

El objetivo de estas prácticas es:

Obtener la información que proporciona la interpretación de un diagrama de polvo: sistema cristalino, grupo puntual, parámetros de red, índices a las reflexiones, posible ó posibles grupos espaciales.

En estas prácticas se utilizan datos obtenidos a partir del método de polvo cristalino. Una muestra policristalina se compone de numerosos cristalitos. Cada cristalito tiene asociado a él una red recíproca cuyo origen está, en la esfera de Ewald, en el punto donde el rayo incidente emerge de ella. Dado que hay muchos cristalitos y están orientados al azar no es posible distinguir las redes de los distintos monocristales. Por el contrario, los vectores cuyo origen es el de la red recíproca se unen en esferas concéntricas cuyos radios son los distintos vectores posibles de la red recíproca. Cada esfera de la red recíproca intersecta con la *esfera de reflexión*, resultando conos de difracción concéntricos alrededor del haz de rayos X, pudiendo ser interceptados por una cámara cilíndrica en dos arcos. La distancia entre los arcos puede ser cuantificada, por lo que pueden medirse los ángulos de difracción. Además se pueden determinar las longitudes de los vectores de la red recíproca ya que $r_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}$, pero no las disposiciones relativas de los mismos, lo que explica las dificultades que presentan las asignaciones de índices a las reflexiones hkl de un diagrama de polvo.

El problema es más fácil cuando el sistema es cúbico, tetragonal ó hexagonal. Para asignar índices hkl se utiliza la expresión que relaciona $1/d_{hkl}^2$ con el volumen, los parámetros de celda y los índices de las reflexiones, siendo:

$$1/d_{hkl}^2 = Q_{hkl}$$

ya que:

$$4\sin^2\theta = 1/d_{hkl}^2 = r_{hkl}^{*2} = Q_{hkl}$$

Dado que la reflexión 100, si está presente, es la primera de todas, el problema resulta fácil de resolver, pues a partir de esta hipótesis, se progresa dividiendo todas las Q_{hkl} por la Q_1 (supuestamente la 100).

Sistema cúbico

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

suponiendo que

$$Q_{100} = 1/a^2$$

entonces:

$$Q_{100} = 1/a^2$$

dividiendo Q_{hkl} por Q_{100} resulta:

$$Q_{hkl}/Q_{100} = \left\{ \left(h^2 + k^2 + l^2/a^2 \right) / \left(1/a^2 \right) \right\} = h^2 + k^2 + l^2$$

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

siendo ésta la razón de porqué en el sistema cúbico no es posible la aparición del n° 7. Cuando aparece significa que Q_1 no es la Q_{100} . Si no aparece la reflexión 100 parece razonable el pensar que la Q_1 será la inmediata más simple, es decir la Q_{110} ; si es así, ésto significa que:

$$Q_{hkl}/Q_{110} = \left\{ \left(h^2 + k^2 + l^2/a^2 \right) / \left(2/a^2 \right) \right\} = \left(h^2 + k^2 + l^2/2 \right) = N/2$$

de donde:

$$N = 2 \left(Q_{hkl}/Q_{110} \right)$$

Si esta reflexión no está presente será lógico pensar que la siguiente inmediata más simple que puede aparecer es la reflexión 111, lo que significa:

$$Q_{hkl}/Q_{111} = \left\{ \left(h^2 + k^2 + l^2 / a^2 \right) / \left(3 / a^2 \right) \right\} = \left(h^2 + k^2 + l^2 / 3 \right) = N/3$$

de donde:

$$N = 3 \left(Q_{hkl} / Q_{111} \right)$$

Es decir, que al dividir cada una de las Q_{hkl} por la Q_{111} y posteriormente multiplicar cada uno de los valores anteriores por 3 se obtiene el valor $h^2 + k^2 + l^2 = N$ correspondiente a cada una de las reflexiones, siendo la primera de ellas $3=1+1+1$, es decir, la reflexión 111.

Sistema tetragonal

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

estará compuesta de una parte entera y otra decimal ya que si consideramos que la Q_1 es la Q_{100} resulta:

$$Q_{hkl}/Q_1 = \frac{\left\{ \left(h^2 + k^2/a^2 \right) + \left(l^2/c^2 \right) \right\}}{\left(1/a^2 \right)} = (h^2 + k^2) + l^2 \left(a^2/c^2 \right) = N$$

De aquí se deduce que la parte entera de Q_{hkl}/Q_1 es $h^2+k^2 = N$ y la parte decimal contribuye al valor de l . Para poder conocer el valor de l , el sistema que se sigue es el de disponer en una tabla todos aquellos valores que tienen decimales. Supongamos que en total aparecen tres decimales distintos, lo que significa que tiene que haber tres valores distintos de l y supongamos que estos decimales son: n,X ; n,Y ; n,Z . Se comienza a trabajar con el primer decimal que aparece, sea n,X

si para:

$$1 = 1 \quad n,X \times 1 = n,X$$

$$1 = 2 \quad n,X \times 4 = n,Y$$

$$1 = 3 \quad n,X \times 9 = n,Z$$

el problema queda resuelto ya que:

$$n,X = N + n,X = 0 + 0,X \quad \text{para } 1 = 1 \quad \dots \quad 001$$

$$n,Y = N + n,Y = 0 + 4(0,X) \quad \text{para } 1 = 2 \quad \dots \quad 002$$

$$n,Z = N + n,Z = 0 + 9(0,X) \quad \text{para } 1 = 3 \quad \dots \quad 003$$

pero n puede tener cualquier valor $0, 1, 2, \dots$, por lo que es

conveniente comenzar con $n = 0$ y comprobar que con $0,X$ se satisfacen el resto de los decimales. Si no fuera así, se continúa con el siguiente grado de complicación $1,X$; etc.

Sistema hexagonal

$$Q_{hkl}/Q_{111} = 1/d_{hkl}^2 \left\{ (4h^2 + k^2 + hk)/3a^2 \right\} + l^2/c^2$$

En este caso:

$$N = h^2 + k^2 + hk$$

El procedimiento que se sigue para asignar índices a las distintas reflexiones es el mismo que acabamos de describir para el caso del sistema tetragonal.

Sistemas monoclinico y triclinico

El problema de resolución es mucho más complicado dado que aparecen más parámetros, lo que hace necesario el procesamiento de los datos utilizando para ello procesos iterativos de cálculo. Debido a esta complicación no consideramos oportuno tratar este tipo de problemas en las prácticas de Cristalografía de primer curso de carrera.

Tablas del valor de N e índices de las reflexiones para los sistemas cúbico tetragonal y hexagonal

	hkl	hk1	
	cúbico	tetragonal	hexagonal
	$N=h^2+k^2+l^2$	$N=h^2+k^2$	$N=h^2+hk+k^2$
1	100	10	10
2	110	11	11
3	111		
4	200	20	20
5	210	21	
6	211		
7			21
8	220	22	
9	300	30	30
10	310	31	
11	311		
12	222		22
13	320	32	31
14	321		
15			
16	400	40	40
17	410	41	
18	411	33	
19	331		32
20	420	42	
21	421		41
22	332		
23			
24	422		
25	500	50	50
26	510	51	
27	511		33
28			42
29	520	52	
30	521		
31			51
32	440	44	
33	522		
34	433	53	
35	531		
36	442	60	60
37	610	61	43
38	532		
39			52
40	6 2 0	6 2	

41	6 2 1	5 4	
42	5 4 1		
43	5 3 3		6 1
44	6 2 2		
45	6 3 0	6 3	
46	6 3 1		
47			
48	4 4 4		4 4
49	7 0 0	7 0	7 0
50	7 1 0	7 1	
51	7 1 1		
52	6 4 0	6 4	6 2
53	7 2 0	7 2	
54	7 2 1		
55			
56	6 4 2		
57	7 2 2		7 1
58	7 3 0	7 3	
59	7 3 1		
60			
61	650	6 5	5 4
62	73 2		
63			6 3
64	800	80	80
65	810	81	
66	811		
67	7 3 3		7 2
68	8 2 0	8 2	
69	8 2 1		
70	6 5 3		
71			
72	8 2 2	6 6	
73	661	83	81
74	8 3 1	7 5	
75	7 5 1		5 5
76	6 6 2		6 4
77	832		
78	7 5 2		
79			7 3

CONDICIONES DE NO EXTINCION SISTEMATICA DEBIDAS A LAS REDES DE BRAVAIS

Reflexión	Condición	Interpretación	Tipo de red	Sistema en que se puede dar
hkl	$h+k+l = 2n$	Red centrada en el interior	/	2,3,4,7
	$h+k = 2n$	Red de caras C centradas	C	2,3
	$h+l = 2n$	Red de caras B centradas	B	3
	$k+l = 2n$	Red de caras A centradas	A	2,3
	h, k, l , todos pares ó todos impares	Red centrada en las caras	F	3,7
	$-h+k+l = 3n$	Red romboédrica indexada según R ejes hexagonales, orientación+		5
	$h-k+l = 3n$	Red romboédrica indexada según R ejes hexagonales, orientación-		5
	$h+k+l = 3n$	Red hexagonal indexada según ejes romboédricos	H	6
	cualquier valor	Red primitiva	P	todos

CLAVE DE LOS SISTEMAS CRISTALINOS

- 1 Triclínico
- 1 Monoclínico
- 2 Rómbico
- 3 Tetragonal
- 4 Romboédrico
- 5 Hexagonal
- 6 Cúbico

Reflexión	Condición	Plano paralelo a	Vector	Símbolo	Sistema
okl	$k=2n$ $l=2n$ $k+l=2n$ $k+l=4n$	(100)	$b/2$ $c/2$ $(b+c)/2$ $(b+c)/4$	b c n d	$3, 4, 7$ $3, 4, 7$ $3, 4, 7$ $3, 4, 7$
hol	$h=2n$ $l=2n$ $h+l=2n$ $h+l=4n$	(010)	$a/2$ $c/2$ $(a+b)/2$ $(a+c)/4$	a c n d	$2, 3, 4, 7$ $2, 3, 4, 7$ $2, 3, 4, 7$ $2, 3, 4, 7$
$hk0$	$h=2n$ $k=2n$ $h+k=2n$ $h+k=4n$	(001)	$a/2$ $b/2$ $(a+b)/2$ $(a+b)/4$	a b n d	$3, 4, 7$ $3, 4, 7$ $3, 4, 7$ $3, 4, 7$
$h\bar{h}0l$	$l=2n$	$\{11\bar{2}0\}$	$c/2$	c	$6, 5$
$h.h.2\bar{h}.l$	$l=2n$	$\{1\bar{1}00\}$	$c/2$	c	$6, 5$
hhl	$l=2n$	$\{1\bar{1}0\}$	$c/2$	c, n	5
$hhl, h\bar{h}l$	$l=2n$ $2h+l=4n$	$(1\bar{1}0), (110)$	$c/2$ $(a+b+c)/4$	c, n d	$4, 7$ $4, 7$
$hkk, h\bar{k}\bar{k}$	$h=2n$ $2k+h=4n$	$(01\bar{1}), (011)$	$a/2$ $(a+b+c)/4$	a, n d	7 7
$hkh, \bar{h}kh$	$k=2n$ $2h+k=4n$	$(\bar{1}01), (101)$	$b/2$ $(a+b+c)/4$	b, n d	7 7
$h00$	$h=2n$ $h=4n$	Eje paralelo a $[100]$	Vector $a/2$ $a/4$	Símbolo 2_1 4_2 $4_1, 4_3$	$3, 4, 7$ 7 7
$0k0$	$k=2n$ $k=4n$	$[010]$	$b/2$ $b/4$	2_1 4_2 $4_1, 4_3$	$2, 3, 4, 7$ 7 7
$00l$	$l=2n$	$[001]$	$c/2$ $c/4$	2_1 4_2 $4_1, 4_3$	$3, 7$ $4, 7$ $4, 7$
$000l$	$l=2n$ $l=3n$ $l=6n$	$[001]$	$c/2$ $c/3$ $c/3$	6_3 $3_1, 3_2, 6_2,$ $6_4 6_1' 6_5$	6 $6, 5$ 6

CUBICO

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

TETRAGONAL

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

ROMBICO

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

HEXAGONAL Y ROMBOEDRICO
(índices hexagonales)

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

HEXAGONAL Y ROMBOEDRICO
(índices romboédricos)

$$d = \frac{1}{\frac{1}{a} \sqrt{\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}}}$$

MONOCLINICO

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos \beta + \frac{k^2}{b^2}}}$$

TRICLINICO

$$d = \frac{1}{\sqrt{\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \frac{h}{a} & \cos \gamma & \cos \beta & \\ \hline \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha & \\ \hline \frac{l}{c} & \cos \alpha & 1 & \\ \hline \end{array}} + \frac{k}{b} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1 & \frac{h}{a} & \cos \beta & \\ \hline \cos \gamma & \frac{k}{b} & \cos \alpha & \\ \hline \cos \beta & \frac{l}{c} & 1 & \\ \hline \end{array} + \frac{l}{c} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} & \\ \hline \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} & \\ \hline \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} & \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1 & \cos \gamma & \cos \beta & \\ \hline \cos \gamma & 1 & \cos \alpha & \\ \hline \cos \beta & \cos \alpha & 1 & \\ \hline \end{array}}}$$