

# Medición de difracción para la determinación de intensidad de reflejos de Debye-Scherrer en una muestra de polvo cúbica (geometría Bragg-Brentano)



Física

La Física Moderna

Física de Rayos-X



Nivel de dificultad

difícil



Tamaño del grupo

2



Tiempo de preparación

45+ minutos



Tiempo de ejecución

45+ minutos

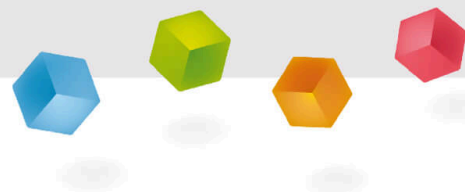
This content can also be found online at:



<http://localhost:1337/c/601e7bf6d86c0d000376db50>

PHYWE

# Información general



## Aplicación

PHYWE



Montaje

La mayoría de las aplicaciones de los rayos X se basan en su capacidad para atravesar la materia. Como esta capacidad depende de la densidad de la materia, es posible obtener imágenes del interior de los objetos e incluso de las personas. Esto tiene un amplio uso en campos como la medicina o la seguridad.

## Información general adicional (1/2)

PHYWE



### Conocimiento previo



### Principio

Los conocimientos previos necesarios para este experimento se encuentran en la sección de teoría.

Una muestra de polvo policristalino, cúbico centrado en la cara, se irradia con la radiación de un tubo de rayos X con un ánodo de cobre. Un tubo contador Geiger-Mueller se gira automáticamente para detectar la radiación que se refleja constructivamente en los distintos planos de red de los cristalitas. El diagrama de Bragg se registra automáticamente. Se determinan las intensidades de las líneas reflejas individuales y se comparan con las esperadas teóricamente. Además, la evaluación permite asignar los reflejos de Bragg a los planos de red individuales y determinar tanto su espaciado como el tipo de red Bravais correspondiente.

## Información general adicional (2/2)

PHYWE



### Objetivo



### Tareas

El objetivo de este experimento es llegar a investigar los patrones de Debeye-Scherrer para la geometría de Bragg-Brentano.

1. Registra la intensidad de los rayos X de Cu retrodispersados por una muestra de polvo cúbico en función del ángulo de retrodispersión.
2. Calcula los espaciamientos del plano de la red a partir de las posiciones angulares de las líneas de Bragg individuales.
3. Asignar los reflejos de Bragg a los respectivos planos de red. Calculaa la constante de red de la sustancia y el tipo de red de Bravais.
4. Determina la intensidad de las líneas reflejas individuales y compáralas con las intensidades esperadas teóricamente.
5. Determina el número de átomos en la celda unitaria.

## Teoría (1/6)

PHYWE

Cuando los rayos X de longitud de onda  $\lambda$  encuentran una masa de planos de red de un cristal con una separación  $d$  con un ángulo de inclinación de  $\theta$  entonces los rayos reflejados sólo estarán sujetos a interferencia constructiva cuando se cumpla la condición de Bragg, es decir

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

La intensidad  $I_{hkl}$  de los reflejos de Bragg en el método del polvo de Debye-Scherrer está determinado principalmente por los siguientes 4 factores:

### 1. Factor de polarización P:

Un electrón libre que es excitado por una onda electromagnética incidente no polarizada emite una radiación dispersa direccionalmente independiente de la misma frecuencia que la radiación primaria. La intensidad  $I$  de la radiación dispersa se describe mediante la fórmula de Thomson, según la cual  $2\theta$  es el ángulo entre la radiación primaria y la radiación dispersa:  $I \propto P = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \quad (2)$

## Teoría (2/6)

PHYWE

### 2. Factor de Lorentz L:

Según las condiciones de Bragg (ecuación (1)), sólo las líneas reflejas nítidas con un ángulo de visión de  $\theta$  debería producirse. En realidad, las líneas reflejas presentan una curva en forma de campana con un máximo y una anchura definida a la mitad de la intensidad máxima. Sin embargo, en sentido estricto, la intensidad de la línea no está determinada por el máximo, sino por el área bajo la curva. Este hecho y otros dos factores que tienen en cuenta la distribución estadística de los cristales en la muestra de polvo y la geometría del método de Debye-Scherrer, se definen mediante el factor de Lorentz L:  $L = \frac{1}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (3)$

Al combinar los dos factores anteriores, se obtiene el llamado factor de polarización de Lorentz LP:

$$LP = \frac{1 + \cos^2(\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (4)$$

Dado que, en última instancia, sólo se van a comparar valores de intensidad relativos, el factor  $1/8$  se suele prescindir en la ecuación (4).

## Teoría (3/6)

PHYWE

### 3. Factor de estructura F:

La condición de Bragg implica que todas las ondas dispersadas por el átomo están en fase y se amplifican mutuamente, mientras que las ondas parciales que se dispersan en direcciones que no cumplen las condiciones de Bragg son de fase opuesta y se extinguen mutuamente. Sin embargo, una forma más realista de ver esto debe tener en cuenta las relaciones de fase reales de todas las ondas parciales dispersadas por el átomo en una determinada dirección. Cuando hay N átomos en una celda unitaria, la amplitud total de los rayos X dispersados por la celda se describe mediante el factor de estructura F, que se calcula sumando los factores de dispersión atómica f de los N átomos individuales, teniendo en cuenta sus fases. En general, lo siguiente es válido para F:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \cdot e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (5)$$

donde h, k, l = índices de Miller de los planos de la red reflectante y  $u_n$ ,  $v_n$ ,  $w_n$  son las coordenadas de los átomos en fracciones de las longitudes de borde particulares de la celda unitaria. Como F es en general un número complejo, la intensidad total de la dispersión se describe por  $|F_{hkl}|^2$ .

## Teoría (4/6)

PHYWE

El factor de dispersión atómica describe la potencia de dispersión de un átomo individual y se define como la amplitud de dispersión de un átomo dividida por la amplitud de dispersión de un electrón libre. El factor de dispersión atómica depende de la longitud de onda y del ángulo, y se da en las tablas como  $(\sin(\theta)/\lambda)$  para cada átomo. La Fig. 1 muestra la evolución del valor de f en función de  $(\sin(\theta)/\lambda)$  para el Cu (Z = 29).

En la dirección de avance ( $\theta = 0^\circ$ ),  $f = Z$  es verdadera, ya que en este caso todos los electrones Z del átomo se dispersan en fase. La celda unitaria de la red cúbica de cobre centrada en la cara tiene 4 átomos en 000,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$  y  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Como la red de Cu sólo está formada por un tipo de átomos, se aplican las siguientes condiciones para el factor de estructura según la ecuación (5):

$$|F|^2 = 16f^2 \text{ con hkl sólo par o sólo impar; } |F|^2 = 0 \text{ con hkl mezclado (6)}$$

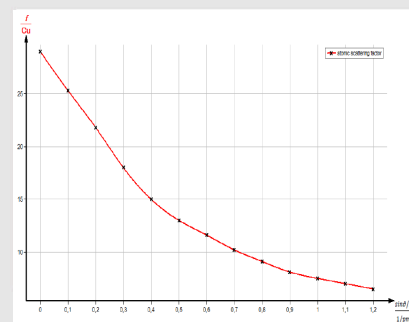


Fig. 1: Factor de dispersión atómica f vs.  $\sin(\theta)/\lambda$

## Teoría (5/6)

PHYWE

### 4. Factor de multiplicidad M:

Cuando se examinan muestras de polvo, cuantos más planos de red equivalentes (planos de red con la misma separación  $d$ ) pertenezcan a un triplete de índices  $(hkl)$ , mayor será el número de casos en los que se cumplan las condiciones de Bragg. Por ejemplo, en los cristales cúbicos  $M_{100} = 6$  porque hay 6 caras cúbicas disponibles, a saber  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$  y los correspondientes planos con índices negativos. La tabla 1 muestra el factor de multiplicidad  $M$  para las demás caras de índice bajo de los cristales cúbicos.

hhl	h0l/0kl/hk0	hh0	hhh	h00/0k0/00l
24	24	12	8	6

Tabla 1: Factor de multiplicidad  $M$  para los planos de red de los cristales cúbicos.

Si se tienen en cuenta los factores anteriores en la determinación de la intensidad  $I$  de las líneas reflejas de Debye-Scherrer, entonces es válido lo siguiente:  $I \propto |F|^2 \cdot LP \cdot M = |F|^2 \cdot M \cdot \frac{1 + \cos^2(\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)}$  (7)

## Teoría (6/6)

PHYWE

La determinación de la intensidad  $I$  según la ecuación (7) es en principio incompleta pero suficiente para una estimación, ya que para una determinación completa de la intensidad sería necesario tener en cuenta la absorción y el efecto de la vibración térmica de los átomos resultante de la temperatura de la muestra (factor de Debye-Waller).

Para el sistema cristalino cúbico, la separación  $d$  de los planos individuales de la red con los índices  $(hkl)$  se obtiene a partir de la forma cuadrática:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (a = \text{constante de red}) \quad (8)$$

A partir de esto y de la ecuación (1), con  $n = 1$ , se obtiene la ecuación cuadrática de Bragg:

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (9)$$

## Material

Posición	Material	Artículo No.	Cantidad
1	XR 4.0 Unidad de rayos X, 35 kV	09057-99	1
2	XR 4.0 X-ray goniometro	09057-10	1
3	X-ray Módulo enchufable con tubo de rayos X de cobre (Cu)	09057-51	1
4	XR 4.0 Set de Extensión Análisis Estructural con Rayos X	09145-88	1
5	COBRE, POLVO 100 G	30119-10	1
6	VASELINA, 100G	30238-10	1

PHYWE

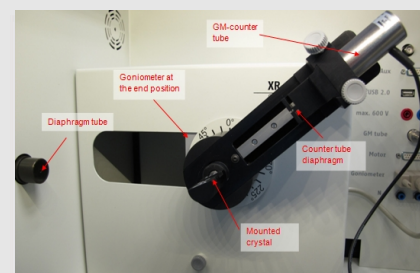
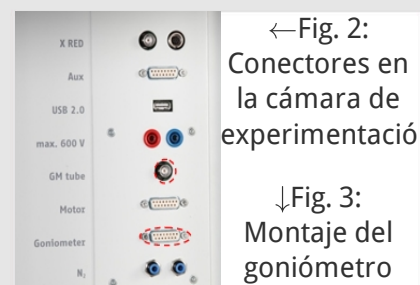
# Montaje y ejecución

## Montaje

PHYWE

Conecta el goniómetro y el tubo contador Geiger-Müller a sus respectivos enchufes en la cámara de experimentación (véase las marcas rojas en la Fig. 2). El bloque del goniómetro con el cristal del analizador debe situarse en la posición final del lado derecho. Fija el tubo contador Geiger-Müller con su soporte en el tope posterior de los carriles guía. No olvides de instalar el diafragma delante del tubo contador (véase la Fig. 3). Introduce un tubo de diafragma con un diámetro de 2 mm en la salida del haz de la unidad de enchufe del tubo.

**Para la calibración:** Asegúrate de que se ha introducido el cristal correcto en los parámetros del goniómetro. A continuación, selecciona "Menú", "Goniómetro", "Autocalibración". El aparato determina ahora las posiciones óptimas del cristal y del goniómetro entre sí y luego las posiciones de los picos.



## Ejecución (1/5)

PHYWE

- Conecta la unidad de rayos X mediante el cable USB al puerto USB de su ordenador (el puerto correcto de la unidad de rayos X está marcado en la figura 4).
- Inicia el programa "medir". En la pantalla aparecerá una unidad de rayos X virtual.
- Puedes controlar la unidad de rayos X haciendo clic en las distintas características de la unidad de rayos X virtual y debajo de ella. También puedes cambiar los parámetros en la unidad de rayos X real. El programa adoptará automáticamente los ajustes.



Fig. 4: Conexión del ordenador

## Ejecución (2/5)

PHYWE

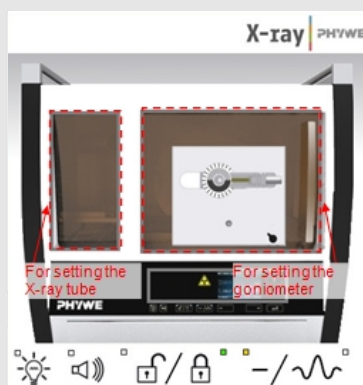


Fig. 5: Parte de la interfaz de usuario del software

- Haz clic en la cámara del experimento (véase la marca roja en la Fig. 5) para cambiar los parámetros del experimento.
- Si haces clic en el tubo de rayos X (véase la marca roja en la Figura 5), puedes cambiar el voltaje y la corriente del tubo de rayos X. Selecciona los ajustes como se muestra en la Figura 6.

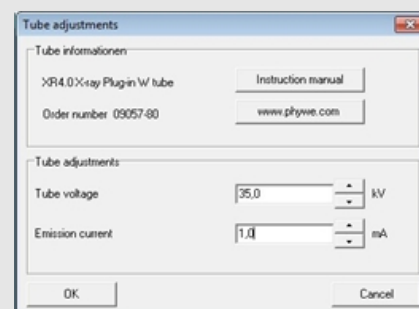
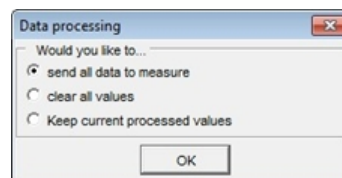
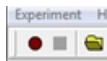


Fig. 6: Ajustes de tensión y corriente

## Ejecución (3/5)

PHYWE

- Inicia la medición haciendo clic en el círculo rojo:
- Tras la medición, aparece la siguiente ventana:



- Selecciona el primer elemento y confirma con OK. Los valores medidos se transferirán ahora directamente al software "measure".
- Al final de este manual, encontraras una breve introducción a la evaluación de los espectros resultantes.

## Ejecución (4/5)

PHYWE

### Resumen de los ajustes del goniómetro y de la unidad de rayos X:

- Modo de acoplamiento 1:2
- Ancho de paso del ángulo  $0,1^\circ$
- Rango de escaneo:  $10^\circ - 45^\circ$
- Tensión anódica  $U_A = 35 \text{ kV}$   $U_A=35\text{kV}$ ; corriente anódica  $I_A = 1 \text{ mA}$
- Velocidad de barrido, cuando sólo se van a registrar las líneas reflejas muy intensas, el barrido puede ser relativamente rápido a  $10 \text{ s}/^\circ$ . Para la identificación de líneas más débiles, se requiere una velocidad de barrido de al menos  $30 \text{ s}/^\circ$  para una mejor relación señal/ruido

## Ejecución (5/5)

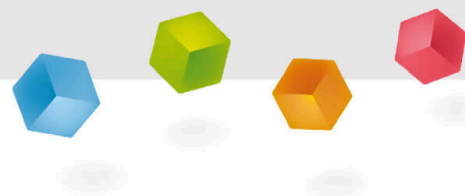
PHYWE

### Preparación de la muestra:

La muestra debe estar tan finamente pulverizada que no se noten los granos al frotar un poco entre el dedo y el pulgar. Se puede obtener una concentración de muestra relativamente alta mezclando el polvo con un poco de vaselina. Para ello, transfiere una pequeña cantidad de la muestra a una hoja de papel y utiliza una espátula para amasarla hasta conseguir una pasta firme. Para conseguir la mayor concentración de material posible, utiliza muy poca vaselina (una punta de espátula). Rellena la pasta de muestra relativamente sólida en el espécimen para muestras en polvo y alísala al ras. Utiliza el soporte universal para cristales para sujetar la muestra.

PHYWE

## Resultados



## Tarea 1

PHYWE

La Fig. 7 muestra el espectro de Debye-Scherrer del cobre (Cu, Z = 29).

Como no se utiliza ningún filtro para la monocromatización de los rayos X, cuando se evalúan las líneas individuales hay que tener en cuenta que las líneas muy intensas que resultan de  $K_\alpha$  de la radiación van acompañadas de líneas secundarias que resultan de la  $K_\beta$  radiación. Estos pares de líneas pueden identificarse mediante la ecuación (1). A saber, es aproximadamente cierto con  $\lambda(K_\alpha) = 154.18 \text{ pm}$  y  $\lambda(K_\beta) = 139.22 \text{ pm}$ :

$$\frac{\lambda(K_\alpha)}{\lambda(K_\beta)} = \frac{\sin(\theta_\alpha)}{\sin(\theta_{\beta})} \approx 1.1(10)$$

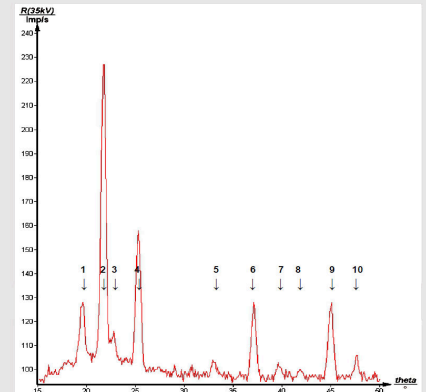


Fig. 7: Patrón de Debye-Scherrer de una muestra de polvo de cobre.

## Tarea 1 (parte 2)

PHYWE

Estos valores corresponden a los cocientes de los valores  $\sin \theta$  (Fig. 7) de los pares de líneas 2-1, 4-3, 6-5, 9-7 y 10-8, mostrando que las líneas 1, 3, 5, 7 y 8 se originan en el  $\text{Cu}K_\alpha$  radiación.

La corrección de esta conclusión puede demostrarse mediante una medición de control utilizando el tubo de diafragma con una lámina de níquel para reducir la intensidad del  $K_\beta$  radiación. Los reflejos de la Fig. 7 que se asignaron previamente al  $K_\beta$  las líneas ya no se ven. A medida que la intensidad de la  $K_\beta$ -la radiación también está algo debilitada por la lámina de Ni, la detección de los reflejos de débil intensidad en los ángulos de visión más grandes se dificulta cuando se utiliza.

## Tarea 2 y 3

PHYWE

Los ángulos de visión  $\theta$  encontrados en el experimento y pertenecientes a las líneas reflejas individuales se introducen en la columna D de la Tabla 2. Como ya se ha asumido que el cobre forma una red centrada en las caras, sólo se han tenido en cuenta los tripletes hkl admisibles para este tipo de red en la columna B. En la columna G se enumeran los espaciamientos de los planos de red  $d$  calculados mediante la ecuación (1), y en la columna H figuran los valores de la constante de red  $a$  calculados mediante la ecuación (9).

El valor medio de un obtenido es:  $a = (361.04 \pm 0.52) \text{ pm}$ ;  $\Delta(a)/a = \pm 0.15\%$

(Valor de la literatura:  $a = 361,52 \text{ pm}$ ).

## Tarea 2 y 3 (parte 2)

PHYWE

A	B	C	D	E	F	G	H
Line	$h\ k\ l$	$h^2+k^2+l^2$	$\vartheta/^\circ$	$\sin\vartheta$	$\sin^2\vartheta$	$d/\text{pm}$	$a/\text{pm}$
1( $\beta$ )	1 1 1	3	19,54	0,334464	0,111867	208,12	360,48
2	1 1 1	3	21,73	0,370233	0,137073	208,22	360,65
3( $\beta$ )	2 0 0	4	22,75	0,386711	0,149545	180,00	360,00
4	2 0 0	4	25,29	0,427000	0,182500	180,45	360,91
5( $\beta$ )	2 2 0	8	33,00	0,544639	0,296632	127,81	361,50
6	2 2 0	8	37,11	0,603347	0,364203	127,77	361,39
7( $\beta$ )	3 1 1	11	39,69	0,638633	0,407853	109,00	361,61
8( $\beta$ )	2 2 2	12	41,85	0,667183	0,445133	105,33	361,42
9	3 1 1	11	45,08	0,708093	0,501396	108,87	361,08
10	2 2 2	12	47,65	0,739043	0,546185	104,31	361,34

Tabla 2: Evaluación de la  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ -Las líneas de Debye-Scherrer de Cu.

## Tarea 4

PHYWE

Los factores individuales necesarios para determinar la intensidad se han calculado y enumerado en el cuadro 3. Sólo el  $K_{\alpha}$ -se tuvieron en cuenta en la evaluación.

En la columna C se muestran los ángulos de deslizamiento determinados a partir de la Fig. 7. La columna D contiene los valores calculados para  $(\sin(\theta)/\lambda)$  del  $\text{CuK}_{\alpha}$ -Longitud de onda  $\lambda = 154.18 \text{ pm}$  Los factores individuales de dispersión atómica  $f_{\text{Cu}}$  se determinaron a partir de la Fig. 2 utilizando estos valores (columna E). Los valores de  $F^2$  en la columna F se obtuvieron utilizando la ecuación (6). Las columnas G y H contienen los valores del factor de multiplicidad M y del factor de polarización de Lorentz LP. Por último, las columnas I y J muestran los valores calculados para la intensidad de las líneas reflejas en cuestión (la intensidad de la línea se fijó aquí arbitrariamente en 100).

El área bajo la curva de reflejo, y no la altura del pico, es decisiva para determinar las intensidades de las líneas de reflejo a partir de los resultados experimentales. Por lo tanto, se recomienda el siguiente procedimiento de evaluación:

## Tarea 4 (parte 2)

PHYWE

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Lin e	<i>h k l</i>	$\vartheta/^\circ$	$\frac{\sin \vartheta / \lambda}{1 / \text{pm}}$	$f_{\text{Cu}}$	$F^2$	<i>M</i>	$\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$	Intensity Calc. arbitr. units	Relative Intensi- ty Calc.	Intensity Imp/s Experi- ment	Relative Intensity Experi- ment
2	1 1 1	21,73	$0,240 \cdot 10^{-2}$	20,4	6658	8	12,0	$6,39 \cdot 10^5$	100	230	100
4	2 0 0	25,29	0,277	19,0	5776	6	8,5	$2,95 \cdot 10^5$	46	155	67
6	2 2 0	37,11	0,391	15,6	3894	12	4,5	$2,10 \cdot 10^5$	33	125	55
9	3 1 1	45,08	0,459	14,2	3226	24	3,7	$2,86 \cdot 10^5$	45	155	67
10	2 2 2	47,65	0,479	13,8	3047	8	2,7	$0,66 \cdot 10^5$	10	70	30

Tabla 3: Determinación de las intensidades de las líneas reflejas.

## Tarea 4 (parte 3)

PHYWE

Recorte la región alrededor de una línea reflex utilizando la función de zoom para la ampliación. Marque la región de la línea por encima de los puntos inferiores de la línea reflex y en adelante con el marcador (símbolo de la cruz en la barra de funciones) para definir el área contenida que debe determinarse. Active la función integral para el área contenida por la línea reflex. A continuación se muestra en Imp/s. Las intensidades de las líneas reflejas individuales determinadas experimentalmente de esta manera se dan en la columna K. Para una mejor comparación con los valores de intensidad teóricos, las intensidades de las líneas estandarizadas en el reflejo 111 se dan en la columna L. Aunque la comparación de los valores de intensidad relativa de las líneas reflejas individuales en las columnas J y L no muestran una concordancia exacta porque la absorción y los factores de Debye-Waller no se tuvieron en cuenta, queda claro de forma satisfactoria que tanto la teoría como el experimento indican que la línea 111 es la más intensiva. Además, existe el siguiente acuerdo adicional entre los resultados teóricos y prácticos:

1. Los reflejos 200 y 311 son igualmente fuertes y tienen la mayor intensidad después del reflejo 111.
2. El reflejo 220 tiene una intensidad media, mientras que el reflejo 222 tiene la intensidad más baja.

## Tarea 5

PHYWE

Al dividir la masa total  $M$  de una célula unitaria por su volumen  $V$ , se obtiene la densidad  $\rho$ , de modo que:

$$\rho = \frac{M}{V} = n \cdot m \cdot \frac{1}{a^3} \text{ con } m = \frac{m_A}{N} \rightarrow n = \frac{\rho \cdot N \cdot a^3}{m_A} \quad (11)$$

donde  $n$  = número de átomos o moléculas en la celda unitaria;  $m$  = masa atómica/molecular;  $m_A$  = peso atómico/molecular;  $N = 6.022 \cdot 10^{23}$  = Número de Avogadro. Los siguientes son valores conocidos para el Cu,  $\rho = 8.92 \text{ g/cm}^3$  y  $m_A = 63.546 \text{ g}$  Utilizando estos valores y  $a = 361,04 \text{ pm}$  en la ecuación (11),  $n = 3.98 \approx 4$  se obtiene, es decir, hay realmente 4 átomos en la celda unitaria.