



Universitat
de les Illes Balears

TRABAJO DE FIN DE GRADO

EXPLORACIÓN DE LOS FACTORES QUE AFECTAN AL ANÁLISIS DE MATERIALES MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X: TEORÍA, SIMULACIONES Y CASOS PRÁCTICOS.

Francisca María Coll Díaz

Grado de Física

Facultad de Ciencias

Año Académico 2022-23

EXPLORACIÓN DE LOS FACTORES QUE AFECTAN AL ANÁLISIS DE MATERIALES MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X: TEORÍA, SIMULACIONES Y CASOS PRÁCTICOS.

Francisca María Coll Díaz

Trabajo de Fin de Grado

Facultad de Ciencias

Universidad de las Illes Balears

Año Académico 2022-23

Palabras clave del trabajo:

Difracción, método del polvo, difractograma, difracción de rayos X, factor de estructura, multiplicidad, factor de polarización Lorentz.

Nombre Tutor/Tutora del Trabajo: Rubén Santamarta Martínez

Se autoriza la Universidad a incluir este trabajo en el Repositorio Institucional para su consulta en acceso abierto y difusión en línea, con fines exclusivamente académicos y de investigación

Autor		Tutor	
Sí	No	Sí	No
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Resumen

El análisis e identificación de un material es un proceso complejo que se puede llevar a cabo mediante multitud de técnicas y métodos.

El presente trabajo se centra, de manera muy concreta, en el fenómeno de difracción de rayos X producido por un sólido cristalino utilizando el método del polvo. Está motivado por un estudio de su patrón de difracción y por la exploración de los factores causantes de tal resultado gráfico. Consta primeramente de una parte teórica, en la que se describe el proceso de difracción, el método del polvo y los conceptos más relevantes como son los factores que condicionan el patrón de difracción obtenido. En la parte de simulación, se analizan dichos factores para un patrón simulado, y finalmente, en la parte experimental, se analiza e identifica el material de forma comparativa con el patrón obtenido por simulación, justificando tal conclusión.

Resum

L'anàlisi i la identificació d'un material és un procés complexa que es pot dur a terme mitjançant multitud de tècniques i mètodes.

Aquest treball es centra, de manera molt concreta, en el fenomen de difracció de raigs X produït per un sòlid cristal·lí emprant el mètode de la pols. Està motivat per un estudi del seu patró de difracció i per l'exploració dels factors causants d'aquest resultat gràfic. Consta primerament d'una part teòrica, en la que es descriu el procés de difracció, el mètode de la pols i els conceptes més rellevants com són els factors que condicionen el patró de difracció obtingut. En la part de simulació, s'analitzen aquests factors per a un patró simulat, i finalment, en la part experimental, s'analitza i identifica el material de forma comparativa amb el patró obtingut per simulació, justificant la conclusió.

Summary

The analysis and identification of a material is a complex process that can be carried out by a multitude of techniques and methods.

This work focuses specifically on the X-ray diffraction phenomenon produced by a crystalline solid using the powder method. It is motivated by a study of its diffraction pattern and by the exploration of the factors causing such a graphical result. It consists first of a theoretical part, which describes the diffraction process, the powder method, and

the most relevant concepts such as the factors that play a role in the diffraction pattern obtained. In the simulation part, these factors are analysed for a simulated pattern, and finally, in the experimental part, the material is analysed and identified comparatively with the pattern obtained by simulation, justifying this conclusion.

ÍNDICE

I. PARTE TEÓRICA	7
I. 1. Fenómeno de difracción y métodos que se utilizan	7
I. 1. 1. Difracción de rayos X en cristales	7
I. 1. 2. El método del polvo	10
I. 2. Análisis del patrón de difracción	13
II. SIMULACIÓN	24
II. 1. Mención de los programas de simulación utilizados	24
II. 2. Presentación de los resultados y análisis de éstos	24
III. PARTE EXPERIMENTAL	28
III. 1. Presentación del área de desarrollo experimental	28
III. 2. Descripción del proceso experimental	29
III. 3. Presentación de los resultados y análisis de éstos	30
IV. CONCLUSIONES	32
V. REFERENCIAS	33

I. PARTE TEÓRICA.

I. 1. Fenómeno de difracción y métodos que se utilizan.

La información que se puede extraer de un material mediante técnicas de difracción depende del tipo de radiación involucrada en el proceso, por ejemplo, si se utilizan rayos X o partículas de alta energía como electrones o neutrones, así como también del método que se utilice. En el presente trabajo se mencionarán dos métodos antagonistas, el método del polvo y el de Laue, y se desarrollará con más detalle el primero.

La importancia de dichos métodos radica no solo en aportarnos información sobre las características estructurales más relevantes del material como pueden ser el parámetro de red y el tipo de estructura (disposición de los distintos tipos de átomos y su orientación), sino también sobre la presencia de imperfecciones, el tamaño del grano, la estructura y fracción volúmica de los posibles precipitados, etc.

A continuación, se comenzará con una explicación del proceso de difracción de rayos X en sólidos cristalinos.

I. 1. 1. Difracción de rayos X en cristales.

La *difracción* está fundamentada en el *principio de Huygens*, 1678, que afirma que, cuando una onda con una longitud de onda λ y una frecuencia ω características encuentra un obstáculo, la onda resultante es la superposición (interferencia) de las ondas secundarias emergentes de cada obstáculo.

Difracción implica dispersión elástica de la radiación, por lo que la longitud de onda y la frecuencia de la radiación difractada son idénticas a las de la radiación incidente. Laue se centró en el estudio de la dispersión causada por átomos o iones de un sólido, considerados idénticos, y situados en una posición determinada de la red cristalina. Cada átomo o ión reemite la radiación que le incide en todas las direcciones. Si esta radiación dispersada interfiere constructivamente, en el patrón de difracción se observarán los picos de difracción correspondientes a las direcciones en las cuales ha habido interferencia constructiva. Este razonamiento le permitió establecer la condición de Laue (1912) que se deduce de la figura I.1 tal y como prosigue:

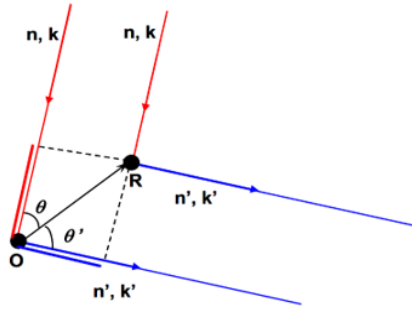


Figura I. 1. Fenómeno de difracción y diferencia de camino óptico entre dos haces de radiación X al incidir cada uno en un átomo o ión del cristal. Los vectores de onda incidente (\mathbf{k}) y difractado (\mathbf{k}'), cuya magnitud es la misma debido a la dispersión elástica, son $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{n}}$ y $\mathbf{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{n}'}$, con $\hat{\mathbf{n}}$ y $\hat{\mathbf{n}'}$ vectores normales en la dirección del haz incidente y difractado respectivamente. \mathbf{R} es el vector entre el origen fijado en un átomo o ión y el siguiente, cuya magnitud es el parámetro de red a , y θ y θ' son los ángulos entre las direcciones del haz incidente (línea roja gruesa) y el haz difractado (línea azul gruesa) y la distancia interatómica/interiónica, respectivamente, en este caso para un átomo/ión situado en un origen de referencia, O , y el siguiente.

Para que se produzca difracción, la diferencia de camino óptico Δ entre dos rayos dispersados tiene que ser igual a la condición de interferencia constructiva:

$$\Delta = R \cos \theta + R \cos \theta' = \mathbf{R} \cdot (\hat{\mathbf{n}}' - \hat{\mathbf{n}}) = m\lambda \quad (1)$$

siendo m de ahora en adelante, un número entero.

La definición matemática de número de onda nos permite escribir la ecuación (1) como:

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

En este punto se puede establecer una relación entre red directa¹ y red recíproca². Los vectores de la red recíproca \mathbf{g} , se relacionan con los vectores de la red directa \mathbf{R} a través de la relación de complementariedad $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$, donde \mathbf{a}_i es la componente i del vector \mathbf{a} de la red directa, \mathbf{a}_j^* es la componente j del vector \mathbf{a}^* de la red recíproca y δ_{ij} es la delta de Kronecker. Matemáticamente esta relación vectorial entre espacios está dada por la siguiente ecuación:

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m \quad (3)$$

¹Red directa: conjunto de traslaciones que repiten periódicamente cualquier distribución de un conjunto de objetos (átomos, iones o moléculas) en el espacio real. Un vector cualquiera de la red directa puede escribirse como: $\mathbf{R} = (\frac{1}{h}\mathbf{a}, \frac{1}{k}\mathbf{b}, \frac{1}{l}\mathbf{c})$, donde h, k, l son los índices de Miller.

²red recíproca: red periódica formada por los extremos de los vectores normales a los planos cristalográficos, es decir, planos presentes dentro de cada celda unitaria cuyos módulos son el inverso de la distancia interplanar, y, por lo tanto, recíprocos a dicha distancia. Un vector cualquiera de la red recíproca puede escribirse como: $\mathbf{g} = (h\mathbf{a}^*, k\mathbf{b}^*, l\mathbf{c}^*)$.

Si relacionamos las ecuaciones (2) y (3), se permite afirmar que tendremos interferencia constructiva y máximos de difracción cuando la diferencia entre los vectores de onda de la radiación difractada e incidente sea un vector de la red recíproca, obteniendo así la condición de Laue:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{g} \quad (4)$$

donde $\Delta \mathbf{k}$ es el vector de dispersión.

La condición de Laue también puede expresarse en función de los índices de Miller³:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (5)$$

Otro punto de vista diferente al de Laue pero equivalente, lo llevó a cabo Bragg en 1913 de manera independiente y casi simultánea. El estudio riguroso de la difracción producida a través de un cristal en términos de una rendija en 3-dimensiones es complejo, pero Bragg, simplificó el problema demostrando que la difracción es equivalente a la reflexión simétrica desde los distintos planos del cristal, siempre que se cumplan ciertas condiciones: la red tiene que tener una cierta periodicidad y la longitud de onda con la que se quiere producir la difracción tiene que ser del mismo orden de magnitud que la distancia interplanar d que se quiere determinar, estableciendo así una analogía con el experimento de la rendija, estudiado por primera vez por Young en 1801.

La figura I. 2 muestra como un haz de rayos X con longitud de onda λ incide con un ángulo θ sobre un conjunto de planos cristalográficos separados entre sí una distancia d .

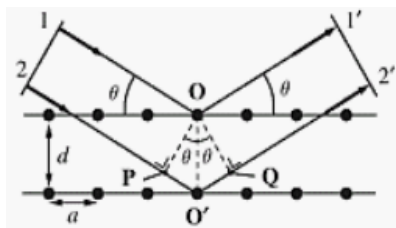


Figura I. 2. Difracción a través de planos cristalográficos.

El haz, después de incidir en los planos del cristal, si los rayos de cada plano sucesivo se refuerzan entre sí, es decir, si se produce interferencia constructiva, sale reflejado simétricamente. Para que se produzca interferencia constructiva, la distancia adicional que tiene que recorrer un rayo dispersado desde cada plano sucesivo, es a decir, la diferencia de trayectoria (camino óptico), tiene que ser igual a un número entero de longitud de onda, dando lugar a la llamada ley de Bragg:

$$n\lambda = PO' + O'Q = 2O'O \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (6)$$

donde n es el orden de reflexión.

Las direcciones de los haces reflejados están totalmente determinadas por la geometría de la red, distancias y ángulos (orientación) y espaciado interplanar d . Por ejemplo, para un cristal de simetría cúbica, para unos determinados planos cristalinos con índices de Miller hkl , si sabemos el parámetro de red a , podemos calcular d_{hkl} como:

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (7)$$

³índices de Miller h, k, l : conjunto de números enteros determinados por el inverso de los puntos de los planos cristalográficos presentes en la celda unitaria (espacio real) que interceptan los ejes cristalográficos.

Con esta distancia podemos calcular el ángulo θ que produce difracción, es a decir, el ángulo al cual se difracta el haz desde los planos cristalinos hkl , puesto que λ es un parámetro fijado desde el inicio. El orden de reflexión n se puede incorporar a d_{hkl} como:

$$d_{hkl}/n = a/\sqrt{(n^2h^2 + n^2k^2 + n^2l^2)} = a/\sqrt{N} \quad (8)$$

donde N es el número de reflexión.

Como $d_{nh\ nk\ nl} = d_{hkl}/n$ esto implica que:

$$2d_{nh\ nk\ nl} \sin \theta = \lambda \quad (9)$$

En la ecuación (9), el máximo de difracción indexado como $nh\ nk\ nl$ corresponde a la reflexión de orden n del máximo hkl .

Paul Peter Ewald demostró en 1913 que ambas explicaciones del fenómeno de difracción son equivalentes, pero no se demuestra en este trabajo porque no es necesario para su desarrollo.

I. 1. 2. El método del polvo.

I. 1. 2. 1. Funcionamiento de un difractómetro de polvo.

El instrumento específico que se utilizará en este trabajo es un difractómetro de polvo. Está formado por una fuente de rayos X, un portamuestras montado sobre un goniómetro giratorio, y un detector, tal y como muestra la figura I. 3.



Figura I. 3. Interior de un difractómetro de polvo en el que se muestran las diferentes partes.

La fuente de rayos X es un tubo de vidrio en el que se ha hecho el vacío, y en el que se encuentran el cátodo y el ánodo. El cátodo es un filamento que al aplicarle corriente se calienta y empieza a emitir electrones por efecto termoiónico. Al aplicar un voltaje entre el ánodo, que

en el equipo usado para este trabajo es de cobre, y el cátodo, los electrones se aceleran e impactan en el ánodo, formándose así los rayos X. Dentro del ánodo tenemos átomos, por lo que, al llegar un electrón desde el cátodo, puede suceder que dicho electrón pase a través del átomo y debido a las fuerzas electrostáticas del núcleo y de los demás electrones cambie su trayectoria, o que choque con un electrón de la capa más interna del átomo. Si pasa a través del átomo y desvía su trayectoria, este cambio se traduce en una pérdida de velocidad y por lo tanto en una disminución de su energía. Esta pérdida de energía se manifiesta en la emisión de un espectro continuo que se conoce como espectro de frenado. La intensidad deja de ser nula a partir de una longitud de onda mínima la cual depende del voltaje de aceleración entre cátodo y ánodo. Si, por el contrario, el electrón que llega desde el cátodo choca con un electrón de la capa más interna del átomo presente en el ánodo, puede expulsar el electrón de dicha capa interna. Si la energía del electrón entrante es suficientemente grande, éste puede seguir con su trayectoria y se forma un átomo ionizado con un hueco en una capa interna. Para minimizar la energía del sistema, un electrón de una capa superior puede entrar en este hueco, liberando una energía muy concreta que se manifiesta en picos que destacan respecto al espectro de frenado. Esta radiación recibe el nombre de radiación característica y es específica para cada elemento. Los rayos X, al salir de la fuente, pasan por un filtro y posteriormente por una rendija óptica situada entre dicha fuente y la muestra. El primero filtra la radiación para que sólo haya una longitud de onda, la correspondiente a la longitud de onda característica de dicha radiación X, es decir, convierte radiación no estrictamente monocromática en monocromática, y la rendija hace que un mayor número de rayos focalice y, por lo tanto, penetre así sobre la muestra. Es decir, el filtro y la rendija óptica se usan para evitar la divergencia de los rayos de tal manera que al penetrar éstos sobre la muestra lo hagan con la mayor intensidad posible.

En el centro del goniómetro giratorio se encuentra el portamuestras en el que se deposita la muestra que anteriormente ha sido pulverizada finamente y es aquí donde llegan los haces de rayos X monocromáticos, interactúan con la muestra, y salen los haces difractados en un ángulo que cumple la ley de Bragg.

Los rayos X difractados, pasan a través de otra rendija para enfocar el haz sobre el detector, que capta la información que proviene de la muestra y la plasma en un patrón de difracción que se observa en un ordenador a través de un programa específico que contiene patrones estándar con los que se puede comparar el difractograma obtenido para realizar así un análisis de éste.

Tanto la fuente como el detector se mueven simultáneamente y de manera simétrica a lo largo del círculo de un goniómetro para recorrer una región angular determinada y detectar así un mayor número de ángulos posible que puedan producir difracción. Con este método se obtiene un patrón de intensidad de rayos X difractados (número de cuentas) en función del

ángulo de incidencia de los rayos X, donde los picos indican máximos de intensidad difractada y están asociados a planos cristalográficos determinados.

I. 1. 2. 2. Aspectos a tener en cuenta del método del polvo.

A través de un programa de ordenador, parámetros como la potencia del tubo de rayos X, el rango angular 2θ , y el tamaño y tiempo de paso deben fijarse para obtener un buen patrón. En general, se utilizan 40 kV de voltaje y 30 mA de intensidad para la potencia del tubo y un rango angular estándar de 5° a 75° , con un tamaño de paso de 0.02° .

El método del polvo es muy popular porque es un método rápido, no destructivo, que sólo necesita una cantidad relativamente pequeña de muestra (inferior a 5 g en la mayoría de materiales) y que proporciona información muy importante de los materiales caracterizados. Se aplica en campos como ciencias de los materiales, física del estado sólido, ingeniería química, etc., para, por ejemplo, el análisis e identificación de fases cristalinas, estabilidad de compuestos cristalinos en función de la temperatura, etc.

I. 1. 3. Método de Laue.

A continuación, de entre las múltiples alternativas existentes al método del polvo, únicamente se explica el método de Laue porque es uno de los primeros que se desarrolló y el que conceptualmente es diametralmente opuesto al del polvo.

El método de Laue consiste en hacer incidir en un monocristal un espectro continuo de rayos X, de tal manera que para cada longitud de onda se cumple la ley de Bragg para diferentes puntos de la red recíproca, por lo que es posible detectar todas o casi todas las reflexiones sin cambiar la orientación del cristal.

Con este método se puede ver el fenómeno de difracción en transmisión y en reflexión, con los diferentes patrones de manchas que se producen. Para la transmisión, el cristal se emplaza entre la fuente de rayos X y el detector, y para la reflexión, el detector se encuentra entre la fuente y el cristal para detectar los haces difractados hacia atrás. En sus respectivos patrones, las manchas se sitúan en elipses en el caso de transmisión o en hipérbolas en el caso de reflexión. En la reflexión, estas manchas indican la reflexión de planos de una zona única, es a decir, zonas donde todos los planos de la red son paralelos a una dirección común, el eje de la zona. Consecuentemente, el patrón de Laue puede indicar la simetría del cristal.

A pesar de ser el método utilizado en los primeros experimentos cristalográficos, el método de Laue se usaba muy poco para la determinación de estructuras debido, principalmente, a la baja intensidad de la radiación del espectro continuo producida por los tubos de rayos X en comparación con la emisión característica monocromática utilizada en el método del polvo. Sin embargo, el creciente uso de la radiación sincrotrón ha fomentado el resurgimiento del método.

El método de Laue se utiliza mucho para determinar la orientación de cristales individuales (monocristales) y últimamente se ha extendido al estudio de las imperfecciones surgidas como resultado del crecimiento o la deformación de los cristales.

Existen otros métodos, como el del cristal rotatorio, pero no van a ser descritos por estar fuera del alcance del presente trabajo.

I. 2. Análisis del patrón de difracción.

Un patrón o espectro de difracción puede analizarse de dos maneras diferentes. Un material cristalino puede identificarse a partir de su espectro de difracción comparando los ángulos de difracción que corresponden a los picos del espectro y sus intensidades relativas que corresponden a los valores máximos de los picos con un patrón de difracción estándar. En este procedimiento, el espectro de difracción se trata como una huella dactilar de la estructura cristalina para identificar, de la forma más inequívoca posible, dicha estructura. Alternativamente, el espectro de difracción se puede comparar con un espectro calculado, derivado de un hipotético modelo de la estructura cristalina. En la medida en que el espectro calculado se ajusta a los datos medidos, el grado de ajuste determina la confianza con la que se considera que el modelo elegido representa la estructura cristalina.

En general, cualquier espectro medido se compara primero con los espectros estándar conocidos, y si hay graves discrepancias, puede ser necesario buscar un nuevo modelo de la red cristalina para explicar los resultados.

En el presente trabajo, el análisis del patrón de difracción, obtenido mediante simulación y experimentalmente, pretenderá entender el rol de los factores que afectan a la intensidad característica de cada pico y los más relevantes en la cuantificación de esta intensidad final. El conjunto más importante de factores son el factor de forma y de estructura, el factor de polarización Lorentz, la multiplicidad o número total de planos equivalentes, el factor de temperatura y finalmente el de absorción. A continuación, se presenta una descripción teórica de éstos, así como su aplicación al material que contiene la muestra a analizar, *cloruro sódico*, NaCl.

I. 2. 1. Factor de forma y de estructura.

El campo eléctrico asociado a las ondas electromagnéticas de los rayos X es lo que provoca la oscilación de los electrones vinculados a la nube electrónica que envuelve cada átomo o ión del cristal. Dicha oscilación reemite otra onda electromagnética con la misma frecuencia, y, por lo tanto, misma longitud de onda y mismo módulo del vector de onda de la radiación incidente. Esta radiación electromagnética reemitida es la consecuencia de la aceleración de dichos electrones durante la oscilación.

Para analizar la dispersión producida por un átomo se considera la onda incidente como una onda plana, así como también, en una primera aproximación, que un determinado electrón i está en una posición fija concreta, \mathbf{r}_i . Este electrón tendrá una amplitud de dispersión dada por:

$$A_i = f_e e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (10)$$

donde f_e es el *factor de dispersión de un electrón*, condicionado por la relación entre la amplitud de la onda reemitida y la amplitud de la onda incidente, siendo $|f_e|^2$ la relación entre ambas intensidades. Este factor depende del ángulo de dispersión, $f_e(\theta)$, y \mathbf{q} es el *vector de dispersión*, por lo que $f_e(\theta) = f_e(\mathbf{q})$.

Para un átomo neutro con número atómico Z :

$$A = \sum_{i=1}^Z A_i = f_e \sum_{i=1}^Z e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \approx f_e \int \rho(\mathbf{r}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (11)$$

debido a la proximidad entre los orbitales electrónicos que envuelven el átomo y que conforman la nube electrónica de densidad $\rho(\mathbf{r})$.

Se puede definir así el *factor de dispersión atómico f* como:

$$f = A/f_e = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (12)$$

Este factor es la relación entre la amplitud de dispersión producida por toda la nube electrónica del átomo y la dispersión producida por un electrón situado en el origen e indica la capacidad de cada átomo de dispersar los rayos X.

Atendiendo a que un cristal es un conjunto de átomos situados en una red con una periodicidad concreta, para determinar la dispersión producida por el cristal tenemos que sumar la contribución a este proceso de cada uno de estos átomos, por lo que:

$$A = \sum_j \text{átomos} A_j = \sum_j \text{átomos} f_j(\mathbf{q}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13)$$

donde \mathbf{r}_j es la posición del átomo j . Podemos descomponer este vector en dos sumandos: la posición de la celda unitaria en la que se encuentra el átomo j , \mathbf{r}_c , y la posición que ocupa dicho átomo dentro de esta celda unitaria, \mathbf{r}_b . Es decir, $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_c + \mathbf{r}_b$, donde $\mathbf{r}_c = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, con \mathbf{a}, \mathbf{b} y \mathbf{c} vectores de la celda unitaria a lo largo de los ejes cristalográficos y u, v y w magnitudes de dichos vectores, que, por definición de celda unitaria, tienen que ser números enteros, u, v y $w \in \mathbb{Z}$ y $\mathbf{r}_b = x_b\mathbf{a} + y_b\mathbf{b} + z_b\mathbf{c}$ con $x_b, y_b, z_b < 1$. El subíndice c se extiende a todas las celdas unitarias del cristal y el b a todos los átomos de la base que conforman la estructura cristalina.

Debido a esta descomposición,

$$A = \sum_b f_b(\mathbf{q}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_b} \sum_c e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_c} \quad (14)$$

Definiendo:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_b f_b(\mathbf{q}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_b} \quad (15)$$

y

$$L(\mathbf{q}) = \sum_c e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_c} \quad (16)$$

tenemos que

$$A = F(\mathbf{q})L(\mathbf{q}) \quad (17)$$

donde $F(\mathbf{q})$ y $L(\mathbf{q})$ son el *factor de estructura* y el *factor de forma* del cristal respectivamente.

El *factor de forma* está principalmente relacionado con la celda unitaria del cristal. Si se consideran N_1 , N_2 y N_3 como el número de celdas unitarias que se tienen en cada uno de los ejes cristalográficos, atendiendo a la definición de r_c y de \mathbf{q} , $\mathbf{q} = q_x \mathbf{a}^* + q_y \mathbf{b}^* + q_z \mathbf{c}^*$ con q_x, q_y, q_z arbitrarios y $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ vectores de la red recíproca, podemos escribir:

$$L(\mathbf{q}) = \sum_c e^{i \mathbf{q} \cdot r_c} = \sum_{u=0}^{N_1-1} \sum_{v=0}^{N_2-1} \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{i \mathbf{q} \cdot r_c} = \sum_{u=0}^{N_1-1} e^{i 2\pi u q_x} \sum_{v=0}^{N_2-1} e^{i 2\pi v q_y} \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{i 2\pi w q_z} \quad (18)$$

donde se ha usado la relación entre red recíproca y red directa $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$, ya mencionada con anterioridad.

Cada uno de los sumatorios de la ecuación (18) corresponde a la progresión geométrica

$\sum_{i=0}^{n-1} x^i = \frac{1-x^n}{1-x}$. Si por ejemplo se desarrolla el tercer sumatorio,

$$L_w(q_z) = \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{i 2\pi w q_z} = \frac{1-e^{i 2\pi N_3 q_z}}{1-e^{i 2\pi q_z}} = \frac{(1-e^{i 2\pi N_3 q_z}) (-e^{-i \pi N_3 q_z}) (e^{i \pi N_3 q_z})}{(1-e^{i 2\pi q_z}) (-e^{-i \pi q_z}) (e^{i \pi q_z})} = \frac{(-e^{-i \pi N_3 q_z} + e^{i \pi N_3 q_z}) (e^{i \pi N_3 q_z})}{(-e^{-i \pi q_z} + e^{i \pi q_z}) (e^{i \pi q_z})} = \frac{\sin(\pi N_3 q_z)}{\sin(\pi q_z)} e^{i \pi (N_3-1) q_z} \quad (19)$$

Usando y aplicando este resultado a la ecuación (18) se obtiene:

$$|L(\mathbf{q})|^2 = |L_u(q_x)L_v(q_y)L_w(q_z)|^2 = \frac{\sin^2(\pi N_1 q_x)}{\sin^2(\pi q_x)} \frac{\sin^2(\pi N_2 q_y)}{\sin^2(\pi q_y)} \frac{\sin^2(\pi N_3 q_z)}{\sin^2(\pi q_z)} \quad (20)$$

que es una función periódica con máximos principales en cada uno de los ejes para valores enteros de q_x, q_y, q_z . Como consecuencia, el factor de forma sólo permite tener intensidad difractada cuando las tres componentes del vector de dispersión son valores enteros, esto es, cuando dicho vector es un vector de la red recíproca ($\mathbf{q} = \mathbf{g}$), cumpliéndose entonces la condición de Laue en la que la interferencia constructiva viene justificada por el elevado número de átomos que actúan como centros dispersivos. Cuanto mayor sea el número de celdas unitarias, mayor número de átomos se tienen, por lo que también una mayor probabilidad de tener interferencia constructiva y, por lo tanto, mayor intensidad difractada, dando lugar a picos más estrechos, que tienden a una delta de Dirac para $N \rightarrow \infty$, siendo $N = N_1 N_2 N_3$.

El *factor de estructura* está relacionado con la posición de los átomos o iones en la celda unitaria. Debido a la condición impuesta por el factor de forma vista anteriormente, para tener interferencia constructiva consideraremos $\mathbf{q} = \mathbf{g}$, que aplicado a la ecuación (15) resulta en:

$$F(\mathbf{g}) = \sum_b f_b(\mathbf{g}) e^{i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_b} \quad (21)$$

con $\mathbf{r}_b = x_b \mathbf{a} + y_b \mathbf{b} + z_b \mathbf{c}$ y $x_b, y_b, z_b < 1$ y $\mathbf{g} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$.

Tras sustituir y usar la misma relación entre espacio recíproco y directo, se obtiene:

$$F_{hkl}(\mathbf{g}) = \sum_b f_b(\mathbf{g}) e^{i 2\pi (x_b h + y_b k + z_b l)} \quad (22)$$

donde la suma es sobre todos los átomos de la celda unidad, x_b, y_b, z_b son las coordenadas que determinan la posición del átomo b de la base dentro de la celda unitaria (primitiva) y $f_b(\mathbf{g})$ es el *factor de dispersión* de dicho átomo. Las coordenadas x_b, y_b, z_b tienen las direcciones y

dimensiones de los vectores de red \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . hkl son los coeficientes que multiplican a los vectores de la red recíproca y, a su vez, se corresponden con un plano del espacio real definido por los índices de Miller (hkl).

Por tanto, el máximo de difracción correspondiente a \mathbf{g} tendrá una intensidad dada por $|F_{hkl}(\mathbf{g})|^2$, y determina la amplitud y la fase de los haces difractados para el plano del cristal hkl .

A continuación, a modo de ejemplo, se mostrará el cálculo del factor de estructura para el cloruro sódico, ya que es el material seleccionado para realizar las simulaciones y la parte experimental del presente trabajo.

En la siguiente figura se presenta la estructura del NaCl. Describe la disposición espacial de los iones cloruro, situados en el centro del cubo y de sus aristas, y los iones de sodio ocupando los sitios octaédricos, por lo que cada ión de cloro está rodeado de 6 iones de sodio, es decir, el número de coordinación es 6, de la misma manera que cada ión de sodio lo está por 6 iones de cloro, representando así posiciones equivalentes:

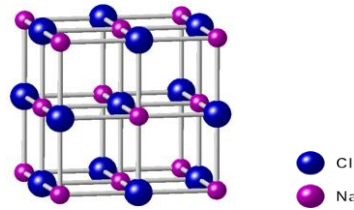


Figura I. 4. Visualización de la disposición espacial de los átomos de Na y Cl en la estructura del NaCl.

Estableciendo las posiciones de los iones de sodio como $(0,0,0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ y de los iones de cloro como $(0, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 0)$, $(0, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$, teniendo en cuenta que la celda unidad contiene 8 átomos (4 de sodio y 4 de cloro), y suponiendo que los factores de dispersión del sodio y del cloro se expresan mediante f_{Na} y f_{Cl} , respectivamente, el factor de estructura se calcula como prosigue:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl}(\mathbf{g}) &= \sum_{b=1}^8 f_b(\mathbf{g}) e^{i 2 \pi (x_b h + y_b k + z_b l)} = \\
 &= f_{Na} \left(e^{i 2 \pi [0h+0k+0l]} + e^{i 2 \pi [(\frac{1}{2})h+(\frac{1}{2})k+0l]} + e^{i 2 \pi [(\frac{1}{2})h+0k+(\frac{1}{2})l]} + e^{i 2 \pi [0h+(\frac{1}{2})k+(\frac{1}{2})l]} \right) \\
 &+ f_{Cl} \left(e^{i 2 \pi [0h+(\frac{1}{2})k+0l]} + e^{i 2 \pi [(\frac{1}{2})h+0k+0l]} + e^{i 2 \pi [0h+0k+(\frac{1}{2})l]} + e^{i 2 \pi [(\frac{1}{2})h+(\frac{1}{2})k+(\frac{1}{2})l]} \right) = \\
 &= f_{Na} (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}) + f_{Cl} (e^{i\pi k} + e^{i\pi h} + e^{i\pi l} + e^{i\pi(h+k+l)}) \quad (23)
 \end{aligned}$$

Con $e^{i\pi} = -1$, obtenemos:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= f_{Na} (1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}) + f_{Cl} e^{i\pi(h+k+l)} ((-1)^{h+l} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+k} + 1) = \\
 &= (f_{Na} + f_{Cl} (-1)^{h+k+l}) (1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}) \quad (24)
 \end{aligned}$$

Dado que $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$,

$$I_{hkl} = (f_{Na} + f_{Cl}(-1)^{h+k+l})^2 \cdot (1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l})^2 \quad (25)$$

Este cálculo nos indica que únicamente se obtiene intensidad difractada cuando h, k, l son todos pares o impares. Si h, k, l son mixtos, no porque $F_{hkl}=0$. Resumiendo todas las posibilidades:

· Si h, k, l son todos pares o impares se obtiene intensidad difractada:

· Si h, k, l son todos pares, implica que para planos que cumplan dicha condición, tendrá lugar una reflexión fuerte cuantificada, a falta de tener en cuenta los otros factores, por:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \rightarrow |4(f_{Na} + f_{Cl})|^2 = 16(f_{Na} + f_{Cl})^2 \quad (26)$$

La suma de la dispersión de los dos tipos de iones nos proporcionará una reflexión fuerte.

· Si h, k, l son todos impares, implica que para planos que cumplan dicha condición, tendrá lugar una reflexión débil:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \rightarrow |4(f_{Na} - f_{Cl})|^2 = 16(f_{Na} - f_{Cl})^2 \quad (27)$$

La diferencia de la dispersión de los dos tipos de iones será la que nos proporcionará la reflexión débil.

· Si h, k, l son mixtos no se produce difracción.

Así, por ejemplo, las dos primeras reflexiones fuertes corresponden a los planos $\{200\}$ y $\{220\}$, mientras que las dos primeras reflexiones débiles corresponden a los planos $\{111\}$ y $\{311\}$.

I. 2. 2. Factor de polarización Lorentz.

El *factor de polarización* se produce porque no todos los electrones que vibran al incidir sobre ellos radiación X emiten dicha radiación en su dirección de vibración, sino que también la emiten en otras direcciones. Como consecuencia, la radiación dispersada se polariza parcialmente y, por lo tanto, se crea una anisotropía con relación a la dirección de vibración del electrón y una reducción de la intensidad dispersada, en función de la dirección relativa entre los haces.

Si α es el ángulo entre la dirección de dispersión y la dirección de aceleración del electrón, entonces la intensidad dispersada viene dada por la *ecuación de Thomson*:

$$I = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (28)$$

con $K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2}\right) = 7.94 \cdot 10^{-30} m^2$ y $\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 = \frac{1}{c^4}$, y donde I_0 es la intensidad del haz incidente y r es la distancia desde el punto origen de la dispersión a un punto cualquiera donde se quiera calcular dicha dispersión.

La radiación dispersada se polariza parcialmente según la dirección del campo eléctrico del haz de rayos X que incide sobre la muestra, que a su vez es perpendicular a la dirección de propagación de dicha radiación. Es decir, el campo eléctrico E hace que los electrones oscilen a través de la dirección paralela a este campo, por lo que la dirección de E se conoce como *dirección de polarización*. Si consideramos que la dirección de propagación es a lo largo del eje x positivo, tal y como muestra la figura I. 5, el vector campo eléctrico se situará en el plano yz , por lo que dicho vector se puede descomponer en estas dos componentes, E_y y E_z . El ángulo entre la dirección y y la dirección de dispersión es $\alpha_y = 90^\circ$, mientras que para la componente z , $\alpha_z = 90^\circ - 2\theta$.

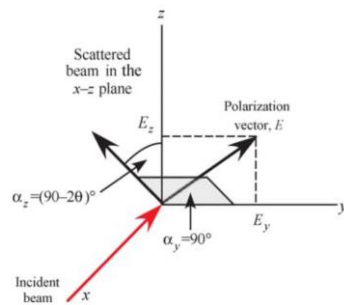


Figura I. 5. Descomposición del haz incidente en función de la dirección de polarización.

En un punto P , estas componentes contribuyen a la dispersión atenuando la intensidad:

$$I_y(P) = I_{0y} \frac{K}{r^2} \quad (29)$$

Como $\sin^2 \alpha_y = \sin^2 90^\circ = 1$ y $\sin^2 \alpha_z = \sin^2(90^\circ - 2\theta) = \cos^2 2\theta$, debido a la relación de complementariedad de ángulos, $\sin(90^\circ - 2\theta) = \cos 2\theta$.

$$I_z(P) = I_{0z} \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta \quad (30)$$

Normalmente, la polarización es aleatoria (polarización circular). Esto significa que tanto la componente y como la z de E , en promedio, son iguales. La intensidad depende del módulo al cuadrado de E , por lo que, ambas intensidades a través de las direcciones y y z son iguales e iguales a la mitad de la intensidad total: $I_{0y} = I_{0z} = I_0/2$. La intensidad total dispersada en el punto P es igual a la suma de ambas componentes:

$$I_P = I_0 \frac{K}{r^2} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (31)$$

Esta ecuación nos dice que la intensidad de dispersión es más fuerte para $\theta = 0^\circ$ y $\theta = 180^\circ$ y es más débil para $\theta = 90^\circ$. Es decir, la expresión evidencia la forma en la que la muestra atenúa el haz que le incide en función del ángulo de dispersión. Este factor angular se conoce como *factor de polarización*.

La figura I. 6 ilustra la evolución de las dos componentes en las que se puede descomponer el vector campo eléctrico para diferentes ángulos de incidencia θ :

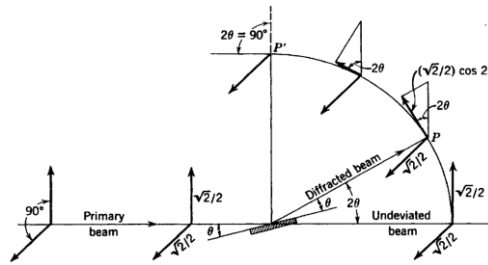


Figura I. 6. Representación de la evolución de las componentes del campo eléctrico.

Para la fórmula de la intensidad final, asumimos que el detector está lejos de la muestra en comparación con la escala atómica, y que el factor K/r^2 no se escribirá siempre de manera explícita. Asimismo, normalmente, la mayoría de experimentos de difracción no trabajan con intensidades difractadas absolutas, sino con valores relativos al pico que presenta una intensidad mayor en el patrón de difracción, al que se le otorga el valor de 100, y se reescalan los otros picos respecto este. En este proceso de reescalado, los factores independientes del ángulo de incidencia como K/r^2 se anulan entre sí.

Existen tres factores geométricos adicionales que influyen en la intensidad total de un haz difractado. Un cristal de polvo difracta rayos X en superficies cónicas con vértices en el centro de la ⁴esfera de Ewald y ángulos de apertura iguales a los ángulos de difracción 2θ . La intensidad total difractada dispersada por los planos (hkl) se distribuye así sobre una superficie cónica. Cuando usamos un detector para difracción en polvo, sólo interceptamos una fracción de esta intensidad total difractada. Por ejemplo, para un detector de radio R , el radio del cono en el punto de intersección con la película fotográfica es $R \sin 2\theta$.

⁴esfera de Ewald: construcción geométrica que nos indica en qué puntos se producirá difracción, que será en aquellos puntos de la red recíproca que intercepten la esfera cuyo radio es $|k| = 2\pi/\lambda$, es decir, en los planos con índices de Miller hkl .

La longitud total de la línea de difracción (circunferencia del círculo) es $2\pi R \sin 2\theta$. La intensidad por unidad de longitud es, por tanto, proporcional a $1/\sin 2\theta$; cerca de $2\theta = 0^\circ$ o 180° , los círculos de difracción son pequeños y la intensidad por unidad de longitud de línea es alta, mientras que para ángulos cercanos a 90° la intensidad por unidad de longitud de línea se hace mucho menor. Esto proporciona el primer factor trigonométrico de $1/\sin 2\theta$.

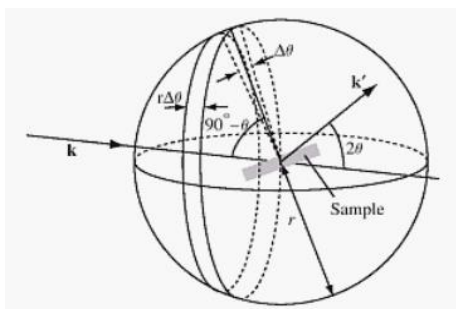


Figura I. 7. Visualización sobre la esfera de Ewald de las superficies cónicas sobre las cuales se difractan los rayos X al incidir sobre una muestra pulverizada situada en su centro. También se muestra el ángulo entre la normal de los planos que producen difracción y el haz incidente, $90^\circ - \theta$, así como la banda de anchura $r\Delta\theta$ en la que se encuentra la intensidad difractada medible condicionada por el detector.

Consideremos a continuación una muestra de polvo con granos orientados aleatoriamente. El número de granos orientados cerca de un determinado ángulo de Bragg depende del valor de dicho ángulo. Asumimos que estamos midiendo la intensidad total de una reflexión con ángulo de difracción 2θ . El ángulo entre la normal de los planos que producen difracción y el haz incidente es de $90^\circ - \theta$, tal y como muestra la figura I. 7. Si el detector de rayos X mide todas las intensidades en un intervalo angular $2\theta \pm \Delta\theta/2$, entonces, la normal de los planos puede variar de $90^\circ - \theta - \Delta\theta/2$ a $90^\circ - \theta + \Delta\theta/2$. Si consideramos la intersección de los vectores normales de los planos que producen difracción con la esfera de radio r centrada en el origen del espacio recíproco, entonces la punta de estos vectores normales, cuyos planos dan lugar a la intensidad difractada, se encuentran dentro de una banda de anchura $r\Delta\theta$ en la superficie de esta esfera. Para granos orientados al azar, los vectores normales de estos planos se distribuirán uniformemente por toda la superficie de la esfera. Por tanto, la fracción de granos que difractan dentro del detector es igual a la relación entre el número de granos con normales dentro de la banda, ΔN , y el número total de granos, N . Esta relación, a su vez, es igual a la relación entre la superficie de la banda y la superficie total de la esfera:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{r\Delta\theta \cdot 2\pi r \sin(90^\circ - \theta)}{4\pi r^2} = \frac{\Delta\theta \cos\theta}{2} \quad (32)$$

El número total de ángulos orientados favorablemente para la difracción con un ángulo 2θ es por lo tanto proporcional a $\cos\theta$. Este es el segundo factor de corrección trigonométrica.

El tercer factor de corrección se debe al hecho de que un conjunto de planos no difracta los rayos X sólo en la orientación exacta de Bragg, sino también cuando la orientación se desvía ligeramente del ángulo correcto. Cuando el haz incidente tiene la orientación de Bragg, los rayos X reflejados desde planos consecutivos en el cristal están completamente en fase. Si el rayo incidente se inclina un pequeño ángulo $\Delta\theta$, la diferencia de fase entre los planos consecutivos del cristal también cambiará en una pequeña cantidad. Cuando $\Delta\theta$ es pequeño, esta diferencia de fase no será lo suficiente grande como para causar una interferencia

destruccion completa, pero la interferencia tampoco es completamente constructiva. Por lo tanto, la intensidad del haz difractado será distinta de cero, pero menor que la intensidad en la orientación exacta de Bragg. Cuanto más planos estén presentes en el cristal, es decir, cuanto mayor sea el tamaño del grano, menor será el intervalo de valores $\Delta\theta$ para el que pueda observarse dicha intensidad. A medida que movemos el detector de rayos X a través del ángulo de Bragg, comenzaremos a medir cierta intensidad que alcanzará un valor máximo en 2θ , y luego disminuirá.

Definimos la *intensidad integrada* como la intensidad total en todo el rango angular. La forma del pico la describen dos funciones matemáticas que son la función Gaussiana y la función Lorentziana definidas como:

$$I^{Gaussiana}(\alpha) = I_0 \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\alpha - 2\theta}{w} \right)^2 \right] \quad (33)$$

$$I^{Lorentziana}(\alpha) = \frac{I_0}{1 + 4 \left(\frac{\alpha - 2\theta}{w} \right)^2} \quad (34)$$

donde I_0 es el máximo de intensidad, w es el ancho máximo a la mitad del pico (FWHM, de sus siglas en inglés) y α es el ángulo que produce difracción, cercano al ángulo exacto de difracción 2θ . El valor de la anchura de un pico de difracción está relacionado con el tamaño de los granos que dan lugar a ese pico y también con el valor del ángulo de Bragg, θ . Dicha relación se muestra en la *fórmula de Scherrer*, donde D es el diámetro medio de los granos:

$$w = \frac{0.9\lambda}{D \cos \theta} \quad (35)$$

Esta fórmula nos muestra que cuanto menor es el tamaño del grano, más ancho es el pico de difracción. Si aproximamos la intensidad integrada por un rectángulo wI_0 , con la ecuación (35) para w , encontramos que el ancho del rectángulo varía como $1/\cos \theta$. La altura I_0 del rectángulo también depende de θ , y esta dependencia tiene la forma $1/\sin \theta$. Así, la intensidad integrada de un pico de difracción es, de forma aproximada, proporcional al producto $(1/\cos \theta) \cdot (1/\sin \theta) = (1/2)/\sin 2\theta = 2/\sin 2\theta$, debido a la relación $\sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta$, por lo que, ignorando los factores constantes, el tercer factor de corrección es: $1/\sin 2\theta$.

La corrección debido a estos 3 factores adicionales viene dada por la multiplicación de éstos:

$$\left(\frac{1}{\sin 2\theta} \right) (\cos \theta) \left(\frac{1}{\sin \theta} \right) = \left(\frac{1}{2 \sin \theta \cos \theta} \right) (\cos \theta) \left(\frac{1}{\sin \theta} \right) = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (36)$$

Juntamente con el factor de polarización $P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$, encontramos que la intensidad difractada para un ángulo 2θ es proporcional a:

$$L_p(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (37)$$

$L_p(\theta)$ es el llamado *factor de polarización Lorentz*. Es significativamente diferente de 1 y tiene una fuerte dependencia del ángulo, por lo que debe tenerse en cuenta en cualquier cálculo de intensidad. En la figura I. 8 se muestra como varía en función del ángulo de Bragg.

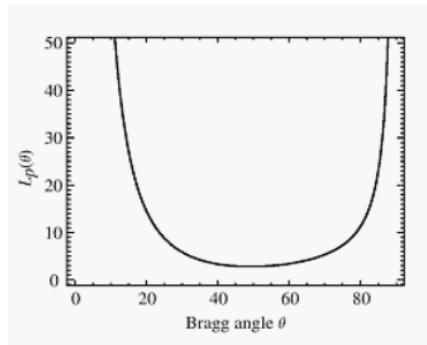


Figura I. 8. Variación del factor de polarización Lorentz en función del ángulo de Bragg.

I. 2. 3. Factor de multiplicidad.

El módulo al cuadrado del factor de estructura es proporcional a la intensidad total difractada dispersada en una cierta dirección. La primera reflexión fuerte, por ejemplo, en una muestra de NaCl, se obtiene para el plano {200}, tal y como hemos demostrado. No obstante, también habrá dispersión para planos equivalentes, es decir, para los planos {020} y {002} y los planos con índices negativos. El número total de planos equivalentes se conoce como la *multiplicidad* de ese plano. La multiplicidad se suele representar por el número entero p_{hkl} y depende de la simetría del cristal. En la tabla I. 1 aparecen las multiplicidades para todos los planos en los diferentes sistemas cristalinos. Por ejemplo, para un sistema cúbico, la tabla establece que para las reflexiones del tipo (00l), la multiplicidad es 6, tal y como se ha mostrado anteriormente para el plano con índices de Miller {200}, mientras que para los planos {220}, $p_{220}= 12$. Los cristales de alta simetría, como es el caso de las primeras filas de la tabla I. 1, presentan una multiplicidad mayor, mientras que aquellas estructuras con menor simetría, como las filas inferiores de la misma tabla, muestran una multiplicidad menor.

Tabla I. 1. Multiplicidades para los planos (hkl) de los diferentes sistemas cristalinos.

Cúbica	hkl	hhl	$0kl$	$0kk$	hhh	$00l$	
	48	24	24	12	8	6	
Hexagonal/Rómbica	hkl	hhl	$0kl$	$kk0$	$hh0$	$0k0$	$00l$
	24	12	12	12	6	6	2
Tetragonal	hkl	hhl	$0kl$	$hk0$	$hh0$	$0k0$	$00l$
	16	8	8	8	4	4	2
Ortorómbica	hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$
	8	4	4	4	2	2	2
Monoclínica	hkl	$h0l$	$00l$				
	4	2	2				
Triclínica	hkl						
	2						

El *factor de multiplicidad* aparece porque diferentes familias de planos (hkl) tienen la misma distancia interplanar d_{hkl} y el mismo factor de estructura F_{hkl} . Los planos con la misma distancia interplanar producen difracción en la misma posición angular, tal y como muestra la ley de Bragg, por lo que, en un difractograma, los haces difractados por estas familias de planos aparecen todos en el mismo pico. La multiplicidad condiciona la altura de este pico puesto que será mayor cuanto mayor sea dicho factor. Por tanto, la intensidad total dispersada

por el plano (hkl) debe ser multiplicada por p_{hkl} para obtener la intensidad total dispersada en la dirección correspondiente al ángulo $2\theta_{hkl}$.

I. 2. 4. Factor de temperatura.

El *factor de temperatura* está relacionado con la amplitud de vibración de los átomos dentro de la celda unitaria. Los átomos en un cristal no están en una posición fija dentro de la celda unitaria, sino que vibran de forma casi aleatoria. La amplitud de este movimiento de vibración viene determinada por la energía disponible, que a su vez depende de la temperatura. Si aumenta la temperatura de un sólido los átomos vibran con mayor amplitud, por lo tanto, la intensidad de estas vibraciones (fonones) aumenta. A temperaturas muy bajas, la energía disponible es mucho menor por lo que los átomos estarán, en término medio, más cerca de su posición de equilibrio y consecuentemente tendrán una amplitud mucho menor e intensidad de vibración menor. La amplitud de vibración de un átomo hace que la nube de electrones sea mayor y más difusa que si el átomo está estacionario en un punto. Una nube de electrones más grande con el mismo número de electrones significa que la densidad de electrones se reduce ligeramente porque éstos ocupan un volumen mayor, y esto afecta disminuyendo el valor del factor de dispersión atómico, f_{hkl} . Dado que, $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$, la intensidad difractada se verá reducida.

El factor de dispersión atómico debe multiplicarse por un factor exponencial de atenuación, conocido como *factor de Debye-Waller*:

$$f_T \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = f_0 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{-B(T) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} = f_0(s) e^{-B(T)s^2} \quad (38)$$

donde el subíndice 0 en el factor de dispersión indica que debemos tener en cuenta dicho valor a $T = 0$ K. El factor B es función de la temperatura T y es proporcional al desplazamiento cuadrático medio del átomo (vibración) en una dirección normal al plano reflectante, si asumimos que la amplitud de vibración atómica es isotrópica, $B(T) = 8\pi^2 \bar{u}^2$. Esto es una buena aproximación para estructuras metálicas (muy compactas). En muchos otros casos debemos permitir que la amplitud vibracional sea diferente en las distintas direcciones. En este caso, el *factor de Debye-Waller* se describe mediante un elipsoide de vibración, una forma tridimensional que indica en qué dirección o direcciones se produce la amplitud máxima.

El efecto neto de la temperatura es que cada átomo se dispersa menos de lo que lo haría en el cero absoluto. A menudo el factor de atenuación exponencial se escribe como e^{-M} con $M = B(T)s^2$, por lo que la intensidad de un haz difractado se reduce proporcionalmente un factor e^{-2M} respecto a la intensidad de ese haz en el cero absoluto.

I. 2. 5. Factor de absorción.

El *factor de absorción* hace referencia a la disminución de intensidad que sufren los rayos X a medida que viajan a través de la muestra, ya que son parcialmente absorbidos. Por este motivo, la intensidad total difractada tiene que ser multiplicada por el factor de absorción A . En general, este factor depende del grosor y de la forma de la muestra, pero también puede depender del ángulo de difracción, $A(\theta)$. Los valores de $A(\theta)$ aparecen en las *International Tables for Crystallography* [12].

Para el difractómetro de polvo estándar, el factor de absorción es independiente de dicho ángulo:

$$A = \frac{1}{2\mu} \quad (39)$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal de la muestra.

I. 2. 6. Intensidad total.

Resumiendo y combinando los factores que se han desarrollado en esta sección, la intensidad total de difracción que se muestra en el difractograma depende de cinco factores importantes, por lo que la expresión final para la intensidad de los picos de un difractograma obtenido mediante el método del polvo es:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 p_{hkl} L_p(\theta) A e^{-2M} \quad (40)$$

II. SIMULACIÓN.

II. 1. Mención de los programas de simulación utilizados.

La simulación se ha basado en el uso de los programas *CrystalMaker* y *CrystalDiffra*. *CrystalMaker* nos ha permitido visualizar en 3D la estructura del material a analizar, NaCl, mientras que *CrystalDiffra* nos ha dado la opción de graficar su patrón de difracción y analizarlo.

II. 2. Presentación de los resultados y análisis de éstos.

Para la simulación se ha introducido en el programa *CrystalMaker* el grupo espacial⁵ al cual pertenece el NaCl, $Fm\bar{3}m$, el parámetro de red, $a = 5.63 \text{ \AA}$ y las posiciones de Wyckoff⁶ que definen su estructura, $(0,0,0)$ y $(1/2, 1/2, 1/2)$. La estructura resultante se ilustra en la figura II. 1:

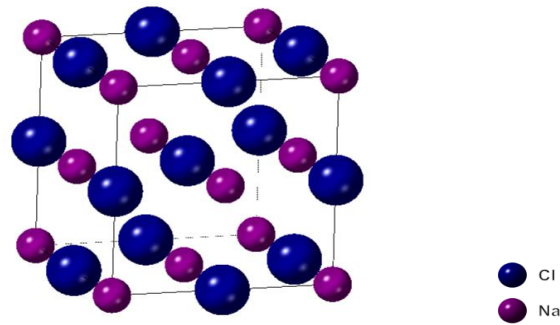


Figura II. 1. Estructura del NaCl, en la que las esferas rígidas de color azul representan los átomos de cloro y las de color lila los átomos de sodio. Se aprecia la diferencia de tamaño entre ambos, así como también la posición que ocupan en el tipo de estructura cúbica que representan.

⁵grupo espacial: conjunto relacionado con las combinaciones de todas las posibles operaciones de simetría de un cristal. Existen 230 grupos espaciales diferentes.

⁶posiciones de Wyckoff: conjunto de puntos relacionados con el grupo de simetría de sitio. Todos los puntos con el mismo grupo de simetría de sitio tienen asignada la misma posición de Wyckoff.

En la figura II. 2 se muestra la simulación de su patrón de difracción. En la simulación se ha utilizado la longitud de onda K_{α} del Cu, 1.5405 \AA , para poder comparar directamente en la parte experimental este difractograma con el obtenido del difractómetro.

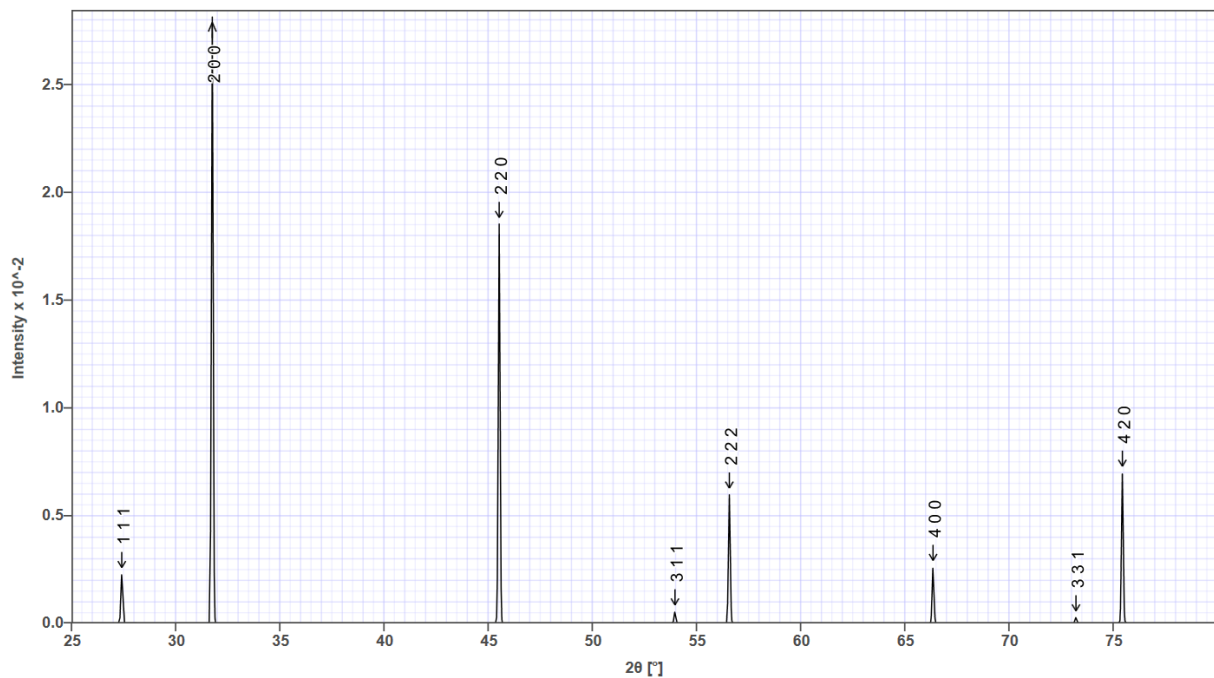


Figura II. 2. Simulación del difractograma del NaCl para el parámetro de red $a = 5.63 \text{ \AA}$. En el eje vertical se representa la intensidad total difractada y en el eje horizontal el ángulo de difracción 2θ . En este difractograma se ha solicitado la visualización de los índices de Miller correspondientes a los planos que producen los picos de difracción.

A continuación, en la tabla II. 1 se visualizan algunos de los datos obtenidos del programa *CrystalDiffract* pertenecientes a dicha simulación.

Tabla II. 1. En la tabla se puede apreciar el número de la reflexión $No.$, los índices de Miller al cual corresponde dicha reflexión, así como también la distancia interplanar d , el ángulo 2θ para el cual se produce difracción, la intensidad total $I(int)$ y relativa a la del pico con máxima intensidad I/I_{max} , la multiplicidad del plano m , el parámetro N que se define como $N=h^2+k^2+l^2$ y el factor de polarización Lorentz L_p .

No.	h	k	l	d [Å]	2θ	$I(int)$	I/I_{max}	m	N	L_p
00001	1	1	1	3.25048	27.4149	2.4393E+0	8.13%	8	3	8.194
00002	2	0	0	2.81500	31.7600	2.9997E+1	100.00%	6	4	5.981
00003	2	2	0	1.99051	45.5312	1.9734E+1	65.79%	12	8	2.699
00004	3	1	1	1.69751	53.9695	5.9490E-1	1.98%	24	11	1.834

Cabe destacar que este patrón de difracción corresponde a parámetros que definen una estructura puramente cristalina. Factores como el factor de forma y de estructura, el factor de polarización Lorentz, el factor de multiplicidad, temperatura y absorción, condicionan el patrón de difracción, tal y como se ha visto y desarrollado a lo largo de la primera sección del presente trabajo. A fin de examinar en qué medida afecta a la distribución de intensidades cada uno de estos parámetros, se ha llevado a cabo un análisis cuantitativo utilizando la información del programa de simulación.

La estructura del NaCl puramente cristalina presenta un máximo de difracción correspondiente a una reflexión fuerte para el conjunto de planos {200}, tal y como se visualiza en la figura II. 2. Dicho máximo y los sucesivos picos se justifican a través del cálculo del factor de estructura. En coincidencia con la parte teórica, las reflexiones fuertes se producen cuando h, k, l son pares, y las reflexiones débiles cuando h, k, l son impares. Si h, k, l son mixtos, no se observa ningún pico ya que el factor de estructura es nulo (reflexiones prohibidas). Como ejemplo se puede observar que las primeras reflexiones fuertes corresponden al conjunto de planos {200} y {220}, y las primeras reflexiones débiles al conjunto de planos {111} y {311}, mientras que para {121} por ejemplo, no se observa ningún pico en 39.1595° .

Como se dedujo en la primera sección del trabajo, las reflexiones máximas son proporcionales a la suma del factor de dispersión atómico del cloro y del sodio, $16(f_{Na} + f_{Cl})^2$, y las reflexiones débiles, a la diferencia, $16(f_{Na} - f_{Cl})^2$. No obstante, en la figura II. 2 se puede observar que las intensidades de las reflexiones fuertes y débiles no son iguales entre sí. Como ya se discutió en el desarrollo teórico, la razón es que existen otros parámetros que deben ser considerados en el cálculo de la intensidad final de cada pico. A continuación, se van a analizar algunos de ellos.

El conjunto de planos {200} y {400}, tienen ambos la misma multiplicidad, pero un factor de polarización Lorentz diferente, $L_p = 5.981$ y $L_p = 1.158$, respectivamente, lo que nos ofrece una ratio de 5.16. Sin embargo, cuantitativamente, los planos {400} tiene una intensidad relativa del 9.30 % respecto a la intensidad de los planos {200}, es decir, una ratio de 10.75. Por tanto, la diferencia de intensidad tiene algún factor adicional que hay que tener en cuenta.

Un aspecto que no se ha detallado en exceso en la primera sección, es que a esta intensidad también contribuye el factor de dispersión atómico f , puesto que depende del ángulo de dispersión. En líneas generales su valor disminuye a medida que el ángulo aumenta. En el programa se puede observar esta disminución para átomos, pero no para iones, motivo por el cual, para obtener los valores cuantitativos de intensidad difractada que aporta el factor de estructura para los planos {200} y {400} se han consultado las *International Tables for Crystallography* [12]. Para los planos {200} se produce difracción en $2\theta = 31.7600^\circ$, mientras que para los planos {400} se produce en $2\theta = 66.3567^\circ$, por lo que los factores de dispersión son $f_{Na}(\theta = 15.8800^\circ) = 8.7120$ y $f_{Cl}(\theta = 15.8800^\circ) = 12.8295$ para el conjunto de planos {200}, y $f_{Na}(\theta = 33.1784^\circ) = 6.0890$ y $f_{Cl}(\theta = 33.1784^\circ) = 8.6810$ para el conjunto de planos {400}. La ratio entre la suma de los factores de dispersión atómicos al cuadrado en la posición angular correspondiente a los planos {200} y los valores correspondientes a los planos {400} da aproximadamente un valor de 2.04. Por tanto, teniendo en cuenta únicamente el factor de polarización Lorentz y la variación angular de los factores de dispersión atómicos, la intensidad difractada por los planos {200} debería ser 10.53 veces mayor que la obtenida por los planos {400}, valor casi idéntico al 10.75 obtenido con el programa *CrystalDiffract*.

El factor de multiplicidad también interviene en este tipo de análisis. Las multiplicidades menores, $m = 6$ y $m = 8$, corresponden al máximo de reflexión, tanto fuerte como débil, respectivamente, en contraposición a la multiplicidad mayor, $m = 48$, que se da sólo para un pico correspondiente a una reflexión débil. Si nos fijamos en los planos que producen reflexión fuerte, como por ejemplo los planos {400} y {420}, con multiplicidades 6 y 24 respectivamente, tenemos que el factor de Lorentz cambia poco en comparación a la diferencia entre multiplicidades, y es mayor para multiplicidades menores, afirmación que se aplica a todas las reflexiones. Concretamente, para estos planos, $L_p = 1.158$ y $L_p = 0.898$, respectivamente. En este caso, el factor de multiplicidad es el que afecta principalmente a la intensidad difractada. Los planos {420} tienen una intensidad relativa del 24.81 % respecto al conjunto de planos {200}, en comparación al 9.30 % de los planos {400} citado en el párrafo anterior. Es decir, la intensidad difractada de los planos {420} es 2.67 veces mayor que la obtenida por los planos {400} a pesar de que los primeros están situados en posiciones angulares mayores, lo que implica un factor de polarización menor y una disminución de los valores de dispersión atómicos.

La temperatura es otro de los condicionantes importantes. *CrystalDiffract* no nos permite cambiar la temperatura, por lo que no podemos observar cómo al aumentar la temperatura se reducen las intensidades en todas las posiciones angulares, especialmente para los valores más altos. Sin embargo, aumentar la temperatura tiene un efecto adicional, que es cambiar los parámetros de red de las estructuras. Con este cambio se observa que la difracción se produce para los mismos planos que para el parámetro de red estándar, puesto que, para el

NaCl, aunque se modifique ligeramente el parámetro de red, no se cambia el tipo de estructura cristalina. También se observa que las reflexiones se producen en ángulos menores, acentuándose más este desplazamiento para ángulos de difracción mayores.

Finalmente se pretende comentar la influencia del tamaño de grano en la intensidad y en el ancho a media altura de los picos. A medida que el tamaño del grano disminuye, los picos del difractograma van perdiendo intensidad y el ancho a media altura va aumentando. Por ejemplo, para un tamaño de grano de $1\ \mu\text{m}$, como el usado para el difractograma de la figura II. 2, el ancho del pico principal a media altura es de 0.102° , mientras que para un tamaño de grano de $0.10\ \mu\text{m}$, el ancho a media altura tiene un valor de 0.128° .

Estos difractogramas simulados, en los que se ha asumido amplitud de vibración atómica isotrópica, nos han permitido analizar de manera cuantitativa aquellos factores que se analizaron teóricamente en la sección I de este trabajo y poder discutir la importancia de cada uno de ellos en diferentes posiciones angulares del difractograma de una sustancia muy común como es el NaCl. A continuación, se podrán comparar los resultados de dichas simulaciones con un difractograma obtenido experimentalmente.

III. PARTE EXPERIMENTAL.

III. 1. Presentación del área de desarrollo experimental.

La parte experimental se ha realizado en el “Laboratori de propietats físiques C0”, en la planta baja de los Serveis Científic-Tècnics de la UIB, Universitat de les Illes Balears, situado en el edificio de los Servicios científicotécnicos e institutos universitarios de investigación.

En la figura III. 1 se aprecia tanto el difractómetro como el ordenador utilizado para recopilar los datos experimentales.



Figura III. 1. Visión de la zona del laboratorio en el cual se realizó el experimento.

III. 2. Descripción del proceso experimental.

El proceso de difracción de rayos X mediante el método del polvo ha sido explicado con detalle en la parte teórica, por lo que nos centramos en realizar una descripción de la preparación de una muestra, así como también en mencionar los parámetros seleccionados en el difractómetro, y la justificación de dicha elección.

Para la preparación de una muestra, se depositan unos gramos de NaCl en un mortero para disminuir el tamaño de los granos de sal, con la finalidad de abarcar el mayor número de direcciones posibles para producir difracción. La muestra, una vez pulverizada, es depositada en el portamuestras, figura III.2.a, que seguidamente se adhiere al encapsulado, figura III.2.b.



Figura III. 2. En la figura **a** se observa el portamuestras, mientras que en la figura **b**, la muestra adherida al encapsulado que va en el centro del difractómetro.

Posteriormente, el portamuestras se fija en el centro del difractómetro de rayos X, tal y como se puede apreciar en la figura III. 3.

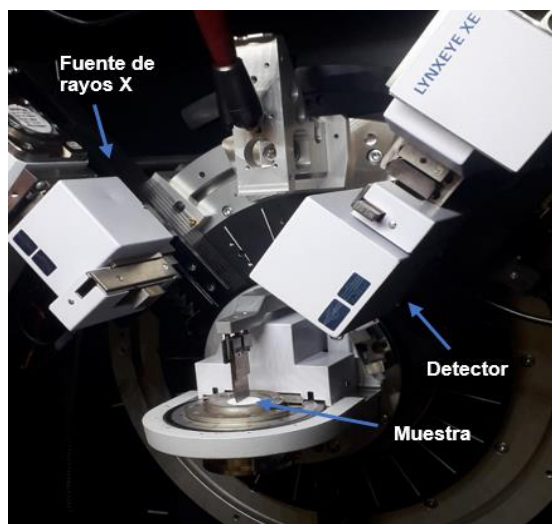


Figura III. 3. Parte principal del difractómetro en la que se puede observar la muestra preparada.

Una vez se llega a este punto, se programa el difractómetro para que haga un barrido de ángulos mientras registra la intensidad de rayos X difractados. A través del programa que controla el difractómetro, se selecciona para el tubo de rayos X un voltaje de 40 kV entre el ánodo y el cátodo, y una intensidad de 40 mA, a fin de que el haz de rayos X penetre con gran intensidad sobre la muestra. El rango angular que se ha utilizado es $2\theta \in [25^\circ, 80^\circ]$, dado que es la región angular donde aparecen las principales reflexiones, con un intervalo angular de 0.020° a fin de obtener una buena resolución en el difractograma. Finalmente, el tiempo de paso elegido para el difractograma general que se muestra en esta sección es de 0.500 s, es decir, durante cada intervalo angular, el haz de rayos X se mantiene irradiando la muestra este tiempo. También seleccionamos que la base sobre la cual está fijada la muestra rote.

Después de fijar estos parámetros, indicamos al programa que el difractómetro puede empezar la medida. Emisor y detector se desplazan de manera simétrica para completar el barrido introducido en el programa. La información obtenida por el difractómetro es registrada y visualizada en forma de difractograma a través de este mismo programa.

III. 3. Presentación de los resultados y análisis de éstos.

Un ejemplo de un difractograma obtenido experimentalmente juntamente con el patrón simulado (figura II. 2) se representa a continuación en la figura III. 4.

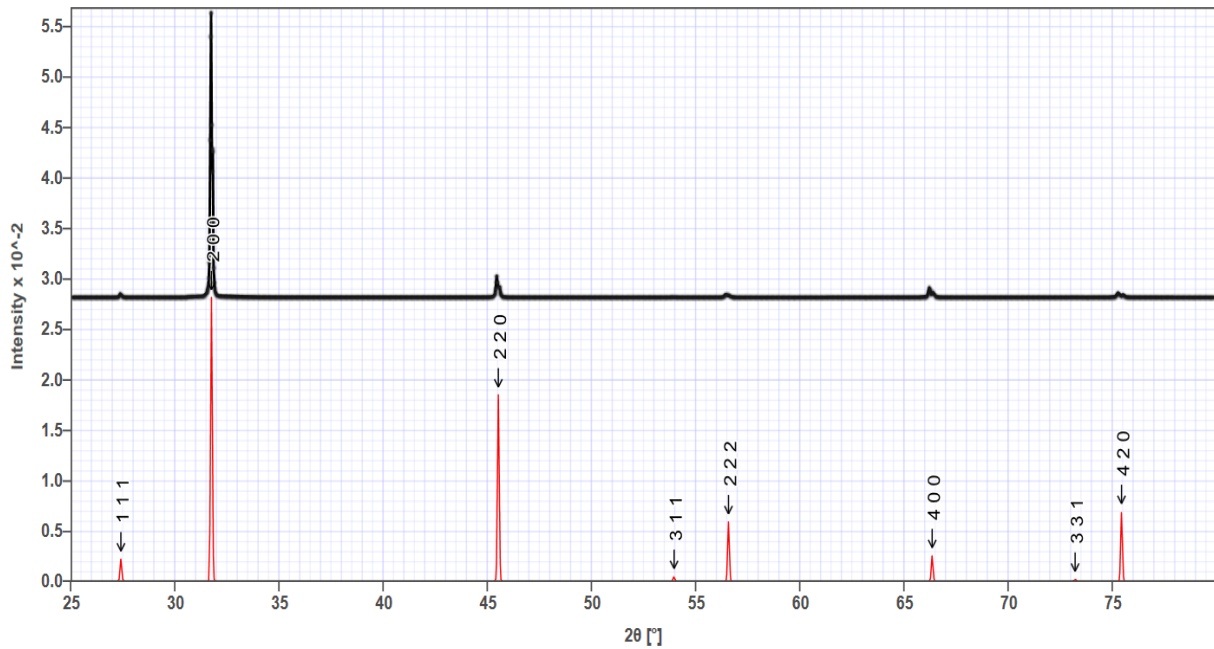


Figura III. 4. Comparación del patrón de difracción experimental (línea negra) con el patrón simulado (línea roja).

Tal y como muestra la figura III. 4, no hay picos en el patrón experimental que no aparezcan en el patrón simulado. Aunque la distribución de intensidades es similar, para asegurar que es NaCl se deben realizar experimentos con otras técnicas ya que, por ejemplo, al buscar un grupo espacial y parámetros de red aproximados en las bases de datos (por ejemplo, en *Crystallography Open Database* [11], (COD, de sus siglas en inglés)), aparecen otros compuestos que podrían dar difractogramas similares.

Las intensidades relativas experimentales no coinciden exactamente con las del patrón simulado. Por ejemplo, el pico correspondiente al conjunto de planos {220} es comparativamente mucho menor en el patrón experimental que en el simulado. Algo similar pasa con los picos correspondientes a los conjuntos de planos {222} y {420}. Esto suele ser indicativo de la presencia de “textura”. La textura en ciencia de materiales se debe a la existencia de una dirección (o varias direcciones) preferenciales. Dicha dirección (o direcciones) preferenciales pueden tener diversos orígenes. El más probable en nuestra muestra es que el tamaño de los granos no es suficientemente pequeño y al aplastarlos durante el encapsulado se han orientado preferencialmente con los planos {200} alineados con el portamuestras. Que los granos sean grandes, además, aumenta las posibilidades de que aparezca textura, porque no hay una cantidad tan grande de granos como para aproximarse a la condición ideal de tener “polvo”. Sin embargo, se puede observar que la relación de intensidades experimental entre los conjuntos de planos {200} y {400} es similar a la simulada. Es lógico porque en realidad dichos planos son paralelos.

Si aumentamos el pico máximo de intensidad difractada para ambos patrones, tal y como muestra la siguiente figura, se observa un doble pico en la medida experimental debido a que

la radiación del difractómetro no es puramente monocromática y se observan las reflexiones producidas por la $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del cobre, 1.5406 Å y 1.5444 Å respectivamente, mientras que la radiación utilizada en el programa de simulación es puramente monocromática.

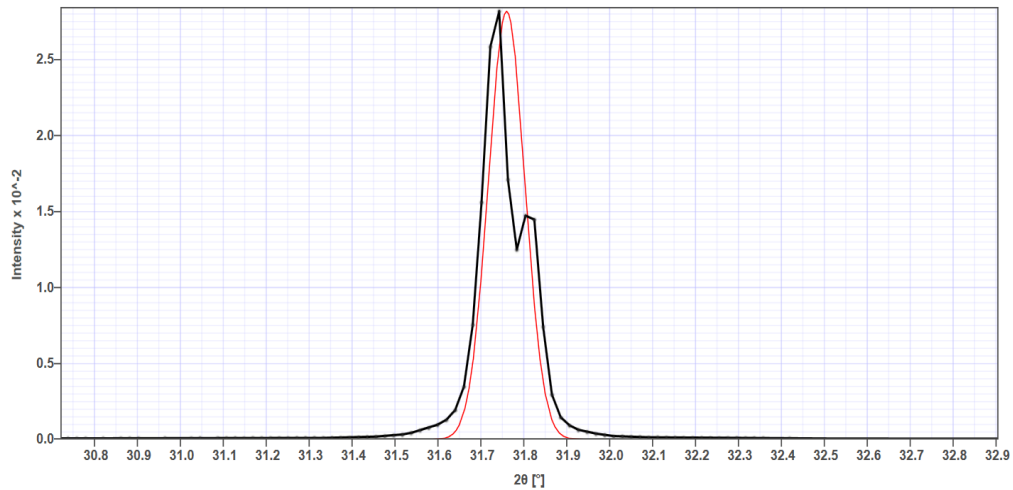


Figura III. 5. Superposición y ampliación del pico principal para ambos patrones. La línea en color negro representa el pico experimental y la línea de color rojo el pico simulado.

También se observa que las colas son diferentes, lo que indica que habría que ajustar los picos simulados a una función diferente (por defecto el programa usa gaussianas). Esto, junto con el estudio experimental del ancho a media altura en función del tamaño de grano del NaCl ha quedado pendiente de realizarse porque el difractómetro utilizado quedó fuera de servicio por una avería.

IV. CONCLUSIONES.

Este trabajo es una introducción a una técnica muy extendida en la identificación de materiales, así como en la investigación. La intensidad difractada mediante el método del polvo depende de diversos factores, tanto propios de la muestra, como son el tamaño de grano y su orientación, el tipo de estructura cristalina, etc., como también instrumentales, como la radiación utilizada para producir el fenómeno de difracción. En este trabajo se ha hecho un desarrollo teórico de varios de los factores más relevantes a la hora de determinar la intensidad de los picos de un difractograma. Tanto de manera simulada como experimental, una vez producida la difracción, el difractograma obtenido permite analizar los factores que cuantifican el valor de sus picos y su posición. A través del uso de programas específicos y bases de datos avanzadas de cristalografía se facilita la obtención de datos que permiten extraer conclusiones tanto de manera directa como indirecta, siendo ambas formas

considerablemente relevantes. Estas conclusiones nos ayudan a poder determinar, por ejemplo, a priori, la sustancia o sustancias presentes en una muestra desconocida, que se pueden confirmar junto con otras técnicas, u obtener parámetros cristalográficos relevantes de un material conocido, por lo que se ha entendido la importancia crucial que puede tener el método del polvo en campos tecnológicos y científicos.

V. REFERENCIAS.

- [1] M. De Graef and M. E. McHenry, "Structure of materials", 2007, ch. 11, pp. 258-290; ch. 12, pp. 294-321; ch. 11, p. 274, figura I. 2; ch. 12, p. 317, figura I. 7; ch. 12, p. 319, figura I. 8; ch. 12, p. 316, tabla I. 1.
- [2] D. Brandon and W. D. Kaplan, "Microstructural Characterization of Materials", 2nd edition, 2008, ch. 2, pp. 55-90; ch. 2, p. 80, figura I. 5.
- [3] R. W. Cahn and P. Haasen, "Physical Metallurgy", 4th edition, 1996, vol. II, ch. 12, pp. 1117-1123.
- [4] B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", 1990, ch. 5, pp. 51-57.
- [5] L. H. Schwartz and J. B. Cohen, "Diffraction from materials", 1977, ch. 4, pp. 118-133; ch. 5, pp. 200-214; ch. 5, pp. 233-252.
- [6] R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, "Modern Physical Metallurgy", 8th edition, 2014, ch. 5, pp. 168-182.
- [7] K. Wang; R.R. Reeber, Physics and Chemistry of Minerals 23 (1996), pp. 354-360.
- [8] "Cristalografía. Dispersión y difracción". [Online]. Disponible en:
https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_7.html
- [9] "X-ray emission". [Online]. Disponible en:
<https://physicsopenlab.org/2018/02/13/x-ray-emission/>
- [10] "Aplicaciones de la difracción de rayos X. Apuntes y ejercicios". [Online]. Disponible en:
https://www.upct.es/~dimgc/webjoseperez/DOCENCIA_archivos/Aplicaciones_DRX_Apuntes_y_ejercicios.pdf
- [11] "Crystallography Open Database (COD)". [Online]. Disponible en:
<https://www.crystallography.net/cod/index.php>
- [12] "International Tables for Crystallography". [Online]. Disponible en:
<https://onlinelibrary.wiley.com/iucr/itc/Cb/ch6o1v0001/sec6o1o1o3/>
- [13] Máster en física avanzada y matemática aplicada "11280. Structural and Microstructural Characterization of Materials", Rubén Santamarta Martínez, ch. 4 (Introduction to diffraction), p. 9, figura I. 1; ch. 5 (XR diffraction), p. 58, figura I. 6.

Las figuras I. 4 y II. 1 se han obtenido del programa *CrystalMaker*, las figuras II. 2, III. 4, III. 5 y la tabla II. 1, del programa *CrystalDiffract*, y las figuras I. 3, III. 1, III. 2, III. 3 se realizaron en la visita al laboratorio.