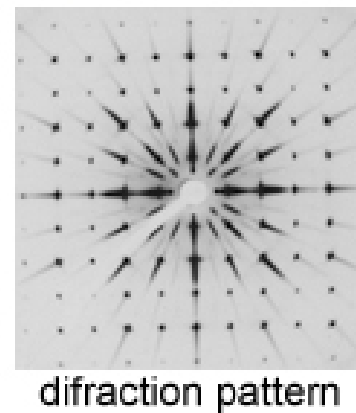
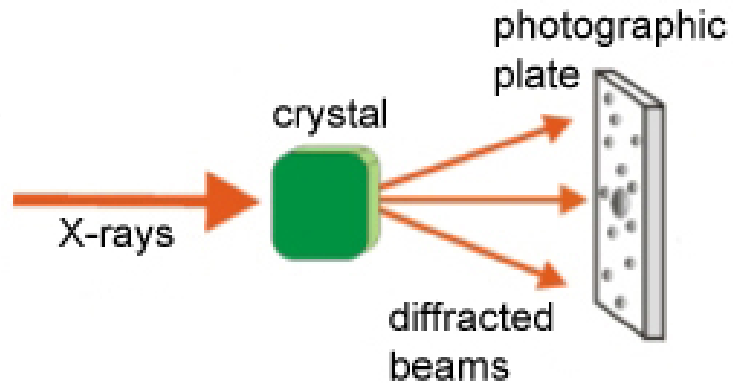
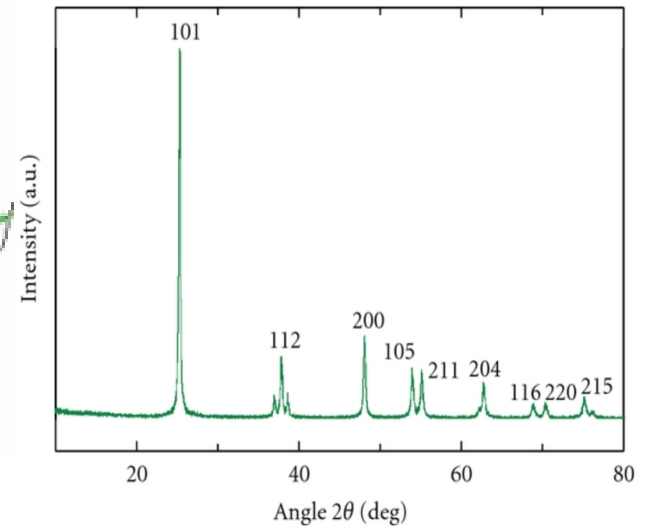
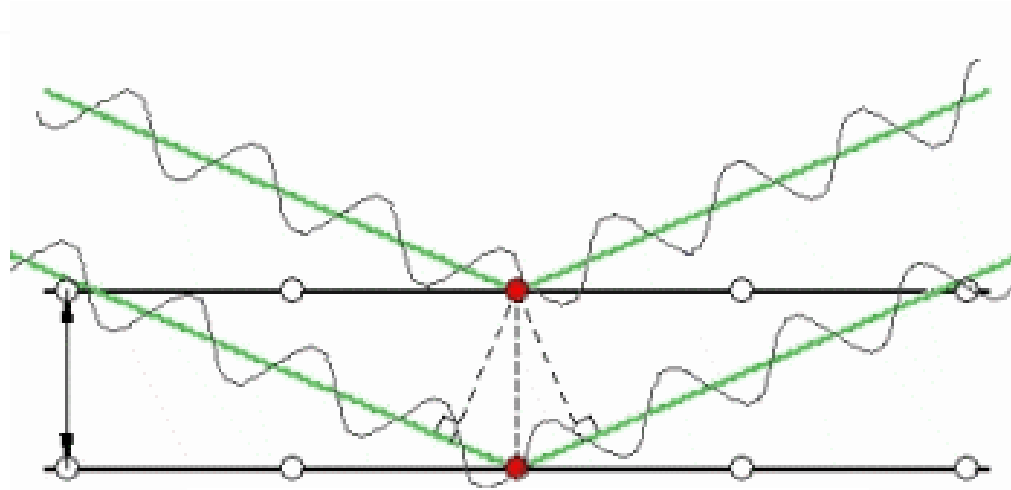
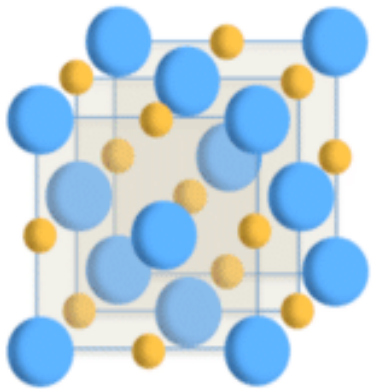


Capítulo 2: Difracción de Rayos X



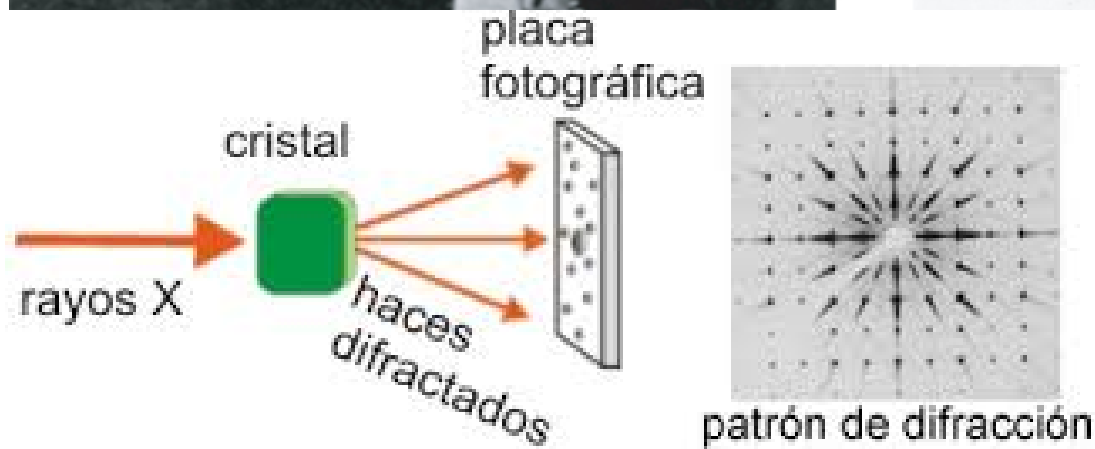
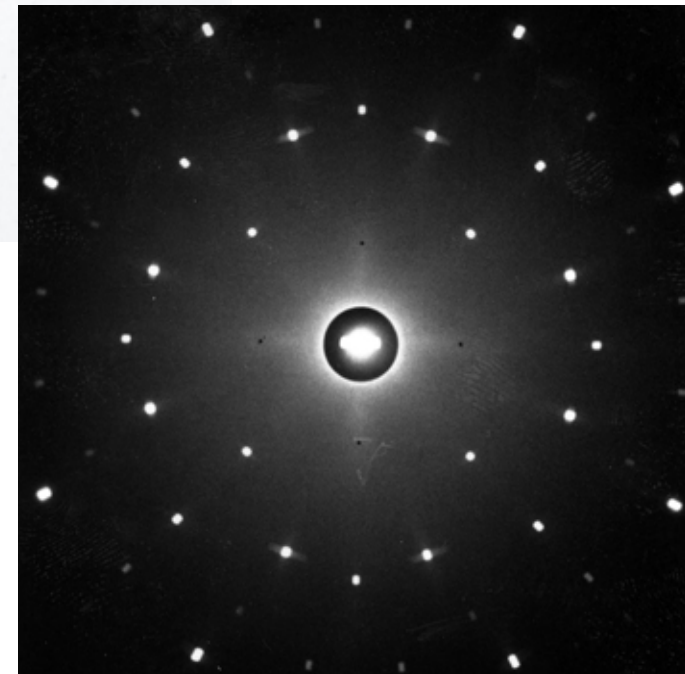
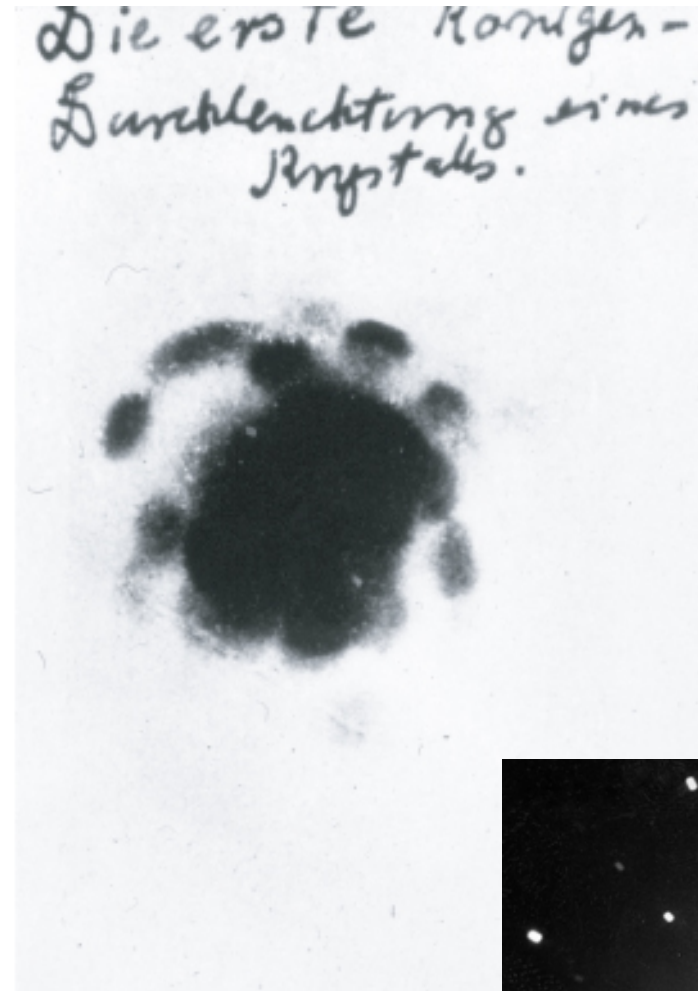
Difracción de Rayos X

□ Para que la difracción de Rayos X sea observable, la longitud de onda de la radiación debe ser del orden de las distancias interatómicas del cristal ($d \sim 1 \text{ \AA}$)

10 eV	–	1 keV	for electrons,
10 meV	–	1 eV	for neutrons and light atoms,
1 keV	–	100 keV	for photons.

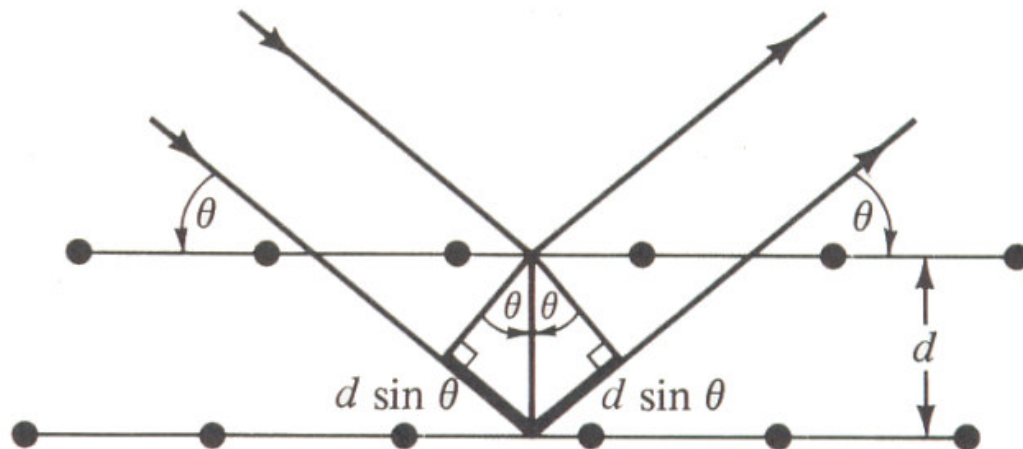
□ Básicamente, el fenómeno de la difracción de rayos X (y también la de electrones y otros) se explica mediante dos formulaciones equivalentes:

- **Formulación de Bragg**
- **Formulación de Laue (von Laue)**



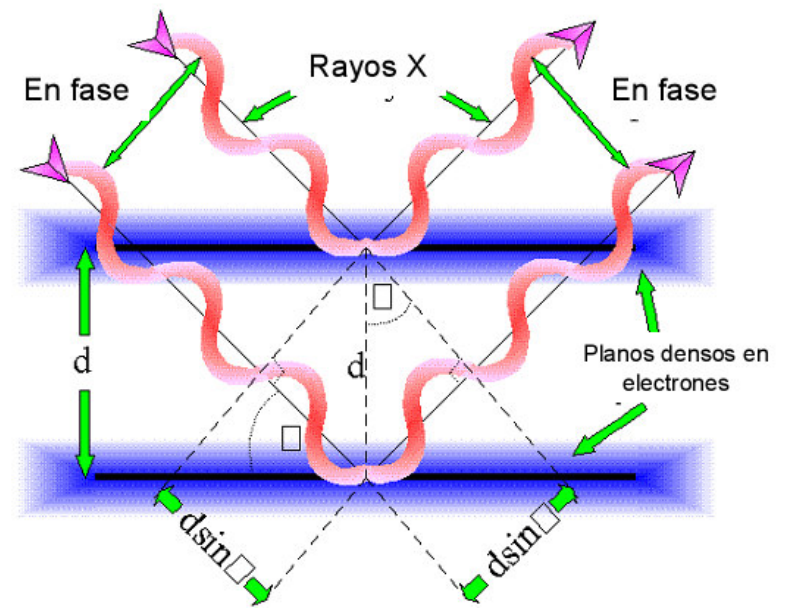
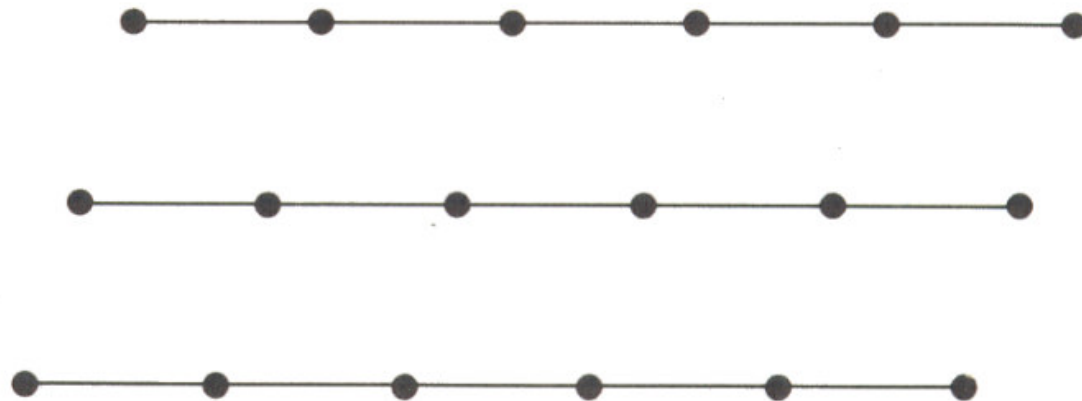
La formulación de Bragg

En la formulación de Bragg se supone que los diferentes planos cristalinos reflejan especularmente la onda



Cuando la diferencia de camino óptico es múltiplo de λ se observará un máximo en la dirección que forma un ángulo 2θ respecto del haz incidente.

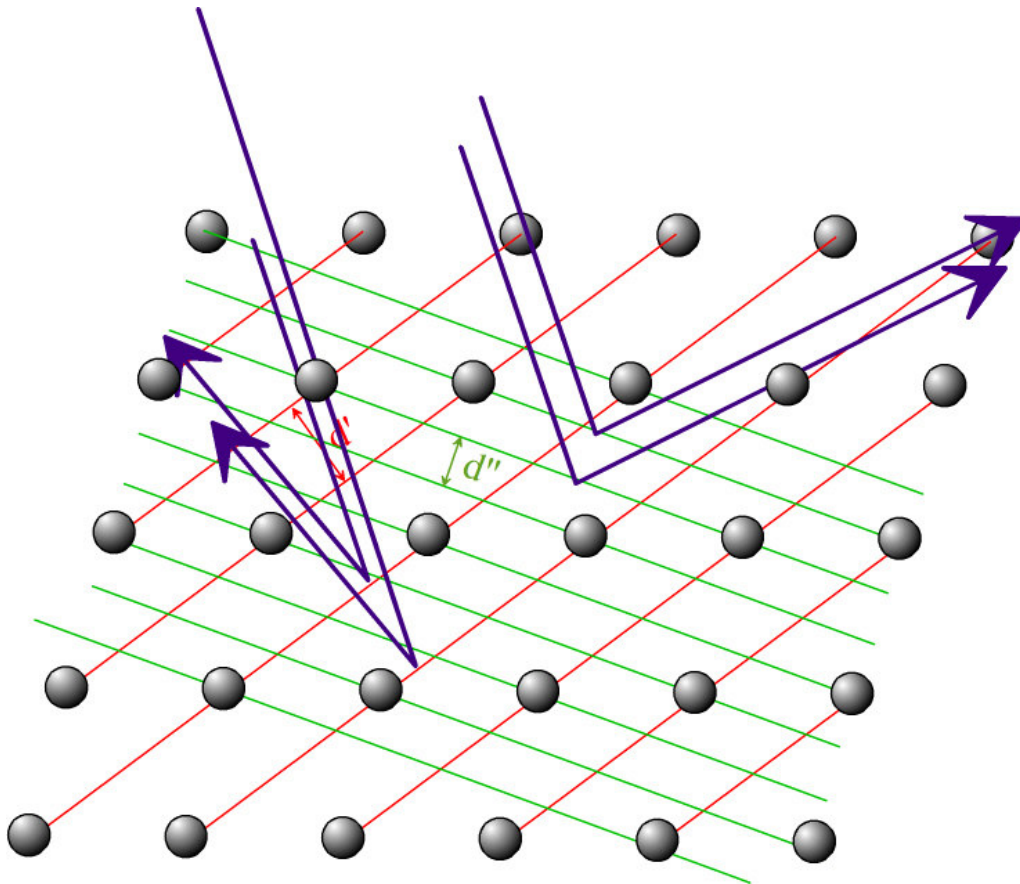
La condición para interferencia constructiva es: $2d \cdot \sin \theta = m \lambda$



$$2d \sin \theta = m\lambda$$

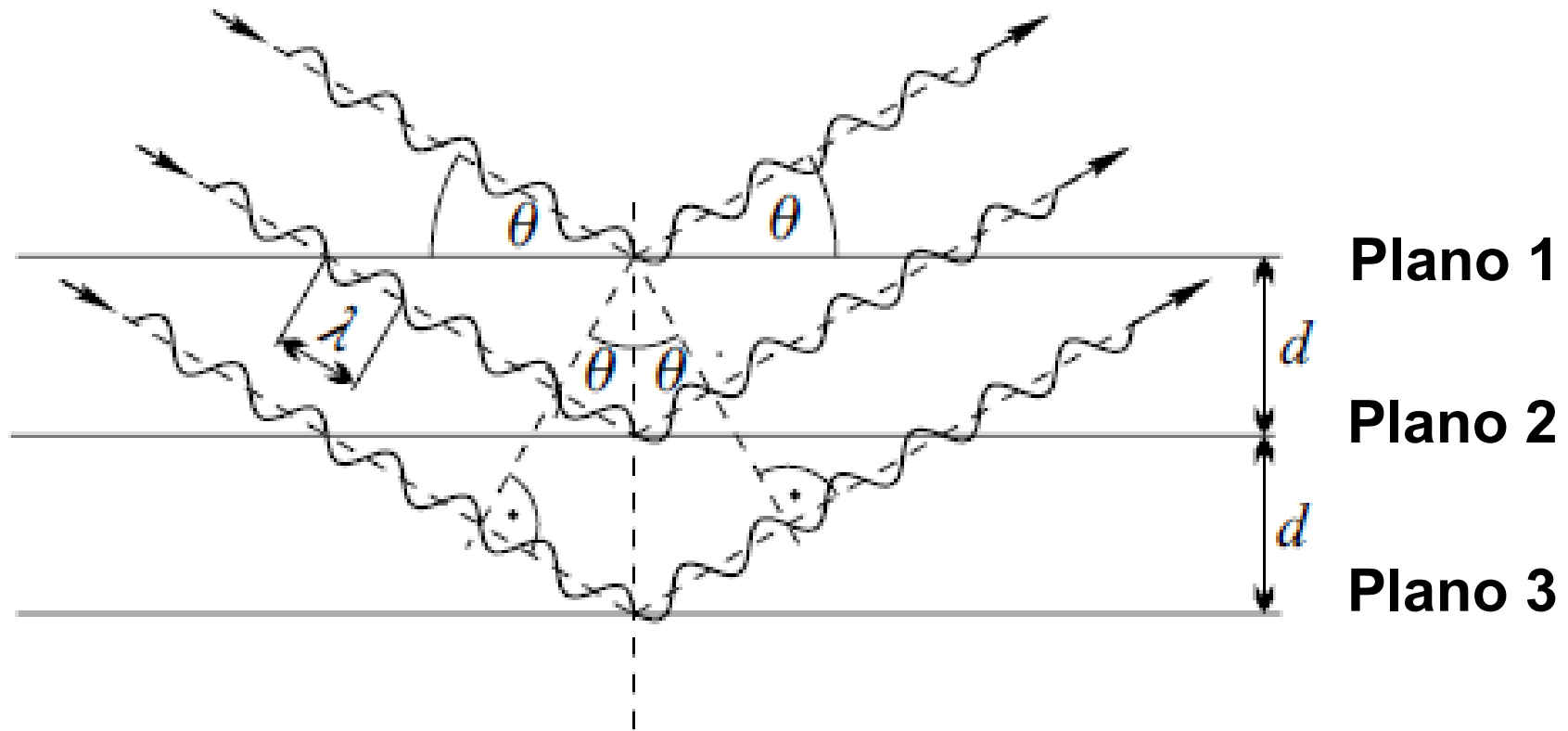
Ley de Bragg

Hay múltiples planos para cada estructura



... y otros planos posibles,
entre muchos más, para el mismo cristal

... varias direcciones hacia donde pueden
producirse máximos de interferencia

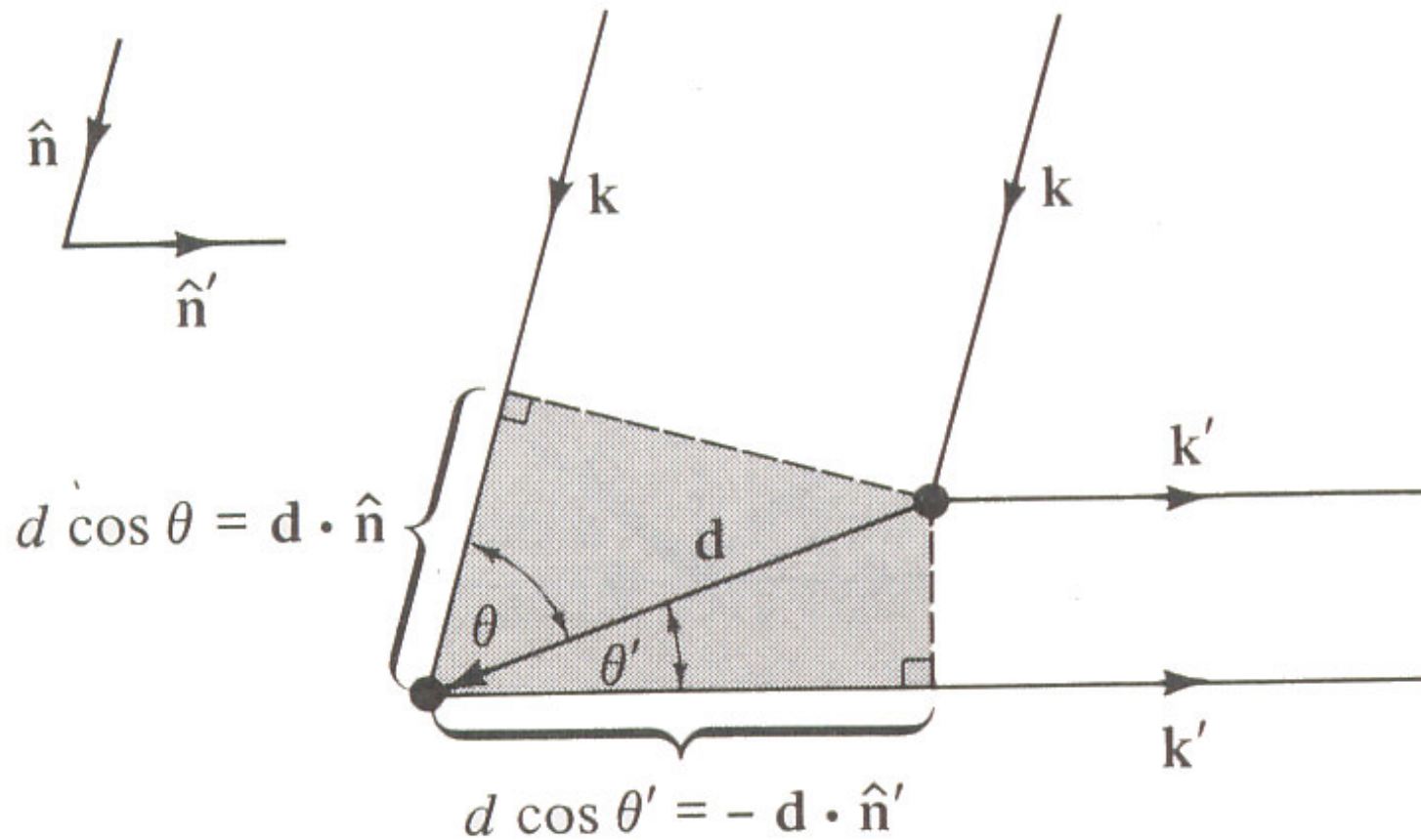


Planos 1 y 2: difracción de orden m \longrightarrow $2 d \sin \theta = m \lambda$

Planos 1 y 3: difracción de orden $2m$ \longrightarrow $2 (2d) \sin \theta = 2 m \lambda$

Formulación de Von Laue

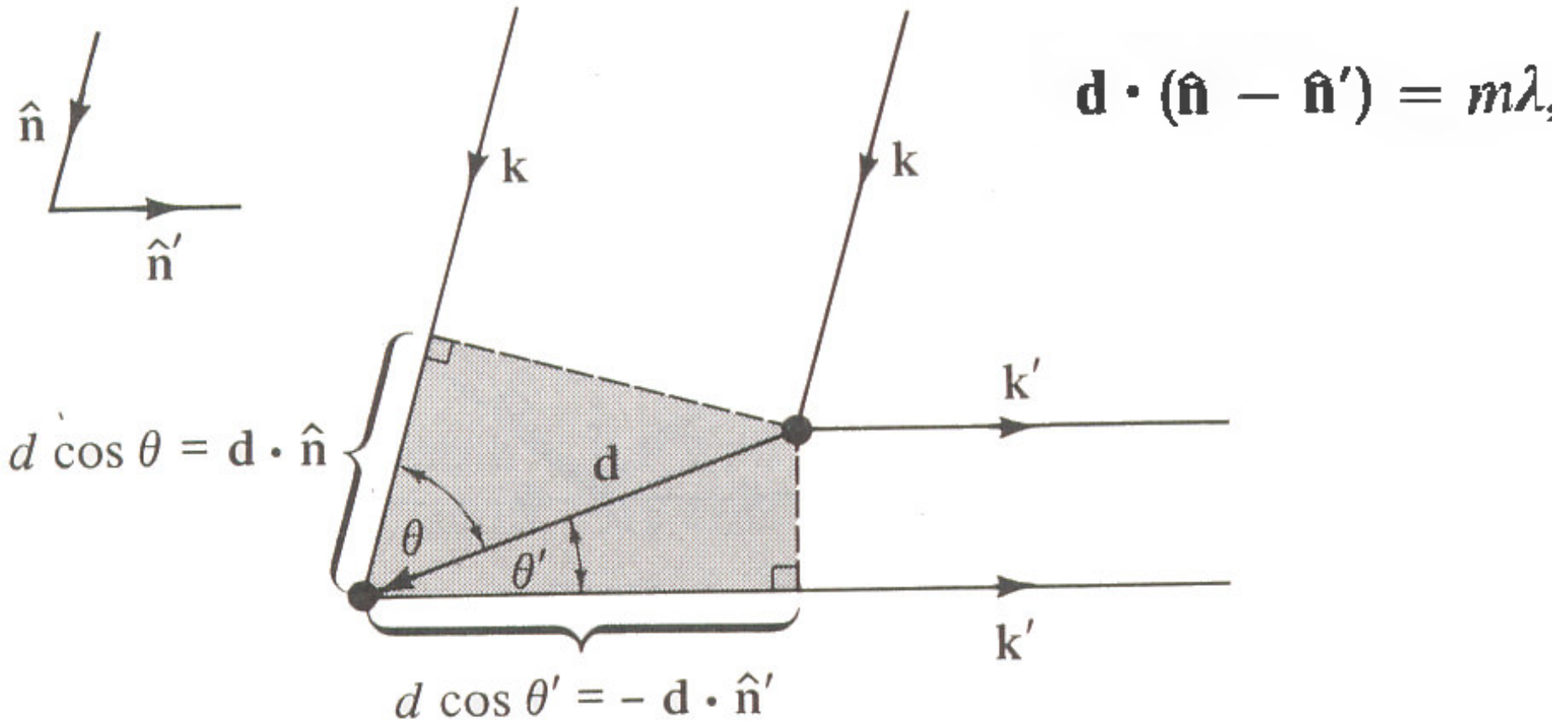
- Aparece como una alternativa menos geométrica (con más asidero físico).
- Supone que los puntos de la red, (o átomos) cuando son “iluminados” con Rayos X, pueden reemitir.
- La diferencia esencial con Bragg es que no se explica el fenómeno como reflexión especular en los planos cristalinos.
- Sin embargo, ambas formulaciones son equivalentes.



En este caso, cada punto que recibe la radiación, la reemite, conservando la longitud de onda de la misma. La condición para que exista interferencia constructiva se obtiene de la figura como:

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = n \lambda$$

lo que también puede ser escrito como $\mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = m \lambda,$



$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad k' = \frac{2\pi}{\lambda'} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m$$

$$d \rightarrow R \in RB \quad \therefore R \cdot \Delta k = 2\pi m \Rightarrow e^{iR \cdot \Delta k} = 1$$

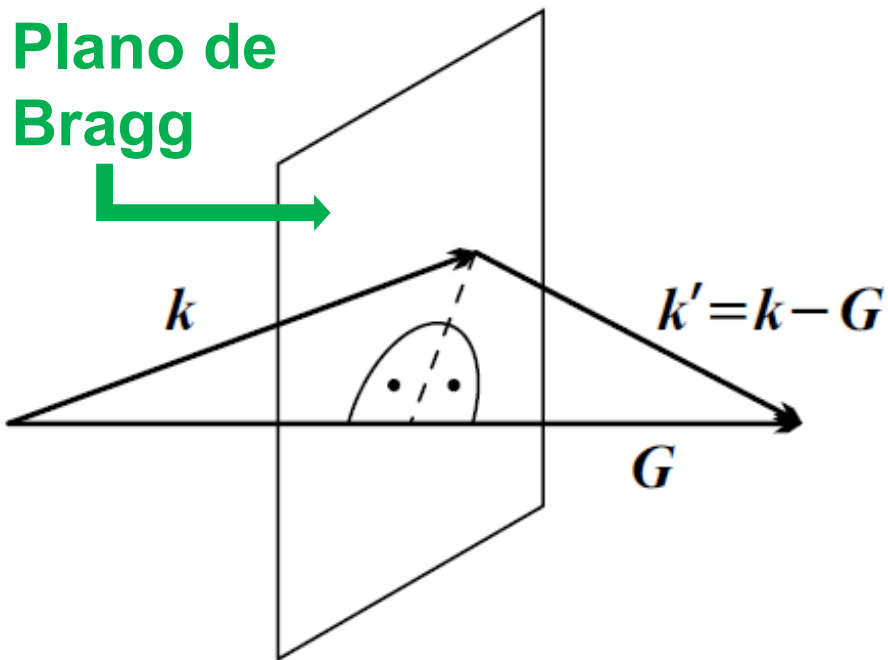
o sea $\Delta k \in \text{Red Reciproca}$

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$$

Scattering elástico

$$\longrightarrow |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$$

Plano de Bragg



Considerando que $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$

$$|\mathbf{k}|^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + |\mathbf{G}|^2 = |\mathbf{k}'|^2$$

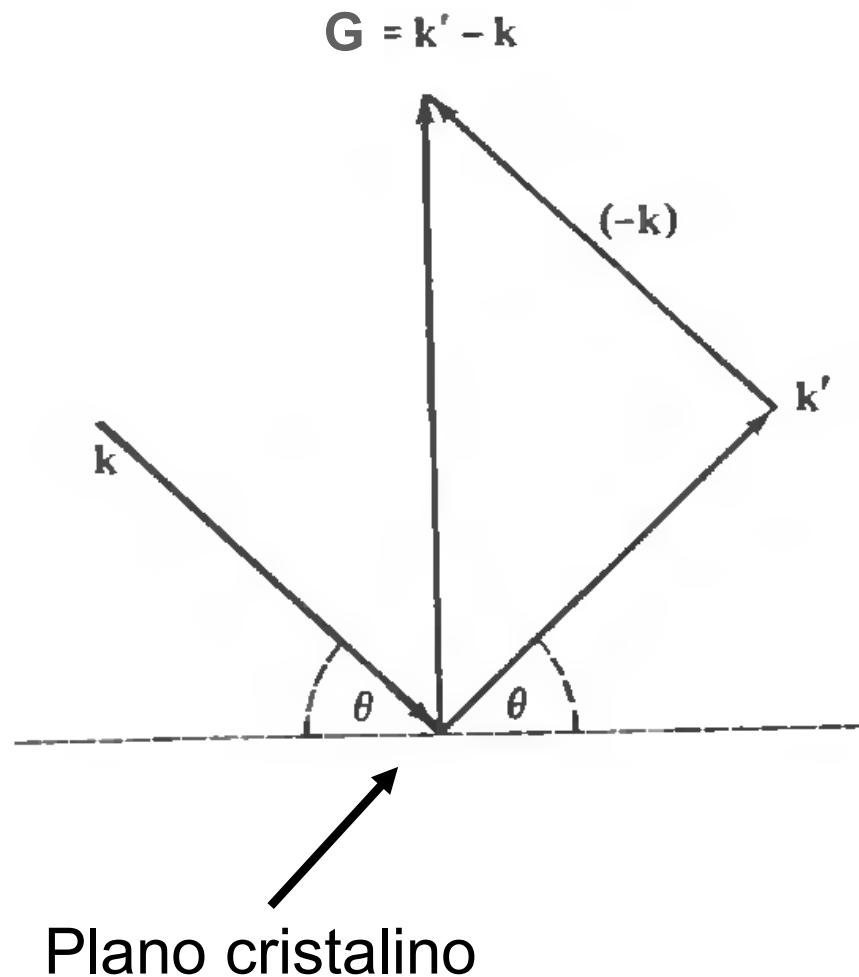
$$\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{G}} = \frac{1}{2}|\mathbf{G}|$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \frac{1}{2}|\mathbf{G}|^2$$

O sea la punta de \mathbf{k} tiene que estar sobre un plano de Bragg (aquel que biseca un vector de la RR).

Equivalencia Bragg - Laue

$\mathbf{G} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' \longrightarrow \mathbf{G}$ es perpendicular a una familia de planos de la RD Laue



Pero \mathbf{G} es un múltiplo entero de un vector $\mathbf{G}_0 / |\mathbf{G}_0| = 2\pi/d$, $\mathbf{G} = n 2\pi/d$

$$k \sin \theta = \frac{G}{2}$$

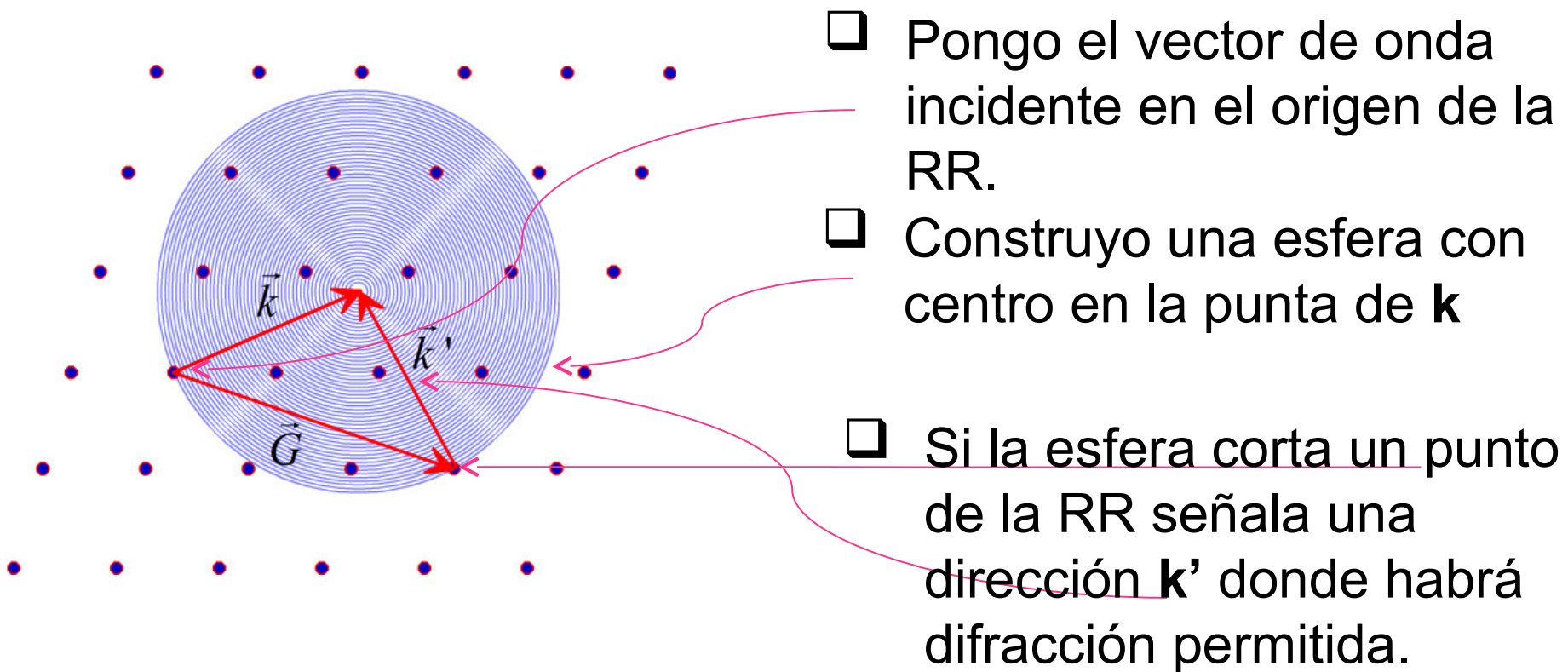
$$2k \sin \theta = \frac{2\pi n}{d}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Bragg!!}$$

La construcción de Ewald

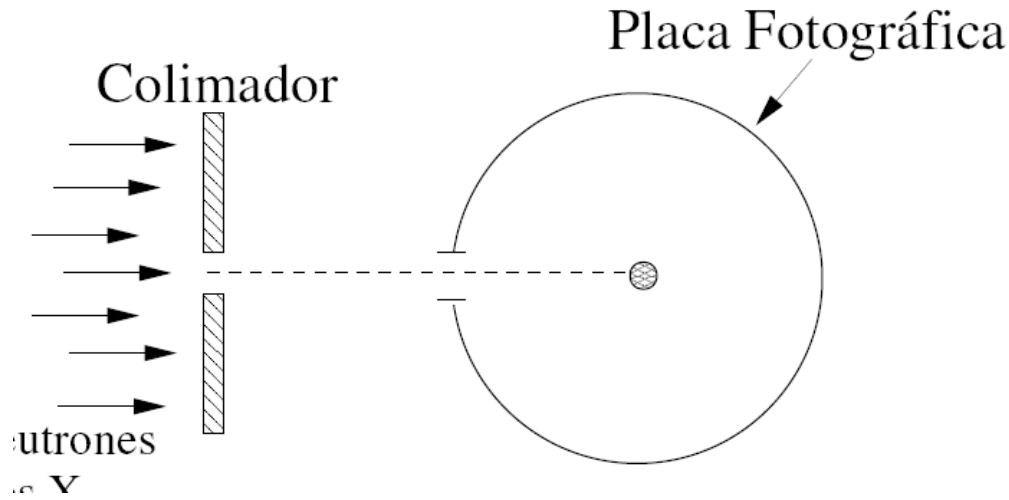
Esta construcción representa la condición para que en una dirección determinada \mathbf{k}' exista interferencia constructiva.



$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$$

Método de Laue

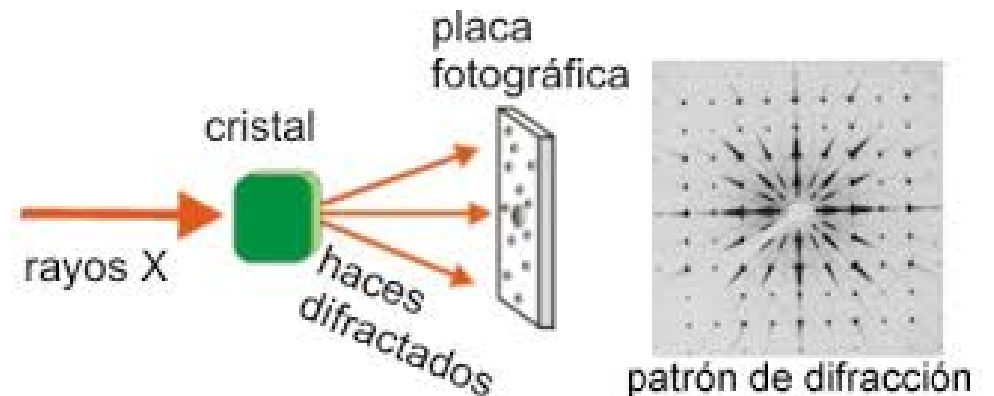
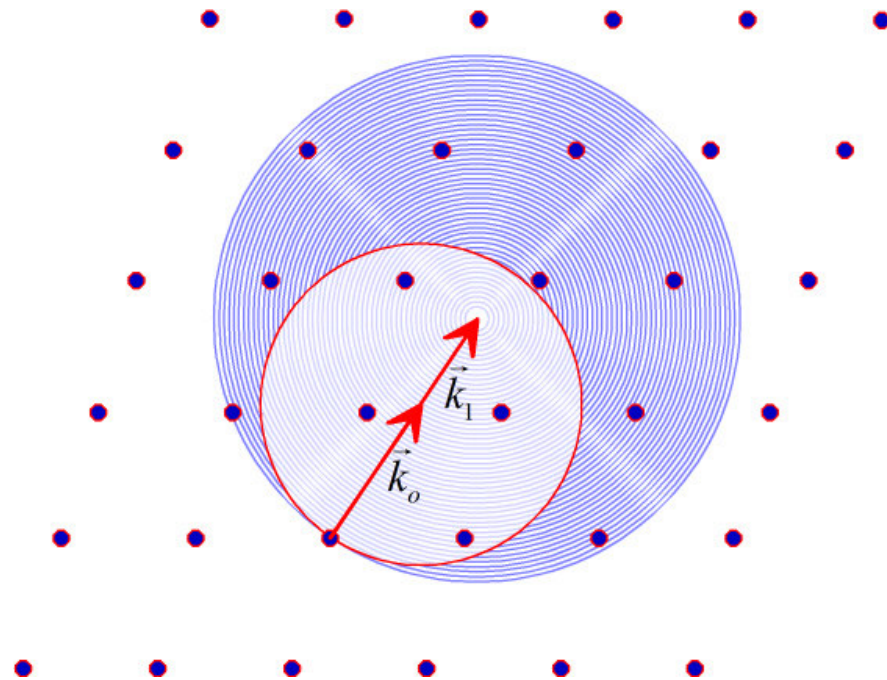
Monocristal fijo \longrightarrow Radiación policromática ($\lambda_1 < \lambda < \lambda_0$)



Se ven los puntos de la RR que están entre dos esferas de radios

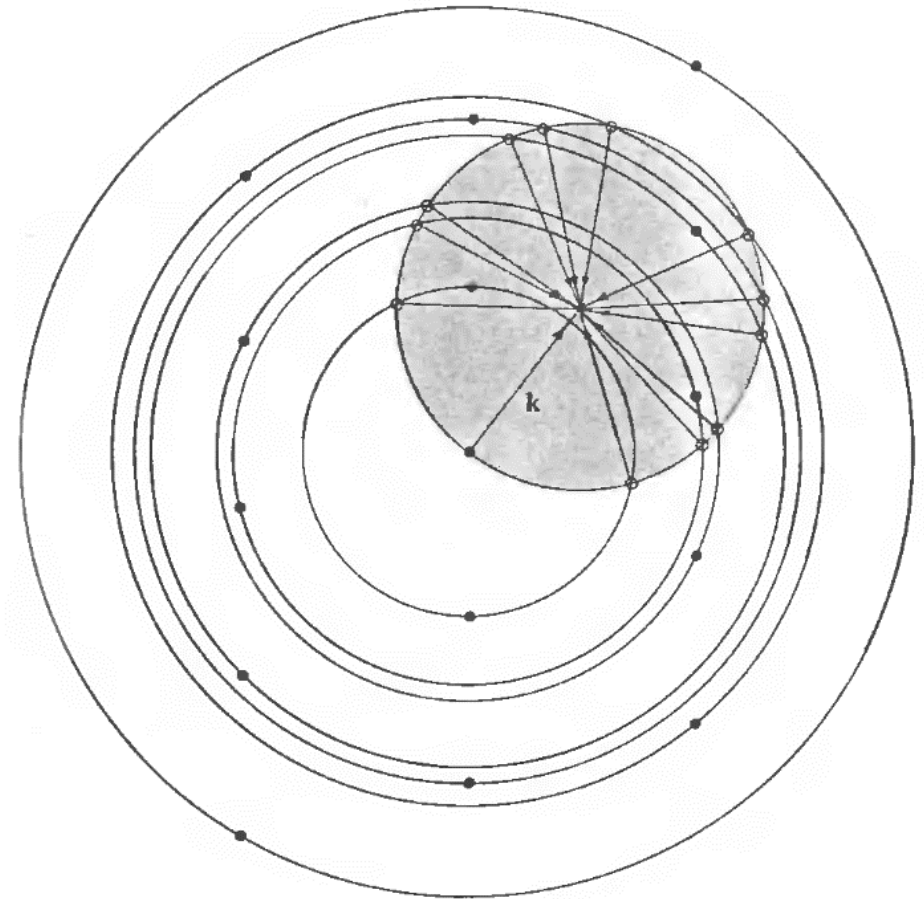
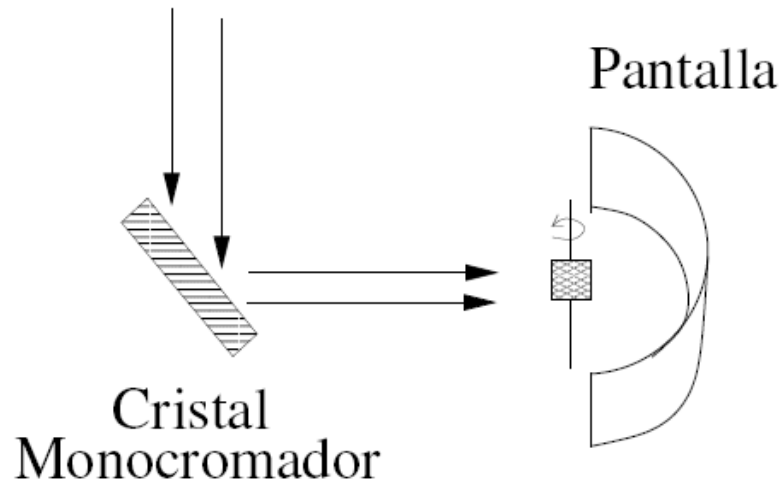
$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad \text{y} \quad k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$$

Se usa para orientar cristales porque refleja las simetrías alrededor del eje de incidencia.



Método del cristal rotante

Monocristal rotante \longrightarrow Radiación monocromática λ_0

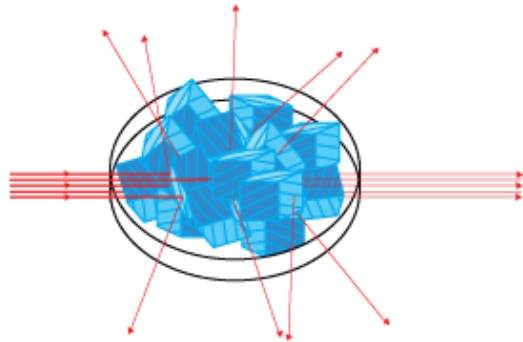


Se ven máximos en las direcciones donde la rotación de los puntos de la red recíproca cortan a la esfera de Ewald

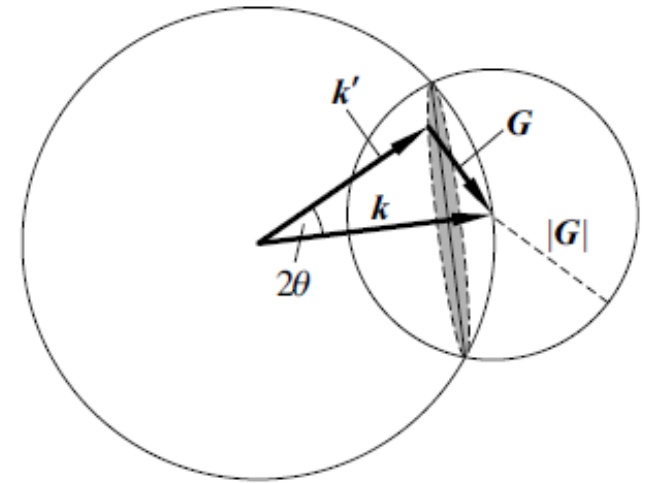
Método de polvos o de Debye-Sherrer

Policristal o polvo \longrightarrow Radiación monocromática λ_0

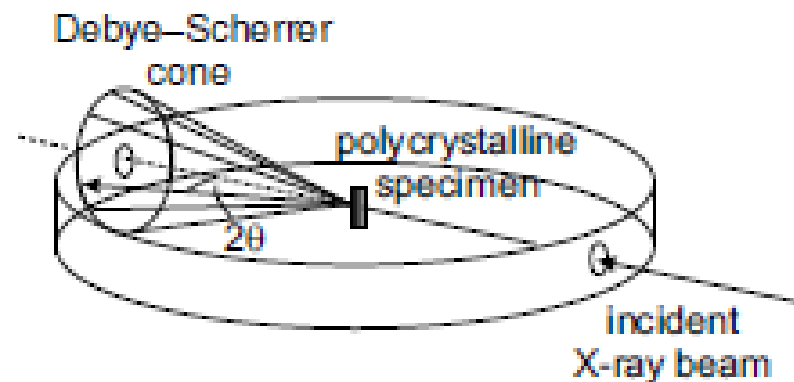
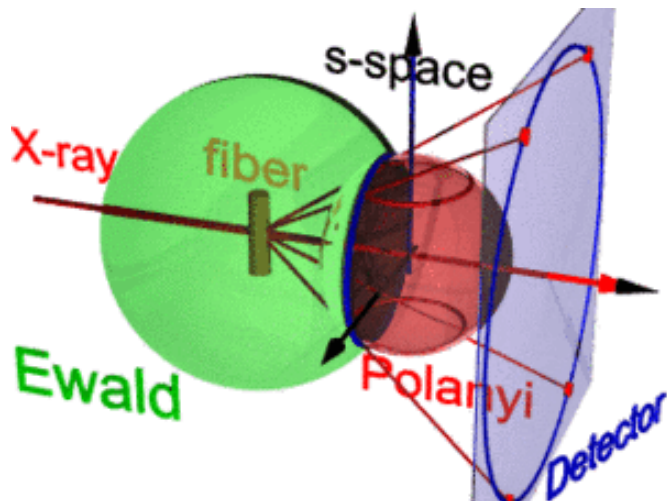
□ El polvo está formado de muchos cristales rotados unos respecto de otros.

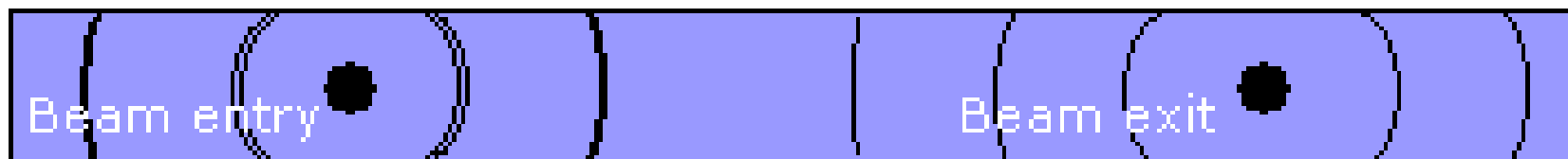
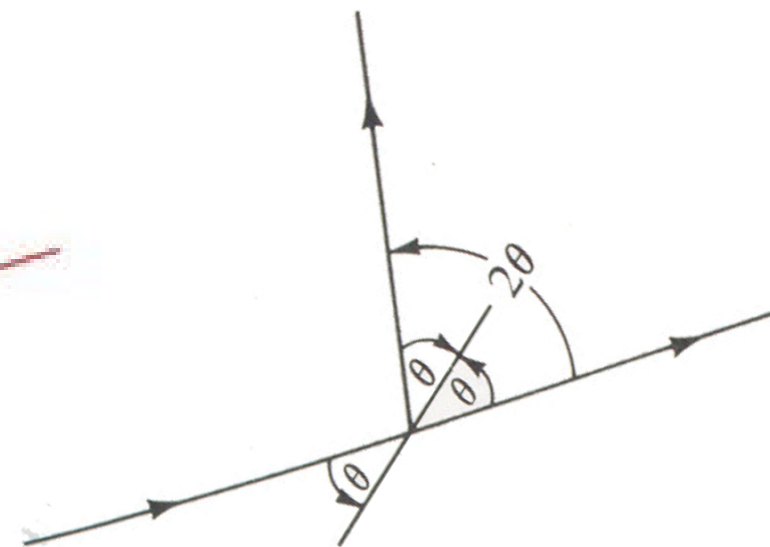
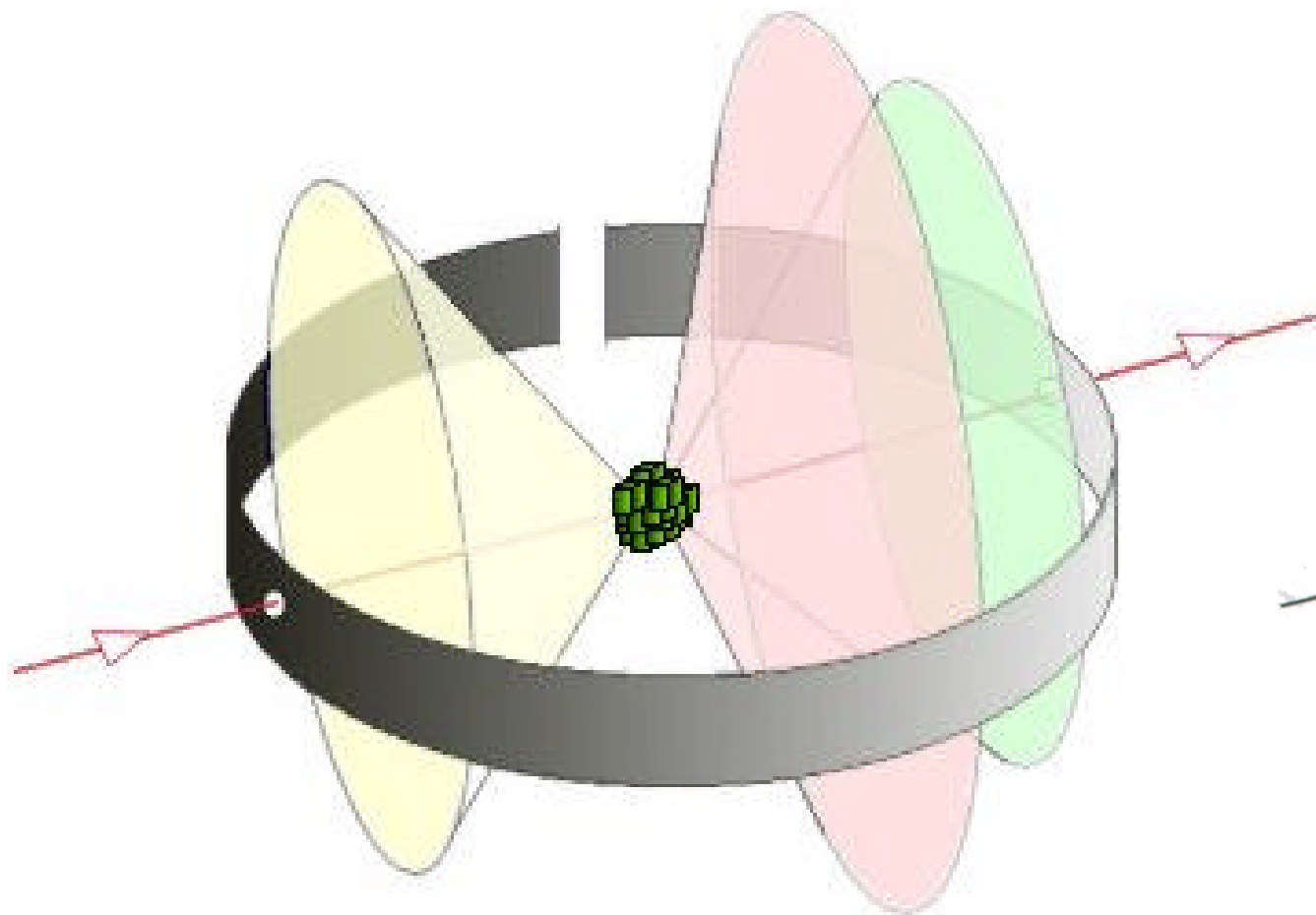


□ Es como si la RR generaría una esfera.



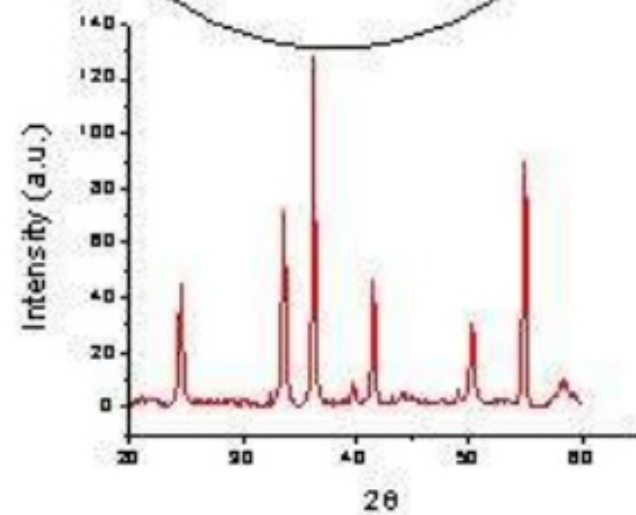
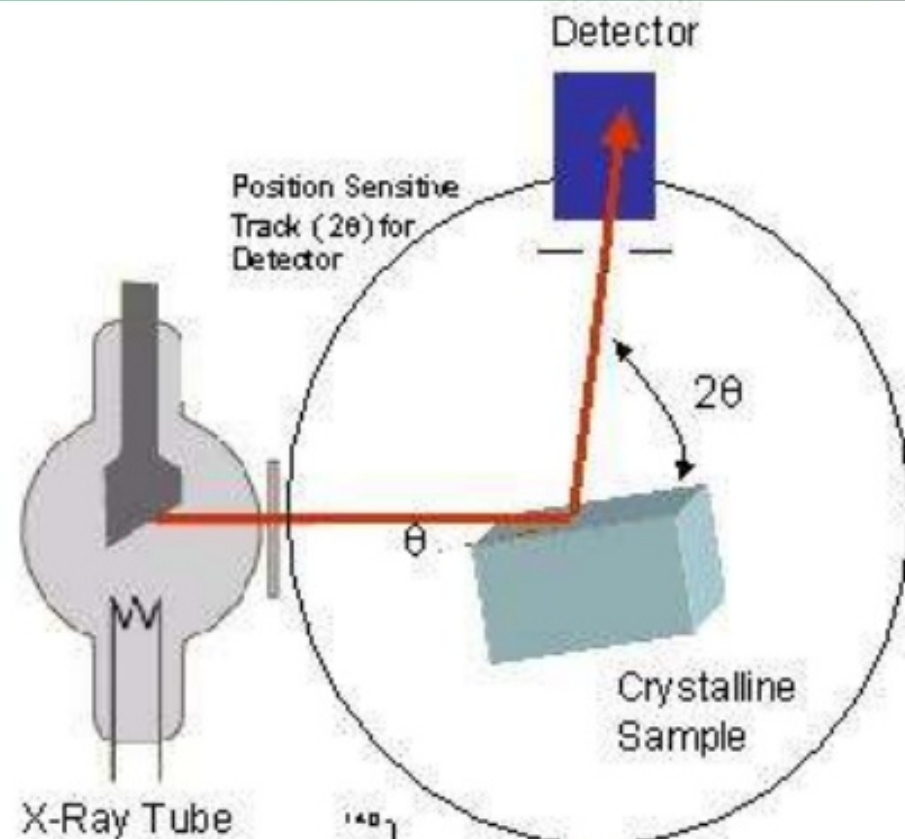
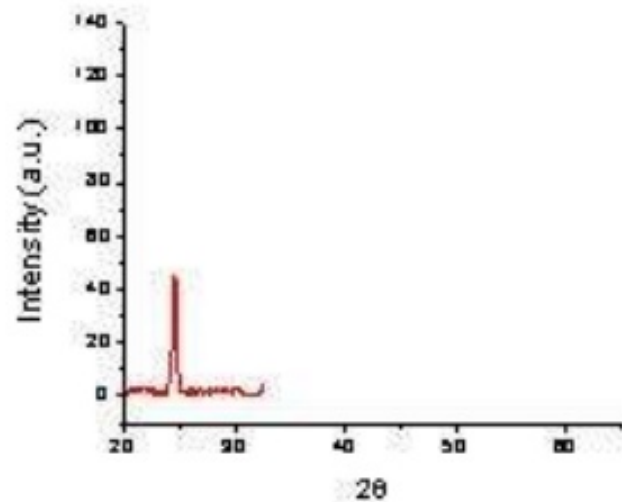
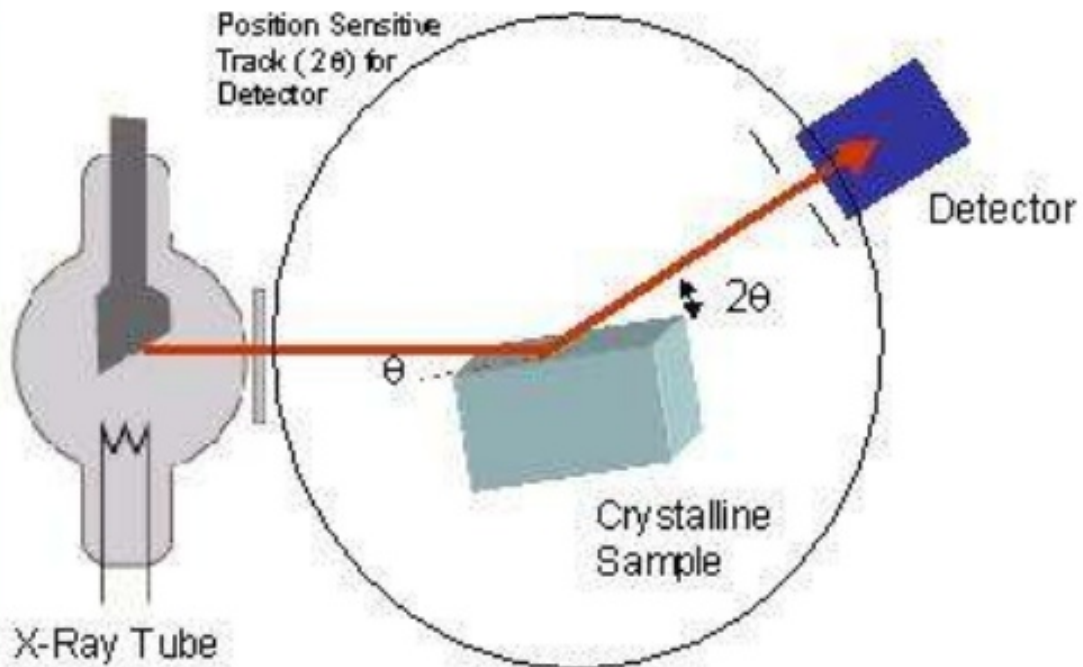
□ Los máximos se dan sobre el cono de intersección de los puntos rotados de la RR y la esfera de Ewald \longrightarrow se generan anillos.



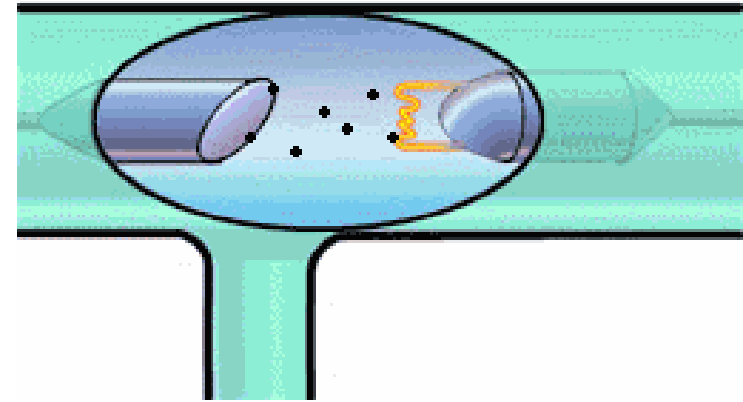


$2\theta = 180^\circ$

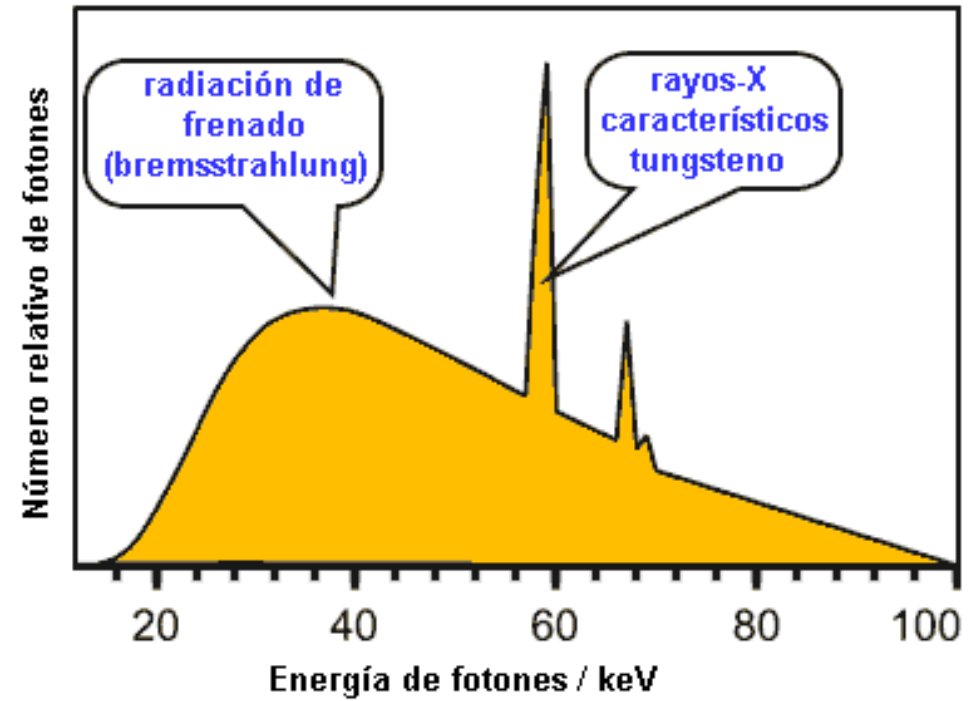
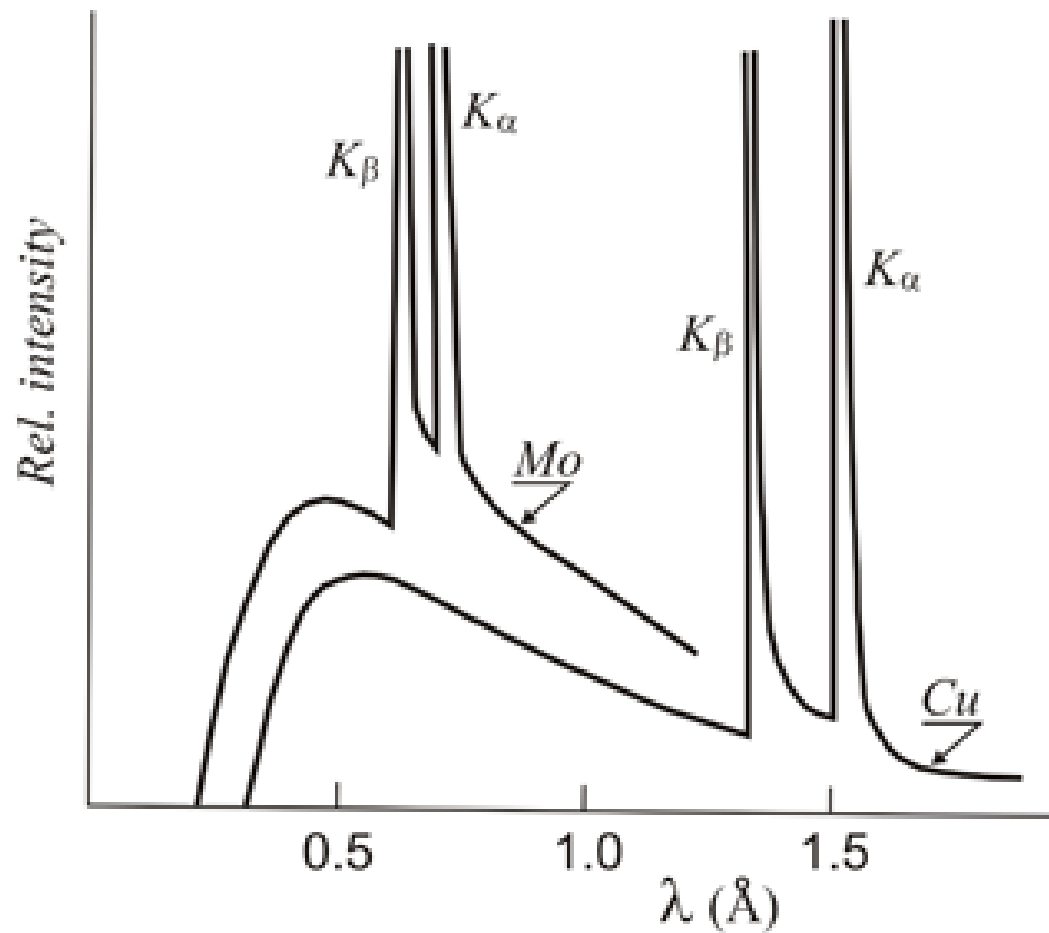
$2\theta = 0^\circ$

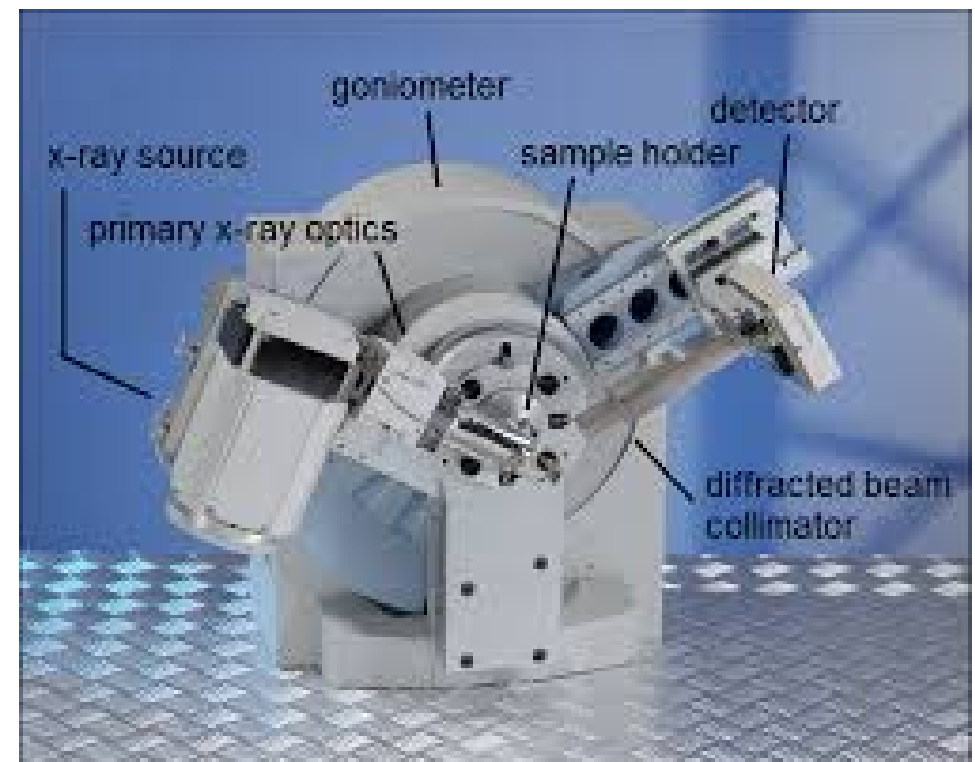
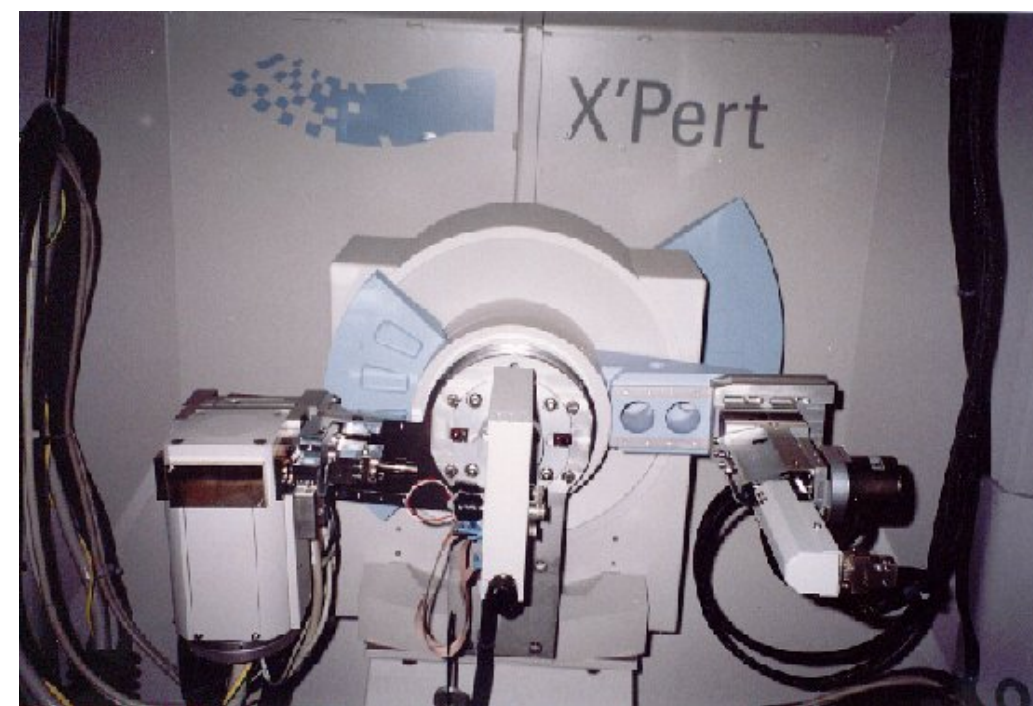


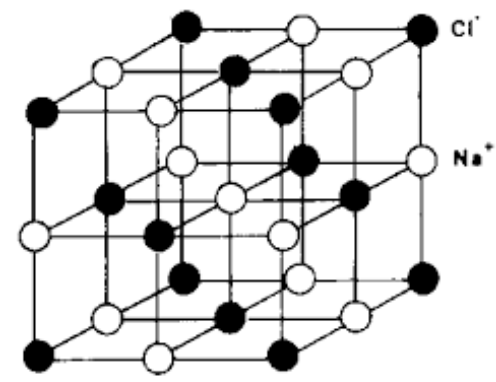
Fuente de rayos X



$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$
 $E = 8.04 \text{ KeV}$

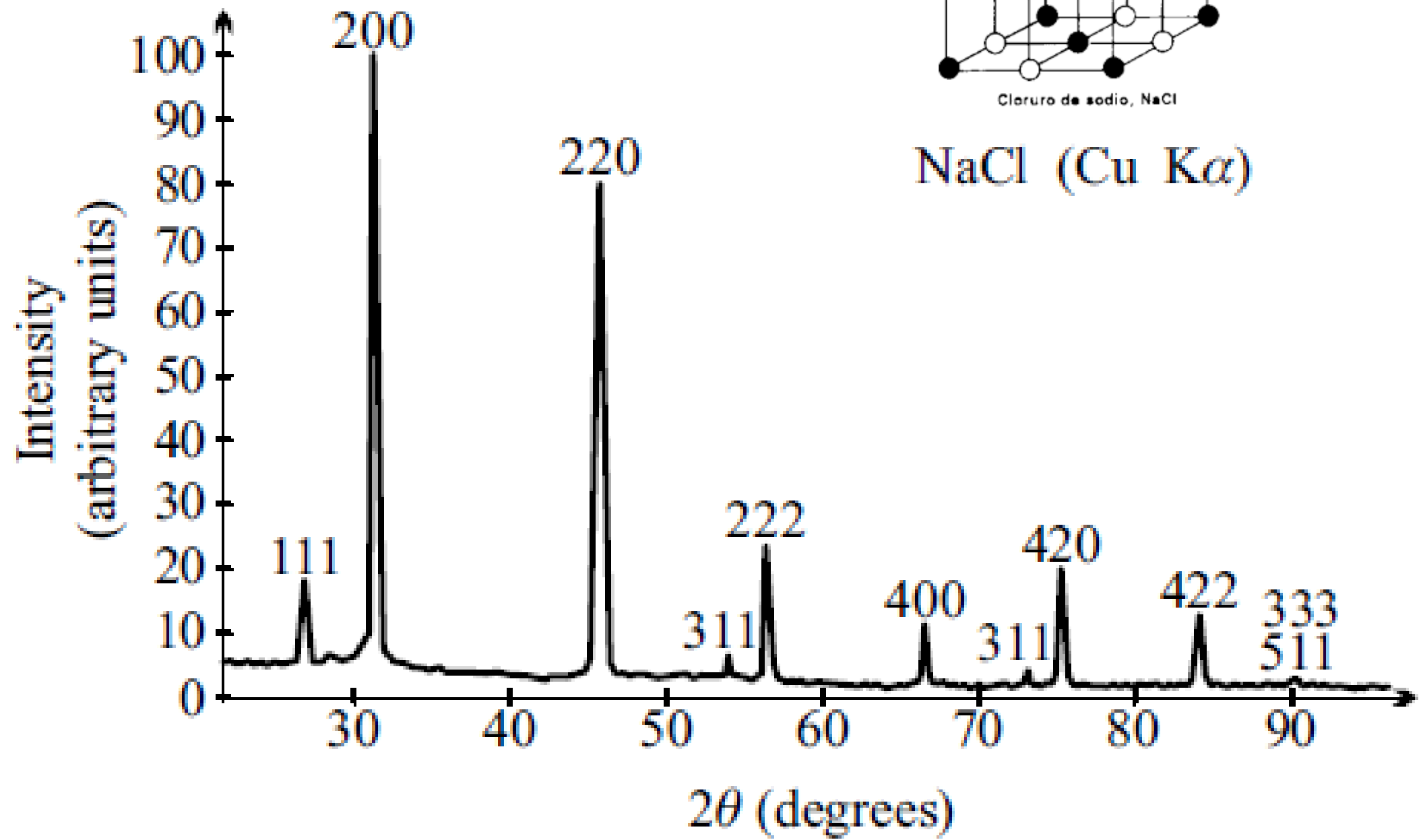






Cloruro de sodio, NaCl

NaCl (Cu K α)



JCPDS Cards

Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS (1969)
Replaced by International Centre for Diffraction Data, ICDD (1978)

①	②	③	④			
5-628						
d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl	
I/I_1	100	55	15	13	Sodium Chloride	
					(Halite) ★	
Rad. CuK α_1 λ 1.5405 Filter Ni Dia.				d A	I/I_1	hkl
Cut off I/I_1 Diffractometer I/I cor.				3.258	13	111
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)				2.821	100	200
				1.994	55	220
				1.701	2	311
				1.628	15	222
				1.410	6	400
				1.294	1	331
				1.261	11	420
				1.1515	7	422
				1.0855	1	511
				0.9969	2	440
				0.9533	1	531
				0.9401	3	600
				0.8917	4	620
				0.8601	1	533
				0.8503	3	622
				0.8141	2	444
				⑨		

⑤

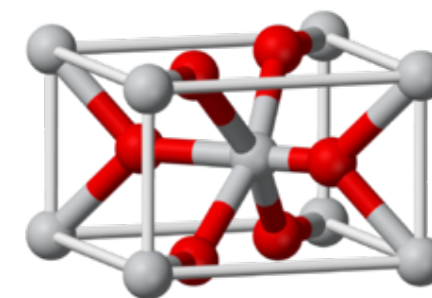
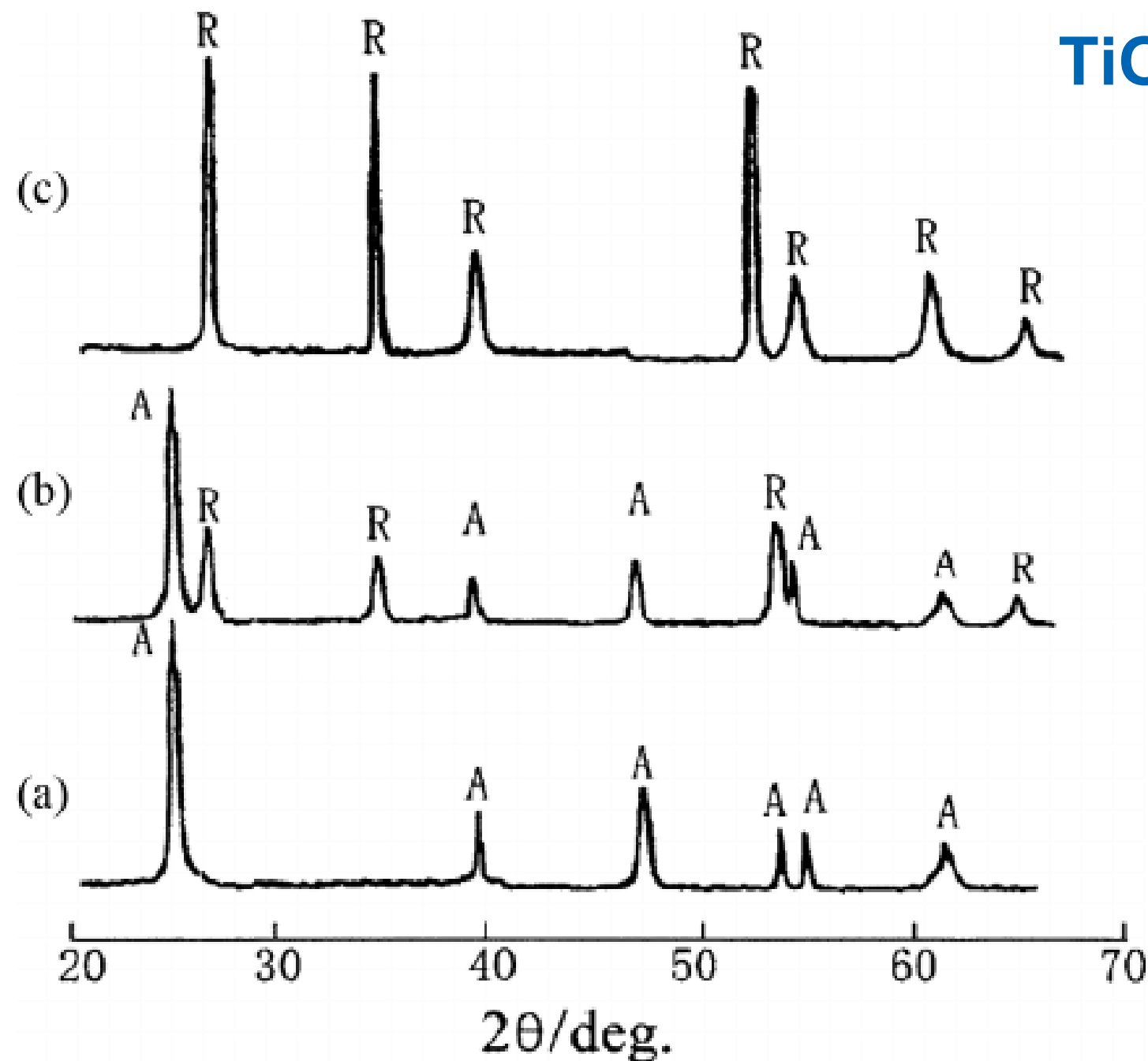
⑥

⑦

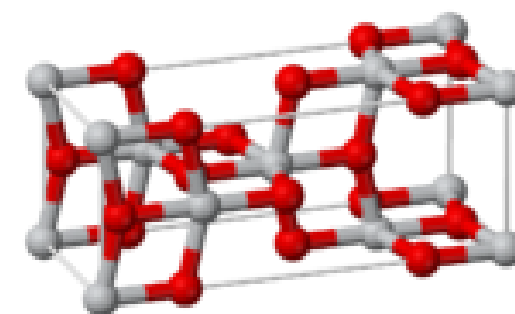
⑧

Determinación de fases (coexistencia)

TiO_2

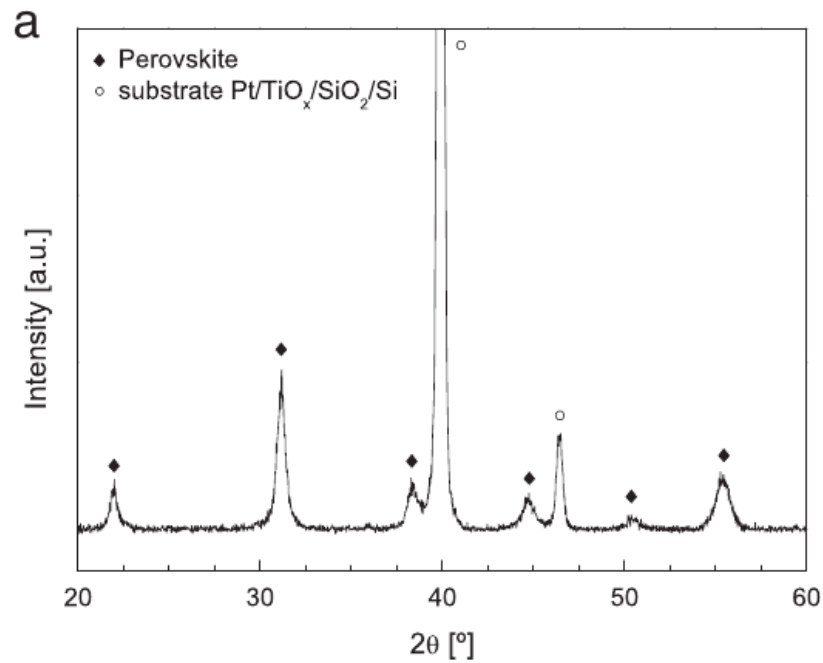
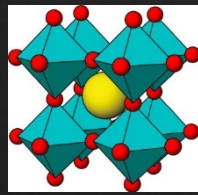
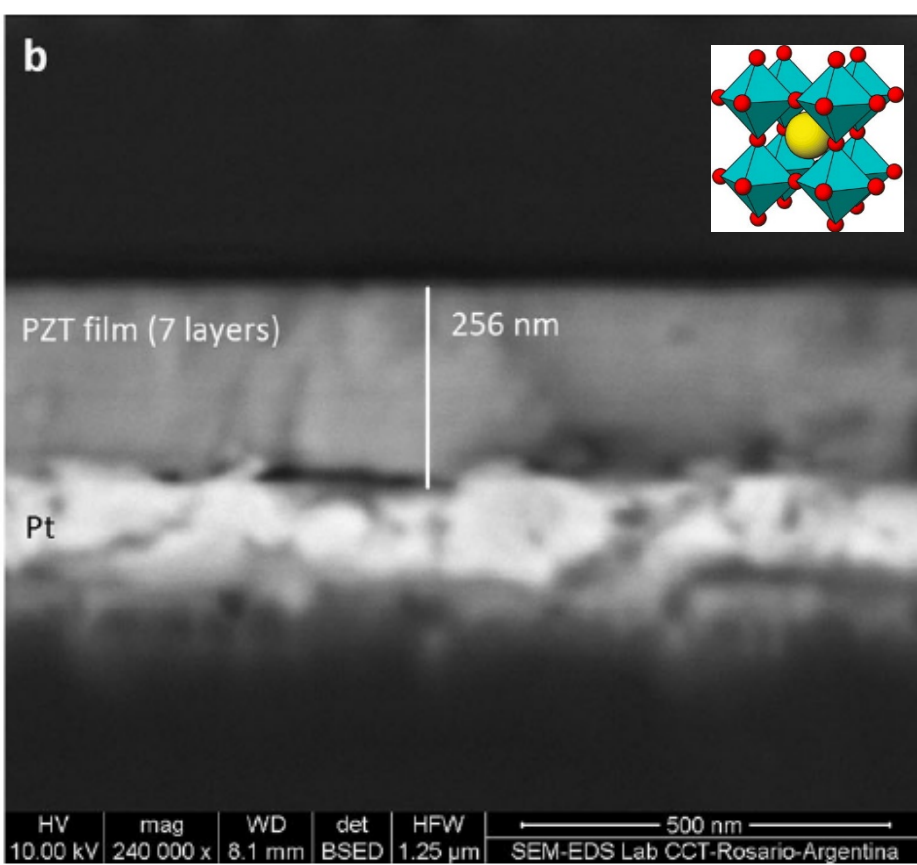
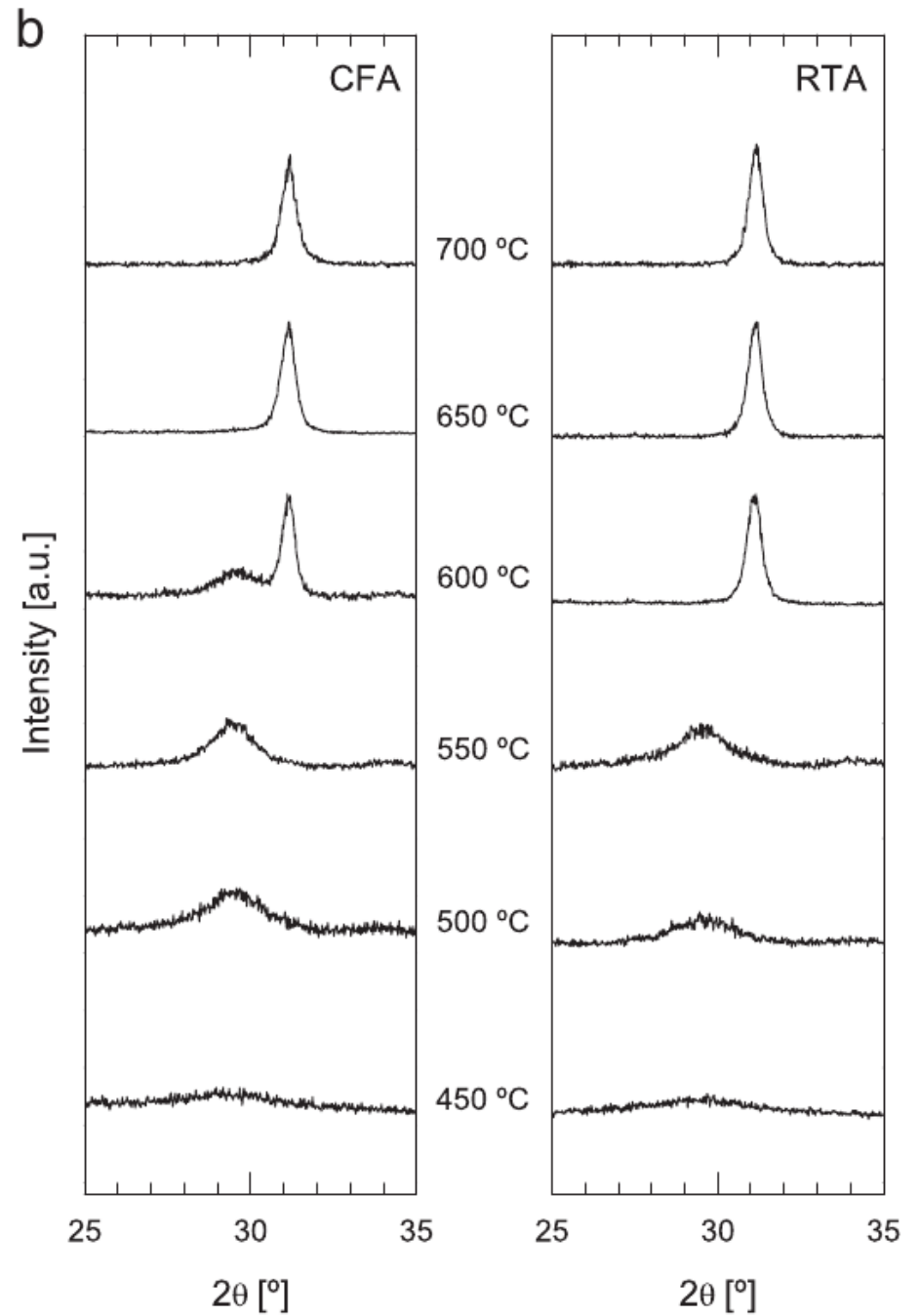


RUTILO

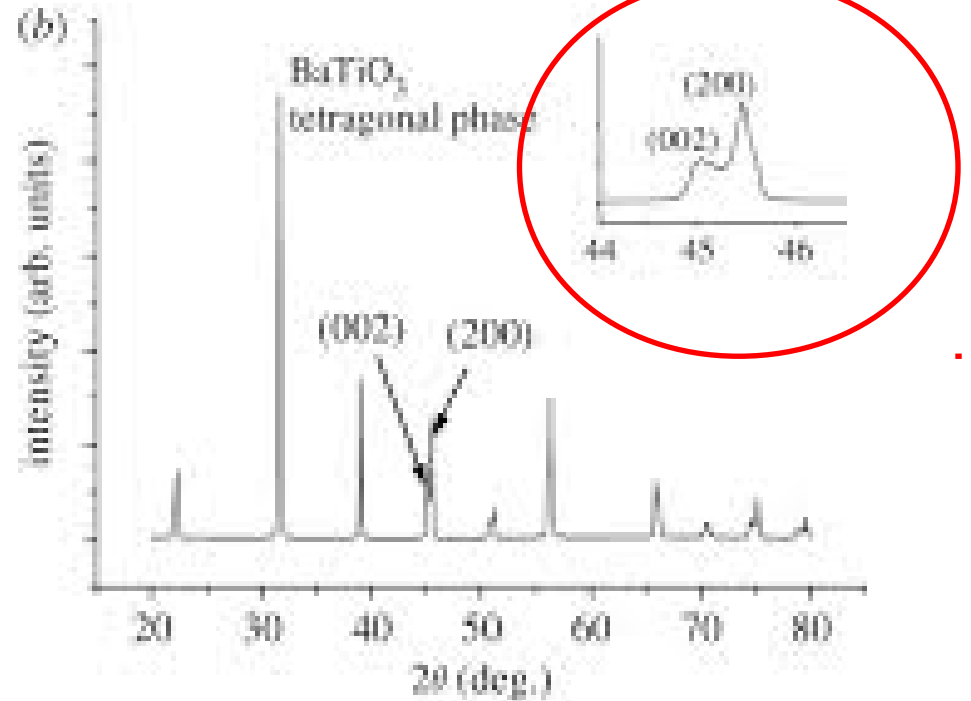
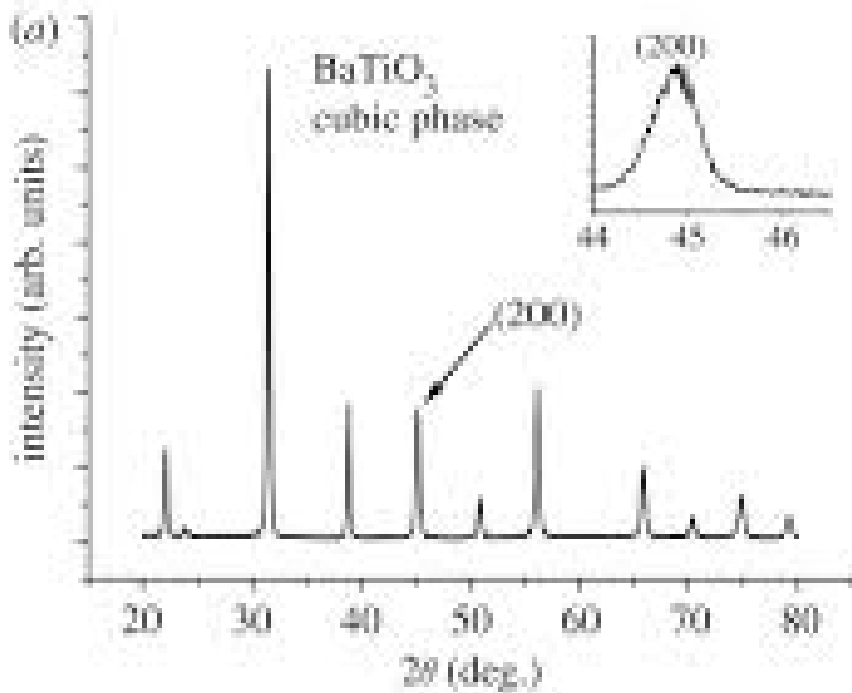
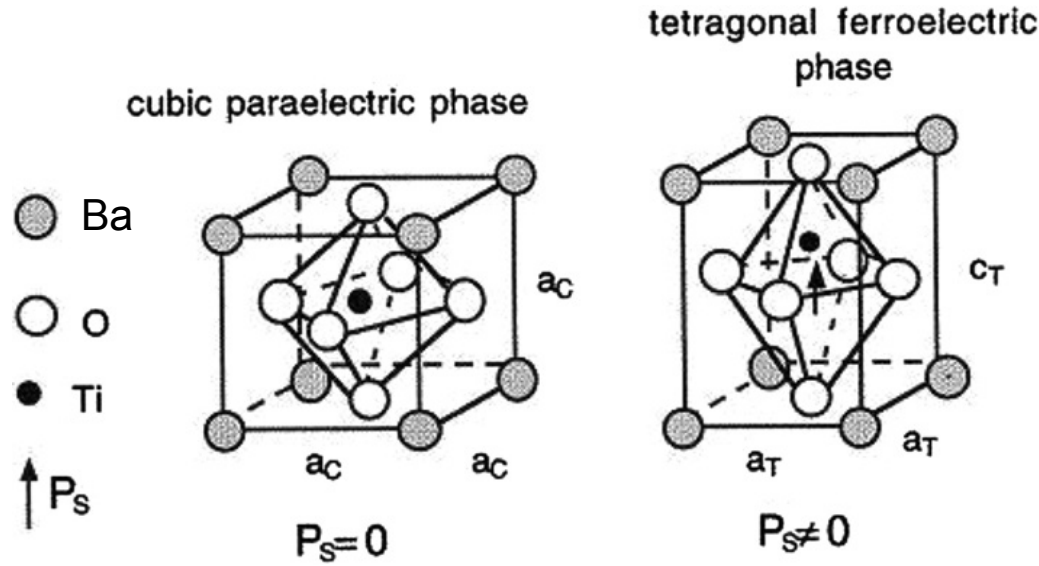


ANATASA

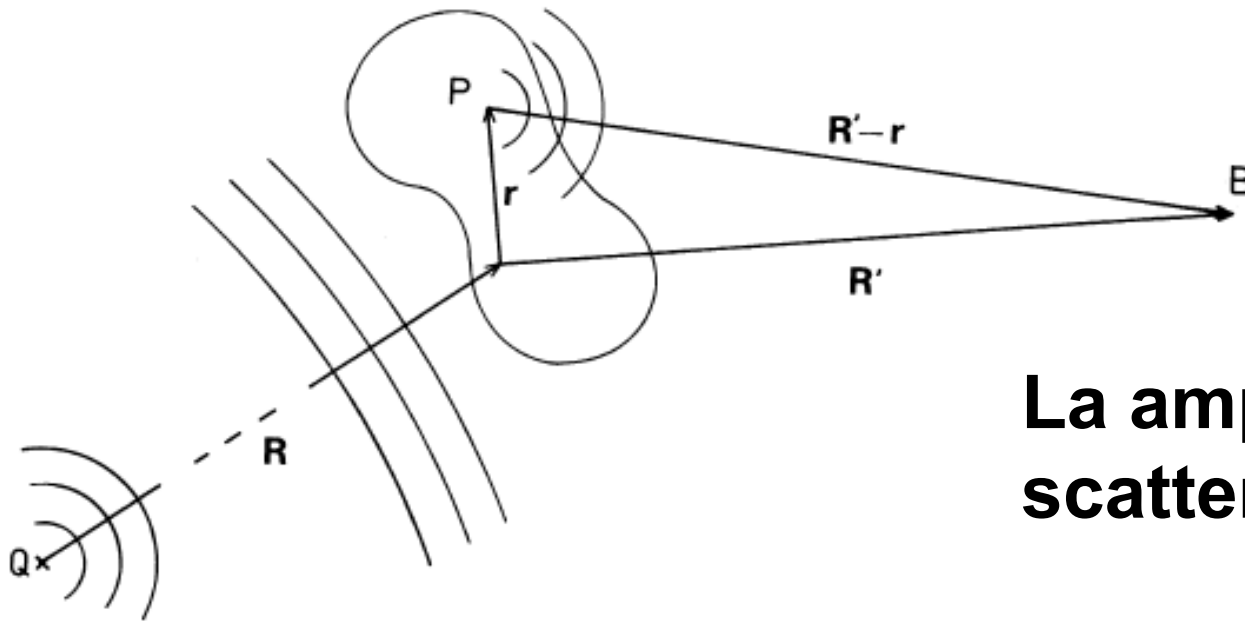
Cristalización



Transiciones de fases estructurales



Redes con bases. Factor de estructura geométrico



La amplitud de la onda scatterada es

$$F = \int dV n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] = \int dV n(\mathbf{r}) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

Intensidad de la onda scatterada se calcula $|F|^2$

La condición de Laue es: $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$

$$F_{\mathbf{G}} = N \int_{cell} dV n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = NS_{\mathbf{G}} \quad \longrightarrow \quad \text{Factor de estructura}$$

Escribimos la densidad electrónica como la contribución de los “s” átomos dentro de la celda

$$\implies n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j \int dV n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) =$$

$$\sum_i \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \underbrace{\int dV n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho})}_{f_j}$$

donde $\boldsymbol{\rho} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$

$$f_j = \int dV n_j(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

Factor de forma atómico

En un cristal la amplitud de scattering es proporcional al factor de estructura geométrico

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j)$$

f_j **factor de forma atómico**

$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3$ **vectores posición del motivo**

Su modulo al cuadrado da la contribución del motivo a la intensidad del pico de Bragg en \mathbf{G} .

Ejemplo: bcc como cs con motivo

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j)$$

La base son dos átomos en los puntos $\vec{d}_1 = \vec{0}$ y $\vec{d}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$.

de este modo, $S_{\mathbf{k}} = 1 + e^{i\vec{k} \cdot \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})}$

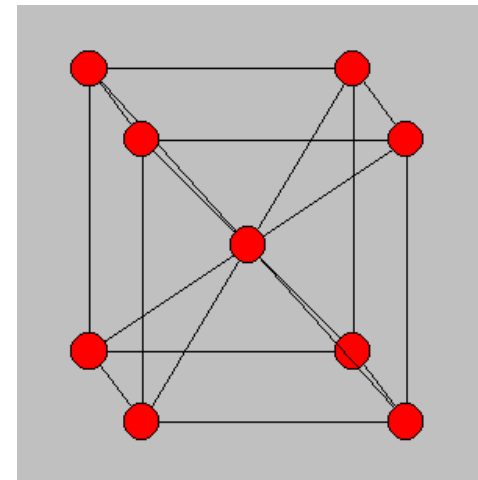
Si $\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(n_1\hat{x} + n_2\hat{y} + n_3\hat{z})$, entonces $S_{\mathbf{k}} = 1 + (-1)^{(n_1+n_2+n_3)}$,

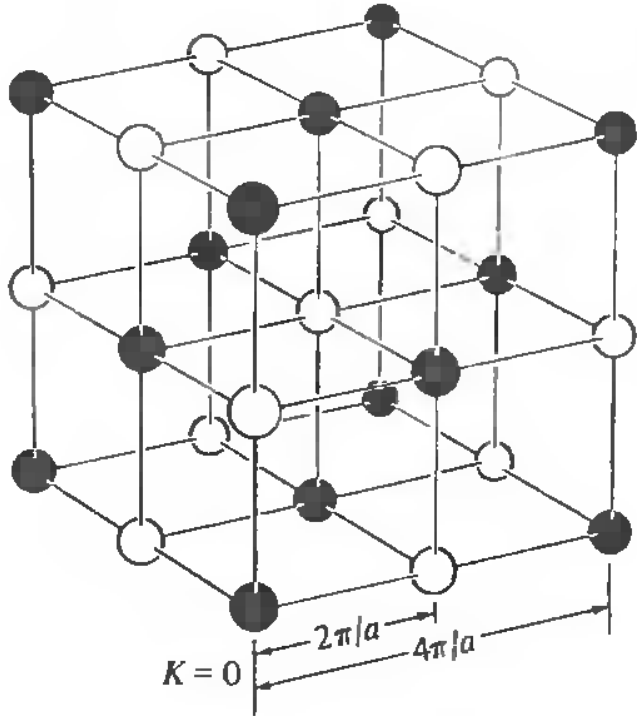
es decir

$$S_{\mathbf{k}} = \begin{cases} 2 & \text{si } n_1 + n_2 + n_3 \text{ es par} \\ 0 & \text{si } n_1 + n_2 + n_3 \text{ es impar} \end{cases}$$

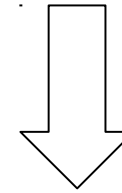
Conclusión:

- > En la dirección (100), (111), (120) etc., de la estructura bcc no hay pico de difracción.
- > En la dirección (110), (112), etc., de la estructura bcc hay pico de difracción.





Esto convierte la red cc de constante $2\pi/a$ en una fcc de constante $4\pi/a$.



Red recíproca de la bcc

Regla de extinción bcc

$$n_1 + n_2 + n_3 \text{ impar}$$

Systematic absences of scattering

simple cubic	all h, k, l allowed
bcc	$h + k + l$ must be even
fcc	h, k, l must be all odd or all even



$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j)$$

Example 1: Caesium Chloride: Let us now consider the simple example of CsCl, whose unit cell is shown in Fig. 14.5. This system can be described as simple cubic with a basis given by¹⁶

Basis for CsCl	
Cs	Position= $[0, 0, 0]$
Cl	Position= $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$.

Thus the structure factor is given by

$$\begin{aligned} S_{(hkl)} &= f_{Cs} + f_{Cl} e^{2\pi i(h,k,l) \cdot [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]} \\ &= f_{Cs} + f_{Cl} (-1)^{h+k+l} \end{aligned}$$

with the f 's being the appropriate form factors for the corresponding atoms. Recall that the scattered wave intensity is $I_{(hkl)} \sim |S_{(hkl)}|^2$.

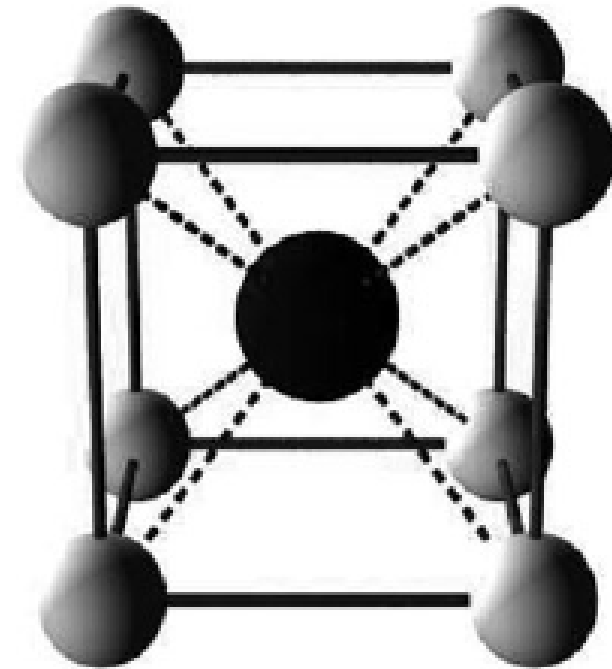


Fig. 14.5 Caesium chloride unit cell. Cs is the white corner atoms, Cl is the darker central atom. This is simple cubic with a basis. Note that bcc Cs can be thought of as just replacing the Cl with another Cs atom.

