

TEMA 1. Rayos X. Características. Producción. Colimación y monocromatización. Detección. Seguridad. Red cristalina. Celda unidad. Sistemas cristalinos. Redes de Bravais. Dispersión y difracción de rayos X. Interacción de los rayos X con la materia. Planos e índices de Miller. Ecuaciones de Laue. Ley de Bragg. Red recíproca. Esfera de Ewald. Geometría de la difracción.

Los rayos X son Radiación Electromagnética

Una descripción de la radiación electromagnética y de sus propiedades más importantes se encuentra aquí:

http://www.upct.es/geat/Descargas/varios/fund_1.pdf

La radiación electromagnética consiste en campos eléctricos y magnéticos alternantes y propaga energía a través del espacio.

Sus propiedades más importantes son:

La dualidad onda / fotón

Velocidad de la luz: $c = 299792$ kilómetros/segundo

Longitud de onda, o λ : distancia entre dos máximos consecutivos.

Frecuencia: $\nu = c / \lambda$

Energía: $E = hc/\lambda = h\nu$ en el cual la constante de Planck $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J.seg

Amplitud: distancia entre el punto de inflexión de la onda y el máximo.

Intensidad: cuadrado de la amplitud. Se puede medir en fotones por segundo.

"Un campo es una región del espacio en la que la materia está sometida a algún tipo de fuerza."

Los rayos X son Radiación Electromagnética

Una descripción de la radiación electromagnética y de sus propiedades más importantes se encuentra aquí:

http://www.upct.es/geat/Descargas/varios/fund_1.pdf

Velocidad de la luz: $c = 299792$ kilómetros/segundo

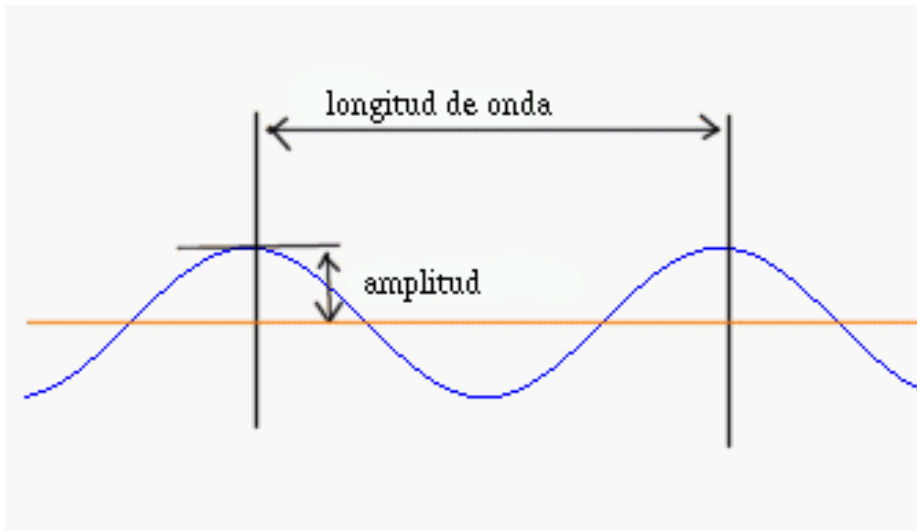
Longitud de onda, o λ : distancia entre dos máximos consecutivos.

Frecuencia: $\nu = c / \lambda$

Energía: $E = hc/\lambda = h\nu$ en el cual la constante de Planck $h = 6.63 \cdot 10^{(-34)}$ J.seg

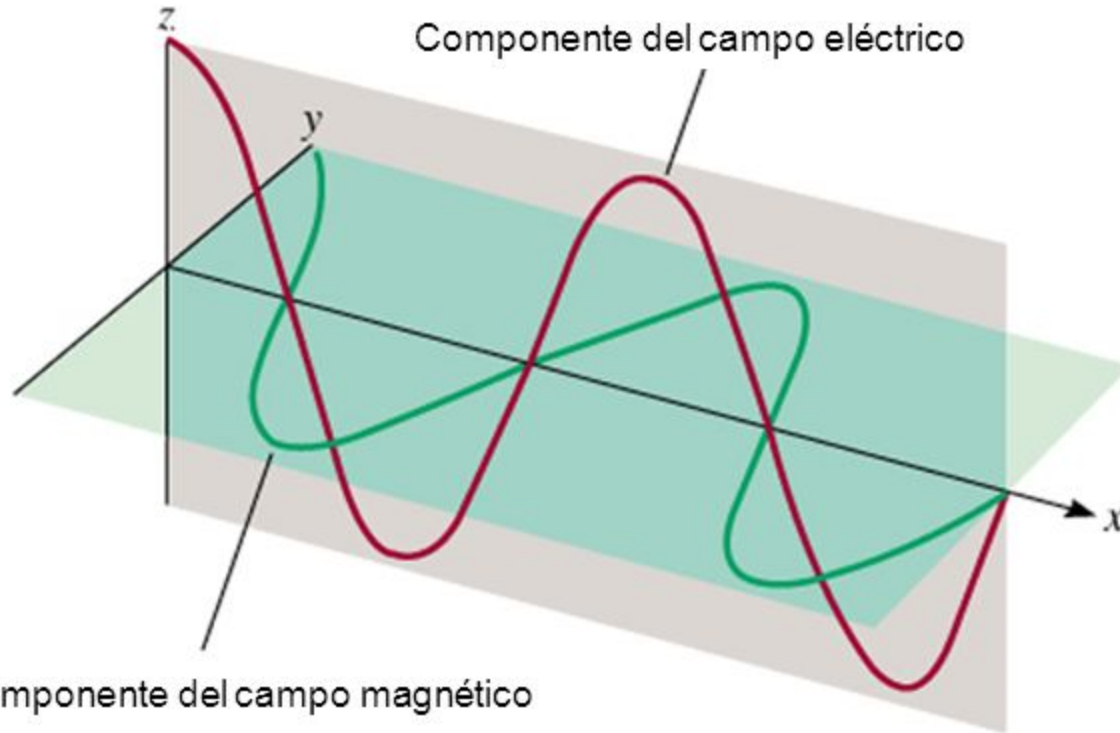
Amplitud: distancia entre el punto de inflexión de la onda y el máximo.

Intensidad: cuadrado de la amplitud. Se puede medir en fotones por segundo.



Maxwell (1873), propusó que **la luz visible consiste en ondas electromagnéticas.**

http://images.slideplayer.es/1/26944/slides/slide_7.jpg



Radiación electromagnética es la emisión y transmisión de energía en la forma de ondas electromagnéticas.

La velocidad de luz (c) en el vacío = $3,00 \times 10^8$ m/s

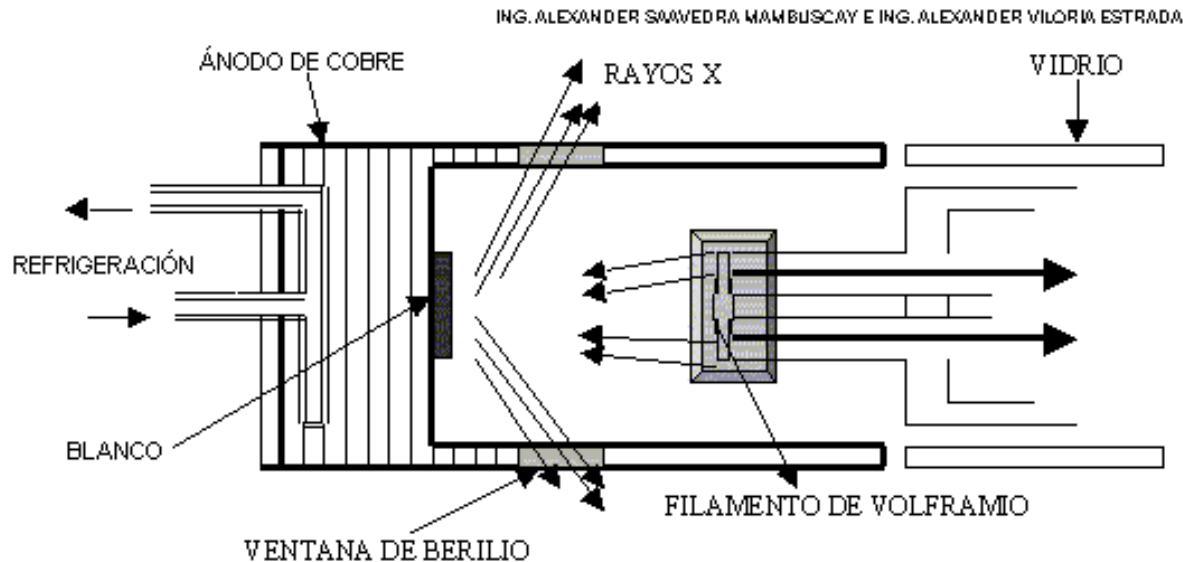
Rapidez con que
viaja la onda
electromagnética

Toda radiación electromagnética

$$\lambda * \nu = c$$

Producción de Rayos X

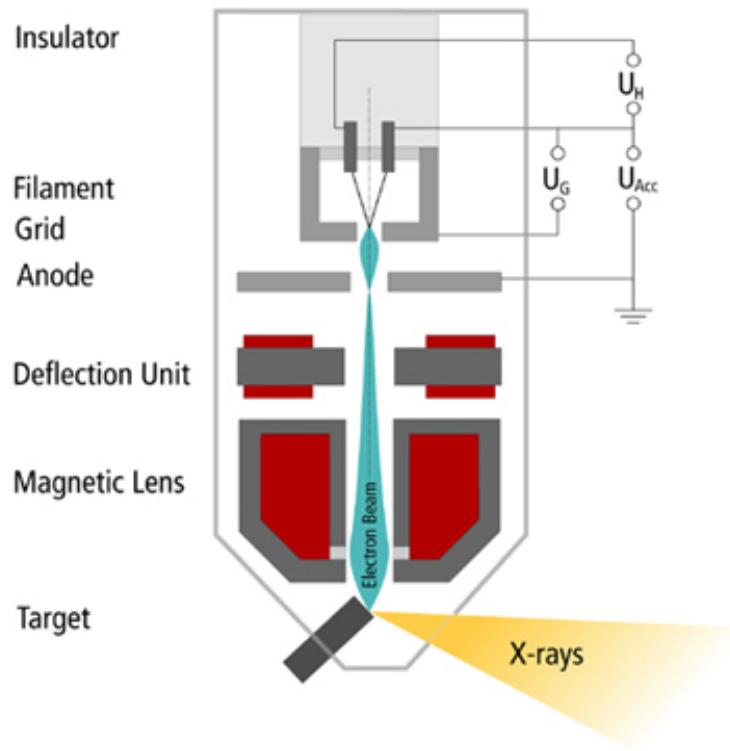
<http://www.angelfire.com/mi3/mambuscay/Art6.htm>



"Los rayos X para la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 y 0.25 nm (0.5 y 2.5 Å). Para producir rayos X para propósitos de difracción es necesario un voltaje de uno 35 KV y se suministra entre un cátodo y un metal diana anódico ambos mantenidos en vacío como se presenta en la figura 1. Cuando el filamento de Wolframio del cátodo se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío por la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, por consiguiente ganando energía cinética. Cuando los electrones golpean la lámina de metal se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (cerca del 98%) se convierte en calor, por tanto, la muestra tiene que enfriarse externamente."

Producción de Rayos X

microfuente, o fuente microfoco



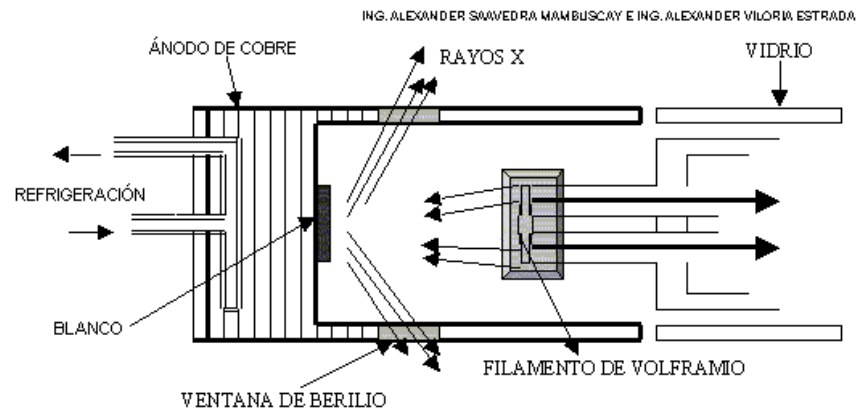
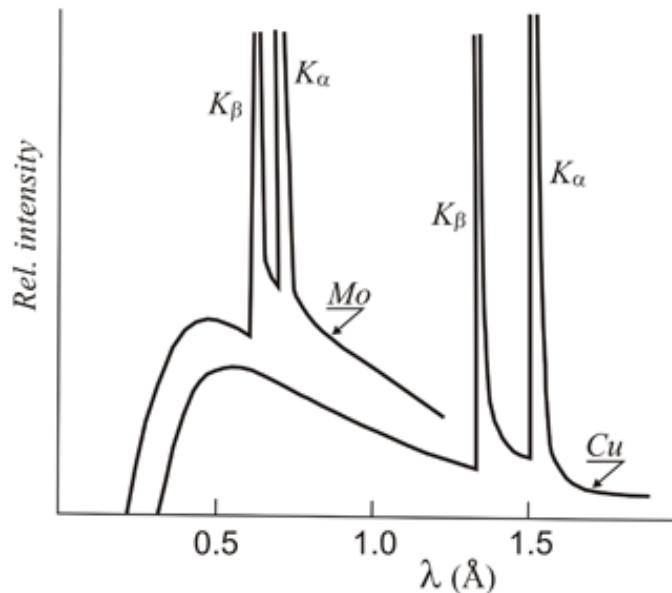
Con la fuente microfoco, el principio de generación de rayos X es el mismo, pero el chorro de electrones pasa por un área donde es focalizado. Así, con un gasto energético menor, tenemos un haz más concentrado. El tamaño del haz también es más pequeño.

http://www.phoenix-xray.com/images/principles_of_operation/tube_scheme_direct_e_3.1_0.jpg

Espectro continuo y líneas características

El espectro continuo se produce por el frenado de los electrones . Se llama bremsstrahlung (radiación de frenado).

Las líneas características se producen por el relajado del átomo de la materia diana despues de la expulsión de un electrón interior por el choque de un electrón procedente del cátodo.

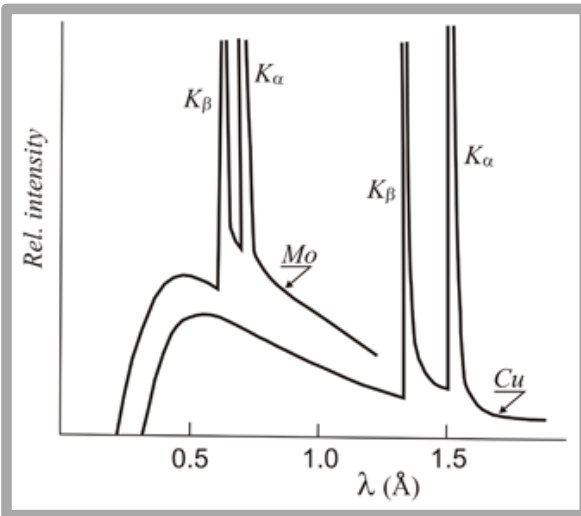


http://www.xtal.igfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html

<https://es.wikipedia.org/wiki/Bremsstrahlung>

La longitud de onda del haz característica será un factor crítico en nuestro análisis de las condiciones de difracción.

Table 1.1. Target Materials and Associated Constants



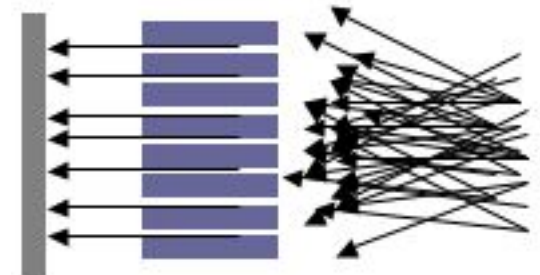
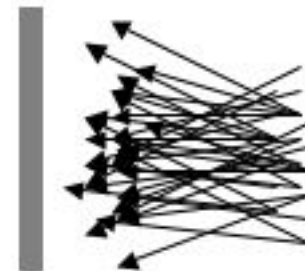
	Cr	Fe	Cu	Mo
<i>Z</i>	24	26	29	42
$\alpha_1, \text{Å}$	2.2896	1.9360	1.5405	0.70926
$\alpha_2, \text{Å}$	2.2935	1.9399	1.5443	0.71354
$\bar{\alpha}, * \text{Å}$	2.2909	1.9373	1.5418	0.71069
$\beta_1, \text{Å}$	2.0848	1.7565	1.3922	0.63225
β , filt.	V, 0.4 mil†	Mn, 0.4 mil	Ni, 0.6 mil	Nb, 3 mils
α , filt.	Ti	Cr	Co	Y
Resolution, Å	1.15	0.95	0.75	0.35
Critical potential, kV	5.99	7.11	8.98	20.0
Operating conditions, kV:	30–40	35–45	35–45	50–55
half- or full-wave-	10	10	20	20
rectified, mA				
constant potential, mA	7	7	14	14

* $\bar{\alpha}$ is the intensity-weighted average of α_1 and α_2 and is the figure usually used for the wavelength when the two lines are not resolved.

† 1 mil = 0.001 inch = 0.025 mm.

Colimación significa delimitar el área que se va a iluminar con un haz. En el caso de difracción de rayos X queremos definir un haz, o uniforme o con un perfil definido y con el área iluminada definida.

Colimador: Un dispositivo que se coloca entre la fuente de radiación (rayos X) y el objeto a iluminar (la muestra) para delimitar el área iluminada. El mismo dispositivo puede servir para funciones relacionadas, como de paralelizar el haz.



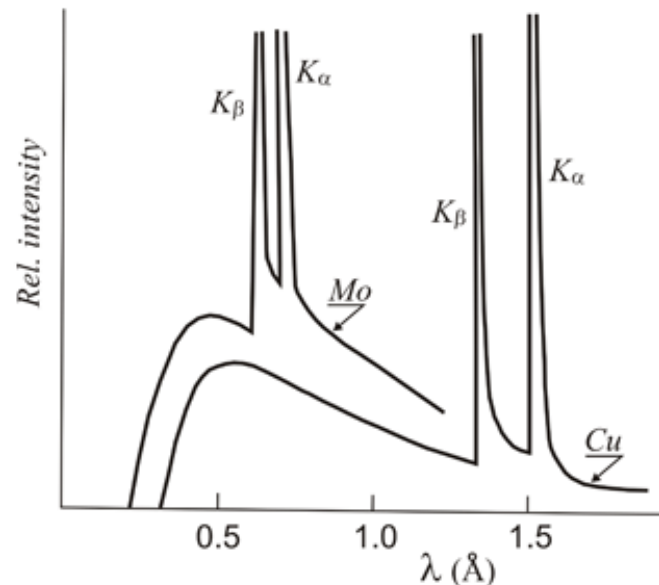
A la derecha: Colimador Söller

Vease <https://es.wikipedia.org/wiki/Colimador>

Rayos X -- Monocromatización

Para el análisis estructural por métodos de difracción, queremos emplear un haz limpio, es decir con un rango mínimo de longitudes de onda y con la longitud de onda bien definida. A estos efectos es necesario quitar el resto de la radiación que se produce.

Para quitar el bremsstrahlung y la línea $K\beta$, es común emplear filtros y monocromadores cristalinos. (La exclusión de estos dos componentes, la "radiación de frenado" y la segunda banda característica $K\beta$, es normalmente el objetivo de la monocromatización.)



Rayos X -- Detección

CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)

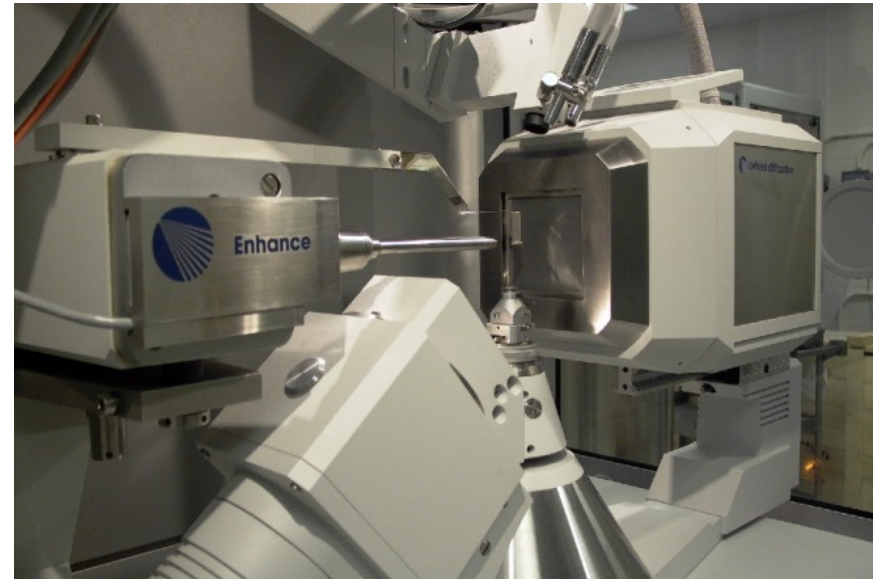
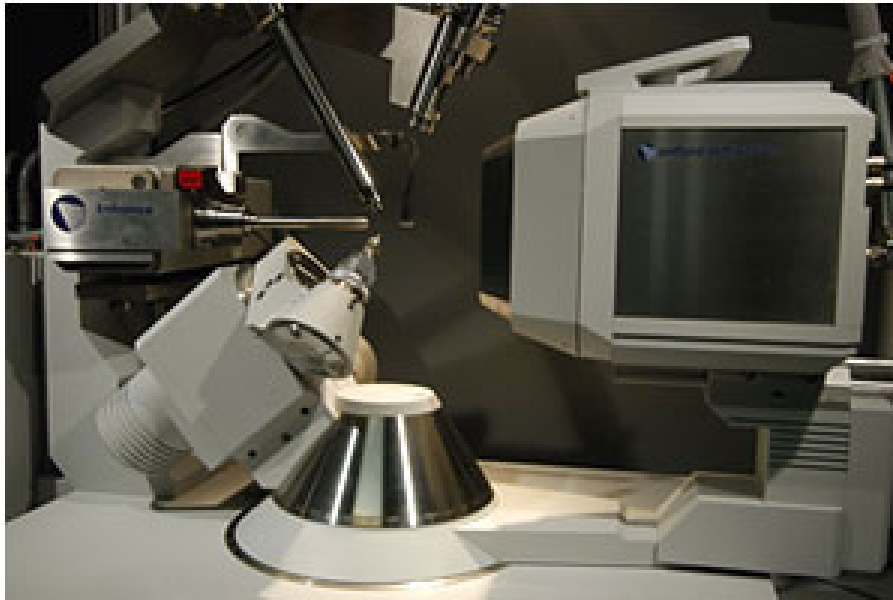
Se basa en el efecto fotoeléctrico, la emisión de electrones por un material al ser expuesto a luz.

Ganancia: La cantidad de electrones emitidas va en proporción a la intensidad de la luz incidente.

La superficie del chip CCD esta dividida en pixeles.

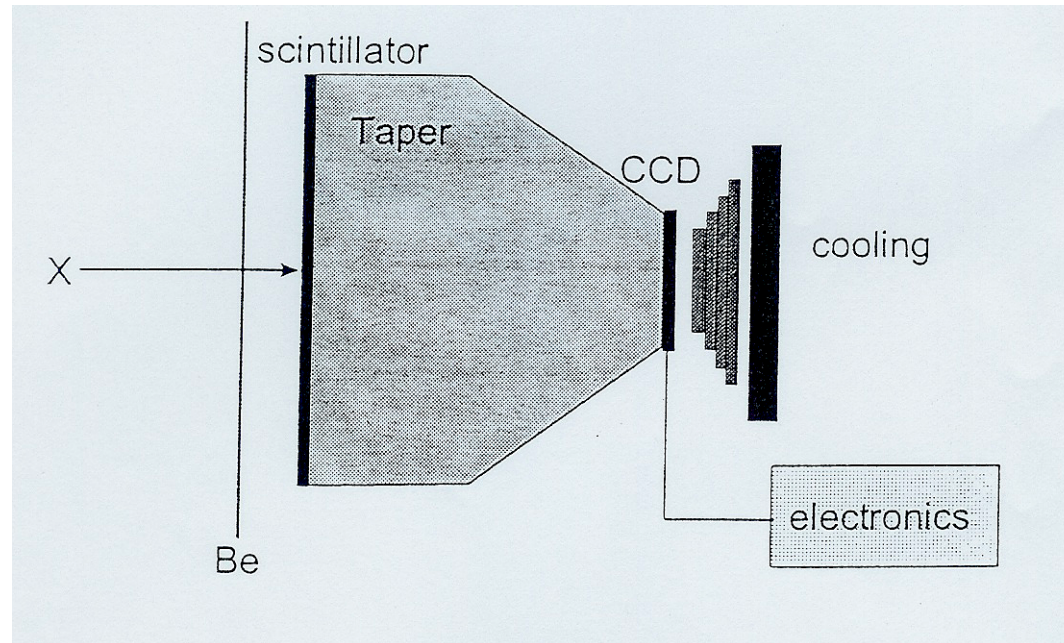
Rayos X -- Detección

CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)



Rayos X -- Detección

CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)

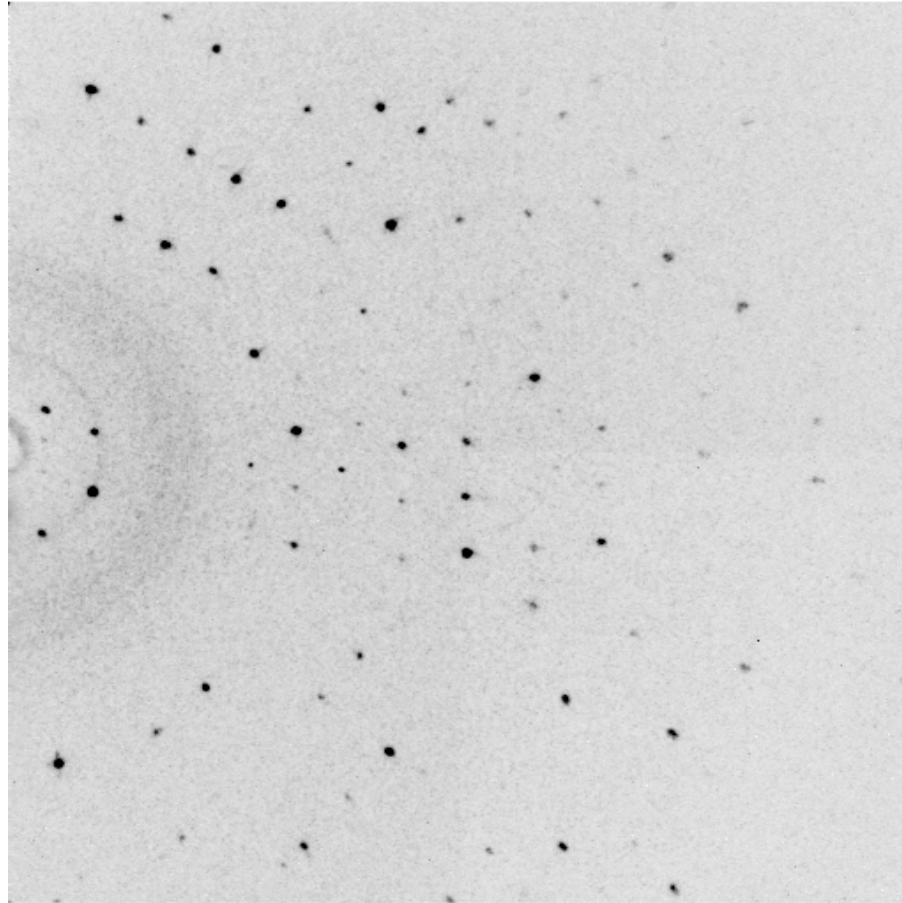


- **Escintilador**, ra. **1.** adj. *Fís.* Dicho de una sustancia luminiscente: Capaz de emitir luz al recibir el impacto de una radiación ionizante o fotón. U. t. c. s. m. (www.rae.es)
- **Taper:** (ahusado). Cambia el tamaño de la imagen.
- **CCD:** Detecta la intensidad de cada pixel.
- La **electrónica** lee y trasmite los datos.
- **Enfriamiento:** Para mantener la estabilidad del CCD (minimizar el ruido).

Rayos X -- Detección

Imagen de difracción registrada en un detector CCD.

Cada punto de difracción tiene su ubicación en la imagen -- **geometría de la difracción** -- que depende del tamaño y forma de la celda unidad y de condiciones experimentales.



Cada punto de difracción tiene su **intensidad**, que depende del contenido de la celda unidad.

Rayos X -- Seguridad

Consejo de Seguridad Nuclear

<https://www.csn.es/proteccion-radiologica>

En este sitio web se expone el principio fundamental de la política sobre seguridad radiológica, que se llama ALARA:

'El término ALARA corresponde a las siglas inglesas de la expresión "tan bajo como sea razonablemente posible" (*As Low As Reasonably Achievable*). Todas las exposiciones a la radiación deben ser mantenidas a niveles tan bajos como sea razonablemente posible, teniendo en cuenta factores sociales y económicos.'

Rayos X -- Seguridad

<https://www.csn.es/normativa-del-csn/normativa-espanola>

En particular:

<https://www.csn.es/documents/10182/896582/Real%20Decreto%201836->

[1999,%20de%203%20de%20diciembre,%20por%20el%20que%20se%20aprueba%20el%20Reglamento%20sobre%20instalaciones%20nucleares%20y%20radiactivas](https://www.csn.es/documents/10182/896582/Real%20Decreto%201836-1999,%20de%203%20de%20diciembre,%20por%20el%20que%20se%20aprueba%20el%20Reglamento%20sobre%20instalaciones%20nucleares%20y%20radiactivas)

Real Decreto 1836/1999, de 3 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas.

Rayos X -- Seguridad

<https://www.csn.es/normativa-del-csn/normativa-espanola>

Los **limites de dosis** estan expuestos aquí:

<https://www.csn.es/documents/10182/896582/Real%20Decreto%20783-2001,%20de%206%20de%20julio,%20por%20el%20que%20se%20aprueba%20el%20Reglamento%20sobre%20protecci%C3%B3n%20sanitaria%20contra%20radiaciones%20ionizantes>

Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes.

Rayos X -- Seguridad

Artículo 9.

Límites de dosis para los trabajadores expuestos.

1. El límite de dosis efectiva para trabajadores expuestos será de 100 mSv durante todo período de cinco años oficiales consecutivos, sujeto a una dosis efectiva máxima de 50 mSv en cualquier año oficial.
2. Sin perjuicio de lo dispuesto en el apartado 1:
 - a) El límite de dosis equivalente para el cristalino será de 150 mSv por año oficial.
 - b) El límite de dosis equivalente para la piel será de 500 mSv por año oficial. Dicho límite se aplicará a la dosis promediada sobre cualquier superficie de 1 cm², con independencia de la zona expuesta.
 - c) El límite de dosis equivalente para las manos, antebrazos, pies y tobillos será de 500 mSv por año oficial.

Rayos X -- Seguridad

Artículo 10.

Protección especial durante el embarazo y la lactancia.

1. Tan pronto como una mujer embarazada comunique su estado al titular de la práctica, la protección del feto deberá ser comparable a la de los miembros del público. Por ello, las condiciones de trabajo de la mujer embarazada serán tales que la dosis equivalente al feto sea tan baja como sea razonablemente posible, de forma que sea improbable que dicha dosis exceda de 1 mSv, al menos desde la comunicación de su estado hasta el final del embarazo.

2. Desde el momento en que una mujer, que se encuentre en período de lactancia, informe de su estado al titular de la práctica, no se le asignarán trabajos que supongan un riesgo significativo de contaminación radiactiva. En tales supuestos deberá asegurarse una vigilancia adecuada de la posible contaminación radiactiva de su organismo.

Rayos X -- Seguridad

El difractor está dotado de medidas de seguridad.

- La jaula es blindada.
- El soporte del tubo de rayos X es blindado.
- La jaula está entrelazada con el obturador, de tal manera que el obturador no se abre si la jaula está abierta. (*N.b.*, existe manera de rodear este entrelazado a efectos de mantenimiento.)
- El tubo de rayos X se apaga si el suministro de agua de refrigeración no es suficiente.
- Hay luces que advierten que el tubo de rayos X está encendido.
- Hay luces que advierten que el obturador está abierto.
- Las luces de aviso están entrelazadas con el tubo de rayos X y con el obturador, de tal manera que el tubo no se enciende, o el obturador no se abre, si la bombilla correspondiente no funciona.
- El difractor está dotado de un botón antipánico.

Red cristalina

Una red típica \mathbf{R} en \mathbb{R}^n tiene la forma:

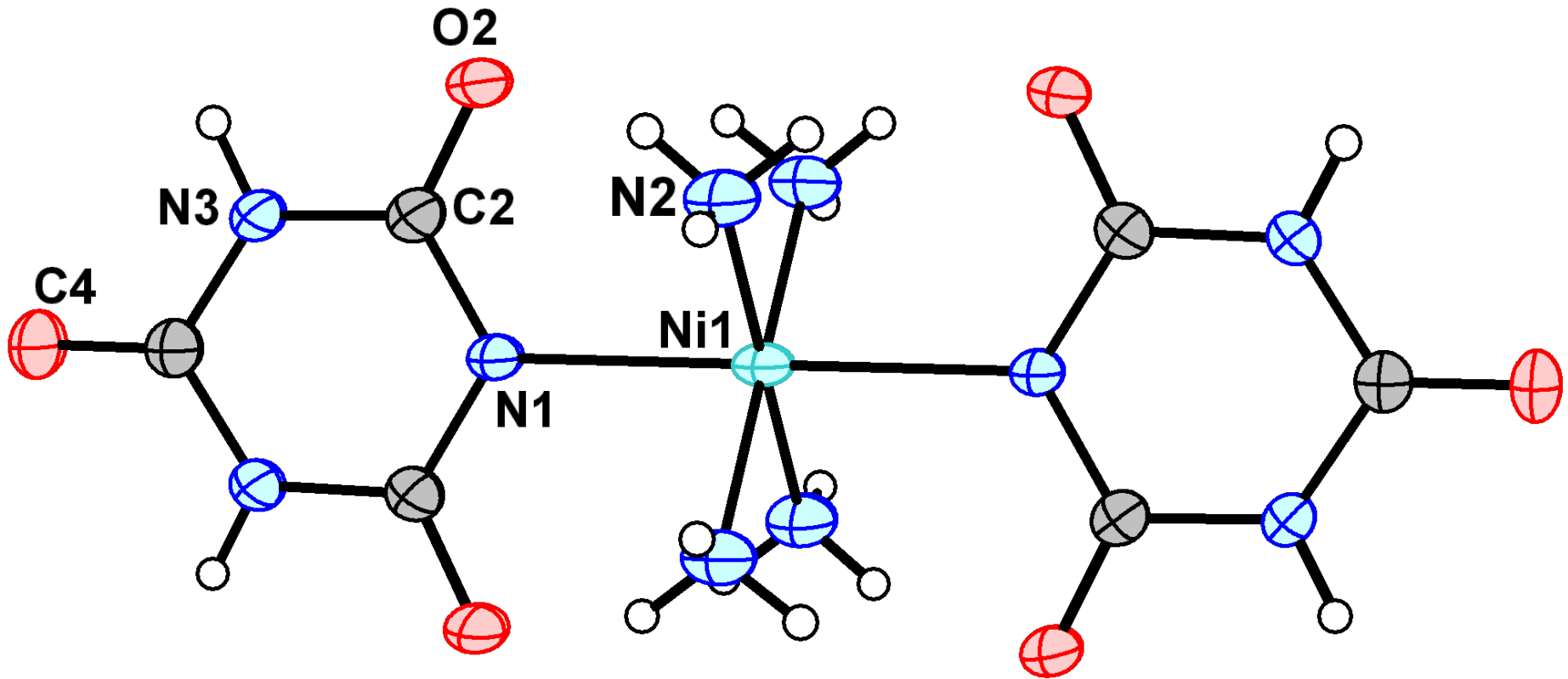
$$R = \left\{ \sum_{i=1}^n \nu_i \vec{a}_i \mid \nu_i \in \mathbb{Z} \right\}$$

donde $\{a_1, \dots, a_n\}$ es una base en el espacio \mathbf{R}^n . Puede haber diferentes bases que generen la misma red pero el valor absoluto del determinante de los vectores a_i vendrá siempre determinado por la red por lo que se lo puede representar como $d(\mathbf{R})$.

-- Wikipedia https://es.wikipedia.org/wiki/Redes_de_Bravais

Para producir el fenómeno de la difracción, necesitamos una estructura periódica. Una estructura periódica adecuada para este fin es un cristal. Así, el cristal es el soporte que necesitamos para poder emplear la difracción para analizar la estructura de la entidad química de interés.

Red cristalina

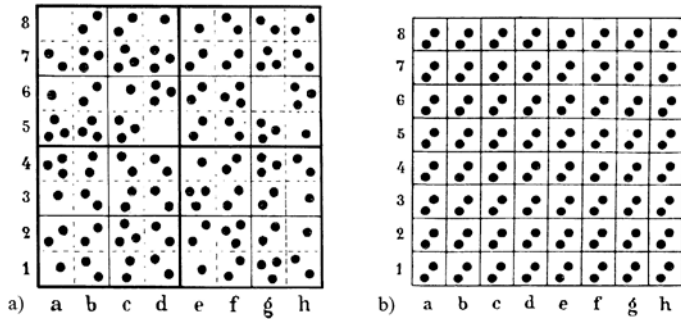


Información estructural derivada de un análisis por difracción en monocristal –
forma molecular, elipsoides de desplazamiento, elementos.

Y -- qué tiene que ver con una red cristalina?

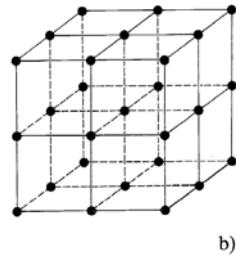
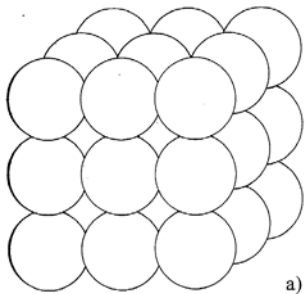
Red cristalina

DIFFRACTION -- Tal y como se usa en el análisis química y de materiales, necesita una estructura periódica. (1)

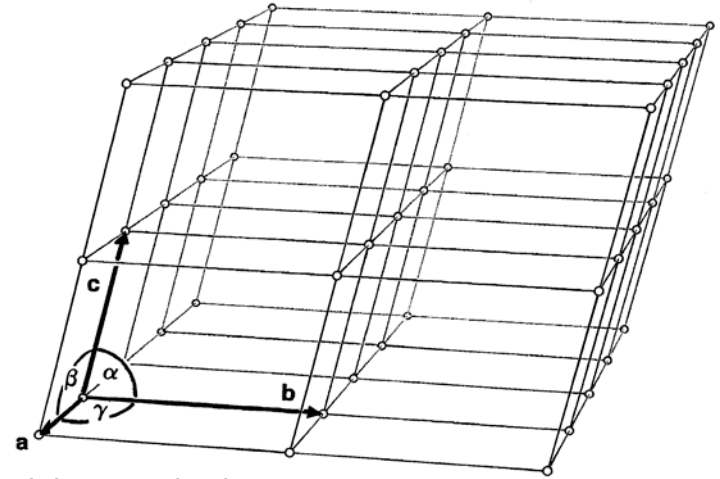


Estadísticamente homogéneo (líquido, gas)

Periódicamente homogéneo (cristal)



Red – conjunto de “puntos” equivalentes por traslación. **Lattice**.



Celda unidad.

Definición convencional de los **parámetros de red**: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. De mano derecha. **Right-handed**.

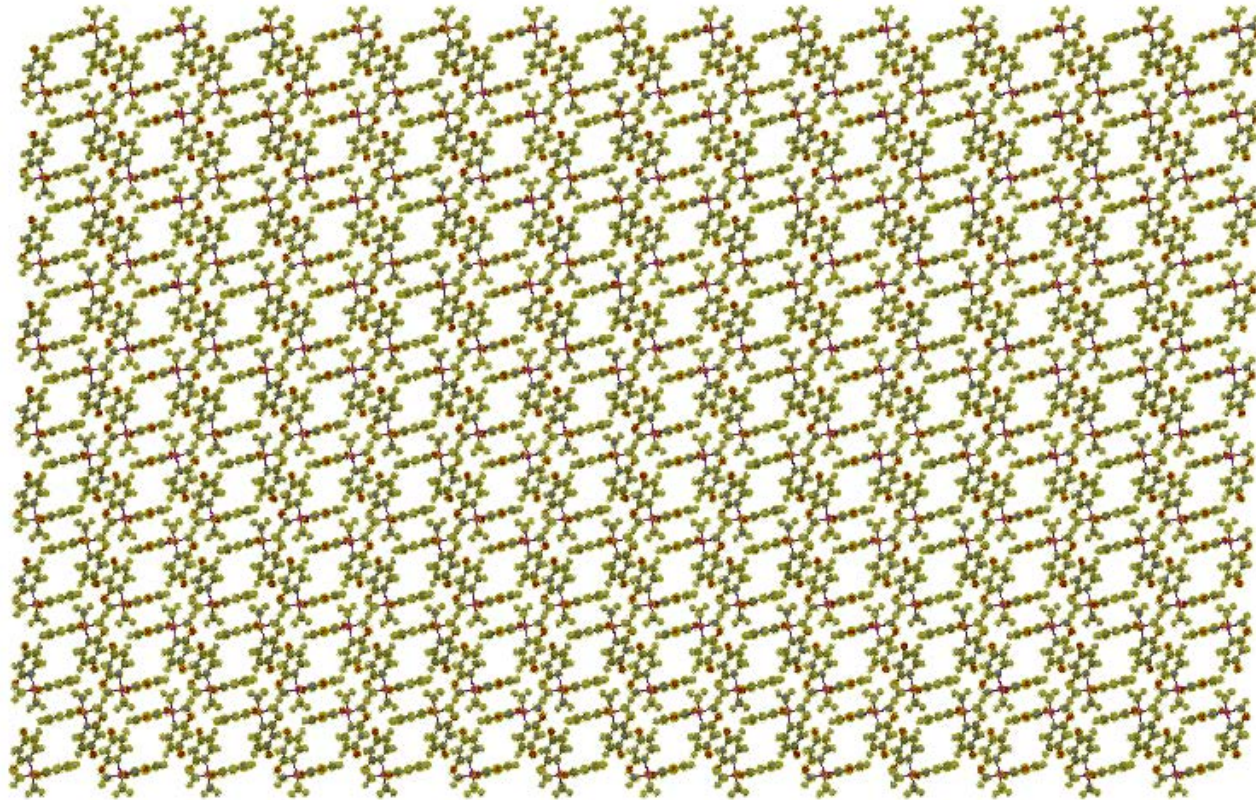
Crystallography, 2nd Ed. Walter Borhardt-Ott, tr. Robert O. Gould. Springer, 1995.

Crystal Structure Determination, 2nd Ed. Werner Massa, tr. Robert O. Gould. Springer, 2004.

(1) Trataremos estructuras sub-periódicas más adelante.

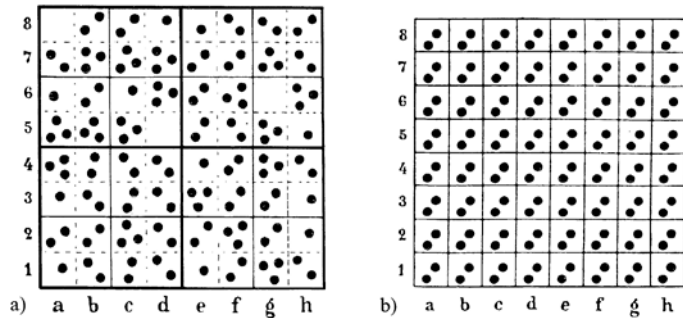
Red cristalina

Esta es una estructura cristalina sencilla. Para entenderla, claramente tendremos que deconstruirla en componentes descriptivos manejables. Empezamos con una división conceptual del cristal en (1) el contenido de una celda unidad y (2) las traslaciones reticulares que relacionan sucesivas celdas.



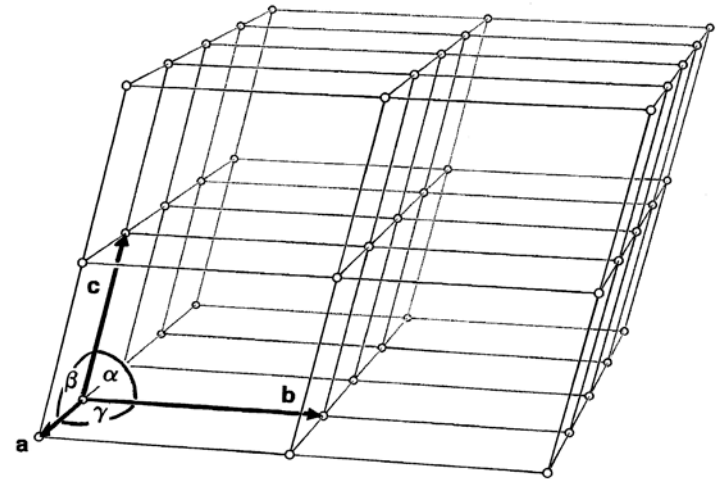
Red cristalina y celda unidad

DIFFRACTION -- Tal y como se usa en el análisis química y de materiales, necesita una estructura periódica. (1)



Estadísticamente homogéneo (líquido, gas)

Periódicamente homogéneo (cristal)



Celda unidad.

Definición convencional de los **parámetros de red**: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. De mano derecha. **Right-handed**.

Crystallography, 2nd Ed. Walter Borhardt-Ott, tr. Robert O. Gould. Springer, 1995.

Crystal Structure Determination, 2nd Ed. Werner Massa, tr. Robert O. Gould. Springer, 2004.

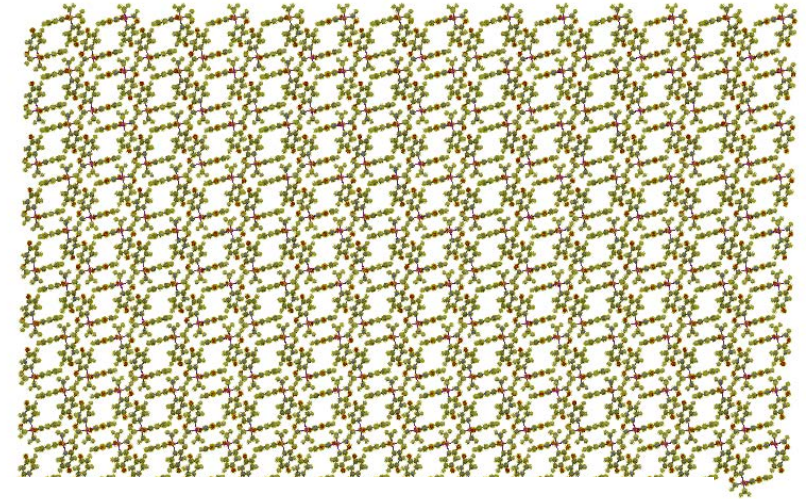
Red – conjunto de “puntos” equivalentes por traslación. **Lattice**.

(1) Trataremos estructuras sub-periódicas más adelante.

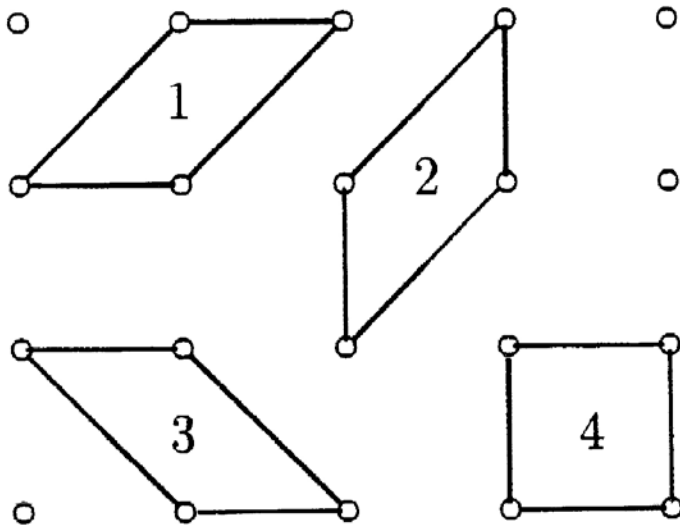
Red cristalina y celda unidad

Conceptos Cristalográficos. Existe más de una manera de elegir la celda unidad para un cristal determinado.

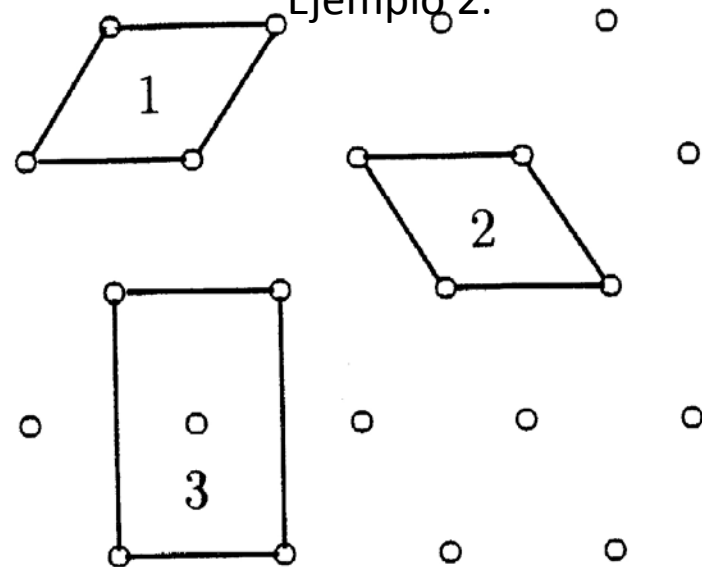
- (a) Celda **primitiva** – volumen más pequeño.
- (b) Celda **reducida** – los ejes más cortos. Esta celda también es primitiva.
- (c) Celda **convencional** – es “la celda que utilizamos.” Puede ser no-primitiva si de esta manera alineamos los ejes con elementos de simetría. Corresponde a uno de las 14 “redes de Bravais.”



Ejemplo 1.



Ejemplo 2.



Sistemas cristalinos

El hecho de que un cristal cuenta con una red en tres dimensiones, es decir, una red basada en tres traslaciones, limita seriamente la naturaleza de los elementos de simetría que pueden existir en todo el cristal.

En el tratamiento matemático de la simetría de cristales, este hecho surge de la propiedad de clausura de los grupos de simetría.

Para entender los sistemas cristalinos, tenemos que emplear unos conceptos básicos de la simetría.

Sistemas cristalinos

Simetría es la propiedad de un objeto por la cual el objeto tiene dos o más orientaciones indistinguibles. Wheatley, Fig. 1 & 2.



FIG. 1. Homonuclear and heteronuclear diatomic molecules: (a) hydrogen, H_2 , (b) hydrogen chloride, HCl .

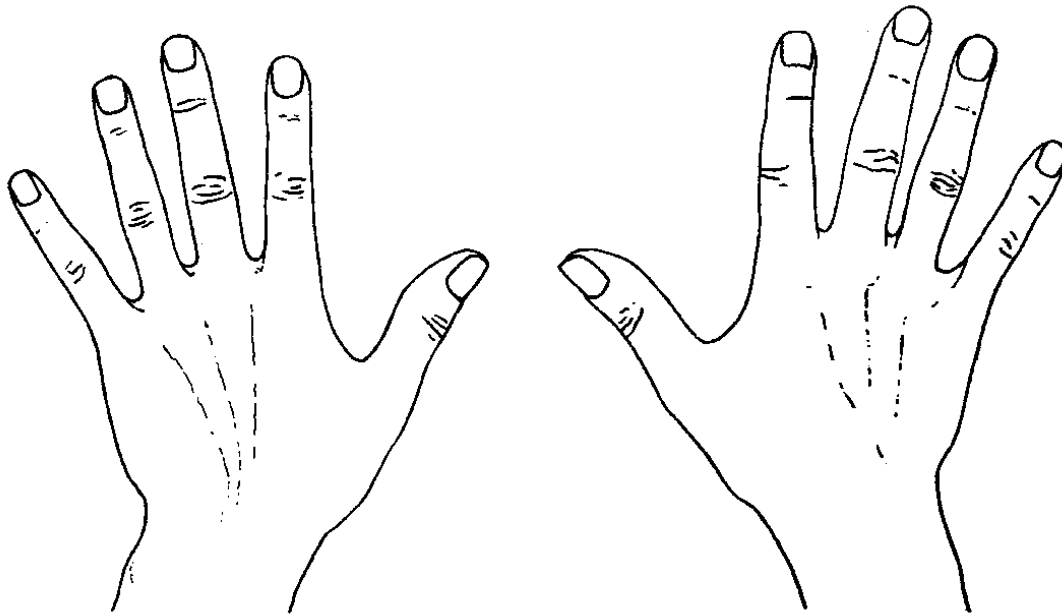




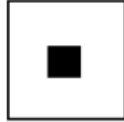

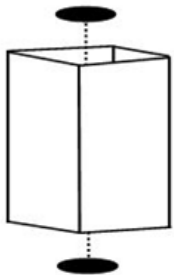
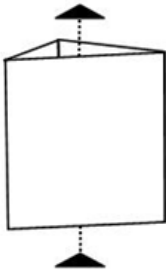
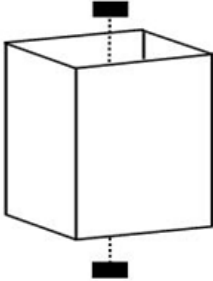
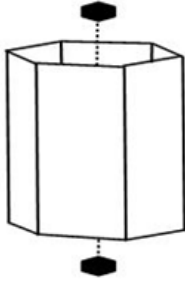
FIG. 3. A pair of hands related by a vertical mirror plane.

La simetría también puede ser especular (por reflexión) y por inversión.

Wheatley, Fig. 3.

Sistemas cristalinos

El orden de un elemento de simetría es el número de veces que tiene que operar para dejar el objeto en su orientación original. Si denominamos al orden como N , la operación consiste en rotación por $360^\circ/N$.

Nombre	Ejes de orden 2 binarios	Ejes de orden 3 ternarios	Ejes de orden 4 cuaternarios	Ejes de orden 6 senarios
Vista en planta y símbolos				
Vista en alzado y símbolos				
Actuación de los ejes	Repite elementos idénticos cada 180°	Repite elementos idénticos cada 120°	Repite elementos idénticos cada 90°	Repite elementos idénticos cada 60°

Sistemas cristalinos

Un cristal que posee una red en tres dimensiones, basada en tres traslaciones fundamentales, solo puede tener simetría de ordenes 1, 2, 3, 4 y 6.

Este hecho limita las formas posibles para la celdas unidad. La resultante clasificación de los cristales según las ordenes de simetría presente, o según la forma general de la celda unidad, divide los cristales en sistemas cristalinos.

Un sistema cristalino es el conjunto de todos los cristales que poseen la misma orden de simetría o combinación de ordenes de simetría.

Sistemas cristalinos

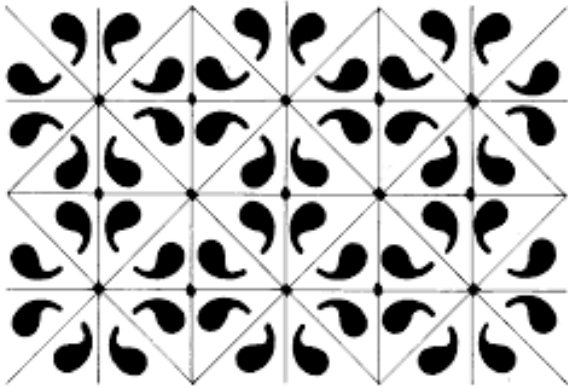
Traducción: triclinico, monoclinico, ortorrombico, tetragonal, trigonal, hexagonal, cúbico.

Restriction in	cell edges	cell angles
triclinic	none	none
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal, hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Crystal Structure Determination, 2nd Ed. Werner Massa, tr. Robert O. Gould. Springer, 2004.

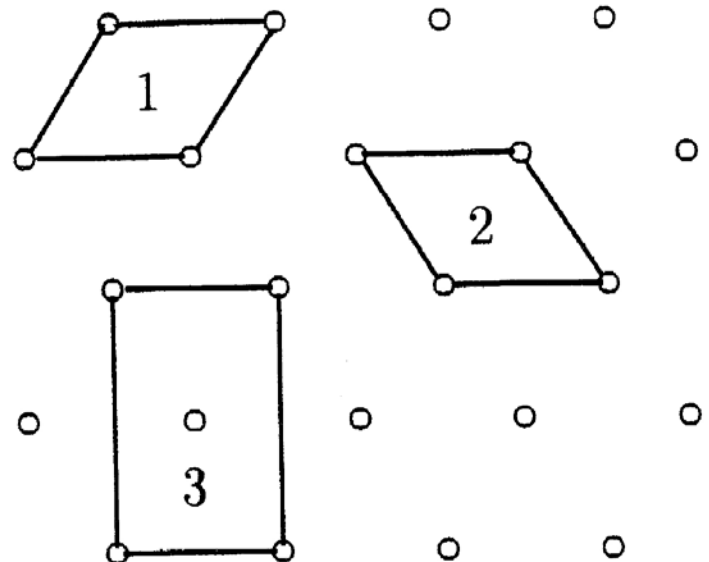
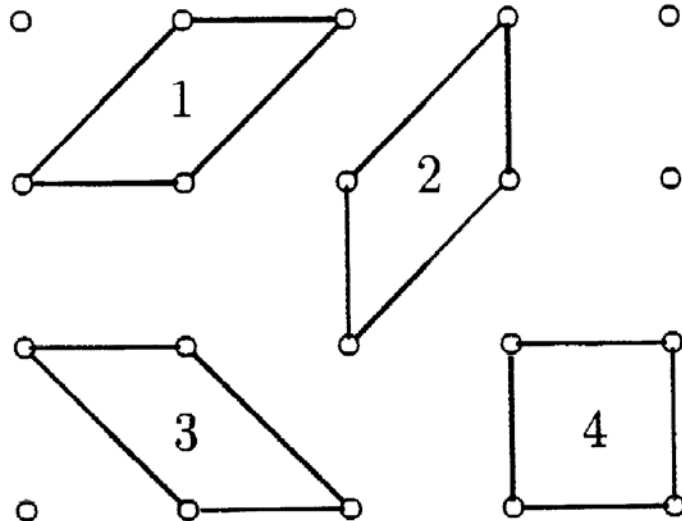
Los sistemas cristalinos son un esquema de clasificación. Existe más de una manera de realizar esta clasificación. Empleamos el esquema establecido por la Union Internacional de Cristalografía para uso en la interpretación de la difracción.

Redes de Bravais



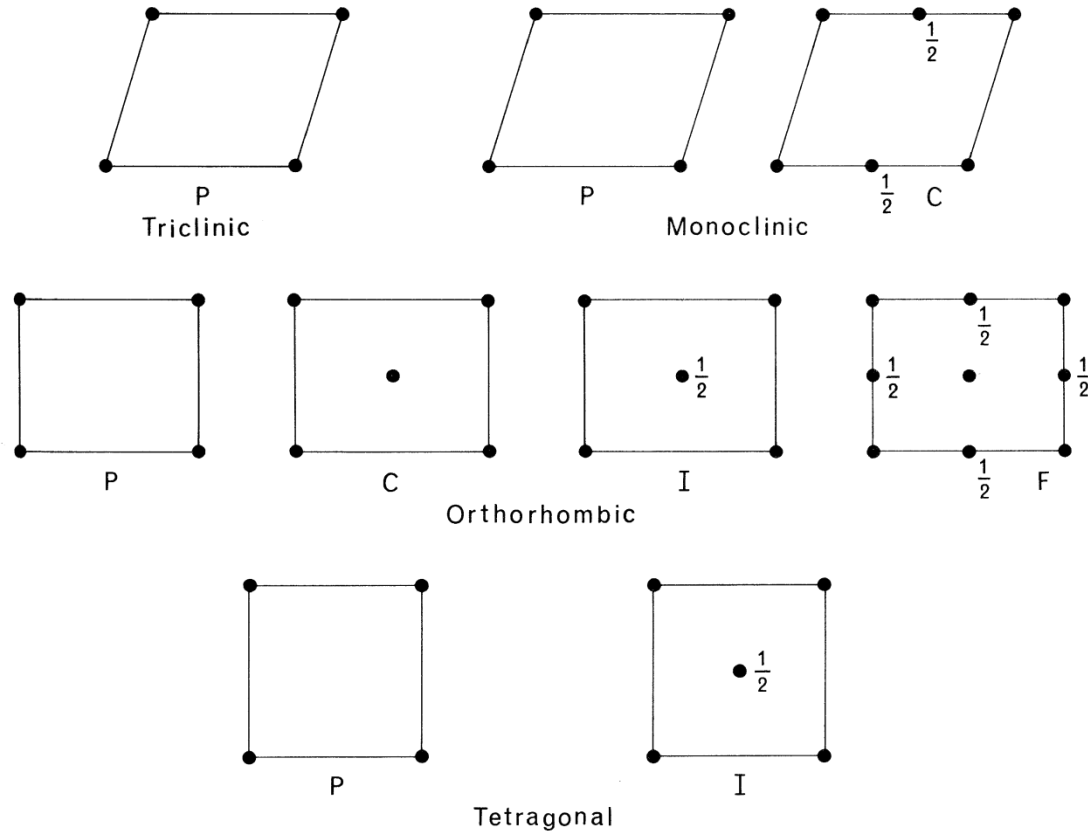
p4mm

Para algunas simetrias es posible encontrar apilamientos eclipsados (celda primitiva) o escalonados (no-primitiva). En total, hay 14 posibles combinaciones, se llaman las Redes de Bravais.



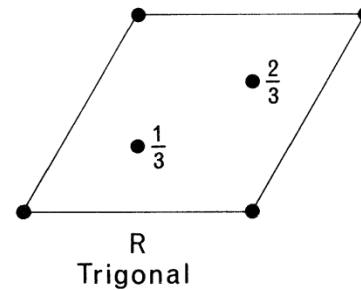
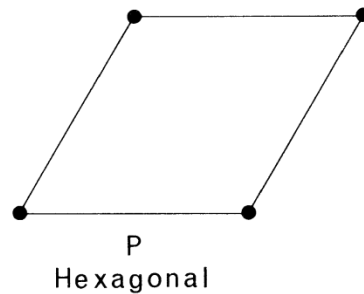
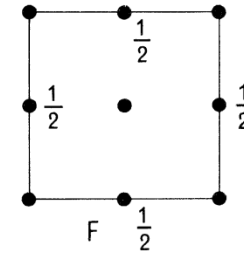
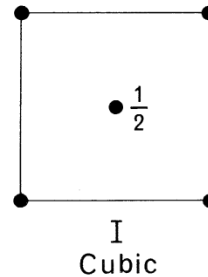
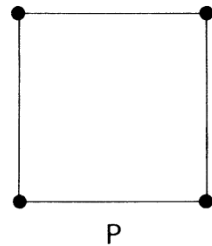
Redes de Bravais

Bravais lattices 109



Cuando nos resulta conveniente, especialmente para tener los elementos de simetría relacionados en la medida de lo posible con los ejes de la celda unidad, podemos emplear una celda no-primitiva. Incorporamos traslaciones reticulares dentro de la lista de operadores del grupo espacial.

Redes de Bravais



Cuando nos resulta conveniente, especialmente para tener los elementos de simetría relacionados en la medida de lo posible con los ejes de la celda unidad, podemos emplear una celda no-primitiva. Incorporamos traslaciones reticulares dentro de la lista de operadores del grupo espacial.

Dispersión y difracción de rayos X

Nuestro modelo de la difracción de rayos X empieza con la interacción del fotón con el electrón (**dispersión Thomson**). Luego, puesto que los electrones se hallan concentrados en átomos, podemos calcular la dispersión debida a un átomo esférico, neutro (**factor atómico de forma** o **factor atómico de dispersión**). Este factor será atenuado por el movimiento del átomo.

Para el contenido de la celda unidad, sumamos las ondas dispersadas por todos los átomos de la celda (**factor de estructura**).

Para una sustancia con periodicidad (red o malla), derivamos la condición geométrica para que se produzca interferencia constructiva, según la cual podemos muestrear el factor de estructura (**ecuaciones de Laue, red recíproca**).

Interacción de los rayos X con la materia

Dispersión de rayos X por un electrón -- Dispersión de Thomson:

$$P = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m} \right)^2 I_o$$

P = potencia dispersada por un electrón.

e = carga del emisor.

e₀ = permitividad eléctrica del espacio.

c = velocidad de la luz.

m = masa del emisor (p.e., el electrón, puede ser el núcleo también).

Dispersión de Thomson es coherente: Existe una relación fija entre la fase del fotón incidente y la fase del fotón dispersado.

Dispersión de Thomson produce una pequeña polarización del haz, con una correspondiente pérdida de intensidad.

(En la Dispersión de Compton hay un retroceso del electrón. Este proceso es incoherente).

Interacción de los rayos X con la materia

Dispersión coherente de un átomo -- el factor de dispersión atómico

$$f_a = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho_a(r) r^2 \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} dr = \sum_{j=1}^Z (p_s)_j$$

f_a = factor de dispersión atómico para átomo a y vector de dispersión s .

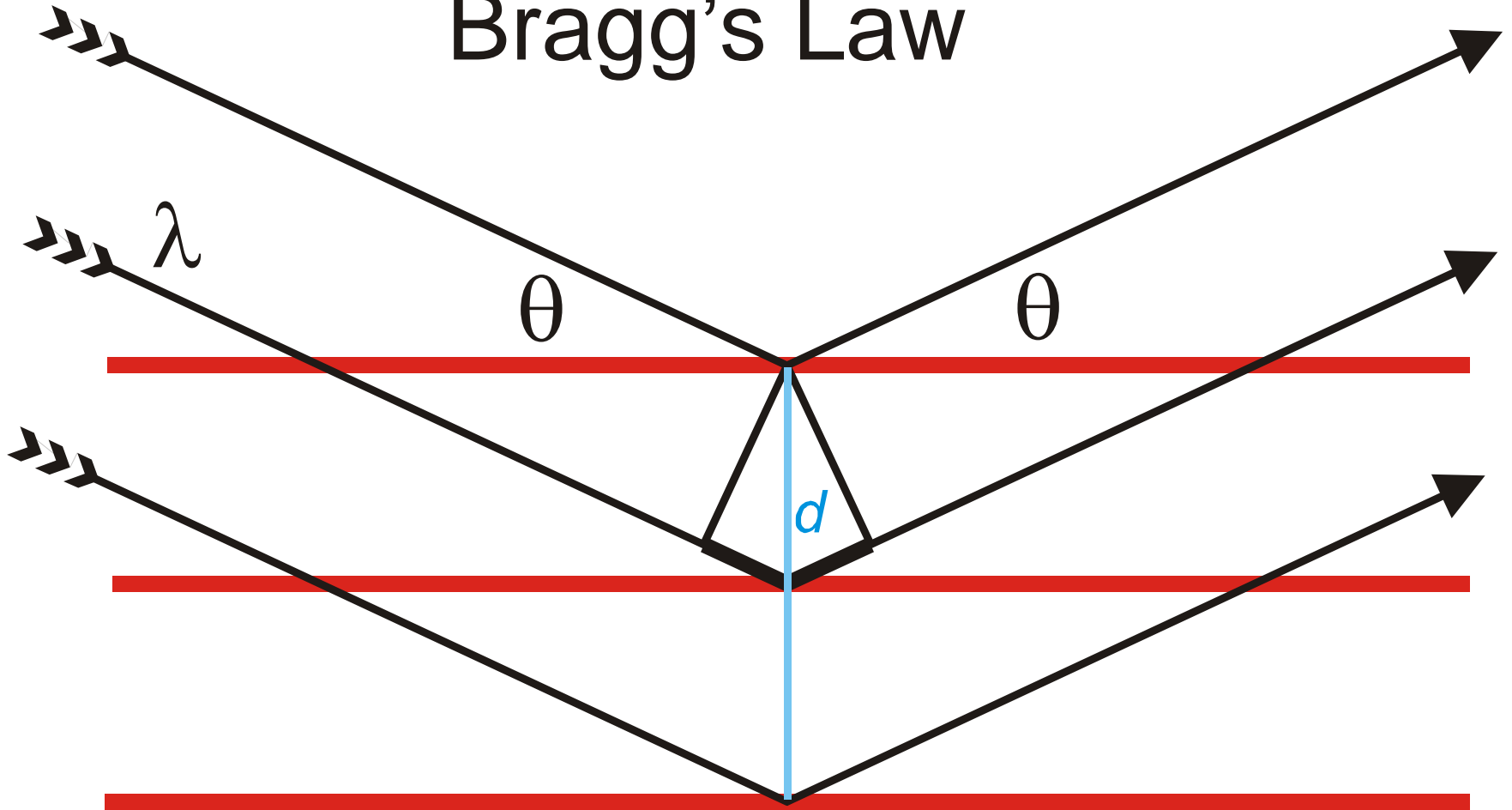
$\rho_a(r)$ = densidad electrónica en el átomo a al radio r del centro del átomo.

$(p_s)_j$ = amplitud dispersada por electrón j para vector de dispersión s (relativa a la amplitud dispersada por una carga puntual en el centro del átomo).

Esta expresión supone que el átomo es esférico.

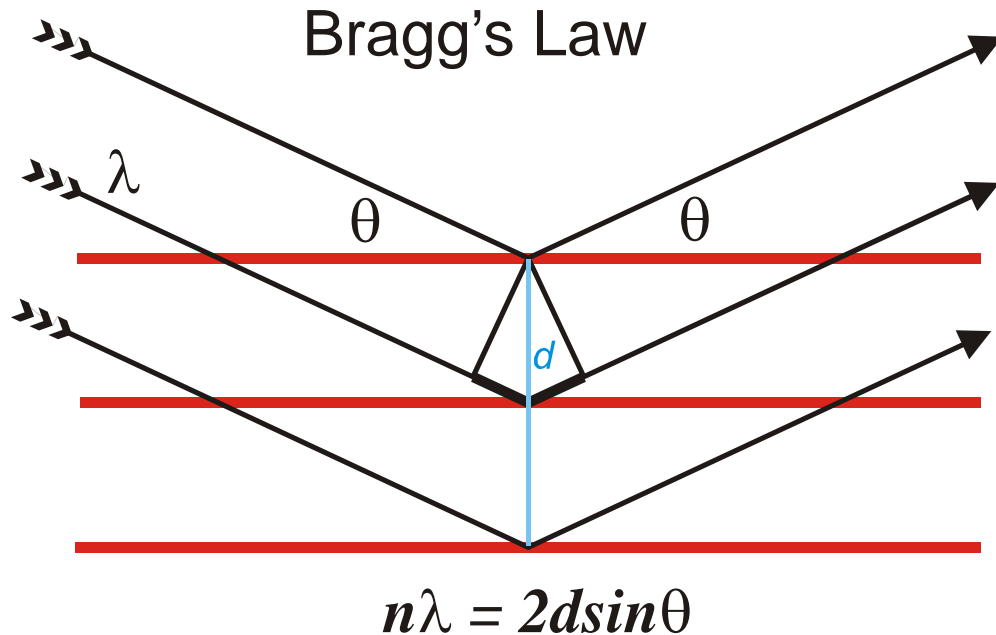
Ley de Bragg

Bragg's Law



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

Resolución en la difracción de monocristal



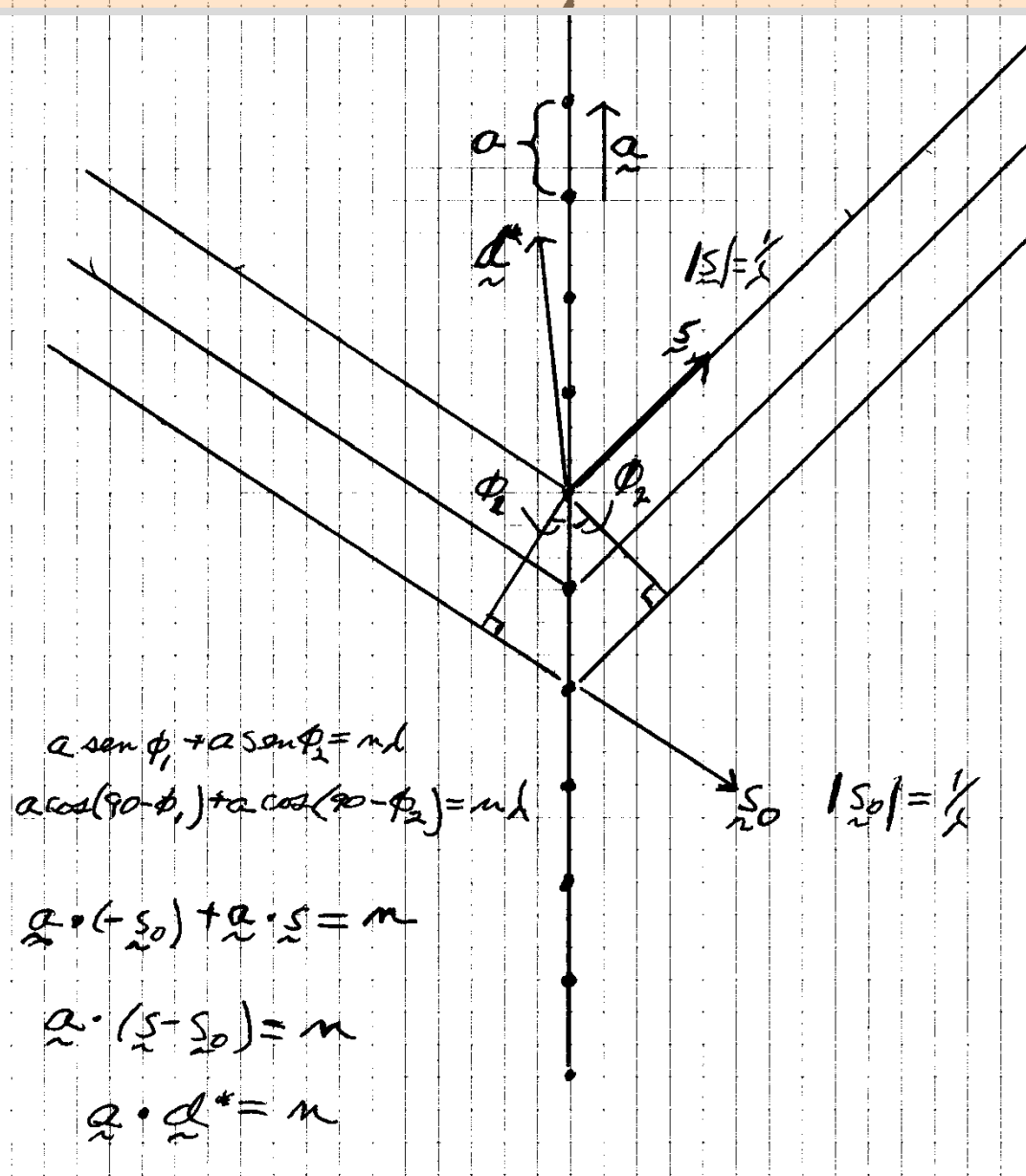
resolución

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

$$d_{max}^* = (2\sin\theta_{max}) / \lambda$$

En el análisis estructural por difracción en **monocristal**, si los datos son completos hasta un valor máximo determinado de 2θ , la **resolución** de los datos, o la resolución del análisis, se define como el espaciado mínimo de planos de Bragg que corresponde a $2\theta_{max}$.

Ecuaciones de Laue



Red recíproca

Relaciones entre los ejes de las celdas directas y recíprocas.

La celda "directa" es definida por sus parámetros a , b , c , α , β , γ .

La celda "recíproca" se define por sus parámetros a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* .

En la siguiente tabla las letras se refieren a los vectores de las celdas directas y recíprocas.

$$a \cdot a^* = 1$$

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

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

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

$$b \cdot b^* = 1$$

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

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

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

$$c \cdot c^* = 1$$

Red recíproca

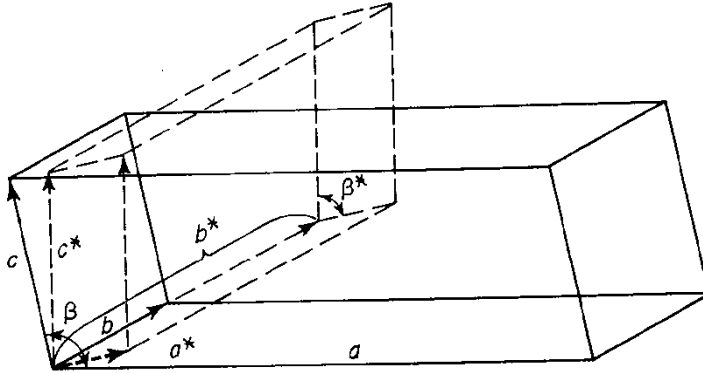
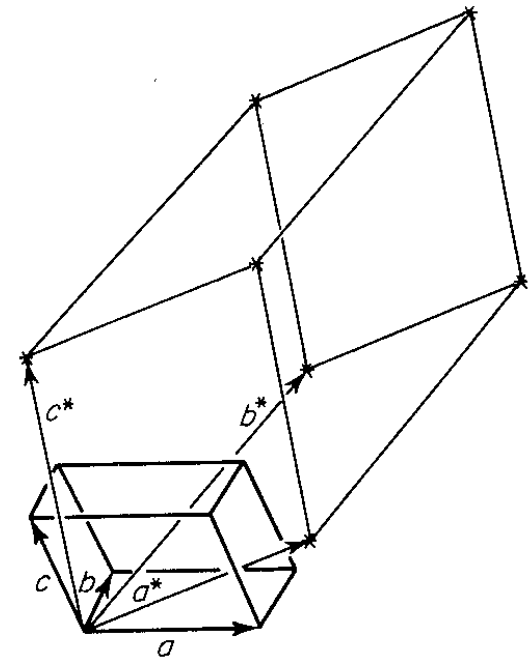
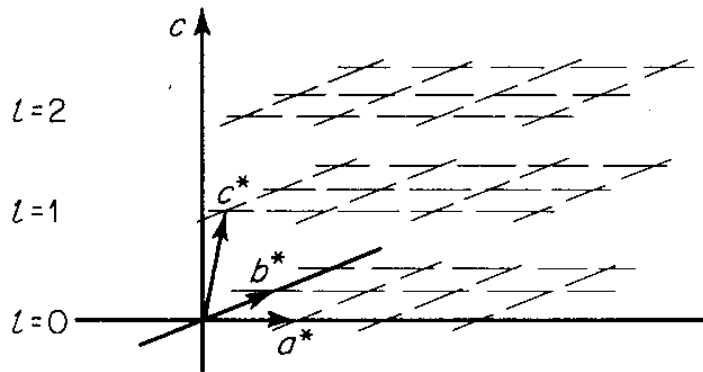


Figure 2.18. Monoclinic direct and reciprocal cells.



Red recíproca

Table 2.3 Triclinic Direct/Reciprocal Relationships

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}$$

$$a = \frac{b^*c^* \sin \alpha^*}{V^*}$$

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V}$$

$$b = \frac{a^*c^* \sin \beta^*}{V^*}$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$c = \frac{a^*b^* \sin \gamma^*}{V^*}$$

$$V = \frac{1}{V^*} = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$V^* = \frac{1}{V} = a^*b^*c^* \sqrt{1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}$$

$$\cos \beta = \frac{\cos \alpha^* \cos \gamma^* - \cos \beta^*}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

$$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}$$

Red recíproca

En el uso rutinario de la difracción de monocristal, cada vector de la red recíproca es una combinación lineal de los vectores base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* , con coeficientes enteros h , k y ℓ .

$$\vec{d}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$$

$$\left|d_{hkl}^*\right|^2 = (h, k, \ell) \begin{bmatrix} a^{*2} & a^*b^*\cos\gamma^* & a^*c^*\cos\beta^* \\ a^*b^*\cos\gamma^* & b^{*2} & b^*c^*\cos\alpha^* \\ a^*c^*\cos\beta^* & b^*c^*\cos\alpha^* & c^{*2} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ \ell \end{pmatrix}$$

$$\left|d_{hkl}^*\right|^2 = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + \ell^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* \\ + 2h\ell a^*c^*\cos\beta^* + 2k\ell b^*c^*\cos\alpha^*$$

Red recíproca

La magnitud del vector recíproco d_{hkl}^* es el recíproco del espaciado entre los planos de la red (planos de Bragg) con los mismos índices.

Es decir: $|\vec{d}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$

$$\vec{d}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$$

$$\begin{aligned} |d_{hkl}^*|^2 &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + \ell^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* \\ &\quad + 2h\ell a^* c^* \cos \beta^* + 2k\ell b^* c^* \cos \alpha^* \end{aligned}$$

La presencia de simetría y las relaciones que esta supone entre los parámetros de la red, permite simplificaciones en la expresión para la magnitud de d^* y el espaciado d entre planos.

Red recíproca - simplificaciones

$$\begin{aligned} \left| d_{hkl}^* \right|^2 &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + \ell^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* \\ &\quad + 2h\ell a^* c^* \cos \beta^* + 2k\ell b^* c^* \cos \alpha^* \end{aligned}$$

Por ejemplo, para un cristal cúbico, con $a = b = c = 1/a^*$, y con $a^* = b^* = c^*$, y con $\cos \alpha = \cos \beta = \cos \gamma = 0$, la magnitud de un vector recíproco es:

$$\left| d_{hkl}^* \right| = \left(h^2 + k^2 + \ell^2 \right)^{1/2} a^* = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}{a}$$

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

Red recíproca - simplificaciones

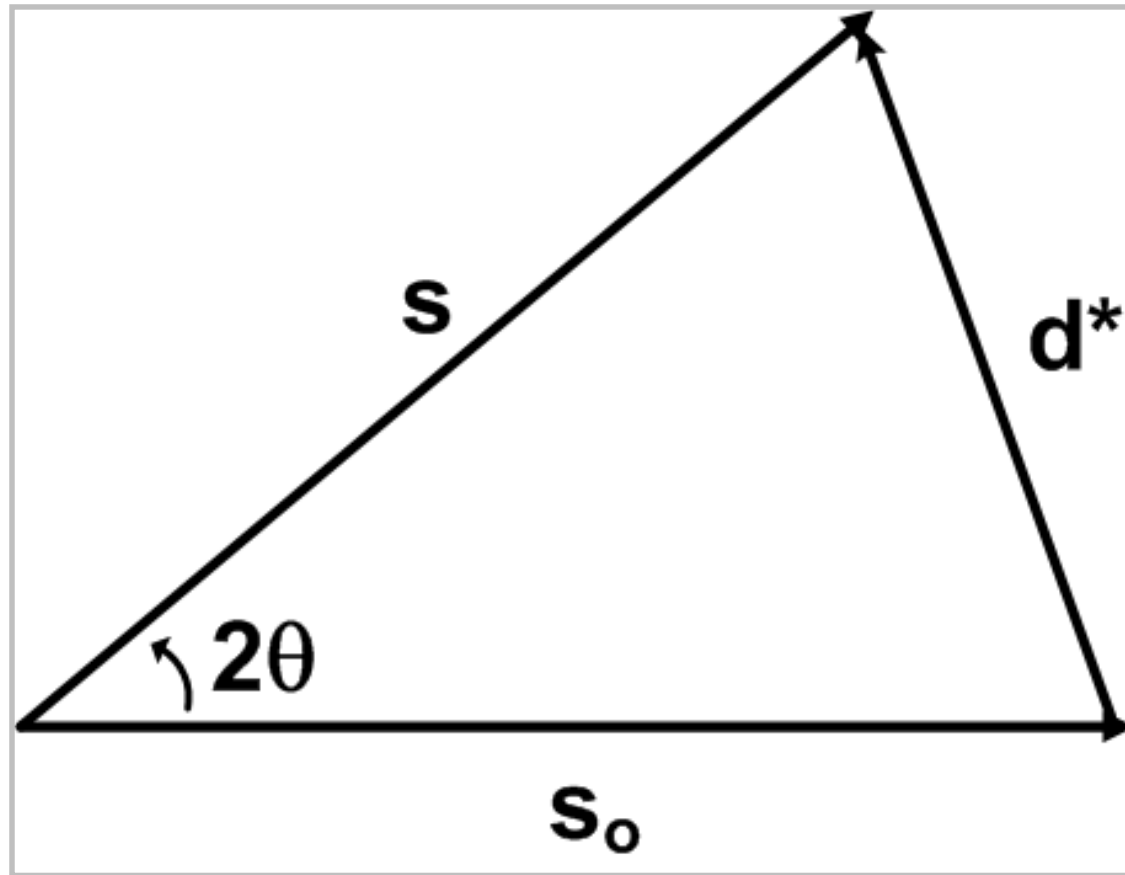
http://www.chem.sc.edu/faculty/zurloye/xrdtutorial_2013.pdf

d-spacing in different crystal systems

* Cubic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
* Tetragonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
* Orthorhombic	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
* Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
* Monoclinic	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$
* Triclinic -	

Fuente: *X-Ray Diffraction: HOW IT WORKS WHAT IT CAN AND WHAT IT CANNOT TELL US*, por Hanno zur Loye, University of South Carolina

Esfera de Ewald - Triángulo de Dispersión



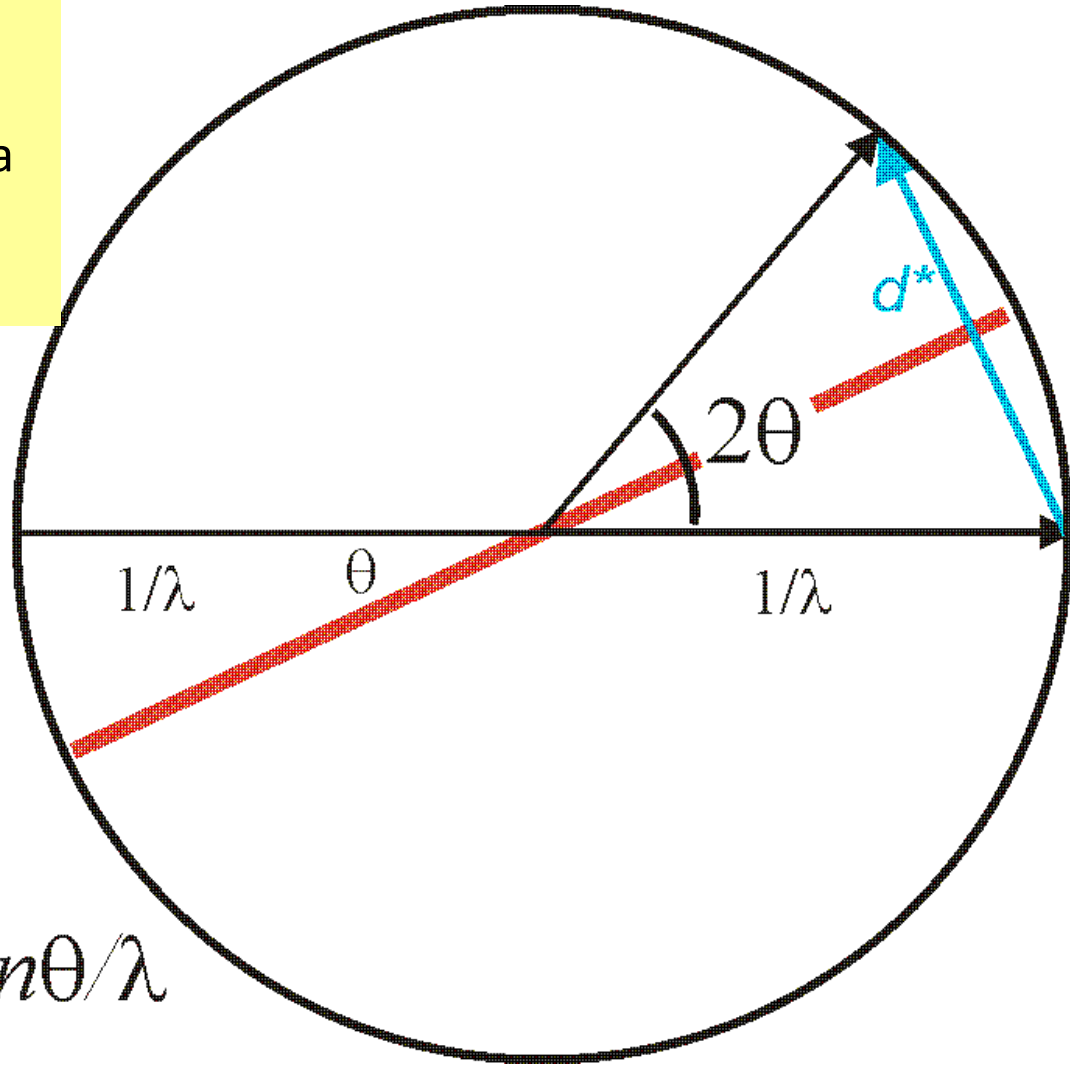
s_0 -- momento del haz incidente
 s -- momento del haz dispersado
 d^* -- vector de dispersión
("scattering vector")
 2θ -- ángulo de dispersión

$$|s| = |s_0| = 1 / \lambda$$
$$|d^*| = 2 \operatorname{sen} \theta / \lambda$$

Geoméricamente equivalente a la Ley de Bragg

Esfera de Ewald - Triángulo de Dispersión

El lugar de todos los vectores de haces difractados, s , es una esfera – la esfera de reflexión o la esfera de Ewald.

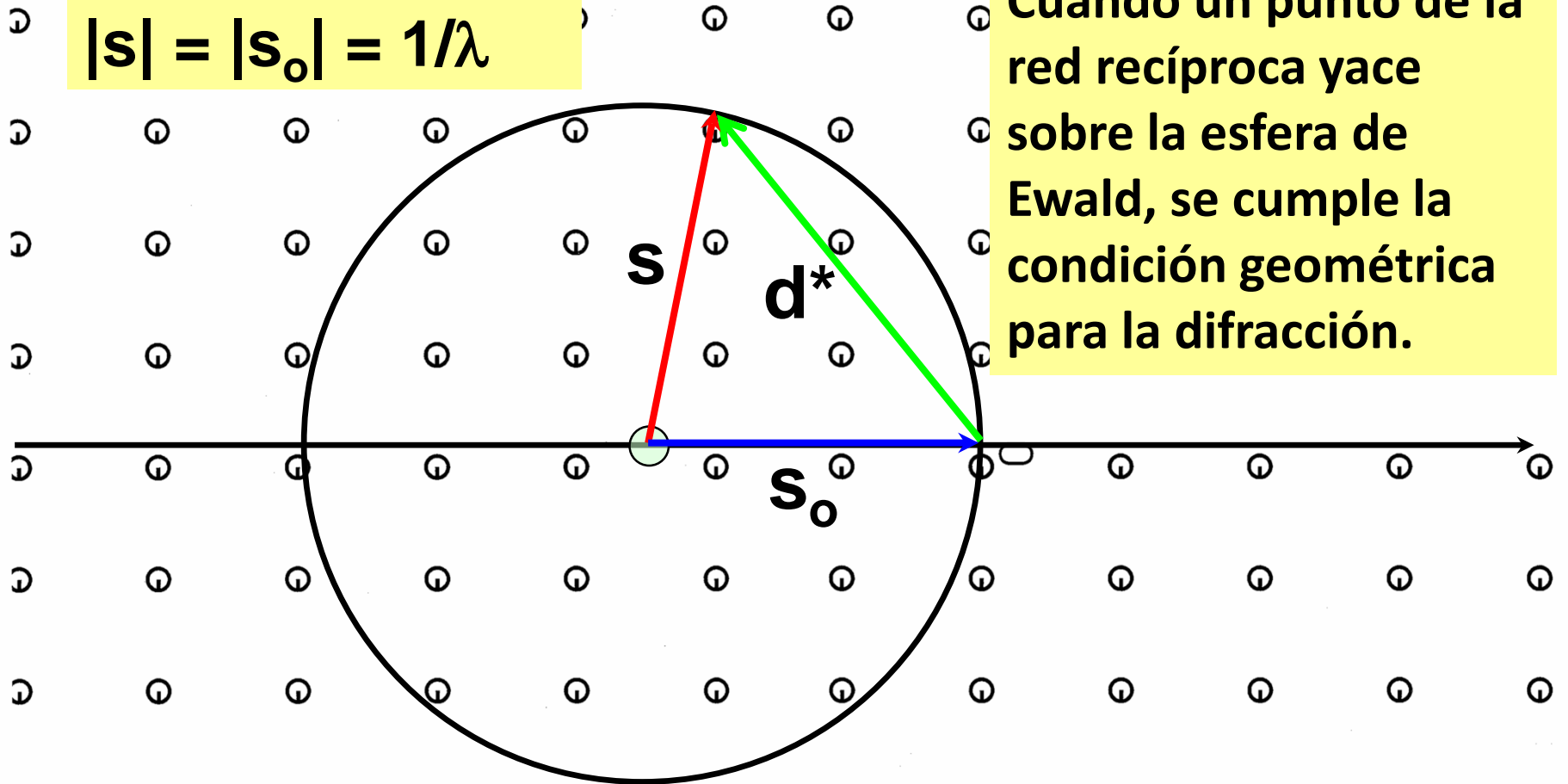


$$d^* = 2\sin\theta/\lambda$$

Esfera de Ewald

$$|\mathbf{s}| = |\mathbf{s}_0| = 1/\lambda$$

Cuando un punto de la red recíproca yace sobre la esfera de Ewald, se cumple la condición geométrica para la difracción.



Esta construcción es equivalente, geoméricamente, a la Ley de Bragg.

Geometría de la difracción

Dadas las condiciones experimentales (longitud de onda, λ , de la radiación), la geometría de la difracción producida por un cristal determinado depende del tamaño y de la forma de la celda unidad del cristal y su orientación con respecto al haz incidente.

A través de las *Ecuaciones de Laue*, las condiciones geométricas necesarias para la difracción se expresan sencillamente en términos de la *red recíproca*, que es una propiedad del cristal, y su relación con la *esfera de Ewald*, que es una propiedad de las condiciones experimentales. Cuando un punto de la red recíproca coincide con la esfera de Ewald, se produce la difracción.

La red recíproca de un cristal tiene una relación geométrica única y definitiva con el tamaño y la forma de la celda unidad.

Esta construcción es geoméricamente equivalente a la Ley de Bragg.

Resumen: Orígenes de la Difracción de Monocristal

La terminología se define en las diapositivas anteriores.

1. La unidad básica de dispersión en la difracción de rayos X es el electrón. La dispersión coherente se describe con el modelo de "dispersión de Thomson." El electrón es la entidad que cambia la dirección del fotón incidente. (El término "*dispersión coherente*" significa que existe una relación fija entre las fases de los haces incidente y dispersado.)

2. Dado que los electrones se hallan agrupados en átomos, nos resulta más conveniente emplear el átomo como la unidad básica de dispersión en nuestros modelos estructurales. La dispersión de un átomo se describe por su "*factor atómico de forma*," (o "*factor atómico de dispersión*") o f . Esta dispersión es, en general, continua y en la práctica común, es isótropa.

3. La difracción surge a base de la periodicidad. En el caso de la difracción de monocristal, la periodicidad es la de la malla espacial tri-dimensional, que caracterizamos por las *dimensiones de la celda unidad*, o *dimensiones de la red*, o *dimensiones reticulares* -- tres vectores **a**, **b**, **c**, que son la base de la red. Alternativamente, las dimensiones de la celda unidad se pueden describir como las magnitudes de los tres vectores base y los ángulos que forman -- a , b , c , α , β , γ .

Las ecuaciones de Laue plantean las condiciones necesarias para que se produzca interferencia positiva entre las ondas dispersadas por puntos sucesivos de la red:

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h$$

$$\mathbf{b} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = k$$

$$\mathbf{c} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \ell$$

El conjunto de todos los *vectores de dispersion* ($\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$) para un cristal determinado es en sí una malla (red), que se llama la *red recíproca*. Tiene su propia celda unidad, la *celda recíproca*, que se caracteriza por sus vectores base \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* , que son sencillamente los vectores de dispersión ($\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$) que corresponden a $h = 1$, $k = 1$ y $\ell = 1$, respectivamente.

4. Considerando solo cristales periódicamente homogéneos, todos los vectores de dispersión $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o)$ de la red recíproca pueden ser expresados como una combinación lineal de \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* , en la cual las coeficientes son números enteros h , k y ℓ :

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o) = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + \ell \mathbf{c}^*$$

El vector $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o)$ se llama normalmente \mathbf{d}^* o si hacemos referencia a un vector específico de la red recíproca, $\mathbf{d}^*(hkl)$ o \mathbf{d}^*_{hkl} .

N.b., el vector $\mathbf{d}^*(hkl)$ de la red recíproca es perpendicular a la familia de planos de la red cristalina con índices (hkl) . Asimismo, la magnitud del vector $\mathbf{d}^*(hkl)$ es el recíproco del espaciado entre los planos de red (hkl) :

$$|\mathbf{d}^*(hkl)| = 1 / d(hkl)$$