

Propiedades mecánicas y térmicas de sólidos y fluidos.
PROBLEMAS Hoja 2: Espacio recíproco y difracción

En esta hoja todas las distancias se darán en Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$) salvo otra indicación explícita.

1) Obtener las distancias interplanares d_{hkl} en función de los índices h, k, l y de los parámetros de celda para los sistemas ortorrómbico, hexagonal y monoclinico.

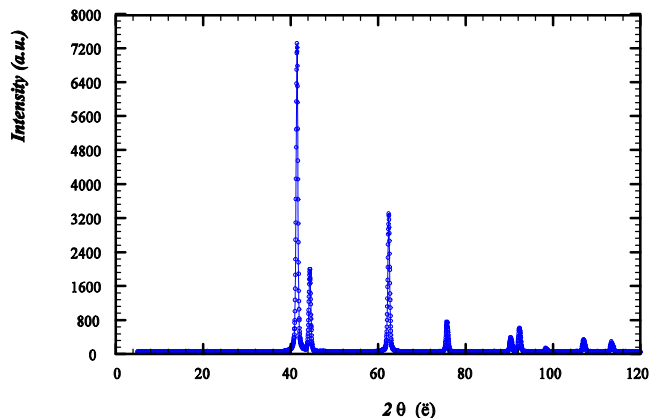
Ayuda: poner $\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ y calcular $\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{|\mathbf{G}|}{2\pi}$ (El divisor 2π se pone sólo si se ha incluido en la definición de la base recíproca).

2) Obtener el factor de forma para el hidrógeno atómico, cuya densidad electrónica está dada por

$$n(r) = \frac{1}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$$

3) Un monocristal es ortorrómbico, con $a = 4.23$, $b = 5.15$ y $c = 5.65$. Se tiene orientado con respecto a un haz de rayos X horizontal de modo que \mathbf{a} coincide con la dirección del haz y \mathbf{c} va en la dirección vertical. Si la longitud de onda es la del Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71\text{ Å}$) determinar el ángulo que debemos girar el cristal alrededor del eje \mathbf{c} para observar la reflexión $(2\ -3\ 0)$. Usar la construcción de Ewald para obtenerlo. Lo mismo para una reflexión cualquiera $(h, k, 0)$ en el plano de los vectores recíprocos $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$, para un cristal ortorrómbico con valores cualesquiera de \mathbf{a}^* y \mathbf{b}^* y usando una longitud de onda cualquiera λ . Lo mismo para un cristal hexagonal orientado inicialmente con el eje \mathbf{a}^* en la dirección del haz y el \mathbf{c}^* en la vertical.

4) Determinar los ángulos 2θ para los que se obtendrán reflexiones de Bragg en una muestra en polvo de alguno de los siguientes compuestos químicos: Fe (bcc), Si (diamante), MgO (tipo NaCl), CsCl, SiC (tipo ZnS). Buscar los parámetros de red.



5) La figura muestra el diagrama de difracción de rayos X en polvo de un elemento metálico puro. Determinar qué estructura tiene, ya que seguramente será una de las más comunes bcc, fcc o hcp. Determinar el parámetro de red y deducir qué metal es. Los picos aparecen en los ángulos de difracción: $2\theta = 41.43, 44.36, 62.37, 75.69, 90.25, 92.25, 98.30, 106.92, 113.32$ Ayuda: calcular la relación $(d_1/d_{hkl})^2$ para cada tipo de estructura y comprobar cuál es la que ocurre aquí aproximadamente. Comparar la celda con las conocidas de los elementos.

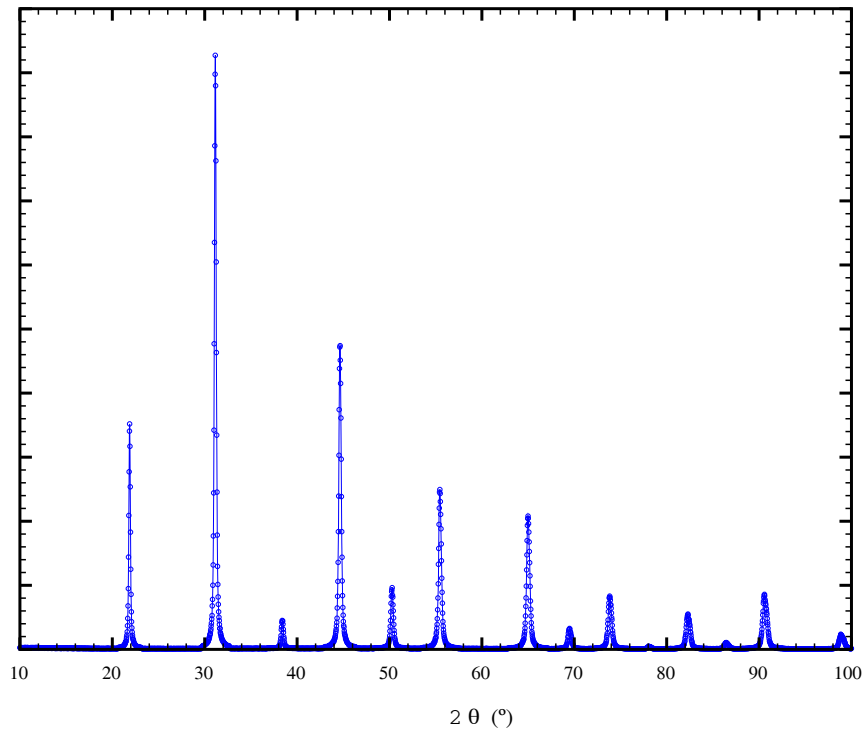
6) Calcular los factores de estructura F_{hkl} en función de los factores de forma atómicos para las estructuras: elementos metálicos puros fcc, bcc y hcp, NaCl, diamante y ZnS. Poner todos los factores térmicos iguales a la unidad. Demostrar que para la estructura de diamante deben ser los tres h, k, l impares o todos pares y en este caso además $h+k+l = 4n$.

Ejemplo: Estructura CsCl., con Cs en (0,0,0) y Cl en (1/2,1/2,1/2)

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N_{\text{atmos}}} f_j(G) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = f_{\text{Cs}}(G) e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f_{\text{Cl}}(G) e^{2\pi i(h/2 + k/2 + l/2)}$$

$$= f_{\text{Cs}}(G) + f_{\text{Cl}}(G) e^{\pi i(h+k+l)} = \begin{cases} f_{\text{Cs}}(G) + f_{\text{Cl}}(G) & \text{si } h+k+l = \text{par} \\ f_{\text{Cs}}(G) - f_{\text{Cl}}(G) & \text{si } h+k+l = \text{impar} \end{cases}$$

7) Determinar la relación existente entre d_{hkl} de cada reflexión y la primera que se observa para las siguientes estructuras cúbicas: simple, centrada en el cuerpo, centrada en las caras y diamante. ¿Cuál es la que se aplica en el caso del ZnS?



8) Identificación de un compuesto a partir de su diagrama de difracción en polvo.

La figura muestra el diagrama de fracción de una muestra desconocida, que puede ser KZnF_3 o NH_4MgF_3 . Sin contar el hidrógeno (que es casi “invisible” para los rayos X) ambos tienen estructura de perovskita cúbica con parámetro de red a muy parecido, con F en (1/2,0,0) y equivalentes, Zn o Mg en (0,0,0) y K o N en (1/2,1/2,1/2). Sin embargo la intensidad difractada es muy diferente en algunas reflexiones. Demostrar que es cúbico simple y determinar el parámetro de celda (con la precisión que permite el dibujo). Decir cuál de los compuestos es. Considerar despreciables los factores térmicos B_j y tomar “a ojo” un factor de escala adecuado. Por simplificar el cálculo manual usar una aproximación para los factores de forma $f(\sin\theta/\lambda) \cong Z(1-0.43(\sin\theta/\lambda))$ siendo Z el número atómico.