Difracció de raigs X

La difracció de raigs X consisteix en un procés d'interferències de la radiació difosa elàsticament pels àtoms d'una estructura cristal·lina per l'acció d'un feix incident. Així dons, en enviar un feix de raigs X sobre un cristall, hi ha algunes direccions en les quals es produeix interferència constructiva, mentre que en d'altres no. Aquest és el fenomen de la difracció per un cristall.

Convé recordar, per una millor comprensió del que segueix, que interfereixen les ones d'igual freqüència que es propaguen en la mateixa direcció (condicions de Fresnel i Aragó) i que la intensitat màxima de la ona resultant de la interferència s'assoleix quan la diferència de camí entre les dues ones és múltiple de la longitud d'ona.

> (per informació complementària sobre interferència d'ones electromagnètiques vegeu: http://www.cristalografia.info/optica/7-interferencia.pdf).

L'estudi de la difracció de raigs X es pot abordar des de dos aspectes diferents:

- la geometria: les direccions en les que té lloc la difracció depèn dels paràmetres del reticle (mida i forma de la cel·la fonamental),
- la intensitat de les ones difractades està relacionada amb les posicions i naturalesa dels àtoms en el reticle cristal·lí, és a dir, de l'estructura cristal·lina.

El text que segueix a continuació aborda la geometria de la difracció de raigs X mentre que la intensitat s'estudiarà en el capítol següent.

Equacions de Laue

Tot i que la difusió elàstica es produeix per la vibració armònica dels electrons de cada àtom, en una aproximació suficient per l'estudi de la geometria de fenomen es pot considerar que la difusió és produïda pels àtoms, de manera que cada un d'ells, en ser atrapat pel feix incident, es comportarà com un emissor de raigs X de la mateixa freqüència que el feix incident.

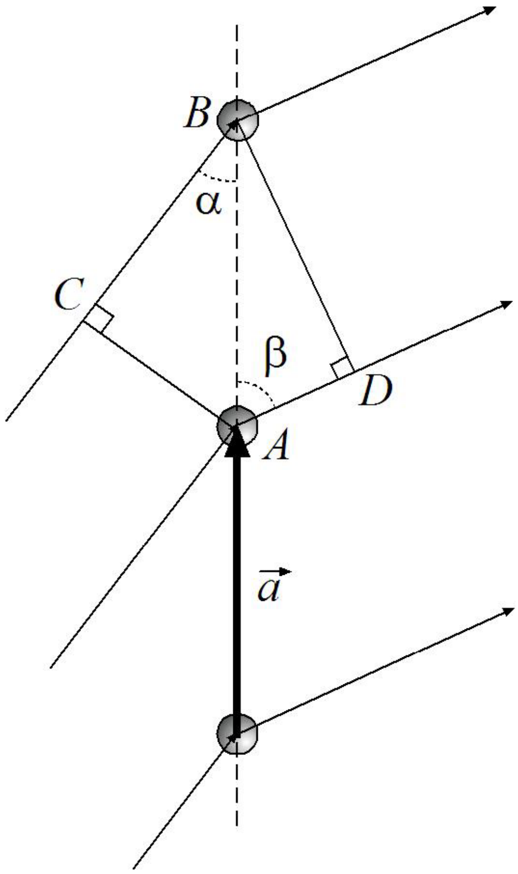

FIGURA 1

Difracció produïda per una filera reticular

Considerem una filera reticular de translació $\vec{a}$, en la que incideix un feix de raigs X de longitud d'ona λ, sota un angle d'incidència α, com es mostra a la Figura 1. Cada un dels àtoms de la filera, en ser atrapat pel feix, emet raigs X. Els que es propaguen en la mateixa direcció interferiran entre ells i ho faran constructivament aquells que la diferència de camí sigui un múltiple de la seva longitud d'ona. Per tant, els que deixen la filera sota un angle β interfereixen constructivament si:

$|AD - CB| = H\lambda$, on H és un nombre enter i

$$CB = a \cdot \cos\alpha \quad \text{i} \quad AD = a \cdot \cos\beta$$

per tant $$H\lambda = a(\cos\beta - \cos\alpha)$$

expressió que es coneix com equació de Laue.

Com que n és un nombre enter i λ i α són constants experimentals, els diferents valors de n donaran lloc a diversos valors possibles de β. D'altra banda, tots els raigs que deixen la filera sota el mateix angle β compleixen la condició de difracció, la qual cosa vol dir que totes les generatrius dels cons formant angles dels valors possibles de β seran les direccions de difracció de la filera de període $\vec{a}$ (Figura 2).

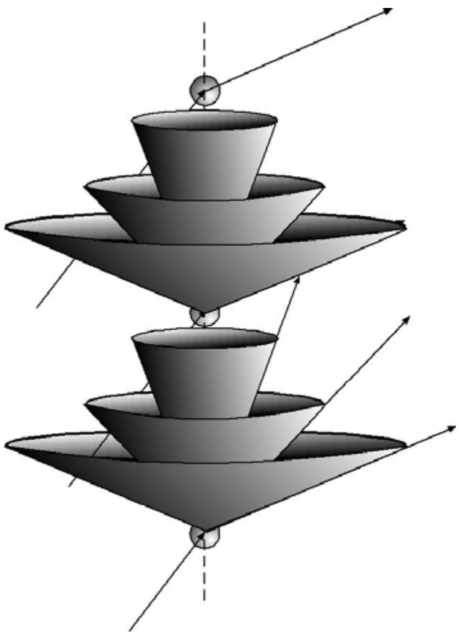

FIGURA 2

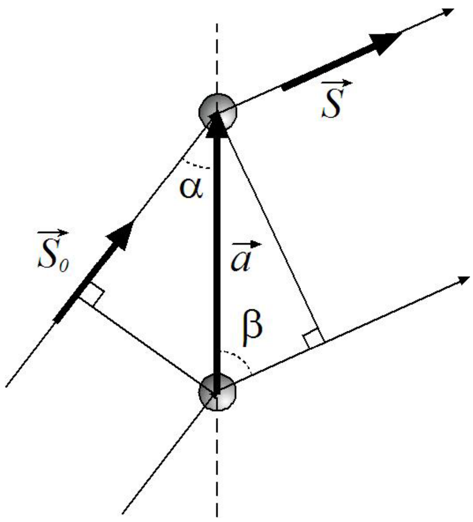

FIGURA 3

En un esquema com l'anterior (Figura 3) suposem uns vectors unitaris $\vec{S}_0$ i $\vec{S}$ en les direccions del raig incident i difractat, respectivament. Els seus productes escalars amb $\vec{a}$ són:

$$\vec{S}_0 \cdot \vec{a} = \left|\vec{S}_0\right| \cdot \left|\vec{a}\right| \cdot \cos\alpha = a \cdot \cos\alpha$$

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = \left|\vec{S}\right| \cdot \left|\vec{a}\right| \cdot \cos\beta = a \cdot \cos\beta$$

per tant, es pot reescriure l'equació de Laue com una expressió vectorial:

$$\vec{a} \cdot \left(\vec{S}_0 - \vec{S}\right) = H\lambda$$

<u>Difracció produïda per un pla reticular</u>

Es pot imaginar un pla reticular format per dues fileres conjugades de períodes $\vec{a}$ i $\vec{b}$, en el qual incideix un feix de raigs X que forma sengles angles α_1 i α_2 amb aquestes fileres reticulars. Difractaran els raigs que compleixin el següent sistema d'equacions de Laue per les dues fileres

$$\left.\begin{aligned} a \cdot (\cos\beta_1 - \cos\alpha_1) = H\lambda \\ b \cdot (\cos\beta_2 - \cos\alpha_2) = K\lambda \end{aligned}\right\} \quad \text{on } H \text{ i } K \text{ són nombres enters}$$

L'expressió vectorial d'aquest sistema és:

$$\left.\begin{aligned} \vec{a} \cdot \left(\vec{S}_0 - \vec{S}\right) = H\lambda \\ \vec{b} \cdot \left(\vec{S}_0 - \vec{S}\right) = K\lambda \end{aligned}\right\}$$

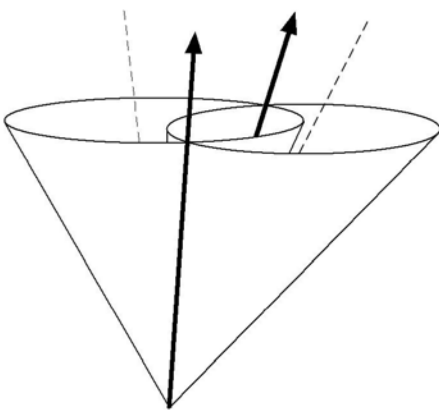

FIGURA 4

Els raigs difractats amb major amplitud, els que compleixen l'anterior sistema d'equacions, correspondran a les direccions de les generatrius que tenen en comú els cons de Laue d'ambdues fileres conjugades que formen el pla (Figura 4).

Difracció produïda per un reticle tridimensional

El reticle es poc considerar format a partir de tres fileres fonamentals de períodes $\vec{a}$, $\vec{b}$ i $\vec{c}$ i, per tant, les direccions de difracció seran les que compleixin el sistema format per les equacions de les tres fileres:

$$\left.\begin{aligned} a\cdot(\cos\beta_1-\cos\alpha_1)&=H\lambda\\ b\cdot(\cos\beta_2-\cos\alpha_2)&=K\lambda\\ c\cdot(\cos\beta_3-\cos\alpha_3)&=L\lambda \end{aligned}\right\}$$

i les corresponents expressions vectorials són:

$$\left.\begin{aligned} \vec{a}\cdot\left(\vec{S}_0-\vec{S}\right)&=H\lambda\\ \vec{b}\cdot\left(\vec{S}_0-\vec{S}\right)&=K\lambda\\ \vec{c}\cdot\left(\vec{S}_0-\vec{S}\right)&=L\lambda \end{aligned}\right\}$$

H, K i L són nombres enters, sense cap altre limitació. Es pot extreure el seu factor comú (que pot ser 1), de manera que:

$$H=nh;\quad K=nk,\quad L=nl$$

i l'anterior sistema d'equacions queda:

$$\left.\begin{aligned} \vec{a}/h\cdot\left(\vec{S}_0-\vec{S}\right)&=n\lambda \qquad (1)\\ \vec{b}/k\cdot\left(\vec{S}_0-\vec{S}\right)&=n\lambda \qquad (2)\\ \vec{c}/l\cdot\left(\vec{S}_0-\vec{S}\right)&=n\lambda \qquad (3) \end{aligned}\right\}$$

Restant les equacions anteriors fent (1)-(2); (1)-(3) i (2)-(3), resulta un nou sistema:

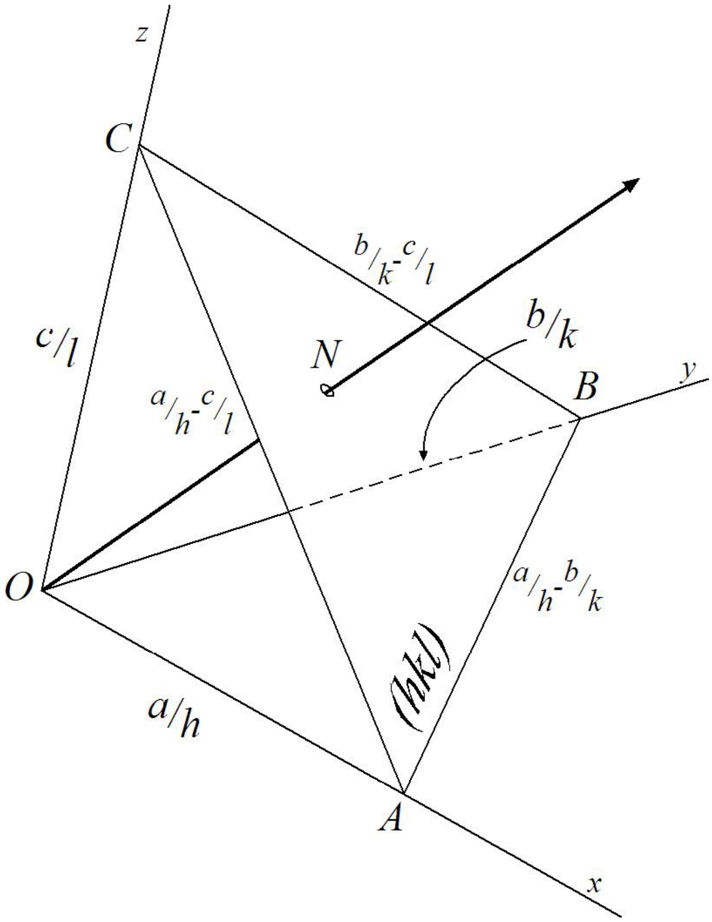

FIGURA 5

$$\left.\begin{array}{l}\left(\dfrac{\vec{a}}{h}-\dfrac{\vec{b}}{k}\right)\cdot\left(\vec{S}_0-\vec{S}\right)=0\\ \left(\dfrac{\vec{a}}{h}-\dfrac{\vec{c}}{l}\right)\cdot\left(\vec{S}_0-\vec{S}\right)=0\\ \left(\dfrac{\vec{b}}{k}-\dfrac{\vec{c}}{l}\right)\cdot\left(\vec{S}_0-\vec{S}\right)=0\end{array}\right\}$$

és a dir, que el vector $(\vec{S}-\vec{S}_0)$ és perpendicular als vectors $\left(\dfrac{\vec{a}}{h}-\dfrac{\vec{b}}{k}\right)$, $\left(\dfrac{\vec{a}}{h}-\dfrac{\vec{c}}{l}\right)$ i $\left(\dfrac{\vec{b}}{k}-\dfrac{\vec{c}}{l}\right)$

Com que h, k i l són nombres enters i primers entre ells, els vectors $\vec{a}/h$, $\vec{b}/k$ i $\vec{c}/l$ són les interseccions del pla *(hkl)* més proper a l'origen amb les fileres reticulars fonamentals *[001]*, *[010]* i *[001]*, respectivament (Figura 5).

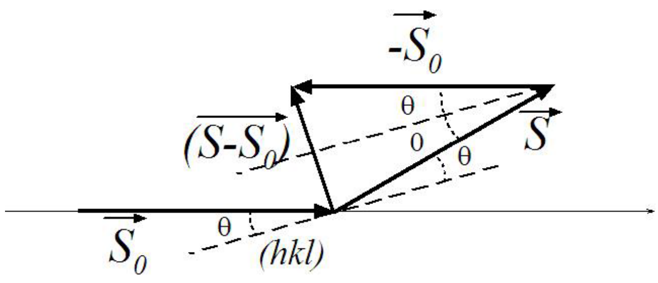

FIGURA 6

D'altra banda, el mòdul del vector $(\vec{S}-\vec{S}_0)$ es pot deduir fent una construcció com la que es mostra a la Figura 6, d'on es dedueix que:

$$(\vec{S}-\vec{S}_0)=\vec{u}\cdot 2\cdot\sin\theta$$

on $\vec{u}$ és un vector unitari en la direcció de $(\vec{S}-\vec{S}_0)$.

Aleshores, les equacions (1), (2) i (3) queden transformades de la següent manera:

$$\vec{a}/h \cdot \vec{u} \cdot \sin\theta = \vec{b}/k \cdot \vec{u} \cdot \sin\theta = \vec{c}/l \cdot \vec{u} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

on $\vec{a}/k$ és la distància ON entre l'origen i el pla *(hkl),* és a dir d_{hkl} i, per tant,

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

que es pot escriure

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

equació que equival a la solució simultània de les tres equacions de Laue i que es coneix com a equació de Bragg i és la que controla la geometria de la difracció. Si, a més, es considera que d_{hkl} és l'invers del mòdul d'un vector del reticle recíproc i, per tant, s'admet que poden existir ternes de h, k i l que no siguin primers entre ells, l'equació de Bragg es pot escriure de la següent manera

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

Observant la figura anterior es veu que aquesta equació es compleix quan el vector $(\vec{S} - \vec{S}_0)$ es perpendicular al pla *(hkl)* i el fenomen té la mateixa geometria que la reflexió òptica, d'aquí que la difracció produïda pel pla *(hkl)* en una determinada direcció s'anomeni també *reflexió hkl*.

Cal fer notar que, d'acord amb la normativa internacionalment acceptada, la reflexió *hkl* s'expressa sense parèntesis, contràriament al pla *(hkl)* que sí porta parèntesi, o la filera *[hkl]* que s'expressa entre claudàtors.

Esfera d'Ewald

Ewald va imaginar una construcció geomètrica per determinar gràficament les solucions de l'equació de Bragg, que es coneix com esfera d'Ewald.

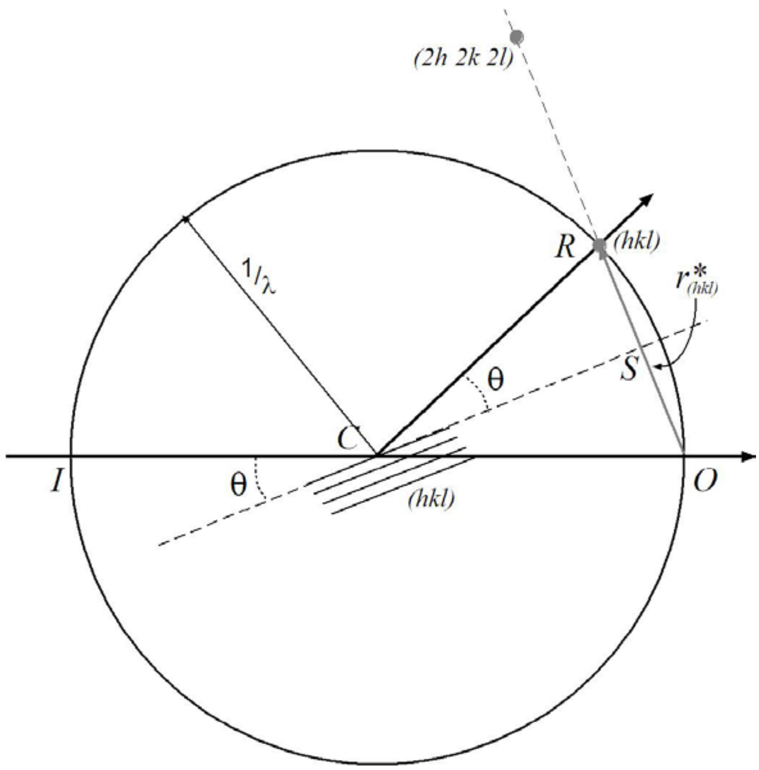

FIGURA 7

Com s'ha representat a la Figura 7, un raig X segueix la trajectòria IO i al punt C incideix sobre els plans *(hkl)* d'un cristall. Amb centre en C es traça una esfera de radi proporcional a 1/λ. Centrada en O, sortida del raig, es dibuixa el reticle recíproc orientat com el cristall, amb el mateix criteri de proporcionalitat que l'usat per dibuixar l'esfera. Per tant, el vector r^*_{hkl} es situa en una filera perpendicular als plans *(hkl)* del cristall. Si es gira el cristall al voltant d'un eix perpendicular al pla del dibuix que passa per C, la filera del reticle recíproc que conté el vector r^*_{hkl} i els seus múltiples ($r^*_{nh\ nk\ nl}$), girarà solidàriament. El que preveu la construcció ideada per Ewald és que cada cop que un nus del reticle recíproc es situï sobre l'esfera, per aquell punt es produirà un raig difractat CR.

Si s'analitza el triangle isòsceles CRO de la figura 7, s'observa que, per construcció $CO = CR = {}^1\!/_\lambda$, alhora OR és perpendicular a la traça CS del pla *(hkl),* que divideix el triangle en dues meitats simètriques (COS i CRS). Per construcció, $RS = {}^1\!/_{2d_{hkl}}$, l'angle $RCS = \theta_{hkl}$ i $CR = {}^1\!/_\lambda$, per tant

$$\sin\theta_{hkl} = \frac{RS}{CR},$$

i substituint RS i CR pels seus valors queda:

$$\sin\theta_{hkl} = \frac{d_{hkl}/2}{1/\lambda} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}},$$

que es pot reescriure com

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

que és l'equació de Bragg, que es compleix quan un nus del reticle recíproc està sobre l'esfera d'Ewald, com es pretenia demostrar. Òbviament, els nusos corresponents als vectors de mòdul superior a 2/λ no difractaran perquè no tocaran mai l'esfera i, en termes de l'equació de Bragg, aquesta no es compleix perquè el valor calculat pel sinus seria superior a la unitat.