

PRÁCTICA Nº 1 REDES DE BRAVAIS Y ESTRUCTURAS CRISTALINAS

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Red de Bravais y celda primitiva unidad

Uno de los conceptos fundamentales en la descripción de un sólido cristalino es el de **red de Bravais**, que especifica cómo las unidades básicas que lo componen (átomos, grupos de átomos o moléculas) se repiten periódicamente a lo largo del cristal.

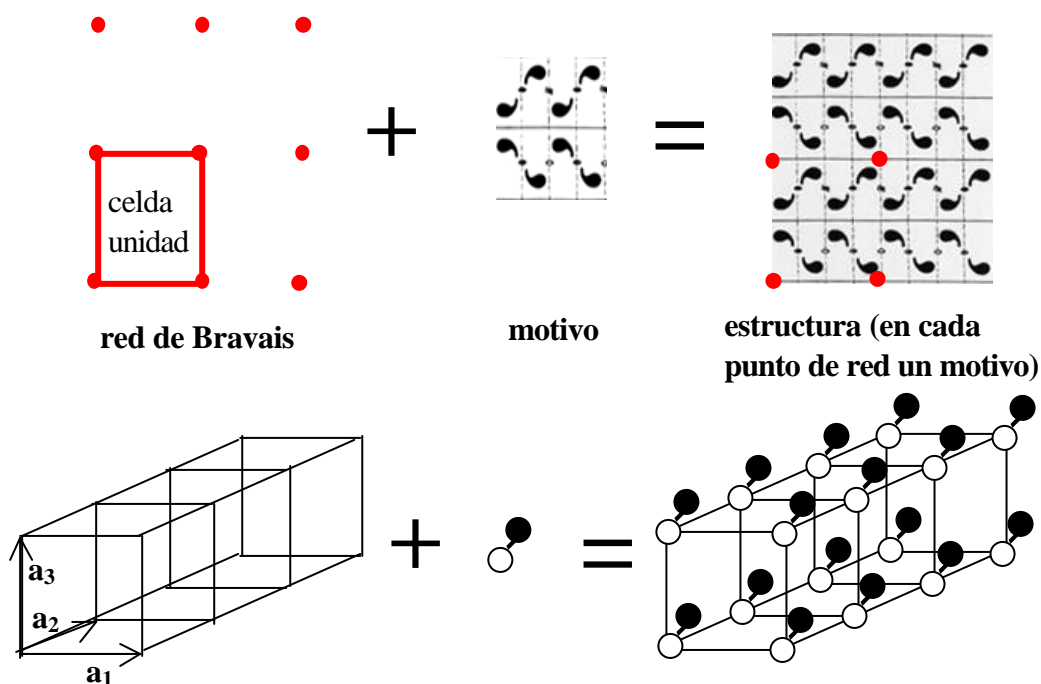
Una red de Bravais es un conjunto formado por todos los puntos cuyo vector de posición es de la forma $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ donde \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 son tres vectores linealmente independientes y n_1 , n_2 y n_3 son números enteros.

A los vectores \mathbf{a}_i se les llama vectores primitivos o traslaciones fundamentales de la red de Bravais. Resulta evidente que al trasladar una red de Bravais según un vector de la forma $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, coincide consigo misma. La invariancia traslacional de la red de Bravais constituye su característica más importante.

Se llama **celda primitiva unidad** de una red de Bravais a un volumen del espacio tal que trasladado mediante todos los vectores de dicha red llena todo el espacio sin dejar vacíos ni superponerse. Esta condición implica que una celda unidad contiene únicamente un punto de la red. Sin embargo existe un número infinito de celdas primitivas, todas ellas con el mismo volumen.

Siempre es posible elegir una región (que pueda contener más de un punto de la red) que, trasladada mediante un subconjunto de vectores de la red, llena el espacio sin dejar vacíos ni superponerse. Dichas celdas unidades (no primitivas) pueden elegirse de modo que reflejen mejor la simetría de la red.

La estructura de un cristal real queda descrita cuando se da la **red de Bravais** subyacente y la distribución de los átomos dentro de la celda primitiva (**motivo**). La red cristalina está pues formada por copias de la misma unidad fundamental o motivo localizadas en todos los puntos de la red de Bravais.



1.2 Operaciones de simetría

Además de la simetría de traslación, que es común a todas las redes de Bravais, una red puede resultar invariante frente a otros tipos de transformaciones. Recordemos las más importantes:

- **Rotación en torno a un eje:** una red tiene un eje de simetría de orden n cuando coincide consigo misma al girarla un ángulo $2\pi/n$ en torno a dicho eje. Debido a las exigencias que impone la simetría de traslación en una red de Bravais solo son posibles ejes de orden 2, 3, 4 y 6.
- **Reflexión respecto a un plano:** una red tiene un plano de simetría cuando coincide con su imagen especular respecto a dicho plano.
- **Inversión respecto a un punto:** una red tiene un centro de inversión cuando coincide con su imagen invertida respecto a un punto.

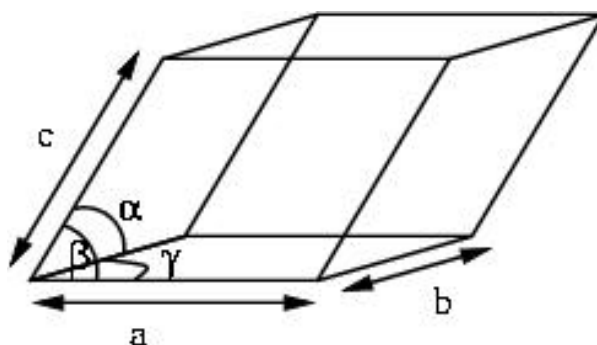
Algunas redes pueden ser invariantes frente a productos de dos elementos sin serlo frente a cada uno de ellos.

Existen otras transformaciones resultantes del producto de dos de las anteriores o de una de las anteriores con una traslación que no pertenece a la red de Bravais:

- **Eje helicoidal:** la red es invariante frente a una rotación de orden n seguida de una traslación no perteneciente a la red de Bravais.
- **Plano de deslizamiento reflejado:** la red es invariante frente a una reflexión respecto a un plano seguida de una traslación no perteneciente a la red de Bravais.

Al conjunto de transformaciones de simetría que dejan invariante una red de Bravais se llama **grupo espacial de dicha red**. Al conjunto de transformaciones de simetría que dejan invariante la red (permaneciendo fijo un punto de dicha red) se llama **grupo puntual de la red**.

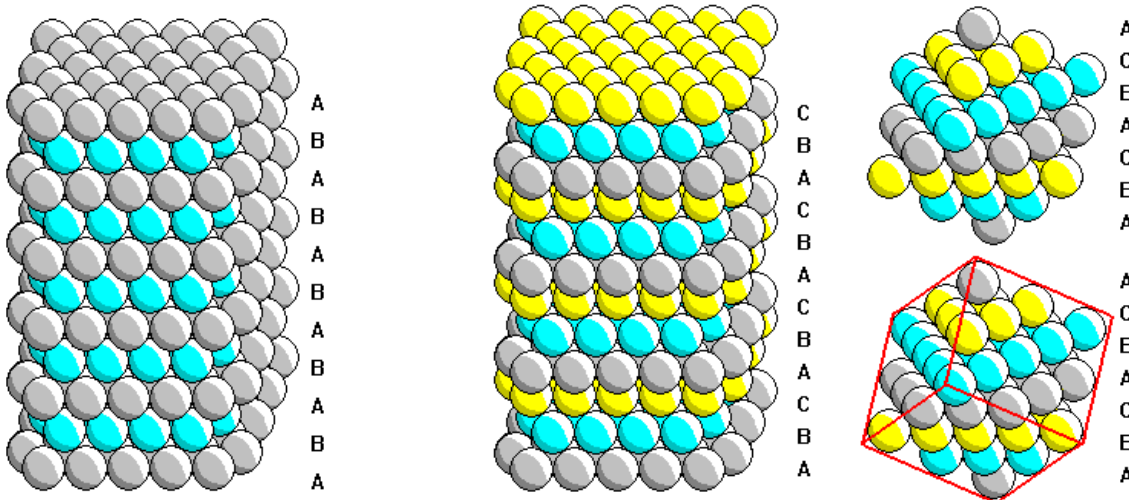
Según la simetría de la celda unidad las redes de Bravais poseen más o menos elementos de simetría adicionales. Existen 7 sistemas cristalinos, a cada uno de los cuales corresponde un grupo puntual determinado. Pueden existir redes de Bravais diferentes con el mismo grupo puntual, existiendo en total 14 redes de Bravais cristalinas. Si caracterizamos cada red por su celda unidad, siendo ésta un paralelepípedo de lados a , b , c y de ángulos entre aristas α , β , γ se obtienen los distintos sistemas pasando del cubo (celda con máxima simetría) al paralelepípedo irregular:



| SISTEMA CRISTALINO | DIMENSIONES | REDES DE BRAVAIS |
|------------------------|--|---|
| Cúbico | $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | Primitiva (P) o simple (S) Centrada en el cuerpo (I) Centrada en las caras (F) |
| Tetragonal | $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | Primitiva (P) o simple (S) Centrada en el cuerpo (I) |
| Ortorrómico | $a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | Primitiva (P) o simple (S) Centrada en el cuerpo (I) Centrada en las caras (F) Centrada en las bases (C) |
| Romboédrico o trigonal | $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ | Primitiva (P) o simple (S) |
| Hexagonal | $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ | Primitiva (P) o simple (S) |
| Monoclínico | $a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$ | Primitiva (P) o simple (S) centrada en las bases (C) |
| Triclínico | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | Primitiva (P) o simple (S) |

Si se introduce la simetría de la propia base de la estructura cristalina (hasta ahora solo nos hemos referido a la red de Bravais) se llegan a contabilizar hasta 32 grupos puntuales y 230 grupos espaciales.

Si se conciben los átomos como esferas no deformables, la forma mas compacta de apilar es aquella en se apilan, de manera compacta, planos hexagonales compactos. En ese caso, cada átomo está rodeado de 12 primeros vecinos. Es el número de coordinación máximo que puede darse en una estructura cristalina. Según la secuencia de apilamiento de los planos, se dan dos tipos de estructura: cúbica centrada en caras y hexagonal compacta.



Empaquetamiento hexagonal compacto

Empaquetamiento cúbico compacto

2. MATERIAL DISPONIBLE

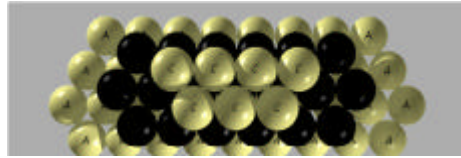
2.1 Una colección de celdas unidad de las 14 redes de Bravais



2.2 Una colección de estructuras cristalinas:

| | | |
|---|--|--|
| | | |
| <p>Estructura NaCl Característica de sales (KCl, AgBr, KBr, PbS) y óxidos (MgO, FeO)</p> | <p>Estructura CsCl Compuestos intermetálicos y sales CsCl, o AlNi, CuZn</p> | <p>Estructura zincblenda semiconductores III-V (GaAs, GaP, InSb, InP). Diamante, si hay un solo elemento: C, Si Ge</p> |
| | | |
| <p>vista de planta</p> | | |
| <p>Estructura BN (Nitruro de Boro) o grafito (solo un elemento): C</p> | | <p>Estructura Wurtzita (CdS, ZnS)</p> |
| | | |
| <p>vista de planta</p> | | |
| <p>Estructura Calcita (CO₃Ca)</p> | | |

2.3 Un sistema para realizar estructuras por apilamiento de planos



2.4 Esquemas de los objetos correspondientes a los grupos puntuales de simetría

3. TRABAJO A REALIZAR

- 3.1 - Identifica las 14 redes de Bravais y clasifícalas por sistemas cristalinos.
 - Determina los vectores de base de la celda primitiva unidad.
 - Determina las posiciones de los puntos en la celda unidad no primitiva
 - Identifica los elementos de simetría propios de cada sistema
 - Analiza las redes correspondientes a cada sistema y busca si podrían existir más.

- 3.2 Identifica las diferentes estructuras cristalinas
 - Sistema cristalográfico
 - Celda unidad
 - Motivo (coordenadas de los átomos de la base)
 - Grupo puntual

- 3.3 Realiza estructuras mediante el sistema de apilamiento.
 - Analiza las diferencias entre estructuras compactas y no compactas.

ANEXO GRUPOS PUNTALES

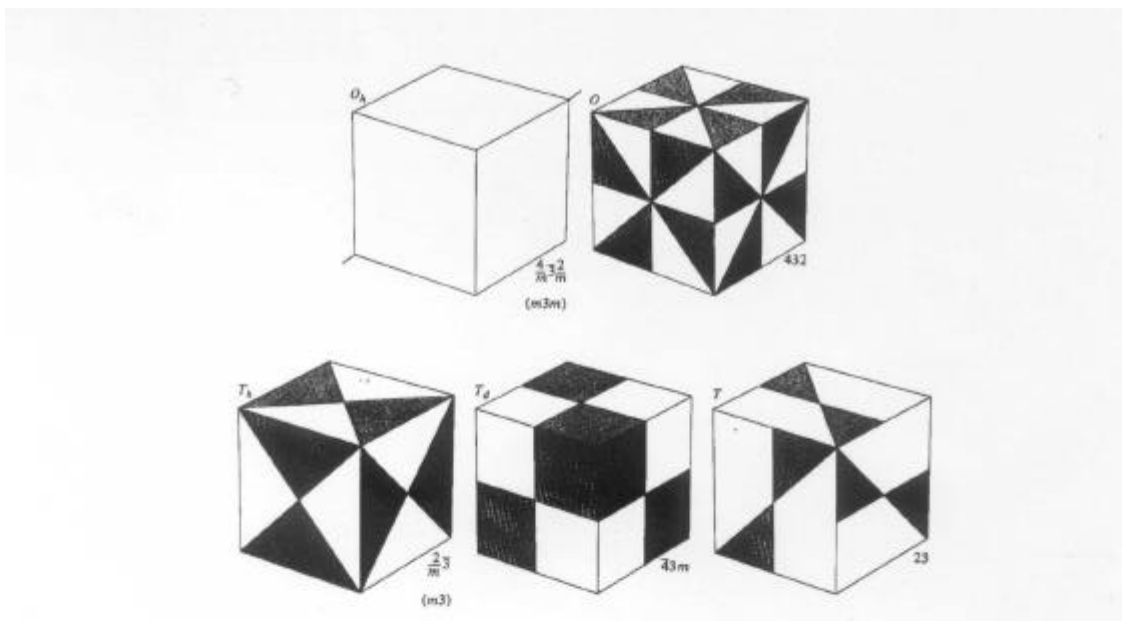


Figure 7: The cubic group. This diagram is from Ashcroft and Mermin.

| SCHOENFLIES | HEXAGONAL | TETRAGONAL | TRIGONAL | ORTHO-RHOMBIC | MONOCLINIC | TRICLINIC | INTERNATIONAL |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--|
| C_n | C_6 6 | C_4 4 | C_3 3 | | C_2 2 | C_1 1 | n |
| C_{nv} | C_{6v} 6mm | C_{4v} 4mm | C_{3v} 3m | C_{2v} 2mm | | | n/m (n even) nm (n odd) |
| C_{nh} | C_{6h} 6/m | C_{4h} 4/m | | | C_{2h} 2/m | | n/m |
| | C_{3h} $\bar{6}$ | | | | C_{1h} $\bar{2}$ | | |
| S_n | | S_4 $\bar{4}$ | S_6 (C_{3h}) $\bar{3}$ | | | S_2 (C_i) $\bar{1}$ | \bar{n} |
| D_n | D_{6h} 622 | D_{4h} 422 | D_3 32 | D_2 (V) 222 | | | $n2'$ (n even) $n2$ (n odd) |
| D_{nh} | D_{6h} 6/mmm | D_{4h} 4/mmm | | D_{2h} (V_h) 2/mmm | | | $\frac{n}{2} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (n/mmm) |
| | D_{3h} $\bar{6}2m$ | | | | | | $\bar{6}2m$ (n even) |
| D_{nd} | | D_{2d} (V_d) 42m | D_{3d} $\bar{3} \frac{2}{m}$ | | | | $\bar{3} \frac{2}{m}$ (n odd) |

Figure 8: The noncubic groups. This diagram is from Ashcroft and Mermin.

NOMBRE:
FECHA:

GRUPO:

PRÁCTICA 1 REDES DE BRAVAIS Y ESTRUCTURAS CRISTALINAS

1) Expresa los vectores de base de la celda primitiva unidad en función de los de la celda no primitiva (la celda representada por el modelo disponible en el laboratorio) para las siguientes redes:

| | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Cúbica centrada en cuerpo | Cúbica centrada en caras | Tetragonal centrada en cuerpo | Ortorrómbica centrada en cuerpo |
| Ortorrómbica centrada en caras | Ortorrómbica centrada en bases | Monocínica centrada en bases | |

2) La celda unidad no primitiva (la celda representada por el modelo disponible en el laboratorio) contiene puntos cuyas coordenadas respecto a los vectores de base de dicha celda no son números enteros. Determinar dichas coordenadas para las siguientes redes:

| | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Cúbica centrada en cuerpo | Cúbica centrada en caras | Tetragonal centrada en cuerpo | Ortorrómbica centrada en cuerpo |
| Ortorrómbica centrada en caras | Ortorrómbica centrada en bases | Monocínica centrada en bases | |

NOMBRE:
FECHA:

GRUPO:

3) Identifica las estructuras cristalinas de los siguientes modelos disponibles en el laboratorio. Expresa los vectores de base mediante los vectores unitarios $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ y las distancias interatómicas mínimas (primeros vecinos), según el ejemplo de la primera línea.

| Estructura | Red de Bravais | Parámetros de la celda unidad | Celda primitiva unidad (vectores de la base) | Motivo (átomos y coordenadas) | Grupo puntual |
|----------------------------------|----------------------|-------------------------------------|---|--|----------------|
| CsCl <i>d=distancia Cs-Cl</i> | <i>Cúbica simple</i> | $a=b=c=$ $= \frac{2d}{\sqrt{3}}$ | $\vec{a} = \frac{2d}{\sqrt{3}} \vec{i}$ $\vec{b} = \frac{2d}{\sqrt{3}} \vec{j}$ $\vec{c} = \frac{2d}{\sqrt{3}} \vec{k}$ | Un átomo de Cs en el punto (0,0,0) Un átomo de Cl en el punto $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ | O _h |
| NaCl | | | | | |
| Zinc-blenda | | | | | |
| Wurtzita | | | | | |
| Grafito | | | | | |

3) Busca en Internet y describe otras estructuras (usando los mismos elementos de la cuestión anterior). Utiliza una hoja suplementaria insertando una imagen de la estructura.

(Ejemplos: estructura perovskita, estructura delafosita, estructura estaño **b** estructura fluorita, etc)

0,3?
Ma 10

LABORATORIO DE ESTADO SÓLIDO Y SEMICONDUCTORES
CUESTIONARIO PARA LA PRÁCTICA 1

Nombre: Fernando Iluero González

Grupo: BL2

REDES Y ESTRUCTURAS

1) Expresar los vectores de base de la celda primitiva unidad en función de los de la celda no primitiva (la celda representada por el modelo disponible en el laboratorio) para las siguientes redes

| | (Primitiva) | (Primitiva) | | |
|---|---|---|--|---|
| \vec{u}_i : vectores celda no primitiva | Red: <u>Cúbica simple</u> $\vec{u}_1 = a\hat{i}$ $\vec{u}_2 = a\hat{j}$ $\vec{u}_3 = a\hat{k}$ | Red: <u>Hexagonal</u> $\vec{u}_1 = a\hat{i}$ $\vec{u}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j})$ $\vec{u}_3 = c\hat{k}$ | Red: <u>Ortorrómbica centrada en caras</u> $\vec{u}_1 = a\hat{i}$ $\vec{u}_2 = b\hat{j}$ $\vec{u}_3 = c\hat{k}$ | Red: <u>ortorrómbica centrada en cuerpo</u> $\vec{u}_1 = a\hat{i}, \vec{u}_2 = b\hat{j}$ $\vec{u}_3 = c\hat{k}$ |
| \vec{v}_i : vectores celda primitiva | $\vec{v}_i = \vec{u}_i$ | $\vec{v}_i = \vec{u}_i$ | $\vec{v}_1 = \frac{1}{2}(\vec{u}_1 + \vec{u}_2)$ $\vec{v}_2 = \frac{1}{2}(\vec{u}_1 + \vec{u}_3)$ $\vec{v}_3 = \frac{1}{2}(\vec{u}_2 + \vec{u}_3)$ | $\vec{v}_1 = \vec{u}_1$ $\vec{v}_2 = \vec{u}_2$ $\vec{v}_3 = \frac{1}{2}(\vec{u}_1 + \vec{u}_2 + \vec{u}_3)$ |

2) La celda unidad no primitiva (la celda representada por el modelo disponible en el laboratorio) contiene puntos cuyas coordenadas respecto a los vectores de base de dicha celda no son números enteros. Determinar dichas coordenadas para las siguientes redes:

| Red: <u>Cúbica simple Primitiva</u> | Red: <u>Hexagonal Primitiva</u> | Red: <u>Ort. c. caras</u> | Red: <u>Ort. c. cuerpo</u> |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|---|
| \downarrow Números enteros | \downarrow Números enteros | $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$ | $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ |

Origen en una esquina

3) Identificar 1-2 estructuras cristalinas de modelos disponibles en el laboratorio. Expresar los vectores de base mediante los vectores unitarios $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ y las distancias interatómicas mínimas (primeros vecinos), según el ejemplo de la primera línea.

| Estructura | Red de Bravais | Parámetros de la celda unidad | Celda primitiva unidad (vectores de la base) | Motivo (átomos y coordenadas) | Grupo puntual |
|--------------------------------------|----------------------|-------------------------------|--|--|---------------|
| CsCl $d = \text{distancia Cs-Cl}$ | <u>Cúbica simple</u> | $a=b=c = \frac{\sqrt{6}d}{3}$ | $\vec{a} = \frac{\sqrt{6}d}{3}\vec{i}$ $\vec{b} = \frac{\sqrt{6}d}{3}\vec{j}$ $\vec{c} = \frac{\sqrt{6}d}{3}\vec{k}$ | Un átomo de Cs en el punto (0,0,0) Un átomo de Cl en el punto $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ | O_h |



coordenadas en la base
 $u = \{u_i\}$

D_{6h}^4

| | | | | | |
|---|---|---|--|--|--|
| BN (nitruro de boro) d = distancia B-N c = separación entre planos | Hexagonal | $\alpha = 60^\circ, \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = \sqrt{3}d$ $c = 2e$ | $\vec{u}_1 = a\hat{i}$ $\vec{u}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \sqrt{3}\hat{j})$ $\vec{u}_3 = c\hat{k}$ | N(0,0,0) N(0,0, $\frac{c}{2}$) B($\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0$) B($\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$) | $C_3 +$ eje helicoidal } BN plano especular de deslizamiento Grafito: $C6h \rightarrow$ todos los átomos iguales (c) |
| NaCl (cloruro de sodio) d = distancia Na-Cl | Cúbica centrada en caras (no primitiva) | $a = b = c = 2d$ | $\vec{u}_1 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j})$ $\vec{u}_2 = \frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k})$ $\vec{u}_3 = \frac{a}{2}(\hat{k} + \hat{i})$ (trigonal) | Na(0,0,0) Cl($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) | O_h^f |

3) Buscar en Internet y describir otras estructuras (usando los mismos elementos de la cuestión anterior). Utilizar una hoja suplementaria insertando una imagen de la estructura.

(Ejemplos: estructura perovskita, estructura delafosita, estructura estaño β , estructura fluorita, etc)

1) Delafosita (Ej.: $CuAlO_3$)

Estructura: $CuAlO_3$

Parámetros de red: { Distancia Cu-Cu en plano $z=0 \rightarrow a_h$
 (Hexagonal) { Altura celda unidad $\rightarrow c$

Red de Bravais: { Trigonal = Romboédrico (simple) \rightarrow Celda primitiva
 { Hexagonal \rightarrow Celda triple (descrita por a_h, c)

Parámetros celda primitiva: { c : altura romboedro
 { a : distancia entre nudos de la red
 $a = b = (a_h^2 + \frac{c^2}{3})^{1/2} \frac{1}{\sqrt{3}}$

Vectores celda primitiva:

$\vec{v}_1 = (0, -\frac{a_h}{\sqrt{3}}, c/3)$

$\vec{v}_2 = (\frac{a_h}{2}, \frac{a_h}{2\sqrt{3}}, c/3)$

$\vec{v}_3 = (-\frac{a_h}{2}, \frac{a_h}{2\sqrt{3}}, c/3)$

(Base: $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$; cartesianas)

Motivo: (4 átomos $\leftrightarrow CuAlO_3$)

$Cu(0, -\frac{a_h}{\sqrt{3}}, c/3)$

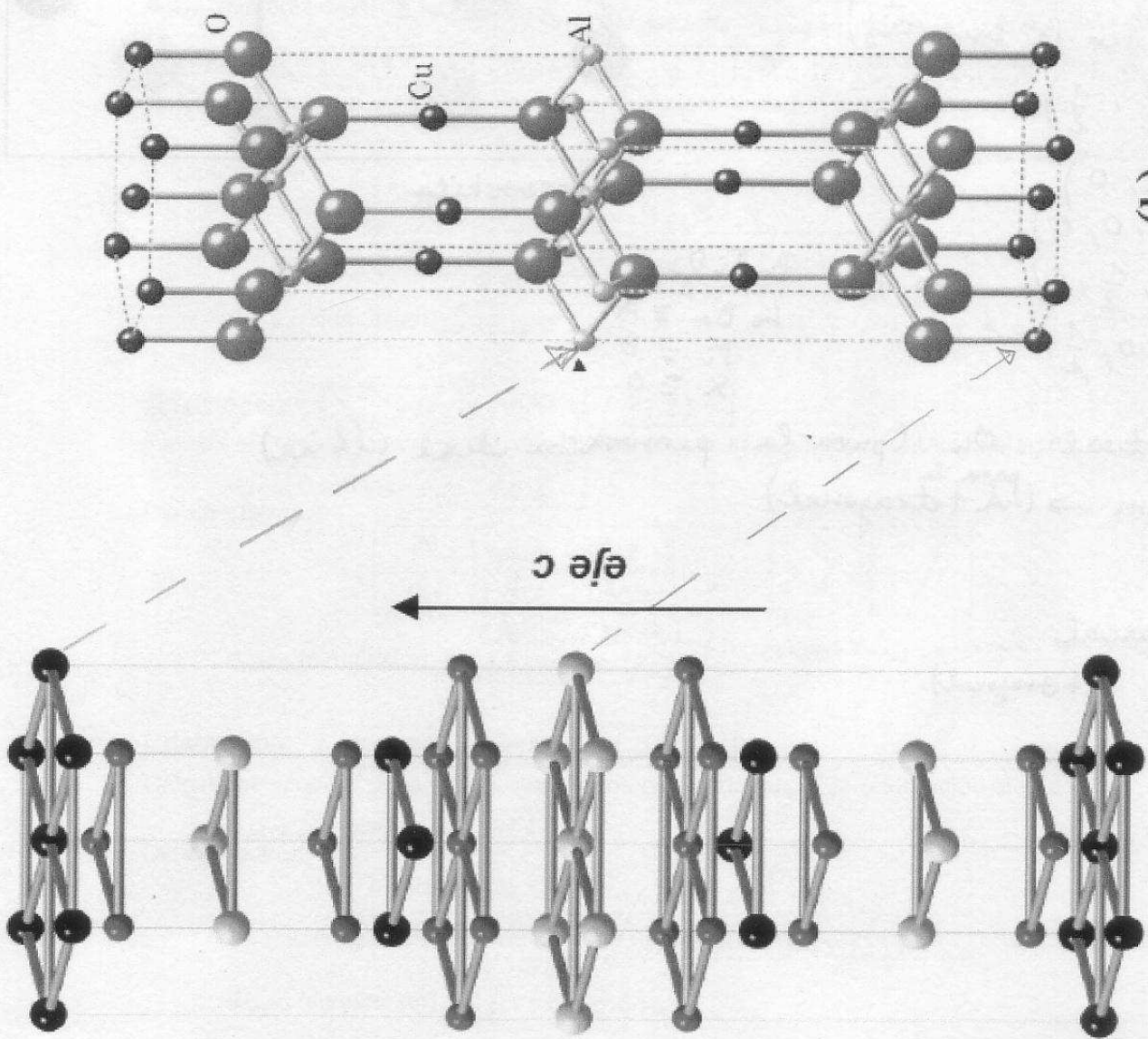
$O \left\{ \begin{matrix} (0, -\frac{a_h}{\sqrt{3}}, \frac{c}{3} + u) \\ (0, -\frac{a_h}{\sqrt{3}}, \frac{c}{3} - u) \end{matrix} \right.$

u : parámetro interno que describe posición del oxígeno ($< \frac{1}{6}$).

$Al(\frac{a_h}{2}, -\frac{\sqrt{3}a_h}{2}, \frac{c}{2})$

Grupo puntual: $\bar{3} 2/m$

Grupo espacial: $R\bar{3}m$



(a)

(b)

a. Estructura cristalina tipo delafossita. b. Estructura cristalina de CuAlO₂

2) Perooskita (Ej: BaTiO_3 - titanato de bario)

Estructura: ABX_3 (A, B \rightarrow metales) (X \rightarrow oxígeno O)

Red de Bravais: en general \rightarrow ortorrómbica (pseudocúbica) (p.ej: CaTiO_3)

Para BaTiO_3 ideal: cúbica simple
 \hookrightarrow (depende de la temperatura)

Parámetros de celda unidad:

$$a = b = c \equiv \text{distancia B-B}$$

cambios de fase

Celda primitiva:

$$\vec{v}_1 = \hat{i} \cdot a$$

$$\vec{v}_2 = \hat{j} \cdot a$$

$$\vec{v}_3 = \hat{k} \cdot a$$

Motivo: (en la base $\{\vec{v}_i\}$)

$$A \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$B (0, 0, 0)$$

$$X \begin{cases} \left(\frac{1}{2}, 0, 0 \right) \\ \left(0, \frac{1}{2}, 0 \right) \\ \left(0, 0, \frac{1}{2} \right) \end{cases}$$

\rightarrow Para BaTiO_3

$$\hookrightarrow \text{Ba} \equiv A$$

$$\text{Ti} \equiv B$$

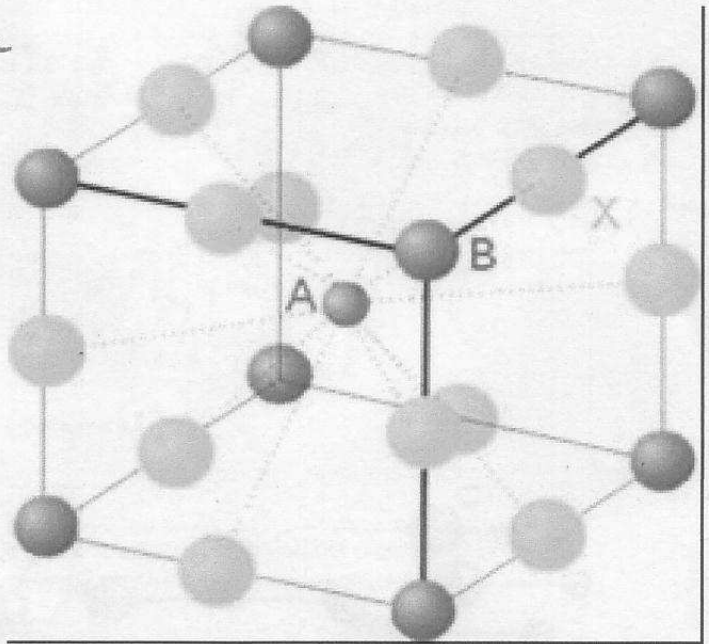
$$X \equiv O$$

Grupo puntual: O_h (para la perovskita ideal cúbica)

$C_{4v} = 4mm \rightarrow$ (para la red tetragonal)

Grupo espacial:

$\text{Pm} \bar{3}m$ (tetragonal)



Perovskita

SIMULACIONES DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

1) Red plana cuadrada. Parámetros elegidos: $a = 5\text{Å}$, $b = 5\text{Å}$, $\varphi = 90^\circ$

Orientación = 0° , $(h,k) = (0,1)$

Calcula el valor del espaciado entre planos esperado según la orientación elegida,

d_{familia} (teórica) = 5Å
Difractograma

| | | | | | |
|-----------|------|------|-------|-------|-------|
| 2θ | 17,5 | 35,6 | 54,8 | 75,8 | 100,4 |
| d_{hk} | 5,07 | 5,04 | 5,025 | 5,020 | 5,017 |

sin suavizar gráfica.
Estimo error en $\pm 0,2^\circ$
y en $\pm 0,3^\circ$ para los
pícos más redondeados
 $r = 0,9999997$

d_{familia} (simulación) = $5,009 \pm 0,003\text{Å}$

Orientación = 45° , $(h,k) = (1,1)$

Mediante ajuste por mínimos cuadrados con dos parámetros libres θ_0 (ordenada en origen)
 $2\theta_0 = -0,22 \pm 0,04^\circ$

Calcula el valor del espaciado entre planos esperado según la orientación elegida,

d_{familia} (teórica) = $3,536\text{Å}$
Difractograma

| | | | | | |
|-----------|------|-------|-------|---|---|
| 2θ | 25,1 | 51,4 | 81,4 | / | / |
| d_{hk} | 3,55 | 3,555 | 3,547 | / | / |

no se observan más pícos

d_{familia} (simulación) = $3,545 \pm 0,014\text{Å}$; $2\theta_0 = -0,07 \pm 0,14^\circ \rightarrow$ compatible con cero ✓

Orientación = $26,57^\circ$, $(h,k) = (1,2)$

Calcula el valor del espaciado entre planos esperado según la orientación elegida,

d_{familia} (teórica) = $2,236\text{Å}$
Difractograma

| | | | | | |
|-----------|-------|-------|---|---|---|
| 2θ | 40,0 | 62,0 | / | / | / |
| d_{hk} | 2,254 | 2,234 | / | / | / |

d_{familia} (simulación) = $2,25 \pm 0,02\text{Å}$ \rightarrow incompatible \rightarrow sería un pico de ruido

Orientación = $18,43^\circ$, $(h,k) = (1,3)$

Calcula el valor del espaciado entre planos esperado según la orientación elegida,

d_{familia} (teórica) = $1,581\text{Å}$
Difractograma

| | | | | | |
|-----------|-------|---|---|---|---|
| 2θ | 58,0 | / | / | / | / |
| d_{hk} | 1,590 | / | / | / | / |

d_{familia} (simulación) = $1,590 \pm 0,008\text{Å}$

Valores de la simulación sistemáticamente por encima de los teóricos.

↳ Efectos de borde

↳ Número algo pequeño de átomos en la red

Se ha obtenido simulación mediante ajuste por mínimos cuadrados a:

$2\theta = 2\theta_0 + \frac{180^\circ}{\pi} \cdot 2 \cdot \text{asin}\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)$ $\Rightarrow Y = A_1 + \frac{360^\circ}{\pi} \cdot \text{asin}\left(\frac{x\lambda}{2A_2}\right)$
valores (°) parámetros (°) valores fijo parámetro

2) Red plana NO CUADRADA Parámetros elegidos: $a = 10\text{\AA}$, $b = 10\text{\AA}$ $\gamma = 60^\circ$.

Orientación = 0° , $(h,k) = (0,1)$

Calcula el valor del espaciado entre planos esperado según la orientación elegida,

d_{familia} (teórica) = $8,660\text{\AA}$
Difractograma

| | | | | | | | |
|---------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 2θ | 10,0 | 20,2 | 30,6 | 41,6 | 52,5 | 64,3 | 76,7 |
| d_{hk} (\AA) | 8,8 | 8,79 | 8,76 | 8,68 | 8,71 | 8,69 | 8,70 |
| | $\pm 0,3$ | $\pm 0,13$ | $\pm 0,08$ | $\pm 0,06$ | $\pm 0,05$ | $\pm 0,04$ | $\pm 0,03$ |

d_{familia} (simulación) = $8,670 \pm 0,008\text{\AA}$ $2\theta = -0,23 \pm 0,16^\circ$

Orientación = 30° , $(h,k) = (1,1)$

Calcula el valor del espaciado entre planos esperado según la orientación elegida,

d_{familia} (teórica) = 5\AA
Difractograma

| | | | | | |
|-----------|------------|------------|------------|-------------|------------------------|
| 2θ | 17,5 | 35,6 | 54,8 | 75,8 | 100,3 |
| d_{hk} | 5,07 | 5,04 | 5,03 | 5,020 | 5,021 (\AA) |
| | $\pm 0,03$ | $\pm 0,04$ | $\pm 0,03$ | $\pm 0,017$ | $\pm 0,041$ |

d_{familia} (simulación) = $5,009 \pm 0,003\text{\AA}$; $2\theta = -0,22 \pm 0,04^\circ$

Orientación = $19,11^\circ$, $(h,k) = (1,2)$

Calcula el valor del espaciado entre planos esperado según la orientación elegida,

d_{familia} (teórica) = $3,273\text{\AA}$
Difractograma

| | | | | | |
|-----------|------------|------------|---|---|--------------------|
| 2θ | 26,9 | 56,1 | / | / | / |
| d_{hk} | 3,31 | 3,28 | / | / | / (\AA) |
| | $\pm 0,04$ | $\pm 0,02$ | | | |

d_{familia} (simulación) = $3,29 \pm 0,02\text{\AA}$

La desviación de cero sistemática en toda la simulación

Orientación = $13,9^\circ$, $(h,k) = (1,3)$

Calcula el valor del espaciado entre planos esperado según la orientación elegida,

d_{familia} (teórica) = $2,402\text{\AA}$
Difractograma

| | | | | | |
|-----------|-------------|-------------|---|---|---|
| 2θ | 37,2 | 79,5 | / | / | / |
| d_{hk} | 2,417 | 2,411 | / | / | / |
| | $\pm 0,019$ | $\pm 0,008$ | | | |

d_{familia} (simulación) = $2,414 \pm 0,003\text{\AA}$

El programa toma como ángulo de giro 150° . Es decir, en general $\text{ángulo} = 180^\circ - \text{programa simulación}$

De nuevo valores sistemáticamente por encima de los teóricos. Los valores obtenidos a partir del ajuste por mínimos cuadrados reflejan que las medidas se han obtenido a partir de una simulación y no de medidas experimentales, por los altísimos coeficientes de correlación (hasta 6 decimales: 0,999999).

3) Red plana (cuadrada o rectangular) con más de un átomo en la CELDA UNIDAD.
Definir al menos una celda unidad que contenga dos o tres átomos con factores atómicos y posiciones diferentes.

3.1.- Celda unidad 1. Parámetros elegidos: $a = 11$, $b = 7$, $\gamma = 90^\circ$.

Posición y factores atómicos de los átomos del motivo

$(x_1, y_1) = (0, 0)$ $f_1 = 1$
 $(x_2, y_2) = (0,5, 0)$ $f_2 = 0,25$
 $(x_3, y_3) = (0, 0,5)$ $f_3 = 0,75$

Orientación elegida = 0°

Difractograma esperado para la celda unidad elegida (red monoatómica):

| | | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 2θ | 12,4 | 25,2 | 38,3 | 51,9 | 66,5 | 82,0 | 100,3 |
| $I_{hk}^{(1)}$ | 397 | 352 | 259 | 166 | 65 | 8 | 15 |

$(1) I_{hk}$ es el valor de la intensidad del pico de difracción

Difractograma de la red di- o tri-atómica elegida

| | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 2θ | 12,4 | 25,1 | 38,3 | 51,9 | 66,5 | 82,2 | 100,3 |
| I_{hk} | 68 | 236 | 43 | 111 | 67 | 5 | 3 |

¿Existen diferencias en las intensidades del difractograma? ¿Para qué vectores (h,k)?
 Los picos disminuyen de tamaño, menor intensidad para los vectores $(h,k) = (0,1)$ en la red triatómica. Hay extinción parcial.

OPCIONAL

Interpretar las intensidades observadas calculando el factor de estructura $F(h,k)$ esperado, aplicando la expresión 1 en la página 4 del guión de la práctica.

$$F(h,k) = 1 + 0,25 e^{i\pi h} + 0,75 e^{i\pi k}$$

→ Para la orientación anterior $(h,k) = (0,1)$
 $F(0,1) = 0,25$, lo que explica la disminución de los picos.

¿Existen valores de (h,k) que anulen el factor de estructura? $(h,k) = (1,1)$
 En general, para h y k impares ambos.

En caso contrario redefinir las posiciones y/o los factores atómicos antes de continuar

Orientación elegida = $32,47^\circ = \arctan\left(\frac{7 \cdot 1}{11 \cdot 1}\right)$

Difractograma de la red di- o tri-atómica elegida

| | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|-------|
| 2θ | 14,7 | 30,0 | 45,7 | 62,6 | 81,2 | 102,6 |
| I_{hk} | 1 | 216 | 1 | 60 | 0 | 5 |

Red triatómica
 Red monoatómica: I_{hk}^0 : 410 ; 327 ; 196 ; 88 ; 40 ; 18

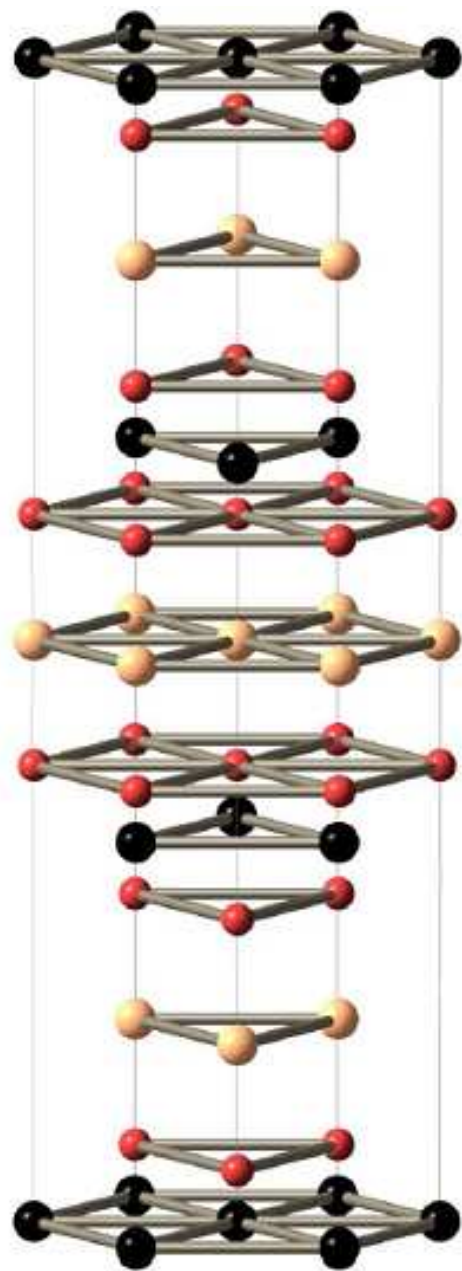
¿Observas una extinción sistemática de algunos de los picos de difracción (con respecto a los que se obtendrían en la correspondiente red monoatómica)? Sí

¿Para qué vector (h,k)? $(1,1)$

¿Coincide con el obtenido del factor de estructura? Sí

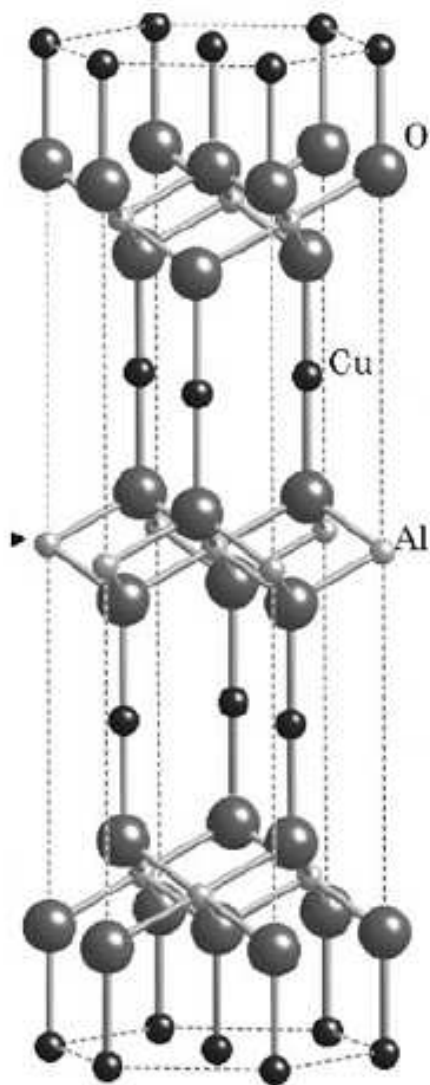
Si alguna de las respuestas a estas 3 preguntas fuese NO, volver a repetir el difractograma del cristal en la orientación adecuada.

En efecto, se observa una extinción sistemática de la mayoría de picos, lo que es compatible con el resultado obtenido con el factor de estructura para $(h,k) = (1,1)$. El hecho de que un par de picos tengan sólo extinción parcial puede deberse a que el número total de átomos no es muy grande.



(a)

eje c



(b)

a. Estructura cristalina tipo delafossita. b. Estructura cristalina de CuAlO_2

