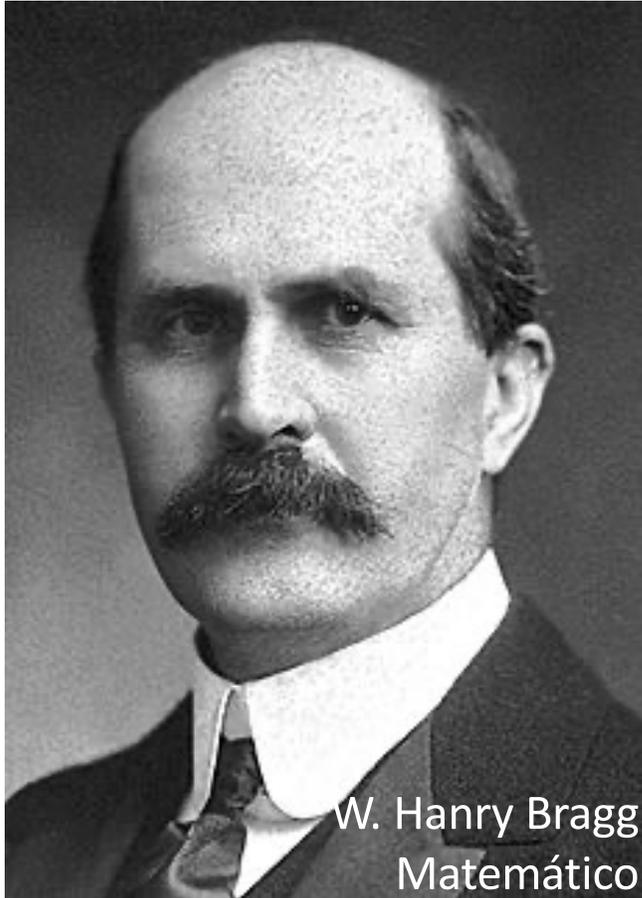
NaCl

Planos imaginarios de un cristal, en los cuales está presente una alta densidad de átomos



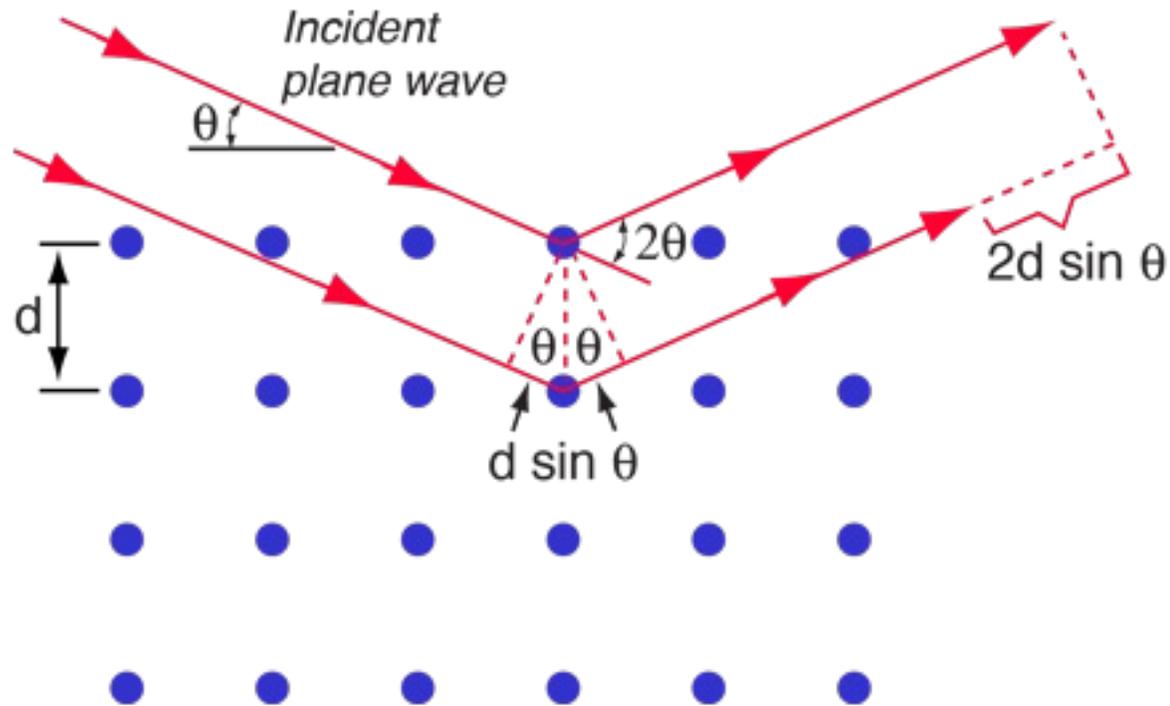
Los distintos planos son denominados de acuerdo a los índices de Miller (h k l).

Difracción - Ley de Bragg



- ✓ Estudio de la estructura de los cristales mediante mediciones de la difracción de rayos X.
- ✓ Sus estudios confirmaron la existencia de partículas reales en la escala atómica.
- ✓ Fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 1915 por sus trabajos en la determinación de la estructura cristalina.

Difracción - Ley de Bragg



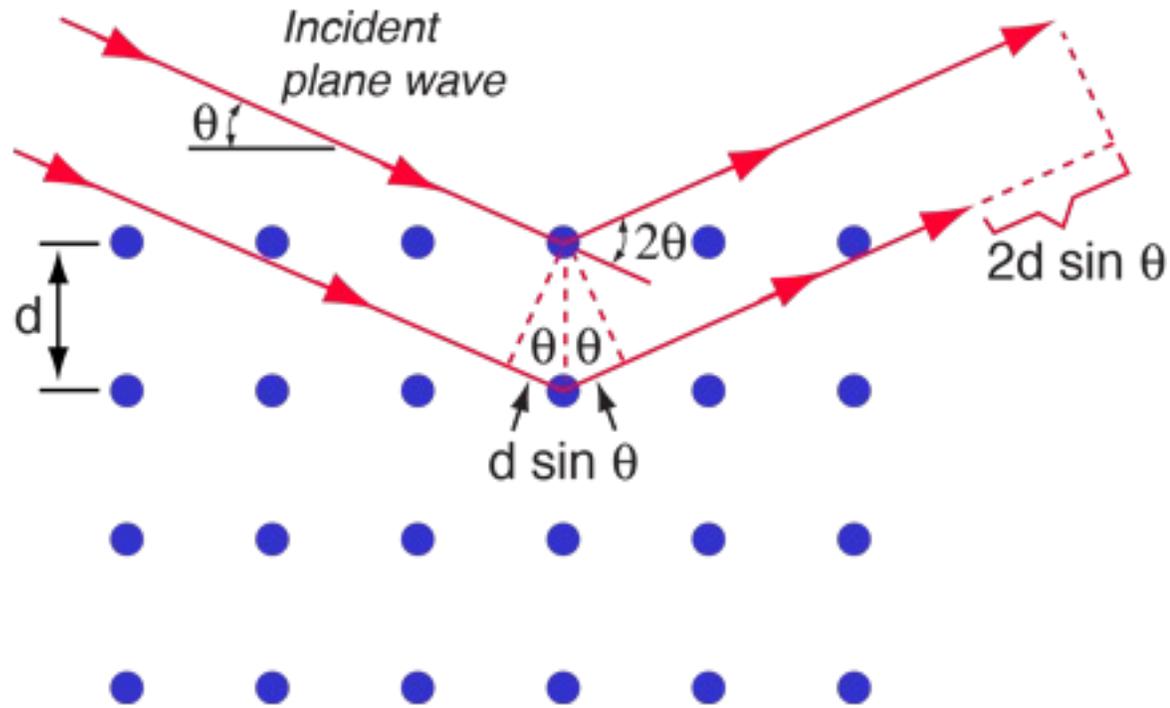
Los haces reflejados estarán en fase (interferencia constructiva) cuando inciden en un ángulo definido cumpliéndose la relación:

Múltiplo entero

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda$$

(W. H. Bragg y W. L. Bragg, 1913)

Difracción - Ley de Bragg



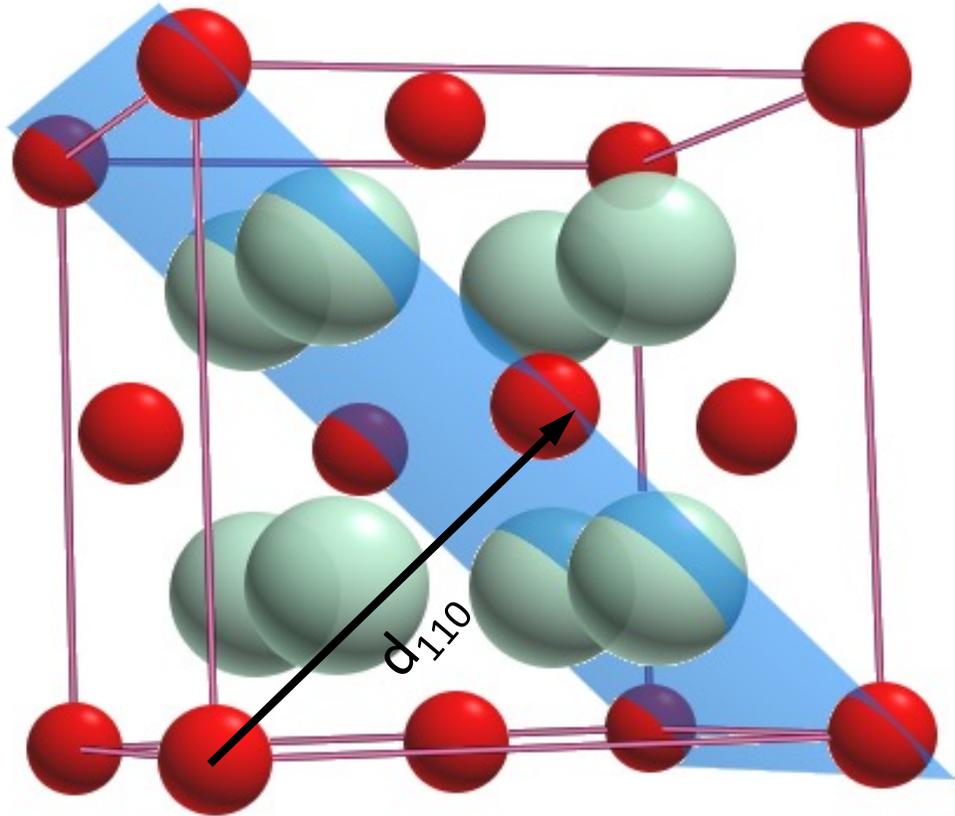
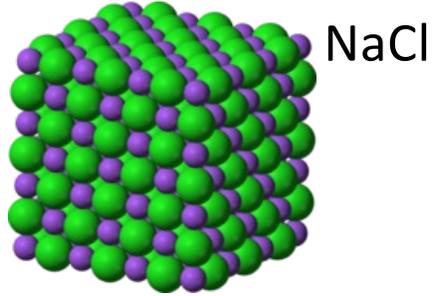
Como una consecuencia del arreglo regular de los átomos, la dispersión coherente de los rayos X por los átomos resulta en **interferencias constructivas a ciertos ángulos bien definidos**

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda$$

(W. H. Bragg y W. L. Bragg, 1913)

La XRD da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en los cristales, aplicando la **Ley de Bragg.**

Difracción - Ley de Bragg



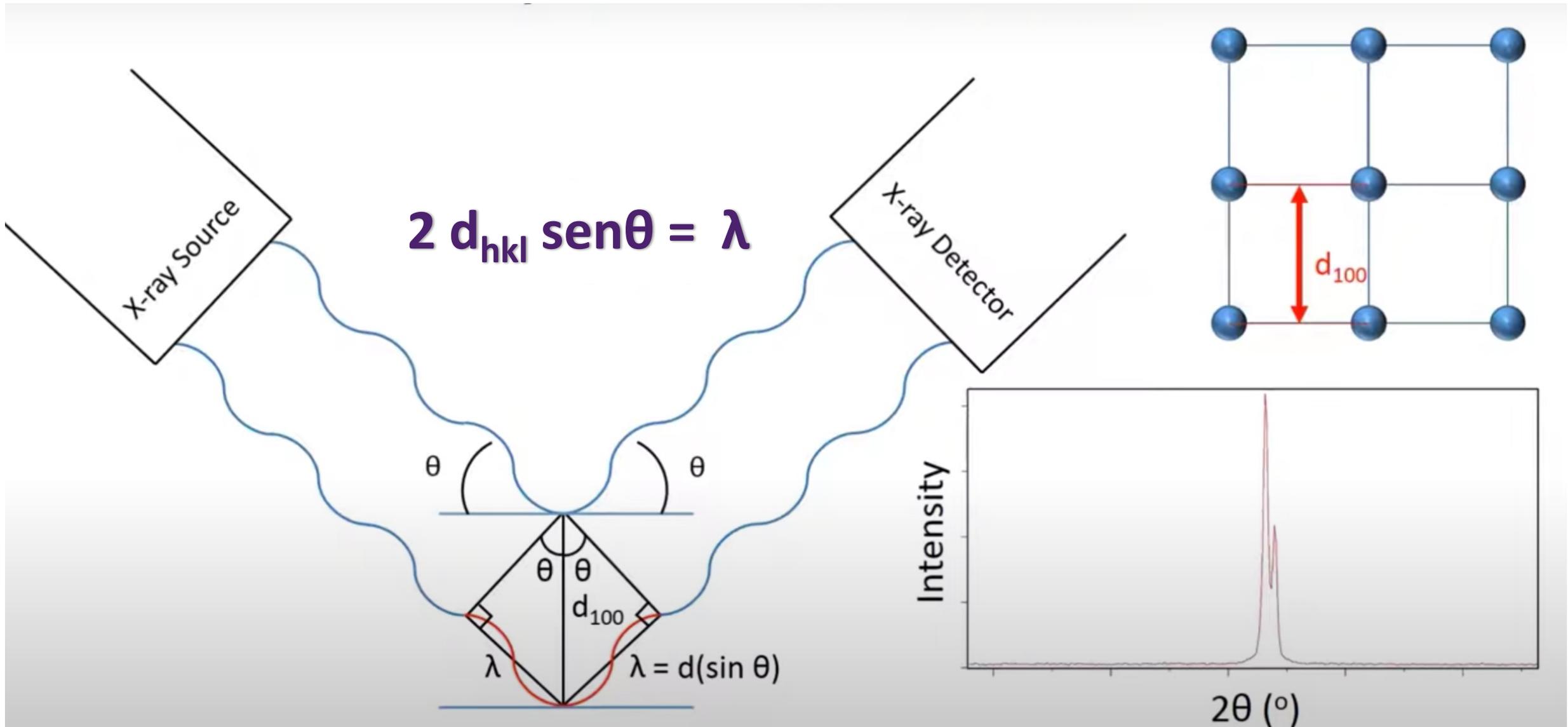
$$2 d_{hkl} \text{sen}\theta = \lambda$$

(W. H. Bragg y W. L. Bragg, 1913)

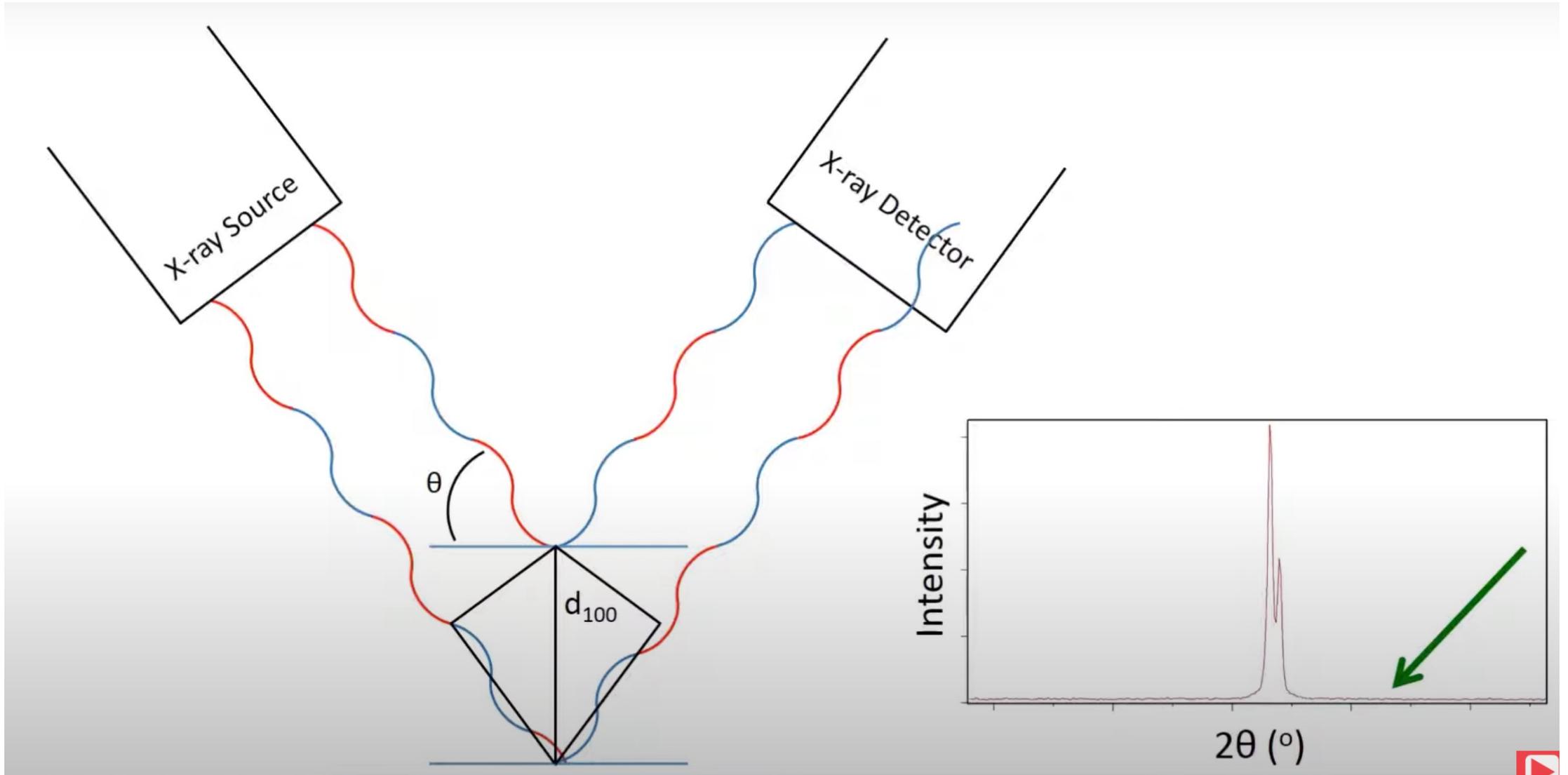
Para planos de átomos paralelos, con un espaciado interplanar d_{hkl} , hay interferencia constructiva solo cuando se cumple la **Ley de Bragg**.

$$d_{hkl} = \lambda / 2\text{sen}\theta$$

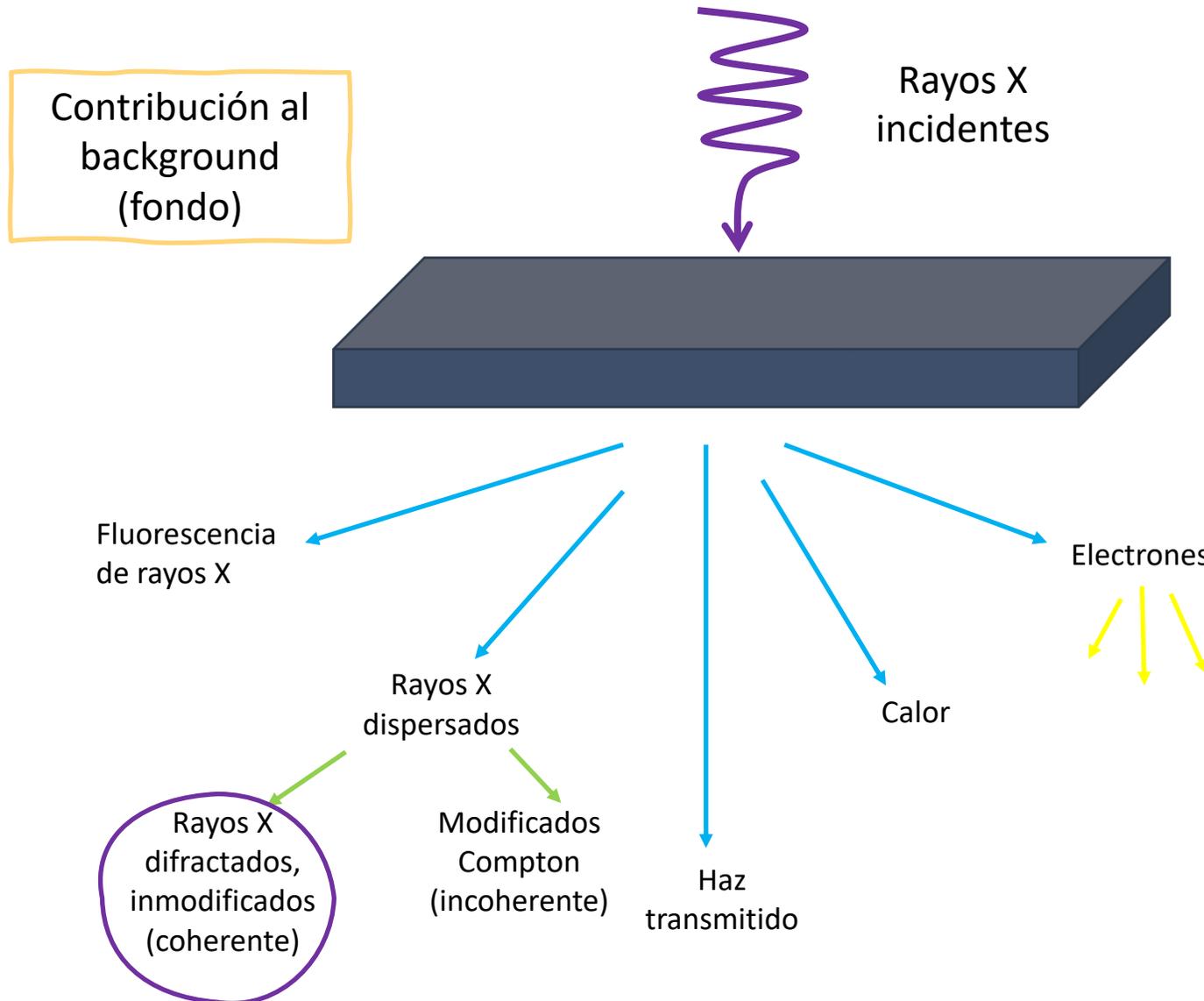
Difracción - Ley de Bragg



Difracción - Ley de Bragg

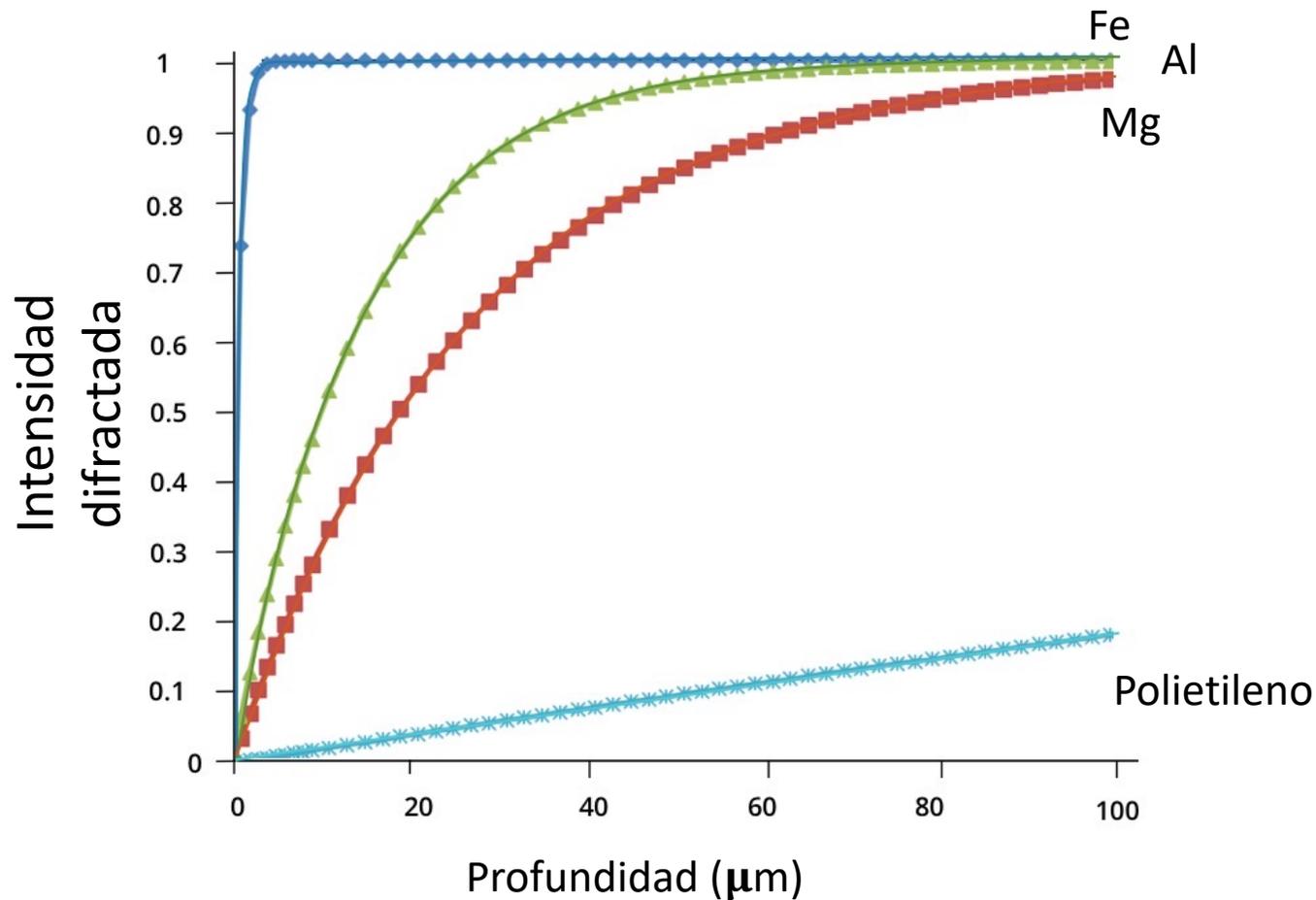


Interacción de los rayos X con la materia



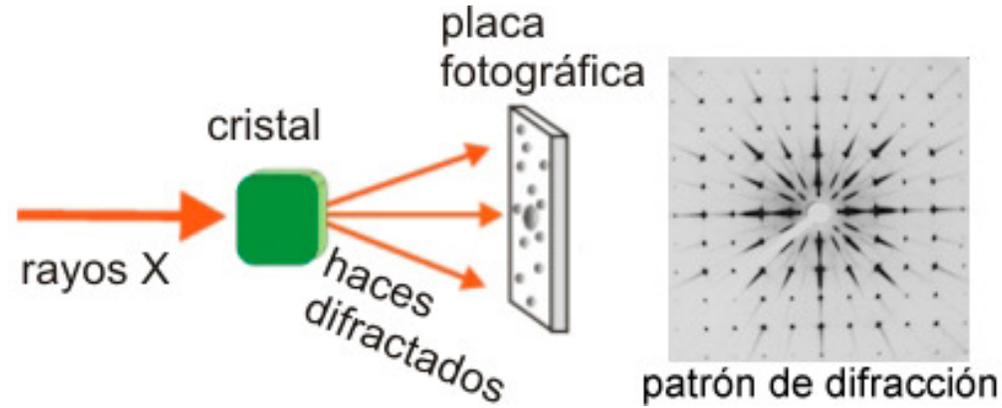
La dispersión de los rayos x proviene de la nube de electrones, y ocurre en todas las direcciones

Espesor de muestra que brinda información



- ✓ La información que se obtiene proviene de una capa fina de la superficie del espécimen
- ✓ La profundidad desde la que proviene la información es función del coeficiente de absorción lineal y del ángulo en que inciden los rayos x en la superficie

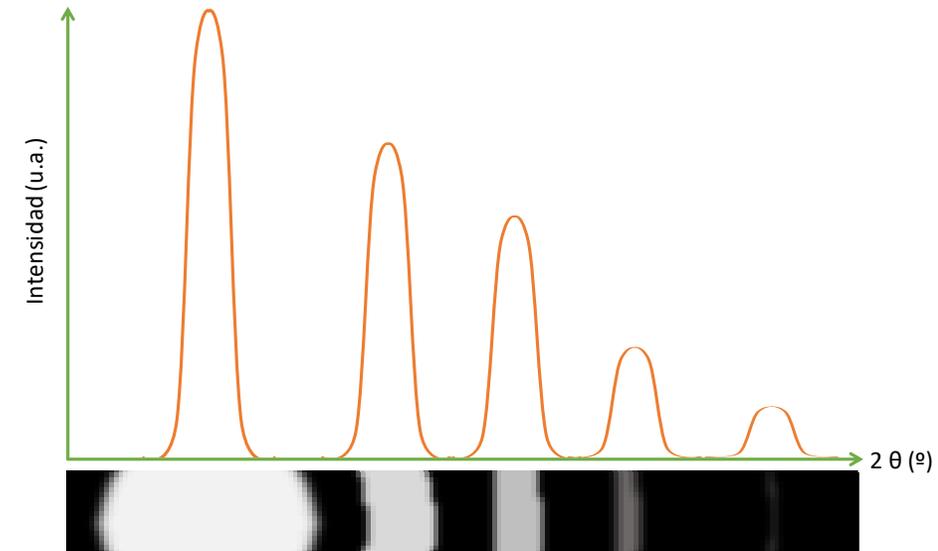
XRD Muestra policristalina



Caso de un cristal solo
(monocristal)

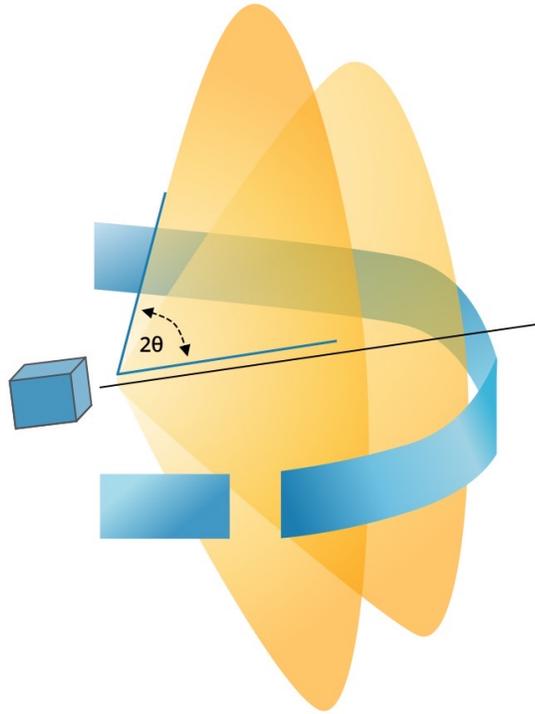


Patrón de difracción para el caso que la muestra esté formada por muchos cristales (policristalina)

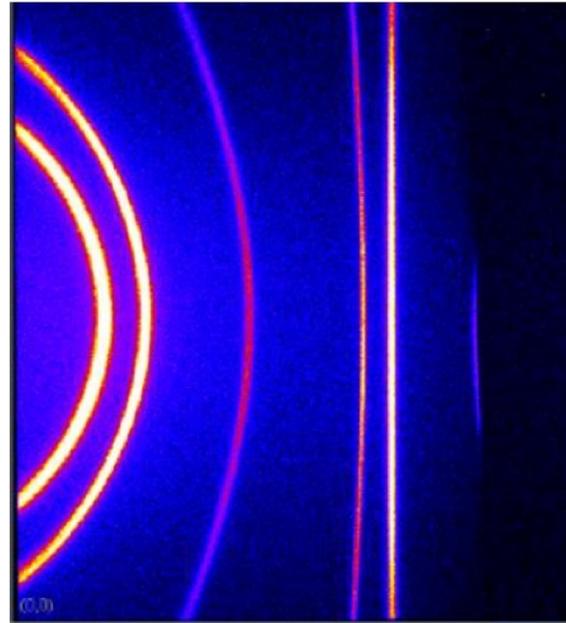


Colección de datos más común para una muestra policristalina. Se obtiene un diagrama de difracción

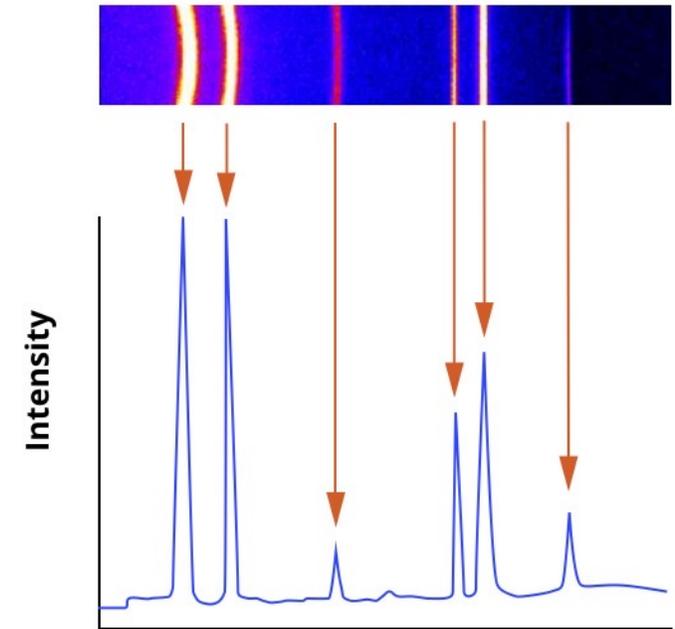
Cono de difracción



2 dimensional detector

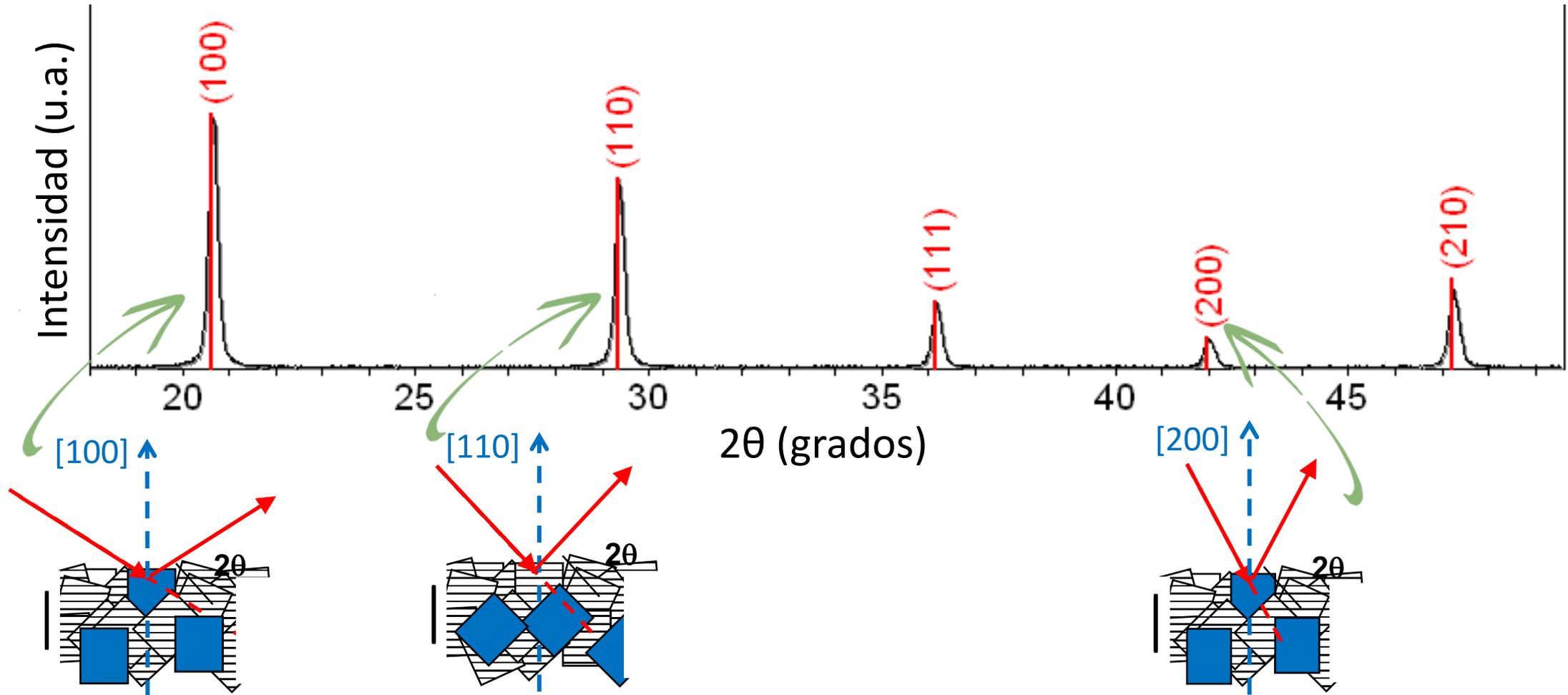


1 dimensional detector



XRD Diagrama de difracción

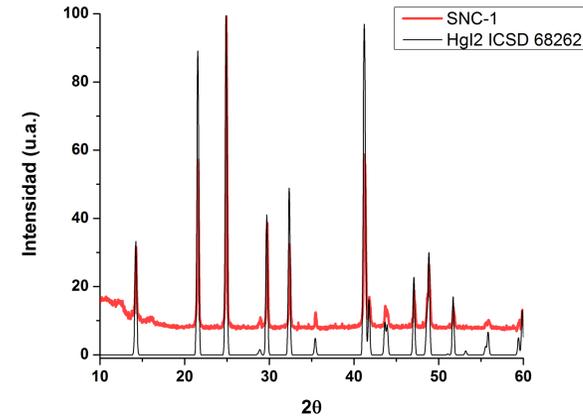
Caso de muestra policristalina



Una muestra policristalina contiene cristales orientadas en todas direcciones posibles y totalmente al azar.

La intensidad de los picos de difracción están determinadas por el arreglo de los átomos en el cristal

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$
$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$



- ✓ El factor de estructura F_{hkl} suma los resultados de la dispersión producida por todos los átomos de la celda unidad para formar un pico de difracción por el plano (hkl)
- ✓ La amplitud de la luz dispersada está dada por:
 - Dónde los átomos están ubicados en los planos atómicos
 - Qué átomos están en los planos atómicos

XRD – Estructura atómica – fase cristalina

43-0652

BiSI

Bismuth Iodide Sulfide

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp: Diff.
Cut off: 8.8 Int.: Diffract. I/lor.: 4.4

Ref: Antipov, E., Putilin, S., Shpanchenko, R., Moscow State University, Moscow, Russia, ICDD Grant-in-Aid, (1992)

Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnam (62)
a: 8.5138(6) b: 10.2639(6) c: 4.1742(3) A: 0.8295 C: 0.4067
 α : β : γ : Z: 4 mp: 535

Ref: Haase-Wessel, W., Naturwissenschaften, 60, 474 (1973)

Dx: 6.700 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 100(.0091, 33)

Color: Black
Peak height intensity. Sample was provided by Shevelkov, A., Dikarev, E., Moscow State University, Moscow, Russia. CAS #: 15060-32-9. Prepared by heating of stoichiometric mixture of Bi, S and Bi I3 at 555 C for 3 hours followed by annealing at 510 C for 2 days in sealed silica tube. Single-crystal data: a=8.519(5), b=10.177(8), c=4.172(6), S.G.=Pnam, Z=4 [Haase-Wessel, W., Naturwissenschaften, 60 474 (1973)]. Silicon used as an external stand. PSC: oP12. See ICSD 23631 (PDF 73-1171). Mwt: 367.94. Volume[CD]: 364.76.

Wavelength= 1.54056 *

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
13.476	9	1	1	0	46.928	1	3	3	1
17.267	2	0	2	0	46.928	1	0	2	2
20.176	28	1	2	0	48.222	6	1	2	2
20.839	5	2	0	0	48.536	2	2	0	2
22.580	11	2	1	0	48.803	9	4	1	1
22.984	3	0	1	1	49.243	2	2	5	0
25.262	12	1	1	1	49.388	3	2	1	2
27.187	4	2	2	0	49.388	0	5	1	1
28.091	2	1	3	0	50.671	3	1	5	1
29.477	100	1	2	1	51.898	1	2	2	2
29.945	14	2	0	1	52.444	<1	1	3	2
31.215	14	2	0	1					
32.702	12	3							
33.575	5	2							
33.848	19	0							
34.947	12	0							
35.494	10	1							
36.133	3	3							
36.531	<1	1							
39.347	2	3							
40.109	<1	2							
41.048	<1	2							
41.299	6	3							
42.345	2	3							
42.674	4	1							
43.305	25	0							
45.420	5	1							
45.575	1	1							
46.140	<1	4							
46.673	11	2							

43-0652

Wavelength= 1.54056 *

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
6.5651	9	1	1	0	1.9345	1	3	3	1
5.1313	2	0	2	0	1.9345	0	0	2	2
4.3975	28	1	2	0	1.8856	6	1	2	2
4.2591	5	2	0	0	1.8741	2	2	0	2
3.9345	11	2	1	0	1.8645	9	4	1	1
3.8662	3	0	1	1	1.8488	2	2	5	0
3.5225	12	1	1	1	1.8437	3	2	1	2
3.2773	4	2	2	0	1.8437	0	5	1	1
3.1738	2	1	3	0	1.8000	3	1	5	1
3.0277	100	1	2	1	1.7603	1	2	2	2
2.9814	14	2	0	1	1.7433	<1	1	3	2
2.8630	14	2	1	1	1.7316	3	3	4	1
2.7361	12	3	1	0	1.7109	<1	0	6	0
2.6669	5	2	3	0	1.6901	1	2	5	1
2.6460	19	0	3	1	1.6773	2	1	6	0
2.5653	12	0	4	0	1.6643	<1	3	5	0
2.5270	10	1	3	1	1.6590	7	3	1	2
2.4838	3	3	2	0	1.6590	4	4	3	1
2.4576	<1	1	4	0	1.6436	2	2	3	2
2.2880	2	3	1	1	1.6377	<1	4	4	0
2.2462	<1	2	3	1	1.6190	5	0	4	2
2.1970	<1	2	4	0	1.6156	<1	5	2	0
2.1842	6	3	3	0	1.5982	2	3	2	2
2.1326	2	3	2	1	1.5872	<1	2	6	0
2.1170	4	1	4	1	1.5565	2	1	6	1
2.0876	25	0	0	2	1.5453	<1	3	5	1
1.9952	5	1	5	0	1.5241	1	4	4	1
1.9887	1	1	1	2	1.5241	5	3	0	0
1.9657	<1	4	2	0	1.5090	3	3	3	2
1.9445	11	2	4	1	1.4902	<1	4	0	2

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp: Diff.
Cut off: 8.8 Int.: Diffract. I/lor.: 4.4

Ref: Antipov, E., Putilin, S., Shpanchenko, R., Moscow State University, Moscow, Russia, ICDD Grant-in-Aid, (1992)

Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnam (62)
a: 8.5138(6) b: 10.2639(6) c: 4.1742(3) A: 0.8295 C: 0.4067
 α : β : γ : Z: 4 mp: 535

Ref: Haase-Wessel, W., Naturwissenschaften, 60, 474 (1973)

Dx: 6.700 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 100(.0091, 33)

Color: Black
Peak height intensity. Sample was provided by Shevelkov, A., Dikarev, E., Moscow State University, Moscow, Russia. CAS #: 15060-32-9. Prepared by heating of stoichiometric mixture of Bi, S and Bi I3 at 555 C for 3 hours followed by annealing at 510 C for 2 days in sealed silica tube. Single-crystal data: a=8.519(5), b=10.177(8), c=4.172(6), S.G.=Pnam, Z=4 [Haase-Wessel, W., Naturwissenschaften, 60 474 (1973)]. Silicon used as an external stand. PSC: oP12. See ICSD 23631 (PDF 73-1171). Mwt: 367.94. Volume[CD]: 364.76.

Fase cristalina:
BiSI ortorrómbico



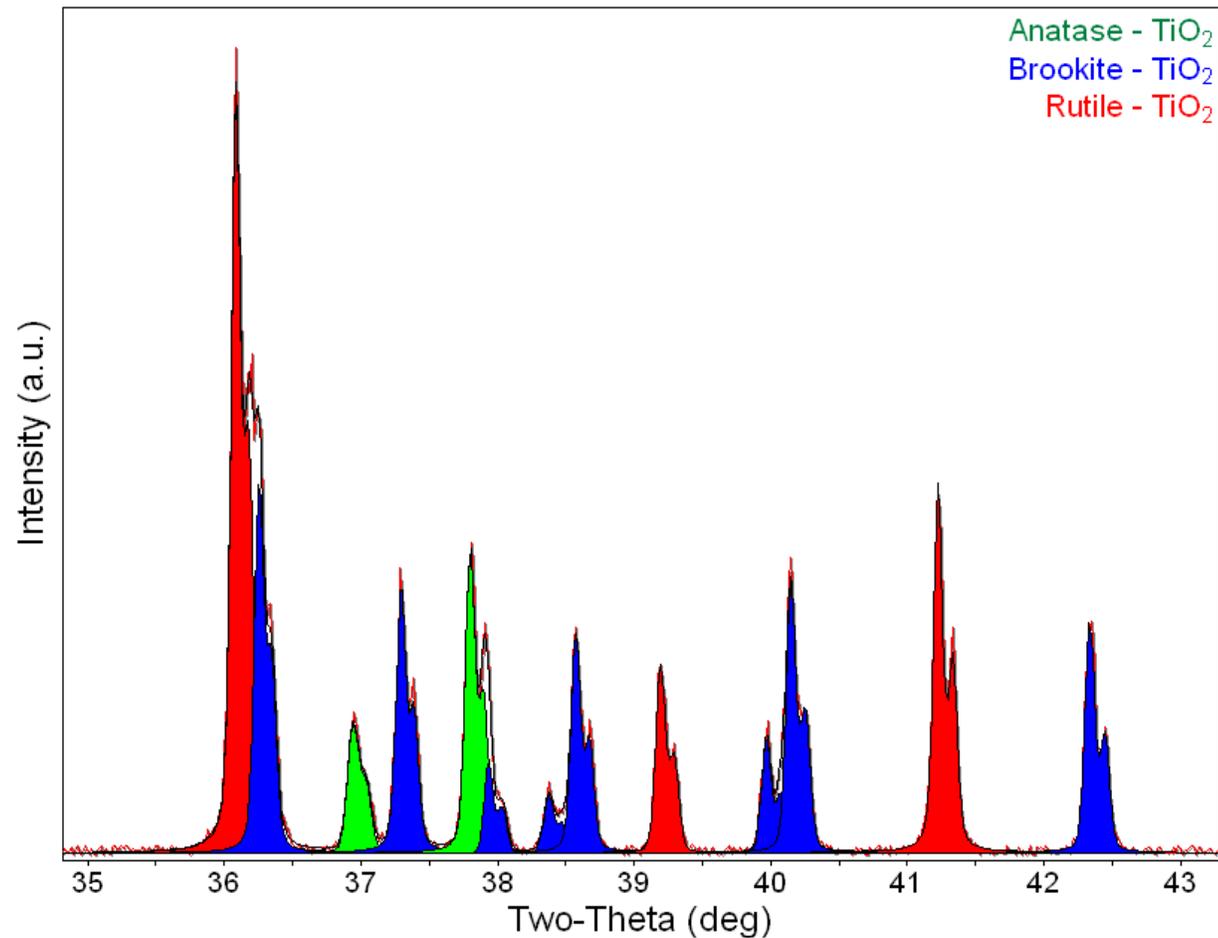


- Corte de 5 minutos



Composición de fases de una muestra

- Análisis cuantitativo (determinación de las cantidades relativas en una mezcla) referenciando las intensidades relativas



Determinación de parámetros de celda y la simetría del retículo de Bravais

- Indexando la posición de los picos
- Los parámetros de red pueden variar, por lo tanto brindar información sobre aleación, dopado, etc

Determinación de la estructura cristalina

Textura/orientación

Tamaño del cristalito

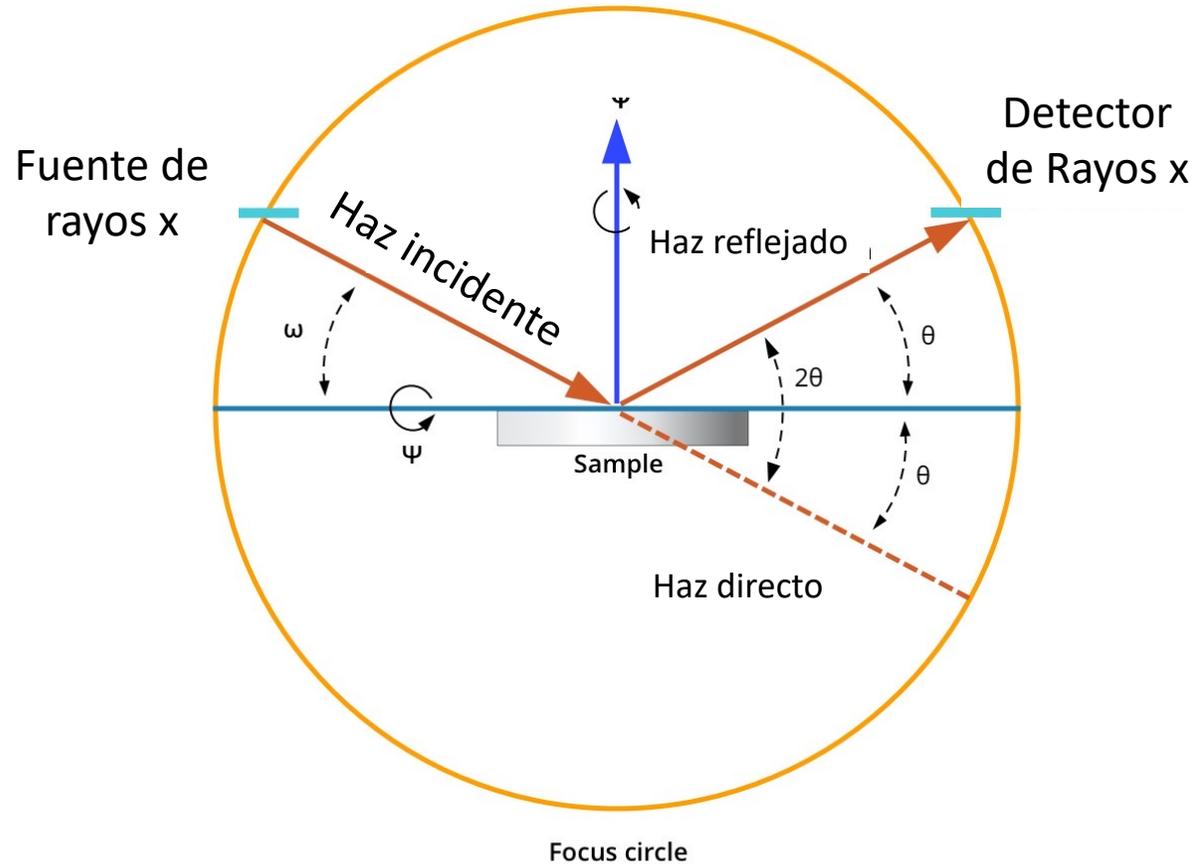
- Indicado por el ensanchamiento de los picos

¿Qué información NO podemos obtener?

- ✓ Qué cantidad de un elemento hay en una muestra
- ✓ Si hay un determinado átomo en la muestra
- ✓ Si no se tiene información previa algunas veces no se puede determinar qué es la muestra

Equipamiento

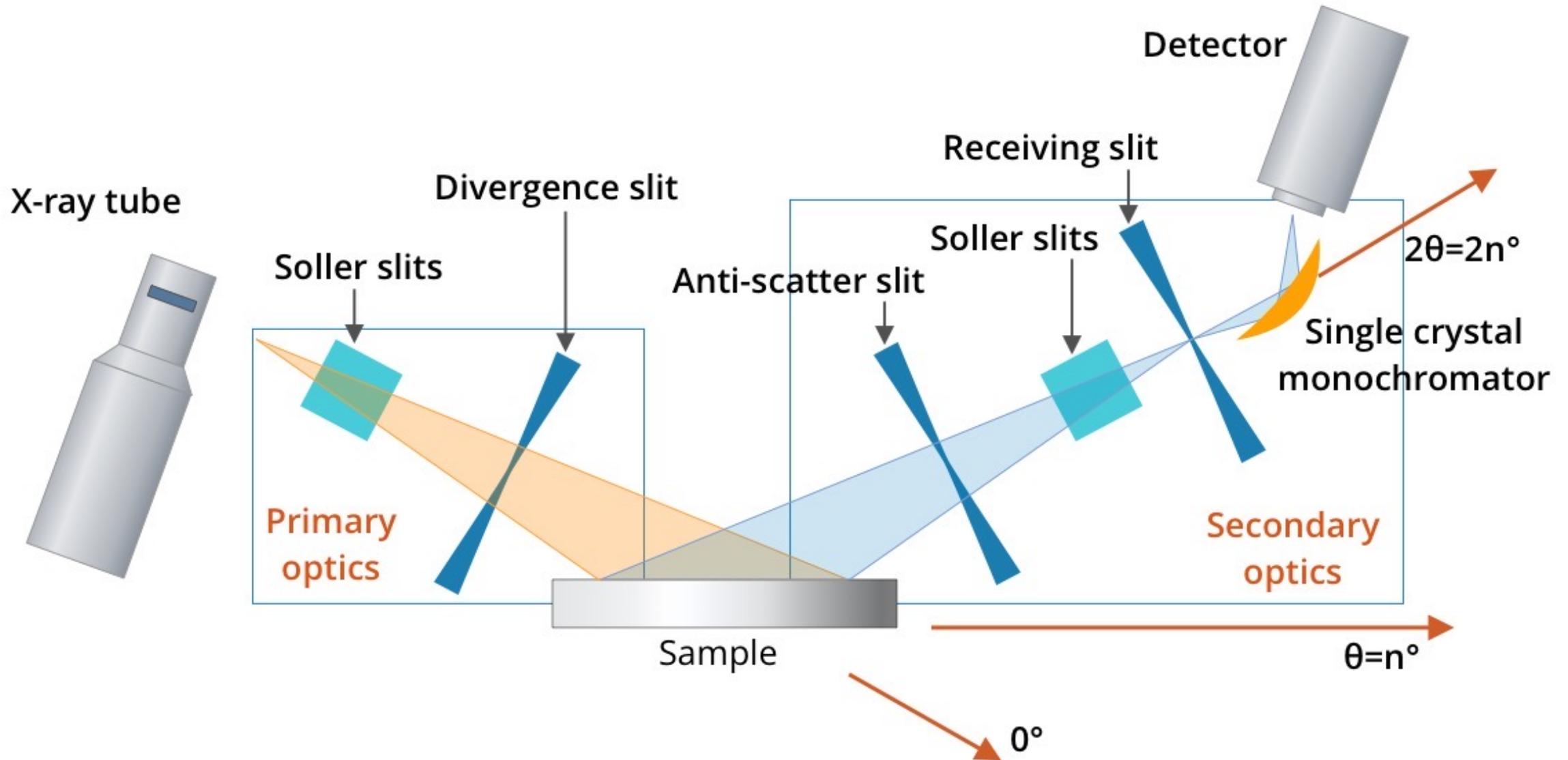
$$2 d_{hkl} \text{ sen}\theta = \lambda$$



Profundización módulo 3 (Heinkel)

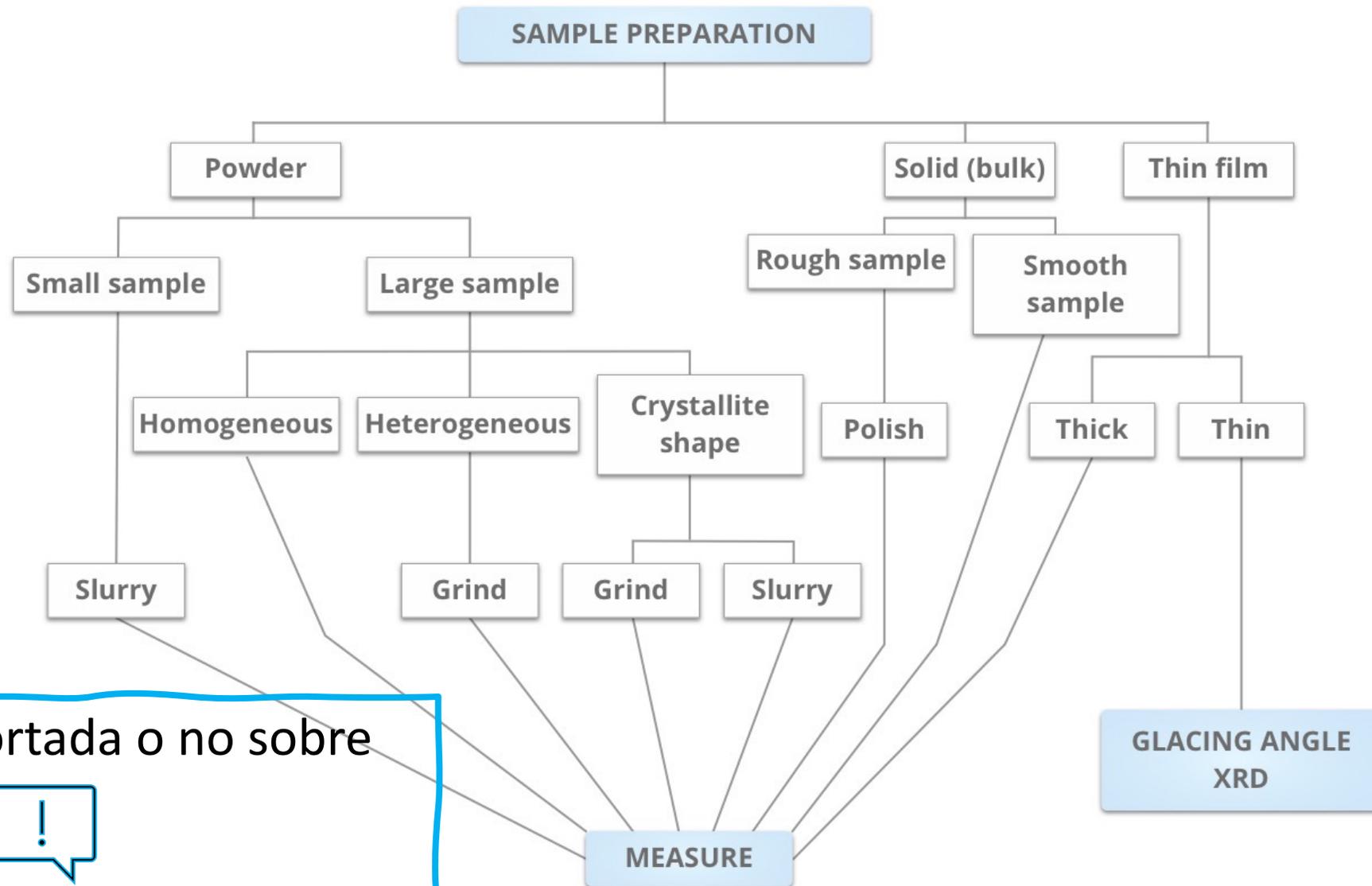
Equipamiento

Equipamiento Bragg-Brentano



Preparación de la muestra

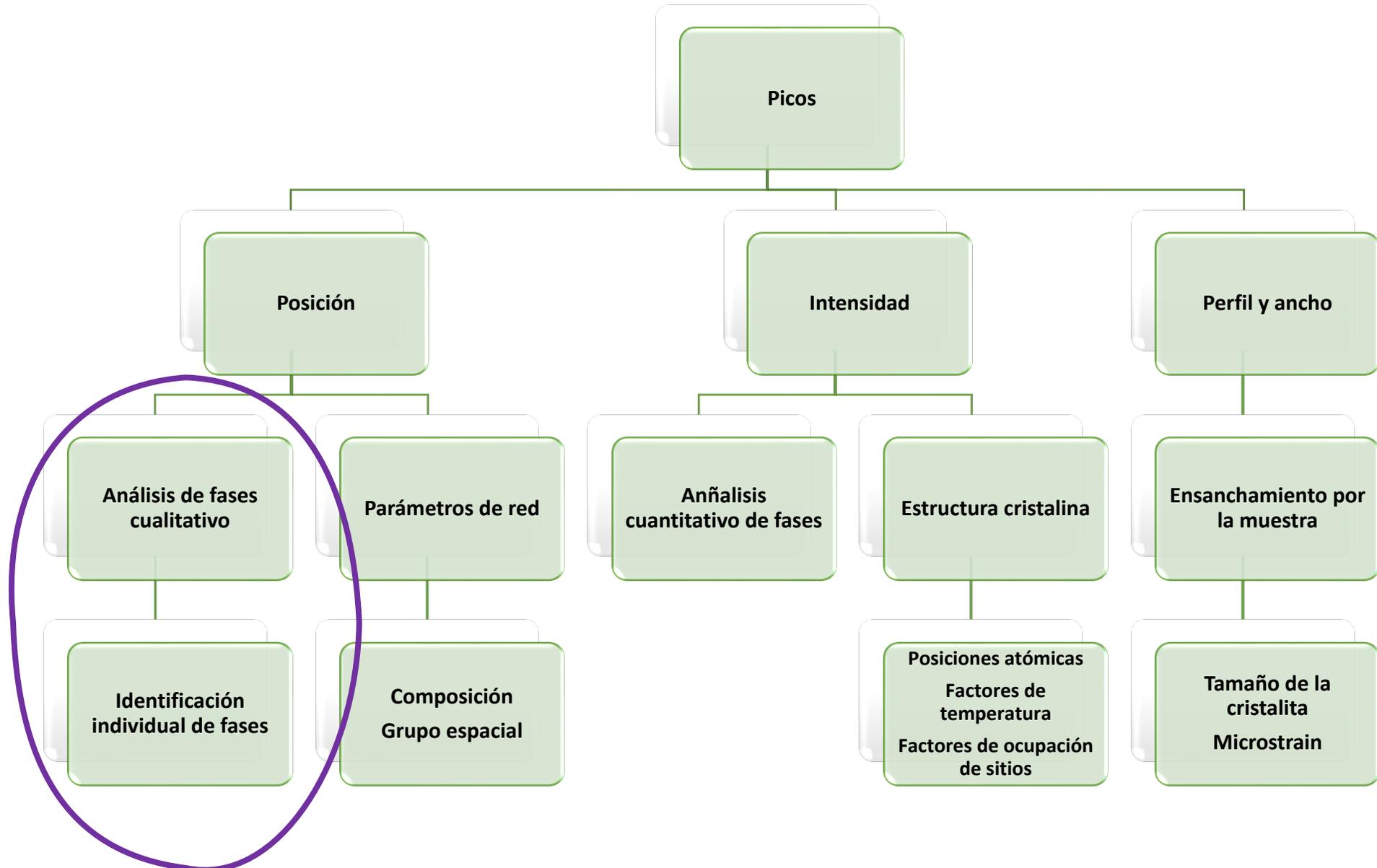
Casos generales



Muestra soportada o no sobre un sustrato



Información que nos brinda el difractograma

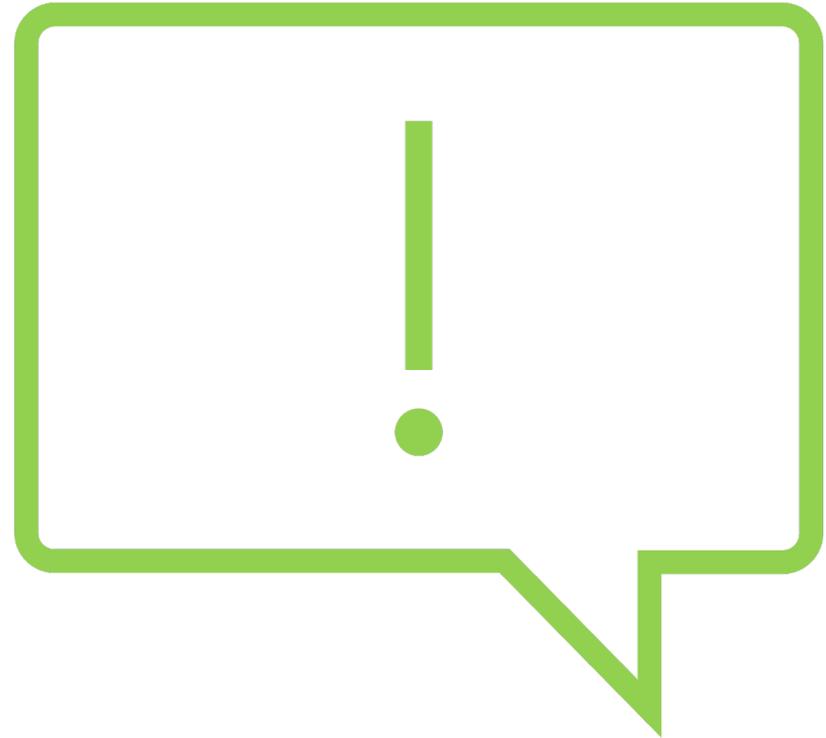


Consideraciones

Las mezclas de fases pueden complicar la resolución del problema

La orientación preferencial lleva a obtener intensidades de pico inexactas

La preparación de la muestra debe ser realizada de forma cuidadosa y precisa para obtener un buen resultado



Referencias

Microscopy Australia

https://myscope.training/#/XRDlevel_4_4

Isabel Galain

Clase “Difracción y dispersión de rayos x” curso Introducción a la Nanotecnología (FQ-Udelar)

María Eugenia Pérez

Clase “Difracción de rayos X” curso Química Analítica Inorgánica, CURE-Udelar