

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

INTRODUCCIÓN

No es posible visualizar directamente los átomos, salvo en situaciones muy particulares, con alto costo y baja resolución (no se puede hacer microscopía a nivel atómico en forma rutinaria). Las técnicas habituales para estudiar las estructuras cristalinas se basan en el fenómeno de difracción.

La difracción hablando en términos físicos, es un proceso que ocurre en todo tipo de ondas cuando éstas se esparcen o se curvan frente a la presencia de un obstáculo u orificio. Dicho fenómeno se da cuando la longitud de onda es mucho mayor que las dimensiones del obstáculo. Entre mayor sea el tamaño del objeto en comparación con la longitud de onda, más difícil será detectar la difracción.

En el espectro electromagnético, los rayos x tienen longitudes de onda cercanos a las distancias interatómicas de la materia, a esto se debe su utilidad en el estudio de las estructuras cristalinas.

OBJETIVO GENERAL

- Comprender la aplicación de la difracción de rayos x en la cristalografía.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Deducir la fórmula que relaciona la longitud de onda (λ), la distancia entre planos cristalinos (d), el parámetro de red (a) y el ángulo de incidencia de los rayos x (θ).
- Conocer algunos equipos que intervienen en el uso de rayos x para el estudio de la cristalografía.
- Resolver algunos ejemplos sobre la aplicación de difracción de rayos x en la cristalografía.

CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X

La cristalografía de rayos x es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de luz a través de un cristal de la sustancia o el material en estudio. El haz se dispersa en varias

direcciones debido al orden de los átomos en el cristal y, por difracción, se puede observar un patrón de intensidades que se interpreta según la ubicación de los átomos, haciendo uso de la **LEY DE BRAGG**.

Una de las limitaciones de esta técnica es que solo se puede usar en materiales cristalinos, por lo tanto, no puede ser usada en sustancias como gases, disoluciones, a sistemas amorfos, entre otros.

LEY DE BRAGG

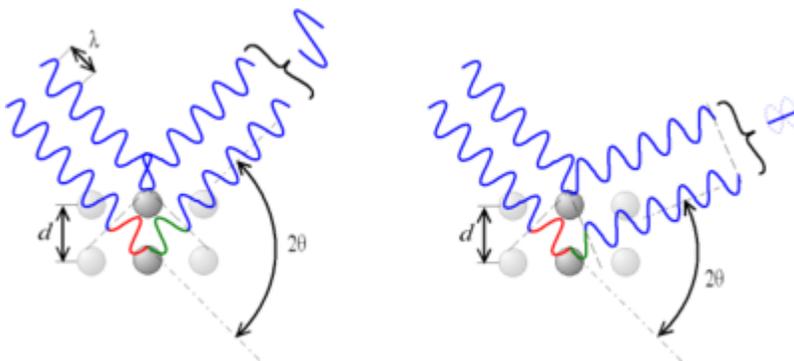
Para interpretar los diagramas de difracción se requiere una teoría. W. Bragg fue pionero en el tema y desarrolló una sencilla teoría, que es la que veremos. En este modelo se analiza la interacción de un haz de radiación sobre un conjunto de **planos paralelos, equiespaciados y semitransparentes** a la radiación. Para efectos de la reflexión se aplica que el **ángulo de incidencia es igual al de reflexión**.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

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

Donde:

- n es un número entero.
- λ es la longitud de onda de los rayos X.
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y.
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.



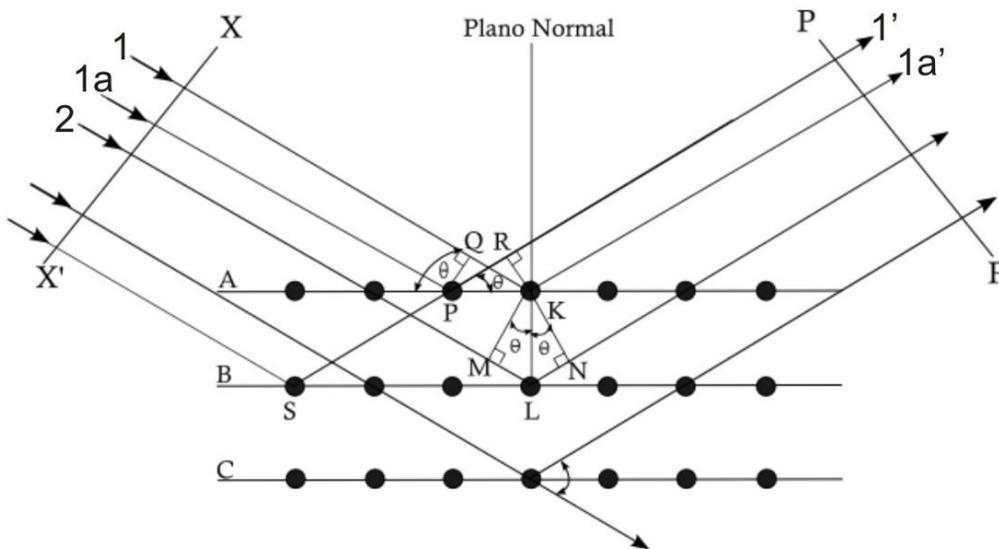
De acuerdo al ángulo de desviación (2θ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).

DEDUCCIÓN LEY DE BRAGG

Consideramos la figura de abajo conformada por planos de átomos distanciados a una longitud d . Para el primer plano, los rayos 1 y $1a$ golpean los átomos K y P los cuales son dispersados en todas las direcciones; pero para cierta dirección, estos rayos ($1'$ y $1a'$) se encuentran en fase y por lo tanto se cumple que:

$$QK - PR = PK\cos\theta - PK\cos\theta = 0$$

Esta condición se cumple para cada plano.



DEDUCCIÓN DE LA LEY DE BRAGG POR DIFERENCIA DE CAMINO ÓPTICO

Para analizar los rayos dispersados por átomos en diferentes planos se toma los rayos 1 y 2 de la figura de arriba. Estos rayos son dispersados por los átomos K y L , la diferencia en sus caminos ópticos es:

$$ML + LN = d\sin\theta + d\sin\theta$$

Así estos rayos estarán completamente en fase si su diferencia de caminos es igual a un número entero (n) de longitudes de onda λ , de tal manera que se cumple que:

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

INTERPRETACIONES Y SOLUCIONES DE LA LEY DE BRAGG

La Ley de Bragg establece que $n\lambda=2d\sin\theta$.

- **Suponiendo que λ , d y θ son dados:**

Sabemos que n es un número entero mayor o igual a la unidad. ¿Cómo se interpreta el número n ? Revisando la deducción de esa ley, tenemos que n es el número entero de veces que λ cabe en la diferencia de camino óptico de dos planos sucesivos de la familia de planos paralelos considerada. Para que los haces emergentes estén en fase, n tiene que ser un entero.

Se observará que no siempre hay solución; en tal caso no habrá reflexiones.

- **Analícemos ahora las soluciones de Bragg en que solo λ y d son datos fijos:**

Nos quedan como variables n y θ . Aquí se trata de buscar las parejas (n, θ) que son soluciones de la ecuación. Primero verificamos si λ puede caber al menos justo una vez en la diferencia de camino óptico, y buscamos el ángulo apropiado. Nótese que si los datos iniciales son tales que λ es mayor que $2d$, no habrá ni siquiera solución para $n=1$; en tal caso el problema no tiene soluciones.

Si hay solución en θ para $n=1$, podemos seguir buscando las soluciones de orden superior (para n mayores). Si siguiendo este procedimiento, y probando con n crecientes y sin saltarse ninguno, se encuentra que una solución de orden n' (por ejemplo, $n'=5$) por primera vez no es posible, entonces sólo habrá soluciones entre 1 y $n'-1$, ambos valores incluidos.

La ecuación de Bragg da la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en función de la longitud de onda (λ) de la radiación de rayos x incidente y del espaciado interplanar d_{hkl} de los planos

crystalinos. En muchos casos se utiliza el primer orden de difracción, donde $n=1$, y en este caso la ley de Bragg resulta:

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

ACERCA DE LA DISTANCIA INTERPLANAR (d) Y EL PARÁMETRO DE RED (a)

En las estructuras cristalinas cúbicas, el *espaciado interplanar* entre dos planos paralelos con los paralelos con los mismos índices de Miller se indica como d_{hkl} , donde h, k y l son los índices de Miller de los planos. Este espaciado representa la distancia desde un origen elegido que contiene a un plano a otro paralelo con los mismos índices que sea cercano al primero.

Por simple geometría, se puede demostrar que para las estructuras cristalinas cúbicas:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Donde:

d_{hkl} = espaciado interplanar entre planos paralelos contiguos con índices de Miller h, k y l.

a = constante de red (arista del cubo unidad).

h, k, l = índices de Miller de los planos cúbicos considerados.

ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

MÉTODO DE ANÁLISIS DE POLVO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X:

La técnica comúnmente utilizada en difracción de rayos x es el *método de polvo*. En ésta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que tenga lugar una

orientación al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos x para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg.

Los datos de los análisis de rayos x por difracción de las celdas unitarias pueden simplificarse expresando la longitud de onda así:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Finalmente:

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Empleando la anterior ecuación junto con los datos de difracción de rayos x podemos determinar si una estructura es cúbica centrada en el cuerpo (BCC) o cúbica centrada en las caras (FCC). Para esto debe conocerse cuáles planos cristalinicos son planos de difracción para cada tipo de estructura cristalina:

- Para la red cúbica sencilla, todos los planos (hkl) son planos de reflexión.
- Para la estructura **BCC** la difracción solo se da en los planos cuyos índices de Miller sumados (h+k+l) dan un número par.
- En la estructura **FCC** los principales planos de difracción son los que sus índices son todos pares o todos impares (el cero se considera par).

Reglas para determinar los planos de difracción {hkl} en los cristales cúbicos:

Redes de Bravais	Reflexiones presentes	Reflexiones ausentes
BCC	(h+k+l) = par	(h+k+l) = impar
FCC	(h, k, l) son todos pares o todos impares	(h, k, l) no todos son pares o impares

Índices de Miller de los planos de difracción para las redes BCC y FCC:

Planos del cubo {hkl}	$h^2 + k^2 + l^2$	Suma $\Sigma(h^2 + k^2 + l^2)$	Planos de difracción del cubo {hkl}	
			FCC	BCC
{1 0 0}	$1^2 + 0^2 + 0^2$	1		
{1 1 0}	$1^2 + 1^2 + 0^2$	2	...	1 1 0
{1 1 1}	$1^2 + 1^2 + 1^2$	3	1 1 1	
{2 0 0}	$2^2 + 0^2 + 0^2$	4	2 0 0	2 0 0
{2 1 0}	$2^2 + 1^2 + 0^2$	5		
{2 1 1}	$2^2 + 1^2 + 1^2$	6	...	2 1 1
...		7		
{2 2 0}	$2^2 + 2^2 + 0^2$	8	2 2 0	2 2 0
{2 2 1}	$2^2 + 2^2 + 1^2$	9		
{3 1 0}	$3^2 + 1^2 + 0^2$	10	...	3 1 0

Un caso sencillo que permite ilustrar cómo se puede emplear este análisis es diferenciar entre las estructuras cristalinas BCC y FCC de un metal cúbico. Supóngase que se tiene un metal con una estructura cristalina BCC o FCC y que se pueden identificar los planos de difracción principales y los valores de 2θ correspondientes.

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Despejando y elevando al cuadrado ambos lados se tiene:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2}$$

A partir de los resultados experimentales de difracción de rayos x se pueden obtener los valores de 2θ para una serie de planos principales de difracción {hkl}. Como y se pueden eliminar estos valores con la relación de dos valores de $\sin^2 \theta$.

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{h_A^2 + k_A^2 + l_A^2}{h_B^2 + k_B^2 + l_B^2}$$

θ_A y θ_B : son los dos ángulos de difracción asociados a los planos principales escogidos.

Para la estructura cristalina BCC los dos primeros planos principales son $\{1\ 1\ 0\}$ y $\{2\ 0\ 0\}$.
Sustituyendo h, k y l en la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{2^2 + 0^2 + 0^2}$$

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = 0,5$$

Del resultado anterior podemos concluir que un metal es BCC si la relación de de los planos primeros planos principales de difracción es 0,5.

Para la estructura cristalina FCC los dos primeros planos principales son $\{1\ 1\ 1\}$ y $\{2\ 0\ 0\}$.
Sustituyendo h, k y l en la ecuación anterior se tiene:

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{2^2 + 0^2 + 0^2}$$

$$\frac{\sin^2 \theta_A}{\sin^2 \theta_B} = 0,75$$

Del resultado anterior podemos concluir que un metal es FCC si la relación de de los planos primeros planos principales de difracción es 0,75.

EL DIFRACTÓMETRO



El difractómetro de rayos X es capaz de detectar la radiación que emana una muestra determinada al ser excitada por una fuente de energía. La respuesta generada depende del ordenamiento interno de sus átomos. El difractómetro está compuesto de un portamuestras móvil que irá moviendo el objeto estudiado con el fin de variar el ángulo de incidencia de los rayos X. De este modo la estructura atómica de la muestra quedará registrada en un difractograma.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

1. Una muestra de hierro BCC se coloca en un difractómetro de rayos X utilizando rayos X incidentes de longitud de onda $\lambda = 0,1541$ nm. La difracción a partir de los planos $\{1\ 1\ 0\}$ se obtiene a $2\theta = 44,704$ °. Calcule el valor de la constante de red a para el hierro BCC, suponga un orden de difracción de $n = 1$.

Solución:

$$2\theta = 44,704^\circ, \text{ entonces } \theta = 22,34^\circ$$

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

$$d_{110} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{0,1541 \text{ nm}}{2(\sin 22,35^\circ)} = 0,2026 \text{ nm}$$

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a_{(\text{Fe})} = d_{110}\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}$$

$$a_{(\text{Fe})} = (0,2026 \text{ nm})(1,414) = 0,287 \text{ nm}$$

$$a_{(\text{Fe})} = 0,287 \text{ nm}$$

2. El difractograma de un elemento que tiene estructura cúbica BCC o FCC presenta picos de difracción en los ángulos 2θ siguientes: 40, 58, 73, 86.8, 100.4 y 114.7. La longitud de onda de los rayos X incidentes utilizados es de 0.154 nm.

a) Determine la estructura cúbica del elemento.

b) Determine la constante de red del elemento. c) Identifique al elemento.

Solución:

a) Determinación de la estructura cristalina del elemento. Primero se calculan los valores de $\sin^2\theta$ a partir de los valores de 2θ de los ángulos de difracción.

2θ (grado)	θ (grado)	$\sin\theta$	$\sin^2\theta$
40	20	0.3420	0.1170
58	29	0.4848	0.2350
73	36.5	0.5948	0.3538
86.8	43.4	0.6871	0.4721
100.4	50.2	0.7683	0.5903
114.7	57.35	0.8420	0.7090

A continuación se calcula la relación entre los valores de $\sin^2\theta$ de los ángulos primero y segundo:

$$\frac{\sin^2\theta}{\sin^2\theta} = \frac{0.1170}{0.2350} = 0.498 \approx 0.5$$

La estructura cristalina es BCC ya que la relación es de ≈ 0.5 . Si la relación hubiera sido ≈ 0.75 , la estructura sería FCC.

$$a^2 = \frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4 \sin^2\theta}$$

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{\sin^2\theta}}$$

b) Determinación de la constante de red.

Sustituyendo $h = 1$, $k = 1$ y $l = 0$ en la ecuación anterior para los índices de Miller h , k y l de la primera serie de planos principales de difracción para la estructura BCC, que son planos $\{1\ 1\ 0\}$, el valor correspondiente a $\sin^2\theta$ es 0.117, y para una radiación incidente de λ , 0.154

$$a = \frac{0.154 \text{ nm}}{2} \sqrt{\frac{(1^2 + 1^2 + 0^2)}{0.117}} = 0.318 \text{ nm}$$

nm, se obtiene:

c) Identificación del elemento. El elemento es el volframio, dado que el elemento tiene una constante de red de 0.316 nm y es BCC.