



U N I V E R S I D A D
COMPLUTENSE
M A D R I D

**MATERIAL DOCENTE CON UN ENFOQUE PRÁCTICO DIRIGIDO A LA
CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS INORGÁNICOS (nº 155).
INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS APORTADOS POR LAS TÉCNICAS
INSTRUMENTALES Y DIRIGIDOS A LA CARACTERIZACIÓN DE
COMPUESTOS INORGÁNICOS (nº 398).**

PINNOVA nº 155 y nº 398

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



U N I V E R S I D A D
COMPLUTENSE
M A D R I D

3. TÉCNICAS DIFRACTOMÉTRICAS

3.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

3.2. Difracción de electrones (ED)

PINNOVA 155 y 398

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 1

1. Análisis de los diagramas de difracción a muestras policristalinas

1. 1. Metales

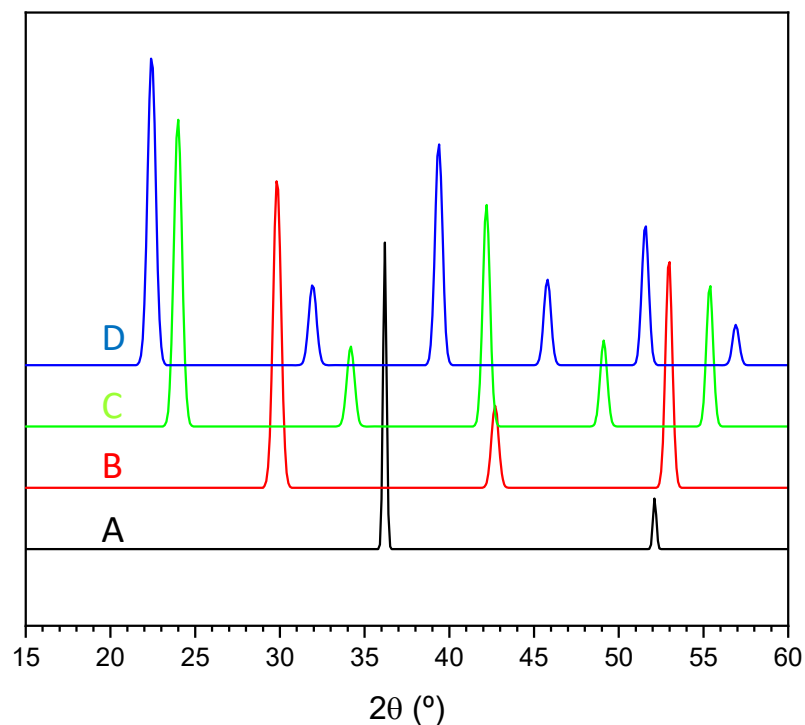


Figura 1. 1. Difractogramas de los metales alcalinos Li, Na, K y Rb.

En la figura se presenta los diagramas de difracción de RX de los metales alcalinos Li, Na, K y Rb, adquiridos utilizando Cu como fuente de radiación ($\lambda(\text{Cu}) = 1.5416 \text{ \AA}$)

- Calcular los valores de espaciado para cada un de los máximos de difracción e indicar que diagrama corresponde a cada elemento, justificando la respuesta.
- Indexar los diagramas de difracción y calcular los parámetros de reticulares.
- Indicar que reflexiones están ausente y explicar a que se debe su ausencia
- Explicar el orden de intensidades en los diagramas
- Calcular los radios de los metales. Existe una relación lineal entre el radio del elemento y el nº atómico

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 1

a) Calcular los valores de espaciado para cada un de los máximos de difracción e indicar que diagrama corresponde a cada elemento, justificando la respuesta.

1) Lectura de los máximos de difracción:

2θ-A	2θ-B	2θ-C	2θ-D
36.2	29.8	24	22.4
52.1	42.7	34.2	31.9
	53	42.2	45.8
		49.1	51.6
		55.4	56.9

$$2\theta-A > 2\theta-B > 2\theta-C > 2\theta-D$$

Relación inversa con d_{hkl}

$$d_{hkl} -A < d_{hkl} -B < d_{hkl} -C < d_{hkl} -D$$

2) Aplicación de la ley de Bragg. $\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$

$$(\lambda(\text{Cu}) = 1.5416 \text{ \AA})$$

2θ-A	$d_{hkl} -A$	2θ-B	$d_{hkl} -B$	2θ-C	$d_{hkl} -C$	2θ-D	$d_{hkl} -D$
36.2	2.48	29.8	3.00	24	3.71	22.4	3.97
52.1	1.76	42.7	2.12	34.2	2.62	31.9	2.80
		53	1.73	42.2	2.14	45.8	1.98
				49.1	1.86	51.6	1.77
				55.4	1.66	56.9	1.62

- Mayores valores de d_{hkl} , : celdas más grandes → elementos de mayor radio

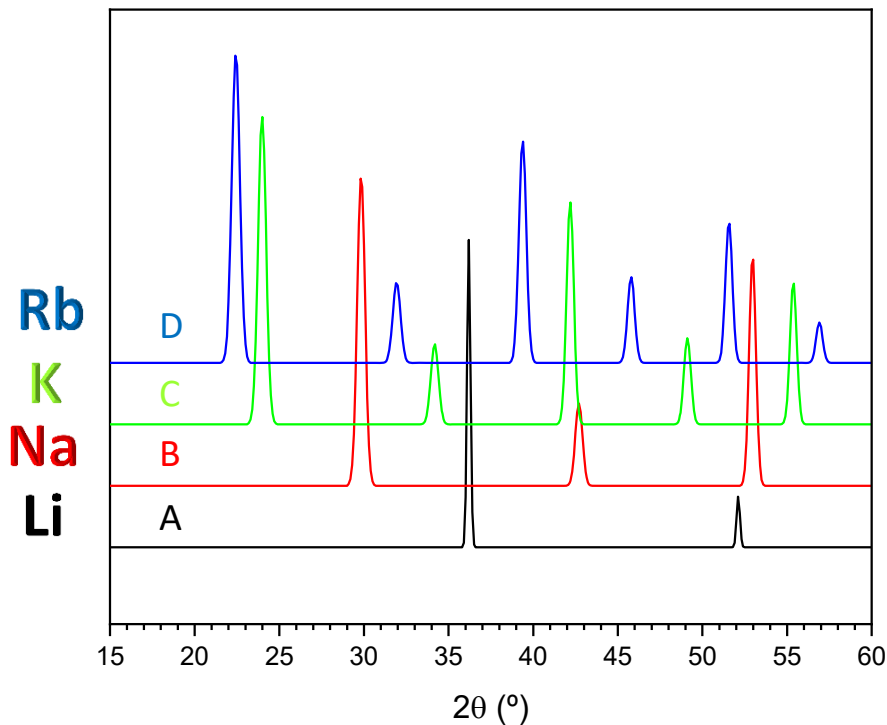


$d_{hkl} -\theta$: relación inversa

- Menores valores de θ : celdas mayores → elementos de mayor radio.

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 1

b) Indexar los diagramas de difracción y calcular los parámetros de reticulares.



Calculo de los parámetros → sistema de tanteo

1) Tanteo: de mayor a menor simetría

1.a Cúbico

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$N = (h^2 + k^2 + l^2)$$

un nº entero

$$\frac{4 \cdot \text{sen}^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{N}{a^2}$$

Reagrupando

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{N} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2}$$

Hay que buscar la cte

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 1

2) Comenzamos con el Rb: más información, todos isoestructurales

Hay que buscar la cte

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{N} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2}$$

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{N} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2}$$

2θ-Rb	Sen(θ)	Sen ² (θ)	N	
22.4	0.19	0.038	1	0.0377
31.9	0.27	0.076	2	0.0378
45.8	0.39	0.151	4	0.0379
51.6	0.44	0.189	5	0.0379
56.9	0.48	0.227	6	0.0379

Theta-Rb	Sen(θ)	Sen ² (θ)	N	cte	(hkl)
22.4	0.19	0.038	2	0.0189	(110)
31.9	0.27	0.076	4	0.0189	(200)
45.8	0.39	0.151	8	0.0189	(220)
51.6	0.44	0.189	10	0.0189	(310)
56.9	0.48	0.227	12	0.0189	(222)

3) Los demás elementos

No cte

cte → a = 5.607 Å

Los parámetros se calculan a partir de la indexación anterior.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

2θ-Li	d _{hkl} -Li	2θ-Na	d _{hkl} -Na	2θ-K	d _{hkl} -K	2θ-Rb	d _{hkl} -Rb	(hkl)
36.2	2.48	29.8	3.00	24	3.71	22.4	3.97	(110)
52.1	1.76	42.7	2.12	34.2	2.62	31.9	2.80	(200)
		53	1.73	42.2	2.14	45.8	1.98	(220)
				49.1	1.86	51.6	1.77	(310)
				55.4	1.66	56.9	1.62	(222)

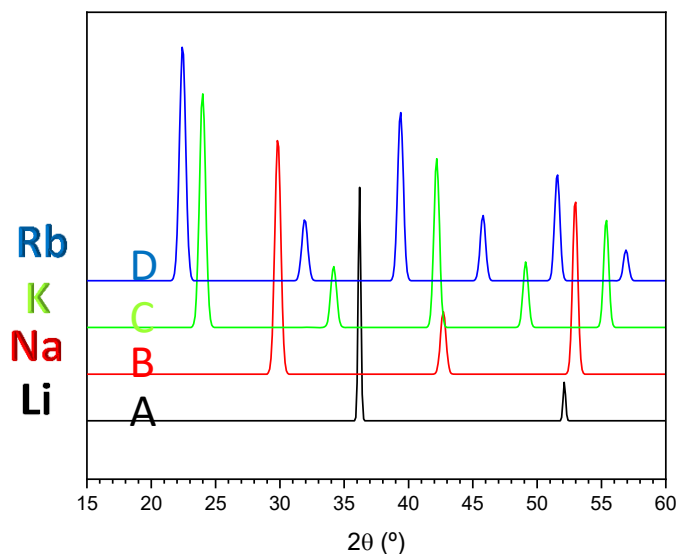
a = 3.507 Å

a = 4.242 Å

a = 5.247 Å

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 1

c) Indicar que reflexiones están ausente y explicar a qué se debe su ausencia



Hay que indicar las reflexiones posibles.

Para calcularlas vamos a utilizar los datos del Rb,
en los demás elementos el procedimiento es el mismo

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$N = (h^2 + k^2 + l^2)$$

Todas las reflexiones posibles son
N = 1cualquier entero

2θ-Li	d _{hkl} -Li	2θ-Na	d _{hkl} -Na	2θ-K	d _{hkl} -K	2θ-Rb	d _{hkl} -Rb	(hkl)
36.2	2.48	29.8	3.00	24	3.71	22.4	3.97	(110)
				52.1	1.76	42.7	2.12	(200)
		53	1.73	42.2	2.14	45.8	1.98	(220)
				49.1	1.86	51.6	1.77	(310)
				55.4	1.66	56.9	1.62	(222)

N	d(hkl)	2theta	(hkl)
1	5.61	15.803	100
2	3.96	22.421	110
3	3.24	27.550	111
4	2.80	31.917	200
5	2.51	35.805	210
6	2.29	39.356	311
8	1.98	45.763	220
9	1.87	48.713	300
10	1.77	51.535	310
11	1.69	54.251	311
12	1.62	56.877	222

Solo aparecen las reflexiones en las que h+k+l es par
Están ausentes las reflexiones en las que h+k+l es impar

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 1

Para explicar la ausencia hay que recurrir al **factor de estructura**:

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2$$

$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{-i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

f_n : factor atómico de difusión, factor de forma o de "scattering"

x_n, y_n, z_n : coordenadas fraccionarias o reducidas.

h, k, l : índices de Miller

Cálculo de los factores de estructura para diferentes tipos de redes

Red primitiva $(0,0,0)$ $F_{hkl} = f$ (elemento)

Red centrada en el interior

$$\mathbf{I} \Rightarrow (0,0,0) \rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad F_{hkl} = f \left[e^0 + e^{-i2\pi(h(1/2)+k(1/2)+l(1/2))} \right] = f \cdot \left[1 + e^{-i\frac{2\pi(h+k+l)}{2}} \right]$$

Formula de Euler: $e^{-ix} = \cos(x) - i\sin(x)$

Si $n = \text{par}$ $e^{-ix} = 1 \rightarrow F_{hkl} = 2f$

Si $x = n \cdot \pi \rightarrow e^{-ix} = \cos(n \cdot \pi) \rightarrow$

Si $n = \text{impar}$ $e^{-ix} = -1 \rightarrow F_{hkl} = 0 \rightarrow I_{hkl} = 0$

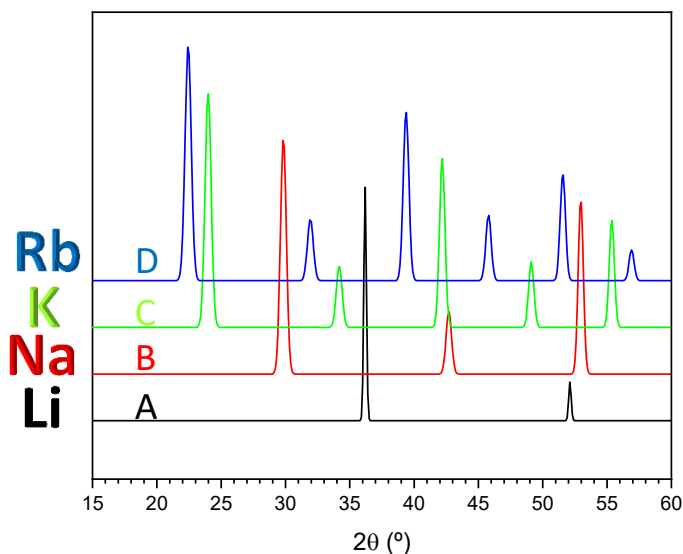
Solo aparecen las reflexiones **hkl: $h+k+l = 2n$** \rightarrow Es lo observado experimentalmente

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 1

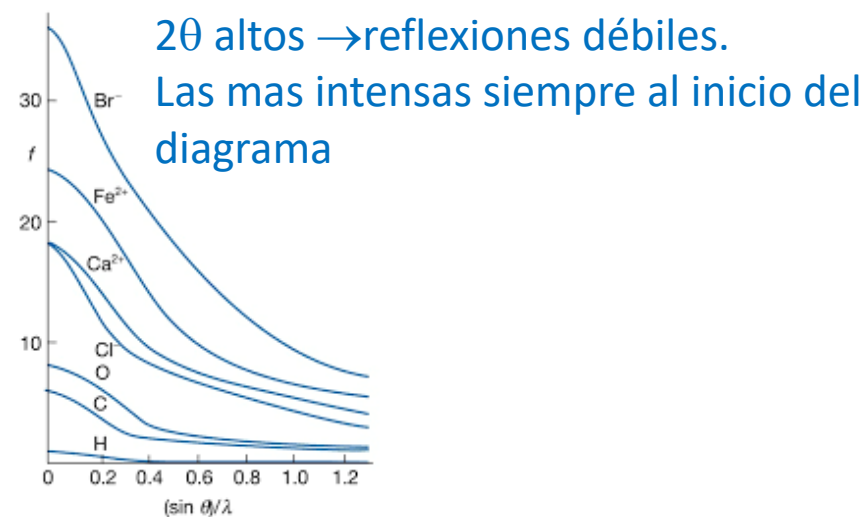
d) Explicar el orden de intensidades en los diagramas

Factor atómico de difusión

$$f_b = \sum_{i=1}^4 a_i \cdot e^{-b_i (\sin\theta/\lambda)^2} + c$$



2θ-Rb	d _{hkl} -Rb	(hkl)
22.4	3.97	(110)
31.9	2.80	(200)
45.8	1.98	(220)
51.6	1.77	(310)
56.9	1.62	(222)



Otros factores que afectan a la Intensidad

$$I_{hkl} = \underbrace{F^2_{hkl} \times M_{hkl}}_{\text{Altura del máximo}} \times LP(\theta) \times TF(\theta)$$

Altura del máximo

- Factor de polarización
- Factor de Lorentz
- Factor de absorción
- Factor de Temperatura

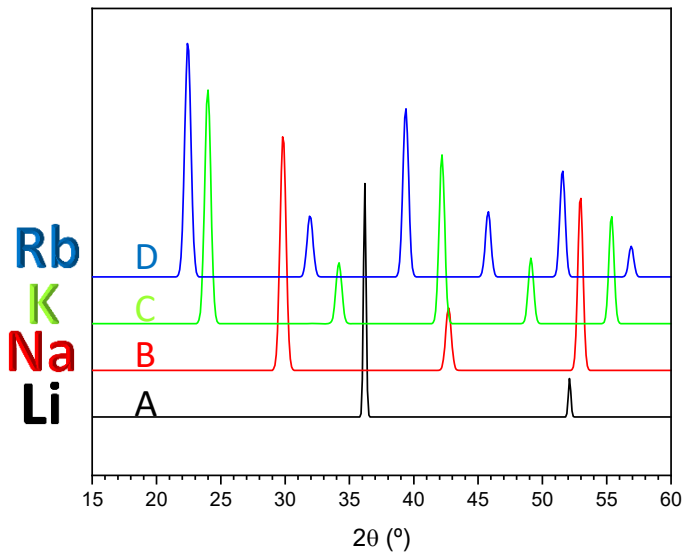


Anchura del
máximo

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 1

- Multiplicidad

M_{hkl} : Nº de reflexiones con el mismo valor de espaciado (d)



$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

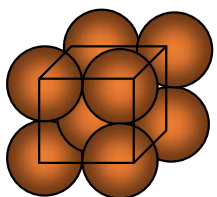
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} - \frac{2hl}{a \cdot c} + \frac{l^2}{b^2} \right) + \frac{k^2}{b^2}$$

Cubico	hkl 48	hhl 24	0kl 24	0kk 12	hhh 8	00l 6	
Hexagonal y Romboedrico	hkl 24	hhl 12	0kl 12	hk0 12	hh0 6	0k0 6	00l 2
Tetragonal	hkl 16	hhl 8	0kl 8	hk0 8	hh0 4	0k0 4	00l 2
Ortorrómbico	hkl 8	0kl 4	h0l 4	hk0 4	h00 2	0k0 2	00l 2
Monoclínico	hkl 4	h0l 2	0k0 2				
triclínico	hkl 2						

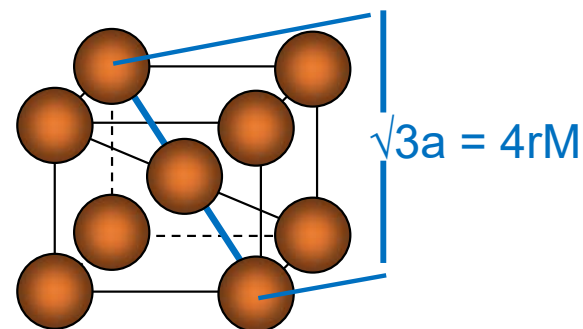
2θ-Rb	d_{hkl} -Rb	(hkl)	I
22.4	3.97	(110)	$(2f)^2 \times 12$
31.9	2.80	(200)	$(2f)^2 \times 6$
45.8	1.98	(220)	$(2f)^2 \times 12$
51.6	1.77	(310)	$(2f)^2 \times 24$
56.9	1.62	(222)	$(2f)^2 \times 8$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 1

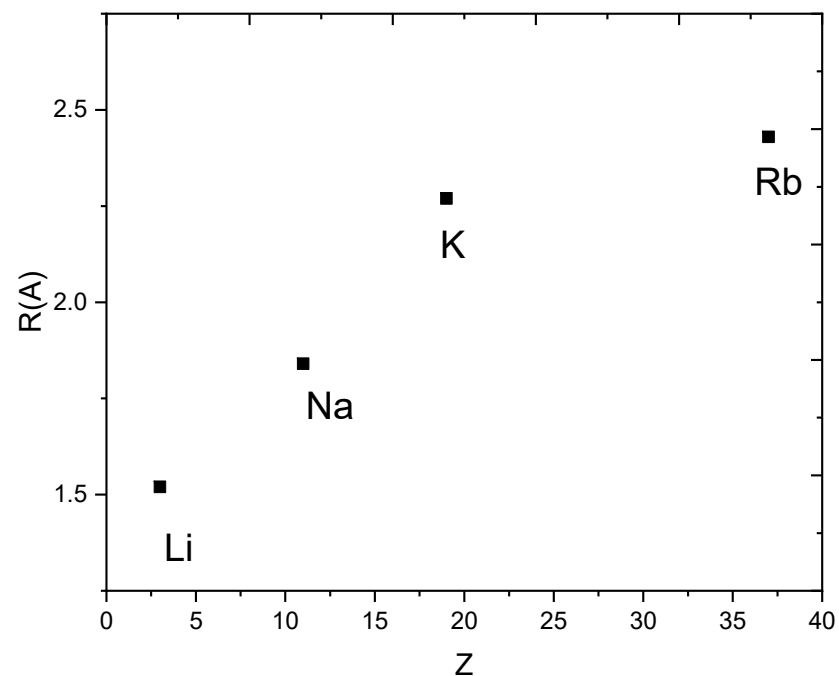
e) Calcular los radios de los metales. ¿ Existe una relación lineal entre el parámetro y el nº atómico?



A partir de la diagonal del cubo



Elemento	a (Å)	R (Å)
Li	3.507	1.52
Na	4.242	1.84
K	5.247	2.27
Rb	5.607	2.43



DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 2

En la figura 1.2 se presenta los diagramas de difracción de RX de los metales alcalinoterreos Ca y Ba, adquiridos utilizando Cu como fuente de radiación ($\lambda(\text{Cu}) = 1.5416 \text{ \AA}$)

- Indicar si dichos compuestos son isoestructurales.
- Indexar los diagramas de difracción y calcular los parámetros de reticulares.
- Indicar que reflexiones están ausente y explicar a qué se debe su ausencia
- Calcular el radio de estos elementos

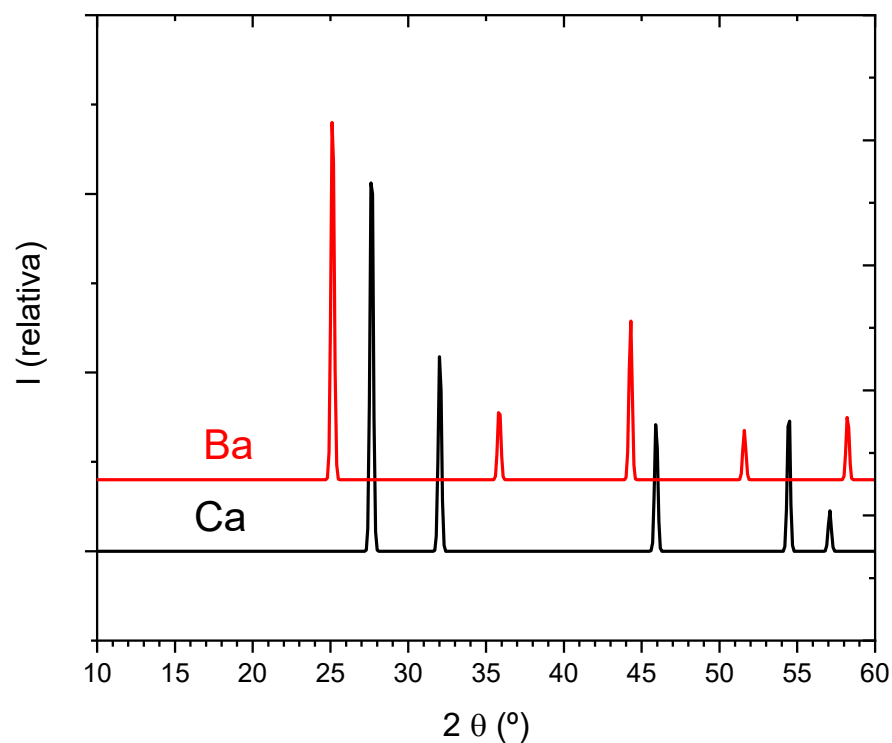


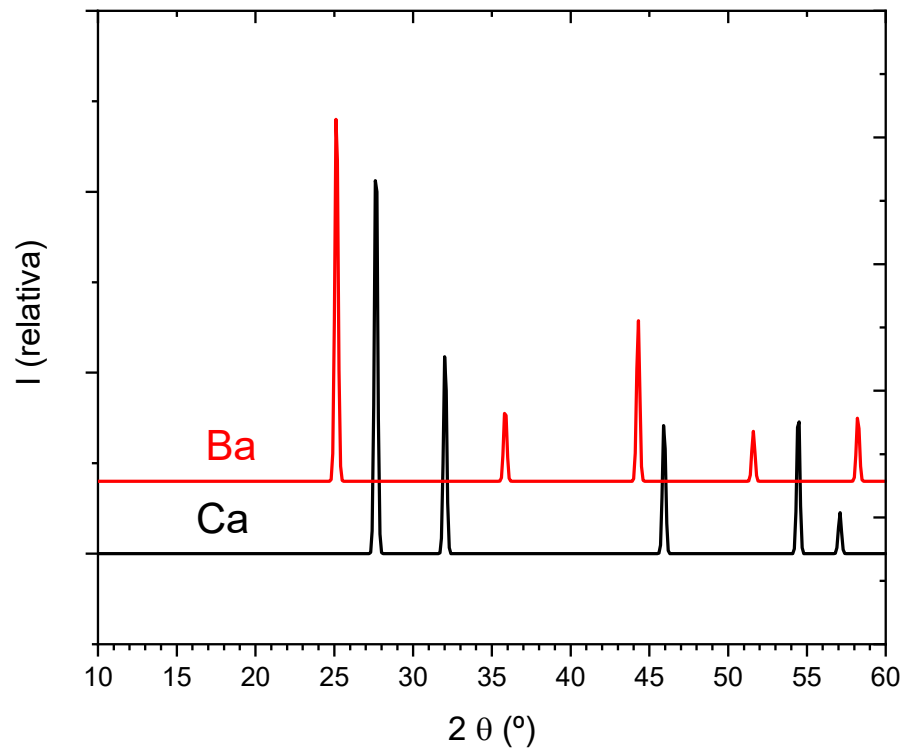
Figura 1. 2. Diagrama de difracción de RX del Ca y el Ba

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 2

a) Explicar si dichos compuestos son isoestructurales.

1) Lectura de los máximos de difracción

Ca-2θ	Ba-2θ
27.6	25.1
32	35.8
45.9	44.3
54.5	51.6
57.1	58.2



Se observa como los máximos que aparecen
para ambos elementos son diferentes.
Por tanto, **no pueden ser isoestructurales**



DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 2

b) Indexar los diagramas de difracción y calcular los parámetros de reticulares. Explicar el resultado

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{N} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2}$$

Ca-2θ						(hkl)	Ba--2θ						(hkl)
27.6	0.24	0.057	3	0.0190		(111)	25.1	0.22	0.047	2	0.0236	(110)	
32	0.28	0.076	4	0.0190		(200)	35.8	0.31	0.094	4	0.0236	(200)	
45.9	0.39	0.152	8	0.0190		(220)	44.3	0.38	0.142	6	0.0237	(211)	
54.5	0.46	0.210	11	0.0191		(311)	51.6	0.44	0.189	8	0.0237	(220)	
57.1	0.48	0.228	12	0.0190		(222)	58.2	0.49	0.237	10	0.237	(310)	

cte $a = 5.590 \text{ \AA}$

cte $a = 5.012 \text{ \AA}$

Al no ser isoestructurales el radio no lo podemos relacionar con el tamaño de la celda.

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 2

c) Indicar que reflexiones están ausente y explicar a que se debe su ausencia

Ver explicación del ejercicio 1

En el diagrama del Ba,

En el diagrama del Ca,

Ba--2θ	(hkl)
25.1	(110)
35.8	(200)
44.3	(211)
51.6	(220)
58.2	(310)

Solo aparecen las reflexiones

$$hkl: h+k+l = 2n$$

Celda tipo I (centrada en el interior)

Red centrada en las caras

Ca-2θ	(hkl)
27.6	(111)
32	(200)
45.9	(220)
54.5	(311)
57.1	(222)

Solo aparecen las reflexiones

$$hkl: h, k, l \text{ igual paridad}$$

$$F_{hkl} = f \left[e^0 + e^{-i2\pi(h(1/2)+k(1/2)+l(0))} + e^{-i2\pi(h(1/2)+k(0)+l(1/2))} + e^{-i2\pi(h(0)+k(1/2)+l(1/2))} \right]$$

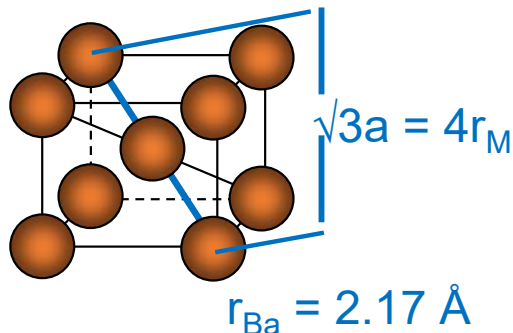
$$= f \cdot \left[1 + e^{-i\frac{2\pi(h+k)}{2}} + e^{-i\frac{2\pi(h+l)}{2}} + e^{-i\frac{2\pi(k+l)}{2}} \right]$$

$$F \Rightarrow (0,0,0) \rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

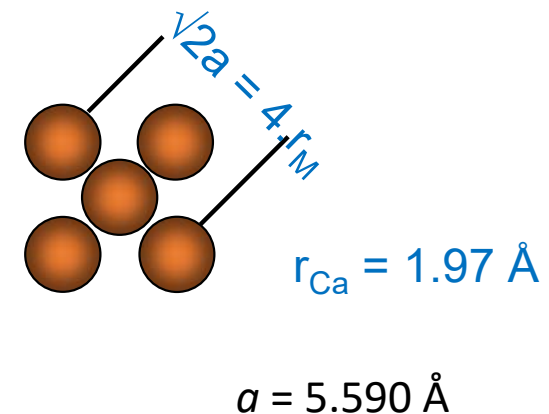
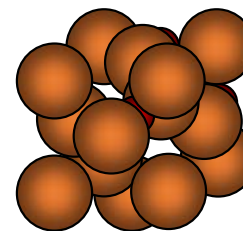
a) Calcular el radio de estos elementos

Celda tipo I- Ba

$$a = 5.012 \text{ \AA}$$



Celda tipo F- Ca



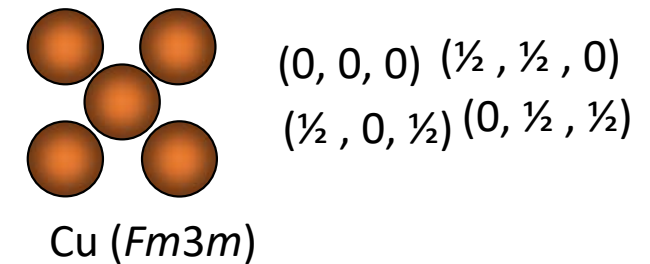
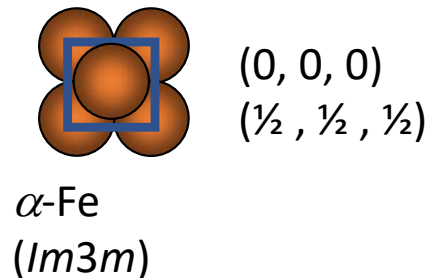
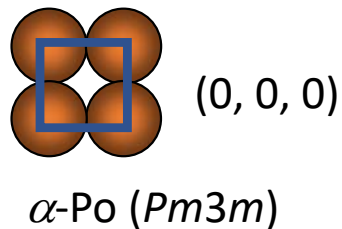
DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 3

Los metales cristalizan α -Po ($Pm3m$), α -Fe ($Im3m$), Cu ($Fm3m$) en los grupos espaciales que se indican entre paréntesis.

- Representar la estructura de estos elementos en el plano xy, indicando las posiciones atómicas.
- Sabiendo que los radios de estos elementos son: 1.67, 1.26 y 1.28 respectivamente. Calcular los parámetros de red.
- Si se realiza el diagrama de difracción de RX utilizando una longitud de onda de 1.5416 Å. Determinar a que valor de 2θ (entre 10 y 70) deben aparecer los máximos de difracción de cada elemento.

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 3

a) Representar la estructura de estos elementos en el plano xy, indicando las posiciones atómicas.



b) Sabiendo que los radios de estos elementos son: 1.67, 1.26 y 1.28 Å, respectivamente. Calcular los parámetros de red.

α -Po ($Pm3m$)

$$a = 2 * 1.67 = 3.34 \text{ \AA}$$

α -Fe ($Im3m$)

$$\sqrt{3}a = 4r_M$$

$$a = 4 * 1.26 / \sqrt{3} = 2.91 \text{ \AA}$$

Cu ($Fm3m$)

$$\sqrt{2}a = 4.r_M$$

$$a = 4 * 1.28 / \sqrt{2} = 3.62 \text{ \AA}$$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 3

c) Si se realiza el diagrama de difracción de RX utilizando una longitud de onda de 1.5416 Å. Determinar a que valor de 2θ (entre 10 y 120) deben aparecer los máximos de difracción de cada elemento.

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 2d_{hkl} \sin(\theta) \\ \frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \end{aligned} \right\} \frac{4 \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{N}{a^2}$$

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

un nº entero

N	Sen(θ) Po	2θ(°) Po	Sen(θ) Fe	2θ(°) Fe	Sen(θ) Cu	2θ(°) Cu	(hkl)
1	0.23	26.69	0.26	30.72	0.21	24.59	(100)
2	0.33	38.10	0.37	44.00	0.30	35.05	(110)
3	0.40	47.12	0.46	54.62	0.37	43.28	(111)
4	0.46	54.98	0.53	63.98	0.43	50.41	(200)
5	0.52	62.13	0.59	72.64	0.48	56.86	(201)
6	0.57	68.84	0.65	80.91	0.52	62.87	(211)
8	0.65	81.50	0.75	97.04	0.60	74.06	(220)
9	0.69	87.63	0.79	105.24	0.64	79.40	(300)
10	0.73	93.74	0.84	113.78	0.67	84.65	(310)

Cu

$$F_{hkl} = f \left[e^{i0} + e^{-i2\pi (h(1/2)+k(1/2)+l(0))} + e^{-i2\pi (h(1/2)+k(0)+l(1/2))} + e^{-i2\pi (h(0)+k(1/2)+l(1/2))} \right]$$

$$= f \cdot \left[1 + e^{-i\frac{2\pi(h+k)}{2}} + e^{-i\frac{2\pi(h+l)}{2}} + e^{-i\frac{2\pi(k+l)}{2}} \right]$$

hkl: h, k, l distinta paridad → No aparecen: extinciones

Fe $F_{hkl} = f \left[e^{i0} + e^{-i2\pi (h(1/2)+k(1/2)+l(1/2))} \right] = f \cdot \left[1 + e^{-i\frac{2\pi(h+k+l)}{2}} \right]$

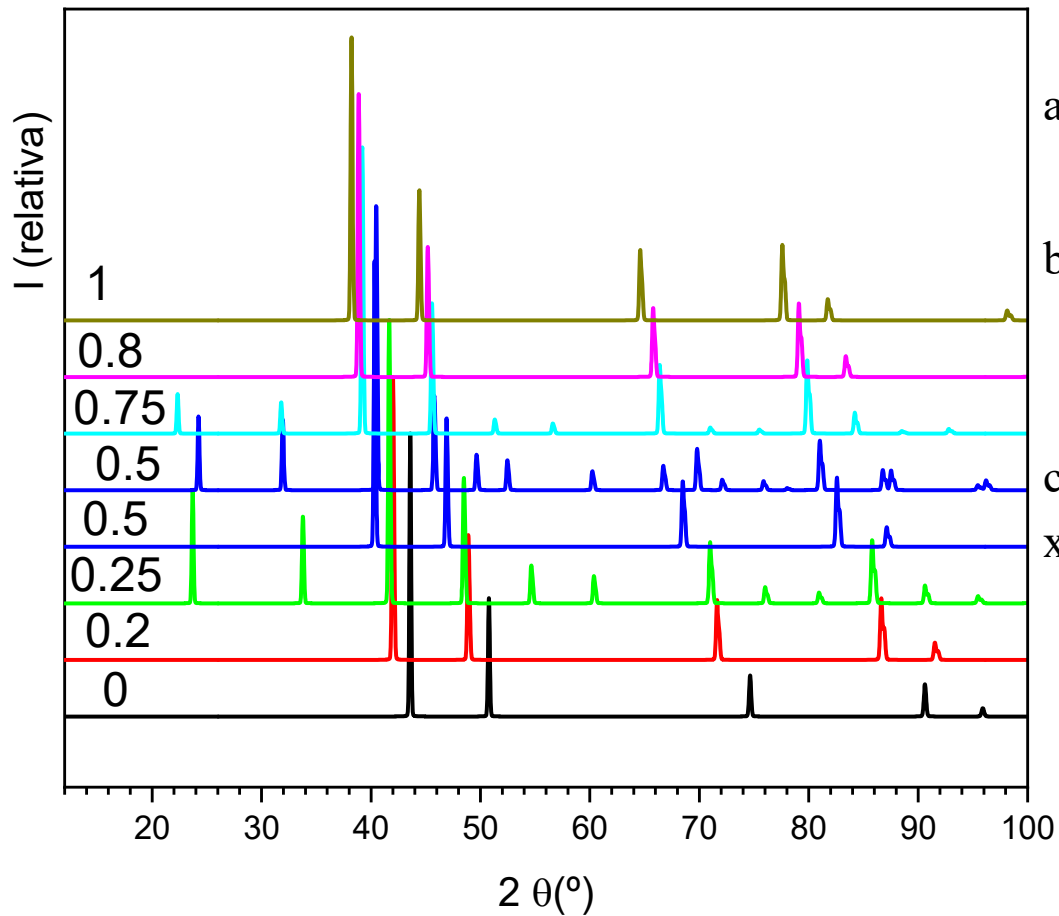
hkl: h + k + l = 2n+1

No aparecen: extinciones

Po $F_{hkl} = f$ (elemento) → Todas permitidas

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

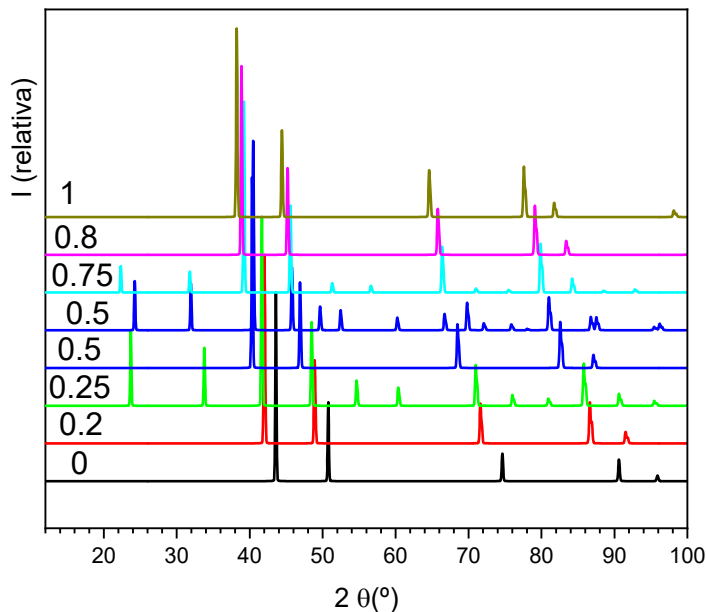
En la figura se presentan los DRX para algunos miembros de la disolución sólida $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$. Se pide:



- Indicar las principales características de los compuestos formados
- Calcular los parámetro de las celdas unidad ($\lambda = 1.5416 \text{ \AA}$). Indicar si se cumple la ley de Vegard
- Dibujar la estructura de los compuestos $x=0.5$ y $x=0.75$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

a) Indicar las principales características de los compuestos formados



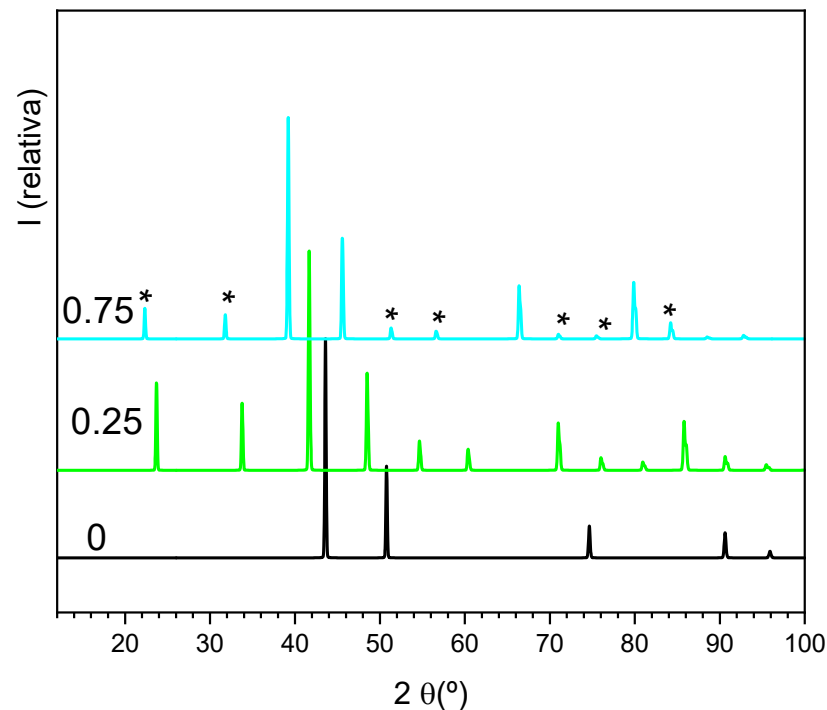
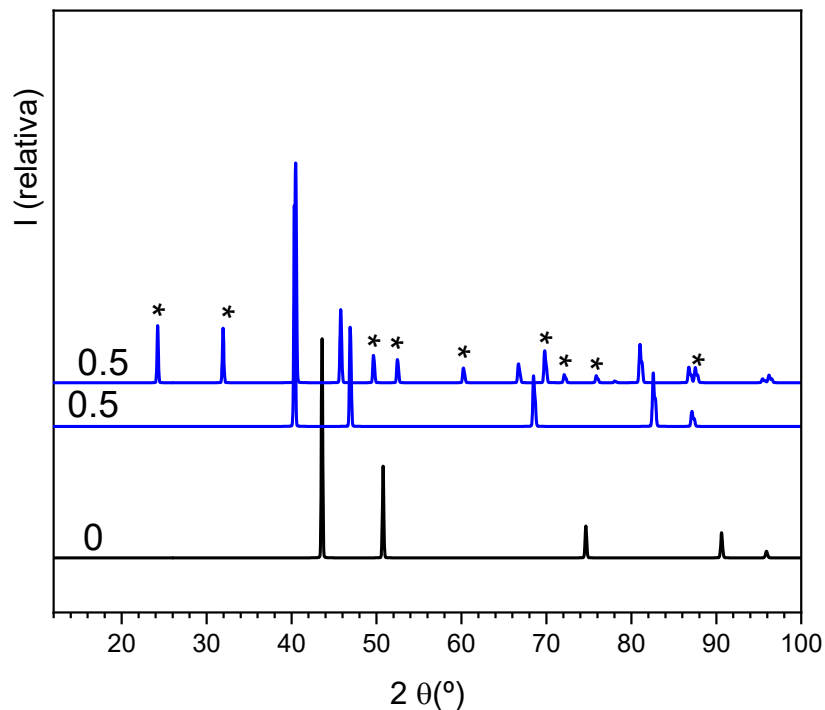
$x = 0$ (Cu); $x = 0,2$ ($\text{Au}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}$); $x = 0,8$ ($\text{Au}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}$); $x = 1$ (Au) son isoestructurales. Todos ellos presentan los mismos máximos en el diagrama de DRX. La única diferencia es el desplazamiento de los máximos a valores de 2θ mayores a medida que x aumenta. A medida que aumenta el contenido en Au, el parámetro de red aumenta. El $r(\text{Au}) > R(\text{Cu})$

$x = 0.5$ aparece con dos diagramas diferentes y por tanto presenta dos estructuras distintas.

- El primer 0.5, aparecen los mismos máximos que el Cu y por tanto son isoestructural. Es decir, los átomos de Cu y Au están al azar
- El segundo 0,5, además de los máximos característicos de Cu aparecen nuevos máximos, estos son los denominados máximos de superestructura. Orden entre Au y Cu, orden 1:1 (ver figura siguiente)



DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4



*: máximos de superestructura

$x = 0.25$ y 0.75 también aparecen máximos de superestructura marcados con asteriscos en la figura, en este caso el orden será orden 1:3 (ver figura siguiente). En ambos compuestos aparecen los mismos máximos, tan solo se observan desplazamientos debido a menores valores de 2θ , como consecuencia del mayor tamaño del Au

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

b) Indexar los diagramas y calcular los parámetro de las celdas unidad ($\lambda = 1.5416 \text{ \AA}$). Indicar si se cumple la ley de Vegard

Calculo de los parámetros \rightarrow sistema de tanteo 1) Tanteo: de mayor a menor simetría

1.a Cúbico

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Reagrupando

$$\frac{4 \cdot \text{sen}^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{N}{a^2} \quad \rightarrow \quad \frac{\text{sen}^2 \theta}{N} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2}$$

Hay que buscar la cte

$$N = (h^2 + k^2 + l^2)$$

un nº entero

2 θ -Cu	Sen ² (θ)	N		(hkl)
43.6	0.138	3	0.0460	(111)
50.78	0.184	4	0.0460	(200)
74.66	0.368	8	0.0460	(220)
90.6	0.505	11	0.0459	(311)
95.86	0.551	12	0.0459	(222)

Red tipo F (explicación ejercicio 2)

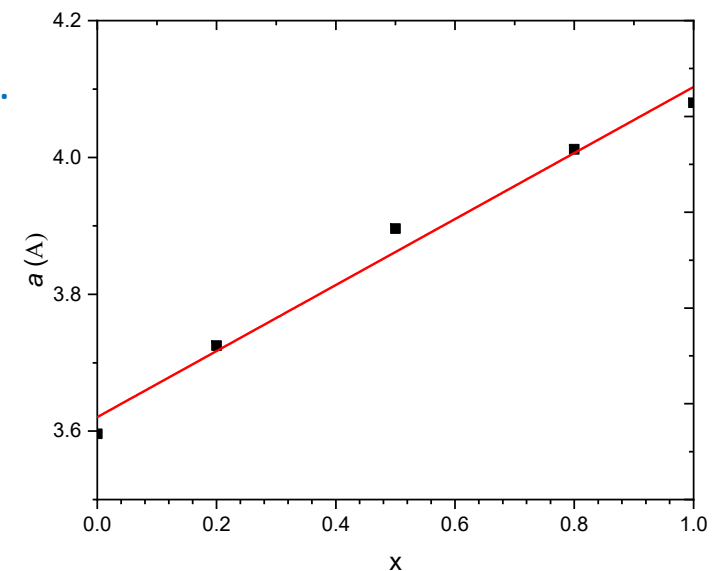
$$a = 3.59 \text{ \AA}$$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

2) Calculo de los parámetros → compuestos isoestructurales

(hkl)	Cu	Au _{0.2} Cu _{0.8}	d _{hkl}	a (Å)	Au _{0.5} Cu _{0.5}	d _{hkl}	a (Å)	Au _{0.8} Cu _{0.2}	d _{hkl}	a (Å)	Au	d _{hkl}	a (Å)
(111)	43.60	42.02	2.15	3.72	40.34	2.24	3.87	38.86	2.32	4.01	38.22	2.35	4.08
(200)	50.78	48.88	1.86	3.73	46.90	1.94	3.87	45.18	2.01	4.01	44.40	2.04	4.08
(220)	74.66	71.62	1.32	3.73	68.48	1.37	3.87	65.78	1.42	4.01	64.60	1.44	4.08
(311)	90.60	86.64	1.12	3.73	82.58	1.17	3.87	79.10	1.21	4.01	77.58	1.23	4.08
(222)	95.86	91.60	1.08	3.72	84.17	1.15	3.98	83.38	1.16	4.01	81.74	1.18	4.08
Medi a	3.59			3.72			3.89			4.01			4.06

Ley de Vegard: aplicable a disoluciones sólidas sustitucionales.
Relación lineal entre a la composición



DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

3) Calculo de los parámetros → compuestos isoestructurales: compuestos $x = 0.25$ y $x = 0.75$

2θ - $\text{Au}_{0.25}\text{Cu}_{0.7}$ 5	$\text{Sen}^2(\theta)$	N	$\frac{\text{sen}^2\theta}{N} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2}$	a (Å)	(hkl)	2θ - $\text{Au}_{0.75}\text{Cu}_{0.2}$ 5	d_{hkl}	a (Å)
23.7	0.042	1	0.0422	3.753	(100)	22.34	3.98	3.979
33.76	0.084	2	0.0422	3.754	110	31.78	2.82	3.981
41.66	0.126	3	0.0421	3.754	111	39.2	2.30	3.980
48.5	0.169	4	0.0422	3.753	200	45.58	1.99	3.980
54.66	0.211	5	0.0422	3.754	210	51.28	1.78	3.983
60.38	0.253	6	0.0421	3.754	211	56.64	1.62	3.980
70.98	0.337	8	0.0421	3.755	220	66.38	1.41	3.983
				3.754				3.981

No hay extinciones



Red tipo P (explicación ejercicio 2)

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

3) Calculo de los parámetros $\rightarrow x = 0.5$

Cúbico \rightarrow Comenzamos con las dos primeras líneas

2θ -Au05Cu05	$\text{Seno}^2(\theta)$	N	
24.24	0.044	1	0.0441
31.94	0.076	2	0.0378

Seria
cúbica tipo
P: No cte

N	
2	0.0220
4	0.0189

Seria
cúbica tipo
I: No cte

N	
3	0.0147
4	0.0189

Seria
cúbica tipo
F: No cte

4) No puede ser cúbica: tanteamos sistema tetragonal

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

. Tetragonal

$$a = b \neq c$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \longrightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \longrightarrow d_{110} \neq d_{101} = d_{011}$$

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \longrightarrow \frac{1}{d^2} = \frac{4 \cdot \text{sen}^2\theta}{\lambda^2} \searrow \text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 =$$

$$= A(h^2 + k^2) + Cl^2$$

1) Reflexiones (hk0)

$$\text{sen}^2\theta_{hk0} = A(h^2 + k^2) \longrightarrow \frac{\text{sen}^2\theta_{hk0}}{(h^2 + k^2)} = A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

2) Reflexiones (hkl)

$$\text{sen}^2\theta = A(h^2 + k^2) + Cl^2$$

$$\text{sen}^2\theta - A(h^2 + k^2) = Cl^2$$

Reflexiones (hk1)

$$\text{sen}^2\theta - A(h^2 + k^2) = C$$

Reflexiones (hk2)

$$\text{sen}^2\theta - A(h^2 + k^2) = 4C$$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

1) Buscando las reflexiones (*hk0*)

2θ	seno ² /1	seno ² /2	seno ² /4	seno ² /5	seno ² /8	(hkl)
Au _{0.5} Cu _{0.5} 24.24	0.044	0.022	0.011	0.009	0.006	(100)
31.94	0.076	0.038	0.019	0.015	0.009	
40.48	0.120	0.060	0.030	0.024	0.015	
45.78	0.151	0.076	0.038	0.030	0.019	
49.64	0.176	0.088	0.044	0.035	0.022	(200)
52.44	0.195	0.098	0.049	0.039	0.024	
60.24	0.252	0.126	0.063	0.050	0.031	
66.7	0.302	0.151	0.076	0.060	0.038	
69.8	0.327	0.164	0.082	0.065	0.041	
72.14	0.347	0.173	0.087	0.069	0.043	(220)

Opción 1 marcado en amarillo

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_{hko}}{(h^2 + k^2)} = A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \Rightarrow A = 0.044 \Rightarrow a = 3.674 \text{ \AA}$$

Opción 2 marcado en naranja

2) Buscando las reflexiones (*hk1*)

	seno2/1	seno2 -A	seno2-2A	seno2-4A	(hkl)
24.24	0.044				(100)
31.94	0.076	0.032			(001)
40.48	0.120	0.076			(101)
45.78	0.151	0.107	0.019		
49.64	0.176	0.132	0.044		(200)
52.44	0.195	0.151	0.063		
60.24	0.252	0.208	0.120		
66.7	0.302	0.258	0.170		
69.8	0.327	0.283	0.195	0.019	
72.14	0.347	0.303	0.215	0.039	(220)

Calculo de c: marcado en azul

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow c = 2.797 \text{ \AA}$$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

Opción 2 marcado en naranja

1) Buscando las reflexiones (hk0)

2) Buscando las reflexiones (hk1)

2θ	Au _{0.5} Cu _{0.5}	seno ² /1	Seno ² /2	seno ² /4	sen ² /5	seno ² /8	(hkl)		seno2/1	seno2 -A	seno2-2A	seno2-4A	(hkl)
24.24		0.044	0.022	0.011	0.009	0.006		24.24	0.044				(001)
31.94		0.076	0.038	0.019	0.015	0.009	(100)	31.94	0.076				(100)
40.48		0.120	0.060	0.030	0.024	0.015		40.48	0.120	0.044			(101)
45.78		0.151	0.076	0.038	0.030	0.019	(110)	45.78	0.151	0.075			(110)
49.64		0.176	0.088	0.044	0.035	0.022		49.64	0.176	0.100			(002)
52.44		0.195	0.098	0.049	0.039	0.024		52.44	0.195	0.119	0.043		(111)
60.24		0.252	0.126	0.063	0.050	0.031		60.24	0.252	0.176	0.100		(102)
66.7		0.302	0.151	0.076	0.060	0.038	(200)	66.7	0.302	0.226	0.150		(200)
69.8		0.327	0.164	0.082	0.065	0.041		69.8	0.327	0.251	0.175	0.023	(112)
72.14		0.347	0.173	0.087	0.069	0.043		72.14	0.347	0.271	0.195	0.043	(220)

$$\frac{\text{sen}^2 \theta_{hk0}}{(h^2 + k^2)} = A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \Rightarrow A = 0.044 \Rightarrow a = 2.797 \text{ \AA}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow c = 3.674 \text{ \AA}$$

Terminamos la indexación

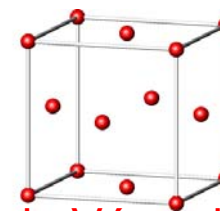
DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 4

c) Dibujar la estructura de los compuestos $x=0.5$ y $x=0.75$

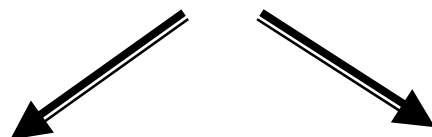
Ej. las aleaciones **Cu-Au** con estructura *F*. Átomos al azar

El parámetro reticular varía linealmente con la composición (**ley de Végard**).

Los átomos ordenados
superestructuras

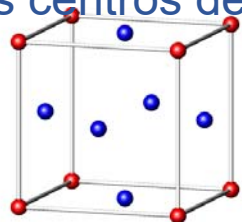


Cu, Au



Cu₃Au ⇒ red cúbica *P* de Au

en los centros de las caras Cu

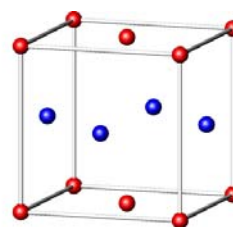


Cu₃Au ($a = 3.754 \text{ \AA}$) isoestructural
con CuAu₃ ($a = 3.981 \text{ \AA}$)

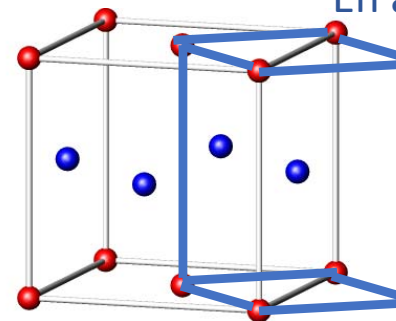
CuAu ⇒ red *C* de Au, tetragonal,

en los centros de las caras verticales Cu.

En azul la celda tetragonal



CuAu



$$a \sim \frac{\sqrt{2}}{2} a(\text{Cu}_{0.5}\text{Au}_{0.5})$$

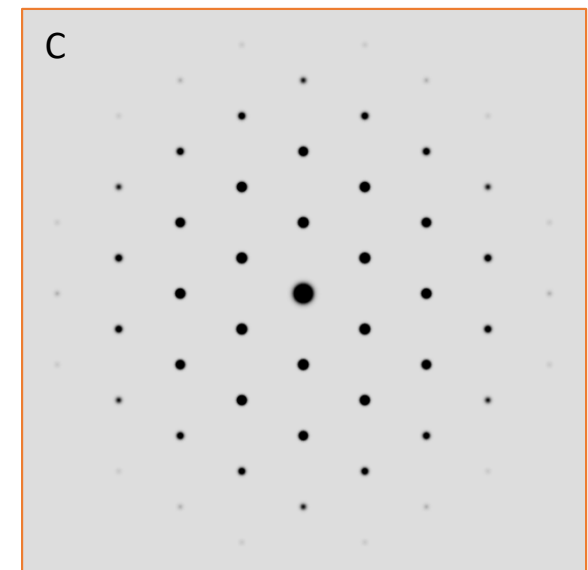
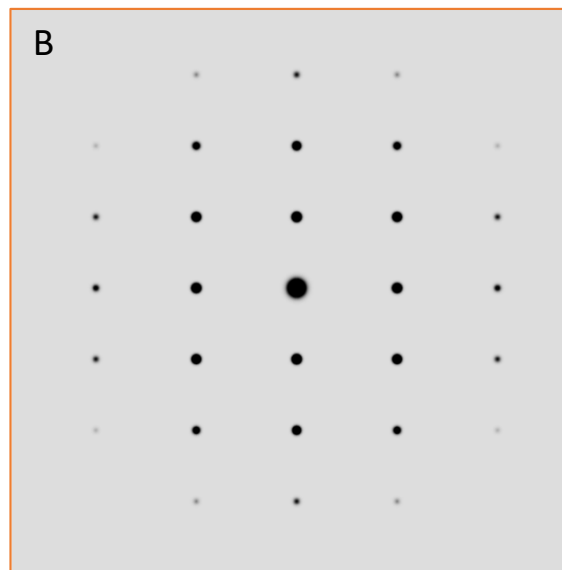
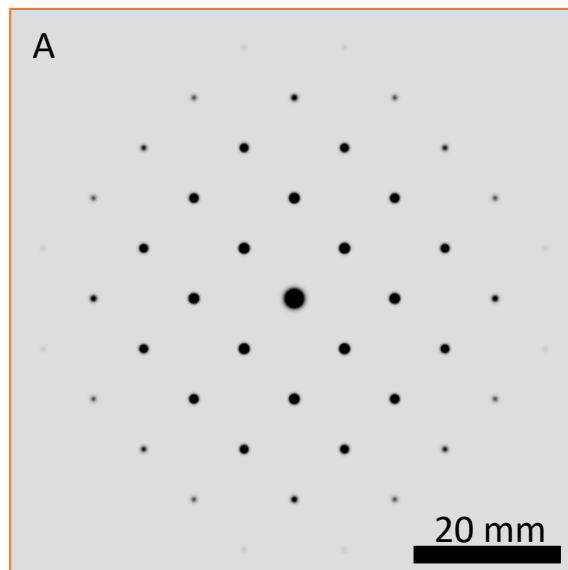
$$c \sim c(\text{Cu}_{0.5}\text{Au}_{0.5})$$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 5

Análisis de los diagramas de difracción de electrones de monocristal

En la figura se presentan los diagramas de difracción de electrones correspondientes a dos ejes de zona principales del Rb, adquiridos utilizando un voltaje de aceleración de 300 kV (Constante de cámara= 38,7)

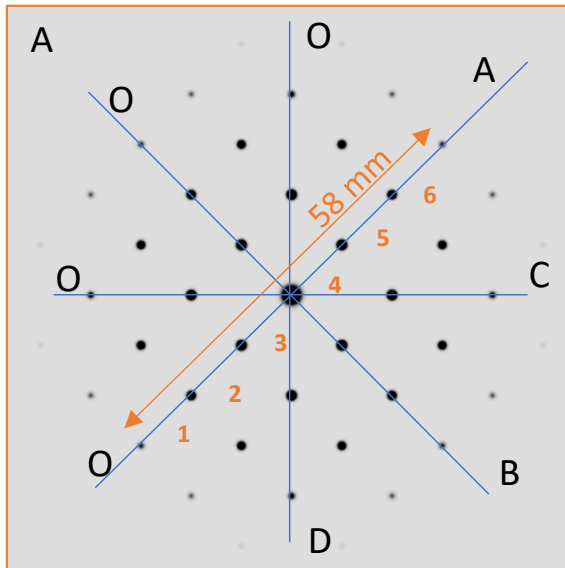
- Indexar los diagramas de difracción y establecer los ejes de zona.
- Identificar qué reflexiones están ausentes y determinar el tipo de red.
- Calcular el valor aproximado (dos cifras decimales) de los parámetros de celda, sabiendo que presenta simetría cúbica.



Constante de cámara calculada para la escala marcada. Aplica a todos los diagramas

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 5

a) Indexar los diagramas de difracción y establecer los ejes de zona.



- 1) Se identifican los nudos de la red recíproca más cercanos al origen (corresponden a familias de planos con distancias más cortas) construyendo los segmentos: \overline{OA} ; \overline{OB} ; \overline{OC} ; \overline{OD} .
- 2) Se mide, con la mayor precisión posible (regla doble milimetrada), la distancia entre los nudos recíprocos. Para minimizar el error en la medida, se toman los nudos más alejados en cada segmento y se divide por el número de nudos (sin contar el origen):

Ejemplo:

$$d^*(\overline{OA}) = 58 \text{ mm}/6 = 9,667 \text{ mm} = d^*(\overline{OB}) = 58 \text{ mm}/6 = 9,667 \text{ mm}$$

$$d^*(\overline{OC}) = 54,5 \text{ mm}/4 = 13,625 \text{ mm} = d^*(\overline{OD}) = 54,5 \text{ mm}/4 = 13,625 \text{ mm}$$

- 3) Se calcula la distancia entre planos cristalográficos de la celda real, a partir de la inversa de la distancia entre nudos aplicando la constante de cámara:

$$d(hkl) = \frac{\text{Cte cámara}}{d^*(hkl)}$$

$$d(\overline{OA}) = \frac{38,7}{9,667} = 4,00 \text{ \AA}$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{38,7}{13,625} = 2,848 \text{ \AA}$$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 5

4) Se identifica la distancia obtenida con hkl usando la ficha ICSD o la indexación del ejercicio 1

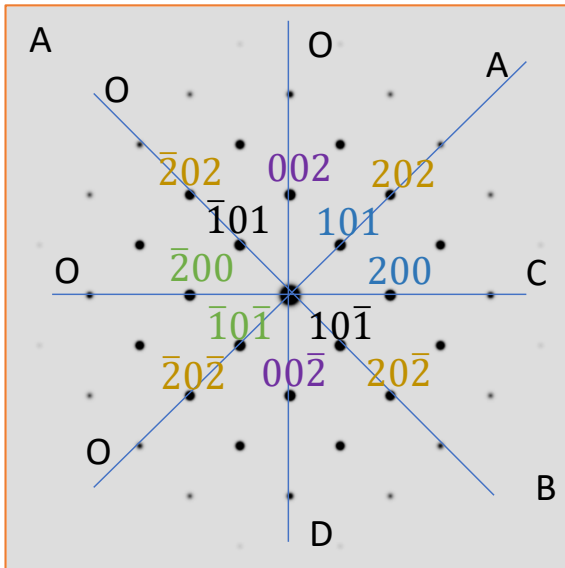
$$d(\overline{OA}) = \frac{38,7}{9,667} = 4,00 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OA}) = d(101)$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{38,7}{13,625} = 2,848 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OC}) = d(200)$$

5) Los nudos que son equidistantes del origen y diametralmente opuestos, se asocian con la misma familia de planos y se indexan hkl, \overline{hkl}

6) Se continúa indexando el diagrama de difracción relacionando las distancias y ángulos de la red cristalina

$$\text{Si } d(\overline{OC}) = d(200) \text{ y a } 90^\circ d(\overline{OD}) = \frac{38,7}{13,625} = 2,848 \text{ \AA} \rightarrow \text{entonces } d(\overline{OD}) = d(002)$$



7) Se completa la indexación del diagrama de difracción mediante la suma vectorial de los índices ya identificados:

$$\text{Nudo } d^*(002) + \text{Nudo } d^*(200) = \text{nudo } d^*(hkl)$$

$$h = 0+2=2 ; k = 0+0=0; l = 2+0=2 \quad (202) \rightarrow \text{comprobar midiendo que } d(202)=1,424 \text{ \AA}$$

$$\text{Nudo } d^*(002) + \text{Nudo } d^*(\overline{200}) = \text{nudo } d^*(hkl)$$

$$h = 0+\overline{2}=\overline{2} ; k = 0+0=0; l = 2+0=2 \quad (\overline{2}02) \rightarrow \text{comprobar midiendo que } d(\overline{2}02)=1,424 \text{ \AA}$$

8) Completar y comprobar distancias y ángulos $d(\overline{101}) = d(\overline{OB})$



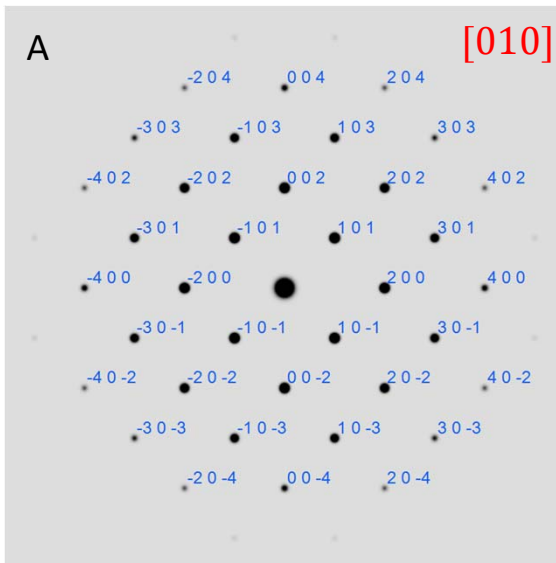
DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 5

9) Para cualquier par de índices $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ se obtiene el eje de zona $[u, v, w]$ a partir de las ecuaciones:

$$\begin{aligned}u &= k_1 l_2 - k_2 l_1 \\v &= l_1 h_2 - l_2 h_1 \\w &= h_1 k_2 - h_2 k_1\end{aligned}$$

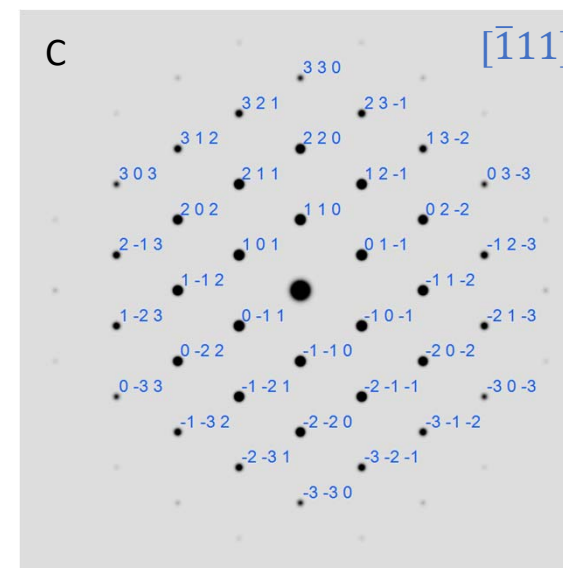
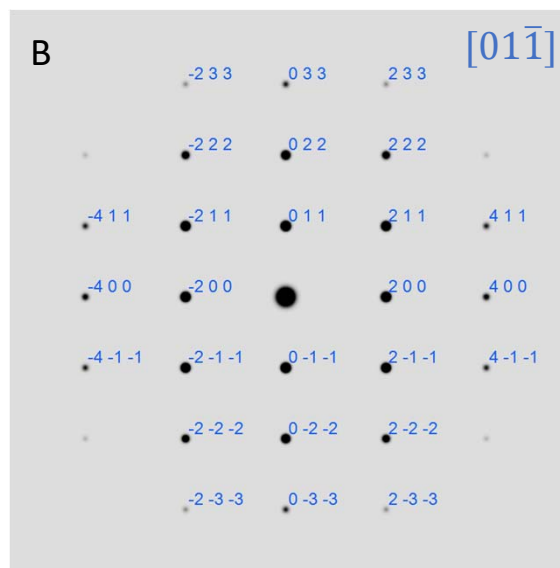
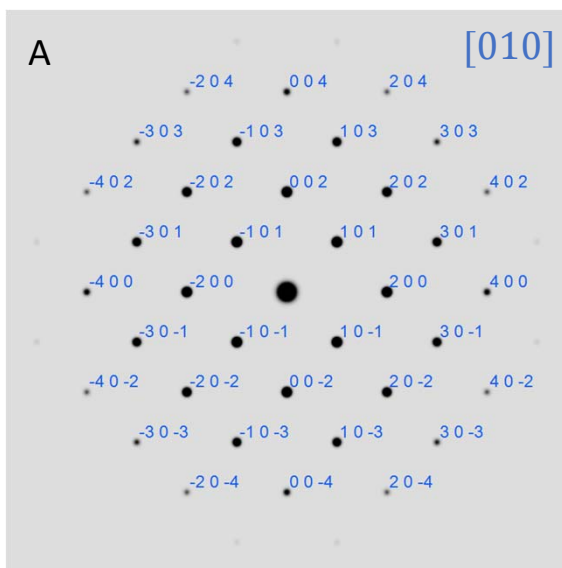
Aplicando para (002), (200)

$$\begin{aligned}u &= 0 \times 0 - 0 \times 2 = 0 \\v &= 2 \times 2 - 0 \times 0 = 4 \\w &= 0 \times 0 - 2 \times 0 = 0 \\[040] &\equiv [010]\end{aligned}$$



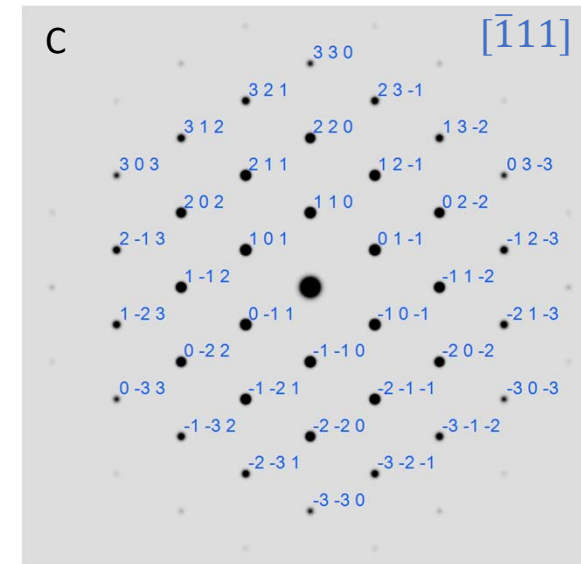
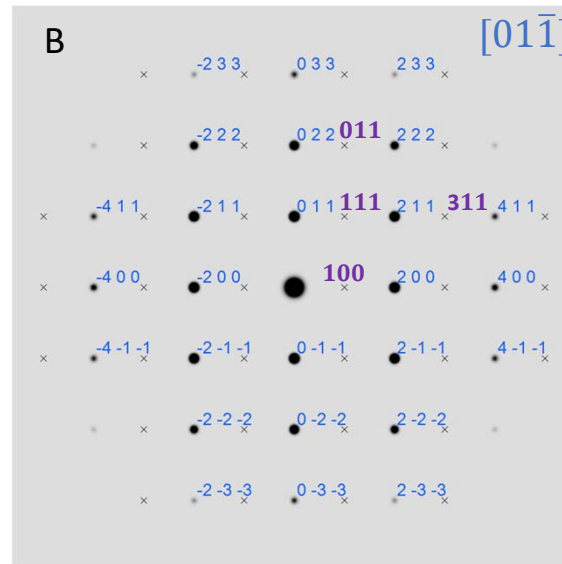
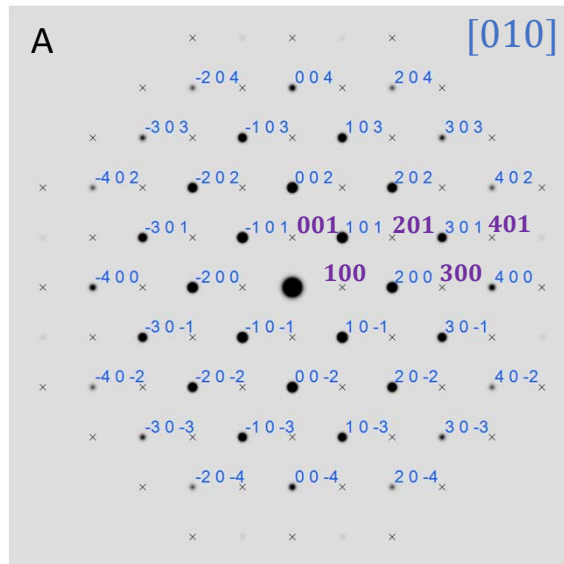
DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 5

Los tres difractogramas indexados corresponden a los ejes de zona:



DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 5

b) Identificar qué reflexiones están ausentes y determinar el tipo de red.



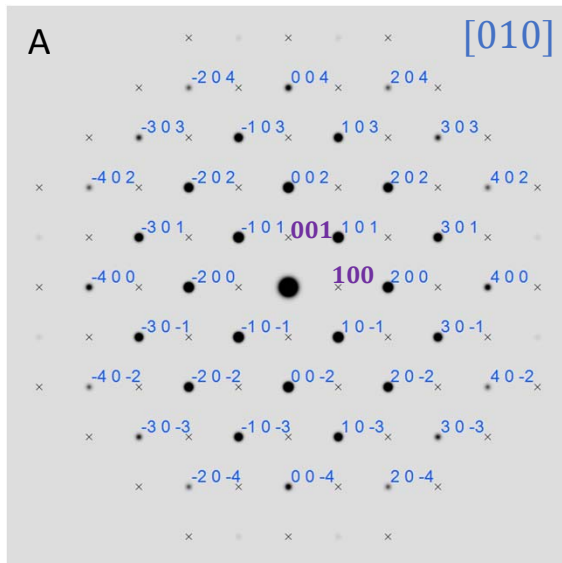
Están ausentes las reflexiones en las que $h + k + l = 2n + 1$

Solo aparecen las reflexiones en las que $h + k + l = 2n$, con diferente paridad de h, k, l

Se trata, por tanto, de una red centrada en el cuerpo (tipo I)

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 5

c) Calcular el valor aproximado (dos cifras decimales) de los parámetros de celda, sabiendo que presenta simetría cúbica.



A pesar de que las reflexiones 001 o 100 están prohibidas, es posible determinar el parámetro de celda a partir del difractograma A, ya que contiene nudos correspondientes a $d^*(200)$ y $d^*(002)$ (el enunciado indica que tiene simetría cúbica)

Si escogemos $d^*(100) = d^*(200)/2 = 13,625/2 = 6,8125$

$d(100) = \frac{38,7}{6,8125} = 5,680 \text{ \AA}$, podemos comprobar que se obtiene el mismo valor para $d(001)$:

$$d(001) = \frac{38,7}{6,8125} = 5,680 \text{ \AA}$$

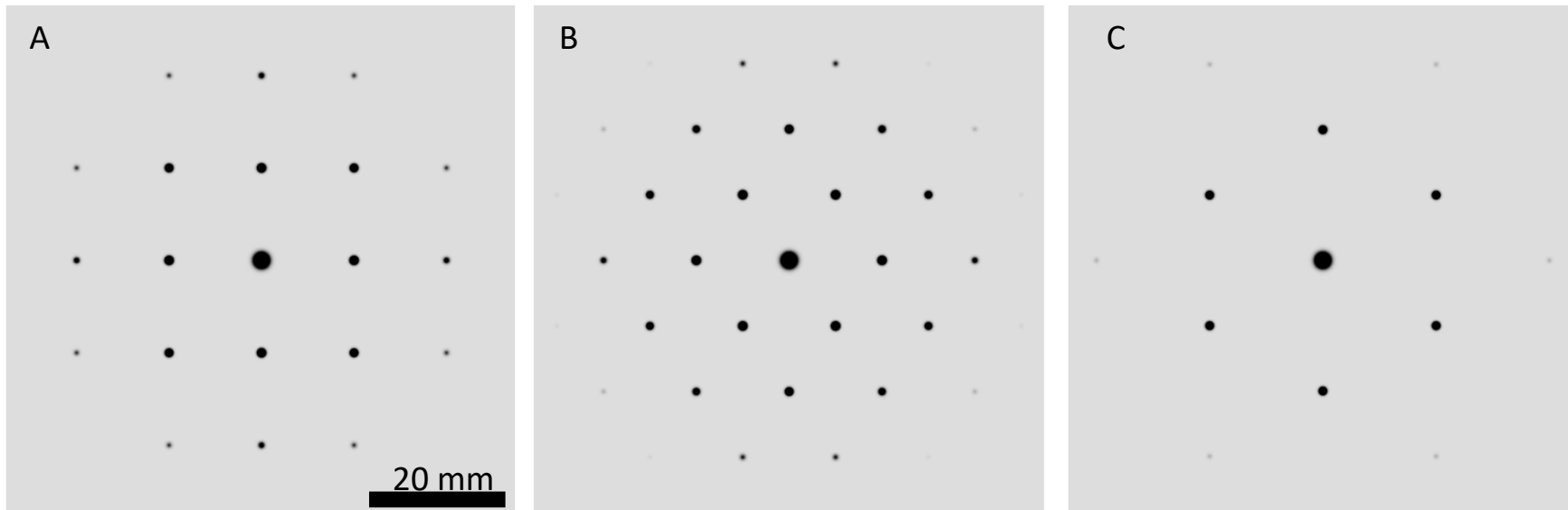
Se puede concluir que se trata de una celda tipo *I*, de simetría cúbica y parámetro $a = 5,68 \text{ \AA}$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 6

Análisis de los diagramas de difracción de electrones de monocristal

En la figura se presentan los diagramas de difracción de electrones principales del α -Ca (A-C) y Ba (D-F), adquiridos utilizando un voltaje de aceleración de 300 kV (Constante de cámara= 38,4)

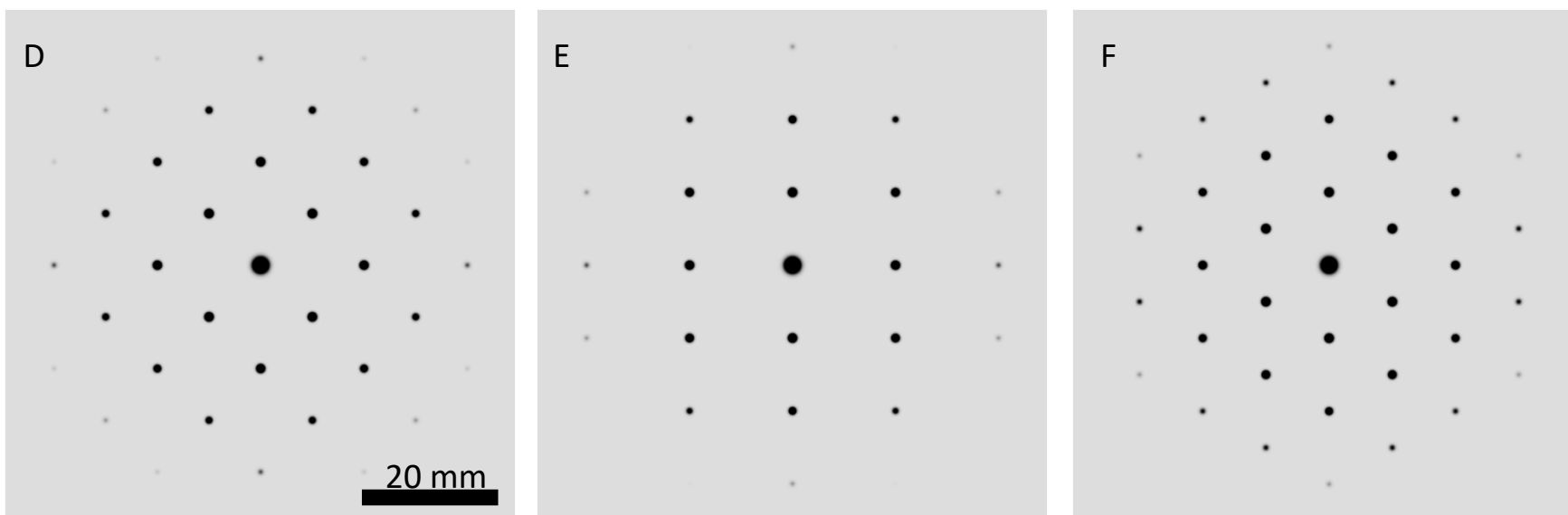
- Indexar los diagramas de difracción y establecer los ejes de zona para cada elemento.
- Identificar el tipo de red de ambos elementos alcalino térreos, ¿son isoestructurales?
- Calcular el valor aproximado (dos cifras decimales) de los parámetros de celda, sabiendo que ambas presentan simetría cúbica.



Constante de cámara calculada para la escala marcada. Aplica a todos los diagramas

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 6

Análisis de los diagramas de difracción de electrones de monocristal

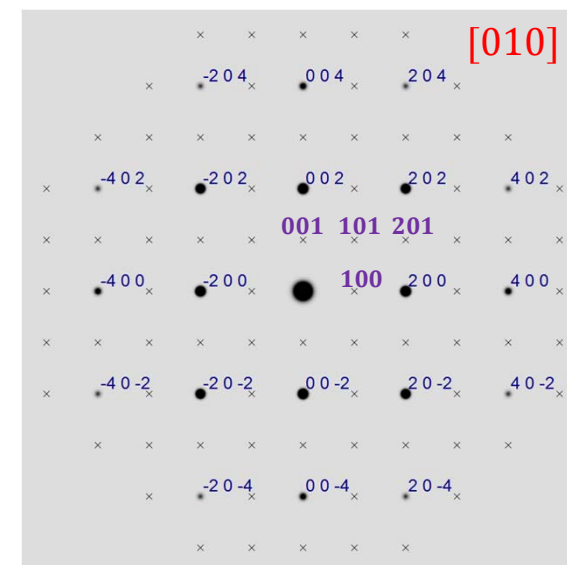
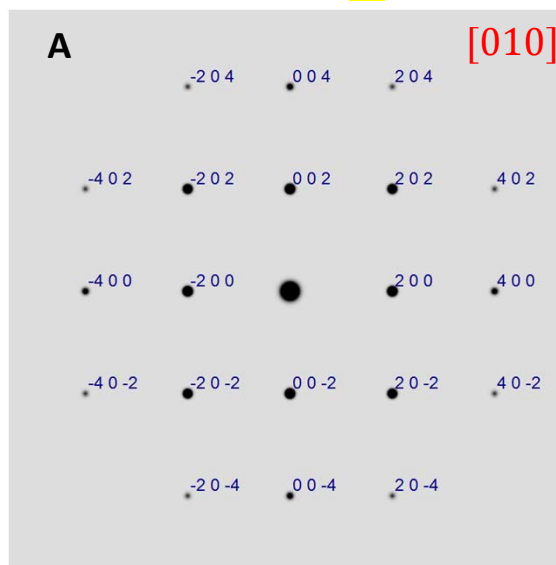
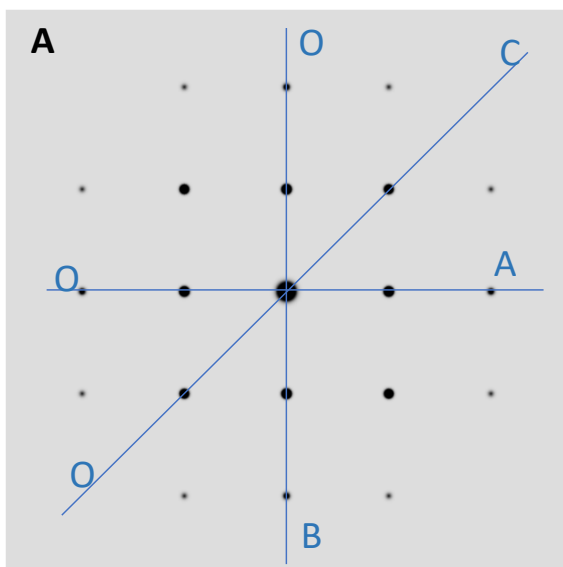


Constante de cámara calculada para la escala marcada. Aplica a todos los diagramas

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 6

a) Indexar los diagramas de difracción y establecer los ejes de zona para cada elemento.

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejercicio 5, en el caso del **Ca**:



$$d^*(\overline{OA}) = d^*(\overline{OB}) = 55\text{mm}/4 = 13,75 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OA}) = d(\overline{OB}) = \frac{38,4}{13,75} = 2,79 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OA}) = d(200);$$

$$d(\overline{OB}) = d(002)$$

$$d^*(\overline{OC}) = 39\text{mm}/2 = 19,5 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{38,4}{19,5} = 1,96 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OC}) = d(202)$$

Eje de zona (002), (200)

$$u = 0 \times 0 - 0 \times 2 = 0$$

$$v = 2 \times 2 - 0 \times 0 = 4$$

$$w = 0 \times 0 - 2 \times 0 = 0$$

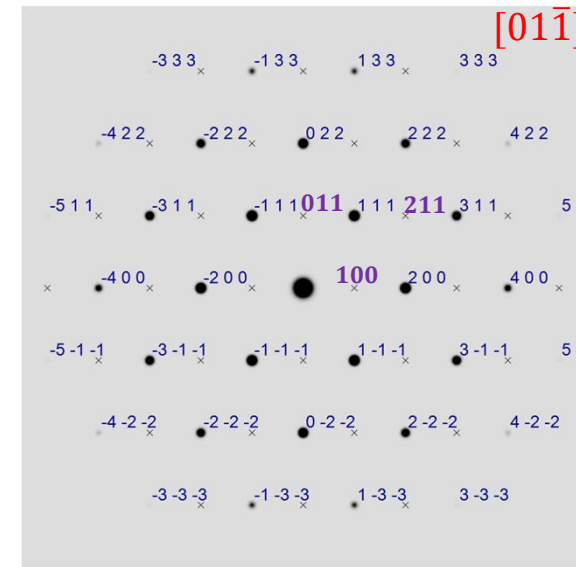
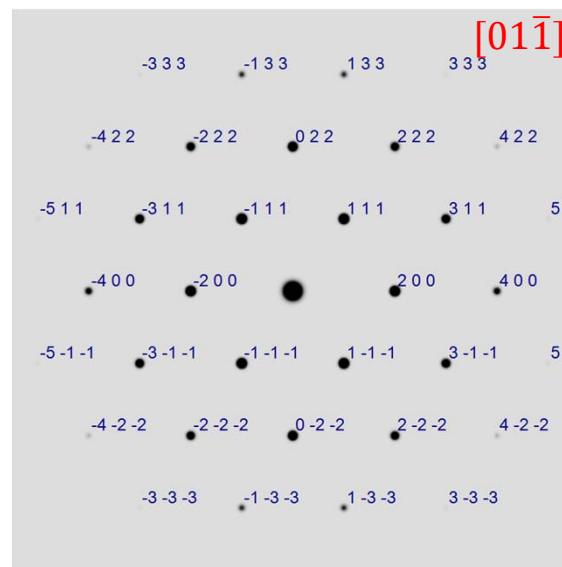
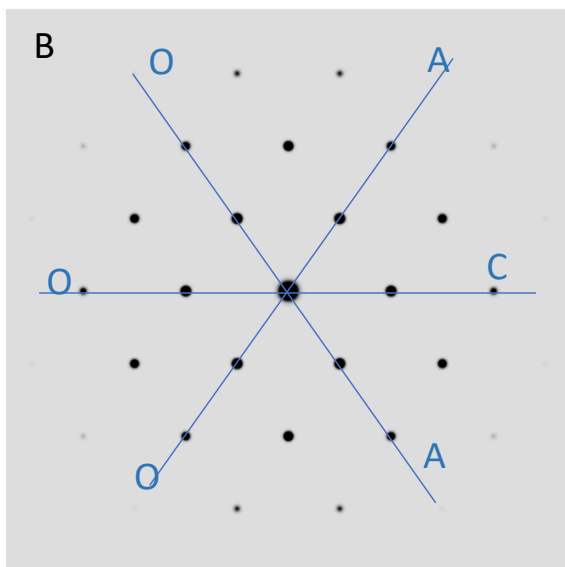
$$[040] \equiv [010]$$

Permitida: 002, 200, 202: misma paridad
Prohibida: 001, 100, 101: distinta paridad

Condición de difracción:
 $h, k, l = \text{misma paridad}$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 6

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejercicio 5, en el caso del **Ca**:



$$d^*(\overline{OA}) = d^*(\overline{OB}) = 48\text{mm}/4 = 12 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OA}) = d(\overline{OB}) = \frac{38,4}{12} = 3,2 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OA}) = d(111);$$

$$d(\overline{OB}) = d(1\bar{1}\bar{1})$$

$$d^*(\overline{OC}) = 55\text{mm}/2 = 13,75 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{38,4}{13,75} = 2,79 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OC}) = d(200)$$

Eje de zona (111), (1 $\bar{1}\bar{1}$)

$$u = 1 \times \bar{1} - 1 \times \bar{1} = 0$$

$$v = 1 \times 1 - 1 \times \bar{1} = 2$$

$$w = 1 \times \bar{1} - 1 \times 1 = \bar{2}$$

$$[02\bar{2}] \equiv [01\bar{1}]$$

Permitida: 022, 200, 111: misma paridad

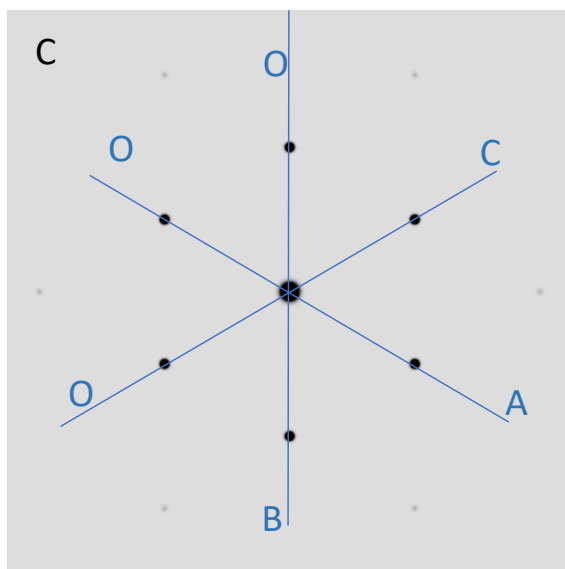
Prohibida: 100, 011, 211: distinta paridad

Condición de difracción:

$h, k, l = \text{misma paridad}$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 6

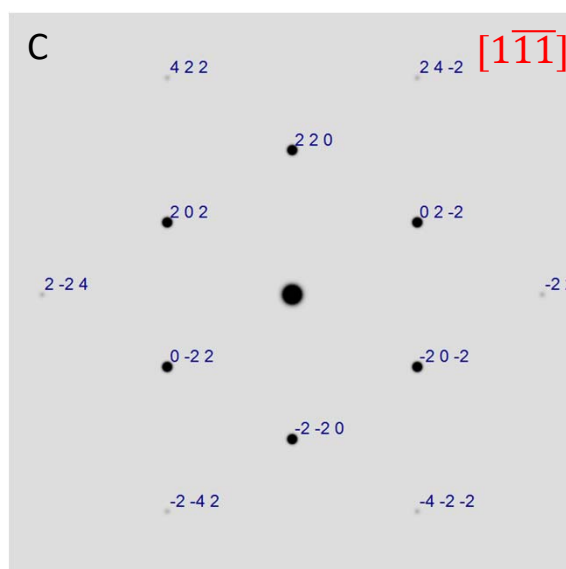
Siguiendo el procedimiento descrito en el ejercicio 5, en el caso del **Ca**:



$$d^*(\overline{OA}) = d^*(\overline{OB}) = d^*(\overline{OC}) = 39\text{mm}/2 = 19,5\text{mm};$$

$$d(\overline{OA}) = d(\overline{OB}) = \frac{38,4}{19,5} = 1,96 \text{ \AA}$$

$$\rightarrow d(\overline{OA}) = d(202); d(\overline{OB}) = d(220) d(02\bar{2})$$



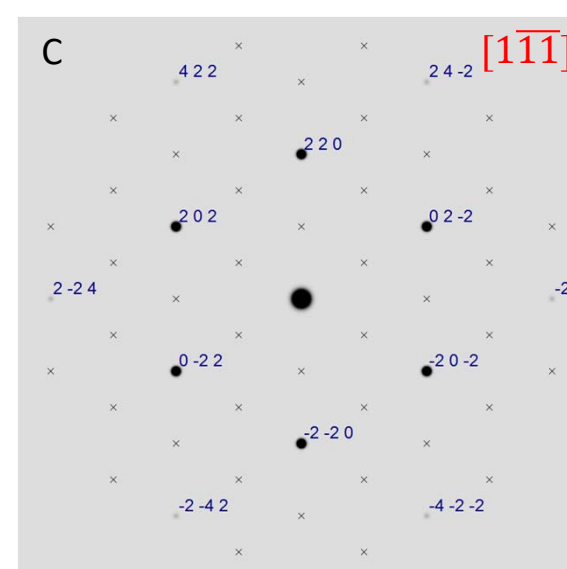
Eje de zona (220), (202)

$$u = 2 \times 2 - 0 \times 0 = 4$$

$$v = 0 \times 2 - 2 \times 2 = \bar{4}$$

$$w = 2 \times 0 - 2 \times 2 = \bar{4}$$

$$[\bar{4}\bar{4}\bar{4}] \equiv [1\bar{1}\bar{1}]$$

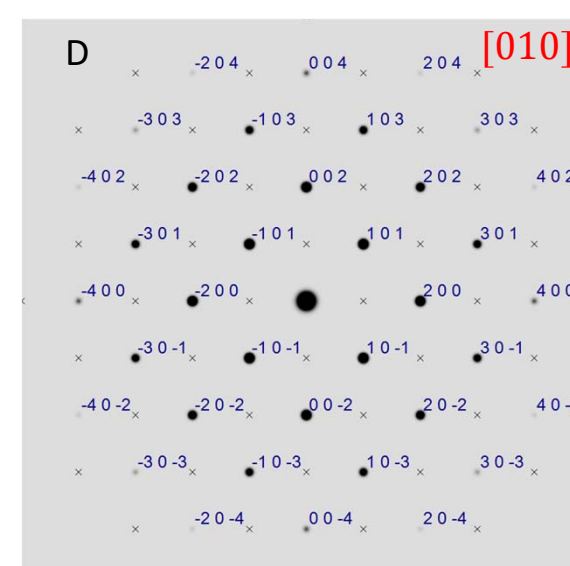
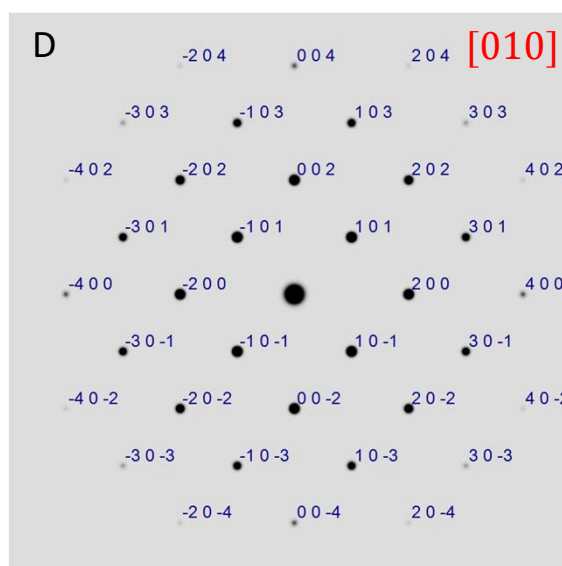
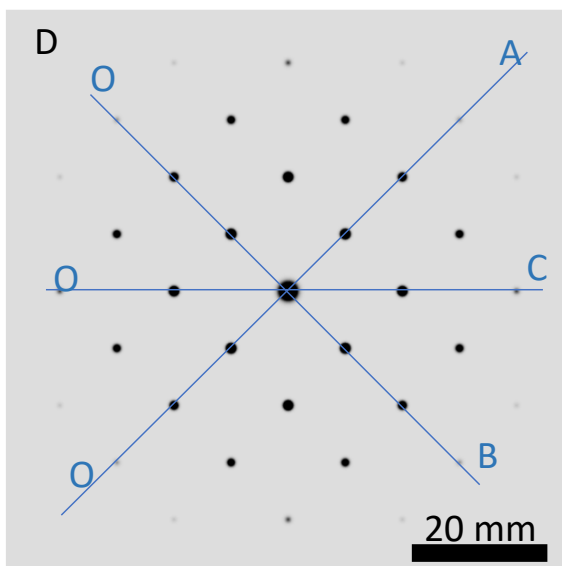


Permitida: 2202, 202, 422: misma paridad
Prohibida: 110, 101, 110: distinta paridad

Condición de difracción:
 $h, k, l = \text{misma paridad}$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 6

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejercicio 5, en el caso del Ba:



$$d^*(\overline{OA}) = d^*(\overline{OB}) = 65\text{mm}/6 = 10,83 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OA}) = d(\overline{OB}) = \frac{38,4}{10,83} = 3,54 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OA}) = d(101);$$

$$d(\overline{OB}) = d(10\overline{1})$$

$$d^*(\overline{OC}) = 61,5\text{mm}/4 = 15,375 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{38,4}{15,375} = 2,50 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OC}) = d(200)$$

Eje de zona (002), (200)

$$u = 0 \times 0 - 0 \times 2 = 0$$

$$v = 2 \times 2 - 0 \times 0 = 4$$

$$w = 0 \times 0 - 2 \times 0 = 0$$

$$[040] \equiv [010]$$

Permitida: 002, 200, 101, 202, 301: suma par; independientemente de la paridad

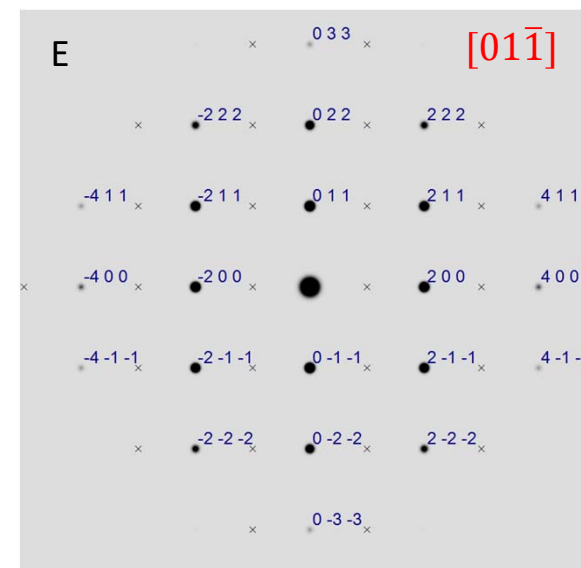
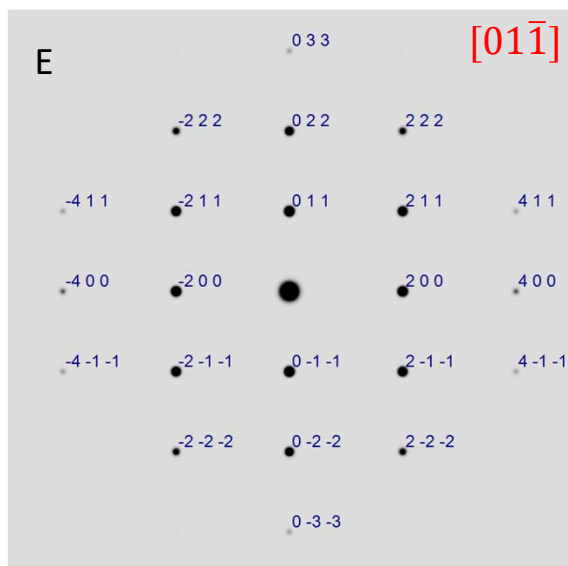
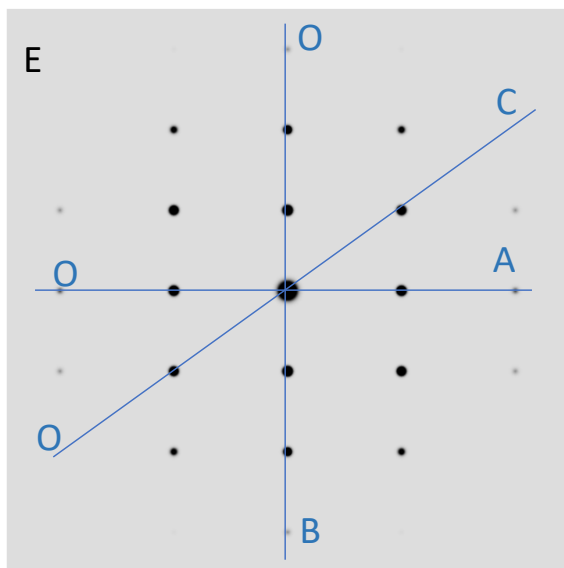
Prohibida: 001, 100, 300: suma impar

Condición de difracción:

$$h, +k + l = 2n$$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 6

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejercicio 5, en el caso del Ba:



$$d^*(\overline{OA}) = 61,5\text{mm}/4 = 15,375\text{mm};$$

$$d(\overline{OA}) = \frac{38,4}{15,25} = 2,50 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OA}) = d(200)$$

$$d^*(\overline{OB}) = 65\text{mm}/6 = 10,83\text{mm};$$

$$d(\overline{OA}) = \frac{38,4}{10,83} = 3,54 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OB}) = d(011)$$

$$d^*(\overline{OC}) = 37,5\text{mm}/2 = 18,75 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{38,4}{18,75} = 2,05 \text{ \AA} \rightarrow d(\overline{OC}) = d(211)$$

Eje de zona (011), (200)

$$u = 1 \times 0 - 1 \times 0 = 0$$

$$v = 1 \times 2 - 0 \times 0 = 2$$

$$w = 0 \times 0 - 1 \times 2 = \bar{2}$$

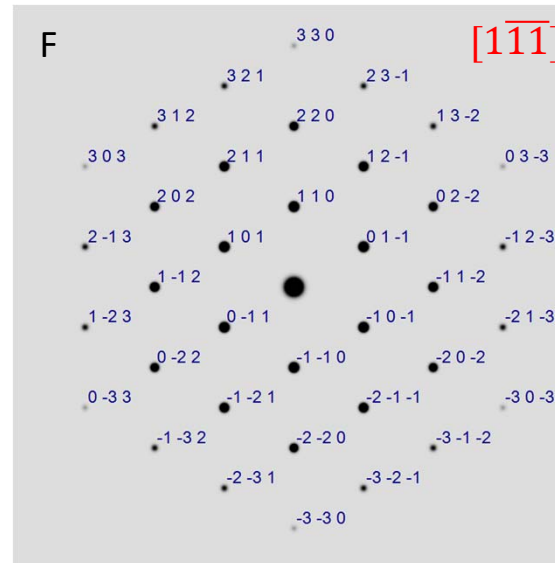
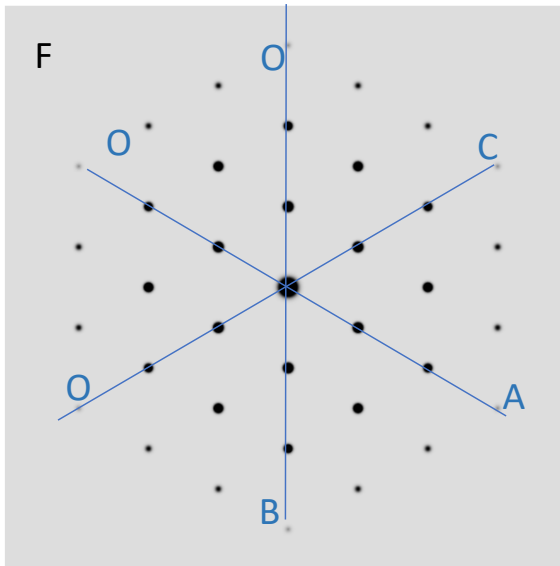
$$[02\bar{2}] \equiv [01\bar{1}]$$

Permitida: 022, 200, 211, 222, 411: suma par; independientemente de la paridad
Prohibida: 100, 111, 311: suma impar

Condición de difracción:
 $h, +k + l = 2n$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 6

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejercicio 5, en el caso del Ba:



$$d^*(\overline{OA}) = d^*(\overline{OB}) = d^*(\overline{OC}) = 65\text{mm}/6 = 10,83\text{mm};$$

$$d(\overline{OA}) = d(\overline{OB}) = d(\overline{OC}) = \frac{38,4}{10,83} = 3,54 \text{ \AA}$$

$$\rightarrow d(\overline{OA}) = d(101); d(\overline{OB}) = d(110); d(\overline{OC}) = d(01\bar{1})$$

Eje de zona (110), (101)

$$u = 1 \times 1 - 0 \times 0 = 1$$

$$v = 0 \times 1 - 1 \times 1 = \bar{1}$$

$$w = 1 \times 0 - 1 \times 1 = \bar{1}$$

[111]

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 6

b) Identificar el tipo de red de ambos elementos alcalino térreos, ¿son isoestructurales?

En los diagrama del Ca, la condición de difracción es : $h, k, l = \text{misma paridad} \Rightarrow \text{Celda tipo } F \text{ (centrada en las caras)}$

En los diagrama del Ba, la condición de difracción es : $h + k + l = 2n \Rightarrow \text{Celda tipo } I \text{ (centrada en en el cuerpo)}$



Los dos elementos NO son isoestructurales

c) Calcular el valor aproximado (dos cifras decimales) de los parámetros de celda, sabiendo que ambas presentan simetría cúbica.

Para el Ca, usando el diagrama [010]:

$$\text{Si escogemos } d^*(100) = d^*(200)/2 = 13,75/2 = 6,875 \Rightarrow d(100) = \frac{38,4}{6,875} = 5,58 \text{ \AA}$$

Se puede concluir que se trata de una celda tipo F , de simetría cúbica y parámetro $a = 5,58 \text{ \AA}$

Para el Ba, usando el diagrama [010]:

$$\text{Si escogemos } d^*(002) = d^*(002)/2 = 15,375/2 = 7,687 \Rightarrow d(100) = \frac{38,4}{7,687} = 5,00 \text{ \AA}$$

Se puede concluir que se trata de una celda tipo I , de simetría cúbica y parámetro $a = 5,00 \text{ \AA}$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

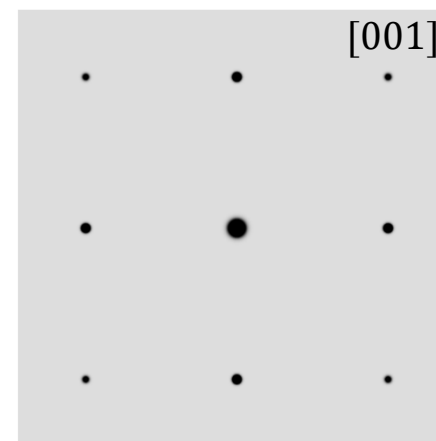
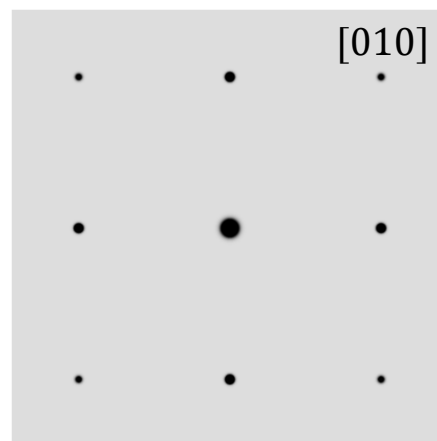
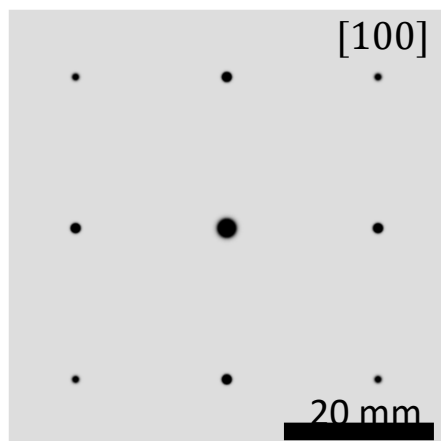
Análisis de los diagramas de difracción de electrones de monocristal

En la figura se presentan los diagramas de difracción de electrones a lo largo de tres ejes de zona principales para $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$, con $x=0$ (grupo A), $x=1$ (grupo B) y 0.5 (grupo C), adquiridos utilizando un voltaje de aceleración de 300 kV (Constante de cámara= $36,7$)

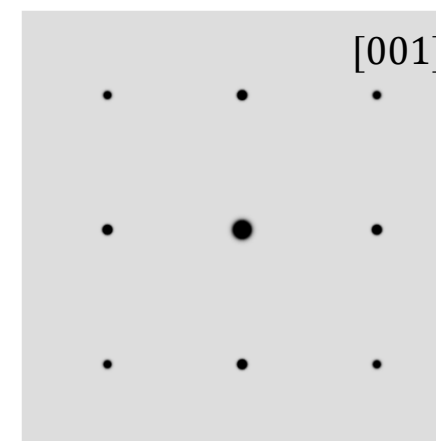
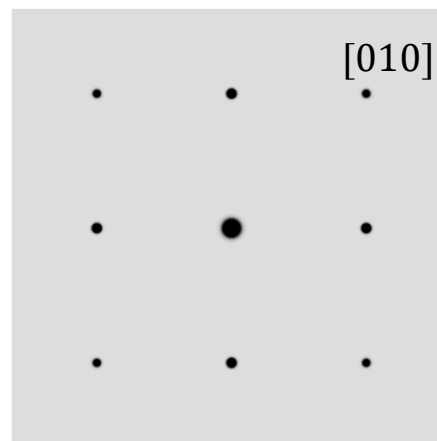
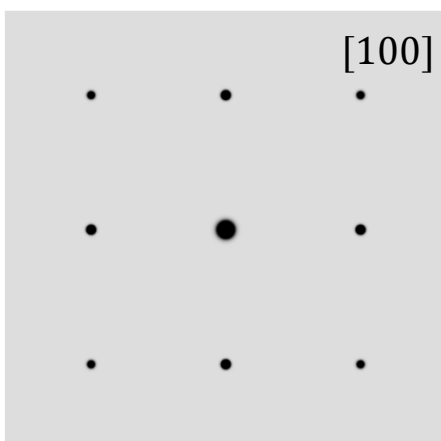
- Indexar los diagramas de difracción de las tres composiciones (grupo A, B y C). Identificar la simetría y el tipo de red, ¿son isoestructurales?. Calcular el valor aproximado (dos cifras decimales) de los parámetros de celda y discutir su variación con la composición.
- Cuando se modifica el procedimiento de síntesis para $x=0.5$, se obtienen los diagramas de difracción de electrones mostrados en el grupo D. Indexar los diagramas de difracción. Identificar la simetría, ¿es isoestructural a la composición $x=0.5$ del apartado anterior?. Sabiendo que no presenta extinciones sistemáticas, calcular el valor aproximado (dos cifras decimales) de los parámetros de celda.
- ¿Qué conclusiones se puede extraer al comparar los datos para $x=0,5$ del grupo C y D?

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

grupo A
 $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$ ($x=0$)



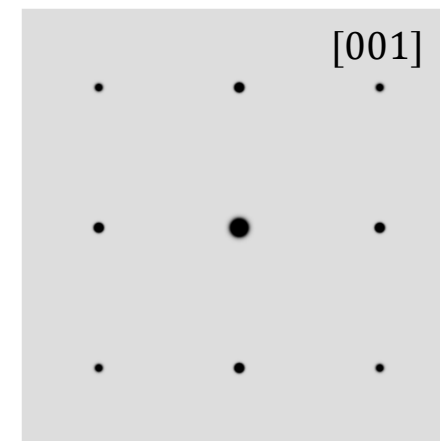
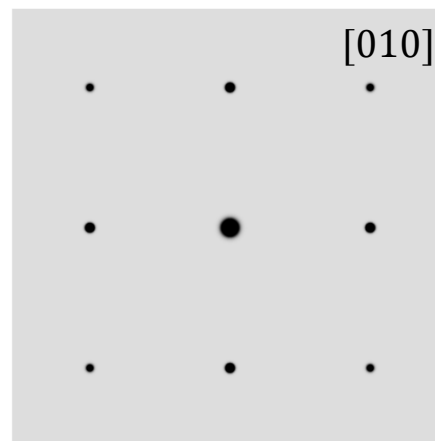
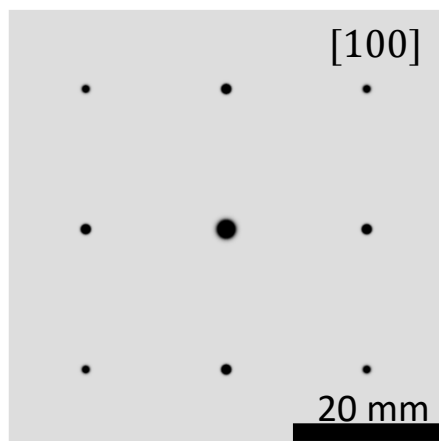
grupo B
 $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$ ($x=1$)



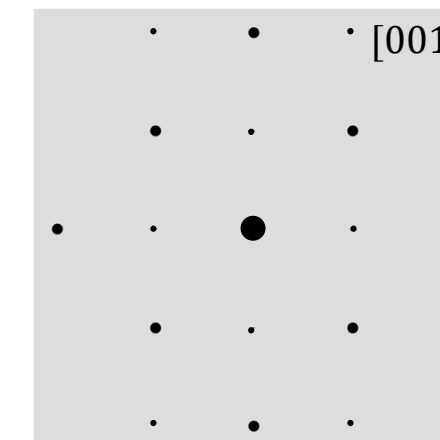
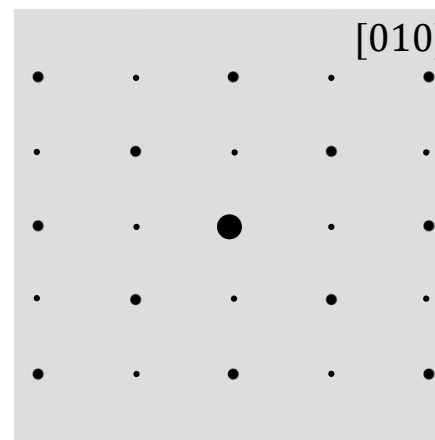
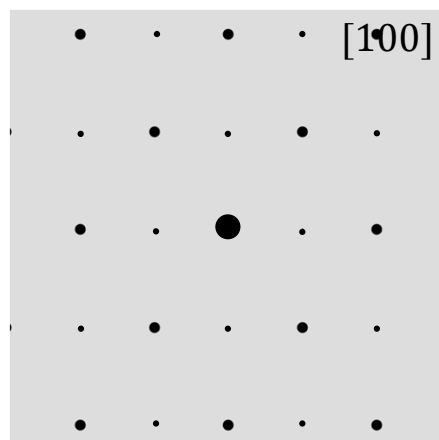
Constante de cámara calculada para la escala marcada. Aplica a todos los diagramas

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

grupo C
 $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$ ($x=0.5$)
Síntesis 1



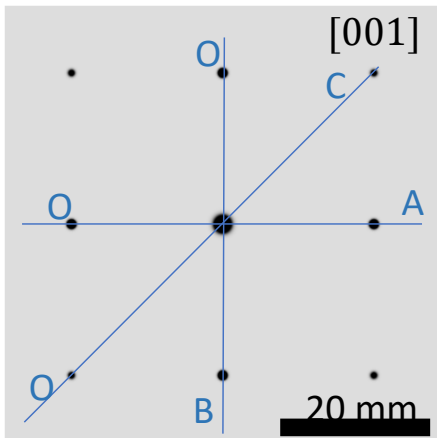
grupo D
 $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$ ($x=0.5$)
Síntesis 2



Constante de cámara calculada para la escala marcada. Aplica a todos los diagramas

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

- a) Indexar los diagramas de difracción de las tres composiciones (grupo A, B y C). Identificar la simetría y el tipo de red, ¿son isoestructurales?. Calcular el valor aproximado (dos cifras decimales) de los parámetros de celda y discutir su variación con la composición.



En el caso de la composición $x=0$, los diagramas de difracción de los ejes de zona $[100]$, $[010]$ y $[001]$ (grupo A) parecen similares.

Tras medir las distancias recíprocas se confirma que los 3 difractogramas son idénticos. Se mide en el $[001]$ como ejemplo.

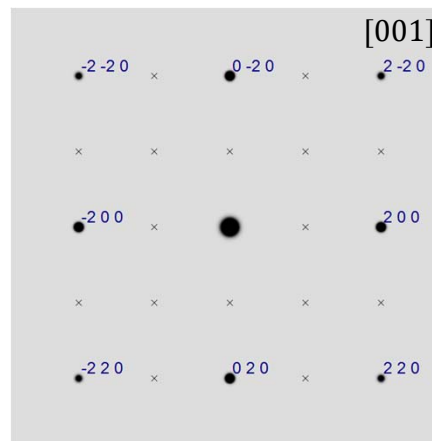
Se lleva a cabo la indexación, teniendo en cuenta el eje de zona. El plano formado por los nudos de la red recíproca es perpendicular al vector $[uvw]$. Así, para $[001]$, $d(\overline{OA}) = d(200)$ y $d(\overline{OB}) = d(020)$

$$d^*(\overline{OA}) = d^*(\overline{OB}) = 40,5 \text{ mm}/2 = 20,25 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OA}) = d(\overline{OB}) = \frac{36,7}{20,25} = 1,81 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OC}) = 57,5 \text{ mm}/2 = 28,75 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{36,7}{28,75} = 1,276 \text{ \AA}$$



Condiciones de difracción:

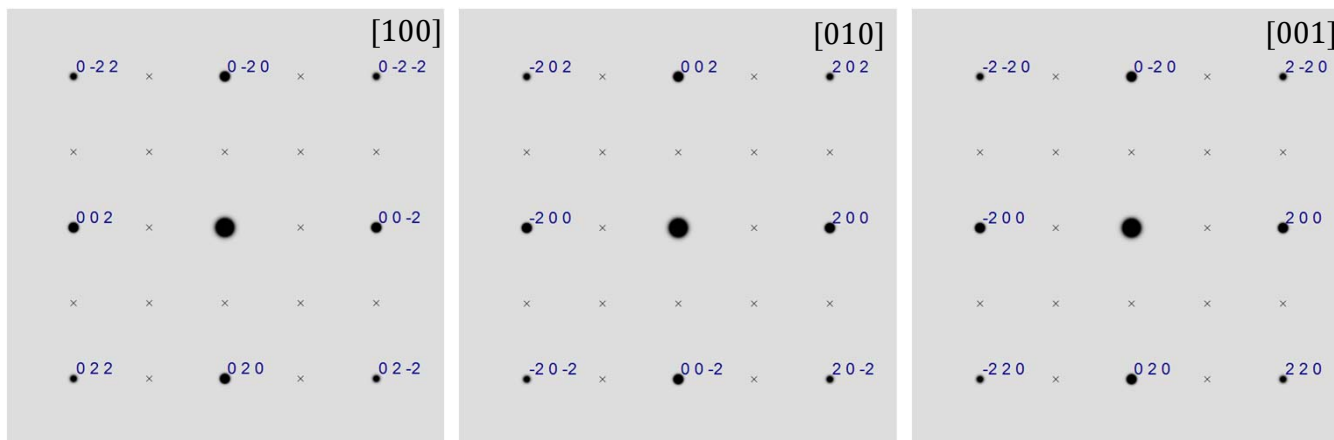
Permitida: 020, 200, 220 : suma par; misma paridad

Prohibida: 100, 010, 110: suma par, diferente paridad

Condición de difracción:
 $h, k, l = \text{misma paridad}$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

Se lleva a cabo la indexación de los otros ejes de zona del grupo A ($x=0$) y se identifican las condiciones de difracción:



Condiciones de difracción:
Permitida: suma par; misma paridad
Prohibida: suma par, diferente paridad

Para $x = 0$:

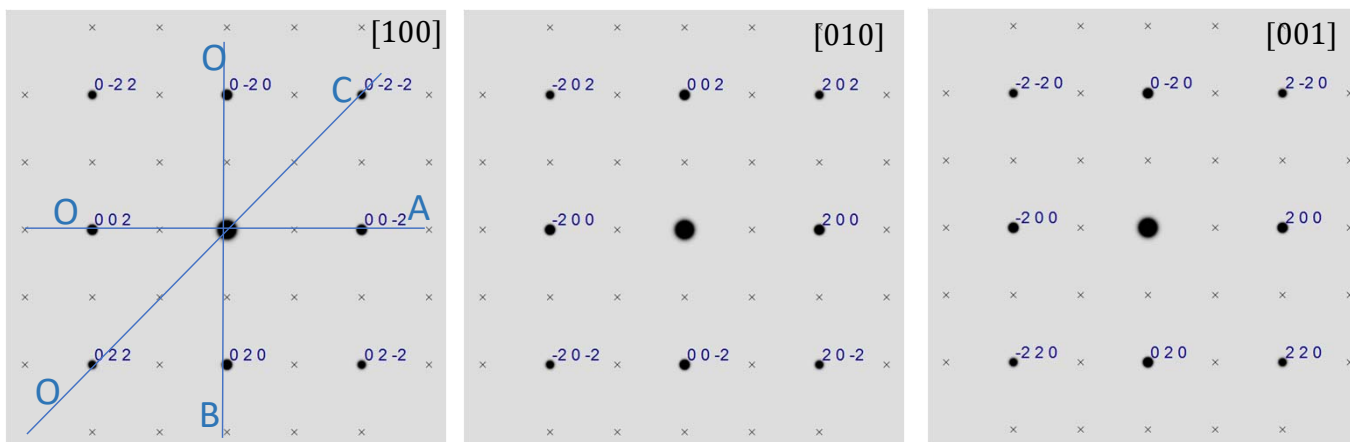
$d(200) = d(020) = d(002) = 1,81 \text{ \AA} \Rightarrow$ *simetría cúbica* ($a = b = c; \alpha = 90^\circ; \beta = 90^\circ; \gamma = 90^\circ$)

$d(100) = a = 3,74 \text{ \AA}$

Condición de difracción: $h, k, l =$ misma paridad \Rightarrow celda tipo F

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

Se repite el procedimiento para los ejes de zona del grupo B (x=1):



Condiciones de difracción:
Permitida: suma par; misma paridad
Prohibida: suma par, diferente paridad

$$d^*(\overline{OA}) = d^*(\overline{OB}) = 36 \text{ mm}/2 = 18 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OA}) = d(\overline{OB}) = \frac{36,7}{18} = 2,03 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OC}) = 51 \text{ mm}/2 = 25,5 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{36,7}{25,5} = 1,43 \text{ \AA}$$

Para x = 1:

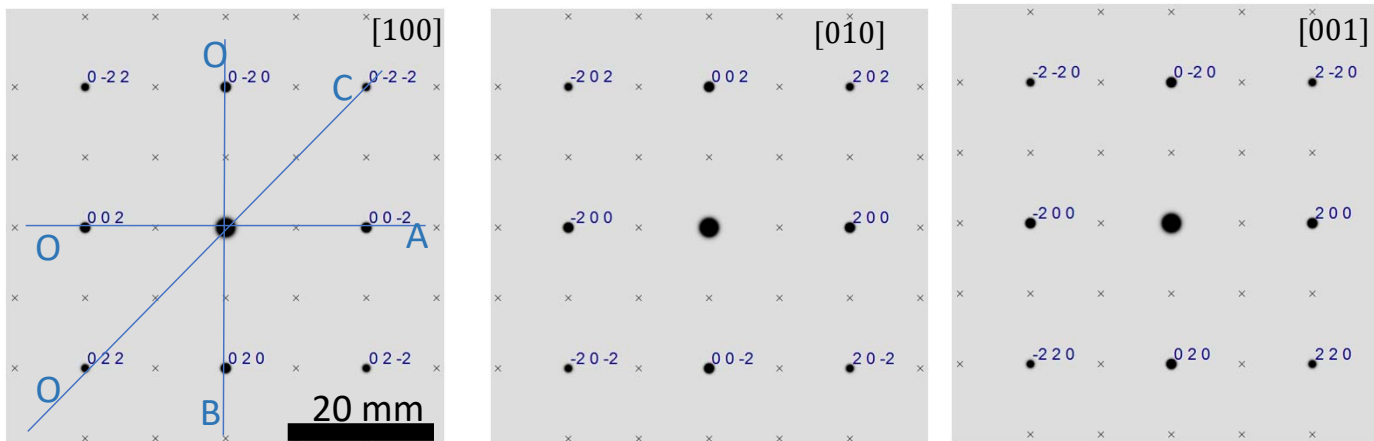
$$d(200) = d(020) = d(002) = 2,03 \text{ \AA} \Rightarrow \text{simetría cúbica}$$

$$d(100) = a = 4,06 \text{ \AA}$$

Condición de difracción: h, k, l = misma paridad \Rightarrow celda tipo F

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

Se repite el procedimiento para los ejes de zona del grupo C (x=0,5):



Condiciones de difracción:
Permitida: suma par; misma paridad
Prohibida: suma par, diferente paridad

$$d^*(\overline{OA}) = d^*(\overline{OB}) = 37,5\text{mm}/2 = 18,75 \text{ mm};$$

$$d(\overline{OA}) = d(\overline{OB}) = \frac{36,7}{18,75} = 1,95 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OC}) = 53 \text{ mm}/2 = 26,5\text{mm};$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{36,7}{26,5} = 1,38 \text{ \AA}$$

Para $x = 0,5$:

$$d(200) = d(020) = d(002) = 1,95 \text{ \AA} \Rightarrow \text{simetría cúbica}$$

$$d(100) = a = 3,9 \text{ \AA}$$

Condición de difracción: $h, k, l = \text{misma paridad} \Rightarrow \text{celda tipo F}$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

En función de los resultados, las tres composiciones estudiadas son isoestructurales:

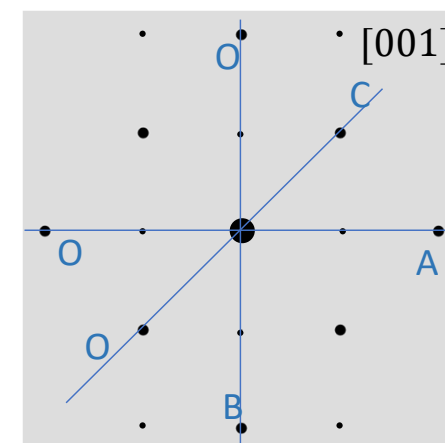
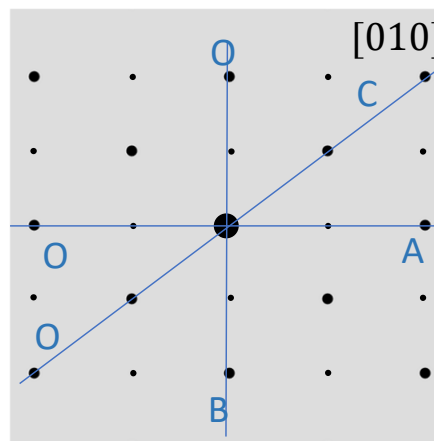
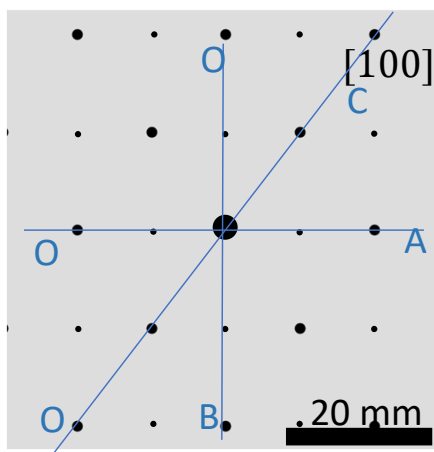
Valor de x ($\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$)	Simetría	Tipo de celda	a (Å)
0	cúbica	F	3,74
0,5	cúbica	F	3,90
1	cúbica	F	4,06

La variación de los parámetros de celda sigue la Ley de Vegard para disoluciones sólidas sustitucionales. Se observa una relación lineal entre a la composición y la variación del parámetro de celda

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

b) Cuando se modifica el procedimiento de síntesis para $x=0.5$, se obtienen los diagramas de difracción de electrones mostrados en el grupo D. Indexar los diagramas de difracción. Identificar la simetría, ¿es isoestructural a la composición $x=0.5$ del apartado anterior?. Sabiendo que no presenta extinciones sistemáticas, calcular el valor aproximado (dos cifras decimales) de los parámetros de celda.

En este caso se observa que los 3 ejes de zona **NO son equivalentes**, se descarta la simetría cúbica:



$$d^*(\overline{OA}) = 40\text{mm}/4 = 10\text{ mm}; d(\overline{OA}) = \frac{36,7}{10} = 3,67 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OB}) = 52,5\text{ mm}/4 = 13,12\text{mm}; d(\overline{OB}) = \frac{36,7}{13,12} = 2,79 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OC}) = 66\text{ mm}/4 = 16,5\text{mm}; d(\overline{OC}) = \frac{36,7}{16,5} = 2,22 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OA}) = 52,5\text{mm}/4 = 13,12\text{ mm}; d(\overline{OA}) = \frac{36,7}{13,12} = 2,79 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OB}) = 40\text{ mm}/4 = 10\text{mm}; d(\overline{OB}) = \frac{36,7}{10} = 3,67 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OC}) = 66\text{ mm}/4 = 16,5\text{mm}; d(\overline{OC}) = \frac{36,7}{16,5} = 2,22 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OA}) = d^*(\overline{OB}) = 52,5\text{mm}/4 = 13,12\text{ mm};$$

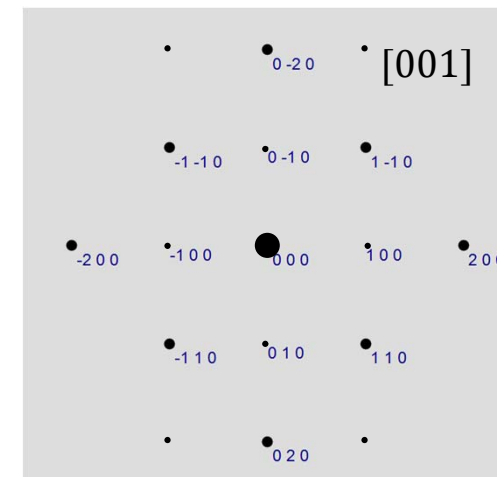
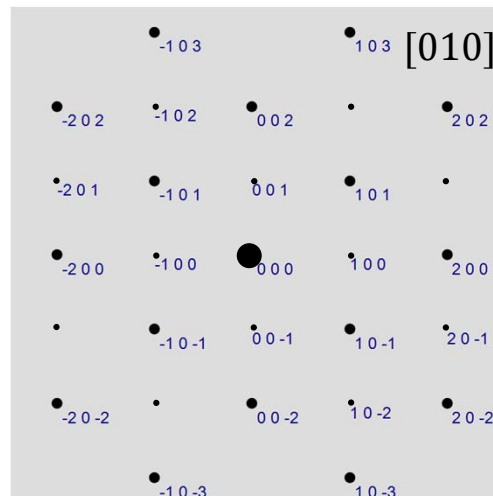
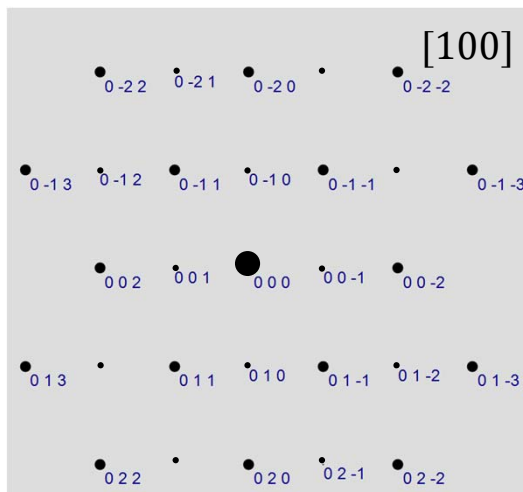
$$d(\overline{OA}) = d(\overline{OB}) \frac{36,7}{13,12} = 2,79 \text{ \AA}$$

$$d^*(\overline{OC}) = 37,5\text{ mm}/2 = 18,75\text{ mm};$$

$$d(\overline{OC}) = \frac{36,7}{18,75} = 1,95 \text{ \AA}$$

DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

Tras medir los difractogramas, y conocido el dato de que no presenta extinciones sistemáticas, podemos indexar considerando que en [001] las dos distancias ortogonales son iguales y de valor $d=2,79 \text{ \AA}$, por lo tanto, $d(100) = d(010) = 2,79 \text{ \AA}$. Esto nos indica que en [100] y [010], $d=3,67 \text{ \AA}$ corresponde a $d(001)$



DIFRACTOMÉTRICAS: ejercicio Nº 7

Los datos del grupo D para $x = 0,5$ muestran:

$$\left. \begin{array}{l} d(100) = d(010) = 2,97 \text{ \AA} \\ d(001) = 3,76 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ simetría tetragonal } (a = b \neq c; \alpha = 90; \beta = 90; \gamma = 90)$$

Si comparamos con la estructura de la composición $x=0,5$ del grupo C y D:

Valor de x ($\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$)	Simetría	Tipo de celda	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0,5 (C)	cúbica	F	3,90	3,90	3,90
0,5 (D)	tetragonal	P	2,97	2,97	3,76

c) ¿Qué conclusiones se puede extraer al comparar los datos para $x=0,5$ del grupo C y D?

Según los datos del grupo C, se observan el mismo patrón en los diagramas de difracción que para Cu y Au, por tanto es isoestructural. En este sentido, se espera una distribución al azar de átomos de Au y Cu en las posiciones de la celda F.

En el caso de los datos del grupo D, se observa una distribución diferente de los nudos en las proyecciones [100] y [001], se identifican dos distancias ortogonales diferentes, indicando simetría tetragonal. Esta situación puede deberse a una distribución no al azar de Au y Cu, generando orden 1:1 Au:Cu en la estructura.