

TEMA 18

LOS CRISTALES, LOS MINERALES Y LOS RAYOS X

Aplicaciones de la difracción de rayos X en Cristalografía y en Mineralogía

ÍNDICE

- 18.1 La naturaleza de los rayos X
- 18.2 Producción de los rayos X. Tubo de rayos X
- 18.3 Espectro continuo y característico
- 18.4 Teoría de la difracción de rayos X
- 18.5 Ecuaciones de Laue
- 18.6 Ley de Bragg
- 18.7 Esfera de Ewald
- 18.8 Intensidad de los rayos X. Factor de difusión atómica.
Factor de estructura
- 18.9 Simetría de los efectos de difracción. Clases de Laue
- 18.10 Métodos de difracción de rayos X
- 18.11 Aplicaciones de la difracción de rayos X en cristales y minerales

18.1 NATURALEZA DE LOS RAYOS X

- Los rayos X forman parte del espectro electromagnético.
- Ocupan el intervalo de frecuencias o longitudes de onda comprendido entre los rayos ultravioleta y los rayos g.
- Se pueden clasificar en *duros* y *blandos* en función de la mayor o menor capacidad de la radiación para penetrar en la materia.
- La unidad empleada para los rayos X es el Å.
- El intervalo de longitudes de onda utilizado en difracción de rayos X es entre 0.5 y 2.5 Å.
- Incluye la radiación más característica del espectro de rayos X, K_{α} del Cu con $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$.
- Los Rayos X fueron descubiertos por Röntgen en 1895.
- Tienen la propiedad de atravesar a los cuerpos opacos.

En los primeros trabajos de investigación se puso de manifiesto la similitud entre los rayos X y la luz:

- Ambas radiaciones se propagan en línea recta.
- Impresionan las placas fotográficas.
- Excitan la fluorescencia y fosforescencia de ciertas sustancias.
- No experimentan alteración bajo la acción de los campos eléctricos o magnéticos.
- Presentan efectos de polarización.
- Las velocidades de propagación de la luz y los rayos X son idénticas.

18.2 PRODUCCIÓN DE LOS RAYOS X. TUBO DE RAYOS X

Los rayos X se originan siempre que los electrones con suficiente energía cinética chocan con la materia.

El tubo de rayos X es el instrumento empleado para producir rayos X. Entre el cátodo y el ánodo se aplica una diferencia de potencial grande con el objeto de acelerar a los electrones producidos por el filamento (puesto incandescente) y que choquen contra el ánodo. Se emiten rayos X en todas las direcciones, pero salen al exterior a través de una o más ventanas.

En la Figura 18.1 puede verse un esquema de un tubo de rayos X.

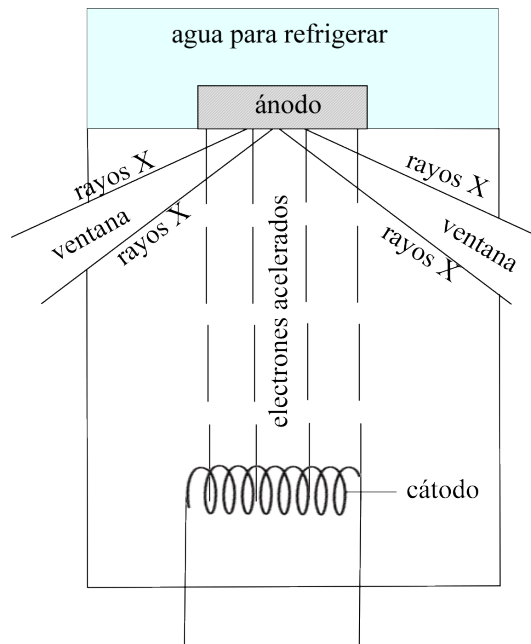


Figura 18.1.- Esquema de un tubo de rayos X

18.3 ESPECTRO DE RADIACIONES EMITIDO POR EL TUBO DE RAYOS X

Consta de dos espectros:

- **Espectro continuo**

Aparece por debajo de un determinado valor de la tensión aplicada al tubo de rayos X. Al aumentar la tensión aumenta la intensidad del espectro continuo y todo el espectro se desplaza hacia longitudes de onda más cortas.

Parece que se produce por efecto de las interacciones electrostáticas del electrón en las proximidades de los núcleos de los átomos del ánodo.

- **Espectro característico**

Máximos de intensidad superpuestos al espectro continuo. Se presentan siempre a valores fijos y determinados de la longitud de onda, para un material del ánodo dado.

Aparecen formando series espectrales.

Las series espectrales se designan por las letras K, L, M, N,

Las longitudes de onda de las líneas de cada serie disminuyen en el sentido M, L, K,

Se produce por la transición electrónica (Figura 18.2) de los electrones de orbitales más externos a los más internos al quedar vacantes por su expulsión al chocar contra el ánodo.

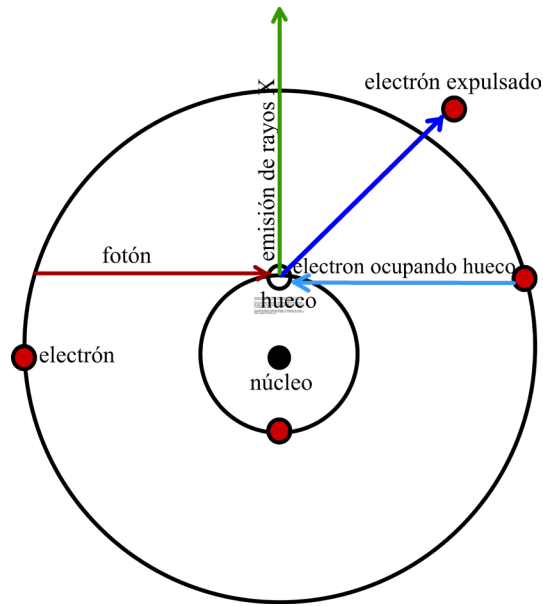
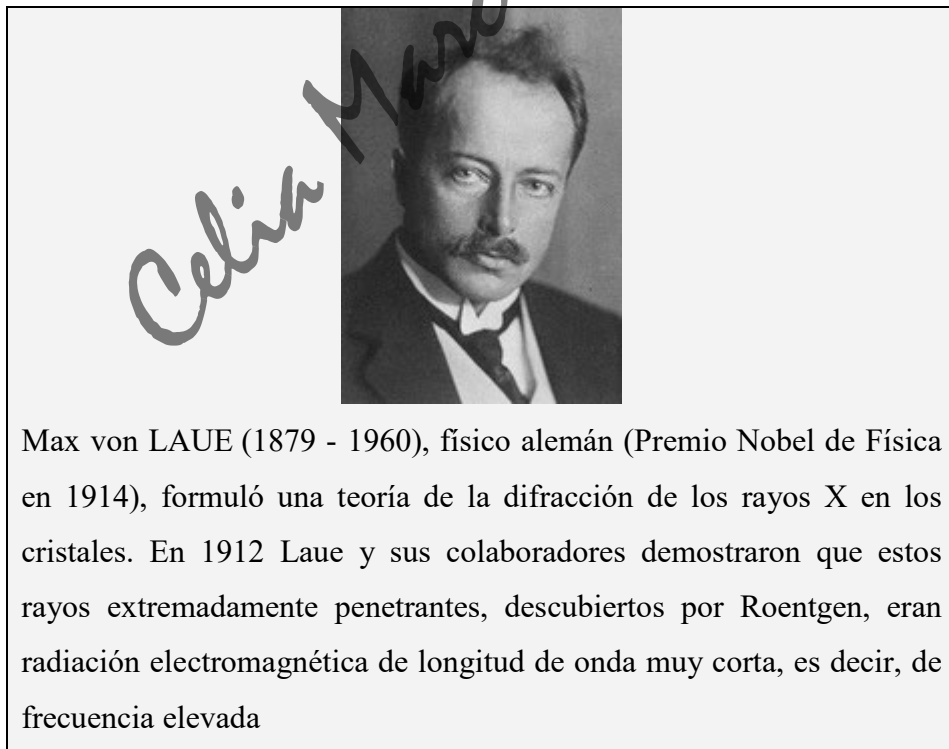


Figura 18.2.- Esquema mostrando la emisión de rayos X

18.4 TEORÍA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Laue (Cuadro 18.1) sugirió que la estructura periódica de un cristal podía usarse para difractar los rayos X.



Cuadro 18.1

Esta proposición se basaba en tres hipótesis:

1. Los cristales son periódicos.
2. Los rayos X son ondas.
3. La longitud de los rayos X es del mismo orden de magnitud (1 a 3 Å) que la distancia que se repiten los motivos (iones, átomos, moléculas o conjuntos de ellos) en los cristales.

La difracción de los rayos X es un caso particular de la **dispersión coherente** de la radiación.

Cuando los rayos X interaccionan con la materia parte es absorbida, produciéndose una disminución de la intensidad a medida que atraviesa más espesor de material (Figura 18.3).

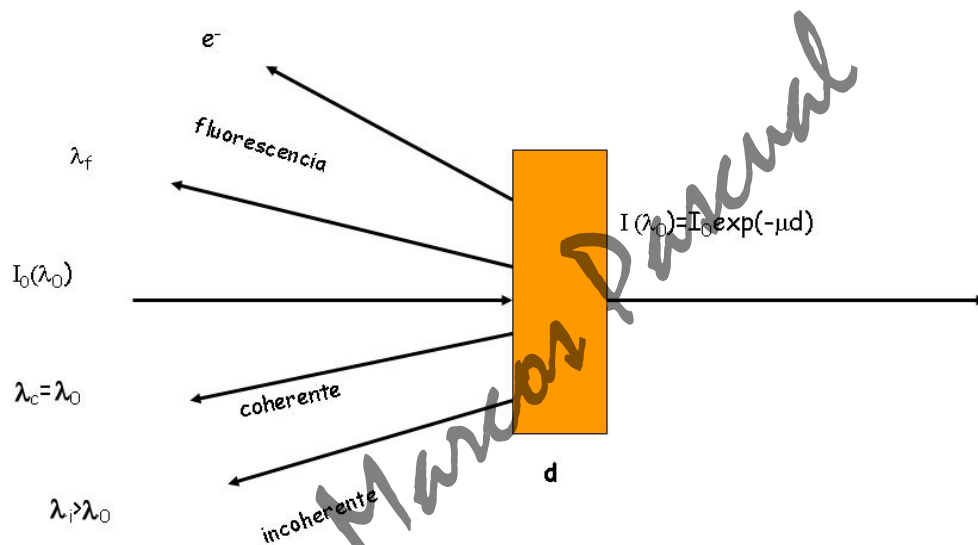


Figura 18.3.- Esquema mostrando la interacción de los rayos X con la materia

Dicha absorción se debe a los fenómenos de interacción que se originan y dan lugar a dos tipos generales de radiación:

1. Radiación de *fluorescencia* tiene longitudes de onda variables λ_f y su emisión va acompañada siempre de la liberación de electrones.
2. Radiación *dispersa*
 1. Radiación *dispersa coherente* está constituida por aquella fracción de la radiación primaria que el material remite sin variar su longitud de onda.
 2. Radiación *dispersa incoherente o dispersión de Compton* se caracteriza porque la longitud de onda es ligeramente superior a la de la radiación primaria.

La difracción de los rayos X consiste básicamente en un proceso de **interferencias constructivas** de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones del espacio.

Dichas ondas tienen que estar en fase, es decir, sus amplitudes tienen la misma magnitud y el mismo sentido.

Sucede cuando la diferencia de trayectoria entre ellas es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda, $\Delta x = n\lambda$ ($n = 0, 1, 2, \dots$).

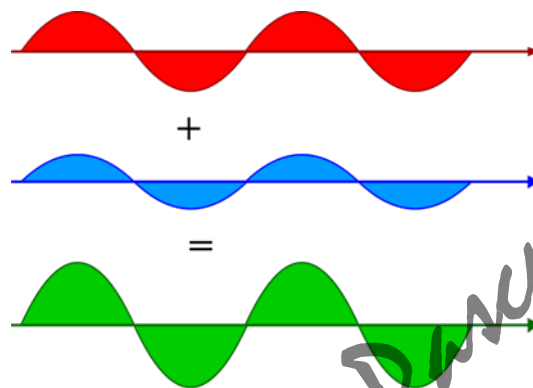


Figura 18.4.- Esquema mostrando interferencia constructiva de ondas

Una **interferencia destructiva** se produce cuando las ondas que interfieren tienen diferencias de camino $x = \lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2, \dots$

Entre los dos tipos de interferencias (constructivas y destructivas) pueden darse otros tipos de interferencia parciales.

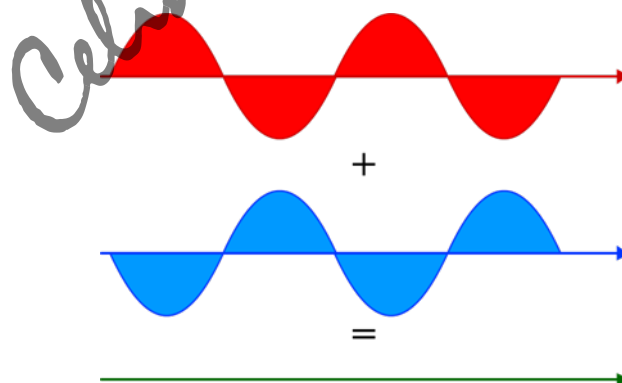


Figura 18.5.- Esquema mostrando interferencia destructiva de ondas

La interferencia destructiva tiene importancia porque la intensidad de las ondas difractadas por esos planos es nula, por lo tanto, las reflexiones no aparecen y significa que los factores de estructura $F(hkl)$ para esos planos es nulo.

A este proceso se le denomina **extinción o ausencia sistemática** y es importante porque a partir de ellas se obtiene información sobre el grupo espacial del cristal.

La intensidad de la onda es proporcional al cuadrado de su amplitud.

La difracción de los rayos X se produce cuando existe interferencia entre las ondas de los rayos X.

Para ello es necesario que:

1. El objeto sobre el que incide los rayos X sea periódico y el cristal lo es.
2. Las distancias entre los átomos del cristal sean del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, parecido a lo que sucede con una rejilla de difracción y la luz visible (Figura 18.6).

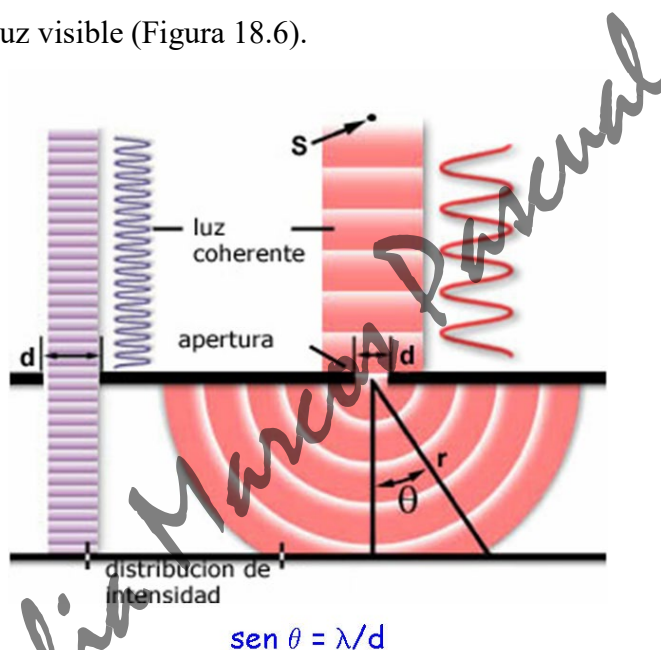


Figura 18.6.- Esquema mostrando la difracción de la luz por una rejilla de difracción

Cuando la luz pasa a través de una rendija simple cuya anchura d es del orden de la longitud de onda de la luz, se puede observar un patrón de difracción de rendija simple en una pantalla a una distancia $\gg d$ de la rendija. La intensidad es función del ángulo. Según el principio de Huygens, cada parte de la rendija puede considerarse un emisor de ondas. Todas estas ondas interfieren para producir el patrón de difracción (figura 18.7). Donde la cresta se encuentra con la depresión hay interferencia constructiva, y donde la cresta se encuentra con la depresión hay interferencia destructiva. El haz central se difracta en una banda central (orden cero) en la pantalla del detector, flanqueada por varias bandas de difracción de orden superior (1ª, 2ª y 3ª) o máximos.

Las bandas de difracción formadas por máximos de orden superior identifican los ángulos de difracción en los que los frentes de onda con la misma fase se amplifican como áreas brillantes debido a la interferencia constructiva. Muy lejos de una fuente puntual, los frentes de onda son esencialmente ondas planas. El patrón de difracción, con máximos y mínimos, se denomina difracción de Fraunhofer.

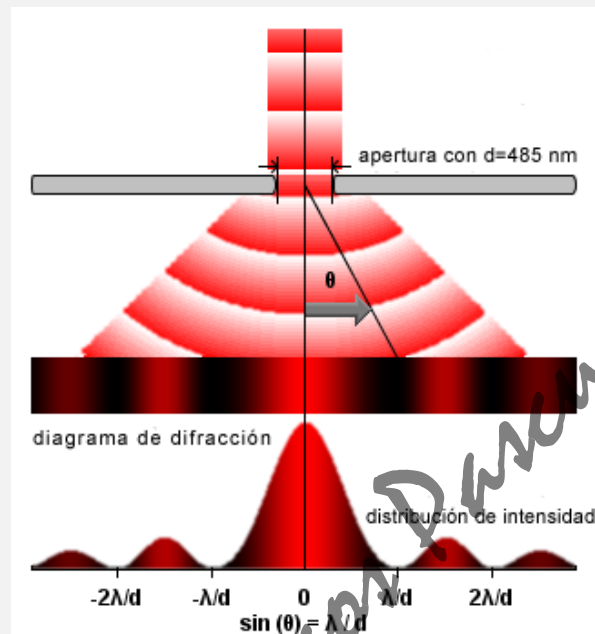


Figura 18.7.- Esquema mostrando la difracción de la luz roja por una rejilla de difracción, con el diagrama de difracción y la distribución de intensidad, con los máximos a valores enteros de longitud de onda y con intensidad cero cuando la interferencia es destructiva a valores de longitudes de onda que no son múltiplos.

Si la luz incide sobre un material con dos rendijas muy pequeñas separadas por una distancia d , las ondas de cada rendija interfieren detrás del material. Las ondas que pasan por cada rendija se difractan y se dispersan. Para ángulos en los que el patrón de difracción de una única rendija produce una intensidad distinta de cero, las ondas de las dos rendijas pueden interferir constructiva o destructivamente. El patrón de difracción (patrón de bandas brillantes y oscuras) se observa en una pantalla situada detrás del material. Las bandas brillantes indican interferencia constructiva, y las bandas oscuras indican interferencia destructiva. La franja brillante, franja de orden cero, en el centro del diagrama es causada por la interferencia constructiva de la luz de las dos rendijas que viajan a la misma distancia de la pantalla. La interferencia destructiva causa las

franjas oscuras a ambos lados de la franja de orden cero. La cresta coincide con la cresta y el valle con el valle. La interferencia destructiva causa las franjas oscuras a ambos lados de la franja de orden cero. Cuando la luz de una rendija recorre una distancia que es media longitud de onda mayor que la distancia recorrida por la luz de la otra rendija, las crestas coinciden con los valles en estos lugares. Las franjas oscuras van seguidas de franjas de primer orden, una a cada lado de la franja de orden cero. Cuando la luz de una rendija recorre una distancia que es una longitud de onda mayor que la distancia recorrida por la luz de la otra rendija para alcanzar estas posiciones, la cresta vuelve a coincidir con la cresta.

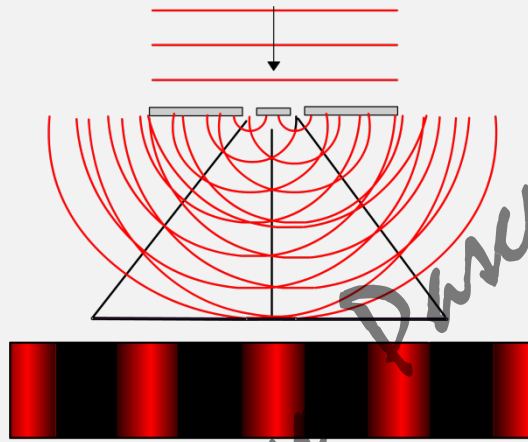


Figure 18.8. Patrón de difracción producido por la interferencia de las ondas procedentes de las dos rendijas.

En las regiones entre las bandas de difracción, los frentes de onda están fuera de fase y la intensidad resultante es nula debido a la interferencia destructiva. El ángulo de difracción, θ , es el determinado por el ángulo subtendido por las bandas de órdenes 0 y 1 sobre el detector con relación a la rejilla de difracción. Un triángulo rectángulo conteniendo el ángulo de difracción en la pantalla del detector es congruente con otro triángulo en la rejilla definido por la longitud de onda de la luz (λ) y el espaciado entre las líneas (d) en la rejilla según la ecuación 1:

$$\text{sen}\theta = \lambda/d$$

ecuación 1

conocida como ley de Fraunhofer

Cuadro 18.2

18.5 ECUACIONES DE LAUE

La difracción de los rayos X ocurre sólo en ciertas direcciones, a determinados ángulos, que están en función de:

- la distancia que se repite de la estructura periódica
- la longitud de onda de la radiación

En un cristal se pueden considerar filas de átomos separados periódicamente según las traslaciones a , b y c .

Consideramos primero la difracción de una fila de átomos cuyo periodo de traslación es el vector a (Figura 18.9).

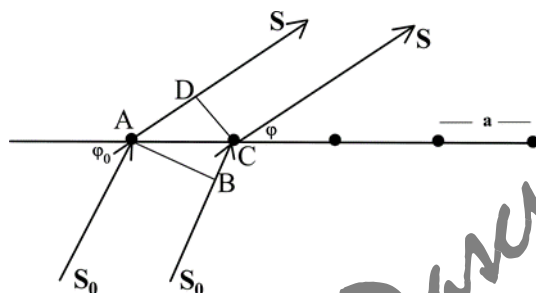


Figura 18.9.- Esquema mostrando la difracción de los rayos X por una fila monoatómica con espaciado interatómico a .

- La dirección del haz de rayos X incidente viene dada por el vector unitario S_0
- La dirección del haz de rayos X difractado por la fila de átomos viene dada por el vector unitario S .
- Para que los átomos de la fila reticular difracten los rayos X tiene que cumplirse la siguiente condición:
 - La diferencia de trayectoria entre el haz incidente y el haz difractado debe ser igual a un número entero de longitudes de onda.

Dicha condición puede expresarse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}_0 &= \mathbf{a} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = n\lambda \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} &= a \cos \varphi = AD \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}_0 &= a \cos \varphi_0 = BC \end{aligned}$$

Ecuación 2

donde:

n (0, 1, 2, 3, ...) es el orden de difracción:

$n = 0 \rightarrow$ difracción de orden 0

$n = 1 \rightarrow$ difracción de orden 1

$n = 2 \rightarrow$ difracción de orden 2

Así, también se puede escribir:

$$\begin{aligned} a \cos \varphi - a \cos \varphi_0 &= n \lambda \rightarrow a(\cos \varphi - \cos \varphi_0) = n \lambda \\ \cos \varphi &= \cos \varphi_0 + n \lambda / a \end{aligned}$$

Ecuación 3

En esta expresión, si el ángulo φ_0 permanece fijo el haz difractado puede discurrir por cualquier dirección del espacio que forme un ángulo de difracción compatible con los distintos valores de n .

- Puesto que el cristal es tridimensional significa que el fenómeno de la difracción también lo es y por lo tanto hay que considerar otras dos ecuaciones más, las asociadas con las filas reticulares de periodos b y c

ECUACIONES DE LAUE

$a \cdot S - a \cdot S_0 = a \cdot (S - S_0) = Hl$	o	$a(\cos \varphi - \cos \varphi_0) = Hl$
$b \cdot S - b \cdot S_0 = b \cdot (S - S_0) = Kl$		$b(\cos \chi - \cos \chi_0) = Kl$
$c \cdot S - c \cdot S_0 = c \cdot (S - S_0) = Ll$		$c(\cos \omega - \cos \omega_0) = Ll$

Ecuación 4

La idea geométrica es que los haces difractados siguen direcciones cuyo conjunto configura una superficie que es un cono.

Cada cono de rayos difractados corresponde a una solución de la ecuación de Laue que satisfaga los valores φ de y n .

En una red monodimensional los conos se disponen como los de la Figura 18.10.

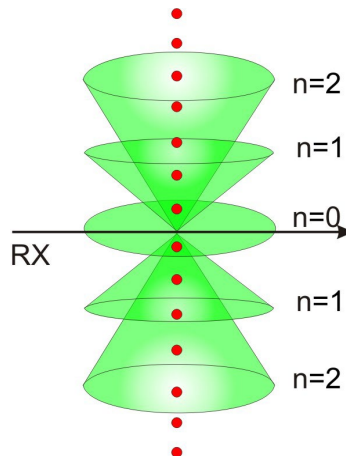


Figura 18.10.- Conos de difracción en una red monodimensional

En una red bidimensional la intersección de conos define las dos posibles direcciones de difracción, Oy y Ox (Figura 18.11).

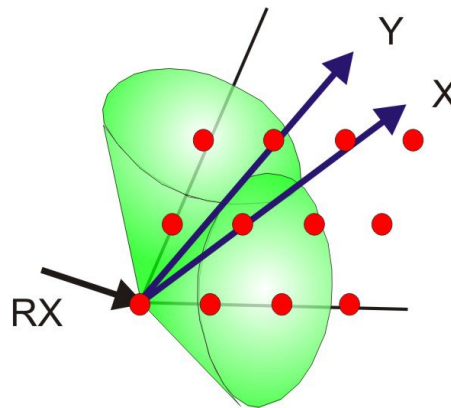


Figura 18.11.- Conos de difracción en una red bidimensional

La condición de difracción en una red tridimensional exige que las tres ecuaciones de Laue se satisfagan simultáneamente. En este caso sólo hay una dirección de difracción, que es la común a los tres conos (Figura 18.12).

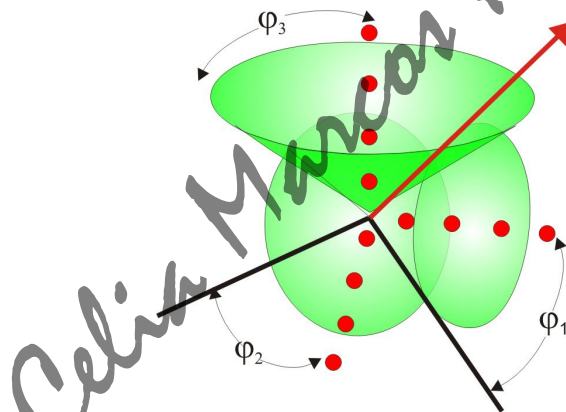


Figura 18.12.- Conos de difracción en una red tridimensional

18.6 LEY DE BRAGG Y “REFLEXIÓN” DE LOS RAYOS X

La difracción de los rayos X puede tratarse también teniendo en cuenta el fenómeno de la reflexión.

Este tratamiento es más interesante porque es el que permite utilizar la ley de Bragg en el difractómetro de polvo, por ejemplo.

En 1914 los hermanos Bragg mostraron que los rayos X difractados por los cristales podían ser tratados como "reflexiones" desde planos atómicos de la estructura cristalina, dependiendo del ángulo de difracción para una longitud de onda dada.

La verificación de las leyes de la reflexión:

1. Ángulo de incidencia igual a ángulo de reflexión
2. Ángulo de incidencia, ángulo de reflexión, rayo incidente, rayo reflejado y perpendicular a la superficie de separación de dos medios se encuentran en el mismo plano.

Imponen la condición para que las ondas dispersas en todos los nudos de un mismo plano reticular (hkl) tal como el ($h_1k_1l_1$) estén en fase unas con otras. Pero en general, las ondas dispersas por los sucesivos planos paralelos no estarán en fase entre sí, excepto en el caso de que sus diferencias de camino sean múltiplos enteros de la longitud de onda.

Para su demostración vamos a considerar los planos p_1 con índices de Miller ($h_1k_1l_1$) y p_2 con índices de Miller ($h_2k_2l_2$), pertenecientes a la familia de planos de la Figura 18.13.

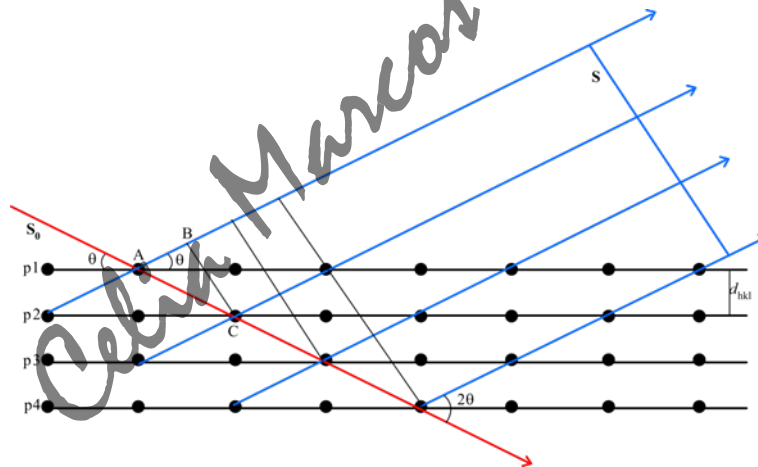


Figura 18.13.- Esquema mostrando la dispersión de los rayos X a través de los nudos de una familia de planos paralelos.

Para el resto de los planos se llega al mismo resultado, es decir, que las diferencias de camino entre las ondas difractadas por planos adyacentes son idénticas. De este modo todo el conjunto de la familia de planos (hkl) coopera colectivamente a la producción de un frente común de rayos difractados. Esto es equivalente a la reflexión de los rayos incidentes en cada plano de la serie.

- Cualquier solución de la ley de Bragg constituye una reflexión, sean cuales sean los índices de la misma.

Generalmente la ley de Bragg se expresa como:

$$\begin{aligned}
 AC - AB &= n\lambda \\
 AC &= \frac{d_{hkl}}{\sin \theta} \\
 AB &= AC \cos 2\theta = \frac{d_{hkl}}{\sin \theta} \cos 2\theta \\
 AC - AB &= \frac{d_{hkl}}{\sin \theta} (1 - \cos 2\theta) = \frac{d_{hkl}}{\sin \theta} 2\sin^2 \theta = n\lambda \\
 2d_{hkl} \sin \theta &= n\lambda \rightarrow \text{Ley de Bragg}
 \end{aligned}$$

Ecuación 5

Cuando n , orden de difracción, no aparece en la ley de Bragg, significa que suponemos que se han intercalado planos ficticios de índices nh , nk , nl , entre los verdaderos planos reticulares (hkl), que deben denotarse como "enésimo orden de (hkl)", de modo que las diferencias de trayectoria entre las ondas reflejadas por cada dos planos adyacentes de la serie de planos (hkl) es siempre 1λ .

18.7 ESFERA DE EWALD O DE REFLEXIÓN

La expresión de Bragg puede ponerse en la forma:

$$\sin \theta = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{d_{hkl}}{\lambda}}$$

Ecuación 6

La solución geométrica de esta expresión es la de cualquier triángulo rectángulo, tal como el EOP de la Figura 18.14, que está inscrito en una esfera de diámetro $2/\lambda$. Dicho diámetro coincide con la dirección de los rayos X incidentes S_0 .

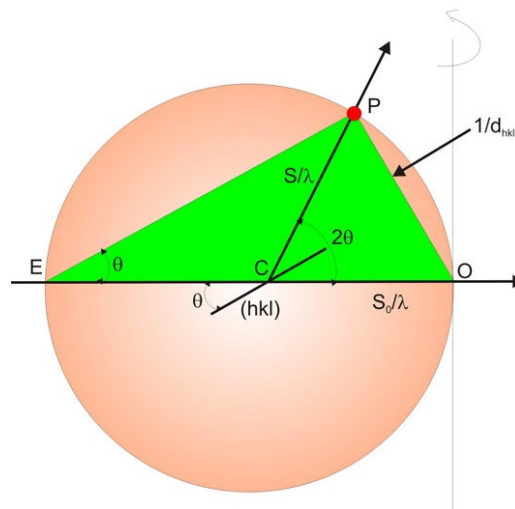


Figura 18.14.- Esfera de Ewald o de reflexión

Dicha esfera recibe el nombre de *esfera de reflexión* o *esfera de Ewald*.

La Figura se interpreta de la siguiente manera:

- Consideramos un cristal situado en el centro C de la esfera.
- Sobre dicho cristal incide radiación X indicada por el vector S_0 .
- El cateto OP tiene una magnitud de $1/d_{hkl}$ y representará al vector recíproco r_{hkl}^* .
- Por ello, la red recíproca del cristal estará imaginariamente construida con origen en O, punto en el que el haz de rayos X incidente abandona la esfera de reflexión.
- Ésto significa que por C pasará un plano (hkl) perpendicular al vector recíproco r_{hkl}^* y paralelo al cateto EP, formando un ángulo θ con S_0 .
- El rayo difractado S tendrá que tener la dirección del radio CP, dibujado hasta el extremo P del vector r_{hkl}^* .
- En este caso el haz incidente S_0 y el difractado S forman el ángulo 2θ , verificándose la condición de difracción de Bragg.

Estas consideraciones permiten establecer que sólo se producirá un máximo de difracción cuando el vector de dispersión $\mathbf{OP} = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$ sea igual en magnitud y dirección al vector recíproco r_{hkl}^* .

Esto también puede decirse de la siguiente manera:

Para que un plano (hkl) cualquiera difracte los rayos X, su orientación debe ser tal que su punto recíproco representativo esté situado en la superficie de la esfera de reflexión o esfera de Ewald. Sólo en esta

circunstancia se produce un rayo difractado que pasa por el punto recíproco.

Las únicas soluciones posibles de la ecuación (6) son aquellas en las que se cumple que

$$\text{sen } \theta \leq 1$$

Ecuación 7

es decir,

$$\frac{1}{d_{hkl}} \leq \frac{2}{\lambda}$$

Ecuación 8

Esto quiere decir que la longitud o módulo de cualquier vector recíproco $r_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}$ no puede superar la longitud del diámetro de la esfera de reflexión $2/\lambda$.

Así, los nudos de la red recíproca contenidos en una esfera de radio $2/\lambda$ con su centro en el origen de la red recíproca son los correspondientes a los planos cristalinos que pueden dar lugar a la difracción. Dicha esfera se llama **esfera límite** (Figura 18.15). Solamente los planos cuyos nudos recíprocos queden en la superficie de la esfera de Ewald difractarán los rayos X.

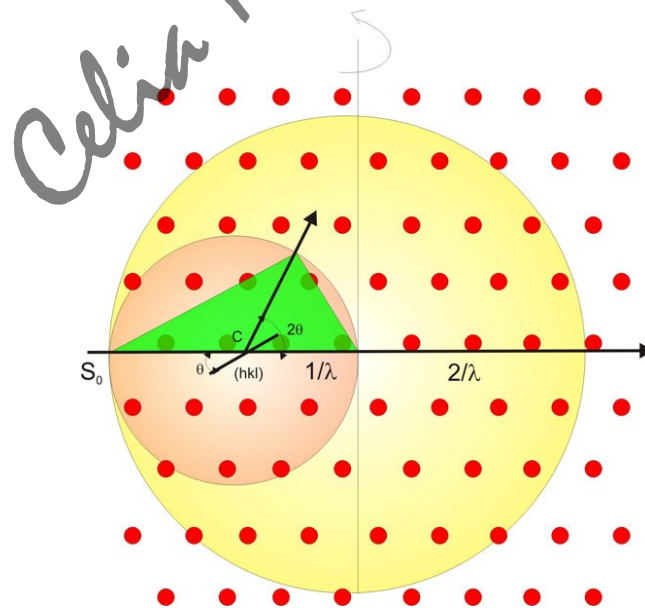


Figura 18.15.- Esfera límite

18.8 INTENSIDAD DE LOS RAYOS X. FACTOR DE DIFUSIÓN ATÓMICO. FACTOR DE ESTRUCTURA

INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN DISPERSA COHERENTE POR UN ELECTRÓN LIBRE

Se tiene en cuenta la teoría de Thomson (1903) y se considera la interacción de radiación X polarizada en el plano con un electrón libre.

El campo eléctrico ejerce una fuerza sobre el electrón y lo hará oscilar alrededor de su posición de equilibrio, con una frecuencia igual a la de la onda que recibe.

El electrón se comporta como un oscilador y, por lo tanto, es un emisor de energía radiante, pues oscila en fase con el vector eléctrico de la radiación X.

Actúa a modo de emisor secundario de una pequeña fracción de la radiación que recibe y la dispersa coherentemente.

La intensidad de la radiación dispersa, calculada a una distancia R del electrón, viene dada por la expresión:

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \sin^2 \alpha$$

Ecuación 9

I_0 es la intensidad de la radiación incidente

c es la velocidad de la radiación en el vacío

α es el ángulo entre la dirección de los rayos X dispersos y la dirección de la aceleración del electrón.

En casi todos los dispositivos experimentales la interacción de radiación X con un electrón libre es no polarizada

La dirección de vibración del vector eléctrico es al azar en un plano perpendicular a la dirección de propagación de la onda.

La intensidad de la radiación dispersa viene dada por la expresión:

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

Ecuación 10

La intensidad varía según la dirección de la dispersión

La intensidad es máxima para $2\theta = 0^\circ$ y disminuye a medida que se acerca a $2\theta = 90^\circ$.

$\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}\right)$ es el **factor de polarización**. Puede variar entre 1 y 1/2

FACTOR DE DIFUSIÓN ATÓMICO

Se considera la dispersión de la radiación por un átomo.

Viene definido por la relación entre la amplitud de la onda dispersa por el átomo y la amplitud de la onda dispersa por un electrón.

$$f = \frac{A_a}{A_e}$$

Ecuación 11

Como las intensidades son proporcionales al cuadrado de las amplitudes, se tendrá:

$$f^2 = \frac{A_a^2}{A_e^2} = \frac{I_a}{I_e}$$

Ecuación 12

Es función de $\sin\theta/\lambda$, debido a que los electrones del átomo no dispersan en fase la radiación, excepto cuando $\theta = 0^\circ$ en que los electrones dispersan completamente en fase en la dirección del haz incidente. Al aumentar θ también aumenta la diferencia de fase y el factor de difusión f disminuye.

FACTOR DE ESTRUCTURA

Se considera la dispersión de la radiación de los átomos contenidos en la celda.

Especifica la amplitud de la onda difractada en la reflexión hkl debida a la contribución de todos los átomos de la celda elemental. Se simboliza por **$F(hkl)$** y se especifica por:

- El *módulo*, denominado también *amplitud de estructura*.
- Es proporcional a la amplitud del rayo difractado por un plano.

- Se puede calcular experimentalmente a partir de las intensidades de los rayos difractados.

El *argumento*, es la fase del rayo difractado. No se puede calcular experimentalmente y plantea problemas.

La amplitud del factor de estructura $|F(hkl)|$ y por lo tanto la intensidad $I(hkl)$ dependen de:

- Clase de átomos contenidos en la celda
- Posiciones de los átomos en la celda
 - Estas posiciones o coordenadas dependen de las diferencias de fases relativas entre las radiaciones dispersas por los átomos.
 - Aquí es necesario introducir la **densidad electrónica** $\rho_{(xyz)}$ que es el número de electrones por unidad de volumen al lado del punto de la celda elemental que tiene coordenadas x, y, z . La densidad electrónica es una función periódica.

Si se conoce la densidad electrónica $\rho_{(xyz)}$ en cada punto x, y, z se podría calcular el factor de estructura $F(hkl)$ y al revés.

18.9 SIMETRÍA DE LOS EFECTOS DE DIFRACCIÓN. CLASES DE LAUE

Los materiales cristalinos presentan un orden interno que generalmente se detecta mediante su espectro de rayos X.

Este presenta simetría y respeta la restricción cristalográfica, es decir, sólo existen simetrías de orden 2, 3, 4 y 6.

Sin embargo, en 1984 D. Schechtman descubre una aleación metálica de aluminio y manganeso cuyo patrón de difracción tiene simetría de orden 5. La icosaedrita es la primera fase cuasicristalina natural conocida (Figura 18.16). Es un mineral ($\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$) aprobado por la International Mineralogical Association in 2010^{1,2}

¹ Bindi, L.; Paul J. Steinhardt; Nan Yao; Peter J. Lu, 2011. Icosahedrite, $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$, the first natural quasicrystal. *Am. Mineral.*, **96** (5–6): 928-931.

² Commission on New Minerals and Mineral Names, Approved as new mineral.

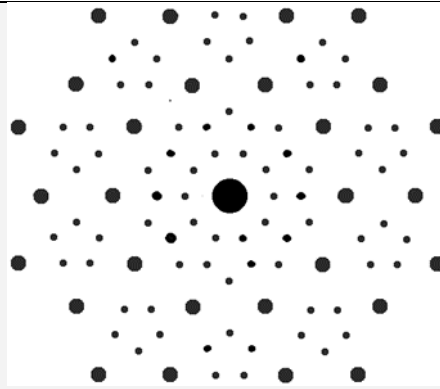


Figura 18.16.- d Patrón de difracción de la icosaedrita (Materialschemist - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=12470027>)

Se trata de un cuasicristal (contracción de los términos ingleses *quasiperiodic* y *crystal*). Se han usado los mosaicos de Penrose (Figure 18.17) como base para obtener un modelo matemático de la disposición de los átomos de los cuasicristales.

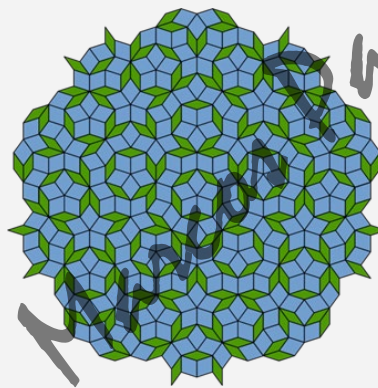


Figura 18.17.- Mosaico de Penrose que muestra una simetría quintuple exacta (Tomado de Wikimedia Commons).

Cuadro 18.3

El diagrama de difracción refleja la simetría del cristal, pero debido a que la intensidad I de rayos X es proporcional, no se pueden distinguir experimentalmente F_{hkl}^2 positivos y F_{hkl}^2 negativos. Como resultado, los diagramas de difracción siempre tienen un centro de simetría → **ley de Friedel**:

$$F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$$

Ecuación 13

Los grupos puntuales centrosimétricos son 11 y se les conoce como **Clases de Laue**:

Sistema cristalino	Clase de Laue
Cúbico	$m\bar{3}m, m\bar{3}$
Tetragonal	4/mm, 4/m
Hexagonal	6/mm, 6/m
Romboédrico	$\bar{3}m, \bar{3}$
Rómbico	mmm
Monoclínico	2/m
Triclínico	$\bar{1}$

Cuadro 18.4

18.10 MÉTODOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Radiación (λ)	Tipo y características de la muestra	Técnica
Policromática	Monocristal fijo	Laue
Monocromática	Monocristal con giro de 360°	Cristal giratorio
Monocromática	Monocristal con rotación parcial y oscilante alrededor de eje de zona $\perp$ a rayos X	Cristal oscilatorio
Monocromática	Monocristal con oscilación alrededor de eje $\perp$ o $\parallel$ respecto de los rayos X	Weissenberg
Monocromática	Monocristal con movimiento de precesión	Precesión de Buerguer
Monocromática	Polvo cristalino	Método de polvo

Cuadro 18.5

18.11 APLICACIÓN DE LA DIFRACCIÓN DE LOS RAYOS X EN CRISTALES Y MINERALES

La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X (DRX) es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina.

Cualquier sustancia cristalina produce un diagrama de difracción característico y si la muestra contiene más de una sustancia el diagrama será una combinación de los correspondientes a ambas sustancias. A veces ocurre que un mismo pico pertenece a más de una sustancia, complicándose la interpretación.

También permite obtener la información siguiente:

- Dimensiones de la celda unidad
- Determinación del número de moléculas en la celda unidad.
- La densidad referida a la celda unidad viene dada por la expresión:

$$\rho = \text{Masa de la celda/Volumen} = (NM)/V$$

Ecuación 14

donde:

M es la masa de todos los átomos que integran una unidad de la fórmula química, es decir, el peso molecular.

N es el número de fórmula unidad contenidas en la celda

V es el volumen de la celda unidad. La fórmula general viene dada por la expresión

- Tipo de red de Bravais
- Sistema cristalino
- Grupo espacial o posible(s) grupo(s) espacial (es)
- Posiciones atómicas a partir de las intensidades de los rayos X difractados, y por lo tanto, la estructura cristalina.

La difracción por rayos X es el método más importante, de tipo no destructivo para:

- Analizar materiales más variados:
 - polvos
 - metales
 - productos de corrosión
 - cristales perfectos, etc.
- En la investigación:
 - suministro de materias primas
 - producción

La Difracción de rayos X es tecnología muy útil para la determinación de materiales y el control de calidad.

Si se trata de desarrollar nuevos compuestos, materiales o procesos o optimizar procesos de fabricación, el análisis no destructivo utilizando rayos X ofrece varias posibilidades.

Con la difracción de rayos X es posible determinar una variedad de características de materiales macroscópicas y microscópicas, así como la estructura de compuestos que conforman a los materiales.

Algunos ejemplos de aplicaciones son:

- Materias primas como minerales, carbón, caliza etc.
- Metales, aleaciones, escorias y cenizas.
- Filtros, lodos y otras aplicaciones.

Aplicaciones específicas del Método de polvo:

- Identificar las fases cristalinas presentes en una muestra en forma cualitativa

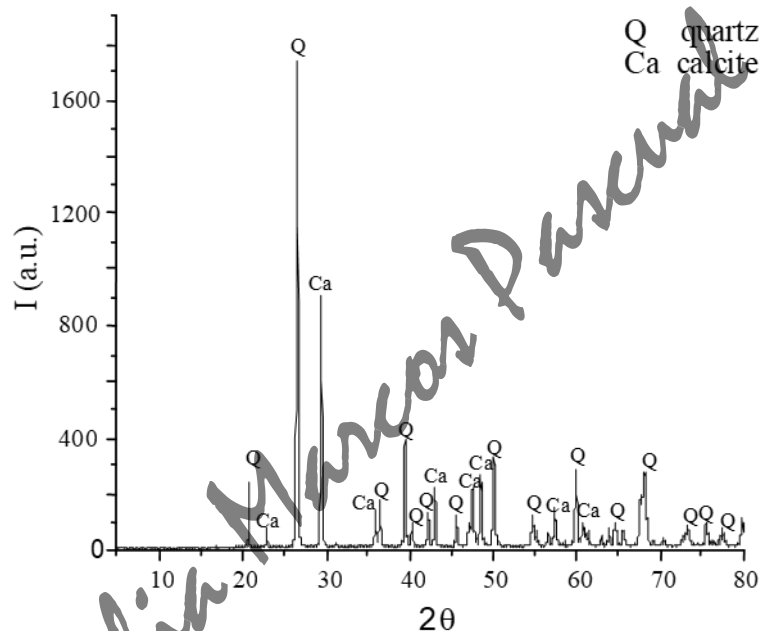


Figura 18.18.- Espectro de rayos X mostrando las fases minerales a las que corresponden los picos de difracción

- Asignación de índices a las reflexiones

Los únicos valores experimentales que proporciona el método de polvo son los valores angulares de $2\theta_{hkl}$.

Estos valores están directamente relacionados con los espaciados interplanares d_{hkl} , mediante la ecuación de Bragg:

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

Ecuación 15

Esta expresión puede ponerse en la forma:

$$d_{hkl} = (2\sin\theta_{hkl})/\lambda$$

Ecuación 16

λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada y por lo tanto es conocida.

Los espaciados interplanares están relacionados, mediante la expresión:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)} \cdot \left[\begin{aligned} &(h^2/a^2)\sin^2 \alpha + (k^2/b^2)\sin^2 \beta + (l^2/c^2)\sin^2 \gamma + \\ &+ (2kl/bc)(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \\ &+ (2hl/ac)(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \\ &+ (2hk/ab)(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \end{aligned} \right]$$

Ecuación 17

para cada sistema cristalino, con los índices de las correspondientes reflexiones y con los parámetros de celda o red del correspondiente sistema cristalino.

Por lo tanto, se puede obtener los parámetros de celda, el grupo espacial o posible grupo espacial, el tipo de red, el sistema cristalino.

- **Análisis cuantitativo de fases cristalinas**
Se fundamenta en el hecho de que las intensidades de las reflexiones de una fase cristalina contenida en una muestra dependen de la concentración relativa de dicha fase en la muestra. La relación entre la intensidad y la concentración no es lineal, debido a efectos de absorción. Para obtener el porcentaje de cada fase presente en una mezcla se comparan las intensidades con las de los diagramas de control de composición conocida.
- **Estudio de soluciones sólidas**
 - La variación de la composición química de una sustancia conocida implica la sustitución de átomos, generalmente de tamaño algo diferente, en posiciones concretas de la estructura.
 - Como resultado de esta sustitución cambian ligeramente las dimensiones de la celda (a , b y c) y, por lo tanto, los espaciados reticulares.
 - Las posiciones de las reflexiones (picos en un registro gráfico del difractómetro de polvo o líneas en la película con cámara Debye-Scherrer), es decir los valores de 2θ a los que se producen las reflexiones, correspondientes a estos espaciados cambian también.

- Midiendo estos pequeños cambios de posición de los picos en un diagrama o líneas en una película, es decir los cambios en los valores de 2θ a los que se producen las reflexiones, en un diagrama de polvo de sustancias de estructura conocida, se pueden detectar cambios en la composición química.
- Estudiar orientaciones preferenciales para identificar polimorfismo cristalino.
- Otras aplicaciones más específicas son:
 - Estudio de texturas

Un agregado policristalino como un polvo cristalino se supone que tiene todos los cristalitas idealmente orientados al azar unos respecto a otros y se comporta como una sustancia de características isotrópicas. Sin embargo, existe un número elevado de sustancias policristalinas que contienen una determinada proporción de cristalitas orientados en una dirección específica. Esto tiene como consecuencia resaltar las características anisotrópicas y tiende a comportarse como un monocristal. Se dice entonces que la sustancia tiene orientación preferente.

- Determinación del tamaño de los cristalitas
La anchura de un pico, respecto de su anchura ideal, se ve afectado, entre otros factores, por el tamaño de los cristalitas.
- Determinación de coeficientes de dilatación térmica
El coeficiente de dilatación lineal de un cristal es diferente en las distintas direcciones cristalográficas. Cuando el espaciado de los planos experimenta una variación, el efecto quedará puesto de manifiesto en un desplazamiento de los valores de 2θ de las reflexiones correspondientes del diagrama de difracción, de acuerdo a la ecuación de Bragg.

El coeficiente de dilatación es:

$$\alpha = \frac{\Delta d}{d} \frac{1}{\Delta t} = \frac{d_2 - d_1}{d_1(t_2 - t_1)}$$

Ecuación 17

donde:

d es el desplazamiento

t es la temperatura

Dicha expresión se relaciona con la ecuación de Bragg puesta en la forma:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Ecuación 18

De manera que, si se obtienen dos diagramas de polvo de una sustancia como la plata a 18 °C y a 500 °C, la dilatación hace que los picos en ambos diagramas estén desplazados, por lo que se pueden obtener las d_{hkl} para las dos temperaturas, en general d_1 para las reflexiones a 18 °C y d_2 para las reflexiones a 500 °C. Así tendremos dos ecuaciones de Bragg como la expuesta arriba en la que se sustituyen los valores de d_1 y d_2 obtenidos a partir del coeficiente de dilatación térmica.

Las áreas de mayor aplicación de esta técnica son:

- Investigación de materiales
- Control de calidad de cementos
- Mineralogía y Geología
- Farmacéutica
- Química y catálisis
- Polímeros
- Arqueología
- Nuevos nanomateriales y semiconductores