

2016-JUBILEO DEBYE-RIETVELD

Cien años de difracción de rayos X en polvos y cincuenta años de la obtención de estructuras cristalinas a partir de difractogramas de polvos

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Aunque los rayos X habían sido descubiertos por Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923) en 1895, su naturaleza no fue claramente comprendida hasta casi una década después. El punto de partida para la aplicación de rayos X en experimentos de difracción y el hecho de que los cristales pueden actuar como red de difracción para esta radiación fue sugerida por Max von Laue (1879-1960), y confirmada experimentalmente por varios trabajos de discípulos suyos, en la Universidad de Munich, en 1912 [1].

Un difractómetro produce ondas de frecuencias conocidas, que vienen determinadas por el tipo de fuente que se utiliza. Por lo dicho, y para hacer experimentos de difracción en cristales, la fuente es la radiación X. Cuando estas ondas llegan a la muestra cristalina, los átomos de la misma actúan como red de difracción produciendo puntos brillantes a determinados ángulos. Midiendo los ángulos a los cuales se observan estos puntos brillantes, se pueden determinar los espaciados de la red de difracción, utilizando la Ley de Bragg [2,3]. Debido a que la misma muestra está actuando de red de difracción, estos espaciados son los espaciados interatómicos.

La diferencia entre la difracción originada por un monocristal o un polvo microcristalino, es el grado de textura de la muestra. Los monocristales poseen la máxima textura y se dice que son anisotrópicos. Por el contrario, en la difracción de un polvo cada posible orientación cristalina está igualmente presente en la muestra, y este es el caso que se dice isotrópico.

La difracción de rayos X en polvos opera bajo la presunción de que la muestra está orientada aleatoriamente. Por lo tanto, un número estadísticamente significativo de cada plano de la estructura cristalina estará en la orientación adecuada para difractar la radiación X. Esto significa que cada plano de la red estará representado en el difractograma. En la práctica, muchas veces la muestra se va rotando mientras se efectúa la medida, para evitar los efectos de texturado y lograr la aleatoriedad requerida [2]. Este método, consistente en la utilización de polvos microcristalinos para la obtención de información estructural, fue desarrollado por el físico holandés Peter Debye, y su discípulo Paul Scherrer en 1916, en la Universidad de Göttingen [4].

Independientemente, en los Estados Unidos de NA, el físico e ingeniero Albert W. Hull (1880-1966) logró desarrollar la misma metodología [2,5,6], determinando con ella la estructura del hierro [7] y otros metales [6]. Estos trabajos fueron publicados en 1917 pero recién después de finalizada la Primera Guerra Mundial, Hull tomó conocimiento del trabajo publicado en Alemania el año anterior. Por ese motivo, y dada la simultaneidad de ambos descubrimientos, el método se llamó a veces método de Debye-Scherrer-Hull [6].

En un experimento de este tipo, cuando la radiación dispersada se colecta en un detector plano (p.ej. una placa fotográfica), los promedios rotacionales conducen a la aparición de bien definidos anillos de difracción alrededor del eje del haz, como se muestra en la Fig. 1, en lugar de los puntos discretos de Laue observables en la difracción de monocristales.

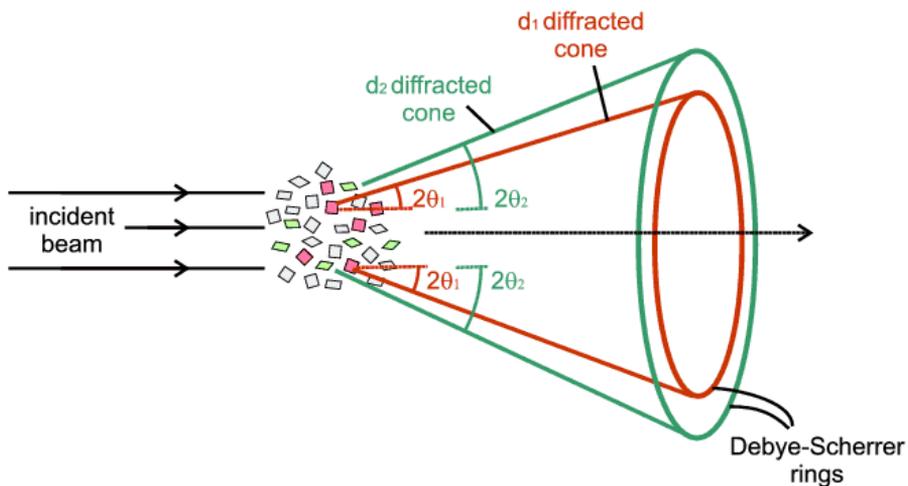


Fig. 1. Experiencia de difracción con una placa fotográfica como detector plano, mostrando dos conos concéntricos (con ángulos $2\theta_1$ y $2\theta_2$).

Cuando el haz de rayos X atraviesa la muestra policristalina, el mismo encuentra miles de granos de polvo, cada uno de los cuales es un microcristal con una orientación diferente. Entre estos granos algunos estarán orientados de manera tal que un particular conjunto de planos cristalinos (hkl) presentan el ángulo adecuado para interactuar y reflejar el haz de rayos X. La reflexión ocurre en una dirección tal que da un ángulo 2θ con el haz incidente; esta apertura angular alrededor del eje genera un cono y para cada solución de la ecuación de Bragg

$$\theta = \text{sen}^{-1} (n\lambda/2d_{hkl})$$

existe un cono de este tipo. Los diferentes valores de ángulo θ , generarán los anillos de difracción concéntricos alrededor del eje. Midiendo el radio de estos

anillos, y conociendo la distancia entre la muestra y la placa, resulta relativamente sencillo determinar los valores del ángulo [2].

Posteriormente, en vez de coleccionar esos anillos en forma de imágenes fotográficas, se comenzaron a utilizar detectores electrónicos, que directamente grafican los picos de difracción en función del ángulo de dispersión 2θ , como se muestra en la Fig. 2, generando los típicos diagramas de difracción de polvos.

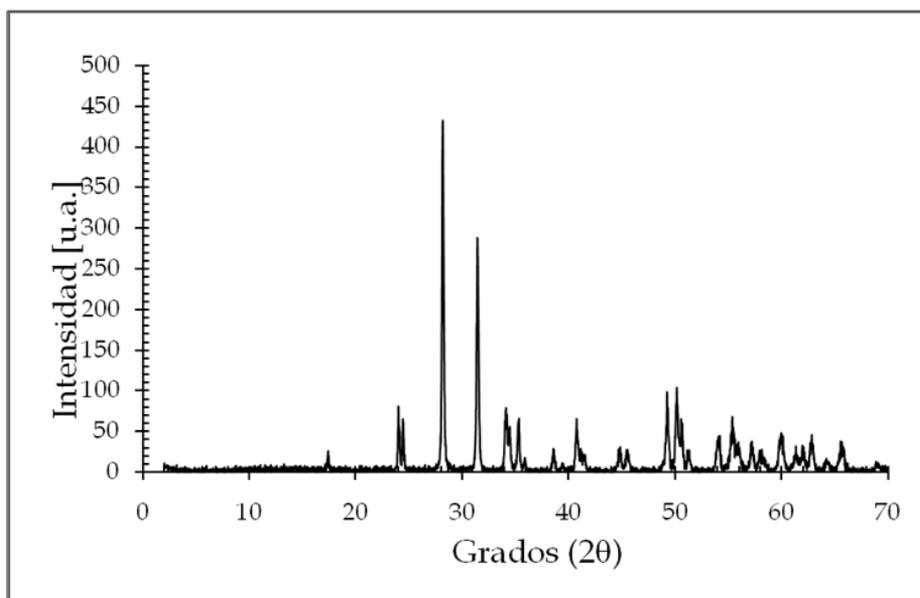


Fig.2. Diffractograma de rayos X de una muestra policristalina.

Hay un variado tipo de información contenida en estos difractogramas, a saber:

- la posición de los picos de difracción (valores de 2θ en los que están localizados).
- Valor de los espaciados interplanares d_{hkl} que pueden obtenerse directamente a partir de esos valores de θ y la ecuación de Bragg.
- Intensidades de los picos.
- Ancho medio de los picos.

Y, precisamente, las aplicaciones del método derivan directamente de toda esa información, como comentaremos brevemente a continuación.

La difracción de rayos X en polvos ofrece un método relativamente rápido y no-destrutivo, para la identificación de sustancias y para la

caracterización de materiales en los más diversos campos como la mineralogía, la arqueología, la metalurgia, la industria química y farmacéutica, la ciencia forense, entre otras. Asimismo, es también una técnica valiosa para el rápido análisis de mezclas multi-componente. La identificación se hace recurriendo a sustancias patrones o, más habitualmente, mediante la utilización de bases de datos como las bien conocidas “powder diffraction files” (PDF) desarrolladas por el International Centre for Diffraction Data. Estas contienen para cada compuesto químico, especie mineral, metales puros o aleaciones, el listado de los espaciados interplanares d_{hkl} y las intensidades relativas de cada pico. En muchos casos, incluyen también información sobre la dimensión de las celdas unitarias, grupo espacial y densidad del compuesto. En la actualidad esta base contiene ya más de 600.000 fichas.

Dado que la posición de los picos de difracción está enteramente determinada por el tamaño y la geometría de la celda, una segunda aplicación muy valiosa es la posibilidad de determinar los parámetros de la celda unitaria del compuesto estudiado. Cada pico representa un cierto plano reticular y puede, consecuentemente, ser identificado por su índice de Miller (hkl). Utilizando alguna información adicional puede ser relativamente simple determinar el sistema cristalino al cual pertenece la muestra estudiada y, en el caso de alta simetría (cúbica, tetragonal, hexagonal), esto resulta relativamente sencillo. Y una vez conocido el sistema cristalino, y mediante la utilización de las ecuaciones parametrales adecuadas [2,8], se pueden indiciar todos los picos y determinar los parámetros de la celda unitaria. Además, para ello existen diversos métodos gráficos, analíticos y computacionales que permiten realizar esta tarea en forma relativamente rápida y sencilla.

Dado que los parámetros de las celdas unitarias dependen de la temperatura y la presión, la difracción de polvos puede combinarse con sistemas de control de temperatura o presión. Cuando estas variables termodinámicas varían, las posiciones de los picos de difracción también variarán, indicando mayores o menores espaciados a medida que la celda se va distorsionando. La información así obtenida permite obtener los valores de los tensores de expansión térmica y el módulo de volumen y, eventualmente, determinar la ecuación de estado del material.

De igual manera, resulta posible el estudio *in situ* de cambios o transiciones de fase. Cuando ocurre un cambio de fase pueden aparecer o desaparecer picos de difracción, de acuerdo a la simetría de la nueva fase. Y estos cambios de simetría, eventualmente, también pueden ser analizados cuantitativamente.

Otra información interesante que encierran los difractogramas de polvo es la relacionada al tamaño de las partículas. La misma esta contenida en el ancho medio de los picos de difracción. El análisis se hace habitualmente en

base a la llamada “ecuación de Scherrer”, publicada por este autor en 1918, cuando todavía trabajaba en Göttingen. Esta ecuación puede escribirse como:

$$\tau = k\lambda/\beta\cos\theta$$

Donde:

τ es el tamaño medio del dominio cristalino.

K es un factor de tamaño adimensional, con un valor próximo a 1.

λ es la longitud de onda del haz de rayos X.

β es el ancho de pico a la mitad de su máxima intensidad, en radianes.

θ es el ángulo de Bragg.

Finalmente, hay que consignar que si bien es posible determinar la estructura de un cristal a partir de datos de difracción de rayos X en polvos, al menos para cristales de alta simetría [8], este procedimiento es extremadamente tedioso y complejo y, en general, ha sido poco utilizado.

En este contexto, el avance más importante ha sido indudablemente la introducción del método de Rietveld, que permite obtener la estructura tridimensional completa de un sólido cristalino a partir de datos de polvo.

Uno de los problemas principales en el análisis de un difractograma de polvos, con fines estructurales es la presencia de reflexiones superpuestas, razón por la cual no toda la información necesaria para el cálculo está directamente disponible. La solución obvia es la de poder incluir en el análisis estructural las intensidades integradas de todos los picos de difracción compuestos. Para ello, Rietveld desarrolló un método de calculo adecuado y lo aplicó inicialmente, a partir de 1966, al análisis estructural de muestras policristalinas investigadas por difracción de neutrones [9,10]. A partir de mediados de los años'70 el método comenzó también a aplicarse a datos obtenidos por difracción de rayos X.

En esta metodología se considera al difractograma de un material policristalino como una función matemática del ángulo de difracción y de los parámetros estructurales. Estos últimos dependen del ordenamiento espacial de los átomos, o sea directamente de la estructura cristalina. Partiendo de un modelo inicial del ordenamiento atómico, estos parámetros, y adicionalmente algunos parámetros instrumentales, se continúan refinando, utilizando una metodología de mínimos cuadrados. Esta secuencia de refinamiento se repite

tantas veces hasta que, en el caso ideal, no haya diferencias entre el difractograma calculado y el experimentalmente medido.

En la Fig. 3 se muestra un ejemplo típico de este análisis, la curva superior muestra el difractograma experimental y la de abajo la diferencia con respecto a los valores calculados. Entre las dos, se muestran las posiciones de los picos calculados.

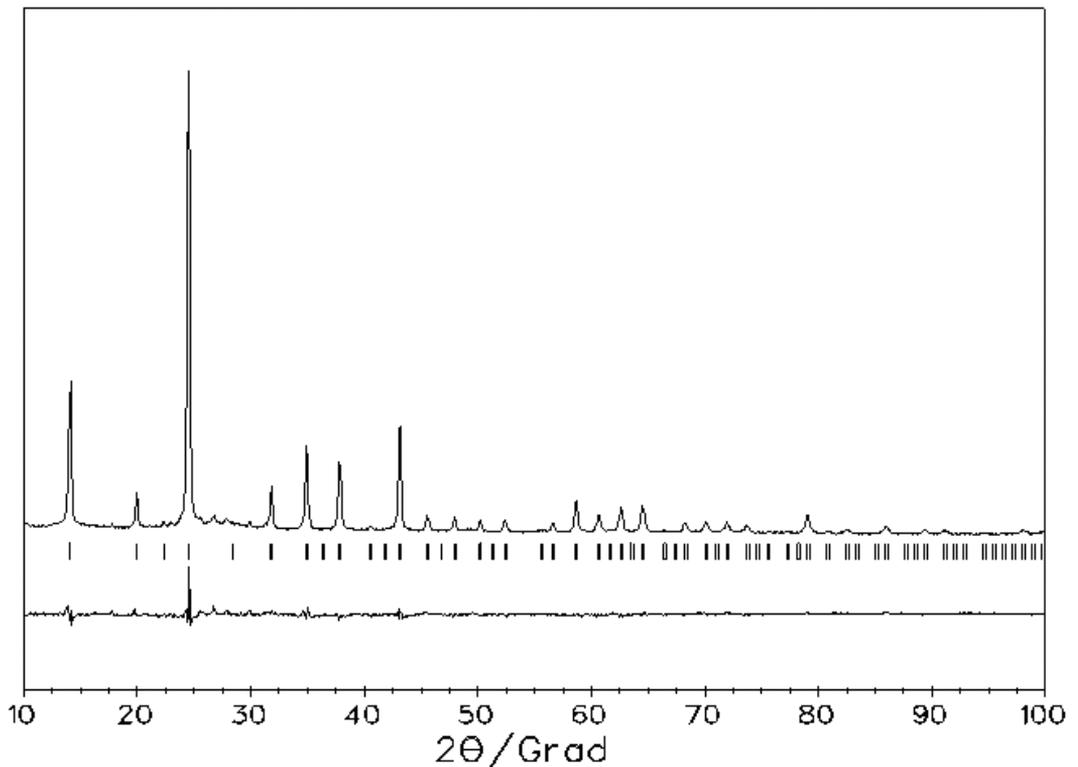


Fig. 3. Ejemplo de un refinado estructural por el método de Rietveld.

La aparición de nuevas y más poderosas herramientas computacionales y toda la tecnología conexas ha expandido notablemente la utilización de esta metodología y han ido apareciendo nuevos programas para la utilización de la misma. Entre los más usados podemos mencionar el RIETAN de Fujio Izumi, el DBWS de Ray Young, el GSAS de Bob von Dreele y el FULLPROF de Juan Rodríguez-Carvajal. Asimismo, un análisis de la literatura a través de Google Science, entre 1967 y 2007, muestra un notable incremento de la utilización de esta herramienta, con más de 2.000 publicaciones en cada uno de los últimos cinco años de ese período [11].

En años recientes el método ha comenzado también a utilizarse crecientemente para el análisis cuantitativo de muestras multi-componente, con muy buenos resultados y también se ha empezado a aplicar al estudio estructural de pequeñas proteínas [11].

APENDICE

Bosquejos biográficos

1. Peter Debye

Petrus Josephus Wilhelmus Debije nació en Maastricht, Países Bajos, el 24 de marzo de 1884. En 1901 recibió su grado de Ingeniero Electricista en la Universidad Técnica de Aachen (Alemanai), y donde tuvo también la primera oportunidad de relacionarse con Arnold Sommerfeld.

En 1906, Sommerfeld recibió la invitación de trasladarse a Munich, llevando a Debye como su asistente. Éste desarrolló allí su Tesis Doctoral, aprobada en 1908. En 1911, cuando Einstein se trasladó como Profesor a Praga, Debye ocupó su cargo como Profesor de Física Teórica, en Zurich. Posteriormente, en 1912 se trasladó a Utrecht y en 1913 pasó al Instituto de Física de la Universidad de Göttingen, del cual fue Director hasta 1920, periodo durante el cual desarrolló el trabajo cuyo centenario estamos recordando. Ese año retornó a Zurich y en 1927 se instaló en Leipzig. Finalmente, sucediendo otra vez a Einstein, fue designado Director del Instituto de Física Kaiser Wilhelm, en Berlin.



En 1940, dejó Alemania y se trasladó a los Estados Unidos de NA, trabajando en el Departamento de Química de la Cornell University, Ithaca, Nueva York, obteniendo la ciudadanía estadounidense en 1946. En esa

Universidad trabajó hasta su retiro en 1952, falleciendo en Ithaca el 2 de noviembre de 1966.

En cuanto a sus contribuciones científicas más importantes debe mencionarse que en 1912 introdujo modificaciones a la teoría del calor específico de los sólidos desarrollada por Einstein, desarrollos que constituyeron uno de los primeros éxitos teóricos de la mecánica cuántica. Trabajó con Sommerfeld, en la extensión de la teoría atómica de Bohr, introduciendo las órbitas elípticas en el modelo. En 1923, y en colaboración con su asistente Erich Hückel desarrolló una mejora en la teoría de Arrhenius sobre conductividad electrolítica, conocida ahora como teoría de Debye-Hückel.

Una gran parte de su actividad estuvo centrada en el estudio de problemas vinculados a la estructura molecular, en particular al estudio de momentos dipolares de moléculas. Incluso, los momentos dipolares se miden actualmente en *unidades Debye*.

En 1936 obtuvo el Premio Nóbel de Química por sus contribuciones al conocimiento de la estructura molecular a través de sus investigaciones de momentos dipolares y sus estudios sobre difracción de rayos X y electrones en gases. Asimismo fue honrado con numerosos doctorados honorarios y recibió una innumerable serie de distinciones y honores de numerosas Academias e instituciones universitarias [12], incluso de parte de nuestra Academia, como se comentará en el apartado siguiente.

Peter Debye y la ANCEF

Durante el año 1960, y con motivo de los festejos del Sesquicentenario de la Revolución de Mayo, el gobierno nacional impulsó la organización de una serie de reuniones científicas de alto nivel, encomendando su implementación a nuestra Academia. El entonces presidente de la ANCEF, Dr. Abel Sánchez Díaz, conjuntamente con el académico Bernardo Houssay se ocuparon de esta importante tarea. Para uno de esos ciclos de conferencias, invitaron a cuatro Premios Nobel: el suizo Daniel Bovet (1907-1992), Premio Nobel de Medicina en 1957, el británico Archibald V. Hill (1886-1977), Premio Nobel de Medicina en 1922, el estadounidense Wendell M. Stanley (1904-1971), Premio Nobel de Química en 1946 y a Peter Debye quien, como vimos, había obtenido el Premio Nobel de Química en 1936.

En la Sección Notas y Comentarios del volumen 15 de los *Anales* de nuestra Academia (pp 129-130) se encuentra un breve resumen de estas actividades y al mismo tiempo se destaca el hecho que, aprovechando la visita de Debye a nuestro país, la Academia decidió incorporarlo como Académico

Honorario. El acto formal de incorporación se realizó el 8 de setiembre de 1960, en una reunión pública extraordinaria realizada en el Aula Magna de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, en el viejo edificio de la calle Perú 222.

La presentación estuvo a cargo del académico Teófilo Isnardi [13] quien en su exposición hizo una detallada descripción de las contribuciones científicas fundamentales del nuevo académico. A continuación, Debye pronunció una conferencia en inglés sobre el tema “Interpretación y medición de fuerzas moleculares”. Una síntesis, de esta conferencia, traducida al español, puede encontrarse también en nuestros *Anales* [14].

En el marco de la mencionada visita, Debye participó también, junto a Houssay, y a los otros tres premiados Nobel invitados, en una mesa redonda que fue seguida con gran interés y entusiasmo por una enorme cantidad de público (*Anales* 15, pp. 129-130).

Otro hecho muy interesante y valioso, relacionado nuevamente a Debye, ocurrió cinco años después. En 1964 la Academia celebró los noventa años de su creación (1874-1964) y con tal motivo, entre otras cosas invitó a diversos académicos titulares y a varios honorarios y correspondientes a contribuir con artículos científicos de su autoría al volumen 20 de los *Anales* que fue editado como número extraordinario para conmemorar esa fecha. Este volumen especial contó con una contribución de Debye y, como dijo el Presidente Sánchez Díaz en el Proemio del mismo, esta contribución constituyó sin duda uno de los últimos trabajos publicados por Debye, ya que el mismo falleció poco tiempo después.

Además de Debye, a este número contribuyó otro Premio Nobel, Severo Ochoa (quien presentó un trabajo en colaboración con uno de sus becarios argentinos de ese momento, J.B. Cannata). Asimismo, hay trabajos de Julio Palacios (académico correspondiente en Madrid), Leopoldo Escandet (académico correspondiente en Toulouse) y J. Dat, Telémaco van Langendonck (académico correspondiente en San Pablo), Gerald M. Clemence (académico correspondiente en New Haven, Conn.) y de nuestros académicos titulares Pedro Cattáneo y Luis A. Santaló.

El trabajo presentado en esa ocasión por Debye, lleva el título “Critical opalescence and the range of molecular forces” [15] y en el mismo, su autor extiende conceptos planteados en su conferencia de incorporación, analizando nuevas implicancias, basadas en el desarrollo alcanzado por la temática durante los últimos cuatro años.

2. Paul Scherrer

Paul Herman Scherrer, nació en St. Gallen, Suiza, el 3 de febrero de 1890. Inició sus estudios universitarios en la ETH de Zurich, pasando luego por un breve período por Königsberg y graduándose finalmente en Física en la histórica Universidad de Göttingen. Su Tesis Doctoral versó sobre el efecto Faraday en la molécula de H_2 y, durante el desarrollo de la misma, junto con su tutor, Peter Debye, desarrollaron el método de difracción de rayos X en polvos. Scherrer siguió trabajando posteriormente en este tema, llegando a desarrollar en 1918 la ya mencionada ecuación que lleva su nombre.



En 1920 volvió a Zurich, convocado como Profesor de Física Experimental en la ETH y en 1925 organizó allí la primera conferencia de Física de la post-guerra. En 1927 fue designado Director del Instituto de Física y comenzó a dedicarse a la física nuclear. El primer ciclotrón instalado en Zurich en 1940, fue construido bajo su dirección. Asimismo, tuvo activa participación en todas las actividades nucleares encaradas en su país, incluso la instalación del CERN, en los alrededores de Ginebra, en 1954.

Su visión de futuro y su vasto interés en muchas ramas de la Ciencia lo constituyeron también en una figura líder e impulsor de nuevos desarrollos en los campos de la física de partículas, la física del estado sólido y la electrónica. Sus contribuciones se consideran vitales para el elevado nivel científico que alcanzaron las universidades suizas.

Falleció en Zurich el 29 de setiembre de 1969 [16].

En su homenaje se erigió en 1988 el Instituto Paul Scherrer, en las cercanías de Villigen (cantón Aargau); este Instituto es en la actualidad el mayor Instituto de investigaciones en Ciencias Naturales e Ingeniería de Suiza. El mismo se dedica a la investigación en tres grandes áreas: Materia y materiales; Energía y medio ambiente y Salud humana, desarrollando tanto investigación básica como aplicada [16].

3. Hugo Rietveld

Hugo M. Rietveld nació en La Haya, Países Bajos, el 7 de marzo de 1932, convirtiéndose en uno de los más destacados cristalógrafos del siglo XX. Finalizados sus estudios secundarios en su país natal, se trasladó a Australia, donde realizó estudios de Física en la University of Western Australia, en Perth. En el marco de su Tesis Doctoral que fue aprobada en 1964, trabajó en estudios con difracción de neutrones que se realizaron en el reactor nuclear de Sydney. Terminado ese trabajo retornó a los Países Bajos, trabajando como investigador en la Fundación de Investigaciones Energéticas, en Petten donde, inicialmente se dedicó especialmente al estudio de uranatos y otros compuestos cerámicos, por difracción de neutrones [11].



Recibió numerosos premios, honores y distinciones por el desarrollo de la metodología que lleva su nombre y se retiró de la actividad académico-científica en 1992.

Referencias

- [1] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **66**, 7 (2014).
- [2] L.V. Azárov & M.J. Buerger, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1958.
- [3] J.P. Glusker, M. Lewis & M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, Verlag Chemie, New York, 1994.
- [4] P. Debye & P. Scherrer, *Z. Physik* **17**, 277 (1916).
- [5] A.W. Hull, *Phys. Rev.* **10**, 661 (1917).
- [6] C.G. Suits & J.M. Lafferty, *Albert Wallace Hull, A Biographical Memoir*, National Academy of Sciences, Washington DC, 1970.
- [7] A.W. Hull, *Phys. Rev.* **9**, 84 (1917).

- [8] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Publ. Co., Reading, MA, 1956.
- [9] H. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **20**, 508 (1966).
- [10] H. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967).
- [11] H. Rietveld, *Z. Kristallogr.* **225**, 545 (2010).
- [12] Peter Debye-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1936 (27. June. 2016).
- [13] T. Isnardi, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **15**, 55 (1960).
- [14] P. Debye, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **15**, 67 (1960).
- [15] P. Debye, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **20**, 11 (1965).
- [16] Wer war Paul Scherrer? Paul Scherrer (1890-1969). Eine Kurzbiografie. Paul Scherrer Institut (<https://www.psi.ch/about/wer-war-paul-scherrer>).

Manuscrito presentado y aceptado en agosto de 2016.