

Difracción de rayos X: un mundo de aplicaciones por descubrir*

X-ray diffraction: An applications world to be discover

Ferney Velandia C.² y Mikel F. Hurtado M.²

Resumen

En este documento se muestran los conceptos fundamentales que describen el comportamiento de los rayos X y su fenómeno de difracción. Además, se abordan las importantes contribuciones hechas por Max von Laue y la Ley de Bragg a este tema, dado que representan el inicio de su estudio y la comprensión del uso e identificación de las estructuras cristalinas. También se abordan algunos métodos y aplicaciones de la difracción de rayos X en la actualidad, con el propósito de evaluar su importancia y establecer los objetivos que la tecnología puede trazarse con base en ella, como la industria aeroespacial y la medicina. Cuando podemos determinar la distribución atómica presente en un material y la estructura cristalina que lo identifica, podemos diseñar materiales de nueva generación y fortalecer el desarrollo de la industria y la tecnología desde la academia, con la noble intención de nutrir la ciencia y la investigación.

Palabras clave: difracción, rayos X, estructuras cristalinas, tecnología atómica, investigación.

Abstract

This document shows the fundamental concepts that describe the behavior of X-rays and their diffraction phenomenon, also, it is important to mention the contributions made by Max von Laue and Bragg's law in X-ray diffraction, taking into account that Laue and Bragg represent the beginning of the study and the understanding of the use and identification of crystalline structures. Some methods and applications of X-ray diffraction are also addressed today with the purpose of evaluating the importance and establishing the objectives that can be achieved in areas of technology such as aerospace industry and medicine when we can determine the

* Este artículo es resultado del proyecto de investigación en estado sólido, micro- y nanoestructuras "Nuevas técnicas en diseño de circuitos nanoestructurados".

¹ Estudiante de Ingeniería Electrónica de la Universidad Central. Correo: wvlandiac@ucentral.edu.co.

² Químico, magíster en Ciencias y Termodinámica, magíster en Ciencia de Materiales y Nanotecnología. Doctor en ciencias, química, y posdoctorado en nanomateriales. Profesor asociado del Departamento de Ingeniería Electrónica y miembro de los grupos de investigación Maxwell y SPIN. Correo: mhurtadom1@ucentral.edu.co.

atomic distribution present in a material and the crystalline structure that identifies it, this allows us to design new generation materials and strengthen the growth of industry and technology through the aca-

demy with the smooth intention of nurturing science and research.

Keywords: diffraction, X-ray, crystalline structures, atomic technology, research.

1. Introducción

En 1895, el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen, durante unos procedimientos experimentales con el uso de tubo de rayos catódicos, se encontró con una serie de emanaciones provenientes del ánodo. En ese entonces no existía información alguna de la naturaleza de estas emanaciones, razón por la cual fueron denominados *rayos X*. Él hizo observaciones y determinó algunas propiedades:

- Los rayos X son imperceptibles para el ojo humano.
- Casi todas las sustancias son transparentes ante este tipo de radiación. El plomo es la que menos se transparenta.
- Se propagan en línea recta y no sufren desviación por efecto de campos magnéticos o eléctricos.

Los rayos X son de longitudes de onda muy cortas y por esta razón su nivel de energía es muy alto. Los rayos X son radiación electromagnética de onda corta; su longitud de onda es del orden de los nanómetros, alrededor de 10 nm. Si su longitud de onda es menor, su energía y poder de penetración incrementa (Messerschmidt y Pflugrath, 1987). Existen rayos X duros y blandos: los duros poseen alta frecuencia y, por lo tanto, alta energía; los blandos tienen baja penetración y baja energía.

Estas características determinaron el comienzo de importantes aplicaciones años más

tarde. En 1912, Max von Laue determinó que la longitud de onda de los rayos X puede tener una magnitud escalar igual a la distancia presente en los átomos de un cristal, con lo cual hizo importantes contribuciones a la cristalografía. Este fue el inicio de grandes avances en este campo y de los análisis posteriores hechos por William Henry Bragg.

2. Difracción de rayos X

Es una técnica analítica no destructiva de caracterización que identifica las fases cristalinas que pueden estar presentes en un material. Además, detecta propiedades estructurales tales como defectos estructurales, tamaño de grano, composición de fase y orientación preferencial. La difracción de rayos X es una técnica muy útil que permite el conocimiento de estructuras microscópicas detalladas de un material, y es considerada la única capaz de resolver el análisis de estructuras cristalográficas o diferenciar formas alotrópicas e isotrópicas. Por ello, la difracción de rayos X es una técnica de gran importancia actualmente para determinar las estructuras de los materiales y el estudio de redes cristalográficas.

La difracción en un cristal puede producir dos efectos:

- Fenómeno espectroscópico: interacción de energía con átomos en la red, emisión y fluorescencia.

- Fenómeno óptico: no hay interacción con átomos y dan lugar a la refracción, reflexión y difracción.

Para tener una noción más clara, es necesario tener en cuenta dos notables diferencias entre la difracción y la reflexión que son producidas por los rayos dispersos. Por un lado, la difracción ocurre únicamente a ciertos ángulos de incidencia, mientras que la reflexión es producida en cualquier ángulo. Por otro lado, los rayos difractados tienen mucha menos intensidad que el rayo incidente, porque los átomos en el cristal dispersan únicamente una pequeña fracción contenida en el rayo incidente. Cuando el haz es reflejado, contiene al menos el 100% de la intensidad del rayo incidente (Ozols, 2009).

3. Max von Laue

Este físico alemán, ganador del Premio Nobel de Física en 1914, hizo importantes contribuciones a la difracción de rayos X, al orientar su investigación hacia la difracción de luz visible a través de varios tipos de rejilla. Laue relata que, si los rayos X tienen una longitud de onda del orden de los nanómetros y los átomos de un cristal también son del orden de los nanómetros, entonces un patrón de difracción ocurrirá; es decir, la red cristalina podría funcionar como una rejilla de difracción de rayos X.

La figura 1 muestra el principio de difracción de rayos X. El haz es enfocado al cristal y su estructura causa un patrón de difracción (Jonas, 2014).

Durante sus experimentos, Laue obtiene difracción caracterizada por un conjunto de arcos concéntricos. La figura 2 ilustra este patrón, denominado *diagrama Laue*.

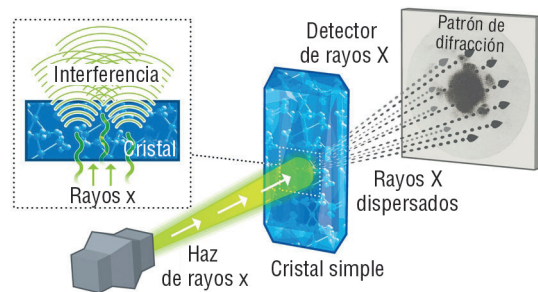


Figura 1. Fenómeno de difracción de rayos X. Fuente: Jonas (2014).

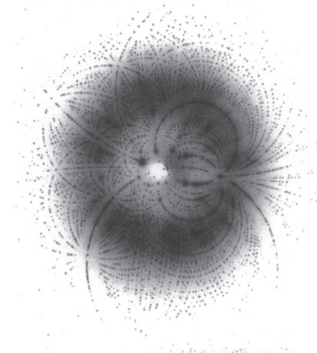


Figura 2. Diagrama Laue. Fuente: Clifton, Duke, Wakatsuki y Ren (1997).

El propósito de la investigación de Laue no eran los cristales; él investigaba la radiación de rayos X. Más tarde, los Bragg padre e hijo deciden hacer una aplicación alterna a la de Laue que resultó ser mucho más simple.

4. Ley de Bragg

En 1913, William Lawrence Bragg observó que las sustancias cristalinas dan lugar a rayos X reflejados, patrones muy característicos y con picos intensos, cuya intensidad depende fuertemente de la longitud de onda y orientación del cristal respecto a los rayos X. Cuando el haz de rayos X llega a la muestra, podemos obtener interferencia constructiva y destructiva (figuras 3 y 4). Para fines de difracción, es necesario que el tipo de interferencia de la onda sea constructiva (figura 3).

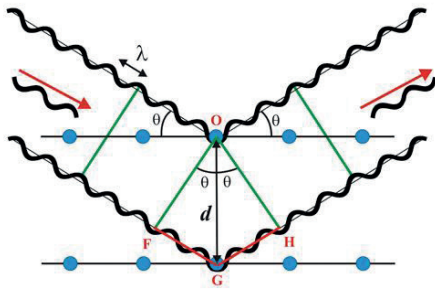


Figura 3. Interferencia constructiva.
Fuente: Bochňová (2017).

En la figura 4 se observa que la longitud de onda del haz incidente tiene una variación con respecto a la difractada. Teniendo en cuenta la ley de Bragg con interferencia destructiva, no es posible obtener un patrón de difracción (Eckert, 2012).

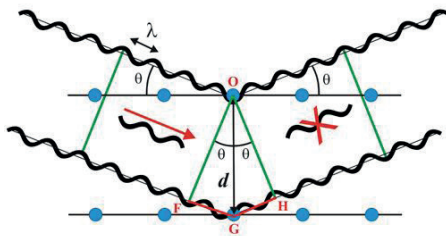


Figura 4. Interferencia destructiva.
Fuente: Bravo y Redondo (2017).

La suma de los segmentos FG y GH corresponde a un número entero n de longitud de onda λ .

$$\begin{aligned}
 FG + GH &= n \lambda \\
 FG &= GH & \text{sen } \theta &= FG / d \\
 \text{Por lo tanto,} & & FG &= d \text{sen } \theta \\
 2d \text{sen } \theta &= n \cdot \lambda & & \text{(Ecuación 1)}
 \end{aligned}$$

La ecuación 1 muestra la interpretación de la ley de Bragg. Es importante que esto se cumpla, con el fin de obtener un patrón de difracción en materiales cristalinos. Además, esta ecuación contribuye al buen funcionamiento de los refractómetros modernos.

5. Cristales y redes cristalinas

Una sustancia cristalina puede ser definida por la forma ordenada en que sus átomos están dispuestos. Por lo tanto, es un sólido con orden en sus tres dimensiones.

La figura 5 muestra las posibles estructuras cristalinas. Cada clase de cristal es un miembro de uno de siete sistemas cristalinos. Estos sistemas incluyen los sistemas cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, trigonal monoclinico y triclinico. El sistema de cristal hexagonal se descompone en las divisiones hexagonales y romboédricas. Cada cristal de un cierto sistema de cristal compartirá un elemento de simetría característico con los otros miembros de su sistema. El sistema cristalino de una especie mineral a veces puede determinarse visualmente examinando un cristal particularmente bien formado de la especie.

Cúbico	Tetragonal	Ortorrómbico	Hexagonal	Trigonal	Monoclínico	Trigonal
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Figura 5. Sistemas cristalinos.
Fuente: elaboración propia con base en Giratá (2012).

Los cristales poseen una estructura interna regular y repetitiva. El concepto de simetría describe la repetición de características estructurales. Por lo tanto, los cristales poseen simetría; de hecho, gran parte de la disciplina de la cristalografía se ocupa de describir y catalogar diferentes tipos de simetría.

Existen dos tipos generales de simetría: simetría de traslación y simetría de puntos. La simetría de traslación describe la repetición periódica de una característica estructural a lo largo de una longitud o a través de un área o volumen. La simetría de puntos, por su parte, describe la repetición periódica de una característica estructural alrededor de un punto. La reflexión, la rotación y la inversión son ejemplos de simetrías puntuales.

En la figura 6 se muestra una celda unitaria, que se define como la porción más simple de la estructura cristalina. Cuando se repite mediante la traslación, se reproduce todo el cristal.

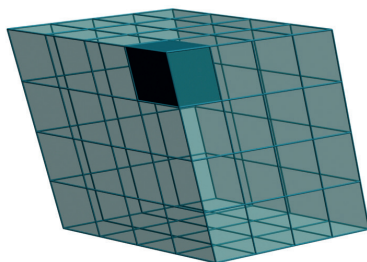


Figura 6. Celda unitaria.
Fuente: Giratá (2012).

Las longitudes de los bordes de la celda se designan generalmente por las letras a , b y c , y se denominan *longitudes axiales*. Los ángulos que forman las caras entre sí están designados por α , β y γ , y se llaman *ángulos interaxiales*. Estos 6 valores (3 longitudes y 3 ángulos) se conocen globalmente como parámetros reticulares o cristalinos (figura 7).

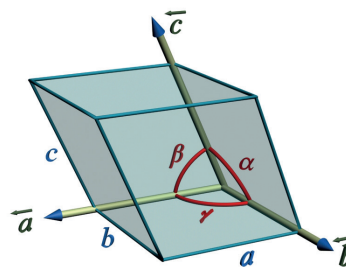


Figura 7. Parámetros reticulares.
Fuente: Giratá (2012).

6. Instrumentación

La función principal que caracteriza a los dispositivos de producción de rayos X es la intensidad requerida y el control de flujo de electrones para producir un haz de rayos X. Cualquier dispositivo que produzca rayos X consistirá de las siguientes partes (García, 2005):

- Fuente de radiación X
- Selector de orientación por radiación
- Consola de control
- Soporte para detección de radiación de la muestra
- Procesamiento de señal
- Dispositivo de lectura

La fuente es de gran importancia y debe ser manipulada con especial atención en la velocidad de encendido y apagado. Esto significa que el aumento de la intensidad o la disminución de la intensidad debe hacerse gradualmente para evitar daños por efectos térmicos.

Hay tres tipos de fuentes de rayos X:

- Tubo de rayos X
- Radioisótopos
- Fuente secundaria de fluorescencia

7. Tubo de rayos X

A través de los cables de voltaje se aplica un voltaje eléctrico muy alto; dentro del tubo hay un filamento metálico (cátodo) en un bulbo de vidrio, que se hace incandescente y produce una nube de electrones a

su alrededor. Estos electrones son acelerados por la diferencia de potencial y son llevados a colisionar contra el ánodo. La radiación producida se emite por medio de la ventana de radiación, situada en un espacio de la carcasa protectora. Este efecto libera su energía cinética y conforma los rayos X (figura 8).

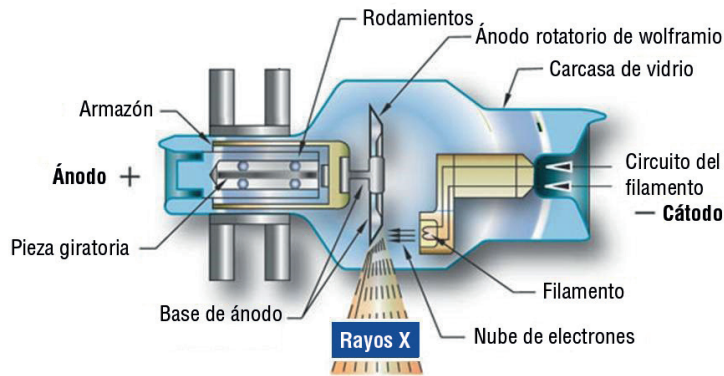


Figura 8. Tubo de rayos X.
Fuente: Martí et ál. (2015).

8. Radioisótopo

Los elementos atómicos cuentan con una cantidad idéntica de protones y neutrones en su núcleo para permanecer estables, es decir, para mantener su forma elemental. Los radioisótopos son elementos atómicos que no cuentan con esta proporcionalidad exacta de protones y neutrones en su núcleo para mantenerse estables. Debido a esto, el átomo emite energía con el propósito de buscar su estabilidad. El radioisótopo se utiliza para la excitación de fluorescencia o para estudios de absorción. Es importante resaltar el cuidado que se debe tener al usar cualquiera de los métodos anteriores para generar rayos X. Los seres vivos se ven afectados cuando se exponen a este tipo de radiación; pueden incluso perder la vida cuando hay una exposición prolongada.

9. Aplicaciones

Antes de mencionar algunas aplicaciones importantes de la difracción de rayos X, es importante mencionar un descubrimiento relevante obtenido a partir de esta técnica: el descubrimiento de la doble hélice (estructura de ADN) por Rosalind Franklin. En mayo de 1952, Franklin presentó su evidencia más clara de la columna vertebral helicoidal, con base en su fotografía de difracción. Aunque todavía no se daba cuenta de cómo las bases nitrogenadas se emparejan o que los rieles de la columna vertebral helicoidal del ADN de la forma B son antiparalelos, sus entradas en el cuaderno de notas que comienzan en enero de 1951 demuestran claramente que estaba haciendo progresos significativos hacia la resolución de esos dos aspectos finales de la estructura del ADN. Desafortunadamente,

no es Franklyn quien gana el Premio Nobel por sus contribuciones a la ciencia. La figura 9 muestra la estructura del ADN obtenida por el método de difracción de rayos X.

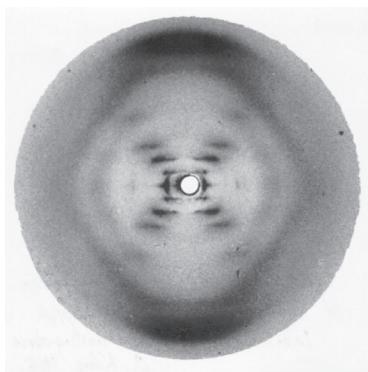


Figura 9. Difracción de rayos X para el ADN.
Fuente: Lynne (2003).

Como dato importante, la NASA envió a Marte, en 2011, un robot llamado Curiosity (figura 10). Dentro del robot, un instrumento de difracción de rayos X y fluorescencia llamado CheMin examina muestras recogidas por un brazo robótico. Está diseñado para identificar y cuantificar los minerales en rocas y suelos, así como para medir la composición de grano.

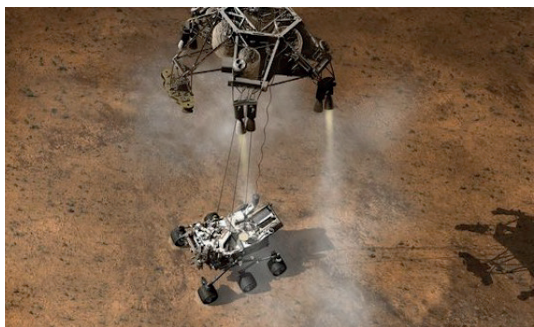


Figura 10. Robot Curiosity toca suelo de Marte.
Fuente: NASA (2014).

La difracción de rayos X comprende una amplia gama de aplicaciones no solo como un método de investigación, sino también como una herramienta tecnológica. Entre dichas aplicaciones, cabe destacar las siguientes:

- Análisis estructural cristalográfico y cálculos de celdas unitarias para materiales cristalinos.
- Determinación cuantitativa de cantidades de diferentes fases en mezclas multifase por cálculos de relación de pico.
- Determinación cuantitativa de fases por refinamiento de todo el patrón.
- Determinación del tamaño del cristalito a partir del análisis del ensanchamiento del pico.
- Determinación de formas cristalinas a partir del estudio de la simetría de los picos.
- Estudio de la expansión térmica en estructuras cristalinas utilizando equipos de calefacción. (Murcia, 2012)

10. Difractogramas

Cuando se realiza un experimento de difracción de rayos X, los resultados se entregan a través de un difractograma que contiene dos variables importantes: el ángulo 2θ en el eje X y los conteos por segundo (intensidad) sobre el eje Y. Estos parámetros indican características importantes de la muestra sobre su forma cristalina. En la figura 11 se muestra el difractograma de rayos X en polvo.

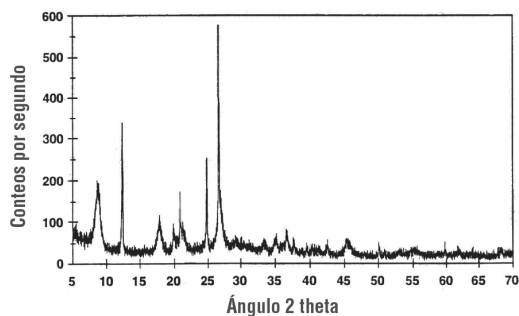


Figura 11. Difractograma de rayos-X en muestra de polvo.

Fuente: Marta (s. f.).

10.1 Recopilación de datos

La intensidad de los rayos X difractados se registra continuamente a medida que la muestra y el detector giran a través de sus respectivos ángulos. Se produce un pico de intensidad cuando el mineral contiene planos con espaciamientos d apropiados para difractar los rayos X a ese valor de θ . Aunque cada pico consta de dos reflexiones separadas ($K\alpha_1$ y $K\alpha_2$), a valores pequeños de 2θ las ubicaciones de pico se solapan con $K\alpha_2$, lo que aparece como una joroba en el lado de $K\alpha_1$. Una mayor separación ocurre a valores más altos de θ . Típicamente, estos picos combinados se tratan como uno solo. La posición 2θ del pico de difracción se mide típicamente como el centro del pico a 80% de la altura del pico.

10.2 Reducción de datos

Los resultados se presentan comúnmente como posiciones de pico a 2θ y conteos de rayos X (intensidad) en la forma de una tabla o un gráfico x - y como el de la figura 11. La intensidad (I) se informa como la intensidad de la altura del pico, es decir, intensidad por encima del fondo, o como intensidad integrada, es decir, el área bajo el pico. La intensidad relativa se registra como la relación entre la intensidad del pico y la del pico más intenso (intensidad relativa = $I/I_1 \times 100$).

10.3 Determinación de un desconocido

La separación d de cada pico se obtiene entonces por solución de la ecuación de Bragg para el valor apropiado de λ . Una vez que se han determinado todos los espaciamientos d , las rutinas automatizadas de búsqueda/comparación comparan las d s de lo desconocido con las de los materiales conocidos. Debido a que cada mineral tiene un conjunto único de espaciamientos d , simultáneamente con estos espaciamientos d proporciona una identifica-

ción de la muestra desconocida. Un procedimiento sistemático se utiliza ordenando los espaciamientos d en términos de su intensidad, comenzando con el pico más intenso. Los archivos de espaciamientos d para cientos de miles de compuestos inorgánicos están disponibles en el Centro Internacional de Datos de Difracción, como la base de datos de Archivos de Difracción de Polvo (PDF), por sus siglas en inglés.

11. Conclusiones

La difracción de rayos X es parte de las técnicas modernas para el análisis de estructuras sólidas cristalinas y sus aplicaciones han sido de alto impacto en el crecimiento de la industria de la nanotecnología. Actualmente, la nanotecnología como rama multidisciplinar es el pilar del crecimiento tecnológico y la innovación. Gracias a la caracterización de materiales por difracción de rayos X podemos mejorar las propiedades de la materia y enfocar los desarrollos a la industria en crecimiento.

La técnica de difracción de rayos X nos permite realizar investigaciones incluso en otros planetas y, de esta manera, estudiar las estructuras cristalinas presentes en estos lugares. Además, podemos obtener resultados antes de pensar en dirigir misiones espaciales hacia un nuevo mundo.

La industria tecnológica actual tiene su enfoque principal a partir de la nanoescala de material. La investigación muestra que los materiales de nanoescala se comportan de manera diferente en cuanto a sus propiedades magnéticas, eléctricas, entre otras. En este sentido, la técnica de difracción de rayos X nos permite llevar a cabo estudios muy precisos con respecto a las formas cristalinas de nanomateriales.

Agradecimientos

Agradecemos al Departamento de Ingeniería Electrónica de la Universidad Central por ofrecernos los espacios de discusión referentes a nuevas tecnologías integradas que abarcan distintas disciplinas, a través de la asignatura Estado Sólido Micro y Nanosistemas. También al ingeniero John Pasos y al Laboratorio de Microscopia Avanzada de la Universidad Central, como también al Laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Física de la Universidad de los Andes.

Referencias

- Bochňová, P. (2017). Quartz crystallinity as a potential tool of chert artefacts provenance studies (tesis). Faculty of Science, Masaryk University, Brno, República Checa.
- Bravo, J. y Redondo, F. (2017). Estudio del efecto de la optimización multiobjetivo en un difusor acústico basado en cristales de sonido (tesis). Universitat Politècnica de València, España.
- Clifton, I., Duke, E., Wakatsuki, S. y Ren, Z. (1997). Evaluation of Laue diffraction patterns. *Methods in Enzymology*, 277, 448-467.
- Eckert, M. (2012). Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. *Physics Forum*, 524 (5), A83-A85.
- García, J. M. (2005). The role of crystallography in the study of Natural History. *Bulletin of the Royal Spanish Society of Natural History*, 100 (1-4), 25-37.
- Giratá, D. (2012). Estado sólido. Módulo: Los cristales. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
- Jonas, N. (2014). Crystallography: atomic secrets. *Nature*, 505 (7485).
- Lynne, O. (2003). Rosalind Franklin and the double Helix. *Physics Today*, 56 (3).
- Marta, J. K. (s. f.). X-Ray powder diffraction. Science for a changing world.
- Martí, R., Barrachina, E., Fraga, D., Calvet, I., Stoyanova, T. y Carda, J. (2015). Síntesis y depósito de capas fotoabsorbentes tipo CIGS para dispositivos fotovoltaicos. Castellón de la Plana: Universitat Jaume I.
- Messerschmidt, A. y Pflugrath, J. (1987). Crystal orientation and X-ray pattern prediction routines for area detector diffractometer systems in macromolecular crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 20 (4), 306-315.
- Murcia, S. (2012). Difracción de rayos X. Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC).
- NASA. National Aeronautics and Space Administration (2014). Mars Science Laboratory/Curiosity.
- Ozols, A. (2009). Aplicaciones de la difracción de rayos X. Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Argentina.