Problema 5 - Guía 2 - Resuelto

Enunciado

Polvo cristalino de tres diferentes cristales es examinado en una cámara de Debye-Scherrer. Se sabe que una muestra es FCC, otra BCC y la tercera es tipo diamante. Las posiciones aproximadas de los primeros cuatro anillos de difracción se indican en el Cuadro 1.

1. Identifique la estructura cristalina de A, B y C.
2. Si λ del haz de Rx es de 1,5 Å ¿cuál es el parámetro de red en cada caso?
3. Si la estructura de diamante fuera reeemplazada por una blenda de Zn con una celda unitaria de la misma medida, ¿a qué ángulos estarían ahora los primeros cuatro anillos?

Cuadro 1: Mediciones de $\phi(2\theta)$ para las distintas muestras

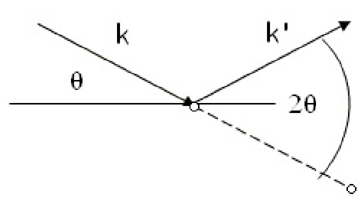
Muestra A	Muestra B	Muestra C
42.2°	28.8°	42.8°
49.7°	41.0°	73.2°
72.0°	50.8°	89.0°
87.3°	59.6°	115.0°

Resolución

En difracción de Debye-Scherrer se utilizan polvos cristalinos, con lo cual tengo muchos cristales pequeños orientados en todas las direcciónes. La orientación de cada cristal no es algo que se busque obtener con este tipo de experimentos, sino más bien identificar que tipo de estructura cristalina tienen todos. Es por eso que alcanza en este problema con utilizar la formulación de Bragg.

$$2d\,sen(\theta) = n\lambda \tag{1}$$

Llamamos ϕ al ángulo entre el rayo incidente k y el rayo difractado k', θ es la mitad de dicho ángulo (es decir $\phi = 2\theta$). Esta es la nomenclatura tradicional en estos experimentos.



Para estos problemas, en mi opinión, resulta más cómodo usar esta formulación de la ley de Bragg

$$sen(\theta) = \frac{\lambda}{4\pi}|\mathbf{K}| \tag{2}$$

que relaciona los ángulos observados con los $\mathbf{K}$ de la red recíproca.

1. Identifiquemos si la muestra A corresponde a una estructura BCC, FCC o diamante. Para eso describimos a las tres estructuras con la misma RB, cúbica simple:

$$\mathbf{a_1} = a(1,0,0)$$
$$\mathbf{a_2} = a(0,1,0)$$
$$\mathbf{a_3} = a(0,0,1)$$

Con lo cual los $\mathbf{K}$ de la red recíproca van a ser los mismos para las tres estructuras:

$$\mathbf{b_1} = 2\pi/a(1,0,0)$$
$$\mathbf{b_2} = 2\pi/a(0,1,0)$$
$$\mathbf{b_3} = 2\pi/a(0,0,1)$$

$$\mathbf{K} = h\mathbf{b_1} + k\mathbf{b_2} + l\mathbf{b_3} \tag{3}$$

Para esta geometría específica, si reemplazamos los $\mathbf{b_i}$ en (3) obtenemos una expresión genérica para $\mathbf{K}$:

$$\mathbf{K} = 2\pi/a(h,k,l) \tag{4}$$

Reemplazando esta expresión en (2), tenemos una relación entre los índices (hkl) y los ángulos medidos:

$$sen(\theta) = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \tag{5}$$

Pero para poder trabajar con números enteros, recomendamos elevar esta expresión al cuadrado.

$$sen^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2) \tag{6}$$

En los casos en que no conocemos ya sea λ o a, es conveniente ver que pasa para los cocientes:

$$\frac{sen^2(\theta)}{sen^2(\theta_0)} = \frac{h^2+k^2+l^2}{h_0^2+k_0^2+l_0^2} \tag{7}$$

donde identificamos con subíndice 0 al mínimo ángulo difractado ($\theta_0 = \frac{42{,}2^\circ}{2}$) y a sus correspondientes índices de Miller.

Ahora, la cuestión central: ¿cómo identifico si mi muestra A corresponde a una BCC, FCC o diamante? Dado a que usamos la misma RB para describir a las 3 estructuras, va a ser la base lo que me va a permitir distinguirlas. Y en difracción cuando queremos analizar el efecto de la base, analizamos el factor de estructura $S_\mathbf{K}$. Veamos que pasa con cada estructura:

BCC

- Base = { (0,0,0) , a/2(1,1,1) }

- $S_{\mathbf{K}} = 1 + (-1)^{h+k+l}$

- Interferencia destructiva ($S_{\mathbf{K}} = 0$)
cuando $h + k + l$ es impar

- ¿Cuáles **K** veo? (ordenados según |**K**| creciente)
(1 1 0) , (2 0 0) , (2 1 1) , (2 2 0)

FCC

- Base = { (0,0,0) , a/2(0,1,1) , a/2(1,0,1) , a/2(1,1,0) }

- $S_{\mathbf{K}} = 1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{l+h}$

- Interferencia destructiva ($S_{\mathbf{K}} = 0$)
cuando h, k, l no son ni todos pares ni todos impares, es decir en el caso mixto

- ¿Cuáles **K** veo? (ordenados según |**K**| creciente)
(1 1 1) , (2 0 0) , (2 2 0) , (3 1 1)

Diamante

- Base = { (0,0,0) , a/2(0,1,1) , a/2(1,0,1) , a/2(1,1,0) , a/4(1,1,1) , a/4(1,3,3) , a/4(3,1,3) , a/4(3,3,1)}

- $S_{\mathbf{K}} = [1 + i^{h+k+l}][1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{l+h}]$

- Interferencia destructiva ($S_{\mathbf{K}} = 0$)
cuando h, k, l no son ni todos pares ni todos impares, es decir en el caso mixto. Descartamos además todos los que tengan $h + k + l$ múltiplo de 2 pero no de 4.

- ¿Cuáles **K** veo? (ordenados según |**K**| creciente)
(1 1 1) , (2 2 0) , (3 1 1) , (4 0 0)

ACLARACIÓN:
Notar que (por ejemplo para la BCC) puse el (2 0 0) pero no el (0 2 0) ni el (0 0 2). Eso es por que $|\mathbf{K}| = 4\pi/a$ para los tres, entonces los tres aparecen para el mismo valor de θ dado por la ecuación (2).

Entonces vemos que (h_0 k_0 l_0) sería (1 1 0) si la estructura fuera BCC; y sería (1 1 1) tanto para la estructura FCC como diamante. Y $\theta_0 = 21{,}1^\circ$ para todas las estructuras.

Finalmente podemos usar la ecuación (7) para ver con qué estructura son coherentes los ángulos medidos.

2θ	$\frac{sen^2(\theta)}{sen^2(\theta_0)}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{h_0^2+k_0^2+l_0^2}$		
		BCC	FCC	Diamante
42.2°	1	2/2	3/3	3/3
49.7°	1.363	4/2	4/3	8/3
72.0°	2.666	6/2	8/3	11/3
87.3°	3.676	8/2	11/3	16/3

Y así notamos que la igualdad (7) vale sólo entre las columnas 2 y 4. Conclusión: la Muestra A presenta estructura FCC.

RESUMEN

1a. Describir preferentemente a todas las posibles estructuras con la misma RB.

1b. Calcular los vectores primitivos de la RR. Escribir una expresión genérica para **K**.

1c. Reemplazar esa expresión en $sen(\theta) = \frac{\lambda}{4\pi}|\mathbf{K}|$

1d. Elevarla al cuadrado, y en forma de cociente para eliminar las variables desconocidas.

2a. Plantear la base para cada posible estructura.

2b. Calcular para cada caso el factor de estructura $S_{\mathbf{K}}$.

2c. Encontrar los $(h\ k\ l)$ para los cuales $S_{\mathbf{K}} = 0$ en cada caso. Buscar los que tengan menor $|\mathbf{K}|$.

2d. Armar la tablita, y ver con qué columna coincide la columna 2.