

# Estructura de la Materia:

## Difracción por rayos X

### Análisis de intensidades

Iván Villegas Pérez (2B, E10)

(Dated: 24 de febrero de 2023)

Se ha estudiado una muestra cristalina desconocida mediante difracción de rayos X. Se ha concluido que la estructura cristalina en cuestión es silvita (KCl), determinando su parámetro de red (*lattice constant* en inglés),  $a = (6,287 \pm 0,008)\text{\AA}$ , siendo una estructura cúbica  $F_{m\bar{3}m}$  (FCC) tipo NaCl, por lo que las posiciones relativas de sus átomos son (0,0,0) para el potasio (K) y  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  para el cloro (Cl).

## I. INTRODUCCIÓN

La técnica experimental de difracción por rayos X es utilizada a la obtención de información sobre la estructura de materiales cristalinos. al incidir un haz de luz (radiación electromagnética) con longitud de onda ( $\lambda$ ) del orden de la distancia interplanar del cristal estudiado, se producen efectos de difracción, registrándose picos de intensidad debidos a interferencias constructivas. La intensidad de estos picos viene dada por la siguiente ecuación.

$$I_{hkl} = K \cdot p_{hkl} \cdot L_{\theta} \cdot P_{\theta} \cdot A_{\theta} \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2, \quad (1)$$

donde  $K$  es el factor de escala,  $p_{hkl}$ <sup>1</sup> es la multiplicidad,  $L_{\theta}$  es el factor de Lorentz,  $P_{\theta}$  es la polarización,  $A_{\theta}$  es la absorción,  $T_{hkl}$  es la orientación predilecta,  $E_{hkl}$  es el factor de extinción y  $F_{hkl}$  es el factor de estructura (una función compleja). El factor de estructura se define como

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j(\theta) \cdot e^{2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)} = \sum_{j=1}^n f_j(\theta) \cdot [\cos(\phi_j) + i \sin(\phi_j)], \quad (2)$$

donde  $f = f(\theta)$  es el factor de dispersión atómica (o de *scattering*). No obstante, es más sencillo englobar muchos términos en un factor geométrico,  $G(\theta)$ , definiendo la intensidad en la Ecuación 3.

$$I_{hkl} = K \cdot G(\theta) \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (3)$$

Ahora, se puede realizar alguna deducción sobre la estructura cristalina observada (el tipo de red y qué átomos

que la forman) a partir de la posición y de la intensidad de los picos representados en el difractograma (Figura 2). Para ello, es necesario tener en cuenta Ley de Bragg (Ecuación 4) y la ecuación del parámetro de red de las celdas cúbica (Ecuación 5).

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (4)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5)$$

## II. MÉTODO EXPERIMENTAL

El método experimental se basa en la incidencia de radiación electromagnética con frecuencia comprendida entre  $10^{16}\text{Hz}$  y  $10^{20}\text{Hz}$  (rayos X) sobre la muestra de la estructura estudiada desde el mayor número posible de ángulos, en este caso  $2\theta \in [10^\circ, 90^\circ]$  (con un paso de  $0,05^\circ$ ). Para que la muestra sea lo más homogénea posible y se pueda evitar la aparición de orientaciones predilectas, se pulveriza la muestra con un mortero hasta que se cuente con un elevado número de fragmentos (entre uno y mil millones); de esta forma, se contará con una cantidad suficiente como para que la muestra se haya dispuesta de manera aleatoria, quedando todas las direcciones representadas. A la hora de colocar la muestra en el portaobjetos es de especial importancia compactar la muestra y realizar un barrido superficial para trabajar sobre una superficie plana y que el espectro no aparezca desplazado. En caso de querer aleatorizar aún más la muestra, se pueden realizar varios barridos perpendiculares y, una vez en el difractómetro, activar la opción de rotación. Con esta opción activada, la muestra rotará entorno a un eje vertical, con una cierta velocidad de rotación,  $v_{\text{rot}}$  ( $v_{\text{rot}} = 15\text{rpm}$  en este caso). El difractómetro utilizado (Figura 1) ha sido un [Bruker D8 Advance](https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html)<sup>2</sup>. Los

<sup>1</sup> Los índices  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los conocidos índices de Miller, que indican cómo son los vectores que definen el plano cristalino.

<sup>2</sup> <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>



Figura 1. Difractómetro Bruker D8 Advance localizado en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cantabria (UniCan).

rayos X provienen de la caída al estado fundamental de átomos excitados de cobre (Cu), por lo que las frecuencias de emisión son las correspondientes a las líneas  $K\beta$  (ignorada por el detector),  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , detectadas por un detector de deriva de silicio (SDD) filtrado para estas longitudes de onda (o frecuencias). No obstante, al estar las líneas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  tan próximas entre sí, es imposible separar la una de la otra.

### III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Una vez se han obtenido los datos angulares y los relativos a las intensidades, se representan para obtener el difractograma (Figura 2) y se procede a la indexación de sus picos (Cuadro I). Para ello, se ha empezado por la estructura más sencilla, la cúbica (Ecuación 5). Para una mayor eficiencia se han realizado estos cálculos con un sencillo programa de Python, disponible en mi repositorio público de [GitHub](https://github.com/ivanvillegas7/STRUCTURE-OF-MATTER-X-RAY-DIFFRACTION-Analysis-of-intensities)<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> <https://github.com/ivanvillegas7/STRUCTURE-OF-MATTER-X-RAY-DIFFRACTION-Analysis-of-intensities>

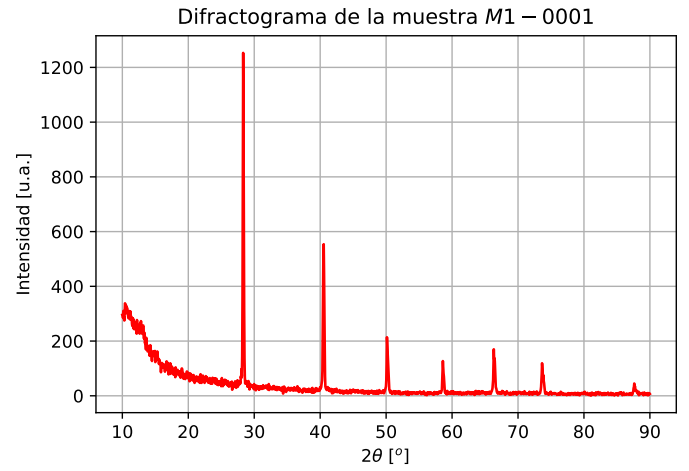


Figura 2. Difractograma de la muestra *M1-0001*. Se observan seis picos, indexados en el Cuadro I. El difractograma ha sido obtenido con un sencillo programa de Python disponible en mi repositorio público de [GitHub](https://github.com/ivanvillegas7/STRUCTURE-OF-MATTER-X-RAY-DIFFRACTION-Analysis-of-intensities).

Pico	$2\theta(^{\circ})$	$\text{Sen}^2(\theta_n)$	$\text{Sen}^2(\theta_n)/\text{Sen}^2(\theta_1)$	$N$	$h$	$k$	$l$
1	28.3221	0.059853	1.000000	1	1	0	0
2	40.5369	0.120006	2.005023	2	1	1	0
3	50.1270	0.179456	2.998289	3	1	1	1
4	58.6067	0.239545	4.002238	4	2	0	0
5	66.3292	0.299259	4.999926	5	2	1	0
6	73.6480	0.359231	6.001912	6	2	1	1

Cuadro I. Valores de  $2\theta$ ,  $\text{Sen}^2(\theta)$ ,  $\text{Sen}^2(\theta)/\text{Sen}^2(\theta_1)$ ,  $N$  e índices de Miller ( $h$   $k$   $l$ ) para cada pico, con la intención de indexarlos.

Con estos datos, se puede afirmar que la estructura es cúbica, por lo que es posible obtener el parámetro de red (Ecuación 5) a través del cálculo de la distancia interplanar con la Ley de Bragg (Ecuación 4). Los datos obtenidos se muestran en el Cuadro II.

Haciendo una media aritmética y su correspondiente desviación estándar, se ha llegado a la conclusión de que el parámetro de red tiene un valor de

Pico	$h$	$k$	$l$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
1	1	0	0	3.1486	3.1486
2	1	1	0	2.2236	3.1447
3	1	1	1	1.8184	3.1495
4	2	0	0	1.5739	3.1477
5	2	1	0	1.4081	3.1486
6	2	1	1	1.2852	3.1481

Cuadro II. Valores de la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) y del parámetro de red ( $a$ ) para cada pico (distintos índices de Miller).

Figura 3. Difractograma de la muestra *M1-0001* realizado con PowerCell con la simulación superpuesta y los picos indexados. Se aprecian índices en lugares donde aparentemente no hay picos, esto se discutirá más adelante en la Sección IV.

$$a = 3,1479 \pm 0,0015 \text{Å}.$$

Durante el análisis de los datos experimentales también se ha utilizado una herramienta computacional, el software PowerCell (descargable disponible en mi repositorio público de [GitHub](#)), con el que se han obtenido las distancias interplanares de los tres picos más destacados, para luego poder acudir a la base de datos [Mineralogy Database](#)<sup>4</sup> [5]. Seleccionando la longitud de onda *1.54056 - CuKα1* (correspondiente con la emisión  $K\alpha_1$  del cobre) e introduciendo las distancias de los mayores pico en el orden creciente de intensidad, ajustando la tolerancia (al 1 % en este caso), se llega a la conclusión de que la muestra cristalina estudiada es silvita (KCl). No obstante, el valor del parámetro de red para este cristal es de  $a_{\text{bib}} = 6,2931 \text{Å}$ , lo que indica que se ha cometido algún error en el procedimiento. Conociendo el elemento cristalino estudiado y volviendo al software PowerCell (Figura 3), se puede importar la estructura del KCl y, modificar cierto parámetros (o permitiendo que el programa los modifique). A continuación se muestran algunos de los parámetros y su función:

- Factor de escala (*K*): ajusta la intensidad de los picos ( $K = 0,153945$ ).
- Fondo: genera un polinomio de grado 8 (seleccionado para un mejor ajuste) ajustándose a la intensidad del fondo.
- Zeroshift: desplaza los picos para hacerlos coincidir. Indica un error en la preparación de la muestra (Zeroshift= 0,0304418).
- Parámetro de red: ajusta la posición ( $a_{\text{sim}} = 6,292902 \text{Å}$ ).
- Factores térmicos del potasio y del cloro: 0,0000 y 0,3792 respectivamente.

Durante la simulación se ha observado que el programa marcaba algunos picos indetectables a simple vista. Por este motivo, se ha vuelto a realizar la indexación de los picos. Esta nueva indexación puede verse en el Cuadro III. Una vez conocidos los índices de miller para cada pico, se puede calcular el parámetro de red con las Ecuaciones 4 y 5 (Cuadro IV).

Con estos nuevos valores, se puede calcular el valor promedio del parámetro de red y su desviación estándar,

Pico	$2\theta_n(^{\circ})$	$\text{Sen}^2(\theta_n)$	$\text{Sen}^2(\theta_n)/\text{Sen}^2(\theta_1)$	N	<i>h k l</i>
1	24.4800	0.044947	1.000000	3	1 1 1
2	28.3221	0.059853	1.331635	4	2 0 0
3	40.5369	0.120006	2.669944	8	2 2 0
4	50.1270	0.179456	3.992621	12	2 2 2
5	58.6067	0.239545	5.329497	16	4 0 0
6	66.3292	0.299259	6.658040	20	4 2 0
7	73.6480	0.3569231	7.992322	24	4 2 2
8	87.6300	0.479324	10.664195	32	4 4 0

Cuadro III. Valores de  $2\theta$ ,  $\text{Sen}^2(\theta)$ ,  $\text{Sen}^2(\theta)/\text{Sen}^2(\theta_1)$ , *N* e índices de Miller (*h k l*) para cada pico, con la intención de indexarlos.

Pico	<i>h k l</i>	<i>a</i> (\AA)
1	1 1 1	6.3032
2	2 0 0	6.2756
3	2 2 0	6.2811
4	2 2 2	6.2833
5	4 0 0	6.2850
6	4 2 0	6.2861
7	4 2 2	6.2878
8	4 4 0	6.2900

Cuadro IV. Valores del parámetro de red (*a*) para cada pico (distintos índices de Miller).

siendo en este caso  $a = (6,287 \pm 0,008) \text{Å}$ . Este valor se ajusta al valor bibliográfico proporcionado por [Mineralogy Database](#) y con el valor obtenido en la simulación.

#### IV. DISCUSIÓN

Ahora que el tipo de estructura es conocida (cúbica), se procede a la caracterización del tipo de estructura cúbica (P, I o F). Dado que todos los picos que aparecen tienen índices de Miller pares (o impares), se puede llegar a la conclusión, siguiendo las normas de extinción, de que la silvita (KCl) tiene estructura cúbica F. Pero, ¿qué tipo de simetría tiene? ¿Se comporta como la sal común (NaCl) o como el sulfuro de zinc (ZnS)? Para responder estas preguntas se ha trabajado con las intensidades relativas. Como se ha visto en clase durante el ejemplo con la galena (PbS), la relación entre dos intensidades próximas, picos (331) y (420) respectivamente, es

$$\frac{I}{I'} = \frac{|f_K - f_{Cl}|^2}{|f_K + f_{Cl}|^2},$$

$$\frac{I}{I'} = \frac{|f_K + if_{Cl}|^2}{|f_K + f_{Cl}|^2}$$

para la estructura tipo NaCl y para la estructura ZnS respectivamente. Sabiendo que  $f_K(2\theta = 65,5^{\circ}, Q =$

<sup>4</sup> <https://www.webmineral.com/MySQL/xray.php>

$0,35\text{\AA}^{-1}) = 18,7$  y que  $f_{\text{Cl}}(2\theta = 65,5^\circ, Q = 0,35\text{\AA}^{-1}) = 16,8^5$  [8], es evidente deducir que su estructura es tipo NaCl ( $\frac{I_{331}}{I_{420}} = \frac{361}{126045} \approx 0,0028645$ ; el cálculo completo puede verse en el anexo, Sección VI), explicando las intensidades relativas el motivo por el cuál hay ciertos picos que no pueden ser vistos (como puede intuirse en la Figura 3) sin ayuda de algún software especializado. Al ser una estructura cúbica F tipo NaCl, pertenece al grupo de simetría  $F_{m\bar{3}m}$ , lo cual indica que tiene una estructura FCC (Sección VII, Subsección 1).

## V. CONCLUSIÓN

Se ha determinado el nombre, la estructura cristalina y el parámetro de red de una muestra desconocida. Se ha llegado a la conclusión de que la muestra *M1-001* es en su mayoría (o posiblemente en su totalidad) silvita (KCl), que tiene una estructura cúbica de tipo  $F_{m\bar{3}m}$ , con un parámetro de red  $a = (6,287 \pm 0,008)\text{\AA}$ .

## VI. ANEXO

### A. Método de Rietveld

Estructura tipo NaCl:

Como se ha visto en la Ecuación 2:

$$F_{331} = 4f_K [\text{Cos}(2\pi\phi) + i\text{Sen}(2\pi\phi)] + \\ + 4f_{\text{Cl}} [\text{Cos}(2\pi\varphi) + i\text{Sen}(2\pi\varphi)],$$

con

- $\phi = 3 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 1 \cdot 0 = 0$
- $\varphi = 3 \cdot 0 + 3 \cdot 0 + 1 \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$

entonces,  $F_{331} = 4(f_K - f_{\text{Cl}})$ .

$$F_{420} = 4f_K [\text{Cos}(2\pi\phi') + i\text{Sen}(2\pi\phi')] + \\ + 4f_{\text{Cl}} [\text{Cos}(2\pi\varphi') + i\text{Sen}(2\pi\varphi')],$$

con

- $\phi' = 4 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 0 \cdot 0 = 0$
- $\varphi' = 4 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + 0 \cdot \frac{1}{2} = 0$

entonces,  $F_{331} = 4(f_K + f_{\text{Cl}})$ .

Se concluye entonces con

$$\frac{I_{331}}{I_{420}} = \frac{m_{311}|F_{331}|^2}{m_{420}|F_{420}|^2} = \frac{|f_K - f_{\text{Cl}}|^2}{|f_K + f_{\text{Cl}}|^2},$$

ya que  $m_{311} = m_{420} = 24$ . Sustituyendo los valores de  $f_K$  y  $f_{\text{Cl}}$ , obteniendo

$$\frac{I_{331}}{I_{420}} = \frac{|f_K - f_{\text{Cl}}|^2}{|f_K + f_{\text{Cl}}|^2} = \frac{361}{126045} \approx 0,0028645$$

## VII. PREGUNTAS

1. **An iron sample has undergone a thermal treatment, which could have stabilized either the alpha or gamma phases, BCC (Im-3m) and FCC (Fm-3m), respectively. How could you determine which one is present from a quick inspection of the XRD powder pattern? Draw or sketch both structures and describe structural differences you would observe between both phases.**

La mejor manera de proceder sería indexar los picos (planos de difracción) y aplicar los criterios de extinción para ver si es una estructura de tipo I (si hay algún pico con  $hkl$  sin que todos sean pares o impares) o de tipo F (si hay algún pico con  $l + h$  impar). Dado que sólo puede tomar la estructura BCC (Im-3m) y FCC (Fm-3m), no sería necesario determinar nada más. En la Figura 4 se puede ver una vista del cubo tridimensional que serían las celdas unidad FCC y BCC. Las principales diferencias son el posicionamiento de los átomos, en una estructura están centrados en las caras, *face centered cubic*, (FCC) y en la otra en el medio de la celda unidad, *body centered cubic*, (BCC). Esto hace que el número de coordinación de las estructuras FCC sea 12, frente a 8 por parte de la BCC, lo que implica que el número de átomos por celda unidad es 4 para la FCC y 2 para la BCC [3].

2. **What are the values of the multiplicity factors for the (100) and (111) reflections in a cubic system? Explain what you would expect to happen to the peaks corresponding to these two reflections if symmetry is lowered to orthorhombic.**

Como se ha visto en la Ecuación 1 de este informe, la intensidad de difracción es proporcional a la multiplicidad  $p_{hkl}$ . Para una estructura cúbica, cualquier combinación, tanto de ordenación como de signatura, resulta indiferente al depender la distancia de la raíz de los índices de Miller ( $hkl$ ) al cuadrado.

<sup>5</sup> <https://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>

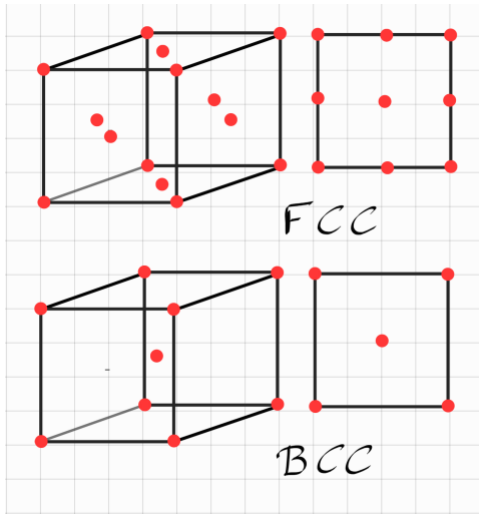


Figura 4. Boceto de las estructuras FCC y BCC respectivamente.

- Para los índices (100) es 6:

$$\begin{array}{l} 100 \quad \bar{1}00 \\ 010 \quad 0\bar{1}0 \\ 001 \quad 00\bar{1} \end{array}$$

- Para los índices (111) es 8:

$$111 \quad \bar{1}\bar{1}1 \quad 1\bar{1}\bar{1} \quad 11\bar{1} \quad \bar{1}\bar{1}\bar{1} \quad 1\bar{1}\bar{1} \quad \bar{1}\bar{1}1 \quad 11\bar{1}$$

Para el caso de otra configuración distinta a la cúbica, habría que contar cuantas combinaciones de los índices de Miller ( $hkl$ ) dan como resultado las mismas distancias interplanares.

3. The powder diffraction pattern of a given AB compound has been indexed within a F-type cubic structure. From the fragment in Figure 5 determine whether its crystal structure is compatible with the Cesium Chloride, Sodium Chloride or Sphalerite (Zincblende) types and calculate its unit cell parameter. You can use previous class calculations (Consider  $f_A = 22$ ,  $f_B = 8$  for both reflections and  $\text{CuK}\alpha_1$  X-ray wavelength).

Es interesante utilizar el método de Rietveld: tomar dos picos próximos y estimar el cociente de sus intensidades. No obstante, la única información de la que se dispone son los ángulos de ambos picos (cercaos) y la diferencia de tamaño entre ellos. Para saber qué tipo de estructura tiene este compuesto AB, hay que calcular la intensidad relativa de los picos (311) y (222). Al igual que en la pregunta anterior, se conoce la relación entre la intensidad y otros factores como la multiplicidad (Ecuación 1). Para ángulos cercanos, se pueden aproximar todos los factores salvo la multiplicidad, el factor de escala (que es siempre el mismo, por lo que tampoco



Figura 5. Figura en la hoja de preguntas. Relativo a la tercera pregunta.

se tendrá en cuenta) y el factor de estructura. Empecemos con las multiplicidades; como se ha visto en la pregunta anterior, es muy sencillo calcular la multiplicidad, siendo  $p_{311} = 22$  y  $p_{222} = 8$ , por lo que podemos escribir

$$\frac{I_{311}}{I_{222}} = 3 \frac{|F_{311}|^2}{|F_{222}|^2}.$$

Ahora habría que determinar cuánto valen los factores de escala para cada pico según la estructura.

- Para el NaCl:

$$F_{311} = 4(f_{\text{Na}} - f_{\text{Cl}})$$

$$F_{222} = 4(f_{\text{Na}} + f_{\text{Cl}})$$

Entonces:

$$\frac{I_{311}}{I_{222}} = 3 \frac{|f_A - f_B|^2}{|f_A + f_B|^2} = \frac{49}{75} \approx 0,653$$

- Para el CsCl:

$$F_{311} = 4(f_{\text{Cl}} - f_{\text{Cs}})$$

$$F_{222} = 4(f_{\text{Cl}} + f_{\text{Cs}})$$

Entonces:

$$\frac{I_{311}}{I_{222}} = 3 \frac{|f_A - f_B|^2}{|f_A + f_B|^2} = \frac{49}{75} \approx 0,653$$



- Para el ZnS:

$$F_{311} = 4(f_{\text{Zn}} + if_{\text{S}})$$

$$F_{222} = 4(f_{\text{Zn}} - f_{\text{S}})$$

Entonces:

$$\frac{I_{311}}{I_{222}} = 3 \frac{|f_{\text{Zn}} + if_{\text{S}}|^2}{|f_{\text{Zn}} - f_{\text{S}}|^2} = \frac{411}{49} \approx 8,378$$

Es evidente que el compuesto AB tiene una estructura similar al sulfuro de zinc (ZnS). Para determinar su parámetro de red, se selecciona el mayor ángulo que es el que menos errores va a dar. Utilizando las Ecuaciones 4 y 5, se obtiene que el valor de su parámetro de red es  $a = 5,452\text{\AA}$ .

4. **Starting from a set of (hkl) vs I's values of a given compound obtained from a powder XDR experiment, explain how to determine the crystal structure. Describe the *phase problem in crystallography* and explain how to overcome this problem by Patterson methods.**

Para una estructura cúbica, usando las Ecuaciones 4 y 5, se puede definir el parámetro de red (asumiendo  $n = 1$ ) como

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin(\theta)}.$$

Para determinar la estructura final habría que ir comprobando estructura a estructura, o mirar las tablas bibliográficas.

Al determinar la estructura cristalina de un material a partir de su difractograma (Figura 2) hay un inconveniente, las medidas realizadas son de intensidad y, por la Ecuación 3, sabemos que la intensidad es proporcional al módulo cuadrado del factor de estructura. Dado que el factor de estructura representa un número complejo (con un módulo y un fase), al hacer el módulo cuadrado se pierde toda la información correspondiente a la fase, pudiendo ser el factor de estructura cualquiera de los infinitos números complejos que tienen módulo igual y distinta fase. Esto es lo que se conoce como “el problema de la fase” (*phase problem*) [2]. No obstante, hay algunos métodos para solucionar este problema, aunque requieren más información. A continuación se explica el método de Patterson

El método de Patterson consiste en la construcción de un mapa en el espacio de Fourier a partir de las intensidades, más concretamente de los módulos cuadrados de los factores de estructura, con todas las contribuciones la misma fase. El mapa obtenido contiene picos que representan “vectores” entre los átomos. Con esta información, es posible sugerir estructuras cristalinas que encajen con los datos experimentales obtenidos [2]. En caso de aplicar otro método para conocer la posición de un único átomo, el método de Patterson es muy útil para determinar la localización del resto de átomos [4]. Normalmente, estos métodos (Métodos de Patterson) son utilizados para obtener la orientación del modelo en la nueva celda unidad (*unit cell*) para luego determinar la traslación del modelo correctamente orientado en relación al origen de la nueva celda [1].

5. **Diffraction peaks at high angles are generally less intense than those at low angles, even if assuming identical theoretical structure factors. Explain why. Explain the role of thermal atomic vibrations in diffraction patterns?**

Se puede observar en las Figuras 2 y 3 que la intensidad de los picos (visibles en este caso) disminuye según aumenta el ángulo de incidencia/reflexión. Observando la Ecuación 3, es trivial ver que esto se tiene que deber al factor geométrico  $G(\theta)$ , pues es el único parámetro de la ecuación que depende del ángulo. Este factor geométrico no sólo depende del ángulo, si no que también depende de otros muchos factores, como los factores térmicos de vibración que disminuyen al aumentar el ángulo. Otro efecto responsable de este fenómeno es la falta de cristalinidad presente en ciertos materiales, lo que implica que los coeficientes de absorción aumenten con el ángulo, por lo que se produciría una menor reflexión, suponiendo una menor intensidad recibida por el detector.

6. **Briefly describe the factors of different nature affecting peak intensity in a powder diffraction pattern together with their dependence. Which one is more closely related to sample preparation? Consequently, why should powder samples be carefully prepared for intensity analysis (Rietveld refinement)?**

Como se ha visto en la Sección I, la intensidad depende de varios factores (Ecuación 1):

- El factor de escala ( $K$ ) es una constante que normaliza las intensidades experimentales.
- La multiplicidad ( $p_{hkl}$ ) indica el número de planos con la misma distancia interplanar.

- El factor de Lorentz ( $L_\theta$ ) corrige la diferencia en la velocidad angular por la que pasan los puntos recíprocos por la (superficie de la) esfera de Ewald [7]. Está definido por la geometría de la difracción.
- La polarización ( $P_\theta$ ) indica el estado de polarización del haz de rayos X incidente [7].
- El factor de absorción ( $A_\theta$ ) es el factor que indica el porcentaje de fotones incidentes y refractados absorbidos por la muestra. La absorción depende de la geometría y de las características de la muestra.
- El factor de orientaciones predilectas ( $T_{hkl}$ ) indica cuánto se desvía de la aleatoriedad de la orientación de los cristales que forman la muestra.
- El factor de extinción ( $E_{hkl}$ ) varía según el tipo de estructura (P, A, B, C, I, o F). Este factor variará extinguiendo ciertos picos por simetrías. Se trata de un medidor de desviación de la difracción cinemática.
- El factor de estructura ( $F_{hkl}$ ) representa las ondas difractadas. Define la densidad electrónica y por tanto la posición de los átomos y la estructura interna de los cristales [6].

El principal factor relacionado con la preparación es el de las orientaciones predilectas ( $T_{hkl}$ ), por eso reducir este factor es fundamental para poder realizar un buen análisis. Para ello se pulveriza la muestra todo lo posible (como se ha descrito en la Sección II), se comprime la muestra en el portamuestras y se realizan varios barridos perpendiculares. De esta manera, hay millones de cristales para analizar en posiciones aleatorias.

**7. Describe three different methods to remove  $K\beta$  radiation emission from a copper tube. What are the main differences from these methods concerning working procedure and delivery (quality)? Briefly describe the detectors used in the lab.**

En el difractómetro utilizado para la caracterización de la muestra *M1-0001* se ha utilizado un difractómetro [Bruker D8 Advance](#), que emite rayos X provenientes de un tubo de cobre. Estos rayos X son  $K\beta$ ,  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . No obstante, el difractograma sólo puede medir en una frecuencia (o longitud de onda), por lo que hay que eliminar el resto de frecuencias. Para ello hay varios elementos:

- Monocromador: únicamente permite el paso de una longitud de onda a través de la interferencia de esta misma longitud de onda debida a la colocación de dos placas formanso un ángulo determinado.

- Filtro (plancha) de níquel: absorbe la longitud de onda  $K\beta$ , pero también puede absorber parte de la radiación  $K\alpha$ . A cambio de la pérdida de información, es un método muy barato.
- Detector de deriva de silicio (SSD): es un detector electrónico que permite seleccionar la longitud de onda deseada con cierto margen. Este método no hace pasar los rayos X difractados por otros elementos materiales, ignorando las frecuencias que no estén seleccionadas, aunque es un método mucho más caro. A pesar de su precio, es incapaz de diferenciar entre las radiaciones  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  (tienen longitudes de onda tan cercanas que es imposible diferenciarlas).

Este último método ha sido el utilizado en el laboratorio.

**REFERENCIAS**

- [1] Garry Taylor. "The phase problem". En: *Acta Crystallographica Section D* 59.11 (nov. de 2003), págs. 1881-1890. DOI: [10.1107/S0907444903017815](https://doi.org/10.1107/S0907444903017815). URL: <https://doi.org/10.1107/S0907444903017815>.
- [2] Gerald Burns y A.M. Glazer. "Chapter 6 - Reading the Tables". En: *Space Groups for Solid State Scientists (Third Edition)*. Ed. por Gerald Burns y A.M. Glazer. Third Edition. Oxford: Academic Press, 2013, págs. 153-186. ISBN: 978-0-12-394400-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394400-9.00006-X>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012394400900006X>.
- [3] 'Strephonsays'. *Diferencia entre BCC y FCC*. URL: <https://es.strephonsays.com/bcc-and-vs-fcc-5423>. (acceso: 23/02/2023).
- [4] Online Dictionary of Crystallography. *Patterson methods*. URL: [https://dictionary.iucr.org/Patterson\\_methods](https://dictionary.iucr.org/Patterson_methods). (acceso: 15/02/2023).
- [5] Mineralogy Database. *X-Ray Diffraction Table*. URL: <https://www.webmineral.com/MySQL/xray.php>. (acceso: 22/02/2023).
- [6] Martín Martínez-Ripoll. *Dispersión y difracción. El factor de estructura*. URL: [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_7.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_7.html). (acceso: 24/02/2023).
- [7] Martín Martínez-Ripoll. *Resolución estructural*. URL: [https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_07.html](https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_07.html). (acceso: 24/02/2023).
- [8] Graz University and Graz University of Technology. *Atomic form factors*. URL: <https://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystalldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>. (acceso: 23/02/2023).