Guía de Problemas N°3

Difracción y Generación de rayos X

Problema 1

Considerando la celda unidad con parámetros de celda a = 15Å, b = 12Å y c = 14Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ *¿Qué sistema cristalino es?*

(a) Dibuje los siguientes índices de Miller
i) (1 2 0); ii) (3 0 0); iii) (–1 1 0)

(b) Calcule la distancia interplanar (d), para los planos indicados en el punto anterior

(c) Estime el ángulo 2θ al cual cada reflexión debería observarse, utilizando radiación de Mo (0.7107 Å) y Cu (1.5418 Å).

Problema 2

Al medir cristal determinado utilizando radiación de Mo Kα (0.7107 Å), las reflexiones que se observan en 2θ son las siguientes: 12º, 20º y 28º

(a) Calcular el correspondiente espaciamiento d, utilizando la Ley de Bragg

(b) Confirmar las respuestas encontradas en a) utilizando la construcción de la Esfera de Ewald y la regla del coseno

Problema3

La siguiente lista se muestran los picos que son observados en un experimento de difracción de una estructura cristalina cúbica cuyo parámetro de celda es a = 12.618 Å. Asigne los índices *h k l* a cada pico sumiendo que los datos fueron colectados utilizando radiación de Cu $K\alpha_1$

$$2\theta = 7.0054°, 9.9136°, 12.1488°, 14.0252°, 21.1224°$$

Problema 4

El Pb metálico cristaliza en una estructura cúbica. Los cuatro primeros picos que aparecen en el difractograma corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311).

En base a estos datos, responda:

(a) ¿Qué tipo de estructura cúbica (simple, centrada en las caras o centrada en el cuerpo) presenta el plomo metálico? Justifique.

(b) Describa la estructura mediante el formalismo de Red de Bravais más motivo.

(c) Dibuje la celda unidad e indique en ella los planos a los que corresponden los tres primeros picos del difractograma.

(d) Prediga cuál o cuáles de los 4 picos tendrá mayor intensidad. Justifique.

(e) Calcule el parámetro de red y el radio del Pb metálico, sabiendo que el pico correspondiente al plano (111) aparece en $2\theta = 31^o$ y la longitud de onda utilizada fue $\lambda Cu_{K\alpha 1} = 1.5418$ Å.

(f) El oro cristaliza en el mismo tipo de estructura que el plomo. ¿Qué diferencias espera entre los difractogramas de Pb y Au?

Problema 5

El MgO cristaliza en una estructura tipo NaCl. El difractograma obtenido mediante una cámara de Debye-Scherrer (λ = 1.5418Å) presenta los siguientes picos: 2θ = 42.9º 62.3º 78.7º 94.1º y 109.8º (existen otros picos intercalados de muy baja intensidad)

(a) Describa la estructura en términos del formalismo de Red de Bravais más motivo.

(b) Calcule el factor de estructura ¿para qué índices de Miller se verifican extinciones? Haga las suposiciones que crea convenientes con respecto a los factores de estructura atómicos de los iones, justificando.

(c) Indexe los picos del difractograma y determine el parámetro de celda

Problema 6

Se analizaron muestras de tres minerales distintos (en polvo). Se sabe que una de las muestras contiene cristales con estructura BCC, otra con estructura FCC y la restante posee estructura tipo diamante. Las posiciones aproximadas (ángulos) de los primeros picos de difracción obtenidos para las muestras fueron:

muestra A (2θ)	muestra B (2θ)	muestra C (2θ)
42.2 ^{0}	28.8 ^{0}	42.8 ^{0}
49.2 ^{0}	41.0 ^{0}	73.2 ^{0}
72.0 ^{0}	50.8 ^{0}	89.0 ^{0}
87.3 ^{0}	59.6 ^{0}	115.0 ^{0}

(a) Identifique las estructuras cristalinas de A, B y C (λ = 1.5 Å).

(b) Calcule la longitud del lado de la celda unidad para cada una de las muestras.

Problema 7

Un difractograma de CsCl presenta los siguientes picos:

d(Å)	4.1207	2.9174	2.38	2.0624	1.844	1.6828	1.4571
Intensidad	45	100	13	17	14	25	6

(a) Calcule el factor de estructura para el CsCl.

(b) A partir de los datos del diagrama de DRX, indexe los picos, calcule los parámetros de red, y la distancia más próxima Cs-Cl.

El CsI presenta el siguiente diagrama de difracción:

d(Å)	3.2303	2.2844	1.8652	1.6151	1.4448	1.3192	1.2209
Intensidad	100	20	35	18	8	4	10

(c) Indexe los picos de la red de CsI, y explique esta asignación en base al factor de estructura, justificando todas las aproximaciones realizadas.

Problema 8

Las aleaciones son mezclas sólidas homogéneas de sustancias elementales, que son utilizadas para diversas aplicaciones, como construcción, joyería, recubrimientos, etc. Entre las más conocidas se encuentran el acero, el bronce, el latón y la alpaca. Cuando la estequiometría de la aleación es conocida, es posible definir la celda unidad de su estructura. En general, las aleaciones suelen tener estructuras cristalinas similares a las de sus componentes en estado puro.

Se realizó un difractograma de una aleación de cobre y oro, con una estequiometría Cu_3Au, observándose los primeros cuatro picos en las siguientes posiciones (2θ): 23.71°, 33.77°, 41.68°, 48.51° (λCu = 1.54Å). Se sabe que la estructura de esta aleación es del tipo FCC, con átomos de oro en los vértices y átomos de cobre en las caras.

(a) Describa la estructura de Cu3Au bajo el formalismo de Red de Bravais más motivo.

(b) Escriba el factor de estructura para este compuesto, y determine las condiciones de extinción.

(c) Indexe los picos del difractograma. Justifique cuál o cuáles de ellos presentará/n mayor intensidad, y calcule el parámetro de red.

(d) La aleación AlNi3 presenta la misma estructura que el Cu_3Au. Sabiendo que el parámetro de red de aquél es menor que el de éste, ¿Qué cambios observará entre difractogramas de ambos compuestos? Justifique claramente.

(e) El hierro y el paladio pueden formar una aleación de estequiometría 1 a 1 con una estructura también del tipo FCC, que consiste en capas alternadas de átomos de Fe y átomos de Pd en la dirección z. Describa esta estructura bajo el formalismo de Red de Bravais más motivo, y escriba su factor de estructura. Las condiciones de extinción, ¿serán las mismas que para el Cu3Au? Explique brevemente. Esquematice la distribución de puntos para los planos (100), (001), (111) y (020) en ambos sólidos.

Problema 9

Para cada uno de estos ejercicios vinculados al tema “Difracción”, elija la respuesta correcta

1.1) El análisis por difracción de monocristal,

(a) sirve para caracterizar la estructura interna de un cristal con resolución atómica.
(b) es útil para identificar las fases presentes en una muestra policristalina.
(c) se usa principalmente para establecer el grado de cristalinidad en polímeros semicristalinos.
(d) necesita, obligatoriamente, trabajar a baja temperatura para enfriar la muestra.

1.2) La difracción de rayos X en polvo,

(a) es capaz de discriminar entre los isótopos de hidrógeno.
(b) es de uso en la investigación académica, sin gran utilidad para procesos industriales.
(c) es útil para analizar la composición de muestras multi-fase (análisis cualitativo de composición)
(d) es más exacta que la difracción en monocristal, en términos de su resolución.

1.3) En el contexto del análisis cristalográfico, el conjunto de los puntos equivalentes por traslación dentro del cristal y/o la relación entre puntos sucesivos,

(a) se llama la celda primitiva, siempre que tenga un sistema de referencia de mano derecha.
(b) se describe utilizando una celda unidad que es inequívocamente definida para cada cristal y que no se puede variar.
(c) se llama la red.
(d) define el grupo espacial del cristal.

1.4) El diseño de un experimento de difracción de rayos X con la finalidad de caracterizar la estructura interna de un sólido,

(a) depende de la suposición de que la muestra es estadísticamente homogénea.
(b) requiere una muestra sub-periódica.
(c) parte del uso de un sistema de referencia de mano izquierda.
(d) depende de la suposición de que la muestra es periódicamente homogénea.

1.5) La geometría de la difracción de rayos X de monocristal,

(a) depende del contenido de la celda unidad, con la suposición de que el cristal sea periódicamente homogéneo.
(b) desvela la forma y el tamaño de la celda unidad en términos de las magnitudes de los tres ejes y de los tres ángulos entre ellos.
(c) no se puede analizar sin considerar las intensidades a la misma vez.
(d) se explica con referencia a la Ley de Friedel.

1.6) Una celda unidad primitiva (o celda unitaria primitiva),

(a) es la mejor celda, porque tiene los ejes más cortos posibles en la red.
(b) es un paralelepípedo de volumen más pequeño, a partir de la cual se puede reproducir todo el volumen del cristal por desplazamiento paralelo a sus ejes.
(c) es un paralelepípedo a partir de la cual se puede reproducir todo el volumen del cristal por desplazamiento paralelo a sus ejes, y tiene los ejes más cortos posibles.
(d) tiene un volumen que puede variar según el número de puntos de red que yacen en su interior.

1.7) "*Z*" corresponde a,

(a) el número de instancias de la formula química en una celda unidad, con la formula química definida por el usuario.
(b) el número de partes asimétricas en la celda unidad.
(c) el número de moléculas en la celda unidad.
(d) un parámetro calculado por el programa, dado la formula metida por el usuario, el volumen de la celda unidad y el número de partes asimétricas en la celda.

1.8) Una molécula cristaliza sin otras entidades presentes, en el grupo espacial *Fmmm*, que tiene 32 operadores de simetría. La molécula yace sobre una posición especial, de tal manera que la octava parte de la molécula es la parte asimétrica. Consideramos que la molécula es la entidad química fundamental de la estructura, por lo tanto, *Z* debe valer:

(a) 8
(b) 32
(c) 4
(d) 1/8

1.9) En el modelo que permite explicar la difracción de rayos X se utiliza la interacción del fotón con un electrón,

(a) siguiendo el modelo de dispersión Thomson.
(b) que da lugar al factor de forma atómico.
(c) que no produce cambios en la dirección de propagación del haz de rayos X.
(d) conforme con el denominado fenómeno de dispersión Compton.

1.10) El factor atómico de forma (o factor atómico de dispersión)

(a) sigue el modelo de dispersión de Compton.
(b) no varía entre los elementos.
(c) para los rayos X no varía con ángulo de dispersión.
(d) sufre atenuación por el movimiento del átomo.

1.11) Para el contenido de la celda unidad, sumamos las ondas dispersadas por todos los átomos de la celda. La onda resultante se llama

(a) intensidad difractada.
(b) factor atómico de forma.
(c) factor de estructura.
(d) relación de Friedel.

1.12) Las relaciones vectoriales entre los ejes principales de la red cristalina, **a**, **b** y **c**, y los ejes principales de la red recíproca, **a***, **b*** y **c***, son del tipo $\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^* = 1$, $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}^* = 0$, $\mathbf{a}\cdot\mathbf{c}^* = 0$, etc. Estas relaciones señalan una relación sistemática entre las celdas unitarias cristalina y recíproca, concretamente observamos que:

(a) la magnitud de **a*** es siempre el recíproco de la magnitud de **a**, y análogamente para **b*** y **b** y para **c*** y **c**.
(b) el volumen de la celda recíproca siempre es igual al volumen de la celda cristalina.
(c) los ángulos entre los ejes de las celdas no figuran en estas relaciones.
(d) un eje principal de la celda cristalina, por ejemplo, **a**, está siempre perpendicular a un plano principal de la celda recíproca.

1.13) La esfera de Ewald, o esfera de reflexión, es una construcción que establece que la condición geométrica para que se produzca la difracción…

(a) es totalmente independiente de la longitud de onda de la radiación.
(b) es que un punto de la red recíproca yazca sobre la esfera de Ewald.
(c) depende rigurosamente de la distribución de átomos en la celda cristalina.
(d) es independiente de las dimensiones de la celda cristalina.

Problema 10

Para cada uno de estos ejercicios vinculados al tema "Generación de rayos X", elija la respuesta correcta

10.1) Los rayos X que se usan en el análisis por métodos de difracción

(a) se producen en tubos de rayos X empleando voltajes a partir de 5000 voltios.
(b) tienen longitudes de onda entre 0.5 y 2.5 Å.
(c) se producen en un tubo de rayos X lleno de gas argón.
(d) se producen en el cátodo del tubo de rayos X.

10.2) En un tubo de rayos X convencional

(a) el ánodo solo emite electrones y el cátodo solo emite rayos X.
(b) los rayos X salen por ventanas de vidrio de borosilicato, ya que el vidrio normal absorbe rayos X.
(c) al calentarse, el cátodo emite electrones por emisión termoiónica.
(d) es necesario refrigerar el tubo para condensar cualquier impureza que haya en el gas en el interior del tubo.

10.3) En una microfuente, o fuente "microfocus"

(a) el principio de la generación de rayos X es diferente del de un tubo convencional, permitiendo un ahorro energético.
(b) el haz producido es mucho más grande en términos del área de su perfil utilizable.
(c) el voltaje necesario es mucho menor del de un tubo convencional.
(d) el "chorro de electrones" pasa por un área donde es focalizado, produciendo un haz más concentrado con un gasto energético menor.

10.4) En la difracción de monocristal

(a) preferimos emplear la radiación característica emitida por el tubo de rayos X, por la buena definición de su longitud de onda.
(b) es preferible emplear la radiación continua emitida por el tubo de rayos X, porque abarca un rango más amplio de energías.
(c) normalmente empleamos el foco lineal del tubo.
(d) el monocromador normalmente se coloca delante del detector.

10.5) En la difracción de rayos X de monocristal, empleando un tubo convencional, para definir un perfil de haz, o tener un haz uniforme con un perfil definido y con el área de la muestra iluminada definida,

(a) pasamos el haz incidente por un filtro, elemento que consiste en un material con número atómico de uno o dos unidades menor al del elemento que produce la radiación.
(b) pasamos el haz incidente por un colimador.
(c) pasamos el haz incidente por un monocromador.
(d) tanto el haz incidente como el difractado pasan por rendijas de grafito.

10.6) El objetivo de la monocromatización de la radiación es

(a) generar un haz con un perfil definido y con un área de iluminación bien definida.
(b) quitar la radiación de frenado por la presencia de la línea K_β.
(c) aumentar la intensidad del haz incidente.
(d) de quitar la radiación de frenado y también la radiación K_β , si es que está presente.

10.7) El detector de rayos X tipo CCD (dispositivo de carga acoplada)

(a) produce electrones al incidir el fotón de rayos X sobre el escintilador.
(b) se basa en el efecto fotoeléctrico, que es la emisión de electrones por un material al ser expuesto a la radiación electromagnética.
(c) se mantiene a una temperatura ligeramente caliente para que no se produzca condensación sobre su superficie.
(d) se enfría con un suave chorro de nitrógeno gas.

Respuestas:

6) 6.1 A; 6.2 C; 6.3 C; 6.4 D; 6.5 B; 6.6 B; 6.7 A; 6.8 C; 6.9 A; 6.10 D; 6.11 C; 6.12D; 6.13 B.

7) 7.1 B; 7.2 C; 7.3 D; 7.4 A; 7.5 B; 7.6 D; 7.7 B.

ANEXO

Orthorhombic

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

Tetragonal

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

Cubic

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

a=b=c; α=β=γ.

Monoclinic

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2\sin^2\gamma} + \frac{k^2}{b^2\sin^2\gamma} - \frac{2\,hk\cos\gamma}{ab\sin^2\gamma} + \frac{l^2}{c^2}$$

Hexagonal

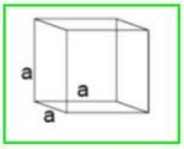
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2\left(\frac{a}{c}\right)^2\right]\frac{1}{a^2}$$

Triclinic | | = determinante

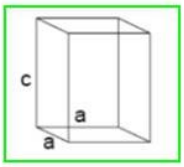
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{h}{a}\begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \cos\gamma & \cos\beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos\alpha \\ \frac{l}{c} & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b}\begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} & \cos\alpha \\ \cos\gamma & \frac{k}{b} & \cos\alpha \\ \cos\beta & \frac{l}{c} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c}\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \frac{h}{a} \\ \cos\gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos\beta & \cos\alpha & \frac{l}{c} \end{vmatrix}\right] \cdot \begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}^{-1}$$

Trigonal (rhombohedral)

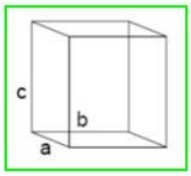
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = [(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)]\frac{1}{A^2(1 + 2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha)}$$



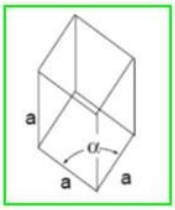
simple cube
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$



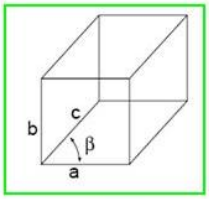
tetragonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$



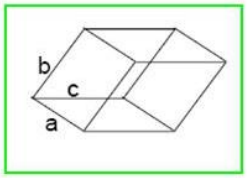
orthorhombic
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$



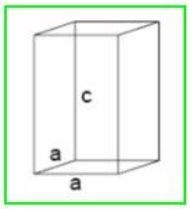
rhombohedral
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$



monoclinic
$a \neq b \neq c$
$\gamma \neq \alpha = \beta = 90^0$



triclinic
$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^0$



hexagonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$