

# Difracción de Polvo de Rayos-X Sincrotón

Miguel Angel García Aranda

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071 Málaga (g\_aranda@uma.es)

**E**l estudio de problemas estructurales, texturales y de cuantificación de fases cristalinas es a veces inabordable con las técnicas disponibles en un laboratorio común de investigación. Sin embargo, no debe cundir el desánimo. Una vez bien definidos estos problemas, hay técnicas avanzadas en grandes instalaciones (como fuentes de neutrones o de radiación sincrotrón) que permiten, en ocasiones, profundizar en estos estudios. El presente artículo se dedica a las nuevas técnicas de difracción de polvo de rayos-X sincrotrón de utilidad en disciplinas tan dispares como Química y Física del Estado Sólido, Ciencia de Materiales, Catálisis, Mineralogía, etc. Esta comunicación se encuadra dentro del esfuerzo de la OCyT/CICYT [Oficina de Ciencia y Tecnología/Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología] para dotar a la comunidad científica española de nuestra propia línea en el sincrotrón europeo situado en Grenoble y denominado ESRF, "European Synchrotron Research Facility".

## 1. INTRODUCCIÓN A LA RADIACIÓN SINCROTRÓN

La luz sincrotrón es la radiación electromagnética emitida por partículas cargadas relativistas circulando en un campo magnético<sup>1</sup>. Un sincrotrón es una máquina que acelera pulsos de electrones a velocidades cercanas a la de la luz para producir haces de fotones. El término *sincrotrón* deriva de la unión de dos palabras <íncro(no)> y <(ciclo)trón>. La luz sincrotrón se puede utilizar actualmente de formas muy diferentes, por ejem-

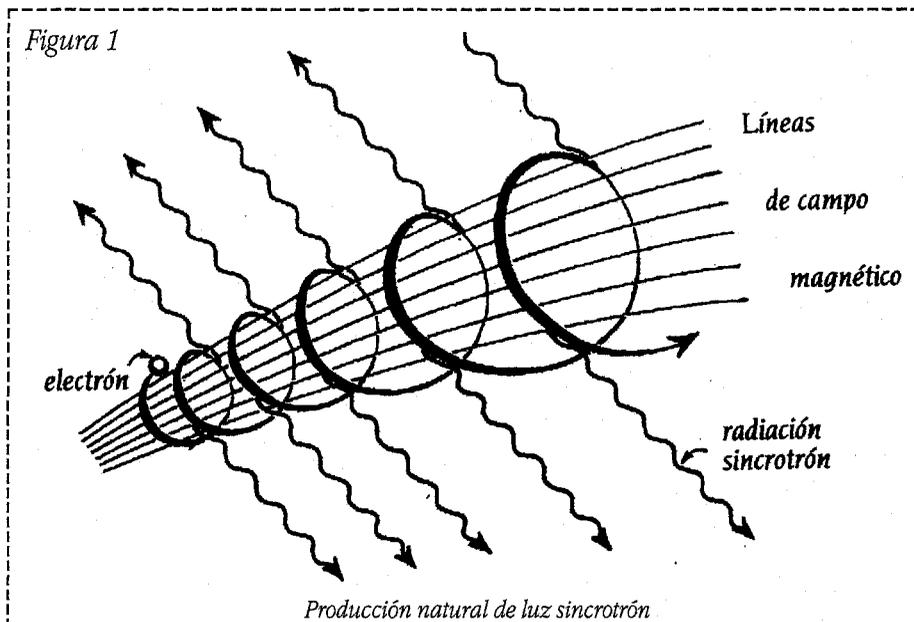
plo, en Biología Molecular para determinar la estructura tridimensional de un virus o en Litografía para producir microcircuitos más pequeños. Es común describir a los sincrotrones como microscopios gigantes que permiten desvelar los secretos más profundos de la Naturaleza mediante las diversas técnicas que se están desarrollando.

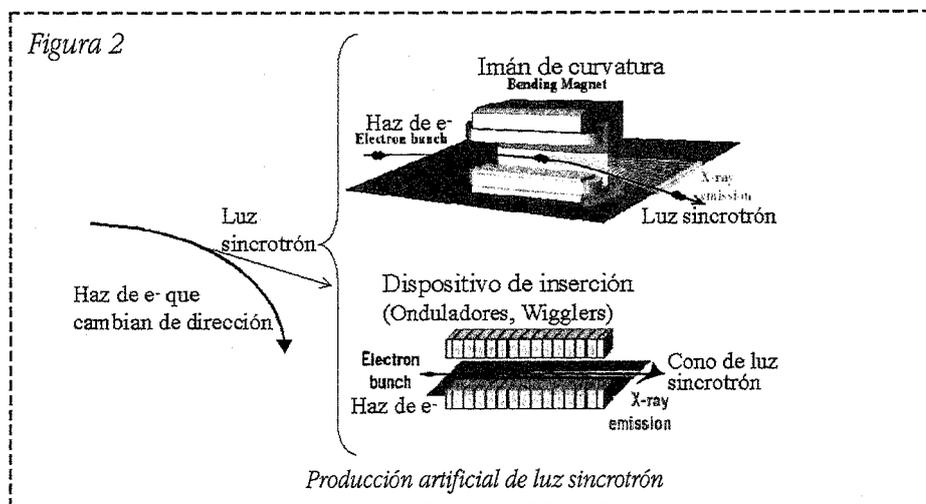
Los fotones de características sincrotrón se han observado de forma natural en Astrofísica además de ser producidos artificialmente en la Tierra. En el Universo hay muchos electrones viajando a velocidades cercanas a la de la luz y sometidos a campos magnéticos. Estos electrones describen trayectorias helicoidales y emiten radiaciones, Figura 1, que varían en energía desde las ondas



de radio a los rayos-X de alta energía. Muchos objetos estelares como cuásares, pulsares, radiogalaxias, etc., emiten radiación electromagnética de características sincrotrón<sup>2</sup>. Por ejemplo, al final de la vida de una estrella supermasiva se produce el colapso debido a su gravedad. Los electrones quedan atrapados en ese enor-

me campo gravitatorio, son acelerados hasta casi la velocidad de la luz, y son forzados a cambiar de dirección ya que van dando vueltas en espiral alrededor del núcleo de la estrella colapsada. Cuando cambian de dirección emiten haces de fotones de muy alta energía. Estos objetos estelares se denominan *pulsares* y la luz que emiten *radiación sincrotrón*. Se han observado otros muchos casos de radiación sincrotrón como en la nebu-





losa del cangrejo que es el resto de la supernova que se observó en 1054<sup>1</sup>.

Los sincrotrones de primera generación se dedicaron al estudio de la física de partículas subatómicas. La radiación sincrotrón era "un problema colateral" porque el haz de electrones pierde energía cuando pasa por los imanes que se utilizan para curvar el haz, denominados *imanes de curvatura*, Figura 2. Sin embargo muy pronto se descubrió que estos haces tienen unas características tan sobresalientes que los sincrotrones de segunda generación se construyeron específicamente para generar fotones para *usuarios*. Los sincrotrones de tercera generación, siendo el ESRF el primero de ellos, están diseñados para optimizar el uso de *elementos de inserción*, Figura 2. Estos dispositivos, *onduladores e imanes osciladores "wigglers"* son tramos rectos donde se obliga a los electrones a seguir una trayectoria oscilante que aumenta en varios órdenes de magnitud el brillo de la luz sincrotrón resultante respecto del que se obtiene en los imanes de curvatura, Figura 3. La luz sincrotrón se produce cuando se curva el haz de electrones bien en un imán de curvatura o bien en un dispositivo de inserción, Figura 2.

Nos podríamos preguntar ¿por qué utilizar luz sincrotrón? La respuesta es clara. En estas grandes instalaciones se pueden realizar estudios que sencillamente no se pueden hacer en nuestros laboratorios. La luz sincrotrón es especial porque se puede obtener un haz de fotones *muy brillante, paralelo, colimado* y se puede *elegir una longitud de onda ópti-*

*ma* para un experimento determinado. Estas propiedades han permitido el nacimiento de nuevas técnicas o evoluciones de las ya existentes con ventajas adicionales.

El brillo de un haz es el número de fotones que impactan en una zona determinada y se expresa en unidades:  $\text{fotones} \times \text{s}^{-1} \times \text{mm}^{-2} \times \text{mrad}^{-2} \times (0.1\% \delta\lambda/\lambda)^{-1}$ . Para comprender el avance en los sincrotrones basta con observar los brillos aproximado de las diferentes fuentes, Figura 3. El tubo clásico de rayos-X ha sido mejorado muy poco en un siglo y los ánodos rotatorios solo permiten un

LA RADIACION SINCROTRON ERA "UN PROBLEMA COLATERAL" PORQUE EL HAZ DE ELECTRONES PIERDE ENERGIA CUANDO PASA POR LOS IMANES QUE SE UTILIZAN PARA CURVAR EL HAZ, DENOMINADOS IMANES DE CURVATURA.

aumento de potencia de aproximadamente un orden de magnitud. Sin embargo, los haces de luz sincrotrón son al menos un millón de veces más potente. En el caso de haces de fotones de rayos-X provenientes de un dispositivo de inserción en sincrotrones de tercera generación, la mejora en el brillo es del orden de un billón ( $10^{12}$ ). Las intensidades típicas que se obtiene de los dispositivos de inserción en el ESRF son  $\sim 10^{13}$  fotones  $\times \text{s}^{-1} \times \text{mm}^{-2} \times (0.1\% \delta\lambda/\lambda)^{-1}$  mientras que el brillo correspondiente es  $\sim 10^{20}$  fotones  $\times \text{s}^{-1} \times \text{mm}^{-2} \times \text{mrad}^{-2} \times (0.1\% \text{dl}/\text{l})^{-1}$ .

El funcionamiento y algunos componentes básicos de un sincrotrón se dan de forma resumida en la Figura 4, donde también se muestra la ampliación esquemática de una parte del anillo así como de una estación de trabajo. Una fuente de electrones, similar a la de un tubo de rayos catódicos, genera una corriente de electrones que se extrae por un agujero mediante un campo eléctrico muy fuerte. Estos electrones se introducen en un *acelerador lineal* "linac" donde ondas de radio y microondas de alta energía dividen esta corriente en pulsos "bunches". Las ondas aceleran a los electrones que pueden salir con una velocidad  $\sim 99.9999\%$  la veloci-

dad de un tubo de rayos catódicos, genera una corriente de electrones que se extrae por un agujero mediante un campo eléctrico muy fuerte. Estos electrones se introducen en un *acelerador lineal* "linac" donde ondas de radio y microondas de alta energía dividen esta corriente en pulsos "bunches". Las ondas aceleran a los electrones que pueden salir con una velocidad  $\sim 99.9999\%$  la veloci-

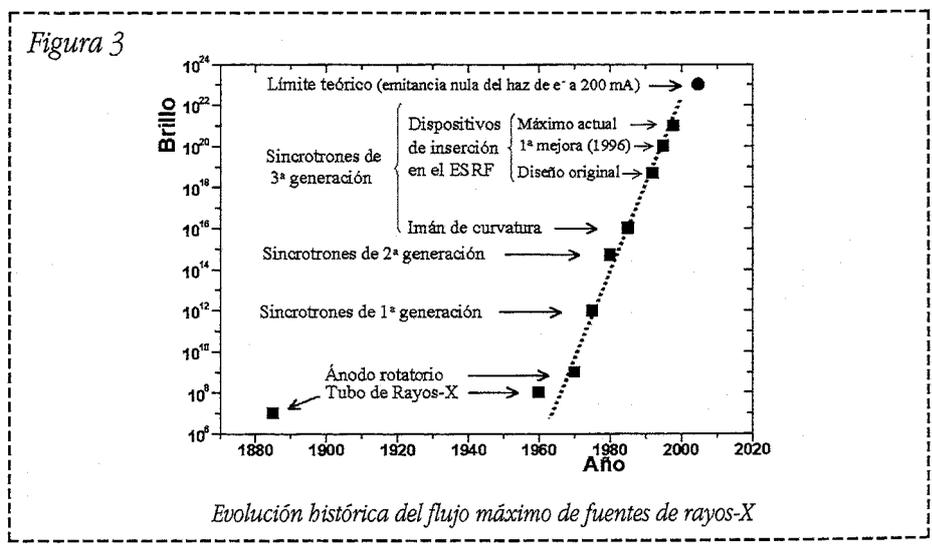
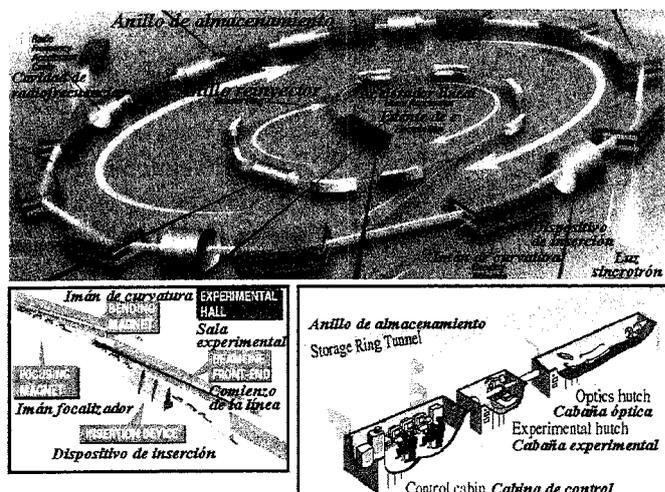


Figura 4



Funcionamiento y componentes básicos de un sincrotrón

dad de la luz. El acelerador lineal alimenta el *anillo de reinyección* que usa campos magnéticos para forzar a los electrones a tener una órbita circular. Se utilizan ondas de radio para devolver la energía que pierden los electrones y mantener constante su velocidad. Este anillo pequeño alimenta a otro mayor, el *anillo de almacenaje*, que es un tubo donde la trayectoria de los electrones debe ser muy estable [definida por imanes controlados por ordenador] y con un tamaño variable entre el de una piscina y el de una pista de atletismo. Todo el sistema se debe mantener a ultra-alto vacío. La energía final en el caso de sincrotrones de tercera generación depende del diseño y operación pero puede ser del orden de varios GeV que permite obtener luz sincrotrón en una amplia zona del espectro electromagnético y con gran intensidad en la zona de los rayos-X de alta energía.

La longitud de onda adecuada para la experiencia se selecciona mediante un monocromador (*cabaña óptica*) y el haz resultante se lleva hasta las *cabañas experimentales* para realizar los experimentos, Figura 4. Este proceso de selección de la energía de la luz sincrotrón es laborioso y depende de la técnica a emplear. El rango de energías útiles para el estudio de fotoionización molecular es diferente al que se utiliza en la determinación de estructuras de macromoléculas. Para una técnica concreta, el rango de energía también es variable dentro de unos límites impuestos por el diseño y

la óptica de la línea.

Si el lector está interesado en conocer los comienzos y evolución de la radiación sincrotrón, una cita obligada es la revista "Journal of Synchrotron Radiation" que editó un número especial dedicado a conmemorar las bodas de oro de la radiación sincrotrón artificial<sup>3</sup>. En este número se recogen seis revisiones sobre los comienzos de diversos sincrotrones destacándose los estudios más interesantes que se llevaron a cabo en las diferentes disciplinas. Así mismo, la Unión Internacional de Cristalografía ha editado un número especial de "Acta Crystallographica" para celebrar las bodas de oro de esta revista y de la sociedad. En este número especial hay una revisión dedicada a la relación entre la radiación sincrotrón y la cristalografía<sup>4</sup>. Además de una breve historia, se tocan los principios de la radiación sincrotrón así como la evolución experimental y de instrumentación y algunas aplicaciones sobresalientes.

Las aplicaciones generales de la radiación sincrotrón son muy numerosas y se remite al lector a libros especializados, por ejemplo, "Applications of Synchrotron Radiation"<sup>5</sup>. Las técnicas que usan luz sincrotrón son

LAS TÉCNICAS QUE USAN LUZ SINCROTRÓN SON MUY VARIADAS E INCLUYEN LA DIFRACCIÓN PARA OBTENER INFORMACIÓN ESTRUCTURAL (EN MATERIALES PULVERULENTOS, MONOCRISTALES DE BIOMOLÉCULAS, MICROCRISTALES, SUPERFICIES, ETC.).

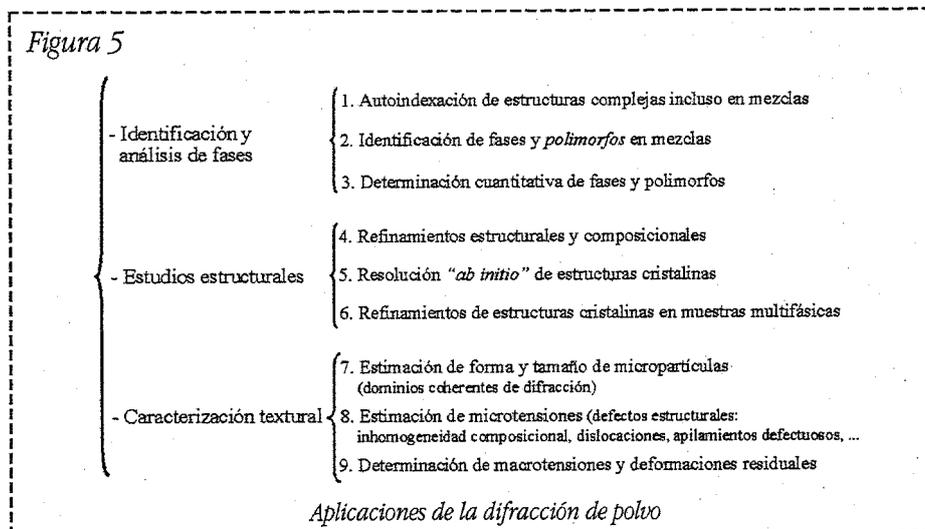
muy variadas e incluyen la difracción para obtener información estructural (en materiales pulverulentos, monocristales de biomoléculas, microcristales, superficies, etc.), la absorción (técnicas de **EXAFS** "Extended X-ray Absorption Fine Structure", **XANES** "X-ray Absorption Near Edge Structure", etc.), tomografía e imagen, irradiación en biomedicina, etc. Para los amantes de la web, en la web del ESRF [http://www.esrf.fr/info/ESRF/] hay un tour donde se explican los principios de la producción de luz sincrotrón así como las diferentes aplicaciones científicas que se ilustran mediante ejemplos seleccionados. Entre otras muchas posibilidades, hay un listado para conectarse a los diferentes sincrotrones [http://www.esrf.fr/navigate/synchrotrons.html]. En lo que resta, nos vamos a centrar en la técnica de difracción de polvo.

## 2. INTRODUCCIÓN A LA DIFRACCIÓN DE POLVO DE RAYOS-X SINCROTRÓN

La difracción de polvo se ha empleado durante más de media década para la identificación de minerales o de fases cristalinas en general, comparando el difractograma de la muestra con los recogidos en las bases de datos (p. ej. **PDF**, "Powder Diffraction File"). También se utiliza para la obtención de parámetros de celda, determinación de las relaciones entre fases cristalinas en una mezcla

y determinaciones de estructuras cristalinas muy sencillas. A partir del trabajo pionero de Hugo Rietveld<sup>6</sup>, el interés en esta técnica ha aumentado mucho ya que se puede utilizar todo el difractograma. El método de Rietveld es actualmente tan popular que la Unión Internacional de Cristalografía (a través de la Comisión sobre Difracción de Polvo) acaba de editar unos consejos y guías sobre

Figura 5



su uso "Rietveld Refinement Guidelines". Cristalógrafos, Químicos y Físicos del estado sólido, Científicos e Ingenieros de Materiales, Mineralogistas, etc., analizan los difractogramas de polvo mediante este método<sup>8</sup>. Los principios de la difracción de polvo y los fundamentos del análisis de los datos para extraer información estructural y sobre las imperfecciones (microestructura) de la muestra han sido objeto de una excelente revisión bibliográfica<sup>9</sup>.

Las aplicaciones de la difracción de polvo de rayos-X son variadas y se resumen en la Figura 5. Se pueden realizar experiencias también variando la temperatura, presión, composición química, etc., lo que abre otro conjunto de posibilidades. Las aplicaciones de las termodifracciones (difractogramas a temperaturas seleccionadas) son también muy amplias y se resumen en la Figura 6<sup>10</sup>. Sin embargo, cada vez se abordan problemas más complejos con difracción de polvo y por tanto se necesitan datos de mayor resolución. Alternativamente, para termodifracciones y estudios cinéticos es esencial grabar datos más rápidamente por lo que se requieren fuentes más intensas. La Difracción de Polvo de Rayos-X Sincrotrón "DPRXS" juega un papel clave ya que proporciona los

LA CONFIGURACION EXPERIMENTAL DE UNA LINEA PARA REALIZAR DPRXS ES RELATIVAMENTE SIMPLE Y DEPENDE FUNDAMENTALMENTE SI SE VAN A DETECTAR LOS ESPACIADOS RETICULARES DE LA MUESTRA EN FUNCION DEL ANGULO DE DIFRACCION

datos más resueltos (con el menor solapamiento) y los tiempos de contaje menores. Se pueden grabar difractogramas monocromáticos completos en menos de 1 segundo con una estadística aceptable para realizar refinamientos de Rietveld usando detectores bidimensionales. Algunos campos donde la DPRXS está jugando un papel esencial son: difracción de ángulos bajos, transformaciones bajo presión, identificación de fases en reacciones de estado sólido muy rápidas, determinaciones de estructuras *ab initio* y análisis microestructural.

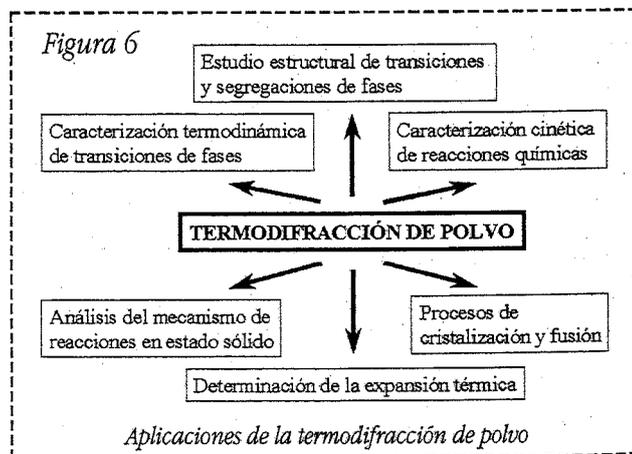
La configuración experimental de una línea para realizar DPRXS es relativamente simple y depende fundamentalmente si se van a detectar los espaciados reticulares de la muestra en función del ángulo de difracción (radiación monocromática) o en función de la energía de la radiación (detectada a un ángulo fijo). Cuando se trabaja con radiación monocromática, los componentes esenciales son un espejo y un monocromador para seleccionar la longitud de onda de los

rayos-X (Figura 4). Entre la muestra y el detector puntual se interpone un conjunto de rendijas paralelas "Soller" o bien un cristal analizador para mejorar la resolución. Como el haz sincrotrón es paralelo, generalmente no es necesario utilizar la geometría ( $\Theta/2\Theta$ , Bragg-Brentano) que es ideal para focalizar el haz convergente de los tubos convencionales. La DPRXS con luz monocromática tiene gran resolución espacial y en el espacio recíproco aunque tiene poca resolución temporal. Se pueden realizar experimentos en condiciones drásticas (p. ej. alta presión) y el uso de detectores de área mejora la resolución temporal evitando, además, la orientación preferente<sup>11</sup>.

En el caso de DPRXS por dispersión en energías la configuración es más sencilla y el elemento más importante es el detector de rayos-X que debe cuantificar el número de fotones que están llegando a la vez que debe discriminar sus energías. El detector se encuentra a un ángulo de difracción fijo lo que posibilita entornos de muestra más complicados como celdas de reacción y prensas de alta presión y temperatura. Este tipo de técnica tiene menor resolución en el espacio recíproco pero mejor resolución temporal. Por tanto, se pueden adquirir datos muy rápidamente. Un ejemplo de esta técnica se verá en la sección 3.4. Se han discutido algunos usos industriales de la DPRXS incluyendo la técnica de dispersión en energías<sup>12</sup>.

La longitud de onda (o energía) de la radiación incidente para un experimento de DPRXS puede variar entre 5 y 40 keV, o lo que es lo mismo, entre 2.5 y 0.3 Å. Puesto que la mecánica actual de

Figura 6



***Para DPRXS en particular y para el uso de grandes instalaciones, en general, los experimentos se solicitan mediante una propuesta científica fundamentada. Hay comités científicos que se encargan de ordenar las propuestas por mérito o calidad en función de unos criterios. Se conceden los tiempos de haz teniendo en cuenta el orden de las propuestas y la aportación económica del país a la gran instalación.***

los goniómetros es muy robusta, en los sincrotrones de tercera generación se suele aconsejar el uso de radiaciones muy energéticas, entre 0.3 y 0.6 Å (40 y 20 keV), ya que presentan ventajas intrínsecas además de tener un alto flujo en estas energías. Las ventajas principales de un experimento con radiaciones de ~30 keV son

ES IMPORTANTE DECIDIR O DELIMITAR CUANDO APLICAR DPRXS PARA DETERMINAR ESTRUCTURAS "AB INITIO" Y CUANDO APLICAR LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN SINCROTRON DE MONO-MICROCRISTALES.

que se disminuyen (casi se evitan) los fenómenos de absorción y de extinción aunque se trabaje en transmisión con muestras en capilares de vidrio. Si los capilares se rellenan adecuadamente y se rota (que es lo habitual) se disminuye mucho la orientación preferente. En estas condiciones, la técnica de difracción de polvo, en vez de analizar una capa superficial, más o menos profunda dependiendo de la muestra y  $\lambda$  en geometría  $\Theta/2\Theta$ , estudia toda la masa expuesta, como en difracción de neutrones. Así, los errores sistemáticos que se suelen tener, aunque no se sepan, en difracción de polvo de laboratorio convencional se minimizan o sencillamente desaparecen cuando se realiza un experimento de DPRXS bien planeado. Hay ocasiones en las que es importante trabajar con radiaciones menos energéticas y para minimizar la absorción se usa la geometría  $\Theta/2\Theta$ , generalmente en experimentos de difracción resonante. Los tamaños de paso comunes en DPRXS son del orden de  $0.003^\circ/2\Theta$ , (3 milésimas de grado) para estudios de alta resolución.

Es importante decidir o delimitar cuando aplicar DPRXS para determinar estruc-

turas "ab initio" y cuando aplicar la técnica de difracción sincrotrón de mono-microcristales. Majorie Harding<sup>13</sup> ha resumido sus experiencias con cristales demasiado pequeños para una fuente de rayos-X convencional. Se trata el límite teórico de los microcristales, se dan consejos sobre su montaje y sobre

la configuración experimental (incluyendo la elección de la longitud de onda). Se dan bastantes ejemplos de estructuras resueltas por esta técnica y una comparación con la difracción de polvo. Un tema crucial es el tamaño mínimo del microcristal del que se pueden grabar datos útiles. Este tamaño depende de la composición y para sustancias que contienen elementos con muchos electrones se pueden grabar datos en monocristales muy pequeños, p. ej.  $2.5 \times 2.5 \times 8 \mu\text{m}^3$  en un material microporoso,  $\text{KZnPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}^{14}$ . En este caso, el haz de un ondulator fue focalizado hasta un tamaño de 30 nm y monocromatizado a 18 keV (0.6883 Å). Los datos fueron grabados en un detector bidimensional tipo CCD "Charge Coupled Device" montado en un difractor con geometría-k. Otro ejemplo destacado es la estructura de la celulosa (totalmente orgánico) con un microcristal de dimensiones  $140 \times 90 \times 5 \mu\text{m}^3$  y con una arista de la celda unidad de  $76.4 \text{ \AA}^{15}$ .

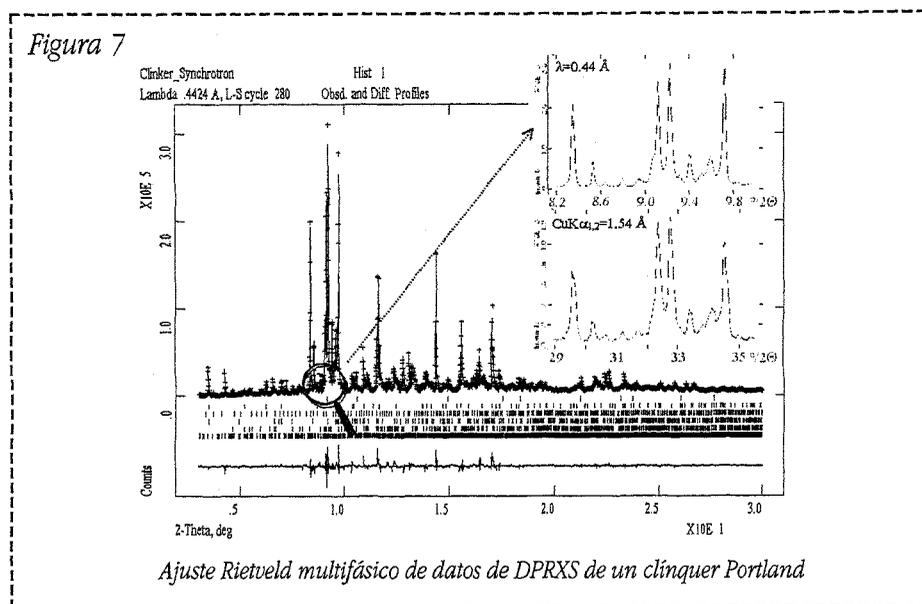
Para DPRXS en particular y para el uso de grandes instalaciones, en general, los experimentos se solicitan mediante una propuesta científica fundamentada. Hay

comités científicos que se encargan de ordenar las propuestas por mérito o calidad en función de unos criterios. Se conceden los tiempos de haz teniendo en cuenta el orden de las propuestas y la aportación económica del país a la gran instalación. Los documentos para solicitar tiempo de haz se encuentran en la web así como instrucciones para su cumplimentación. Se aconseja que los investigadores con poca experiencia contacten con los científicos encargados de los instrumentos (o en su defecto, con personas con experiencia en la técnica) para discutir la propuesta y rellenar estos impresos adecuadamente lo que suele evitar retrasos innecesarios.

### **3. TÉCNICAS Y APLICACIONES**

#### **3.1. Cristalografía de alta resolución**

Dentro de este conjunto de aplicaciones se pueden establecer subdivisiones en función de las técnicas que se aplicarán y fundamentalmente de la información que se pretende obtener. Antes de tratar las diferentes aplicaciones, es conveniente reflexionar sobre el compromiso entre resolución e intensidad. A mayor resolución siempre se tienen menos fotones incidentes en la muestra. Si se planea una óptica para obtener datos extremadamente resueltos,  $\Delta d/d < 0.04\%$ , el ensanchamiento de los picos por los defectos presentes en los materiales es tan importante que no se gana resolución y sí se pierde en el flujo de fotones que llegan a la muestra. De igual forma, si la muestra tiene intrínsecamente muchos defectos, se suele hablar de muestras 'pobremente cristalizadas' no se gana en



resolución con acudir al sincrotrón ya que incluso con los datos del laboratorio los picos son anchos por los defectos y no por la óptica del difractómetro.

**3.1.1. DETERMINACION CUANTITATIVA DE FASES Y POLIMORFOS.** Muchos materiales de alto interés industrial y tecnológico son multifásicos. Ejemplos conocidos por todos son los clínqueres, cementos o las superaleaciones. Los datos de alta resolución permiten realizar estudios cuantitativos si se conocen sus estructuras cristalinas. Incluso es posible refinar la estructura cristalina de una fase en una muestra multifásica.

En la Figura 7 se representa el ajuste por el método de Rietveld de datos de DPRXS de un clínquer industrial malagueño tipo Portland. Estos datos fueron grabados en transmisión en el difractómetro BM16 del ESRF:  $\lambda=0.442377(2)\text{\AA}$ , muestra girando en un capilar de borosilicato (1 mm de diámetro),  $0.003^\circ$  de tamaño de paso, 2.5 horas de difractograma. Por comparación, dentro de la Figura 7 se da la ampliación de una zona y también se da la misma zona grabada en un difractómetro de laboratorio convencional [D5000]:  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ,  $0.03^\circ$  tamaño de paso, 10 s por paso, doble rendija Solter, tubo de R-X a 40 kV y 40 mA. En primer lugar se puede observar que los picos de DPRXS son más estrechos lo que ayuda a la identificación de los diferentes polimorfos de las fases del clínquer, lo que es muy útil en el caso de los silicatos cálcicos. Se resuel-

ven nítidamente picos pequeños en el fondo del difractograma lo que permite el análisis cuantitativo de las fases cristalinas con un límite de detección inferior al 0.2 % en masa en una muestra que contiene seis fases cristalinas:  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  49.15 %,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  27.10 %,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  14.45 %,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  6.35 %,  $\text{NaK}_2(\text{SO}_4)_2$  2.50 % y  $\text{CaO}$  0.45 %. Los compuestos provenientes de la cristalización de la fase líquida del clínquer por enfriamiento rápido tienen picos más anchos que los que crecen en estado sólido a alta temperatura en el horno. Estos materiales reales "con defectos" tienen picos anchos y la diferencia entre los datos de DPRXS y los de laboratorio no es espectacular. Sin embargo, tener un sistema de alta resolución permite obtener información microestructural como se comentará en la sección 3.1.3.

**3.1.2. DETERMINACIONES DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS 'AB INITIO'.** Cuando no se pueden obtener monocristales o microcristales, como se describió anteriormente, los datos de DPRXS de alta resolución permiten resolver las estructuras cristalinas. Se han resuelto estructuras de compuestos con propiedades muy interesantes como catalizadores,

tamices moleculares, materiales magnéticos, conductores iónicos, superconductores, compuestos con actividad farmacológica, etc. Compuestos con volúmenes de celda inferiores a  $1500 \text{\AA}^3$  se resuelven rutinariamente con datos de DPRXS. Se han resuelto estructuras de compuestos con celdas mayores pero el camino de la resolución estructural suele ser muy laborioso. En estos casos, la difracción de monocristales con tamaños micrométricos es una mejora muy importante.

La determinación de la estructura de un material policristalino tiene cuatro etapas bien diferenciadas: 1) autoindexación, 2) postulación de un grupo espacial basado en las extinciones sistemáticas, 3) resolución de la estructura o de un fragmento, y 4) refinamiento de la estructura completa. La etapa tercera suele ser la más complicada y se resuelven estructuras tanto en el espacio recíproco como en el real. Se usan métodos directos, técnicas de Patterson, métodos de Monte Carlo y recocido simulado, técnicas de optimización de entropía, métodos de simulación y búsqueda exhaustiva, etc.<sup>16</sup>.

**3.1.3. DEFECTOS EN CRISTALES REALES: MICROPARTICULAS Y TENSIONES.** Cuando se tienen datos de muy alta resolución significa que la contribución instrumental a la anchura de los picos es muy pequeña/despreciable. Por esto, se puede caracterizar el ensanchamiento de los picos debido a los procesos de fabricación del material o bien a su uso. Los defectos contribuyen a la anchura de los picos y se pueden distinguir los efectos originados por el tamaño real de los dominios

coherentes de difracción de los originados por las microtensiones. El primero no varía con  $2\theta$  (o  $d^*$ ) mientras que el segundo si lo hace. Se pueden estimar los 'tamaños de partícula' con datos de DPRXS y suelen ser anisotrópicos ya que las formas no son esféricas sino que los materiales reales generalmente cristalizan como agujas o

MUCHOS MATERIALES DE ALTO INTERÉS INDUSTRIAL Y TECNOLÓGICO SON MULTIFÁSICOS. EJEMPLOS CONOCIDOS POR TODOS SON LOS CLINQUERES, CEMENTOS O LAS SUPERALEACIONES.

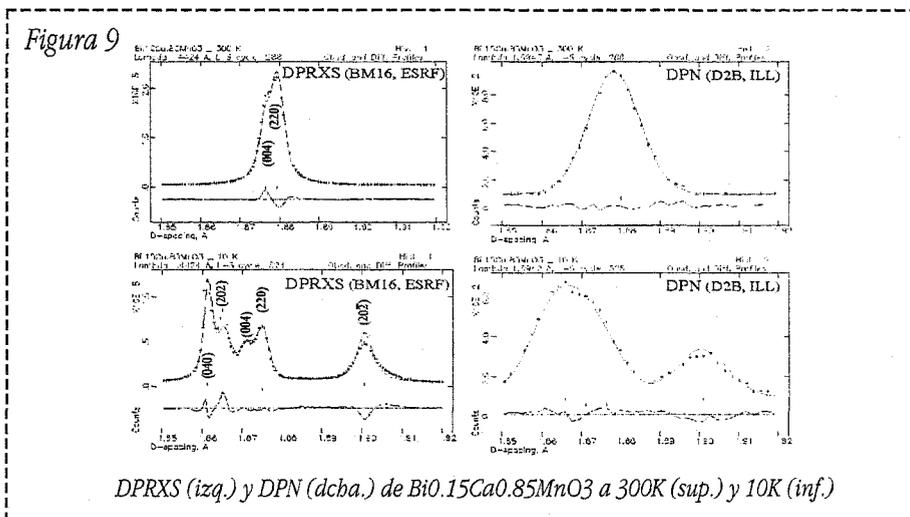
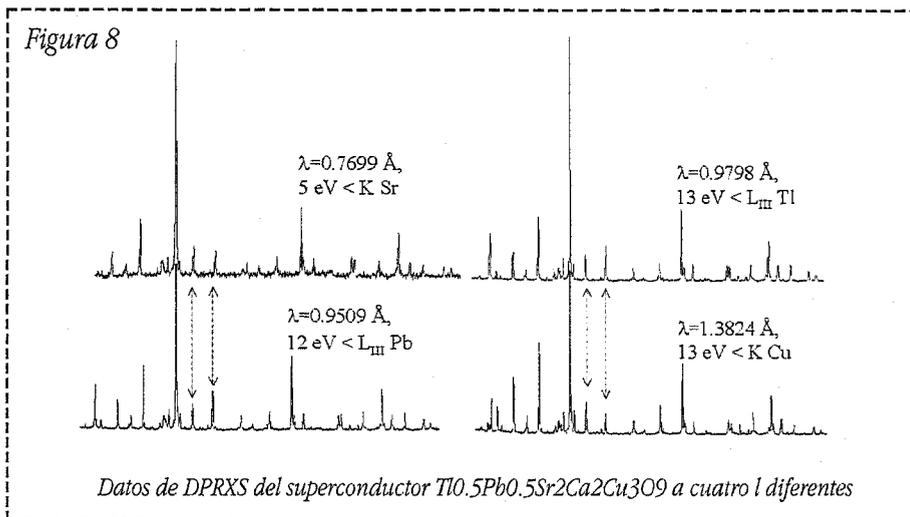
**La difracción resonante permite refinamientos composicionales que son imposibles de hacer mediante DPRX ya que, por ejemplo, permite distinguir entre Fe y Co que tienen prácticamente el mismo número de electrones.**

**Sin embargo, sus bordes de absorción son diferentes y eligiendo  $\lambda$  apropiadamente se puede disminuir el factor de difusión de un elemento en presencia del otro.**

plaquetas. Los valores medidos con esta técnica son menores que los observados en microscopía electrónica. Un ejemplo común del uso de estas técnicas es el estudio de la microestructura de las superaleaciones y la influencia que tienen los tratamientos térmicos y mecánicos.

### 3.2. Difracción resonante

Esta nueva técnica se basa en la dispersión anómala y permite obtener información específica sobre un elemento determinado en un sitio cristalográfico concreto. El factor de difusión de un átomo viene dado por la expresión,  $f = f_0 + f' + if''$ , donde el factor  $f_0$  depende del átomo en cuestión (de su número de electrones). Sin embargo,  $f'$  y  $f''$ , dependen de la energía de la radiación incidente y si se elige  $\lambda$  justo antes del borde de absorción de un elemento se puede disminuir *selectivamente* el valor del factor de difusión casi en un 20%. Esto significa que para muchos elementos se puede reducir el número de electrones que difractan a voluntad, dentro de unos límites. Esta técnica permite refinamientos composicionales que son imposibles de hacer mediante DPRX ya que, por ejemplo, permite distinguir entre Fe y Co que tienen prácticamente el mismo número de electrones. Sin embargo, sus bordes de absorción son diferentes y eligiendo  $\lambda$  apropiadamente se puede disminuir el factor de difusión de un elemento en presencia del otro. También se puede distinguir entre diferentes estados de oxidación, del mismo elemento, por las variaciones en la posición del borde de absorción<sup>17</sup>. La nueva técnica, **DAFS**, "Diffraction Anomalous Fine Structure" combina la selectividad atómica característica del EXAFS y la selectividad de los diferentes sitios cristalográficos y fases características de la difracción<sup>18, 19</sup>.



Como ejemplo se puede citar el estudio composicional de un superconductor de alta temperatura con estequiometría nominal:  $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_9$ . En la Figura 8 se presentan cuatro DPRXS grabados de esa muestra, en el difractómetro 2.3 (Daresbury, RU) en condiciones experimentales idénticas. Solo se cambió la posición del monocromador para elegir la energía de la radiación incidente justo por debajo de los bordes de absorción accesibles. Los difractogramas cambian y en la Figura 8 se destaca el cam-

bio en la intensidades relativas de dos picos. Esto se debe a la reducción selectiva de los valores de  $f'$  de los diferentes elementos. El refinamiento de Rietveld simultáneo de los cuatro difractogramas permitió entender las sustituciones atómicas<sup>20</sup>.

### 3.3. Estudios de transiciones de fases y transformaciones.

El estudio estructural y microestructural

**Existe una paradoja aparente en difracción de polvo: la calidad de los ajustes es mejor con datos de menor resolución. Ésto se debe a que los picos anchos se ajustan mejor aunque se dejan de detectar/obtener características y propiedades de la muestra. Así, los datos de DPRX de laboratorio generalmente se ajustan con factores de acuerdo mejores que los de sincrotrón.**

de transiciones de fase en sólidos es una de las áreas más excitantes de la materia condensada. Los datos de muy alta resolución permiten el estudio de distorsiones muy sutiles y hace posible su caracterización en función de la temperatura, gradientes químicos, o presión. Los procesos de cristalización y fusión de materiales complejos como polímeros y aleaciones avanzadas se pueden caracterizar por DPRXS grabando datos con rapidez usando detectores bidimensionales.

Como ejemplo de esta sección se puede citar la sutil segregación de fases que puede ocurrir en las manganitas que son óxidos de valencia mixta con  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  y que presentan magnetoresistencia colosal para composiciones determinadas. La muestra  $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$  parece monofásica a temperatura ambiente pero al bajar la temperatura se detectan dos fases: monoclinica y ortorrómbica. En la Figura 9 se muestra una ampliación seleccionada de los difractogramas de de rayos-X sincrotrón y de neutrones a 300 K y a 10 K ajustados por el método de Rietveld. Para poder comparar los datos, éstos se muestran en espaciados ( $\text{\AA}$ ) en lugar de en función del ángulo de difracción (grados). Los datos de difracción de neutrones (difractómetro: D2B, fuente de neutrones: ILL "Institut Max von Laue - Paul Langevin") no muestran la coexistencia de fases debido a la baja resolución intrínseca

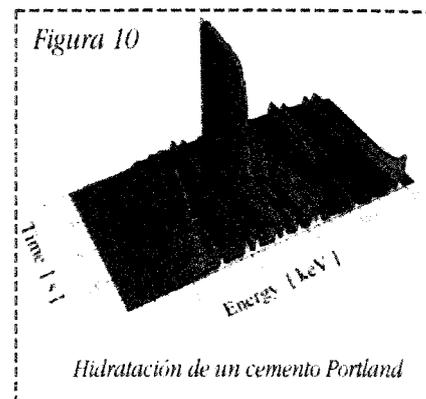
de la Difracción de Polvo de Neutrones, DPN.

Existe una paradoja aparente en difracción de polvo: la calidad de los ajustes es mejor con datos de menor resolución. Ésto se debe a que los picos anchos se ajustan mejor aunque se dejan de detectar obtener características y propiedades de la muestra. Así, los datos de DPRX de laboratorio generalmente se ajustan con factores de acuerdo mejores que los de sincrotrón. De igual forma, la calidad del ajuste de los datos de DPN suele ser mejor que la de los datos de DPRXS. La menor resolución de la DPN enmascara la información microestructural y en ocasiones no se detectan las distorsiones muy pequeñas. El modelo estructural resultante de un refinamiento es tanto mejor cuanto más *datos* se incluyan, donde datos son reflexiones que no estén totalmente solapadas y no puntos en el difractograma. Para resolver problemas muy complejos es importante refinar el

modelo con el mayor número de datos posibles, por lo que los trabajos que presentan refinamientos combinados de DPRX(S) y DPN son cada vez más comunes.

### 3.3. Cinéticas y estudios *in situ*.

Los experimentos de DPRXS con resolución temporal permiten el seguimiento de reacciones químicas y la caracterización de sus cinéticas. Es muy importante identificar fases



que comienzan a formarse en estas reacciones y que no tienen porque ser las estables. Identificar dichas fases, en las condiciones industriales apropiadas, así como su caracterización estructural es posible. La comprensión de estas reacciones permite la mejora en los procesos de producción. Un ejemplo clásico del uso de DPRXS en función del tiempo es el estudio de la hidratación de cementos Portland que se muestra en la Figura 10<sup>21</sup>. Se puede observar como se forma una fase metaestable que desaparece en ~200 segundos. En este caso el experimento se realizó en la línea ID9 del ESRF y se midieron los espaciados de la muestra en función de la energía de los fotones sincrotrón a un ángulo de difracción fijo, técnica de dispersión en energías.

### 4. FUTURA LÍNEA ESPAÑOLA EN EL SINCRÓTRON ESRF

El documento donde se detallan las características técnicas y prestaciones que se esperan de la línea española **SpLine** "Spanish CRG beamline", que se situará en el iman de curvatura BM25 del ESRF, está en la web [http://www.esrf.fr/exp\_facilities/bm25\_handbook.html]. La línea será otra de las **CRG** "Collaborating Research

LOS EXPERIMENTOS DE DPRXS CON RESOLUCION TEMPORAL PERMITEN EL SEGUIMIENTO DE REACCIONES QUIMICAS Y LA CARACTERIZACION DE SUS CINÉTICAS. ES MUY IMPORTANTE IDENTIFICAR FASES QUE COMIENZAN A FORMARSE EN ESTAS REACCIONES Y QUE NO TIENEN PORQUE SER LAS ESTABLES.

***Además, también se podrán grabar datos con rapidez mediante un detector bidimensional. Mientras tanto, hay varias líneas en el ESRF y en Daresbury (el sincrotrón inglés con acceso de europeos a través de un proyecto financiado por la Unión Europea) que se pueden utilizar para realizar experimentos.***

Group" que operan en el ESRF y que son propiedad de un país o consorcio de países. Nuestra línea tendrá dos estaciones experimentales que operarán independiente y simultáneamente. En la cabaña **A** se realizarán medidas de difracción de polvo o de EXAFS. En la cabaña **B** se realizarán medidas de difracción de macromoléculas, o de microcristales, o de superficies, o de difracción a ángulos bajos. El científico encargado del diseño y cons-

trucción de **SpLine** es el Dr. Germán Castro [castro@esrf.fr] y además hay científicos responsables de las diferentes áreas que deben ser inicialmente los nexos de unión entre los usuarios y la línea.

La fecha de comienzo de operación de las técnicas que se sitúan en la cabaña **B**, será aproximadamente a mediados del 2001. Se prevé que la técnica de DPRXS, localizada en la cabaña **A**, entre en operación a principios del 2002.

Se dispondrá de un difractor de alta resolución con cristal analizador y detector puntual. Además, también se podrán grabar datos con rapidez mediante un detector bidimensional. Mientras tanto, hay varias líneas en el ESRF y en Daresbury (el sincrotrón inglés con acceso de europeos a través de un proyecto financiado por la Unión Europea) que se pueden utilizar para realizar experimentos.



## REFERENCIAS

1. R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands "Física, Vol. I: Mecánica, Radiación y Calor", secciones 34-3 y 34-4 (pp 34-5 a 34-10), Fondo Educativo Interamericano, 1971.
2. K.S. Thorne "Agujeros Negros y Tiempo Curvo", pp 308-318, Crítica, 1995.
3. S.S. Hasnain, J.R. Helliwell, H. Kamitsubo, (Eds.) Journal of Synchrotron Radiation, 1997, 4, (parte 6), 315-405.
4. J.R. Helliwell, Acta Cryst. Section A 1998, 54, 738-749.
5. "Applications of Synchrotron Radiation", C.R.A. Catlow, P. Day (Eds.) Blackie & Sons, 1990.
6. H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 1969, 2, 65-71.
7. L.B. McCusker, R.B. VonDreele, D.E. Cox, D. Louer, P. Scardi, J. Appl. Cryst. 1999, 32, 36-50.
8. "The Rietveld Method", R.A. Young (Ed.) Oxford University Press, 1993.
9. J.I. Langford, D. Louer, Rep. Prog. Phys. 1996, 59, 131-234.
10. M.A.G. Aranda, Anales de Química, International Edition 1998, 94, 107-119.
11. R.J. Nelmes, M.I. McMahon, J. Synchrotron Rad. 1994, 1, 315-405.
12. R.J. Cernik, P. Barnes, Rad. Physics and Chemistry 1995, 45, 69-73.
13. M.J. Harding, J. Synchrotron Rad. 1996, 3, 250-259.
14. R.W. Broach, R.L. Bedard, S.G. Song, J.J. Pluth, A. Bram, C. Riekel, H.P. Weber, Chem. Mater. 1999, 11, 2076-2080.
15. S. Raymond, B. Henrissat, D.T. Qui, Á. Kvik, H. Chanzy, Carbohydr. Res. 1995, 277, 209-229.
16. K.D.M. Harris, M. Tremayne, Chem. Mater. 1996, 8, 2554-2570.
17. J.P. Attfield, Nature 1990, 343, 46-49.
18. I.J. Pickering, M. Sansone, J. Marsch, G.N. George, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6302-6311.
19. J. Vacinova, J.L. Hodeau, P. Wolfers, J.P. Lauriat, E. Elkaim, J. Synchrotron Rad. 1995, 2, 236-244.
20. M.A.G. Aranda, D. Sinclair, J.P. Attfield, Physica C 1994, 221, 304-310.
21. A.C. Jupe, X. Turrillas, P. Barnes, C. Hall, D. Hausermann, M. Hanfland, Phys. Rev. B 1996, 53, R14697.