

# DIFRACCIÓ DE RAIGS X

**Màrius Vendrell**

*[www.cristalografia.info](http://www.cristalografia.info)*

## Introducció

Els raigs X van ser descoberts el 1895 per Röntgen mentre investigava sobre l'ús dels tubs de raigs catòdics. Va trobar una radiació per ell desconeguda i per això la va nomenar "X". Va trobar que es propagaven en línia recta, podien impressionar una placa fotogràfica, no es desviaven amb camps magnètics o elèctrics i tenien una gran capacitat de penetració, però no va poder-ne determinar la naturalesa.

De fet, els treballs que han donat importància als raigs X aplicats a la Cristal·lografia no estaven encaminats a l'estudi dels cristalls, sinó a conèixer la naturalesa d'aquesta radiació. A primers del segle vint, Laue tractava de demostrar que els raigs X eren una radiació electromagnètica de longitud d'ona molt més petita que la llum visible i per això va fer servir cristalls (els quals es suposava que eren periòdics) com reticle de difracció. Aquest intent no va servir per demostrar si els raigs X eren una radiació electromagnètica o no, que es va demostrar per altres camins, però en canvi va representar un pas transcendental per l'estudi de la matèria cristal·lina.

L'impuls important el va donar W.L. Bragg poc després dels assaigs de Laue, ell va aprofitar els espectres de difracció per a l'anàlisi de les estructures cristal·lines. Ara se sap que els raigs X són una radiació electromagnètica de longitud d'ona del mateix ordre de magnitud que les distàncies interatòmiques (entre 0.5 i 10 Å) i la xarxa cristal·lina pot difractar-los. Com que la difracció depèn d'aquestes distàncies i de la seva periodicitat, coneixent els paràmetres experimentals podem obtenir informació sobre el cristalls.

Així doncs, la difracció dels raigs X pels cristalls permet, per una banda investigar el propi cristall i determinar-ne la simetria i l'estructura i per altre, si es disposa d'un patronatge prou important, identificar aquests cristalls, tècnica que ha esdevingut rutinària en molts camps de la Química, la Geologia, etc.

## **Interacció amb la matèria**

A part de la difracció que es desenvoluparà més extensament en aquest text, quan la radiació X incideix sobre un cos qualsevol es produeixen una sèrie de fenòmens, alguns dels quals es descriuen aquí perquè tenen alguna importància en l'estudi de la difracció. Per tant, no es planteja una secció exhaustiva de descripció d'allò que succeeix entre els raigs X i la matèria, sinó una breu descripció dels processos més significatius a efectes de la comprensió d'aquest text.

### Fluorescència

Els raigs X són una radiació d'alta energia i elevat poder de penetració. Quan interaccionen amb qualsevol substància arrenquen electrons dels diversos orbitals dels àtoms i creen "forats" que són immediatament reomplerts per electrons procedents d'orbitals de major energia del propi àtom. Aquests, alhora, alliberen part de la seva energia (la diferència entre la de l'orbital de partida i del d'arribada) en forma de radiació electromagnètica, d'energies discretes compreses entre els raigs X i l'infraroig. En compliment del primer principi de la Termodinàmica, la radiació emesa ha de ser d'una energia menor que la radiació excitant (o primària) i, per tant, de longituds d'ona més llargues que la radiació excitant. Això vol dir que la part de raigs X emesa com a fluorescència no pot tenir energies superiors a l'excitació.

Com que les diferències d'energies entre els diferents nivells energètics dels àtoms són discretes (fixes per a cada àtom en cada substància), l'emissió únicament està formada per determinades freqüències, que corresponen precisament a les diferències energètiques entre nivells atòmics.

Aquesta emissió, produïda per l'excitació amb una radiació electromagnètica, es coneix com a fluorescència i com que les seves energies són característiques dels àtoms que formen el cos excitat, es pot aprofitar com a tècnica d'anàlisi química dels elements que formen una determinada mostra.

### Difusió de Rayleigh (o elàstica)

Com que la radiació X és una ona electromagnètica, porta associat un camp elèctric variable segons la freqüència de la radiació. Quan aquest camp arriba a una partícula carregada la desplaça segons la seva càrrega positiva o negativa i aquesta partícula entra en vibració seguint la freqüència de l'ona excitant.

(per a més detalls sobre interacció entre ones i matèria vegeu <http://www.cristallografia.info/optica/4-interacció.pdf>)

Els nuclis dels àtoms són massa grans per seguir la freqüència d'oscil·lació del camp elèctric però, en canvi, la poca massa dels electrons els permet vibrar amb el mateix període que l'ona incident. En aquestes condicions (una partícula carregada oscil·lant) cada electró es converteix en un dipol que emet energia en forma de radiació electromagnètica de la freqüència de la seva oscil·lació. És a dir, cada electró es converteix en una font de radiació X de la mateixa freqüència que la incident però d'intensitat molt menor. És el que es coneix com difusió de Rayleigh, coherent o elàstica i és la que donarà lloc a la difracció dels raigs X en el cas d'estructures periòdiques.

### Difusió de Compton (o inelàstica)

Aquesta difusió comporta un canvi de longitud d'ona i la radiació emesa és de menor energia que la incident. La diferència d'energies entre ambdues, que no es pot perdre, és acumulada per l'àtom en forma de vibració residual, canvis d'estats energètics, etc. Es tracta de la difusió de Compton, inelàstica o incoherent. La seva intensitat és molt més petita que la difusió de Rayleigh i provoca un fons de radiació contínua.

### Absorció

Quan un feix de raigs X d'intensitat  $I_0$  travessa un cos, surt per la banda oposada a l'entrada amb menor intensitat, fenomen que es pot expressar amb la clàssica equació:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

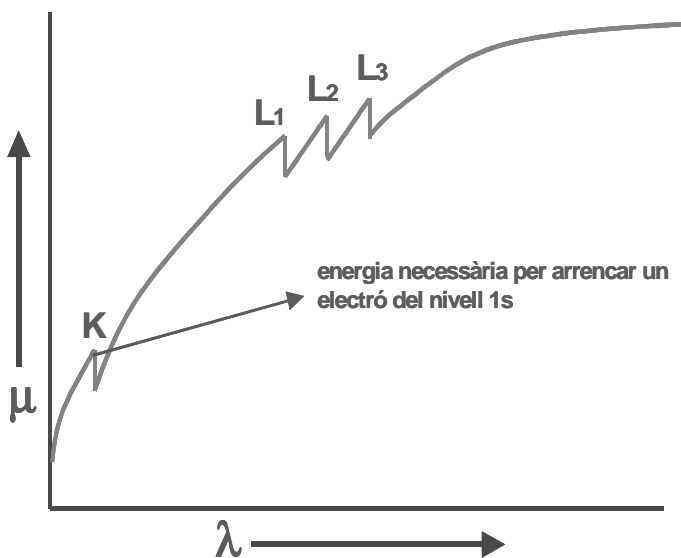
on  $I_0$  és la intensitat incident,  $I$  la final,  $\mu$  el coeficient d'absorció lineal i  $x$  el gruix travessat.

El coeficient d'absorció depèn de la composició del cos travessat i de les seves condicions físiques (estructura cristal·lina, pressió, estat de la substància – líquida, sòlida, gasosa -, etc.). Per això és més pràctic fer servir un coeficient independent d'aquests paràmetres i que es pot deduir fer intervenir la densitat ( $\rho$ )

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot x \rho}$$

on l'expressió  $\mu/\rho$  es coneix com a coeficient d'absorció màssic (característic de cada element i longitud d'ona incident), mentre  $x \cdot \rho$  és la massa per unitat d'àrea de la mostra. Com que, en general, les substàncies no estan formades per un únic element, si les fraccions de pes de cada element d'una mostra són  $p_i$ , els coeficients d'absorció màssic per una determinada longitud d'ona són

$$\frac{\mu}{\rho} = p_i \left( \frac{\mu}{\rho_i} \right).$$



La dispersió del coeficient d'absorció màssic del bari respon a una figura com la que es mostra. La corba presenta discontinuïtats a 0.37Å, 2.068Å, 2.204Å i 2.363Å, que corresponen a 37.43KeV, 5.99KeV, 5.63KeV i 5.25KeV respectivament. Aquestes són les energies necessàries per arrencar electrons de les capes K, L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub> i L<sub>III</sub> dels àtoms de bari i per això els pics d'absorció es denominen amb aquestes lletres.

## Producció de raigs X

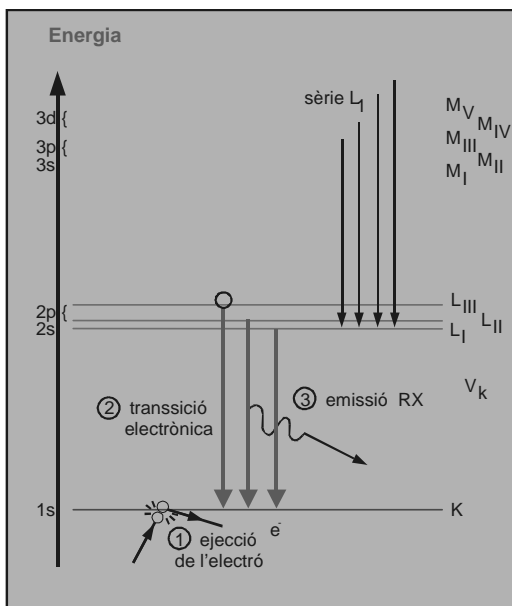
Els raigs X que s'utilitzen en els diversos equip experimentals es produeixen, normalment, pel bombardeig d'una placa d'un metall amb electrons accelerats. Si es fan impactar electrons a gran velocitat sobre un cos, aquests penetren profundament en els àtoms que el formen i arrenquen electrons dels nivells inferiors (K, L, etc.). Els forats creats són immediatament omplerts per electrons procedents dels nivells d'energia superior (és un procés idèntic al descrit anteriorment per la fluorescència), que alliberen la diferència d'energia en forma de radiació electromagnètica.

Sigui  $\Delta E$  la diferència d'energia entre dos nivells (L i K, per exemple), la freqüència ( $\nu$ ) emesa per aquest salt electrònic, d'acord amb la condició de freqüència d'Einstein és:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad \text{on } h \text{ és la constant de Planck}$$

com que  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ , l'expressió anterior queda:

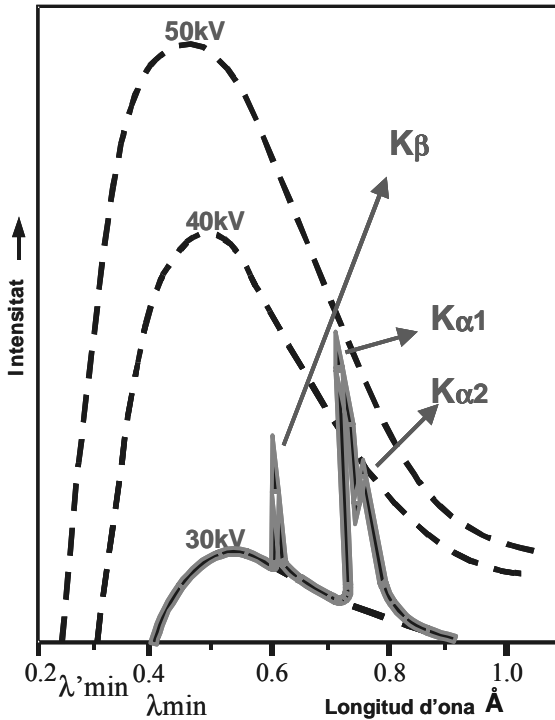
$$\frac{c}{\lambda} = \frac{\Delta E}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{c \cdot h}{\Delta E}$$



Esquema dels salts energètics que tenen lloc en excitar un àtom i arrencar un electró dels orbitals interns

i com que  $c$  i  $h$  són constants, la longitud d'ona de la radiació X emesa només depèn la diferència d'energia entre els orbitals implicats. Per una major diferència d'energia la longitud emesa serà menor i viceversa.

Com que les diferències d'energies entre orbitals són discretes, l'emissió produïda per un bombardeig d'electrons estarà formada per una sèrie de línies de longituds d'ona característiques de cada tipus d'àtom, és el que es coneix com "espectre característic". Les línies d'aquest espectre es denominen amb la lletra del nivell excitat i un



Espectre característic format pels pics d'emissió K, més el fons de radiació contínua, que s'ha representat per a diferents corrents d'acceleració (30 kV, 40kV i 50kV).

subíndex segons el nivell d'on els electrons procedeixen, així les radiacions emeses per electrons que arriben a la capa K s'anomenen K,  $K_{\alpha 1}$  i  $K_{\alpha 2}$  les que corresponen a salts des dels nivells  $L_I$  i  $L_{II}$ ,  $K_{\beta}$  des del nivell M, etc.

A més, existeix un fons de radiació contínua produïda per col·lisions entre electrons i els nuclis i per altres que són frenats per altres mecanismes, l'energia dels quals es transforma parcialment en calor i parcialment en raigs X. Com que aquests impactes són aleatoris, l'efecte és un fons continu de radiació, on la longitud d'ona més petita depèn de l'energia del feix d'electrons, segons l'expressió:

$$\lambda_s = \frac{12.4}{V}$$

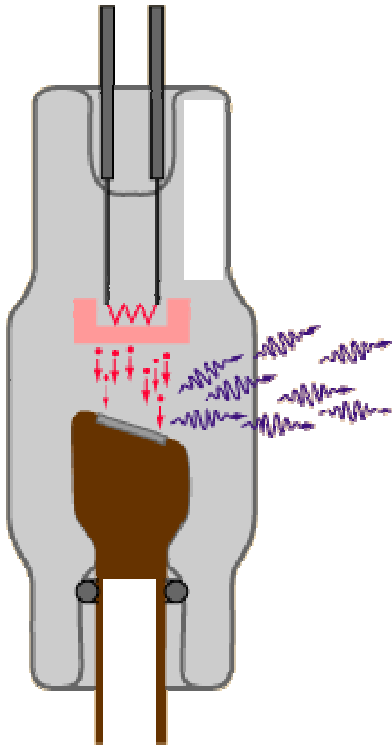
on  $V$  és el voltatge usat per accelerat els electrons.

## Tub de raigs X

Un tub per produir raigs X consta dels següents elements:

- una base metàl·lica refrigerada que suporta la placa metàl·lica (ànode) que serà bombardejada pels electrons,
- un filament que es posa incandescent mitjançant el pas d'un corrent elèctric de pocs mA,
- un sistema elèctric que estableix una diferència de potencial d'alguns KV entre l'ànode i el filament,
- un tub que tanca el conjunt, en el que es fa el buit per evitar que es cremi el filament i que té dos o quatre finestres de beril per permetre la sortida dels raigs X emesos pel càtode.

Amb aquesta disposició, si es fa passar un corrent elèctric pel filament, aquest es posa incandescent i emet electrons, que la diferència de potencial amb el ànode accelera contra aquest i es produeix l'emissió de raigs X en totes direccions. Per evitar l'escalfament del ànode degut als electrons que impacten amb els nuclis, el bloc metàl·lic que el suporta té un circuit de refrigeració.



Esquema d'un tub de raigs X.

Amb aquest sistema de producció, les longituds d'ona de la radiació emesa depèn del metall que forma l'ànode, per això es descriu l'ànode pel metall i es parla de "tubs de coure, de wolframí, de crom", etc. Per bé que, com s'explicarà seguidament, només alguna de les freqüències emeses pel tub s'aprofiten per produir la difracció.

D'altra banda, les condicions d'excitació del filament (la intensitat del corrent que s'hi fa passar) i la diferència de potencial entre aquest i l'ànode condicionen la qualitat del feix emès (intensitat, fons de radiació, etc.).

### Filtres per a raigs X

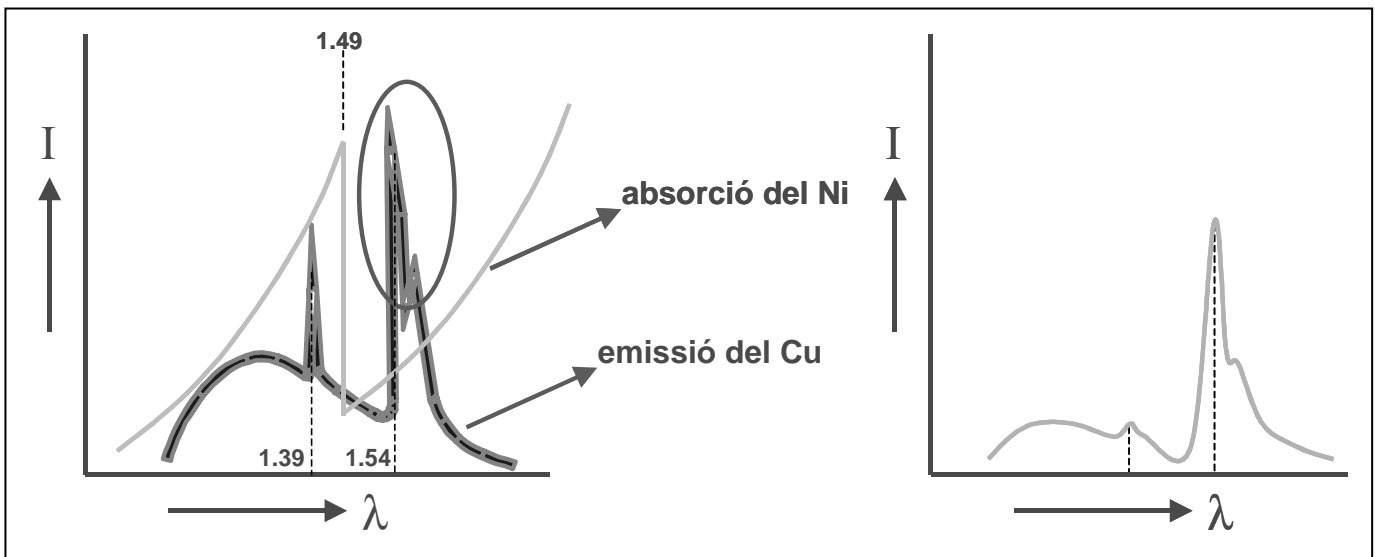
L'emissió del tub consta d'un espectre format per diverses línies de certes longituds d'ona, normalment el doblet  $K_{\alpha 1+2}$  i la  $K_{\beta}$ , més el fons de radiació contínua. Per la majoria dels usos es necessita una radiació el més monocromàtica possible, de manera que l'emissió del tub ha de ser filtrada per obtenir una radiació més adequada a les necessitats.

Per això es poden fer servir làmines metàl·liques d'un metall de número atòmic immediatament inferior al del ànode. Com s'ha vist, la discontinuïtat en la dispersió de l'absorció correspon a l'energia que emetria el nivell corresponent. Per exemple, la línia  $K_{\alpha}$  del coure té una longitud d'ona 1.54Å, mentre que la del Ni és 1.49Å, així doncs es



pot usar una plaqueta de níquel per filtrar l'emissió d'un ànode de coure. A la figura es mostren superposats l'espectre d'emissió del coure i la dispersió de l'absorció del níquel. Com que la màxima absorció es produeix a la zona d'emissió de la  $K_{\beta}$ Cu, la intensitat d'aquesta línia queda molt disminuïda, així com part del fons de radiació contínua, de manera que s'obté una radiació filtrada fortament monocromàtica respecte de l'emesa directament pel tub.

Aquests no són els únics filtres que s'utilitzen en els treballs amb raigs X. De fet per obtenir una radiació monocromàtica, sense radiació de fons ni residuals d'altres línies, se solen usar filtres basats en el fenomen de la difracció de raigs. Òbviament, a aquesta alçada del text no sembla prudent introduir l'explicació d'aquests filtres en aquest punt.



## 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 doncs, 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 Arago) 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.

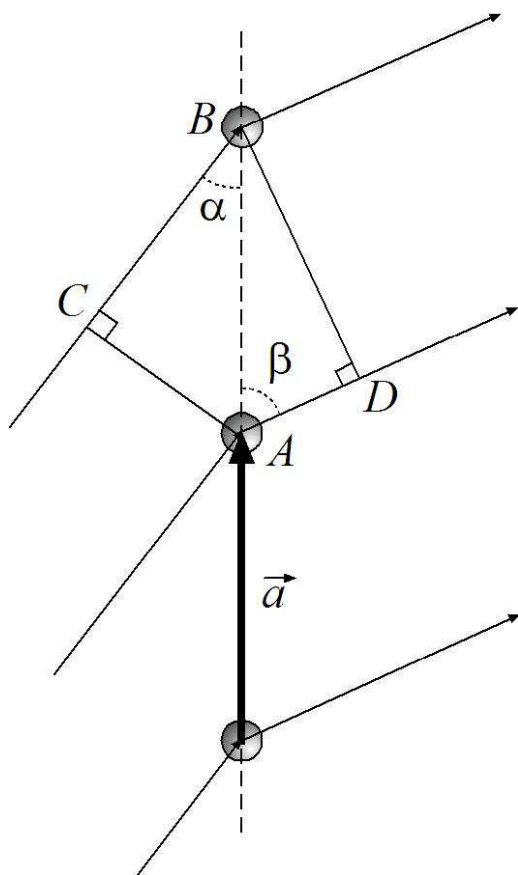


FIGURA 1

### 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  $\lambda$ , sota un angle d'incidència  $\alpha$ , 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  $\beta$  interfereixen constructivament si:

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

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

$$\text{per tant} \quad H\lambda = a(\cos \beta - \cos \alpha)$$

expressió que es coneix com equació de Laue.

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

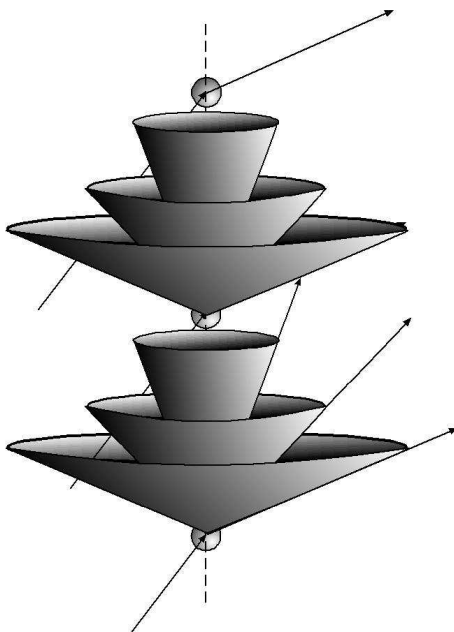


FIGURA 2

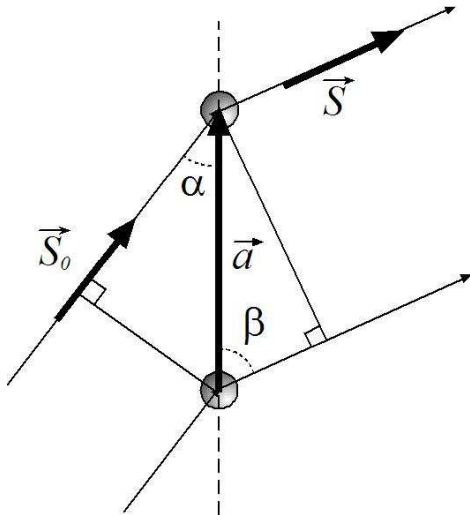


FIGURA 3

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:

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

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

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

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

Difracció produïda per un pla reticular

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  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  amb aquestes fileres reticulars. Difractaran els raigs que compleixin el següent sistema d'equacions de Laue per les dues fileres

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

L'expressió vectorial d'aquest sistema és:

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

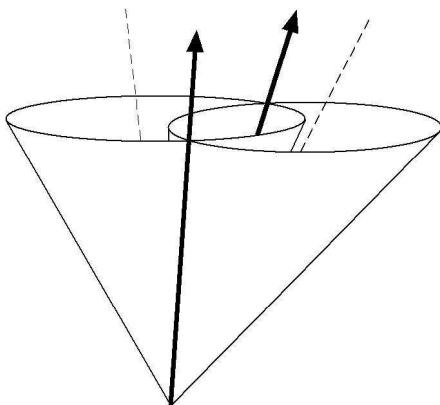


FIGURA 4

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 pot 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:

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

$H$ ,  $K$  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:

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

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

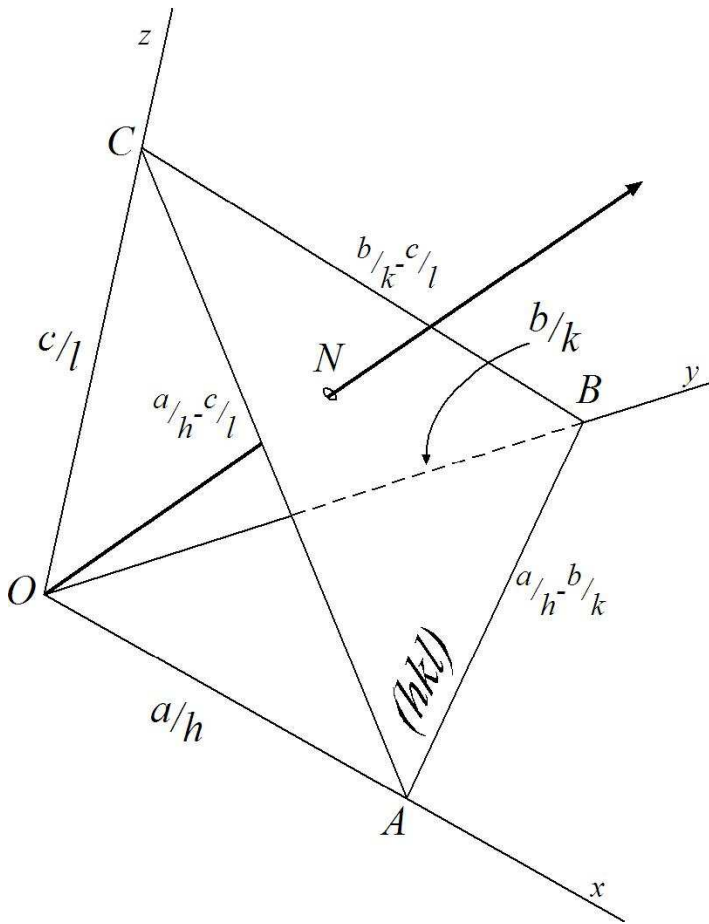


FIGURA 5

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

és a dir, que el vector  $(\vec{S} - \vec{S}_0)$  és perpendicular als vectors

$$\left( \frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k} \right), \left( \frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \right) \text{ i } \left( \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l} \right)$$

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  $[100]$ , respectivament (Figura 5).

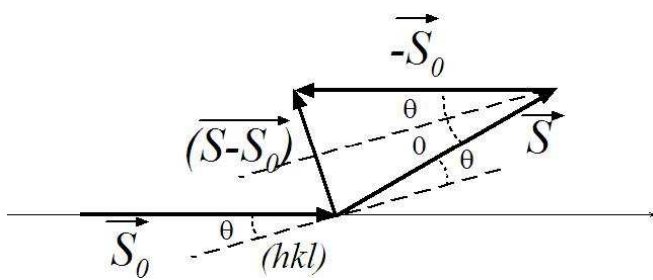


FIGURA 6

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  $(\vec{S} - \vec{S}_0)$  és 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.

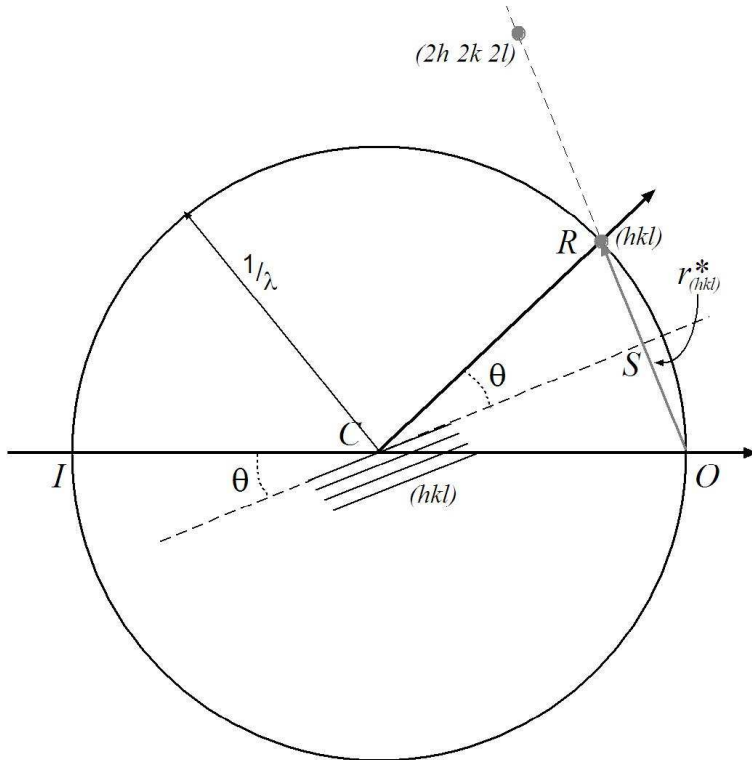


FIGURA 7

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  $1/\lambda$ . 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  $2/\lambda$  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.

## Introducció

En aquest capítol s'analitza la intensitat de la radiació X difractada en certa direcció per una família de plans reticulars, és a dir, es deduirà l'amplitud (la intensitat és proporcional al quadrat de l'amplitud) de la reflexió  $hkl$ . Òbviament, la intensitat mesurada depèn de les condicions experimentals (corrent del filament, diferència de potencial aplicada, estat del filament, sistema de detecció, etc.), però també dels àtoms que formen els cristalls que produeixen la difracció i de la seva disposició estructural, és a dir de l'estructura cristal·lina, que és l'aspecte que s'abordarà seguidament.

Per analogia amb la difracció òptica, on l'amplitud difractada depèn de la difracció produïda per cada unitat de la reixa de difracció, en el cas de la difracció de raigs X per un cristall, l'amplitud estarà regulada per cada una de les unitats que formen el cristall, és a dir, per la forma i contingut de la cel·la fonamental. De manera que l'estudi de la difracció es basarà en l'anàlisi de la interferència dels raigs X difosos elàsticament pels àtoms continguts en la cel·la fonamental.

## Difusió produïda pels àtoms

Com s'ha vist anteriorment, la difusió elàstica o de Rayleigh té lloc quan el camp elèctric variable associat a l'ona incident posa a oscil·lar els electrons dels àtoms amb la seva mateixa freqüència. D'aquest procés no hi participen els nuclis perquè la seva excessiva massa no els permet seguir l'oscil·lació del camp elèctric. Així doncs es podria imaginar que l'amplitud difosa està directament relacionada amb el nombre d'electrons de l'àtom en cada estructura, la qual cosa només és certa parcialment: en general és possible afirmar que els àtoms de número  $Z$  superior difonen més intensament que els de número  $Z$  més petit, però l'amplitud difosa depèn també de l'estat

energètic dels electrons i, a més, no es produeix igual en totes direccions.

Per analitzar la variació amb la direcció considerem un àtom amb tots els electrons concentrats en un núvol esfèric (Figura 1), al que arriba un feix de raigs X del qual considerem els raigs que incideixen sobre els punts A i B. La difusió en la mateixa direcció que el feix incident

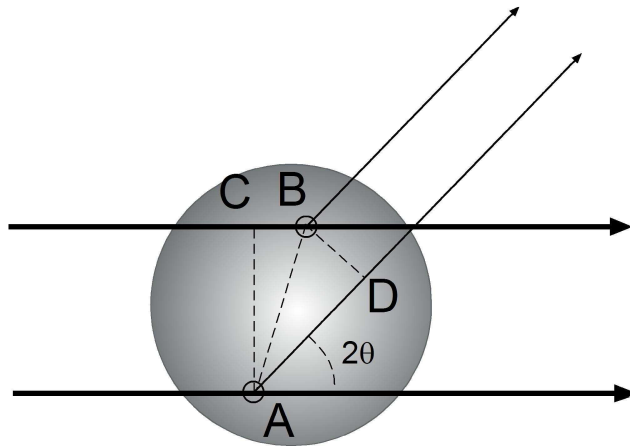


FIGURA 1

està en fase, de manera que la interferència serà constructiva i l'amplitud màxima. Si ara es considera la direcció dels raigs difosos per A i B que forma un angle  $2\theta$  amb la direcció d'incidència, la diferència de camí entre aquests dos raigs és

$$\Delta = |AD - CB|$$

a mida que augmenta l'angle la diferència de camí es va fent més petita i, tenint en compte que la distància AB és de l'ordre de la longitud d'ona dels raigs X incidents, la interferència en els dos raigs va resultant de menor amplitud.

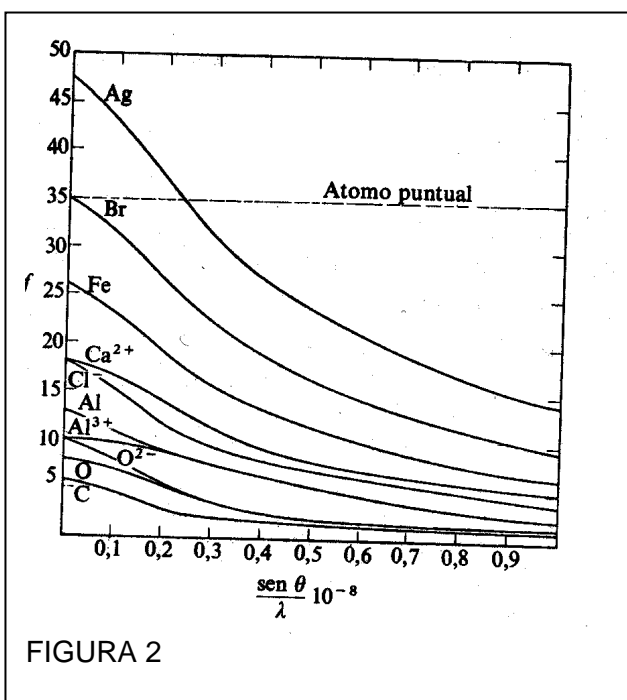


FIGURA 2

Els valors de l'amplitud difosa pels diferents àtoms en diferents direccions, que s'anomena  $f$ , està calculada i tabulada per a cada element i les dades es poden consultar en diferents publicacions, per exemple en les "International Tables for X-ray Crystallography", entre d'altres. A tall d'exemple, en la figura 2 es mostra la dispersió de la difusió de diversos àtoms en funció de la direcció considerada com el valor  $\sin \theta / \lambda$ .

Com es pot apreciar, els àtoms de número Z superior difonen més que els més

lleugers, per be que l'amplitud no és estrictament proporcional al nombre d'electrons. Igualment, es pot veure a la figura que l'amplitud  $f$  disminueix a mida que considerem direccions més allunyades de la d'incidència.

### Difracció produïda per una cel·la

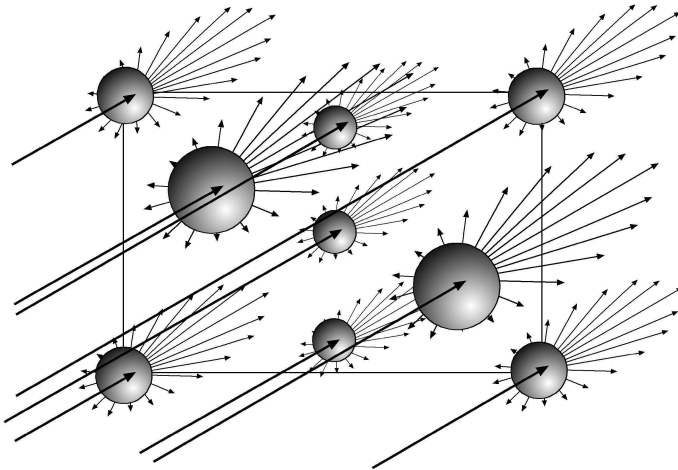


FIGURA 3

Una cel·la d'un cristall conté diferents àtoms ubicats en coordenades  $(x_i, y_i, z_i)$ . Quan hi arriba un feix de raigs X cada un d'aquests àtoms es converteix en una font puntual d'emissió de raigs X de la mateixa freqüència i una intensitat diferent en les diverses direccions, com s'esquematitza en la figura 3. Això és així perquè els que difonen els raigs X són els electrons, com s'acaba de veure, però a efectes d'aquesta explicació convé considerar cada àtom una font puntual d'emissió.

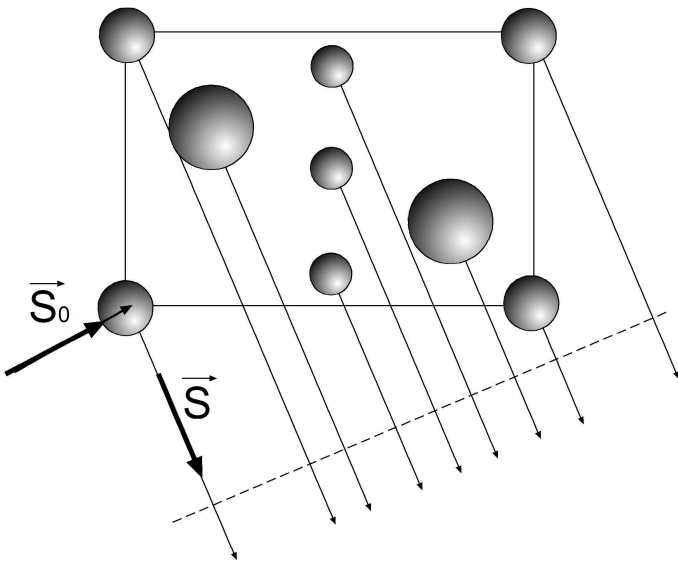


FIGURA 4

Les interferències constructives d'aquesta emissió en aquelles direccions en que  $(\vec{S} - \vec{S}_0)$  sigui perpendicular a una família de plans  $(hkl)$  constituiran la difracció produïda per aquesta cel·la. Considerem una d'aquestes direccions, com s'indica en la figura 4, i els raigs que són difosos per cada àtom en aquesta direcció assoliran un front d'ona (per exemple el assenyalat a la figura) amb diferents estats de fase  $\phi_i$ . Com que tenen idèntica freqüència i progressen en la

mateixa direcció interferiran (condicions de Fresnel i Arago) i la resultant serà la difracció en aquesta direcció.

En analitzar aquesta direcció s'està considerant els plans  $(hkl)$  perpendiculars a  $(\vec{S} - \vec{S}_o)$ , el més proper a l'origen dels quals talla als eixos fonamentals a les següents distàncies:

$$\frac{a}{h}, \quad \frac{b}{k}, \quad \frac{c}{l}$$

L'equació canònica des plans  $(hkl)$  és

$$\frac{x}{\frac{a}{h}} + \frac{y}{\frac{b}{k}} + \frac{z}{\frac{c}{l}} = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Les coordenades parcials de cada àtom són  $(x_i, y_i, z_i)$  i les seves coordenades absolutes  $(a \cdot x_i, b \cdot y_i, c \cdot z_i)$ . Per tant, el pla paral·lel als  $(hkl)$  que passa per cada àtom és:

$$\frac{a \cdot x_i}{\frac{a}{h}} + \frac{b \cdot y_i}{\frac{b}{k}} + \frac{c \cdot z_i}{\frac{c}{l}} = hx_i + ky_i + lz_i = m$$

on  $m$  és un nombre racional perquè es tracta d'un pla intermedi entre dos  $(hkl)$  i, mentre la diferència de fase entre dos plans d'aquesta família és  $2\pi$ , la fase del raigs difós pel pla que passa per cada un dels àtoms és

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

Ara, per a la direcció de la reflexió  $hkl$ , es coneix l'amplitud  $f_i$  (obtinguda de les corresponents taules) i la fase  $\phi_i$  de la radiació difosa per cada un dels àtoms de la cel·la. Per conèixer la resultant de la interferència dels raigs difosos pel conjunt d'àtoms en la direcció de la reflexió considerada, es pot recórrer a la construcció d'un diagrama d'Argand, on la difusió de cada àtom es representa com un vector de mòdul proporcional a l'amplitud i l'angle que forma amb un dels eixos correspon a la fase. La resultant serà la suma dels

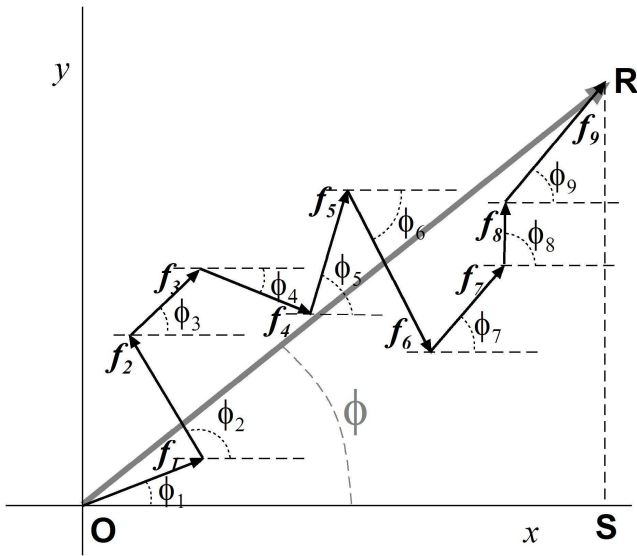


FIGURA 5

vectors corresponents a la difusió de cada un dels àtoms, com es representa esquemàticament a la figura 5.

En aquesta figura  $OR$  és l'amplitud de l'ona difractada i val  $OR^2 = OS^2 + SR^2$ , per tant,

$$OR^2 = (\sum_i f_i \cos \phi_i)^2 + (\sum_i f_i \sin \phi_i)^2$$

i substituint la fase pel seu valor  $\phi_i = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$ ,

$$OR^2 = \left( \sum_i f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right)^2 + \left( \sum_i f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right)^2$$

on  $OR$  és l'amplitud difractada que es coneix com a **factor d'estructura** ( $F_{hkl}$ ).

A afectes de càlcul, aquesta expressió es pot simplificar aplicant la llei de Moivre, que estableix que  $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \cdot \sin \alpha$  i representant les amplituds difoses en un sistema imaginari d'eixos ( $x, iy$ ), l'expressió anterior quedaria

$$OR^2 = \left( \sum_i f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right)^2 + i \left( \sum_i f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right)^2$$

i aplicant l'esmentada llei de Moivre el factor d'estructura s'expressa,

$$F_{hkl} = \sum f_i \cdot e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

Com s'ha comentat anteriorment, l'amplitud de la reflexió  $hkl$  depèn del tipus d'àtoms (que influencia l'amplitud de difusió  $f$ ), de la seva posició en la cel·la ( $x, y, z$ ) i de l'orientació considerada (és a dir, dels

plans  $(hkl)$ ). Per això, les possibles reflexions de difracció d'un cristall tenen amplituds diferents.

S'ha d'assenyalar que, si bé la construcció realitzada en el diagrama d'Argand permetria preveure l'amplitud i la fase de l'ona difractada, la realitat és que els equips experimentals detecten la intensitat, que és proporcional al quadrat de l'amplitud, però no és possible conèixer experimentalment la fase.

### Efectes de la simetria

La intensitat de la difracció depèn de les posicions atòmiques, que són periòdiques i, alhora, determinen la simetria del cristall. Sembla lògic pensar que la difracció d'un cristall reflecteix aquesta simetria.

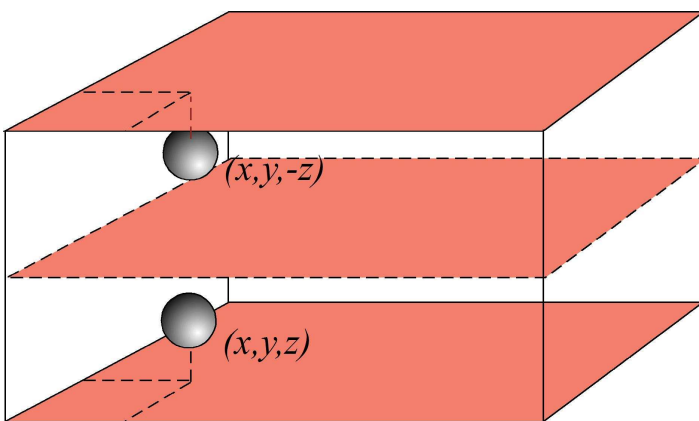


FIGURA 6

Es pot estudiar aquest efecte a través d'un exemple. Imaginem una cel·la d'un cristall amb un pla de simetria orientat  $(001)$ , si hi ha un àtom A en  $(x, y, z)$ , per l'existència del pla de simetria, n'hi haurà un altre a  $(x, y, -z)$  – figura 6.

El factor d'estructura d'una reflexió  $hkl$  serà:

$$F_{hkl} = f_A \left[ e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i(hx+ky-lz)} \right]$$

El pla simètric del  $(hkl)$  pel pla de simetria d'aquest cristall és el  $(hk\bar{l})$ , i el factor d'estructura de la reflexió  $hk\bar{l}$  val:

$$F_{hk\bar{l}} = f_A \left[ e^{2\pi i(hx+ky-lz)} + e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \right]$$

és a dir, que  $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ , les dues reflexions relacionades per un element de simetria tenen la mateixa amplitud (i intensitat). Per tant, els efectes de la simetria també afecten les reflexions de difracció.

### Llei de Friedel

La llei de Friedel preveu que la intensitat de dos reflexions de plans relacionats per un centre d'inversió tenen la mateixa amplitud, tant si la simetria del cristall conté centre d'inversió o no. Els efectes de la difracció de raigs X són centrosimètrics i, en qualsevol cristall

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad i \quad F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

El factor d'estructura d'una reflexió  $hkl$  és

$$F_{hkl} = \left( \sum_i f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right) + i \left( \sum_i f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right)$$

que és una expressió del tipus  $A = x + iy$

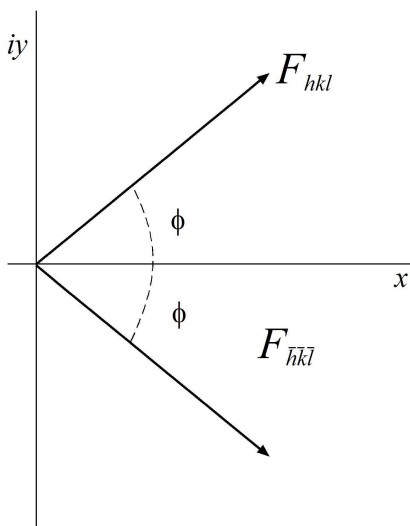


FIGURA 7

El factor d'estructura de la reflexió  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$  relacionada amb l'anterior per un centre d'inversió és

$$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = \left( \sum_i f_i \cos 2\pi(-hx_i - ky_i - lz_i) \right) + i \left( \sum_i f_i \sin 2\pi(-hx_i - ky_i - lz_i) \right)$$

que és una expressió del tipus  $A^* = x - iy$

$A$  és el complex conjugat de  $A^*$  i els mòduls són iguals i, si be les fases de les dues reflexions són diferents (com es pot veure a la figura 7), en no poder ser detectades experimentalment, els efectes de difracció són centrosimètrics i

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$$



per qualsevol tipus de cristall i, en conseqüència, dels 32 grups de simetria puntual només els 11 que contenen centre de simetria poden ser identificats per difracció de raigs X: són els que es coneixen com a grups de Laue.

Aquests grups són els següents:

Sistema	grup de Laue
Triclínic	$\bar{1}$
Monoclínic	$2/m$
Ròmbic	$mmm$
Trigonal	$\bar{3}, \bar{3}m$
Tetragonal	$4/m, 4/mmm$
Hexagonal	$6/m, 6/mmm$
Cúbic	$m\bar{3}, m\bar{3}m$

### Extincions sistemàtiques

La presència d'elements de simetria que incorporen translació, com eixos helicoidals o plans de lliscament, així com les xarxes múltiples (P, I, F, A, B o C) causen que la intensitat d'algunes de les reflexions previstes per la llei de Bragg sigui nul·la. Hi ha plans que, segons la llei de Bragg haurien de difractar i, no obstant això, no difracten. És el que es coneixen com *reflexions sistemàticament absents* o **extincions sistemàtiques**.

Aquesta informació permet, entre d'altres coses, determinar el grup espacial d'un cristall a partir de l'anàlisi de les extincions sistemàtiques. En aquesta secció s'estudien aquestes extincions sistemàticament absents degudes a la presència de diversos elements de simetria o a reticles múltiples, se'n presenten diversos exemples i es generalitzen les conclusions per establir les condicions de difracció en cada cas.

Extincions causades per un reticle múltiple

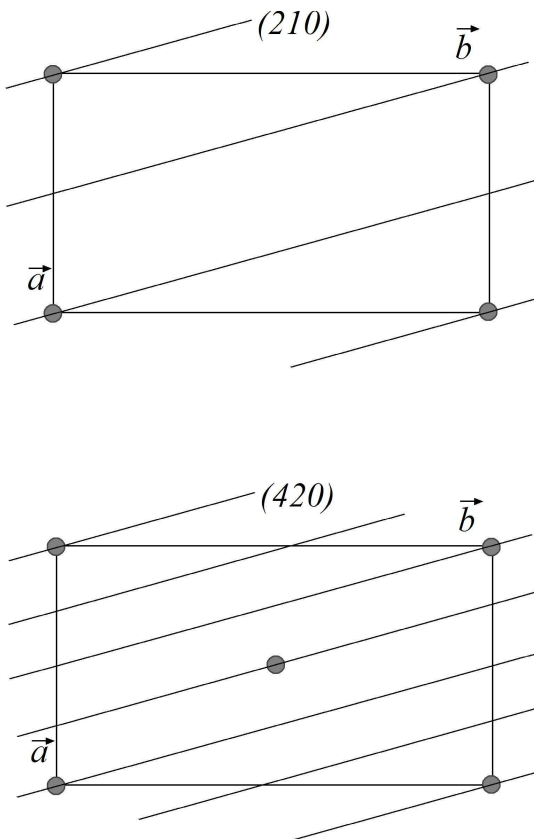


FIGURA 8

*Reticle C*

Un reticle múltiple implica l'existència de translacions de mòdul menor que les adoptades com a fonamentals, la qual cosa condiona la periodicitat de les famílies de plans reticulars. Per exemple, en un reticle primitiu com el de la figura la traça del pla (210) més proper a l'origen intersecta el vector  $\vec{a}$  per la meitat,  $(\vec{a}/h)$ , i al  $\vec{b}$  pel seu extrem,  $(\vec{b}/k)$ , i no passa pel centre de la cara [001] de la cel·la.

Si el reticle és C, aplicant la periodicitat de la xarxa, si pel nus origen passa un pla, passarà per tots el nusos (postular reticular): la densitat de la mateixa família de plans es veurà duplicada i el més proper a l'origen talla els eixos a  $\vec{a}/4$  i  $\vec{b}/2$ , de manera que els seus

índex de Miller seran (420) i no existirà la família (210). La primera reflexió de difracció de raigs X serà la 420 i no la 210. Aquest fet es pot demostrar ai generalitzar a partir de l'expressió del factor d'estructura.

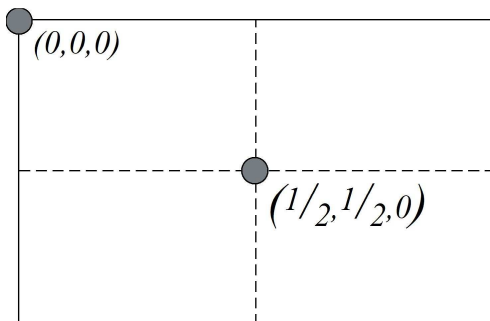


FIGURA 9

Es pot imaginar una cel·la C d'un estructura molt simple amb àtoms del mateix element en la posició  $(0,0,0)$  i l'equivalent  $(1/2, 1/2, 0)$ . L'expressió del factor d'estructura d'una reflexió  $hkl$  tindrà dos termes, un per cada àtom, i serà

$$F_{hkl} = f_1 \left[ e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + e^{2\pi i(h/2 + k/2 + l \cdot 0)} \right] = f_1 \left( 1 + e^{2\pi i \frac{h+k}{2}} \right)$$

Aplicant la llei de Moivre al segon terme del sumatori

$$e^{\frac{2\pi(h+k)}{2}} = \cos[\pi(h+k)] + i \cdot \sin[\pi(h+k)]$$

es poden considerar dos casos possibles, que  $(h+k)$  sigui parell o senar

- Si  $(h+k)=2n$ , és parell

$$e^{\frac{2\pi(h+k)}{2}} = \cos(2n\pi) + i \cdot \sin(2n\pi) = 1 + 0 = 1 \quad \text{aleshores}$$

$$F_{hkl} = f_1 \left( 1 + e^{\frac{2\pi(h+k)}{2}} \right) = f_1(1+1) = 2f_1$$

que és un valor no nul i, per tant, existirà reflexió.

- Si  $(h+k)=2n+1$ , és senar

$$e^{\frac{2\pi(h+k)}{2}} = \cos[(2n+1)\pi] + i \cdot \sin[(2n+1)\pi] = -1 + 0 = -1$$

i per tant  $F_{hkl} = f_1(1-1) = 0$ , és a dir, s'anul·la i aquesta reflexió no apareixerà en la difracció.

De manera genèrica es pot afirmar que per que es produeixi reflexió en un reticle múltiple C cal que  $(h+k)$  sigui parell.

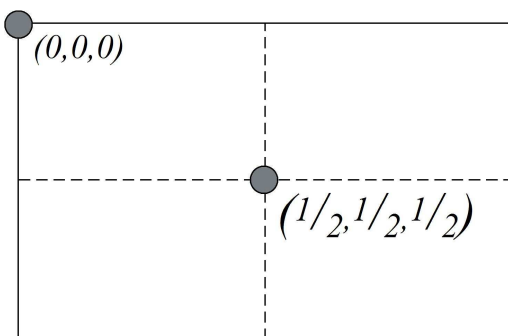


FIGURA 10

#### Reticle I

En el cas d'un reticle I amb un àtom en l'origen  $(0,0,0)$  n'hi haurà un altre a  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , l'expressió del factor d'estructura d'una reflexió  $hkl$  és

$$F_{hkl} = f_1 \left[ e^{2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + e^{2\pi(h/2 + k/2 + l/2)} \right] = f_1 \left( 1 + e^{\frac{2\pi(h+k+l)}{2}} \right)$$

on el segon terme del sumatori es pot expressar:

$$e^{\frac{2\pi(h+k+l)}{2}} = \cos[\pi(h+k+l)] + i \cdot \sin[\pi(h+k+l)]$$

i, com en el cas anterior, es pot considerar que  $(h+k+l)$  sigui parell o senar:

- Si  $(h+k+l)=2n$ ,

$$e^{\frac{2\pi(h+k+l)}{2}} = \cos(2n\pi) + i \cdot \sin(2n\pi) = 1 + 0 = 1,$$

i  $F_{hkl} = (1-1) = 0$ , que és un valor no nul i la reflexió apareixerà,

- Si  $(h+k+l)=2n+1$ ,

$$e^{\frac{2\pi(h+k+l)}{2}} = \cos[(2n+1)\pi] + i \cdot \sin[(2n+1)\pi] = -1 + 0 = -1$$

i per tant,  $F_{hkl} = f_1(1-1) = 0$ , s'anul·la i aquesta reflexió no apareixerà en la difracció.

Com en el cas anterior, s'ha demostrat que per que es produeixi reflexió en un reticle múltiple I cal que  $(h+k+l)$  sigui parell.

### Sumari

Es podrien fer demostracions semblants per altres tipus de reticles múltiples que permetrien obtenir una taula com la que es mostra seguidament amb el resum de les condicions de difracció pels diferents reticles.

Tipus de reticle	Condicions de reflexió
P	no hi ha condicions, apareix qualsevol $hkl$
A	$k+l=2n$
B	$h+l=2n$
C	$h+k=2n$
F	$\left. \begin{array}{l} k+l=2n \\ h+l=2n \\ h+k=2n \end{array} \right\}$ Tots els índex parells o tots senars
I	$h+k+l=2n$

Extincions degudes a eixos helicoidals

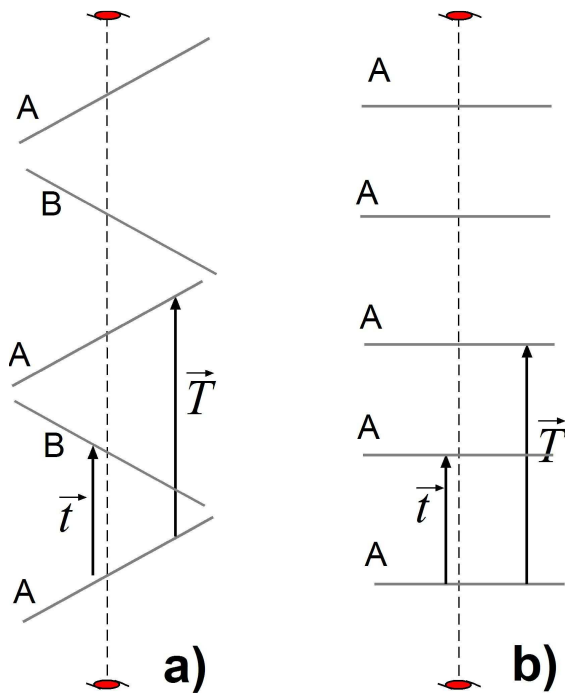


FIGURA 11. T translació del reticle paral·lela a l'eix; t: translació associada a l'eix  
**a)** un eix binari helicoidal i un pla reticular que no li és perpendicular no genera més densitat d'aquesta família de plans, sino que manté l'espaiat de les famílies A i B; **b)** si el pla és perpendicular, l'acció de l'eix duplica la

De manera intuïtiva es pot veure que la presència d'un eix helicoidal augmenta la densitat dels plans reticulats que li són perpendiculars. Un pla reticular perpendicular a un eix de rotació (no helicoidal) es veurà repetit pel vector translació del reticle que sigui paral·lel a l'eix, però si l'eix és helicoidal, la translació associada al propi eix repetirà el pla, de manera que densitat d'aquesta família de plans es veurà multiplicada per dos, tres, quatre, etc. segons el tipus d'eix (figura 11).

Igual que s'ha fet pels reticles múltiples, es pot demostrar l'existència de reflexions sistemàticament absents a partir de l'expressió del factor d'estructura de les reflexions afectades en cada cas (plans perpendiculars als elements de simetria que es considerin).

*Eix binari helicoidal paral·lel a  $\bar{c}$*

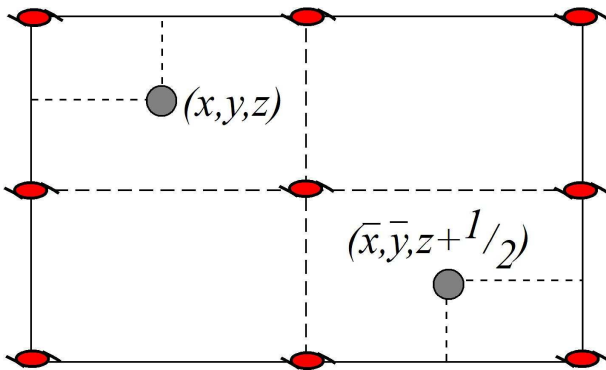


FIGURA 12

En la figura 12 s'ha representat la projecció d'una cel·la amb un eix  $2_1$  paral·lel a  $[001]$ . La projecció té forma rectangular perquè un eix com aquest en aquesta posició només pot existir en els sistemes ròmbic i, tetragonal i, a efectes de la demostració, és irrellevant que la cel·la sigui d'un o altre sistema. En una estructura molt simple amb un àtom en  $(x, y, z)$  i l'eix passant per l'origen, existirà un altre àtom en  $(\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2})$ .

L'eix  $z_1$  en aquesta posició i dels sistemes ròmbic o tetragonal només afectarà els plans que li siguin perpendiculars, és a dir els  $(00l)$ . Per tant, aquí només es consideren aquestes reflexions. El factor d'estructura d'una reflexió  $00l$  està format per dos termes, un corresponent a cada àtom de la cel·la

$$F_{00l} = f_1 \left[ e^{2\pi i(x \cdot 0 + y \cdot 0 + z \cdot l)} + e^{2\pi i(-x \cdot 0 - y \cdot 0 + z \cdot l + 1/2)} \right] = f_1 \left[ e^{2\pi i(z \cdot l)} + e^{2\pi i(z \cdot l + 1/2)} \right]$$

i traient factor comú  $e^{2\pi i z}$  
$$F_{00l} = f_1 \cdot e^{2\pi i(z \cdot l)} \left( 1 + e^{2\pi i/2} \right)$$

on el segon terme de la suma és pot expressar com

$$e^{2\pi i/2} = \cos 2\pi \frac{l}{2} + i \cdot \sin 2\pi \frac{l}{2}$$

Si  $l=2n$  :  $e^{2\pi i/2} = \cos 2n\pi + i \cdot \sin 2n\pi = 1 + 0 = 1$

i aleshores  $F_{00l} = f_1 \cdot e^{2\pi i(z \cdot l)} (1+1)$ , que no s'anul·la i la reflexió tindrà certa amplitud.

Però si  $l=2n+1$

$$e^{2\pi i/2} = \cos(2n+1)\pi + i \cdot \sin(2n+1)\pi = -1 + 0 = -1$$

i el factor d'estructura s'anul·la  $F_{00l} = f_1 \cdot e^{2\pi i(z \cdot l)} (1-1) = 0$ , de manera que aquesta reflexió no apareix.

Per tant, només es produiran aquelles reflexions  $00l$  en que  $l$  sigui parell.

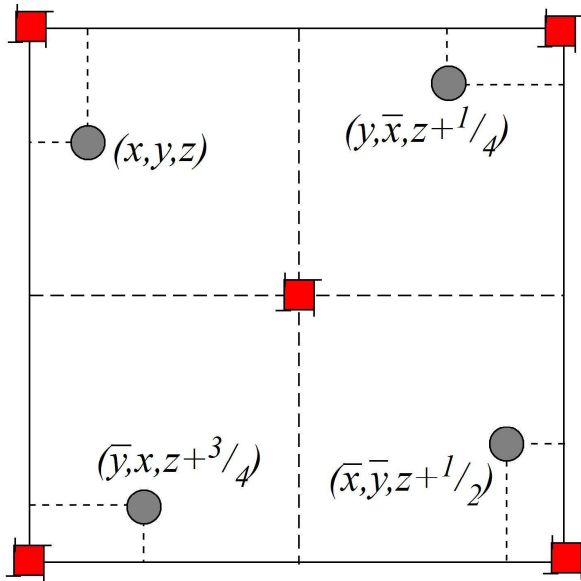


FIGURA 13

Eix 4, paral·lel a  $\vec{c}$

Aquest eix només pot existir en aquesta posició en els sistemes cúbic i tetragonal, de manera que la projecció de la cel·la serà quadrada. Si hi ha un àtom en  $(x, y, z)$ , per efecte de l'eix n'hi haurà altres a les següents coordenades:  $(y, \bar{x}, z + 1/4)$ ,  $(\bar{x}, \bar{y}, z + 1/2)$  i  $(\bar{y}, x, z + 3/4)$ . Les reflexions afectades, corresponents als plans perpendiculars a l'eix, seran les  $00l$ , i el factor d'estructura d'aquestes reflexions tindrà quatre termes, un per cada àtom de la cel·la,

$$F_{hkl} = f_1 \left[ e^{2\pi i l z} + e^{2\pi i l z + 1/4} + e^{2\pi i l z + 1/2} + e^{2\pi i l z + 3/4} \right]$$

i traient factor comú  $e^{2\pi i l z}$ ,

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i l z} \left( 1 + e^{2\pi i l / 4} + e^{2\pi i l / 2} + e^{2\pi i l 3/4} \right)$$

aplicant la llei de Moivre els termes entre el parèntesi de l'anterior expressió es poden escriure com

$$\begin{aligned} 1 + e^{1/4} + e^{1/2} + e^{3/4} &= \\ &= 1 + (\cos 2\pi e^{1/4} + i \cdot \sin 2\pi e^{1/4}) + \\ &\quad + (\cos 2\pi e^{1/2} + i \cdot \sin 2\pi e^{1/2}) + \\ &\quad + (\cos 2\pi e^{3/4} + i \cdot \sin 2\pi e^{3/4}) \end{aligned}$$

Es pot considerar  $l$  múltiple de 4, de 3, de 2 i d'1 (qualsevol valor).

- Si  $l=4n$ ,  $F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i l z} (1 + 1 + 1 + 1) \neq 0$

- Si  $l=3n$ ,  $F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i l z} (1 + 0 + i - 1 + 0 + 0 - i) = 0$

- Si  $l=2n$ , excloent els múltiples de quatre,

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i l z} (1 - 1 + 1 - 1) = 0$$

- Si  $l=2n+1$ , que inclou els múltiples de tres,

$$F_{hkl} = f_1 e^{2\pi i l z} (1 + 0 + i - 1 + 0 + 0 - i) = 0$$

És a dir, que si hi ha un eix  $4_1$  en la direcció  $[001]$ , de les reflexions  $00l$ , només apareixeran aquelles que  $l$  sigui múltiple de quatre, la resta seran extincions sistemàtiques.

### Sumari

Es pot demostrar quines són les extincions sistemàtiques i les reflexions que tindran lloc per a qualsevol tipus d'eix helicoidal en les possibles posicions que poden adoptar en relació als vectors fonamentals de les diverses xarxes possibles.

La següent taula resumeix les condicions per tal que es produeixi reflexió per cada un dels casos possibles.

Eix		Orientació	Translació associada	Condicions per la reflexió			
$2_1$	$4_2$	$[001]$	$a/2$	Per $h00$	$h=2n$		
$2_1$	$4_2$	$[010]$	$b/2$	Per $0k0$	$k=2n$		
$2_1$	$4_2$	$[100]$	$c/2$	Per $00l$	$l=2n$		
$2_1$		$[110]$	$a/2+b/2$	Per $hh0$	$h=2n$		
$4_1$	$4_3$	$[100]$	$a/4$	Per $h00$	$h=4n$		
$4_1$	$4_3$	$[010]$	$b/4$	Per $0k0$	$k=4n$		
$4_1$	$4_3$	$[001]$	$c/4$	Per $00l$	$l=4n$		
$6_3$		$[001]$	$c/2$	Per $00l$	$l=2n$		
$3_1$	$3_2$	$6_2$	$6_4$	$[001]$	$c/3$	Per $00l$	$l=3n$
$6_1$	$6_5$	$[001]$	$c/6$	Per $00l$	$l=6n$		



Extincions degudes a plans de lliscament

Com en el cas dels eixos helicoidals, la presència de plans de lliscament que incorporen un vector translació poden multiplicar per dos o per quatre la densitat dels plans reticulars que li siguin perpendiculars, la qual cosa produirà reflexions de difracció de raigs X sistemàticament absents, o extincions sistemàtiques.

Igual que en els casos anteriors es presenten alguns casos dels quals es demostra quines són les condicions per tal que es produeixi reflexió i, posteriorment, es generalitzarà amb una taula resum l'exposició de les condicions de reflexió.

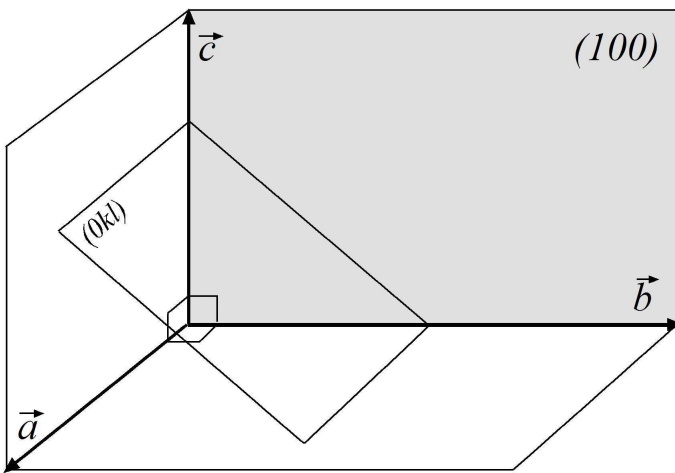


FIGURA 14

*Pla b orientat (100)*

Suposada l'existència d'un pla de lliscament en l'orientació (100), només pot tractar-se dels sistemes ròmbic, tetragonal o cúbic (per aquest exemple s'exclou expressament l'hexagonal) i com que en els sistemes considerats els eixos són ortogonals ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ), el pla de lliscament és perpendicular a  $\vec{a}$  (Figura 14). Les reflexions afectades pel lliscament del pla corresponen als plans perpendiculars a (100), és a dir els que són paral·lels a  $\vec{a}$  i per tant, el primer índex és zero: (0kl).

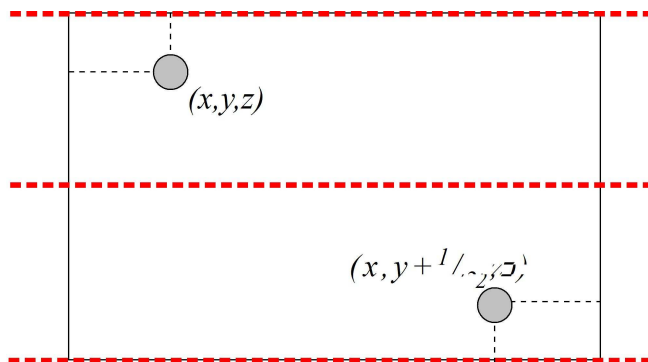


FIGURA 15

Si el pla de lliscament és b, un àtom en  $(x, y, z)$  estarà relacionat per la simetria del pla amb un altre a  $(\bar{x}, y + \frac{1}{2}, z)$  (Figura 15), així doncs imaginant una estructura molt simple únicament formada per

aquests dos àtoms, el factor d'estructura de les reflexions  $0kl$  valdrà

$$F_{0kl} = f_1 \left[ e^{2\pi i(ky+lz)} + e^{2\pi i(ky+k/2+lz)} \right] = f_1 \cdot e^{2\pi i(ky+lz)} \left( 1 + e^{2\pi i k/2} \right)$$

on el segon terme del sumatori val  $-1$  si  $k$  és senar i  $1$  si  $k$  és parell i, per tant

$$k = 2n \Rightarrow F_{0kl} \neq 0 \quad ; \quad k = 2n+1 \Rightarrow F_{0kl} = 0$$

*Pla  $n$  orientat (100)*

Si el pla de lliscament considerat és  $n$ , la translació associada és la meitat de  $(\vec{b} + \vec{c})$  i per tant hi haurà un àtom en  $(x, y, z)$  i un altre en  $(\bar{x}, y + 1/2, z + 1/2)$ . L'expressió del factor d'estructura de les reflexions  $0kl$  és

$$F_{0kl} = f_1 \left[ e^{2\pi i(ky+lz)} + e^{2\pi i(ky+k/2+lz+k/2)} \right] = f_1 \cdot e^{2\pi i(ky+lz)} \left[ 1 + e^{2\pi i(k+l/2)} \right]$$

on el segon terme del sumatori val  $-1$  si  $(k+l)$  és senar i  $1$  si  $(k+l)$  és parell i, per tant

$$k+l = 2n \Rightarrow F_{0kl} \neq 0 \quad ; \quad k+l = 2n+1 \Rightarrow F_{0kl} = 0$$

## Sumari

La taula resum de les condicions de reflexió pels diferents plans de lliscament en les possibles orientacions és:

pla	orientació	Translació associada	Sistemes possibles	Reflexions afectades i condicions de reflexió
<i>a</i>	(010)	$a/2$	Monoclínic, ròmbic, tetragonal, cúbic	Per $h0l$ , $h=2n$
<i>a</i>	(001)	$a/2$	Ròmbic, tetragonal, cúbic	Per $hk0$ , $h=2n$
<i>b</i>	(100)	$b/2$	Ròmbic, tetragonal, cúbic	Per $0kl$ , $k=2n$
<i>b</i>	(001)	$b/2$	Ròmbic, tetragonal, cúbic	Per $hk0$ , $k=2n$
<i>c</i>	(100)	$c/2$	Ròmbic, tetragonal, cúbic	Per $0kl$ , $l=2n$
<i>c</i>	(010)	$c/2$	Monoclínic, ròmbic, tetragonal, cúbic	Per $h0l$ , $l=2n$
<i>c</i>	(110)	$c/2$	Tetragonal, cúbic	Per $hhl$ , $l=2n$
<i>n</i>	(100)	$b/2+c/2$	Ròmbic, tetragonal, cúbic	Per $0kl$ , $k+l=2n$
<i>n</i>	(010)	$a/2+c/2$	Monoclínic, ròmbic, tetragonal, cúbic	Per $h0l$ , $h+l=2n$
<i>n</i>	(001)	$a/2+b/2$	Ròmbic, tetragonal, cúbic	Per $hk0$ , $h+k=2n$
<i>n</i>	(110)	$a/2+b/2+c/2$	Tetragonal, cúbic	Per $hhl$ , $2h+l=2n$
<i>d</i>	(100)	$b/4+c/4$	Ròmbic, cúbic	Per $0kl$ , $k+l=4n$
<i>d</i>	(010)	$a/4+c/4$	Ròmbic, cúbic	Per $h0l$ , $h+l=4n$
<i>d</i>	(001)	$a/4+b/4$	Ròmbic, cúbic	Per $hk0$ , $h+k=4n$
<i>d</i>	(110)	$a/4+b/4+c/4$	Cúbic	Per $hhl$ , $2h+l=4n$

**FALTA HEXAGONAL**