

Anexo al Problema 6 de la Guía 2

En el problema resuelto por Juan describieron las tres estructuras del problema (BCC, FCC y diamante) por medio de una red cúbica simple (SC) más una base, escribieron el factor de estructura, hallaron las ausencias sistemáticas o puntos de la red recíproca que anulan el factor, y calcularon los ángulos que corresponden a máximos de intensidad para discriminar cuál de las muestras es cada estructura cristalina.

La pregunta que les hago es: ¿qué pasaría si hubieran descrito la estructura del diamante de otra manera?

Como saben la estructura del diamante se forma por medio de dos redes FCC desplazadas a lo largo de la diagonal principal de la celda convencional de una de ellas. En vez de usar una red SC con una base de ocho átomos podría haberla descrito por ejemplo de la siguiente forma usando una red FCC de base biatómica:

$$DIAMANTE = FCC + \left\{ \mathbf{d}_1 = 0; \mathbf{d}_2 = \frac{a}{4}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) \right\}$$

La red recíproca (RR) de una FCC de parámetro de red a es una BCC de parámetro $\frac{4\pi}{a}$. En particular, tomando como vectores primitivos de la FCC directa: $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}})$ y $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$, los vectores primitivos de la red recíproca BCC serán $\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a}\frac{a}{2}(-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$, $\mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{a}\frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$ y $\mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{a}\frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}})$. Estos vectores satisfacen $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

Como la intensidad es proporcional al módulo al cuadrado del factor de estructura, i.e.¹ $I_{\mathbf{K}} \propto |S_{\mathbf{K}}|^2$, los vectores de la RR tales que el factor se anule no contribuyen a la intensidad; se suele hablar en estos casos de extinciones o de ausencias sistemáticas.

Notando que las posiciones de los átomos de la base pueden escribirse según $\mathbf{d}_1 = 0$ y $\mathbf{d}_2 = \frac{a}{4}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}) = \frac{1}{4}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$, dado un vector genérico de la RR como $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, el factor de estructura estará dado por:

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_j f_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j} = f(1 + e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}) = \begin{cases} 2f & , h+k+l = \text{múltiplo de } 4 \\ 1 \pm i & , h+k+l = \text{impar} \\ 0 & , h+k+l = \text{par no múltiplo de } 4 \end{cases}$$

donde sumé sobre los dos átomos de la base que al ser del mismo tipo (carbono) tienen el mismo factor de forma atómico f y usé que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

¹También suele usarse \mathbf{G} para denotar vectores de la RR, pero voy a ser consistente con la notación usada por Juan en su apunte.

Luego contribuyen a la intensidad vectores con índices de Miller (1 0 0), (1 1 1), (2 1 0), (2 1 1) -o equivalentes- y demás, y no lo hacen vectores como los de índices (2 0 0) y (1 1 0) que tienen índices de suma par no múltiplo de 4.

En la experiencia de Debye-Scherrer los ángulos de interferencia constructiva están dados por la condición de Bragg que escribo como

$$2d \operatorname{sen}\left(\frac{\phi}{2}\right) = m\lambda \iff 2 \frac{2\pi}{|\mathbf{K}_0|} \operatorname{sen}\left(\frac{\phi}{2}\right) = m\lambda \iff \operatorname{sen}\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{\lambda}{4\pi} |\mathbf{K}| \quad (1)$$

y están indexados por los índices de Miller de los vectores de la RR que no anulan el factor de estructura. Ordeno cuatro de estos últimos de manera que su módulo sea creciente²:

$$\mathbf{K}_{100} = \mathbf{b}_1 \Rightarrow |\mathbf{K}_{100}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{3} \Rightarrow \operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{100}}{2}\right) = \frac{\lambda}{4\pi} |\mathbf{K}_{100}|$$

$$\mathbf{K}_{211} = 2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 \Rightarrow |\mathbf{K}_{211}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{8} \Rightarrow \operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{211}}{2}\right) = \frac{\lambda}{4\pi} |\mathbf{K}_{211}|$$

$$\mathbf{K}_{210} = 2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 \Rightarrow |\mathbf{K}_{210}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{11} \Rightarrow \operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{210}}{2}\right) = \frac{\lambda}{4\pi} |\mathbf{K}_{210}|$$

$$\mathbf{K}_{220} = 2\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 \Rightarrow |\mathbf{K}_{220}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{16} \Rightarrow \operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{220}}{2}\right) = \frac{\lambda}{4\pi} |\mathbf{K}_{220}|$$

Así, usando (1),

$$\frac{\operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{211}}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{100}}{2}\right)} = \frac{|\mathbf{K}_{211}|}{|\mathbf{K}_{100}|} = \sqrt{\frac{8}{3}} = \frac{\operatorname{sen}\left(\frac{73,2^\circ}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{42,8^\circ}{2}\right)}$$

$$\frac{\operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{210}}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{100}}{2}\right)} = \frac{|\mathbf{K}_{210}|}{|\mathbf{K}_{100}|} = \sqrt{\frac{11}{3}} = \frac{\operatorname{sen}\left(\frac{89,0^\circ}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{42,8^\circ}{2}\right)}$$

$$\frac{\operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{220}}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{\phi_{100}}{2}\right)} = \frac{|\mathbf{K}_{220}|}{|\mathbf{K}_{100}|} = \sqrt{\frac{16}{3}} = \frac{\operatorname{sen}\left(\frac{115,0^\circ}{2}\right)}{\operatorname{sen}\left(\frac{42,8^\circ}{2}\right)}$$

por lo que confirmamos una vez más que la muestra C corresponde a la estructura del diamante.

c) Si la estructura de diamante fuera reemplazada por una blenda de Zn con una celda unitaria de la misma medida, ¿a qué ángulos se observarían ahora los primeros cuatro anillos?

La blenda es un material compuesto por sulfuro de zinc; lo que cambia ahora es que tendremos una base constituida por estos dos átomos (azufre y zinc):

$$\text{Blenda de Zn} = \text{FCC} + \left\{ \mathbf{d}_1 = 0 (S); \mathbf{d}_2 = \frac{a}{4} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) (Zn) \right\}$$

Estos átomos diferentes tienen factores de forma atómica distintos pues $f \sim z$ donde z es el número atómico. En consecuencia el factor de estructura puede escribirse según

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_j f_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{d}_j} = (f_S + f_{Zn} e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)})$$

Como éste no se anula nunca, ninguna extinción ocurrirá y en este caso contribuyen a la intensidad todos los vectores de la RR; esto es, los de índices de Miller (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1) etc.

²Noten que las expresiones (4) y (5) del ejercicio resuelto por Juan no son válidas en este caso; **sólo valen cuando describimos la estructura cristalina por medio de una red cúbica simple (SC) más una base.**