

**Comparación del patrón de difracción producido por diferentes sistemas cristalinos.**

**Clave de registro:** CIN2016A50045

**Escuela de procedencia:** Escuela Tomás Alva Edison

**Autores:**

Sánchez Tejeda Manuel Guillermo.

García Muñoz Gonzalo Alberto.

**Asesores:**

Govea Anaya Guillermo Alberto

Zarzosa Pérez Alicia

**Área de conocimiento:** Áreas de Convergencia

**Disciplina principal:** Física

**Tipo de investigación:** Experimental

**Lugar:** México, D.F

**Fecha:** 19 de febrero de 2016

## **Resumen**

Los cristales reales están compuestos por motivos con una disposición que otorga una estructura única a cada material. Además, la presencia de defectos hace que el estudio de los cristales vaya más allá de una clasificación en catorce categorías. En este trabajo se compararon los patrones de difracción de diferentes estructuras cristalinas macroscópicas. Para una estructura cúbica simple, se analizaron los cambios que sufre el patrón de difracción cuando cambia el motivo de la estructura y se añaden vacancias. Se registraron cambios en la presencia de algunos picos del patrón y modificaciones en sus intensidades. Este trabajo se realizó mediante un dispositivo que difracta ondas sonoras de 10 kHz en modelos macroscópicos de estructuras cristalinas cúbicas con parámetro de red de 9.7 cm.

Palabras Clave: Estructura cristalina, cristalografía, Rayos X, difracción, red, punto de red, ley de Bragg, sólidos, sonido.

## **Abstract**

Real crystals are composed of motifs with a collocation that grants a unique structure to each material. Moreover, the presence of defects makes the study of crystals to be far beyond a single classification in fourteen categories. In this work the diffraction patterns of different macroscopic crystal structures were compared. Using a simple cubic structure, differences on the diffraction pattern were analyzed when this structure has different motifs or has any vacancies. Changes in some of the peaks were registered and changes in their intensities as well. This work was realized using a device that diffracts 10 kHz sound waves in macroscopic crystal structures with a lattice parameter of 9.7 cm.

Keywords: Crystal structure, crystallography, X ray, diffraction, lattice, lattice point, Bragg's law, solid, sound.

## Introducción

### Planteamiento del problema

El análisis de un material cristalino mediante difracción de rayos X arroja una gráfica a partir de la cual podemos conocer las distancias existentes entre los puntos de la red formada por los átomos o moléculas que lo componen. Además, la altura de los máximos relativos de la gráfica de difracción (los picos entrega información sobre la manera en que los átomos y las moléculas se conglomeran en cada punto de red (el motivo). La presencia de defectos en el cristal generalmente se denota mediante la ausencia de algunos picos en la gráfica.

Utilizando ondas sonoras de 10 kHz que inciden en arreglos periódicos macroscópicos es posible simular el fenómeno de difracción que presentan los rayos X cuando inciden en una estructura cristalina real. ¿Es posible detectar la diferencia entre diferentes estructuras cristalinas utilizando este modelo macroscópico?, ¿cómo se altera la gráfica de difracción cuando el cristal tiene defectos?

### Hipótesis

Mientras el arreglo periódico no modifique su estructura, la posición de los máximos relativos de los difractogramas obtenidos no cambiará; sin embargo, la altura de los picos sí sufrirá una modificación con la presencia de vacancias y modificación en el motivo del arreglo periódico

### Justificación y sustento teórico

La estructura cristalina de un material está conformada por una red y por un motivo. Si bien tan sólo existen 14 redes de Bravais, también hay diferentes maneras en que un motivo se puede ubicar en un punto de red. El patrón de difracción de rayos X de un material denota la naturaleza de un cristal: la simetría de un cristal se traduce en la cantidad de máximos relativos en el patrón; así, mientras más asimétrica sea la estructura que se estudia, mayor será la cantidad de máximos relativos existentes. Por otra parte, la determinación de los ángulos en los cuales se encuentran los máximos relativos permiten obtener las distancias interplanares de la estructura y con ello los

parámetros de red; las intensidades de los picos, en cambio, permiten conocer la posición en que los átomos se ubican en cada punto de red. Es decir, permiten conocer el motivo del cristal.

La difracción de rayos X en una estructura cristalina es un fenómeno ondulatorio en el cual una onda electromagnética interacciona con los electrones de los átomos y las moléculas que componen a un material ordenado. Esta interacción depende en gran medida de la relación existente entre la longitud de onda de la radiación (es decir, los rayos X) y las dimensiones de la estructura cristalina que se va a analizar. Así pues, mientras mayor sea la longitud de onda de la radiación utilizada, mayores son las dimensiones de la estructura que se puede analizar.

Es posible reproducir un fenómeno de difracción muy parecido al que ocurre cuando los rayos X inciden sobre una estructura cristalina a nivel atómico. Esta difracción, en cambio, no se realizará con ondas electromagnéticas sino con sonido. Así, utilizando sonido con una frecuencia de 10,000 kHz (longitud de onda de 3.4 cm), es posible estudiar una "estructura cristalina" macroscópica que tenga dimensiones con un tamaño aproximadamente similar al de la longitud de onda de la onda emitida. Así, utilizando ondas sonoras de alta frecuencia y arreglos periódicos macroscópicos, es posible simular la forma en la que se estudian las estructuras cristalinas microscópicas utilizando rayos X.

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

Observar las diferencias entre las gráficas de intensidad contra ángulo (los difractogramas) generados por los sistemas cristalinos macroscópicos que tengan una misma estructura cúbica simple pero que difieran en el motivo de cada estructura o bien en la presencia de defectos y vacancias.

## Objetivos Específicos

Caracterizar una estructura cristalina y detectar la presencia de vacancias o de motivos diferentes únicamente mediante la utilización de los difractogramas obtenidos y la observación de las alturas de los máximos relativos.

## Fundamentación teórica

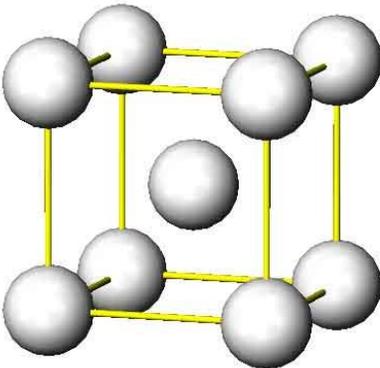


Figura 1. En una estructura cristalina se repite una sucesión de varios puntos de red.

### Cristales

Un cristal es una repetición periódica de elementos (átomos o moléculas) determinados que se encuentran en puntos específicos llamados puntos de red. Cada punto puede ser unido con los demás adyacentes formando paralelepípedos. Estas figuras tridimensionales son las que se repiten dentro de un cristal (Figura 1). A esta sucesión periódica también se le puede conocer como una red al ya tener unidos todos sus puntos.

Ésta es la llamada Red de Bravais, que permite representar gráficamente un cristal, al igual que facilita el entendimiento de sus dimensiones y características. La red es ilimitada, se puede extender hasta el infinito, pero un cristal real si tiene límites bien definidos, marcados por su dimensión. En total existen 14 diferentes redes de Bravais.

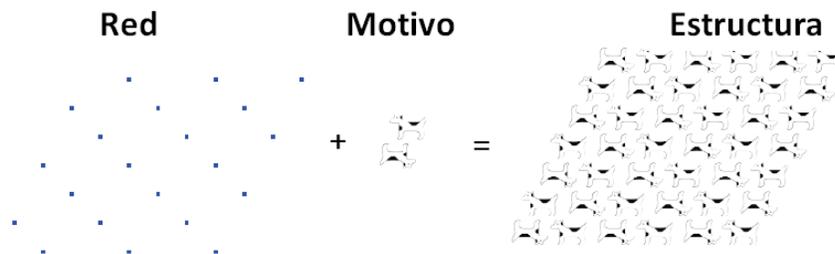


Figura 2. El motivo es el "arreglo local" que se encuentra contenido en cada punto de red y da lugar a la estructura cristalina de un material

Mediante esta red se puede observar que un cristal puede seguir siendo cristal mientras los elementos se repitan con un patrón. Pueden ser siempre los mismos elementos o variar, pero mientras se mantenga un orden, se considerará como cristal.

Al ser una repetición, la red se puede estudiar usando solo un fragmento que sea la que contenga el patrón que se repita a lo largo de su extensión. Este fragmento que se estudia se le llama celda unitaria o celda unidad.

Los elementos que componen a una celda unitaria se llaman puntos de red. Cada punto de red es una ubicación en la cual pueden encontrarse uno o varios átomos o moléculas que dan forma a la sustancia cristalina.

Los elementos que se encuentran dentro de cada punto de la red son llamados motivos, y es lo que hace único a cada cristal. Aunque dos cristales tengan las mismas morfologías, el motivo es lo que valida su autenticidad (Figura 2).

### Estudio de los cristales

Los cristales se estudian utilizando la difracción de rayos X (figura 3). En este método un delgado haz de radiación de alta frecuencia incide sobre el material cristalino a un ángulo determinado y se difracta de forma tal que sólo en ángulos específicos la intensidad de la radiación alcanzará un valor máximo. El resultado de analizar un material mediante la difracción de rayos X es un difractograma (a veces también llamado patrón de difracción) que en realidad es una gráfica de la intensidad de los rayos X difractados por el cristal contra el ángulo de incidencia de dichos rayos. Así, esta gráfica se caracteriza por contener una serie de máximos relativos (picos) en las regiones en las cuales la intensidad alcanza su valor máximo. Los picos de un patrón de difracción se encuentran en las regiones en donde se llevan a cabo las interferencias constructivas y a su vez, las regiones más bajas del patrón es donde hubo interferencias destructivas

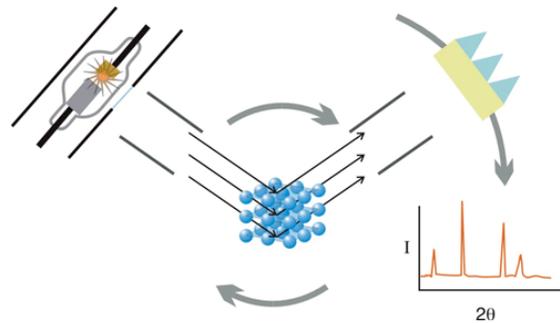


Figura 3. Método de estudio de difracción de rayos X.

(aquellas en las que la cresta de la primera onda se encuentra con el valle de la segunda). Mediante lo que es la ley de Bragg se pueden interpretar estas interferencias:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

El estudio de la ley de Bragg se realizó en trabajos anteriores (véase referencia 9).

Los rayos X, al tener una longitud de onda de tamaño considerablemente pequeño, que va de aproximadamente 0.1 a 10 nanómetros, es capaz de concentrarse en aquellos objetos que son pequeños, como un átomo o una molécula. Ya que de lo contrario sería extremadamente difícil que se encontrara a un objeto de ese tamaño.

El trabajo de difracción de rayos X necesita de una minuciosa manipulación, ya que al tener una longitud de onda tan pequeña, solo van a difractar de la manera deseada si la superficie es lisa. Si el cristal es liso, de acuerdo a su arreglo periódico, los rayos X difractados serán amplificados por medio de una interferencia constructiva (Cuando la cresta de una onda coincide con la cresta de una segunda onda). Si se llegara a encontrar alguna imperfección en el dicho cristal, los rayos difractarán en varias direcciones posibles confundiendo el patrón que se obtendrá.

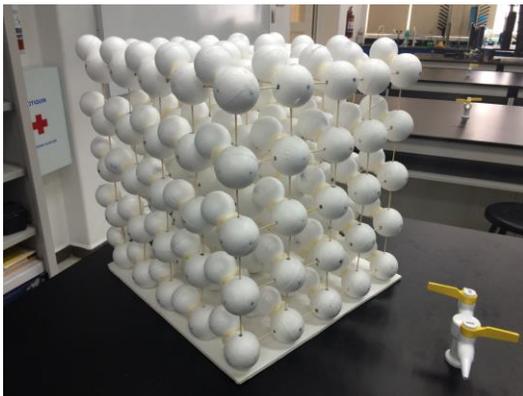


Figura 4. Arreglo periódico con un motivo de doble esfera por cada punto de red

El patrón de difracción depende, pues de la red en que se encuentran dispuestos sus componentes; la simetría de una estructura cristalina determina la calidad de un patrón de difracción, así, mientras menos simetría posea una determinada estructura, menor será la información contenida en el patrón de difracción, de forma tal que, un material amorfo no arrojará un patrón de difracción con máximos relativos específicos (es decir, no se producirán picos en el

patrón de difracción).

Un patrón de difracción también es capaz de revelar información acerca del motivo de un cristal. Si bien sólo existen 14 redes de Bravais, dentro de cada punto de red, los

átomos o las moléculas pueden colocarse de muchas maneras diferentes. La colocación de estos átomos o moléculas se reflejará también en la altura de los picos de un patrón de difracción.

### **Metodología de Investigación**

Se utilizó un modelo macroscópico que simula el funcionamiento de un difractómetro de rayos X. El modelo consiste en un arreglo periódico con un parámetro de red de 9.7 cm compuesto por esferas de unicel sobre las cuales se hacen incidir ondas sonoras de 10 kHz de frecuencia con un ángulo específico  $\theta$  mediante una bocina. Las ondas de sonido se reflejan en el arreglo periódico hacia un decibelímetro colocado a un ángulo de  $180 - \theta$  con respecto a la posición del emisor. El ángulo de incidencia va cambiando en intervalos de dos en dos grados hasta llegar un valor de  $2\theta = 160^\circ$

Conforme se modifica el ángulo de incidencia  $\alpha$ , el decibelímetro fue registrando cambios en la intensidad del sonido reflejado en las esferas: había posiciones en las cuales la intensidad alcanzaba valores muy altos y posiciones en las cuales la intensidad del sonido era mínima. Al graficar la intensidad del sonido en función del ángulo  $2\alpha$  se obtiene un patrón de difracción que –de acuerdo con la teoría –es característico para cada sistema cristalino.

En el modelo se utilizaron sistemas cristalinos con una estructura cúbica simple pero con diferentes características. El primer sistema estuvo conformado por un motivo con una sola esfera. Dicho sistema funcionó como patrón de comparación para los otros sistemas analizados. El segundo sistema se compuso por un motivo con dos esferas alineadas en una dirección de aproximadamente 30 grados con respecto a la horizontal (Figura 4). Finalmente, el tercer sistema también se compuso por un motivo con una esfera, pero contenía también vacancias; es decir, en este sistema cristalino se retiraron algunas de las esferas de unicel (figura 5).

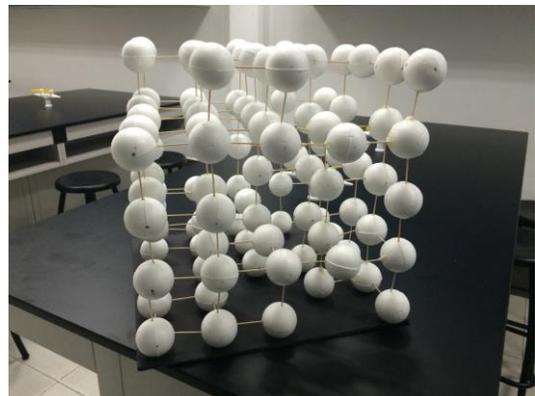


Figura 5. Arreglo periódico con vacancias (huecos)

Al principio, el emisor y el receptor de sonido se colocaron a un ángulo de  $180^\circ$  uno con respecto al otro. A partir de esa posición, el ángulo del emisor se modificó hasta alcanzar un valor de  $132^\circ$ . La intensidad del sonido que se reflejó en el sistema cristalino se registró para cada posición del emisor y con esos datos se elaboraron los diferentes difractogramas.

Una vez obtenidas las gráficas de intensidad contra ángulo para cada sistema cristalino, se compararon las gráficas en búsqueda de similitudes y diferencias.

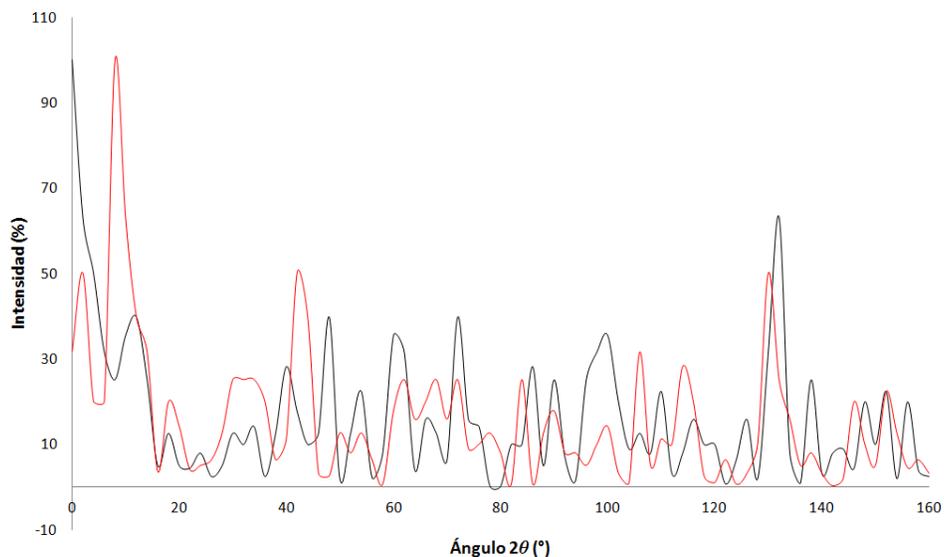
### **Resultados y Análisis**

Se obtuvieron tres difractogramas: el primero corresponde al arreglo cristalino cuyo motivo está conformado exclusivamente por una esfera de unícel. Este arreglo cristalino se utilizó como un patrón de comparación a partir del cual se analizaron las semejanzas y diferencias con respecto al arreglo cristalino con un motivo modificado y al arreglo cristalino con vacancias.

El segundo difractograma que se obtuvo fue del arreglo cristalino con vacancias. El número de espacios vacíos corresponde al 20% del total de las esferas que contiene el arreglo cristalino completo. Con la finalidad de comparar el difractograma de un arreglo cristalino con vacancias con el de un arreglo cristalino completo, se agrega en una misma gráfica los dos difractogramas de forma simultánea.

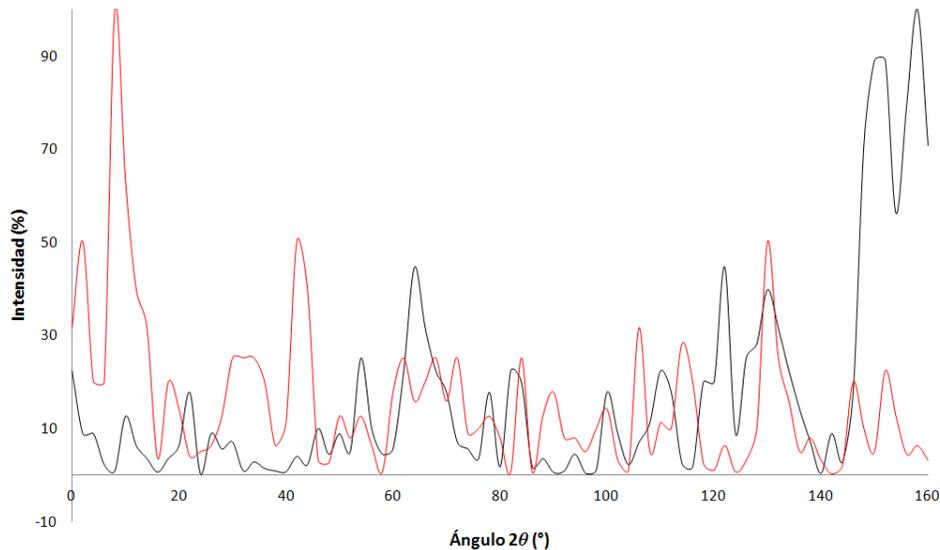
La comparación entre el arreglo cristalino con motivo de una sola esfera y el arreglo cristalino con vacancias se muestra en la figura 6. En color rojo se muestra el difractograma del arreglo cristalino completo y en color negro se muestra la gráfica para el arreglo cristalino con vacancias. Como puede observarse, la mayoría de los picos en ambos difractogramas tienen alturas semejantes y se ubican en las mismas posiciones. Esto indica que, efectivamente, la estructura cristalina estudiada en ambos casos es la misma –una estructura cúbica simple. Además, como las alturas de los picos en ambos difractogramas no difieren mucho, se puede concluir que las vacancias existentes en uno de los arreglos no generó grandes alteraciones en el patrón de difracción. Sin embargo, algunos de los picos del arreglo con vacancias tienen una altura que difiere mucho con respecto a los picos del otro difractograma. El pico que se encuentra

aproximadamente en el valor  $2\theta = 10^\circ$  tiene una altura considerablemente mayor para el arreglo que posee vacancias que para el arreglo completo. Este comportamiento puede entenderse si se considera que para un ángulo con este valor el sonido prácticamente viaja desde el emisor hasta el receptor y atraviesa el arreglo en línea recta, ya que, en ausencia de algunas de las esferas, los obstáculos presentes en el camino del sonido son casi nulos. Para el ángulo  $2\theta = 40^\circ$  se observa que para el arreglo completo, hay un pico con una intensidad que alcanza un valor cercano a 50%; en cambio, para el arreglo con vacancias, en una ubicación próxima a los  $40^\circ$  se ubican dos picos con menor intensidad. Se asume que esta diferencia en la posición de los picos se debe a un problema de resolución en el modelo utilizado: puesto que el ángulo cambió en intervalos de dos grados, es posible que la presencia de dos máximos relativos con baja intensidad se haya observado en el arreglo completo como un sólo pico con una intensidad superior. La manifestación de este pico en el cristal con vacancias puede deberse a que la ausencia de algunas de las esferas en el arreglo provocó un ligero incremento en la resolución del modelo.



**Figura 6. Patrones de difracción para el arreglo periódico con vacancias (negro) y el arreglo periódico completo con una esfera por motivo (rojo).**

La comparación entre el arreglo cristalino con motivo de una sola esfera y el arreglo cristalino con dos esferas en cada motivo se muestra en la Figura 7.



**Figura 7. Patrones de difracción para el arreglo periódico con dos esferas por motivo (negro) y el arreglo periódico con una esfera por motivo (rojo).**

Comenzando con un análisis superficial, puede observarse que los picos del arreglo que contiene doble esfera, en general, para ángulos menores a  $80^\circ$  tienen una intensidad menor que los picos del arreglo con una sola esfera. Esto es de esperarse puesto que, para ángulos menores de  $80^\circ$ , el decibelímetro recibe ondas sonoras que en mayor medida atraviesan el cristal o bien sufren una ligera reflexión. Puesto que el arreglo con doble esfera contiene una mayor cantidad de obstáculos que el arreglo con una sola esfera, es de esperar que la intensidad del sonido que atraviesa al cristal con doble esfera sea menor que aquella que posee el sonido que atraviesa al cristal con una sola esfera.

Por otro lado, para ángulos mayores a  $80^\circ$ , se observa que la intensidad de los picos del difractograma para el arreglo con un motivo de doble esfera se incrementa en comparación con los picos ubicados a ángulos menores a  $80^\circ$ ; esto se debe a que la doble esfera en el motivo de este arreglo, incrementa la reflexión de sonido en ángulos mayores al ángulo recto.

Nuevamente, se pueden observar problemas con la resolución: para ángulos mayores que  $60^\circ$  y menores que  $80^\circ$  hay tres picos en el patrón de difracción del arreglo con una

esfera, que se presentan como un pico con una intensidad mayor en el difractograma del arreglo con dos esferas.

### **Conclusiones**

La altura de los picos de un difractograma para un arreglo cristalino cambia según las características del motivo del arreglo o la presencia de vacancias en el mismo. La presencia de vacancias no denotó un cambio significativo en el difractograma y las alturas de los picos fueron semejantes. Las diferencias en las alturas de algunos de los picos se debió a problemas con la resolución del equipo utilizado o bien a los efectos que tuvieron las vacancias en la transmisión y en la reflexión del sonido.

La presencia de un motivo con doble esfera sí afectó significativamente el patrón de difracción generado por el arreglo de modo que, la presencia de dos esferas en vez de una disminuyó significativamente la intensidad del sonido transmitido (el sonido que atravesó limpiamente el arreglo) e incrementó la intensidad del sonido reflejado. Esto se pudo observar en la disminución de las intensidades de los picos en ángulos menores a 80 grados y el incremento de intensidad de los picos en ángulos mayores a 80 grados.

Conjuntando las observaciones realizadas sobre el arreglo con vacancia y el arreglo con un motivo de doble esfera, finalmente se concluye que tanto la presencia de vacancias como la modificación del motivo en el arreglo periódico no modifica la presencia de los máximos relativos en los difractogramas pero sí altera su intensidad. Por tanto, los difractogramas obtenidos son gráficas que caracterizan a una estructura en particular; el motivo y la presencia de defectos se denotará en la altura (la intensidad) de los máximos relativos.

A nivel microscópico este fenómeno debe presentarse de manera similar: mientras que un difractograma caracteriza a la estructura de un material, las intensidades relativas de los picos responden a la presencia de vacancias y a la manera en que los átomos o moléculas se organizan dentro del motivo de una estructura cristalina. Así, un difractograma es una herramienta que permite determinar no sólo la composición química de una sustancia cristalina sino también la forma en la que se encuentra organizada.

## Referencias

1. Perutz, M. (2013). "Introducción. Bienvenidos al mundo de la Cristalografía." "Recuperado de <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/> el día 9 de noviembre del 2015.
2. Desconocido (s.f.). "Introducción en Cristalografía" Recuperado de <http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/Cristalografia.pdf> el día 11 de diciembre del 2015.
3. Frey, G. (2013) "La importancia de la cristalografía de rayos X en las ciencias biológicas y de los materiales". Recuperado de [www.iycr2014.org/about/media-kit/ferry-sp](http://www.iycr2014.org/about/media-kit/ferry-sp) el día 17 de febrero del 2014.
4. Sands, D. (1969). Introduction to Crystallography. Estados Unidos de América: W.A. Benjamin, Inc.
5. C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo et al (2000). Fundamentals of Crystallography. Estados Unidos de América: Oxford University.
6. León.(1984) *Física de los Cristales*, México: Limusa
7. Cullity B.D, Stock, S.R. (2000) Elements of X Ray Diffraction, Estados Unidos: Addison Wesley Publishing Company
8. Askeland, R. (1998) Ciencia e Ingeniería de los materiales , México: Thompson
9. Carrillo, C.; Sánchez, M.; Sánchez, J. "Medición de distancias interplanares mediante difracción de ondas sonoras" (Trabajo previo presentado en el 3° Congreso Estudiantil del Sistema Incorporado 2015)