ADJUDICACIÓN AUTOMÁTICA DE ÍNDICES DE MILLER A LAS REFLEXIONES DE LOS DIAGRAMAS DE POLVOS OBTENIDOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X, CONOCIENDO LOS PARÁMETROS APROXIMADOS DE LA CELDA ELEMENTAL. CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE LA BENZOÍNA ($C_{14}H_{12}O_2$)

F. Fajardo
O. Durruthy
R. Pomes

Facultad Física-Matemática
Universidad de Oriente, Santiago de Cuba

ABSTRACT

In this work it report a program in FORTRAN 10-H for assign automatically Miller indices to the x-ray reflections in powder patterns when the approximation values of unit cell parameter are known.

Differents sources of systematic errors in the diffractometer and a quantitative reliability criterion in the indices assigned to the pattern are analyzed.

These results are used for crystallographical characterization of a powder diffraction pattern of benzoin giving these: $a = 10,642 \pm 0,007A^{\circ}$ $b = 16,681 \pm 0,010A^{\circ}$; $c = 5,565 \pm 0,001 A^{\circ}$ and $\gamma = 111,17 \pm 0,05^{\circ}$. Space group $P2_1/c$, $V = 921 \pm 1A^{\circ 3}$ $Z = 4$, $D_x = 1,38\ g/cm^3$.

RESUMEN

En este trabajo se reporta un programa en lenguaje FORTRAN 10-H, para la adjudicación automática de índices de Miller, para cualquier sistema cristalino, a las reflexiones de un diagrama de polvos obtenido por difracción de rayos X, conociendo los parámetros aproximados de la celda elemental.

Se analizan las diferentes fuentes de errores sistemáticos del método difractométrico, así como criterios cuantitativos para la confiabilidad de la asignación de índices.

Estos resultados se aplican a la benzoína ($C_{14}H_{12}O_2$), lográndose la caracterización cristalográfica de la misma, partiendo de un diagrama de polvos y obteniéndose los siguientes resultados: $a = 10,642 \pm 0,007A^{\circ}$; $b = 16,681 \pm 0,010A^{\circ}$; $c = 5,565 \pm 0,001\ A^{\circ}$; $\gamma = 111,17 \pm 0,05^{\circ}$; $V = 921 \pm 1\ A^{\circ 3}$; $Z = 4$; $D_x = 1,38\ g/cm^3$; simetría monoclínica y grupo espacial $P2_1/c$. La aplicación del criterio cuantitativo de Wulf para la benzoína da resultados altamente satisfactorios.

INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de los sistemas de detección y la computación electrónica el método de polvos en el análisis de materiales ha aumentado considerablemente el volumen de información que es posible obtener del experimento, lo que lo convierte en un poderoso instrumento para el investigador.

El aspecto central del método de polvos radica en la adjudicación de los índices de Miller a las reflexiones de los rayos X en los planos cristalinos, tarea esta que requiere de gran trabajo a medida que disminuye la simetría de los sistemas cristalinos.

DESARROLLO DEL TEMA

En múltiples oportunidades es posible además de obtener el material cristalino en forma de polvo, también en forma de monocristales que sirvan para determinar, los parámetros lineales y angulares de la celda elemental, así como su grupo espacial mediante las técnicas de Laue, Rotación, Oscilación, Weisemberg, /1,2,3/. Un criterio para la comprobación de la selección correcta de la celda elemental, así como sus parámetros lineales y angulares, está dado por la posibilidad de asignación de índices de Miller a los máximos de difracción de un diagrama de polvos, partiendo de la información obtenida del experimento con monocristales. /4/ Comprobada la co-

rrecta selección de la celda elemental, es posible efectuar el cálculo preciso de los parámetros lineales y angulares de la celda, tomando en consideración los criterios dados por Afonina-Filatov /5/.

En el programa elaborado por nosotros para la adjudicación de índices de Miller, es necesario introducir como datos iniciales los valores de θ_i , los valores aproximados de los parámetros lineales y angulares de la celda y un conjunto de constantes que permiten el cálculo de todos los posibles índices de Miller (h,k,ℓ) que se desean investigar.

El programa calcula los $Q_{Teóricos}$, según la fórmula que se reporta en /6/.

$$Q_{TEC} = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + \ell^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2k\ell b^*c^*\cos\alpha^* + 2\ell hc^*a^*\cos\beta^*$$

donde a^*, b^*, c^*, α^*, β^* y γ^* son los parámetros de la red recíproca.

Estos valores se comparan con los $Q_{Experimentales}$ /6/, obtenidos del experimento.

$$Q_{exp} = \frac{1}{d^2_{hk\ell}}$$

y dónde d_{hkl} se obtiene de la ecuación de Bragg.

Los ángulos θ_i pueden ser medidos muy fácilmente de un diagrama de polvo obtenido bien por la técnica fotográfica o difractométrica.

Posteriormente el programa compara estos valores de $Q_{Teo.}$ y $Q_{Exp.}$ con un nivel de exactitud que es fijado de antemano por

el investigador, escribiendose todos los posibles valores de $Q_{Teo.}$ y los índices (h,k,ℓ) que a ellos corresponden, que se encuentren dentro del rango de exactitud dado, para cada uno de los $Q_{Exp.}$ determinados en el experimento.

Debido a que la mayor parte de las investigaciones de polvos se realizan por la técnica difractométrica, es necesario hacer énfasis en la medición de la posición de las líneas correspondientes a los máximos de difracción, ya que la correcta asignación de índices dependerá de la exactitud con que se midan los θ_i .

El difractómetro con contador, registra la distribución de intensidades en forma de perfil (pico) que se extiende en un intervalo angular suficientemente ancho y es necesario definir para que punto debe realizarse el cálculo de la posición de la línea; este punto debe ser o bien el máximo del pico o su centro de gravedad. Con mayor frecuencia se utiliza el máximo del pico. Cuando éste es suficientemente estrecho encontrar el máximo no es una tarea difícil y puede realizarse visualmente, si esto no es posible recomendamos realizar el perfil de la línea mediante mediciones discretas (por puntos), alrededor de la posible posición del máximo. Esta y otras recomendaciones en forma detallada aparecen en el trabajo de Taylor, Mack y Parrish /7/.

Es evidente que la exactitud con que puede fijarse la posicion del máximo del pico en gran medida depende de la exactitud con que pueda ser medida la intensidad de los Rayos X.

Los contadores proporcionales, centelleo y Geiger, que fijan impulsos discretos son preferibles y el método de mediciones por punto es más exacto, porque a diferencia del popular método del barrido continuo, no altera el perfil del pico de difracción.

Es importante tomar en consideración, las principales fuentes de errores sistemáticos inherentes al método difractométrico /8-12/, con vista a disminuir la influencia de las mismas en el proceso de medición. Algunas recomendaciones útiles en este sentido son:

1.- La distancia del foco del tubo de rayos X a la muestra debe ser igual a la distancia entre esta última y la rendija de entrada del detector.

2.- El eje del haz incidente de rayos X debe interceptarse con el eje del goniómetro.

3.- Conocer exactamente la posición nula del goniómetro, producto de que las difracciones de los polvos sólo pueden medirse en una dirección a partir del cero del goniómetro.

4.- El ángulo entre la muestra y el contador debe ser exactamente dos veces mayor que el ángulo entre la muestra y la dirección del haz incidente de rayos X.

5.- La divergencia vertical del haz incidente de rayos X debe ser mínima.

6.- Disminución de la constante de tiempo del sistema de registro.

7.- Monocromatizar el haz de rayos X, ya que el filtrado de la radiación introduce variación en la distribución espectral.

Al efectuar la asignación de índices, recomendamos establecer un parámetro de diferencia entre los $Q_{Teo.}$ y $Q_{Exp.}$ no mayor de 0,001, este error puede establecerse de antemano mediante una sustancia patrón. Especial atención debe darse a la ausencia de reflexiones en la región de ángulos pequeños. pues algunas líneas no aparecen debido al pequeño valor de $sen^2\theta$, esto puede convertirse en un serio problema para los cristales con grandes parámetros, que conlleva a que las primeras líneas del difractograma ya aparecen con valores de (h,k,ℓ) iguales a 3,4,...

Algunos criterios para la confiabilidad del numerado:

1.- Conocer la exactitud de las mediciones de los valores de $sen^2\theta$ y para cada línea conocer el error posible. Muchos investigadores acostumbran a ampliar mucho este intervalo para hacer coincidir las líneas; esto puede ser peligroso y conducir a errores.

2.- Aunque no todas las líneas calculadas aparecen en el difractograma será un resultado dudoso si no aparece la mayoría de ellas, (un buen criterio es que aparezca no menos del 51% de ellas). Puede obtenerse una buena congruencia entre los datos teóricos y experimentales si se da una celda muy grande, pero entonces sólo se usarán pocos

valores de $sen^2\theta_{Teo.}$ y las líneas de ángulos pequeños tendrán indices grandes.

3.- Para todos los cristales, excepto los triclínicos las leyes de extinción deben de corresponder al grupo espacial

4.- La densidad del material investigado debe ser medida con una exactitud de 0,1%, para poder hablar de un número de átomos (o de unidades estructurales) en la celda elemental. Si se mide la densidad con esta exactitud la discrepancia entre ésta y la densidad obtenida a partir de los datos de la red no debe ser superior a 0,05 g/cm^3.

Si todas estas condiciones se cumplen, puede considerarse que el resultado es satisfactorio. No obstante, Wulf ha propuesto un test de control para los diagramas de polvo /13/ que da una característica cuantitativa (parámetro M) que considera estos criterios expuestos:

$$M = \frac{sen^2\theta_{20}}{\bar{\varepsilon} N_{20}}$$

$sen^2\theta_{20}$- es el valor para la línea 20 en el diagrama

$\bar{\varepsilon}$ - error medio en la medición de los $sen^2\theta_{20}$

N_{20} - el número teórico de posibles líneas, hasta la línea 20

Mientras mayor sea el valor de M, mayor será la probabilidad de que la adjudicación efectuada es correcta. Wulf propone que si M es menor que 10 la adjudicación de índices es dudosa.

La muestra policristalina de benzoína utilizada fue sintetizada, partiendo de una mezcla de benzaldehido, agua y etanol, la cual se calentó a ebullición, añadiéndose una solución acuosa de NaCN y se refluja durante 30 minutos. La mezcla de reacción se acidifica con ácido acético, dejándose en reposo durante 10 horas. El sólido precipitado se lavó con agua fría, recristalizándose en etanol /14/.

Se obtuvo el patrón de difracción de la benzoína en un difractómetro de polvos, tomando en consideración las recomendaciones dadas en este trabajo para la medición de los valores de los θ_i . Para la adjudicación de los índices de Miller de cada línea se tomaron como parámetros lineales y angulares aproximados de la celda elemental, los parámetros calculados para la Furoína /15/, suponiendo la semejanza de las estructuras, puesto que ambas se diferencian por la sustitución de los anillos furano, por los anillos benceno (ver fig. 1).

Con estos parámetros aproximados se hizo la primera adjudicación de índices de Miller al patrón, de este se seleccionaron las cuatro mejores líneas según los criterios de Filatov ../5/, para efectuar el cálculo de los parámetros de la celda elemental de la benzoína, se realizó un segundo ciclo de adjudicación de índices y repitiéndose la metódica se efectuó un tercer ciclo y el cálculo preciso de los parámetros, obteniéndose los resultados que se reportan en la tabla No. 1, según un programa propuesto por los autores /16/.

Aplicando el criterio de Wulf tenemos que: $sen^2\theta_{20} = 0,099$ 32 ; $\bar{\varepsilon}$ $2,90X10^{-4}$; $N_{20} = 22$, de donde se tiene que M = 15.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el valor de M, así como que el 100% de las líneas que aparecen en el patrón de difracción fueron numeradas, consideramos como correcta dicha asignación de índices.

Del análisis de las leyes de extinción, concluimos que la benzoína tiene como grupo espacial el $P2_1/c$.

Gracias a la automatización en la asignación de índices, en el programa propuesto por nosotros, hemos podido caracterizar cristalográficamente la benzoína, partiendo de un diagrama de polvos, lo que manualmente hubiera sido tedioso o quizás imposible por el inmenso número de cálculos necesarios a efectuar. El programa en cada ciclo de ejecución consume aproximadamente 12 minutos de tiempo de máquina.

Se anexa el listado del programa.

CONCLUSIONES

Queda demostrada la efectividad del programa para la adjudicación de índices, ya que permitió el numerado de la benzoína, teniendo en consideración los criterios de confiabilidad de Wulf (M = 15) y que el 100% de las líneas fueron numeradas. Además se comprobó la hipótesis asumida sobre la simetría del compuesto, obteniéndose la caracterización cristalográfica de la benzoína, teniendo: a = 10,642 ± 0,007A°; b = 16,681 ± 0,010A°; c = 5,565 ± 0,001A°; γ = 111,17 ± 0,05°; V = 921 ± 1A°3; Z = 4; D_x = 1,38 g/cm^3 y grupo espa-

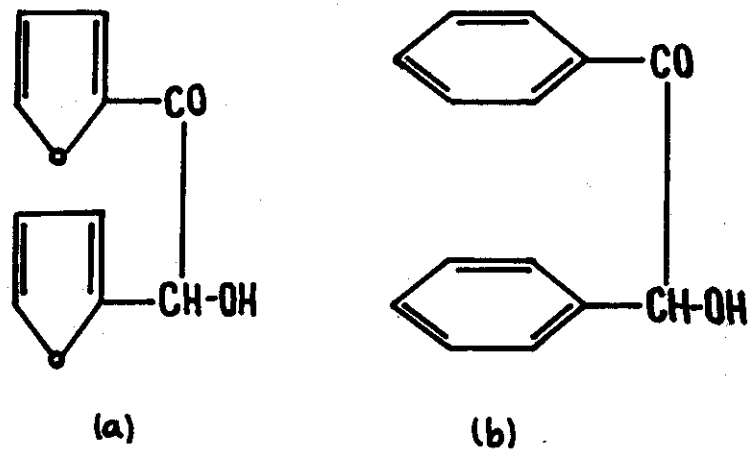

FIGURA I. ESTRUCTURAS MOLECULARES
a) Furoina
b) Benzoina

cial $P2_1/c$.

TABLA No. 1.- Patrón de difracción de la Benzoína y los parámetros de la celda elemental.

h k	d)calculado)	d(observado)	I/Io (visual)
1 0 0	9,925	9,960	51
0 2 0	7,778	8,845	93
$\bar{1}$ 2 0	7,598	7,923	30
1 2 0	5,267	5,571	19
$\bar{2}$ 2 0	5,101	5,059	45
0 2 1	4,525	4,656	32
$\bar{1}$ 2 1	4,168	4,504	55
$\bar{1}$ 4 0	4,165	4,148	26
$\bar{1}$ 3 1	3,904	3,946	100
$\bar{2}$ 4 0	3,798	3,801	33
2 2 0	3,630	3,618	34
$\bar{3}$ 2 0	3,539	3,568	33
1 4 0	3,244	3,238	24
$\bar{3}$ 4 0	3,140	3,143	25
$\bar{3}$ 1 1	2,964	2,974	70
$\bar{1}$ 5 1	2,858	2,858	31
$\bar{2}$ 6 0	2,739	2,747	19
1 0 2	2,679	2,668	8
1 1 2	2,598	2,604	2
$\bar{2}$ 2 0	2,442	2,446	4
$\bar{2}$ 3 2	2,364	2,360	22
1 3 2	2,290	2,291	9

TABLA No. 1.- (continuación)

h k	d(calculado)	d(observado)	I/Io (visual)
$\bar{4}$ 6 0	2,241	2,239	5
$\bar{3}$ 1 2	2,178	2,179	19
2 5 1	2,117	2,121	3
$\bar{2}$ 5 2	2,102	2,098	5
$\bar{3}$ 1 2	2,046	2,039	5
$\bar{1}$ 6 2	1,961	1,962	10
4 8 0	1,899	1,899	8
$\bar{4}$ 4 2	1,880	1,880	9
3 5 1	1,834	1,834	2
1 1 3	1,797	1,797	6
2 5 2	1,768	1,768	5
$\bar{3}$ 3 3	1,628	1,627	4
2 3 3	1,588	1,588	3
$\bar{5}$ 1 2	1,560	1,563	3
$\bar{6}$ 3 2	1,494	1,495	2
$\bar{6}$ 0 2	1,421	1,421	1

BIBLIOGRAFIA

1 Bokii G.B., Perai-Koshitz M.A., "Praktícheskii Kurs Rentgenoestrukturnobe Analiza". Moskva. Izd. M.G/U., 1951 (idioma ruso).

2 Lipson H., Cochran W. "The determination of crystal structures" Bell, London. 1966.

3 Buerguer, M. J. "X-Ray Crystallography", John Wiley 1966.

4 Hoopwod J. S., Nicel A.W., "Journal Appl. Cryst. (1972), No. 5,437.

5 Afonina G.G., Filatov S.K., Frank-Kamenetskii V.A., "Kristallografia", 17 , 1, 214, 1972.

6 Buerger M. J., Azaroff L.V., "The powder method in x-ray Crystallography", Mac. Graw-Hill, 1958.

7 Taylor J., Mack M. and Parrish W. "Acta Cryst. 17, 1229, 1964.

8 Parrish W., "Advances in X-ray Diffractometry and X-ray Spectroscopy", Centrex Publishing Co. 1962.

9 Klug H.P., Alexander L.E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphus Materials." Wiley and Sons, New York, 1954.

10 Peiser H.S., Rooksley H.P., Wilson A.J.C., " X-ray Diffraction by Polycirstalline Materials", Institute of Physics, London, 1955.

11 Pike, E.R. "Journ. Sci. Instrum., 34, 355, 1957.

12 Warren, B.E., "X-ray Diffraction, Addison Wesley, London, 1968.

13 Wulf P.M., "J. Appl. Cryst. " 1, 108, 1968.

14 Hartman W.W. and Dicken J.B., "J. Am. Chem. Soc.", V55, p1228, (1933).

15 Fajardo F., Smolin Yu. I., Shepelev Yu. F. y Pomes R., "Memorias IX Conferencia de Química, Santiago de Cuba, Cuba, 1980.

16 Durruthy O., Fajardo F., Pomes R., "Revista Cubana de Física" (presentado para su publicación).