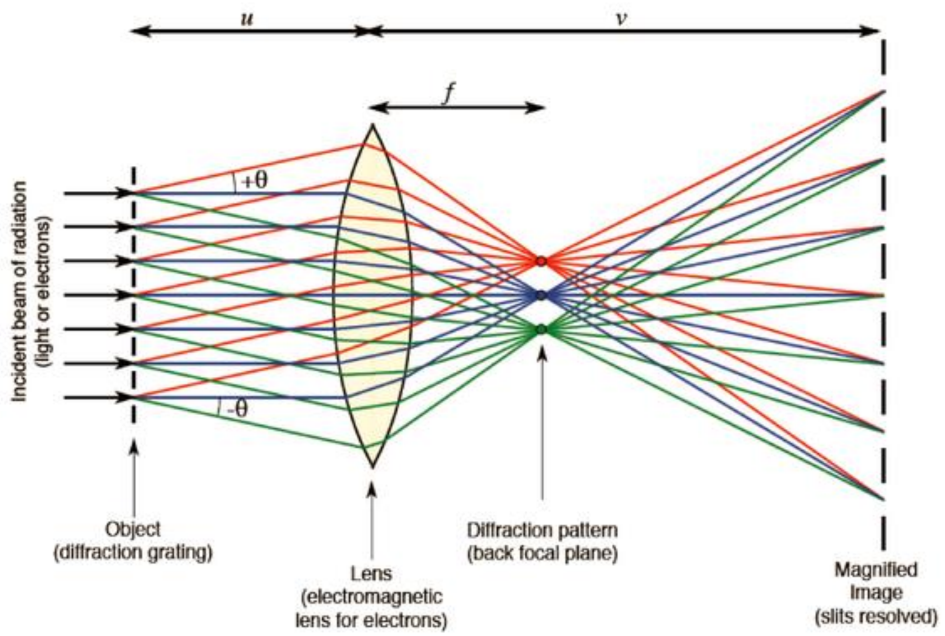
TEMA 6

Difracción

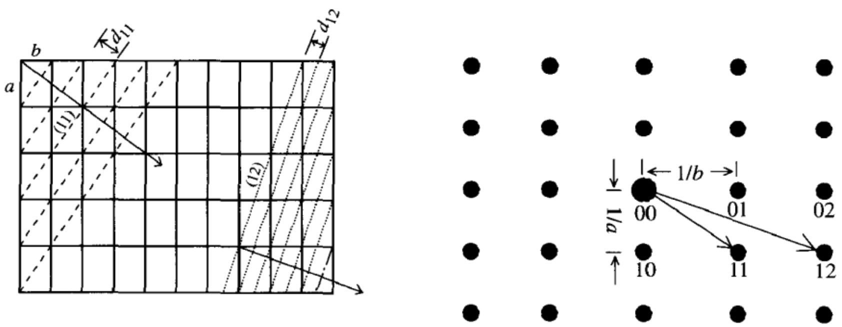
Introducción a la difracción

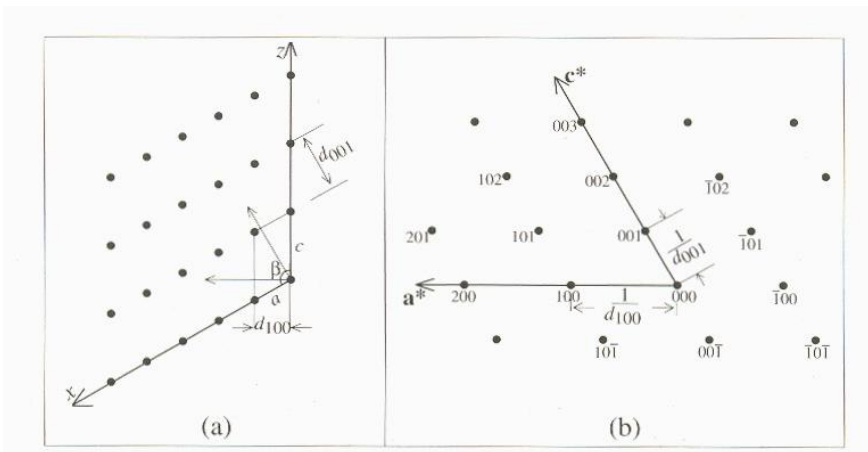
La teoría de Abbe de la formación de imágenes (1873)

Ernst Abbe



Red rectangular   Red recíproca

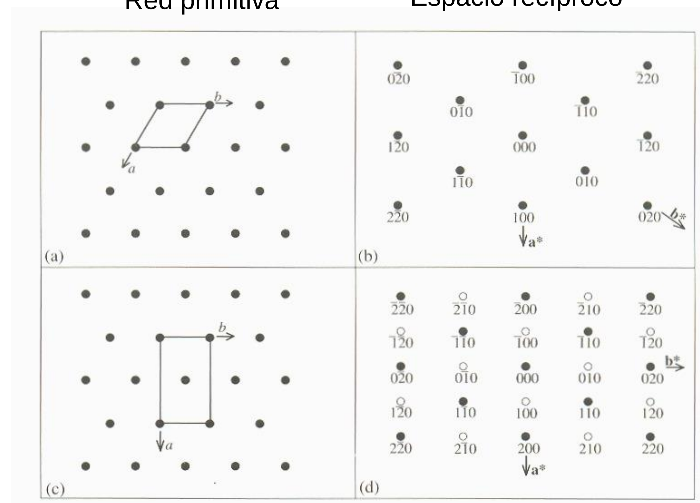




a) Sección *ac* de una red monoclínica mostrando el espaciado de los planos (100) y (001)

b) Red recíproca a*c* con la misma orientación

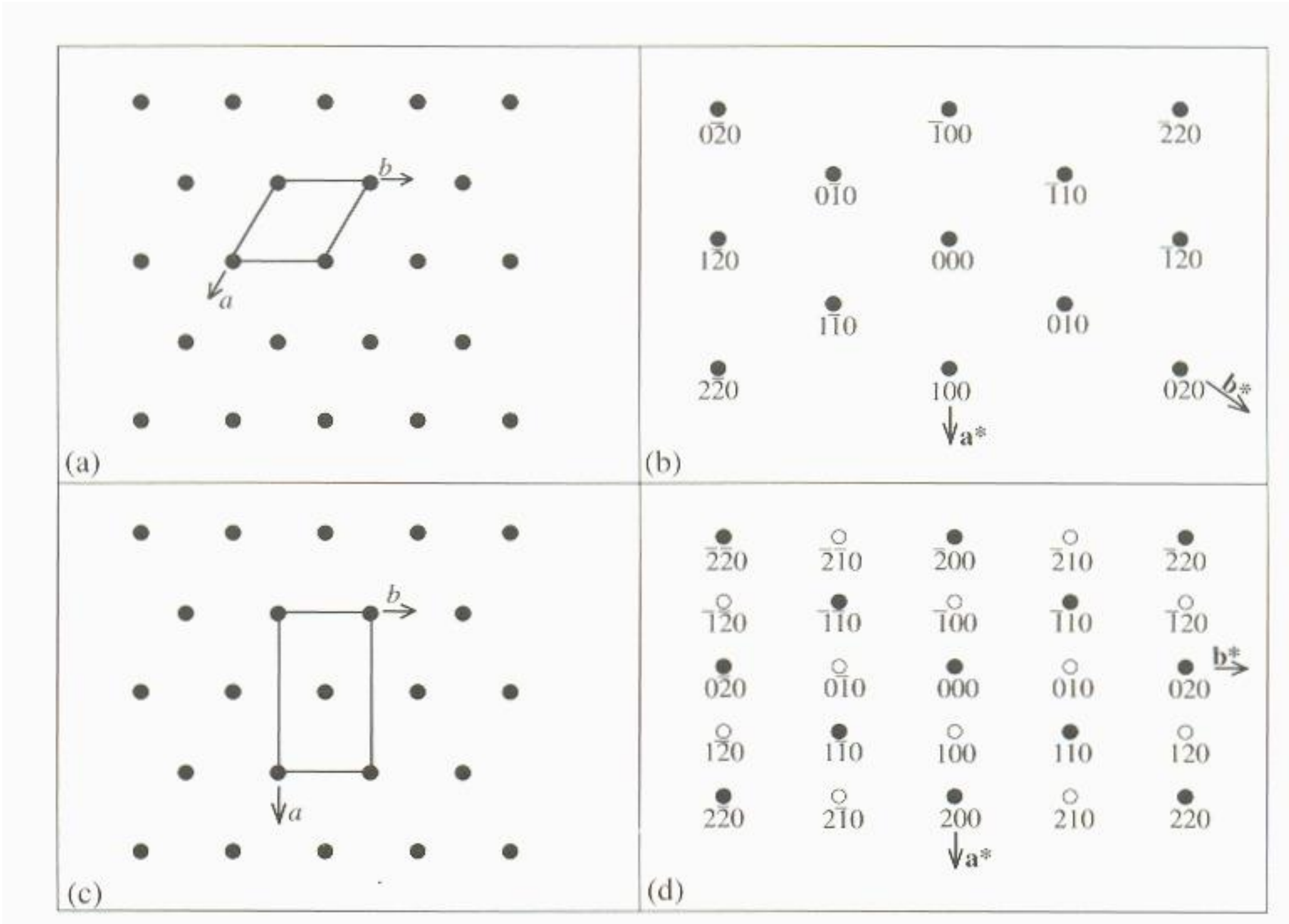
Red primitiva   Espacio recíproco



Red múltiple   Espacio recíproco

Red primitiva

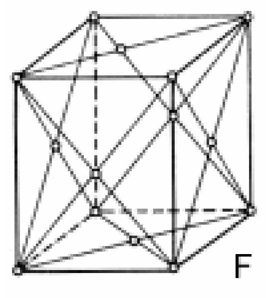
Espacio recíproco



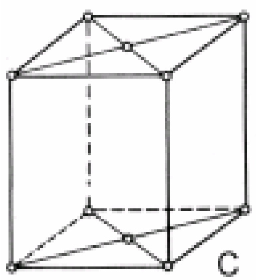
Red múltiple

Espacio recíproco

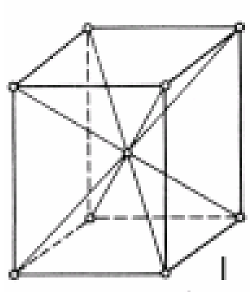
Ausencias sistemáticas



<u>Redes F</u> : estarán ausentes todos los puntos de la red recíproca que correspondan a planos con índices *h,k,l* mixtos (pares e impares)



<u>Redes C</u> : estarán ausentes todos los puntos de la red recíproca que correspondan a planos para los cuales *h+k* sea impar



<u>Redes I</u> : estarán ausentes todos los puntos de la red recíproca que correspondan a planos para los cuales *h+k+l* sea impar

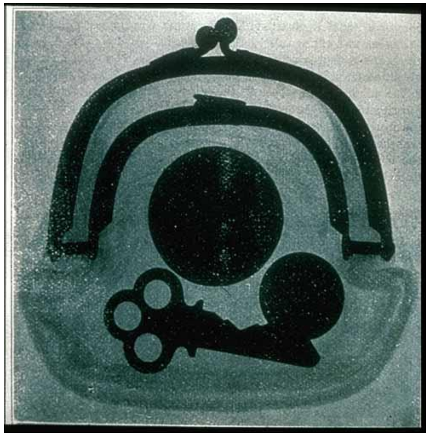
Los ejes helicoidales y los planos de deslizamiento también imponen condiciones de extinción

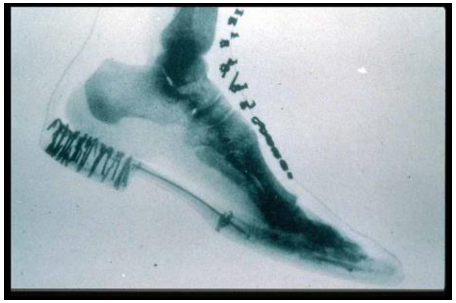
Difracción de rayos X

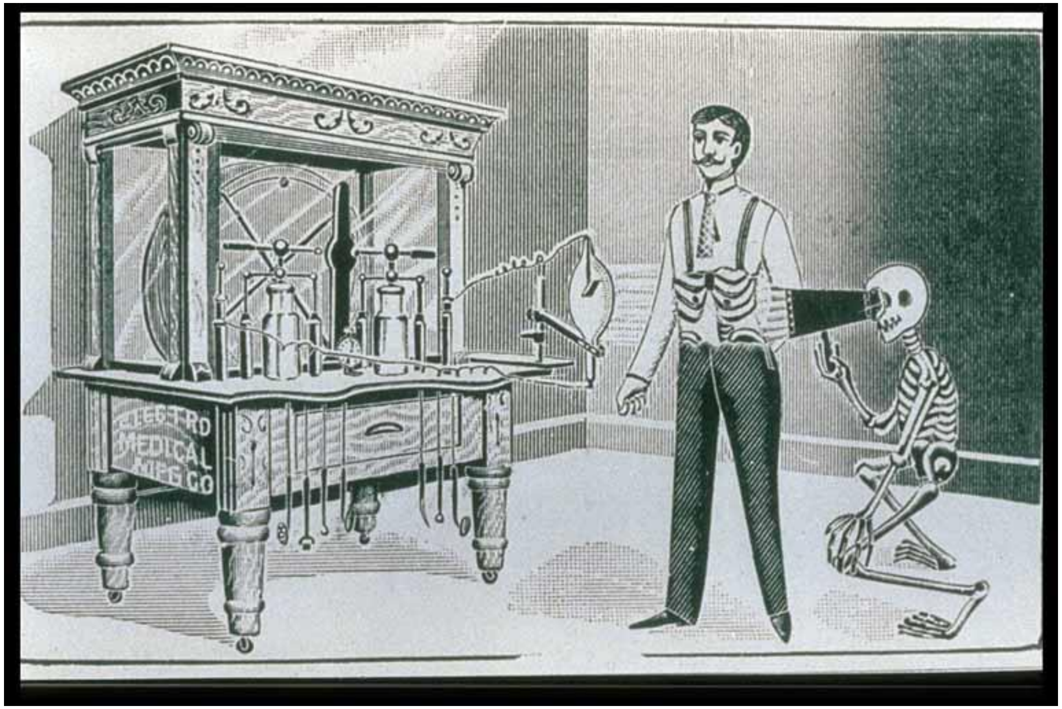
Naturaleza y generación de los rayos X

Wilhem Conrad Röntgen

Laboratorio de Röntgen en la Universidad de Wurtzburg



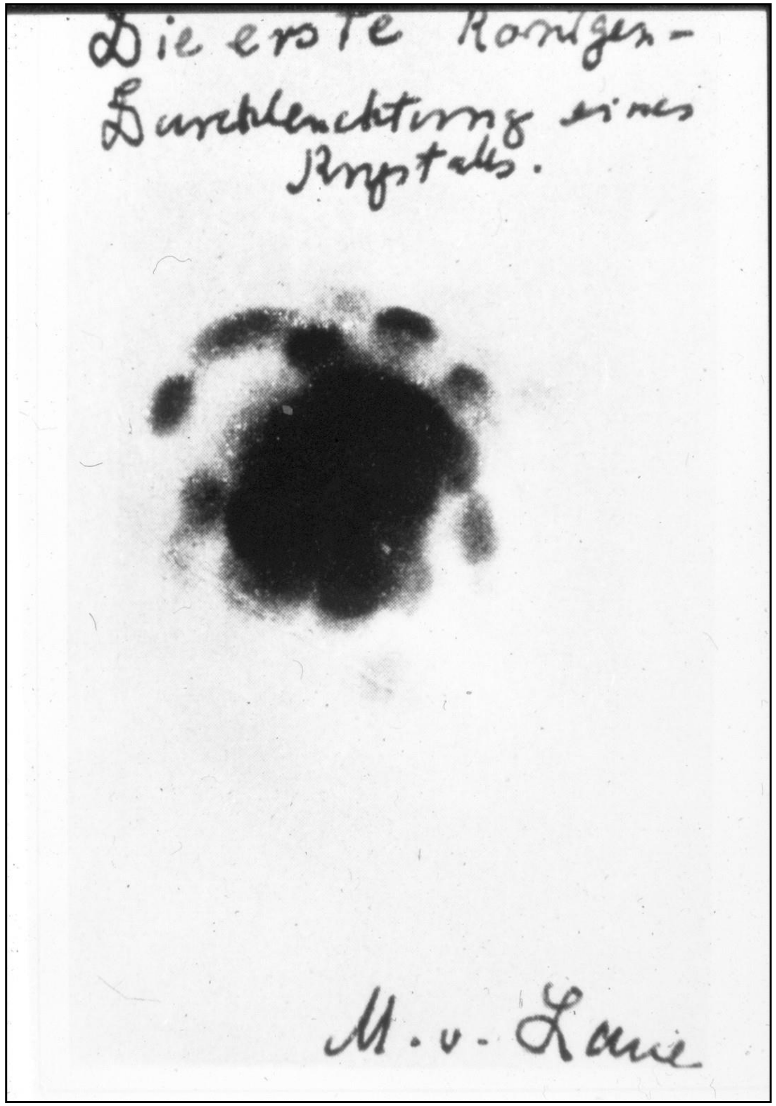



MEDICAL

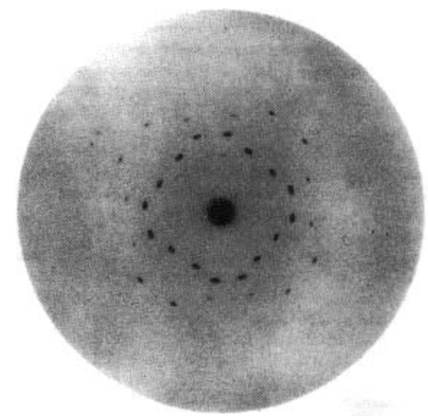
Experimento de Laue

Múnich (1912)

Max von Laue



Primera difracción de rayos X por un cristal de Sulfato de cobre (Friedrich et al. 1912)

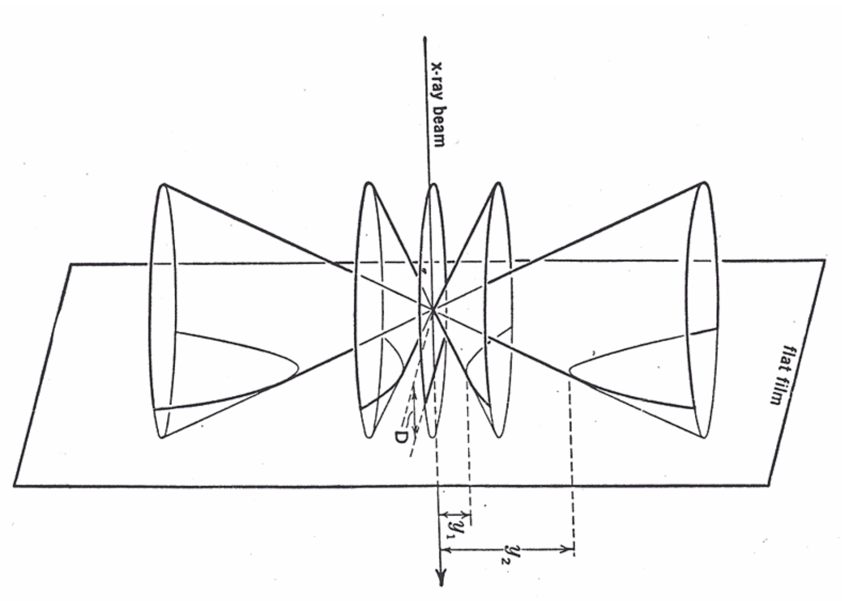


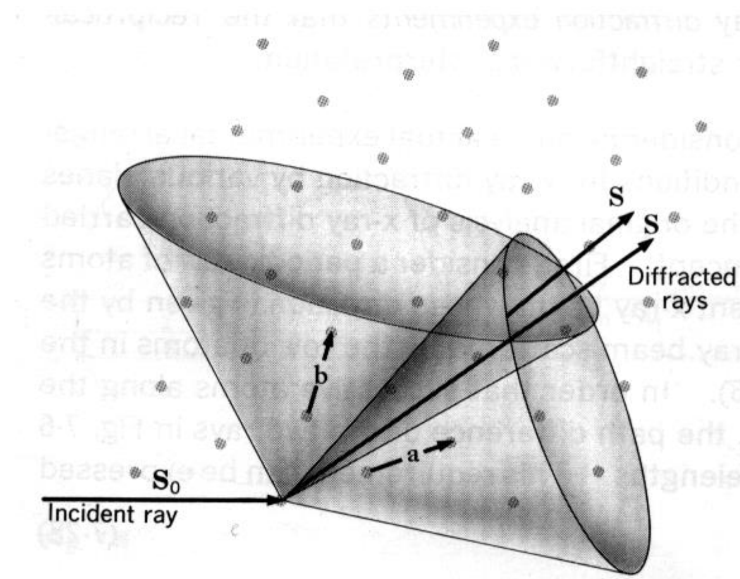
Difracción de rayos X por un cristal de esfalerita (ZnS) . Von Laue,1913

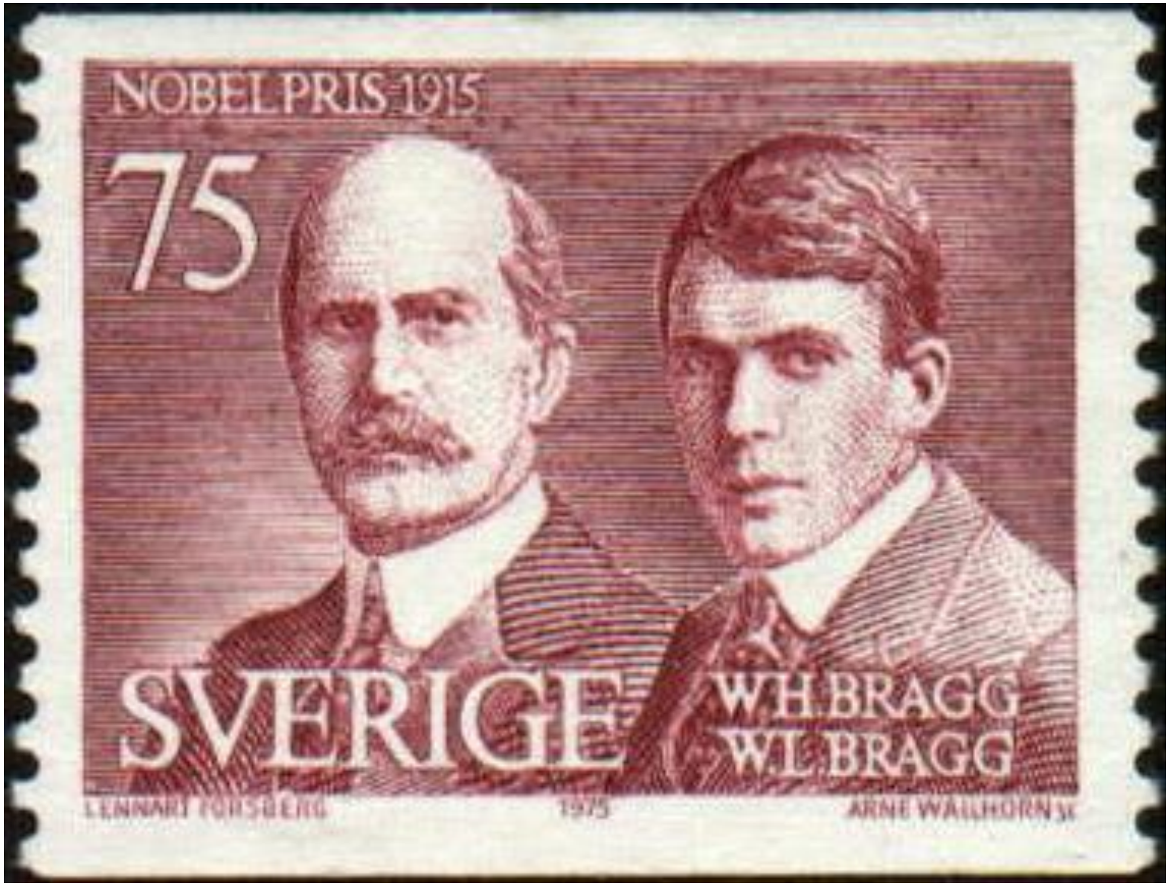
2014

international year of crystallography

IUCr


x-ray beam
flat film
D
y1
y2

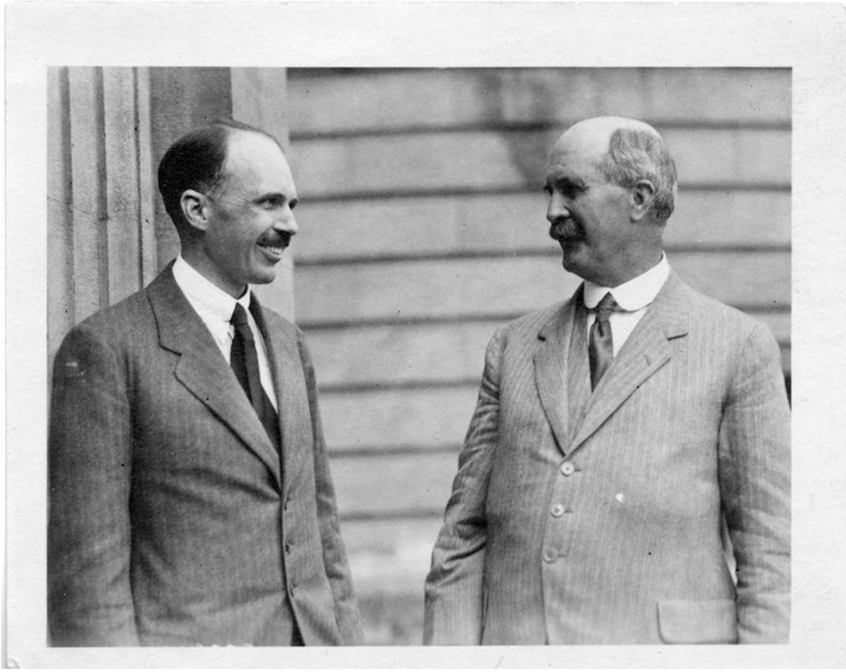

S
S
Diffracted rays
b
a
S0
Incident ray



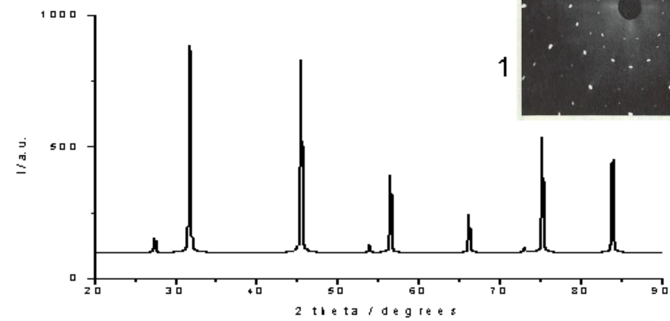
W.H Bragg (1862-1942)
W.L. Bragg (1890-1971)

Relación entre espaciado interplanar e índices del plano para un cristal triclínico

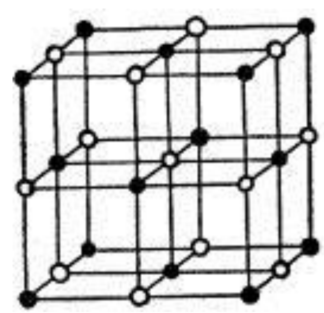
$$\frac{1}{d^2} = \frac{\left[\frac{h}{a} sen\alpha\right]^2 + \left[\frac{k}{b} sen\beta\right]^2 + \left[\frac{l}{c} sen\gamma\right]^2 + \left(\frac{2hk}{ab}\right)(cos\alpha\, cos\beta - cos\gamma)}{1 - cos^2\alpha - cos^2\beta - cos^2\gamma + 2cos\alpha\, cos\beta\, cos\gamma} + \frac{\left(\frac{2kl}{ac}\right)(cos\beta\, cos\gamma - cos\alpha) + \left(\frac{2hl}{ac}\right)(cos\alpha\, cos\gamma - cos\beta)}{1 - cos^2\alpha - cos^2\beta - cos^2\gamma + 2cos\alpha\, cos\beta\, cos\gamma}$$



W. Lawrence (izq.) y W. Henry (der.) Bragg.



1

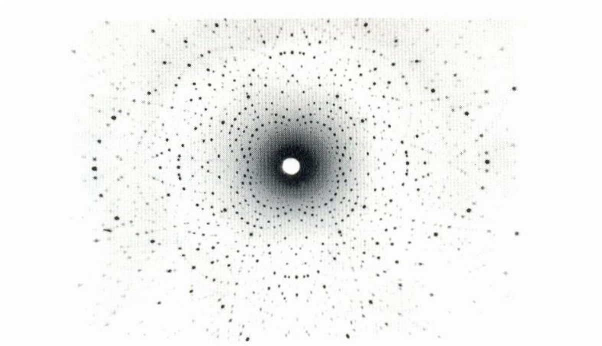


Structure of sodium chloride. After W. L. Bragg (1913). The Structure of Some Crystals as indicated by their Diffraction of X-rays. Proc. Roy. Soc. 89, 248-277.

The Nobel Prize in Physics 1915 was awarded jointly to Sir William Henry Bragg and William Lawrence Bragg *"for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"*

Factor de estructura

- Punto del espacio recíproco → plano hkl



circón (4/mmm)

- Punto del espacio recíproco → onda difractada (amplitud y fase)
- Onda difractada → suma de dispersiones atómicas

f_i^0

Factor de dispersión atómico

$\phi_i = 2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)$

fase

h, k y l índices del plano

x_i, y_i y z_i coordenadas fraccionarias del átomo en la celda unidad

Amplitud de la dispersión de un átomo individual: $f_i = f_i^0\, [\cos 2\pi(hx_i+ky_i+lz_i) + \mathrm{sen}\, 2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)]$

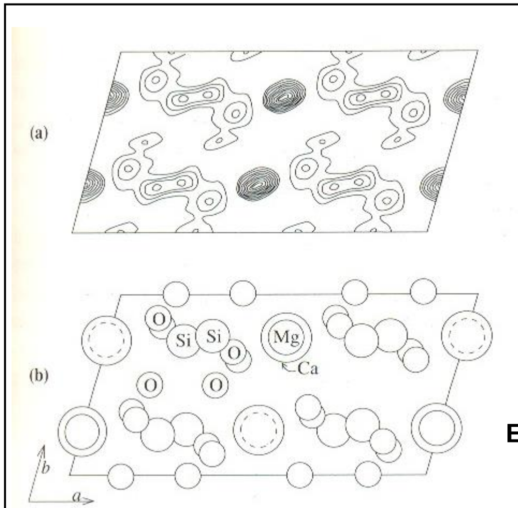
Factor de estructura (combinación amplitud y fase):

$$F_{hkl} = \Sigma f_i^0\, [\cos 2\pi(hx_i+ky_i+lz_i) + \mathrm{sen}\, 2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)]$$

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$$

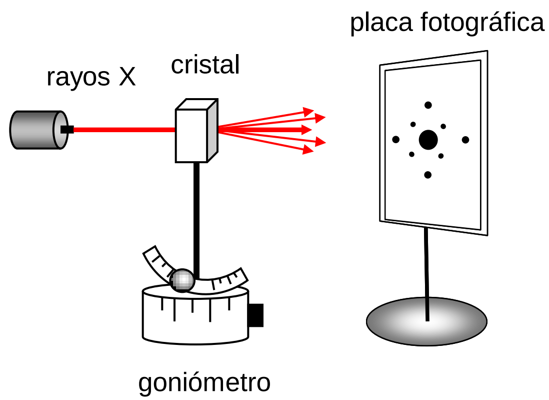
↓

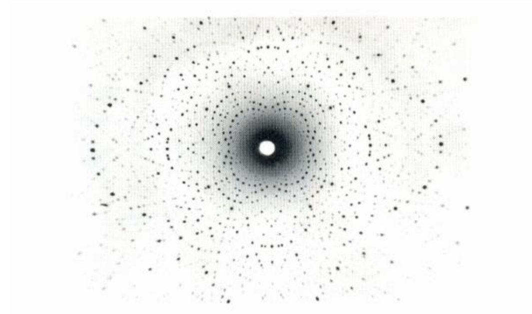
Espacios recíprocos ponderados
Posición + intensidad



Métodos de cristal único

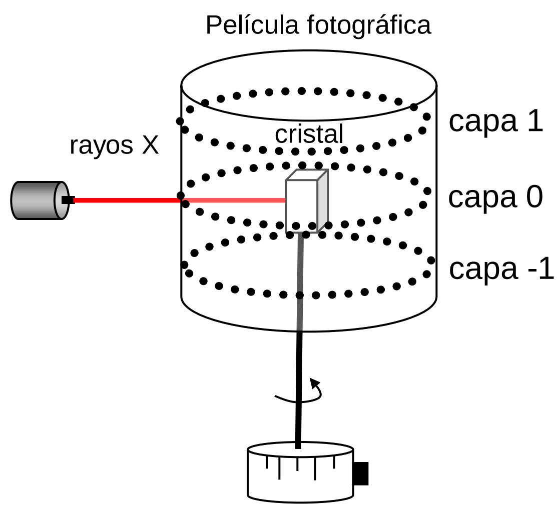
1.- Lauegramas:

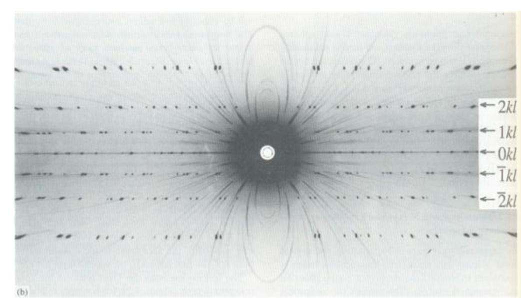




Lauegrama de circón (4/mmm)

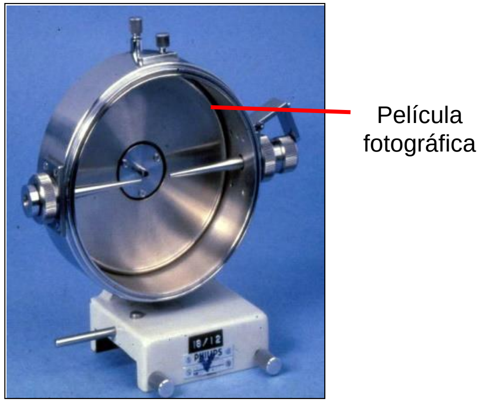
2 .-Cristal rotatorio





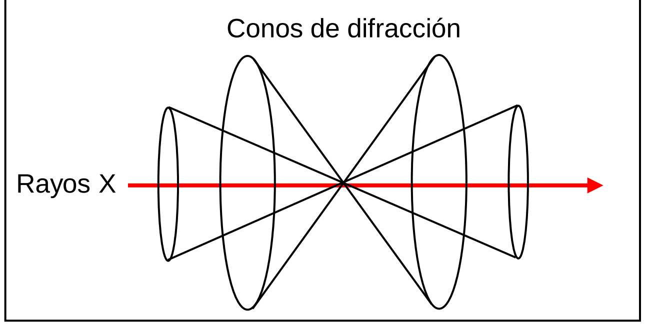
Zircón eje de rotación = a

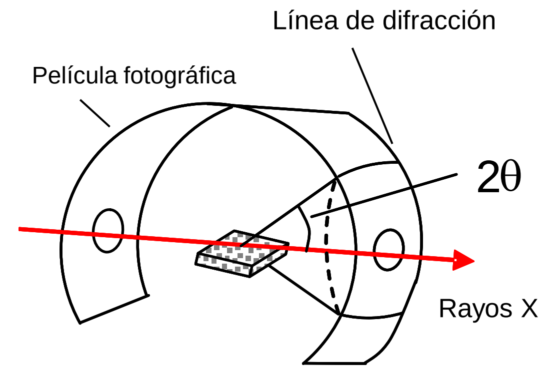
Método del polvo

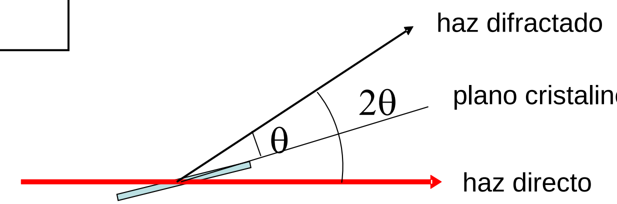


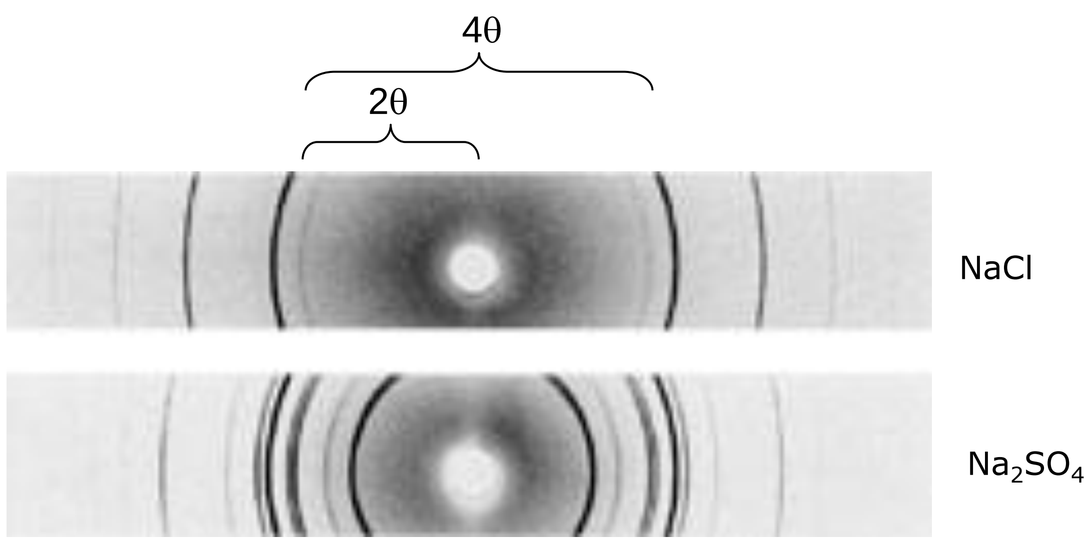
cámara Debye-Scherrer

$$2d_{hkl}\, sen\theta = \lambda$$

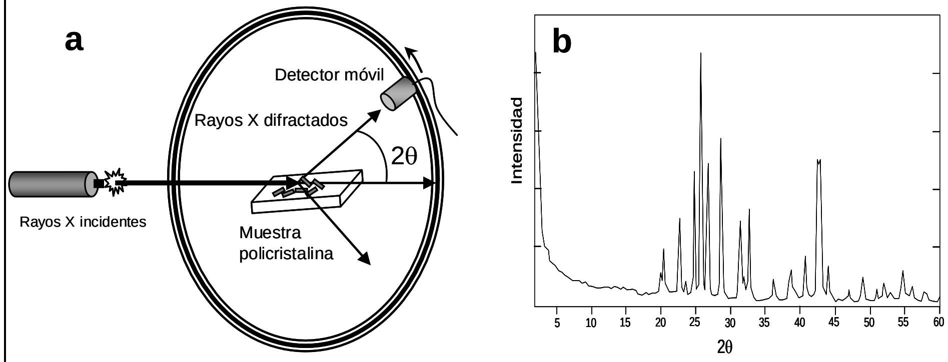








Cada diagrama de difracción de polvo es característico de cada fase mineral



esquema de difractómetro con detector móvil **difractograma**

① ② ③ ④

6-256

d	3.36	2.86	1.98	3.59	HgS ★
I/I_1	100	95	35	6	Mercury Sulfide (Cinnabar)

Rad. $CuK\alpha_1$ λ 1.5405 Filter Ni Dia.
Cut off I/I_1 Diffractometer I/I cor.
Ref. Swanson et al., NBS Circular 539, Vol. 4, 17-20 (1955)

Sys. Hexagonal S.G. $P3_1{,}_2 21$ (152,154)
a_0 4.149 b_0 c_0 9.495 A C 2.289
α β γ Z 3 Dx 8.187
Ref. Ibid.

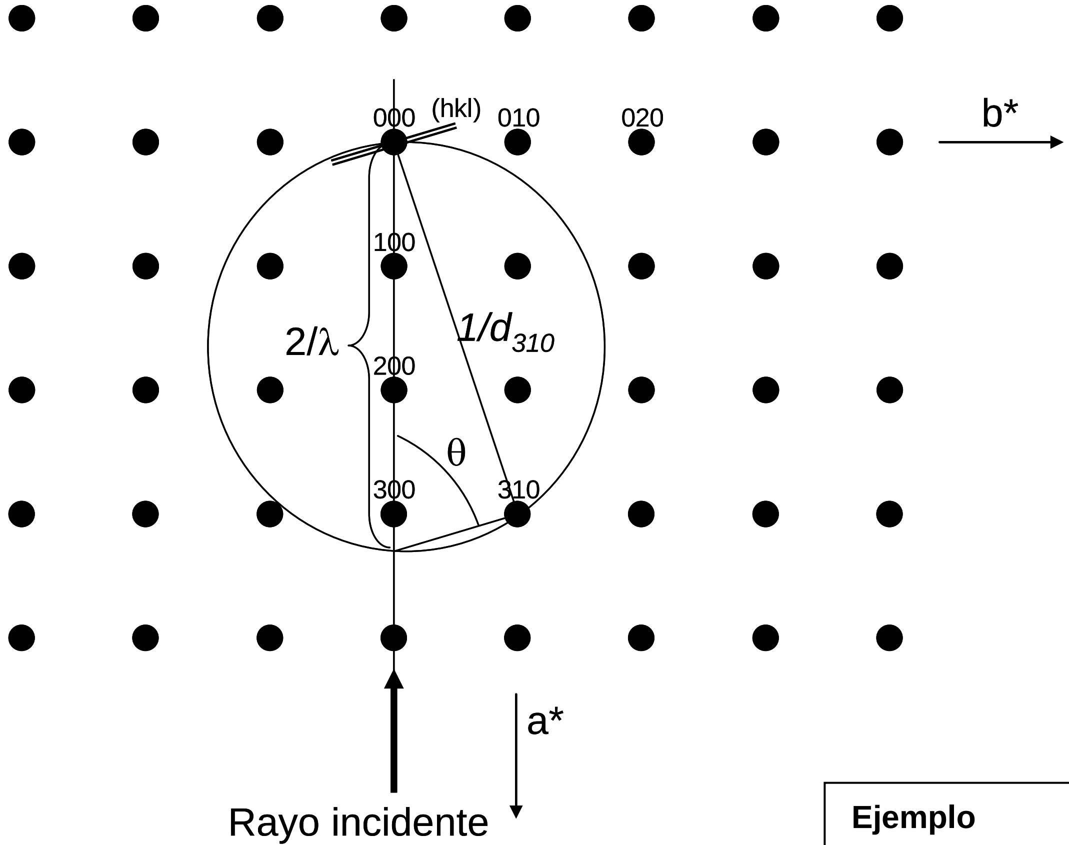
εα nωβ 2.905 εγ 3.256 Sign +
2V D 8.090 mp Color Red
Ref. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., Vol. 1

Sample from the Fisher Scientific Co.
Spect. anal.: <0.1% Al, Ca, Mg, Na; <0.01% Fe, Mn, Si; <0.001% Ag, Cu, Pb. X-ray pattern at 26°C.
The sample was annealed in sulfur atmosphere at 325°C for 2 hours and cooled slowly.
Merck Index, 8th Ed., p. 661.

d A	I/I_1	hkl	d A	I/I_1	hkl
3.59	6	100	1.258	8	116
3.359	100	101	1.248	4	213
3.165	30	003	1.1975	2	300
2.863	95	102	1.1883	4	301,206
2.375	10	103	1.1787	4	214
2.074	25	110	1.1614	4	302
2.026	12	111	1.1358	2	117
1.980	35	104	1.1271	4	108
1.900	4	112	1.1201	4	303
1.765	20	201	1.1047	6	215
1.735	25	113	1.0828	2	207
1.679	25	105	1.0693	2	304
1.583	6	006	1.0309	4	221
1.562	6	203	1.0132	2	222,305
1.433	8	204	0.9910	<1	311,208
1.401	2	115	.9859	4	223
1.358	6	210	.9753	4	312
1.344	12	211	.9599	4	217
1.305	10	212,205	.9503	4	224,313
1.269	4	107	Plus 6 reflections.		

Ficha de difracción de polvo del cinabrio

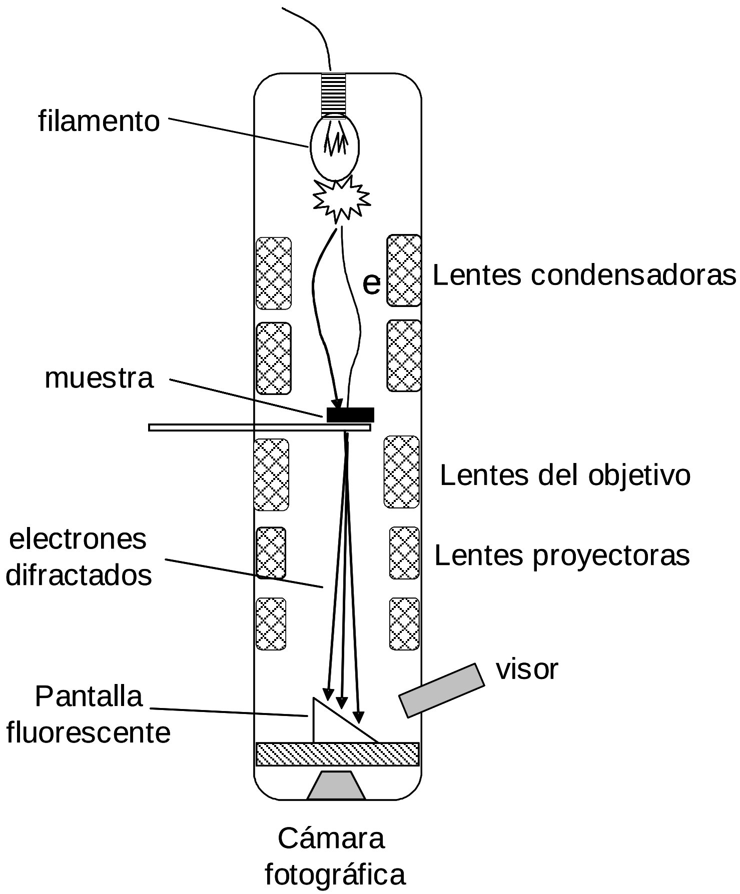
Construcción de Ewald



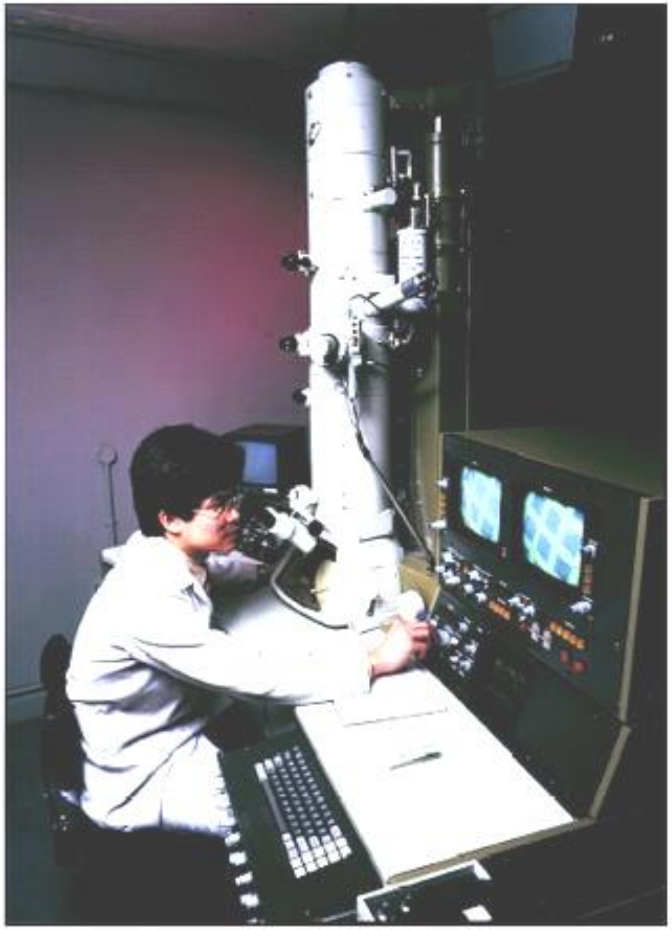
Ejemplo

$$\frac{\frac{1}{d_{310}}}{\frac{2}{\lambda}} = sen\theta \longrightarrow \frac{1}{d_{310}} = \frac{2}{\lambda} sen\theta \longrightarrow \boxed{\lambda = 2d_{310} sen\theta}$$

Difracción de electrones: microscopia electrónica de transmisión

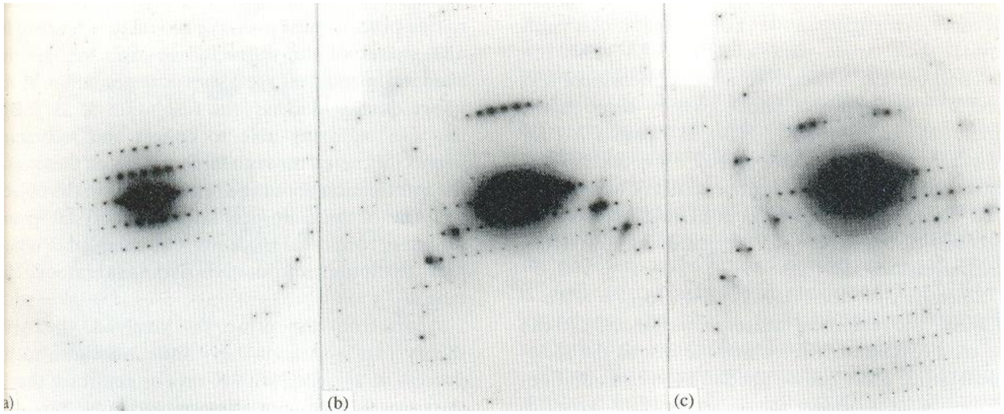


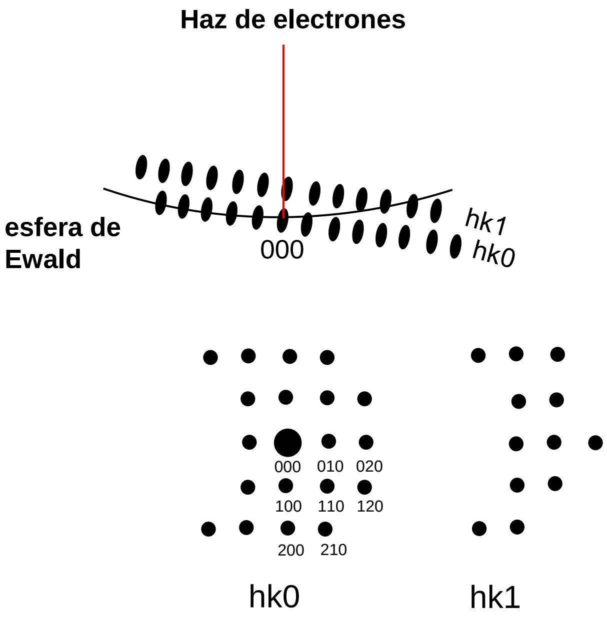
Microscopio electrónico de transmisión



Imágenes que se pueden obtener con un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

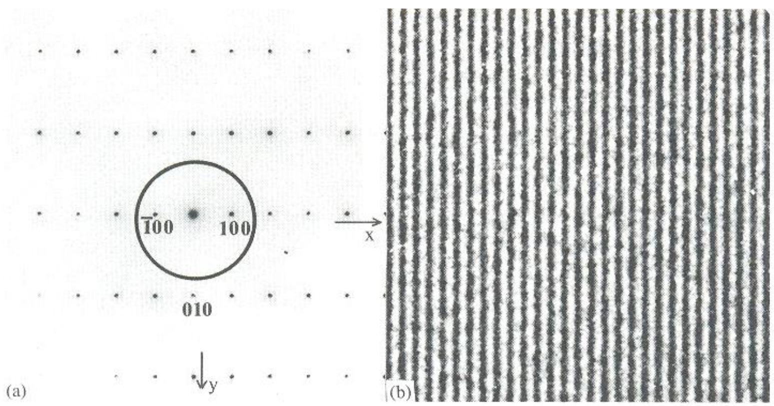
1.- Patrón de difracción de electrones (espacio recíproco)

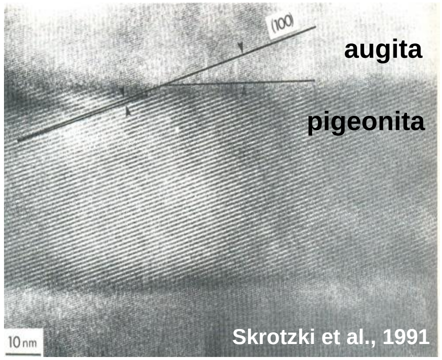




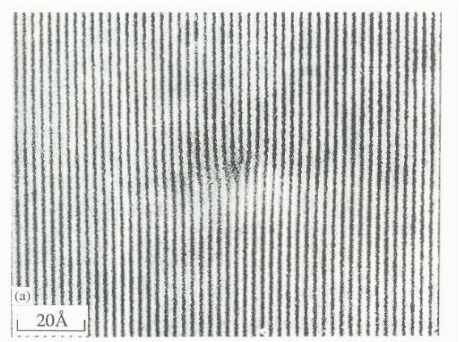
La pequeña longitud de onda de los electrones permite que varios puntos del espacio recíproco cumplan (aproximadamente) la ley de Bragg

2.- Imágenes de franjas reticulares “lattice fringes”



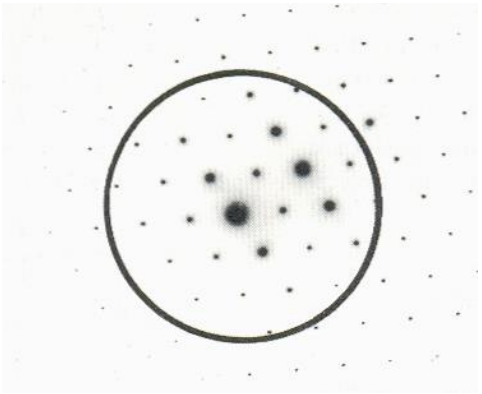


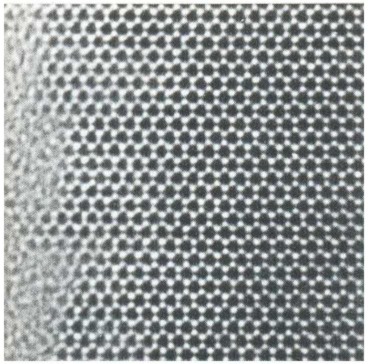
Interfase augita-pigeonita



Dislocación de filo

3.- Imágenes de alta resolución



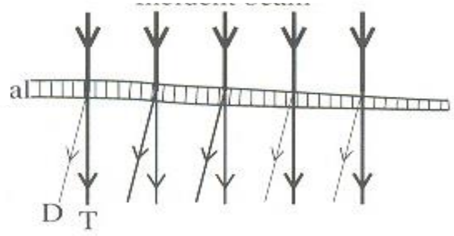


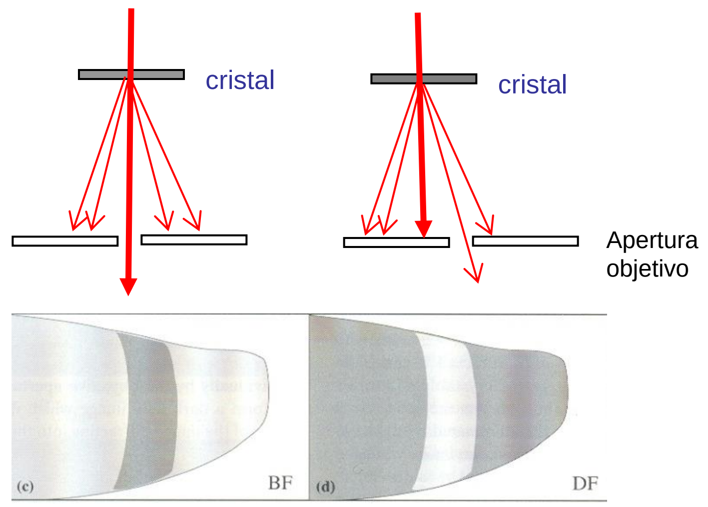
Proyección de la estructura de la cordierita a lo largo de [001]

4.- Imágenes de contraste de difracción

haz incidente

cristal





• Haz directo → imágenes de **campo claro** (Bright field (BF) images).
• Rayos difractados → imágenes de **campo oscuro** (Dark field (BF) images).

Exsolución y maclado en el sistema Feldespato K - Plagioclasa

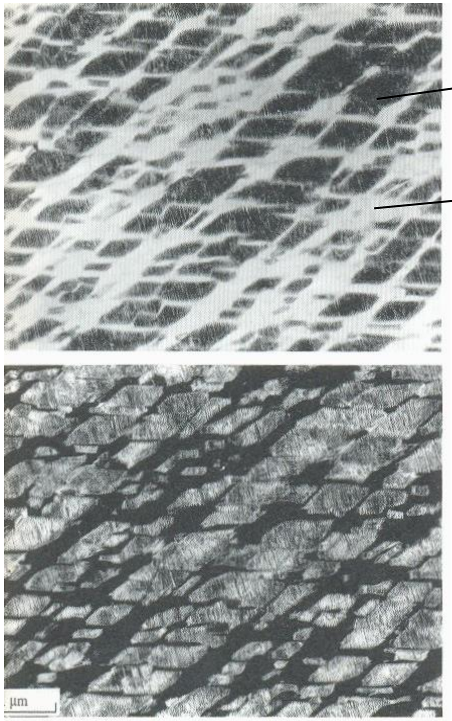
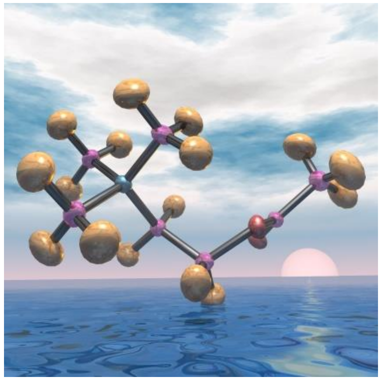


imagen de campo claro

imagen de campo oscuro

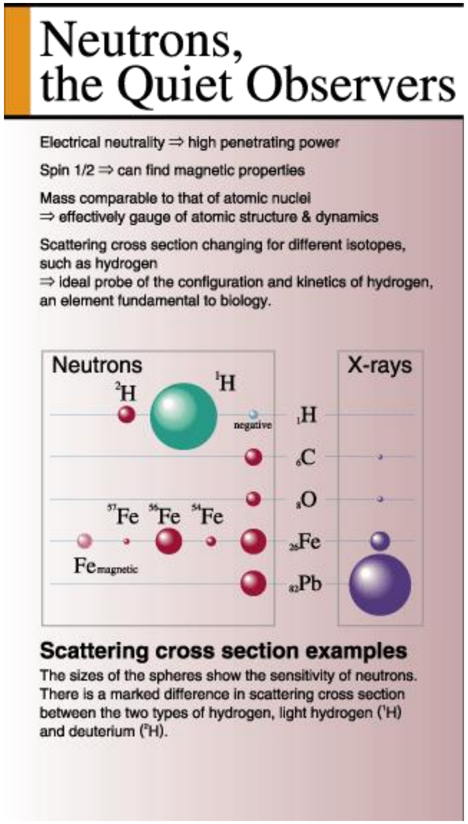
Difracción de neutrones

***Dispersión inelástica*: Parte de la energía de vibración atómica puede transmitirse a los neutrones que entran en el cristal (especialmente cuando la longitud de onda de los neutrones es similar a la de las vibraciones) → información sobre las vibraciones de las redes cristalinas.



La vibraciones atómicas se representan mediante elipsoides

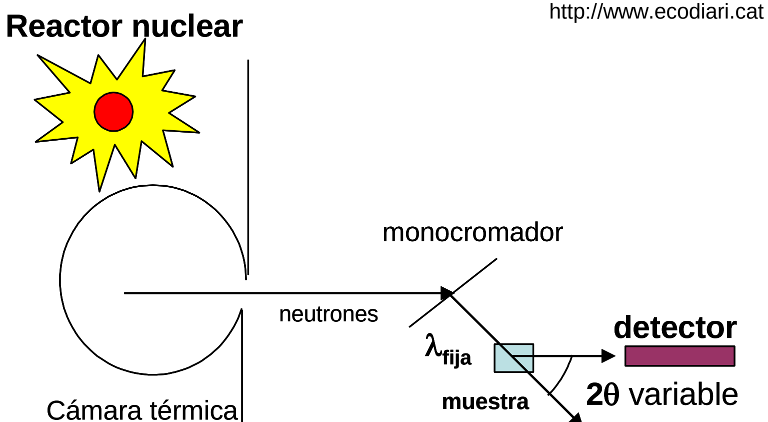
Acetylcholine (Nano-Dali) © CCLRC ISIS



Dispersión elástica: La dispersión elástica de los neutrones se emplea básicamente de la misma forma que los rayos X.

Fuentes de generación de neutrones

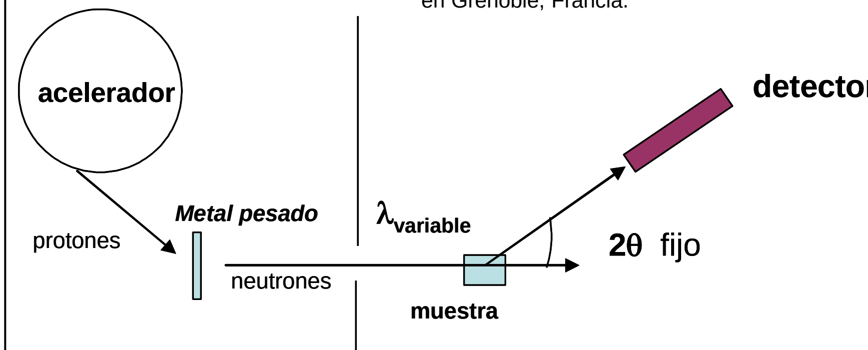
http://www.ecodiari.cat



$$sen\theta = \frac{\lambda_{fija}}{2d_{hkl}}$$

Reactor nuclear

European Synchrotron Radiation Facility
en Grenoble, Francia.



$$\lambda = 2_{dhkl}\, sen\theta_{fijo}$$

Acelerador de partículas