

**DIFRACCIÓN DE RAYOS X: LA FÍSICA, LA INGENIERÍA, Y EL
ANÁLISIS DE DIFRACTOGRAMAS**

CINDY LORENA VILLA

JESSICA DANIELA CORTES

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA

POPAYÁN

2021

DIFRACCIÓN DE RAYOS X: LA FÍSICA, LA INGENIERÍA, Y EL ANÁLISIS DE DIFRACTOGRAMAS

CINDY LORENA VILLA

JESSICA DANIELA CORTES

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniera Física**

DIRECTORA DE TRABAJO DE GRADO:

Dra. SONIA GAONA JURADO

CO-DIRECTORA DE TRABAJO DE GRADO

Ing. VALERIA NASTAR CÓRDOBA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

PROGRAMA DE INGENIERÍA FÍSICA

POPAYÁN

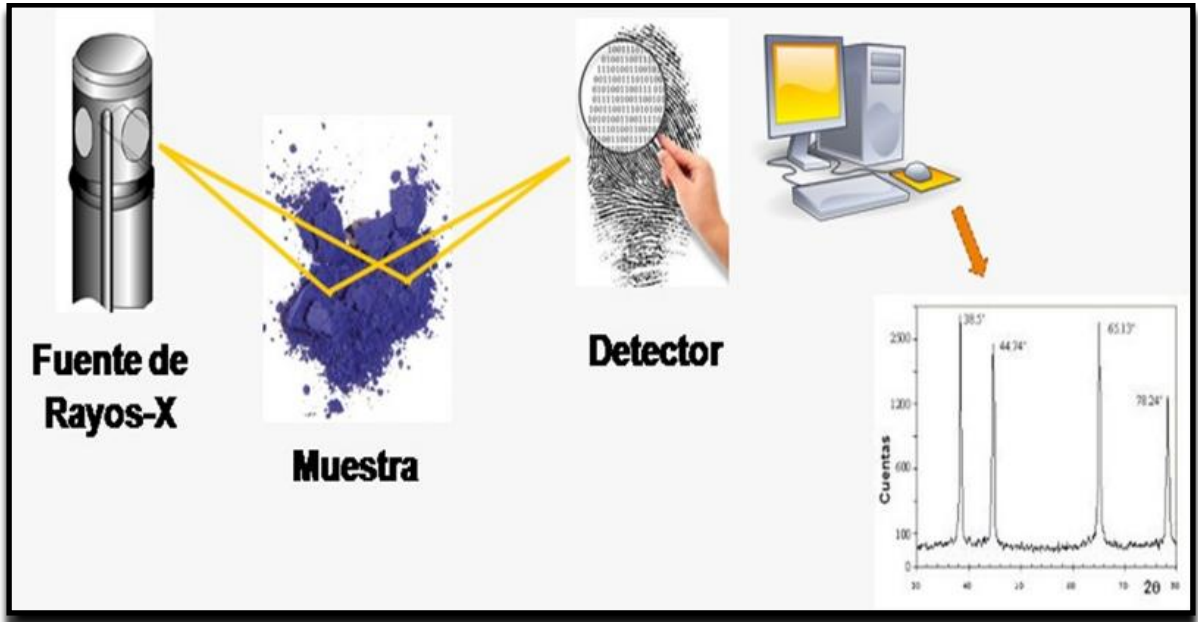
2021

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 1: Estructura Cristalina: Generalidades.....	4
1.1 Estructura Cristalina.....	5
1.1.1 Simetría.....	16
CAPITULO 2: Difracción e Interferencia.....	22
2.1 Interferencia.....	24
2.1.1 Interferencia de ondas producida por dos Fuentes Sincrónicas.....	25
2.1.2 Interferencia por Varias Fuentes Sincrónicas.....	32
2.2 Difracción.....	39
2.2.1. Difracción de Fraunhofer por una Rendija Rectangular	40
2.2.2 Difracción de Fraunhofer por Dos Rendijas Paralelas Iguales	50
CAPITULO 3: Difracción de Rayos X.....	57
3.1 Método de Laue.....	61
3.2 Ecuación de Bragg.....	65
3.3 Red Reciproca.....	70
3.4 Esfera de Ewald	75
3.5 Intensidad Dispersada por Electrones.....	80
3.6 Intensidad Dispersada por Átomos.....	86

3.7 Intensidad Dispersada por una Celda Unitaria.....	88
CAPITULO 4: El Difractómetro de Rayos X.....	97
4.1. La Fuente.....	104
4.2. Colimación y Monocromatización.....	107
4.2.1. Colimación.....	108
4.2.2. Monocromatización.....	109
4.3. El Porta-Muestra.....	112
4.4. El Goniómetro.....	113
4.5. El Detector de Radiación o Transductor y El Procesador de la Señal.....	115
4.5.1. Clasificación de Detectores.....	117
4.6. Difractómetros de Rayos X: Su Evolución.....	123
CAPITULO 5: El Difractograma y su Interpretación	129
5.1. Comprensión del Patrón de Difracción	133
5.2. Posiciones de los Picos de Difracción	138
5.3. Formas de Los Picos de Difracción.....	143
5.4. Identificación y Análisis de Fases.....	147
CAPITULO 6: Método de Refinamiento Rietveld.....	159
6.1. Fundamentos Teóricos.....	161
6.2. Funciones usadas en el modelamiento de Rietveld.....	163

6.3. Tratamiento del Background.....	164
6.4. Estimación de la Validez del Ajuste por el Método Rietveld.....	165
6.5. Pasos a Seguir Usando el Programa Fullprof	166
6.5.1. Difractograma de Muestra con una Sola Fase.....	166
6.5.2. Difractograma de Muestra con Dos o más Fases.....	199
CONCLUSIONES.....	209



Introducción

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más utilizadas para analizar estructuras cristalinas.

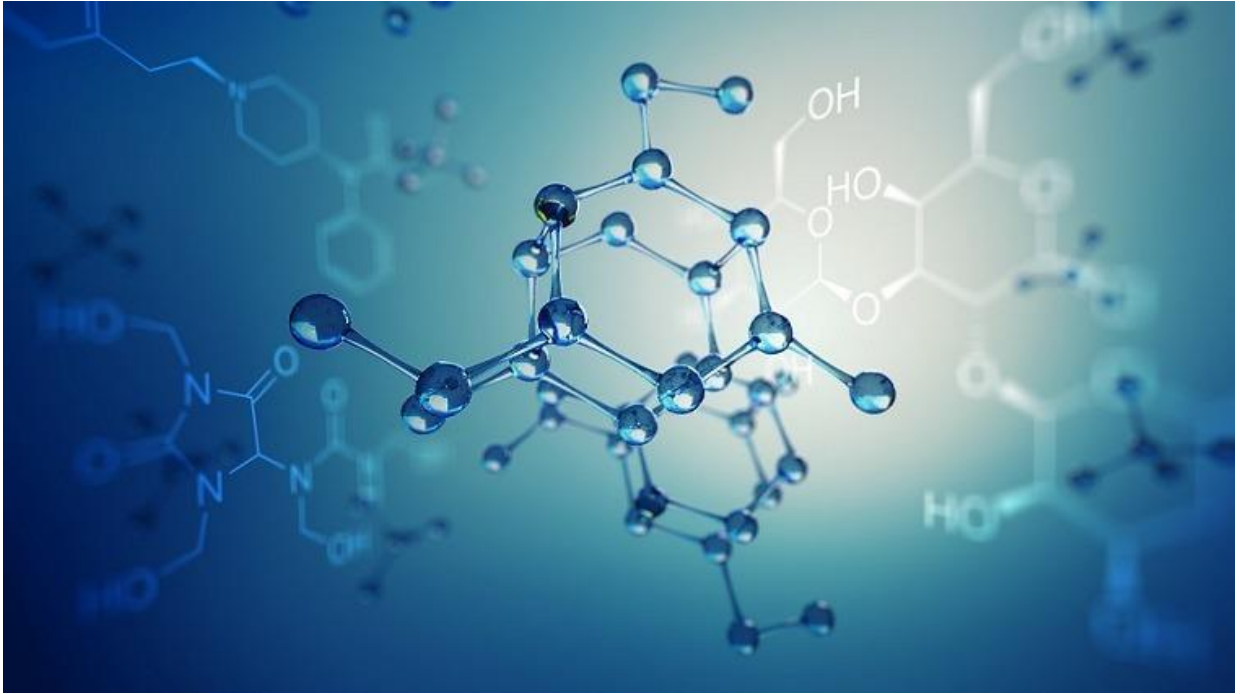
Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. Cuando un haz de rayos X incide sobre el cristal, parte del haz puede ser difractado por el material. De acuerdo con lo anterior, la difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte del cristal y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase. Como resultado, la dispersión esférica de los rayos X de cada uno de los átomos del sólido se combina, generando efectos de difracción. El ángulo θ en el cual el detector recibe la señal de interferencia está relacionado con la correspondiente distancia entre los planos cristalinos, d , y la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mediante la ley de Bragg. La ecuación representativa de la ley de Bragg, define que la diferencia de camino recorrido por haces de rayos X adyacentes debe ser un número entero, n , de longitudes de onda, λ , tal que $2d \sin \theta = n\lambda$, con d siendo la distancia entre planos paralelos atómicos de la red cristalina y θ el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia.

La distancia interplanar es característica de cada red y, por lo tanto, permite identificar la fase y estructura cristalina, así como la composición atómica. El haz de rayos X emergente tras la interacción con el material a analizar, contiene información sobre la posición de los átomos encontrados en su camino; cuando es detectado, entrega información que permite identificar características relevantes del material en un gráfico llamado *difractograma*.

El análisis del difractograma de rayos X proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa de la muestra analizada. Lo anterior supone un conocimiento amplio tanto del fenómeno físico como de las características de la técnica, que permita interpretar los resultados de forma amplia. Para el análisis cuantitativo del difractograma, se utilizan métodos de refinamiento, siendo uno de los más usados el método Rietveld, técnica que tiene la capacidad de determinar parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un patrón teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental.

Con este documento se pretende entregar a la comunidad universitaria un recurso bibliográfico de utilidad tanto para estudiantes como para los investigadores de la línea de materiales. Para ello, se ha estructurado con los pormenores, tanto del fenómeno de la difracción de rayos X, como de la instrumentación (difractómetros), de los difractogramas y del método de refinamiento Rietveld.

El primer capítulo se enfoca en los detalles de la estructura cristalina que hacen posible el uso de la técnica. En el segundo y tercer capítulo se describe el fenómeno de difracción (capítulo dos) y específicamente, difracción de rayos X (capítulo tres). La ingeniería envuelta en el difractómetro de rayos X, así como una revisión de su evolución a partir del primer diseño, se consignó en el cuarto capítulo. El quinto capítulo tiene los pormenores del patrón de difracción, siendo que el proceso de refinamiento, más exactamente el método Rietveld, se encuentra en el sexto capítulo. Finalmente se consignaron algunas conclusiones a las que se llegó después del estudio realizado.



Capítulo 1:

Estructura Cristalina

La difracción de rayos X consiste en la dispersión de rayos X por un material, produciendo un patrón de difracción que depende de las características estructurales del material. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. En la figura 1.1 se presenta un esquema de la técnica: un haz que emana de una fuente de rayos X, incide sobre una muestra (en polvo en el esquema), se difracta y es captado por un detector; el resultado se lee en un gráfico, conocido como *difractograma de rayos X*.

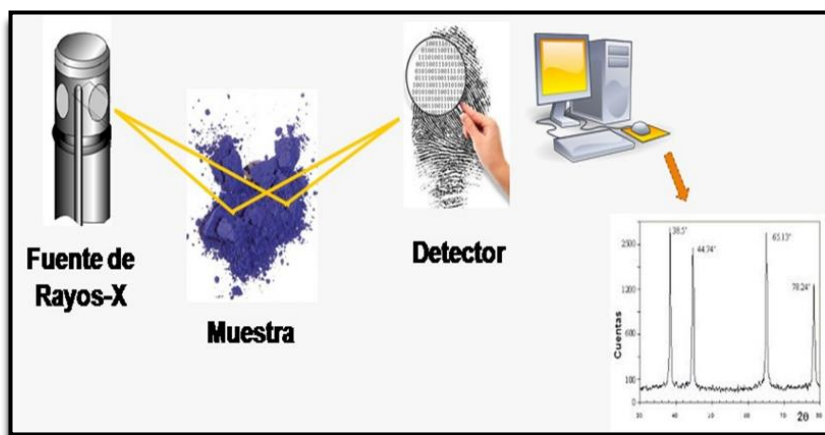


Figura 1.1. Difracción de rayos X. Se detalla la fuente de rayos X, la muestra, el detector y el resultado, leído en un difractograma.

De acuerdo con lo anterior, un estudio de la física de la difracción de rayos X implica un estudio sobre las propiedades estructurales de los materiales, los rayos X y la teoría de difracción. En este capítulo se presenta información sobre las características estructurales de los materiales, que hacen posible su estudio por la técnica DRX.

1.1. Estructura Cristalina

Los sólidos más investigados por difracción son los cristales, ya que por su periodicidad fueron los primeros materiales que inspiraron el uso de la difracción de rayos X como técnica de análisis. El ordenamiento interno de átomos o moléculas que conforman los diferentes materiales se determina mediante el estudio de las fuerzas de repulsión y dispersión entre

partículas (átomos o moléculas): dependiendo de la organización interna del material, la sustancia puede tener una distribución atómica desordenada o completamente ordenada. Los cristales son materiales para los cuales las fuerzas de atracción entre átomos están equilibradas con las fuerzas de repulsión, de tal forma que cada región de la estructura es eléctricamente neutra. Los átomos se conservan juntos y ordenados en una estructura rígida y únicamente tienen movimiento vibracional sin poder trasladarse libremente por el sólido.

Regularmente en algunos materiales, al disminuir la temperatura de su fase líquida se reduce gradualmente el movimiento de sus partículas, hasta que las fuerzas de atracción son suficientemente altas para que haya una transición de estado líquido a estado sólido. Generalmente se obtiene un sólido cristalino (dependiendo del tipo de muestra) con átomos ubicados de forma ordenada en una red tridimensional, creando la máxima atracción entre ellos. Si el líquido se enfría bruscamente, las partículas se sitúan de manera desordenada, obteniéndose un sólido amorfo. La distribución atómica es importante para establecer la microestructura y el comportamiento de un material sólido.

Un material tiene *orden de corto alcance* si el arreglo espacial de sus partículas alcanza pocas distancias atómicas, como en los polímeros. Los semiconductores, materiales cerámicos y metálicos tienen un arreglo atómico de largo alcance, por todo el material. Las partículas establecen un patrón iterativo, regular, formando una red o grupo de puntos, llamados *puntos de red*, que se organizan de acuerdo con un patrón periódico; cada punto en la red asocia a uno o varios átomos. Esta red es diferente para cada material ya que depende de la distribución de las partículas y del enlace entre ellas. Al conjunto de una o más partículas asociadas con cada punto de red, se le denomina *motivo* o *base*. La estructura del cristal se genera sumando la red y la base, tal como se muestra en la figura 1.2.

Todos los cristales tienen una unidad fundamental que conserva todas las características ordinarias de toda la red, a esta mínima fracción se le conoce como *celda unitaria*. La celda unitaria se repite en todas las direcciones regularmente, construyendo el cristal, tal como se observa en figura 1.3.

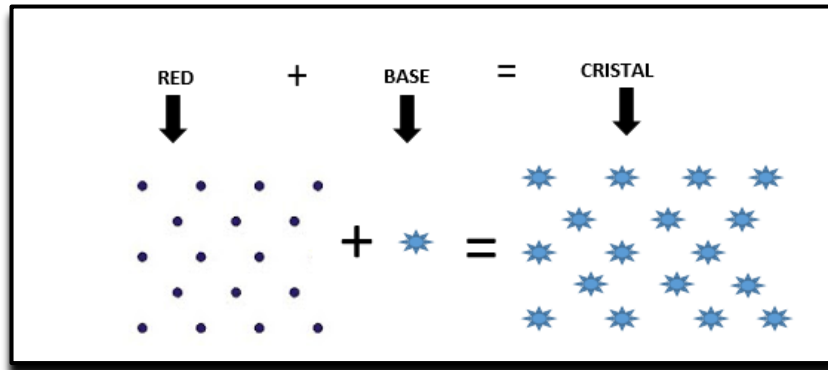


Figura 1.2. Ejemplo de red y base, formando un arreglo periódico, o cristal. La imagen punteada indica el orden que debe llevar el motivo o base en la red. La base es un grupo de átomos en cada punto, indicando la repetición periódica de toda la celda primitiva.

Para la comparación de miles de estructuras cristalinas, se hace necesario una clasificación que permita diferenciarlas; dicha clasificación se basa en la determinación de la forma y la simetría de la celda unitaria.

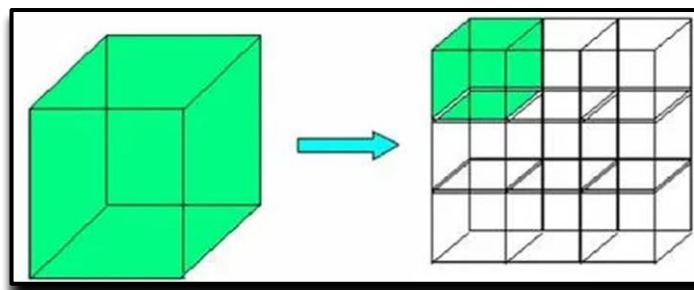


Figura 1.3. Celda unitaria. La porción más pequeña de la estructura cristalina, que repite y reproduce todo el cristal.

Una celda unitaria es un paralelepípedo representado mediante longitudes \vec{a} , \vec{b} , y \vec{c} y con ángulos α , β , γ , que determinan el ángulo entre los vectores. En la figura 1.4 se representa el paralelepípedo con los vectores y ángulos. La magnitud de los vectores que componen la celda unitaria y los ángulos, son llamados *constantes reticulares* o *parámetros de red*.

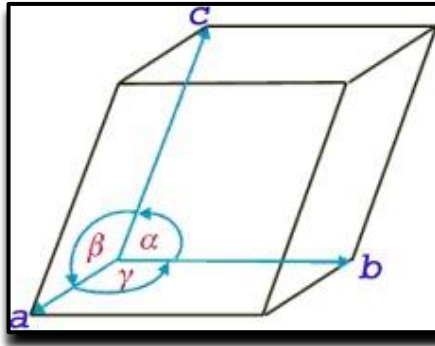


Figura 1.4. Parámetros de red de una celda unitaria. Se representan los tres vectores **a**, **b** y **c** y los ángulos entre ellos α , β , γ .

Para la descripción de la estructura de un sólido cristalino, es necesario conocer las *redes de Bravais*. Estas redes fueron conceptualizadas en 1848 por el físico francés Auguste Bravais, quien determinó 32 clases de cristales y 14 tipos de redes únicas. Estas 14 clases de redes fueron distribuidas en 7 sistemas cristalográficos: cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, monoclinico, triclínico y trigonal, representados por celdas primitivas con sus debidas características. Una red de Bravais consiste en un grupo de puntos representados mediante vectores de la forma

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

Donde $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ son vectores asociados con los parámetros de red (Linealmente independientes) y $n_1, n_2, y n_3$ son números reales. Los vectores \vec{a}_i son denominados *vectores primitivos de la red de Bravais*.

Cada uno de los siete sistemas cristalinos se caracteriza por los parámetros de red de su celda unitaria (longitud de los lados y los ángulos). Para establecer totalmente la estructura cristalina de un sólido, aparte de definir la forma geométrica de la red, es necesario determinar las posiciones de los átomos en la celda, posiciones conocidas como puntos reticulares, que generan cuatro tipos de red así:

- ✓ **Tipo P:** Se denomina primitiva y tiene puntos reticulares en cada uno de los vértices de la celda.
- ✓ **Tipo I:** llamada Red de cuerpo centrado. Tiene puntos reticulares en los vértices de la celda y en el centro de la celda.
- ✓ **Tipo F:** Red de fase centrada. Presenta puntos de red en los centros de todas las caras, así como en los vértices.
- ✓ **Tipo C:** Red centrada en la base. Presenta puntos reticulares en el centro de las caras superiores e inferior (o “bases”, delimitadas por los vectores \vec{a} y \vec{b}) y en los vértices.

Si se combinan los siete sistemas cristalinos con los cuatro tipos de red mencionados, se obtiene las 14 redes de Bravais, tal como se muestra en la figura 1.5.

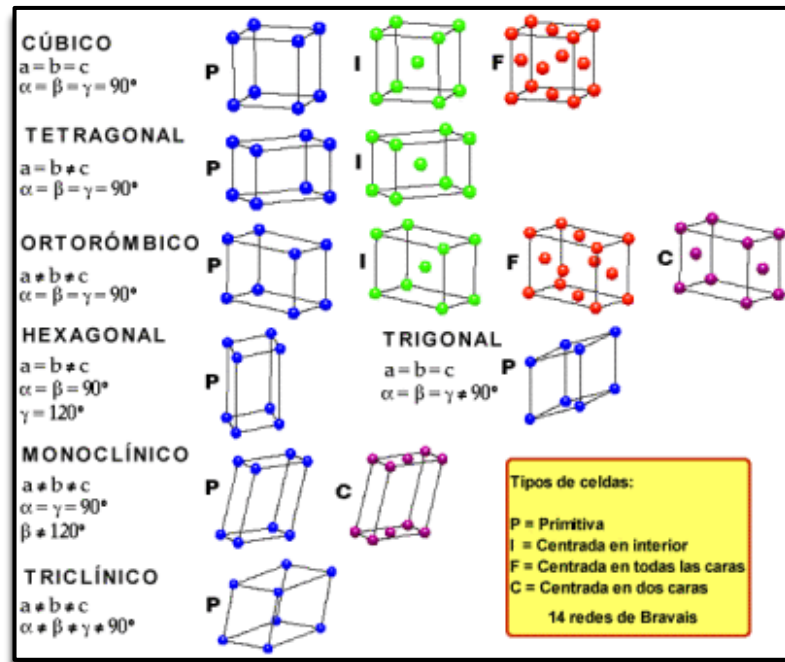


Figura 1.5. Las 14 redes de Bravais distribuidas en 7 sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, monoclínico, triclínico y trigonal) y 4 tipos de red (tipo P, tipo I, tipo F y tipo C) que representan celdas primitivas con diferentes posiciones atómicas y parámetros de red.

Las posiciones reticulares de una red (posiciones de los átomos en la celda unitaria) pueden tener valores fraccionarios o enteros, que se expresan en función de las coordenadas de la

celda primitiva. En la figura 1.6 se presenta una celda primitiva con diferentes posiciones atómicas. Por ejemplo, la posición $(\frac{1}{2}, 1, 0)$ se traza desde el origen a la mitad del eje x, a la unidad del eje y, en el plano xy.

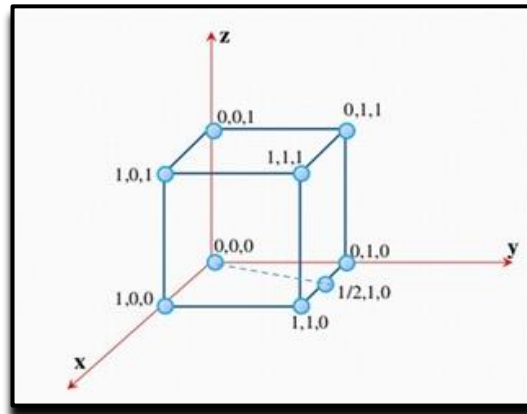


Figura 1.6. Posiciones reticulares: Posiciones atómicas, en este ejemplo se indica las diferentes posiciones que pueden tomar los átomos en una celda cubica, partiendo del origen (0, 0,0).

Las direcciones cristalográficas se establecen mediante vectores que se representan con tres índices, útiles para indicar las orientaciones de las direcciones de acuerdo con los siguientes pasos:

- ✓ Para cada uno de los tres ejes se establece una longitud del vector proyección, en función de los parámetros de red a, b y c de la celda primitiva.
- ✓ Los tres números obtenidos se multiplican o se dividen por un factor común, con el objetivo de convertirlos en números enteros.
- ✓ Estos números enteros (que se representan por las letras u, v y w) se expresan encerrándolos en corchete, sin separación, así: [u v w].

Teniendo en cuenta que cada uno de los ejes tiene coordenadas positivas y negativas, son permitidos los índices negativos, que se representan por una línea sobrepuesta encima del índice; como ejemplo, en la dirección $[1\bar{1}1]$, la segunda componente va en la dirección -y. En la figura 1.7 se presentan las direcciones [100], [110] y [111] de una celda unitaria cúbica P.

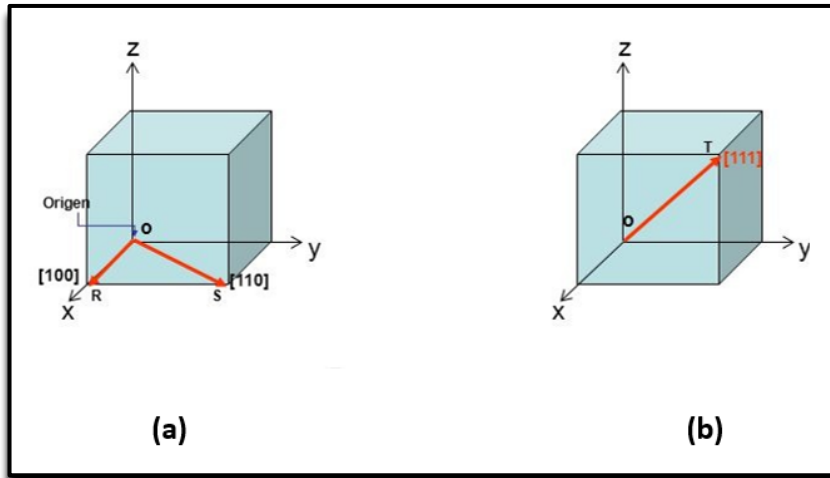


Figura 1.7. Direcciones cristalográficas en una celda unitaria cúbica. Se presentan las direcciones cristalográficas **(a)** $[1\ 0\ 0]$ y $[1\ 1\ 0]$; **(b)** $[1\ 1\ 1]$.

Para determinar la dirección cristalográfica en cristales con estructura hexagonal, se requiere de cuatro índices, por lo que se necesita utilizar un sistema de coordenadas de cuatro ejes, conocido como *Miller-Bravais* y denotados como \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 y \vec{c} . Los ejes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 yacen en un plano con ángulos de 120° entre sí, y el eje c es perpendicular a ese plano. A su vez, los índices se expresan por medio de cuatro valores, $[u\ v\ t\ w]$, los tres primeros índices corresponden a la proyección de la dirección en los ejes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 y el último índice corresponde a la proyección en el eje c . Un ejemplo representativo de este sistema se presenta en la figura 1.8.

Además de las direcciones cristalinas, se definen los planos cristalinos. En la figura 1.9 se representan ambos conceptos.

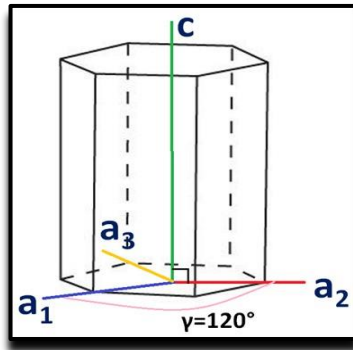


Figura 1.8. Celda unitaria hexagonal, especificando el plano basal (formado por los ejes a_1 , a_2 , a_3 que forman un ángulo de 120°) y el eje c perpendicular al plano.

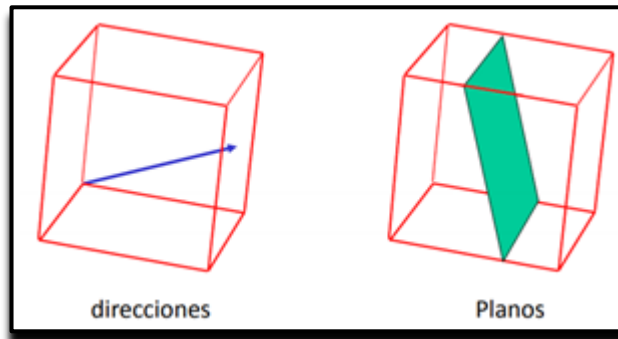


Figura 1.9. A la **izquierda**, dirección cristalina, a la **derecha**, plano cristalino.

Tres puntos cristalográficos definen un plano cristalográfico. De la misma manera que las direcciones cristalinas, los planos cristalinos se expresan por medio de un grupo de números enteros, llamados *índices de Miller*. Este sistema lo dio a conocer el británico William Hallowes Miller en 1.893 y consiste en un trio de números, ya sean positivos o negativos, representados con las letras h , k y l que indican las posiciones de los planos. Los índices de Miller se establecen de acuerdo con los siguientes pasos:

- a. Si el plano a calcular pasa por el origen, se diseña un plano paralelo en el interior de la celda primitiva o se escoge otro origen dentro de la celda unitaria.

- b. El plano cristalográfico a calcular puede ser paralelo a cualquiera de los ejes, cortando a los ejes restantes y la longitud que va del origen al sitio que corta el plano en los ejes, se establece en función los parámetros de red a, b y c.
- c. Se escriben los números recíprocos de los valores obtenidos en el punto anterior. Un plano paralelo a un eje se considera que lo corta en el infinito y, por lo tanto, el índice es cero.
- d. Los tres números obtenidos se reducen al menor número entero, multiplicando o dividiendo por un factor común.
- e. Se escriben los índices enteros dentro de un paréntesis: (hkl) .
- f. Los planos cristalográficos paralelos a cada uno de los ejes x, y, z se definen por los índices según: $(0kl)$, $(h0l)$ y $(hk0)$ respectivamente.

A continuación, en la figura 1.10, se presenta un ejemplo de cómo seguir los pasos anteriormente mencionados para un plano:

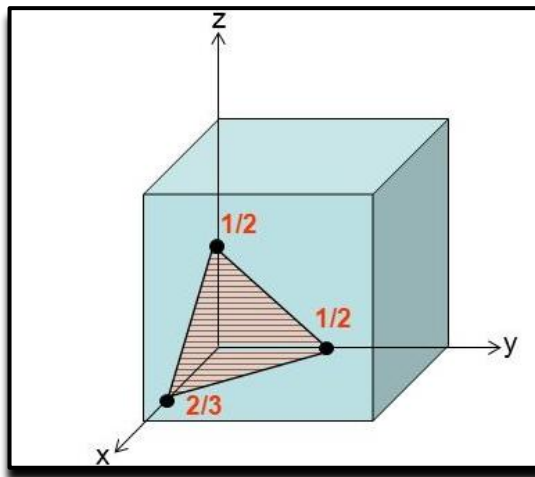


Figura 1.10. Ejemplo de un plano en una celda cubica. El plano corta al eje x en $\frac{2}{3}$, al eje y en $\frac{1}{2}$ y al eje z en $\frac{1}{2}$. Siguiendo los pasos para hallar los índices de Miller, se obtiene el plano $(3\ 4\ 4)$.

- a. Como se observa en la figura 1.10 el plano corta al eje x en $\frac{2}{3}$, al eje y en $\frac{1}{2}$, y al eje z en $\frac{1}{2}$.

- b. Se escribe el recíproco de cada número: $(\frac{3}{2} \ 2 \ 2)$
- c. Se expresan como números enteros, multiplicando cada uno de ellos por un factor común, para el caso, 2: $(3 \ 4 \ 4)$

La intersección en el eje negativo, se indica por medio de una línea o un signo menos sobre del índice.

Para los cristales cúbicos, los planos y las direcciones cristalográficas que tienen los mismos índices, son perpendiculares entre sí, tal como se observa en la figura 1.11. En este ejemplo se presenta el plano (110) ; a su vez, la dirección cristalográfica con los mismos índices $[110]$ es perpendicular al plano.

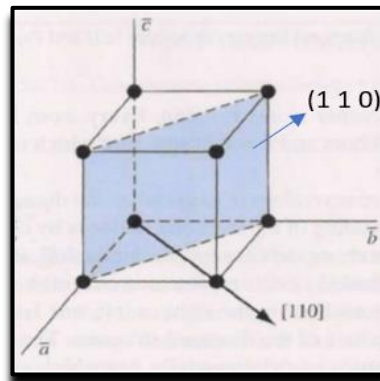


Figura 1.11. Plano y dirección cristalográfica con los mismos índices de Miller. En esta imagen se indica sombreado el plano (110) y el vector $[110]$ perpendicular al plano.

En la figura 1.12 se muestran otros ejemplos que siguen los pasos anteriormente expuestos. En la figura 1.12a se observa que el plano corta a los ejes x e y (es paralelo al eje z), por lo que se representa como $(1 \ 1 \ 0)$; en la figura 1.12b el plano corta al eje x y se representa como $(1 \ 0 \ 0)$. Finalmente, en la figura 12c el plano corta los tres ejes, quedando $(1 \ 1 \ 1)$.

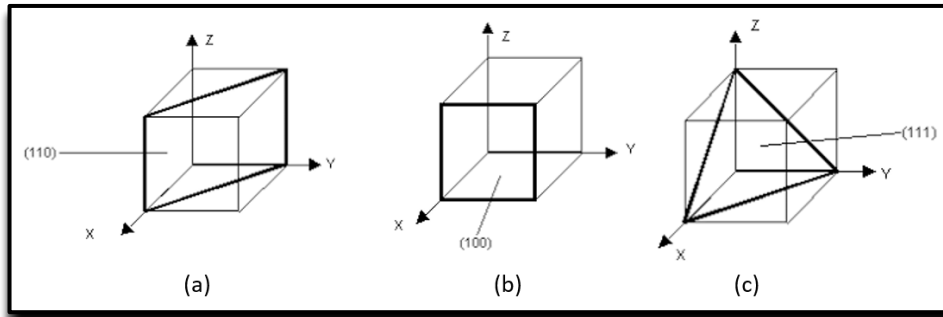


Figura 1.12. Tres diferentes planos cristalinos con sus correspondientes índices de Miller: **(a)** (110); **(b)** (100); **(c)** (111).

Así como para las direcciones cristalográficas, para los planos en una celda hexagonal se hace uso de cuatro índices que se simbolizan por las letras h, k, i, l , contenidos entre paréntesis, así: $(h k i l)$. Estos planos están establecidos en un sistema de coordenadas de cuatro ejes fundamentales, los tres primeros ejes denotados como $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ubicados en la base del hexágono, formando ángulos de 120° entre ellos y un cuarto eje vertical señalado por la letra c , situado en el centro de la celda primitiva. Los índices de esta celda se obtienen de la misma manera que para una celda cúbica: los ejes $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ corresponden a los índices h, k e i , mientras que el eje c corresponde al índice l ; además $i = -(h + k)$. En la figura 1.13a se muestran los parámetros de red para una celda hexagonal y en la figura 1.13b se presentan dos planos cristalográficos, tomando como origen el centro del hexágono.

El primer plano, en la parte superior del hexágono, sólo corta al eje c ; su representación según los índices de Miller, es (0001) . El segundo plano (indicado con lados en rojo) corta al eje a_2 (en la figura 1.13a, A_2) y al eje $-a_3$ (en la figura, A_3), con lo que su representación es $(10\bar{1}0)$.

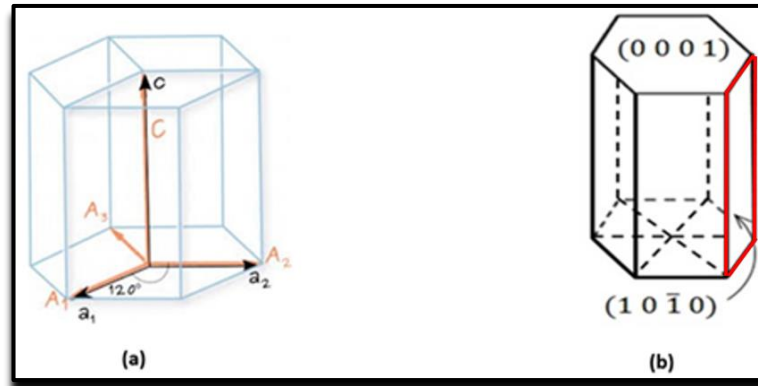


Figura 1.13. Sistema cristalino hexagonal. **(a)** Esquema típico de una celda hexagonal, con los ejes de coordenadas a_1 , a_2 , a_3 formando un ángulo de 120° y c perpendicular a la base. **(b)** Dos ejemplos de planos: (0001) y $(10\bar{1}0)$.

1.1.1. Simetría

Un cristal es simétrico, ya que su estructura es periódica. La ley de simetría fue formulada por matemáticos entre los siglos XIX y XX y se convirtió en un fundamento importante en la cristalografía. La simetría de las estructuras periódicas es descrita por los grupos espaciales. Estos grupos fueron calculados inicialmente por Paul Niggli en 1919, con el fin de cumplir las necesidades de los cristalógrafos para la determinación de estructuras cristalinas, utilizando la técnica de difracción de rayos X.

Se entiende por simetría la transformación que, al aplicarse a un elemento, hace que conserve todas sus dimensiones, dejándolo en una posición que no se pueda distinguir de la posición original; la operación de simetría más elemental es conocida como traslación. Existen operaciones de simetría respecto a los ejes, planos y centros de simetría, como la rotación alrededor de un eje, reflexión sobre un plano e inversión respecto a un punto, por citar algunas.

➤ **Rotación:**

A esta operación de simetría la define un eje de simetría: Toda figura tiene un centro de simetría cuando, al realizar una rotación o giro alrededor de ese centro, la imagen producida vuelve a coincidir con la original. La rotación como operación de simetría se puede dividir en:

- ✓ Rotación propia: hace que un cuerpo gire $360^\circ/n$, siendo n el número de veces que se repite la operación para llegar a la posición original, siguiendo el recorrido de las manecillas del reloj, siendo n el orden de la rotación.
- ✓ Rotación impropia: hay una rotación de $360^\circ/n$ seguida de una reflexión; el plano de reflexión es perpendicular al eje de rotación, siendo n el orden de la rotación.

En la figura 1.14 se muestra un ejemplo de rotación propia, siendo $n=2$, es decir: $360^\circ/2 = 180^\circ$.

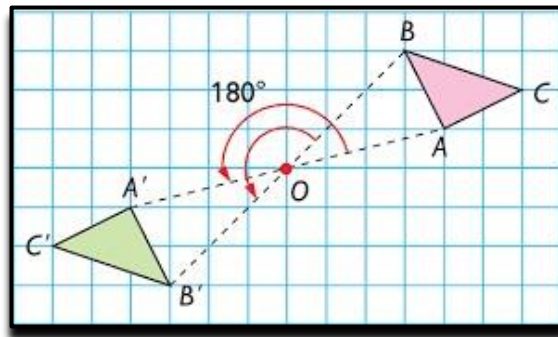


Figura 1.14. Rotación propia alrededor de un eje de simetría, con $n=2$

En los cristales, los ejes de rotación generan una operación de simetría que varía en el valor del ángulo, dando la posibilidad de conseguir ejes monarios, binarios, ternarios, cuaternarios y senarios, tal como se muestra en la figura 1.15.

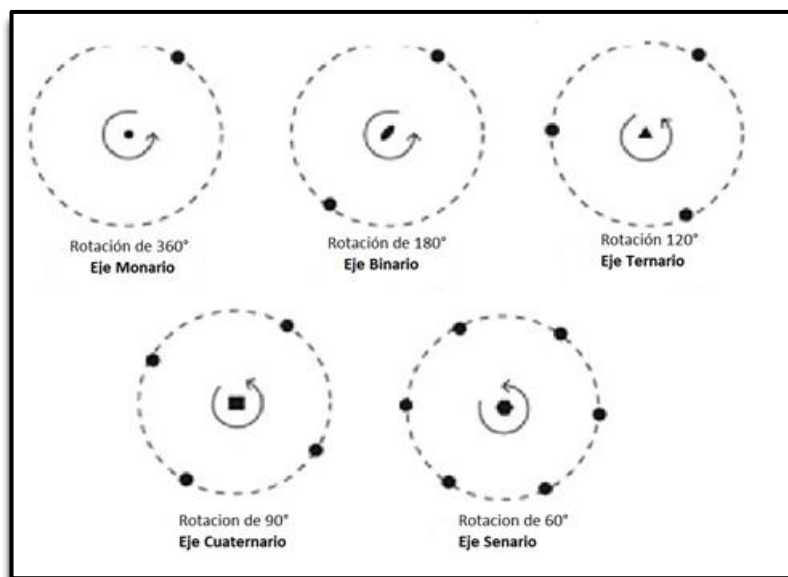


Figura 1.15. Cinco ejes de simetría. Estos ejes varían en el ángulo, por ello los diferentes valores de n , mostrando diferentes clases de ejes de simetría: monarios rotando la imagen 360° , binarios rotando la imagen 180° , ternarios rotando la imagen 120° , cuaternarios rotando la imagen 90° y senarios rotando la imagen 60° .

➤ **Reflexión:**

El elemento de simetría conocido como “plano de simetría”, produce una operación de reflexión, generando al frente del motivo una imagen similar, como si el plano se tratara de un espejo. La imagen que se refleja tiene forma opuesta a la original y por ello no se superponen, lo que establece un enantiómero¹ así como se observa en la figura 1.16. Los ejes de simetría cortan al cristal en dos partes iguales, los planos pueden cortar las aristas, pasar por ellas o pueden pasar por sus vértices.

¹ Son estereoisómeros cuyas moléculas son imágenes de espejo entre sí, pero éstas no pueden ser sobrepuestas una en la otra. porque no hay coincidencia en todas sus partes



Figura 1.16. Reflexión sobre un plano de simetría, tomando como ejemplo la mano: las dos manos de la figura no pueden superponerse.

➤ **Inversión:**

La operación conocida como “inversión” se da a través de un punto exclusivo en el espacio, designado centro de inversión. Durante la traslación, el objeto pasará por el centro de inversión y se trasladará hasta una distancia igual a la original, así como se observa en la figura 1.7. Una vez haya traspasado el centro de inversión, el objeto puede ser diferenciable o indistinguible del original, aunque de manera habitual resulta diferenciable debido a que no pueden superponerse; si es indistinguible es porque el objeto se encuentra ubicado en el centro de inversión.

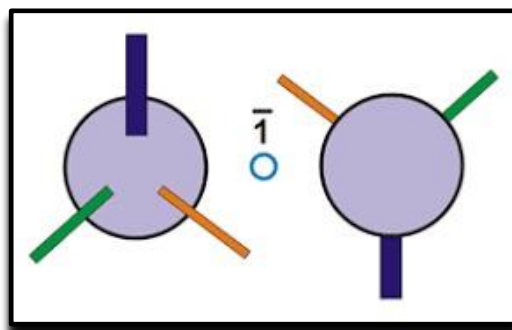


Figura 1.17. Operación de simetría con objetos circulares que están relacionados por un centro simétrico

Existen otras operaciones combinadas tales como:

- *La roto-reflexión* o rotación impropia. En esta operación, primero hay una rotación y luego una reflexión respecto a un plano perpendicular al eje de rotación, tal como se indica en la figura 1.18.
- *La roto-inversión*, que consiste en una operación de rotación seguida de una inversión, tal como se muestra en la figura 1.19.

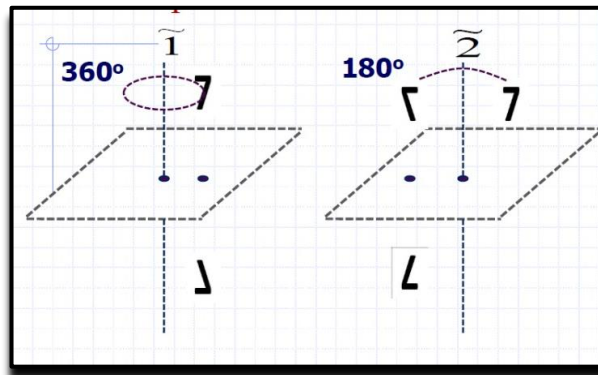


Figura 1.18. Roto-reflexión. En la primera imagen con $n=1$ el número 7 gira 360° y se refleja sobre un plano. En la segunda, con $n=2$ el número 7 gira 180° y se refleja sobre un plano.

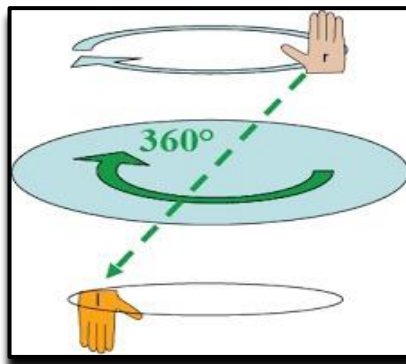
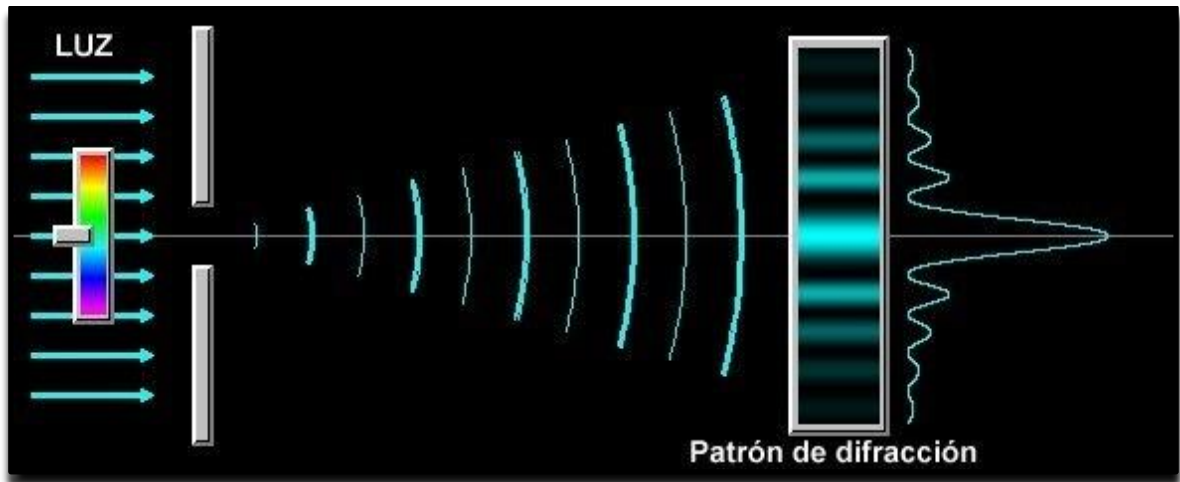


Figura 1.19. Roto inversión. Con esta imagen se observa inicialmente una rotación de 180° y luego una inversión sobre un punto exclusivo en el espacio.

Bibliografía.

- Cullity B. D,(1956), *Elements of X- Ray Diffraction*, Paris, Francia, Addison-Wesley publishing company.
- kiltel, C. (1997), *Introducción a la física del estado sólido*, Sevilla España, Editotial Reverté, S. A.
- Pina C M,(2014), *Los fundamentos de la cristalografía: una reseña histórica*, Anales de Química,302
- William, D.,Callister, Jr.,(1995), *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Barcelona España, Editorial Reverté, S. A.
- Sands, D., (1993), *Introducción a la cristalografía*, Barcelona España,Editorial Reverté, S. A.



Capítulo 2: Difracción e Interferencia

A lo largo del siglo XVII se presentó una polémica: ¿Era la luz una partícula o una onda? La respuesta al interrogante dio origen casi conjuntamente a dos teorías: la teoría corpuscular (1666) y la teoría ondulatoria (1678).

- ✓ **Teoría corpuscular:** Esta teoría se debe a Newton, quien suponía que la luz estaba compuesta por un flujo de pequeñas partículas o corpúsculos, emitidas por fuentes luminosas, que viajan en línea recta a una gran velocidad.
- ✓ **Teoría Ondulatoria:** Fresnel y Young realizaron experimentos que permitieron observar los fenómenos de interferencia y difracción de la luz, que no se podían explicar con base en una teoría corpuscular. Con estos experimentos se consolidaron las ideas de Huygens sobre la naturaleza ondulatoria de la luz.

En la figura 2.1 se ilustra las dos concepciones.

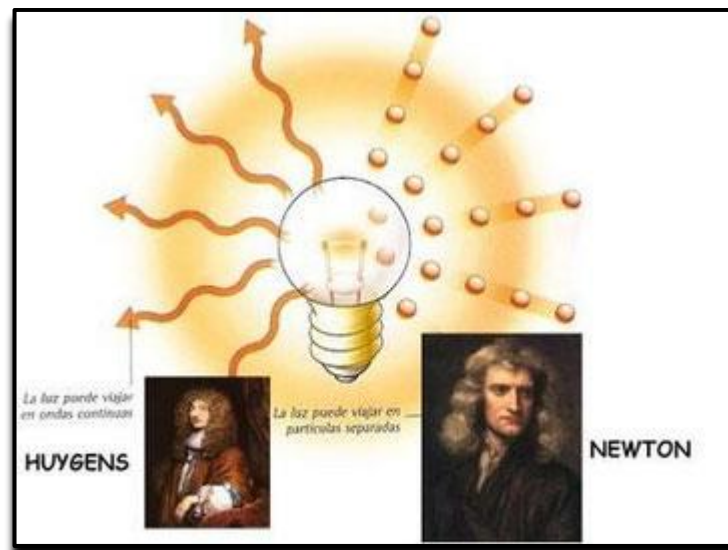


Figura 2.1. Ilustración de las dos teorías corpuscular y ondulatoria acerca de la naturaleza de la luz.

En el siglo XIX se agregan a las teorías existentes de la época, las ideas del físico James Clerk Maxwell, quien establece que la luz es una onda electromagnética transversal. Posteriormente, en 1905, basándose en la teoría cuántica de Planck, el físico Albert Einstein explicó el efecto fotoeléctrico haciendo uso de la idea de corpúsculos de luz.

En la actualidad, es válido analizar la luz con ambas teorías de acuerdo con el experimento que se realice, es decir, es permitido hacer uno u otro desarrollo matemático, ondulatorio o corpuscular, si el experimento es de naturaleza ondulatoria o corpuscular. El interés a seguir en este documento es el enfoque ondulatorio, ya que la difracción es un fenómeno de naturaleza ondulatoria.

De acuerdo con Feynman, *“Nunca nadie ha sido capaz de definir la diferencia entre la interferencia y la difracción satisfactoriamente (...). Cuando hay unas pocas fuentes que interfieren, digamos dos, entonces el resultado se llama comúnmente interferencia. Pero si hay un gran número, parece que la palabra difracción se usa más a menudo”*.

En este capítulo se presentará un repaso de la teoría que explica los fenómenos de interferencia y difracción; lo anterior será la antesala para abordar la teoría de la difracción de rayos X.

2.1 INTERFERENCIA

Una característica importante del movimiento ondulatorio es el fenómeno de interferencia. Este fenómeno se da cuando dos o más movimientos ondulatorios coinciden en el espacio y tiempo, dando como resultado una nueva onda.

Para hacer una descripción matemática del fenómeno, se parte de la superposición de ondas armónicas. Para ello se parte de la ecuación que describe una onda armónica que se mueve en la dirección $+x$,

$$\xi = A \sin(\omega t - kx) \quad (2.1)$$

Donde A representa la amplitud, ω es la frecuencia angular y k es el número de onda, definido por $k = 2\pi/\lambda$, cuya interpretación es el número de veces que vibra una onda en una unidad de distancia.

A continuación, se hará el desarrollo matemático para el análisis de la interferencia de fuentes sincrónicas, iniciando con dos fuentes y extendiendo a varias fuentes sincrónicas.

2.1.1. INTERFERENCIA DE ONDAS PRODUCIDA POR DOS FUENTES SINCRONICAS.

Para el análisis se consideran dos fuentes puntuales que oscilan en fase con la misma velocidad angular ω y amplitudes ξ_{01} y ξ_{02} , tal como se observa en la figura 2.2:

$$\xi_1 = \xi_{01} \text{sen}(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}_1) \quad (2.2)$$

$$\xi_2 = \xi_{02} \text{sen}(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}_2) \quad (2.3)$$

Siendo \vec{r}_1 y \vec{r}_2 los vectores desplazamiento (que van) desde las fuentes S_1 y S_2 hasta el punto P, respectivamente.

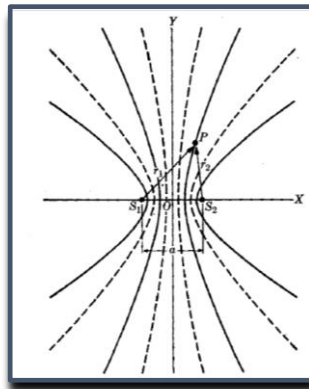


Figura 2.2. Superposición de dos ondas en el punto P que parten desde dos fuentes puntuales S_1 y S_2 , respectivamente, separadas una distancia a . \vec{r}_1 y \vec{r}_2 son los vectores desplazamientos de las fuentes al punto de intersección.

Aunque las dos fuentes son idénticas, no generan la misma amplitud de onda en P si \vec{r}_1 y \vec{r}_2 son diferentes, ya que la amplitud de una onda esférica disminuye según el factor $1/r$. El desfase δ de las dos ondas en P está dado por:

$$\delta = kr_1 - kr_2$$

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(r_1 - r_2) \quad (2.4)$$

Haciendo uso de la técnica de vectores rotatorios (que permite analizar el movimiento armónico simple como un movimiento circular uniforme), la amplitud de la onda asume un carácter vectorial, y de acuerdo con la figura 2.2, se tiene que ξ_{01} y ξ_{02} forman ángulos $\alpha_1 = kr_1$ y $\alpha_2 = kr_2$ con el eje X, respectivamente.

De acuerdo con la figura 2.3, la amplitud ξ_0 está dada por:

$$\begin{aligned} \xi_0^2 &= (\xi_{01} + \xi_{02} \cos \delta)^2 + \xi_{02}^2 \sin^2 \delta \\ \xi_0^2 &= \xi_{01}^2 + 2\xi_{01}\xi_{02} \cos \delta + \xi_{02}^2(\cos^2 \delta + \sin^2 \delta) \\ \xi_0 &= \sqrt{\xi_{01}^2 + \xi_{02}^2 + 2\xi_{01}\xi_{02} \cos \delta} \end{aligned} \quad (2.5)$$

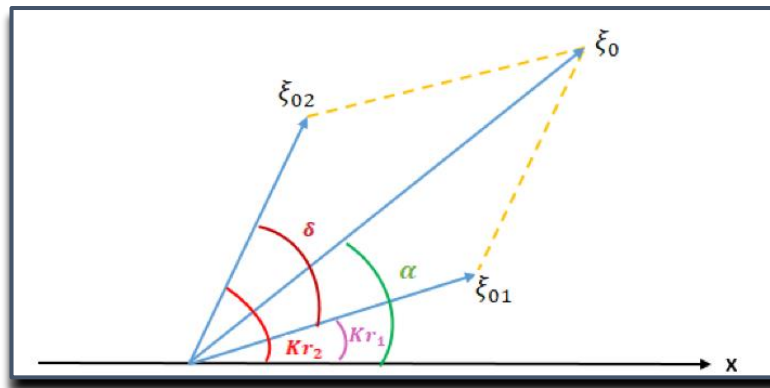


Figura 2.3. Vectores rotatorios que representan las amplitudes de las ondas ξ_{01} y ξ_{02} que salen de las dos fuentes puntuales, con sus respectivos ángulos kr_1 y kr_2 generando una amplitud resultante ξ_0 , que forma un ángulo α respecto a X. δ es el ángulo entre los vectores ξ_{01} y ξ_{02} .

Mediante la ecuación (2.5) se puede determinar si hay interferencia constructiva o destructiva, de acuerdo con los siguientes casos:

✓ **Caso 1**

$$\cos \delta = +1 \quad \text{es decir,} \quad \delta = 2n\pi \quad (2.6)$$

$$\xi_0 = \sqrt{\xi_{01}^2 + \xi_{02}^2 + 2\xi_{01}\xi_{02}} \rightarrow \xi_0 = \sqrt{(\xi_{01} + \xi_{02})^2} \quad \xi_0 = \xi_{01} + \xi_{02}$$

Es decir, las amplitudes se suman generando interferencia constructiva: La interferencia constructiva hace referencia a una superposición de dos o más ondas en un punto determinado. Cuando esto se da hay coincidencia de fases y se obtiene una onda resultante de mayor amplitud que la de las ondas iniciales.

✓ **Caso 2**

$$\cos \delta = -1 \quad \text{es decir,} \quad \delta = (2n + 1)\pi \quad (2.7)$$

$$\xi_0 = \sqrt{\xi_{01}^2 + \xi_{02}^2 - 2\xi_{01}\xi_{02}} \rightarrow \xi_0 = \sqrt{(\xi_{01} - \xi_{02})^2} \quad \xi_0 = \xi_{01} - \xi_{02}$$

Es decir, las amplitudes se restan, dando como resultado una interferencia destructiva: La interferencia destructiva es la superposición de ondas con distinta fase, obteniendo una onda resultante de menor amplitud que las ondas iniciales.

De acuerdo con las ecuaciones (2.4), (2.6) y (2.7) es posible especificar las condiciones para la interferencia constructiva y destructiva, respecto a la diferencia de caminos, así:

$$\frac{2\pi}{\lambda}(r_1 - r_2) = 2n\pi \rightarrow \text{Interferencia constructiva}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda}(r_1 - r_2) = (2n + 1)\pi \rightarrow \text{interferencia destructiva}$$

Es decir:

Interferencia constructiva:

$$r_1 - r_2 = n\lambda \quad (2.8)$$

Interferencia destructiva:

$$r_1 - r_2 = (2n + 1)\frac{\lambda}{2} \quad (2.9)$$

Para el caso de la figura (2.2) las dos fuentes emiten ondas que oscilan con la misma frecuencia y mantienen un desfase constante, lo que se denomina como “fuentes coherentes”.

Las fuentes de luz compuestas por ondas luminosas con fase coherente emiten luz de la misma frecuencia. No obstante, cada fuente contiene muchos átomos que no oscilan en fase, es decir, no se observan diagramas de interferencia definidos (coherentes). Para obviar esta dificultad y producir dos haces de luz coherente, se han diseñado varios instrumentos. Un dispositivo muy simple para tal fin es el usado por Thomas Young, quien, en sus primeros experimentos sobre la interferencia de la luz, probó de un modo concluyente que la luz tenía un comportamiento ondulatorio. El dispositivo de Young consistía en una barrera con dos pequeños agujeros o rendijas S_1 y S_2 muy cercanos y una fuente de luz S colocada detrás de la barrera. De acuerdo con el principio de Huygens², S_1 y S_2 se comportan como fuentes secundarias coherentes, cuyas ondas interfieren sobre una pantalla ubicada a la derecha de la barrera. Al pasar por las rendijas, las ondas de luz se combinan produciendo una interferencia constructiva o destructiva, lo que se observa en la pantalla por medio de franjas brillantes y oscuras, tal como se ilustra en la figura (2.4).

² Principio de Huygens: Este principio permite explicar fenómenos ondulatorios estableciendo que cada punto de un frente de ondas puede considerarse un foco de ondas secundarias, que se propagan en la misma dirección de la perturbación.

En la figura 2.5 se representan las dos “nuevas fuentes”, S_1 y S_2 , separadas por una distancia a , mucho menor que la distancia D , de las fuentes a la pantalla.

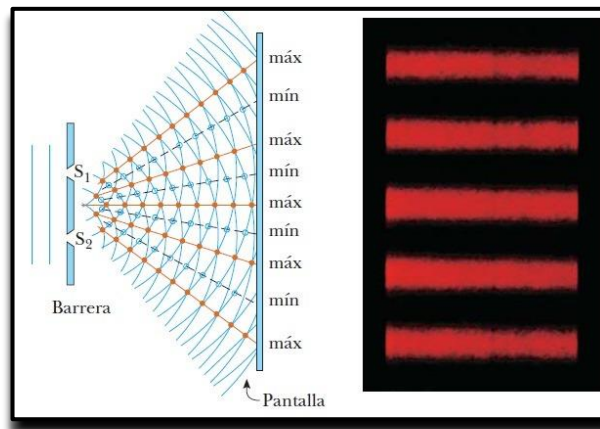


Figura 2.4. Experimento de la doble rendija de Young, ondas que llegan a la barrera con las rendijas S_1 y S_2 , que se comportan como dos fuentes secundarias. La luz que pasa por las rendijas se combina produciendo una interferencia que se observa en una pantalla como franjas brillantes y oscuras

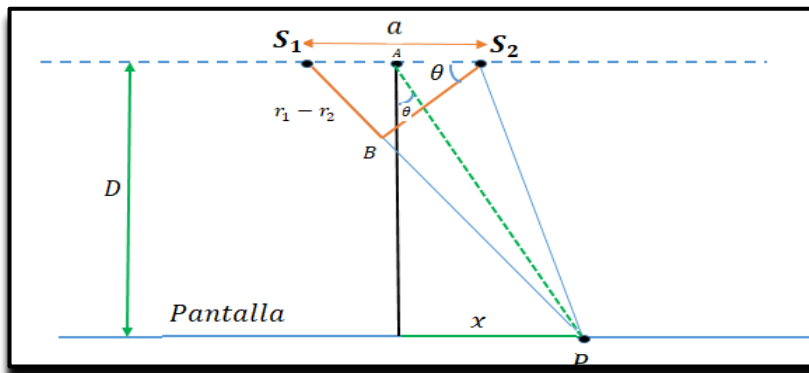


Figura 2.5. Las fuentes S_1 y S_2 emiten ondas que llegan hasta el punto P , siendo a La distancia que separa las fuentes. D es la distancia entre la barrera y la pantalla.

Ya que la distancia a es muy pequeña comparada con la distancia D , se puede despreciar la diferencia $r_1 - r_2$ y asumir que las amplitudes ξ_{01} y ξ_{02} emitidas por las fuentes son iguales. Por tanto, de acuerdo con la ecuación (2.5), la amplitud resultante se puede escribir como:

$$\xi_0 = \sqrt{\xi_{01}^2 + \xi_{02}^2 + 2\xi_{01}\xi_{02} \cos \delta}$$

Si $\xi_{01} = \xi_{02}$

$$\xi_0 = \sqrt{2\xi_{01}^2(1 + \cos \delta)}$$

$$\xi_0 = \xi_{01} \sqrt{2(1 + \cos \delta)}$$

Haciendo uso de la identidad trigonométrica,

$$1 + \cos \delta = 2 \cos^2 \frac{\delta}{2}$$

Se obtiene:

$$\xi_0 = \xi_{01} \sqrt{2 \left(2 \cos^2 \frac{\delta}{2} \right)}$$

Es decir,

$$\xi_0 = 2\xi_{01} \cos \frac{1}{2} \delta \quad (2.10)$$

Ahora, de la figura (2.4), se considera que el ángulo θ , es muy pequeño de tal manera que:

$$\tan \theta \approx \text{sen} \theta = \frac{x}{D} \quad (2.11)$$

De acuerdo con la figura (2.4), la diferencia de camino $r_1 - r_2$ está dado por:

$$r_1 - r_2 = S_1 B = a \text{ sen } \theta \quad (2.12)$$

A su vez,

$$\text{sen } \theta = \frac{x}{D} \quad (2.13)$$

Llevando (2.13) a (2.12) se obtiene:

$$r_1 - r_2 = S_1 B = \frac{ax}{D} \quad (2.14)$$

Por consiguiente, para (2.4)

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (r_1 - r_2)$$

$$\delta = \frac{2\pi ax}{D\lambda} \quad (2.15)$$

La intensidad de la onda en el punto P de la pantalla, que resulta de la interferencia de las ondas producidas por S_1 y S_2 , es proporcional a ξ_0^2 , es decir, $I \propto \xi_0^2$. Recordando que

$$\xi_0 = 2\xi_{01} \cos \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi ax}{D\lambda} \right)$$

Se tiene:

$$I = I_0 \cos^2 \left(\frac{\pi ax}{D\lambda} \right) \quad (2.16)$$

o

$$I = I_0 \cos^2 \left(\frac{\pi a \text{sen } \theta}{\lambda} \right) \quad (2.17)$$

Donde I_0 es la intensidad para $\theta = 0$.

De acuerdo con la ecuación (2.17), los puntos de intensidad máxima corresponden a:

$$\frac{\pi a \text{sen } \theta}{\lambda} = n\pi \quad \text{o} \quad a \text{sen } \theta = n\lambda \quad (2.18)$$

Y del mismo modo para (2.16):

$$\frac{\pi ax}{D\lambda} = n\pi \quad \text{o} \quad x = \frac{nD}{a} \lambda \quad (2.19)$$

Donde el valor de n es un entero positivo o negativo. De acuerdo con (2.19), la separación entre las franjas brillantes contiguas está dada por:

$$\Delta x = \left(\frac{D}{a}\right) \lambda \quad (2.20)$$

Si se tiene los valores de cada una de las variables $\Delta x, D$ y a se obtiene la longitud de onda λ , siendo este un método de los más comunes para medir longitudes de onda.

En la figura 2.6 se representa la distribución de intensidades en un diagrama de interferencia, producido por dos fuentes coherentes (I vs $ax/D\lambda$).

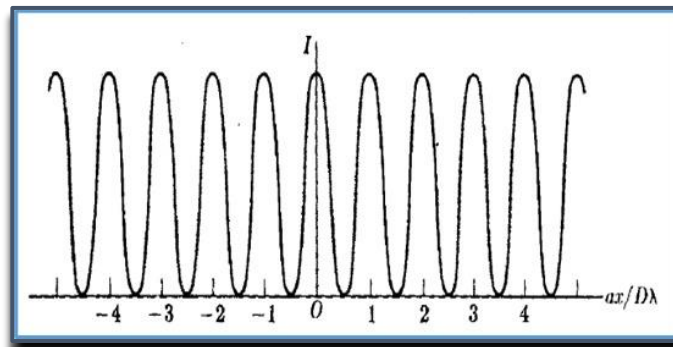


Figura 2.6. Relación gráfica expresada en la ecuación (2.16): En el eje x: $\frac{ax}{D\lambda}$, en el eje y: I .

2.1.2 INTERFERENCIA POR VARIAS FUENTES SINCRÓNICAS.

Para el análisis se considerarán varias fuentes sincrónicas similares, que están distribuidas linealmente como se observa en la figura 2.7. Para simplificar, se supondrá que el movimiento ondulatorio resultante se observa a una distancia muy lejana comparada con la separación de las fuentes, de manera que se pueda suponer que los rayos que interfieren llegan “paralelos” al punto de observación.

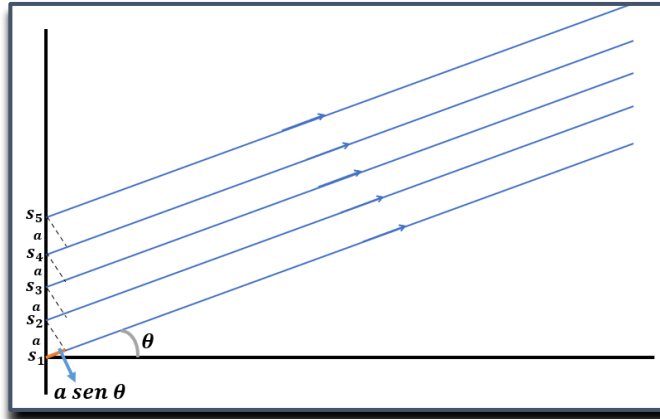


Figura 2.7. Cinco fuentes sincrónicas, distribuidas de manera rectilínea, que emiten ondas con un ángulo θ respecto a x . Las ondas interfieren a una distancia muy lejana comparada con la separación de las fuentes, a .

Entre los rayos paralelos habrá un desfase constante, en general dado por la ecuación (2.4):

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (r_1 - r_2)$$

que, de acuerdo con la figura (2.6), asume la forma:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} a \sin \theta \quad (2.21)$$

Ahora, para obtener la amplitud de la onda resultante en la dirección de observación dada por el ángulo θ , se debe evaluar la suma vectorial de los correspondientes vectores rotantes de cada fuente, tal como se observa en la figura 2.8. Si las fuentes son iguales, sus vectores rotantes tienen la misma longitud ξ_{01} y los vectores sucesivos estarán desviados en el mismo ángulo δ .

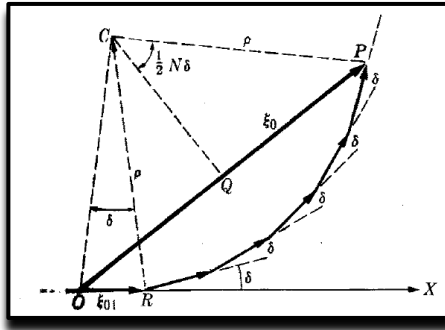


Figura 2.8. Vectores rotantes de varias fuentes sincrónicas, con centro C , radio ρ y un ángulo $N\delta$ en el triángulo OCP

Si se tienen N fuentes, se tendrá un polígono regular con centro en C , radio ρ y un ángulo $N\delta$ en el triángulo OCP , tal como se muestra en la figura 2.8. A partir del análisis de la gráfica es posible encontrar una relación para la amplitud resultante, ξ_0 , de la interferencia en un punto arbitrario, de las ondas generadas por las N fuentes que, a su vez, conducirá a la relación para la intensidad. En el triángulo OCP , se observa que:

$$\xi_0 = OP = 2QP$$

De acuerdo con la figura 2.8, el segmento QP es el cateto opuesto del ángulo $\left(\frac{1}{2}N\delta\right)$ en el triángulo QCP , es decir:

$$2QP = \xi_0 = 2\rho \operatorname{sen}\left(\frac{1}{2}N\delta\right) \quad (2.22)$$

En (2.22) para $N=1$ se tiene que:

$$\xi_{01} = 2\rho \operatorname{sen}\left(\frac{1}{2}\delta\right)$$

De donde

$$\frac{\xi_{01}}{\operatorname{sen}\frac{1}{2}\delta} = 2\rho \quad (2.23)$$

Llevando (2.23) a (2.22) se obtiene:

$$\xi_0 = \xi_{01} \frac{\text{sen} \frac{1}{2} N \delta}{\text{sen} \frac{1}{2} \delta} \quad (2.24)$$

Con el fin de comprobar este resultado, evaluémoslo para $N=2$, caso que ya fue tratado el ítem (2.1.1), ecuación (2.10):

$$\xi_0 = \xi_{01} \frac{\text{sen} \delta}{\text{sen} \frac{1}{2} \delta}$$

Haciendo uso de la identidad trigonométrica:

$$\text{sen} \frac{1}{2} \delta = \sqrt{\frac{(1 - \cos \delta)}{2}}$$

Se obtiene:

$$\xi_0 = \xi_{01} \frac{\text{sen} \delta}{\sqrt{\frac{(1 - \cos \delta)}{2}}}$$

Empleando la siguiente identidad,

$$1 - \cos \delta = \frac{\text{sen}^2 \delta}{1 + \cos \delta}$$

Se tiene:

$$\xi_0 = \xi_{01} \frac{\text{sen} \delta}{\sqrt{\frac{\left(\frac{\text{sen}^2 \delta}{1 + \cos \delta}\right)}{2}}}$$

$$\xi_0 = \xi_{01} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2(1 + \cos \delta)}}}$$

Finalmente, con la identidad

$$1 + \cos \delta = 2 \cos^2 \frac{\delta}{2} \qquad \xi_0 = \xi_{01} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2(2 \cos^2 \frac{\delta}{2})}}}$$

Y finalmente,

$$\xi_0 = 2\xi_{01} \cos \frac{\delta}{2}$$

El anterior resultado es igual a la ecuación (2.10), con lo que se prueba la coherencia del análisis realizado.

Volviendo al caso de N rendijas, a partir de la expresión para la amplitud de la onda resultante, ξ_0 , por (2.24), y recordando que la intensidad es proporcional a ξ_0^2 , se obtiene:

$$I = I_0 \left(\frac{\text{sen} \frac{1}{2} N \delta}{\text{sen} \frac{1}{2} \delta} \right)^2 \qquad (2.25)$$

La expresión para δ está dada por (2.21), que llevada a (2.25):

$$I = I_0 \left(\frac{\text{sen} \left(\frac{N \pi a \sin \theta}{\lambda} \right)}{\text{sen} \left(\frac{\pi a \sin \theta}{\lambda} \right)} \right)^2 \qquad (2.26)$$

Donde I_0 es la intensidad de cada fuente, proporcional a ξ_{01}^2 .

Analizando la expresión 2.25, se observa que tienen la forma $\frac{\text{sen } N\alpha}{\text{sen } \alpha}$, siendo $\alpha = \frac{1}{2}\delta$. Esta expresión, evaluada en $\alpha = n\pi$ tiende a $\pm N$ ³, por lo que para $\delta = 2n\pi$ la expresión 2.25 da un máximo igual a $N^2 I_0$. Nuevamente, acudiendo a la expresión (2.21):

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} a \text{sen } \theta$$

se tiene un máximo muy pronunciado para

$$\frac{2\pi}{\lambda} a \text{sen } \theta = 2n\pi \qquad a \text{sen } \theta = n\lambda \qquad (2.27)$$

A su vez, la intensidad es nula para:

$$\text{sen } \frac{1}{2} N\delta = 0$$

Es decir, cuando

$$\frac{1}{2} N\delta = n'\pi \qquad (2.27a)$$

con $n' = 1, 2, 3, 4, \dots$, excluyendo a $n' = 0$, ya que como N nunca toma el valor de cero, $\delta = 0$, llegando nuevamente al caso del máximo pronunciado.

De (2.27a) se tiene que:

$$\delta = \frac{2n'\pi}{N}$$

Comparando con:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} a \text{sen } \theta$$

³ Donde se ha aplicado la regla de l'Hôpital

Se tiene:

$$\frac{2\pi}{\lambda} a \operatorname{sen} \theta = \frac{2n'\pi}{N}$$

$$a \operatorname{sen} \theta = \frac{n'}{N} \lambda \quad (2.28)$$

De (2.28) se tiene que para la intensidad nula también se descarta el valor $n' = N$ ya que, de lo contrario la expresión (2.28) se transformaría en la ecuación (2.18), que da como resultado un máximo para la intensidad. De lo anterior, para obtener intensidad nula se requiere que en (2.27a) n' tome valores de 1 a $N-1$, $N+1$ a $2N-1$, etc.

En resumen:

$$a \operatorname{sen} \theta = n\lambda: \quad \text{máximos } (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$$a \operatorname{sen} \theta = \frac{n'}{N} \lambda: \quad \text{Intensidad nula } (n' = 1 \text{ a } N - 1, N + 1 \text{ a } 2N - 1, \text{ etc})$$

Entre dos mínimos debe haber siempre un máximo, por consiguiente, se concluye que también hay $N-2$ máximos adicionales entre los máximos principales dados por la ecuación (2.26). Sus amplitudes son, sin embargo, relativamente pequeñas, especialmente si N es grande.

En la figura 2.9 se ilustra el gráfico de (I/I_0) en función de δ para $N = 2, 4$ y 8 . Observando que cuando N aumenta el sistema se hace direccional, porque el movimiento ondulatorio resultante es importante sólo para bandas estrechas de valores de δ , o para bandas estrechas de valores del ángulo θ .

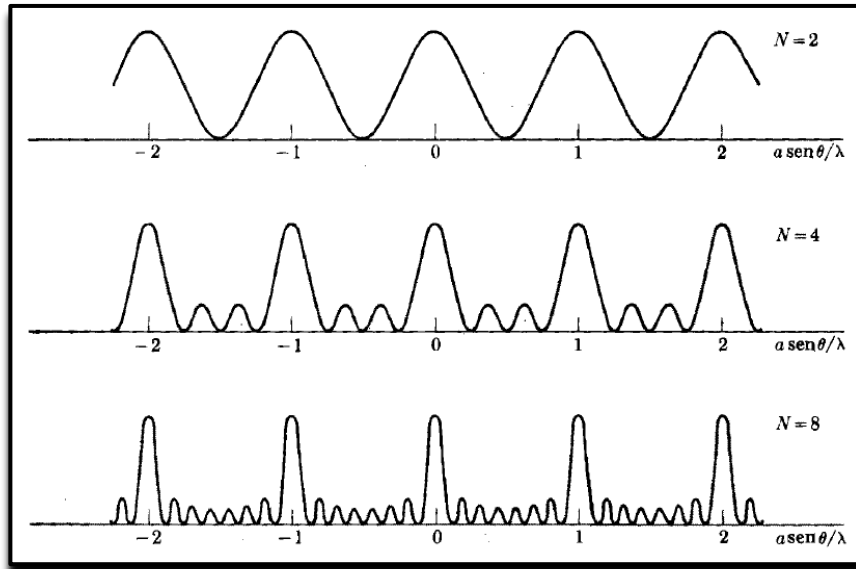


Figura 2.9 Intensidades del diagrama de interferencia para 2,4 y 8 fuentes, la separación a entre las fuentes se mantiene constante.

2.2 DIFRACCIÓN.

Otra clase de fenómeno característico del movimiento ondulatorio es la difracción. Un ejemplo claro es la distorsión que sufre una onda cuando encuentra un obstáculo con dimensiones del orden de la longitud de onda. Los obstáculos pueden ser objetos pequeños o una pantalla con rendijas o aberturas que permitan el paso de una parte del frente de onda.

El estudio de la difracción puede hacerse desde dos análisis: la difracción de Fraunhofer y la difracción de Fresnel. *La Difracción de Fraunhofer*, también llamada “difracción de campo lejano”, presume que tanto las ondas que inciden sobre el objeto como las que emergen, son planas. La distancia entre el objeto y la pantalla sobre la cual se observa el patrón de difracción debe ser grande, comparada con las dimensiones del objeto y de esta forma los rayos difractados son paralelos. *La Difracción de Fresnel*, también llamada “difracción de campo cercano” se produce cuando la fuente puntual de las ondas

incidentes y el patrón de difracción están a una distancia finita del obstáculo. Para un estudio de difracción de rayos X es de interés la difracción de Fraunhofer.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE FRAUNHOFER POR UNA RENDIJA RECTANGULAR.

Se considerará una rendija rectangular estrecha y larga, de tal manera que sea válido descartar los efectos en los extremos. Teniendo en cuenta el principio de Huygens, cuando la onda incide sobre la rendija, todos los puntos de su plano se convierten en ondas secundarias, emitiendo ondas *difractadas*. Observando estas ondas a diferentes ángulos θ respecto a la dirección de incidencia, tal como se indica en la figura 2.10, se encuentra que para ciertas direcciones su intensidad es nula. Estas direcciones están dadas por la siguiente relación:

$$b \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad \text{Con } n \neq 0 \quad (2.29)$$

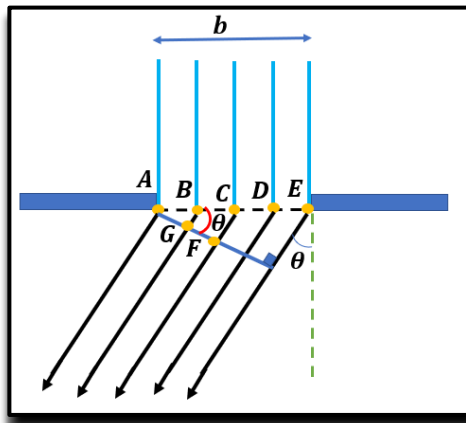


Figura 2.10 Difracción de Fraunhofer por una rendija angosta de ancho b . Con varios haces incidentes que al atravesar la rendija, se difractan generando nuevas ondas, desviadas un ángulo θ respecto al eje de las rendijas.

Donde n es un número entero positivo o negativo, b es el ancho de la rendija y λ la longitud de onda de las ondas incidentes. Se excluye el valor $n = 0$ porque corresponde a la observación según la dirección de incidencia, lo cual implica un máximo de iluminación.

De acuerdo con la ecuación 2.29, se tiene:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{b} \quad (2.30)$$

Por lo tanto, cuando $\text{sen } \theta = \pm \frac{\lambda}{b}, \pm \frac{2\lambda}{b}, \pm \frac{3\lambda}{b}, \dots$ la intensidad será cero.

Para justificar la ecuación (2.29), es importante recordar la ecuación (2.9), que establece que si la diferencia de camino entre dos rayos está dada por

$$r_1 - r_2 = (2n + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (2.9)$$

se tienen interferencia destructiva. Para un análisis detallado, en la figura 2.11 se observa el triángulo formado por los rayos difractados por A, B, C . De la figura, la diferencia de camino para los rayos provenientes de A y de C es:

$$r_1 - r_2 = CF$$

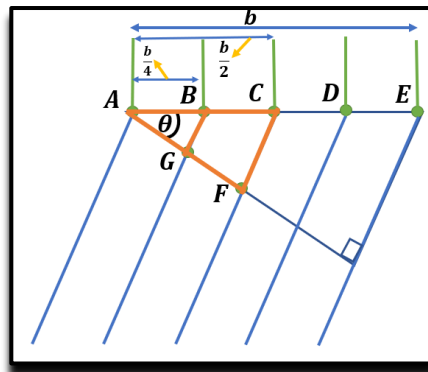


Figura 2.11. Primer triángulo rectángulo formado en FA, AC y CF , siendo $\frac{1}{2} b$ la hipotenusa; segundo triángulo formado por GA, AB y BG , la hipotenusa es $\frac{1}{4} b$.

Es decir,

$$(2n + 1) \frac{\lambda}{2} = CF \quad (2.31)$$

Pero, de acuerdo con la figura 2.11,

$$CF = \frac{1}{2}b \operatorname{sen} \theta \quad (2.32)$$

Llevando (2.29) a (2.32) se tiene:

$$CF = n \frac{\lambda}{2} \quad (2.33)$$

Y con (2.9):

$$CF = (2n + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (2.34)$$

Comparando las ecuaciones (2.33) y (2.34) con la 2.9, se concluye que para que haya interferencia destructiva, el valor n en la ecuación (2.33) debe ser un número impar, es decir, $n = 1, 3, 5, \dots$, así que para cualquier par de rayos que emerjan de puntos separados por $\frac{1}{2}b$ se obtendrá una interferencia destructiva y no se verá ninguna onda en la dirección θ .

A continuación, se analizará la difracción producida por los rayos que provienen de A y B, separados por una distancia $\frac{b}{4}$, tal como se indica en la figura 2.11. Aplicando las ecuaciones para la diferencia de camino se tiene:

$$r_1 - r_2 = BG$$

es decir,

$$(2n + 1) \frac{\lambda}{2} = BG \quad (2.35)$$

De acuerdo con la figura 2.10,

$$BG = \frac{1}{4}b \operatorname{sen} \theta$$

Remplazando (2.29),

$$BG = \left(\frac{n}{2}\right) \left(\frac{\lambda}{2}\right) \quad (2.36)$$

Nuevamente, al comparar las ecuaciones (2.35) y (2.36), se concluye que el valor $\frac{n}{2}$ en la ecuación 2.36, debe ser un número impar, por lo tanto $n = 2, 6, 10, \dots$, así que los rayos que emergen de A y B o cualquier otro par de rayos que procedan de puntos que estén separados $\frac{b}{4}$, generan interferencia destructiva y no se observará ninguna onda en la dirección correspondiente al ángulo θ .

El caso para $\theta = 0$ es diferente. No se presenta desfase entre los rayos que procedan de puntos diferentes, dando como resultado una interferencia constructiva, lo que se observa como un máximo pronunciado. Entre los ceros de intensidad que se obtienen a partir de la ecuación (2.29), hay máximos cuya intensidad decrecen sucesivamente, diferente a lo que ocurre en la interferencia. En la figura 2.12 se representa la intensidad de las ondas difractadas en función de θ . Se observa que el máximo central tiene un ancho doble del de los demás.

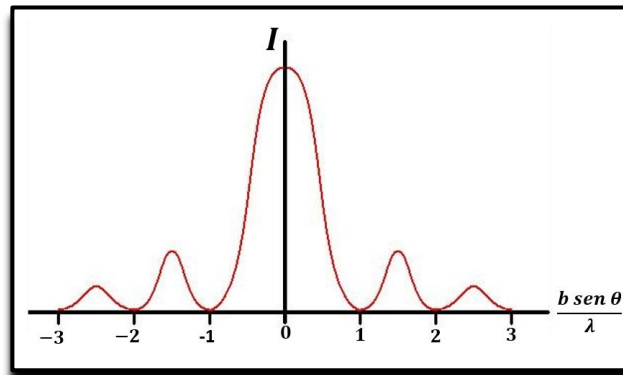


Figura 2.12. Patrón de difracción de intensidad que va decreciendo continuamente a los lados del máximo central.

Para entender el gráfico de la figura 2.12, la abertura o rendija se divide en franjas muy estrechas, de tal manera que su ancho sea dx así como se ilustra en la figura 2.13. Cada franja será una fuente secundaria de ondas, con una pequeña amplitud $d\xi_0$.

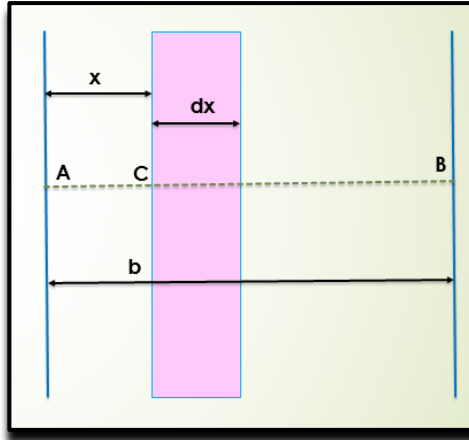


Figura 2.13. Rendija de ancho b recortada en franjas estrechas de un ancho dx

Para rayos emitidos en la dirección correspondiente al ángulo θ , en la figura 2.13, el desfase entre el rayo CC' y el rayo AA' (CD , de acuerdo con la figura 2.14) se calcula tomando como base la ecuación 2.4:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(r_1 - r_2) \quad (\text{ec. 2.4})$$

por lo tanto, se obtiene:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} CD \quad (2.37)$$

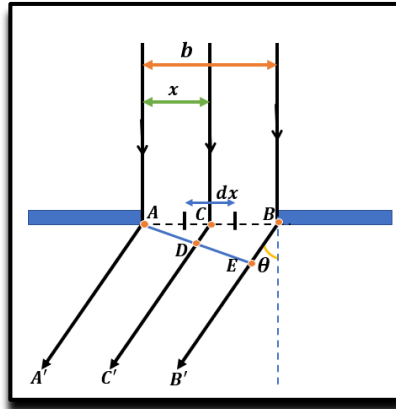


Figura 2.14. Rendija rectangular de ancho b dividida en franjas angostas con una distancia dx . Donde haces incidentes al traspasar la rendija son difractados desfasándose correspondientes a un ángulo θ .

Para el análisis, en la figura 2.15 se esquematiza el triángulo ACD .

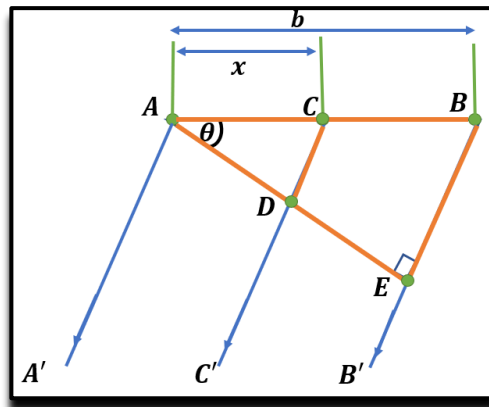


Figura 2.15. Triángulos rectángulos establecidos por las posiciones ABE y ACD

Como se observa,

$$CD = x \sin \theta \quad (2.38)$$

Llevando (2.38) a (2.37), se obtiene:

$$\delta = \frac{2\pi x \sin \theta}{\lambda} \quad (2.39)$$

Como se observa, δ aumenta con x . Para obtener la amplitud en la dirección correspondiente al ángulo θ , se debe representar los vectores rotantes correspondientes a las ondas que provienen de todas las bandas entre A y B. Como todas las amplitudes son infinitesimales con un desfase δ que aumenta con x , los vectores yacen sobre un arco de circunferencia OP , con C siendo el centro y ρ el radio, tal como se observa en la figura 2.16. La amplitud resultante A es el arco OP . La pendiente para cualquier punto de la cuerda OP es el ángulo δ dado por la ecuación (2.39). Cuando $x = b$, (punto P), $\delta = \frac{2\pi b \text{sen } \theta}{\lambda}$, y a su vez $\delta = \alpha$, es decir, la inclinación de la tangente en P está dada por

$$\alpha = \frac{2\pi b \text{sen } \theta}{\lambda} \quad (2.40)$$

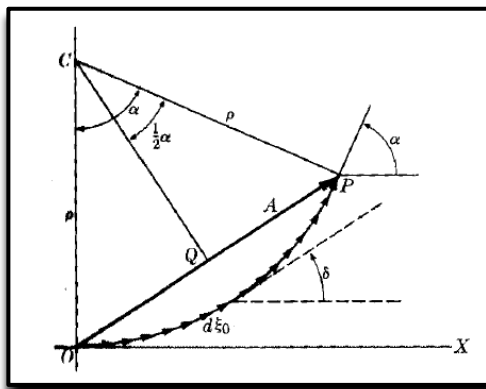


Figura 2.16. Polígono regular de centro C con vectores rotantes de radio ρ y con un ángulo α entre los radios CO y CP .

El ángulo dado por (2.40) es también el ángulo entre los radios CO y CP . De esta manera la amplitud resultante es:

$$A = \text{cuerda } OP$$

$$A = 2QP$$

A su vez, QP es el cateto opuesto del ángulo $\frac{1}{2}\alpha$, en el triángulo CQP , que tienen a ρ como hipotenusa. Por tanto,

$$QP = \rho \operatorname{sen} \frac{1}{2}\alpha$$

Y para la amplitud:

$$A = 2\rho \operatorname{sen} \frac{1}{2}\alpha \quad (2.41)$$

Ahora, remplazando la ecuación (2.40) en la expresión (2.41) se obtiene:

$$A = 2\rho \operatorname{sen} \frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \quad (2.42)$$

Para observación normal ($\theta=0$) todos los vectores $d\xi_0$ son paralelos y su resultante es la suma de sus longitudes, representada como la longitud del arco de O hasta P . Llamando a la amplitud resultante de la observación normal como A_0 , se obtiene:

$$A_0 = \operatorname{Arco} OP$$

Utilizando la ecuación para la longitud de un arco de circunferencia:

$$\textit{longitud de arco} = \textit{radio} * \textit{angulo}$$

Se obtiene:

$$A_0 = \rho\alpha \quad (2.43)$$

Nuevamente, remplazando la ecuación (2.40) en (2.43) se llega:

$$A_0 = \rho \left(\frac{2\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \right) \quad (2.44)$$

A partir de (2.42) y (2.44) se obtiene:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{2\rho \operatorname{sen} \frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda}}{\rho \left(\frac{2\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \right)}$$

$$A = A_0 \left(\frac{\operatorname{sen} \left(\frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \right)}{\frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda}} \right) \quad (2.45)$$

y sabiendo que la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud,

$$I \propto \xi_0^2$$

Se obtiene la siguiente ecuación:

$$I = I_0 \left[\frac{\operatorname{sen} \left(\frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \right)}{\frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda}} \right]^2 \quad (2.46)$$

Haciendo un cambio de variable tal que:

$$u = \frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda}$$

Se reescribe (2.46) como:

$$I = I_0 \left(\frac{\operatorname{sen} u}{u} \right)^2 \quad (2.47)$$

Los ceros de intensidad se dan cuando:

$$u = n\pi \quad \text{o} \quad b \operatorname{sen} \theta = n\lambda$$

Tomando en cuenta la ecuación (2.29) para intensidades nulas, se exceptúan los valores de $n = 0$ y esto se debe a:

$$\left(\frac{\operatorname{sen}(u)}{u} \right)_{u=0} = 1 \quad (2.48)$$

Para hallar intensidades máximas se deben encontrar primero los valores de u que satisfagan la siguiente condición:

$$\frac{dI}{du} = 0$$

De acuerdo con (2.47), para valores de u cada vez mayores, los máximos de intensidad son menores, dando como resultado el diagrama mostrado en la figura 2.17.

Como se especificó, los ceros de intensidad se dan cuando $b \sin \theta = n\lambda$, es decir,

$$\sin \theta = n \frac{\lambda}{b}$$

Si λ es muy pequeña respecto a b , los primeros ceros de intensidad a ambos lados del máximo central cumplen con:

$$\theta \approx \sin \theta = \pm \frac{\lambda}{b} \quad (2.49)$$

($n = \pm 1$). Lo anterior puede ser observado en la figura 2.17.

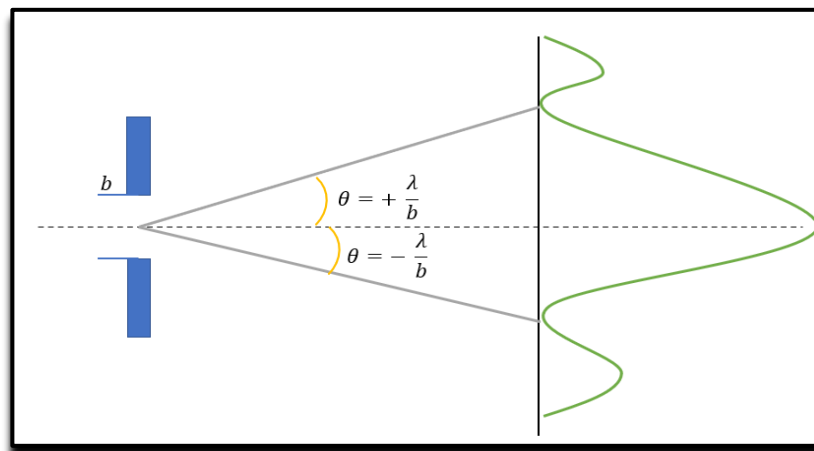


Figura 2.17. Ángulo subtendido por el máximo de intensidad del diagrama de difracción por una rendija. La longitud de onda, λ , es mucho menor que el ancho b de la rendija.

2.2.2 DIFRACCIÓN DE FRAUNHOFER POR DOS RENDIJAS PARALELAS IGUALES

Continuando con el estudio de la difracción de Fraunhofer, ahora se va a considerar dos rendijas de ancho b , separadas por una distancia a , tal como se observa en la figura (2.18). En la dirección del ángulo θ se tendrán dos conjuntos de ondas difractadas que salen de cada rendija, dándose la combinación de dos fenómenos ondulatorio: difracción e interferencia. Se debe calcular la amplitud resultante de la onda proveniente de cada rendija y combinarlas para obtener la amplitud resultante final.

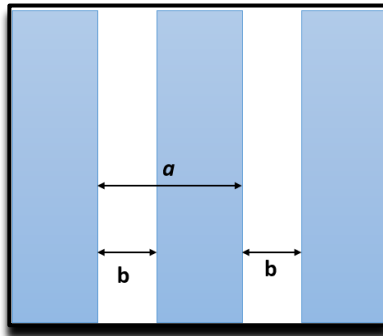


Figura 2.18. Dos rendijas de ancho b separadas entre sí por una distancia a

En la figura 2.19 se ilustran los haces difractados por medio de vectores rotatorios, donde el ángulo α está definido por medio de la ecuación (2.40).

$$\alpha = \frac{2\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda}$$

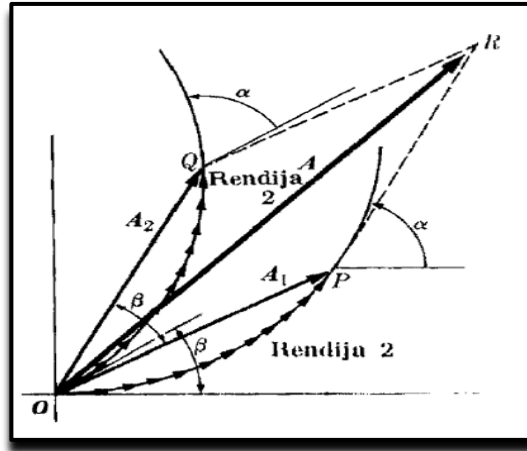


Figura 2.19. Vectores rotatorios A_1 y A_2 para las ondas difractadas provenientes de las rendijas 1 y 2 respectivamente. Siendo A la amplitud resultante.

El vector OP da la amplitud A_1 procedente de la rendija 1, esta amplitud se halla por medio de la ecuación (2.45) así:

$$A_1 = A_0 \left(\frac{\text{sen}\left(\frac{\pi b \text{sen } \theta}{\lambda}\right)}{\frac{\pi b \text{sen } \theta}{\lambda}} \right) \quad (2.50)$$

Teniendo en cuenta que las dos rendijas cuentan con el mismo ancho b , la amplitud resultante de la rendija 1 y 2 van a ser iguales, pero con diferente fase; en la figura 2.20, se observa que hay una diferencia de fase que, en general, está dada por la ecuación (2.4):

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (r_1 - r_2) \quad (2.4)$$

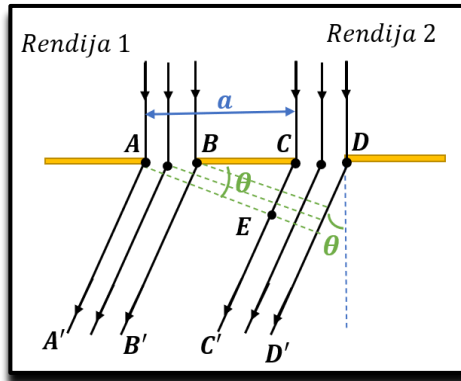


Figura 2.20. Obstáculo con dos rendijas separadas a una distancia a , donde haces incidentes se difractan desfasándose a un ángulo θ .

De acuerdo con la figura 2.21, $(r_1 - r_2) = CE$, por tanto, la diferencia de fase, β , está dada por:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} CE \quad (2.51)$$

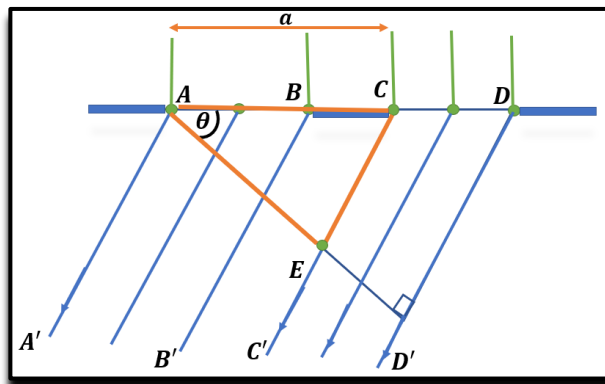


Figura 2.21. Triángulo formado por las posiciones A, C y E siendo a la hipotenusa

De la figura 2.21 se obtiene CE :

$$\text{sen } \theta = \frac{CE}{a}$$

$$CE = a \text{ sen } \theta$$

La cual reemplazando en la ecuación (2.51) se obtiene:

$$\beta = \frac{2\pi a \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \quad (2.52)$$

En consecuencia, las amplitudes o vectores correspondientes a las dos rendijas forman un ángulo igual a β . De acuerdo con la figura 2.19 la línea $OQ = A_2$, correspondiente a la segunda rendija, se obtiene rotando un ángulo β la línea $OP = A_1$ que corresponde a la rendija 1; así que la amplitud resultante A de ambas es:

$$A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos \beta}$$

Haciendo:

$$A_1 = A_2$$

$$A = \sqrt{2A_1^2 + 2A_1^2 \cos \beta}$$

$$A = A_1 \sqrt{2(1 + \cos \beta)}$$

$$A = 2A_1 \cos \frac{1}{2} \beta \quad (2.53)$$

Reemplazando las ecuaciones (2.50) y (2.52) en la expresión (2.53) se obtiene:

$$A = 2A_0 \frac{\operatorname{sen}\left(\frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda}\right)}{\frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda}} \cos \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi a \operatorname{sen} \theta}{\lambda}\right)$$

$$A = 2A_0 \frac{\operatorname{sen}\left(\frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda}\right)}{\frac{\pi b \operatorname{sen} \theta}{\lambda}} \cos \left(\frac{\pi a \operatorname{sen} \theta}{\lambda}\right) \quad (2.54)$$

Recordando que la distribución de intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud

$$I \propto A^2$$

Se tiene:

$$I = I_0 \left[\frac{\text{sen} \frac{\pi b \text{sen } \theta}{\lambda}}{\frac{\pi b \text{sen } \theta}{\lambda}} \right]^2 \cos^2 \left(\frac{\pi a \text{sen } \theta}{\lambda} \right) \quad (2.55)$$

Si se hace una comparación con la ecuación (2.46)

$$I = I_0 \left[\frac{\text{sen} \left(\frac{\pi b \text{sen } \theta}{\lambda} \right)}{\frac{\pi b \text{sen } \theta}{\lambda}} \right]^2$$

que expresa la intensidad de la onda resultante, difractada por una rendija, se puede observar el factor adicional $\cos^2 \left(\frac{\pi a \text{sen } \theta}{\lambda} \right)$. Este factor tiene la misma forma que el encontrado en la ecuación (2.17)

$$I = I_0 \cos^2 \left(\frac{\pi a \text{sen } \theta}{\lambda} \right)$$

correspondiente al resultado de la intensidad en el diagrama de interferencia producida por dos fuentes dado en la ecuación (2.17). Por lo tanto, el diagrama de difracción total de dos rendijas se describe por la expresión del diagrama de interferencias de dos fuentes sincrónicas, modulado por la expresión del diagrama de difracción de una sola rendija, tal como se observa en la figura 2.22.

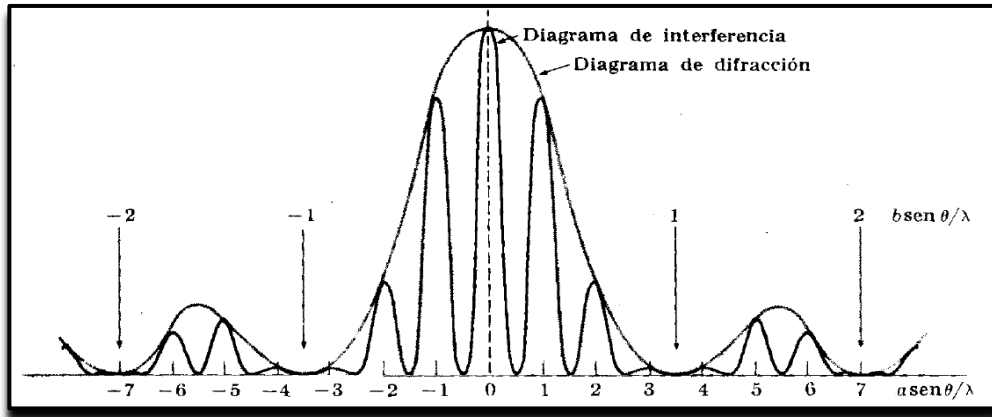


Figura 2.22. Diagrama de interferencias modulado por el diagrama de difracción. Se observa las intensidades provenientes de dos rendijas semejantes.

Los máximos del diagrama de interferencia se determinan con el “factor de interferencia”, esto es:

$$\cos^2\left(\frac{\pi a \text{ sen } \theta}{\lambda}\right)$$

Por tanto,

$$\frac{\pi a \text{ sen } \theta}{\lambda} = n\pi \quad \text{o} \quad \text{sen } \theta = n \left(\frac{\lambda}{a}\right) \quad (2.56)$$

Mientras que para los ceros del diagrama de difracción se determinan con el “factor de difracción”, esto es:

$$\left[\frac{\text{sen} \frac{\pi b \text{ sen } \theta}{\lambda}}{\frac{\pi b \text{ sen } \theta}{\lambda}} \right]^2$$

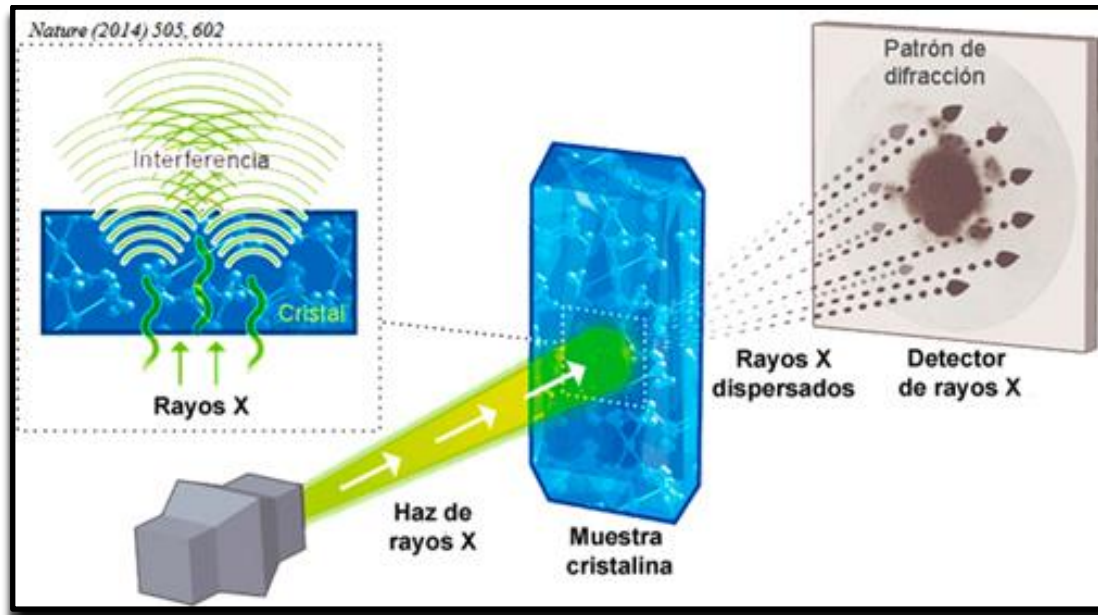
Por tanto,

$$\text{sen } \theta = n' \left(\frac{\lambda}{b} \right) \quad (2.57)$$

Recordando que $a > b$, los ceros del diagrama de difracción están más alejados que los máximos del diagrama interferencia, en consecuencia, cuando hay 2 rendijas las franjas brillantes son mucho más angostas y están más cerca que las producidas por una sola rendija.

BIBLIOGRAFÍA

- ✓ Finn J Edwin y Alonso Marcelo, (1967), *Física: Volumen II campos y ondas*, Departamento de Física, Universidad de Georgetown Washington, D. C, Fondo educativo interamericano S.A ,694-957.
- ✓ Hector Alzate Lopez, Marzo de 2006, Física de las ondas, Facultad de ciencias naturales y exactas, Instituto de física, Medellin, Colombia, 75-106.
- ✓ Hecht Eugene, (2000), *Optica*, Madrid, España, Adisson Wesley Iberoamericana, 441-516.
- ✓ French A. P., (1678), Vibraciones y ondas, Massachusetts Institute of Tecnology, Massachusetts, EE.UU., editorial reverté, s.a., 285-331.



Capítulo 3: Difracción de Rayos X

En el capítulo 1 se especificó cómo, basándose en la geometría pura, los cristalógrafos han encontrado que es posible clasificar todos los cristales en 32 grupos puntuales de simetría (clases de simetría) y 7 sistemas cristalinos. Sin embargo, tal clasificación no dice nada de su estructura interna, por lo que la cristalografía postula que un cristal macroscópico de una sustancia, es una repetición y extensión en todas las direcciones de la unidad estructural fundamental, conocida como celda unitaria. Cada celda unitaria, a su vez, debe estar constituida de átomos, moléculas o iones, según sea el caso, dispuestos para dar la configuración geométrica particular de la red. Esta consideración combinada con las leyes fundamentales de la cristalografía, muestra que existen únicamente 14 grupos básicos, conocidos como redes de Bravais (ilustradas en la figura 1.5) con los cuales es posible describir la estructura interna de los cristales. Estos catorce grupos básicos, combinados con los operadores de simetría, producen 230 grupos espaciales, número prácticamente análogo al de las clases de cristales observados en la realidad.

Aunque la cristalografía ha sido capaz de delimitar el número de grupos espaciales que existen para un sistema dado, no puede definir qué grupo le corresponde a un cristal en particular. Así, por ejemplo, se conocía que un cristal cúbico presentaba uno de 36 grupos posibles, pero no existían procedimientos para definir a cuál pertenecía. Esta situación duró hasta el descubrimiento de los rayos X, cuya aplicación en este campo ha permitido evidenciar y esclarecer la estructura cristalina.

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Röntgen (1855-1932), y fueron aplicados al estudio de cristales en 1907 por Max F.F. von Laue (1879-1960). Sin embargo, se debe al trabajo fundamental de William H. Bragg (1862-1942) y William L. Bragg (1890-1971) la aplicación de esta técnica de difracción al estudio de la estructura de sólidos.

La difracción de rayos X constituye la técnica experimental adecuada para el estudio de la estructura de sólidos. La radiación electromagnética de longitud de onda en la región de $0,5 \times 10^{-10} - 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ ($0,5 \text{ \AA}$ a 3 \AA) interactúa con los átomos de un cristal generando patrones de difracción.

Al investigar por primera vez los rayos X, surgió el problema de medir su longitud de onda. Tal como se estudió en el capítulo 2, cuando la luz choca con una superficie que consta de una serie de rendijas, con separación del mismo orden de la longitud de onda de la luz, se presenta difracción y las diversas radiaciones se dispersan en una serie de espectros. Ya entonces se conocía este hecho, y se conocía la relación definida entre el ángulo de difracción, la longitud de onda de la radiación y el espacio entre las rendijas. Esto le dio al físico alemán Max von Laue la idea de utilizar cristales de sulfato de cobre para determinar si los rayos X se componían de partículas u ondas: dedujo que, si fueran ondas, deberían generar un patrón de difracción al atravesar los cristales. Los experimentos se realizaron en 1912, con la ayuda de Walter Friedrich y Paul Knipping, ambos antiguos estudiantes de Röntgen. Estos experimentos confirmaron la presencia de difracción cristalina, interpretada por von Laue como la extensión a tres dimensiones de la difracción de Fraunhofer por una red de difracción. W.L. Bragg explicó la difracción como la interferencia de los rayos X reflejados por planos cristalinos paralelos, introduciendo la descripción conocida desde entonces como la ley de Bragg.

En 1913, Paul Ewald demostró que las dos interpretaciones de los resultados, publicadas independientemente por von Laue y Bragg, eran equivalentes. Von Laue recibió el premio Nobel de Física en 1914 por su descubrimiento del fenómeno, y los Bragg recibieron el mismo premio un año más tarde por su trabajo en las aplicaciones prácticas. Hacia el final de la década, se había logrado determinar la longitud de onda de los rayos X y la estructura de varios compuestos inorgánicos simples y se habían establecido las bases teóricas de la técnica.

En este capítulo nos centraremos en la física de la difracción de rayos X. El primer tema a tratar el Método de Laue, posteriormente se describe y analiza la ecuación de Bragg. La red recíproca es el instrumento clave para la descripción de la construcción de la esfera de Ewald, por lo cual ambos temas son tratados. A seguir, se analiza la intensidad dispersada por un electrón, por un átomo y finalmente por una celda unitaria.

3.1 Método de Laue.

La generación de patrones de difracción puede estudiarse considerando el problema en tres tipos de redes de difracción: (a) red de difracción en una dimensión, (b) red bidimensional, (c) red tridimensional. El aspecto central radica en que la generación de patrones de difracción requiere que la longitud de onda de la radiación incidente sea del orden del espaciamiento entre los puntos que actuarán como elementos difusores de la misma.

✓ Red de Difracción en una dimensión (“cristal unidimensional”).

En la figura 3.1 se muestra una red unidimensional compuesta de una fila de átomos idénticos con parámetro de red a_0 ; los átomos de la red unidimensional dispersan los rayos X en todas las direcciones, de tal manera que se da un fenómeno cooperativo entre los haces dispersados, originando interferencia constructiva o destructiva para algunas direcciones.

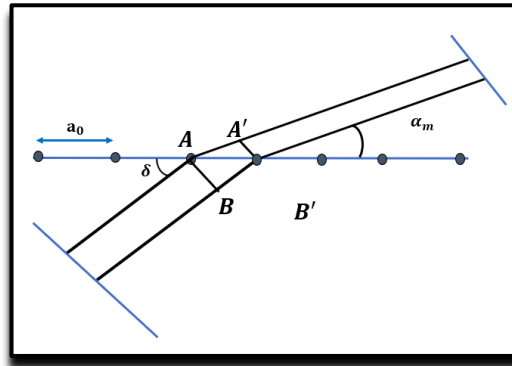


Figura 3.1. Difracción en un arreglo de átomos unidimensional. La distancia entre átomos es a_0 , siendo el ángulo del haz incidente δ y el ángulo del haz difractado α_m

En la figura 3.1, δ es el ángulo de la radiación incidente respecto a la fila de átomos, la radiación sufre el fenómeno de difracción y es emitida con un ángulo α_m . Entre la radiación incidente y la que se difracta existe una diferencia de camino, L , dada por:

$$L = AA' - BB'$$

De acuerdo con la ecuación 2.8 (capítulo 2), para que la interferencia sea constructiva, $L = \pm m\lambda$, donde $m = 0, 1, 2, 3, \dots$. El número m define el orden de la difracción. Por geometría la diferencia de camino quedaría representada así:

$$AA' = a_0 \cos \alpha_m \quad BB' = a_0 \cos \delta$$

Por tanto, para que haya interferencia constructiva,

$$L = a_0[\cos \alpha_m - \cos \delta] = \pm m\lambda \quad (3.1)$$

De acuerdo con (3.1), el frente de onda difractado debe cumplir con la siguiente condición:

$$\cos \alpha_m = \cos \delta \pm \frac{m\lambda}{a_0} \quad (3.2)$$

Todos los puntos que se encuentren sobre un cono de abertura α_m cumplen con la ecuación 3.2, condición que se muestra en la figura 3.2.

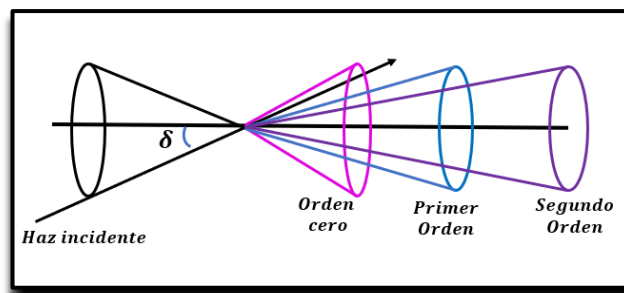


Figura 3.2. Representación esquemática de la difracción para $m > 0$ originada en una red unidimensional de átomos.

En la Figura 3.3a se describe el patrón de intersecciones de la radiación difractada de orden $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ sobre una película fotográfica. Si se recorta la película y se extiende horizontalmente, se observan una serie de líneas cuya disposición relativa cumple con la ecuación 3.2, tal como se observa en la Figura 3.3b.

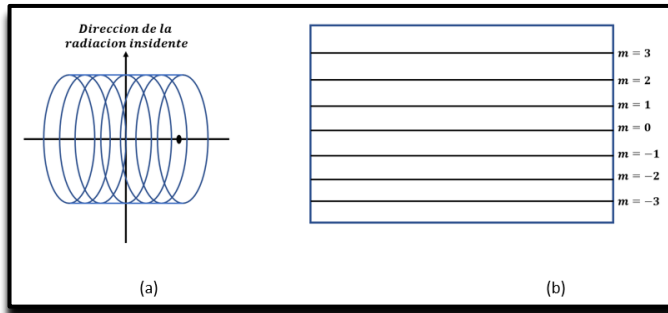


Figura 3.3. (a): Intersecciones de las difracciones de orden m con una película fotográfica. **(b):** Distribución de los patrones de difracción sobre la placa extendida.

✓ **Red de difracción bidimensional.**

El siguiente análisis es sobre un arreglo de puntos en dos dimensiones, tal como se muestra en la figura 3.4.

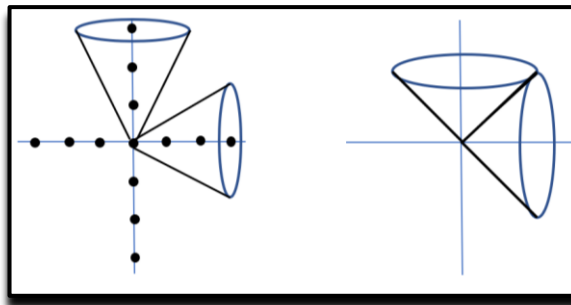


Figura 3.4. Dispersión por la radiación de un arreglo bidimensional

Para cada una de las direcciones se tendrán relaciones similares a la ecuación 3.2, con a_0 siendo el parámetro de red en una dirección y b_0 en la otra dirección. Así:

$$\cos \alpha_m = \cos \delta_1 \pm \frac{m\lambda}{a_0} \quad (3.3)$$

$$\cos \beta_n = \cos \delta_2 \pm \frac{n\lambda}{b_0} \quad (3.4)$$

Con m y n siendo números enteros (0,1,2, ...). Para que exista interferencia constructiva, ambas condiciones se deben satisfacer simultáneamente. Si se coloca una película fotográfica de manera similar a la mostrada en las figuras 3.3(a) y 3.3(b), el patrón de interferencia generaría una situación como la que se muestra en la figura 3.5.

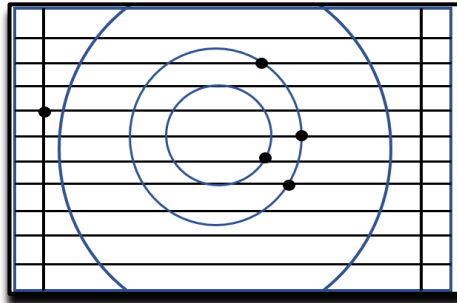


Figura 3.5. Difractograma resultante de la difracción producida por un arreglo bidimensional de átomos

El cumplimiento simultáneo de las condiciones establecidas en las ecuaciones 3.3 y 3.4, dan un patrón de puntos que se distribuyen en la placa. Las intersecciones ocurren en los puntos donde los conos se interceptan, para el caso, entre la intercepción de las líneas horizontales y las líneas curvas que se indican en la figura 3.5.

✓ Red tridimensional

De forma similar, las condiciones que se deben cumplir en forma simultáneamente en un cristal tridimensional son.

$$\cos \alpha_m = \cos \delta_1 \pm \frac{m\lambda}{a_0} \quad (3.5)$$

$$\cos \beta_n = \cos \delta_2 \pm \frac{n\lambda}{b_0} \quad (3.6)$$

$$\cos \gamma_p = \cos \delta_3 \pm \frac{p\lambda}{c_0} \quad (3.7)$$

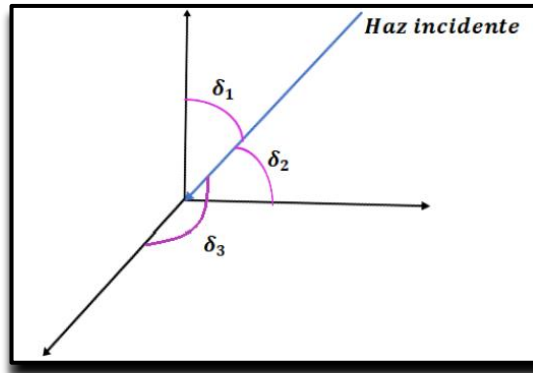


Figura 3.6. Representación de los ángulos del haz incidente

En la figura 3.6 se muestran los ángulos de incidencia del haz δ_1 , δ_2 y δ_3 respecto a los vectores primitivos. Los cosenos directores del vector "haz incidente" deben cumplir con la siguiente condición:

$$\cos^2 \delta_1 + \cos^2 \delta_2 + \cos^2 \delta_3 = 1 \quad (3.8)$$

Por otro lado, α_m , β_n y γ_p son los ángulos del haz difractado. Estos ángulos no son independientes entre sí, por tanto, se obtiene una relación similar a la 3.8, es decir,

$$\cos^2 \alpha_m + \cos^2 \beta_n + \cos^2 \gamma_p = 1 \quad (3.9)$$

Para un haz incidente monocromático, se observará difracción solo para algunas direcciones, esta condición se da por la restricción del tercer cono; esto es muy importante con relación al análisis de cristales con rayos X. Experimentalmente para conseguir que se den estas condiciones de interferencia, se utiliza una radiación no monocromática, o incidiendo la radiación sobre la muestra en diversos ángulos.

3.2. Ecuación de Bragg

Basados en las hipótesis de Laue, W.H. Bragg y W.L. Bragg formularon la ley que relaciona el ángulo de difracción (ángulo Bragg), la longitud de onda, y la distancia interplanar. De acuerdo con los Bragg, la difracción por un cristal simple puede ser explicada y visualizada

haciendo uso de una notación simple de reflexión del haz incidente, debida a una serie de planos cristalográficos.

Los Bragg se basaron en que un cristal se halla compuesto por series de planos atómicos de igual espacio entre sí, por lo que pueden emplearse no sólo como una rejilla de difracción, como señala el método de Laue, sino también como planos de reflexión.

Consideremos un cristal que se halla en el camino del haz incidente, tal como se muestra en la figura 3.7.

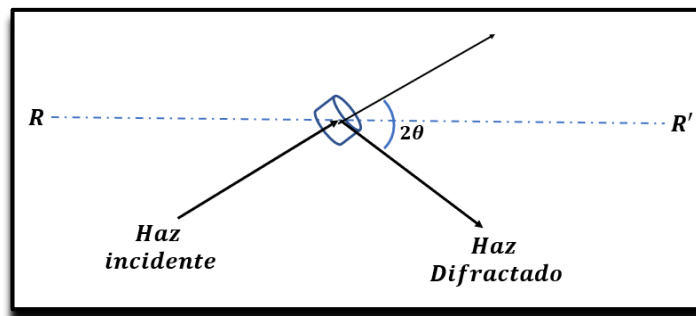


Figura 3.7. Cuando un haz incide sobre un cristal entre el haz incidente y el haz difractado forman un ángulo 2θ

En la figura 3.7, θ es el ángulo que forma el haz con la dirección RR' . El haz se difracta en un ángulo 2θ respecto al haz incidente. De acuerdo con la notación utilizada en (3.8) y (3.9), los ángulos que forma el haz incidente con los vectores primitivos son δ_1, δ_2 y δ_3 y los ángulos que forman el haz difractado son α_m, β_n y γ_p , por tanto, los vectores unitarios que caracterizan a los haces incidentes (\hat{I}) y difractados (\hat{D}) son los siguientes:

$$\hat{I} = \cos \delta_1 \hat{i} + \cos \delta_2 \hat{j} + \cos \delta_3 \hat{k} \quad (3.10)$$

$$\hat{D} = \cos \alpha_m \hat{i} + \cos \beta_n \hat{j} + \cos \gamma_p \hat{k} \quad (3.11)$$

Trabajando con las expresiones (3.10) y (3.11) se puede obtener una expresión que relaciona la longitud de onda con los parámetros de red, así:

$$(\hat{I} - \hat{D})^2 = \hat{I} \cdot \hat{I} + \hat{D} \cdot \hat{D} - 2\hat{I} \cdot \hat{D} = 2 - 2 \cos 2\theta \quad (3.12)$$

A su vez,

$$\hat{I} \cdot \hat{I} = \cos^2 \delta_1 + \cos^2 \delta_2 + \cos^2 \delta_3 = 1$$

$$\hat{D} \cdot \hat{D} = \cos^2 \alpha_m + \cos^2 \beta_n + \cos^2 \gamma_p = 1$$

$$\hat{I} \cdot \hat{D} = \cos \delta_1 \cos \alpha_m + \cos \delta_2 \cos \beta_n + \cos \delta_3 \cos \gamma_p = \cos 2\theta$$

De donde,

$$\hat{I} - \hat{D} = (\cos \delta_1 - \cos \alpha_m) \hat{i} + (\cos \delta_2 - \cos \beta_n) \hat{j} + (\cos \delta_3 - \cos \gamma_p) \hat{k}$$

Y con 3.5, 3.6 y 3.7 se obtiene:

$$\hat{I} - \hat{D} = \left(\pm \frac{m\lambda}{a_0} \right) \hat{i} + \left(\pm \frac{n\lambda}{b_0} \right) \hat{j} + \left(\pm \frac{p\lambda}{c_0} \right) \hat{k}$$

$$(\hat{I} - \hat{D})^2 = \left(\frac{m\lambda}{a_0} \right)^2 + \left(\frac{n\lambda}{b_0} \right)^2 + \left(\frac{p\lambda}{c_0} \right)^2 \quad (3.13)$$

Igualando (3.12) y (3.13) se obtiene:

$$2 - 2 \cos 2\theta = \left[\left(\frac{m}{a} \right)^2 + \left(\frac{n}{b} \right)^2 + \left(\frac{p}{c} \right)^2 \right] \lambda^2$$

Haciendo uso de la identidad trigonométrica

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{1 - \cos 2\theta}{2}$$

$$4 \text{sen}^2 \theta = \left[\left(\frac{m}{a} \right)^2 + \left(\frac{n}{b} \right)^2 + \left(\frac{p}{c} \right)^2 \right] \lambda^2$$

Finalmente,

$$\lambda = \frac{2\text{sen}(\theta)}{\left[\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2\right]^{1/2}} \quad (3.14)$$

Como caso particular, si tenemos un cristal cúbico con $a = b = c = a_0$ se obtiene,

$$\lambda = \frac{2 a_0 \text{sen } \theta}{[m^2 + n^2 + p^2]^{1/2}} \quad (3.15)$$

Ahora bien, de acuerdo con la observación de los Bragg, los planos atómicos pueden ser tomados como planos de reflexión, por lo que es de interés dejar la expresión anterior en términos de los índices de Miller, (hkl) , para ello, los números enteros m, n, p se escriben en términos de los índices de Miller, así:

$$m = rh, \quad n = rk, \quad p = rl,$$

con r siendo un factor común. Con lo anterior, la ecuación (3.15) toma la forma:

$$r\lambda = \frac{2 a_0 \text{sen } \theta}{[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}} \quad (3.16)$$

La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos, (distancia interplanar d_{hkl}) es función de los índices de Miller $(h k l)$ así como de los parámetros de red; por ejemplo, para estructuras cristalinas de simetría cúbica

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.17)$$

Los otros seis sistemas cristalinos, cumplen relaciones similares, pero más complejas que las de la ecuación (3.17). Con d_{hkl} la expresión (3.16) asume la forma

$$r\lambda = 2d_{hkl}\text{sen } \theta \quad (3.18)$$

Con $r = 0, 1, 2, 3, \dots$

La ecuación (3.18) se conoce como la condición de reflexión de Bragg.

Otra manera de deducir la ecuación (3.18), es considerando 3 planos paralelos cristalográficos que pueden describirse con los índices de Miller (hkl), separados una distancia d_{hkl} . Sobre los planos incide un haz de rayos X (por la izquierda de acuerdo con la figura 3.8), con un ángulo de incidencia θ respecto al plano (hkl). Además, se considera que las ondas incidentes están en fase y se reflejan en cada uno de los planos.

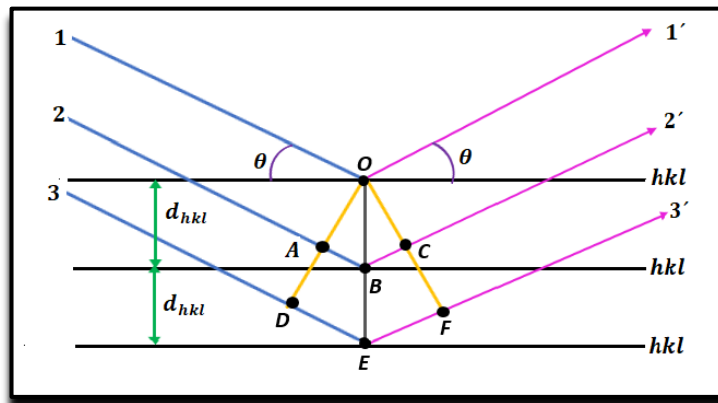


Figura 3.8. Analogía óptica que surge a partir de la ley de Bragg con 3 planos cristalográficos consecutivos, con sus respectivos índices de Miller (hkl). Sobre los planos inciden los haces 1,2,3 que al difractarse emergen como haces 1', 2', 3'.

Para deducir la ecuación, el ángulo de incidencia y el ángulo de reflexión deben ser iguales. En Figura 3.8, la onda que se refleja en el segundo plano debe viajar una distancia (ABC) mayor que la onda reflejada desde el plano superior. Del mismo modo, la onda reflejada desde el tercer plano debe viajar una distancia (DEF) mayor. Por lo tanto, todas las ondas reflejadas desde planos superiores tendrán una diferencia de fase con respecto a la primera onda.

De acuerdo con la expresión (2.8), la diferencia de camino es igual a $n\lambda$, ($r_1 - r_2 = n\lambda$), por tanto, cuando la distancia ABC es exactamente igual a una longitud de onda λ , la distancia DEF será igual a 2λ y la reflexión de todos los planos para cualquier valor de n emerge en fase, produciendo la interferencia constructiva.

La ecuación de Bragg se genera del análisis del triángulo OAB , para el cual:

$$\text{sen } \theta = \frac{AB}{d_{hkl}}$$

$$AB = d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (3.19)$$

Además, $AB = BC$, por lo tanto, para la distancia ABC se tiene:

$$ABC = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (3.20)$$

Haciendo nuevamente uso de la ecuación 2.8 (capítulo 2), para que la interferencia sea constructiva, $ABC = \lambda$, de donde se obtiene la ecuación de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (3.21)$$

De hecho, todas las ondas que penetren más profundamente dentro del cristal deberán estar desfasadas un número entero de longitud de onda, por tanto, todas las ondas que emerjan en el ángulo Bragg deberán estar en fase.

La ecuación de Bragg, con su analogía de la reflexión por planos cristalográficos, simplificó la descripción puramente matemática de Von Laue, al permitir una comprensión visual de los efectos experimentales de difracción. Sin embargo, el método aún más útil para describir y explicar el fenómeno de difracción fue desarrollado por P.P. Ewald (1888-1985) y tiene el nombre de “*red recíproca*” o “*espacio recíproco*”.

3.3. Red Recíproca

El problema en el análisis de los Bragg es que los planos en una red espacial son intrínsecamente tridimensionales; restringir el análisis a un plano bidimensional dentro de la red, no refleja su naturaleza tridimensional. Una posible solución es eliminar una dimensión, definiendo la distancia interplanar como un vector, d_{hkl} , con magnitud igual a la distancia d y dirección perpendicular desde el origen de una celda unitaria hasta el primer plano de la familia (hkl), tal como se ilustra en la figura 3.9 para el caso particular del plano (011).

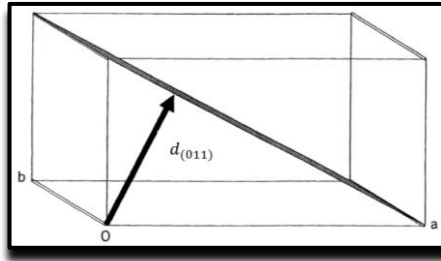


Figura 3.9. La distancia inter-planar, d_{hkl} , se representa como un vector con magnitud igual al valor de d , en angstroms, y en la dirección desde el origen de la celda unitaria al plano (011), perpendicularmente.

Si representamos los planos como puntos, tendremos un esquema del tipo que se muestra en la figura 3.10 en el plano ab . Como se observa, la densidad de puntos se hace muy grande a medida que nos acercamos al origen, haciendo que esta construcción del espacio vectorial, en lugar de simplificar la imagen del espacio real, lo vuelve más complicado.

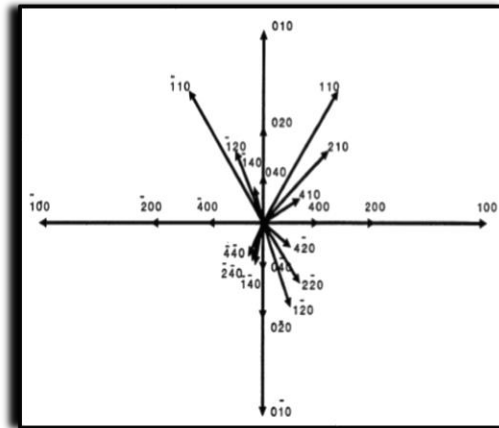


Figura 3.10. Representación de planos de celdas unitarias como vectores d_{hkl}

La representación vectorial tridimensional completa de los planos en una celda unitaria, será un conjunto de vectores que se proyectan fuera de una esfera en todas las direcciones, haciéndose más denso a medida que se acerca al centro. Ewald propuso que en lugar de trazar los vectores d_{hkl} , se debería trazar el recíproco de estos vectores, lo que, de acuerdo con lo tratado en el capítulo 1, corresponde a:

$$d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3.22)$$

El producto escalar entre este vector (d_{hkl}^*) y el vector posición $d'_{hkl} = nd_{hkl}$, de un punto perteneciente a uno de los planos de la familia, es un número entero (n) que indica el orden de dicho plano, dentro de la familia (hkl). Es decir:

$$(d_{hkl}^*)(d'_{hkl}) = \left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)(nd_{hkl}) = n \quad (3.23)$$

Para el plano que pasa por el origen se tiene: $n = 0$; para el primer plano: $n = 1$; para el segundo: $n = 2$, etc. Lo anterior se ilustra en figura 3.11, por lo tanto, d_{hkl}^* representa a toda la familia de planos (hkl) con espaciado interplanar d_{hkl} , y en particular para el primero de dichos planos se cumple que el producto $|d_{hkl}^*|d_{hkl} = 1$.

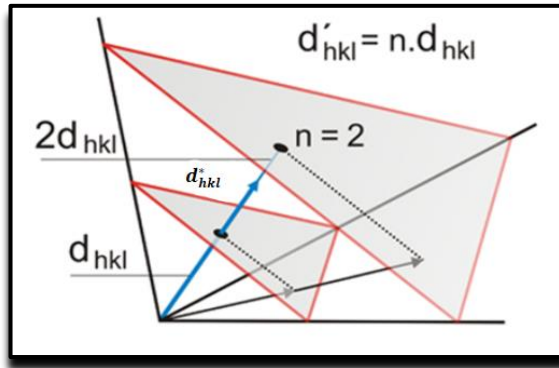


Figura 3.11. El producto del vector d_{hkl}^* , por el espaciado interplanar d_{hkl} de la familia de planos, es la unidad.

De este modo, resulta que los vectores normales d_{hkl}^* son los recíprocos de los espaciados interplanares. Los extremos de estos vectores (flechas azules en la figura 3.12) forman una red periódica de puntos, que por la propiedad de reciprocidad se llama *red recíproca* de la red original de traslaciones. Los puntos recíprocos así obtenidos (círculos verdes en la figura 3.12) reciben el triplete de números (hkl) que representa a la correspondiente familia de planos.

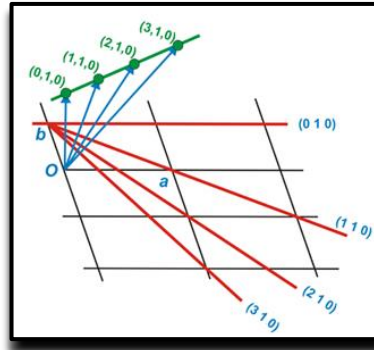


Figura 3.12. Generación de algunos puntos recíprocos de una red. Las líneas rojas representan a los planos perpendiculares a la pantalla, cuyos índices se indican en azul. El punto recíproco de índices (310) está situado sobre el vector perpendicular al plano (3,1,0) y su distancia al origen O es inversamente proporcional al espaciado de dicha familia de planos.

Haciendo uso de la red recíproca, la figura 3.10 puede reconstruirse trazando los vectores d_{hkl}^* en lugar de los d_{hkl} , para ello, es necesario hacer uso de los vectores primitivos de la red recíproca.

La red recíproca definida en el espacio recíproco (espacio de las k -números de onda), se construye a partir de las redes de Bravais definidas en el espacio real. Inicialmente se determina el vector G , cuidando que las ondas planas tengan la periodicidad de la red real. Cualquier punto de la red recíproca estará determinado por tal vector G , expresado como:

$$G = v_1 a^* + v_2 b^* + v_3 c^* \quad (3.24)$$

Donde los v_i son números enteros y a^*, b^*, c^* son los vectores primitivos de la red recíproca, los cuales se definen a partir de los vectores primitivos de la red real, así:

$$a^* = 2\pi \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} \quad b^* = 2\pi \frac{c \times a}{a \cdot b \times c} \quad c^* = 2\pi \frac{a \times b}{a \cdot b \times c} \quad (3.25)$$

que cumplen con:

$$a \cdot a^* = 2\pi \quad b \cdot b^* = 2\pi \quad c \cdot c^* = 2\pi$$

$$a^* \cdot b = 0 \quad a^* \cdot c = 0 \quad b^* \cdot a = 0 \quad b^* \cdot c = 0 \quad c^* \cdot a = 0 \quad c^* \cdot b = 0$$

En la figura 3.13 se muestra la construcción del espacio recíproco. Los puntos en este espacio se repiten a intervalos perfectamente periódicos, definiendo una red espacial, con a^* , b^* y c^* siendo los vectores primitivos recíprocos y α^* , β^* , γ^* los ángulos recíprocos (180° menos el ángulo del espacio real).

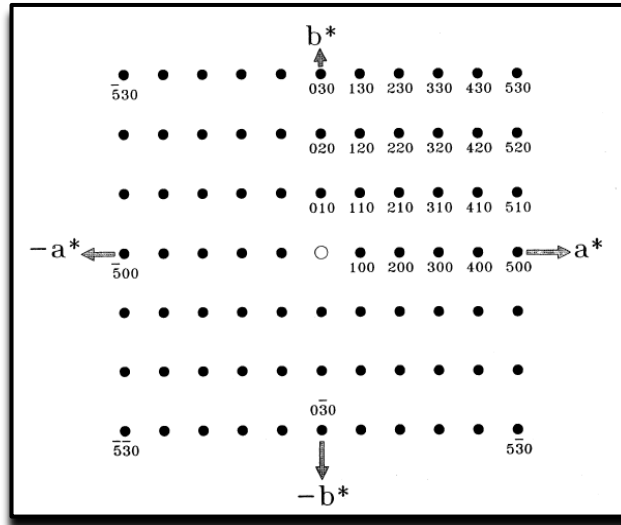


Figura 3.13. Red recíproca en el plano a^*b^* .

El concepto de red recíproca hace que la visualización de los planos de Bragg sea extremadamente fácil. Para establecer el índice de Miller de cualquier punto en la red recíproca, basta con contar el número de unidades de repetición en las direcciones a^* , b^* y c^* , tal como se ejemplifica con los diferentes índices de Miller en la figura 3.13. La figura 3.13 muestra solo el plano $(hk0)$ de la red recíproca, sin embargo, el concepto es de una red tridimensional completa que se extiende en todas las direcciones en el espacio recíproco. Si los puntos más internos de esta red son conectados, se verá una forma tridimensional de la celda unitaria recíproca, que está directamente relacionado con la forma de la celda unitaria del espacio real, por lo tanto, la simetría de la red del espacio real se propaga a la red recíproca, tal como se ejemplifica en la figura 3.14.

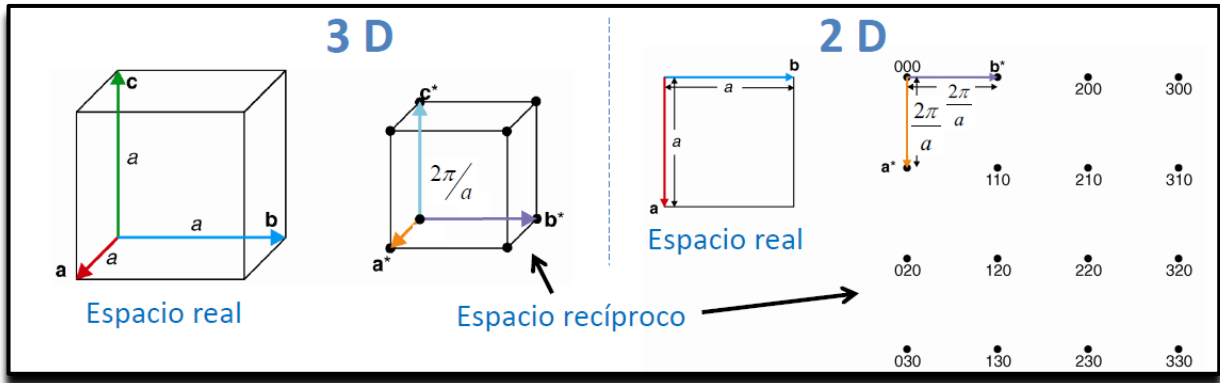


Figura 3.14. representación en 2D y 3D de la red recíproca a partir del espacio real

La red recíproca tiene todas las propiedades de la red del espacio real descrita en Capítulo 1. Cualquier vector en esta red representa un conjunto de planos de Bragg y puede ser resuelto en sus componentes:

$$d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (3.26)$$

Un punto importante a tener en cuenta es que los números enteros en la Ecuación 3.26 son de hecho los índices de Miller del plano (hkl). La relación entre d y d^* es simplemente recíproca como se define en la ecuación 3.22. La definición de espacio recíproco es una introducción para dar paso a comprender otra representación visual del fenómeno de difracción generada por Paul Ewald llamada esfera de Ewald.

3.4. La Esfera de Ewald

La construcción geométrica conocida como “esfera de Ewald” da una interpretación gráfica sencilla de los conceptos de difracción vistos hasta ahora, determinando las direcciones en las que se cumple la condición de difracción, a partir de la red recíproca de un cristal y de las características de la radiación incidente. La construcción de Ewald permite demostrar que el espectro de difracción de una red cristalina es su red recíproca. En la figura 3.15 se muestran los vectores de onda de un haz incidente sobre un átomo, con número de onda k , y el respectivo haz difractado, con número de onda k' .

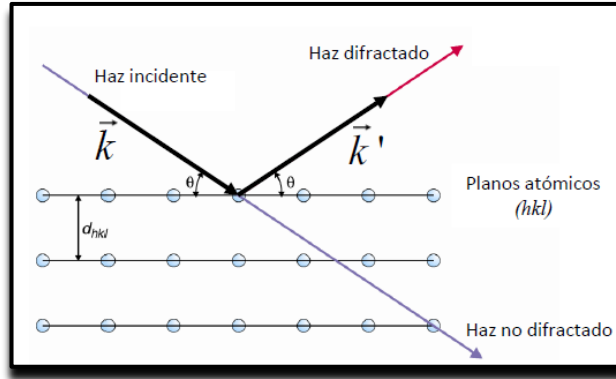


Figura 3.15. Haz incidente con vector k , con un ángulo θ respecto al plano atómico, que se difracta generando un haz con vector de onda k' con el mismo θ .

El cambio en el vector de onda por efecto de la dispersión es $\Delta k = k - k'$. En una dispersión elástica la energía del fotón se conserva, así que la frecuencia del haz refractado se conserva y es igual a la frecuencia del haz incidente, Es decir,

$$k = |\vec{k}| = |\vec{k}'| = k' \quad (3.27)$$

Cuando se cumple la condición de difracción, el vector es un vector de la red recíproca y por lo tanto $\Delta k = G$ (definido de acuerdo con 3.24).

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G} \quad (3.28)$$

De donde,

$$k'^2 = (\vec{k} - \vec{G})^2 \quad \vec{k}'^2 = \vec{G}^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{G} + \vec{k}^2$$

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (3.29)$$

La expresión (3.29) determina la condición de difracción en forma vectorial. En la figura 3.16 se ilustra el vector \vec{G} a partir de los vectores k y k' .

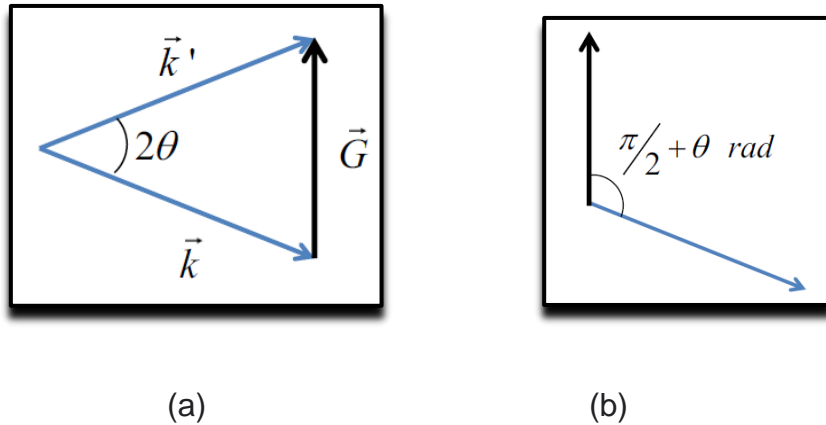


Figura 3.16. Condición de difracción vectorial. **a)** $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$ **(b)** ángulo entre el vector de incidencia \vec{k} y el vector de dispersión \vec{G} : condición de difracción, $G = 2ksen\theta$

La esfera de Ewald es la esfera definida por los extremos del vector \vec{G} para todas las posibles direcciones del haz dispersado. Esta esfera contiene el origen de la red recíproca y su radio es $1/\lambda$, donde λ es la longitud de onda del haz. Se puede demostrar que sólo se da difracción, si el extremo de \vec{G} coincide con un punto de la red recíproca, lo que se conoce como la "condición de Laue", tal como se ilustra en la figura 3.17. Gráficamente, las familias de planos cristalinos que difractan el haz incidente, corresponden a los puntos de la red recíproca que se encuentran en la superficie de la esfera de Ewald, por tanto, es necesario trabajar con longitudes de onda del orden de la distancia interatómica para obtener un patrón de difracción.

El proceso de construcción de Ewald puede resumirse en los siguientes pasos:

- ✓ Se dibuja el vector de onda k en la dirección del haz de rayos-X incidente y se escoge el origen de forma que k termine en un punto cualquiera de la red recíproca.
- ✓ Se dibuja una esfera de radio $k = 2\pi/\lambda$ alrededor del origen de k .
- ✓ Se forma un haz difractado si esta esfera corta a otro punto cualquiera de la red recíproca
- ✓ El haz de rayos-X difractado se propaga en la dirección de $k' = k + G$
- ✓ El ángulo θ es el ángulo dado por la ley de Bragg.

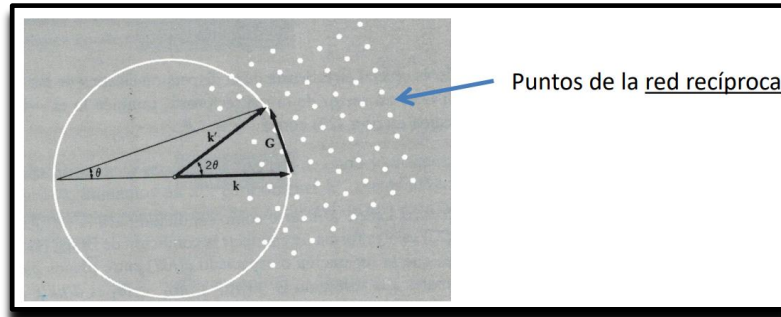


Figura 3.17. Esfera de Ewald. Los dos puntos que determinan a G hacen parte de la red recíproca.

La esfera de Ewald contiene todos los componentes que se necesitan para visualizar geoméricamente el proceso de difracción, en lugar de utilizar matemáticamente la ecuación de Bragg. Está claro que al rotar el cristal (su red de espacio real asociada) también rotará la red recíproca. La figura 3.18 muestra el resultado de la rotación de la red recíproca en un momento concreto de la rotación del cristal, cuando el punto (230) coincide con un punto de la esfera. La distancia CO es el módulo del vector del haz incidente \vec{k} , el módulo del vector difractado \vec{k}' es la distancia de C al punto en la red recíproca d_{230}^* , finalmente la unión de los extremos de estos dos vectores, es decir, su diferencia, es el vector de dispersión \vec{G} , que va desde el punto de la red recíproca d_{230}^* hasta su origen, O , por lo tanto:

$$CO = |\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$$

Y

$$OA = \frac{d_{230}^*}{2}$$

De la figura,

$$\text{sen } \theta = \frac{OA}{CO} = \frac{\frac{d_{230}^*}{2}}{\frac{1}{\lambda}}$$

0

$$\lambda = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{d_{230}^*}$$

Remplazando (3.22) se obtiene finalmente,

$$\lambda = 2d_{230} \operatorname{sen} \theta \quad (3.30)$$

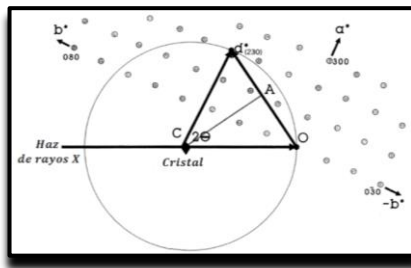


Figura 3.18. La esfera de reflexión de Ewald. El cristal gira de modo que el recíproco del punto de red toca la esfera, lo que le permite difractar.⁴

Con la obtención de la ecuación (3.30) a partir de la construcción de Ewald, es claro que los conceptos de red recíproca y esfera de reflexión incorporan la ley de Bragg. Cuando un punto de la red, que representa un valor d^* , toca la esfera de reflexión se cumple la condición de difracción. En términos de la notación de Bragg, el plano de la red en el espacio real, representado por (hkl) , "refleja" el rayo incidente. En la notación de la esfera de Ewald, siempre que se rote el cristal para permitir que un punto de la red recíproca toque la esfera, se cumplirá la condición de difracción y el haz difractado saldrá en la dirección que conecta el centro de la esfera con el punto de la red recíproca en contacto con la esfera. La reflexión correspondiente se observa como una mancha en una placa fotográfica y puede relacionarse con los índices (hkl) del plano reflectante. La construcción de Ewald permite analizar

⁴ La Longitud A es el vector de dispersión \vec{G} , que va desde el origen O hasta el punto de la red recíproca d_{230}^*

fácilmente geometrías de difracción que de otro modo serían complejas, siendo que se debe dar movimiento a un cristal para producir un haz difractado en una dirección determinada.

La construcción de la esfera de Ewald es particularmente útil para explicar los fenómenos de difracción en cualquier tipo de geometría. La principal ventaja es que evita la necesidad de hacer cálculos para explicar los fenómenos y, en cambio, permite visualizar el efecto utilizando un modelo gráfico.

A continuación, se estudiará la intensidad de rayos X dispersada por un cristal. Para facilitar el estudio, recordamos que un cristal se analiza a partir de su celda unitaria, que, a su vez, contiene los átomos de interés y, finalmente, los átomos están compuestos por electrones. Por tanto, se iniciará el estudio con la intensidad dispersada por electrones.

3.5. Intensidad Dispersada por Electrones.

El origen de la onda electromagnética elásticamente dispersada por un electrón, puede entenderse recordando el hecho de que los electrones son partículas cargadas, así, el campo eléctrico oscilante de la onda incidente, ejerce una fuerza sobre la carga eléctrica (electrón) forzándolo a oscilar con la misma frecuencia con la que oscila el campo. El electrón oscilante acelerará y desacelerará de acuerdo con la oscilación del vector de campo eléctrico, por tanto, emitirá radiación electromagnética, que se propagará en todas direcciones, con la misma longitud de onda y frecuencia que la onda incidente.

Por simplicidad, se considera a los electrones como puntos estacionarios. Cada electrón interactúa con la onda de rayos X incidente, produciendo una onda esférica dispersada elásticamente como se muestra en la Figura 3.19. Así, la dispersión de los rayos X por un solo electrón tiene una intensidad idéntica en todas las direcciones.

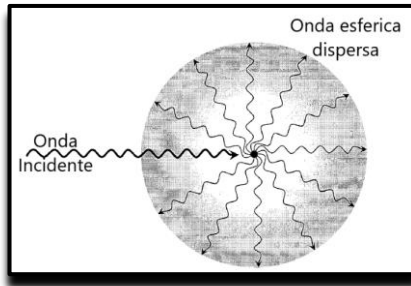


Figura 3.19. Ilustración de una onda esférica producida como resultado de la dispersión elástica de la onda incidente por el electrón

Aunque los rayos X son dispersados en todas las direcciones por un electrón, la intensidad del haz dispersado depende de la dirección y la distancia. J. J. Thomson encontró que la intensidad I del haz dispersado por un solo electrón, viene dada por:

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \text{sen}^2 \alpha \quad (3.31)$$

donde I_0 es la intensidad del rayo incidente, I la intensidad dispersada a una distancia r entre el electrón y un punto P , α el ángulo entre la dirección de dispersión y la dirección de aceleración del electrón y K una constante que depende de las propiedades del electrón y del medio, dada por:

$$K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m_e^2} \right), \quad (K = 7,94 \times 10^{-30} \text{ m}^2)$$

La ecuación (3.31) puede ser reescrita en términos del ángulo 2θ , es decir el ángulo formado por el haz incidente y el haz dispersado, considerando que el rayo incidente se desplaza en la dirección Ox y encuentra un electrón en O , tal como se ilustra en la figura 3.20. Se desea conocer la intensidad de la dispersión en un punto P en el plano xz .

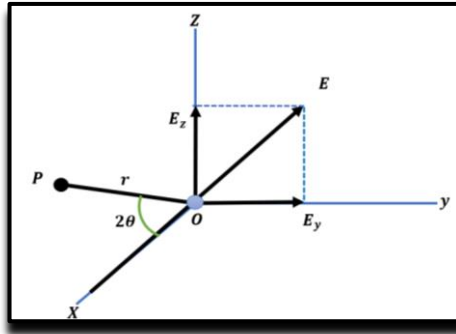


Figura 3.20. Dispersión coherente de rayos X por un solo electrón, siendo P un punto en el plano xz , E el haz incidente no polarizado (con componentes E_y y E_z) y 2θ el ángulo entre el haz dispersado y el eje x .

El haz incidente tiene su vector E en una dirección aleatoria en el plano yz . El vector E se descompone en dos componentes plano-polarizados con vectores E_y y E_z , donde:

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (3.32)$$

En general, E_y será igual a E_z , ya que la dirección de E es totalmente aleatoria. Por lo tanto,

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2}E^2 \quad (3.33)$$

La intensidad de estas dos componentes del haz incidente es proporcional al cuadrado de sus vectores, ya que E determina la amplitud de la onda y la intensidad de una onda es proporcional al cuadrado de su amplitud. Por tanto,

$$I_{0y} = I_{0z} = \frac{1}{2}I_0 \quad (3.34)$$

La componente y del haz incidente acelera el electrón en la dirección Oy . Por lo tanto, da lugar a la dispersión de un haz cuya intensidad en P se encuentra a partir de la ecuación (3.31), así:

$$I_{Py} = I_{0y} \frac{K}{r^2} \quad (3.35)$$

ya que el ángulo entre la dirección de aceleración (y) y el haz dispersado (OP) es $\alpha = \frac{\pi}{2}$. De igual forma, la componente z del haz incidente acelera el electrón en la dirección Oz , de donde se tiene que la intensidad de la dispersión en la componente z está dada por:

$$I_{Pz} = I_{0z} \frac{K}{r^2} \text{sen}^2 \alpha = I_{0z} \frac{K}{r^2} \text{sen}^2 \left(\frac{\pi}{2} - 2\theta \right)$$

Y haciendo uso de la debida identidad trigonométrica, se llega a

$$I_{Pz} = I_{0z} \frac{k}{r^2} \text{cos}^2 2\theta \quad (3.36)$$

La intensidad total de dispersión en P se obtiene sumando las intensidades de estas dos componentes de dispersión:

$$I_P = I_{Py} + I_{Pz}$$

$$I_P = \frac{k}{r^2} (I_{0y} + I_{0z} \text{cos}^2 2\theta)$$

reemplazando la ecuación 3.34, se obtiene:

$$I_P = \frac{k}{r^2} \left(\frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \text{cos}^2 2\theta \right)$$

obteniéndose:

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \text{cos}^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.37)$$

La ecuación (3.37) es la ecuación de Thomson para la dispersión de un haz de rayos X por un solo electrón. Si se introducen en esta ecuación los valores de las constantes k y r , se encontrará que la intensidad del haz dispersado es sólo una fracción mínima de la intensidad del haz incidente. La ecuación también muestra que la intensidad dispersada disminuye

como el cuadrado del inverso de la distancia desde el átomo dispersante hasta el punto P, tal como se espera, y que el haz dispersado es más intenso en direcciones hacia adelante o hacia atrás que en una dirección perpendicular al haz incidente.

La ecuación de Thomson da la intensidad absoluta del haz disperso en términos de la intensidad absoluta del haz incidente. Estas intensidades absolutas son difíciles de medir y difíciles de calcular, por suerte los valores relativos son suficientes en prácticamente todos los problemas de difracción. En la mayoría de los casos, todos los factores de la Ec. (3.37), excepto el últimos, son constantes durante el experimento y pueden omitirse. El último factor, $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)$ es una función del ángulo Bragg y es conocido como “factor de polarización” ya que entra en la ecuación simplemente porque el haz incidente es generalmente no polarizado, pero el haz dispersado está siempre parcialmente polarizado. El factor de polarización es común a todos los cálculos de intensidad, y se utiliza en las ecuaciones para la intensidad de un haz difractado por un polvo cristalino.

Ahora, cuando más de un punto (más de un electrón) es afectado por la misma onda incidente, la amplitud total de la dispersión será el resultado de la interferencia entre múltiples ondas esféricas. Como fue discutido en la sección 2.1.2, la amplitud variará dependiendo de la diferencia de fases (ángulo de fase, δ) de múltiples ondas con vectores de propagación paralelos, pero procedentes de puntos diferentes.

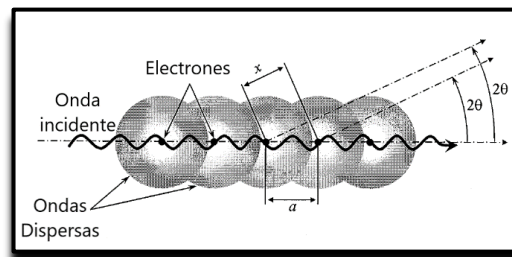


Figura 3.21. (a) electrones representados por cinco puntos igualmente espaciados que producen cinco ondas esféricas como resultado de la dispersión elástica de la única onda incidente. El ángulo de fase es una función de la separación entre los puntos, a , la longitud de onda del haz incidente, λ , y el ángulo de dispersión, 2θ .

Por ejemplo, la difracción de una fila de cinco puntos igualmente espaciados, mostrados en la figura 3.21(a) produce un patrón que se muestra esquemáticamente en la Figura 3.21(b), que representa la intensidad del haz difractado, I , en función del ángulo de fase, δ . Como ya se discutió, los principales picos (o máximos de difusión) en el patrón son causados por la interferencia constructiva, mientras que los múltiples picos más pequeños se deben a las ondas superpuestas, que tienen fases diferentes, pero no están completamente desfasadas.

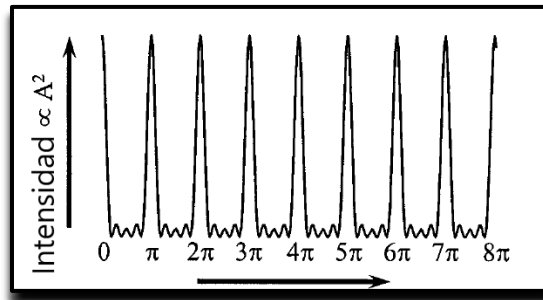


Figura 3.21. (b) intensidad dispersa resultante en función del ángulo de fase, δ .

La relación entre los ángulos de fase (δ) y de dispersión (θ) para la disposición mostrada en la figura 3.21(a) se deduce fácilmente considerando la diferencia de camino ($a - x$) entre cualquier par de ondas vecinas, que tienen vectores de propagación paralelos. Para una estructura periódica unidimensional, la intensidad difractada por la fila de N puntos igualmente espaciados es proporcional a la amplitud, mostrada anteriormente en el capítulo 2 Ecuación 2.25.

El ejemplo considerado en la figura 3.21(a) ilustra la dispersión producida por sólo cinco puntos. Cuando el número de puntos igualmente espaciados aumenta, los picos de interferencia constructiva mayores se vuelven más nítidos y pronunciados, mientras que los picos menores resultan cada vez menos visibles. El cambio gradual se ilustra en la Figura 3.22, donde la intensidad resultante de las filas de cinco, diez y veinte puntos se modela en función del ángulo de fase utilizando la Ecuación 2.25. del capítulo 2.

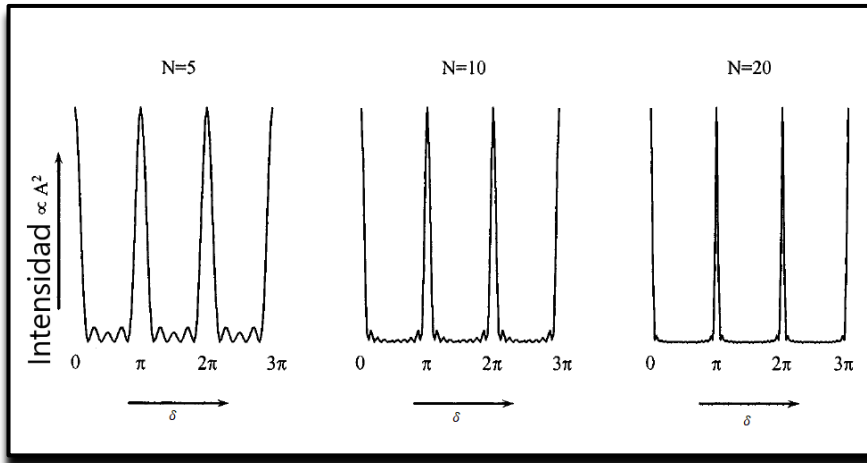


Figura 3.22. Ilustración de los cambios en el patrón de difracción de una disposición periódica unidimensional de puntos de dispersión cuando el número de puntos (N) aumenta de 5 a 20. Las dimensiones horizontales son idénticas, pero las verticales están normalizadas para los tres gráficos.

3.6. Intensidad dispersada por átomos

Cuando un haz de rayos X encuentra un átomo, cada electrón en él dispersa parte de la radiación coherentemente, de acuerdo con la ecuación de Thomson, (3.37). Si se considera un átomo, con Z electrones, la amplitud dispersada por el en cierta dirección 2θ , (ilustrada en la figura 3.23), es la suma vectorial de las amplitudes dispersadas por cada electrón en dicha dirección. En esta dirección los rayos llegan desfasados. Por ejemplo, los dos rayos que llegan con el frente de onda $Y Y'$ presentan una diferencia de camino dada por $CB - AD$ y por tanto estarán desfasados. Aquellos rayos que van en la dirección $2\theta = 0$ (como los frentes de onda XX') estarán en fase y en esta dirección la amplitud total de las ondas dispersada por todos los electrones del átomo es Z veces la amplitud dispersada por sólo uno de ellos. Por lo anterior, se define el *factor atómico de dispersión*, f , o *factor de forma* como:

$$f = \frac{\text{amplitud de la onda dispersada por un átomo}}{\text{amplitud de la onda dispersada por un electron}} \quad (3.38)$$

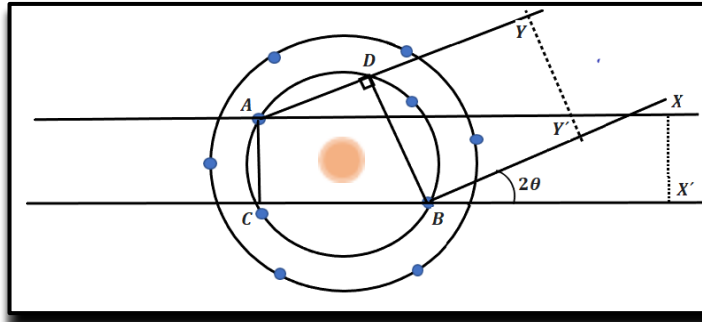


Figura 3.23. Esquema del proceso de dispersión de rayos X por los electrones de un átomo

De acuerdo con esta definición, cuando $2\theta = 0$, $f = z$. El factor de dispersión atómico depende también de la longitud de onda del rayo incidente: con un valor fijo de θ , f será menor cuanto más corta sea la longitud de onda del haz incidente, ya que las diferencias de camino serán mayores en relación con la longitud de onda, lo que provocará una mayor interferencia entre los haces dispersos. El cálculo real de f implica $(\sin \theta)$ en lugar de θ , de modo que el efecto neto es que f disminuye a medida que aumenta la cantidad $(\sin \theta)/\lambda$

En la figura 3.24 se ilustra la curva que muestra la variación típica de f , en este caso para el cobre (Cu). Se observa que la curva comienza en el número atómico del cobre, 29, y disminuye a valores muy bajos para longitudes de onda muy cortas. Dado que la intensidad de una onda es proporcional al cuadrado de su amplitud, se puede obtener una curva de intensidad de dispersión ajustada a un átomo como la que se muestra en la figura 3.24.

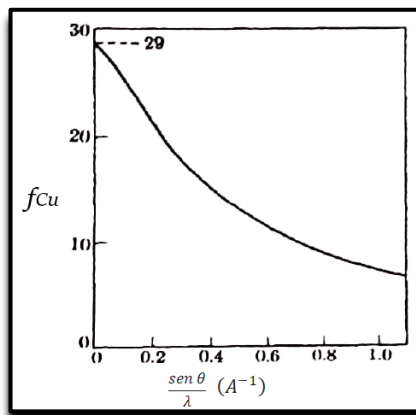


Figura 3.24. variación de f con $\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$ para el *Cu*.

3.7. Intensidad dispersada por una celda unitaria

Consideremos ahora el caso de la dispersión de rayos X por los átomos de una celda unitaria. La expresión para la intensidad del haz difractado por la celda deberá tener en cuenta la dispersión coherente de todos los átomos que forman el cristal. Como se sabe, los átomos en el cristal están ordenados de forma periódica espacialmente, lo que implica que la radiación dispersada estará limitada a ciertas direcciones definidas, las cuales se denominan *conjunto de haces difractados*. Las direcciones de estos haces están fijadas por ley de Bragg, que puede ser satisfecha para un determinado conjunto de planos atómicos.

Asumiendo que se cumple la ley de Bragg, el paso siguiente es calcular la intensidad del haz difractado, como una función de la posición de los átomos; para ello, como el cristal es una repetición de la celda unitaria, basta con considerar la forma en que la disposición de los átomos dentro de la celda afecta la intensidad de la onda.

Cualitativamente, el efecto es similar a la dispersión por un átomo para el que las diferencias de fase se dan entre las ondas dispersadas por los electrones individuales, para cualquier dirección de dispersión excepto para $2\theta = 0$. Las ondas dispersadas por los átomos individuales de una celda unitaria no están necesariamente en fase, excepto en la dirección de avance, por lo que se requiere determinar cómo la diferencia de fase depende de la disposición de los átomos. Este problema se aborda de manera más sencilla encontrando la diferencia de fase entre ondas dispersas por un átomo en el origen y otro átomo cuya posición es variable solamente en la dirección x .

Por facilidad se considera una celda unitaria ortogonal tal como la mostrada en la figura 3.25. Se toma el átomo A como origen y se considera que la difracción ocurre en los planos ($h00$), identificados con líneas en gris en la figura. Si hay difracción, la ley de Bragg se cumple para esta reflexión (ecuación 3.20), y la diferencia de camino $r_2 - r_1$ entre el haz 2' y el haz 1' viene dada por:

$$r_{2'} - r_{1'} = MCN = 2d_{h00} \sin \theta = \lambda \quad (3.39)$$

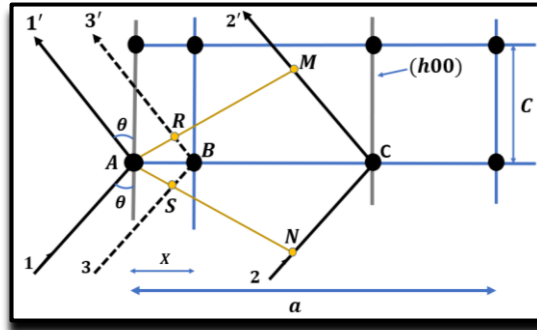


Figura 3.25. Efecto de la posición del átomo en la diferencia de fase entre los rayos difractados.

Y en términos de la ecuación para la distancia interplanar (ecuación 3.17), con $l = 0, k = 0$, se tiene:

$$d_{hkl} = AC = \frac{a}{h} \quad (3.40)$$

Se quiere ahora saber cómo se afecta la intensidad de esta onda dispersada, por otra onda dispersada por un átomo B (haz 3') ubicado a una distancia x de A.

De acuerdo con (3.39), la diferencia de caminos entre los haces 3' y 1' será menor que λ y está dada por:

$$r_{3'} - r_{1'} = RBS$$

A partir de un análisis de proporcionalidad:

$$\frac{RBS}{MCN} = \frac{AB}{AC}$$

Y substituyendo por (3.39) y (3.40):

$$\frac{RBS}{\lambda} = \frac{x}{a/h}$$

De donde:

$$RBS = \frac{x}{a/h} \lambda \quad (3.41)$$

Partiendo de la ecuación 2.4 del capítulo 2 que relaciona la fase con la diferencia de caminos,

$$\delta_{3'1'} = \frac{2\pi}{\lambda} (r_{1'} - r_{3'})$$

Se obtiene la expresión para el desfase entre la onda dispersada por el átomo B y la dispersada por el átomo A, independiente de la longitud de onda:

$$\delta_{3'1'} = \frac{2\pi hx}{a} \quad (3.42)$$

Si la posición del átomo B se especifica por su coordenada fraccionaria, $u = \frac{x}{a}$, entonces la diferencia de fase se vuelve:

$$\delta_{3'1'} = 2\pi hu \quad (3.43)$$

Este razonamiento puede extenderse a tres dimensiones; el átomo B tendrá coordenadas (x, y, z) o coordenadas fraccionarias $\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}\right)$ igual a (u, v, w) , respectivamente. La diferencia de fase para la reflexión en el plano (hkl) sería:

$$\delta = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (3.44)$$

La ecuación 3.44 es general y aplicable a una celda unitaria de cualquier sistema cristalino.

Las ondas dispersadas por el átomo A y B pueden ser diferentes no solo en fase, sino también en amplitud, si estos átomos son de diferente tipo. En este caso, las amplitudes de estas ondas dispersadas están dadas por el apropiado valor del factor de dispersión atómica f y el valor de $(\sin \theta)/\lambda$ implicado en la reflexión.

La onda resultante de la dispersión por una celda unitaria es la suma de las ondas dispersadas por todos los átomos de la celda unitaria, incluido el del origen. La fase de cada onda viene dada por la Ecuación. (3.44) en términos de la reflexión hkl considerada y de las coordenadas (u, v, w) del átomo. La forma más conveniente de realizar esta suma es expresando cada onda como una función exponencial compleja.

$$Ae^{i\delta} = fe^{i2\pi(hu+kv+lw)} \quad (3.45)$$

La función que describe a la onda resultante dispersada por todos los átomos de la celda unitaria, se conoce como *factor de estructura* y se denota por el símbolo F . Se "obtiene" sumando todas las ondas dispersas por los átomos individuales. Si la celda unitaria contiene los átomos $1, 2, 3, \dots, N$ con coordenadas fraccionarias $(u_1, v_1, w_1), (u_2, v_2, w_2), (u_3, v_3, w_3), \dots$ y factores de dispersión atómica f_1, f_2, f_3, \dots entonces el factor de estructura para la reflexión hkl viene dado por:

$$F = \sum_1^N fe^{i2\pi(hu_n+kv_n+lw_n)} \quad (3.46)$$

El factor de estructura F expresa tanto la amplitud como la fase de la onda resultante. Siendo su valor absoluto $|F|$ la amplitud de la onda resultante, en términos de la amplitud de la onda dispersada por un solo electrón. Así como el factor de dispersión atómico f , $|F|$ se define como una razón de amplitudes así:

$$|F| = \frac{\text{Amplitud de la onda dispersada por todos los átomos de la celda unitaria}}{\text{Amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$

La intensidad del haz difractado por todos los átomos de la celda unitaria, en una dirección determinada por la ley de Bragg, es proporcional a $|F|$ al cuadrado y se obtiene multiplicando la expresión (3.46) por su conjugado complejo. La ecuación (3.46) es por tanto una relación muy importante en cristalografía de rayos X, ya que permite calcular la intensidad de cualquier reflexión hkl a partir del conocimiento de las posiciones atómicas.

Consideremos algunos ejemplos de cálculo del factor de estructura a partir de la ecuación 3.46.

- a. El caso más simple es el de una celda unitaria que contiene solo un átomo en el origen, es decir, que tiene coordenadas fraccionarias (000). Su factor de estructura es:

$$F = f e^{2\pi i(h0+k0+l0)} = f$$

$$F^2 = f^2$$

Por lo tanto F^2 es independiente de hkl y es igual para todas las reflexiones.

- b. Consideremos ahora la celda centrada en la base que se discutió en capítulo 1, tal como se muestra en la Figura 3.26.

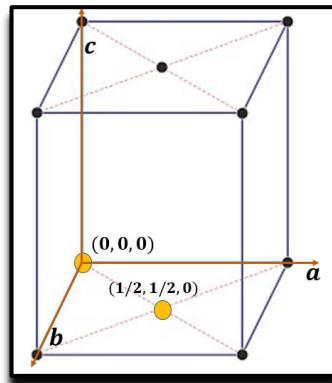


Figura 3.26. Celda ortorrómbica centrada en la base, con los parámetros de red a , b , y c , con dos átomos del mismo tipo ubicados en $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Como se observa en la figura anterior, la celda tiene dos átomos del mismo tipo resaltados en amarillo situados en $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

$$F = f e^{2\pi i(h0+k0+l0)} + f e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})}$$

$$F = f \left[1 + e^{2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} \right)} \right]$$

Esta expresión se puede evaluar sin multiplicar por el complejo conjugado, ya que $(h + k)$ es siempre entero, y por tanto la expresión F es real. Si tanto h como k son pares o impares, su suma es siempre par y $e^{\pi i(h+k)}$ tiene el valor de 1. Obteniéndose:

$$F = 2f \qquad F^2 = 4f^2$$

Por otro lado, si h y k son uno par y el otro impar, su suma es impar y $e^{\pi i(h+k)}$ tiene el valor de -1. Por lo tanto:

$$F = 0 \qquad F^2 = 0$$

En cualquier caso, el valor del índice l no tiene ningún efecto en el factor de estructura. Por ejemplo, las reflexiones 111, 112, 113 y 021, 022, 023 tienen todas el mismo valor de F , es decir, $2f$. Del mismo modo, las reflexiones 011, 012, 013 y 101, 102, 103 tienen todas un factor de estructura cero.

- c. También se puede calcular el factor de estructura de la celda centrada en el cuerpo que se muestra en la figura 3.27.

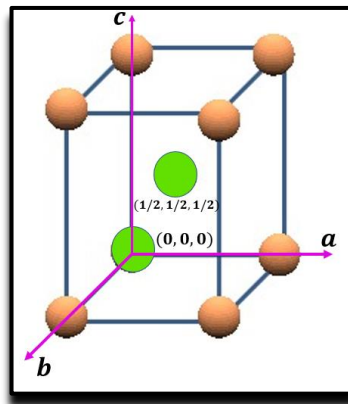


Figura 3.27. Celda ortorrómbica centrada en el cuerpo, con los parámetros de red a , b , y c , con dos átomos del mismo tipo ubicados en $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Esta celda tiene dos átomos del mismo tipo resaltados en verde en la figura anterior, ubicados en $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

$$F = f e^{2\pi i(h0+k0+l0)} + f e^{2\pi i(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{l}{2})}$$

$$F = f[1 + e^{\pi i(h+k+l)}]$$

$$F = 2f \quad \text{cuando } (h+k+l) \text{ es par}$$

$$F^2 = 4f^2$$

$$F = 0 \quad \text{cuando } (h+k+l) \text{ es impar}$$

$$F^2 = 0$$

- d. Ahora una celda cúbica centrada en las caras, como la que se muestra en la figura 3.28.

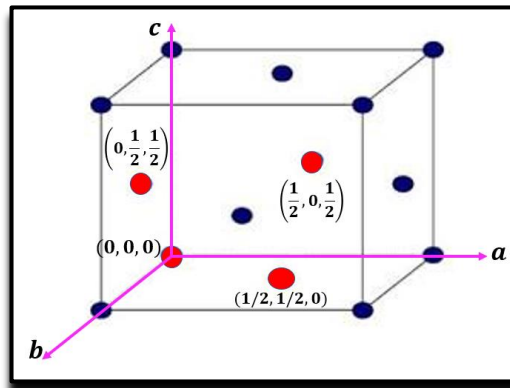


Figura 3.28 Celda ortorrómbica centrada en las caras, con los parámetros de red a , b , y c , con cuatro átomos del mismo tipo ubicados en $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ y $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Suponiendo que contiene cuatro átomos del mismo tipo, resaltados en rojo en la figura anterior, situados en $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ y $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

$$F = fe^{2\pi i(h_0+k_0+l_0)} + fe^{2\pi i\left(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}\right)} + fe^{2\pi i\left(\frac{h}{2}+\frac{l}{2}\right)} + fe^{2\pi i\left(\frac{k}{2}+\frac{l}{2}\right)}$$

$$F = f[1 + e^{2\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}]$$

Si h , k y l son todos pares o impares, entonces las tres sumas $(h + k)$, $(h + l)$, $(k + l)$ son números enteros pares, y cada término de la ecuación anterior tiene el valor de 1.

$$F = 4f$$

$$F^2 = 16f^2$$

Si h , k y l son mixtos, entonces la suma de los tres exponenciales es -1 si dos de los índices son impares y uno par, o dos pares y uno impar. Suponiendo que h y l son pares y k es impar, por ejemplo 012, entonces $F = (1 - 1 + 1 - 1) = 0$ no produce ninguna reflexión.

$$F = 0 \quad \text{Para índices mixtos}$$

$$F^2 = 0$$

Así, se producirán reflexiones para planos como (111), (200) y (220) pero no para los planos (100), (210), (112), etc.

Se puede notar en los ejemplos anteriores que parte de la información proporcionada no se utilizó en los cálculos. En (a), por ejemplo, Se decía que la celda contiene solo un átomo, pero no se especifica la forma de la celda, en (b) y (c), las celdas se describieron como ortorrómbicas y en (d) como cúbicas, pero esta información no entró en los cálculos del factor de estructura. Esto muestra un punto importante indicando que el factor de estructura es independiente de la forma y el tamaño de la celda unitaria. Por ejemplo, cualquier celda centrada en el cuerpo tendrá reflexiones faltantes para aquellos planos que tengan $(h + k + l)$ igual a un número impar, sea una celda cúbica, tetragonal, u ortorrómbica.

Bibliografía.

- ✓ Cullity D. B., (1956), *Elements Of X-ray Diffraction*, Associate Professor of Metallurgy, University of Notre Dam, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., capítulo 3 y 4.
- ✓ Capparelli Alberto, junio de 2013, *Fisicoquímica básica*, Universidad Nacional de la plata, la plata, Argentina, editorial UNLP-edulup, capítulos 20-21.
- ✓ Laider Keith J., Meisser John H., (s.f.), *Physical Chemistry*, tercera edición, Hughton Miffn Company, Boston, New York, capítulo 16.
- ✓ Pecharsky Vitalij K., Zavalij Peter Y.,(2005), *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Estados Unidos De America, Springer, capítulo 2.
- ✓ Maron Carl F., Maron Samuel H.,(2002), *Fundamentos de Fisicoquimica*, Mexico, Editorial LLimusa, S.A., capítulo 2.
- ✓ Jenkis Ron, Snyder Rober L,1996, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry* International Centre for Diffraction Data, New York State College of Ceramics, Pennsylvania, EEUU, United States Copyright, capítulo 1-2-3.
- ✓ Schwarzenbach Dieter,1996, *Crystallography*, Universidad de Toledo USA, Toledo, USA, Library of congress cataloging in publication Data, capítulo 1-2-3



Capítulo 4: EL DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta, que se produce cuando se desaceleran electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre 10^{-5} Å y 100 Å; sin embargo, la difracción de rayos X ordinaria se limita a la región de 0.1 Å a 25 Å⁵. Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de cuatro maneras:

- ✓ Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.
- ✓ Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- ✓ Usando una fuente radiactiva, cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X.
- ✓ A partir de una fuente de radiación sincrotrón.

Las fuentes de rayos X, al igual que los emisores de radiación ultravioleta y visible, producen a menudo tanto espectros continuos como de líneas; ambos son importantes en análisis. La radiación continua se denomina también *radiación blanca*.

En un tubo de rayos X los electrones que se producen en un cátodo caliente son acelerados hacia un ánodo metálico (el *blanco*) mediante una alta diferencia de potencial; cuando los electrones chocan con el ánodo, una parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X. En ciertas condiciones solo se obtiene un espectro continuo como el que se muestra en la figura 4.1; bajo otras condiciones, un espectro de líneas se superpone al continuo tal como se esquematiza en la figura 4.2. El espectro continuo de rayos X que se muestra en las dos figuras se caracteriza por un límite de longitud de onda corta muy bien definido (λ_0), que depende del voltaje de aceleración V pero es independiente del material que constituye el blanco. Por consiguiente, la λ_0 (0.35Å) del espectro producido con un blanco de molibdeno a 35 kV (figura 4.2) es idéntica a la λ_0 de un blanco de tungsteno al mismo voltaje (figura 4.1).

⁵ 1 Å = 0.1nm = 10^{-10} m

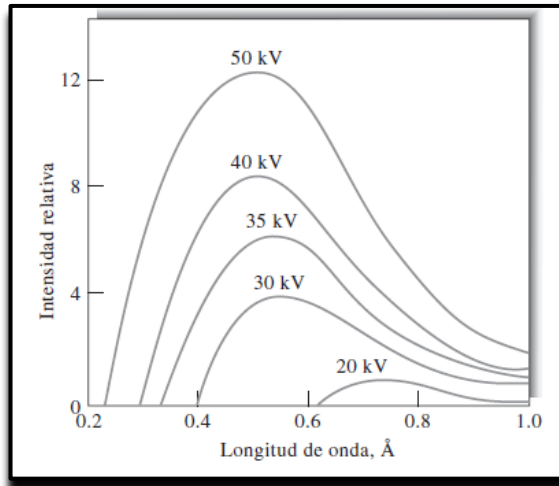


Figura 4.1. Distribución de radiación continua de un tubo de rayos X con un blanco de tungsteno. Los números sobre las curvas indican los voltajes de aceleración.

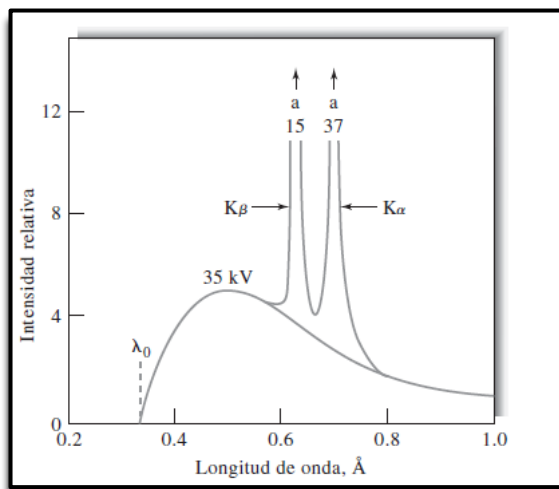


Figura 4.2. Espectro de líneas superpuesto a espectro continuo. Tubo de rayos X con un blanco de molibdeno

La radiación continua proveniente de una fuente de haz de electrones es el resultado de las colisiones entre los electrones que conforman el haz y los átomos del material del blanco. En cada choque, el electrón se desacelera y se produce un fotón de energía de rayos X. La energía del fotón es igual a la diferencia entre las energías cinéticas del electrón antes y después del choque. Por lo general, los electrones de un haz se desaceleran en una serie de colisiones; la

pérdida de energía cinética resultante es diferente de choque en choque. Por consiguiente, las energías de los fotones de rayos X emitidos varían en forma continua dentro de un intervalo grande. La máxima energía del fotón generado corresponde a la desaceleración instantánea del electrón hasta una energía cinética nula en un único choque. Tal hecho puede ser descrito como

$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = Ve \quad (4.1)$$

Donde Ve , el producto del voltaje de aceleración y la carga del electrón, es la energía cinética de todos los electrones del haz; h es la constante de Planck; c es la velocidad de la luz. El parámetro ν_0 es la frecuencia máxima de la radiación que se puede producir a un potencial V , y λ_0 es el límite inferior de la longitud de onda de dicha radiación. Esta relación se conoce como la *ley de Duane-Hunt*. Al sustituir las constantes por sus valores numéricos y reordenar, la ecuación (4.1) se transforma en:

$$\lambda_0 = \frac{12398}{V} \quad (4.2)$$

donde λ_0 y V tienen unidades de angstroms y volts, respectivamente.

Como se muestra en la figura 4.2, el bombardeo de un blanco de molibdeno produce líneas de emisión intensas alrededor de 0.63 y 0.71 Å; en el intervalo de longitudes de onda más largo, comprendido entre 4 y 6 Å, se produce una serie de líneas adicionales sencillas. El comportamiento de emisión del molibdeno es característico de todos los elementos cuyos números atómicos son superiores a 23, por lo que sus espectros de línea de rayos X son muy sencillos, si se comparan con la emisión ultravioleta, ya que constan de dos series de líneas. El grupo de longitud de onda más corta se llama serie K y el otro, serie L. Los elementos con números atómicos inferiores a 23 producen solo una serie K.

Una segunda característica de los espectros de rayos X es que el voltaje de aceleración mínimo, necesario para la excitación de las líneas de cada elemento, aumenta con el número atómico. Unido a lo anterior, existe una relación directa entre la raíz cuadrada de la

frecuencia de los rayos X producidos y el número atómico del material bombardeado: En el mismo año de haberse dado a conocer al mundo el modelo atómico planetario de Bohr, el químico inglés Henry Moseley llevó a cabo un estudio sobre el espectro de rayos-X de una amplia variedad de elementos, un esfuerzo que culminó cuando Moseley dió a conocer en 1913 su *ley de Moseley* hoy enunciada de la siguiente manera:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - b) \quad (4.3)$$

en donde Z es el número atómico del material del blanco, y tanto C como b son constantes que dependen de la transición que se esté observando; en el lado izquierdo de la ecuación aparece la raíz cuadrada de la frecuencia de los rayos-X producidos. Por consiguiente, el espectro de línea para el molibdeno (número atómico= 42) desaparece si el potencial de excitación es inferior a 20 kV. Tal como se ve en la figura 4.1, el bombardeo de tungsteno (número atómico = 74) no produce líneas en la región de 0.1 a 1.0 Å, incluso a 50 kV. Sin embargo, si el voltaje se incrementa a 70 kV, las líneas K características aparecen a 0.18 y 0.21 Å. En la figura 4.3 se ilustra la relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia para una línea dada (K o L) y el número atómico del elemento causante de la radiación.

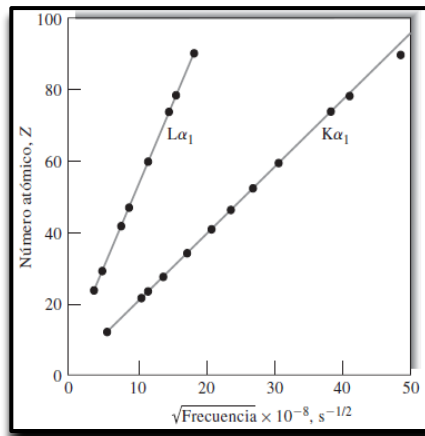


Figura 4.3. Gráfica Mosley: Relación entre la frecuencia de la radiación de emisión de rayos X y el número atómico, para diferentes elementos atómicos. Se diferencian las líneas $K_{\alpha 1}$ y $L_{\alpha 1}$.

Los espectros de línea de rayos X son el resultado de transiciones electrónicas en los orbitales atómicos más internos. En la espectroscopía óptica, las líneas características de absorción y emisión que se observan, provienen de los saltos energéticos en que incurren los electrones más exteriores al núcleo del átomo, los llamados electrones de valencia. Pero en la espectroscopía de rayos-X los electrones utilizados para llevar a cabo el bombardeo poseen la energía suficiente para “perforar” a través de varias capas, llegando hasta la capa más interior del átomo, (estado fundamental, número cuántico $n = 1$) identificada con la letra K, expulsando a uno de los electrones situados en dicha capa. Al ocurrir esto, el átomo se encuentra en un estado inestable, con un “hueco” en su capa más próxima al núcleo, que será ocupado por un electrón de una capa superior, liberando energía en el proceso mediante la emisión de fotones de rayos-X. La línea correspondiente a la frecuencia más baja corresponderá a la transición con energía más baja, es decir, con un electrón de la segunda capa (identificada con la letra L) descendiendo a la primera capa para llenar el hueco (de $n=2$ a $n=1$). Esta línea es la línea designada como K_{α} . La siguiente línea corresponderá al salto de un electrón que se encuentra en la siguiente capa más exterior, identificada con la letra M (número cuántico $n = 3$). Es importante resaltar que la escala de energías de la figura es logarítmica, por tanto, la diferencia de energía entre los niveles L y K es mucho más grande que entre los niveles M y L, por lo que las líneas K aparecen a longitudes de onda más cortas. Las diferencias de energía entre las transiciones designadas como α_1 y α_2 (al igual que entre las β_1 y β_2) son tan pequeñas que sólo se observan líneas sencillas en todos los espectrómetros, excepto en los de más alta resolución (véase figura 4.2). El diagrama de niveles de energía de la figura 4.4 se puede aplicar a cualquier elemento que tenga electrones suficientes para permitir el número de transiciones mostrado.

La absorción, emisión, fluorescencia y difracción de los rayos X tienen aplicación en muchas áreas de la ciencia. Los instrumentos que se usan en estas aplicaciones están constituidos por componentes, cuyas funciones son análogas a las de los que se emplean en las mediciones en espectroscopía óptica. Entre los componentes básicos, tenemos:

- ✓ Una fuente de radiación.

- ✓ Un dispositivo encargado de limitar los valores de longitud de onda de la radiación incidente (Colimación y monocromatización).
- ✓ Un porta muestras.
- ✓ Un goniómetro.
- ✓ Un detector de radiación o transductor.

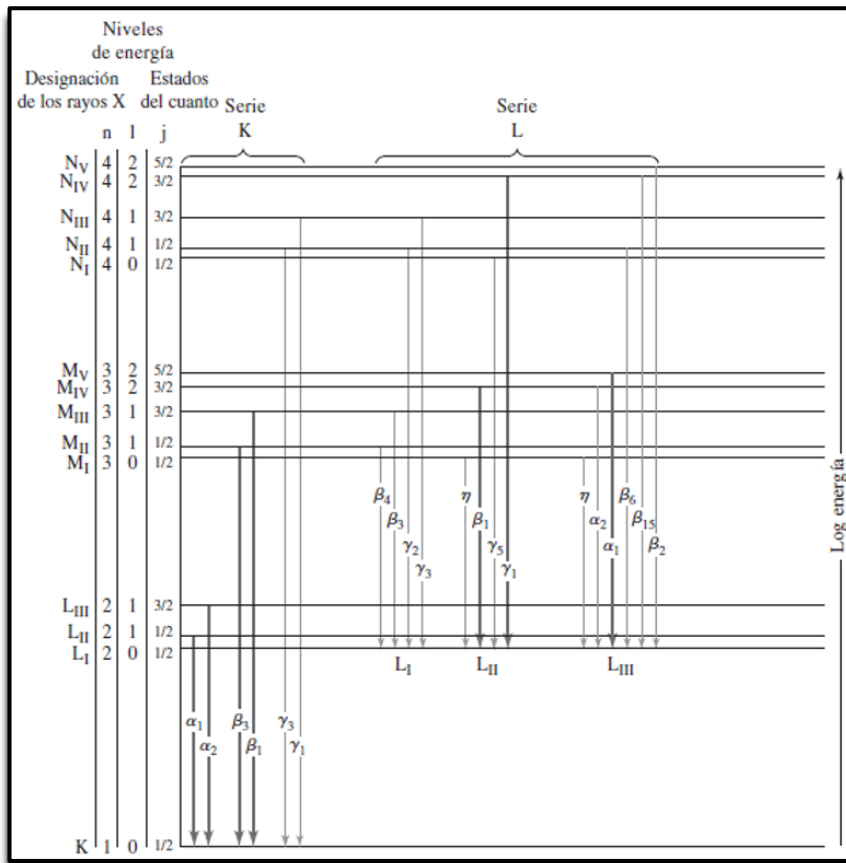


Figura 4.4. Diagrama parcial de niveles de energía en el que se pueden ver transiciones comunes que producen rayos X. Las líneas más intensas están señaladas mediante flechas más gruesas.

El objetivo de la difracción de rayos X es obtener un difractograma o un patrón de difracción que de una amplia información sobre la estructura de la muestra que se está caracterizando; por esta razón, se debe asegurar que exista una correcta alineación de los tres componentes

principales de un difractómetro de rayos X: Tubo de rayos X, Muestra y Detector que se observa en la figura 4.5.

A continuación, se describirá cada uno de los componentes de un difractómetro de rayos X estándar.



Figura 4.5. Componentes básicos de un difractómetro de rayos X.

4.1. La Fuente.

Los rayos X se generan utilizando un “tubo de rayos X”, donde se producen ondas electromagnéticas a partir de impactos de electrones de alta energía con un blanco metálico. Las fuentes de rayos X convencionales suelen tener una eficacia baja y su brillo está fundamentalmente limitado por las propiedades térmicas del material objetivo. Este último debe enfriarse continuamente porque casi toda la energía cinética de los electrones acelerados se convierte en calor cuando desaceleran rápidamente (a veces instantáneamente) durante los impactos con el objetivo metálico. Los dos tipos de tubos de rayos X de uso común en la actualidad son el tubo sellado y el tubo de ánodo giratorio.

✓ Tubo de rayos X sellado

El tubo de rayos X sellado consiste en un ánodo estacionario acoplado con un cátodo, dentro de un vidrio metálico, sellado a alto vacío como se muestra en la Figura 4.6. La parte inferior del tubo es metálica y contiene el ánodo (cobre de alta pureza, que puede recubrirse con una capa de un metal diferente, por ejemplo, Cr, Fe, Mo, etc., para producir un objetivo que no sea cobre), contiene las ventanas (lámina de berilio) y contiene un sistema de refrigeración. La parte superior del tubo contiene el cátodo (filamento de tungsteno), acoplado al recipiente de vidrio o de cerámica para mantener un alto vacío dentro del tubo. El alto voltaje se suministra mediante un cable a través de un acoplamiento ubicado en la parte de vidrio (o cerámica) del tubo. Tanto la lata metálica como el ánodo están conectados a tierra.

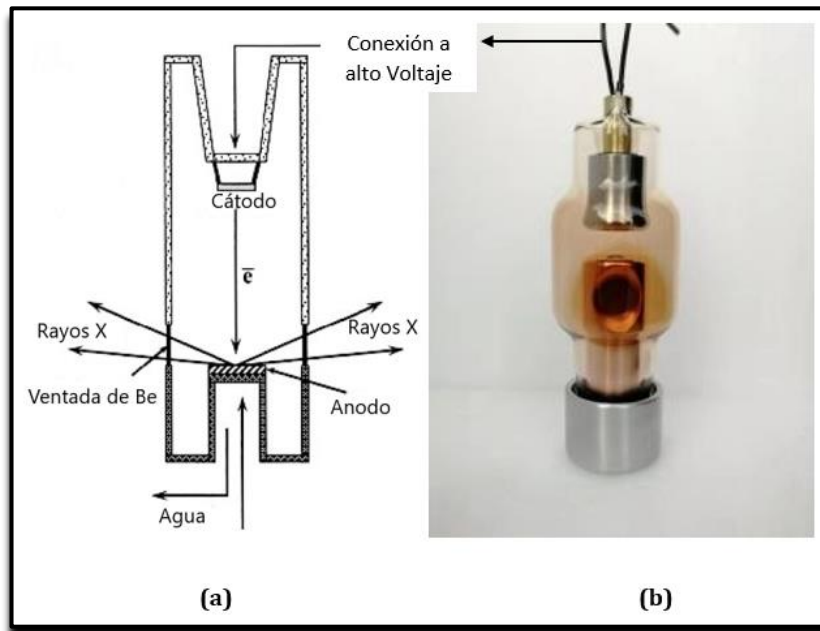


Figura 4.6. Tubo de rayos X sellado. **(a)** Esquema; **(b)** Fotografía de un tubo de rayos X sellado.

El conjunto del tubo de rayos X es un dispositivo simple y no requiere mantenimiento; sin embargo, su eficiencia general es muy baja, aproximadamente un 1% o menos. La potencia de entrada al tubo (entre 0,5 y 3 kW) está limitada por la capacidad del tubo para disipar el calor, pero la energía resultante del haz de rayos X utilizable es mucho menor que el 1% de

la potencia de entrada, ya que solo una pequeña fracción de los fotones generados sale por cada ventana.

En el tubo de rayos X, el cátodo (filamento de tungsteno) calentado eléctricamente, emite electrones que son acelerados hacia el ánodo por un alto potencial electrostático (30 a 60 kV) mantenido entre el cátodo y el ánodo. La corriente típica en un tubo sellado está en el intervalo entre 10 y 50 mA.

✓ **Tubo de rayos X de ánodo giratorio.**

La baja eficiencia del tubo de rayos X sellado se puede mejorar sustancialmente mediante el uso de un ánodo giratorio, como se muestra en la Figura 4.7. En este diseño, un ánodo masivo en forma de disco gira continuamente a alta velocidad mientras es enfriado. Ambos factores: la masa del ánodo (y por lo tanto, el área total bombardeada por electrones de alta energía) y la rotación del ánodo, que constantemente lleva metal frío a la zona de impacto, permiten un aumento de la potencia de entrada del tubo de rayos X de ~15 a 18 kW (en algunos casos, de 50 a 60 kW), es decir, hasta 20 veces mayor en comparación con un tubo de rayos X sellado estándar. El brillo resultante del haz de rayos X aumenta proporcionalmente con la potencia de entrada, sin embargo, la vida útil de los sellos y cojinetes que operan en alto vacío, puede estar limitada en algunos diseños.

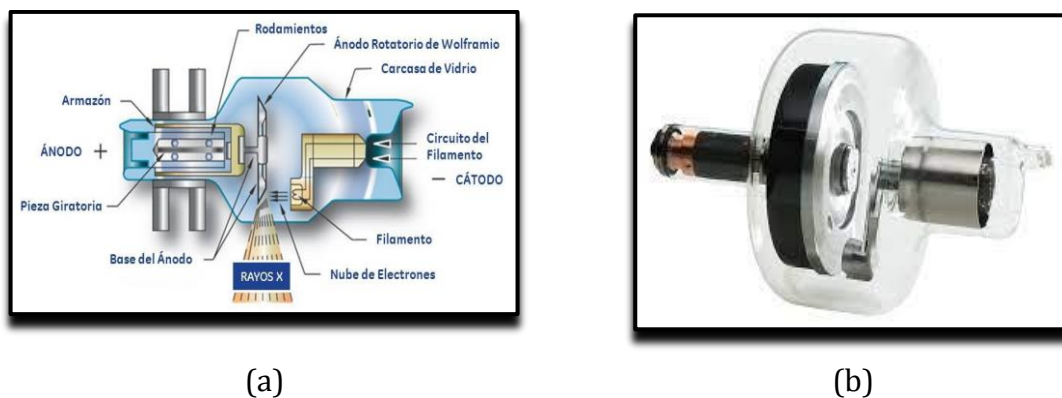


Figura 4.7. Tubo de rayos X de ánodo giratorio. **(a)** Esquema del tubo con ánodo giratorio. **(b)** Ánodo giratorio en el tubo de rayos X.

4.2. Colimación y Monocromatización

El haz de rayos X generado usando un tubo de rayos X de ánodo rotatorio o sellado da como resultado patrones de difracción complejos cuando los rayos X se emplean en la condición "tal como se producen". Esto ocurre porque:

- ✓ La presencia de las tres líneas características intensas ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y K_{β}) en el espectro, da como resultado tres picos de Bragg de cada conjunto de planos cristalográficos (es decir, de cada punto en el espacio recíproco).
- ✓ La divergencia angular en todas las direcciones produce picos de Bragg anchos y asimétricos.

Por tanto, es necesario modificar (acondicionar) el haz de rayos X incidente para mejorar la calidad del patrón de difracción.

El proceso de seleccionar ondas electromagnéticas con vectores de propagación paralelos o casi paralelos, es llamado *colimación*, el cual reduce la divergencia angular. Las longitudes de onda no deseables pueden eliminarse mediante varios enfoques de *monocromatización*: los procesos que convierten la radiación policromática en una sola longitud de onda ($K_{\alpha 1}$ o K_{β} en fuentes de rayos X convencionales) o al menos en una longitud de onda de doble haz ($K_{\alpha 1}$ más $K_{\alpha 2}$). La longitud de onda $K_{\alpha 1}$ más $K_{\alpha 2}$ es, en general, la única combinación de rayos X policromáticos que se usa comúnmente en la actualidad.

El principal problema tanto en la colimación como en la monocromatización no está en cómo reducir las dispersiones angulares y de longitudes de onda (energía), sino cómo reducir la pérdida de intensidad (flujo de fotones) tanto de haces incidentes como difractados. Las aplicaciones de dispersión de alta resolución o de ángulo bajo, generalmente requieren haces paralelos y estrechos que contienen una sola longitud de onda, mientras que los difractómetros de polvo usados de manera rutinaria tienen requisitos menos estrictos.

4.2.1. Colimación.

La colimación más simple se puede lograr colocando una hendidura entre la fuente de rayos X y la muestra, como se ilustra en la Figura 4.8. La divergencia angular del haz así colimado se establece por las dimensiones de la fuente, el tamaño y la ubicación de la rendija. Esta hendidura se denomina habitualmente *rendija de divergencia* y, en la mayoría de los difractómetros de polvo, la ubicación de la ranura de divergencia se fija a una cierta distancia del foco del tubo de rayos X.

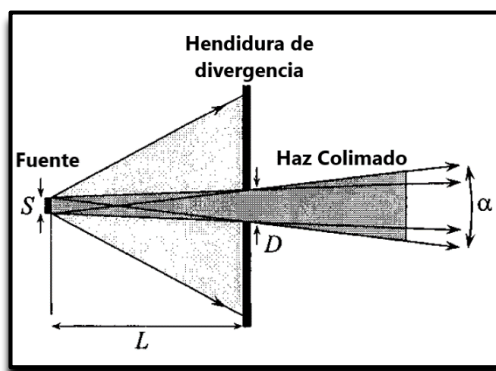


Figura 4.8. Esquema de la colimación del haz de rayos X incidente mediante el uso de una sola ranura de divergencia

Se puede colocar una segunda rendija de divergencia más adelante en el camino del haz, como se muestra en la Figura 4.9, para proporcionar una colimación adicional.

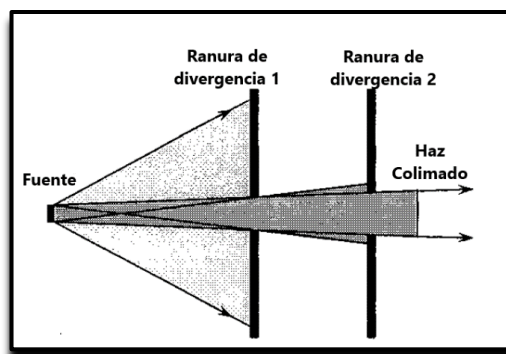


Figura 4.9. El esquema muestra la colimación del haz de rayos X incidente mediante el uso de ranuras de divergencia acopladas.

Ambos métodos de colimación que se muestran en las figuras 4.8 y 4.9 se usan comúnmente en difractómetros para experimentos de difracción de polvo. Los difractómetros de dispersión de ángulo bajo y alta resolución requieren una colimación mejor y, por lo tanto, más compleja, que en cierta medida se superpone con la monocromatización que se describe a continuación.

4.2.2. Monocromatización.

Además de la colimación, el haz de rayos X debe *monocromatizarse*, reduciendo la intensidad de la radiación blanca y eliminando las longitudes de onda características indeseables del espectro de rayos X. Cuando se emplean fuentes de rayos X convencionales, los haces de dos longitudes de onda ($K_{\alpha 1}$ más $K_{\alpha 2}$) son aceptables, porque la eliminación completa de la componente $K_{\alpha 2}$ reduce sustancialmente la intensidad del haz incidente y por lo tanto aumenta el tiempo necesario para obtener datos de difracción de rayos X de alta calidad. Los métodos más comunes utilizados en la monocromatización instrumental de haces de rayos X son los siguientes:

- ✓ Utilizando un filtro β (solo fuentes de rayos X convencionales).
- ✓ Usando difracción de un monocromador de cristal (cualquier fuente).

La monocromatización que usa un filtro β absorbe selectivamente la radiación de K_{β} y transmite las radiaciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del espectro de rayos X, como se muestra en la Figura 4.10.

La regla general para elegir el filtro β es usar un material rico en un elemento químico con un número atómico menos que el material del ánodo. Esto asegura la ubicación adecuada del borde de absorción K , es decir, entre las líneas $K_{\alpha 1}$ y K_{β} . Para materiales de ánodo pesados (por ejemplo, Mo), esta regla se puede extender a dos números atómicos por debajo del elemento del ánodo. Por lo tanto, para un ánodo de Cu (29), una lámina hecha de Ni (28)

funcionará mejor como filtro β , mientras que para la radiación de Mo (42), tanto Nb (41) como Zr (40) son buenos filtros β .

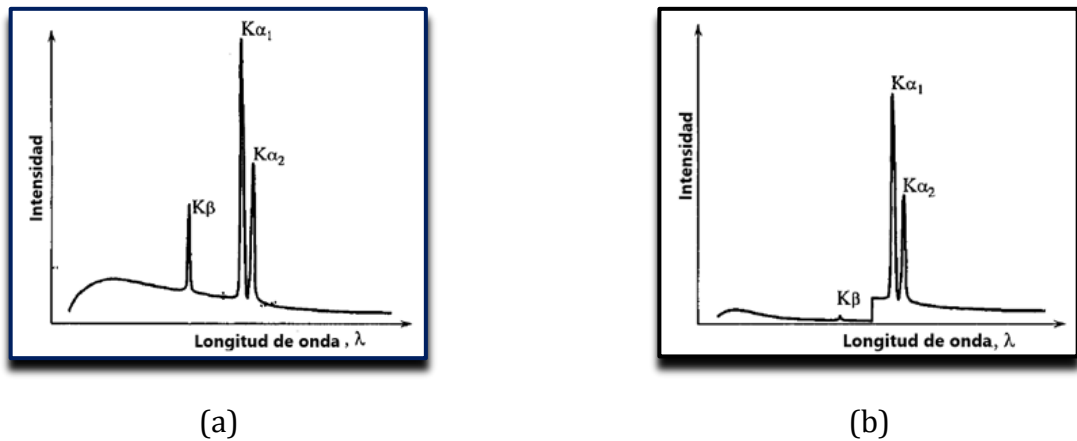


Figura 4.10. (a) Esquema del espectro de emisión de rayos X, con la presencia de las líneas $K\beta$, $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. (b) la distribución de intensidad resultante después del filtrado.

El Zr se usa con más frecuencia en la práctica porque su borde de absorción K está más cerca de la longitud de onda de la línea $K\alpha_1$.

Las principales desventajas de los filtros β son:

- ✓ Son incapaces de eliminar por completo la intensidad de la línea $K\beta$.
- ✓ Dejan una cantidad considerable de radiación blanca después del filtrado.

Además, cualquier filtro β también reduce todas las intensidades en el espectro a longitudes de onda más altas que el borde de absorción correspondiente. Esto da como resultado la reducción de la intensidad de los componentes $k_{\alpha 1,2}$, aunque obviamente estas últimas se reducen en un factor mucho menor que la intensidad de la línea k_{β} (ver Figura 4.10).

Un enfoque de monocromatización diferente, más complejo pero con mejor desempeño, se basa en la *difracción de un monocristal de alta calidad*, correctamente posicionado con respecto al vector de propagación de los rayos X. Los ejemplos de materiales monocromadores de cristales usados comúnmente incluyen: grafito pirolítico, Si, Ge y LiCl.

Un monocristal casi perfecto se coloca en un ángulo específico (θ^M) con respecto al haz de rayos X incidente; de acuerdo con la ley de Bragg ($2d_{hkl}^M \text{ sen } \theta^M = n\lambda$) para $n = 1$ solo se “transmite” una única longitud de onda, λ_t , que es función de la distancia interplanar del cristal, d_{hkl}^M . En realidad, incluso los mejores monocromadores de cristal siempre permiten cierta dispersión de la longitud de onda en el haz transmitido debido a las inevitables imperfecciones.

El principio general de funcionamiento de un monocromador monocristalino se ilustra en la Figura 4.11. Los rayos X en el haz divergente que llegan al monocromador forman ángulos ligeramente diferentes (que van de θ_1 a θ_2) con el cristal. Estos haces se reflejan en el conjunto de planos cristalográficos, (hkl), que son paralelos a la superficie del cristal.

De acuerdo con la ley de Bragg, tanto el haz incidente como el difractado, con longitudes de onda idénticas, deben formar el mismo ángulo con la superficie del cristal. Por tanto, cada longitud de onda, λ_i , se difracta en un ángulo particular $\theta_1 \leq \theta_i \leq \theta_2$ que produce una distribución espacial desigual de longitudes de onda del haz reflejado por el cristal. Las longitudes de onda más cortas se agrupan en los ángulos de Bragg bajos y las longitudes de onda más largas se observan en los ángulos de Bragg altos. La línea K_β cae en el rango de ángulo de Bragg bajo y el doblete $K_{\alpha1}/K_{\alpha2}$ cae en el rango de ángulo alto. El primero o el último se pueden seleccionar fácilmente, mediante una rendija correctamente instalada en el camino de los rayos X reflejados por un monocromador de cristal.

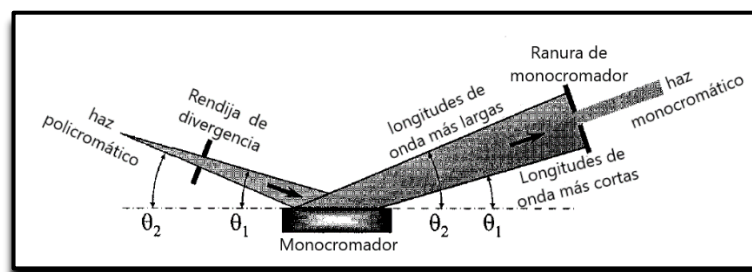


Figura 4.11. El esquema explica el principio de monocromatización utilizando un monocromador de cristal. Generalmente $\theta^M \cong (\theta_1 + \theta_2)/2$. Las direcciones de los vectores de propagación se indican mediante flechas.

4.3. El Porta-muestra.

Para difractómetros diseñados para el análisis de polvos, la muestra debe ser pulverizada antes de su análisis. Las muestras con partículas de distinta morfología pueden presentar variaciones en el difractograma, debido a su textura, tamaño de grano y ubicación en el porta-muestras, lo que hace conveniente un muy buen tratamiento previo.

El porta-muestras para el difractómetro de polvos es un disco de aluminio o cuarzo con una depresión circular en el centro como se aprecia en la figura 4.12, y son pulidos de tal forma que quedan ópticamente planos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12. Porta-muestras para difracción de rayos X: **a)** Porta-muestra de Cuarzo, **b)** Porta-muestra de aluminio, **c)** Montaje para varias muestras

Se recomienda utilizar por lo menos un gramo de muestra en forma de polvo seco, de tal forma que cubra perfectamente y de forma homogénea el volumen del porta-muestra, tal como se observa en la figura 4.13. La muestra podrá ser recuperada al final del análisis, debido a que se trata de una técnica no destructiva.

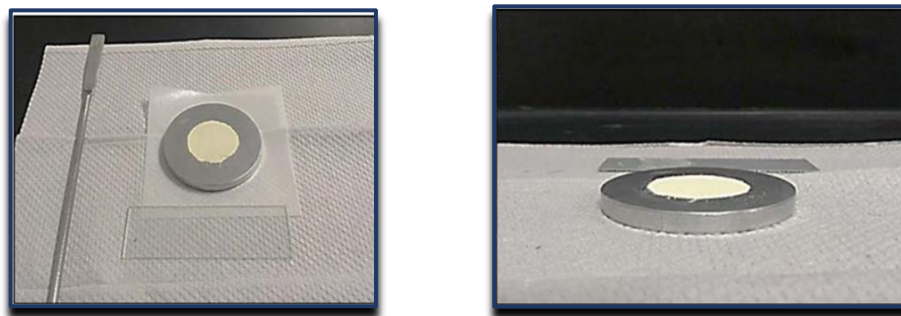


Figura 4.13. Distribución de la muestra en el porta-muestra.

4.4. El Goniómetro.

La orientación precisa del cristal con respecto al haz de rayos X es importante para el estudio con radiación monocromática, para obtener difracción de todos los planos del cristal. Los avances en computación en los años 70, posibilitaron la construcción de difractómetros automatizados equipados con *goniómetros*⁶ de cuatro círculos: tres de los círculos controlan la orientación del cristal, mientras que el cuarto círculo porta el detector. Entre los goniómetros de cuatro círculos, hay dos geometrías ampliamente utilizadas: la geometría Euler y la geometría Kappa.

En la geometría euleriana, uno de los ejes, denominado por la letra griega χ , permite una rotación de la muestra de 360 grados en el plano vertical, tal como se ilustra en la figura 4.14. Esta construcción presenta la ventaja de ser mecánicamente muy estable, pero dificulta la

⁶ En general, un goniómetro es un aparato en forma de semicírculo o círculo graduado en 180° o 360°, utilizado para medir o construir ángulos. Este instrumento permite medir ángulos entre dos objetos.

instalación de instrumentos auxiliares para controlar las condiciones de la muestra durante el experimento, como temperatura o presión.

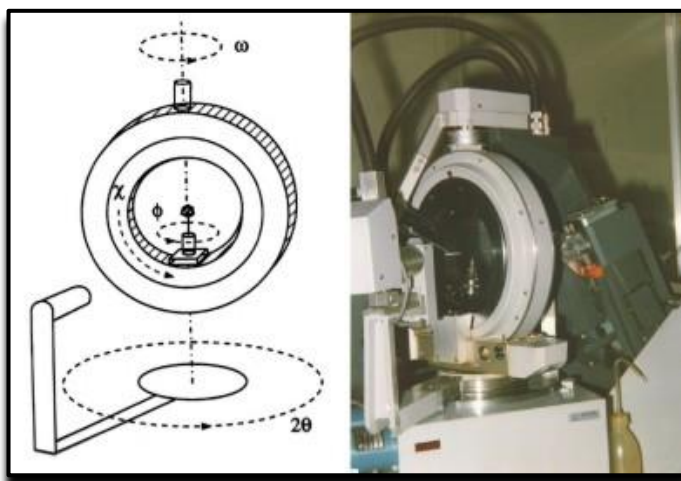


Figura 4.14 Esquema y aspecto de un goniómetro con geometría Euleriana. El detector se encuentra sobre el eje 2θ . La muestra se puede ubicar en cualquier orientación respecto al haz incidente mediante una combinación de los ángulos χ , ω y ϕ .

En la geometría kappa, se sustituye el eje χ por un κ o 'kappa' no ortogonal al eje ϕ , que mejora la accesibilidad a la muestra, y con una orientación tal que, en combinación con el círculo exterior del goniómetro, ω (omega), se obtiene una rotación del cristal equivalente a 90 grados sobre el círculo euleriano χ , tal como se ilustra en la figura 4.15.

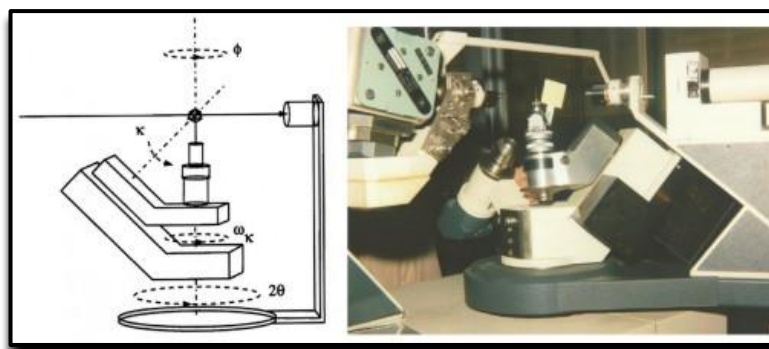


Figura 4.15. Esquema de un difractor con geometría Kappa.

Versiónes más simples del goniómetro cuentan solo con dos ejes de rotación, uno para la muestra y otro para el detector, o simplemente el eje χ , alrededor del cual se hace girar el cristal.

4.5. El Detector de radiación o transductor y El Procesador de la señal.

El detector es una parte integral de cualquier sistema de análisis de difracción y su función principal es medir la intensidad y, en algunos casos, la dirección del haz difractado. La detección se basa en la capacidad de los rayos X para interactuar con la materia y producir ciertos efectos o señales, por ejemplo, generar partículas, ondas o corriente eléctrica, que pueden registrarse fácilmente. En otras palabras, cada fotón que ingresa al detector genera un evento específico, o una serie de eventos que pueden ser reconocidos y a partir de los cuales se puede determinar el recuento total de fotones (intensidad). Obviamente, el detector debe ser sensible a los rayos X (o en general a la radiación que se detecta) y debe tener un bajo ruido de fondo.

Una característica importante de cualquier detector, es la *eficiencia* con la que recolecta fotones de rayos X y luego los convierte en una señal medible. La eficiencia del detector determina en primer lugar la fracción de fotones de rayos X que pasan a través de la ventana del detector (cuanto más alta, mejor) y, en segundo lugar, la fracción de fotones que son absorbidos por el detector y, por lo tanto, dan como resultado una serie de eventos detectables (de nuevo, cuanto más alto, mejor). El producto de las dos fracciones, que se conoce como absorción, generalmente debe estar entre 0,5 y 1.

Es importante tener en cuenta que la eficiencia depende del tipo de detector y normalmente varía con la longitud de onda, para el mismo tipo de detector. Es difícil sobreestimar la necesidad de una alta eficiencia, ya que cada fotón no absorbido por el detector, es simplemente un fotón perdido y es casi imposible determinar el número de fotones perdidos usando cualquier método de amplificación, sin importar que tan avanzado sea el algoritmo de amplificación.

La *linealidad del detector* es fundamental para obtener medidas de intensidad correctas (recuento de fotones). El detector se considera lineal cuando existe una dependencia lineal entre el flujo de fotones (el número de fotones que entran a través de la ventana del detector por segundo) y la tasa de señales generadas por el detector por segundo (generalmente el número de pulsos de voltaje). El detector requiere de un tiempo para absorber un fotón, convertirlo en un pulso de voltaje, registrar el pulso y restablecer el estado inicial, es decir, prepararlo para la siguiente operación. Este tiempo generalmente se conoce como el tiempo muerto del detector, el tiempo durante el cual permanece inactivo después de que acaba de registrar un fotón. El tiempo muerto es un parámetro que disminuye la intensidad registrada. Este efecto, sin embargo, se vuelve sustancial solo con altos flujos de fotones. Cuando el detector es incapaz de contar cada fotón debido al tiempo muerto, algunos de ellos podrían ser absorbidos, pero no contabilizados, es decir, se convierten en fotones perdidos. Se dice que el detector se vuelve no lineal bajo estas condiciones. Por lo tanto, para hablar de linealidad del detector se debe tener en cuenta lo siguiente:

- ✓ El flujo máximo de fotones por segundo que se puede contar de manera confiable (cuanto más alto, mejor).
- ✓ El tiempo muerto (cuanto más corto, mejor).
- ✓ El porcentaje de la pérdida de linealidad en cierto flujo de fotones alto (cuanto menor, mejor).

La *proporcionalidad del detector* determina cómo el tamaño del pulso de voltaje generado está relacionado con la energía del fotón de rayos X. Dado que los fotones de rayos X producen una cierta cantidad de eventos (pares de iones, fotones de luz visible, etc.) y cada evento requiere cierta energía, el número de eventos es generalmente proporcional a la energía del fotón de rayos X y, por lo tanto, al inverso de su longitud de onda. La amplitud de la señal generada es normalmente proporcional al número de estos eventos y, por lo tanto, es proporcional a la energía del fotón de rayos X, que podría usarse en la discriminación de la altura del pulso. Por lo general, la alta proporcionalidad del detector permite lograr una monocromatización adicional del haz de rayos X de una manera sencilla: durante el registro,

las señales que son demasiado altas o demasiado bajas y, por lo tanto, corresponden a fotones con energías excesivamente altas o demasiado bajas, respectivamente, simplemente no se cuentan.

Finalmente, la *resolución del detector* caracteriza su capacidad para resolver fotones de rayos X de diferente energía y longitud de onda. La resolución es una función tanto del número de eventos generados por un solo fotón, como de la energía requerida para generar el evento. La *alta* resolución solo es viable cuando todos los fotones se absorben por completo, lo cual es difícil de lograr cuando el medio absorbente es gaseoso, pero es casi ideal en estado sólido, lo que se debe simplemente a la diferencia en densidades.

4.5.1. Clasificación de detectores.

Históricamente, el primer y más antiguo detector de rayos X, que se utilizó durante muchas décadas, es la *película fotográfica*. Al igual que la luz visible, los fotones de rayos X excitan partículas finas de haluro de plata cuando la película se expone a los rayos X. Durante el revelado, las partículas de haluro expuestas se convierten en granos de plata metálica negra. Solo las partículas de haluro de plata activadas, es decir, aquellas que absorben varios fotones de rayos X (generalmente al menos de 3 a 5 fotones), se convierten en plata metálica. Este tipo de detector es simple pero ya no es de uso común debido a su bajo rango de proporcionalidad y su limitada resolución espacial y energética. El proceso de revelado de la película presenta ciertos inconvenientes y requiere mucho tiempo, además, la información almacenada en la película fotográfica revelada es difícil de digitalizar.

En los detectores modernos, la señal, que suele ser una corriente eléctrica, es fácilmente digitalizada y es transferida a un computador para su posterior procesamiento y análisis. En general, los detectores se pueden dividir en dos categorías: *medidores de velocidad y contadores reales*. En un medidor de velocidad, la lectura se realiza después de la integración del hardware, lo que da como resultado, por ejemplo, la corriente eléctrica o una señal de voltaje que es proporcional al flujo de fotones que ingresan al detector. Los contadores reales, por otro lado, cuentan los fotones individuales que entran a través de la ventana del

detector y son absorbidos por el detector. Los tres tipos de detectores de rayos X más comúnmente utilizados en la actualidad son los *detectores proporcionales de gas, de centelleo y de estado sólido*, y todos son contadores reales.

Otra clasificación de detectores se basa en si el detector es capaz de resolver la ubicación donde se ha absorbido el fotón y, por lo tanto, si pueden detectar la dirección del haz, además de contar el número de fotones. Los detectores convencionales, proporcional de gas, de centelleo y de estado sólido, no admiten la resolución espacial y, por lo tanto, también se conocen como *detectores puntuales*. Un detector puntual registra solo la intensidad del haz difractado, un punto a la vez. En otras palabras, la lectura del detector corresponde a un valor específico del ángulo de Bragg, determinada por la posición del detector con respecto a la muestra y al haz incidente. Esto se ilustra como una serie de puntos en la figura 4.16 cada punto corresponde a una posición del detector y una medición de la intensidad de un solo punto. Por lo tanto, para examinar la distribución de la intensidad difractada en función del ángulo de Bragg utilizando un detector de puntos, es necesario realizar múltiples mediciones de puntos en diferentes ángulos de Bragg.

Los detectores que admiten la resolución espacial en una dirección, generalmente se denominan *detectores de línea*, mientras que los que facilitan la resolución en dos dimensiones se conocen como *detectores de área*. La película fotográfica es un ejemplo típico de un detector de área, porque cada punto de la película se puede caracterizar por dos coordenadas independientes y toda el área de la película se expone simultáneamente. Los siguientes tres tipos de detectores de línea y área son de uso común en la difracción de polvo en la actualidad: *dispositivos sensibles a la posición (PSD)*, *dispositivos de carga acoplada (CCD)* y *placas de imagen (IPD)*. El primero es un detector de línea (su acción está representada por el rectángulo en la Figura 4.16) y los dos últimos son detectores de área (el área completa de la Figura 4.16 representa una imagen de cómo se mide la intensidad simultáneamente). Tanto los detectores de línea como de área pueden medir la intensidad difractada en múltiples puntos a la vez y, por lo tanto, una sola medición da como resultado el patrón de difracción resuelto en una o dos dimensiones, respectivamente.

Un típico *detector de contador proporcional de gas* generalmente consta de un cuerpo cilíndrico lleno de una mezcla de gases (Xe mezclado con algún gas de enfriamiento, generalmente CO₂, CH₄ o un halógeno, para limitar la descarga) y un ánodo de alambre central como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.17(a). Se mantiene un alto voltaje entre el cátodo (el cuerpo del contador) y el ánodo. Cuando el fotón de rayos X entra por la ventana y es absorbido por el gas, ioniza los átomos de Xe produciendo iones cargados positivamente y electrones. Se mide la corriente eléctrica resultante y el número de pulsos de corriente es proporcional al número de fotones absorbidos por la mezcla de gases. Generalmente se agrega una segunda ventana para permitir la salida de los fotones no absorbidos, limitando así la fluorescencia de rayos X, que puede ocurrir en las paredes.

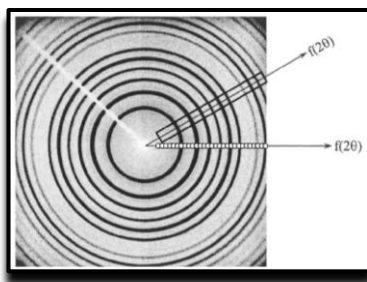


Figura 4.16. El esquema explica la diferencia entre los detectores de punto (el conjunto de puntos discretos), detectores de línea (rectángulo sólido) y área (la imagen completa), que se utilizan en la difracción de polvo moderna. El ángulo de Bragg es cero en el centro de la imagen y aumenta a lo largo de cualquier línea que se extienda desde el centro de la imagen como lo muestran las dos flechas.

Un *detector de centelleo* típico está construido a partir de un cristal de centelleo⁷ acoplado con un tubo fotomultiplicador, como se muestra en la figura 4.17(b). Los fotones de rayos X, que son absorbidos por el cristal, generan fotones de luz azul. Después de salir del cristal, los

⁷ Centelleador: material que *centellea*, exhibe luminiscencia cuando por él pasa radiación ionizante (electrones, positrones u otras partículas o iones más pesados).

fotones de luz azul se traducen en electrones en un fotomultiplicador y se amplifican, y los pulsos de voltaje resultantes se registran como recuentos de fotones.

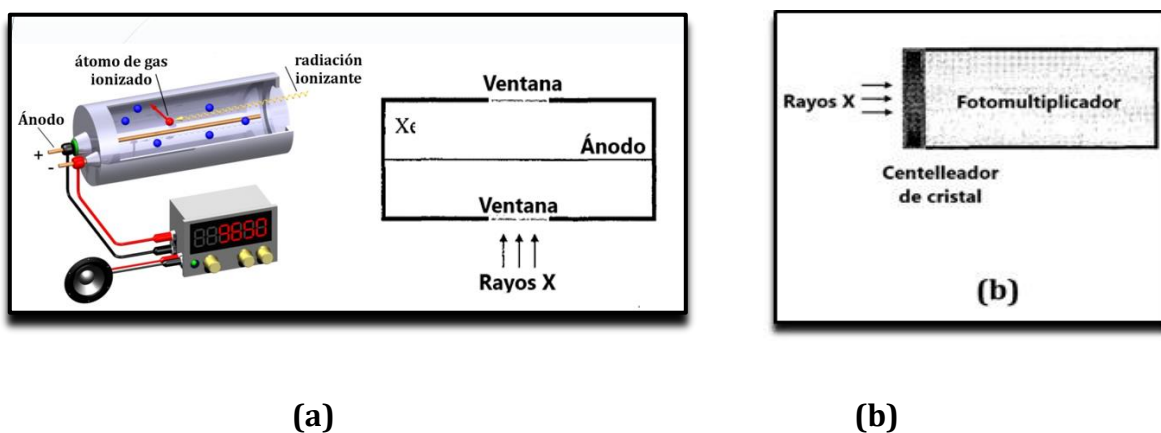


Figura 4.17. Detectores de rayos X: **(a)** Esquema del contador proporcional de gas. **(b)** Detector de rayos X de centelleo.

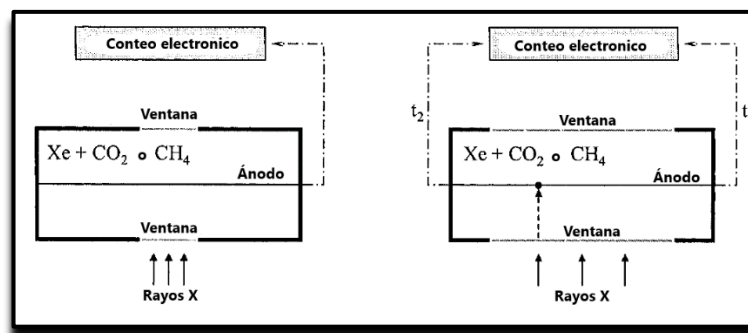
Los *detectores de estado sólido* se fabrican a partir de monocristales de silicio o germanio de alta calidad dopados con litio, Si(Li) o Ge(Li), respectivamente. La interacción del fotón de rayos X con el monocristal (detector) produce pares electrón-hueco en cantidades proporcionales a la energía del fotón dividida por la energía necesaria para generar un solo par. Esta última es bastante baja y equivale aproximadamente a 3,7 eV para un detector basado en Si. La diferencia de potencial eléctrico aplicado a través del cristal da como resultado la corriente eléctrica inducida por fotones, que es amplificada y medida. De hecho, la corriente es proporcional al número de pares de electrones y huecos generados.

Para minimizar el ruido y la pérdida de Li, el detector de estado sólido debe enfriarse, generalmente a $\sim 80\text{ K}$. Esto se puede hacer usando nitrógeno líquido, pero es bastante inconveniente tener un contenedor criogénico montado en el brazo del detector, especialmente porque el recipiente debe rellenarse cada pocos días. Por lo tanto, se han desarrollado y comercializado detectores de estado sólido acoplados con enfriadores termoeléctricos y se han utilizado con éxito en la difracción de polvo.

✓ Detectores de línea y área

Un detector *sensible a la posición* (PSD) emplea el principio de un contador proporcional de gas, con una capacidad adicional para detectar la ubicación de un evento de absorción de fotones. Por lo tanto, a diferencia del contador proporcional de gas convencional, el PSD es un detector de línea que puede medir la intensidad del haz difractado en múltiples puntos simultáneamente (generalmente miles). Como resultado, el experimento de difracción de polvo se vuelve mucho más rápido, mientras que su calidad generalmente permanece casi idéntica a la obtenida usando un contador proporcional de gas estándar.

El principio básico de detección de la posición del evento de absorción de fotones por el PSD, se basa en la siguiente propiedad del contador proporcional: los electrones (surgidos de la absorción de fotones de rayos X y la creación de pares de iones-electrones) se aceleran hacia el ánodo, donde se descargan produciendo el pulso de corriente eléctrica en el circuito. En el detector puntual, la amplitud de este pulso se mide en un extremo del alambre. Dada la alta velocidad de la electrónica moderna, es posible medir la misma señal en ambos extremos. La diferencia de tiempo entre las dos mediciones del mismo pulso de descarga se usa para determinar el lugar donde ocurrió la descarga, siempre que se conozca la longitud del alambre. En la figura 4.18 se ilustra la diferencia entre el detector proporcional de gas convencional y el detector sensible a la posición.



(a)

(b)

Figura 4.18. El esquema compara el detector proporcional de gas convencional, donde la señal se recolecta en un lado del ánodo del alambre **(a)** y el detector sensible a la posición, donde las señales se miden en ambos lados del alambre **(b)**. La posición de la descarga de electrones (punto oscuro) está determinada por la electrónica de conteo a partir de la diferencia entre los tiempos t_1 y t_2 que se necesitan para registrar las dos señales.

La resolución espacial de los PSD no es tan alta como la que se puede lograr con el posicionamiento preciso de los detectores puntuales. Sin embargo, una pérdida menor de resolución es un pequeño precio a pagar por la capacidad de recopilar datos de difracción de polvo en una amplia gama de ángulos de Bragg, todos a la vez, lo que disminuye la duración del experimento. Una mejora típica es, desde muchas horas usando un detector puntual hasta varios minutos o menos usando un detector sensible a la posición.

Los *detectores de área* registran el patrón de difracción en dos dimensiones simultáneamente. Sin contar la película fotográfica, dos tipos de detectores de área electrónicos han alcanzado un estatus comercial y se utilizan con más frecuencia en el análisis moderno de difracción de rayos X en polvo: el detector de dispositivo de carga acoplada y el detector de placa de imagen.

En un *detector de dispositivo de carga acoplada* (CCD), los fotones de rayos X son convertidos en luz visible por una placa fosforescente (un típico material fosforescente para CCD es el Tb^{3+} dopado con Gd_2O_2S , que convierte fotones de rayos X en fotones de luz visible). En un *detector de placa de imagen*, los fotones de rayos X también son capturados por una placa fosforescente (Un típico material fosforescente usado en placa de imagen es el Eu^{2+} dopado con BaFBr). Sin embargo, los píxeles de la placa fosforescente excitados no se convierten en señales inmediatamente; la información se almacena como una imagen latente, de una manera similar a las partículas de haluro de plata en una película fotográfica. Cuando se completa la recopilación de datos, la imagen es escaneada (por así decirlo, "revelada") por un láser, que desactiva los píxeles, que emiten la energía almacenada en forma de luz azul. Los fotones de luz visible luego son registrados por un fotomultiplicador de manera convencional.

4.6. Difractómetros de Rayos X: Su evolución.

El espectrómetro de rayos X ha tenido una historia larga y desigual en el campo de la difracción de rayos X. La *cámara de Laue* ilustrada en la figura 4.19a, es el instrumento más simple para medir un patrón de difracción, pero es solo apropiada para monocristales. Consiste de una fuente de radiación que emite en un amplio espectro (espectro policromático), una montura para las muestras, y un soporte para el detector de rayos X. La muestra produce difracción para el rango entero de longitudes de onda en el haz policromático, mientras la muestra permanece inmóvil. La imagen resultante se utiliza para determinar los parámetros de la red cristalina y la orientación de la red con respecto a la superficie analizada. Existen dos variantes de la cámara de Laue: en la primera, la muestra se ubica entre la fuente de rayos X y el detector (Laue por transmisión); en la segunda, el detector se sitúa entre la fuente y la muestra, para detectar los haces difractados hacia atrás (Laue por reflexión), tal como se ilustra en la figura 4.19b y 4.19c.



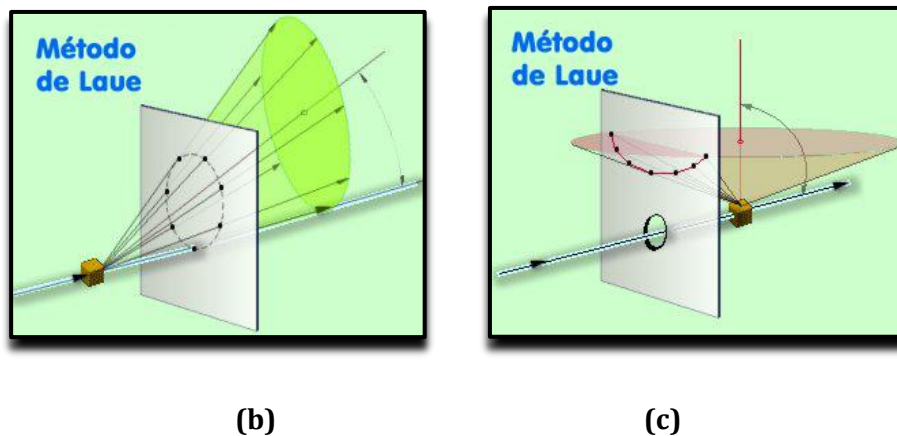


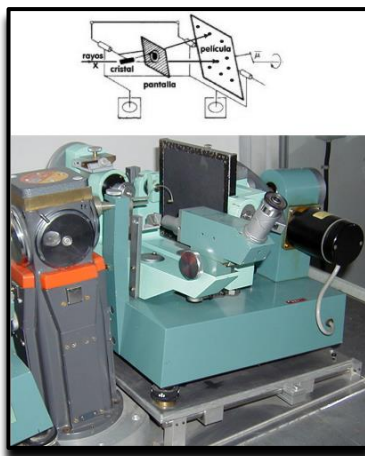
Figura 4.20. (a) Dispositivo experimental de Laue **(b)** *Método de Laue en modo transmisión*
(c) *Método de Laue en modo reflexión.*

A la cámara de Laue le siguió el espectrómetro de rayos X desarrollado por W.H. Bragg, que se observa en la figura 4.20. Basado en la cámara de Laue, este espectrómetro empleaba una cámara de ionización para la detección de los rayos X difractados y la medida de su intensidad. Este nuevo instrumento era más lento pero determinaba con mayor precisión los ángulos e intensidades de difracción.

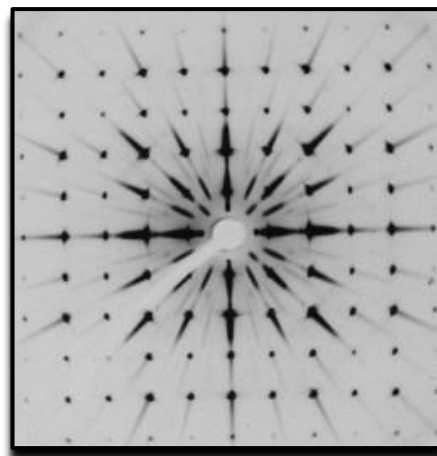
A principios de la década de 1940 fue desarrollado por Martin J. Buerger el *método de precesión*, que se convirtió en una alternativa para impresionar placas fotográficas de puntos de la red recíproca sin distorsionar. Se trata de un método en el que cristal se mueve (y como consecuencia, la red recíproca) de forma similar al movimiento de precesión de los planetas, de ahí su nombre. La película fotográfica se coloca sobre un soporte plano y se mueve junto con el cristal. El cristal debe estar orientado de tal modo que el punto de la red recíproca que se desee recoger sea perpendicular al haz directo de los rayos X, es decir, que un eje directo coincida con la dirección de los rayos X incidentes. La cámara diseñada para tal efecto y el aspecto de un diagrama de difracción de una muestra inorgánica se muestran en la figura 4.21.



Figura 4.20. Espectrómetro desarrollado por W. H. Bragg en 1912.



(a)



(b)

Figura 4.21. (a) Esquema y aspecto de una cámara de precesión; **(b)** Diagrama de precesión de una perovskita, con simetría cúbica

Originalmente, los métodos de monocristal, con giro amplio de la muestra, se impusieron por su facilidad de interpretación. Sin embargo, cuando se llegó a experimentar con redes directas con periodos de traslación grandes, es decir, con redes recíprocas con periodos de traslación pequeños (puntos recíprocos muy cercanos), los tiempos de recogida se disparaban y por lo tanto se recurrió al método de oscilación con ángulos pequeños. Esta metodología permitía recoger varios puntos recíprocos a la vez sobre cada posición del

crystal. Repitiendo estos diagramas, a distintas posiciones del cristal, se conseguían obtener suficientes datos en un tiempo razonable.

Hoy en día se trabaja con generadores de ánodo rotatorio y detectores de área (detector de placa de imagen o CCD), que aumentan la intensidad de los máximos de difracción y reducen los tiempos de recogida con gran fiabilidad. Algunas modificaciones en la estructura del difractómetro han permitido que estos evolucionen y mejoren la eficiencia en los experimentos, por ejemplo:

- ✓ Difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO ALPHA1 (mostrado en la figura 4.22). Difractómetro orientado al análisis cristalográfico de muestras policristalinas. El tubo de rayos X de Cu se puede situar "antes" o "después" del monocromador primario, con lo que el equipo admite dos formas principales de trabajo.

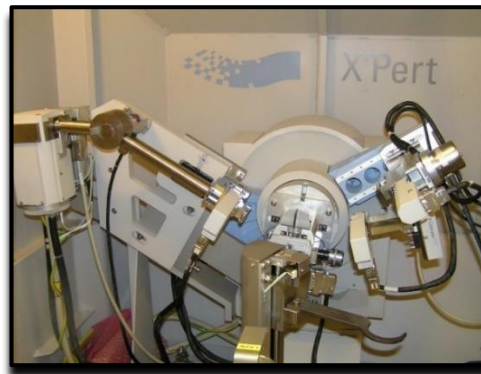


Figura 4.22. Difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO ALPHA1

- ✓ Difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO MRD. (mostrado en la figura 4.23): Difractómetro orientado al análisis de películas delgadas, tensiones residuales y texturas. Está construido en torno a un goniómetro de alta resolución en configuración horizontal, equipado con tubo de rayos X de Cu.

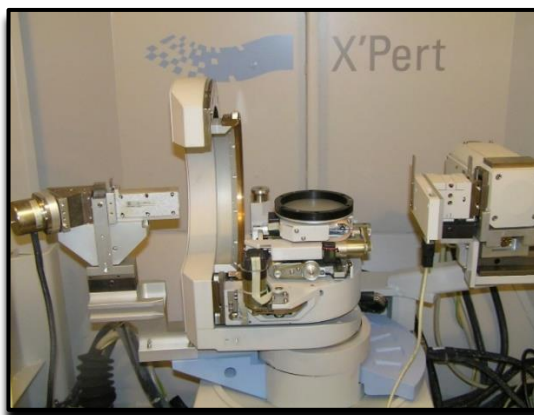


Figura 4.23. Difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO MRD

En este difractómetro se pueden llevar a cabo medidas de análisis de fases sobre muestras de diferentes forma y tamaños, análisis de películas delgadas, reflectometría de rayos X.

- ✓ Difractómetro de polvo Seifert XRD 3003 TT con porta-muestras automático. (mostrado en la figura 4.24). Difractómetro de polvo equipado con cambiador de muestras automático (capacidad para 12 muestras) y posibilidad de adaptar cámara de temperatura.

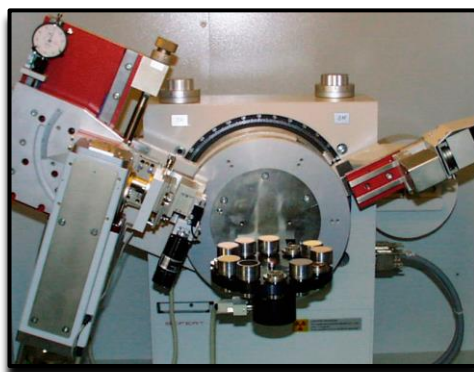
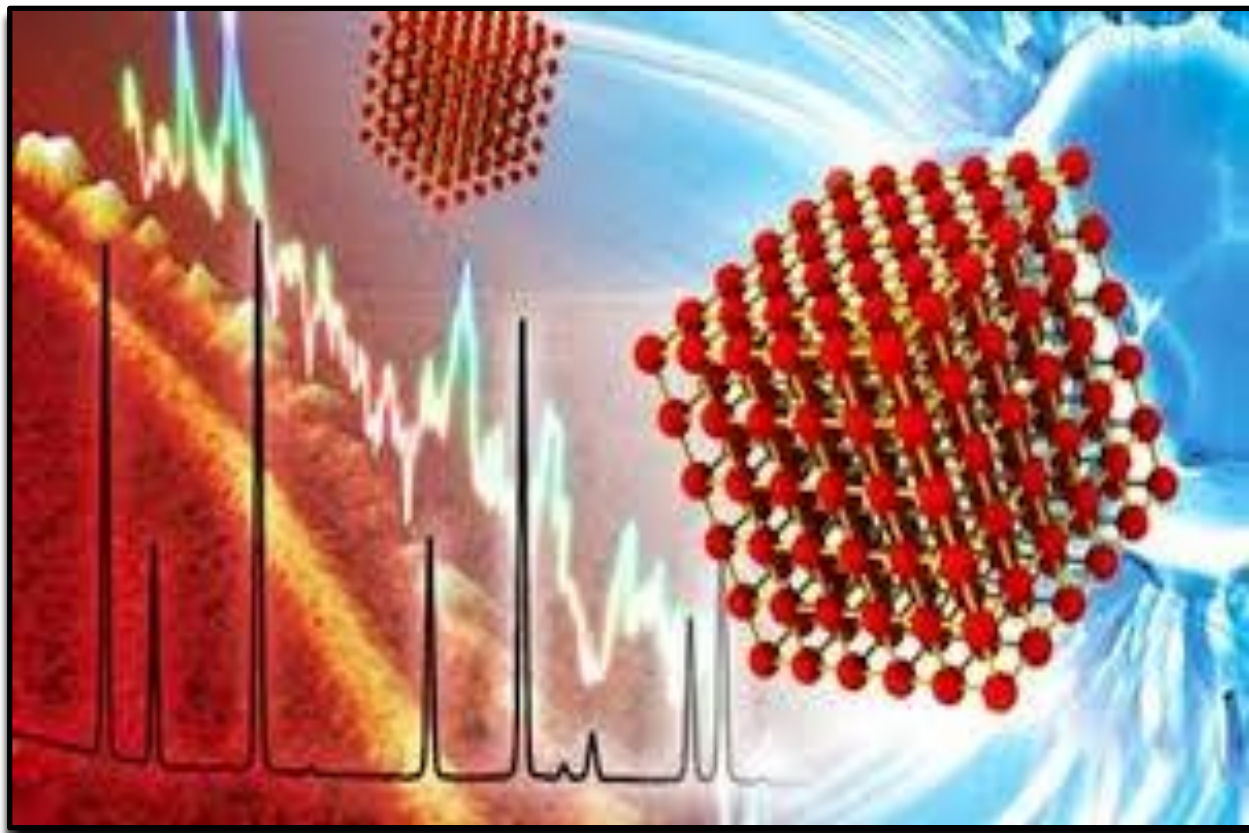


Figura 4.24. Difractómetro de polvo Seifert XRD 3003 TT.

Bibliografía

- ✓ Cullity D. B., (1956), *Elements Of X-ray Diffraction*, Associate Professor of Metallurgy, University of Notre Dam, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Capítulo 1.
- ✓ Pecharsky Vitalij K., Zavalij Peter Y.,(2005), *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Estados Unidos De America, Springer, capítulo 2.
- ✓ Jenkis Ron, Snyder Rober L,1996, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry International Centre for Diffraction Data*, New York State College of Ceramics, Pennsylvania, EEUU, United States Copyright, capítulo 1-4.
- ✓ Skoog A. Douglas, Holler James F., Crouch R. Stanley, (2008), *Principios de analisis instrumental*, sexta edicion, Mexico, D.F., Cengage Learning, capítulo 12.



Capítulo 5:

El Difractograma y su Interpretación

En un experimento de difracción de polvo, la intensidad de la radiación dispersada se representa habitualmente como una función de la variable independiente “el ángulo de Bragg”, 2θ , tal como se muestra en la figura 5.1 para una muestra de cobre policristalino. Este tipo de gráfico es estándar y se denomina *patrón de difracción* del polvo o histograma.

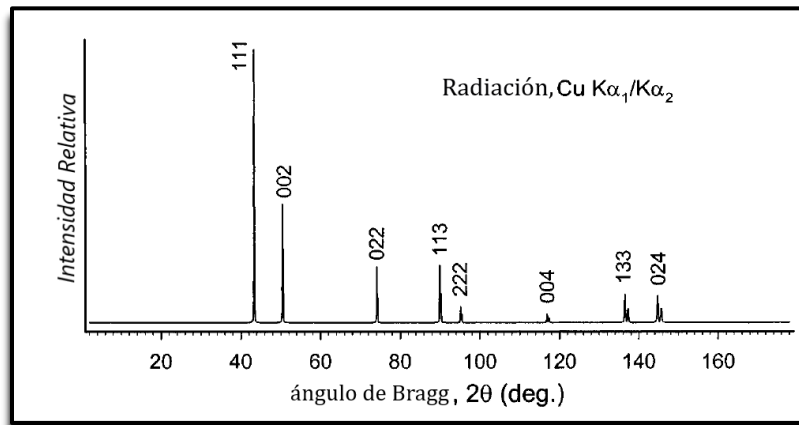


Figura 5.1. Patrón de difracción de cobre ($a = 3.615 \text{ \AA}$, radiación Cu $k_{\alpha_1}/k_{\alpha_2}$).

La intensidad, I , generalmente se representa como el número total de conteos (fotones) acumulados, tasa de conteo (conteos por segundo - cps) o en unidades arbitrarias. Independientemente de las unidades que se elijan para representar la intensidad, los patrones son visualmente idénticos porque la escala de intensidad permanece lineal y porque las medidas de intensidad son normalmente relativas, no absolutas. En raras ocasiones, la escala de intensidad se representa como un logaritmo común o natural, o una raíz cuadrada del número total de recuentos acumulados para visualizar mejor los picos de Bragg intensos y débiles en el mismo gráfico, como se verá en la figura 5.3. Sin embargo, el uso de estas dos escalas de intensidad no lineal siempre aumenta la visibilidad del ruido (es decir, resalta la presencia de errores de conteo estadístico).

En teoría, la intensidad difractada se observaría como máximos de difracción infinitamente estrechos (funciones delta). En realidad, la esfera de Ewald tiene un grosor finito debido a las aberraciones de longitud de onda, y a que los puntos de la red recíproca están lejos de ser puntos sin forma; más acertado es imaginarlos como pequeñas esferas difusas (no olvidemos

que la red recíproca no es nada más que un concepto matemático útil). En consecuencia, los picos de Bragg siempre tienen anchos distintos de cero, como se ilustra Figura 5.2 con el patrón de difracción de polvo de LaB_6 (hexaboruro de lantano).

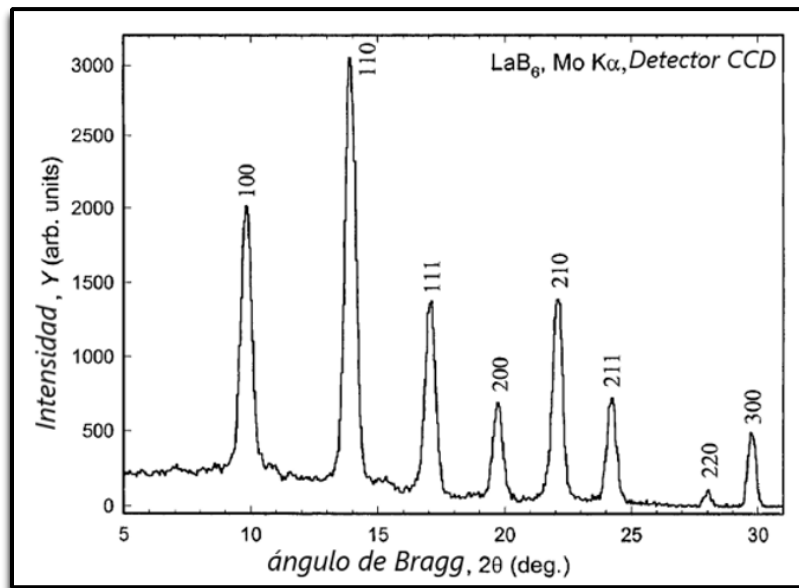


Figura 5.2. Patrón de difracción de rayos X de LaB_6 policristalino obtenido usando radiación $\text{Mo } k_\alpha$. El patrón de difracción resultante se muestra en el formato estándar como intensidad relativa versus 2θ , donde cada pico de Bragg está indexado con los índices de Miller correspondientes.

El difractómetro utilizado en este experimento es un difractómetro de cristal único, que no fue diseñado para aprovechar al máximo el enfoque del haz dispersado. Como resultado, los picos de Bragg que se muestran en la Figura 5.2 son bastante anchos y el doblete de k_{α_1/α_2} no se resuelve incluso cuando 2θ se acerca a 30° .

Como ya fue establecido, en un experimento típico, la intensidad difractada por una muestra policristalina, se mide en función del ángulo de Bragg, 2θ . En raras ocasiones, por ejemplo, cuando hay solo unos pocos picos de Bragg muy intensos y todos los demás son bastante débiles, o cuando es necesario comparar directamente los patrones de difracción recopilados del mismo material, utilizando diferentes longitudes de onda, las escalas de uno

o ambos ejes pueden modificarse para una mejor visualización y una comparación más sencilla. En la figura 5.3 se observa la difracción de una muestra de $C_6H_{12}N_4$ (hexametilentetramina), registrada en tres difractogramas diferentes. Cuando el primero es el válido, (es decir, hay pocos picos de Bragg extremadamente intensos mientras que todos los demás son débiles), el eje vertical se puede calibrar como un logaritmo de intensidad (Figura 5.3, centro) o su raíz cuadrada (Figura 5.3, parte inferior). Este cambio de escala permite una mejor visualización de las características de baja intensidad. En el ejemplo que se muestra en la figura, el difractograma del centro (logarítmico) revela todos los picos de Bragg débiles, además de la no linealidad de la línea base (background) y los detalles de la distribución de intensidad alrededor de las bases de los picos más fuertes. La raíz cuadrada de I y es equivalente a graficar el error estadístico de las intensidades y permite una mejor visualización de los picos de Bragg débiles.

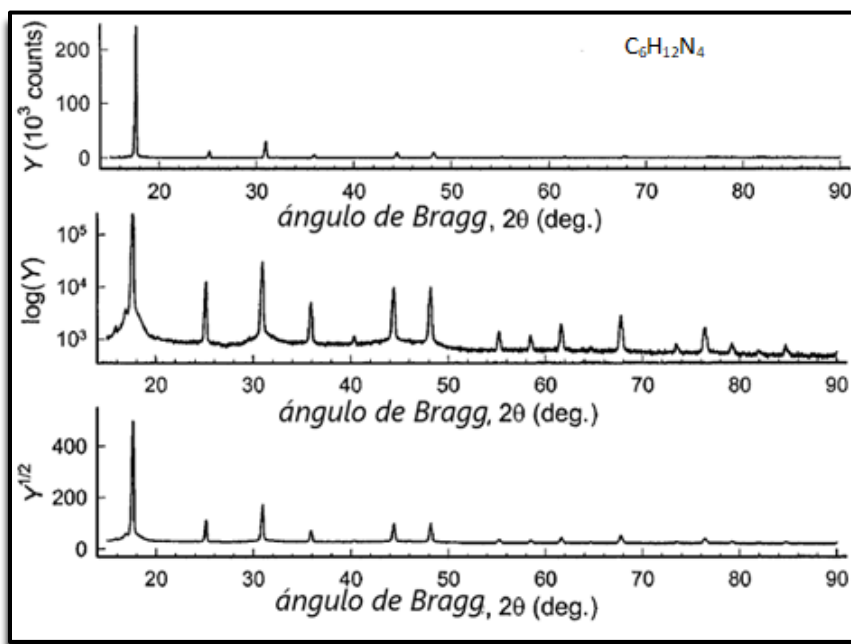


Figura 5.3. Patrón de difracción de polvo de $C_6H_{12}N_4$ (hexametilentetramina) recogido utilizando $Cu K_\alpha$ y representado como la intensidad medida en conteos (arriba), logaritmo natural (centro), y raíz cuadrada (abajo) del número total de fotones registrados, frente a 2θ .

También es posible usar variables horizontales alternativas al ángulo de Bragg, tal como se observa en la figura 5.4. Estas variables suelen ser independientes de la longitud de onda y su uso depende principalmente de circunstancias especiales.

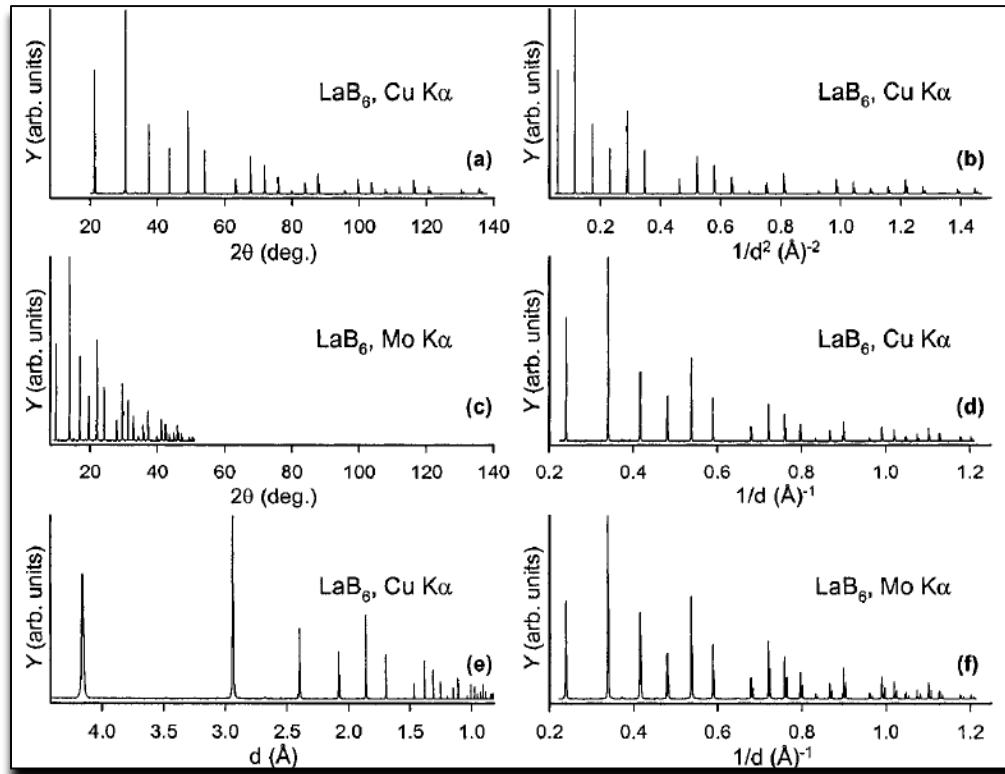


Figura 5.4. Patrones de difracción de polvo de LaB_6 graficados utilizando diferentes longitudes de onda, con la intensidad de la dispersión trazada frente a diferentes variables independientes. Cada diagrama contiene el mismo número de picos de Bragg, que se observan para ángulos menores que $2\theta \cong 140^\circ$, cuando se utiliza la radiación $\text{Cu } k_\alpha$.

5.1. COMPRESIÓN DEL PATRÓN DE DIFRACCIÓN DEL POLVO.

La mejor manera de apreciar y comprender cómo se codifica la información estructural en un patrón de difracción de polvo, es considerar este último como un conjunto de picos de difracción discretos (reflexiones de Bragg) superpuestos sobre un fondo continuo (background). Aunque a partir del “background” es posible extraer información sobre la cristalinidad de la muestra y algunos otros parámetros del material, el interés mayor está en

los picos de Bragg. En la mayoría de las aplicaciones de difracción de polvo, el background es un inconveniente que debe tratarse y, en general, se hace todo lo posible para lograr su minimización durante el experimento.

Sin tener en cuenta el background, la estructura del patrón de difracción típico se puede describir mediante los siguientes componentes: *posiciones*, *intensidades* y *formas* de múltiples reflexiones de Bragg. Cada uno de los tres componentes contiene información sobre la estructura cristalina del material, las propiedades del espécimen (muestra) y los parámetros instrumentales.

Además de la influencia que tienen los parámetros instrumentales, existen dos tipos de parámetros cristalográficos (estructurales), que esencialmente definen la estructura de cada patrón de difracción de polvo: las dimensiones de la celda unitaria y su estructura atómica (tanto el contenido de la celda unitaria como las distribuciones espaciales de los átomos en ella). Por lo tanto, se puede construir (o simular) un patrón de difracción de polvo de la siguiente manera:

✓ Las posiciones de los picos de Bragg se establecen a partir de la ley de Bragg en función de la longitud de onda y de las distancias entre planos, es decir, el espaciamiento d , de acuerdo con:

$$2\theta_{hkl} = \text{arc sen} \left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right) \quad (5.1)$$

A su vez, el espaciamiento d se puede calcular a partir de las dimensiones conocidas de la celda unitaria. Por ejemplo, en el caso del sistema cristalino ortorrómbico, se tiene

$$d_{hkl} = \left(\frac{a^2}{h^2} + \frac{b^2}{k^2} + \frac{c^2}{l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

Dado que h , k y l son números enteros, tanto el resultado de los valores de d como de los ángulos de Bragg varían de manera discontinua como función de los índices de Miller y las dimensiones de la celda unitaria. Los ángulos de Bragg también dependen de la longitud de

onda empleada. El ejemplo de la distribución discontinua de los ángulos de Bragg se muestra usando barras verticales cortas de igual longitud en la Figura 5.5a.

✓ La intensidad de los máximos de difracción es una función de la periodicidad de los centros de dispersión (celdas unitarias) y, por lo tanto, las intensidades se pueden calcular para picos de Bragg individuales a partir del modelo estructural. Este último requiere el conocimiento de las coordenadas de los átomos en la celda unitaria, junto con otros parámetros atómicos y geométricos relevantes. La influencia de la variación de la intensidad en la formación del patrón de difracción de polvo, se ilustra utilizando las longitudes variables de las barras en la Figura 5.5b: cuanto más larga es la barra, mayor es la intensidad. Aunque no se muestran en la Figura 5.5, ciertas combinaciones de índices de Miller pueden tener una intensidad nula o insignificante y, por lo tanto, las correspondientes reflexiones de Bragg desaparecen o se vuelven irreconocibles en el patrón de difracción.

✓ La forma de los picos de Bragg suele estar representada por una función similar a una campana, la denominada *función de forma de pico*. Este último depende débilmente de la estructura cristalina y es la convolución de varias funciones individuales, establecidas por los parámetros instrumentales y, en cierta medida, por las propiedades de la muestra. La forma de cada pico se puede modelar utilizando características instrumentales y de la muestra, aunque en realidad el modelado *ab initio*⁸ es difícil y la mayoría de las veces se realiza utilizando varias funciones y parámetros de forma de pico seleccionados empíricamente. Si la radiación no es estrictamente monocromática, por ejemplo, cuando las componentes $k_{\alpha 1}$ y $k_{\alpha 2}$ están presentes en el haz de difracción, el pico resultante debe incluir contribuciones de ambas componentes, como se muestran en la Figura 5.6.

Las barras verticales con diferentes longitudes se reemplazan por las funciones de forma de pico correspondientes, como se muestra en la Figura 5.5c. Debe notarse que, aunque las

⁸ ab initio: El término Ab initio proviene del latín y significa “desde el principio”. Se da este nombre a las computaciones derivadas directamente de principios teóricos (tales como la ecuación de Schrödinger), sin incluir información experimental. Las aproximaciones usadas son usualmente matemáticas, tales como usar la forma funcional más simple de una función, u obtener una solución aproximada a una ecuación diferencial.

intensidades relativas de las diferentes reflexiones de Bragg pueden estar representadas adecuadamente por las longitudes de las barras, esto ya no es correcto para las alturas de los picos: las barras son unidimensionales y tienen un área cero, pero el área del pico es una función del ancho a la mitad del máximo, que varía con el ángulo de Bragg. Los picos individuales deben tener sus áreas proporcionales a las intensidades de las reflexiones de Bragg individuales.

✓ Finalmente, el patrón de difracción de polvo resultante es una suma de las funciones de forma de pico individuales y la función background, como se ilustra en la Figura 5.5d, donde la función background se asumió constante para mayor claridad.

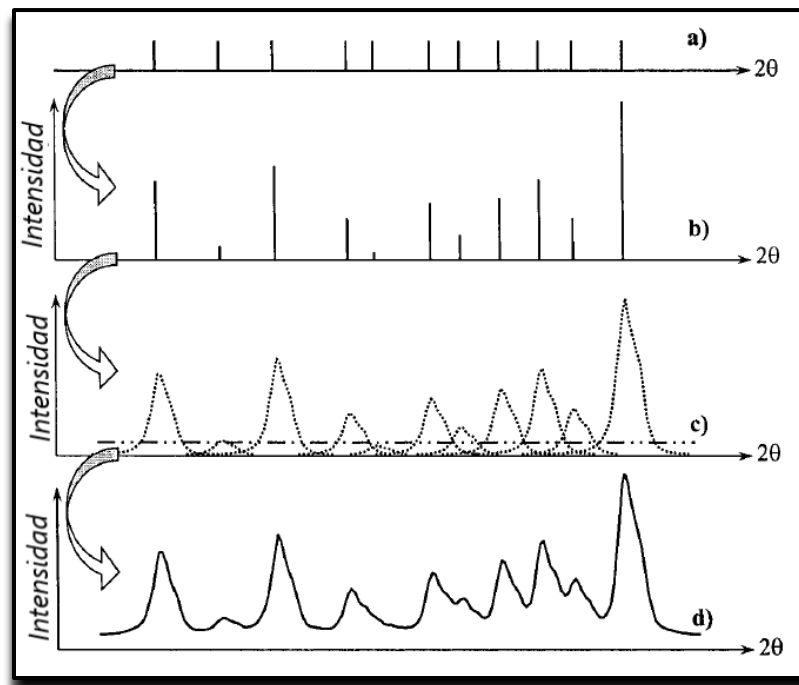


Figura 5.5. Apariencia del patrón de difracción de polvo: **a)** Solo las posiciones de los picos de Bragg están representadas por las barras verticales de igual longitud; **b)** además de las posiciones de los picos, sus intensidades se indican utilizando las barras con longitudes variables (cuanto mayor es la intensidad, más larga es la barra); **c)** se han introducido formas de picos, convolucionando intensidades individuales con funciones de forma de pico apropiadas, y se indica una función background constante mediante la línea de trazos; **d)** El patrón de difracción de polvo

resultante es la suma de todos los componentes mostrados por separado en (c), es decir, picos discretos pero parcialmente superpuestos y background continuo.

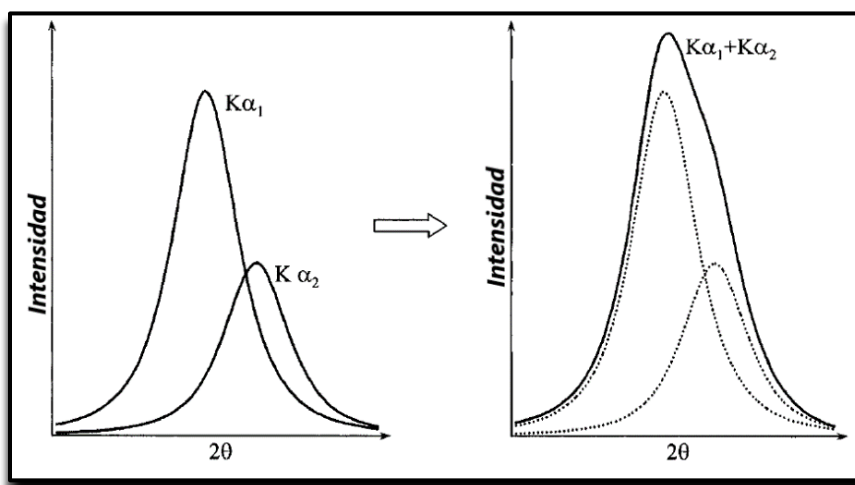


Figura 5.6. Las dos funciones de forma de pico individuales correspondientes a longitudes de onda monocromáticas k_{α_1} y k_{α_2} (izquierda) y la función de forma de pico combinada resultante para un doblete $k_{\alpha_1}/k_{\alpha_2}$ como la suma de dos picos (derecha). Dado que los picos k_{α_1} y k_{α_2} corresponden al mismo d_{hkl}^* , sus posiciones, θ_1 y θ_2 , están relacionadas como $\text{sen}\left(\frac{\theta_1}{\lambda k_{\alpha_1}}\right) = \text{sen}\left(\frac{\theta_2}{\lambda k_{\alpha_2}}\right)$, mientras que sus áreas (intensidades) están relacionados como 2 a 1.

Generalmente es bastante fácil simular el patrón de difracción de polvo cuando se conoce la estructura cristalina del material (los parámetros de forma de pico son empíricos y se puede medir la línea base (background), típico para cada instrumento). El proceso inverso, es decir, la determinación de la estructura cristalina a partir de los datos de difracción de polvo, es mucho más complejo. Primero, los picos de Bragg individuales deben ubicarse en el patrón, y tanto sus posiciones como sus intensidades deben determinarse mediante el ajuste a una determinada función de forma de pico, que incluye el background. En segundo lugar, las posiciones de los picos se utilizan para establecer la simetría, los parámetros y el contenido de la celda unitaria. En tercer lugar, las intensidades de los picos se utilizan para determinar la simetría del grupo espacial y las coordenadas de los átomos. En cuarto lugar, todo el patrón de difracción se usa para refinar todos los parámetros cristalográficos y de la función de forma de pico, incluido el fondo.

5.2. POSICIONES DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN.

Los picos de difracción aparecen en ángulos específicos debido a la dispersión por redes periódicas. Además, como lo muestra Bragg y lo confirma Ewald, estos ángulos son una función discontinua de la distancia interplanar y de la longitud de onda. Por lo tanto, las dimensiones de la celda unitaria y la longitud de onda son los dos factores principales que determinan los ángulos de Bragg. Además, como veremos a continuación, las posiciones de los picos observados pueden verse distorsionadas por los parámetros instrumentales y de la muestra.

➤ **Posiciones de los picos en función de las dimensiones de la celda unitaria.**

La distancia interplanar es una función de los parámetros de la celda unitaria y de los índices de Miller, h , k y l , que describen completamente cada conjunto de planos cristalográficos. Las fórmulas correspondientes para el cuadrado inverso de la distancia interplanar, $1/d^2$, generalmente se dan por separado para cada sistema cristalino, tal como se muestra en las ecuaciones 5.3 a 5.8.

Sistema cristal	$\frac{1}{d^2} =$	Ecuación
Cúbico	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	(5.3)
Tetragonal	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(5.4)
Hexagonal	$\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(5.5)
Ortorrómico	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	(5.6)
Monoclínico	$\frac{h^2}{a^2 \operatorname{sen}^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \operatorname{sen}^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \operatorname{sen}^2 \beta}$	(5.7)
Triclínico	$\left[\frac{h^2}{a^2 \operatorname{sen}^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right. \\ + \frac{k^2}{b^2 \operatorname{sen}^2 \beta} \\ + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) \\ + \frac{l^2}{c^2 \operatorname{sen}^2 \gamma} \\ \left. + \frac{2hl}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \right] (1 \\ - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma \\ + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$	(5.8)

La fórmula más compleja es la del sistema cristalino triclínico (ecuación 5.8), en la que se requieren un total de seis parámetros independientes para describir las dimensiones de la celda unitaria. Por otro lado, la ecuación 5.8 es la más general, ya que las ecuaciones de 5.3 a 5.7 se derivan fácilmente de ella. Por ejemplo, después de introducir las relaciones correspondientes entre las dimensiones de la celda unitaria para el sistema cristalino tetragonal (es decir, $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), la ecuación 5.8 se simplifica directamente

a la ecuación 5.4. Las fórmulas simplificadas solo son útiles en cálculos manuales, pero cuando la lista de posibles d (o de θ) se genera usando un software, tiene mucho más sentido emplear solo la ecuación más general, ya que obviamente los valores de $1/d^2$ resultantes serán correctos al sustituir los valores numéricos apropiados en la ecuación. 5.8.

La utilidad del concepto de red recíproca puede demostrarse una vez más ilustrando la facilidad con la que las ecuaciones 5.3 a 5.8 pueden derivarse en el espacio recíproco, empleando vectores de la red recíproca. Cuando la derivación se realiza en el espacio directo, las consideraciones geométricas se vuelven bastante complejas.

Consideremos una red recíproca como la que se muestra esquemáticamente en la figura 5.7: cualquier vector de la red recíproca, d_{hkl}^* , es una suma de tres vectores no coplanares (a^* , b^* y c^* son los vectores unitarios de la red recíproca y h , k y l son enteros):

$$d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad (5.9)$$

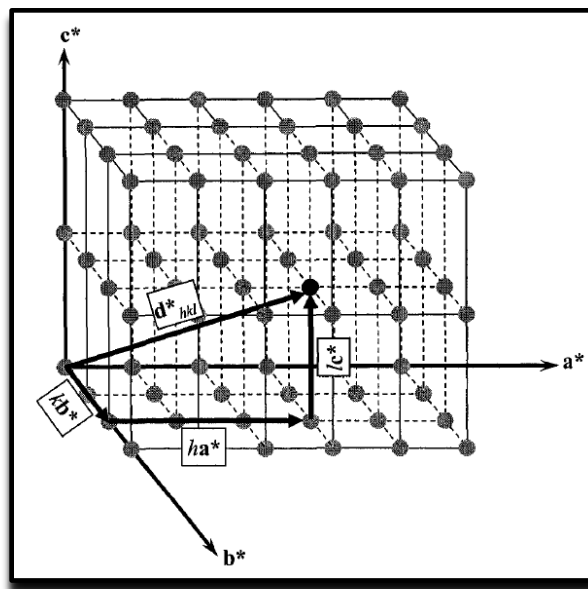


Figura 5.7. Ilustración de un vector recíproco de la red, d_{hkl}^* , una suma vectorial de tres vectores unitarios base, a^* , b^* y c^* multiplicados por h , k y l , respectivamente.

En el sistema cristalino ortorrómbico $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$. Por lo tanto, la ecuación 5.9 se transforma en:

$$(d_{hkl}^*)^2 = (ha^*)^2 + (kb^*)^2 + (lc^*)^2 \quad (5.10)$$

y la ecuación. 5.6 se obtiene inmediatamente porque $d^* = 1/d$, $a^* = 1/a$, $b^* = 1/b$ y $c^* = 1/c$. En el caso general (sistema cristalino triclinico), el equivalente de la Ecuación 5.10 es más complejo.

$$(d_{hkl}^*)^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2kl b^* c^* \cos \alpha^* \quad (5.11)$$

Pero resulta considerablemente más intuitivo y fácil de entender en términos de parámetros recíprocos de la red, que la Ecuación 5.8, que se da en términos de dimensiones directas de la celda unitaria. Finalmente, el ángulo de difracción, θ_{hkl} , de una reflexión de una serie de planos (hkl), se determina a partir de la distancia interplanar, d_{hkl} , y la longitud de onda, λ como:

$$\text{sen } \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (5.12)$$

➤ Otros factores que afectan las posiciones de los picos

Las ecuaciones 5.8 y 5.11 son exactas asumiendo que tanto el difractómetro de polvo como la muestra son ideales. En realidad, varias características instrumentales y de la muestra pueden afectar las posiciones observadas de los picos de Bragg. Estos factores se conocen a menudo como errores sistemáticos (distorsiones) y, por lo general, se agrupan en un único parámetro de corrección, $\Delta 2\theta$. Este último se aplica al ángulo de Bragg idealizado, $2\theta_{calc}$, calculado a partir de las dimensiones de la celda unitaria y de la longitud de onda mediante las ecuaciones 5.8 (o 5.11) y 5.12, de modo que el ángulo de Bragg observado experimentalmente, $2\theta_{obs}$, se da como:

$$2\theta_{obs} = 2\theta_{calc} + \Delta 2\theta \quad (5.13)$$

Para la geometría de enfoque de Bragg-Brentano⁹ más comúnmente utilizada, la corrección general es una suma de seis factores

$$\Delta 2\theta = \frac{p_1}{\tan 2\theta} + \frac{p_2}{\sin 2\theta} + \frac{p_3}{\tan 2\theta} + p_4 \sin 2\theta + p_5 \cos \theta + p_6 \quad (5.14)$$

Los dos primeros parámetros, p_1 y p_2 dan cuenta de la divergencia axial del haz incidente. El tercer parámetro, p_3 , explica la curvatura cero de las muestras planas, que se utiliza normalmente en los goniómetros de Bragg-Brentano. Esta geometría de la muestra distorsiona el enfoque ideal en el que la curvatura de la superficie de la muestra debería variar con el ángulo de Bragg. Los errores son generalmente insignificantes y suelen pasarse por alto en los experimentos de difracción de polvo. El cuarto parámetro, p_4 , se conoce como *error de cambio de transparencia* y puede ser importante al examinar muestras gruesas (más de 50 μm). El error de cambio de transparencia es causado por la penetración del rayo en la muestra, siendo que la profundidad de penetración es una función del ángulo de Bragg. El error de cambio de transparencia puede ser relevante para muestras de baja absorción, como compuestos orgánicos, y generalmente es insignificante para muestras de alta absorción, es decir, compuestos que contengan elementos químicos pesados. Este error se puede reducir utilizando muestras delgadas, sin embargo, al hacerlo, se reduce significativamente la intensidad en ángulos de Bragg altos.

El quinto parámetro, p_5 , caracteriza el desplazamiento de la muestra desde el eje del goniómetro. Esta corrección puede ser sustancial, especialmente cuando no existe una forma fácil de controlar la posición exacta de la superficie de la muestra. El último parámetro, p_6 , es constante en todo el rango de ángulos de Bragg y el error correspondiente generalmente surge debido a una configuración incorrecta de los ángulos cero para uno o más ejes del difractor: detector y / o fuente de rayos X, por lo que esta distorsión se denomina *error de desplazamiento cero*. Este error se puede minimizar fácilmente mediante la alineación

⁹ La geometría más empleada en un equipo de difracción convencional es la geometría Bragg- Brentano en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos-X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra.

adecuada del goniómetro. En experimentos de rutina, la mayoría o incluso todas las correcciones de desplazamiento de picos pueden ignorarse cuando su efecto cae en el rango de errores experimentales. Cuando el difractor de polvo está bien alineado y cuando la divergencia axial es pequeña, generalmente solo se requiere la corrección del desplazamiento de la muestra (p_5). Sin embargo, si hay un número sustancial de picos de Bragg en ángulos bajos y su asimetría es notable, la corrección correspondiente (p_1) se vuelve esencial. Lo mismo es cierto para la corrección de desplazamiento de transparencia (p_4), que se requiere en el caso de muestras de baja absorción.

Para tener en cuenta varios factores diferentes simultáneamente, se requiere una alta precisión de los datos experimentales, además de la disponibilidad de datos en una amplia gama de ángulos de Bragg. Incluso entonces puede ser difícil ya que p_4 y p_5 están fuertemente correlacionados, al igual que el parámetro de desplazamiento a cero, p_6 . Generalmente, no se pueden distinguir entre sí cuando solo se ha medido una pequeña parte del patrón de difracción (por ejemplo, por debajo de $2\theta = 60^\circ$). Por lo tanto, el refinamiento de cualquier parámetro individual (p_4 , p_5 o p_6) da resultados similares. El problema es: ¿qué tan precisos son los parámetros de la celda unitaria obtenidos? Si se tuvo en cuenta la corrección incorrecta, las dimensiones de la celda unitaria resultantes pueden ser algo diferentes de sus valores reales. La mejor manera de lidiar con la ambigüedad de qué corrección aplicar, es usar un patrón interno (material estándar), que desafortunadamente contamina el patrón de difracción de polvo, con picos de Bragg del material estándar.

5.3. FORMAS DE LOS PICOS DE DIFRACCIÓN.

Los patrones de difracción de polvo se componen de picos de Bragg más o menos superpuestos, debido tanto a la gran cantidad de puntos reticulares recíprocos "visibles", es decir, aquellos que tienen $d_{hkl}^* \leq 2/\lambda$, como a la resolución limitada del instrumento. Por lo tanto, se requiere el procesamiento de los datos ajustando las formas de los picos a una función adecuada para obtener, tanto las posiciones como las intensidades de los picos de Bragg individuales.

Las formas de pico observadas se describen mejor mediante la llamada función de forma de pico (PSF), que es una convolución de tres funciones diferentes:

- ❖ Ensanchamiento instrumental (Ω)
- ❖ Dispersión de longitud de onda (Λ)
- ❖ Función de muestra, (Ψ).

La función instrumental, Ω , depende de múltiples parámetros geométricos: las ubicaciones y geometría de la fuente, monocromador, rendijas y muestra. La función de dispersión de la longitud de onda (espectral), Λ , explica la distribución de las longitudes de onda en la fuente y varía según la naturaleza de la fuente y la técnica de monocromatización. Finalmente, la función de la muestra, Ψ , se origina a partir de varios efectos. Primero está la dispersión dinámica que produce un ancho pequeño de los picos de Bragg. El segundo efecto es determinado por las propiedades físicas de la muestra: el tamaño del cristalito y las microtensiones. Por ejemplo, cuando los cristalitos son pequeños (normalmente menores de 1 μm) y/o están deformados, las anchuras de los picos de Bragg resultantes pueden aumentar sustancialmente. Cabe señalar que a diferencia de las funciones instrumentales y de dispersión de longitud de onda, los efectos de ensanchamiento introducidos por el estado físico de la muestra pueden ser de interés en la caracterización de materiales. Por lo tanto, los efectos del tamaño medio de cristalito (τ) y de microtensiones (ε) sobre el ensanchamiento del pico de Bragg (β , en radianes) se pueden describir, en primera aproximación, de la siguiente manera

$$\beta = \frac{\lambda}{\tau \cos \theta} \quad (5.15)$$

y

$$\beta = k\varepsilon \tan \theta \quad (5.16)$$

donde k es una constante que depende de la definición de la microtensión. Es importante notar que β en las ecuaciones 5.15 y 5.16 no es la amplitud total del pico de Bragg, sino un

exceso de ancho, que es una adición a todas las contribuciones instrumentales, que generalmente se determinan midiendo un material estándar sin efectos de microtensión y con efectos de tamaño de grano en las mismas condiciones experimentales.

En general, se pueden utilizar tres enfoques diferentes para la descripción de las formas de los picos. El primero emplea funciones empíricas de forma de pico, que se ajustan al perfil sin intentar asociar sus parámetros con cantidades físicas. El segundo es un enfoque semi-empírico que describe funciones instrumentales y de dispersión de longitud de onda usando funciones empíricas, mientras que las propiedades de la muestra se modelan usando parámetros físicos reales.

Las cuatro funciones empíricas de forma de pico más comúnmente utilizadas son la Gaussiana, la Lorentziana, la Pseudo-Voigt y la Pearson-VII. Las dos funciones de forma de pico más simples representan distribuciones gaussiana y lorentziana de la intensidad en el pico de Bragg, tal como se observa en la figura 5.8, de la cual es fácil ver que la función de Lorentz es aguda cerca de su máximo, pero tiene colas largas en cada lado cerca de su base. Por otro lado, la función Gauss no tiene colas en la base, pero tiene un máximo redondeado. Ambas funciones son centrosimétricas, es decir $G(x) = G(-x)$ y $L(x) = L(-x)$.

Las formas de los picos de Bragg reales, que son el resultado de convolucionar múltiples funciones instrumentales y de muestras, rara vez se describen bien mediante distribuciones gaussianas o lorentzianas simples, especialmente en la difracción de rayos X. Por lo general, las formas de los picos reales se encuentran entre las distribuciones de Gauss y Lorentz y pueden representarse mejor como la mezcla de las dos funciones. Una forma ideal sería convolucionar las funciones de Gauss y Lorentz en diferentes proporciones. Esta convolución, sin embargo, es un procedimiento complejo, que requiere integración numérica cada vez que cambian uno o varios parámetros de función de forma de pico. Por lo tanto, se usa una combinación lineal mucho más simple de funciones de Gauss y Lorentz en lugar de una convolución, y generalmente se conoce como función pseudo-Voigt. El gaussiano y el lorentziano se mezclan en una razón η a $1-\eta$, de modo que el valor del parámetro de mezcla, η , varía de 0 (Lorentziana pura) a 1 (Gaussiana pura).

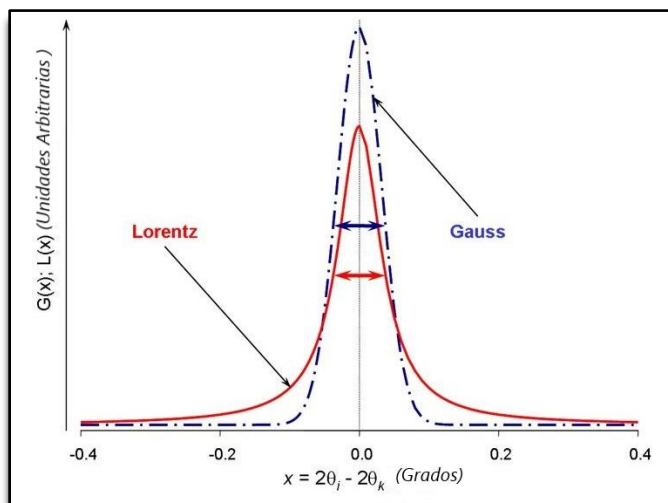


Figura 5.8. La ilustración de las funciones de forma de pico de Gauss (línea discontinua) y Lorentz (línea continua). Ambas funciones se han normalizado para dar como resultados integrales definidas idénticas ($\int_{-\infty}^{\infty} G(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} L(x)dx$) y anchos completos a la mitad del máximo (FWHM). Los FWHM (del inglés Full Width at Half Maximum) correspondientes se muestran como flechas horizontales gruesas

La cuarta función de forma de pico comúnmente utilizada es Pearson-VII. Es similar a la distribución de Lorentz y proporciona una distribución de intensidad cercana a la función pseudo-Voigt. En la Figura 5.9 se muestra un ejemplo del ajuste del perfil de difracción de rayos X de polvo utilizando la función Pearson-VII. Tanto las funciones pseudo-Voigt como Pearson-VII también son centro simétricas.

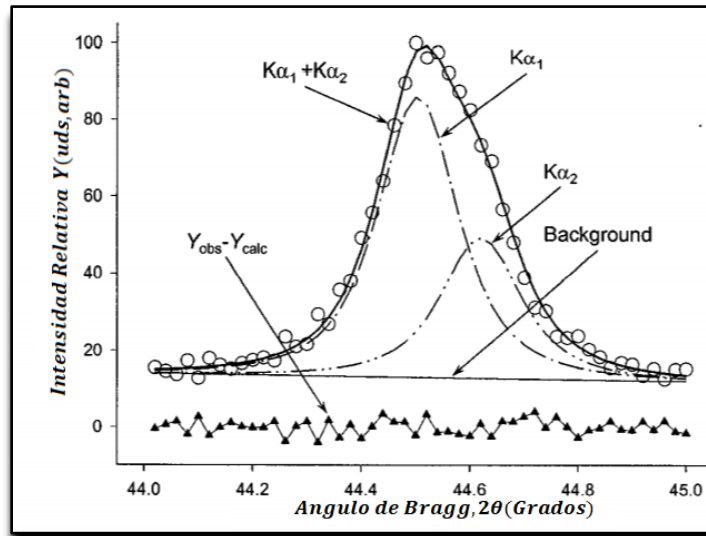


Figura 5.9. Ejemplo del uso de la función Pearson-VII para ajustar datos experimentales (círculos) que representan un solo pico de Bragg que contiene componentes $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$.

Vale la pena señalar que los parámetros de la función de ensanchamiento de Lorentz tienen la misma dependencia del ángulo de Bragg que el ensanchamiento relacionado con el tamaño del cristalito y las microtensiones. Por lo tanto, cuando los picos de Bragg están bien representados por la distribución de Lorentz pura, estas características físicas de la muestra se pueden calcular a partir de los parámetros de la función, después de restar las partes instrumentales y de dispersión de longitud de onda.

5.4. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE FASES.

Cada patrón de difracción de polvo se caracteriza por una distribución única, tanto de posiciones como de intensidades de los picos de Bragg, donde las posiciones de los picos son definidas por las dimensiones de la celda unitaria y las intensidades de reflexión son establecidas por la distribución de los átomos en la celda unitaria de cada fase cristalina presente en la muestra. Por tanto, cada compuesto cristalino individual tiene su propia "huella dactilar", lo que permite el uso de los datos de difracción de polvo para identificar las fases presentes en la muestra.

Una representación digitalizada de datos de difracción de polvo es especialmente conveniente para la comparación con patrones de difracción, siempre que se disponga de una *base de datos* adecuada. Además de un patrón digitalizado, cada base de datos generalmente contiene información sobre la simetría, las dimensiones de celda unitaria, el nombre de la fase, la composición química y propiedades físicas y químicas básicas. Las bases de datos se emplean comúnmente tanto para la identificación de compuestos (análisis cualitativo) como en la determinación cuantitativa de la cantidad de fases cristalinas presentes en la mezcla (análisis cuantitativo).

➤ **Bases de datos cristalográficas**

La identificación de fases, utilizando datos de difracción de polvo, requiere una comparación de varias características claves presentes en su patrón digitalizado con patrones de compuestos/fases conocidas. Esto generalmente se logra mediante la búsqueda de registros en bases de datos de difracción de polvo, que coinciden con el patrón medido experimentalmente.

La base de datos de difracción de polvo más completa y más utilizada es el *Powder Diffraction File* (PDF), que es actualizada periódicamente por el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD). PDF es una base de datos comercial; contiene tanto medidas experimentales como datos calculados de patrones de polvo de cientos de miles de compuestos, incluidos minerales, metales y aleaciones, materiales inorgánicos, compuestos orgánicos y productos farmacéuticos. El PDF está disponible completo o en subconjuntos. Históricamente cada registro de la base de datos se denomina tarjeta, en la Figura 5.10 se muestra un ejemplo de una tarjeta PDF.

①	48-1152	Quality: Indexed																																																																																																																																				
②	Li _{0.6} V _{1.67} O _{3.67} · H ₂ O Lithium Vanadium Oxide Hydrate																																																																																																																																					
③	Rad:CuKα1 Lambda:1.54056 Filter: d sp:Diffractionmeter Cutoff: Int:Diffractionmeter I/cor:																																																																																																																																					
④	Ref:Whittingham, M., SUNY at Binghamton, MaterialsResearch Center, NY, USA.Chyrayil, T., Zavalij, P., Whittingham, M., (1: Sys:Tetragonal S.G.:I4/mmm a:3.7047±0.0003 b: c:15.804±0.002 α: β: γ: Z:2 mp Ref2 Dx:2.53 Dm:2.541 SS/FOM: F30=46.5(0.0161,40) Volume[CD]:216.91																																																																																																																																					
⑤	ω: η ωβ: εγ: Sign: 2V:																																																																																																																																					
⑥	Ref3																																																																																																																																					
⑦	Color:																																																																																																																																					
⑦	Prepared by hydrothermal treatment of tetramethylammonium hydroxide, vanadium pentoxide and Li ₂ O H ₂ O acidified to pH 2-5 for 3 days at 200 C. Pattern taken at 23(1) C.																																																																																																																																					
	32 reflections in pattern.																																																																																																																																					
⑧	<table border="1"> <thead> <tr> <th>2 θ</th> <th>Int.</th> <th>h k l</th> <th>2 θ</th> <th>Int.</th> <th>h k l</th> <th>2 θ</th> <th>Int.</th> <th>h k l</th> <th>2 θ</th> <th>Int.</th> <th>h k l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>11.2026</td> <td>100</td> <td>0 0 2</td> <td>50.5721</td> <td>8</td> <td>0 2 2</td> <td>72.0262</td> <td>4</td> <td>2 2 0</td> <td>83.7228</td> <td>1</td> <td>0 1 13</td> </tr> <tr> <td>22.4967</td> <td>19</td> <td>0 0 4</td> <td>54.6668</td> <td>3</td> <td>0 2 4</td> <td>73.1843</td> <td>2</td> <td>2 2 2</td> <td>84.1343</td> <td>1</td> <td>0 3 5</td> </tr> <tr> <td>24.6618</td> <td>9</td> <td>0 1 1</td> <td>55.7443</td> <td>2</td> <td>1 2 1</td> <td>76.5173</td> <td>1</td> <td>2 2 4</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>29.4652</td> <td>50</td> <td>0 1 3</td> <td>58.0669</td> <td>3</td> <td>0 1 9</td> <td>77.4598</td> <td>1</td> <td>0 3 1</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>33.9955</td> <td>1</td> <td>0 0 6</td> <td>58.3367</td> <td>13</td> <td>1 2 3</td> <td>79.4091</td> <td>2</td> <td>1 2 9</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>34.2095</td> <td>14</td> <td>1 1 0</td> <td>58.3367</td> <td>13</td> <td>0 0 10</td> <td>79.6864</td> <td>4</td> <td>0 3 3</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>36.0710</td> <td>1</td> <td>1 1 2</td> <td>58.4543</td> <td>4</td> <td>1 1 8</td> <td>79.6864</td> <td>4</td> <td>0 2 10</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>37.3772</td> <td>4</td> <td>0 1 5</td> <td>63.3383</td> <td>3</td> <td>1 2 5</td> <td>81.7407</td> <td>2</td> <td>1 1 12</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>47.1058</td> <td>19</td> <td>0 1 7</td> <td>69.4008</td> <td>10</td> <td>1 1 10</td> <td>82.1813</td> <td>2</td> <td>1 3 0</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>49.1443</td> <td>16</td> <td>0 2 0</td> <td>70.4377</td> <td>7</td> <td>1 2 7</td> <td>83.3159</td> <td>1</td> <td>1 3 2</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		2 θ	Int.	h k l	2 θ	Int.	h k l	2 θ	Int.	h k l	2 θ	Int.	h k l	11.2026	100	0 0 2	50.5721	8	0 2 2	72.0262	4	2 2 0	83.7228	1	0 1 13	22.4967	19	0 0 4	54.6668	3	0 2 4	73.1843	2	2 2 2	84.1343	1	0 3 5	24.6618	9	0 1 1	55.7443	2	1 2 1	76.5173	1	2 2 4				29.4652	50	0 1 3	58.0669	3	0 1 9	77.4598	1	0 3 1				33.9955	1	0 0 6	58.3367	13	1 2 3	79.4091	2	1 2 9				34.2095	14	1 1 0	58.3367	13	0 0 10	79.6864	4	0 3 3				36.0710	1	1 1 2	58.4543	4	1 1 8	79.6864	4	0 2 10				37.3772	4	0 1 5	63.3383	3	1 2 5	81.7407	2	1 1 12				47.1058	19	0 1 7	69.4008	10	1 1 10	82.1813	2	1 3 0				49.1443	16	0 2 0	70.4377	7	1 2 7	83.3159	1	1 3 2			
2 θ	Int.	h k l	2 θ	Int.	h k l	2 θ	Int.	h k l	2 θ	Int.	h k l																																																																																																																											
11.2026	100	0 0 2	50.5721	8	0 2 2	72.0262	4	2 2 0	83.7228	1	0 1 13																																																																																																																											
22.4967	19	0 0 4	54.6668	3	0 2 4	73.1843	2	2 2 2	84.1343	1	0 3 5																																																																																																																											
24.6618	9	0 1 1	55.7443	2	1 2 1	76.5173	1	2 2 4																																																																																																																														
29.4652	50	0 1 3	58.0669	3	0 1 9	77.4598	1	0 3 1																																																																																																																														
33.9955	1	0 0 6	58.3367	13	1 2 3	79.4091	2	1 2 9																																																																																																																														
34.2095	14	1 1 0	58.3367	13	0 0 10	79.6864	4	0 3 3																																																																																																																														
36.0710	1	1 1 2	58.4543	4	1 1 8	79.6864	4	0 2 10																																																																																																																														
37.3772	4	0 1 5	63.3383	3	1 2 5	81.7407	2	1 1 12																																																																																																																														
47.1058	19	0 1 7	69.4008	10	1 1 10	82.1813	2	1 3 0																																																																																																																														
49.1443	16	0 2 0	70.4377	7	1 2 7	83.3159	1	1 3 2																																																																																																																														

Figura 5.10. Ejemplo de un registro extraído del archivo de difracción de polvo ICDD.

Hay ocho campos en la tarjeta que contienen la siguiente información (la numeración a continuación es idéntica a la numeración de los campos de la Figura 5.10):

- ① Número de tarjeta (48-1152) a la izquierda y calidad de los datos (indexados) a la derecha.
- ② información general sobre el compuesto: - Fórmula química; - Nombre del compuesto.
- ③ condiciones experimentales: - Radiación, longitud de onda y detalles experimentales.
- ④ Datos cristalográficos: - Sistema cristalino y grupo espacial; - Dimensiones de la celda unitaria, número de unidades de fórmula en la celda unitaria (Z), punto de fusión, si se conoce; - Ref2: fuente de datos cristalográficos si es diferente de la fuente de datos de

difracción; - Densidad gravimétrica calculada (D_m) y medida (D_x), y volumen de celda unitaria en Å.

- ⑤ Propiedades y referencia correspondiente, si es el caso.
- ⑥ Color.
- ⑦ Comentarios, que incluyen: - Método de preparación del compuesto y precursores; - Temperatura, presión y otras condiciones de preparación.
- ⑧ Patrón digitalizado. Cada reflexión de Bragg observada se enumera con: ángulo 2θ ; - Intensidad normalizada a 100; - Índices de Miller hkl , si el plano se ha indexado.

El PDF es muy adecuado para identificar patrones de polvo, por lo que muchos fabricantes de difractómetros de polvo ofrecen como opcional el software para esta base de datos. La información incluida en el PDF se recopila principalmente a partir de datos publicados y de registros producidos a pedido del ICDD.

Además de una gran cantidad de datos y un completo control de calidad, la utilidad del archivo de difracción de polvo se establece por la capacidad de realizar búsquedas basadas estrictamente en los patrones digitalizados, es decir, sin conocimiento previo de las dimensiones de la celda unitaria y/u otros datos cristalográficos y químicos. También se pueden realizar búsquedas similares utilizando varias bases de datos diferentes: por ejemplo, Pauling File y Mineralogy Database, que, sin embargo, no son tan completos como el PDF. Por ejemplo, el Pauling File está actualmente limitado a compuestos binarios, mientras que Mineralogy Database se dedica a minerales naturales y sintéticos. Es posible encontrar información sobre una variedad de bases de datos cristalográficos en números especiales de la Acta Cristalográfica, Secciones B y D. Cuando no es posible identificar datos experimentales, se deben verificar diferentes bases de datos antes de afirmar que el material es nuevo. Si una búsqueda tuvo éxito, la identificación se puede considerar completa después de hacer coincidir todo el patrón digitalizado. Cuando tanto la simetría como la celda unitaria son conocidas, se deben buscar todas las bases de datos relevantes.

➤ **Identificación de Fases y Análisis Cualitativo.**

Los análisis cualitativos y cuantitativos de difractogramas, son las dos caras de una moneda porque responden a dos preguntas: "¿Qué?" y "¿Cuánto?", respectivamente. Sin importar que tan directa sea la identificación de la fase, es decir, el análisis cualitativo, (que simplemente implica la comparación de posiciones e intensidades de las reflexiones de Bragg observadas, con las almacenadas en una base de datos), el problema está lejos de ser trivial. La complejidad para encontrar el patrón correcto, surge de inevitables errores experimentales que están presentes en todos los patrones, es decir, tanto de los analizados como de los de una base de datos, y de las ambigüedades que son intrínsecas a la comparación de imágenes.

En la Figura 5.11 se observa una coincidencia incorrecta: picos de Bragg observados en el experimento de difracción para el $\text{NiMnO}_2(\text{OH})$, (patrón de difracción superior) que no coinciden con los reportados para el mismo material en la tarjeta ICDD PDF No 12-0269, mostrado en la parte inferior de la figura y superpuesto con el gráfico en la parte superior (líneas discontinuas). Varios picos fuertes presentes en el registro de la base de datos no coinciden con el patrón experimental, por ejemplo, la reflexión a $2\theta \cong 55^\circ$. El pico más fuerte a $\cong 33,7^\circ$ coincide solo aproximadamente, pero su intensidad es mucho mayor que la observada experimentalmente. Por lo tanto, esta "coincidencia" puede descartarse fácilmente.

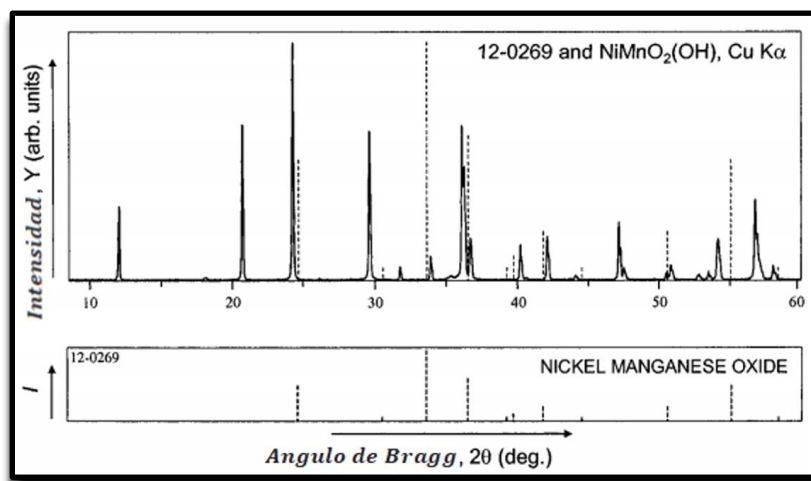


Figura 5.11. Ilustración de una coincidencia incorrecta: picos de Bragg observados en el experimento con patrón de difracción de $\text{NiMnO}_2(\text{OH})$, que se muestra en la parte superior, no coinciden con los presentes en el óxido de níquel-manganeso de la tarjeta ICDD PDF No 12-0269 que se muestra en la parte inferior y superpuesta con el gráfico en la parte superior (líneas discontinuas).

En la figura 5.12 se observa la comparación del mismo difractograma experimental con otra tarjeta PDF ($\text{NiMnO}_2(\text{OH})$ - tarjeta No. 43-0318). Un análisis cuidadoso de la Figura 5.12 indica que seis picos en esta tarjeta están claramente ausentes y tres picos de intensidad débil a media no coinciden con el patrón experimental. El segundo registro (49-1170), es casi un ajuste perfecto, pero falta un átomo de hidrógeno en su fórmula química.

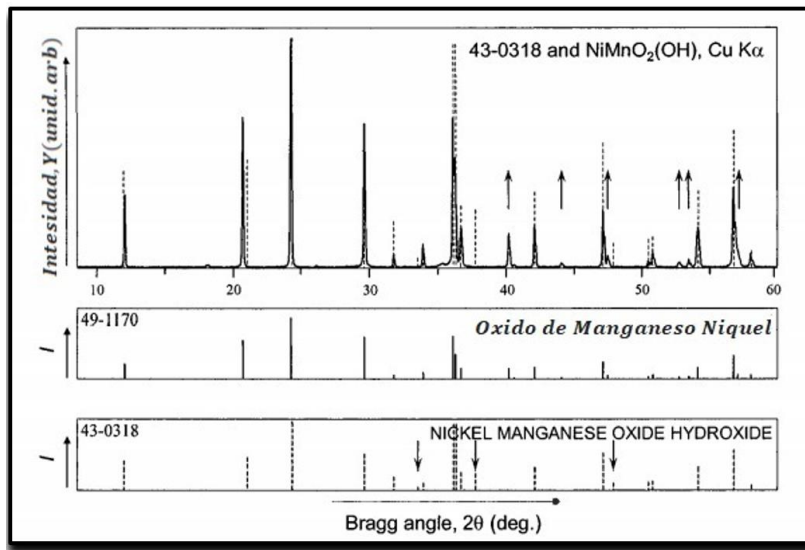


Figura 5.12. Patrón de difracción de polvo experimental de $\text{NiMnO}_2(\text{OH})$ (arriba) comparado con el PDF digitalizado registrado como 49-1170 (en el centro, líneas continuas) y 43-0318 (en la parte inferior, líneas discontinuas). Las flechas hacia abajo indican picos presentes en el registro 43-0318, pero ausentes en la medición del patrón experimental. Las flechas hacia arriba que se muestran en el patrón experimental, indican picos de Bragg que faltan en el registro ICDD No. 43-0318.

El análisis cualitativo se vuelve más complejo cuando el material contiene mezcla de fases. En la Figura 5.13 se muestra un ejemplo de identificación de fase exitosa en una muestra de fases múltiples. Como se observa, dos registros (silicato de litio - Li_2SiO_3 y cuarzo - SiO_2), cubren la mayoría de las reflexiones intensas. La mayoría de los picos de Bragg restantes corresponden a una tridimita (SiO_2), que está presente en una concentración más baja que el Li_2SiO_3 y el SiO_2 . Algunas reflexiones débiles en este patrón permanecen sin identificar, probablemente debido a la baja calidad de los datos (el patrón experimental que se muestra en la Figura 5.13 se ha suavizado).

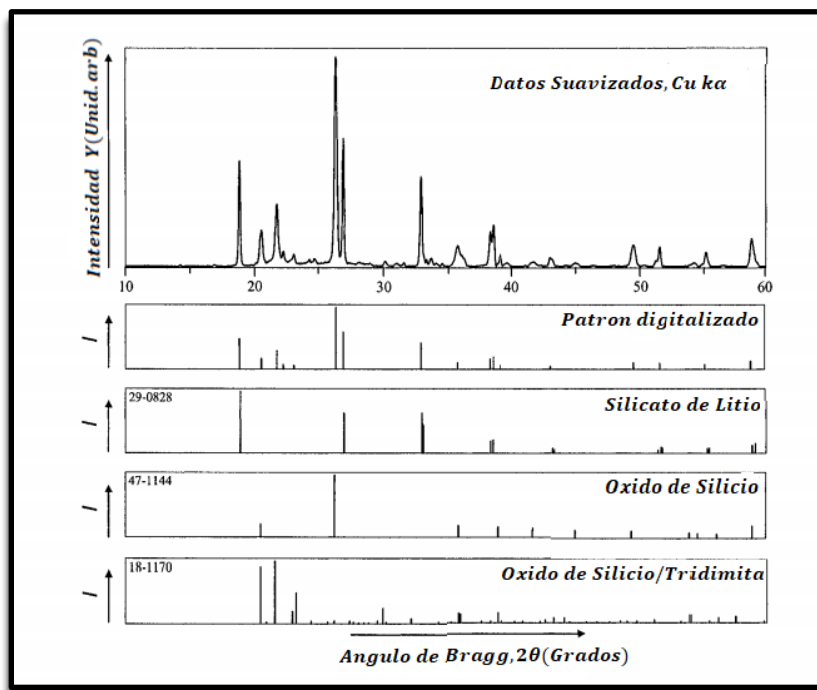


Figura 5.13. Resultados de un análisis cualitativo del patrón de difracción de una muestra de fases múltiples. Tres fases cristalinas son claramente identificables: silicato de litio - Li_2SiO_3 , óxido de silicio - SiO (cuarzo) y un polimorfo diferente de óxido de silicio - tridimita. En este ejemplo se empleó un patrón de difracción de baja calidad, recogido durante un experimento rápido. Los datos mostrados en la parte superior se suavizaron, la línea base se restó y los componentes de $k_{\alpha 2}$ se eliminaron antes de que se obtuviera el patrón digitalizado (que se muestra debajo del perfil suavizado).

➤ **Análisis Cuantitativo.**

El análisis de fase cuantitativo se utiliza para determinar la concentración de varias fases que están presentes en una mezcla, después de que se ha establecido la identidad de cada fase. En general, la tarea puede ser bastante complicada ya que se deben cumplir varios requisitos para lograr una precisión satisfactoria del análisis.

La alineación adecuada y especialmente la calibración del difractómetro son muy importantes. La calibración debe realizarse examinando una o varias mezclas diferentes, a partir de materiales cuidadosamente preparados y bien caracterizados. En general, se puede utilizar cualquiera de los muchos materiales de referencia estándar disponibles (SRM). Un ejemplo de material de referencia es el SRM-674a, que es una mezcla de cinco óxidos estables: α -Al₂O₃ (estructura corindón), CeO₂ (estructura fluorita), Cr₂O₃ (estructura corindón), TiO₂ (estructura rutilo) y ZnO (estructura wurtzita).

Además de los factores instrumentales, la preparación y las propiedades de la muestra introducen varias características claves que pueden tener una influencia perjudicial en la precisión del análisis cuantitativo. Los factores relacionados con la muestra no pueden evitarse por completo, pero sus efectos deben minimizarse tanto como sea posible y/o tenerse en cuenta en todos los cálculos.

Se han utilizado varios métodos diferentes de análisis cuantitativo desarrollados y ampliamente probados. Pueden agruparse en varias categorías amplias; los enfoques más utilizados se describen a continuación.

1. *El método de absorción-difracción* emplea una intensidad estándar (I_{hkl}^0) de una fase pura y la intensidad del mismo pico de Bragg (I_{hkl}) observado en la mezcla. Este método requiere del conocimiento de los coeficientes de absorción (μ) de la fase pura y de la mezcla, si no se conocen es posible preparar una curva de calibrado. La concentración de fase en una mezcla se calcula utilizando la ecuación de Klug:

$$X_a = \frac{(I_{a,hkl}/I_{a,hkl}^0)(\mu)_b}{(\mu)_a - (I_{a,hkl}/I_{a,hkl}^0)[(\mu)_a - (\mu)_b]} \quad (5.17)$$

Donde, X_a es la fracción de masa de la fase a en la mezcla, $I_{a,hkl}$ y $I_{a,hkl}^0$, son las intensidades de la reflexión de Bragg seleccionada, hkl , para la fase a en la mezcla y en estado puro, respectivamente y $(\mu)_{a,b}$ son los coeficientes de absorción para las fases a y b , respectivamente.

La ecuación 5.17 hace uso del hecho de que la intensidad dispersada es proporcional a la cantidad de una fase en particular. Dado que se emplea la relación de intensidades de una fase pura y en una mezcla, los patrones de difracción tanto del material puro como de la mezcla analizada deben medirse en configuraciones instrumentales idénticas, además las características de muestra, tales como preparación, forma, cantidad y rugosidad, deben ser idénticas.

1. *El método de la adición estándar.* Consiste en agregar cantidades conocidas de componente puro a una mezcla que contiene X_a y X_b de las fases a y b . Requiere la preparación de varias muestras y de la medición de varios patrones de difracción, que contengan adiciones (Y_a) diferentes pero conocidas de la fase a . No se analizan otras fases de la mezcla, pero al menos una de ellas (b) debe tener un pico de Bragg de referencia (hkl '), que no se superponga a ninguna reflexión de la fase a . La relación de intensidad para este método se da como:

$$\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl'}} = K(X_a + Y_a) \quad (5.18)$$

dónde:

- K es la pendiente de la gráfica de $I_{a,hkl}/I_{b,hkl'}$ respecto a la cantidad añadida, Y_a .
- $I_{a,hkl}$ es la intensidad del pico seleccionado para la fase a .
- $I_{b,hkl'}$ es la intensidad del pico seleccionado para la fase b .

Por tanto, la cantidad desconocida de la fase a , X_a , se determina a partir de la intersección de la recta de calibración con el eje Y_a como se muestra en la figura 5.14. La principal ventaja de esta técnica es que permite el análisis cuantitativo en presencia de fases desconocidas, sin la necesidad de conocer (o medir) los coeficientes de absorción.

2. *El método estándar interno* es probablemente el enfoque más utilizado en un análisis de fase cuantitativo. Se basa en la siguiente relación:

$$\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl'}} = K \frac{X_a}{Y_b} \quad (5.19)$$

donde K es la pendiente de la gráfica de $I_{a,hkl}/I_{b,hkl'}$ frente X_a/Y_b . En la ecuación 5.19 X_a es la cantidad desconocida de la fase a analizada y Y_b es la cantidad conocida de la fase b estándar añadida, que es diferente de la fase presente en la muestra. De la misma manera que en el método de adición estándar, se necesitan varias mediciones para determinar la pendiente K individualmente para cada fase analizada. La línea de calibración de la ecuación 5.19 se utiliza luego para determinar el contenido de la fase a midiendo la razón de intensidades, $\left(\frac{I_{a,hkl}}{I_{b,hkl'}}\right)$, para una mezcla de la muestra analizada con la cantidad conocida del Y_b estándar añadido.

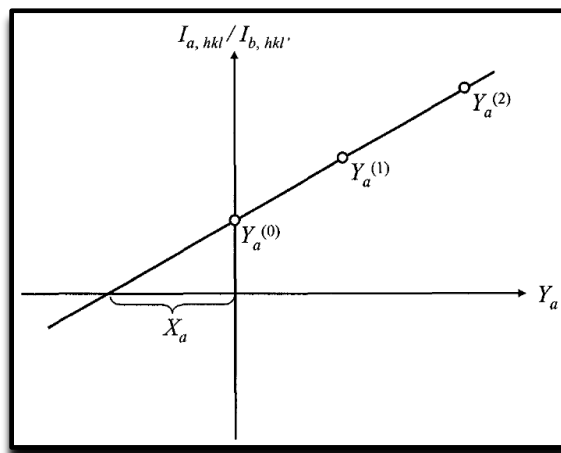


Figura 5.14. Ilustración del método de adición estándar para análisis cuantitativo. La gráfica de la razón de intensidades, $I_{a,hkl}/I_{b,hkl'}$, en función de la cantidad conocida (Y_a) de la fase agregada a .

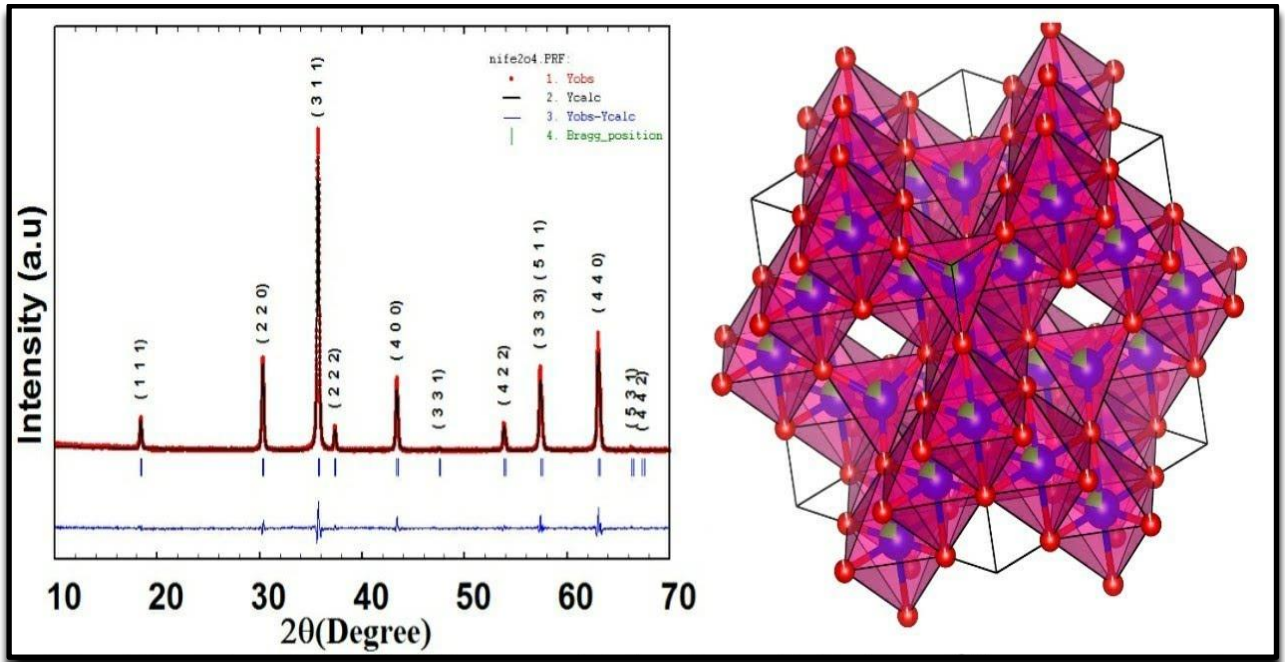
El punto marcado $Y_a^{(0)}$ corresponde a la mezcla de las dos fases originales. La cantidad desconocida de fase a en la muestra original es X_a .

3. *El refinamiento Rietveld* de patrones de difracción de muestras de múltiples fases puede usarse para un análisis cuantitativo relativamente preciso. Requiere conocimiento de la estructura atómica de cada fase presente en la mezcla. Se necesitan datos estructurales para calcular las intensidades correspondientes. Los factores de escala para cada fase presente en la mezcla, que se determinan con bastante precisión durante el refinamiento Rietveld, son proporcionales a la fracción de las celdas unitarias presentes en el volumen irradiado de la muestra. Este método parece ser uno de los más rápidos y, quizás, la herramienta más confiable en el análisis de fase cuantitativa, especialmente porque ofrece la posibilidad de introducir una corrección de orientación preferida, además del análisis cuantitativo con respecto a todas las fases presentes.

Tanto la precisión como los límites de detección en un análisis cuantitativo dependen del método utilizado, la calidad de los datos experimentales y otros factores. Por lo general, se acepta un límite inferior de detección como la concentración equivalente a dos desviaciones estándar del nivel de línea de base observada. Por ejemplo, si la línea base promedio está en 100 conteos y el pico de Bragg máximo observado tiene una intensidad máxima de 1100 conteos, entonces dos desviaciones estándar de la línea base equivale a: $2 \times \sqrt{100} = 20$. Por lo tanto, el límite de detección para esta fase se estima en $\frac{20}{1100-100} \times 100\% = 2\%$. La precisión del análisis de fase cuantitativa es difícil de estimar rigurosamente. Varía considerablemente y, a menudo, se dice que está entre el 1% y el 5%. El método de ajuste de perfil Rietveld es probablemente el mejor para una estimación realista de la precisión, porque las incertidumbres estándar en las concentraciones calculadas se pueden estimar fácilmente a partir de las incertidumbres estándar en los factores de escala correspondientes.

Bibliografía

- Cullity D. B., (1956), *Elements Of X-ray Diffraction*, Associate Professor of Metallurgy, University of Notre Dam, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Capítulos 4-12-14.
- Pecharsky Vitalij K., Zavalij Peter Y.,(2005), *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Estados Unidos De America, Springer, Capítulos 2-4.



Capítulo 6: Método de Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld es una técnica descrita por Hugo Rietveld (cristalógrafo holandés) para su uso en la caracterización de materiales cristalinos.

A principios de los años sesenta ya estaba bien establecido en cristalografía el método de mínimos cuadrados para ajustar los parámetros de la estructura, minimizando las diferencias entre los valores observados y calculados de las intensidades integradas. Con la aparición de computadores, se aumentó en un factor de diez la capacidad para manejar grandes cantidades de datos, lo que permitió que no se usaran más las intensidades integradas como valores observados, sino las medidas reales del perfil de intensidades, obtenidas al “escanear” por iteraciones el difractograma.

Este método de refinamiento se conoce como el método de Rietveld y se informó por primera vez en el congreso de Moscú en 1966. Sin embargo, no fue hasta 1975 que se aplicó a la difracción de rayos X y a partir de ahí ha tenido una amplia aceptación. Hoy en día su uso se extiende a todas las técnicas de difracción que producen diagramas de difracción complejos, y su uso se extiende más allá del análisis cualitativo y cuantitativo de fases y la determinación de la estructura cristalina, siendo que en años recientes ha sido usado para la determinación de imperfecciones en la estructura y medidas de estrés residual.

El método de Rietveld consiste en ajustar tanto los parámetros teóricos (estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red), como los experimentales (que dependen de las condiciones de experimentación) al perfil completo del difractograma, suponiendo que este es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y del modelo teórico.

El método de Rietveld juega un papel importante en la determinación de la estructura cristalina, debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son *Fullprof*, *DBWS*, *GSAS* y *Rietan*, entre otros.

En este documento se describen los pasos necesarios para el refinamiento Rietveld de un patrón de difracción de rayos X usando el programa Fullprof, programa elegido ya que el archivo de entrada (en el cual son ingresados la información estructural de la muestra y las condiciones del experimento) es muy amigable con el usuario.

6.1. Fundamentos teóricos.

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (6.1)$$

Donde $W_i = \frac{1}{y_i}$, y_i es la intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma, y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo y la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar.

Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de los $|F_K|^2$, donde F_K son los factores de estructura, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además, se adiciona la señal de fondo, y_{bi} .

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) O_K A + y_{bi} \quad (6.2)$$

donde: s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, y la eficiencia del detector, así como del arreglo óptico dispuesto en el equipo; K representa el conjunto de índices de Miller: $h k l$ para una reflexión de Bragg; L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad; ϕ es una función de perfil para la reflexión (gaussianas, lorentzianas, pseudo-Voigt), además contendrá el factor de asimetría; $2\theta_i$ es el ángulo de difracción experimental próximo a una posición de Bragg teórica $2\theta_k$; O_K es un término de orientación preferencial, importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada; A es un factor de absorción que depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción, en el caso más conveniente (disposición Bragg-Brentano de muestra gruesa), A es constante para todo el

patrón y es usualmente incluido en el factor de escala; F_K es el factor de estructura para la K -ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \text{sen}^2 \theta / \lambda^2] \quad (6.3)$$

donde: h, k, l son los índices para la K -ésima reflexión; x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo; N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos; f_j es el factor de forma atómica (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo; B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j -ésimo átomo, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X , y λ la longitud de onda de la radiación utilizada.

Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase con FullProf incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones, como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red. También permite el refinamiento de varias fases de forma simultánea.

Puesto que la función S_y depende principalmente de parámetros estructurales e instrumentales (representados por el vector $P = \{P_1, P_2, \dots, P_n\}$), se aplica una rutina de minimización para calcular el mejor conjunto de parámetros (el vector $P' = \{p_1', p_2', \dots, p_n'\}$) que harán la cantidad S_y tan pequeña como sea posible.

$$\frac{\delta S_y}{\delta P_i} = 0$$

Esto significa que el método de Rietveld no es más que un proceso de minimización: el método de Rietveld refina el vector P al vector P' , pero no agrega información que no haya sido originalmente ingresada.

6.2. Funciones usadas en el modelamiento de Rietveld

En el refinamiento por el método de Rietveld es necesario hacer uso de una función perfil que modele los picos de difracción, funciones que modelen el ancho a media altura, la asimetría, orientación preferencial, el fondo, etc. Algunas de esas funciones son descritas a continuación.

➤ Función Perfil

Como ya se expuso en el capítulo 5, para la descripción del pico de difracción se usan diferentes funciones analíticas, tales como: Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt y Pearson VII. Estas funciones perfil son típicamente descritas por tres parámetros, su posición (2θ), una intensidad (I_0), y el ancho de la función, representado por el ancho a media altura (FWMH).

Usualmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una Pseudo - Voigt, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción (producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales en la disposición aleatoria de la muestra en polvo), es mejor descrito por una función lorentziana; mientras que las contribuciones a la forma del pico debido a factores instrumentales pueden serlo mediante una función Gaussiana. Varios trabajos¹⁰ muestran que el carácter lorentziano de la forma de los picos se incrementa con el ángulo de difracción, por lo cual la función pseudo-Voigt se hace en funciones de 2θ . Por lo anterior, en la función pseudo-Voigt el parámetro de "gaussianidad", η , que define el perfil del pico entre las formas límite gaussiana ($\eta = 0$) y lorentziana ($\eta = 1$) es ajustado al patrón de difracción como una función lineal del ángulo 2θ , así:

¹⁰ Young, R. A., & Wiles, D. B. (1982). Profile shape functions in Rietveld refinements. *Journal of Applied Crystallography*, 15(4), 430-438.

Ahtee, M., Unonius, L., Nurmela, M., & Suortti, P. (1984). A Voigtian as profile shape function in Rietveld refinement. *Journal of applied crystallography*, 17(5), 352-357.

Stinton, G. W., & Evans, J. S. (2007). Parametric rietveld refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 40(1), 87-95.

$$\eta = \eta_0 + (2\theta)X \quad (6.4)$$

➤ **Ancho a media altura**

El ancho completo a media altura (FWMH), ha sido típicamente modelado mediante la siguiente función:

$$FWMH^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (6.5)$$

Donde U, V, W son los parámetros a refinar. Los valores de $FWMH$ obtenidos en la ecuación anterior serán tomados por la función pseudo-Voigt para ambas componentes, gaussiana y lorentziana.

6.3. Tratamiento del background

La línea de base (o fondo) en un difractograma tiene un comportamiento no lineal, lo que se debe principalmente a cinco factores: dispersión de la muestra (la cual se observa para bajos ángulos de 2θ , cuando existe demasiada divergencia del haz de rayos X), fluorescencia de la muestra, presencia de importantes cantidades de material amorfo en la muestra o la dispersión ocasionada por el aire (el cual tiene efectos significativos para valores bajos de θ).

La intensidad de la línea base, y_{bi} , en el i -ésimo paso puede ser definida así: (i) creando manualmente una tabla que proporcione estos valores durante cada paso, (ii) mediante una interpolación lineal entre puntos que se seleccionan del patrón de difracción, o (iii) una función que la modele.

Una función fenomenológica simple que ha sido ampliamente usado, es una polinomial de quinto orden:

$$B_{(i)} = BK_0 + BK_1 \left[\frac{2\theta}{bkpos} - 1 \right] + \dots + BK_5 \left[\frac{2\theta}{bkpos} - 1 \right]^5 \quad (6.6)$$

donde $bkpos$ es el ángulo 2θ a partir del cual el fondo se modela con el polinomio, y además los parámetros a refinar son los Bk_j ($j = 0, \dots, 5$).

6.4. Estimación de la validez del ajuste por el método de Rietveld.

A continuación, vamos a escribir algunos de los criterios numéricos utilizados en el método de Rietveld para estimar la validez de un ajuste:

$$R_{exp} = \frac{\sum_i |I_{oi}^{1/2} - I_{ci}^{1/2}|}{\sum_i |I_{oi}^{1/2}|} \quad (6.7)$$

$$R_p = \frac{\sum |I_i(obs) - I_i(calc)|}{\sum |I_i(obs)|} \quad (6.8)$$

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum |W_i(I_i(obs) - I_i(calc))|^2}{\sum W_i |I_i(obs)|} \right\}^{1/2} \quad (6.9)$$

donde I_K es la intensidad asignada a la K -ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento. En la expresión para R_{exp} el "obs" (de observado) se pone entre comillas porque la intensidad de Bragg, I_K , es raramente observada directamente; más bien los valores de I_K son obtenidos del total de intensidades observadas en una mezcla de reflexiones individuales superpuestas, de acuerdo a las razones de éstas en el patrón calculado.

Desde un punto de vista puramente matemático, R_{WP} es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada. Por otra parte, este parámetro se ve muy influenciado por la función elegida para el ajuste del perfil del pico.

Otro parámetro a tener en cuenta es la "bondad del ajuste", χ :

$$\chi = [S_y / (N - P)]^{1/2} = \frac{R_{WP}}{R_e} \quad (6.10)$$

Donde,

$$R_e = [(N - P) / \sum_i W_i y_i^2 (obs)]^{1/2} \quad (6.11)$$

donde N es el número de datos y P el número de parámetros. Un valor de $\chi \leq 1.3$ se considera normalmente como satisfactorio. De todas formas, debemos tener en cuenta que un valor muy pequeño de χ puede deberse a un alto valor de R_e debido a un tiempo de toma de datos insuficiente, o a un valor muy bajo de R_{WP} , que puede aparecer cuando tenemos un fondo muy grande. Por lo tanto, los valores obtenidos para esos factores constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio, pero en ningún caso deben sustituir al juicio crítico de una persona familiarizada con este tipo de ajustes.

6.5. Pasos a Seguir Usando el Programa Fullprof Suite.

Antes de iniciar el proceso de refinamiento, se crea una carpeta (por ejemplo, con el nombre de la muestra) que debe contener el archivo .DAT de los datos del difractograma a analizar. En esta carpeta se guardará todos los archivos generados durante el proceso de refinamiento.

6.5.1. Difractograma de una Muestra con Una Sola fase.

➤ Paso 1: Archivo CIF

Inicialmente se ingresa a la página de la base de datos Crystallography Open Data base (COD), tal como se muestra en la figura 6.1, para encontrar información de la muestra a analizar: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>. Se elige la ventana "Search" (buscar) para encontrar difractogramas de los compuestos en la muestra.

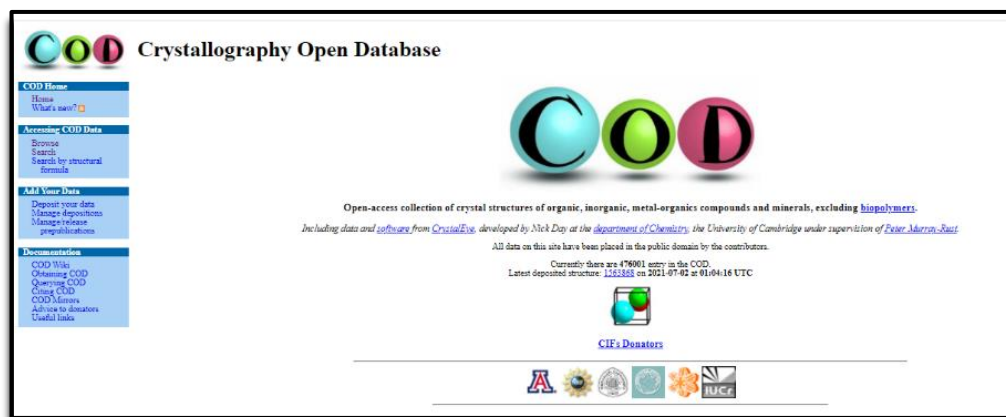


Figura 6.1. Página de la base de datos, Crystallography Open Data base COD, que permite buscar difractogramas de diversos compuestos.

Como respuesta se obtiene una tabla que requiere datos de la muestra. En la columna 2, fila 10 (solicita 1 a 8 elementos) se escriben los elementos componentes de los compuestos presentes. En la fila 13 se limita la búsqueda, es decir se coloca el mínimo y el máximo de elementos, de acuerdo con las posibles fases que se hayan formado y se da click en “send”. En el ejemplo que se trabajará, la muestra corresponde a polvo nanocristalino comercial de $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_x$ (óxido de Ce dopado con Gd) que fue calcinado a 900°C . Los elementos a entrar en la columna 2, fila 10, serán Ce, Gd, O. El mínimo de elementos a buscar es 2 y el máximo es 3, tal como aparece en la figura 6.2.

Search by COD ID:

Search

OpenBabel FastSearch:
Enter SMILES:

Search

Note: substructure search by SMILES is currently available in a subset of COD containing 206328 structures.

text (1 or 2 words)	<input style="width: 100%;" type="text"/>
journal	<input style="width: 100%;" type="text"/>
year	<input style="width: 100%;" type="text"/>
volume	<input style="width: 100%;" type="text"/>
issue	<input style="width: 100%;" type="text"/>
DOI	<input style="width: 100%;" type="text"/>
Z (min, max)	<input style="width: 50%;" type="text"/> <input style="width: 50%;" type="text"/>
Z' (min, max)	<input style="width: 50%;" type="text"/> <input style="width: 50%;" type="text"/>
chemical formula (in Hill notation)	<input style="width: 100%;" type="text"/>
1 to 8 elements	<input style="width: 20%;" type="text"/> Ce <input style="width: 20%;" type="text"/> Gd <input style="width: 20%;" type="text"/> O <input style="width: 20%;" type="text"/>
NOT these elements	<input style="width: 20%;" type="text"/> <input style="width: 20%;" type="text"/> <input style="width: 20%;" type="text"/> <input style="width: 20%;" type="text"/>
volume min and max	<input style="width: 50%;" type="text"/>
number of distinct elements min and max	<input style="width: 20%;" type="text"/> 2 <input style="width: 20%;" type="text"/> 3
filters	<input type="checkbox"/> has F _{obs} <input type="checkbox"/> include duplicate entries <input type="checkbox"/> include entries with errors

Figura 6.2. Tabla resultante de ingresar a la opción search. En la columna 1 fila 10 están por separado los elementos del compuesto de Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}. y en la fila 13 se limitan los valores mínimos y máximos de elementos a buscar.

Se despliega una lista de archivos (CIF) que corresponden a diferentes compuestos de los elementos listados en la tabla anterior (figura 6.2). Se elige el que corresponda al compuesto de interés, para el caso, el 1541474 CIF Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}.

El archivo CIF hallado se descarga en la carpeta creada inicialmente. Tanto los datos, como la información descargada de la página COD, se deben guardar en la misma carpeta, ya que es un requerimiento del software.

ID de COD ▲	Enlaces	Fórmula ▲	Grupo espacial ▲	Parámetros de celda	Volumen celular ▲	Bibliografía
1541472	CIF	Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{1.95}	Fm-3m	5,418; 5,418; 5,418 90; 90; 90	159.044	Brauer, G.; Gradinger, H. Ueber heterotype Mischphasen bei Selteneroxyden. I <i>Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie</i> , 1951 , <i>260</i> , 268-277
1541474	CIF	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	Fm-3m	5,423; 5,423; 5,423 90; 90; 90	159.485	Brauer, G.; Gradinger, H. Ueber heterotype Mischphasen bei Selteneroxyden. I <i>Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie</i> , 1951 , <i>276</i> , 280-286
1562990	CIF	Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{1.95}	Yo-un-3	10,842; 10,842; 10,842 90; 90; 90	1274.47	Artini, Cristina; Costa, Giorgio A.; Pani, Marcella; Lausi, Andrea; Plaisier, Jasper Caracterización estructural del sistema mixto CeO ₂ /Gd ₂ O ₃ mediante difracción de rayos X sincrotrón <i>Journal of Solid State Chemistry</i> , 2012 , <i>190</i> , 24-28
1562991	CIF	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	Yo-un-3	10,8544; 10,8544; 10,8544 90; 90; 90	1278.84	Artini, Cristina; Costa, Giorgio A.; Pani, Marcella; Lausi, Andrea; Plaisier, Jasper Caracterización estructural del sistema mixto CeO ₂ /Gd ₂ O ₃ mediante difracción de rayos X sincrotrón <i>Journal of Solid State Chemistry</i> , 2012 , <i>190</i> , 24-28
1562992	CIF	Ce _{0.7} Gd _{0.3} O _{1.85}	Yo-un-3	10,8642; 10,8642; 10,8642 90; 90; 90	1282.31	Artini, Cristina; Costa, Giorgio A.; Pani, Marcella; Lausi, Andrea; Plaisier, Jasper Caracterización estructural del sistema mixto CeO ₂ /Gd ₂ O ₃ mediante difracción de rayos X sincrotrón <i>Journal of Solid State Chemistry</i> , 2012 , <i>190</i> , 24-28

Figura 6.3. Lista de diversos compuestos que contienen los mismos elementos de la muestra a analizar.

➤ **Paso 2: Software fullprof.**

Se descarga el software fullprof de

<https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>. Se elige el archivo que se acople mejor al computador en el que se ejecutará, por ejemplo, **FullProf_Suite Windows (64 bits)**.

Se abre el software fullprof y se elige la opción “Run Winplotr”, tal como se ilustra en la figura 6.4.

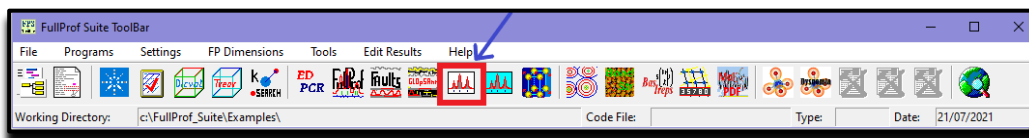


Figura 6.4. Al abrir el software Fullprof se obtiene una ventana con múltiples opciones. De todas ellas se escoge la opción “Run Winplotr”.

En Run Winplotr entramos en la opción “File” y seleccionamos la opción “open pattern file”, tal como se indica en la figura 6.5.

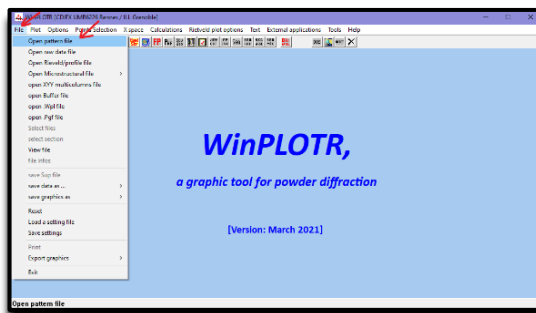


Figura 6.5. La ventana que resulta después de haber ingresado a Run Winplort exhibe varias opciones. En “File” se elige la opción “open pattern file”.

Una vez seleccionada esta opción se debe especificar el tipo de formato en el que se tienen los datos. Los dos formatos más comunes son:

- ❖ “free” en el que los valores por extenso corresponden a las intensidades y para los ángulos sólo se especifican los valores límite del ángulo de bragg y el paso entre ellos, por ejemplo, “20.0 - 0.01 - 99.0”: el ángulo va de 20° a 99° variando cada 0.01° (resaltado con una flecha verde en la figura 6.6).
- ❖ “x,y , data” en el cual los datos de ángulos e intensidades están en dos columnas (resaltado con una flecha morada en la figura 6.6), tal como se observa en la figura 6.6.

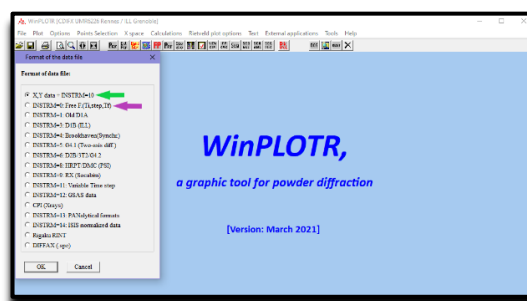


Figura 6.6. Para el caso del compuesto $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$. se escoge el tipo de formato “X, Y data” ya que los datos se encuentran guardados en dos columnas.

Se oprime “OK” y como respuesta se despliega una ventana que permite buscar la carpeta donde se han guardados los datos (.dat) del difractograma del compuesto y se selecciona “abrir” para dar al programa todos los datos experimentales, tal como se ilustra en la figura 6.7.

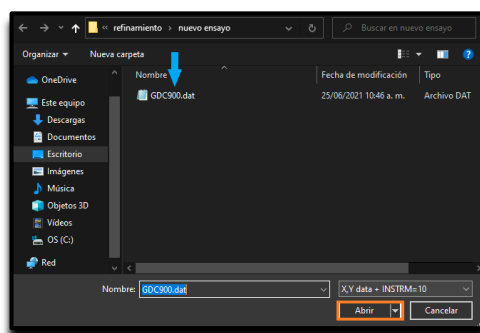


Figura 6.7. Ventana resultante después de especificar el tipo de datos del compuesto permitiendo abrir la carpeta donde se guardan los datos del compuesto a refinar.

Una vez cargados los datos se obtiene el difractograma de la muestra, tal como se observa en la figura 6.8.

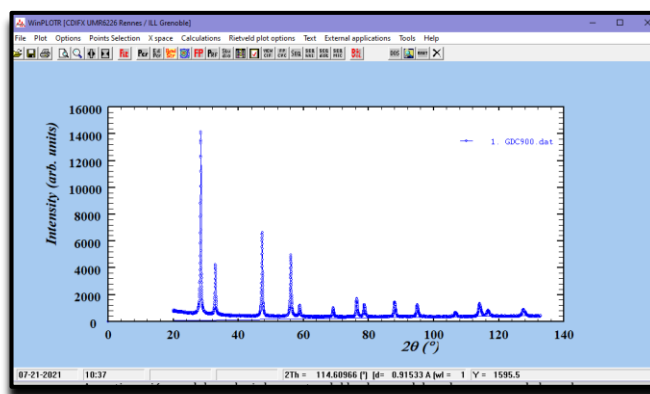


Figura 6.8. Difractograma del compuesto $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$.

A continuación, se deben elegir los puntos del background; hay dos maneras de hacerlo: que el programa genere el background de manera automática; seleccionar manualmente los puntos. En este documento se elegirá la segunda alternativa ya que el objetivo es seleccionar

la mayor cantidad de puntos. Se elige la opción “point selection” y se selecciona “select background point”. Los pasos anteriores se ilustran en la figura 6.9.

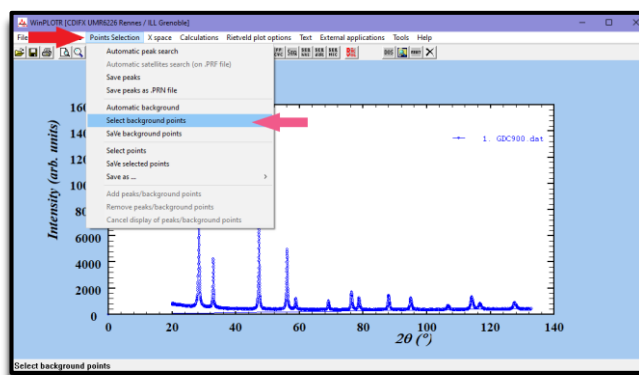


Figura 6.9. En la alternativa “point selection” se selecciona la opción “select background points” para seleccionar los puntos de la línea base.

Esta opción permite escoger con el puntero los puntos del background tal como se ilustra en la figura 6.10. Una vez escogidos los puntos del Background, se deben guardar en la misma carpeta donde está la demás información, se selecciona la opción “save background points” en “points selection”, tal como se indica en la figura 6.11. una vez selecciona esta opción, se abre una pequeña ventana que pregunta “Save background Points?” (¿Guardar puntos del background?), a la cual se responde “Si”, nuevamente se despliega una ventana que va hacia la carpeta, donde se ha guardado toda la información. Se recomienda guardarlo con el nombre “Background”, tal como se ilustra en la figura 6.12.

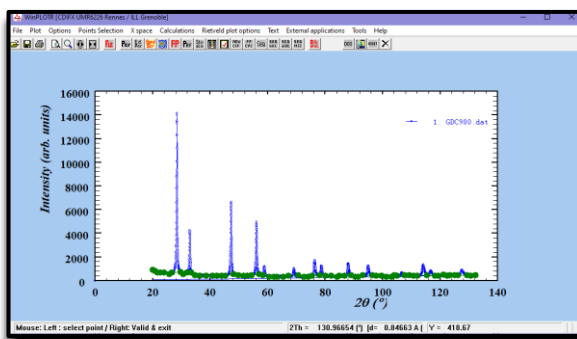


Figura 6.10. Una vez escogida la opción “select background point” permite por medio del cursor elegir cualquiera de los datos de la línea base del difractograma y cada punto que se escoge se va indicando como puntos verdes.

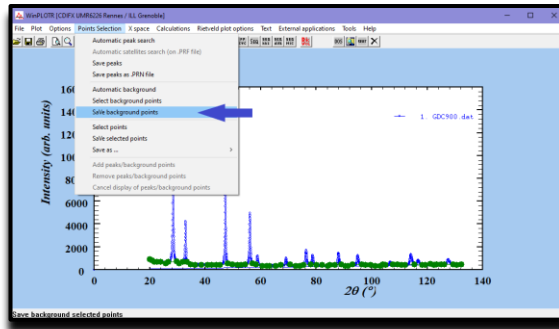


Figura 6.11. Los puntos verdes son los puntos del Background escogidos por medio del cursor y finalmente esos datos elegidos se guardan en la opción “save background points”.

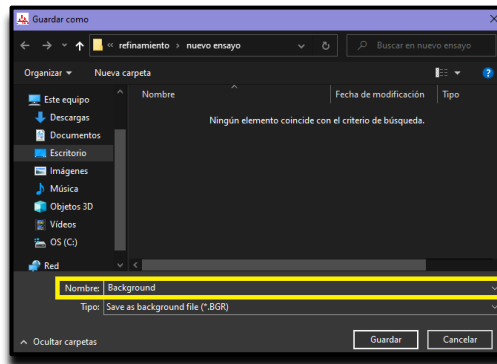


Figura 6.12. Ventana que permite abrir la carpeta, donde se ha guardado toda la información, para guardar los puntos del background se recomienda guardar el archivo con el mismo nombre.

Cuando ya se haya guardado los puntos del background, se cierra esta ventana dando click en “X”, que aparece en la parte superior derecha de la ventana, tal como ilustra en la figura 6.13.

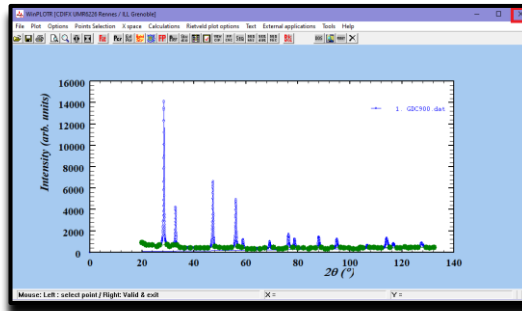


Figura 6.13. Después de seleccionar y guardar los datos de la línea base, la ventana es cerrada a partir de la “X” que se encuentra en la esquina derecha superior de la ventana.

➤ **Paso 3: Inicio del refinamiento.**

Para empezar con el refinamiento, se selecciona en la ventana de entrada de fullprof, la opción “Run EdPCR”, tal como se ilustra en la figura 6.14. Como respuesta, se abre la ventana “Editor of PCR Files”, (figura 6.15) con distintas opciones, siendo las de interés las que se usaran en el proceso de refinamiento. Esta ventana es de especial interés y será de uso recurrente durante el proceso.

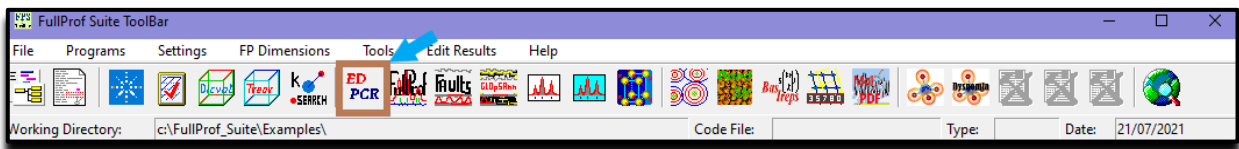


Figura 6.14. Ventana inicial del programa Fullprof suite, la opción de “Run EdPCR” es la adecuada para hacer refinamiento.

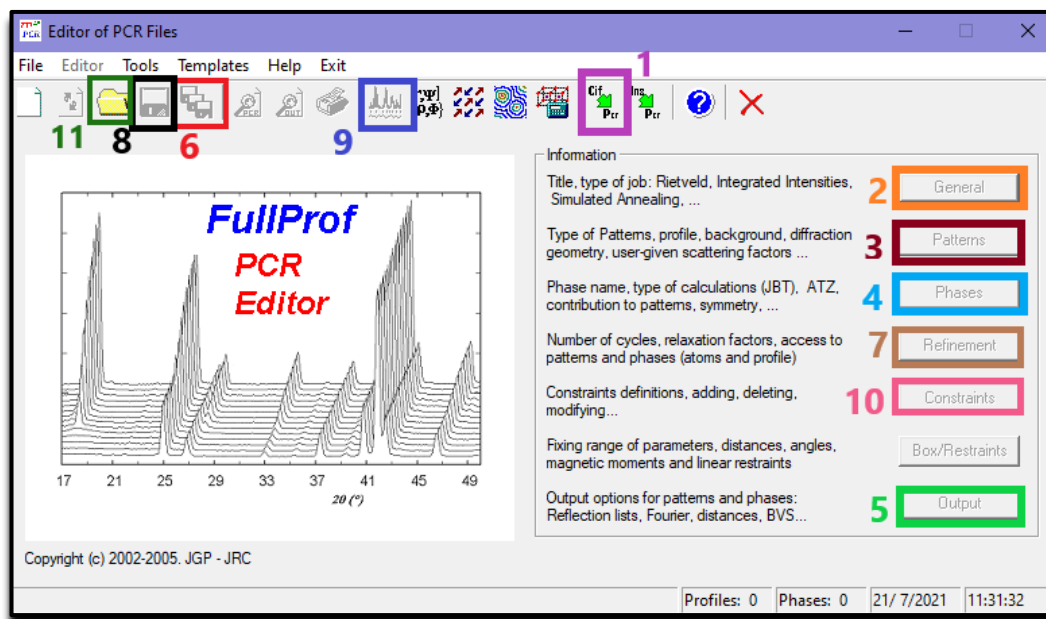


Figura 6.15. Ventana principal “Editor of PCR Files” (EdPCR), resultante después de seleccionar la opción “Run EdPCR”.

En la figura 6.15, hay nueve opciones numeradas y resaltadas, que contienen la siguiente información explicada de manera general (la numeración a continuación es idéntica a la numeración de las opciones de la Figura 6.15):

1. “Load CIF file”: Es utilizado para convertir el archivo CIF a un archivo PCR, que es el que lee el software.
2. “General”: Esta opción permite dar un “title” (título) al ajuste que se va realizar, y optimizar los cálculos para las opciones particulares del refinamiento.
3. “Patterns”: Con esta opción se carga el archivo a refinar (.dat), se selecciona el tipo de radiación utilizada para la obtención del difractograma experimental, la forma del pico, el rango de los ángulos en el cual se desarrolló el experimento, la función para el ajuste del background, el tipo de geometría utilizada por el difractómetro y el monocromador utilizado.

4. “Phases”: En esta opción nuevamente se registra el tipo de radiación utilizada durante el experimento y la forma de pico.
5. “Output”: En esta opción se le indica al programa que cree un archivo de salida (OUT) que contendrá la información cristalográfica, resultado del refinamiento.
6. “Save data as...”: Permite guardar toda la información registrada en las anteriores opciones.
7. “Refinement”: En esta opción se eligen todos los parámetros a refinar.
8. “Save data”: Guarda los parámetros que se van seleccionando en “Refinement”
9. “Run Fullprof program”: En esta opción se corre el programa.
10. “Constraints”: Esta opción permite que el programa no refine el factor de temperatura diferente de los átomos que están en la misma posición.
11. “Open Data File”: Esta opción permite abrir archivos. pcr

A continuación, se especificará cada una de las secciones anteriormente mencionadas.

Al seleccionar la primera opción resaltada con el número “1” (CIF -> PCR) (figura 6.15) despliega una nueva ventana, que ingresa a la carpeta, donde se ha guardado el archivo “CIF”, tal como se ilustra en la figura 6.16.

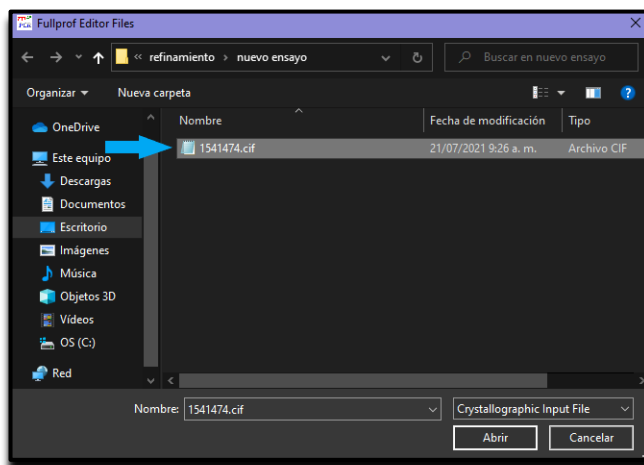


Figura 6.16. Ventana que permite cargar el archivo CIF guardado en la carpeta donde esta toda la información.

Una vez dando click en “Abrir”, se despliega una nueva ventana, en la cual se selecciona el tipo de radiación, para el caso se elige “X-ray” (rayos X), tal como se indica en la figura 6.17 y se da click en OK.

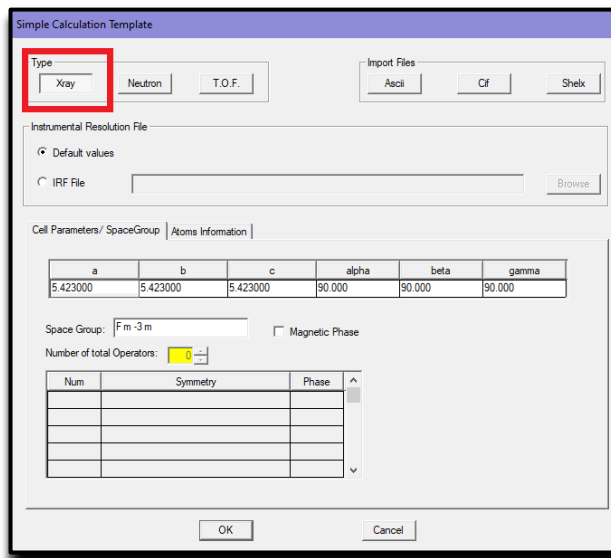


Figura 6.17. Ventana que permite escoger el tipo de radiación que se ha utilizado para los datos experimentales de la muestra $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$.

Posteriormente en la ventana “EdPCR” (figura 6.15) se elige la opción “2” (General). En esta opción aparece una ventana que solicita escribir un nombre para el ajuste “Title”, para el caso se eligió dar como título los elementos que conforman la muestra en estudio. Además, se selecciona el tipo de refinamiento que se va a realizar. También se debe seleccionar la opción “optimize calculations...” (optimizar los cálculos para las opciones particulares utilizadas en este trabajo) que aparece en la parte final de la ventana y se da click en el botón OK para aceptar los cambios y cerrar la ventana (figura 6.18).

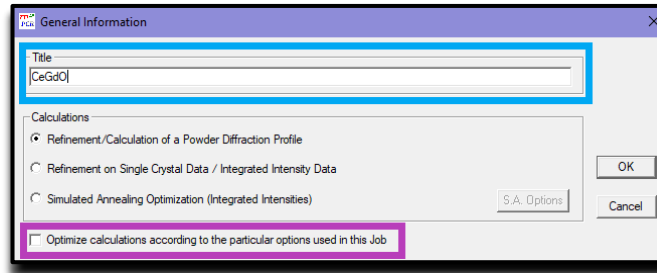


Figura 6.18. Ventana que solicita un título, el tipo de refinamiento que se va a realizar y permite seleccionar la optimización de los datos.

Luego se escoge la opción “3” (Patterns) que aparece en la ventana principal de “EdPCR” (figura 6.15), como respuesta se despliega la ventana “Patterns Information” (información del patrón) tal como muestra en la figura 6.19, en la cual se debe elegir la casilla “data file/peak shape” (archivo de datos/forma de pico) y se abre una nueva ventana con cuatro opciones, resaltadas en la figura 6.20.

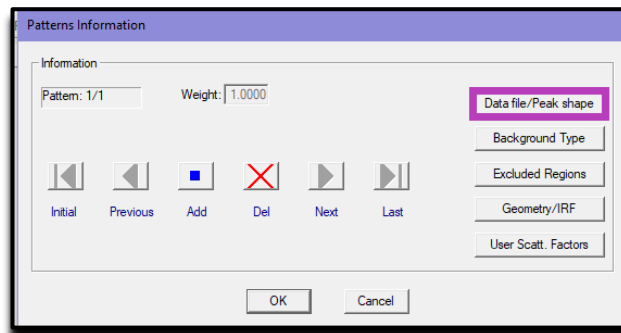


Figura 6.19. Ventana resultante después de seleccionar la opción “patterns”, donde se debe seleccionar la opción “Data File/ Peak shape”.

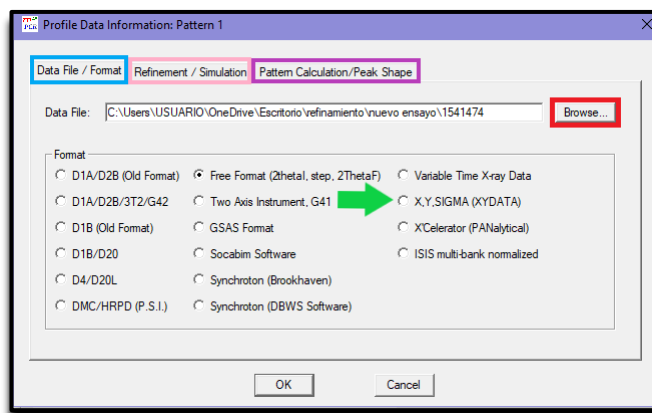


Figura 6.20. Ventana resultante después de ingresar en la opción “data file/peak shape” con cuatro de interés resaltadas en los recuadros.

En el icono “data file/format”, el programa pide el archivo de la muestra a refinar (.dat), que se busca con la opción “browse”. Como los datos han sido almacenados en dos columnas, se selecciona el formato “X,Y, SIGMA”.

Antes de darle click en OK para guardarlo, hay que dirigirse a la opción “refinement/simulation”, esta opción muestra nuevas casillas, donde se selecciona la radiación que se utilizó para la obtención del difractograma, para el caso “X-ray” (figura 6.21).

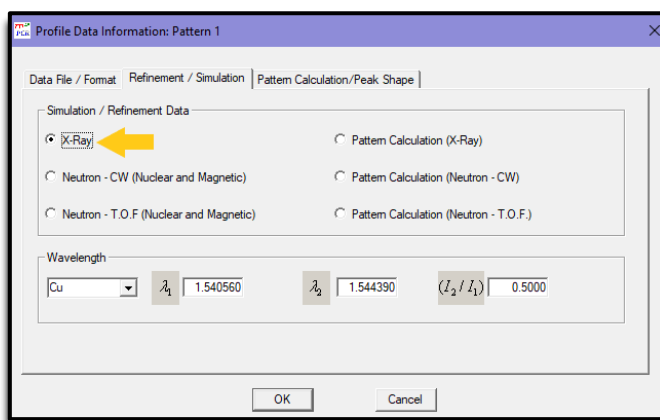


Figura 6.21. Para el compuesto $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$, se selecciona “X-ray”, que indica que la muestra fue analizada a partir de rayos X

A continuación, en la misma ventana ingresamos a la opción “patter Calculation/peak shape”. Se abre una nueva ventana en la cual se debe seleccionar la forma del pico (Peak Shape), eligiendo la opción “Pseudo-Voigt”. Además, en la casilla “Scattering Variable” se selecciona la opción “2Theta”; después se debe escribir el rango de los ángulos en el cual se realizó el experimento, siendo “Theta_min” para el ángulo menor y “Theta_max” para el ángulo mayor (para este ejemplo, 20 y 70, respectivamente). Finalmente, en la opción “Range of calculation of a single...” se debe escribir “15”, a seguir, se da click en OK para guardar los cambios.

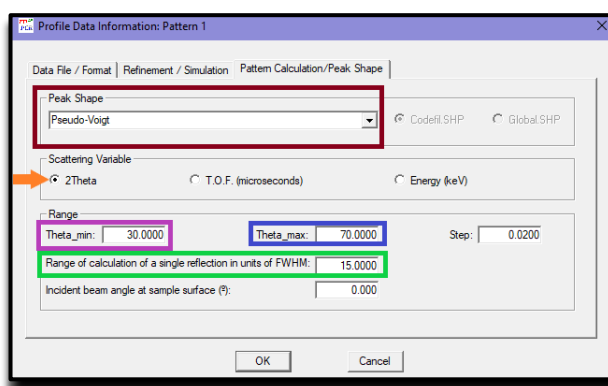


Figura 6.22. Seleccionar la forma de pico, escogiendo la opción “Pseudo-Voigt”, en la casilla “Peak Shape”. Además, se escribe el rango de los ángulos utilizados durante el experimento.

Se regresa a la ventana “Patterns Information” (Fig. 6.19) en la cual se selecciona la opción “Background type” (tipo de fondo), indicada en la figura 6.23. Esta opción despliega otra ventana que permite seleccionar la función de perfil para el background, tal como se ve en la figura 6.24.

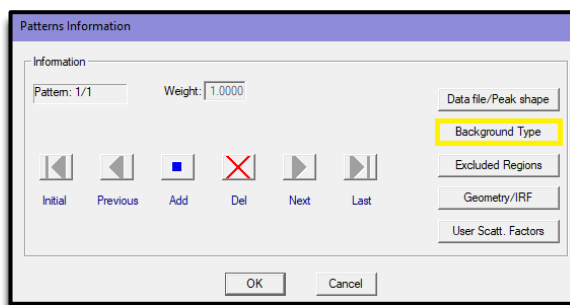


Figura 6.23. Una de las opciones de la ventana “Patterns”, donde la alternativa a seguir es la opción “Background Type”.

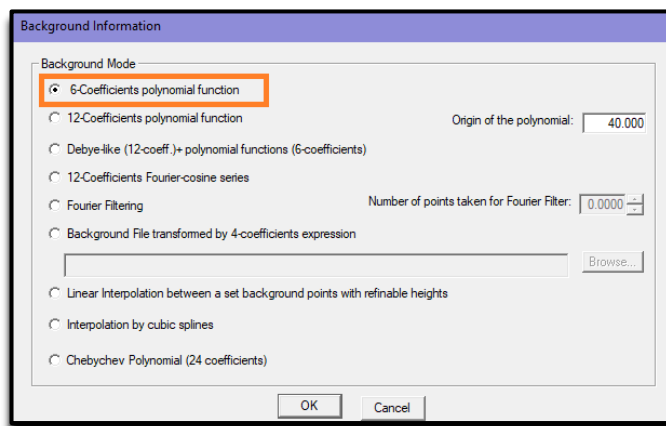


Figura 6.24. Ventana resultante después de seleccionar la opción “background Type” que permite elegir funciones polinómicas, para el caso de la muestra $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ se tomó la función polinómica de 6 coeficientes

Dando “OK” regresamos de nuevo a la anterior ventana, en la que se selecciona la opción “Geometry/IRF”, tal como se observa en la figura 6.25.

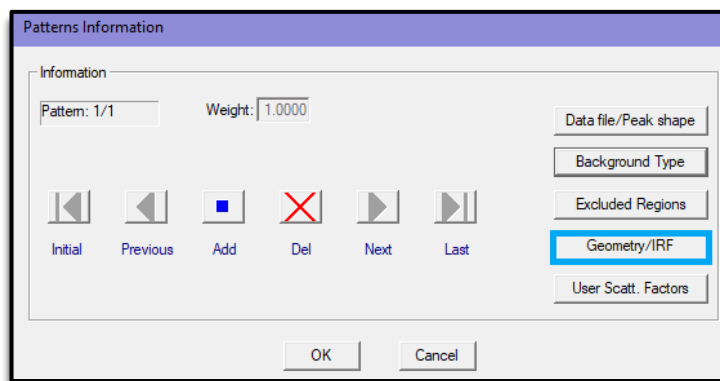


Figura 6.25. Ventana “Patterns Information” donde se selecciona la casilla “Geometry/IRF”.

Después se despliega una nueva ventana, donde se elige el tipo de geometría que fue utilizada por el difractor, en la casilla “Diffraction Geometry” se elige “Bragg-Brentano...”

(Geometría de Bragg-Brentano o Debye-Scherrer) y selecciona la opción “corrections”, tal como se indica en la figura 6.26.

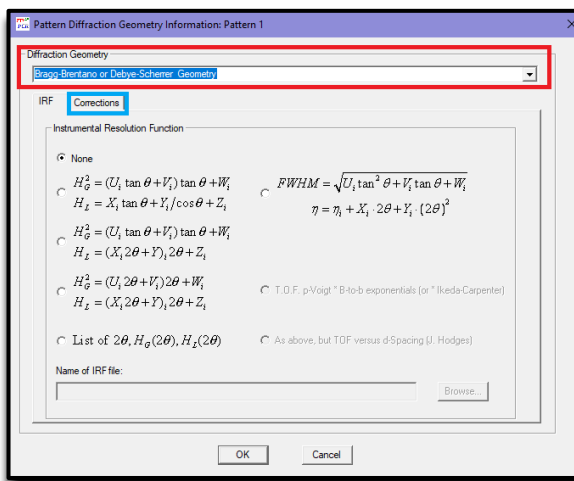


Figura 6.26. Ventana resultante después de seleccionar “ Geometry/IRF” donde se selecciona “Bragg-Brentano or Debye-Scherrer Geometry” y “Corrections”.

Como resultado, aparecen nuevas opciones, donde se da un valor de acuerdo con el monocromador que se utilizó para recoger los datos de la muestra (Figura 6.27). Para el caso en estudio fue utilizado un monocromador de grafito al que le corresponde el valor de 0.7998; en el caso de que el monocromador sea de germanio el valor adecuado es 0.89 y si no se utilizó monocromador, se escribe el número 1. Se guarda la información seleccionando OK. Nuevamente se da click en OK en la ventana de “patterns” y se regresa a la ventana principal “EdPCR” (figura 6.15) donde se elige la opción “Phases” enumerada como la opción “4” en la figura 6.15. A seguir se selecciona la casilla “contribution to patterns” (figura 6.28), la cual despliega una nueva ventana que permite registrar el tipo de radiación usado en el experimento, para el caso del compuesto $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ se elige “X-ray” y además en la siguiente casilla “peak shape” (forma de pico) se debe seleccionar la opción “Pseudo- Voigt”, tal como se muestra en la figura 6.29 y se da click en OK para aceptar los cambios y cerrar la ventana.

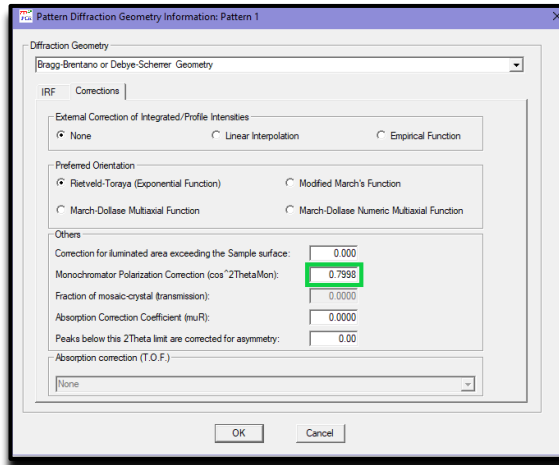


Figura 6.27. Ventana resultante después de entrar a la opción “corrections”. Para escribir el valor del monocromador utilizado (0.7998).

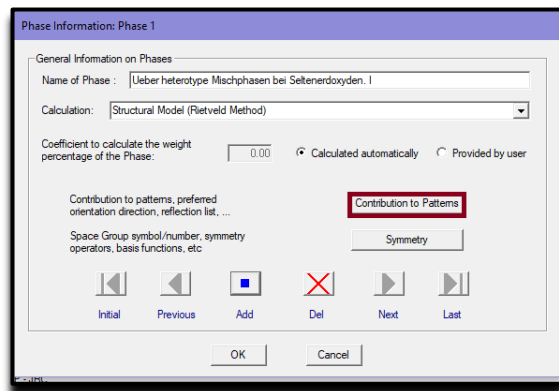


Figura 6.28. Ventana emergente (fase information) después de seleccionar la opción “phases” en la cual se selecciona la casilla “contribution to patterns”.

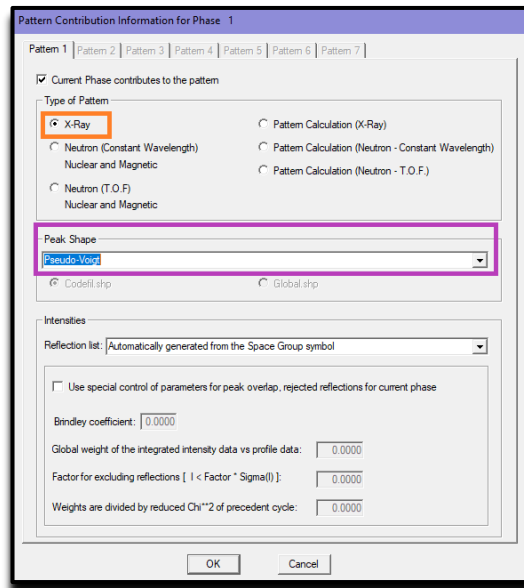


Figura 6.29. Ventana resultante después de seleccionar la opción “contribution to patterns” que permite elegir nuevamente el tipo de radiación y la función adecuada para ajustar la muestra. Para el difractograma analizado, se uso X-ray y la función para el ajuste es la “pseudo-Voigt”.

Nuevamente se da click en OK en la ventana “Phases Information” (figura 6.28) volviendo a la ventana inicial “EdPCR” (fig. 6.15.), se ingresa a la opción output enumerada como la opción “5” en la figura 6.15, lo que despliega una nueva ventana (Output information) en la que se selecciona la casilla “PCR Update” para elegir la opción “create CODFIL NEW” (crea un nuevo archivo para la información cristalográfica) y en la siguiente casilla “Output files” se marca la alternativa “Crystallographic Information File (CIF)” (archivo de información cristalográfica), que contendrá toda la información del refinamiento, tal como se muestra en la figura 6.30. A seguir damos click en “OK”.

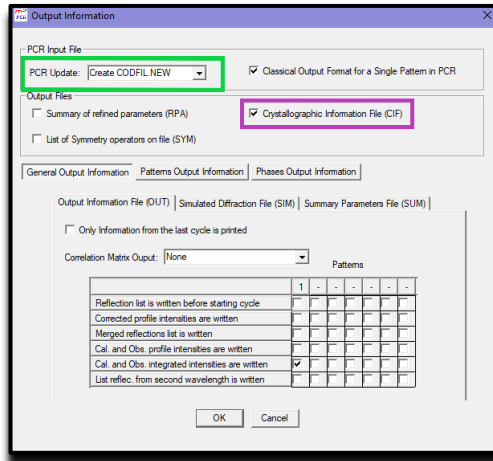


Figura 6.30. Después de seleccionar la opción “output” se tiene una nueva ventana para crear un nuevo archivo que contendrá la información cristalográfica de la muestra.

Posteriormente se guarda toda la información seleccionada desde la ventana principal “Run EdPCR” dando click en la casilla “save data as” enumerada como la opción “6” en la figura 6.15, representada por 3 diskettes; esta opción abre una nueva ventana, que permite guardar los datos; se sugiere nombrar este archivo como “prueba inicial”, tal como se ilustra en la figura 6.31. Este proceso debe hacerse 2 veces con un nuevo nombre, (por ejemplo, “refinamiento”) es decir, se tendrán 2 archivos con la misma información; el objetivo es contar con un respaldo.

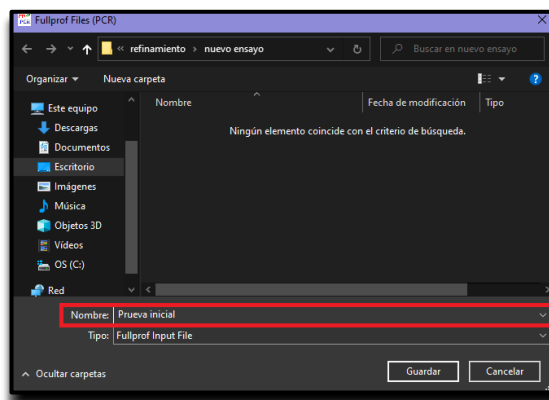


Figura 6.31. Ventana resultante después de haber dado click en “save data as”.

Finalmente, en la ventana del Editor of PCR Files (figura 6.15) se escoge la opción “refinement” enumerada como la opción “7”. Se despliega una nueva ventana donde en la primera casilla “Cycles of refinement” se especifican el número de ciclos para el refinamiento. Usualmente la función converge en menos de 30 ciclos, por lo cual puede ser un número adecuado. En la misma ventana se selecciona la opción “Profile” (figura 6.32); esta opción despliega una nueva ventana que permite seleccionar algunos parámetros a refinar, así (figura 6.33):

- ✓ En la casilla “Factors” se seleccionará el factor de escala: “Scale”
- ✓ En la casilla “Cell Parameters” se seleccionan los parámetros de celda: “a”, “b” y “c”
- ✓ En la casilla “FWHM Parameters” se selecciona el parámetro de forma de pico “W” (de la ecuación 6.5)

A continuación, se da OK para regresar nuevamente a la ventana “refinement”. Después se ingresa a la opción “Background”, tal como se ilustra en la figura 6.34a. Esta opción despliega una nueva ventana en la que se seleccionarán el termino independiente (d_0) y los dos primeros coeficientes para el perfil del Background (d_1 y d_2), tal como se ilustra en la figura 6.34b. Nuevamente se da click en “OK” para volver a la ventana de “refinement”.

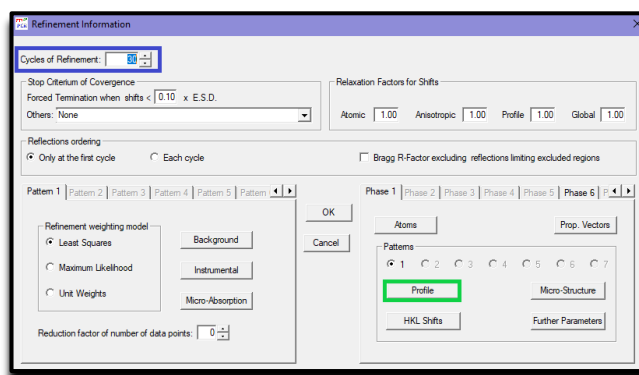


Figura 6.32. Ventana que se despliega después de seleccionar la opción refinement en la ventana inicial de “EdPCR”.

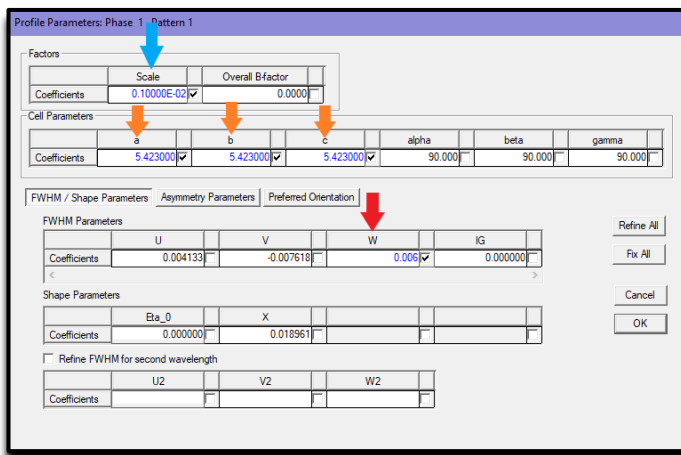
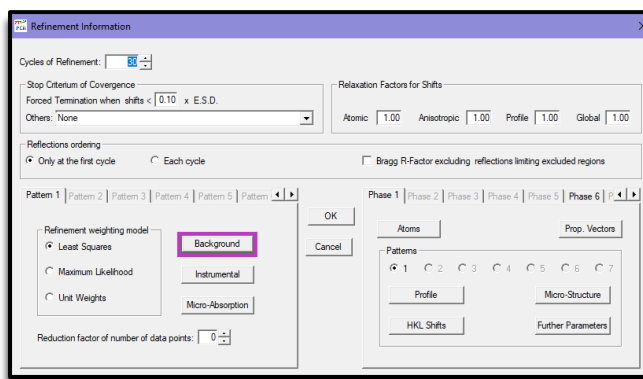


Figura 6.33. Ventana resultante al dar clic en la opción “profile” que permite seleccionar las casillas donde se encuentra el factor de escala, los parámetros de la celda y el parámetro de forma de pico “W”.

(a)



(b)

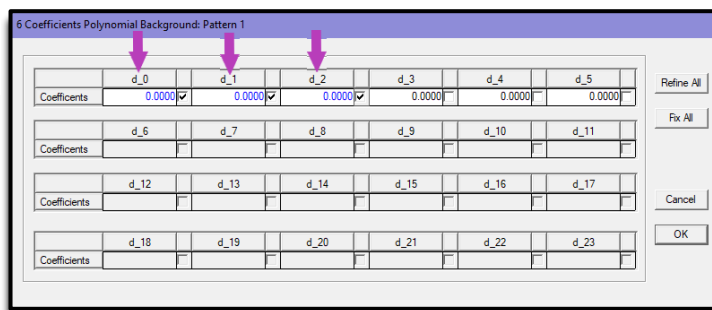


Figura 6.34. a) Ventana de la opción “Refinement” donde se selecciona la casilla “Background” **b)** Ventana resultante después de seleccionar la opción “Background” donde se eligen algunos polinomios del Background.

A continuación, se ingresa a la opción “instrumental” (figura 6.35a). Esta opción abre una nueva ventana donde se selecciona “Displacement” y “Transparency” para corregir errores instrumentales de desplazamiento y transparencia de la muestra, respectivamente (figura 6.45b); se da “OK” para guardar los parámetros seleccionados y cerrar la ventana.

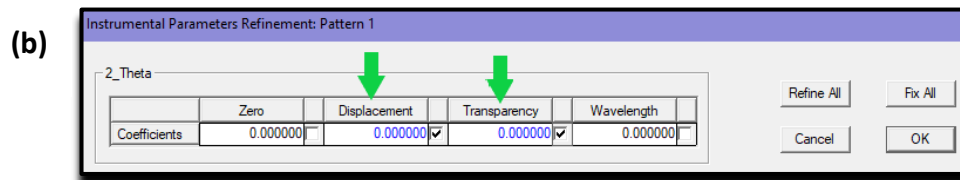
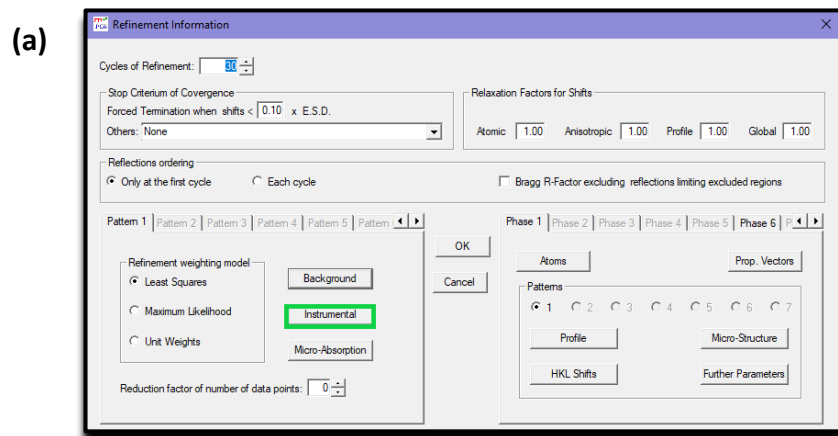


Figura 6.35. a) Ventana proveniente de a la opción” Refinement” donde se selecciona la casilla “instrumental” **b)** Ventana resultante después de seleccionar la opción “instrumental” donde salen el tipo de errores que pueden haber a la hora de analizar la muestra, por lo tanto se escoge el error de desplazamiento y el error de transparencia.

Posteriormente se da OK a la ventana de “refinement”, volviendo a la ventana principal “EdPCR”. En esta ventana se guardan los parámetros seleccionados dando click en la opción “save date” enumerada como la opción “8” en la figura 6.15, y después se corre el programa

para empezar a hacer el refinamiento, seleccionando la opción “Run fullprof program”

enumerada como la opción “9” y representada por el icono “” (Figura 6.15).

Como respuesta, se despliega una nueva ventana para cargar los datos a refinar (.dat), tal como se indica en la figura 6.36.

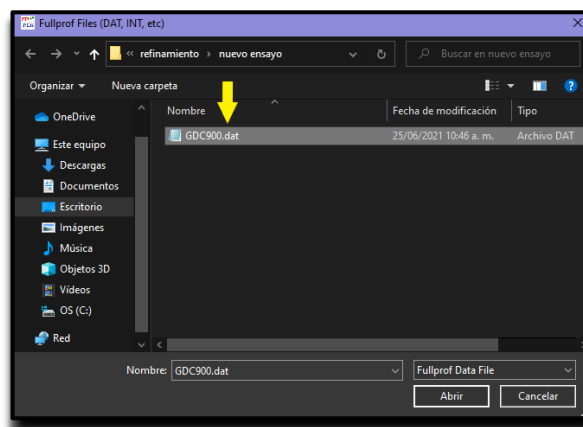


Figura 6.36. Ventana resultante de dar click en “Run fullprof program” para cargar los datos a refinar.

Al cargar los datos, el programa entrega como respuesta una tarjeta que contiene el ajuste del patrón de difracción experimental, tal como se indica en la figura 6.37.

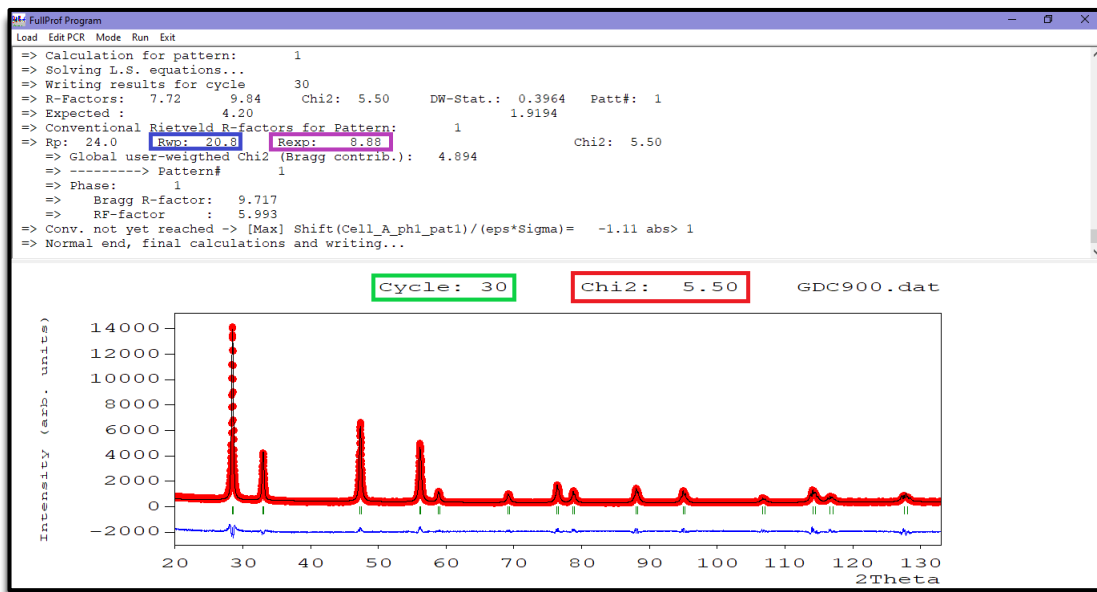


Figura 6.37. Difractograma arrojado por el programa que indican un ajuste del difractograma experimental con el difractograma estándar.

En la figura 6.37 el difractograma teórico se representa por una línea negra, el experimental con una línea roja y la diferencia entre ambos, por una línea azul. El valor de R_{wp} (ecuación 6.11) es “20.8”, el valor de R_{exp} (ecuación 6.9) es 8.88. Para un buen refinamiento, el valor de R_{wp} debe ser próximo al valor de R_{exp} , es decir, chi cuadrado, χ^2 (ecuación 6.12) debe ser próximo a 1. En este ajuste, R_{wp} y R_{wx} no son cercano y chi cuadrado (χ) es 5.50, por lo que se debe continuar con el refinamiento.

Se cierra la ventana de la figura 6.37, con lo que se despliega una pequeña ventana con la pregunta “Re-load PCR File?” (¿se desea volver a cargar el archivo?), a la cual se debe responder “Sí”, tal como se indica en la figura 6.38

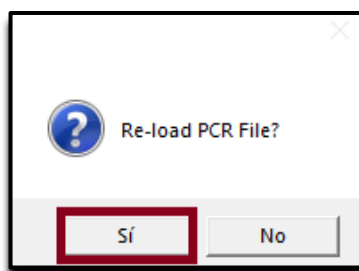



Figura 6.38. Ventana para volver cargar el archivo de datos experimentales.

Nuevamente se elige la opción “refinement” (Figura 6.15) para seleccionar más parámetros a refinar. Se ingresa a la casilla “profile” (Figura 6.32) que tiene seleccionados los parámetros ya refinados, y se elige un nuevo parámetro a refinar: Eta_0 (figura 6.39), parámetro de la función pseudo-voigt, mezcla de la contribución lorentziana y gaussiana. A continuación, se da “OK” para guardar el nuevo parámetro seleccionado y cerrar la ventana profile.

Una vez más se da click en “OK” en la ventana de “Refinement”(figura 6.34) para volver a la ventana principal “EdPCR”(Figura 6,15); se da click en el ícono del disket (guardar; opción 8) y se corre de nuevo el programa ( : opción 9), que entrega una nueva tarjeta de ajuste, con nuevos valores para chi cuadrado, R_{wp} y R_{exp} .

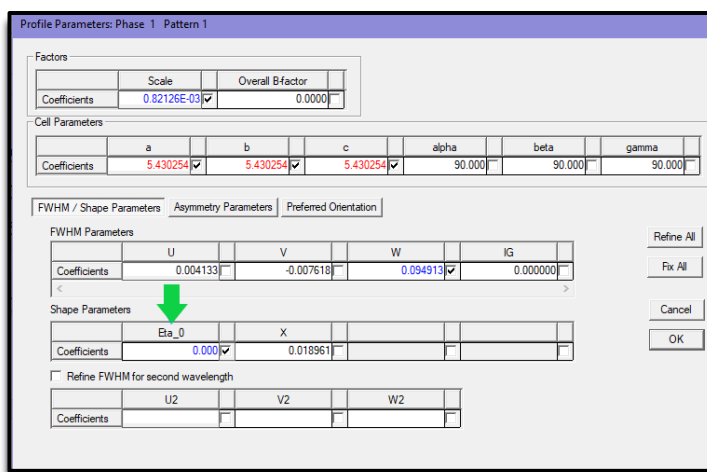


Figura 6.39. Selección del parámetro Eta_0 para refinar

Si los valores de chi cuadrado, R_{wp} y R_{exp} aún no están en un rango adecuado, se seleccionan nuevos parámetros para refinar, para esto se cierra la ventana de la figura 6.37 y nuevamente se elige “Si” en la ventana de la Figura 6.38 (Esta ventana se despliega cada vez que se cierra el resultado del refinamiento).

Volviendo a la ventana “Refinement” (figura 6.34) e ingresando a la opción “profile”(figura 6.32) se seleccionan parámetros de la función de ancho de pico: U (ecuación 6.5) y X

(ecuación 6.4). Además, se selecciona el parámetro “Overall B-Factor” (“overall”: el programa asume que la vibración es igual para todos los átomos), tal como se indica en la figura 6.40a. Se finaliza dando “OK” para regresar a la ventana “refinement”. A seguir se ingresa a la opción Background y se agregan los demás coeficientes del polinomio, tal como se indica en la figura 6.40b, y se da “OK” para regresar a la ventana “refinement” donde nuevamente se da “OK”. Se vuelve a la ventana principal “EdPCR” para dar guardar los nuevos parámetros y volver a correr el programa.

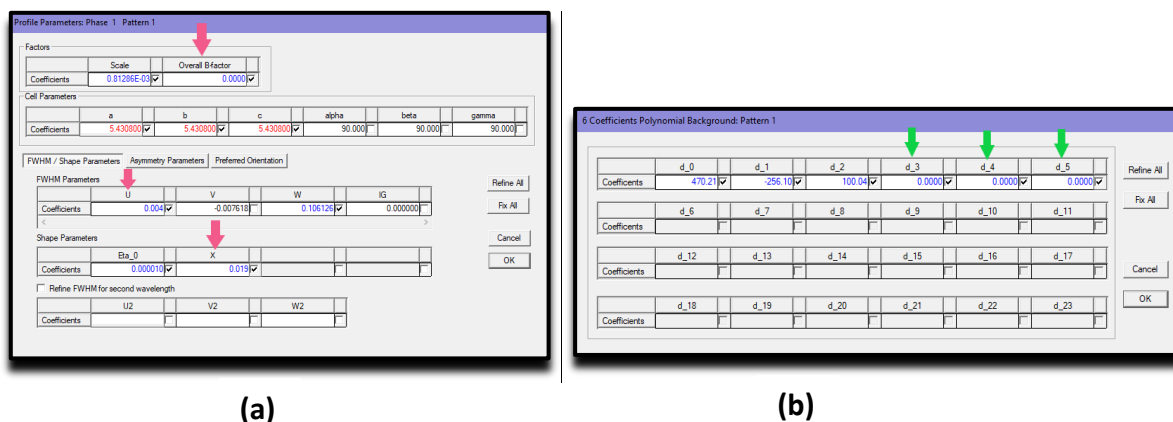


Figura 6.40 a) Nuevos parámetros seleccionados en la opción “profile” “U,” “X” y “Overall B factor”
b) Mas coeficientes polinomiales agregados al refinamiento.

Nuevamente como resultado el programa entrega una tarjeta equivalente a la mostrada en la figura 6.37, si aún el chi cuadrado no es suficientemente pequeño y los valores de R_{wp} y R_{exp} aún no son tan próximos, el siguiente parámetro a refinar es el otro parámetro de la función ancho de pico, V (ecuación 6.5). Para esto se sigue el mismo procedimiento anterior, regresando a la ventana principal “EdPCR” (Figura 6.15) para seleccionar la opción “refinement” e ingresar a la casilla profile (Figura 6.32) para seleccionar el parámetro V , tal como se indica en la figura 6.41.

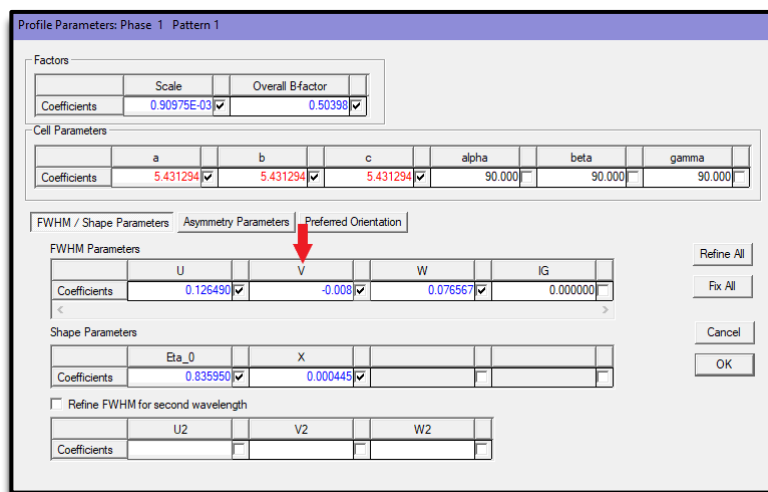
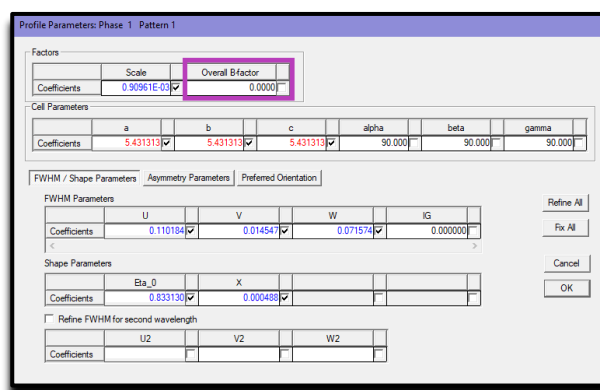
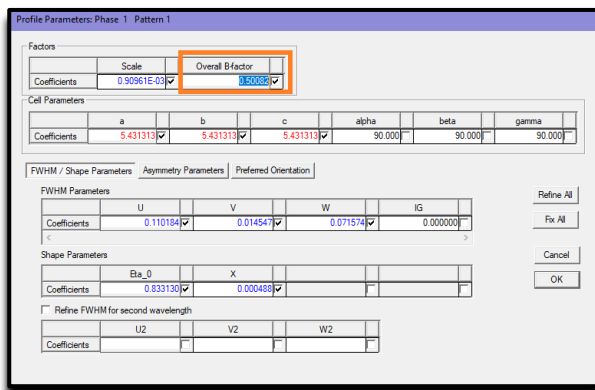


Figura 6.41. Selección del parámetro de ancho de pico V

Se da click en “OK” para cerrar la ventana y regresar a la ventana “Refinement” y de nuevo “OK”, con lo que se regresa a la ventana principal “EdPCR” (figura 6.15); se guarda la información y se corre el programa. Como resultado, se genera una nueva tarjeta de ajuste en la que se analiza si es necesario continuar con el refinamiento, de acuerdo con los valores de RWP, R_{exp} y χ^2 .

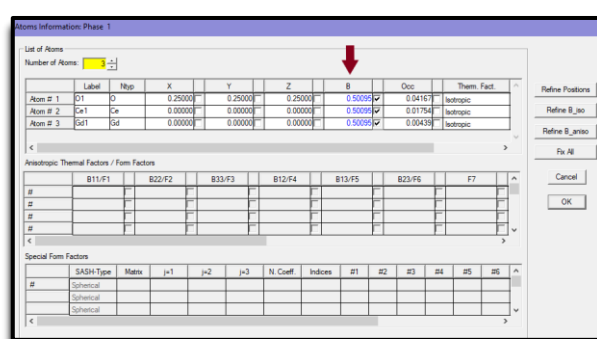
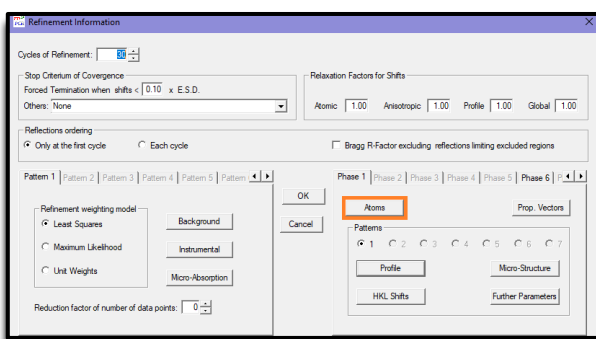
Continuando con el refinamiento, se selecciona la opción “Refinement”. En la opción “Profile” se “copia” (ctrl+c) el valor que se encuentra en la casilla “Overall B-factor” (figura 6.42a), se cambia este valor por cero y se desmarca para que no sea refinado (figura 6.42b). El objetivo es escribir este valor en la casilla correspondiente, para cada uno de los tres átomos del compuesto. Para ello se cierra la ventana dando “OK” en profile. A continuación, en la ventana “Refinement” se selecciona la opción “Atoms” (figura 6.43a), lo que despliega una nueva ventana que contiene 3 tablas; en la primera tabla, séptima columna (denotada como “B”) se “pega” (ctrl+v) para cada átomo el valor copiado de “Overall B-factor” (figura 6.43b) y se da click en “OK” para guardar los cambios y cerrar la ventana. Nuevamente se da “OK” en la ventana “refinement” para regresar a la ventana principal “EdPCR” (Figura 6.15).



(a)

(b)

Figura 6.42. Ventana “Profile” **(a)** Se copia el valor de “Overall B-Factor”; **(b)** Se cambia a “cero” este valor y se desmarca para no ser refinado.



(a)

(b)

Figura 6.43. **(a)** Ventana “Refinement” donde se selecciona la opción “Atoms”. **(b)** Ventana que se despliega después de elegir la opción “Atoms”, donde en la primera tabla columna 7 “B” se pega el valor de “Overall b factor” para cada uno de los átomos y se seleccionan para ser refinados.

Con el proceso anterior, el programa refinará cada vibración atómica por separado; ya que la muestra corresponde a óxido de cerio dopado con gadolinio (Gd), donde iones de Ce fueron reemplazados por iones de Gd, ambos iones ocupan las mismas posiciones, por lo que se les puede asociar el mismo coeficiente de vibración y diferente al del oxígeno. Lo anterior se especifica en el programa, eligiendo en la ventana principal “EdPCR” (Figura 6.15) la casilla “constrains” (restricciones), opción 10 en la figura 6.15. Se abre la ventana correspondiente (Fig. 6.44) y se selecciona la pestaña “Atomic Parameters” y la casilla “New Constrain Relation”, tal como ilustra en la figura 6.44. Se despliega una nueva ventana donde

se elige la opción “Biso_Ce1_Ph1”, tal como indica en la figura 6.45a y se da click en “OK” para cerrar y guardar los cambios.

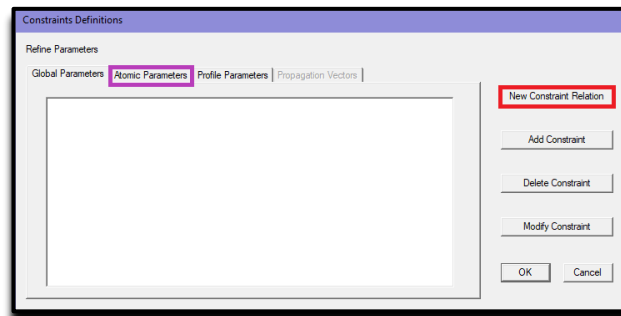
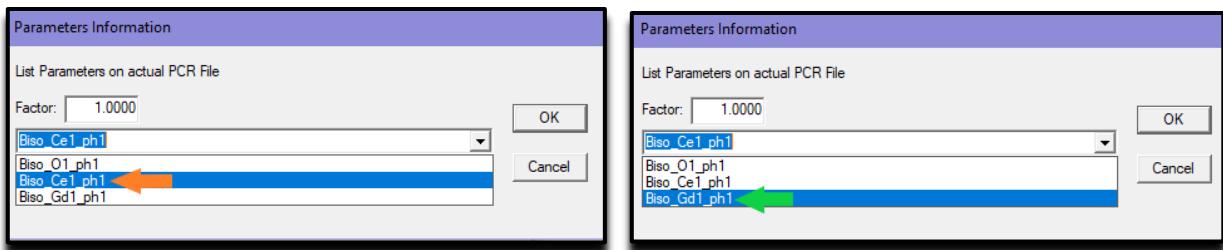


Figura 6.44 Ventana resultante después seleccionar la opción “constrains”(restricciones). Se elige la pestaña “Atomic Parameters” (Parámetros atómicos) y se selecciona la opción “New constrains relation”(Nueva relación de restricciones).



(a)

(b)

Figura 6.45. Ventana “Parameters Information” (a) Después de seleccionar la opción “New Constrain Relation”: se elige la opción para el Ce, “Biso_Ce1_Ph1”; **(b)** Después de seleccionar la opción “Add Constrains”: se elige la opción para el Gd, “Biso_Gd1_Ph1”

Como resultado, en la ventana “Constraints Definition” aparece la elección hecha, es decir, “Biso_Ce1_ph1” (resaltada por un recuadro naranja en la figura 6.46).

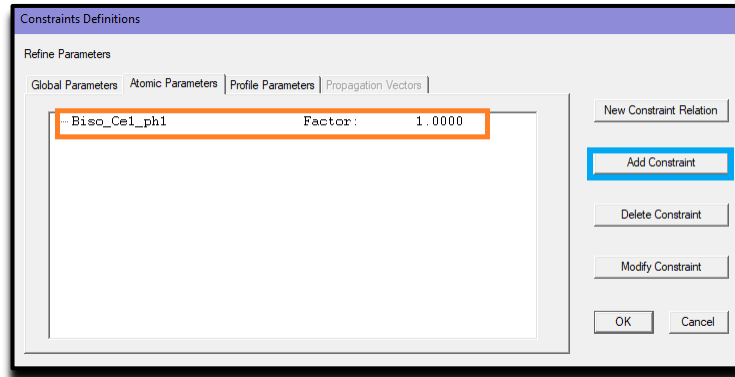
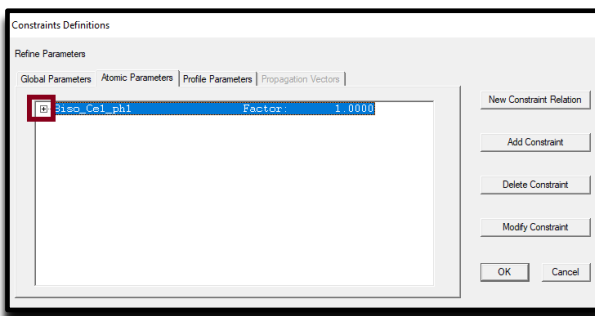


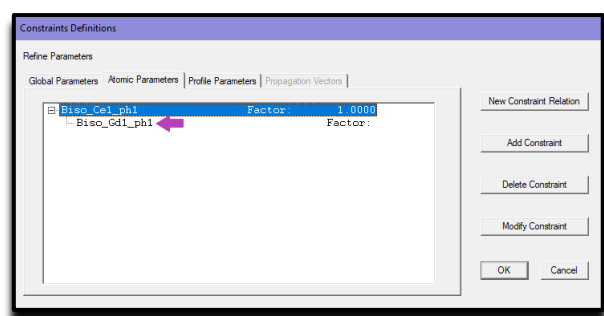
Figura 6.46. En la ventana “constrains definitions” aparece “Biso_Ce1_ph1”.

Como ya se estableció que al Ce y Gd se les asigna el mismo coeficiente de vibración, es necesario “vincularlos”; para ello se selecciona la opción “Add constraint” (resaltada por un recuadro azul en la figura 6.46) que despliega de nuevo la ventana “parameters information” (Figura 6.45b) en la que se elegirá la opción para el Gd, es decir, “Biso_Gd1_ph1” y se da click en “OK” para guardar y cerrar la ventana “parameters information”.

A continuación en la ventana “Constraints Definition” (Figura 6,46) se selecciona el ícono que se encuentra al lado izquierdo de “Biso_Ce1_ph1” (Figura 6.47a, signo +) para verificar que se ha vinculado “Biso_Gd1_ph1” (Figura 6.47b) y se finaliza dando click en OK para guardar y cerrar la ventana.



(a)



(b)

Figura 6.47. a) Ventana “Constraints Definitions” donde se selecciona un icono de un signo más a un lado; **b)** se despliega la información añadida: “Biso_Gd1_ph1”.

Nuevamente, en la ventana principal “EdPCR” se guarda y se corre el programa. Se obtiene una nueva tarjeta en la que los datos de R_{wp} y R_{exp} son más próximos.

Es posible continuar con el refinamiento, con parámetros tales como las posiciones de los átomos, para esto, se selecciona la opción “Refinement” y se ingresa a la casilla “Atoms” (figura 6.43a), con lo cual se despliega una nueva ventana que permite seleccionar las posiciones de los átomos: “x”, “y” y “z”, tal como se indica en la figura 6.48. Se da click en OK tanto en la ventana de “Atoms” como en la de “Refinement” con lo que se guardan los parámetros seleccionados. Finalmente, en EdPCR se guarda y se corre nuevamente el programa, para obtener la tarjeta, tal como se indica en la figura 6.49.

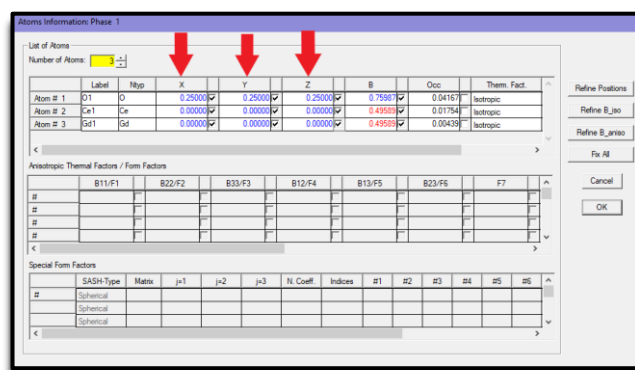


Figura 6.48. selección de las posiciones de los átomos para su respectivo refinamiento.

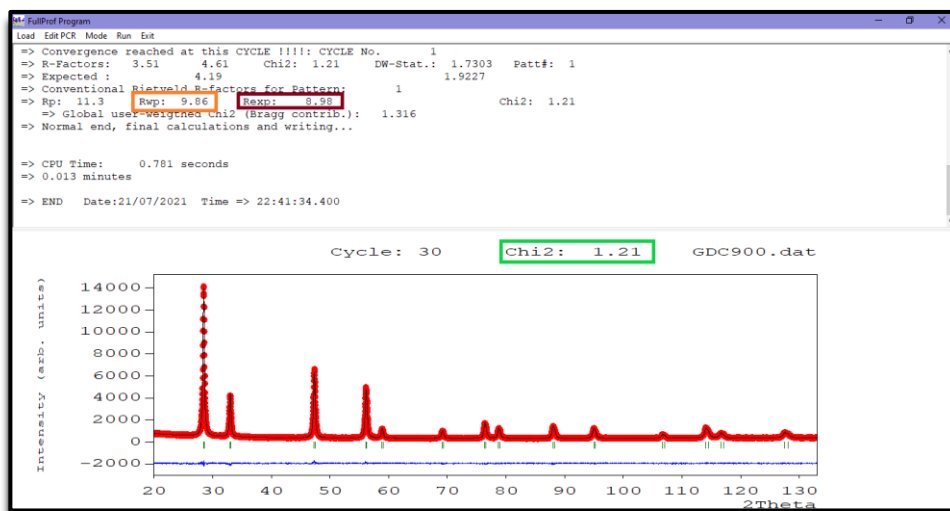


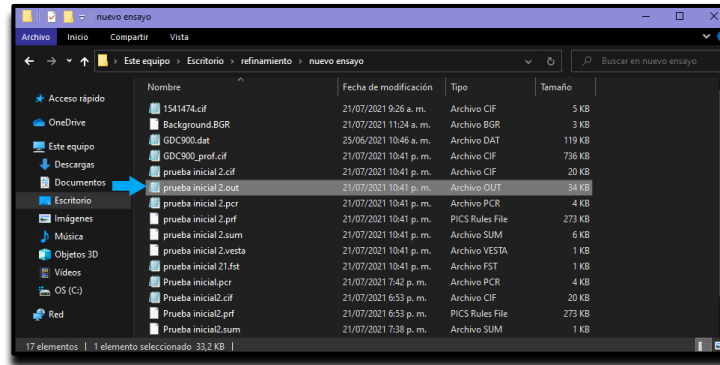
Figura 6.49. Tarjeta final despues de seleccionar todos los paramentros a refinar.

Con este último paso R_{wp} tiene el valor de “9.86” y R_{exp} “8.98”, además, el valor de χ^2 es “1.21” con lo que se indica que se ha hecho un buen refinamiento.

Para finalizar el refinamiento se cierra la tarjeta (Figura 6.49) y se cierran todas las ventanas del programa. Los resultados del refinamiento estarán en la carpeta que se creó inicialmente, en el archivo de salida tipo bloc de notas, “Archivo OUT”. En el ejemplo de este documento, el nombre del archivo es “prueba inicial2.out” (figura 6.50a), en el que se encuentra la información del proceso de refinamiento, siendo que en la parte final aparece el resultado del último ciclo de refinamiento con la siguiente información (figura 6.50b):

- ✓ Los parámetros de la celda unitaria, “Cell Parameters”.
- ✓ Los valores estadísticos, R_{wp} , R_{exp} y χ^2 .
- ✓ El porcentaje de fases presentes, para el caso sólo hay una fase, lo que se indica en la información como 100%.

(a)



(b)

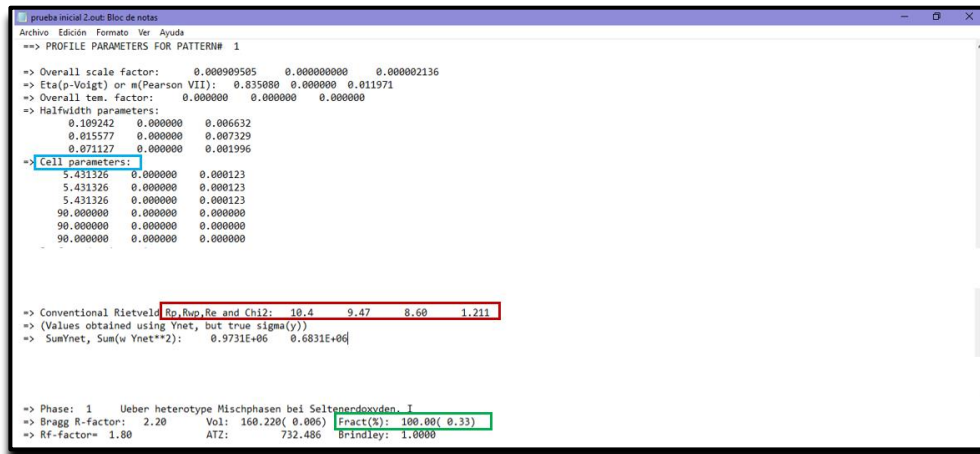


Figura 6.50. a) Ventana de la carpeta que contiene toda la información del proceso de ajuste. Se resalta el archivo “prueba inicial2.out”. **b)** Parte final del archivo .out que contiene el resultado del ajuste y la información relevante.

6.5.2. Difractograma de una Muestra con dos o más fases.

Antes de iniciar con el análisis cuantitativo (refinamiento) se ha hecho el análisis cualitativo (capítulo 5) tal como se ilustra en la figura 6.51, con el que se han establecido que el difractograma correspondiente a una muestra que presenta dos fases:

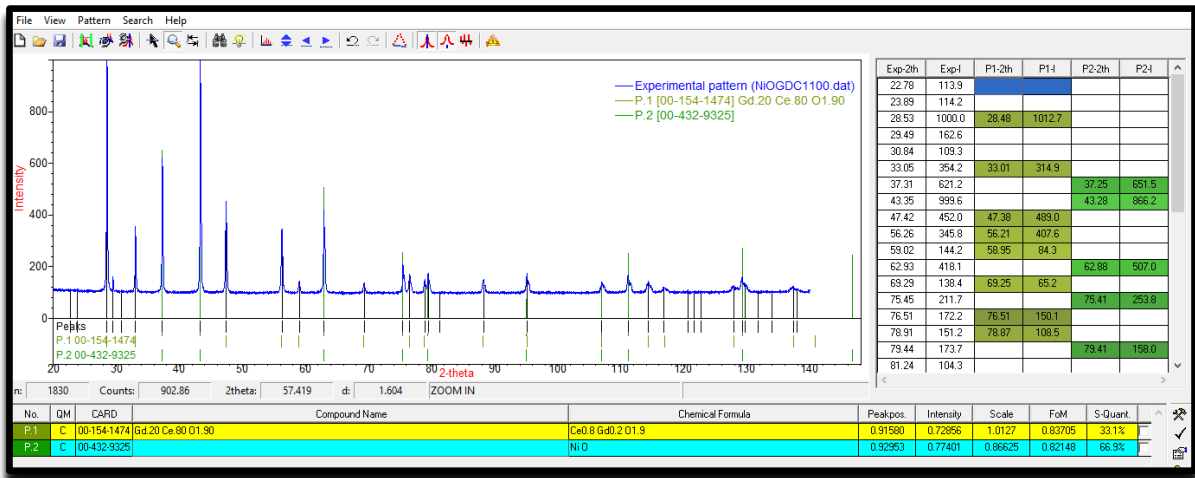


Figura 6.51. Análisis cuantitativo del difractograma a refinar donde se observa que corresponde a una muestra que presenta dos fases

➤ **Paso 1: Archivo CIF**

El primer paso a seguir para el refinamiento de múltiples fases es el expuesto en el primer paso del proceso de refinamiento de una sola fase, siendo que ahora se descargara el “Archivo CIF” para cada una de las fases previamente identificadas. En el ejemplo que se trabajará, el difractograma corresponde a una muestra con dos fases, $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_x$ y NiO. Así, el archivo CIF a descargar para la primera fase es $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_x$: 1541474.cif y para la segunda es NiO: 1010093.cif.

➤ **Paso 2: Software Fullprof.**

Se continua el proceso tal como ya se describió. En la figura 6.51 se ilustra el difractograma experimental que presenta inicialmente el programa de la muestra a refinar.

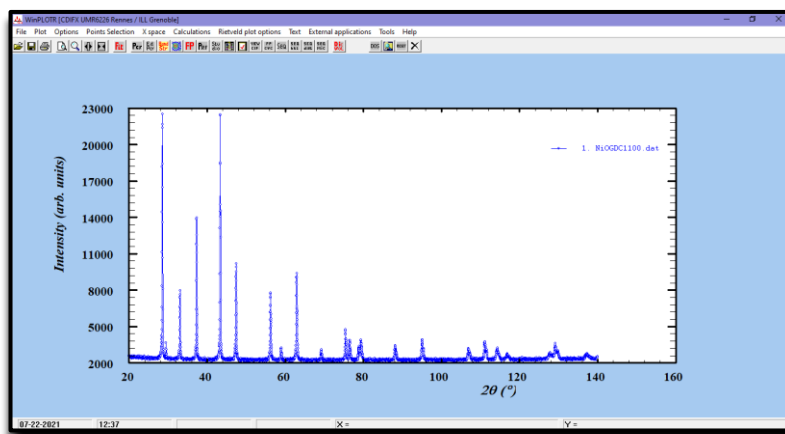


Figura 6.52. Difractograma experimental de la muestra a refinar después de cargar en el programa los datos(.dat).

➤ **Paso 3: Inicio del refinamiento.**

Iniciamos con la fase $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_x$ siguiendo el mismo procedimiento indicado anteriormente, sin embargo, cuando se ingresa a la opción “General” (“2”, figura 6.15), inicialmente se debe escribir en “title” (titulo) un nombre que se adecue a la fase que se vaya a refinar, además, cuando se llega a la opción “Phases” (“4”, figura 6.15), se inicia dando nombre a la fase que se desea refinar; en este ejemplo, para la primera fase se escribió “CeGdO2” (figura 6.52). Luego se ingresa a la opción “contribution to patterns” (figura 6.52) para continuar el proceso tal como se explicó en el ejemplo del ajuste de una sola fase.

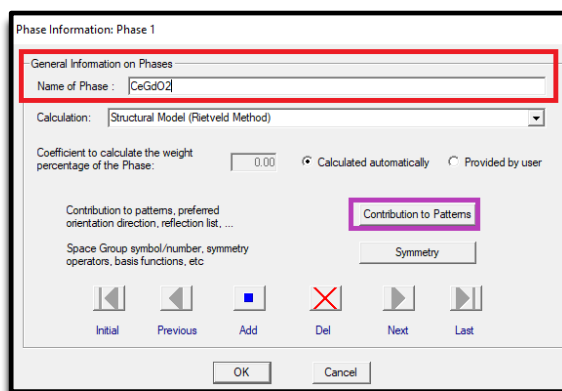
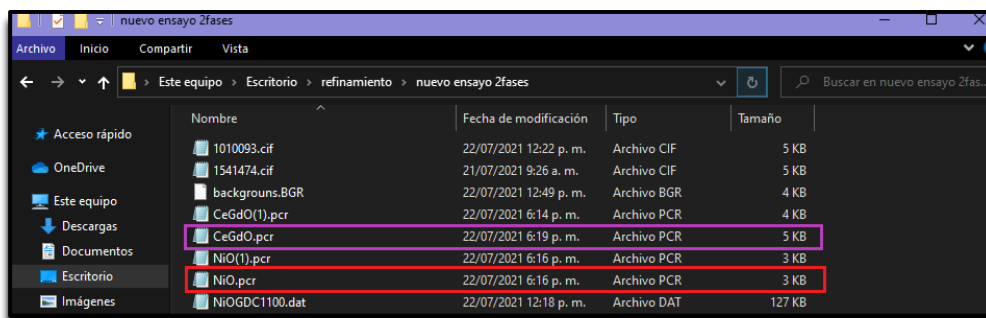


Figura 6.53. Ventana “Phase Information: Phase 1” (de la opción “Phases”). Se nombra la primera fase y se selecciona la opción “Contribution to Patterns”.

Después de terminar el procedimiento en la opción “phases”, se continuaría con la opción “Output” que crea el archivo de salida, pero como en este caso la muestra presenta otra fase, se debe aplazar este paso y se continua con el proceso ya descrito para el ajuste de una sola fase. Después de guardar en la ventana principal “EdPCR” toda la información pertinente, se selecciona la opción “New data” (representada por el icono de una página en blanco) para cargar los datos de la segunda fase (NiO). Se realiza el mismo procedimiento que se detalló para la primera fase y se cierra la ventana principal “EdPCR”.

Se ingresa en la carpeta donde se está guardando toda la información del refinamiento y se abren los archivos “.pqr” de cada una de las fases (figura 6.53a) dando click en “abrir con...” (se elige el editor “bloc de notas”). Posteriormente, en el bloc de notas de la segunda fase se “copia” (ctrl+c) la información, a partir de la línea punteada hasta antes de “2Th1/TOF1”, tal como se indica en la figura 6.53b. Esta información se “pega” (ctrl+v) en la parte final del bloc de notas de la primera fase antes de “2Th1/TOF1” y se da “Enter”, tal como se muestra en la figura 6.54.



(a)

(b)

```
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
1 Zeta Code SyIn Code SyIn Code Lambda Code MDRE ->Patt# 1
0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.00
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

Mat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 3bt Inf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr Mpr
2 0 0.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 0 0.000 0 5 0

# -3 #
<--Space group symbol
Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin M.T Spc /Code
M11 M1 0.50000 0.50000 0.50000 0.00000 0.02003 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 0 0 0
01 0 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.02003 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 0 0 0

----- Profile Parameters for Pattern # 1 ----- Phase # 1
Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.100000E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.004133 -0.007618 0.002255 0.018961 0.000000 0.000000 0.000000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

a b c alpha beta gamma #Cell Info
4.168400 4.168400 4.168400 90.000000 90.000000 90.000000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
0.000 0.000 1
```

Figura 6.54. (a) Carpeta donde se encuentra los archivos “.pcr” para cada fase. (b) Bloc de notas de la segunda fase, resaltando la información a copiar.

```
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
4.168400 4.168400 4.168400 90.000000 90.000000 90.000000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
1 Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

# -3 #
<--Space group symbol
Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin M.T Spc /Code
M11 M1 0.50000 0.50000 0.50000 0.00000 0.02003 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 0 0 0
01 0 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.02003 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 0 0 0

----- Profile Parameters for Pattern # 1 ----- Phase # 1
Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.100000E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.004133 -0.007618 0.002255 0.018961 0.000000 0.000000 0.000000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

a b c alpha beta gamma #Cell Info
4.168400 4.168400 4.168400 90.000000 90.000000 90.000000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
0.000 0.000 1
```

Figura 6.55. Bloc de notas de la primera fase, resaltando la información a pegar.

A seguir, en el bloc de notas de la primera fase, parte inicial, se ubica el parámetro “Nph”(número de fases), y se cambia la información de acuerdo con el número de fases, en este caso “2”, tal como se muestra en la figura 6.55.


```

*CeGdO2: Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
COMM CeGdO
! Files -> DAT-file: C:\Users\WINDOWS\Desktop\varias fases\NiOGDC1100.dat, PCR-file: C:\Users\WINDOWS\
! Job Nph Nsc Nnc Nnr Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
0 5 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hk1 Fou Sho Ana
0 0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 10 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
1.540560 1.544390 0.50000 40.000 15.0000 0.7998 0.0000 0.00 0.0000 0.0000
! INCY Eps R_at R_an R_pr R_rl Thmin Step Thmax PSD Sent0
1 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 20.0000 0.020000 70.0000 0.000 0.000
!
!
0 !Number of refined parameters

```

Figura 6.56. bloc de notas de la primera fase. Parte inicial: se cambia el valor de “Nph” escribiendo el número de fases presentes en el difractograma.

Se guarda la información y se cierra la ventana.

Posteriormente entramos a la ventana principal “EdPCR”(Figura 6.15) y se selecciona la opción “Open data file” representada por el icono de la carpeta (“11”, figura 6.15) para cargar el archivo “. pcr” que se modificó (CeGdO2). En este momento el programa ya cuenta con toda la información de las dos fases. Si se desea confirmar que se encuentran las dos fases vinculadas, se ingresa a la opción “Phases”, donde se observa la información de la primera fase y si se da click en “Next” (figura 6.56) debe aparecer la información de la segunda fase.

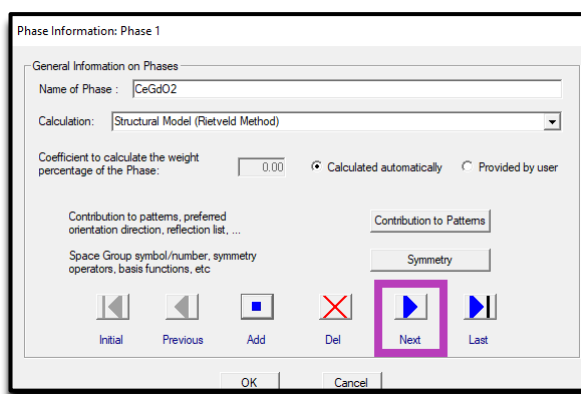


Figura 6.57. Ventana “Phase Information”. Se selecciona “Next” para verificar que se haya vinculado la segunda fase.

A continuación, ingresamos a la opción “Output” para crear el archivo de salida que contendrá la información del refinamiento, realizando el procedimiento que se describió para el ejemplo de la muestra con fase única.

Nuevamente, en la ventana principal “EdPCR” se elige la opción “Refinement” para seleccionar los parámetros a refinar, siguiendo el mismo orden mostrado para el primer ejemplo. En la ventana “Refinement” aparecen dos pestañas para cada una de las fases “phase 1” y “Phase2”, por lo tanto, se debe ingresar a cada de estas opciones para seleccionar en “profile” los parámetros a refinar. Después de seleccionar todos los parámetros en el orden adecuado, el programa entregará la tarjeta final ilustrada en la figura 6.57.

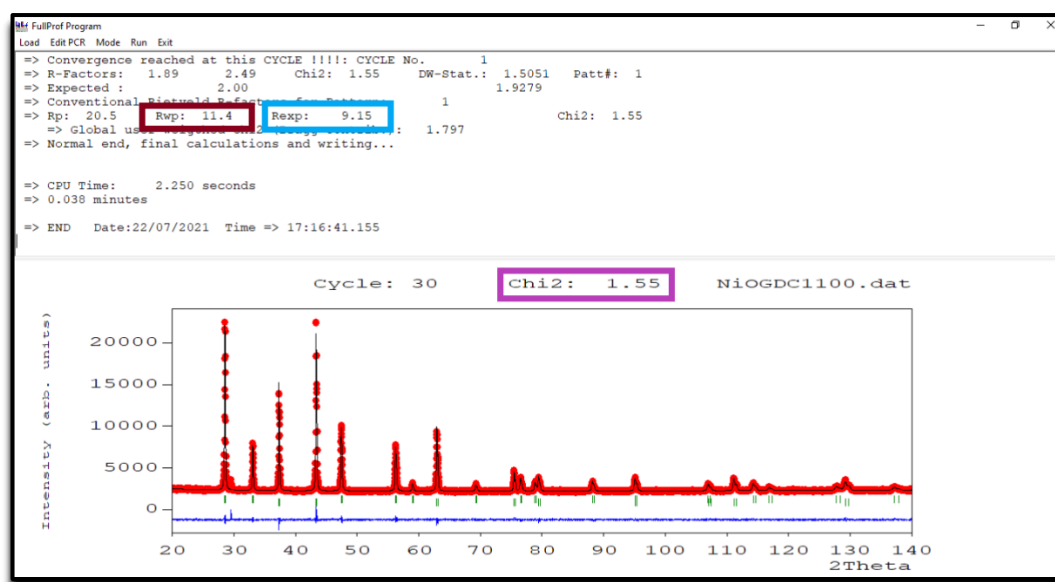


Figura 6.58. Tarjeta final entregada por el programa después de hacer todo el proceso de refinamiento para las dos fases.

En la carpeta donde se ha guardado toda la información se encuentra el archivo de salida “.out” que contiene la información del refinamiento para cada una de las fases (Figura 6.58a, figura 6.58b). En este caso, el porcentaje de las fases presentes (figura 6.59c) tiene un valor de “fase 1”: 25.58% y “fase 2”: 74.42%. Además, en la tabla 6.1 se muestra los valores obtenidos después del proceso de refinamiento.

(a)

```
pruba inicial.out: Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
=> Phase 1 Name: CeGdO
-----
=> New parameters, shifts, and standard deviations
Atom  x      dx      sx      y      dy      sy      z      dz      sz      B      dB      sB      occ.  docc.  socc.
O1    0.25000 0.00000 0.00000 0.25000 0.00000 0.00000 0.25000 0.00000 0.00000 0.67328 0.00000 0.11779 0.04167 0.00000 0.00000
Ce1   0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.58124 0.00000 0.02958 0.01754 0.00000 0.00000
Gd1   0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.58124 0.00000 0.02958 0.00439 0.00000 0.00000

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1
=> Overall scale factor:      0.000633842      0.000000000      0.000002664
=> Eta(p-Voigt) or m(Pearson VII): 0.887355 0.000000 0.025396
=> Overall tem. factor:      0.000000 0.000000 0.000000
=> Halfwidth parameters:
      0.005837 0.000000 0.005855
      -0.006257 0.000000 0.005207
      0.011570 0.000000 0.001090
=> Cell parameters:
      5.426516 0.000000 0.000100
      5.426516 0.000000 0.000100
      5.426516 0.000000 0.000100
      90.000000 0.000000 0.000000
      90.000000 0.000000 0.000000
      90.000000 0.000000 0.000000
```

(b)

```
pruba inicial.out: Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
=> Phase 2 Name: NiO
-----
=> New parameters, shifts, and standard deviations
Atom  x      dx      sx      y      dy      sy      z      dz      sz      B      dB      sB      occ.  docc.  socc.
Ni1   0.50000 0.00000 0.00000 0.50000 0.00000 0.00000 0.50000 0.00000 0.00000 0.34232 0.00000 0.02766 0.02083 0.00000 0.00000
O1    0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00474 0.00000 0.04701 0.02083 0.00000 0.00000

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1
=> Overall scale factor:      0.009975303      0.000000000      0.000047517
=> Eta(p-Voigt) or m(Pearson VII): 1.006408 0.000000 0.027823
=> Overall tem. factor:      0.000000 0.000000 0.000000
=> Halfwidth parameters:
      0.000334 0.000000 0.003212
      -0.015984 0.000000 0.003664
      0.008888 0.000000 0.000994
=> Cell parameters:
      4.177706 0.000000 0.000079
      4.177706 0.000000 0.000079
      4.177706 0.000000 0.000079
      90.000000 0.000000 0.000000
      90.000000 0.000000 0.000000
      90.000000 0.000000 0.000000
```

(c)

```
=> Conventional Rietveld Rp,Rwp,Re and Chi2: 20.5 11.4 9.15 1.553
=> (Values obtained using Ynet, but true sigma(y))
=> SumYnet, Sum(w Ynet**2): 0.1352E+07 0.6975E+06

=> Phase: 1 CeGdO2
=> Bragg R-factor: 2.40 Vol: 159.796( 0.005) Fract(%): 25.58( 0.14)
=> Rf-factor= 1.54 ATZ: 732.486 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2 NiO
=> Bragg R-factor: 2.24 Vol: 72.915( 0.002) Fract(%): 74.42( 0.45)
=> Rf-factor= 1.09 ATZ: 298.702 Brindley: 1.0000
```

Figura 6.59. **a)** Archivo.out que entrega los parametros de celda de la primera fase. **(b)** Archivo .out que entrega los parametros de celda de la segunda fase. **(c)** El mismo archivo que en su parte inferior entrega los valores de Rp, Rwp, Rexp y Chi2. Ademas los porcentajes de cada una de las fases.

Tabla 1. Información relevante obtenida después del proceso de refinamiento.

NiO + Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}			
Refined	Parameter	Valor del parámetro	Error
Phase NiO	a (Å)	4.177712	0.000080
	b (Å)	4.177712	0.000080
	c (Å)	4.177712	0.000080
Volumen (Å³)		72.915	0.002
Phase %		74.42	0.45
Phase Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}	a (Å)	5.426523	0.000101
	b (Å)	5.426523	0.000101
	c (Å)	5.426523	0.000101
Volumen (Å³)		159.796	0.005
Phase %		25.58	0.14
χ^2		1.553	

Bibliografía

- ❖ Rietveld, H. M. (1966). *Acta Crystallogr.* 20, 508.
- ❖ Rietveld, H. M. (1966). *Acta Crystallogr.* 21, A228.
- ❖ Cullity D. B., (1956), *Elements Of X-ray Diffraction*, Associate Professor of Metallurgy, University of Notre Dam, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Capítulos 4
- ❖ Pecharsky Vitalij K., Zavalij Peter Y.,(2005), *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Estados Unidos De America, Springer, Capítulo 5.



Conclusiones

Este documento es el resultado del estudio hecho sobre diferentes libros especializados. Las conclusiones que se exponen a continuación surgieron a partir, tanto de la discusión entre los miembros del grupo de trabajo, como de los seminarios de sustentación de cada uno de los capítulos

- La técnica de difracción de rayos X surgió como resultado del análisis de un problema específico: encontrar la longitud de onda de los rayos X. Gracias a la disposición periódica de los átomos en un cristal, se pensó (Lau) en la construcción de una red de difracción basada en tal distribución periódica, con el supuesto (correcto) de que la distancia interatómica era del orden de la longitud de onda de los rayos X. Es decir, a partir de la búsqueda de la solución a un problema específico, se dio origen a una técnica de caracterización de amplio uso.
- El desarrollo de la teoría de la difracción de rayos X surgió de dos visualizaciones diferentes: mientras Laue suponía la estructura cristalina como redes de difracción, los Bragg la imaginaron como planos de reflexión. Ambos tratamientos condujeron a la exitosa teoría de difracción de rayos X consignada en la ecuación de Bragg.
- Desde el primer difractómetro implementado, la evolución tecnológica se basó en la respuesta a problemas tales como: medir la intensidad difractada por la muestra en diferentes direcciones, minimizar el tiempo de toma de medida, disminuir los efectos de divergencia y policromatización del haz, optimizar la cantidad y la calidad de información extraída de la muestra.
- El difícil registro de los datos cristalográficos, fieles a la composición y disposición de los átomos en la estructura, llevó al uso de representaciones con construcciones geométricas, tales como la red recíproca y la esfera de Ewald, que permitieron una descripción teórica de fácil interpretación.