

---

# TEMA 3: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y ESTRUCTURA CRISTALINA

## I. DISPERSIÓN POR ELECTRONES Y POR ÁTOMOS

Dispersión originada por un electrón

Si un electrón se encuentra sumergido en el camino de propagación de una onda electromagnética de rayos-X, comienza a vibrar forzosamente acoplado a los cambios periódicos del campo eléctrico componente de la radiación. Tales oscilaciones electromagnéticas implican aceleración y desaceleración del electrón.

De acuerdo con la teoría electromagnética clásica una carga eléctrica acelerada es un foco emisor de nuevas ondas electromagnéticas y puesto que el electrón oscila en fase con la radiación X, esta radiación emergente es de igual frecuencia y longitud de onda que la radiación original. El resultado neto es un cambio de dirección.

Si un electrón se halla en el camino de un haz de rayos-X polarizado da lugar a una radiación dispersada en un punto P del espacio, situado a una distancia  $r$  del electrón, la intensidad del haz dispersado en relación con la del haz original de rayos-X es igual a:

$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2 r} \right)^2 \sin^2 \phi = I_0 K \sin^2 \phi$$

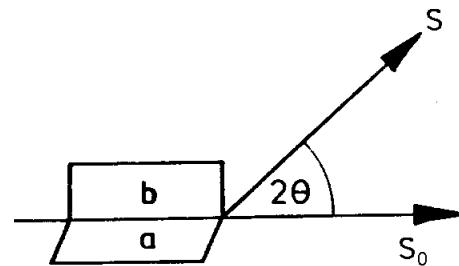
Siendo  $\phi$  es el ángulo formado por el vector eléctrico de la radiación incidente y la dirección desde donde se observa la dispersión (la línea que une el electrón y el punto P).

Consideremos ahora las dos situaciones extremas donde el haz incidente está polarizado y su vector eléctrico es a) perpendicular y b) paralelo al plano de los vectores  $\mathbf{s}$  y  $\mathbf{s}_0$ .

La intensidad dispersada vale:

caso a:  $I_{\perp} = KI_0 \sin^2(90^\circ) = KI_0$

caso b:  $I_{\parallel} = KI_0 \sin^2(90^\circ - 2\theta) = KI_0 \cos^2(2\theta)$



Si el haz incidente no está polarizado puede ser tratado como compuesto de dos componentes perpendiculares de igual intensidad, polarizadas en ángulo rectos cada una de ellas. La intensidad dispersada se obtiene mediante promedio y vale:

$$I = KI_0 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

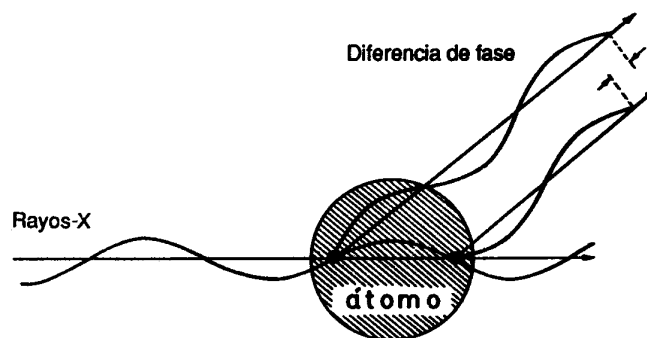
Es la llamada **ecuación de Thompson**. El factor  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$  corresponde a la dependencia de la intensidad dispersada con el ángulo de dispersión y es conocido como **factor  $p$  de polarización**.

Es muy complicado tener como elemento dispersor a un electrón libre, suelen estar ligados más o menos débilmente a un núcleo. Es difícil la confirmación experimental de la ecuación de Thompson.

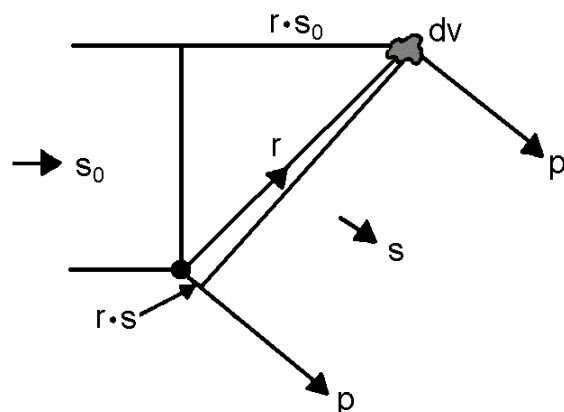
Dispersión originada por un átomo

La **hipótesis de atomicidad** supone que los electrones se distribuyen fundamentalmente en los alrededores de los núcleos y, por tanto, se puede considerar sin gran error, que los átomos son los centros difusores de radiación. Esta hipótesis no está en perfecta concordancia con la teoría del enlace químico.

Un átomo consiste en un enjambre de electrones alrededor de un núcleo positivo. Dada la gran masa del núcleo, sus efectos dispersores son despreciables. Todos y cada uno de los electrones de un átomo producen efectos idénticos a los señalados para un electrón aislado, si bien el efecto conjunto es distinto, pues debido a las interacciones entre las ondas dispersadas por cada electrón individualmente, la intensidad neta de la radiación dispersada depende de la dirección que se considere, decreciendo al aumentar el ángulo entre la radiación dispersada y la incidente.



Consideremos un volumen elemental  $dv$  que contiene  $\rho(r)dv$  electrones en una posición respecto a un origen arbitrario de coordenadas que viene dada por el vector  $r$ . Los vectores unitarios  $s$  y  $s_0$  representan las direcciones de los haces dispersado e incidente, respectivamente. Comparando los caminos recorridos por la onda dispersada en el origen ( $p$ ) y la que pasa en  $r$  ( $p'$ ), se ve que el camino  $p'$  es  $r \cdot (s_0 - s)$  más largo. Como un au-



---

mento en la longitud del camino  $\Delta r$  provoca una disminución de la fase  $\frac{2\pi}{\lambda} \Delta r$ . El desfase de la onda dispersada en  $\mathbf{r}$  con respecto a la del origen es aplicando nuestros conocimientos del tema anterior:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$$

La amplitud de la onda dispersada en  $\mathbf{r}$  es **proporcional** a:

$$\rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} \quad \text{con} \quad \mathbf{R} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda}$$

Si  $\rho(\mathbf{r})$  describe una distribución continua de densidad electrónica, la amplitud de la superposición de todas las ondas dispersadas por la distribución se obtiene por integración:

$$F(\mathbf{R}) = \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v}$$

La magnitud  $F(\mathbf{R})$  depende de la distribución de densidad electrónica y del vector de “scattering”  $\mathbf{R}$  y se llama **factor de estructura**. Su módulo es conocido como la amplitud de la dispersión en la dirección definida por  $\mathbf{R}$ . Para librarse del factor de proporcionalidad, el módulo de  $F(\mathbf{R})$  se expresa habitualmente como la relación entre la amplitud resultante de la radiación dispersada por la distribución  $\rho(\mathbf{r})$  entre la dispersada por un electrón libre en el origen.

Hay dos aproximaciones en la deducción anterior. En la primera se asume que la diferencia de fases entre las ondas dispersadas en puntos diferentes solo depende de la diferencia de caminos. Esta asunción no es del todo correcta por la existencia de la **dispersión anómala**. La segunda es la supuesta conservación de la energía en el proceso. La intensidad del haz incidente se ve atenuado al atravesar la muestra; a este proceso se le llama **absorción**.

La magnitud  $F(\mathbf{R})$  es:

- En general una magnitud compleja.
- La intensidad de la dispersión viene dada por  $F(\mathbf{R}) \cdot F^*(\mathbf{R})$ . Su módulo puede ser medido en principio experimentalmente, no así su argumento o fase.

Dispersión originada por un átomo puntual

Un **átomo puntual** es una idealización que consiste en considerar que todos los electrones de un átomo se encuentran concentrados en un punto, sin extenderse ni ocupar el más mínimo volumen. Esta es una aproximación bastante frecuente por su simplicidad.

La amplitud y fase de la onda difundida no depende de  $\mathbf{R}$  porque, por definición, no puede haber diferencias de caminos. Si origen se hace coincidir con el átomo, la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es una función  $\delta$  que definimos de la siguiente manera:

$$\delta(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \neq \mathbf{0} \quad \text{y} \quad \int_{\mathbf{v}} \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = c \quad c \in \mathbb{C}$$

En este caso  $F(\mathbf{R})$ , es una constante independiente de  $\mathbf{R}$ .

$$F(\mathbf{R}) = \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \int_{\mathbf{v}} \delta(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \int_{\mathbf{v}} \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = c$$

Si el átomo puntual se sitúa a una distancia  $\mathbf{r}'$  del origen ( $\rho(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ ), aparece una componente de desfase en  $F(\mathbf{R})$ :

$$\begin{aligned} F(\mathbf{R}) &= \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \int_{\mathbf{v}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \\ &= \exp(2\pi i \mathbf{r}' \cdot \mathbf{R}) \underbrace{\int_{\mathbf{v}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \exp(2\pi i (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v}}_c = c \cdot \exp(2\pi i \mathbf{r}' \cdot \mathbf{R}) \end{aligned}$$

Dispersión originada por un conjunto de átomos puntuales

Supongamos ahora una distribución de  $n$  átomos puntuales ocupando las posiciones  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n$ . Cada átomo contribuye al factor de estructura, por tanto tenemos una suma de funciones  $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  con sus correspondientes desfases.

$$\begin{aligned} F(\mathbf{R}) &= \sum_{j=1}^n \int_{\mathbf{v}} \rho_j(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \sum_{j=1}^n \int_{\mathbf{v}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \\ &= \sum_{j=1}^n \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) \underbrace{\int_{\mathbf{v}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(2\pi i (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v}}_{c_j} = \sum_{j=1}^n c_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) \end{aligned}$$

donde los coeficientes  $c_j$  dependen exclusivamente de la naturaleza del átomo  $j$  y no del ángulo de dispersión.

Si la estructura es centrosimétrica y emplazamos el centro de simetría en el origen, el factor de estructura es un número real. En efecto, conocemos que

$$\left. \begin{aligned} \exp(ix) &= \cos x + i \sin x \\ \exp(-ix) &= \cos x - i \sin x \end{aligned} \right\} \quad \exp(ix) + \exp(-ix) = 2 \cos x$$

como la estructura es centrosimétrica, si tenemos un átomo  $j$  en la posición  $\mathbf{r}$ , habrá otro átomo idéntico en la posición  $-\mathbf{r}$  y el factor de estructura puede expresarse como:

$$F(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^{n/2} c_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) + \sum_{j=1}^{n/2} c_j \exp(-2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_j \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})$$

Dispersión originada por un átomo real y por un conjunto de átomos reales.

Los átomos reales están rodeados por distribuciones de densidad electrónica que ocupan un cierto volumen, en este caso la función que describe la densidad electrónica deja de

ser una función de tipo  $\delta$ . La radiación es capaz de localizar átomos individuales dentro de la molécula. La densidad electrónica de una molécula (conjunto de átomos) puede ser tratada en buena aproximación como la superposición de picos de densidad electrónica asociada a cada átomo individual (aditividad de la densidad electrónica). La expresión de la función  $F(\mathbf{R})$ , que se denomina factor de estructura, adopta la forma:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{R}) &= \int_V \sum_{j=1}^n \rho_j^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \\ &= \int_V \sum_{j=1}^n \rho_j^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp[2\pi i \mathbf{R} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)] \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \\ &= \sum_{j=1}^n \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) \underbrace{\int_V \rho_j^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp[2\pi i \mathbf{R} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)] d\mathbf{v}}_{f_j^0(\mathbf{R})} = \\ &= \sum_{j=1}^n f_j^0(\mathbf{R}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) \end{aligned}$$

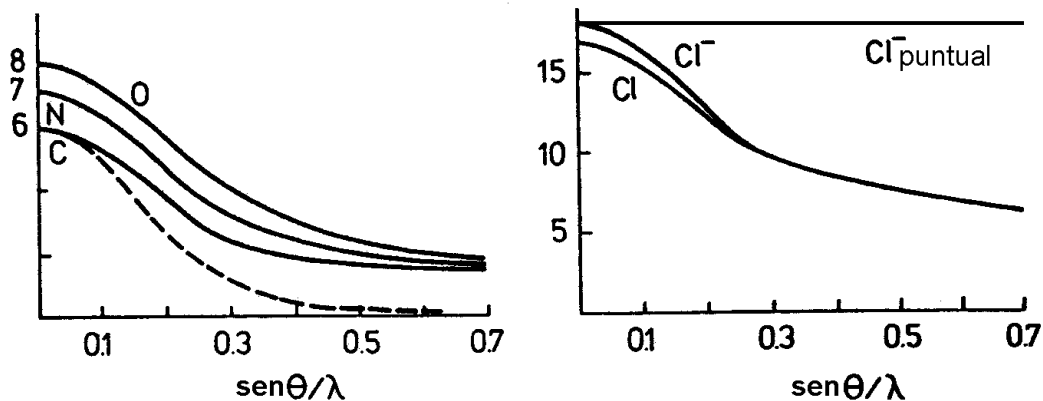
La función  $f_j^0(\mathbf{R})$  es una función definida en el espacio recíproco que representa el poder de difusión de un átomo y es independiente de la posición  $\mathbf{r}_j$  del átomo:

$$f^0(\mathbf{R}) = \int_V \rho^0(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v}$$

Obsérvese que el valor de la función para  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$  coincide con el número atómico del átomo  $Z$  del átomo  $j$ .

$$f^0(\mathbf{0}) = \int_V \rho^0(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{0} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} = \int_V \rho^0(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = Z$$

Este valor es el máximo que puede tomar la función  $f^0(\mathbf{R})$ . El superíndice  $^0$  indica ausencia de movimiento térmico de vibración.



Para un átomo aislado la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  tiene simetría esférica y por tanto es isotrópica; por lo que el factor de forma puede escribirse como:

$$f^0(\mathbf{R}) = 4\pi \int_0^{\pi/2} \int_0^\infty r^2 \rho^0(r) \cos(2\pi r R \cos \alpha) \sin \alpha \, d\alpha \, dr = 4\pi \int_0^\infty r^2 \rho^0(r) \frac{\sin 2\pi r R}{2\pi r R} \, dr$$

Los factores de dispersión atómica (también llamados factores de forma) de átomos neutros aislados y de iones han sido calculados por varios autores usando modelos de mecánica cuántica para obtener densidades electrónicas aproximadas y así poder evaluar la integral anterior. Si la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  es conocida, tanto el factor de dispersión de atómica como el factor de estructura pueden ser calculados. La figura anterior muestra la forma funcional de estos factores de dispersión para varios átomos, iones y un ión puntual.

El efecto de la vibración atómica

Los átomos de los cristales no están quietos, sino que vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio. El efecto sobre el factor de dispersión atómico es la reducción de su valor a ángulos de dispersión altos (línea discontinua en la figura anterior) Esta vibración es tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura a la que está el cristal por lo que la disminución del factor de dispersión atómico se hace más pronunciado a altas temperaturas.

Debye demostró que este efecto atenuador puede ser tenido en cuenta aproximadamente mediante la multiplicación del factor de forma por una función exponencial:

$$f(\mathbf{R}) = f^0(\mathbf{R}) \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

donde B está relacionada con la amplitud vibracional cuadrática media,  $\overline{u^2}$ , a través de la expresión  $B = 8\pi^2 \overline{u^2}$ . El tratamiento de Debye fue mejorado ligeramente por Waller, y por eso el factor exponencial es conocido como el **factor Debye-Waller**. Este factor considera las vibraciones isotrópicas (iguales en las tres direcciones de vibración en el espacio). Es posible introducir la anisotropía en las vibraciones (elipsoides de vibración frente a las anteriores esferas) mediante la forma cuadrática:

$$f(\mathbf{R}) = f^0(\mathbf{R}) \cdot \exp\left(-\frac{1}{4} \mathbf{R}' \mathbf{B} \mathbf{R}\right)$$

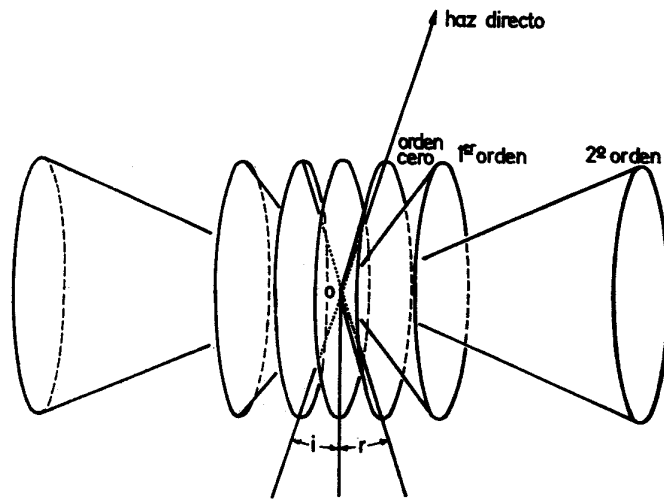
Donde los elementos de la matriz simétrica  $\mathbf{B}$  son los parámetros térmicos. Las unidades de  $B_{ij}$  son las mismas que las de B y éstas pueden ser obtenidas conociendo que el argumento de una función exponencial debe ser adimensional.

## II. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR CRISTALES

Dispersión originada por una red atómica monodimensional

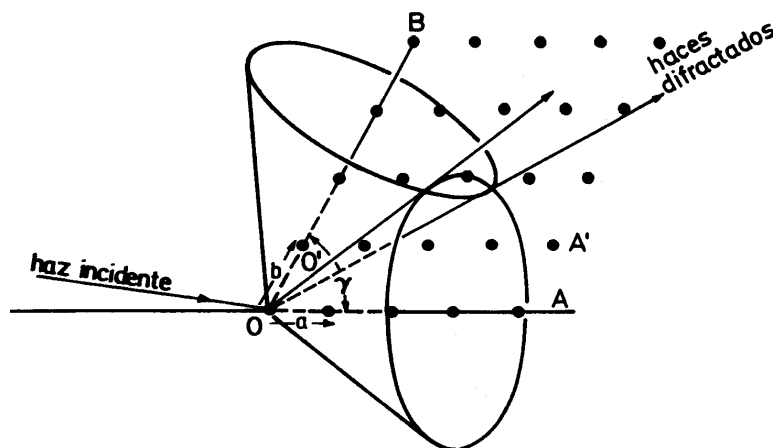
A la interferencia de las dispersiones individuales de cada uno de los elementos del conjunto de obstáculos (en nuestro caso átomos) con el que tropieza un frente de onda se le denomina difracción. Si en una determinada dirección de emergencia se observa dispersión cooperativa procedente de varios átomos es porque entre las ondas que se emiten en esa dirección existe concordancia de fases (interferencia constructiva).

Este proceso ya fue analizado en el tema anterior en la sección “Ecuaciones de von Laue”. Es preciso añadir que todas las direcciones del espacio que satisfacen la ecuación de Laue unidimensional forman un cono coaxial con la red atómica monodimensional. De este modo los distintos órdenes de difracción de esta singular red forman un conjunto de conos coaxiales que puede ser visualizado en la siguiente figura:



#### Dispersión originada por una red atómica bidimensional y tridimensional

Supongamos ahora que tenemos una red bidimensional definida por dos traslaciones  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y el ángulo interaxial  $\gamma$ . Hemos visto en el apartado anterior, que el lugar geométrico de los haces difractados por la línea reticular OA corresponde a un cono coaxial con dicha línea. Del mismo modo los haces emitidos por la línea OB correspondientes forman otro cono pero esta vez coaxial con OB. Las dos líneas de intersección de los conos serán las direcciones a lo largo de las cuales las filas reticulares OA y OB están en fase.

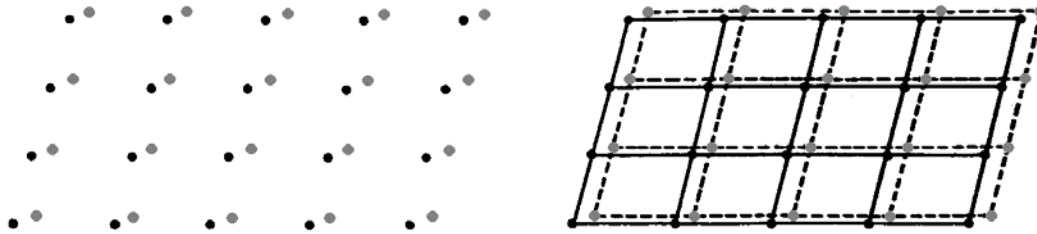


El razonamiento se puede extender para una red tridimensional. Se obtiene que sólo los puntos del espacio intersección de los tres conos, coaxiales a cada una de las tres traslaciones generadoras de la red, están en fase.

---

## Dispersión originada por un cristal

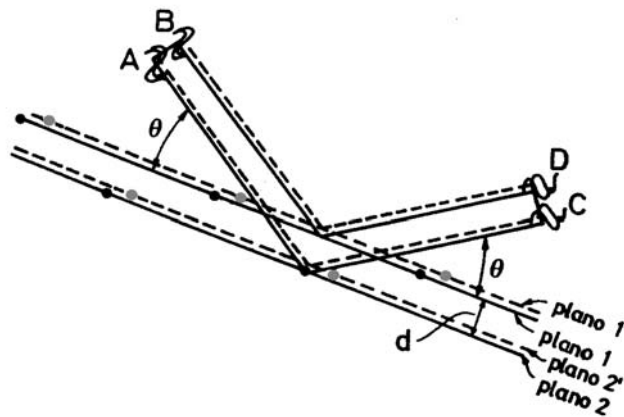
En los apartados anteriores se han expuesto las condiciones que gobiernan el fenómeno de difracción provocada por una red simple de átomos. Se hace necesario ver la relación que hay entre una red simple y una red real.



La figura muestra un modelo cristalino real que consiste en un par de átomos distintos como motivo de repetición. Cada tipo de átomos (grises y negros) define un retículo que podemos dibujar tal como representa la figura. De este modo, hemos conseguido descomponer la red real en dos redes simples, idénticas en dimensiones y orientación, pero desplazadas entre sí.

Del mismo modo, cualquier modelo cristalino puede descomponerse en redes atómicas simples, cada una de las cuales refleja los rayos-X de acuerdo con la ley de Bragg y de forma simultánea. Debemos observar que las reflexiones originadas por los planos que contienen los átomos negros deben estar todas ellas en fase, ya que así ha de ser según la ley de Bragg, y lo mismo ocurrirá para las reflexiones originadas sobre los planos que pasan por los átomos grises.

Sin embargo, las reflexiones de ambas redes no están en fase entre sí. Tal desfase puede cuantificarse en función de la separación entre los planos 1 y 1' basándose en el espaciado  $d$  como diferencia de fase de  $360^\circ$ .

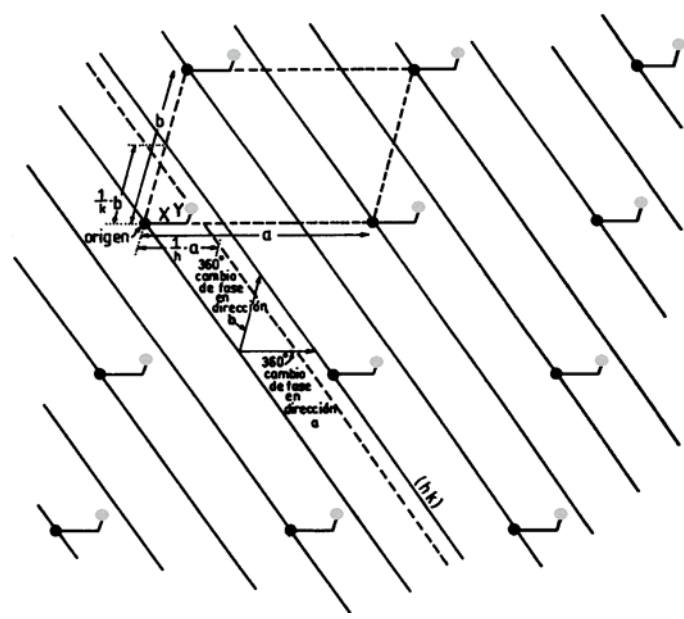


Supongamos el modelo anterior, consistente en dos redes atómicas simples y escojamos sobre él una celdilla unidad de lados  $a, b$  y  $c$  con origen en un átomo negro. La diferencia de fase entre las reflexiones que se originan en el plano que pasa por el origen y el primer plano sucesivo de átomos negros, es de  $360^\circ$ , lo cual equivale a una separación de  $a/h$  en dirección del eje  $a$ , a una separación de  $b/k$  en dirección del eje  $b$  y a una separación de  $c/l$  en dirección del eje  $c$ .

Por tanto, con una simple proporcionalidad, podremos averiguar el desfase que existe, en las tres direcciones, entre el plano que pasa por el origen y el primer plano definido por los átomos grises:



$$\begin{array}{lll} \frac{a}{h} & \dots\dots & 2\pi \\ \frac{b}{k} & \dots\dots & 2\pi \\ \frac{c}{l} & \dots\dots & 2\pi \\ X & \dots\dots & \phi_a \\ Y & \dots\dots & \phi_b \\ Z & \dots\dots & \phi_c \end{array}$$

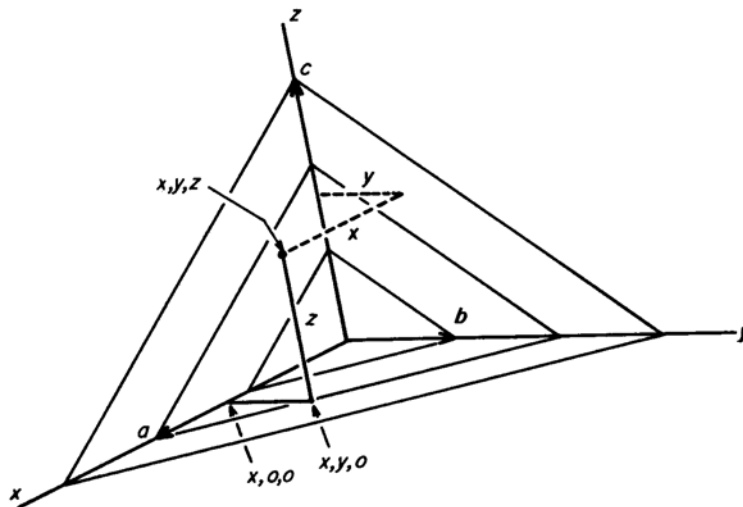


en donde X, Y y Z son las distancias que separan el átomo gris del átomo del origen; luego los desfases en las tres direcciones serán:

$$\phi_a = 2\pi h \frac{X}{a} \quad \phi_b = 2\pi k \frac{Y}{b} \quad \phi_c = 2\pi l \frac{Z}{c}$$

y el cambio total de fase será:

$$\phi = \phi_a + \phi_b + \phi_c = 2\pi h \frac{X}{a} + 2\pi k \frac{Y}{b} + 2\pi l \frac{Z}{c} = 2\pi \left( h \frac{X}{a} + k \frac{Y}{b} + l \frac{Z}{c} \right)$$



Normalmente en Cristalografía se suele trabajar utilizando coordenadas fraccionarias  $x = \frac{X}{a}$ ,  $y = \frac{Y}{b}$  y  $z = \frac{Z}{c}$  por lo que la expresión anterior se transforma en:

$$\phi = 2\pi(hx + ky + lz)$$

Como consecuencia de todo lo expuesto, se puede afirmar que una estructura cristalina real difracta los rayos X a los mismos ángulos de Bragg que lo haría una red atómica simple de idénticas dimensiones, pero la amplitud de la difracción (o la intensidad) está controlada por los desfases existentes entre las distintas redes simples en que podemos descomponer la red real. **Dicho de otro modo, las intensidades de difracción están controladas por la forma del motivo estructural, pero los ángulos de difracción dependen exclusivamente de la red.**

Conviene hacer aquí un alto y reflexionar sobre la expresión del factor de estructura para un conjunto de átomos anteriormente descrito<sup>1</sup>:

$$F(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^n \overbrace{f_j^0(\mathbf{R})}^{f_j(\mathbf{R})} \underbrace{\exp\left(-\frac{1}{4}\mathbf{R}'\mathbf{B}\mathbf{R}\right)}_{\text{atenuación del poder dispersor consecuencia de las vibraciones de los átomos en torno a sus posiciones de equilibrio}} \underbrace{\exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})}_{\text{término de desfase debido a que la posición del átomo } j \text{ no está sobre el origen arbitrario elegido sino desplazado un vector } \mathbf{r}_j \text{ respecto a ese origen.}}$$

la intensidad de la reflexión va ser proporcional al cuadrado del módulo de esta magnitud

contribución de cada uno de los átomos

cada átomo posee un poder dispersor característico que depende del número de electrones que tiene (su número atómico) y del ángulo de incidencia de la radiación (a ángulos altos es menor su poder dispersor)

### III. LA ECUACIÓN DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA.

Toda función periódica puede ser aproximada por una serie de Fourier. Por ejemplo para una dimensión, la función  $f(x)$  de período  $T$  puede expresarse:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_n \exp\left(2\pi i \frac{nx}{T}\right)$$

Los coeficientes  $C_n$  pueden hallarse sencillamente y su valor es:

$$C_n = \frac{1}{T} \int_0^T f(x) \exp\left(-2\pi i \frac{nx}{T}\right) dx$$

La densidad electrónica en un cristal es una función periódica y puede ser aproximada por una serie de Fourier tridimensional:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} C_{\mathbf{R}} \exp(2\pi i \mathbf{R} \cdot \mathbf{r})$$

Para hallar los coeficientes de la serie que representa la densidad electrónica sustituimos la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  en la definición de factor de estructura (marcamos los sub-

<sup>1</sup> Recuérdese que  $\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R} = r_j \cdot \mathbf{h} = (x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = hx_j + ky_j + lz_j$ ;  $M_\alpha = M(\cos \alpha + i \sin \alpha) = M \exp(i\alpha)$ .

índices con ' para diferenciarlos)

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{R}) &= \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \int_{\mathbf{v}} \sum_{\mathbf{R}'} C_{\mathbf{R}'} \exp(2\pi i \mathbf{R}' \cdot \mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \\
 &= \int_{\mathbf{v}} \sum_{\mathbf{R}'} C_{\mathbf{R}'} \exp[2\pi i (\mathbf{R}' + \mathbf{R}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{v} = \sum_{\mathbf{R}'} C_{\mathbf{R}'} \int_{\mathbf{v}} \exp[2\pi i (\mathbf{R}' + \mathbf{R}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{v} =
 \end{aligned}$$

Esta última integral lo es de una función periódica extendida a su período, por tanto, es nula excepto para  $\mathbf{R}' = -\mathbf{R}$ . En tal caso:

$$F(\mathbf{R}) = \int_{\mathbf{v}} C_{-\mathbf{R}} d\mathbf{v} = C_{-\mathbf{R}} V \Rightarrow C_{-\mathbf{R}} = \frac{1}{V} F(\mathbf{R})$$

Consecuentemente, La densidad electrónica se puede representar por:

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{-\mathbf{R}} C_{-\mathbf{R}} \exp[2\pi i (-\mathbf{R} \cdot \mathbf{r})] = \sum_{-\mathbf{R}} \frac{1}{V} F(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}) = \\
 &= \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{V} F(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} F(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{R} \cdot \mathbf{r})
 \end{aligned}$$

donde los sumatorios  $\sum_{-\mathbf{R}}$  y  $\sum_{\mathbf{R}}$  abarcan los mismos sumandos en diferente orden.

El factor de estructura  $F(\mathbf{R})$  es una magnitud compleja y puede expresarse como:

$$F(\mathbf{R}) = |F(\mathbf{R})| \exp(2\pi i \alpha_{\mathbf{R}})$$

La densidad electrónica se puede describir como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} |F(\mathbf{R})| \exp[-2\pi i (\mathbf{R} \cdot \mathbf{r} - \alpha_{\mathbf{R}})]$$

Si conocemos la estructura de una muestra cristalina siempre es posible calcular su patrón de difracción a través de:

$$F(\mathbf{R}) = \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{R}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})$$

Nuestro problema es habitualmente el contrario, inferir las coordenadas atómicas a partir de las medidas de intensidades de los máximos experimentales de difracción. Desafortunadamente, el experimento sólo nos proporciona el módulo del factor de estructura:

$$|F(\mathbf{R})| \propto [I(\mathbf{R})]^{1/2}$$

pero su argumento (fase) no es asequible experimentalmente (al menos hasta la fecha de hoy). Por lo tanto, en principio, debido al desconocimiento de estas fases ( $\alpha_{\mathbf{R}}$ ) no es posible inferir las posiciones atómicas de los constituyentes del cristal mediante:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} |F(\mathbf{R})| \exp[-2\pi i(\mathbf{R} \cdot \mathbf{r} - \alpha_{\mathbf{R}})]$$

A este problema en cristalografía se le conoce como el **problema de las fases**.

La expresión del factor de estructura corresponde a la operación matemática llamada **transformada de Fourier**. En este caso transformamos una función del espacio directo o espacio real, es decir la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , en una función del espacio recíproco, en este caso el factor de estructura  $F(\mathbf{R})$ .

$$F(\mathbf{R}) = \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

Se dice que el factor de estructura es la transformada de Fourier de la función densidad electrónica. De la misma forma la densidad electrónica puede obtenerse mediante la transformada de Fourier inversa del factor de estructura mediante la expresión siguiente,

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{V^*} F(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R}$$

Mediante la **transformada de Fourier inversa** transformamos una función del espacio recíproco,  $F(\mathbf{R})$ , en una función del espacio real,  $\rho(\mathbf{r})$ .



### Ley de Friedel

Consideremos un cristal que no posee centro de inversión. Como se ha dicho anteriormente, el factor de estructura, que es una magnitud compleja, puede ser hallado mediante:

$$F(\mathbf{R}) = \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{R}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) = A + iB$$

su complejo conjugado es  $F^*(\mathbf{R}) = A - iB$  y la intensidad del haz difractado por la familia de planos  $(h, k, l)$  es proporcional a:

$$I(\mathbf{R}) \propto F(\mathbf{R})F^*(\mathbf{R}) = (A + iB)(A - iB) = A^2 + B^2$$

Podemos considerar por otro lado la intensidad de la del haz difractado por la familia de planos  $(-h, -k, -l)$ . El factor de estructura es:

$$F(-\mathbf{R}) = \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp[2\pi i \mathbf{r} \cdot (-\mathbf{R})] d\mathbf{v} = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{R}) \exp[2\pi i \mathbf{r}_j \cdot (-\mathbf{R})] = A - iB$$

su complejo conjugado es  $F^*(-\mathbf{R}) = A + iB$ . La intensidad es proporcional a:

$$I(-\mathbf{R}) \propto F(-\mathbf{R})F^*(-\mathbf{R}) = (A - iB)(A + iB) = A^2 + B^2$$

Estos dos planos dan las mismas intensidades (al menos en primera aproximación) y el patrón de difracción tiene centro de simetría, lo tenga o no el cristal. Esta es **la ley de Friedel**, y como consecuencia de ella no podemos decir si un cristal tiene o no centro de simetría, exclusivamente observando los diagramas de difracción. La simetría puntual del patrón de difracción debe ser un grupo cristalográfico centrosimétrico, estos grupos se denominan **los grupos de Laue**.

Un ejemplo ilustrativo: cálculo de los factores de estructura del fluoruro de sodio.

El fluoruro de sodio cristaliza en el sistema cúbico. Pertenece al grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  y el parámetro de celdilla mide  $4.615(2) \text{ \AA}$ . Se ha medido en nuestro laboratorio (noviembre 1990) a una temperatura de 200K, el patrón de difracción de rayos-X ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) de un monocristal de fluoruro de sodio. La red es cúbica centrada en las caras. Los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{F}^-$  ocupan las siguientes posiciones dentro de la celdilla unidad:

$\text{Na}^+$	$\text{F}^-$
(0, 0, 0)	( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )
(0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )	( $\frac{1}{2}, 0, 0$ )
( $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ )	(0, $\frac{1}{2}, 0$ )
( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ )	(0, 0, $\frac{1}{2}$ )

El factor de estructura para una reflexión de una sustancia cristalina vale:

$$F(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{R}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})$$

En principio vamos a suponer átomos reales por lo que podemos escribir:

$$F(h, k, l) = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \text{donde } f_j = f_j^0 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

como conocemos las posiciones de los átomos, evaluamos el sumatorio:

$$\begin{aligned} F(h, k, l) = & f_{\text{Na}^+} \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)] + f_{\text{F}^-} \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})] + \\ & f_{\text{Na}^+} \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})] + f_{\text{F}^-} \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot 0 + l \cdot 0)] + \\ & f_{\text{Na}^+} \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot 0 + l \cdot \frac{1}{2})] + f_{\text{F}^-} \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot 0)] + \\ & f_{\text{Na}^+} \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot 0)] + f_{\text{F}^-} \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot \frac{1}{2})] \end{aligned}$$

pero

$$\exp(inx) = \cos(nx) + i \sin(nx) = (-1)^n + 0 = (-1)^n \quad \forall n \in \mathbb{Z}$$

por lo que el factor de estructura queda reducido a:

$$\begin{aligned}
 F(h, k, l) &= f_{Na^+} + f_{Na^+} (-1)^{k+l} + f_{Na^+} (-1)^{h+l} + f_{Na^+} (-1)^{h+k} + \\
 &\quad f_{F^-} (-1)^{h+k+l} + f_{F^-} (-1)^h + f_{F^-} (-1)^k + f_{F^-} (-1)^l \\
 &= f_{Na^+} [1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k}] + \\
 &\quad f_{F^-} [(-1)^{h+k+l} + (-1)^h + (-1)^k + (-1)^l] \\
 &= f_{Na^+} [1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k}] + \\
 &\quad (-1)^h f_{F^-} [(-1)^{h+k+l} (-1)^h + (-1)^h (-1)^h + (-1)^k (-1)^h + (-1)^l (-1)^h] \\
 &= f_{Na^+} [1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k}] + \\
 &\quad (-1)^h f_{F^-} [(-1)^{k+l} + 1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l}]
 \end{aligned}$$

Simplificándose la expresión a:

$$F(h, k, l) = [f_{Na^+} + (-1)^h f_{F^-}] \underbrace{[1 + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l} + (-1)^{h+k}]}_{\substack{= 4 \text{ si } h, k, l \text{ son simultáneamente pares o impares} \\ = 0 \text{ en otro caso}}}$$

Si examinamos el valor de los factores de estructura en función de los diferentes posibles índices de las reflexiones se obtiene:

h	k	l	$F(h, k, l)$ <i>teórico</i>	$F(h, k, l)$ <i>experimental</i>	H	k	l	$F(h, k, l)$ <i>teórico</i>	$F(h, k, l)$ <i>experimental</i>
1	0	0	0	0	3	2	0	0	0
1	1	0	0	0	3	2	1	0	0
1	1	1	$4(f_{Na^+} - f_{F^-})$	12.4	3	2	2	0	0
2	0	0	$4(f_{Na^+} + f_{F^-})$	119.1	3	3	0	0	0
2	1	0	0	0	3	3	1	$4(f_{Na^+} - f_{F^-})$	11.3
2	1	1	0	0	3	3	2	0	0
2	2	0	$4(f_{Na^+} + f_{F^-})$	86.2	3	3	3	$4(f_{Na^+} - f_{F^-})$	8.8
2	2	1	0	0	4	0	0	$4(f_{Na^+} + f_{F^-})$	60.1
2	2	2	$4(f_{Na^+} + f_{F^-})$	77.4	4	0	0	0	0
3	0	0	0	0	4	1	0	0	0
3	1	0	0	0	4	1	1	0	0
3	1	1	$4(f_{Na^+} - f_{F^-})$	13.8	4	2	0	$4(f_{Na^+} + f_{F^-})$	49.4

Se puede observar que tanto  $4(f_{Na^+} + f_{F^-})$  como  $4(f_{Na^+} - f_{F^-})$  no se mantienen constantes porque  $f_{Na^+} = f_{Na^+}^0 \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right) \exp\left(-B \frac{\text{sen}^2\theta}{\lambda^2}\right)$  y  $f_{F^-} = f_{F^-}^0 \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right) \exp\left(-B \frac{\text{sen}^2\theta}{\lambda^2}\right)$ .

Generalmente, el factor de dispersión atómico se expresa mediante una función de nueve parámetros:

$$f_j^0 \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right) = c + \sum_{n=1}^4 a_n \exp\left[-b_n \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)^2\right]$$

Los valores de estos coeficientes fueron calculados y tabulados por Cromer y Mann. Los valores para el flúor y el sodio son los siguientes:

<i>Coefficientes del F</i>					<i>Coefficientes del Na</i>				
n	1	2	3	4	n	1	2	3	4
a <sub>n</sub>	3.539	2.641	1.517	1.024	a <sub>n</sub>	4.763	3.174	1.267	1.113
b <sub>n</sub>	10.283	4.294	0.262	26.148	b <sub>n</sub>	3.285	8.842	0.314	129.424
c	0.278				c	0.676			

El valor de  $\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$  puede ser calculado a partir de la ley de Bragg,  $2d_{hkl} \text{sen}\theta = \lambda$ , despejando el valor de  $\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}$ .

$$\left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{2d_{hkl}}\right)^2 = \frac{|\mathbf{h}|^2}{4} = \frac{1}{4} \mathbf{h}^t \mathbf{G}^* \mathbf{h} = \frac{1}{4} (h \quad k \quad l) \begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{4a^2}$$

Enviar comentarios y errores a [aap@sauron.quimica.uniovi.es](mailto:aap@sauron.quimica.uniovi.es)