

Aplicaciones de la difracción de rayos X

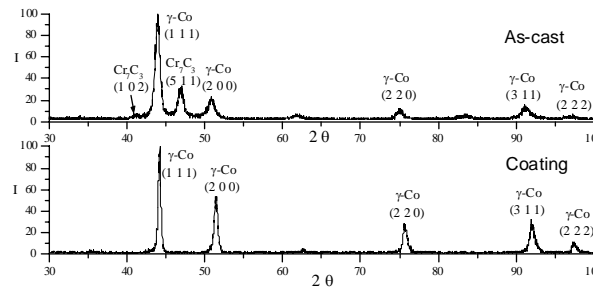
Dr. Andres Ozols

Laboratorio de Sólidos Amorfos (Depto. de Física)

Grupo de Biomateriales para Prótesis GBP

(Instituto de Ingeniería Biomédica)

aozols@fi.uba.ar



FACULTAD de INGENIERIA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
F.I.U.B.A.

Av. Paseo Colón 850
1063 Buenos Aires, Argentina

Septiembre 2009

Contenido:

Bases de la teoría de difracción de rayos X

Aplicación de la teoría de difracción de rayos X

- Aberraciones geométricas
- Tamaño de cristalito
- Imperfecciones de la red
- Medidas del ancho de línea

Formulación de Von Laue de la difracción de rayos x por un cristal

Equivalencia de las formulaciones de Bragg y Von Laue

Difracción por una red con una base monatómica

Factor de estructura geométrico

Difracción por un cristal poliatómico

El factor atómico de forma

Bibliografía

Problemas

DIFRACCION DE RAYOS X

Bases de la teoría de difracción de rayos X

Cuando se hace incidir un haz de R-X monocromático sobre un cristal, se produce una dispersión de la radiación (Fig. 1) que sigue una distribución de la intensidad $I(\theta)$ de la forma:

$$I(\theta) = I_0 \frac{\text{sen}^2 [N_1 \psi_1(\theta, \lambda)]}{\text{sen}^2 [\psi_1(\theta, \lambda)]} \frac{\text{sen}^2 [N_2 \psi_2(\theta, \lambda)]}{\text{sen}^2 [\psi_2(\theta, \lambda)]} \frac{\text{sen}^2 [N_3 \psi_3(\theta, \lambda)]}{\text{sen}^2 [\psi_3(\theta, \lambda)]} \quad (1)$$

(1)

donde:

Los subíndices 1,2 y 3 se refieren a las direcciones determinadas por los **vectores base** \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} de la **red de Bravais** correspondiente.

θ es la mitad del ángulo de difracción, formado entre las direcciones de los haces incidente y el dispersado.

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

N_1 , N_2 y N_3 representan la cantidad total de nodos en cada una de las direcciones anteriormente mencionadas.

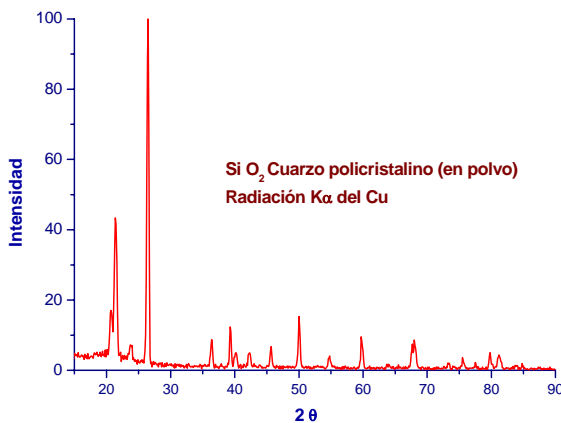


Figura 1: Diffractograma característico (intensidad relativa en función de 2θ).

Cada una de las funciones del tipo $f(\theta) = \frac{\text{sen}[N\psi(\theta)]}{\text{sen}[\psi(\theta)]}$ tiene valores significativos en

los máximos principales, pues en los cristales reales los N_i son muy grandes. En cambio, los máximos secundarios, tienen magnitudes que constituyen una fracción muy pequeña de los máximos principales.

Por estos motivos la intensidad $I(\theta)$ es prácticamente nula para todas las posiciones angulares que no corresponden a los máximos principales.

La ubicación de los máximos de intensidad está dada por la **ley de Bragg** (Fig. 2):

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

d_{hkl} es la distancia o espaciado reticular correspondiente a la **familia de planos** $(h k l)$.

$n = 1, 2, 3, \dots$ es el número entero que indica el **orden de la difracción**.

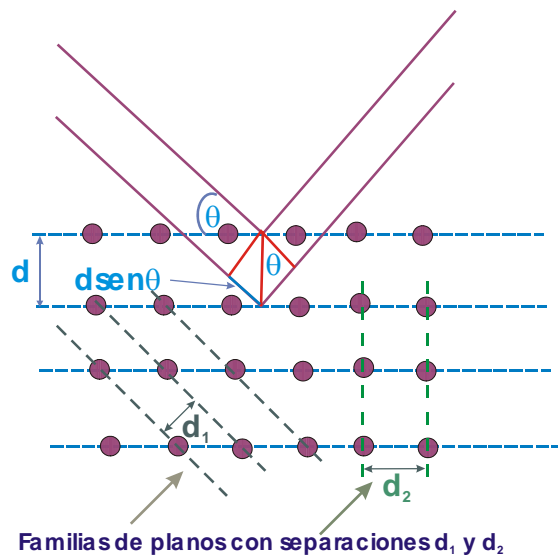


Figura 2: Esquema de Bragg para la reflexión en distintas familias de planos, d , d_1 , d_2 , que corresponden a los espaciado reticulares d_{hkl} de índices de Millar (hkl) .

Aplicación de la teoría de difracción de rayos X

Las ecuaciones del modelo son una aproximación para el tratamiento de sistemas reales. Si bien se observan los picos o perfiles de línea esperados, los mismos tienen una forma, un ancho y posición ligeramente diferente de las predicciones anteriores.

En particular, el empleo de la radiación X compuesta proveniente de transiciones electrónicas K tiene una distribución espectral de energía que no es realmente monocromática, produciendo dos máximos de intensidad en las figuras de difracción correspondientes a la dispersión de las radiaciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, cuyas longitudes de onda que son

similares. Además, los picos presentan un ensanchamiento que puede ser acentuado o discreto, que depende de las condiciones experimentales.

Las causas más generales y de mayor importancia que generan el ensanchamiento de los picos difractados son:

i) **Aberraciones geométricas** introducidas por las características particulares del equipo de difracción de rayos X utilizado (Fig. 3). Existen un conjunto de parámetros de operación como: tipo de radiación empleada (de Co, Mo, Fe, Cu, etc), la tensión de la fuente (20-60 KV), corriente de filamento, la combinación de las rendijas para la colimación y filtrado de la radiación, la alineación inicial del goniómetro, los ángulos 2θ , inicial y final de barrido (2-100°), la velocidad angular de barrido (grados/minuto, 0.1-2°/min), la resolución angular o paso (0.01-1°), etc

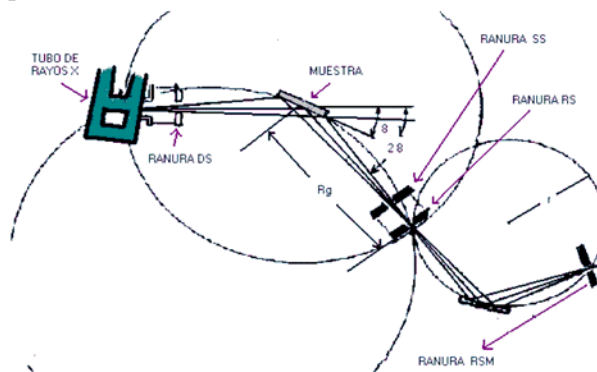


Figura 3: Esquema de la configuración para la difracción en una muestra *S*, las rendijas de colimación *R* y *D* y los filtros para la radiación *X*.

ii) Tamaño de cristalito

Las deformaciones plásticas de un material dúctil producen ordenamientos y/o dislocaciones. Estas son responsables del fraccionamiento de los cristalitos (granos) (Fig. 4) originales en dominios de difracción coherente muy pequeños (de 100 a 1000 Å).

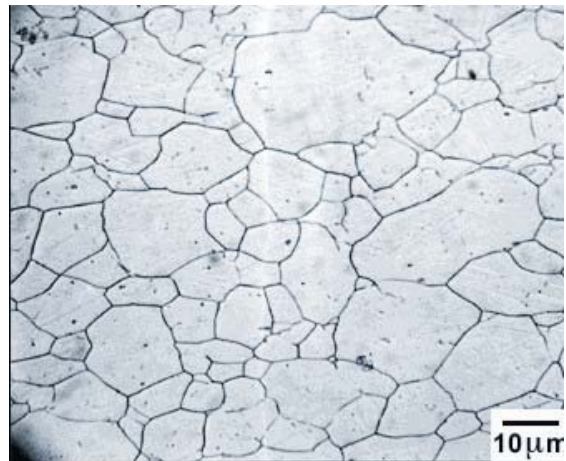
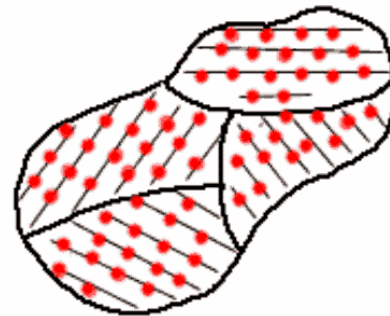


Figura 4: Esquema de los granos (dibujo) de una estructura policristalina delineados por sus bordes de grano (líneas de trazo negro grueso), cada una con una orientación cristalográfica distintas (indicadas por trazos finos inclinados en cada grano). La imagen de abajo corresponde a una metalografía de un acero con bordes de grano definidos.

Estos están suficientemente desorientados unos respecto a sus próximos como para que entre ellos la difusión sea incoherente, lo cual implica, que la intensidad total difundida en un punto es simplemente la suma de las intensidades difractadas por cada dominio. Como los picos de difracción debidos a un dominio se encuentran muy próximos a los correspondientes a cada uno de los demás dominios vecinos, el diagrama de difracción resultante presenta picos ensanchados.

iii) Imperfecciones de la red

Un tratamiento termo-mecánico de un material puede producir un estado de tensiones internas que distorsionan elásticamente a los cristalitos, y/o generan fallas de deformación (maclas o fallas de apilamiento). Las dislocaciones que causan la subdivisión del cristalito grande original en dominios, también producen tensiones de tracción y

compresión dentro de los mismos. Estas tensiones elásticas producen el ensanchamiento de las líneas.

Por lo expuesto, el ancho puro de línea es causado por los efectos ii) y iii), y constituye una buena herramienta de trabajo para analizar la evolución microestructural de un material. La limitación de este análisis radica en la elección de la medida adecuada del ancho de línea y en la forma de discriminar el ancho puro del obtenido experimentalmente. Esto es crítico para la cuantificación de los parámetros microestructurales (tamaño de cristalito, densidad de dislocaciones, estado de tensiones, grado de cristalinidad, etc.).

Medidas del ancho de línea

Pueden emplearse tres tipos de medida:

Semi-ancho: Es el ancho del perfil de línea a la mitad de la intensidad máxima, I_p (Fig. 5). Si $2\theta_1$ y $2\theta_2$ son los ángulos de difracción que verifican: $I(2\theta_1) = I(2\theta_2) = I_p/2$ y $B_{1/2}$ es el semi-ancho correspondiente, entonces:

$$B_{1/2} = \frac{(I(2\theta_2) - I(2\theta_1))}{2} \quad (3)$$

Esta medida es usada con más frecuencia para mediciones de tamaño de cristalito y tensión; particularmente cuando son suficientes los valores relativos.

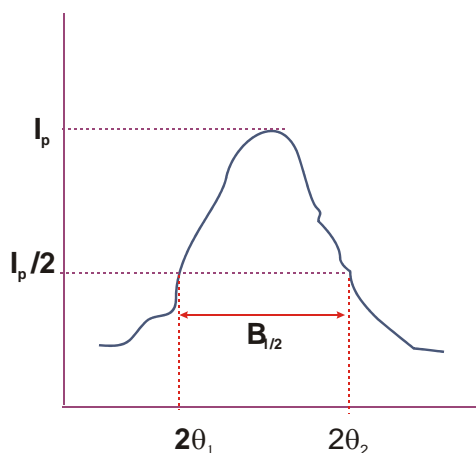


Figura 5: **Semi-ancho** de pico de difracción.

Ancho integral: B_i , que está definido como el área total del perfil de línea, dividido por su altura máxima I_p :

$$B_i = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (4)$$

Es decir, B_i es el ancho de un rectángulo que tiene igual altura y área que el perfil de línea real.

Varianza o desviación cuadrática Standard:

Aplicado a los elementos que componen el perfil. Esta medida está directamente asociada con el valor medio $\langle 2\theta \rangle$ como una forma de localización de la línea, y definido como.

$$W_{2\theta} = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (5)$$

A diferencia de las dos primeras medidas de ancho de línea, la varianza y el valor medio, poseen la ventaja de su aditividad matemática. Puede demostrarse que el ancho cuadrático medio del perfil de línea experimental es simplemente igual al ancho cuadrático medio del perfil de línea puro más los anchos cuadráticos medios de todos los demás perfiles, constituyentes de la aberración. Sin embargo, posee la desventaja de que su evaluación involucra cálculos muy extensos y depende sensiblemente de la elección del nivel de fondo. $B_{1/2}$ y B_i dependen también del nivel de fondo, pero son mucho menos sensibles al mismo.

FORMULACIÓN de VON LAUE de la DIFRACCIÓN DE RAYOS X por un CRISTAL [Ash76]

La descripción de Von Laue de la difracción difiere de la de Bragg en que no requiere seccionar el cristal en planos sectioning cristalinos, y no se requiere la imposición de reflexiones especulares. Esta presunción de Bragg es, sin embargo, equivalente a la de dispersión de rayos en iones individuales en cada plano de la red interfiriendo constructivamente. Así, las aproximaciones de Bragg y Von Laue están basadas en las mismas hipótesis físicas, y su equivalencia precisa es de esperar.

Von Laue imagina al cristal compuesto de objetos microscópicos idénticos (un conjunto de iones o de átomos) ubicados en los sitios R de una red de Bravais, cada uno de los cuales puede re-irradiar la radiación incidente en todas las direcciones. Sólo se

observarán los picos marcados en las direcciones y a longitudes de onda para que los rayos dispersados en todos los puntos de la red interfieran constructivamente.

Para encontrar la condición para la interferencia constructiva, considere primero sólo dos dispersiones, separadas por un vector del desplazamiento \vec{d} (Fig.6). Sea un rayo X incidente desde un lugar muy distante, a lo largo de la dirección \hat{n} , con una longitud de onda, λ , y vector de la onda $\vec{k} = 2\pi\hat{n}/\lambda$. Un rayo dispersado se observará en la dirección \hat{n}' con una longitud de onda, λ' y vector de la onda $\vec{k}' = 2\pi\hat{n}'/\lambda'$, con tal de que la diferencia del camino entre los rayos dispersados por cada uno de los dos iones sea un número íntegro de longitudes de onda.

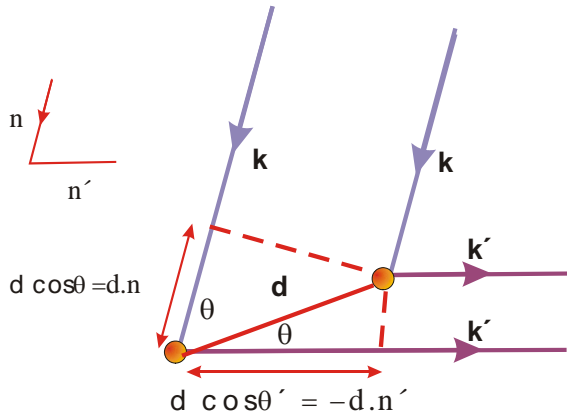


Figura 6: Diferencia de los caminos de los rayos dispersados por dos puntos separados por una distancia d : y la condición para la interferencia constructiva es

En la figura 6 puede verse que esta diferencia del camino es simplemente:

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') \quad (6)$$

La condición para la *interferencia constructiva* resulta:

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda \quad (7)$$

donde m es un entero. Multiplicando ambos lados de (7) por $2\pi/\lambda$ se encuentra la relación entre los vectores de onda de los haces incidente y dispersado:

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (8)$$

para un m entero.

Luego, nosotros no solo consideramos dos dispersores, sino una serie de dispersores ubicados en los sitios de una red de Bravais. Como estos sitios está desplazados en un vector de la red de Bravais, \vec{R} , la condición de dispersión de todos los rayos interfieran constructivamente, es que (8) ocurra sostenga simultáneamente para todo los valores de \vec{d} que son los vectores de la red de Bravais:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (9)$$

para m entero y todos los vectores de la red de Bravais, \vec{R} . Esto puede escribirse en forma equivalente:

$$e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} = 1 \quad (10)$$

para todos los vectores de la red de Bravais, \vec{R} .

Comparando esta condición con la definición de un vector de la red recíproca, \vec{K} :

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \quad (11)$$

llegamos a que la **condición de Laue** para la *interferencia constructiva ocurrirá con tal de que el cambio en el vector de la onda, $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$, es un vector de la red recíproca.*

A veces es conveniente tener una formulación alternativa de la condición de Laue, en función solo del vector de onda incidente \vec{k} . Si $\vec{k} - \vec{k}'$ es un vector de la red recíproca, también lo será $\vec{k}' - \vec{k}$, y como \vec{k} y \vec{k}' tienen la misma magnitud:

$$k = |\vec{K} - \vec{k}| \quad (12)$$

Elevando ambos miembros de (12) al cuadrado se obtiene la condición:

$$\vec{k} \cdot \frac{\vec{K}}{K} = \vec{k} \cdot \hat{K} = \frac{1}{2} K \quad (13)$$

es decir, el componente del vector de la onda incidente \vec{k} , a lo largo del vector de la red recíproca \vec{K} debe ser la mitad la longitud de \vec{K} .

Así un vector de la onda incidente que \vec{k} satisfará la condición de Laue si y sólo si la punta del vector queda en un plano que es perpendicular a la bisectriz de una línea que une el origen de espacio- k a un punto de la red recíproca \vec{K} (Fig. 7). Tales planos del espacio- k se llaman **planos de Bragg**.

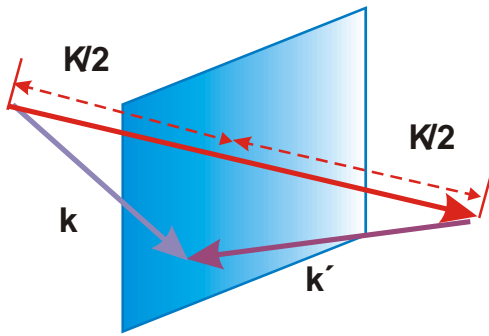


Figura 7: La **condición de Laue**. Si la suma de \vec{k} y $-\vec{k}'$ es un vector \vec{K} , y si \vec{k} y \vec{k}' tienen la misma longitud, entonces la punta del vector \vec{k} es equidistante del origen 0 y la punta del vector \vec{K} , y por consiguiente queda en el plano bisecando la línea que une el origen a la punta de \vec{K} .

EQUIVALENCIA de las FORMULACIONES de BRAGG y VON LAUE [Ash76]

La equivalencia de estos dos criterios para la interferencia constructiva de rayos de X producidas por un cristal sigue de la relación entre los vectores de la red recíproca y las familias de planos de la red directa. Suponga que los vectores de onda incidente y dispersado \vec{k} y \vec{k}' satisfagan la condición de Laue condicionan que $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ es un vector de la red recíproca. Porque las ondas incidente y dispersada tienen la misma longitud de onda, \vec{k} y \vec{k}' tienen las mismas magnitudes. Se sigue que \vec{k} y \vec{k}' hacen el mismo ángulo θ con el plano perpendicular a \vec{K} . Por lo tanto, la dispersión puede interpretarse como una **reflexión de Bragg**, de ángulo θ , sobre la familia de planos de la red directa, perpendicular al vector de la red recíproca \vec{K} .

Para demostrar que esta reflexión satisface la condición de Bragg, es necesario recordar que el vector \vec{K} es un múltiplo entero del vector de la red

recíproca más corto \vec{K}_0 paralelo a \vec{K} . Pero se demuestra que la magnitud de \vec{K}_0 es simplemente $2\pi/d$, donde d es la distancia entre los planos sucesivos de la familia de planos perpendiculares \vec{K}_0 o \vec{K} . Por lo tanto,

$$K = \frac{2\pi n}{d} \tag{14}$$

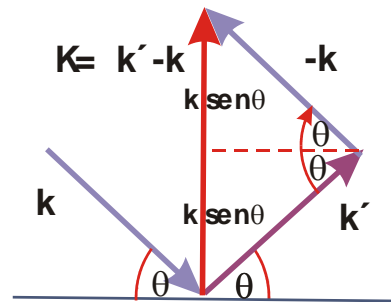


Figura 8: El plano del papel contiene el vector de la onda incidente \vec{k} , el vector de la onda reflejado \vec{k}' , y su diferencia \vec{K} que satisface la condición de Laue. Como la dispersión es elástica ($k' = k$), la dirección de \vec{K} biseca el ángulo entre \vec{k} y \vec{k}' . La línea punteada es la intersección del plano perpendicular a \vec{K} con el plano del papel.

Por otro lado, sigue de figura 8 ese $K = 2k \text{ sen}\theta$, y así:

$$k \text{ sen}\theta = \frac{\pi n}{d} \tag{15}$$

Como $k = 2\pi/\lambda$, resulta la condición de Bragg (2).

Así, **un pico de la difracción Laue difracción, correspondiente a un cambio en el vector de la onda dada por el vector de la red recíproca, \vec{K} corresponde a una reflexión de Bragg de la familia de planos la red directa, perpendicular a \vec{K} . El orden, n , de la reflexión de Bragg es simplemente la longitud de K dividida por la longitud del vector de la red recíproca más corto paralelo a \vec{K}_0 .**

Como la red recíproca asociada con una red de Bravais es mucho más fácilmente visualizado, entonces el conjunto de todos los posibles planos en que la red de Bravais puede resolverse más sencillamente. Los picos de difracción puede ser

tratados más sencillamente con la condición de Laue que con que la condición de Bragg.

DIFRACCIÓN por una RED con una BASE MONATÓMICA [Ash76]

FACTOR de ESTRUCTURA GEOMÉTRICO

Si la estructura de un cristal es monatómica con una *n- átomos* en la base (por ejemplo, el carbono en la estructura del diamante $n = 8$ de base, o la estructura hexagonal compacta del berilio con $n = 2$), entonces el contenido de cada celda primitiva puede ser analizado como un conjunto de dispersiones idénticas en las posiciones $\vec{d}_1, \dots, \vec{d}_n$, dentro de la celda. La intensidad de la radiación en un pico de Bragg dada dependerá del grado interferencia mutua. Esta es mayor cuando se produce una interferencia constructiva total y desaparece cuando existe interferencia destructiva completa.

Si el pico de Bragg está asociada con un cambio en el vector de la onda $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$, entonces la diferencia de la fase entre los rayos dispersados en \vec{d}_i y \vec{d}_j será $\vec{K} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)$ y las amplitudes de los dos rayos diferirán en un factor $e^{i\vec{K} \cdot (\vec{d}_i - \vec{d}_j)}$. Así las amplitudes de los rayos dispersados en $\vec{d}_1, \dots, \vec{d}_n$, estarán en las proporciones $e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_1} \dots e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_n}$. El rayo neto dispersado por la celda primitiva entera es la suma de los rayos individuales, y tendrá una amplitud que contiene al factor:

$$S_{\vec{K}} = \sum_{j=1}^n e^{i\vec{K} \cdot \vec{d}_j} \quad (16)$$

La cantidad $S_{\vec{K}}$, conocido como *el factor de estructura geométrico*, expresa hasta que punto la interferencia de las ondas dispersadas en iones idénticos dentro de la base puede disminuir la intensidad del pico de Bragg, asociado con el vector de la red recíproca \vec{K} . La intensidad en el pico de Bragg, será proporcional al cuadrado del valor absoluto de la amplitud, y contendrá un factor $|S_{\vec{K}}|^2$. Es importante notar que ésta no es la única fuente de dependencia de \vec{K} de la intensidad. La dependencia ulterior con el cambio en el vector de onda proviene de la dependencia angular ordinaria de cualquier dispersión electromagnética, junto con la influencia

de la dispersión de los detalles de la estructura interna de la base. Por consiguiente, el factor de estructura no puede usarse aislado para predecir la intensidad absoluta en un pico de Bragg exclusivamente. Sin embargo, lleva a una dependencia característica en \vec{K} que se discierne fácilmente aunque se han sobrepuesto otras dependencias de \vec{K} menos distintivas en él. El caso en que el factor de la estructura puede usarse con la convicción, es cuando desaparece. Un caso en el que se puede utilizarse el factor de estructura con seguridad es cuando se anula. *Ilustramos la importancia del un factor de la estructura los casos siguientes:*

1. Red cúbica de cuerpo centrado considerado como cúbica simple con una base: Como la red cúbica centrada en el cuerpo es una es una red de Bravais, y las reflexiones de Bragg ocurrirán cuando el cambio en el vector de la onda K es un vector de la red recíproca, que es cúbica de cara centrada. Sin embargo, es conveniente considerar la red bcc como una red cúbica simple generada por los vectores primitivos $a\hat{x}$, $a\hat{y}$, y $a\hat{z}$, con una base de dos puntos en $\vec{d}_1 = 0$ y $\vec{d}_2 = (a/2)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ (Fig. 9).

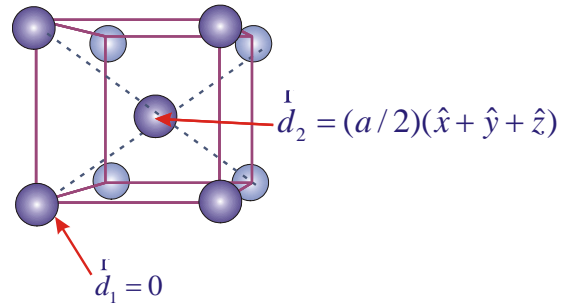


Figura 9: Cristal cúbico con base de dos átomos en d_1 y d_2 .

De este punto de vista la red recíproca es también cúbica simple, de lado $2\pi/a$. Sin embargo, el factor estructura será:

$$S_{\vec{K}} = 1 + e^{i\vec{K} \cdot (a/2)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})} \quad (17)$$

Un vector general en la red recíproca cúbica simple tiene la forma:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{a} (n_1\hat{x} + n_2\hat{y} + n_3\hat{z}) \quad (18)$$

Sustituyendo esto en (17) resulta:

$$S_{\vec{K}} = 1 + e^{i\pi(n_1+n_2+n_3)} = 1 + (-1)^{(n_1+n_2+n_3)} \quad (19)$$

=2, $n_1+n_2+n_3$, par

=0, $n_1+n_2+n_3$, impar

Así esos puntos en la red recíproca cúbica simple, la suma de cuyo coordina con respecto a los vectores primitivos cúbicos es impar, no tendrá ninguna reflexión de Bragg realmente asociada con ellos. Esto convierte la red recíproca cúbica simple en la cara centró estructura cúbica que nosotros habríamos tenido si nosotros hubiéramos tratado que el cuerpo centró la red directa cúbica como una red de Bravais en lugar de como una red con una base.

2. La red monatómica del diamante La red de monatómica del diamante (carbono, silicio, germanio, o el estaño gris) no es una red de Bravais y debe describirse como una red con una base. La red de Bravais subyacente es fcc, y la base puede tomarse con $\vec{d}_1 = 0$, $\vec{d}_2 = (a/4)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ donde $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$, están a lo largo de los ejes cúbicos y a es el lado de la celda cúbica convencional. La red recíproca es bcc con la celda cúbica convencional de lado $4\pi a$. Si tomamos como los vectores primitivos primitivos:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}), & \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z} - \hat{y}), \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{aligned} \quad (20)$$

Entonces el $S_{\vec{K}}$ para $\vec{K} = \sum n_j \vec{b}_j$ es:

$$\begin{aligned} S_{\vec{K}} &= 1 + e^{i\pi(n_1+n_2+n_3)} \\ &= 2, (n_1+n_2+n_3) \text{ 2 veces un número par} \\ &= 1 \pm i, (n_1+n_2+n_3) \text{ impar} \\ &= 0, (n_1+n_2+n_3) \text{ 2 veces un número impar} \end{aligned} \quad (21)$$

Para interpretar estas condiciones sobre $(n_1+n_2+n_3)$, se observa que al reemplazar (20) en $\vec{K} = \sum n_j \vec{b}_j$

$$\vec{K} = \frac{4\pi}{a}(v_1\hat{x} + v_2\hat{y} + v_3\hat{z}) \quad (22)$$

Donde

$$v_j = \frac{1}{2}(n_1+n_2+n_3) - n_j, \quad \sum_{j=1}^3 v_j = \frac{1}{2}(n_1+n_2+n_3) \quad (23)$$

La red recíproca de fcc de lado a es una bcc de lado $4\pi a$. La estructura se puede interpretar como compuesta de dos redes cúbicas de lado $4\pi a$. La primera contiene el origen ($\vec{K} = \vec{0}$) debe tener todos los v_i enteros (según (22)) y debe darse por K con el $(n_1+n_2+n_3)$ par (según (21)). La segunda red contiene el punto $\frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, del “cuerpo centrado” y debe tener todos v_i enteros + 1/2 (según (22)) y debe darse K con $(n_1+n_2+n_3)$ impar (según (21)).

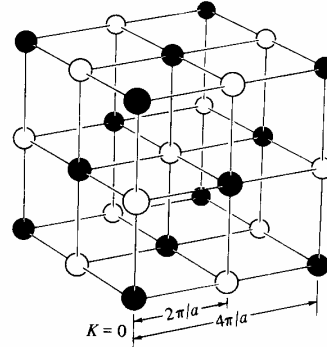


Figura 10: Puntos de una red recíproca de lado $2\pi a$, para los cuales el factor de estructura $S = 0$ (círculos blancos). Estos pueden ser alcanzados desde el origen moviéndose a lo largo de un número impar de enlaces de los vecinos próximos. Cuando estos sitios son eliminados, los remanentes (círculos en negro) constituyen una red fcc de celda cúbica de lado $4\pi a$.

Comparando ésto con (21), encontramos que los puntos del factor estructura ($I \pm i$) son aquéllos de una subred “centrada en el cuerpo”. Aquéllos cuyo factor de estructura son 2 o 0 están en la subred cúbica simple que contiene al origen, donde $(v_1+v_2+v_3)$ es par cuando $S = 2$ e impar cuando $S = 0$. Así los puntos $S = 0$ son removidos aplicando la construcción de la figura 10 para transformarla en una subred cúbica simple conteniendo el origen, convirtiéndola a una red fcc (Fig. 11).

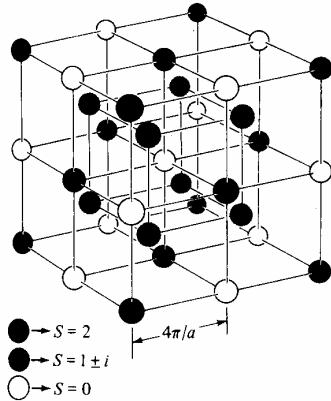


Figura 11: La red bcc con una celda cúbica de lado $4\pi a$, que es recíproca a una red fcc de lado a . Cuando la red fcc tiene la estructura del diamante, entonces los círculos blancos indican los sitios con factor de estructura $S = 0$ (Los círculos negros son los sitios con $S = 2$, y los grises con $S = (1 \pm i)$)

DIFRACCIÓN por un CRISTAL POLIATÓMICO

EL FACTOR de FORMA o de DISPERSIÓN ATÓMICO

Si los iones en la base no son idénticos, el factor de la estructura asume la forma

$$S_{\vec{k}} = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{d}_j} \quad (23)$$

Donde f_j , conocido como el **factor de forma o dispersión atómico**, es completamente determinado por la estructura interior del ión que ocupa la posición d_j de la posición en la base. Los iones idénticos tienen los factores de forma idénticos (sin tener en cuenta dónde están ubicados), y el factor de estructura se reduce al correspondiente a una base monoatómica.

En los tratamientos elementales el factor de forma atómico asociado con una reflexión de Bragg dada por el vector de la red recíproca \vec{K} se toma proporcional a la transformada de Fourier de la distribución de carga electrónica del ión, ρ_j , correspondiente:

$$f_j(\vec{K}) = -\frac{1}{e} \int e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \rho_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (24)$$

Así el f_j de factor de forma atómico depende de \vec{K} y en los rasgos detallados de la distribución de carga del ión que ocupa el d_j de la posición en la base.

Una imagen de lo que suceden en la dispersión de la radiación con rayos está esquematizada en la figura 12. Los haces de rayos X y X' son dispersados en forma coherente por los electrones en A y B dentro del átomo. Las ondas dispersadas Y e Y' están exactamente en fase cuando son vistas desde un ángulo 0° . Sin embargo, la visión cambia desde un ángulo no nulo, donde la onda Z' realiza un recorrido CB-AD mayor que la Z. Esta **diferencia de camino causa una interferencia destructiva**, pues las dimensiones atómicas son del orden de la longitud de onda de los rayos X. Además, el efecto reduce la amplitud de la onda resultante. Por lo tanto, la intensidad de la radiación dispersada decrece con el ángulo de visión θ . La función de dispersión es normalizada en unidades de la magnitud de la dispersión producida por un solo electrón. Esta función en el ángulo cero f_0 será igual al **número de electrones que rodean un átomo** o ión. La diferencia de fase CB-AD depende de la longitud de onda y el ángulo de vista, por lo que f se expresa usualmente en términos de $\text{sen}\theta/\lambda$.

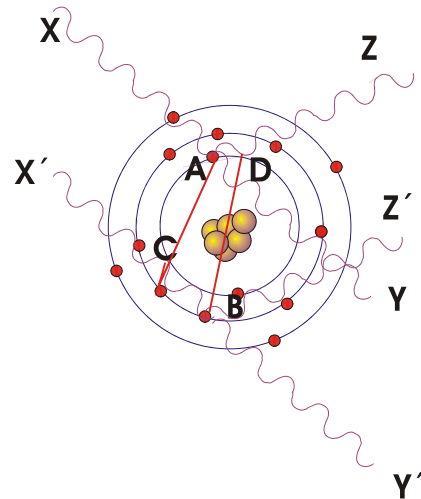


Figura 12: Dispersión por un átomo.

Por lo anterior, otra forma de expresar esta función es:

$$f_0 = \int_0^\infty \rho(r) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr \quad (25)$$

PROBLEMAS

1. Tres muestras de polvo de cristales cúbicos monatómicos diferentes se analizan con una cámara de Debye-Scherrer. Se conoce que una muestra es cúbica centrada en las caras, una cúbica centrada en el cuerpo, y otra tiene la estructura del diamante. Las posiciones aproximadas de los cuatro primeros anillos de difracción en cada caso son:

Valores del ángulo de difracción θ		
A	B	C
42.2°	28.8°	42.8°
49.2°	41.0°	73.2°
72.0°	50.8°	89.0°
87.3°	59.6°	115.0°

a) Identifique las estructuras de cristalinidad de A, B, y C.

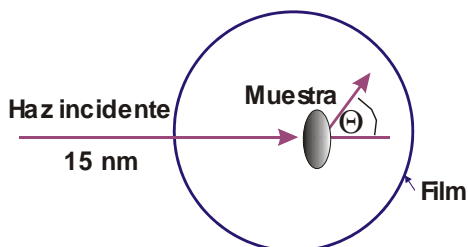


Figura 13: Vista esquemática de una cámara de Debye-Scherrer. Los picos de difracción son registrados sobre una película fotográfica.

b) Si la longitud de onda de rayo X incidente es de 15 nm. ¿Cuál es la longitud del lado de la celda cúbica convencional en cada caso (Fig.13)?.

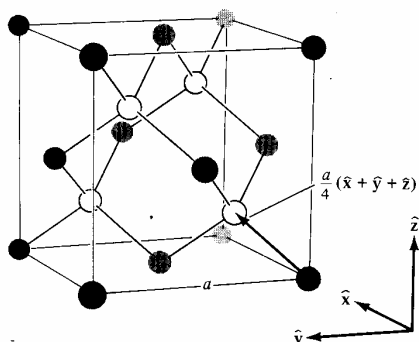


Figura 14: El sulfuro de Zinc tiene igual número de átomos de S y Zn en la red del diamante, de modo que haya 4 vecinos próximos de tipo opuesto a cada especie de átomo. Los círculos sombreados representan un tipo de ión y los blancos el otro. Los enlaces covalentes de los vecinos próximos están representados por líneas. Los 4 vecinos más próximos de cada punto están en los vértices de un tetrahedro regular.

c) Si la estructura del diamante se reemplazara por la estructura del sulfuro de zinc con una celda de la unidad cúbica del mismo lado. ¿A qué ángulos ocurrirían los primeros cuatro anillos (Fig.14)?

2. La red de Bravais cúbica de caras centradas se representa a menudo como una cúbica simple, con una celda primitiva cúbica de lado a y una base de cuatro puntos.

a) Muestre que el factor de la estructura S_K es 4 o 0 en todos los puntos de la red recíproca cúbica simple.

b) Muestre que cuando los puntos de factor de estructura cero son eliminados, los puntos restantes de la red recíproca constituyen una red cúbica centrada en el cuerpo con una celda de arista $4\pi/a$. ¿Por qué se espera esto?

3. a) Muestre que el factor de la estructura de una estructura cristalina hexagonal compacta monatómica puede asumir cualquiera de los seis valores $1 + e^{in\pi/3}$, $n = 1 \dots 6$, cuando K corresponde a los puntos de la red recíproca hexagonal simple.

b) Muestre que todos los puntos de la red recíproca tienen factor de la estructura no nulo en el perpendicular plano al eje-c que contiene $K = 0$.

c) Muestre que los puntos de factor de estructura nulo se encuentran en planos alternados en la familia de planos de la red recíproca perpendicular al eje-c.

d) Muestre que ese plano el punto que está desplazado de $K = 0$ en un vector paralelo al eje-c tiene factor de estructura nulo.

e) Muestre que la remoción de todos los puntos de factor de estructura nulo de ese plano reduce la red triangular de la red recíproca a un arreglo del tipo **panel de abejas** (Fig.15).

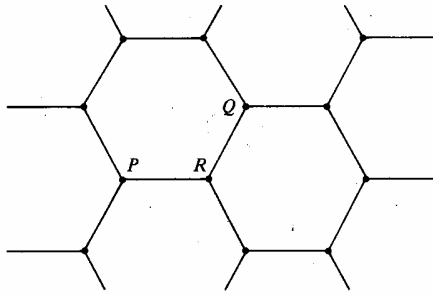


Figura 15: Los vértices del **panel de abejas** bi-dimENSIONAL no forman una red de Bravais. El arreglo de puntos tiene la misma apariencia visto desde el punto P o el punto Q. Sin embargo, la vista desde el punto R está rotada a 180°.

4. Considere una red con n iones de base. Suponga que el ión i -ésimo de la base, cuando es trasladado a $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, pueda ser considerado como compuesto por m_i partículas puntuales de carga $-z_{ij}e$, ubicadas en las posiciones \mathbf{b}_{ij} , $j = 1, \dots, m_i$.

a) Muestre por qué el factor de forma atómica f_i está dado por:

$$f_i = \sum_{j=1}^{m_i} z_{ij} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{b}_{ij}} \quad (26)$$

b) Muestre que el **factor de estructura total**

$$S_K = \sum_{j=1}^n f_j(K) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j} \quad \text{implicado por (26) es}$$

idéntico al factor de estructura correspondiente a una red con una base de $m_1 + \dots + m_n$ iones puntuales.

5. a) La estructura del cloruro de sodio (Fig.15) puede considerarse como una red de Bravais fcc de lado a , con una base que consiste en un ión positivamente cargado en el origen y un ión negativamente cargado en $(a/2)\hat{x}$. La red recíproca es cúbica de cuerpo centrado, y el vector general de la red recíproca tiene la forma

$$\mathbf{K} = \frac{4\pi}{a} (v_1\hat{x} + v_2\hat{y} + v_3\hat{z}), \quad \text{con todo los}$$

coeficientes v_i enteros o enteros + 1/2. Si los factores atómicos de forma para dos iones son f_+ y f_- , muestre que el factor de estructura:

$$S_K = f_+ + f_- \quad \text{si } v_i \text{ es entero}$$

$$S_K = f_+ - f_- \quad \text{si } v_i \text{ es entero} + 1/2$$

¿Por qué S_K desaparece en el último caso cuando $f_+ = f_-$?

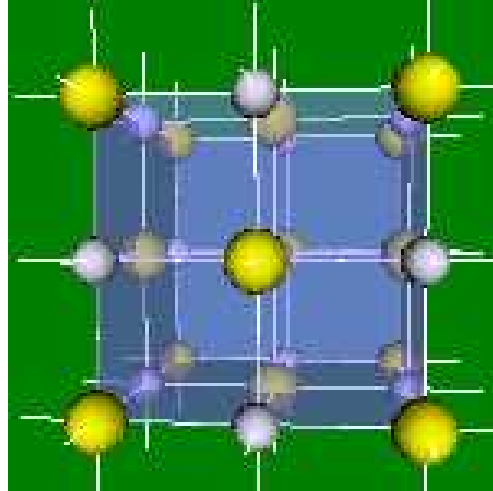


Figura 15: Estructura del cloruro de sodio. Un tipo de ión es representado por las esferas grandes, y el otro por las más chicas. Ambos iones forman una red fcc.

b) La estructura del sulfuro de zinc también es una red de Bravais cúbica centrada en las caras de lado a , con una base que consiste en un ión positivamente cargado en el origen y un ión negativamente cargado en $\frac{a}{4}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$.

Muestre que el factor de estructura:

- $S_K = f_+ \pm i f_-$ si los v_i son los enteros + 1/2
- $S_K = f_+ + f_-$ si los v_i son los enteros y $\sum v_i$ es par
- $S_K = f_+ - f_-$ si los v_i son los enteros y $\sum v_i$ es impar

c) Suponga que un cristal cúbico está compuesto por iones de simetría esférica en un empaquetamiento denso, de modo que el $f_{\pm}(K)$ sólo depende de la magnitud de K . Las posiciones de los picos de Bragg revelan que la red de Bravais es cúbica de caras centradas.

¿Cómo uno podría determinar, a partir de los factores de estructura asociados con los picos de Bragg, si la estructura cristalina fuera de tipo del cloruro de sodio o del tipo sulfuro de zinc?

6. a) Complete la tabla de intensidades relativas del difractograma medido de una aleación irradiada con $\lambda = 7.903 \text{ nm}$, línea K_{α} del Mo. Emplee las

estimaciones de la intensidad $I(\theta)$ y la relación de Bragg.

Tabla 1:

I/I_0	2θ	(h k l)
	42.194	1 0 0
	45.545	0 0 2
	48.850	1 0 1
	63.605	1 0 2
	75.372	1 1 0
	84.105	1 0 3

(Note que es importante determinar la orientación de los planos de Bragg con la ayuda de los **índices de Miller (h, k, l)**)

b) ¿Qué tipo de celda unitaria tiene el cristal suponiendo que sea monoatómica?

c) Dibuje el difractograma hipotético ($I(\theta)$ en función de 2θ) correspondientes al un material.

7. El tamaño aproximado de un cristalito, τ , se obtiene a partir de la relación de Scherrer [Sny92]:

$$\tau = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (27)$$

¿Cuál es tamaño estimativo de cristalito de una aleación en polvo que se puede derivar de la siguiente porción del difractograma medido con la $\lambda_{K\alpha} = 7.903$ nm, del Mo obtenido del archivo NiFeFos3.asc?

8. a) Dibuje el difractograma del acero en polvo AISI 316L (Fe-16Cr-11Ni) a partir de la base de datos, que fue obtenido con las condiciones experimentales adjuntas en el archivo 316am.asc.

b) Calcule los espaciados reticulares d_{hkl}

c) Identifique las fases presentes de la aleación empleando la base de datos [JCPDF]. Considere que el acero es una solución sólida de Fe con Ni los espaciados reticulares, y complete la tabla siguiente:

Tabla 2: Picos del difractograma de rayos X de acero AISI 316L atomizado (tubo de Mo)

2θ	d [nm]	I/I_0	h k l	Compuesto
-----------	--------	---------	-------	-----------

9. Repita los cálculos del problema 8 con el archivo Pergel.asc.

Bibliografía:

- [JCPDF] Joint Committee of Powder Diffraction Files (JCPDF) (1992).
- [Sny92] R. L. Snyder. *X-Ray Diffraction*, en *Characterization of Materials, A Comprehensive Treatment*, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, vol 2A, Part I 251-355 (1992).
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Determination of Crystal Structures by X-ray Diffraction*, en *Solid State Physics*, Harcourt Brace College Publishers, cap.6 p.95-110 (1976).