

Física del Estado Sólido - Tema 2 Ejercicio 5

Lucas Pérez Romero

Octubre 2024

1. Enunciado

El bromo cristaliza en una red cristalina ortorrómbica ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) con parámetros de red $a = 2,57 \text{ \AA}$, $b = 7,16 \text{ \AA}$ y $c = 3,44 \text{ \AA}$ (Figura 2).

a) Determina un conjunto de vectores primitivos unidad de la red cristalina y calcula sus respectivos vectores primitivos del espacio recíproco.

b) Calcula el factor de estructura del cristal de bromo tomando como referencia la celda ortorrómbica y razona si existen vectores de ondas del espacio recíproco para los que no existe difracción.

c) Determina la longitud de onda máxima para la cual existe difracción y la dirección cristalográfica en la que tiene lugar.

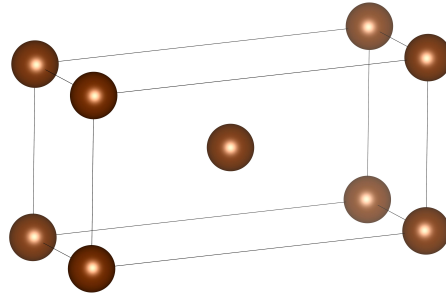


Figura 1: Estructura cristalina del Bromo

2. Vectores primitivos de la red cristalina y del espacio recíproco

Para la obtención de los vectores primitivos unidad de ambos espacios tendremos que elegir unos ejes para determinar los vectores del espacio real con respecto este. Por ello situaremos el eje de la siguiente manera:

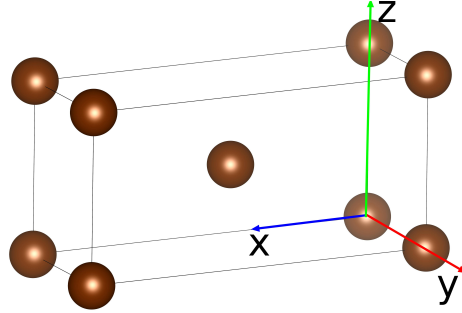


Figura 2: Selección de ejes en la red cristalina

Ahora que hemos posicionado los ejes de coordenadas, podemos obtener los vectores en base a los lados o parámetros de red del cristal, es decir, en función de a, b y c , sabiendo que a es la anchura, b la longitud y c la altura. Por ello los dos primeros vectores serán los de los átomos de la arista superior y de la arista derecha, respecto del átomo origen:

$$\vec{a}_1 = a\vec{i} = (a, 0, 0) \quad \vec{a}_2 = c\vec{k} = (0, 0, c) \quad (1)$$

Para el vector \vec{a}_3 nos fijaremos en el átomo del centro de la estructura que está en mitad de todos los planos cartesianos, por tanto sus coordenadas serán:

$$\vec{a}_3 = \frac{b}{2}\vec{j} + \frac{a}{2}\vec{j} + \frac{c}{2}\vec{k} = \frac{1}{2}(b, a, c) \quad (2)$$

Una vez seleccionados los vectores del espacio real podemos obtener los del espacio recíproco en base a la siguiente fórmula:

$$\vec{b}_k = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_i \times \vec{a}_j) \quad (3)$$

donde V_c , el volumen de la red cristalina:

$$V_c = \vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (4)$$

Usando la expresión anterior obtenemos que el volumen es:

$$V_c = a\vec{j}(c\vec{k} \times \frac{1}{2}(b\vec{i} + a\vec{j} + c\vec{k})) = a\vec{j}(\frac{-ac}{2}\vec{i} + \frac{cb}{2}\vec{j}) = \frac{abc}{2}\text{\AA}^3 = 31.65\text{\AA}^3 \quad (5)$$

Finalmente los vectores del espacio recíproco serán:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{abc}(\frac{-ac}{2}, \frac{cb}{2}, 0) = 2\pi(\frac{-1}{b}, \frac{1}{a}, 0) = 2\pi(-0.14, 0.39, 0) \quad (6)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{abc}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \frac{4\pi}{abc}(\frac{-ac}{2}, 0, \frac{ab}{2}) = 2\pi(\frac{-1}{b}, 0, \frac{1}{c}) = 2\pi(-0.14, 0, 0.3) \quad (7)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{4\pi}{abc}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{4\pi}{abc}(ac, 0, 0) = 2\pi(\frac{2}{b}, 0, 0) = 2\pi(0.14, 0, 0) \quad (8)$$

3. Factor de estructura y condición de no difracción

Con tal de calcular el factor de estructura $S_{\vec{G}}$ debemos hallar las coordenadas de los átomos del motivo, para ello es más conveniente usar coordenadas relativas a los ejes cartesianos y no a los vectores de Bravais. Por ello, el átomo centrado en el origen de coordenadas y el central de la estructura, que son los átomos del motivo, tendrán las siguientes coordenadas:

$$\vec{r}_1 = (0, 0, 0) \quad \vec{r}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \quad (9)$$

El factor de estructura sigue la siguiente ecuación:

$$S_{\vec{G}} = \sum_j f_j e^{i\vec{G}\vec{r}_j} \quad (10)$$

Dado que es una estructura monoatómica el factor de forma se puede sacar de factor común y el sumatorio de arriba quedaría como:

$$S_{\vec{G}} = f(e^{i\vec{G}(0,0,0)} + e^{i\vec{G}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})}) = f(1 + e^{2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})}) = f(1 + e^{\pi i(h+k+l)}) \quad (11)$$

Puede observarse que los únicos vectores de ondas \vec{G} que hacen que no haya difracción son los que hacen que la exponencial de -1, es decir aquel en el que la suma de los índices de Miller dé un número impar.

4. Longitud de onda máxima y dirección cristalográfica

Para obtener la longitud de onda máxima debemos usar la ley de Bragg:

$$2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \quad (12)$$

Si despejamos la longitud de onda y aplicamos la condición de máxima, es decir $\sin \theta = 1, \theta = 90^\circ$, obtenemos la siguiente relación:

$$\lambda = 2d_{hkl} \quad (13)$$

Ahora usando la relación entre la distancia y el vector \vec{G} podemos obtener cómo debe ser la longitud de onda máxima:

$$\lambda = 2 \frac{2\pi}{|\vec{G}|} = \frac{4\pi}{2\pi \sqrt{h^2(\frac{1}{b^2} + \frac{1}{a^2}) + k^2(\frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}) + l^2 \frac{4}{b^2}}} = \frac{2}{\sqrt{0.17h^2 + 0.1k^2 + 0.08l^2}} \quad (14)$$

Dado que h, k y l pertenecen a los enteros la combinación que da una λ máxima será la que haga que el denominador tienda a cero, es decir que uno de los índices sea 1 ya que si todos fuesen cero la longitud de onda tendería a infinito, dado que h está acompañado por un número real más alto que los demás escogeremos $h = 1, k = 0, l = 0$ que dan una longitud de onda:

$$\lambda = \frac{2}{\sqrt{0.171 + 0.10 + 0.080}} = 4.85 \text{Å} \quad (15)$$

La dirección cristalográfica corresponde a las coordenadas del plano cristalográfico en el que se produce la difracción, estas coordenadas corresponden a $(\frac{1}{h}, \frac{1}{k}, \frac{1}{l})$ que en base a la elección de índices de Miller que hemos hecho antes corresponde a una dirección cristalográfica $(1,0,0)$.