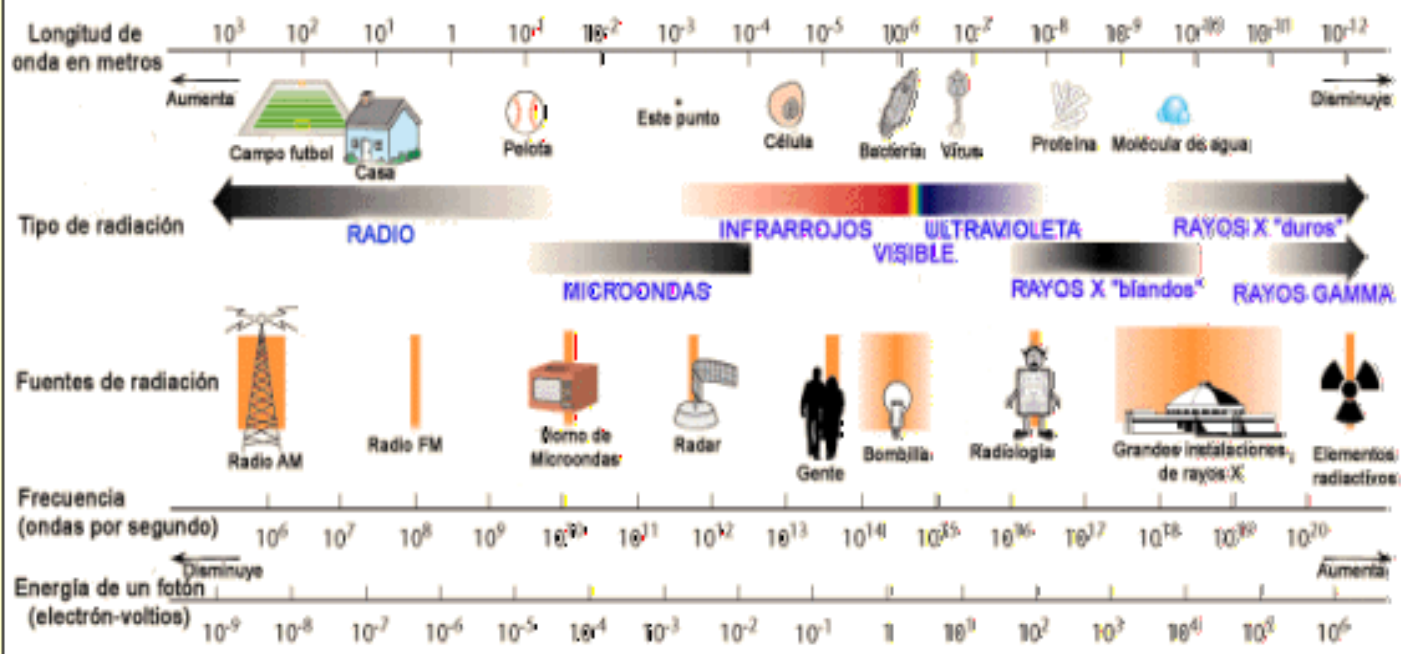


caracterización de materiales

La interacción materia-radiación representa, por mucho, la más importante contribución al entendimiento de las propiedades de los sólidos

El espectro electromagnético



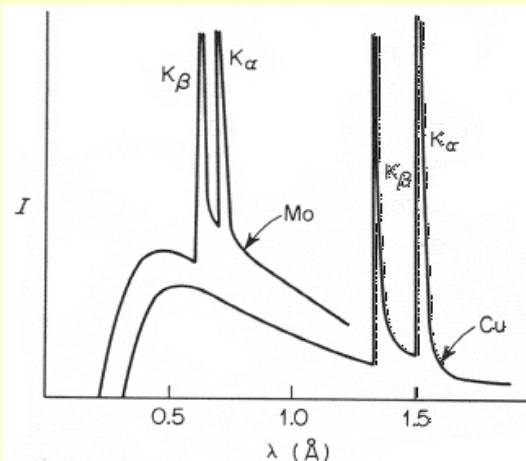
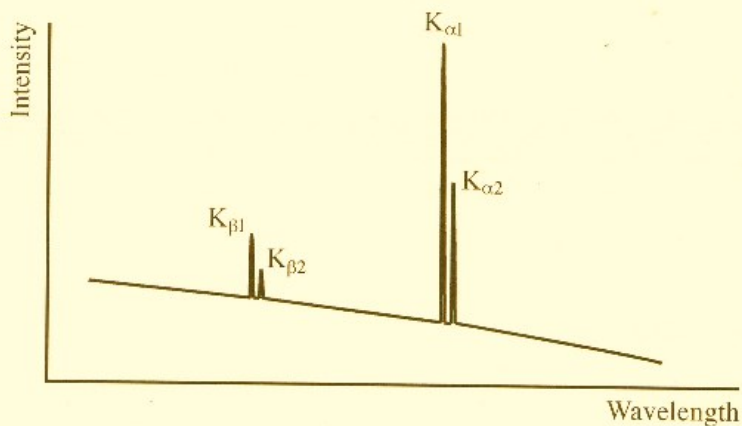
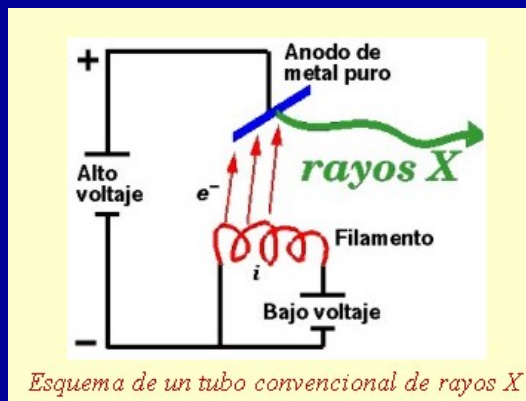
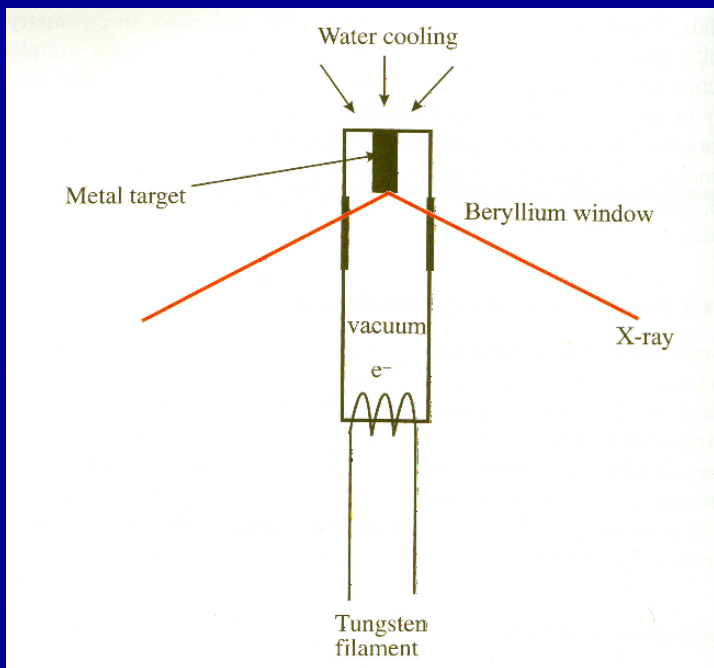
$$\nu(\text{Hz}) \lambda(\text{m}) = 3 \cdot 10^8 \text{ m Hz}$$

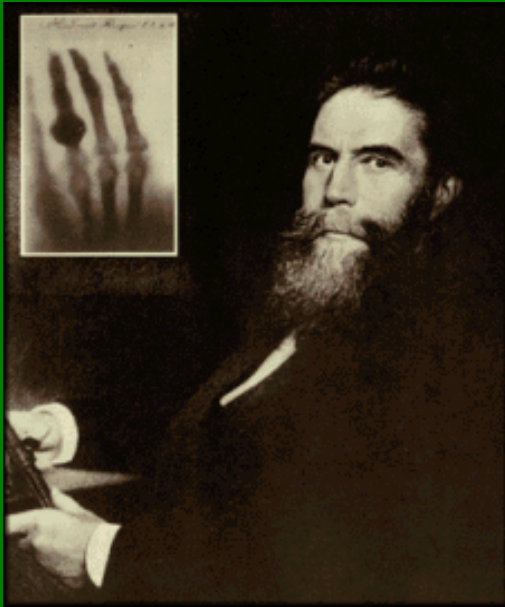
$$E(\text{J}) = h(\text{J/Hz}) \nu(\text{Hz}) = k(\text{J/Hz molécula}) T(\text{K})$$

$$h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ (J/Hz)}; k = 1.4 \cdot 10^{-23} \text{ (J/K molécula)}; 1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}$$

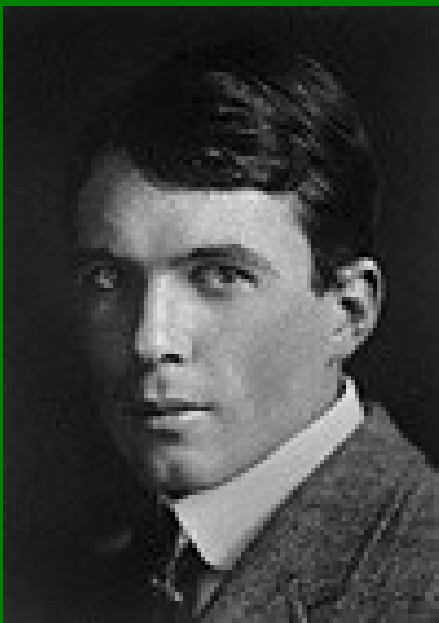
Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X y su interpretación son la herramienta de entrada para todos los estudios en química del estado sólido.





William Lawrence Bragg
as a Cambridge student



W.L. and W.H. Bragg

PRINCIPIO DE LA DIFRACCION DE LOS RAYOS-X:

- Los rayos X interactúan con los electrones y son dispersados en varias direcciones por las nubes electrónicas.
- La radiación dispersada mostrará interferencia
- La radiación X para experimentos de difracción tiene λ entre 0.6 y 1.9 Å.

Generación de rayos X.

La mayor parte de las fuentes de estos son lámparas que operan con altos voltajes para que los electrones emitidos por un filamento de tungsteno provoque huecos y descenso en cascada hacia los niveles electrónicos más profundos del blanco (anticátodo)

El tubo de rayos X:

- Hay emisión termoiónica en filamento de W
- 30 kV
- Hay varios tipos de anticátodo (blanco)
- Ventanas de Be
- El espectro consiste de radiación de frenado (Bremstrahlung), que es radiación “policromática”

Rayos X para difracción:

- Se selecciona una o dos λ con un monocromador hecho con base en un monocristal de la que se toman, generalmente $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$.
- Luego de que este haz es colimado y se hace incidir en la muestra.



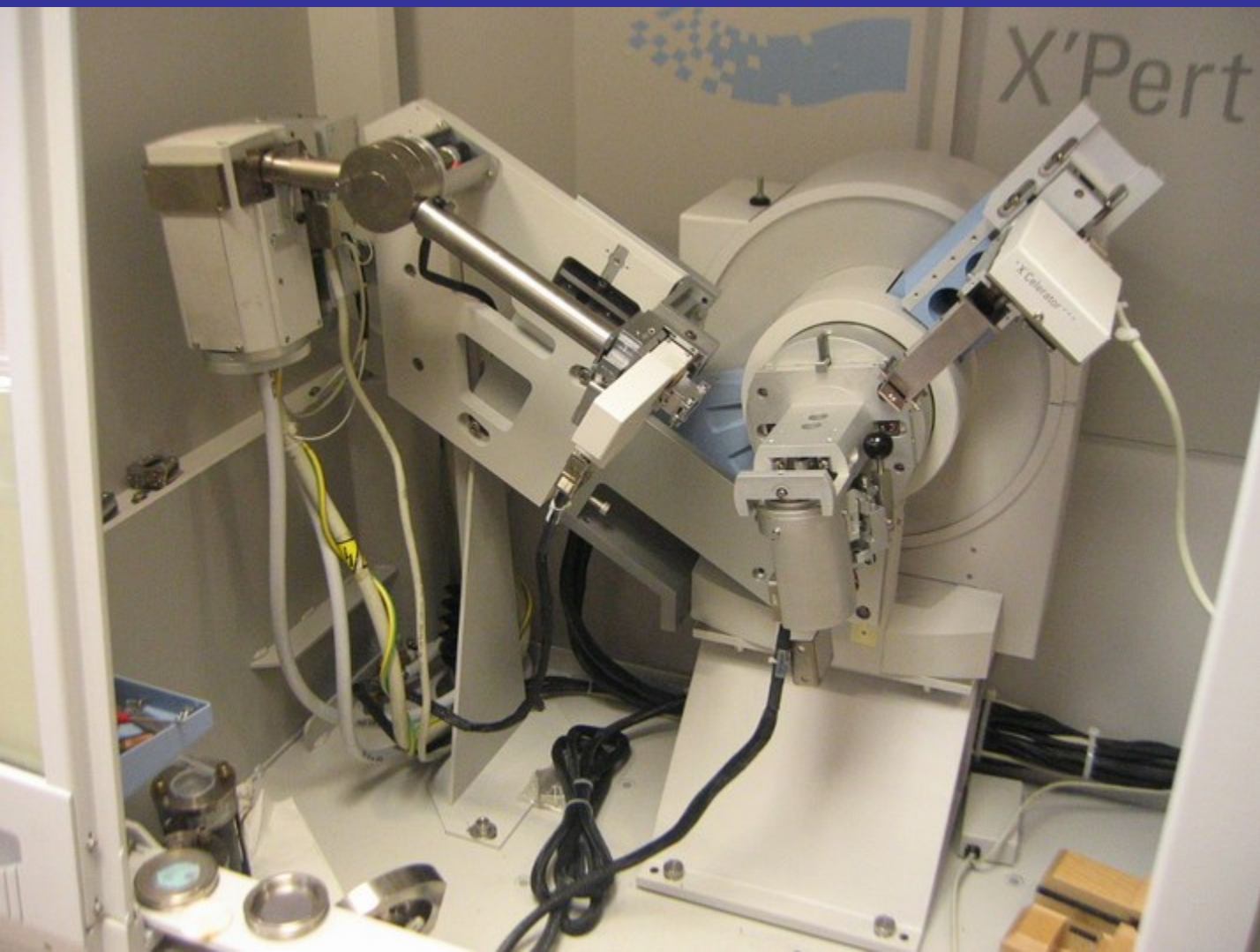
Cuidado con la radiación X. NO SE VE Y LOS DAÑOS SON IRREVERSIBLES.

Aparato comercial para la difracción de rayos X

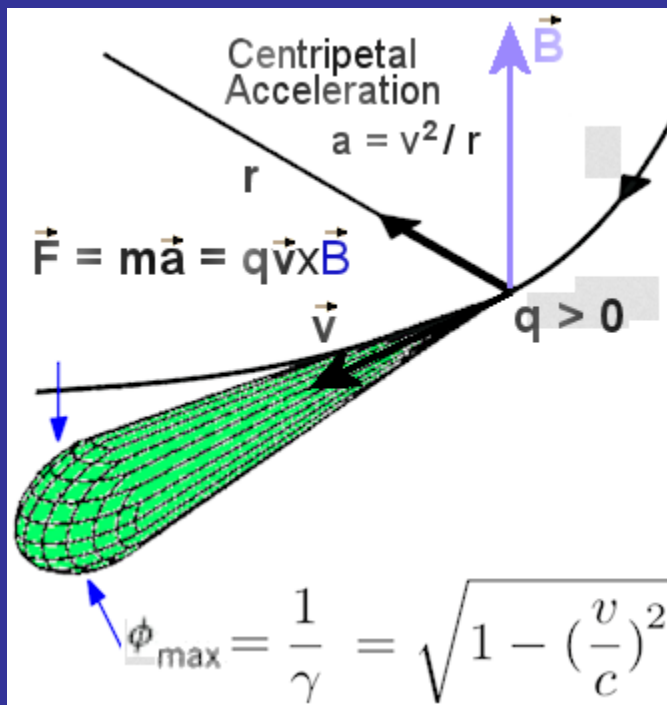
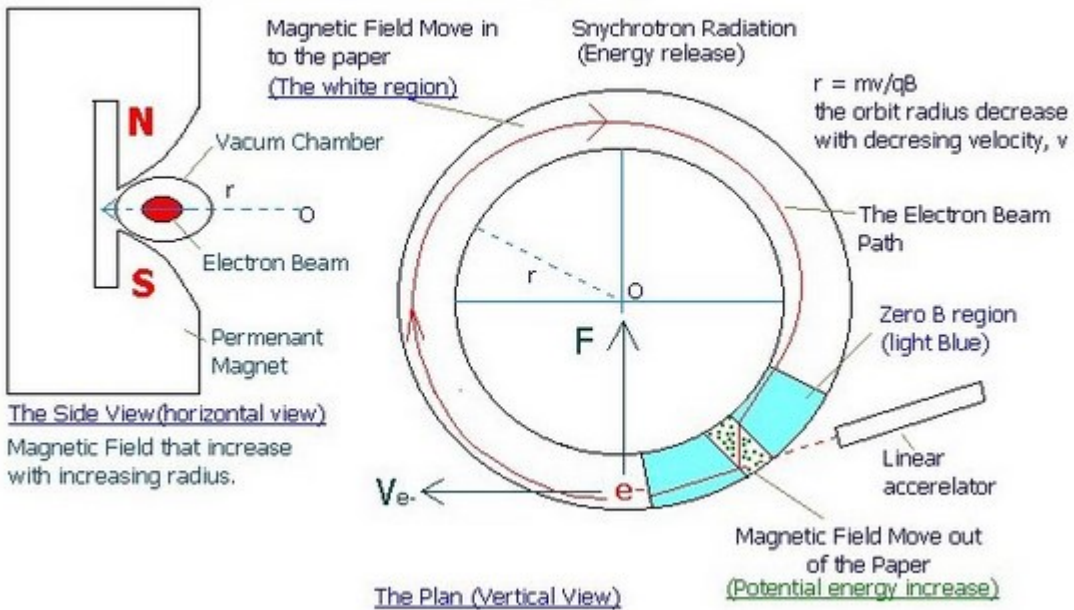


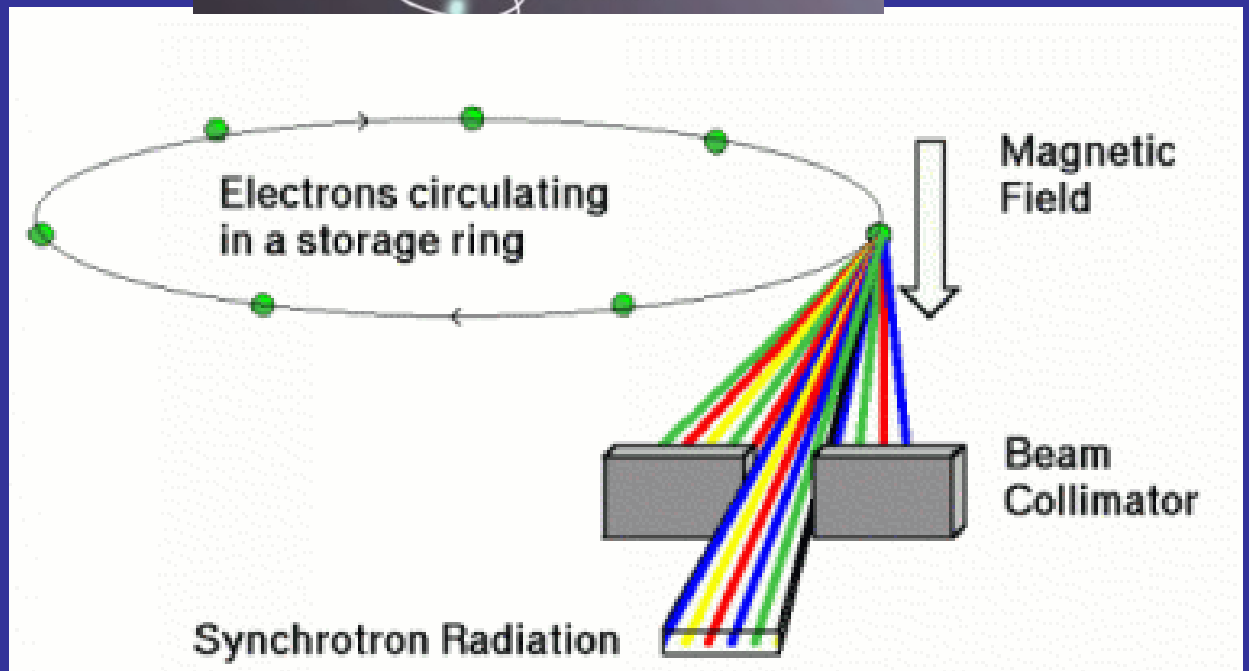
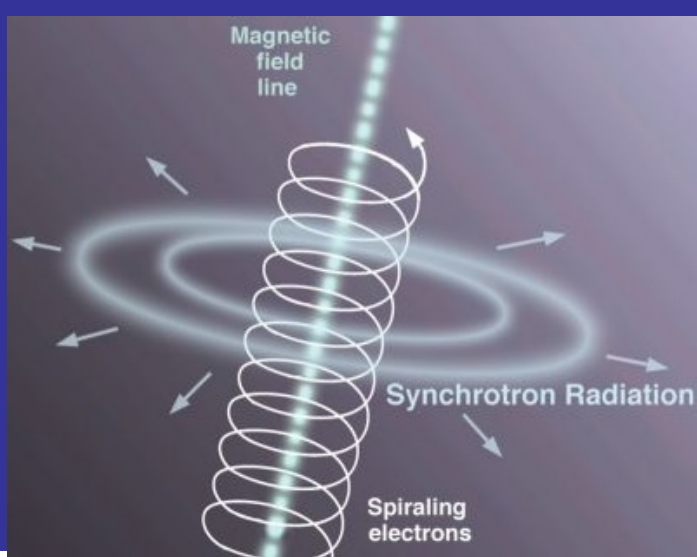
Generación de rayos X “duros” mediante un sincrotrón



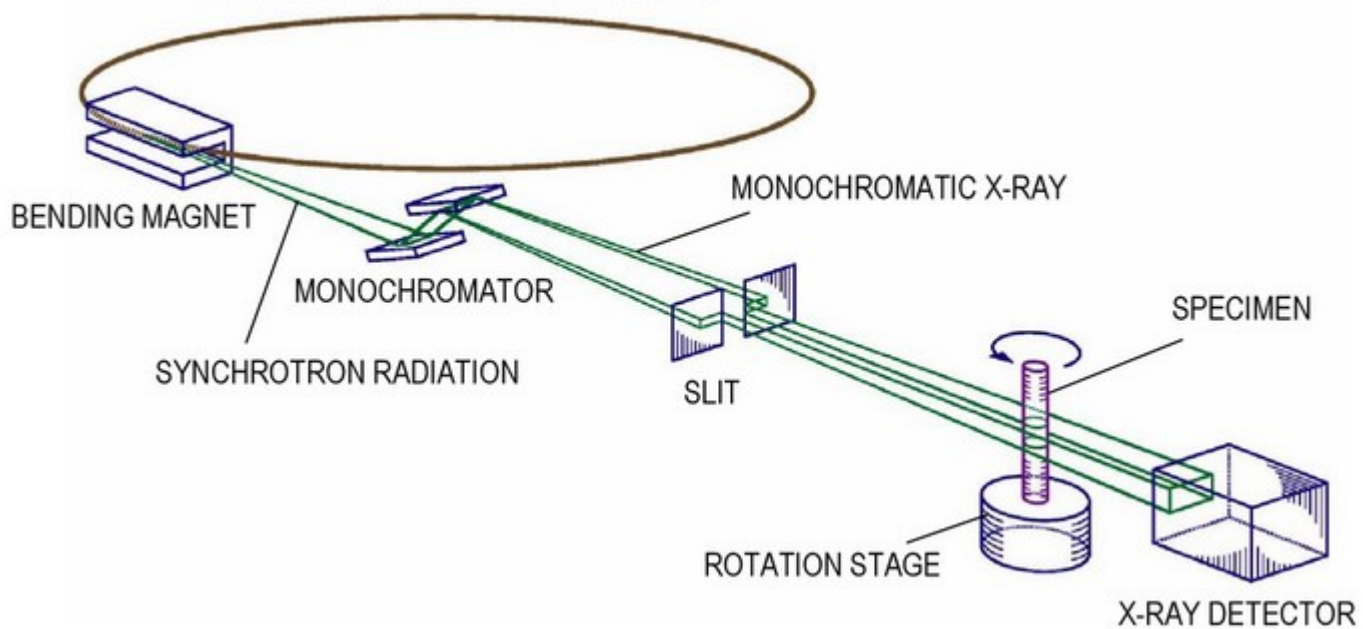


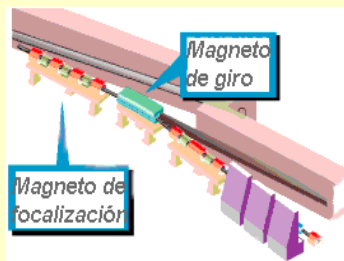
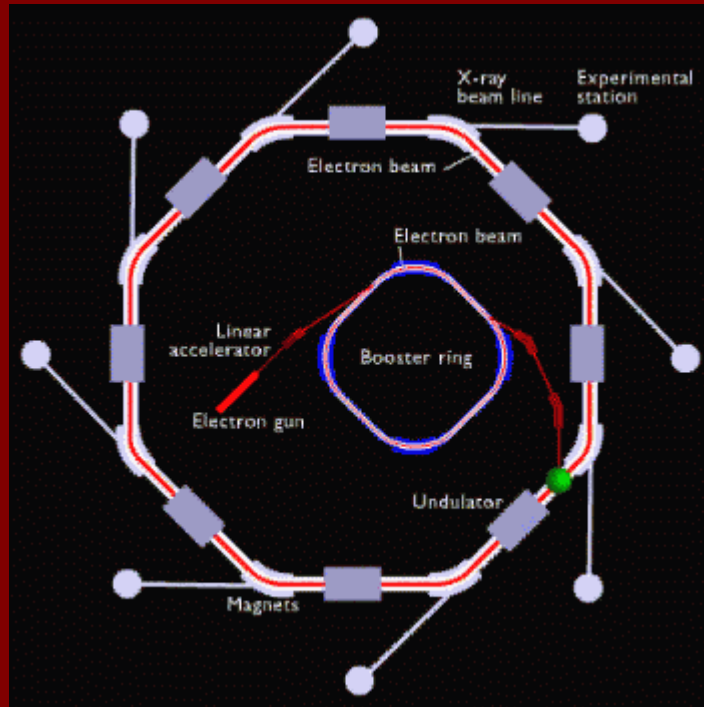
Synchrotron Radiation Generator (SRG)



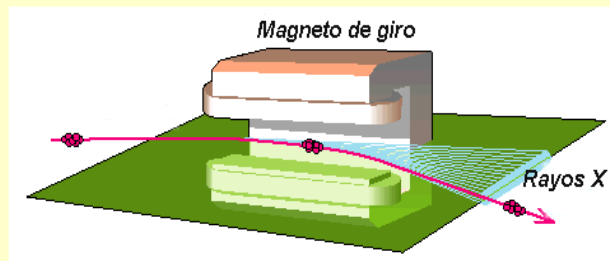


8 GeV ELECTRON BEAM STORAGE RING



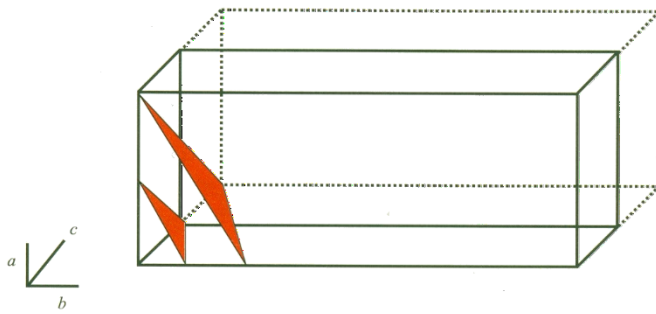


*Esquema del punto de giro entre dos segmentos rectilíneos en un sincrotrón.
Imagen adaptada según aparece en el [ESRF](#)*



*Detalle de cómo en las curvaturas de la trayectoria de los electrones se produce la radiación sincrotrón.
Imagen adaptada según aparece en el [ESRF](#).*

Los rayos X que se obtienen en las instalaciones de sincrotrón tienen dos grandes ventajas para la *Cristalografía de rayos X*. La longitud de onda se puede modular a voluntad y su brillo es un billón de veces (10^{12}) superior a la de los rayos X convencionales.



En esta figura se ve un par de planos de la familia (281).

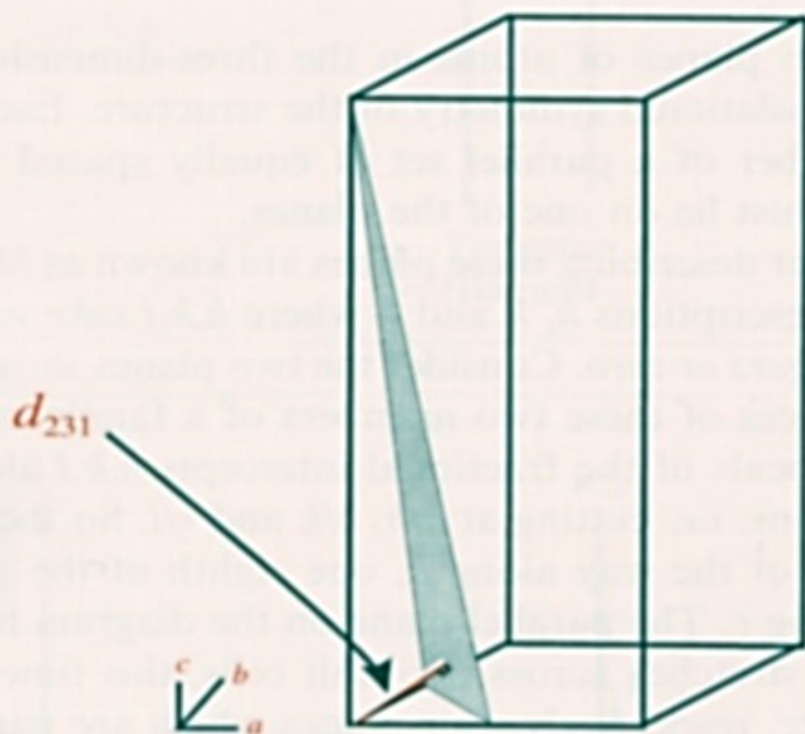
Cada plano de una familia esta igualmente espaciado y cada punto de malla cae en uno de los planos (no necesariamente de una sola familia).

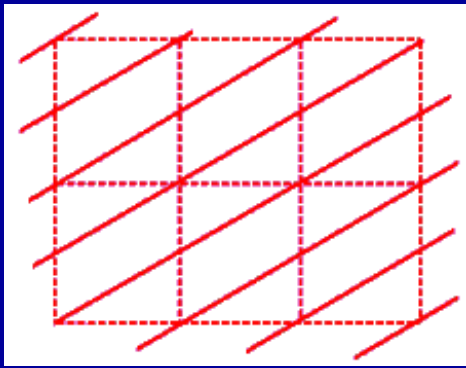
La separación de los planos es el espaciamiento d y se denota por d_{hkl} . Esta distancia puede también calcularse como la mínima distancia desde el origen al plano por una perpendicular a éste.

Worked Problem

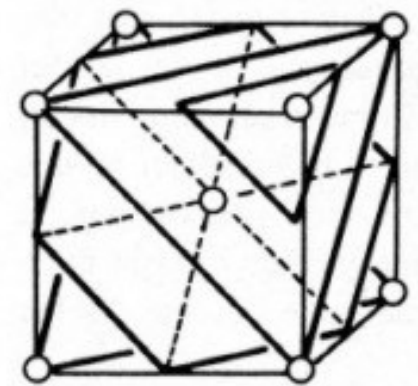
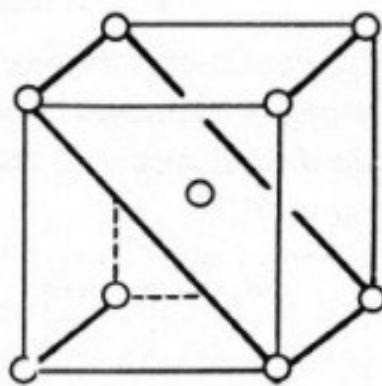
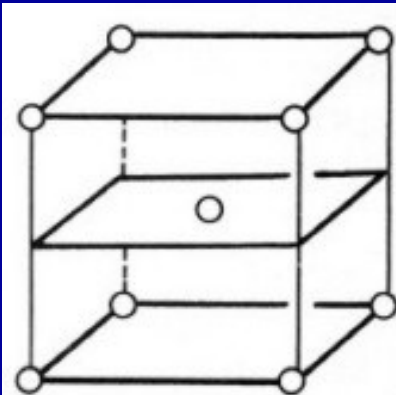
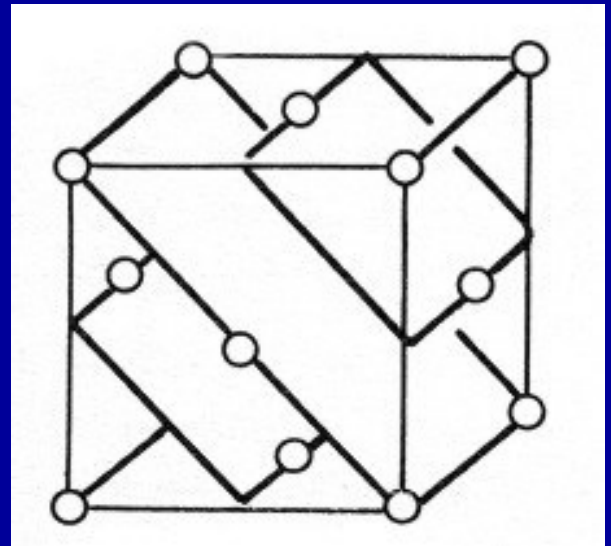
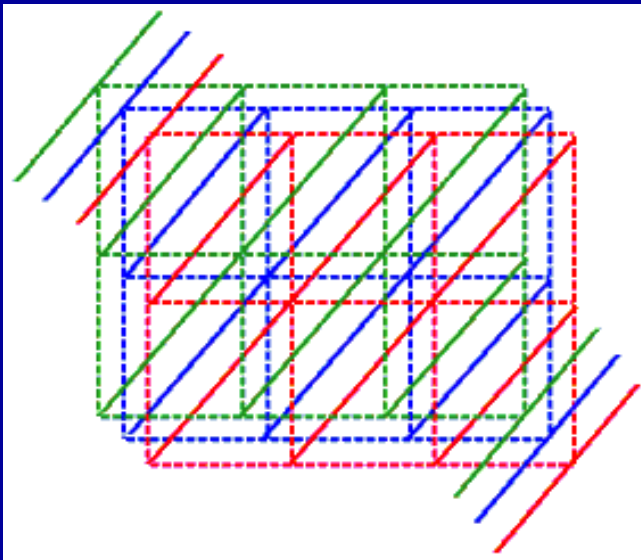
Q Draw a tetragonal unit cell and mark on the diagram the 231 plane and the distance d_{231} .

A See Figure 3.4. The 231 plane cuts the unit cell axes at $a/2$, $b/3$ and c , and the distance d_{231} is the perpendicular distance from the origin to the plane. Note that, although in a tetragonal unit cell the a and b axes are equivalent in length, they should be distinguished when drawing planes.

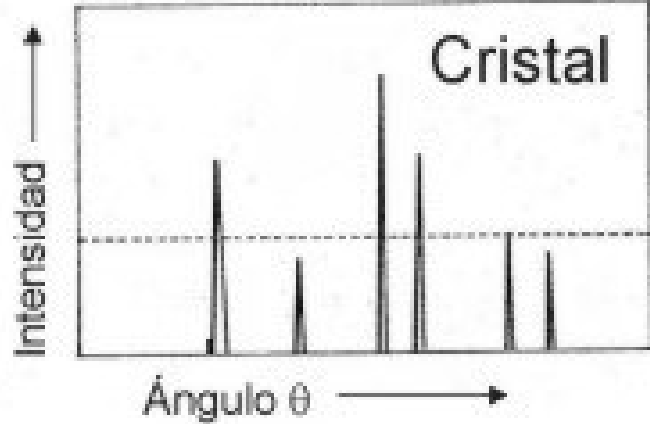
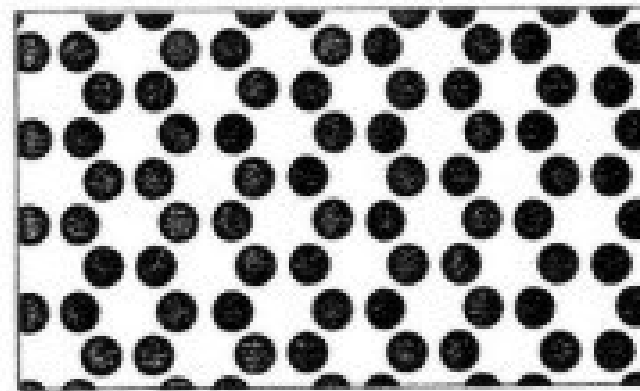
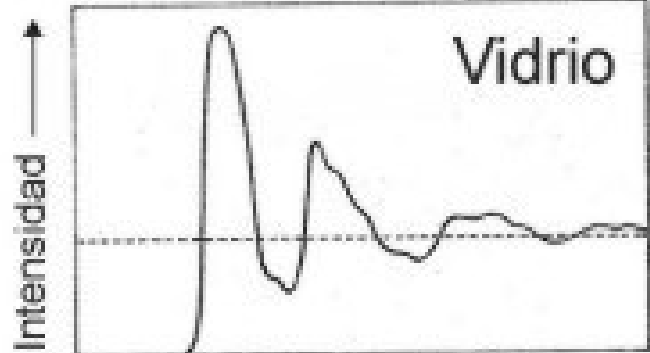
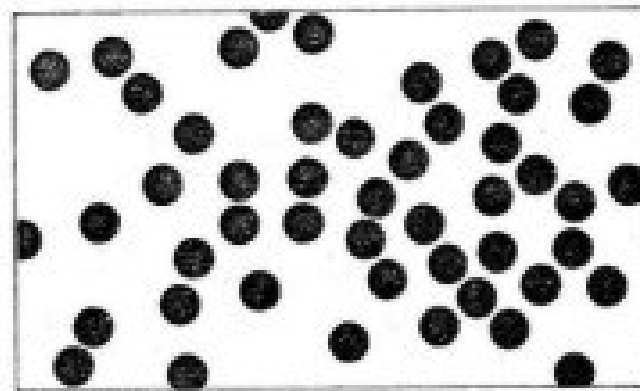
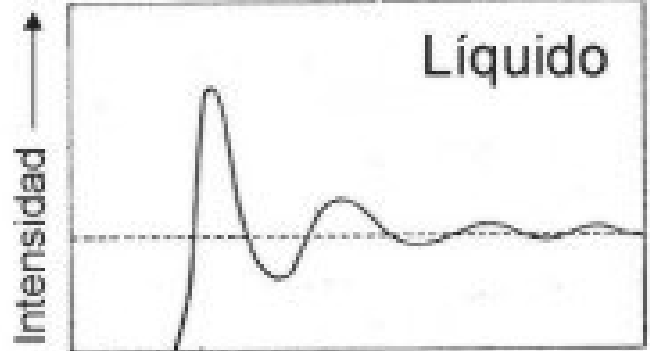
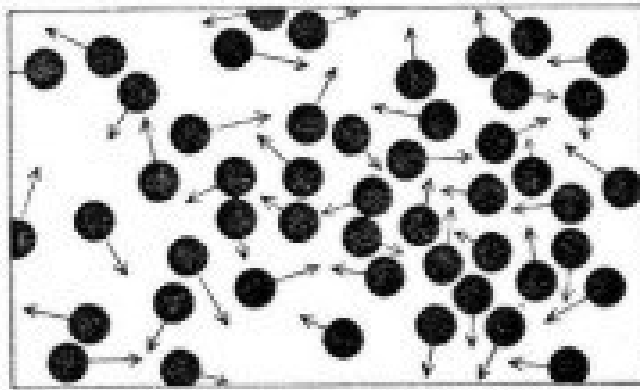
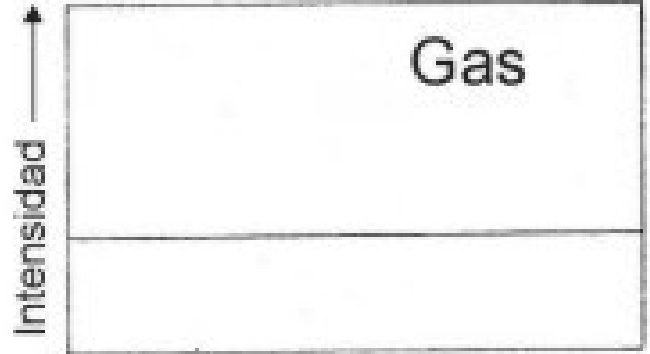
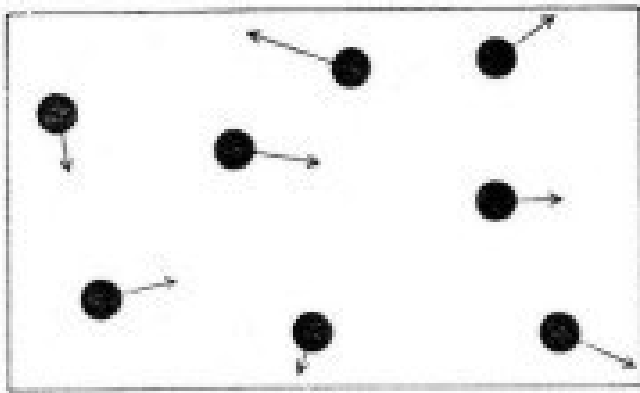




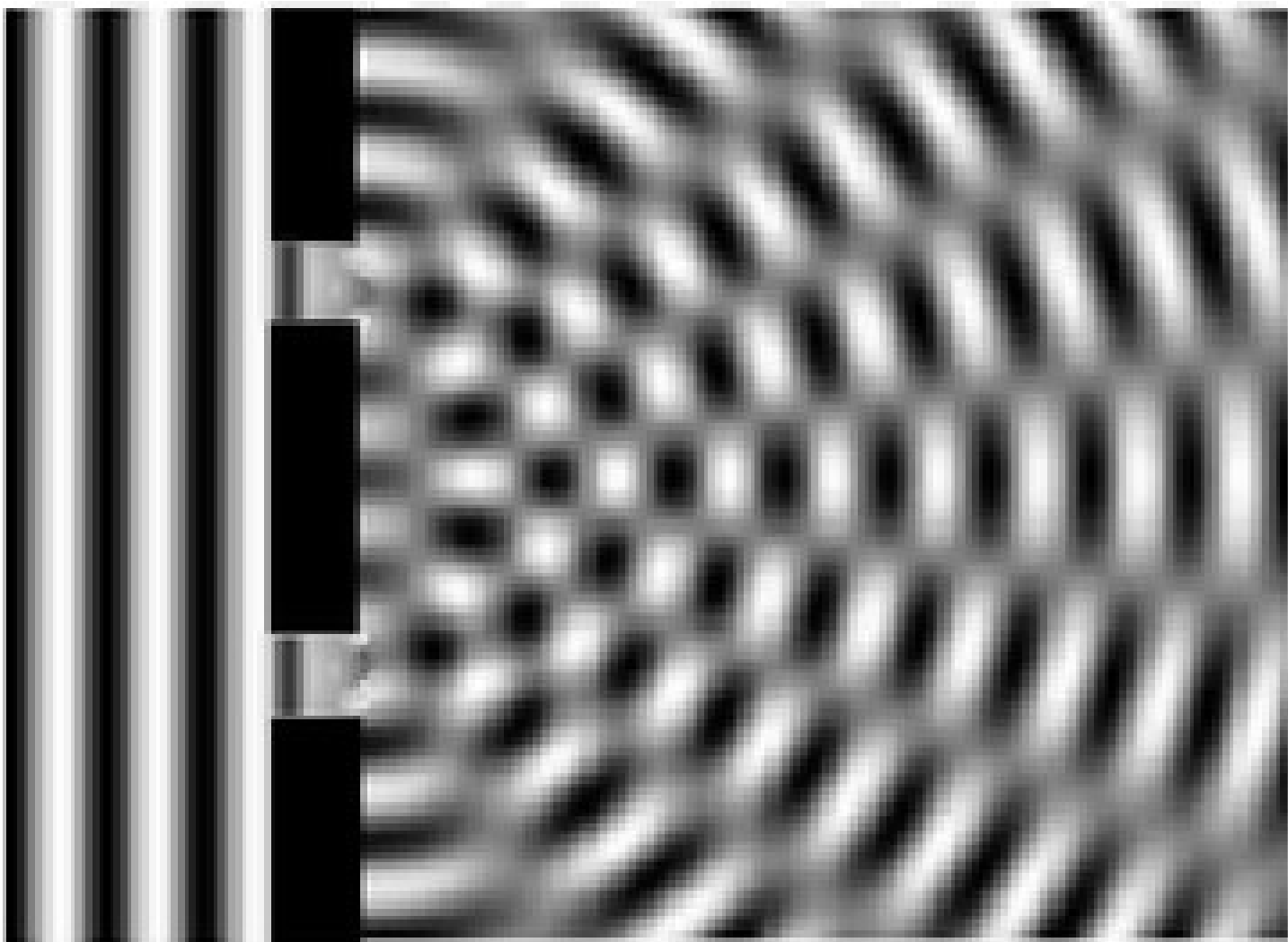
Cuáles son los índices de Miller para estas familias de planos??



Notar que se ha pretendido mostrar que todos los puntos de malla tienen asociado al menos un plano.

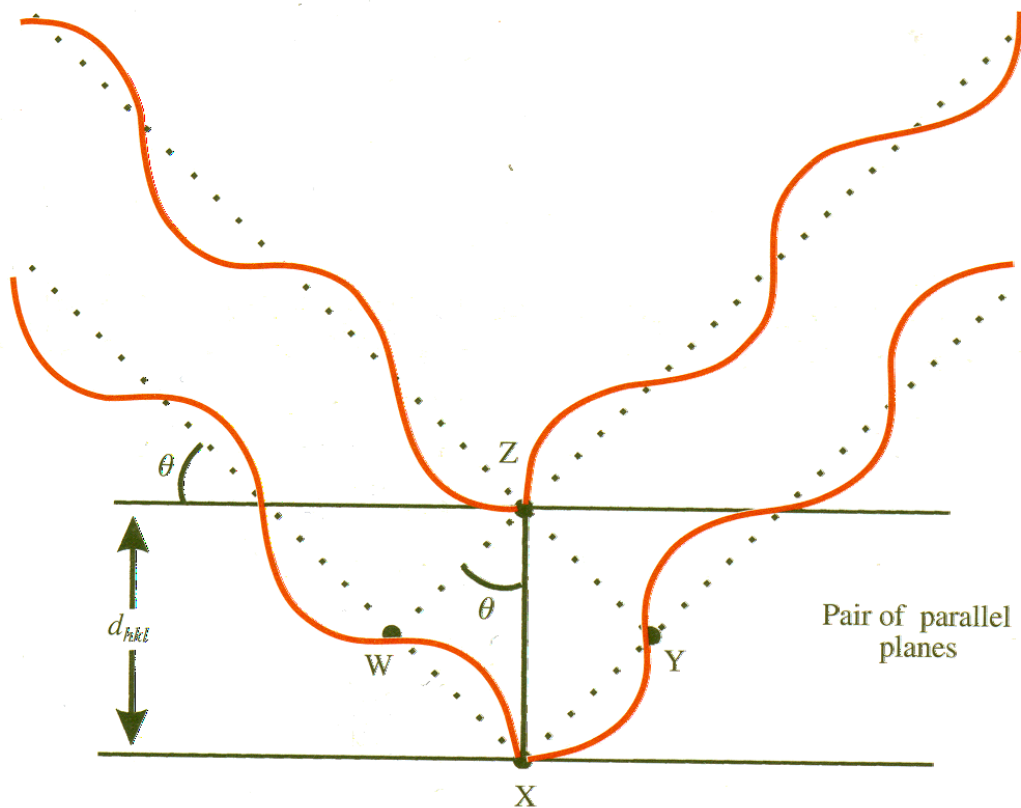


Qué tienen que ver las pasadas relaciones con la $g(r)$??



Difracción de Young. Fenómeno de difracción en la que puede apreciarse que la parte de la rejilla se comporta como un emisor secundario

Dispersión de rayos X por sólidos cristalinos y la ecuación de Bragg.



$$\text{Path difference} = WX + XY = 2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Para un material cristalino existe un número muy grande de familias de planos con diferentes índices de Miller y cada familia de estos planos tiene una distancia interplanar que es constante.

Para toda familia de planos habrá un máximo en la difracción a un valor particular del ángulo θ . A partir de la relación de Bragg es, pues, posible obtener los parámetros de la celda del material cristalino en estudio.

Para un sistema cúbico en el que a es el parámetro de celda:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Ver el A. West (SSC) para una ecuación similar para cada familia de sistemas cristalinos (se muestra adelante).

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

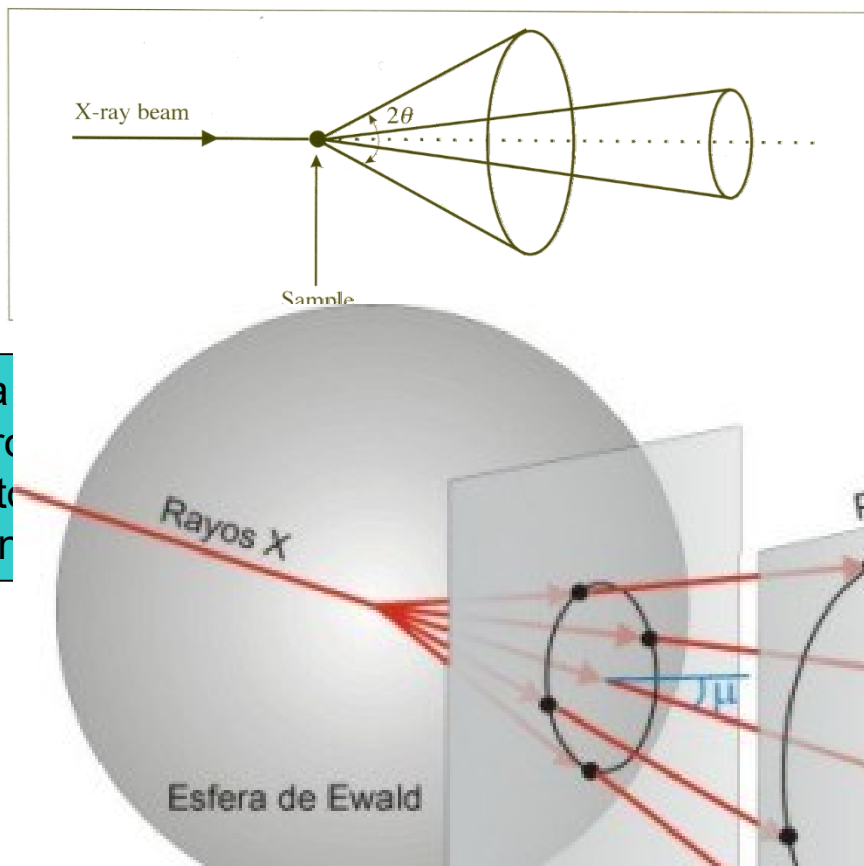
$$\operatorname{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Difracción de Polvos:

- Cuando un monocristal se somete a difracción uno debe procurar la alineación y las distancias para conseguir ver los ángulos en los que se da la interferencia constructiva
- En las muestras pulverizadas el número infinito de microcristales se orienta aleatoriamente cubriendo todas las posibles orientaciones. Así, los rayos X incidentes serán difractados en todas las direcciones posibles.
- Cada uno de los espaciamientos en el cristal da lugar a un cono de difracción

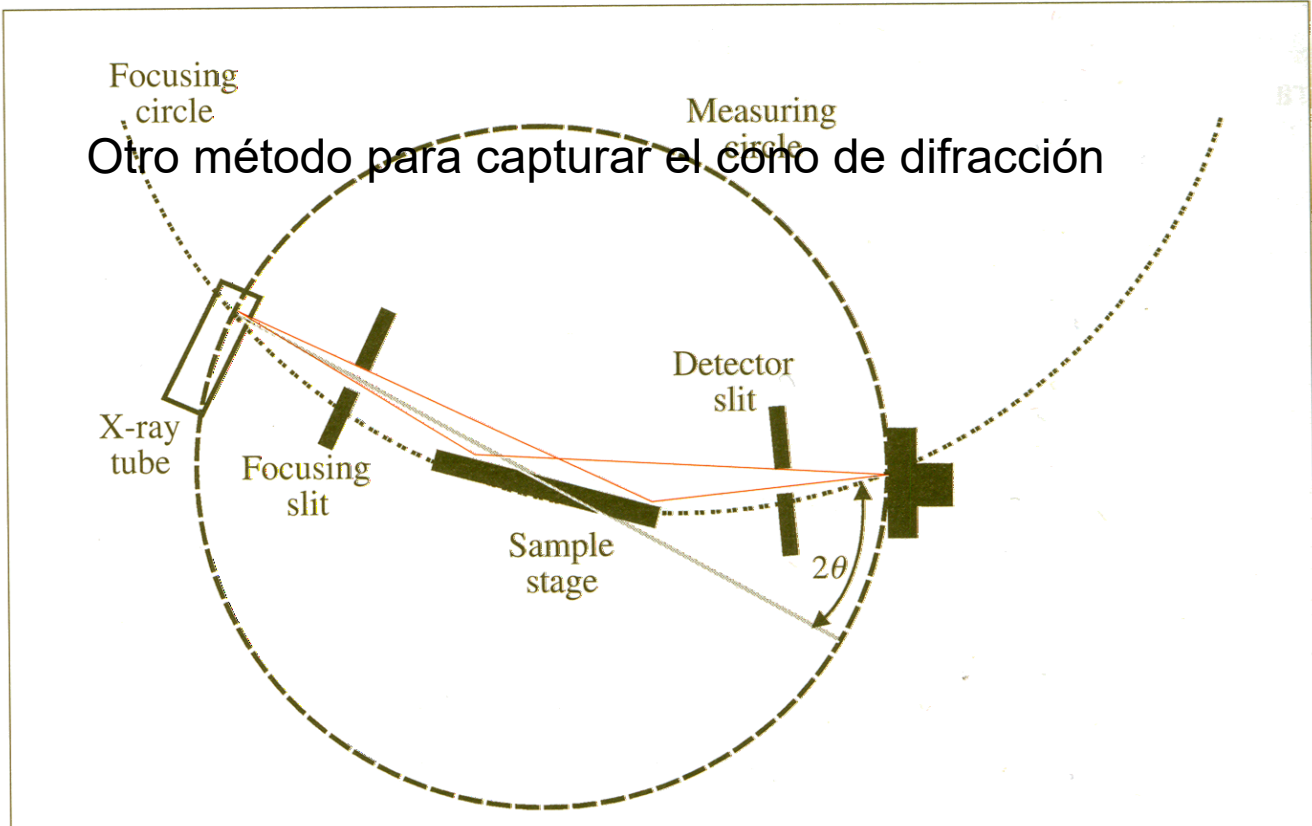
Ortorrómico	Tetragonal	Cúbico
$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2}$
<p data-bbox="315 413 482 452" style="text-align: center;">Monoclínico</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2}$		<p data-bbox="991 407 1139 446" style="text-align: center;">Hexagonal</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$
<p data-bbox="619 693 743 732" style="text-align: center;">Triclínico</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \frac{k}{b} & \frac{l}{c} \\ \frac{h}{a} \cos \gamma & \frac{k}{b} \cos \alpha & \frac{l}{c} \cos \alpha \\ \frac{h}{a} \cos \gamma & \frac{k}{b} \cos \alpha & \frac{l}{c} \cos \alpha \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} \cos \alpha \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} \cos \alpha \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 \end{vmatrix}^{-1}$		
<p data-bbox="548 1250 858 1288" style="text-align: center;">Trigonal (romboédrico)</p> $\frac{1}{d_{hkl}^2} = [(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)] \frac{1}{A^2 (1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha)}$		

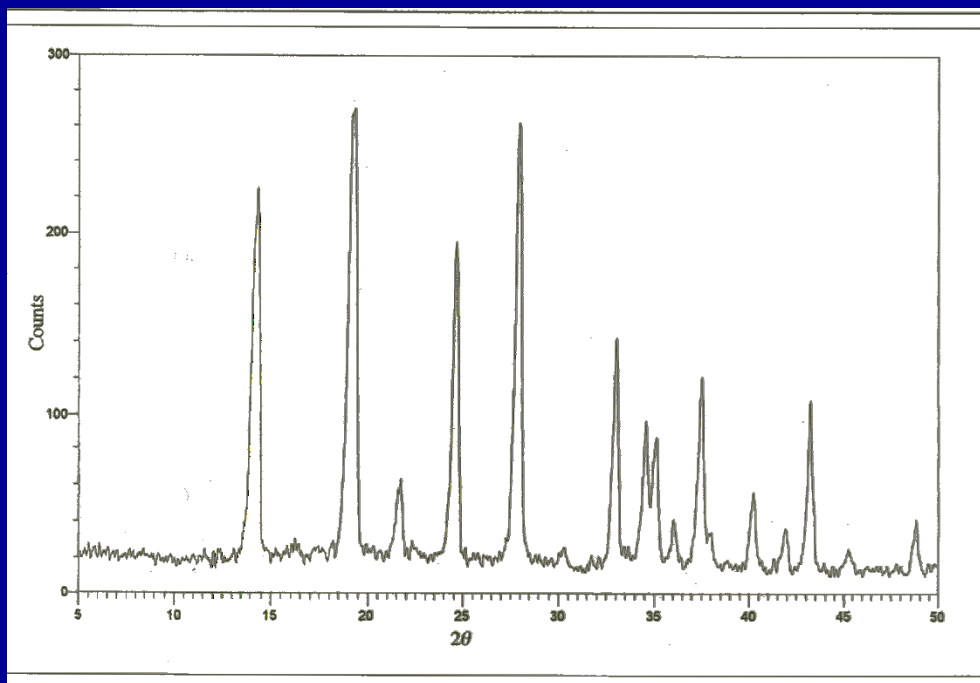
Distancias interplanares de los siete sistemas cristalinos



Cada
dentro
infinito
contin

to





Patrón de difracción de polvos. Generalmente, para difracción de polvos se usa radiación de cobre de $\lambda = 1.5416 \text{ \AA}$.

Existen alrededor de 360000 patrones de difracción en una colección que crece a muy buen ritmo. De estos en el caso de $\sim 130\ 000$ se conocen posiciones atómicas.

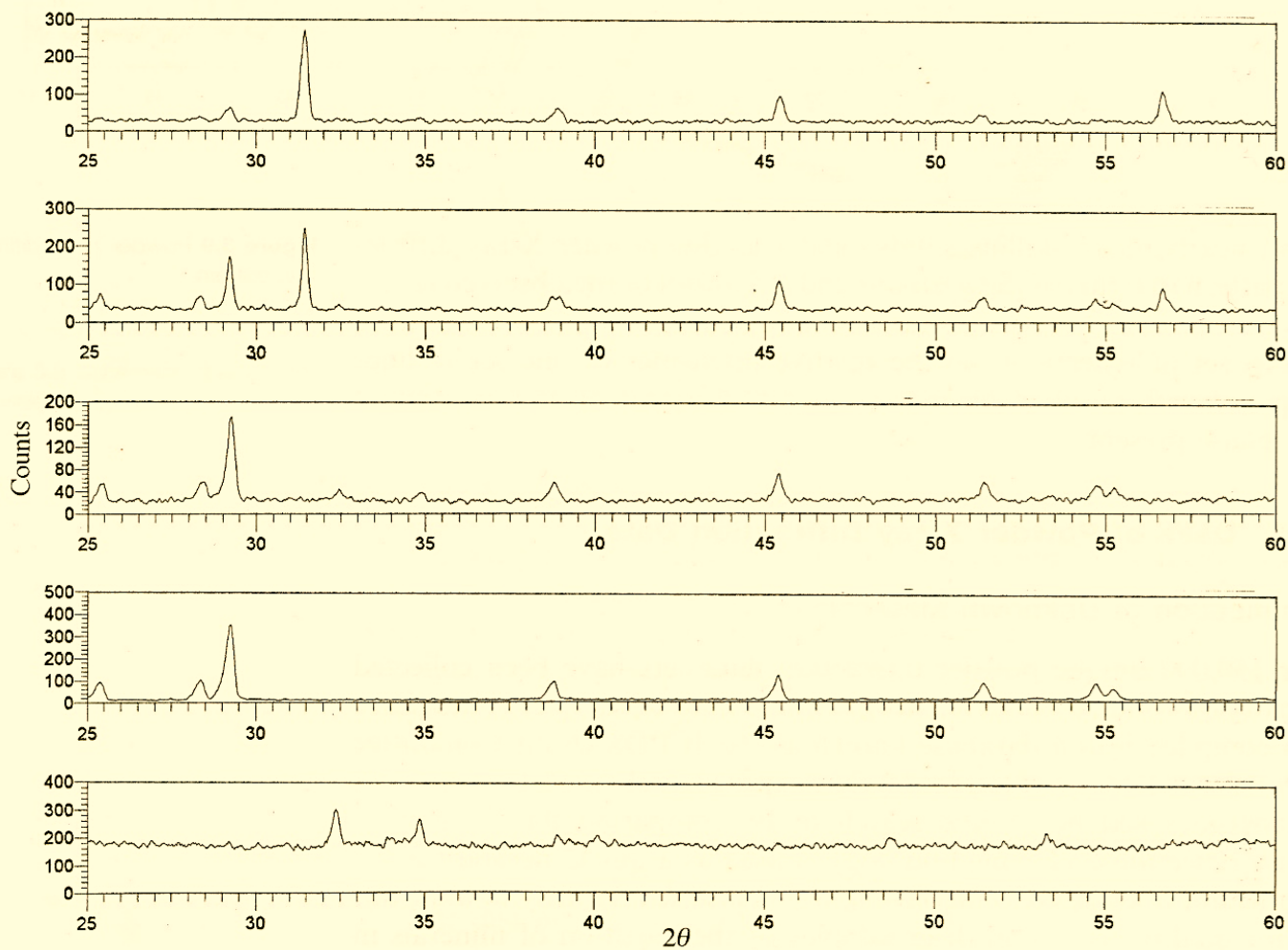
JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Pureza de Fases:

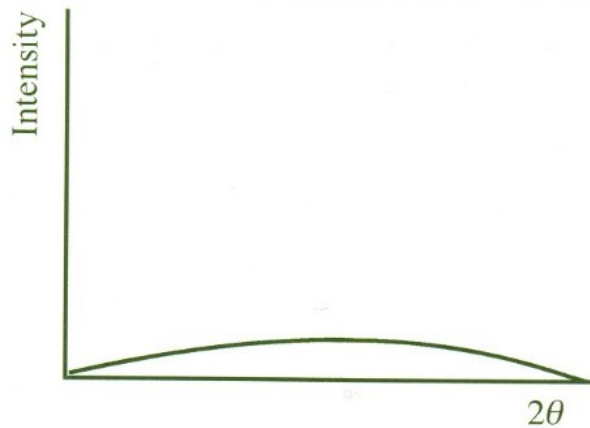
La presencia de otras especies puede ser detectada con un umbral de $\sim 3\%$

-los elementos ligeros dispersan menos que los más pesados

- Sólo se pueden observar fases cristalinas. Las sustancias amorfas exhiben sólo un difuso halo por encima del fondo en el patrón de difracción.



Seguimiento de una reacción entre La_2O_3 y Fe_2O_3 .



Así se ve un amorfo en difracción

Indexado (asignación de índices de Miller) y parámetros de red

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\text{sen}^2\theta = C (h^2 + k^2 + l^2)$$

Dividiendo todos los resultados de $\text{sen}^2\theta$ de cada una de las reflexiones (que no picos) entre los obtenidos para un primera caso, elimina la constante C y da un número para la “suma de Miller”.

$$\frac{\text{sen}^2\theta = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{\text{sen}^2\phi = (h^2 + k^2 + l^2)}$$

Para el caso de una celda cúbica en la que la primera reflexión fue la del hkl 100

$$\frac{\text{sen}^2\theta = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{\text{sen}^2\phi = 1^2}$$

Table 3.1 Indexing powder diffraction data

2θ	$\sin^2\theta$	Ratio	Miller indices
19.213	0.0279	1	100
27.302	0.0557	2	110
33.602	0.0836	3	111
38.995	0.1114	4	200
43.830	0.1393	5	210
48.266	0.1671	6	211
56.331	0.2228	8	220
60.093	0.2507	9	300
63.705	0.2785	10	310
67.213	0.3064	11	311
70.634	0.3342	12	222

Para la reflexión de 48.266

$$\frac{\sin^2\theta}{\sin^2\phi} = \frac{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{1^2} = 6$$

La reflexión a reportar es la 211 ó 121 ó 112
A este proceso se le llama indexación.

Worked Problem

Q Given that the X-ray wavelength was 1.54 \AA , use the 222 reflection in Table 3.1 to calculate the lattice parameter, a .

A

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

Therefore

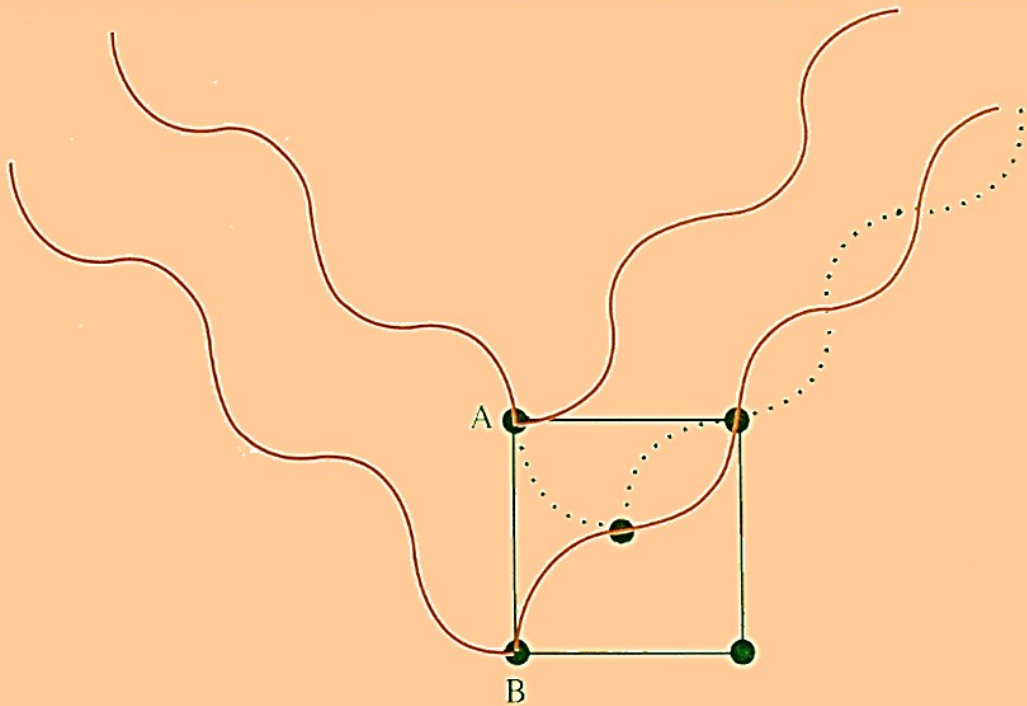
$$0.3342 = \frac{1.54^2}{4a^2}(2^2 + 2^2 + 2^2)$$

Giving $a = 4.613 \text{ \AA}$ for the unit cell parameter.

Notar que existe (punteada) otra reflexión que se origina en el plano que contiene al punto de malla en el centro

Tipos de malla y ausencias sistemáticas:

En una celda primitiva todas las reflexiones esperadas son observadas. En las mallas cúbicas existen reflexiones ausentes, dichas ausencias se originan en las interferencias destructivas.



Difracción del plano 100 en una malla bcc

Notar que existe (punteada) otra reflexión que se origina en el plano que contiene al punto de malla en el centro

Para sistemas cúbicos el espaciamiento interplanar estar dado por :

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Todos los posibles planos van a difractar dando una suma $h^2+k^2+l^2$ de 1,2,3,4,5,6,8...(noten que me salté el 7)

En un cúbico centrado en el cuerpo ocurrirá sólo cuando dicha suma sea igual a 2,4,6,8,10...

Para un sistema cúbico centrado en las caras la suma será 3, 4,8,11,12,16.

Se calcula el valor de $\text{sen}^2\theta$ y se ensaya con la estructura experimental.

Ejemplo:

Usando $\lambda=0.7107 \text{ \AA}$ se obtuvieron las siguientes reflexiones

señal	2θ
1	20.20
2	28.72
3	35.36
4	41.07
5	46.19
6	50.90
7	55.28
8	59.42

señal	2θ	sen ² θ	sen ² θ/0.0308	h ² +k ² +l ²	(hkl)
1	20.20	0.0308	1	2	(110)
2	28.72	0.0615	2	4	(200)
3	35.36	0.0922	3	6	(211)
4	41.07	0.1230	4	8	(220)
5	46.19	0.1539	5	10	(310)
6	50.90	0.1847	6	12	(222)
7	55.28	0.2152	7	14	(321)
8	59.42	0.2456	8	16	(400)

Si fuera cúbico simple, no estaría el 7. El patrón real debe ser 2,4,6,8,10,12,14,16 (multiplicando la suma X2) y debe ser cúbico centrado en las cuerpo.

Usando la señal 8 para calcular los parámetros de celda
 $2\theta = 59.42$ $\theta = 29.71$

$$d(400) = (\lambda/2 \sin\theta) = 0.71699$$

$$a_0 = d(400)(h^2+k^2+l^2)^{1/2} = (0.71699)(4) = 2.868 \text{ \AA}$$

Para que una reflexión de celda bcc sea observada en un patrón de difracción, debe ocurrir que la suma de los índices de Miller sea un número par en la celda bcc

$$h + k + l = 2n$$

Así, mientras de 110 sería vista, no se vería la 111

Para una cúbica centrada en las caras es que h, k, l deben ser todos pares o todos impares

110 sería ausente pero 111 aparecería.

También se ve que para una bcc la primera reflexión no es 100 sino 110.

Como saber que uno no tiene una celda primitiva ?:

En la tabla de indexación va a parecer un 7, que proviene del cociente de las reflexiones de 321, contra las de 110 (ya que ésta es la primera reflexión de la bcc)

Elementos isoelectrónicos:

En MgO, como los iones son indistinguibles la celda, que realmente es fcc, aparecerá con un parámetro de celda que es la mitad del valor real

Table 3.5 *Systematic absences due to lattice type*

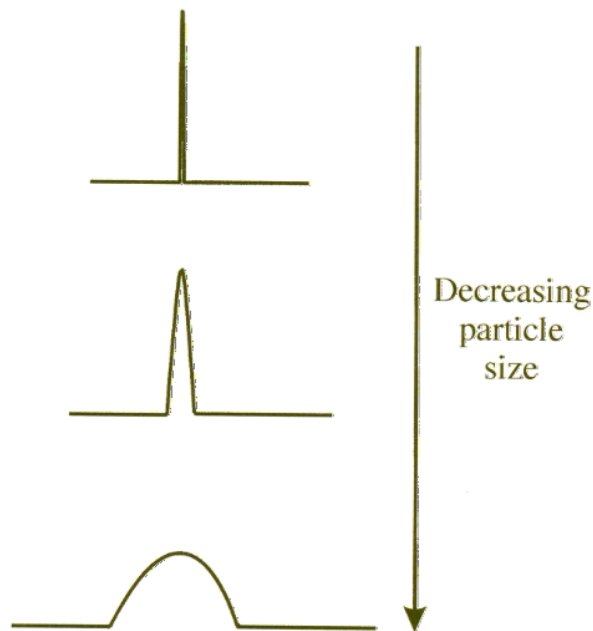
Lattice type	Rule for reflection to be observed*
Primitive, P	None
Body centred, I	$hkl; h + k + l = 2n$
Face centred, F	$hkl; h, k, l$ either all odd or all even
Side centred, e.g. C	$hkl; h + k = 2n$
Rhombohedral, R	$hkl; -h + k + l = 3n$ or $(h - k + l = 3n)$

Refinamientos estructurales.

Muchas veces las reflexiones se traslapan y donde uno ve una prominencia, en realidad hay varias reflexiones abajo. En vez de analizar reflexiones individualmente hay que analizar el patrón como un todo: Método de Hugo Rietveld.

La estructura de entrada es una propuesta hipotética y mediante un proceso iterativo de minimización de diferencias se consigue que al cambiar los parámetros que definen a un espectro completo (parámetros del experimento, de la muestra y del equipo) uno va ajustando el modelo de estructura con aquella cuyo patrón estamos refinando.

Tamaño del cristal:



El tamaño de los cristalitos debe ser grande de forma que en ángulos ligeramente mayores de aquellos en los que aparece los máximos de reflexión ocurran interferencias destructivas y lo observado parezca más al fondo. Cuando el cristal es pequeño hay pocos planos de difracción y la reflexión se ensancha.

Fórmula de Scherrer el grosor de un cristalito con el ancho en el pico de difracción y es muy usada para determinar la distribución de tamaños de partículas en minerales y polímeros

$$t = \frac{0.9\lambda}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cos \theta}$$

En esta ecuación, t es el grosor del cristal (\AA); B_M y B_S son los anchos (radianes) de los “picos” de difracción (a la mitad de la máxima altura) de la muestras de trabajo y de un estándar cristalino y λ (\AA) es la longitud de onda del haz

Difracción de neutrones

- Ahora la interacción es con núcleos de los átomos que hacen la estructura cristalina.

-Casi no hay difracción de neutrones de monocristal porque el intensidad de neutrones es 1000 veces menor que la rayos X y son muy escasos los monocristales que la harían adecuada

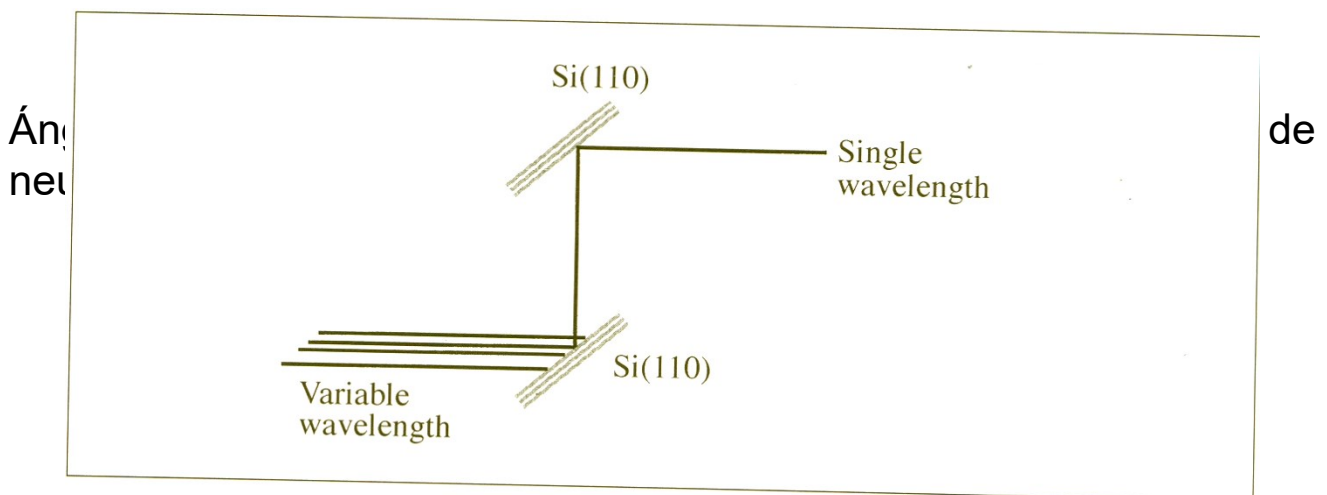
-Estos sí interactúan fuertemente con los elementos ligeros

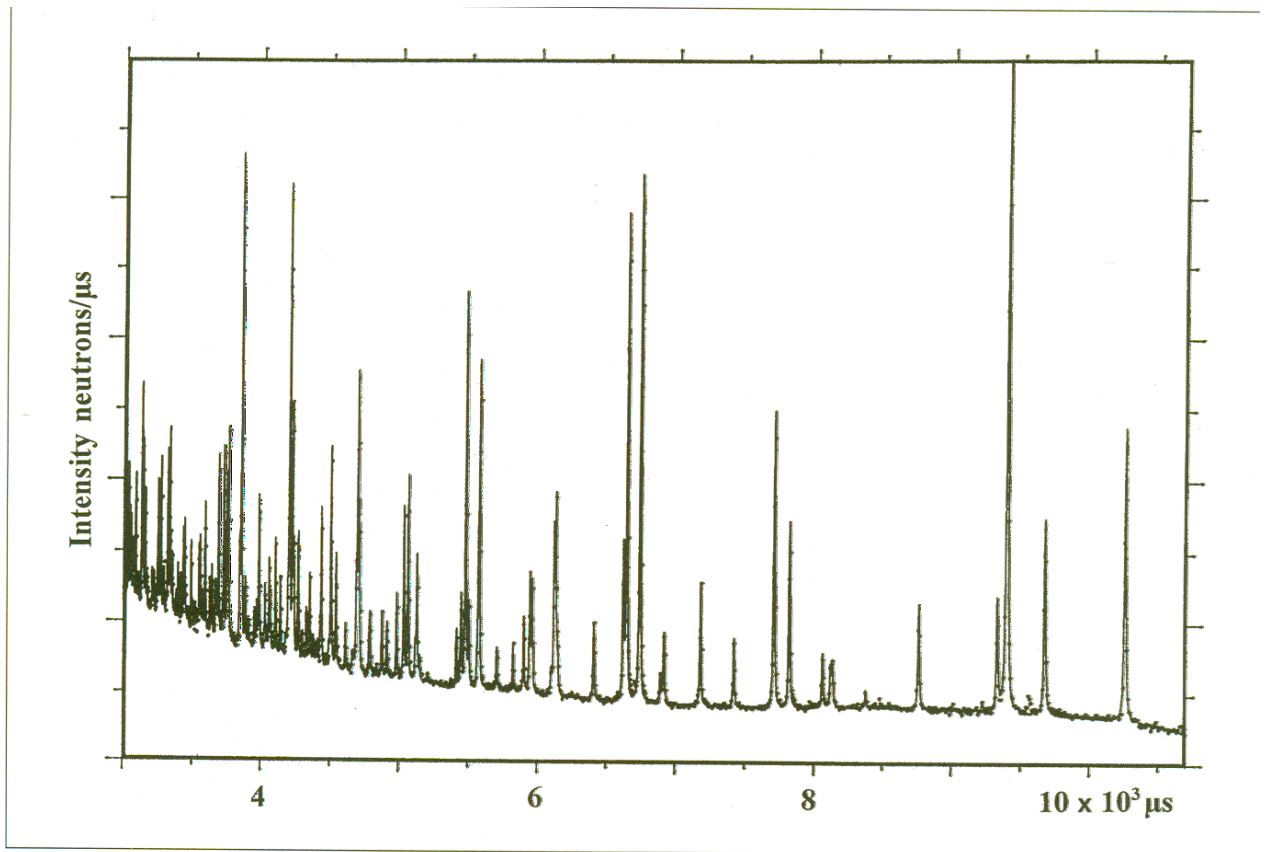
-Existen dos variantes:

-Longitud de onda fija, usando un reactor. Fisión nuclear de un blanco de uranio



Se pasan por un moderador, que es un fluido que se mantienen a T constante. Hay muchas colisiones hasta igualación térmica. Se sigue una distribución de Boltzmann para los neutrones y sus velocidades (ocurriría la primera selección) pero en su lugar se hace un filtrado de Bragg para seleccionar neutrones térmicos monocromáticos.. Haciendo difracción de neutrones a un ángulo fijo:





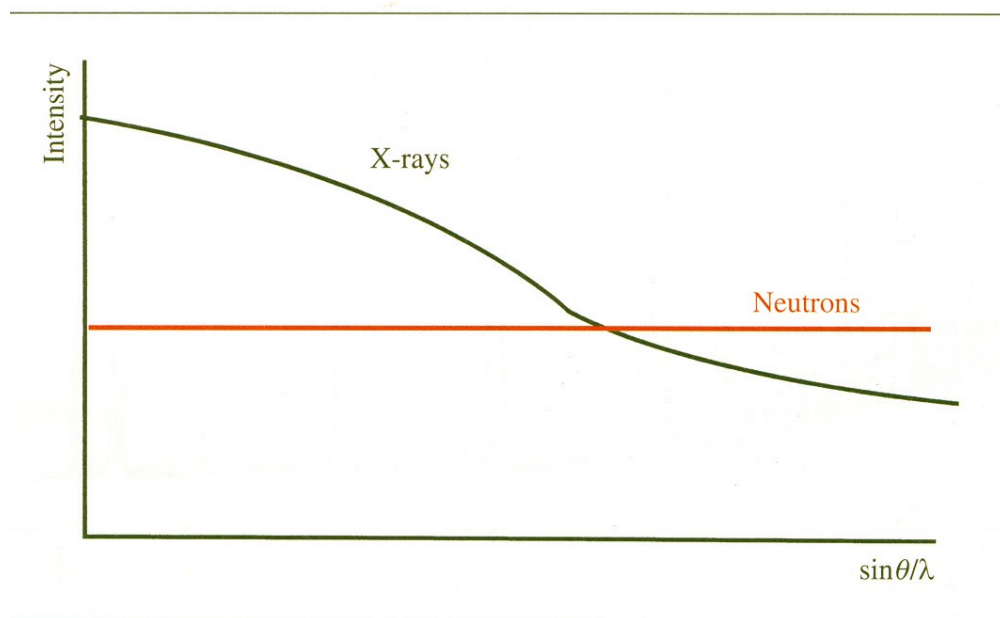
$D = \text{distancia} = vt$

$\lambda = h/mv$, so, $\lambda = ht/Dm$ o sea $\lambda = \text{cte.} \times t$

Rayos X vs. Neutrones

No hay tal pleito pero existen diferencias asociadas con su origen que haría necesario conocer sus posibilidades y limitaciones (claro, las más de las ocasiones será sólo una posibilidad: la disponibilidad)

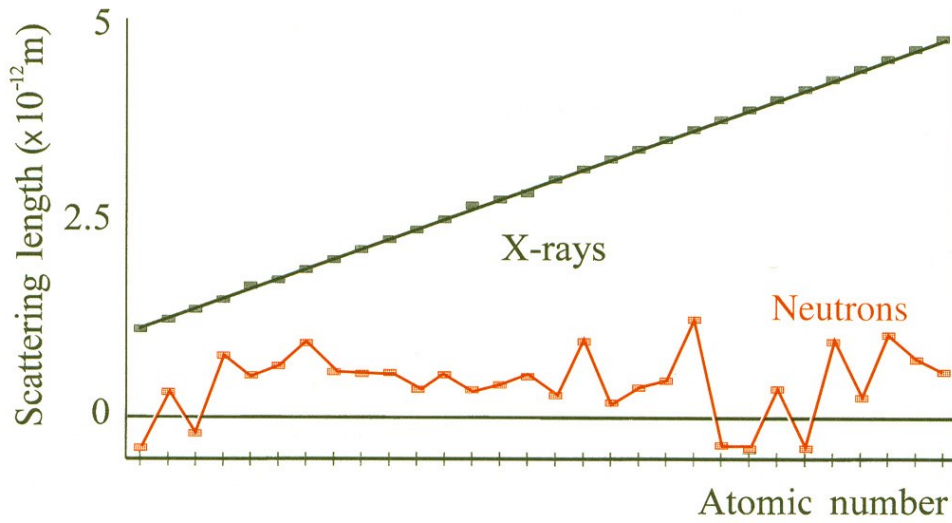
La dispersión de rayos X por la nube electrónica de los átomos tiene unas dimensiones del orden de 10^{-10} m, esto es de las dimensiones tanto de los mismos rayos X como de las celda en cuestión. La dispersión por diferentes partes de la nube electrónica hace que la radiación “reflejada” no siempre esté en fase y que se origine el factor de forma que significa una disminución en el intensidad que se incrementa con el ángulo de difracción



Como la interacción de los neutrones es con núcleos, con un parámetro de impacto de 10^{-13} m, no existe este efecto

Variación de la dispersión con el elemento:

- En rayos X la magnitud de la dispersión es proporcional a Z
- En el caso de los neutrones es proporcional a $Z^{1/3}$
- En el caso de neutrones hay una resonancia en la dispersión, que se origina de que los núcleos absorban neutrones y luego los reemitan, lo cual producirá, eventualmente, dispersión negativa



Los experimentos con neutrones permitirían:

- Distinguir isótopos y vecindades
- Una dispersión similar para todos los elementos
- Longitudes de enlace reales
 - Para O-H r_X 0.8 Å N 0.96 Å

Table 3.3 Comparison of relative X-ray and neutron scattering⁸

Element	X-ray	Neutron
Deuterium	1	0.667
Phosphorus	15	0.513
Sulfur	16	0.285
Chlorine	17	0.958
Tin	50	0.623
Tungsten	74	0.486

Cálculos de enlace de valencia:

Para sólidos no moleculares es aún posible asignar un orden de enlace. Es un método empírico

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{r_o - r_{ij}}{B}\right)$$

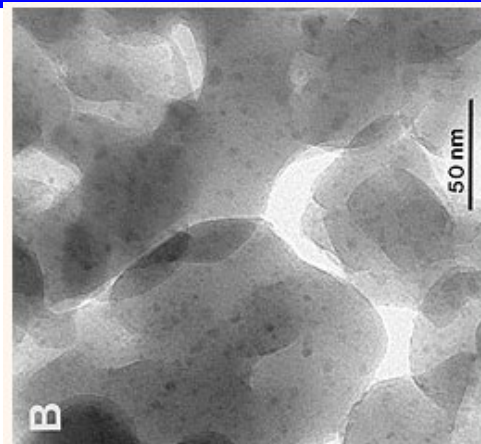
Aquí, S_{ij} es la valencia de un enlace en particular; r_{ij} es la longitud de enlace medido y r_o es la longitud de enlace para el enlace simple entre i y j . La constante B es 0.37

Microscopía electrónica

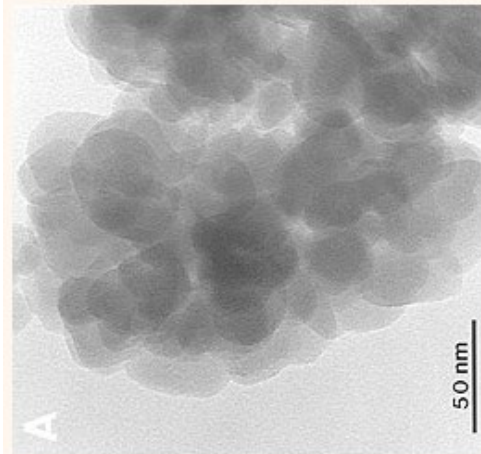
- Aparte de informaciones estructurales, la dispersión de electrones permite estudiar morfología, estructura de superficies y composición elemental.
- La cantidad de muestra puede ser muy pequeña por lo que es muy adecuada para monocristales.

Microscopia electrónica de transmisión (TEM):

- usa dispersión elástica e inelástica de electrones para formar una imagen que por su naturaleza carece de perfil.
- Se necesita un material muy delgado $\sim 2000 \text{ \AA}$ para una buena imagen.
- Se pueden ver defectos como dislocaciones, fallas de apilamiento, fronteras de fase
- Resolución 10-1000 \AA



Zeolitas ZM5

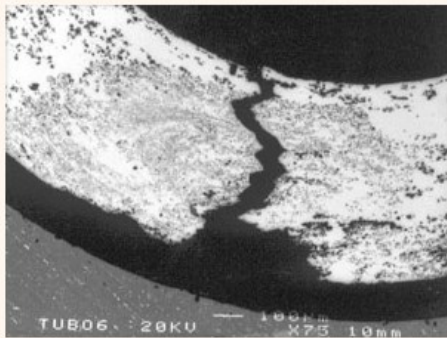


Microscopio electrónico de barrido.

Usa los electrones reflejados por una superficie y estos se van analizando conforme el haz avanza en el barrido, generalmente, el problema viene al traducir la señal en imagen.

Útil en superficies conductoras, cuando son aislantes se recubren con grafito o Au.

La resolución es de 1-100 μm



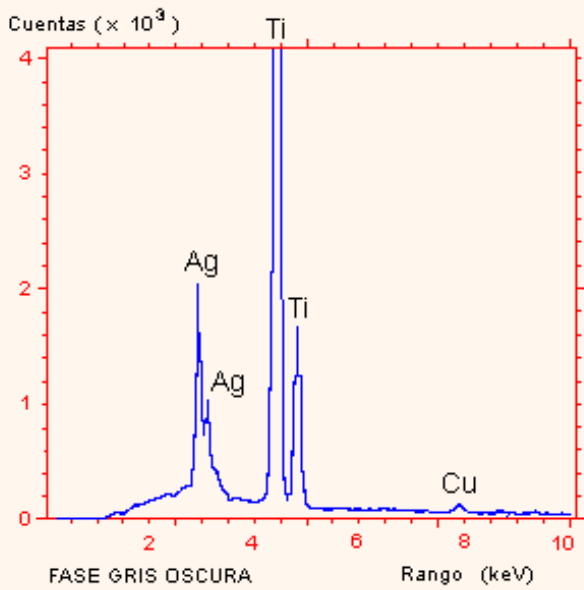
Microscopio de transmisión y barrido electrónico STEM

Hace trabajo no solo de imágenes, también analítico.

Se analizan los rayos x emitidos por la superficie y se puede hacer una distribución de la población de elementos en una área muy pequeña 200 \AA^2 . (EDAX) energy dispersive analysis of X-ray

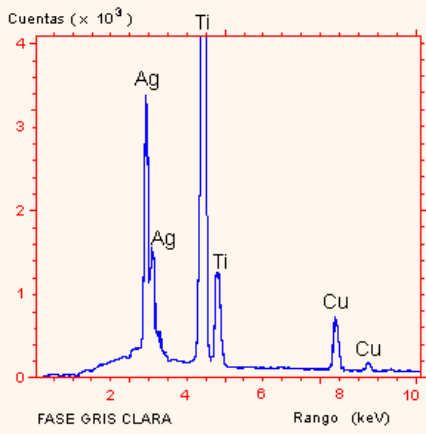
XANES (X-ray Absorption Near-edge Structure)

Se puede establecer tanto el número de oxidación como el número de coordinación de especies.



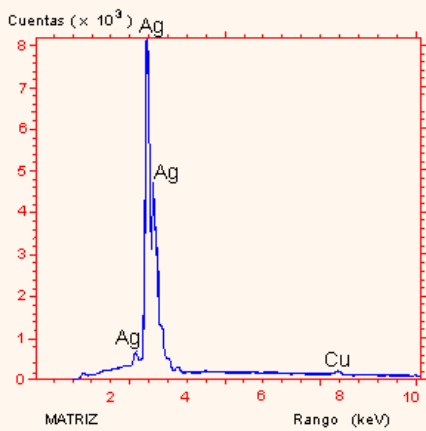
% átomos en la fase gris oscura:

Ag: 9,2%
 Cu: 1,2%
 Ti: 89,6%



% átomos en la fase gris clara:

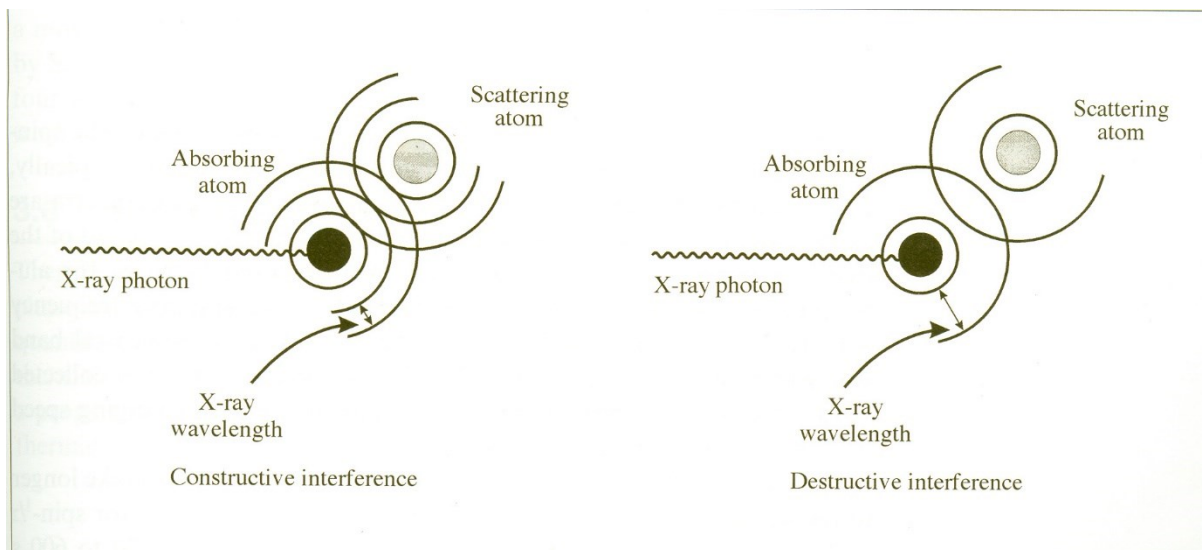
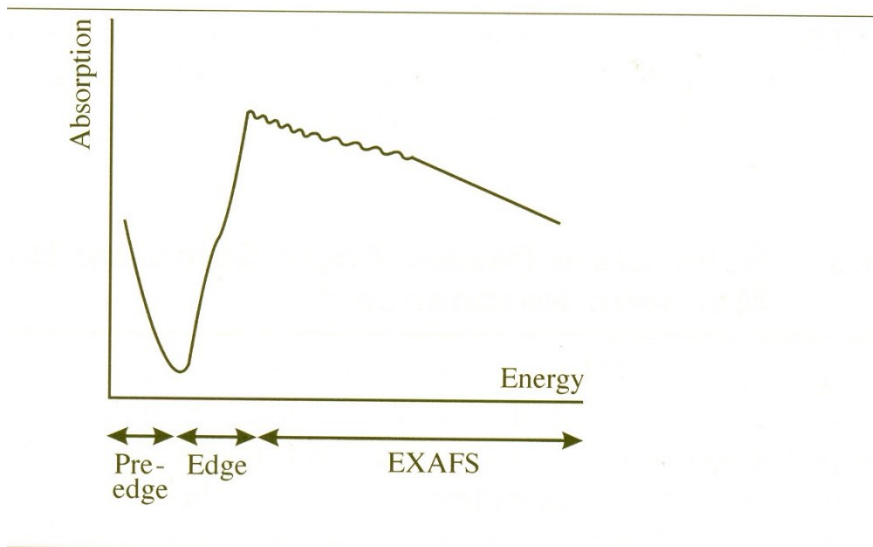
Ag: 16,6%
 Cu: 12,7%
 Ti: 70,7%



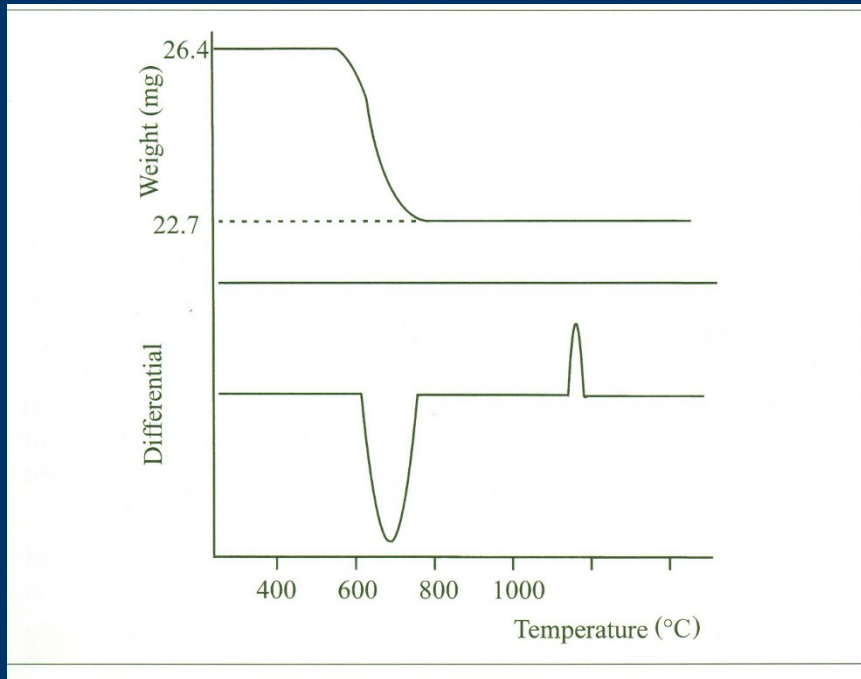
% átomos en la matriz:

Ag: 96,0%
 Cu: 4%

EXAFS (Extended X-ray Absorption fine structure).



ANALISIS TERMICOS:



Si al final del calentamiento el producto es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, cuál es el valor de x en la fórmula de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{26.4}{MMR \text{ de } \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}} = \frac{22.7}{MMR \text{ de } \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7}$$

Si la masa molar relativa de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es A se tendrá que

$$X = A(26.4 - 22.7) / (22.7)(18)$$

$$X = 2$$

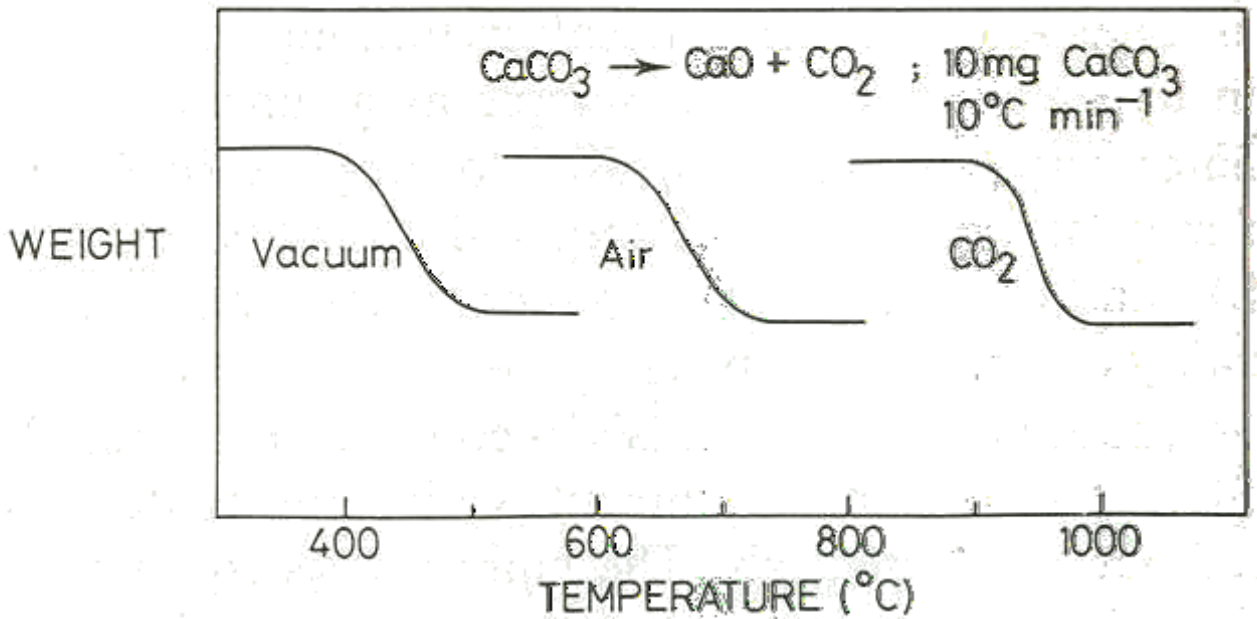


Fig. 4.2 Decomposition of CaCO_3 in different atmospheres

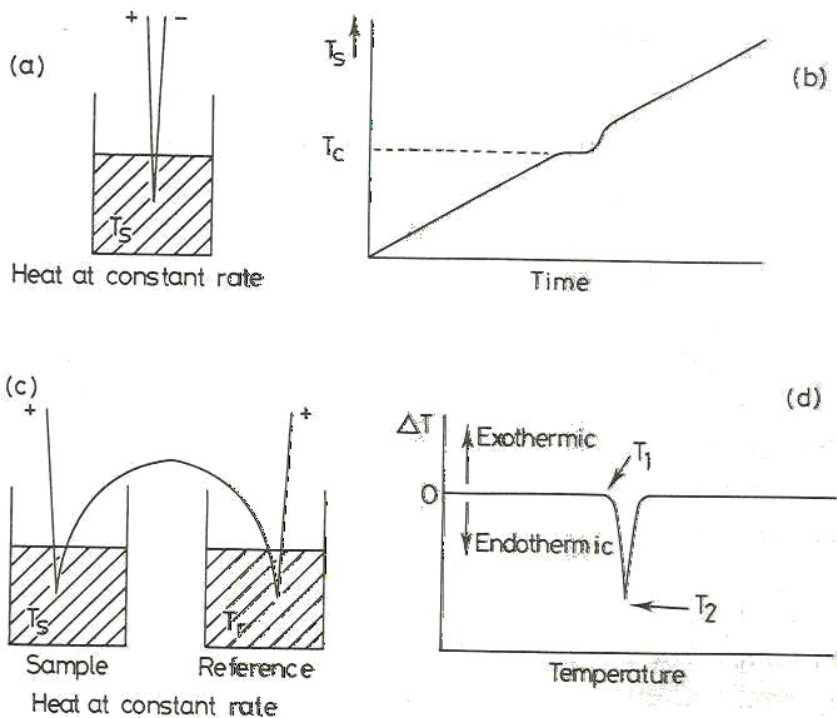


Fig. 4.3 The DTA method. Graph (b) results from the set-up shown in (a) and graph (d), a typical DTA trace, results from the arrangement shown in (c)

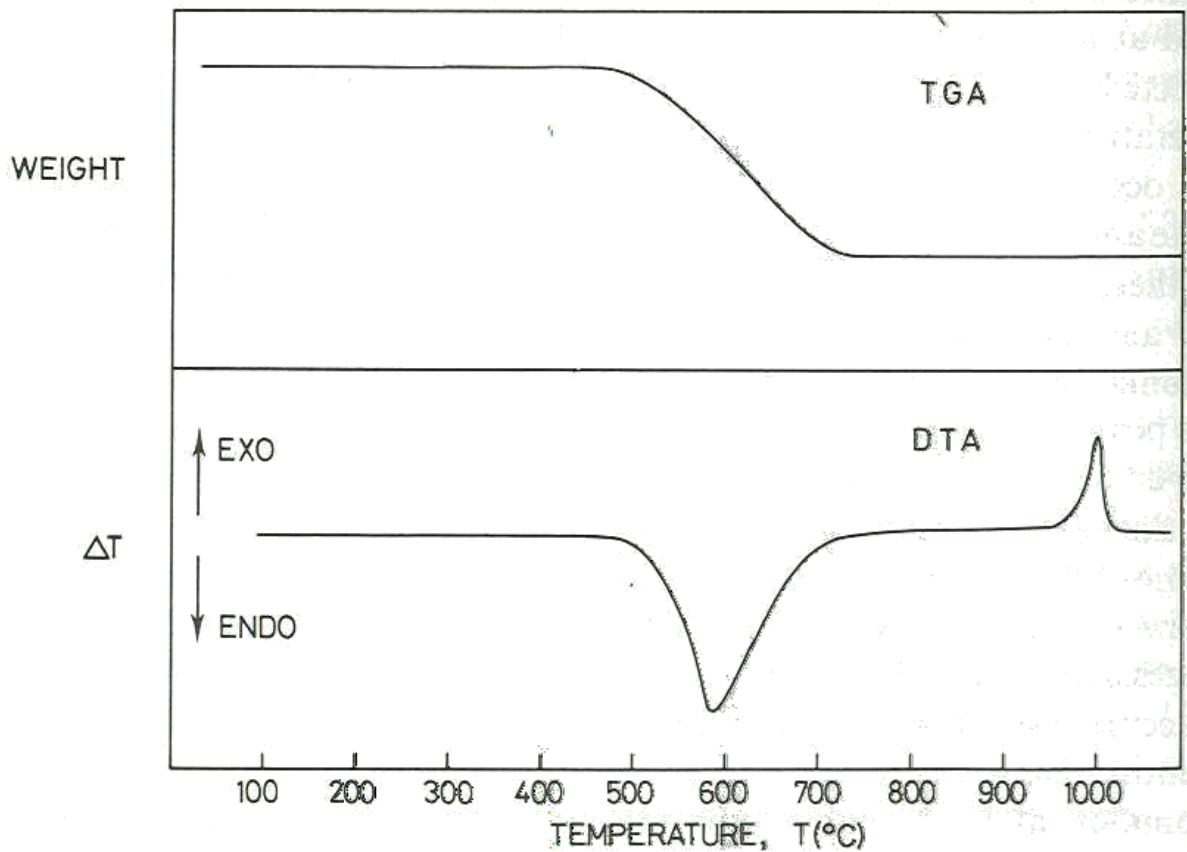


Fig. 4.4 Schematic TGA and DTA curves for kaolin minerals. Curves vary depending on the sample structure and composition, e.g. the TGA weight loss and associated DTA endotherm can occur anywhere in the range 450 to 750 °C

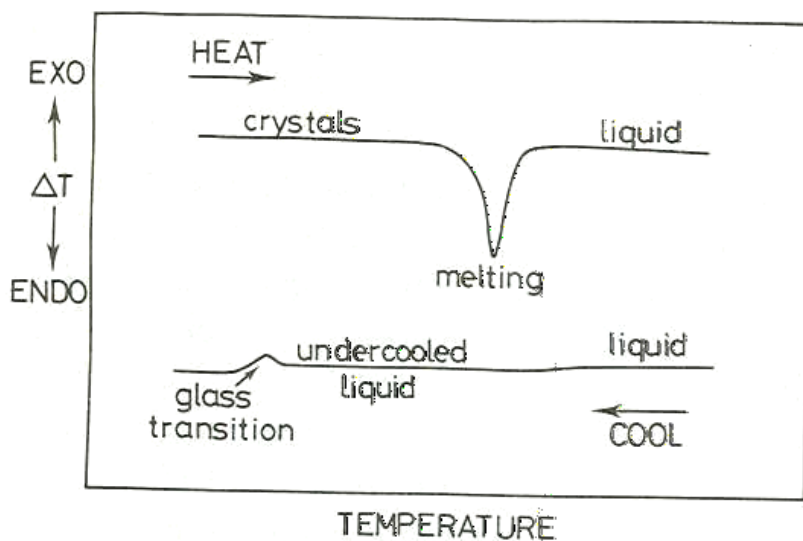


Fig. 4.6 Schematic DTA curves showing melting of crystals on heating and large hysteresis on cooling, which gives rise to glass formation

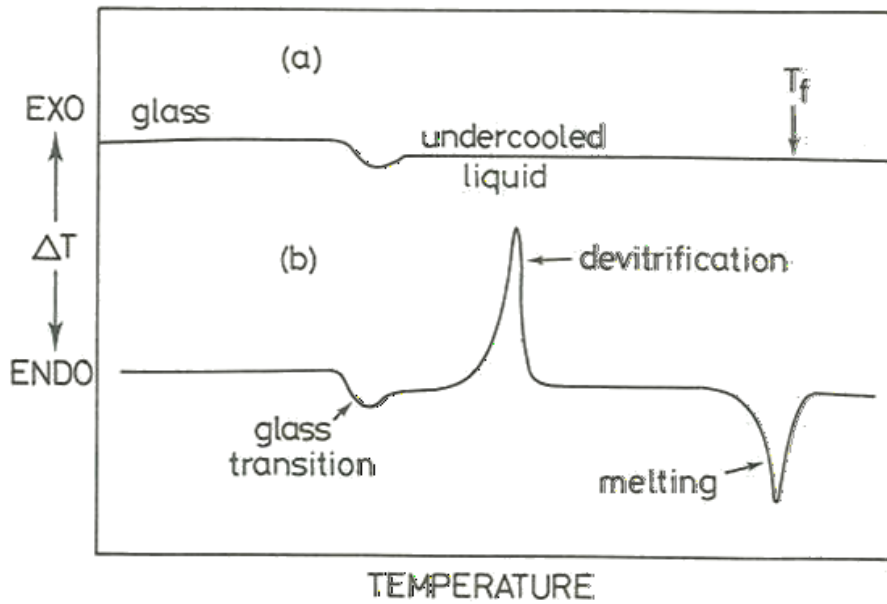


Fig. 4.7 DTA on heating of (a) a glass that does not devitrify and shows no thermal event apart from the glass transition and (b) a glass that devitrifies above T_g

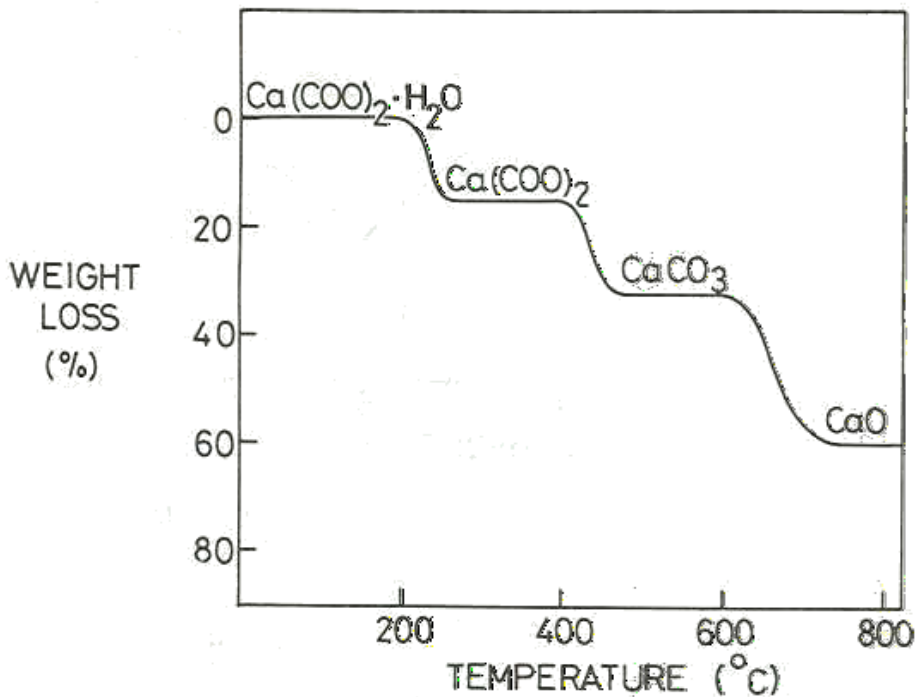


Fig. 4.9 Schematic, stepwise decomposition of calcium oxalate hydrate by TGA

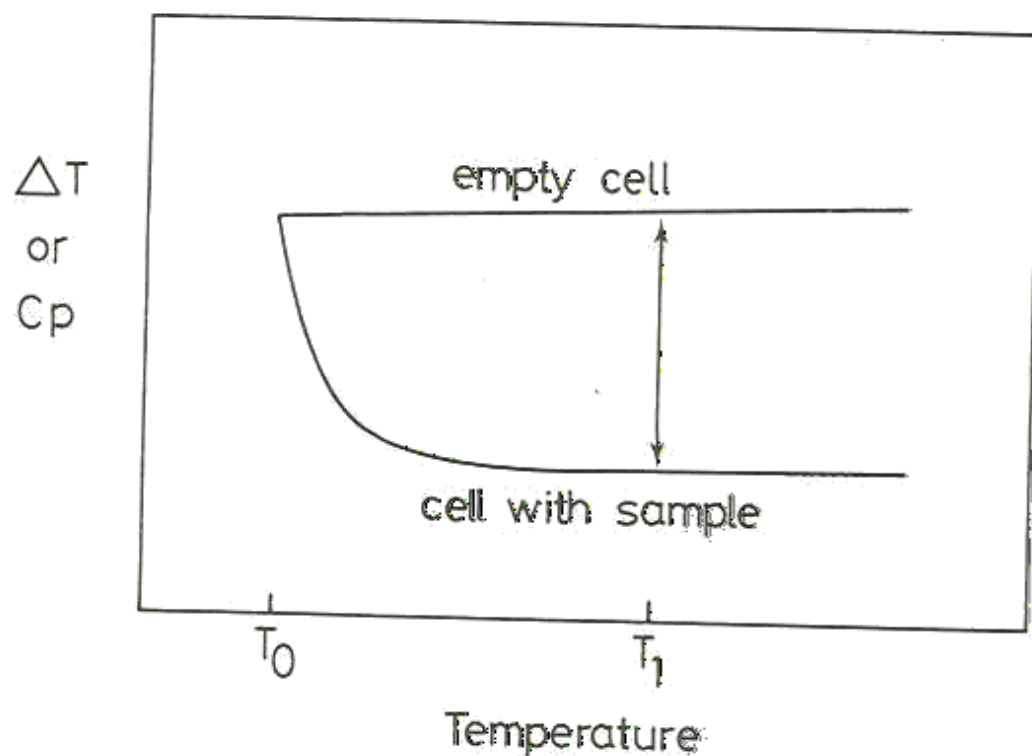


Fig. 4.10 Schematic measurement of heat capacity at a temperature T_1 well above the starting temperature T_0

Existen otras muchas técnicas de caracterización que ya no son tan “inmediatas” e iremos hablando de algunas de ellas:

Magnetismo:

Medidas de Susceptibilidad magnética como función de T en la que también se puede variar el campo externo H; o bien hacer una medición de la magnetización como función del campo para T constante.

Las resonancias magnéticas (NMR ESR)

Espectroscopia de Moessbauer

First Mössbauer Spectrum Recorded on Martian Surface
Gusev Crater, January 17, 2004

