



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ingeniería
Colegio de Geofísica

Licenciatura en Geofísica

“Estructura de Minerales”

Proyecto de Grado a nivel licenciatura
Presentado ante la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Como requisito parcial para optar al Título de
Ingeniero Geofísico

“presenta”

Reyes Sombrerero Guadalupe Jannete

Director de tesis:

M. en C. José Onésimo Filadelfo Aguilar Andrade

Agosto 2014, Puebla, pue.

“Enhorabuena por este otro peldaño que he alcanzado con la ayuda de Dios, Dios me guarde y me de la sabiduría para tomar las mejores decisiones de mi vida, y seguiré preparándome para un mundo de competitividad”

Gracias a todas las personas que estuvieron a mi alrededor para apoyarme y guiarme en todo este tiempo, de verdad muchas gracias.

Papá, Mamá, Esposo, Hijo, Catedráticos, Amigos.

Agradecimientos.

En primer lugar, deseo darle las gracias a Dios, por a verme permitido seguir con mi vida hasta ahora.

A mi esposo Leonel Alvarado Isidro, amigo y compañero incondicional desde el 2008, parte muy importante en mi vida y por su apoyo incondicional para llevar a feliz término la presente tesis.

Mi hijo Leonel Alvarado Reyes, por ser paciente y comprensible cuando no lo pude atender como el quería.

A mis padres Teofilo Reyes Benavides y Leticia Sombrerero Aragón, por su apoyo y guía desde el día de mi nacimiento.

Al M. en C. Aguilar Andrade Filadelfo, por haber tenido paciencia durante la realización de mis estudios y por la oportunidad de colaborar y aprender de él, y sobre todo por a verme apoyado en la realización de esta tesis, la cual se la debo a él.

Agradezco también a mi gran amiga Liliana Y. Cortes Vázquez, quien en su momento me apoyo en todo para esta tesis, y sus llamadas de atención para ponerme las pilas para terminar la tesis, por cierto eres mi única amiga que tengo, te quiero mucho y cuenta conmigo para todo lo que necesites. Gracias por todo.

Laboratorio de dispositivos semiconductores de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, en especial al Dr. Javier Martínez Juárez, encargado del laboratorio y al Dr. Gabriel Por el apoyo en el aprendizaje y habilidades en la manipulación del equipo de difracción de Rayos X, por su asesoría y hospitalidad en el laboratorio.

Gracias a mis Profesores por su guía y su enseñanza durante mi estancia en la institución:

- Ξ Mtra. Martínez Mirón Yleana
- Ξ Mtro. Aguilar Andrade Onésimo Filadelfo

- ☒ Ing. Soriano Garibo Isaac Raúl
- ☒ Mtro. González Guevara José Luis
- ☒ Ing. Uribe Arriaga Manuel
- ☒ Ing. Reynoso Carbajal Melesio
- ☒ Mtro. Castillo Román José
- ☒ Mtro. Serrano Ortiz José
- ☒ Mtro. Vera Zeller Alejandro
- ☒ M.C. Gómez Ceballos Luis Fernando
- ☒ Mtro. Vázquez Sánchez Raúl
- ☒ Dr. Grijalva y Ortiz Nicolás

A todos ustedes muchas gracias.

Guadalupe. Jannete Reyes Sombrerero

Puebla, pue., Agosto 2014.

Índice General

Relación de figuras.	viii
Relación de tablas y graficas.	xi
Relación de formulas.	xii
Capítulo I.- Introducción.	1
I.1. Introducción.	2
Capítulo II.- Fundamentos Teóricos.	4
II.1 Mineralogía.	5
II.2 Cristales y Redes.	9
II.2.1 Celda Unitaria.	10
II.2.2 Cálculo de la celda unitaria.	12
II.2.3 Estructuras cristalinas.	14
II.2.4 Redes espaciales de Bravais.	17
II.2.5 Planos e índices del cristal.	20
II.2.6 Espaciamiento Interplanar.	23
II.3 Rayos X.	26

II.3.1 Difracción de Rayos X.	27
II.3.2 Rejilla de Difracción.	30
II.3.3 Difracción de Rayos X por cristales.	32
II.3.4 Ley de Bragg.	39
II.4 Series de Fourier.	40
II.4.1 Función de densidad del Electrón.	42
II.4.2 Expansión de Fourier para la densidad del electrón.	43
II.4.3 Cálculo del Factor de Estructura.	44
II.4.4 Factor de Estructura de Cristales Centro-Simétricos.	45
II.4.5 Cálculo del Factor de Estructura del Cloruro de Sodio (NaCl). 45	
II.5 Estructura del Diamante.	51
Capítulo III.- Adquisición y Procesamiento de datos.	66
III.1 Adquisición de los datos.	67
III.1.1 Características principales del Equipo.	68
III.2 Características principales de la muestras.	69
III.2.1 Azurita.	69
III.2.2 Halita.	71
III.2.3 Diamante.	73

III.3 Procesamiento de Datos.	75
Capítulo IV.- Interpretación y Conclusiones.	80
IV.1 Interpretación.	81
IV.2 Conclusiones.	89
Bibliografía.	90

Índice de Figuras

Capítulo II

Fig. 1. Mineral de carbón y su estructura.	6
Fig. 2. Diamante.	9
Fig. 3. Estructura del Cloruro de Sodio.	10
Fig. 4. Celda unitaria en las tres dimensiones.	11
Fig. 5. Parámetros de la celda unitaria.	11
Fig. 6. Tipo de red cristalina.	17
Fig. 7. Índices de Miller en una red cubica.	21
Fig. 8. Índices de miller para un plano negativo.	21
Fig. 9. Espaciamiento interplanar d.	23
Fig. 10. W. K. Röntgen, científico Alemán.	26
Fig. 11. Espectro electromagnético.	27
Fig. 12. Fotografía de Laue con un cristal estacionario.	28
Fig. 13. Diagrama de Laue de un cristal.	29
Fig. 14. Dispersión de luz por una rejilla de difracción.	30
Fig. 15. Pioneros de la cristalografía de rayos X.	32
Fig. 16. Cristal y estructura del Sulfuro de Cobre.	34

Fig. 17. Interferencia constructiva $n\lambda = 2d \sin \theta$	40
Fig. 18. Función periódica de amplitud 1 y periodo 2.	41
Fig. 19. Gráficos de la serie de Fourier.	42
Fig. 20. Estructura y celda unitaria del CsCl.	50
Fig. 21. Sistema del diamante.	52
Fig. 22. Espectro de una red centrada en la cara.	53
Fig. 23. Espectro del diamante dado por los planos (111).	54
Fig. 24. Planos simples y paralelos.	56
Fig. 25. Átomo en el centro del cubo.	57
Fig. 26. Vista perpendicular al eje [111].	58
Fig. 27. El plano (110) es vertical y horizontal.	58
Fig. 28. Espectro de la estructura del diamante.	59
Fig. 29. Espectro de Zinblend.	60
Fig. 30. Fotografía de un corte paralelo del Diamante.	61
Fig. 31. Proyección estereográfica del Diamante.	62

Capítulo III

Fig. 32. Fotografía del equipo D8-DISCOVER.	67
Fig. 33. Partes fundamentales del equipo D8-DISCOVER.	68

Fig. 34.- Muestra original de Azurita.	70
Fig. 35. Muestra de azurita vista al microscopio.	70
Fig. 36. Polvo de azurita montada en vidrio.	70
Fig. 37. Muestra original de Halita (Sal de Grano).	72
Fig. 38. Muestra de Halita vista al microscopio.	72
Fig. 39. Muestra de Halita montada en vidrio.	72
Fig. 40. Diamante azulado.	74
Fig. 41. programa “DIFFRAC plus XRD”.	75
Fig. 42. Ventana Search/Match.	77
Fig. 43. Ventana ToolBox.	78

Índice de Tablas y Gráficos

Capítulo II

Tabla 1. Redes de Bravais.	18
Tabla 2. Lectura de la película.	35
Tabla 3. Valores de θ, γ	36
Tabla 4. Factor de estructura del NaCl.	47
Tabla 5. Factor de estructura del CsCl.	49

Capítulo IV

Grafico 1. Espectograma de Azurita.	81
Grafico 2. Espectograma de Halita.	84
Grafico 3. Espectograma del Diamante.	86
Ficha 1. Azurita.	82
Ficha 2. Diamante.	87

Índice de Formulas

1.- Volumen de la celda unitaria.	12
2.- Distancia entre puntos de la celda.	12
3.- Plano en el espacio.	20
4.- Plano cristalográfico (con las reciprocas).	21
5.-Plano cristalográfico.	21
6.- Distancia de un punto a un plano.	23
7.- Distancia entre celda unitaria ortorrómbica, tetragonal y cubica.	23
8.- Rejilla de difracción lineal.	31
9.- Ecuación de Laue 1.	33
10.- Ecuación de Laue 2.	33
11.- Ecuación de Laue 3.	33
12.- Ley de Bragg.	39
13.- Función de densidad del electrón.	42
14.- Expansión de Fourier de la densidad del electrón.	43
15.- Transformada de Fourier de la función de densidad.	43
16.- Obtención de los factores de estructura.	44
17.- Factor de estructura de un cristal centro-simétrico.	45

Capítulo I

Introducción

A partir de la definición de un mineral, que en general se considera como una sustancia sólida, esto quiere decir, que la distancia entre sus átomos que lo componen no sufre variación en las posiciones relativas de estos mismos, y sin considerar los efectos que produce la temperatura que tiende a deformarlos.

Definición de mineral: Es una sustancia inorgánica con una fórmula química bien definida.

En este trabajo de tesis se hace una descripción acerca del tipo de estructuras cristalinas, donde se describirán las características propias para cada sistema cristalino, además se mencionan algunos conceptos físicos y matemáticos que serán útiles en la discusión y análisis de los resultados que se obtuvieron para algunos minerales.

En el presente trabajo se divide en cuatro capítulos, en el primer capítulo se encuentra la introducción del trabajo.

En el capítulo II se presenta el marco teórico, el cual se subdivide en: mineralogía, definiciones principales para los sistemas cristalinos y el tipo de redes en que se agrupan los átomos, pues los cristales tienen en general formas geométricas de poliedros con caras planas donde surge el crecimiento de estos cristales.

Entonces se divide un cristal como un arreglo periódico de átomos que se repite en una red en tres dimensiones.

Se presentan elementos teóricos para la comprensión de cómo los minerales forman estructuras sólidas.

Se dan conceptos como red unitaria, redes de Bravais, planos e índices del cristal, índices de Miller y una relación de la distancia interplanar.

También se discute la ley de Bragg la cual describe el fenómeno de la difracción de Rayos X cuando estos son difractados por los planos atómicos.

En el capítulo III se presenta la adquisición de los datos que se realizó a algunas muestras de minerales, a los cuales se les aplicó la difracción de Rayos X, esta prueba nos da información sobre algunos aspectos en la composición y arreglos de los átomos del cristal como:

- ☒ Dimensiones de su celda unitaria.
- ☒ Tipo de red.
- ☒ Sistema cristalino.
- ☒ Planos de refracción.

Se muestran las características principales de del equipo de difracción de Rayos X, así como también el procesado de los datos obtenidos de algunas muestras.

También se presentan las características principales de las muestras analizadas, como lo es: Halita, Azurita y Diamante

En el capítulo IV se presentan los resultados y conclusiones del análisis y la difracción de Rayos X de las muestras cristalinas. Una de ellas es la Halita ó cloruro de sodio, que tiene como formula química NaCl.

Se muestran los resultados de los cálculos del factor de estructura del cloruro de sodio, donde se aplica la interpretación del patrón de difracción obtenido por análisis de una muestra con equipo de difracción de Rayos X (esta fue realizada en el Instituto de Ciencias, en el área de Semiconductores de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).

Así mismo pero solamente de manera teórica se comprueba que para el diamante los máximos del patrón de difracción también coinciden con los valores calculados con la ecuación de factor de estructura del mismo. Analizaremos teóricamente la estructura del diamante de un artículo histórico (W. H. Bragg and W. L. Bragg “The Structure of the Diamond” Proc. R. Soc. A, 89, pp. 227-291, 1913) donde se comprueban nuestros resultados.

Capítulo II

Fundamentos Teóricos

II. 1 Mineralogía

La Mineralogía es la ciencia que estudia a los minerales bajo los conceptos de origen, estructura interna, forma externa, composición, propiedades físicas y químicas, asociaciones, usos y aplicaciones.

Mineral desde el punto de vista geológico se considera a un sólido de origen inorgánico, con estructura interna definida y que posee propiedades físicas y químicas bien definidas además de que puede ser representado mediante una fórmula química; considerándose que puede manifestarse en forma de cristales bajo condiciones favorables, y el conjunto de minerales forman rocas.

Las características principales que debe tener un mineral son:

- ☒ Debe ser natural.
- ☒ Inorgánico.
- ☒ Estructura interna bien definida.
- ☒ Propiedades físicas y químicas definidas.
- ☒ Representación mediante una fórmula química.
- ☒ Puede tener un sistema de cristalización en condiciones favorables.

El hecho de que los minerales se presenten en cristales apreciables a simple vista, pone de manifiesto que tuvieron suficiente espacio, así como el tiempo, presión y temperatura adecuadas para su formación; no siendo así para los minerales amorfos.

El descenso de temperatura y el espacio que ocupan determinan si tienen un sistema cristalino asociado o no. La presencia de impurezas puede modificar el estado cristalino de los minerales, siempre y cuando la impureza no rebase los elementos base, su sistema de cristalización no cambia (fig. 1).

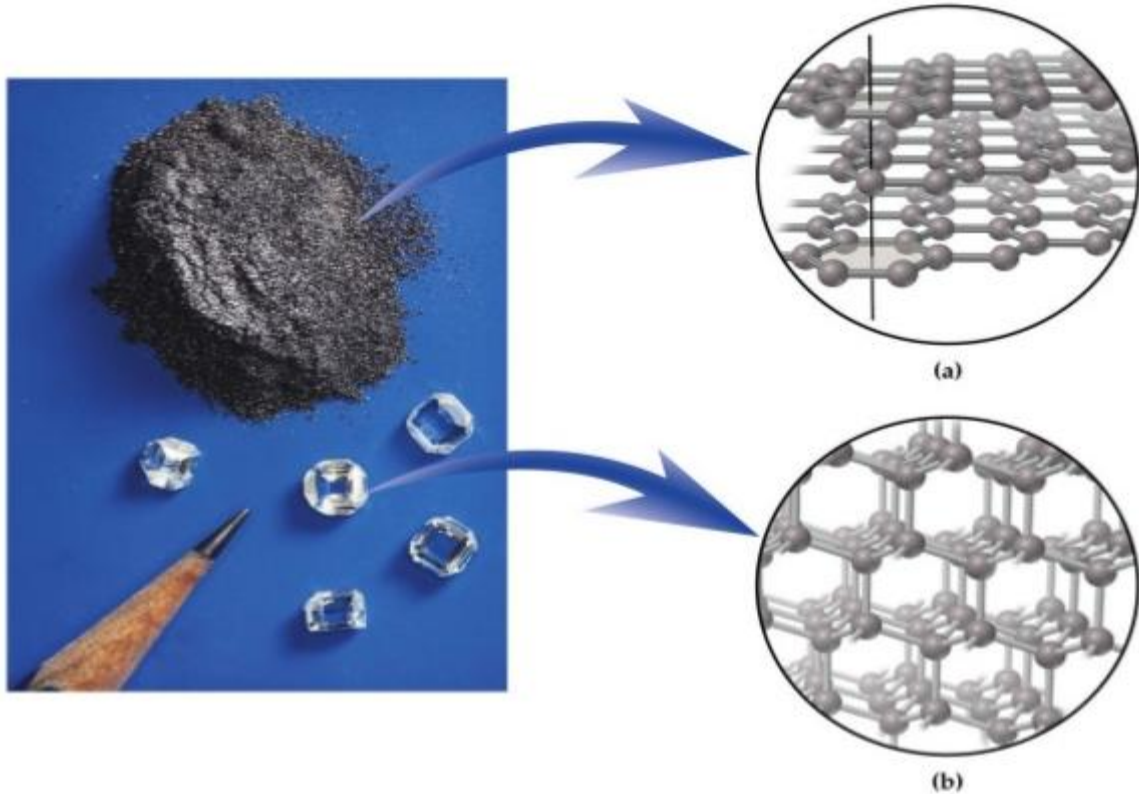


Figura 1.- a) Mineral de Carbón y su estructura b) Estructura del Diamante.

La estructura interna bien definida del mineral se refiere al orden interatómico o interiónico tridimensional, es representativa de la materia cristalina, sin embargo, si un sólido inorgánico carece de esta propiedad se le conoce como mineraloide.

Los minerales se clasifican según su composición química. Se establecen de este modo una serie de clases:

- Ξ Nativos (Contienen un solo elemento): Oro (Au), Plata (Ag), Grafito, Diamante, Azufre (S), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Mercurio (Hg).
- Ξ Sulfuros (Componente de Azufre): Pirita, Calcopirita, Galena, Esfalerita o Blenda.
- Ξ Halogenuros (Productores de sal): Halita, Fluorita.

- ⊖ Óxidos (Contiene Oxígeno + Otros elementos): Cuarzo, Wallastonita, Limonita, Hematita, Magnetita, Corindón.
- ⊖ Carbonatos (Compuestos de CO_3 + *Otros elementos*): Calcita, Aragonita, Dolomita, Malaquita, Azurita, etc.
- ⊖ Sulfatos (Contienen SO_4): Yeso, Anhidrita.
- ⊖ Silicatos (Contienen Sílice): Cuarzo, Micas, Caolín, Olivino, Ortoclasa, Moscovita, Talco, Serpentinatas.

Para un conocimiento más completo, la Mineralogía se ha ramificado objetivamente en grandes apartados que bien podrían ser, en la actualidad, ciencias totalmente independientes y cada una de ellas se aboca a estudiar un apartado específico de las propiedades de los minerales, siendo principalmente las siguientes:

Cristalografía.- Es la ciencia que estudia a los cristales en su estructura interna, forma externa y las leyes que gobiernan el crecimiento de los cristales, pero dada su especialización de esta ciencia suele dividirse en cuatro partes principales:

- ⊖ Cristalografía Geométrica: Se ocupa de la forma externa de los cristales.
- ⊖ Cristalografía Estructural: La cual trata de la descripción y determinación de la geometría de la estructura interna.
- ⊖ Cristalografía Química: Que describe y estudia la disposición estructural de los átomos o iones y las uniones entre éstos.
- ⊖ Cristalografía Física: La cual explica y describe las propiedades físicas de los cristales.

Mineralogénesis.- Es el estudio del origen de los minerales, aplicando los principios básicos de la química y la termodinámica.

Mineralogía física.- Es el estudio de las propiedades físicas de los minerales, que son principalmente la cohesión, la luz, propiedades magnéticas y conductividad eléctrica.

Mineralogía óptica.- Es el estudio del comportamiento de las diferentes longitudes de onda a través de los cristales, esto es a nivel microscópico, por lo general se utiliza cuando es necesario conocer en específico el nombre del mineral o roca.

Mineralogía química.- Estudia los principios químicos generales aplicados a las especies minerales, para saber la composición química, relación y composición del mismo.

Mineralogía sistemática.- Clasifica y describe a las especies minerales, considerando su origen, cristalografía, variedades mineralógicas, propiedades físicas y químicas, asociaciones usos y aplicaciones.

Mineralogía determinativa.- Aplica los conocimientos de Cristalografía, Mineralogía física (óptica y minerografía), Mineralogía química y Mineralogía sistemática para la identificación de las especies minerales.

Mineralogía económica.- Estudio de los minerales como materia prima de muchas industrias, ya que su localización, explotación y beneficio juegan un papel importante en la economía de las naciones. La clasificación mayormente aceptada, para el rendimiento económico de los minerales, está en función de la presencia de un elemento

Gemología.- Es el estudio de cristales de interés económico para ornamento.

II.2 Cristales y Redes

La cristalografía está relacionada con la estructura y propiedades del estado cristalino. La ciencia de la cristalografía tiene su interés en los elementos químicos que lo constituyen, tal que del conocimiento químico de sus propiedades nos ayudara a entender la estructura del cristal, así que el estudio de cristales nos puede arrojar nueva información sobre la composición química.

La mayoría de los minerales adoptan formas cristalinas cuando se forman en condiciones favorables. La cristalografía es el estudio del crecimiento, la forma y la geometría de estos cristales

Los cristales frecuentemente tienen formas características de poliedros, rodeados por caras planas, y muchos de los cristales más hermosos es debido al desarrollo de estas caras (fig. 2). La definición de un cristal que permita la distinción de materia cristalina y materia no cristalina es:

Un cristal consiste de átomos arreglados en un patrón que se repite periódicamente en nuestro espacio de tres dimensiones. En teoría este patrón podría repetirse infinitamente.



Figura 2.- Diamante

Los patrones a los que nos referimos en esta definición pueden consistir de un solo átomo, un grupo de átomos, una molécula, o un grupo de moléculas. Por ejemplo un cristal de cloruro de sodio (fig. 3) contiene muchos iones positivos y negativos que se mantienen juntos por medio de atracciones electrostáticas. La estructura del cloruro de sodio es de tal forma que cada ion está rodeado por seis iones de carga opuesta, en los vértices de un octaedro regular, y la estructura del cristal representa un arreglo de esos iones que mantienen una energía potencial mínima, por lo que este tipo de cristales iónicos tienen una estructura solida que es muy estable.

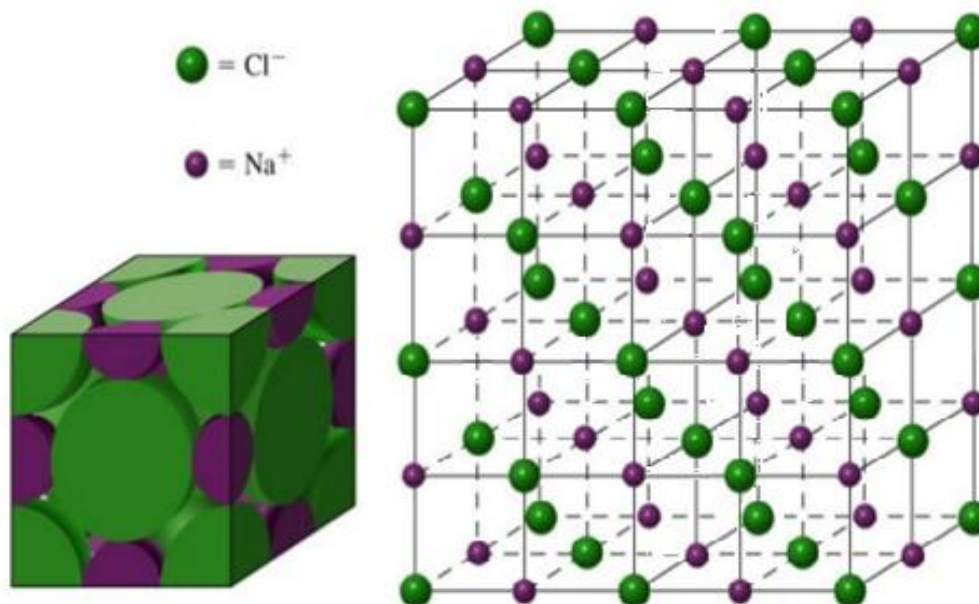


Figura 3.- Estructura del Cloruro de Sodio.

II.2.1 Celda Unitaria

Se define como celda unitaria, la porción más simple de la estructura cristalina que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal. Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio (figura 4).

Se trata de un arreglo espacial de átomos que se repite en el espacio tridimensional definiendo la estructura del cristal. Se caracteriza por tres vectores que definen las tres direcciones independientes del sistema de coordenadas de la celda. Esto se traduce en seis parámetros de red, que son los módulos a, b, c , de los tres vectores, y los ángulos α, β, γ , que forman entre sí la celda unitaria (figura 5).

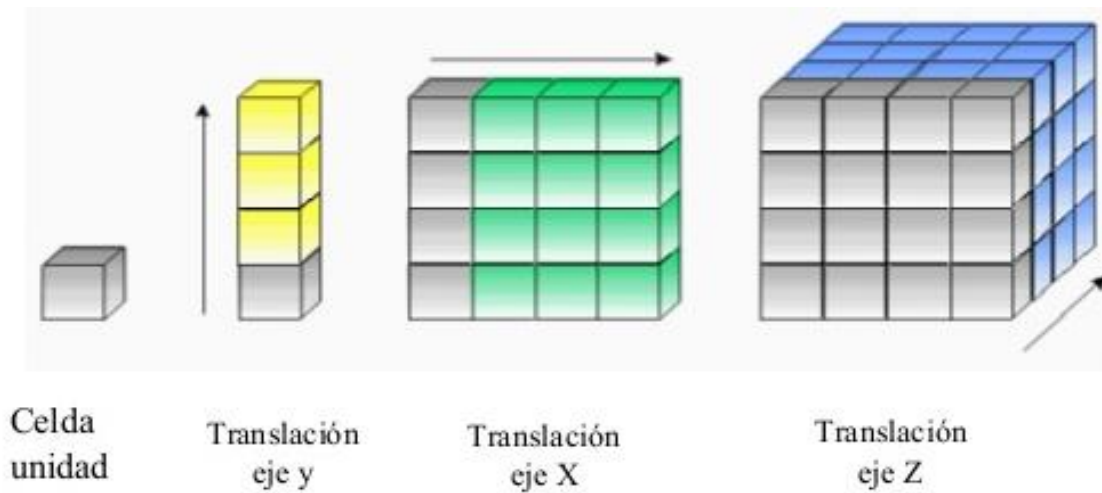


Figura 4.- Celda unitaria en las tres dimensiones, formando un sólido cristalino.

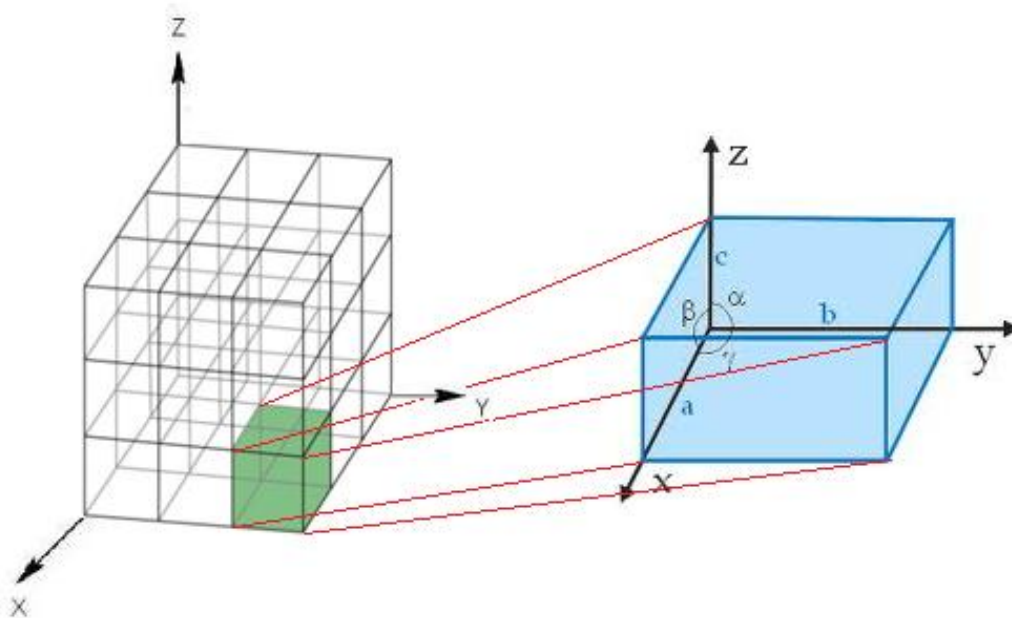


Figura 5.- Parámetros de la Celda Unitaria.

Los puntos reticulares se sitúan en las esquinas de la celda y en algunos casos en los centros de las caras o en el centro de la misma celda. Una celda unitaria queda denotada completamente por los parámetros reticulares.

Los parámetros reticulares definen el tamaño y la forma de una celda unitaria. Estos incluyen las dimensiones de los lados de la celda y el ángulo entre ellos. El cristal se puede representar matemáticamente como una red tridimensional, llamada red de Bravais (se explica más adelante) en la que todas las intersecciones son idénticas.

II.2.2 Cálculo de la celda unitaria

Los cálculos que implican coordenadas oblicuas son más laboriosos de lo que serian si los ejes estuvieran en ángulos rectos entre sí, pero se compensa por rasgos tales como la identidad de las coordenadas fraccionarias de puntos equivalentes en diferentes celdas unitarias. A continuación se presentan algunas formulas que serán útiles para entender el tema y se utilizaran más adelante para resolver algunos problemas:

El volumen (V) de una celda unitaria esta dado por la formula general:

$$V = abc (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \quad \longrightarrow \quad \boxed{1}$$

La distancia (l) entre los puntos X_1, Y_1, Z_1 , y X_2, Y_2, Z_2 , es:

$$l = [(X_1 - X_2)^2 a^2 + (Y_1 - Y_2)^2 b^2 + (Z_1 - Z_2)^2 c^2 + 2(X_1 - X_2)(Y_1 - Y_2) ab \cos \gamma + 2(Y_1 - Y_2)(Z_1 - Z_2) bc \cos \alpha + 2(Z_1 - Z_2)(X_1 - X_2) ca \cos \beta]^{1/2} \quad \longrightarrow \quad \boxed{2}$$

Estas formulas se reducen a las formulas conocidas cuando $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

A continuación se presenta un ejemplo aplicando las ecuaciones antes mencionadas.

Ejemplo:

Una celda unitaria primitiva tiene como parámetros reticulares $a = 5.00\text{Å}$; $b = 6.00\text{Å}$; $c = 7.00\text{Å}$; y ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Se escoge una nueva celda unitaria con aristas definidas por los vectores desde el origen hasta los puntos coordenados 3, 1, 0; 1, 2, 0; y 0, 0, 1.

- a) Calcular el volumen de la celda unitaria original.

Simplemente se utiliza la ecuación “1” y se sustituyen los datos directamente como a continuación:

$$V = a * b * c(1 - \cos^2 90^\circ - \cos^2 90^\circ - \cos^2 90^\circ + 2 \cos 90^\circ \cos 90^\circ \cos 90^\circ)^{1/2}$$

$$V = 210 \text{ Å}^3$$

- b) Calcular las longitudes de las tres aristas y los tres ángulos de la nueva celda unitaria.

$$\beta = \alpha = 90^\circ$$

$$a = \tan^{-1} \frac{1}{3} = 18.43^\circ$$

$$b = \tan^{-1} \frac{1}{2} = 21.56^\circ$$

$$\gamma = 90 - 18.43 - 21.56 = 45.01^\circ$$

Para obtener la longitud de a, b, c, se aplica directamente la ecuación 2 directamente, y aplicando $\cos \alpha = \cos 90^\circ = \cos \beta = 0$, tenemos:

$$l_a = [(0 - 3)^2 5^2 + (0 - 1)^2 6^2 + 2(0 - 3)(0 - 1) 5 * 6 \cos 45.01^\circ]^{1/2}$$

$$l_a = 19.704\text{Å}$$

$$l_b = [(0 - 1)^2 5^2 + (0 - 2)^2 6^2 + 2(0 - 1)(0 - 2) 5 * 6 \cos 45.01^\circ]^{1/2}$$

$$l_b = 15.93\text{\AA}$$

$$l_a = [(0 - 1)^2 7^2]^{1/2}$$

$$l_c = 7\text{\AA}$$

c) Cálculo del volumen de la nueva celda unitaria

Tomando los resultados del inciso anterior (b) y aplicando la ecuación 1 nuevamente obtenemos:

$$\begin{aligned} V &= 19.704 * 15.93 \\ &\quad * 7 (1 - \cos^2 45.01^\circ - \cos^2 90^\circ - \cos^2 90^\circ \\ &\quad + 2 \cos 90^\circ \cos 90^\circ \cos 45.01^\circ)^{1/2} \end{aligned}$$

Con $\cos 90^\circ = 0$ obtenemos:

$$V = 1550.816 \text{\AA}^3$$

II.2.3 Estructuras cristalinas

Las estructuras cristalinas contienen diagramas tridimensionales regulares de átomos en el espacio. La regularidad de apilamiento de los átomos en los sólidos es debida a las condiciones geométricas impuestas por la direccionalidad de las uniones y la compacidad del apilamiento. Las estructuras cristalinas observadas son descritas en términos de un concepto geométrico idealizado llamado red espacial y pueden ser realizadas en función de la manera en la que se apilan los poliedros de coordinación para minimizar la energía del sólido.

Los cristales forman estructuras rígidas a las cuales las vamos a llamar como materiales sólidos.

La estructura física de los sólidos es consecuencia de la disposición de los átomos, moléculas o iones en el espacio, así como de las fuerzas de interconexión de las partículas:

- Estado amorfo: Las partículas componentes del sólido se agrupan al azar.
- Estado cristalino: Los átomos (moléculas o iones) que componen el sólido se disponen según un orden regular. Las partículas se sitúan ocupando los nudos o puntos singulares de una red espacial geométrica tridimensional.

Los átomos que pertenecen a un sólido cristalino se pueden representar situándolos en una red tridimensional, que se denomina retículo espacial o cristalino. Este retículo espacial se puede definir como una repetición en el espacio de celdas unitarias.

La celda unitaria de la mayoría de las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas con tres conjuntos de caras paralelas según el tipo de enlace atómico, los cristales pueden ser de tres tipos:

a) Cristales iónicos: punto de fusión elevado, duro y muy frágil, conductividad eléctrica baja y presentan cierta elasticidad. Ejemplo: NaCl (sal común)

b) Cristales covalentes: Gran dureza y elevada temperatura de fusión. Suelen ser transparentes quebradizos y malos conductores de la electricidad. No sufren deformación plástica (es decir, al intentar deformarlos se fracturan). Ej.: Diamante

c) Cristales metálicos: Opacos y buenos conductores térmicos y eléctricos. No son tan duros como los anteriores, aunque si maleables y dúctiles. Hierro, estaño, cobre.

Según la posición de los átomos en los vértices de la celda unitaria de la red cristalina existen cuatro tipos de redes que son:

☒ Red cúbica simple o primitiva (CS): Los átomos ocupan sólo los vértices de la celda unidad (fig. 7-a). En esta celda se encuentra rodeado de 8 vecinos más cercanos y se dice que tiene un número de coordinación de 8. Si se aísla la celda unidad de esferas rígidas obtendremos una celda con un equivalente de 1 átomo por celda. Es decir, $1/8$ de esfera por cada vértice.

☒ Red cúbica centrada en el cuerpo (BCC): Los átomos, además de ocupar los vértices, ocupan el centro de la celda. En este caso cristalizan el hierro y el cromo (Fig. 7-b). Si se aísla la celda unitaria de esferas rígidas obtendremos una celda con un equivalente de 2 átomos por celda. 1 átomo en el centro + $1/8$ de esfera por cada vértice, es decir $1/8 * 8$.

☒ Red cúbica centrada en las caras (FCC): Los átomos, además de ocupar los vértices, ocupan el centro de cada cara de la celda. Cristalizan en este tipo de redes el oro, cobre, aluminio, plata (Fig. 7-c). Esta tiene 4 átomos por celda unitaria: $8 * \frac{1}{8}$ en cada vértice + $\frac{1}{2} * 6$ de cada cara.

☒ Redes hexagonales compactas (HCP): La celda unitaria es un prisma hexagonal con átomos en los vértices y cuyas bases tiene un átomo en el centro. En el centro de la celda hay tres átomos más. En este caso cristalizan metales como zinc, titanio y magnesio (Fig. 7-d). En esta estructura cada átomo está rodeado de 12 átomos, por lo que el número de coordinación es 12, de esta manera se tienen $4 * \frac{1}{2}$ átomos centrados en la celda + $4 * \frac{1}{2}$ átomos en los vértices agudos + $4 * \frac{1}{6}$ en los vértices obtusos = 2 por celda, dando un total de 6 átomos.

La nombres BCC, HCP, FCC, por sus siglas en ingles.

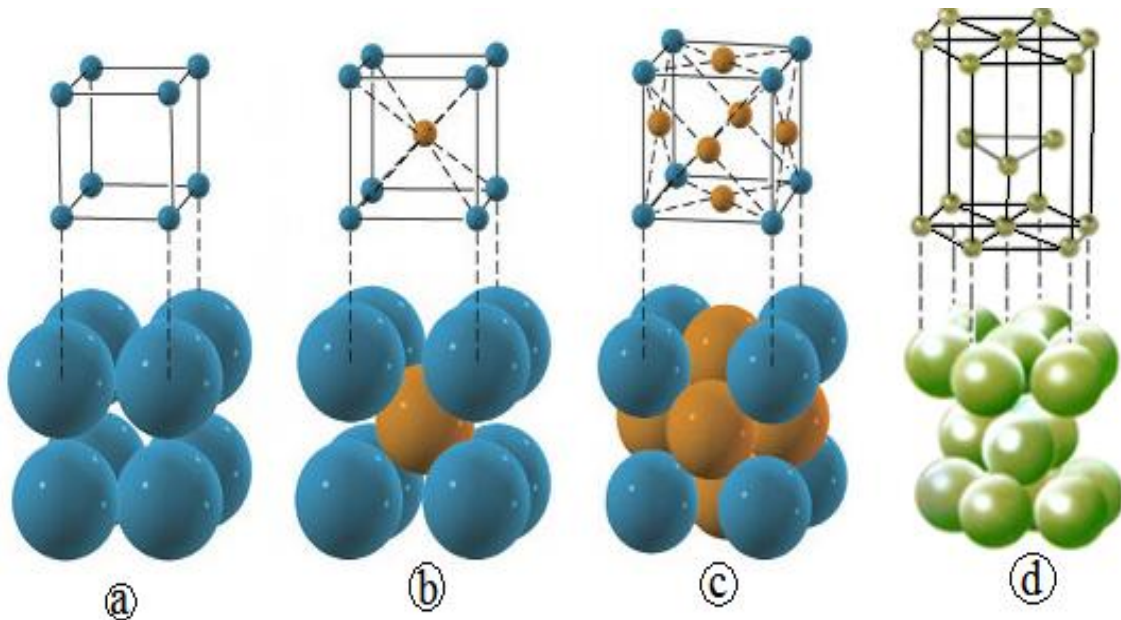


Figura 6.- Tipo de Red Cristalina a) CS, b) BCC, c) FCC, d) HCP.

II.2.4 Redes Espaciales de Bravais

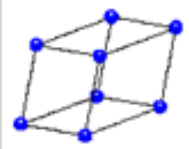
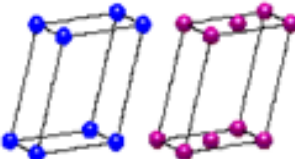
Una red espacial es una ordenación tridimensional infinita de puntos en la que cada uno de ellos tiene un entorno idéntico a los demás y se denominan puntos de la red. Estos se ordenan de 14 formas diferentes llamadas redes de Bravais; por lo tanto, los átomos en toda estructura cristalina deben estar en posiciones designadas por 1 de las 14 redes de Bravais. (Tabla. 1)

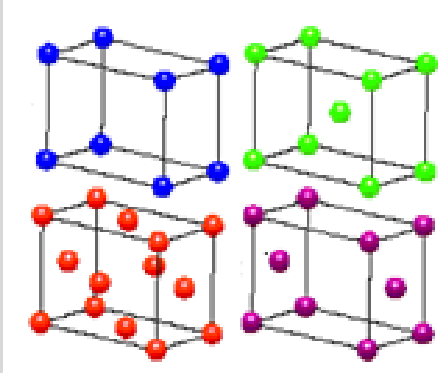
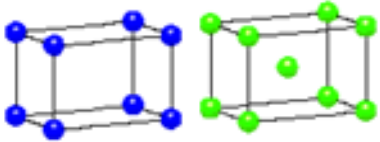
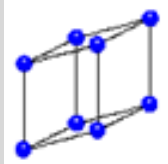
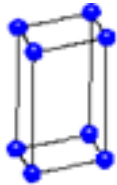
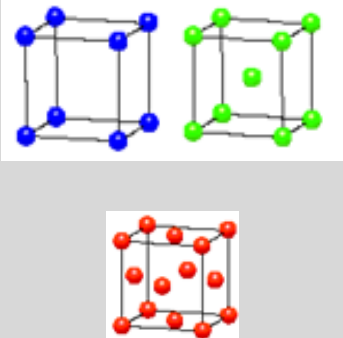
Puesto que la estructura de un cristal perfecto es un diagrama regular de átomos, distribuidos en una red espacial, los ordenamientos atómicos pueden describirse totalmente especificando las posiciones atómicas de alguna unidad repetitiva de la red espacial. Dicha unidad se denomina celda unitaria (fig. 4), y si se especifican las posiciones atómicas dentro de la misma la llamaremos celda unitaria de la estructura cristalina, y sus aristas deben ser traslaciones de la red (vectores que

conecten dos puntos reticulares cualesquiera), las celdas unitarias idénticas de una red espacial particular llenaran el espacio y generaran la red espacial cuando se les apile cara a cara. Una red espacial puede tener varias celdas unitarias diferentes que satisfagan los criterios mencionados anteriormente, pero, por convención, se eligen las celdas unitarias que presenten una geometría simple y contengan solamente unos pocos puntos de la red.

Si los vectores de la celda unitaria, se eligen de manera tal que los únicos puntos reticulares en la celda ocupen sus vértices, un solo punto reticular por celda, como puede verse desplazándola ligeramente en el espacio, así resulta un tipo particular denominado celda primitiva.

Tabla 1.- Son cuatro tipos de celdas unitaria: simple, centrado en caras, centrado en cuerpo y centrado en bases, distribuidas en siete sistemas cristalinos, lo que da una suma de catorce redes de Bravais.

Sistema Cristalino	Redes	Ángulo entre los ejes	redes de Bravais
Triclínico	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
	Simple	$a \neq b \neq c$	
Monoclínica	Centrado en Base	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	

Ortorrónica	Simple		
	Centrado en Cuerpo	$a \neq b \neq c$	
	Centrado en Caras	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	Centrado en Bases		
Tetragonal	Simple	$a = b \neq c$	
	Centrado en Cuerpo	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Trigonal	Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal	Simple	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Cubico	Simple		
	Centrado en Cuerpo	$a = b = c$	
	Centrado en Cara	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

II.2.5 Planos e Índices del Cristal

La descripción de las posiciones atómicas en una celda unitaria es una descripción completa de la estructura cristalina, pero también es útil disponer de algunos métodos de descripción de los planos y direcciones cristalinas, por ello se desarrolló un sistema de índices cristalográficos.

Las estructuras se pueden pensar en arreglos bidimensionales para los cuales es claro que tendríamos arreglos paralelos, pero de manera general tendremos arreglos tridimensionales donde se tiene una orientación de un conjunto de planos paralelos en el cristal que pueden ser descritos por medio de la interpretación de uno de ellos mediante tres ejes de un sistema coordinado, y de manera natural en un sistema de coordenadas del cristal, con ejes a lo largo de los lados de la celda unitaria.

Un plano en el espacio satisface la ecuación:

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} + \frac{z}{c} = 1 \quad \longrightarrow \quad \boxed{3}$$

Donde a, b, c son las intersecciones en el plano con los ejes x, y, z , respectivamente. Para describir los planos cristalográficos se toman los ejes a lo largo de tres aristas no paralelas de la celda unitaria y se miden las intersecciones en función de una longitud unitaria, que se asigna a cada arista de la celda sin tener en cuenta su dimensión real. El empleo de las intersecciones a, b, c para representar un plano cristalográfico dentro de la celda unitaria tiene la desventaja de que las intersecciones son, a menudo, fracciones menores que la unidad y su valor puede ser infinito.

Por esta razón lo más común es usar las recíprocas de las intersecciones, para designar el plano cristalográfico.

$$h = \frac{1}{a} \qquad k = \frac{1}{b} \qquad l = \frac{1}{c} \qquad \longrightarrow \boxed{4}$$

El plano h, k, l también puede ser escrito por la siguiente ecuación:

$$hx + ky + lz = 1 \qquad \longrightarrow \boxed{5}$$

Esta ecuación de un plano tiene soluciones para x, y, z , que tomen valores de números enteros, mientras que h, k, l no tiene factor común (Fig. 7)

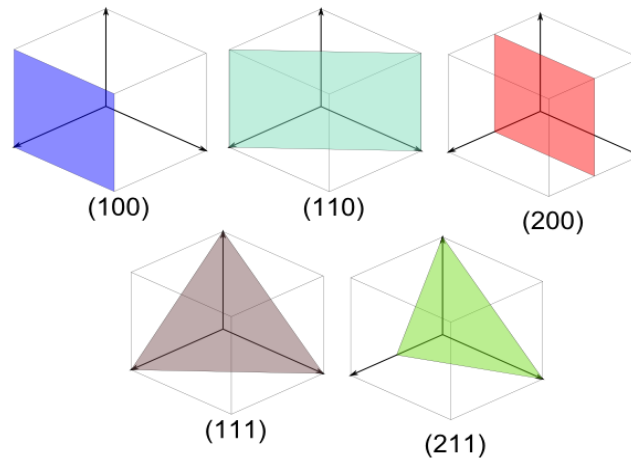


Figura 7.- Índices de Miller en una red cúbica.

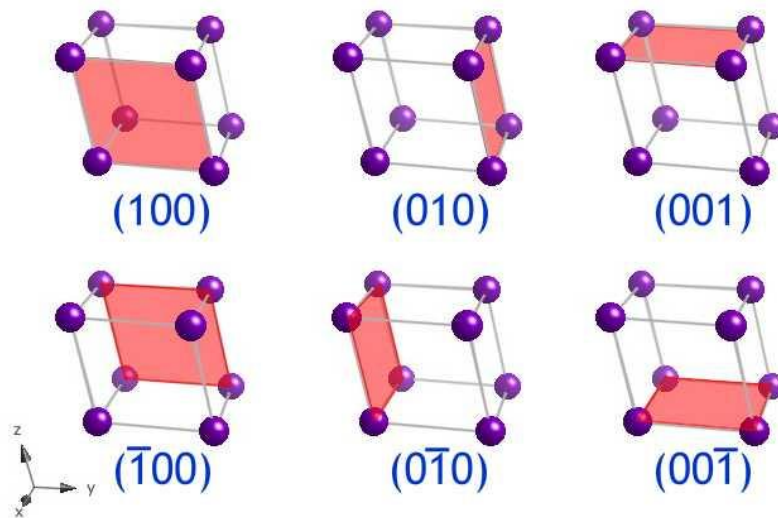


Figura 8.- Índices de miller para un plano negativo.

Un plano queda perfectamente determinado con tres puntos que no sean colineales. Si cada punto está sobre un eje cristalino diferente, el plano puede especificarse dando las coordenadas de los puntos en función de las longitudes reticulares a , b y c .

Un plano es un conjunto de átomos ubicados en un área determinada.

La introducción de los índices que definen al plano del cristal, denominados índices de Miller, los cuales son simplemente h, k, l , encerrados en paréntesis, (hkl) , y se usan para describir el plano.

Los índices de Miller sirven para identificar planos específicos dentro de una estructura cristalina.

Para indicar un plano que intercepta algún eje negativo (Fig. 8), se coloca un signo menos encima de la recíproca de la intersección, obteniendo así: $(\bar{1}00)$.

Ejemplo: Los índices de Miller de los planos que interceptan:

a) $\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, 1$; b) $\infty, 1, \frac{2}{5}$; c) $\frac{2}{3}, \infty, \frac{1}{6}$; d) $\frac{1}{3}, \frac{2}{5}, \infty$; e) $\frac{1}{6}, \frac{1}{5}, \infty$.

Solución:

Se toman los recíprocos y se multiplica por 2, con lo que se obtienen así:

(a) $\frac{2}{1}, \frac{3}{2}, 1$; **(432)**

(b) $\infty, 1, \frac{5}{2}$; **(025)**;

(c) $\frac{3}{2}, \infty, \frac{6}{1}$; **(3 0 12)**;

(d) $\frac{3}{1}, \frac{5}{2}, \infty$; **(650)**;

(e) $\frac{6}{1}, \frac{5}{1}, \infty$; **(12 10 0)**.

II.2.6 Espaciamiento Interplanar

Sea la distancia interplanar denotada por “ d ” para un conjunto de planos paralelos, relacionados con los índices de Miller y las dimensiones de la celda unitaria. Este espaciamento es la distancia perpendicular entre un conjunto de planos adyacentes (Fig. 9). Este espaciamento se puede derivar por métodos de la geometría analítica, donde la distancia de un punto a un plano está dada por:

$$\frac{1}{d} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2} \quad \longrightarrow \quad \boxed{6}$$

Es aplicable a celdas unitarias, ortorrómbica, tetragonal y cubica.

$$d = V [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)]^{-1/2} \quad \longrightarrow \quad \boxed{7}$$

Donde V es el volumen de la celda unitaria.

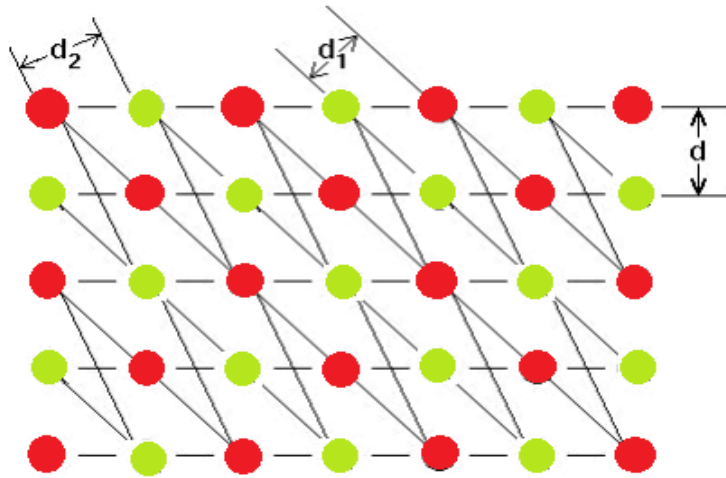


Figura 7.- Espaciamiento interplanar “ d ”.

Ejemplo: Un cristal monoclinico tiene como parámetros reticulares $a = 5.00\text{Å}$, $b = 6.00\text{Å}$, $c = 8.00\text{Å}$, $\beta = 115.0^\circ$. Calcule “ d ” para el plano (101).

- a) Determinar “ d ” para la geometría de la figura.
 b) Aplicar el ejercicio anterior para un plano $(10\bar{1})$.

Solución:

Sabemos que un cristal monoclinico tiene: $\alpha = \gamma = 90^\circ$.

Ahora usamos la ecuación 1 y sustituimos los valores directamente.

$$V = 5 * 6 * 8 (1 - \cos^2 90^\circ - \cos^2 115^\circ - \cos^2 90^\circ + 2 \cos 90^\circ \cos 115^\circ \cos 90^\circ)^{1/2}$$

Sabemos que $\cos 90^\circ = 0 \therefore$

$$V = 240 (1 - \cos^2 115^\circ)^{1/2}$$

$$V = 217.51 \text{Å}^3$$

Ahora aplicamos la ecuación 7 para encontrar “ d ” y simplemente se sustituyen directamente los valores.

$$d = 217.51 [1^2 * 6^2 * 8^2 * \sin^2 90^\circ + 0^2 * 5^2 * 8^2 * \sin^2 115^\circ + 1^2 * 5^2 * 6^2 * \sin^2 90^\circ + 2 * 1 * 1 * 5 * 6^2 * 8 * (\cos 90^\circ * \cos 90^\circ - \cos 115^\circ) + 2 * 1 * 0 * 5 * 6 * 8^2 (\cos 90^\circ * \cos 115^\circ - \cos 90^\circ) + 2 * 0 * 1 * 5^2 * 6 * 8 (\cos 115^\circ * \cos 90^\circ - \cos 90^\circ)]^{-1/2}$$

Sabemos que $\sin 90^\circ = 1$; y $\cos 90^\circ = 0$

$$d = 217.51 [2304 + 900 + 1217.14]^{-1/2}$$

$$d = 217.51 * 0.015$$

$$d = 3.27 \text{Å}$$

Ahora se hace lo mismo pero para el plano $(10\bar{1})$, para este solo aplicamos la ecuación 7 directamente ya que el volumen ya lo sabes del ejercicio anterior, lo único que cambia son los valores de hkl .

$$d = 217.51[1^2 * 6^2 * 8^2 * \sin^2 90^\circ + 0^2 * 5^2 * 8^2 * \sin^2 115^\circ + -1^2 * 5^2 * 6^2 * \sin^2 90^\circ + 2 * 1 * -1 * 5 * 6^2 * 8 * (\cos 90^\circ * \cos 90^\circ - \cos 115^\circ) + 2 * 1 * 0 * 5 * 6 * 8^2(\cos 90^\circ * \cos 115^\circ - \cos 90^\circ) + 2 * 0 * -1 * 5^2 * 6 * 8(\cos 115^\circ * \cos 90^\circ - \cos 90^\circ)]^{-1/2}$$

$$d = 217.51[2304 + 900 - 1217.14]^{-1/2}$$

$$d = 217.51 * 0.0224$$

$$d = 4.88\text{\AA}$$

II.3 Rayos X

Hace algo más de un siglo, en 1895 W. K. Röntgen, científico alemán, descubrió una radiación, desconocida hasta entonces y que denominó rayos X, capaz de penetrar en los cuerpos opacos.

Las aplicaciones de los rayos X en el campo de la Medicina son de todos conocidos, radiografías, tomografías, etc., pero su uso también se ha extendido a otras

áreas como la detección de micro fracturas en metales o en el análisis de obras de arte.



Figura 8.- W.K. Röntgen, científico Alemán.

El descubrimiento de los rayos X, y su aplicación al estudio de materiales, revolucionó a lo largo de los años en los campos de la Física, Química y Biología. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, y lo único que los distingue de las demás radiaciones es su longitud de onda como se muestra en la figura 11, del orden de 10 a 0.1nm. (Nanómetros) que es equivalente a 1Å (1 Angstrom que equivale a $10^{-8}cm.$, correspondiendo a frecuencias del rango de 30PHz., (PicoHertz), su energía es del orden de 12.3 Kev (Kilo electronvoltio).

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular.

El uso de rayos X en la investigación del estado sólido en general y en particular para minerales fue de gran avance para los trabajadores. Hasta cerca de la segunda guerra mundial, el estudio de rayos X fue más utilizado por los químicos y físicos que para los geólogos. Sin embargo después de esto los avances y el entendimiento de la difracción de los rayos X, en un estándar analítico para los laboratorios que se han equipado para el uso de las ciencias geológicas.

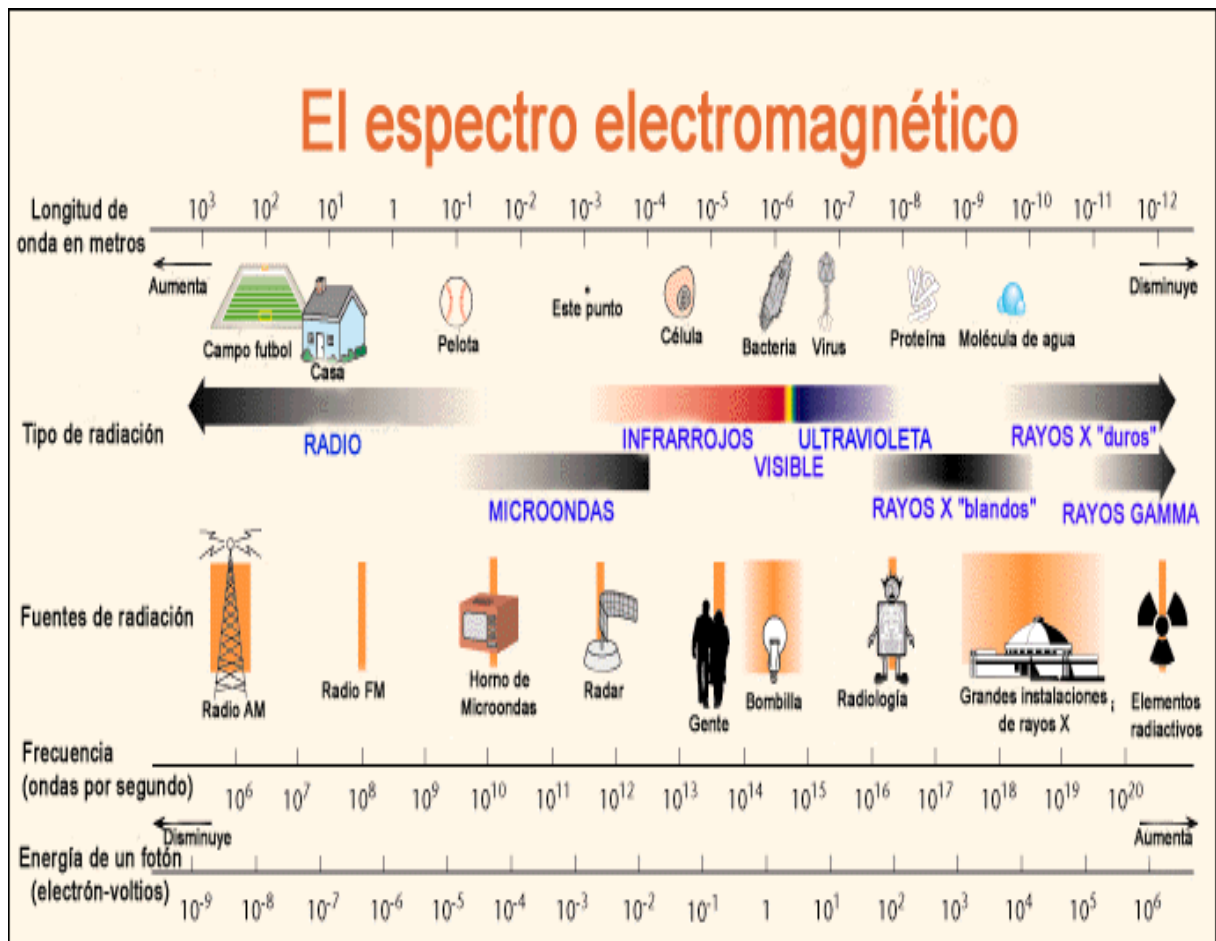


Figura 9.- Espectro electromagnético.

II.3.1 Difracción de Rayos X

Aunque la difracción de los rayos X es una herramienta para el estudio de minerales, se debe decir que es solo uno de los métodos analíticos que son utilizados por los geólogos, los cuales son muy útiles y se complementan con alguna otra técnica analítica para la determinación del tipo de mineral.

La difracción de rayos X es el único método que permite, tras un procedimiento generalmente largo y complicado, determinar de modo exacto la

estructura molecular de cualquier producto, ya sea un fármaco, un compuesto inorgánico, un mineral, una proteína o incluso un virus.

En 1912 Max Von Laue (1879-1960), utilizó una lámina delgada de exfoliación de Esfalerita (ZnS), haciendo que un haz de Rayos X que incide sobre un cristal fijo y perpendicularmente a este se sitúa una placa fotográfica plana encerrada en un sobre a prueba de luz (Fig. 12). El haz directo produce un ennegrecimiento en el centro de la película y por lo tanto, se pone un pequeño disco de plomo delante de la película para interceptarlo y absorberlo. Después al ser revelada la placa, esta muestra una serie de pequeñas manchas distribuidas geométricamente alrededor de una mancha central grande producida por el haz directo de Rayos X.

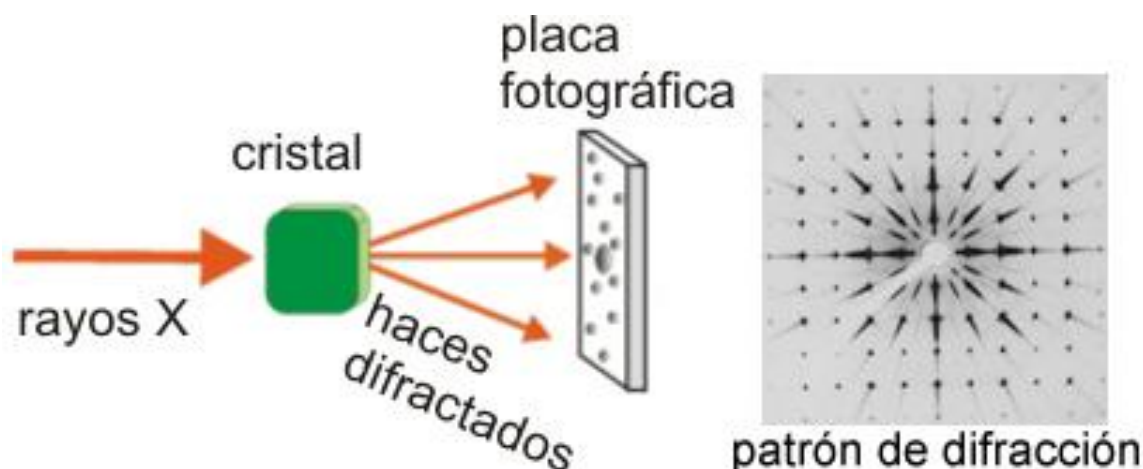


Figura 10.- Fotografía de Laue con un cristal estacionario.

De esta manera se demostró la distribución regular de las partículas atómicas en el cristal y que los Rayos X tenían una longitud de onda del orden del espacio cristalino.

En sus primeros experimentos usó radiación continua que incide sobre un cristal estacionario. El cristal generaba un conjunto de haces que representan la simetría interna del cristal. (Figura 13)

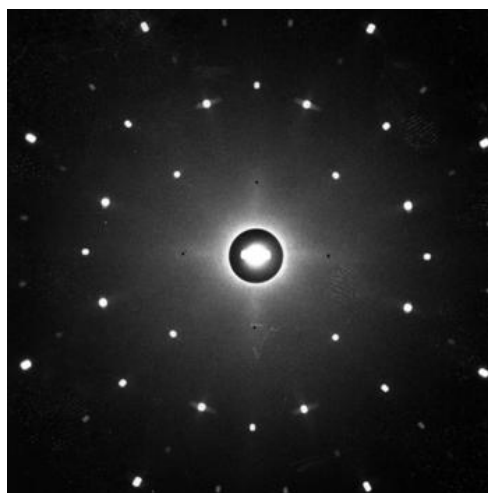


Figura 11.- Diagrama de Laue de un cristal.

El patrón de difracción obtenido, que es la interacción de la difracción de rayos X con la muestra, lo que produce un resultado que forma parte del entendimiento y conceptos de la difracción de rayos X, como parte del proceso físico efectuado, la difracción forma parte del tipo de muestra, en los sólidos los cuales tienen un arreglo ordenado y repetido de sus átomos, así que este tipo de material o muestra debe ser cristalina, en cualquier cristal hay un número muy grande de planos seleccionados por los átomos, y la difracción de los rayos X nos proporciona un método para medir los espacios similares entre planos paralelos de átomos dentro del cristal.

El estudio de la difracción de rayos X por cristales está determinado por la geometría de la celda unitaria, de tal manera que por medio del uso de los rayos X es posible obtener:

- Dimensiones de la celda unitaria.
- Tipo de red.
- Sistema cristalino.
- Posible espaciamiento de grupos.

La periodicidad e información estructural en estudios cristalográficos es una herramienta poderosa en la determinación de la estructura molecular.

II.3.2 Rejilla de Difracción

Los efectos de la difracción por luz visible fueron observados por hace mas de unos 300 años, y la rejilla de difracción fue inventada por Fraunhofer en 1820.

La rejilla de difracción se basa en los siguientes parámetros (Fig. 14).

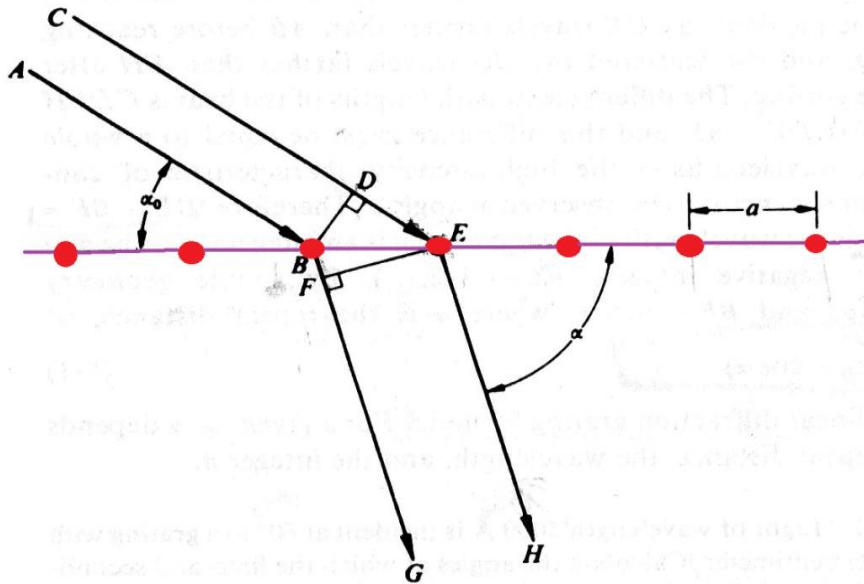


Figura 12.- Dispersión de luz por una rejilla de difracción con una distancia repetida a .

El haz incidente hace un ángulo α_0 con la rejilla de difracción.

El rayo incidente CE viaja más lejos que el rayo AB antes de alcanzar la rejilla, y el rayo dispersado BG viaja más que el rayo EH después de pasar la rejilla. La diferencia de caminos de los haces $CDEH$ y $ABFG$ es $DE - BF$, y esta diferencia debe ser igual a todo un número de las longitudes de onda, si la mayor intensidad característica de interferencia constructiva es observada en el ángulo α . Así que $DE - BF = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de la luz y n es un número entero (“ n ” toma valores positivos o negativos, $\dots, -2, -1, 1, 2, \dots$).

Las relaciones geométricas que se cumplen son:

$DE = a \cos \alpha_0$ y $BF = a \cos \alpha$; donde "a" es la distancia que se repite, así que tenemos :

$$a (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda$$



Esta es la formula lineal de la rejilla de difracción, que es de gran importancia en la difracción de rayos X.

Ejemplo: Una luz de longitud de onda 5000Å incide a 60° a una rejilla con 4000 líneas por centímetro. Calcular los ángulos en los que se producirá el primer y segundo orden Máximo. (Es decir, evaluar α para $n = 1$ y $n = 2$.)

Solución:

Se pasa el valor de "a" y "λ" a cm.

$$\lambda = 5 \times 10^3 \text{ cm} * 10^{-8} \text{ cm} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$a = \frac{1 \text{ cm}}{4000} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

Se emplea la ecuación "8" para encontrar el valor de α .

$$a (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda$$

Despejando α y sustituyendo los valores con $n = 1$; obtenemos:

$$\alpha = \cos^{-1} \left(\cos 60 - \frac{(1)(5 \times 10^{-5})}{2.5 \times 10^{-4}} \right)$$

$$\alpha = \underline{72.54^\circ}$$

Ahora para $n = 2$;

$$\alpha = \underline{84.26^\circ}$$

II.3.3 Difracción de Rayos X por Cristales.

Es una técnica que utiliza un haz de rayos X que atraviesa un cristal. Al entrar en contacto con el cristal, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg.

El análisis de los diagramas de difracción de rayos X por cristales de baja simetría es un proceso complicado. Sin embargo, los principios de este análisis pueden ser descritos de manera relativamente simple para el caso de cristales que presentan alta simetría, tales como los cúbicos.

Las aplicaciones de los rayos X se aplico a los cristales hasta 1912, cuando Max von Laue (1879-1960) en la Universidad de Munich, sugirió el experimento de difracción por los cristales, que se realizo con éxito y demostró inmediatamente que los rayos X son de naturaleza análoga a la luz ordinaria, pero tiene una longitud de onda mucho menor que la de está. La difracción de rayos X por los cristales ha sido de gran importancia porque permitió conocer la ordenación atómica en los cristales.



Figura 13.- Pioneros de la cristalografía de rayos X: William H. Bragg (1862-1942), su hijo William L. Bragg (1890-1971) y Max von Laue (1879-1960).

Lo anterior se efectuó porque había razones para creer que los cristales tenían arreglos periódicos de átomos con distancias interatómicas del orden de 1Å, para lo cual se propusieron tres hechos:

1.- Los cristales son periódicos.

2.- Los rayos X son ondas.

3.- La longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud como las distancias repetidas en los cristales.

El experimento que realizó Von Laue's, consistió en irradiar un cristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sulfuro de cobre hidratado ver Fig. 16) con rayos X, de manera similar con el fenómeno de la dispersión producida por la rejilla de difracción, las distancias entre puntos idénticos en un cristal dan información solo requerida para las correspondientes ecuaciones cristalográficas. Ya que el cristal es periódico en tres dimensiones, se tienen tres ecuaciones conocidas como las ecuaciones de Laue.

$$a (\cos \alpha_o - \cos \alpha) = h\lambda$$



$$b (\cos \beta_o - \cos \beta) = k\lambda$$



$$c (\cos \gamma_o - \cos \gamma) = l\lambda$$



Los ángulos entre el haz de rayos X incidente y los ejes de la celda unitaria a, b, c , son $\alpha_o, \beta_o, \gamma_o$, y α, β, γ , son los ángulos correspondientes para el haz difractado. La interferencia constructiva ocurrirá para valores de los seis ángulos para los que h, k, l , son números enteros.

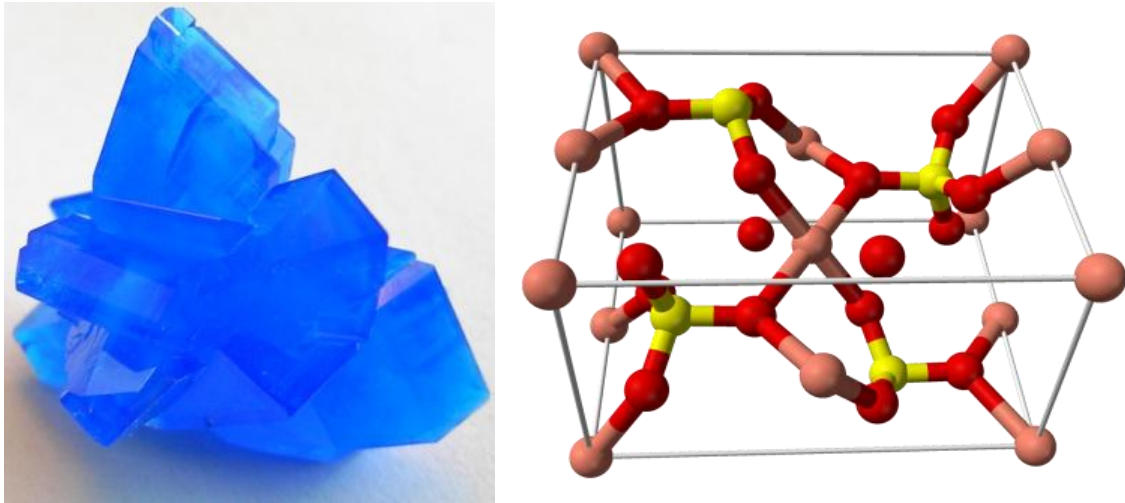


Figura 14.- Cristal y estructura del Sulfuro de Cobre.

Ejemplo: Una rejilla con 4000 líneas por centímetro se usa para estudiar los rayos X de longitud de onda 1Å. Se calcula la desviación de la viga (es decir, $\alpha - \alpha_o$) para primer orden Máxima cuando α_o es 10° , 1° y 0.1° . ¿Los resultados sugieren cómo las medidas de Rayos X longitudes de onda utilizando rejillas pueden llevarse a cabo?

Solución:

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_o$$

Usando la ecuación 9 tenemos, para $\alpha_o = 10^\circ$

$$\alpha = \cos^{-1} \left(\cos 10^\circ - \frac{1 * 10^{-8}}{\frac{1}{4000}} \right)$$

$$\alpha = 10.01^\circ$$

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_o = 10.01^\circ - 10^\circ = \mathbf{0.013^\circ}$$

Para: $\alpha_o = 1^\circ$ tenemos:

$$\alpha = \cos^{-1} \left(\cos 1^\circ - \frac{1 * 10^{-8}}{\frac{1}{4000}} \right)$$

$$\alpha = 1.12^\circ$$

$$\Delta\alpha = 1.12^\circ - 1^\circ = \mathbf{0.123^\circ}$$

Para $\alpha_o = 0.1^\circ$ tenemos:

$$\alpha = \cos^{-1} \left(\cos 0.1^\circ - \frac{1 * 10^{-8}}{\frac{1}{4000}} \right)$$

$$\alpha = 0.2^\circ$$

$$\Delta\alpha = 0.52^\circ - 0.1^\circ = \mathbf{0.422^\circ}$$

Ejemplo: una fotografía de rotación fue tomada con rayos X de longitud de onda 1.542Å y un diámetro de 57.3mm de película. Una escala de milímetro colocado al lado de la película revelada dio las siguientes lecturas:

Tabla 2.- Lecturas de la película

$h = 3$	5.40 mm.
$h = 2$	22.44mm.
$h = 1$	31.83mm.
$h = 0$	39.40mm.
$h = -1$	46.96mm.
$h = -2$	56.35mm

$h = -3$	73.20mm.
----------	----------

Calcular el valor de a para cada fila, y el promedio de los resultados.

Solución:

Los datos que tenemos son: $\lambda = 1.542\text{Å}$, $\text{diametro} = 57.3\text{mm.}$, $r = 28.64\text{mm.}$

En la siguiente tabla se muestra los valores de “ θ, y ” para los valores de $h = 1, 2, 3, -1, -2, -3$. Con sus respectivas ecuaciones.

Tabla 3.- Valores de “ θ, y ”

$y = h - h_1 \quad \therefore$	$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{y}{r}\right)$
$y_1 = 39.40 - 31.83 = 7.57$	$\theta_1 = \tan^{-1}\left(\frac{7.57}{28.65}\right) = 14.80^\circ$
$y_2 = 16.96$	$\theta_2 = 30.624^\circ$
$y_3 = 34$	$\theta_3 = 49.88^\circ$
$y_{-1} = 7.56$	$\theta_{-1} = 14.781^\circ$
$y_{-2} = 16.95$	$\theta_{-2} = 30.609^\circ$
$y_{-3} = 33.8$	$\theta_{-3} = 49.714^\circ$

Ahora se aplica la formula

$$a = \frac{h\lambda}{\sin \tan^{-1}(y/r)}$$

$$\text{para } h = 1 \text{ tenemos; } a = \frac{1(1.542)}{\sin 14.80} = 6.036$$

$$h = 2 \text{ tenemos; } a = \frac{2 (1.542)}{\sin 30.624} = 6.054$$

$$h = 3 \text{ tenemos; } a = \frac{3 (1.542)}{\sin 49.88} = 6.049$$

$$h = -1 \text{ tenemos; } a = \frac{-1 (1.542)}{\sin 14.781} = 6.044$$

$$h = -2 \text{ tenemos; } a = \frac{-2 (1.542)}{\sin 30.609} = 6.056$$

$$h = -3 \text{ tenemos; } a = \frac{-3 (1.542)}{\sin 49.714} = 6.064$$

Para el resultado final se hace una sumatoria total que es:

$$\sum \frac{h_1 + h_2 + h_3 + h_{-1} + h_{-2} + h_{-3}}{6} = \frac{36.303}{6} = 6.05 \text{ \AA}$$

Ejemplo: Calcular el Ángulo θ en el que las siguientes reflexiones aparecerían a partir de un cristal hexagonal con $a = 6.5\text{\AA}$, $c = 9.9\text{\AA}$ (asume una longitud de onda de rayos X de 1.658\AA):

	h	k	l
a)	1	0	2
b)	0	1	2
c)	1	$\bar{1}$	2
d)	1	1	2
e)	1	0	$\bar{2}$

Nota: como es hexagonal tenemos que $a = b$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$

Para resolverlos hay que tener el valor de volumen (Ec. 1) y distancia (Ec. 7) y posteriormente obtenemos θ .

Aplicando directamente la ecuación 1 obtenemos:

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{-1/2} = 362.23 \text{ \AA}^3$$

Posteriormente sustituimos el valor obtenido en la ecuación 7:

$$d = V [h^2 b^2 c^2 \text{sen}^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \text{sen}^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \text{sen}^2 \gamma]^{-1/2} = 3.717 \text{ \AA}$$

Con estos resultados sustituimos los valores en la siguiente ecuación:

$$\theta = \sin^{-1} \frac{\lambda}{2d} = \sin^{-1} \frac{1.658}{2 * 3.717} = \mathbf{12.88^\circ}$$

Para todos los demás se hace lo mismo, a continuación solo se presenta una tabla con todos los resultados:

	θ
a)	$\mathbf{12.88^\circ}$
b)	$\mathbf{12.88^\circ}$
c)	$\mathbf{12.88^\circ}$
d)	$\mathbf{17.76^\circ}$
e)	$\mathbf{12.88^\circ}$

II.3.4 Ley de Bragg

Cuando inciden rayos X sobre un cristal, estos son dispersados por los átomos del cristal. Los rayos X dispersados tienen la misma longitud de onda que los incidentes, porque la radiación dispersada es debida a la aceleración y desaceleración de electrones puestos en movimiento por los rayos X incidentes. Este hecho, sumado a la regularidad de la distribución atómica en un cristal, permite que el cristal sea considerado como una red de difracción tridimensional. La difracción, o interferencia constructiva, solo se produce cuando la diferencia y la distancia recorrida por dos ondas difractadas idénticas es un número entero de longitudes de onda, de manera tal que las dos ondas están en fase. Las líneas horizontales de la figura 17, representan planos atómicos con distancia interplanar d , cuyos átomos son los centros de dispersión de la radiación incidente. La diferencia total de camino de los dos rayos mostrados en la figura 17 es $2d \sin \theta$; por lo tanto, las condiciones bajo las cuales se produce la difracción son descritas por la ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$



Esta ecuación es conocida como la ley de Bragg para la difracción de rayos X; en ella; n puede ser cualquier número entero. Desde el punto de vista físico, la ecuación establece que se observara un pico en la intensidad difractada cuando λ, d, θ tomen valores tales que el correspondiente valor de n sea un numero entero.

La intensidad de un haz de rayos X difractado depende fundamentalmente de dos propiedades cristalinas, el factor de dispersión atómico de cada átomo y la posición de cada átomo en la celda unitaria. La ventaja que tiene esta ley es que en la interpretación de los patrones de difracción de rayos X es más fácil en términos de la ley de Bragg, pues solo se requiere de la medida de un solo ángulo.

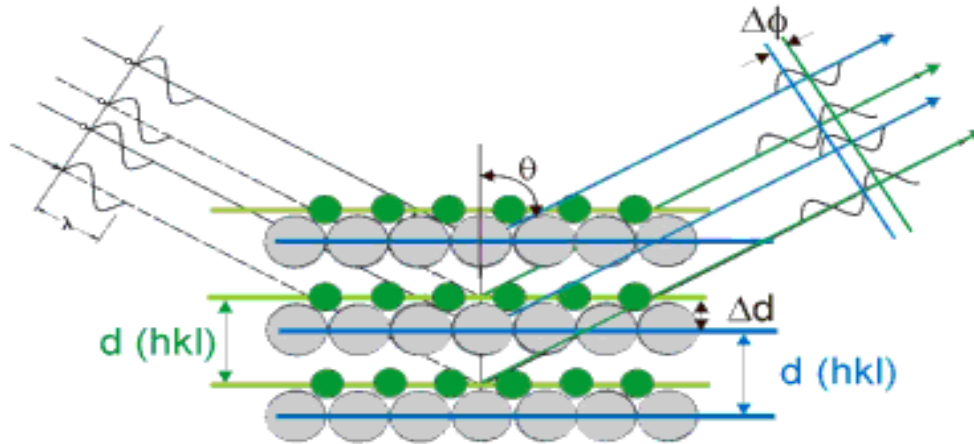


Figura 15.- Un haz de rayos X hace un ángulo θ con el conjunto de planos con distancia “d” interplanar. Para interferencia constructiva $n\lambda = 2d \sin \theta$.

II.4 Serie de Fourier

Frecuentemente es de gran utilidad poder expresar una función que sea periódica, por medio de una serie de Fourier. La expansión de Fourier de la densidad del electrón será una piedra angular en el desarrollo del factor de estructura de algunas moléculas y cristales.

Un ejemplo de la expansión de Fourier (Fig. 18):

Sea la función periódica $f(x)$, que toma el valor de +1 cuando x está entre 0 y 1; y vale -1 cuando x está entre 1 y 2;

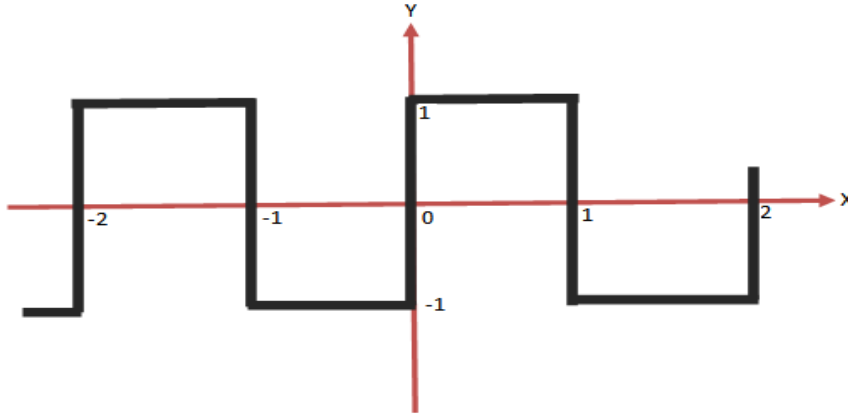


Figura 16.- Función periódica de amplitud 1 y periodo 2.

Entonces escribimos:

$$f(x) = \sum_n A_n \cos n\pi x + \sum_n B_n \sin n\pi x$$

Donde A_n y B_n son coeficientes a determinar. De manera compacta esta ecuación se escribe:

$$f(x) = \sum_n C_n e^{-in\pi x}.$$

De la definición de la función de Euler, donde $i = \sqrt{-1}$:

$$e^{-in\pi x} = \cos n\pi x - i \sin n\pi x.$$

Tal que

$$e^{in\pi x} + e^{-in\pi x} = 2 \cos n\pi x,$$

$$e^{in\pi x} - e^{-in\pi x} = 2i \sin n\pi x.$$

Donde tendríamos que evaluar el coeficiente C_n .

Haciendo el algebra y por consideración de simetría y antisimetría, obtenemos que:

$$\cos(\theta) = \cos(-\theta); \text{ Función par,}$$

$$\sin(\theta) = -\sin(-\theta); \text{ Función impar.}$$

Se obtiene el resultado (Fig. 19).

$$f(x) = \frac{4}{\pi} \left(\frac{\sin \pi x}{1} + \frac{\sin 3\pi x}{3} + \frac{\sin 5\pi x}{5} + \frac{\sin 7\pi x}{7} + \dots \right)$$

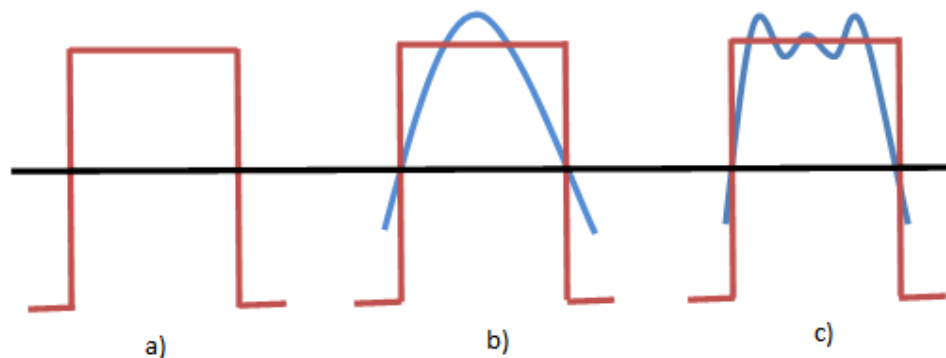


Figura 17.- Gráficos de (a) $f(x)$; (b) $\frac{4}{\pi} \sin \pi x$; (c) $\frac{4}{\pi} \left[\sin \pi x + \frac{\sin 3\pi x}{3} + \frac{\sin 5\pi x}{5} \right]$

II.4.1 Función de Densidad del Electrón

Los rayos X son dispersados por electrones de los átomos, la propiedad del cristal más idónea para su tratamiento matemático es la función de densidad del electrón.

Esta función de densidad del electrón, se le pide que matemáticamente sea una función periódica, esto es:

$$\rho(x, y, z) = \rho(x + p, y + q, z + r).$$

Donde p, q, r , son cualquier número entero. (Este pequeño tema se abordara un poco más adelante).

II.4.2 Expansión de Fourier para la Densidad del Electrón

La expansión de Fourier de la densidad del electrón está definida por:

$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]. \quad \longrightarrow \boxed{14}$$

Donde $F(hkl)$ es el coeficiente a determinar, y h, k, l son números enteros sobre los que se suma la serie. Para evaluar se multiplica en ambos lados por $\exp[2\pi i(h'x + k'y + l'z)]$ e integrando:

$$\begin{aligned} & \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \exp[2\pi i(h'x + k'y + l'z)] dx dy dz \\ &= \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \exp[2\pi i(h'x + k'y + l'z)] \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \\ & \quad \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] dx dy dz. \end{aligned}$$

El lado derecho de la igualdad solo se anula cuando $h = h', k = k', l = l'$

Entonces obtenemos como resultado

$$\int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dx dy dz = F(hkl). \quad \longrightarrow \boxed{15}$$

Este resultado es conocido como la transformada de Fourier de la función de densidad $\rho(hkl)$. Si conocemos $\rho(hkl)$ en cada punto entonces conocemos la estructura el cristal, así que si conocemos la estructura del cristal podemos calcular $F(hkl)$, para todos los valores de h, k, l . Por otra parte, si conocemos todos los valores de $F(hkl)$, entonces podemos calcular la densidad del electrón.

II.4.3 Cálculo del Factor de Estructura

Cuando la estructura del cristal es conocida, los valores de $F(hkl)$ pueden ser calculados, y una prueba de que es correcta la estructura es calcular bien $F(hkl)$ sus valores de acuerdo con la magnitudes observadas. Reescribiendo la última ecuación (15) como una suma de integrales:

$$F(hkl) = \sum_j \int \int \int \rho(hkl) \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] dx dy dz.$$

Donde cada término en la suma es una integral triple sobre el volumen de un solo átomo, y la suma es sobre todos los átomos en la celda unitaria.

Para un átomo j , centrado en x_j, y_j, z_j , si se elije una nueva coordenada

$$x' = x - x_j$$

$$y' = y - y_j$$

$$z' = z - z_j$$

Entonces se puede re escribir como:

$$F(hkl) = \sum_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \int \int \int \rho(x'y'z') \exp[2\pi i (hx' + ky' + lz')] dx' dy' dz'.$$

Hay una integral triple por cada átomo. Cuando el factor de dispersión atómica se introduce en esta ecuación, obtenemos:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$



Los valores de $F(hkl)$ los factores de estructura, pueden ser rápidamente calculados por medio de esta fórmula.

II.4.4 Factor de Estructura de Cristales Centro-Simétricos

La ecuación anterior se puede escribir como:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + i \sum_j f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j).$$

Si el cristal tiene un centro de simetría en el origen de la celda unitaria, entonces, hay un átomo en x_j, y_j, z_j entonces hay otro átomo equivalente en $-x_j, -y_j, -z_j$.

Se obtiene:

$$F(hkl) = \sum_j f_j [\cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + \cos 2\pi (-hx_j - ky_j - lz_j)] + i \sum_j f_j [\sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + \sin 2\pi (-hx_j - ky_j - lz_j)].$$

Del hecho que $\cos(-\theta) = \cos \theta$, y $\sin(-\theta) = -\sin \theta$, se obtiene

$$F(hkl) = 2 \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$$



Hemos obtenido el resultado para el factor de estructura de un cristal centro-simétrico que es un número real, la parte imaginaria ($i = \sqrt{-1}$) se anula.

II.4.5 Cálculo del Factor de Estructura del Cloruro de Sodio (NaCl)

La estructura del cloruro de sodio (fig. 3) es una red cubica centrada en la cara con las posiciones:

$$\text{Iones } Na^+ \text{ en: } 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \text{ y } 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

Iones Cl^- en: $\frac{1}{2}, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, 0$; $0, 0, \frac{1}{2}$; y $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$;

$$\begin{aligned}
 F(hkl) = fNa^+ & \left(\exp[2\pi i (0)] + \exp\left[\frac{2\pi i(h+k)}{2}\right] \right. \\
 & + \exp\left[\frac{2\pi i(h+l)}{2}\right] + \exp\left[\frac{2\pi i(k+l)}{2}\right] \left. \right) \\
 & + fCl^- \left(\exp\left[\frac{2\pi ih}{2}\right] + \exp\left[\frac{2\pi ik}{2}\right] \right. \\
 & + \exp\left[\frac{2\pi il}{2}\right] + \exp\left[\frac{2\pi i(h+k+l)}{2}\right] \left. \right).
 \end{aligned}$$

Usando, $\exp\left(\frac{2\pi in}{2}\right) = \cos \pi n + i \sin \pi n$, con n un número entero; $\cos \pi n = (-1)^n$ y $\sin \pi n = 0$. Por lo que, $\cos \pi n = (-1)^n$ toma los valores de +1 si n es un número par y -1 si n es un número impar.

Entonces la fórmula de factor de estructura se reduce a:

$$F(hkl) = [1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l}] [fNa^+ + (-1)^h fCl^-].$$

Se puede ver que el término $[1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}]$ es 0 si los índices son todos pares o impares, y el factor de estructura es, cero para planos con índices mixtos tales como (100) o (210). Esta es una característica de la estructura centrada en la cara, y la presencia del centro en la cara puede, así ser detectada por la ausencia sistemática de reflexiones de un cierto tipo de los patrones de difracción.

Tabla 4.- Factor de Estructura del NaCl

hkl	$F(hkl)$
100	0
110	0
111	$4(f Na^+ - f Cl^-)$
200	$4(f Na^+ + f Cl^-)$
210	0
211	0
220	$4(f Na^+ + f Cl^-)$
300	0
221	0
310	0
311	$4(f Na^+ - f Cl^-)$
222	$4(f Na^+ + f Cl^-)$

Ejemplo: Escribir una tabla como la tabla del ejemplo del cloruro de sodio, para la estructura del CsCl, donde la celda unitaria contiene un Cs^+ at 0, 0, 0, y un Cl^- en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, ¿Cual es el tipo de red en este caso?

Solución:

Cs		Cl	
(0, 0, 0)	(1, 1, 0)	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
(1, 0, 0)	(1, 0, 1)	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
(0, 1, 0)	(0, 1, 1)	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
(0, 0, 1)	(1, 1, 1)	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Tenemos entonces que:

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= \sum_j f_j \exp[2\pi i (hx_j + hy_j + lz_j)] \\
 &= f_{Cs^+} \exp 2\pi i (0) + f_{Cl^-} \left\{ \exp \left[2\pi i \left(\frac{-h-k-l}{2} \right) \right] + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h-k-l}{2} \right) \right] \right. \\
 &\quad + \exp \left[2\pi i \left(\frac{-h+k-l}{2} \right) \right] + \exp \left[2\pi i \left(\frac{-h-k+l}{2} \right) \right] \\
 &\quad + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h+k-l}{2} \right) \right] + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h-k+l}{2} \right) \right] \\
 &\quad \left. + \exp \left[2\pi i \left(\frac{-h+k+l}{2} \right) \right] + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

Así que:

$$\exp\{\pi i (-h - k - l)\} = \exp(-\pi i)(h + k + l).$$

$$\cos(-\pi) + i \sin \pi = -1 = -1^{h+k+l}.$$

$$\exp\{\pi i (h - k - l)\} = (-1)^{h-k-l}.$$

$$\exp\{\pi i (h - k - l)\} = (-1)^{-h+k-l}.$$

$$\exp\{\pi i (h - k - l)\} = (-1)^{-h-k+l}.$$

$$\exp\{\pi i (h - k - l)\} = (-1)^{h+k-l}.$$

$$\exp\{\pi i (h - k - l)\} = (-1)^{h-k+l}.$$

$$\exp\{\pi i (h - k - l)\} = (-1)^{-h+k+l}.$$

$$\exp\{\pi i (h - k - l)\} = (-1)^{h+k+l}.$$

Entonces se reduce a:

$$(-1)^{h+k+l} + (-1)^{h-k-l} + (-1)^{-h+k-l} + (-1)^{-h-k+l} + (-1)^{h+k-l} + (-1)^{h-k+l} + (-1)^{-h+k+l}$$

Tabla 5.- Factor de Estructura del CsCl

<i>hkl</i>	<i>F (hkl)</i>
100	$f_{Cs} - f_{Cl}$
110	$f_{Cs} + f_{Cl}$
111	$f_{Cs} - f_{Cl}$
200	$f_{Cs} + f_{Cl}$
210	$f_{Cs} - f_{Cl}$
211	$f_{Cs} + f_{Cl}$
220	$f_{Cs} + f_{Cl}$
300	$f_{Cs} - f_{Cl}$

221	$fCs - fCl$
310	$fCs + fCl$
311	$fCs - fCl$
222	$fCs + fCl$

Por lo que el factor de estructura del Cs^+Cl^- se escribe como:

$$F(hkl) = fCs^+ + fCl^-(-1)^{h+k+l}$$

Para los planos (100), (110), (111), se escriben como:

$$F(100) = fCs^+ + fCl^-(-1)^1 = fCs^+ - Cl^-.$$

$$F(110) = fCs^+ + fCl^-(-1)^2 = fCs^+ + Cl^-.$$

$$F(111) = fCs^+ + fCl^-(-1)^3 = fCs^+ - Cl^-.$$

Todas las reflexiones están presentes en el factor de estructura, en la suma del factor de dispersión atómica cuando $h + k + l = 2n$ o sea un numero par, y es una diferencia cuando $h + k + l = 2n + 1$ es impar.

Por tanto el tipo de red es una red primitiva, esto quiere decir que el Cloruro de Cesio forma una estructura cubica primitiva (Fig. 20)

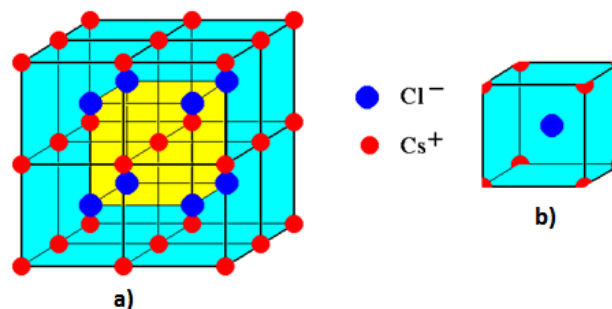


Figura 18.- a) Estructura del CsCl, b)Celda Unitaria del CsCl

II.5 Estructura del Diamante

Los métodos en los que la difracción de Rayos X ayuda a determinar la estructura del cristal. El método fotográfico de Laue, implica una referencia en cada punto de la fotografía que es propia del plano de reflexión dentro del cristal, esto nos da la información de la posición de los planos y el número relativo de los átomos que estos contienen.

El método que se basa en la refracción de Rayos X de una longitud de onda conocida como “ λ ” son reflejadas por un conjunto de planos paralelos del cristal a un ángulo “ θ ”, que cumplen la relación $n\lambda = 2d \sin \theta$, donde d es la distancia entre planos sucesivos, θ es el ángulo que forma el rayo incidente con el rayo reflejado con respecto a los planos, y n es un número que en la práctica su valor va de uno a cinco.

Los métodos de Laue (fotográfico y el de difracción de Rayos X) nos van a dar la información y el análisis de la estructura del diamante.

El diamante es un cristal que se ha investigado por estos dos métodos, porque se tiene que su composición es solamente por un tipo de átomos, y otra razón es porque sus propiedades cristalográficas indican que posee una estructura bastante simple.

En el espectro que se presenta (artículo The structure of the Diamond) By W. H. Bragg, M. A., F. R. S., Cavendish Professor of physics in the university of Leeds, and W. L. Bragg, B. A., Trinity College, Cambridge. (1913)). Para la cara (111); muestra dos picos marcados en R_1, r_1 y constituyen el espectro de primer orden y los ángulos en que ocurren las difracciones. También muestra un espectro de segundo orden. El de tercer orden denotado por R_3, r_3 ; posteriormente una línea más fuerte para el de cuarto orden R_4 y el de quinto orden R_5 . Los ángulos de reflexión,

se muestran los ángulos para R_1, R_3, R_4, R_5 , son los valores 0.1456, 0.4425, 0.5941, 0.7449. Dividiendo los por 1, 3, 4, 5, respectivamente, se tiene que tienden a un valor máximo el cual se puede observar que tiende al valor de 0.1495. Por otra parte se puede calcular la distancia entre los planos con respecto al origen y al plano (111), entonces tenemos que:

$$\lambda = 2d \sin \theta, 0.607 \times 10^{-8} = 2d * 0.1495, \text{ donde despejando } d \text{ se obtiene:}$$

$$d = 2.03 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

La estructura de cristales cúbicos no se puede obtener por estos métodos, sino que debemos considerar y derivarlos a partir de una red centrada en la cara (fig. 21): así que los centros que son efectivos y que causan la reflexión de los rayos X, ocupan las posiciones en cada esquina de la red y uno en medio de cada cara de la red cubica. En esta red hay una contribución de la reflexión producida por cuatro átomos, los que corresponde a

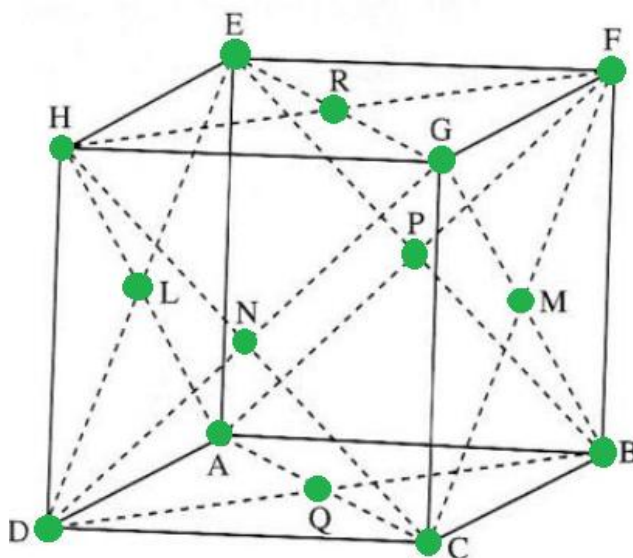


Figura 19.- Sistema del diamante Red Cubica Centrada en la Cara.

$8 \left(\frac{1}{8}\right) = 1$ de los átomos de las esquinas, mas $6 \left(\frac{1}{2}\right) = 3$ de los átomos de los centros de las caras, como la estructura del diamante está representada por dos redes cubicas interpenetrados con un desplazamiento sobre la diagonal de $\frac{1}{4}$ de la longitud de la celda unitaria. Entonces las características de las reflexiones son:

Tomemos los puntos $ABCDEFGH$ del cubo (fig. 21). Hay centros efectivos en las esquinas y en L, M, N, P, Q, R , que son los puntos medios de las caras del cubo. La longitud del lado del cubo es $2a$, los planos que son paralelos a la cara del

cubo donde se presentan las reflexiones, llamemos los planos (100), están espaciados regularmente, la distancia de planos a planos es a . Todos los planos tienen los mismos números de centros.

Los planos (110), del que un tipo de estos planos es que pasa por los puntos $ACGE$, tienen un espaciamiento regular de una distancia $a/\sqrt{2}$, y también tienen igual número de centros.

Los planos (111), de este tipo de planos pasan por los puntos EDB, HCF , están espaciados a una distancia regular de $2a/\sqrt{3}$, y son similares unas a otras.

En el llamado caso normal, uno de esos conjuntos de planos da una serie del espectro que disminuye rápidamente en intensidad de órdenes bajos a altos.

El espaciamiento relativo del espectro dado por este conjunto de planos se muestra en la figura 22.

Donde el espectro de los planos (100) se supone que ocurre en los valores del “sin θ ” proporcionales a 1, 2, 3,... se sigue que para los planos (110) da un espectro en 1.414, 2.828, 4.242,... y para los planos (111) en 0.866, 1.732, 2.598,... da la posición del primer espectro de los planos (111) que es una peculiaridad de la red centrada en la cara. Si los centros efectivos estuvieran solo en las esquinas de un cubo cuya longitud del lado del cubo era a , el espacio entre el conjunto de los tres planos debe ser

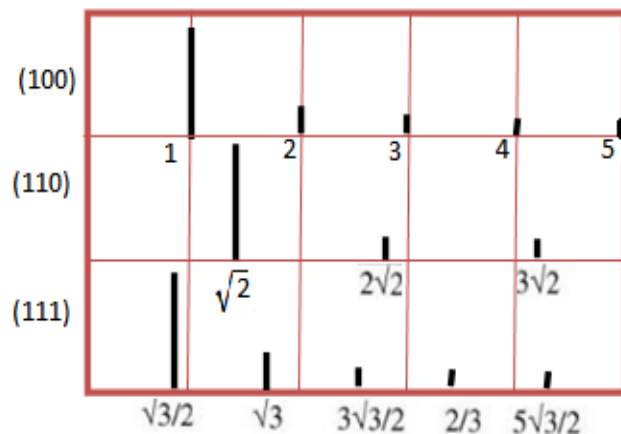


Figura 20.- Espectro de una red centrada en la cara.

a , $a/\sqrt{2}$, y $a/\sqrt{3}$, y el conjunto de los tres espectros deben ocurrir en 1, 2, 3; $\sqrt{2}$, $1/\sqrt{2}$, $3/\sqrt{3}$; $\sqrt{3}$, $2/\sqrt{3}$, $3/\sqrt{3}$.

Considerando el caso del diamante, el espectro dado por los planos (111), (fig. 23), se determina el numero de átomos de carbón en el cubo elemental de lado $2a$. Supongamos que hay cuatro átomos de carbón en cada cubo, haciendo la red centrada en la cara, la densidad del diamante es 3.51, y el peso de cada átomo es 12 veces el peso de cada átomo de hidrogeno ó $(12)(1.64 \times 10^{-24})$

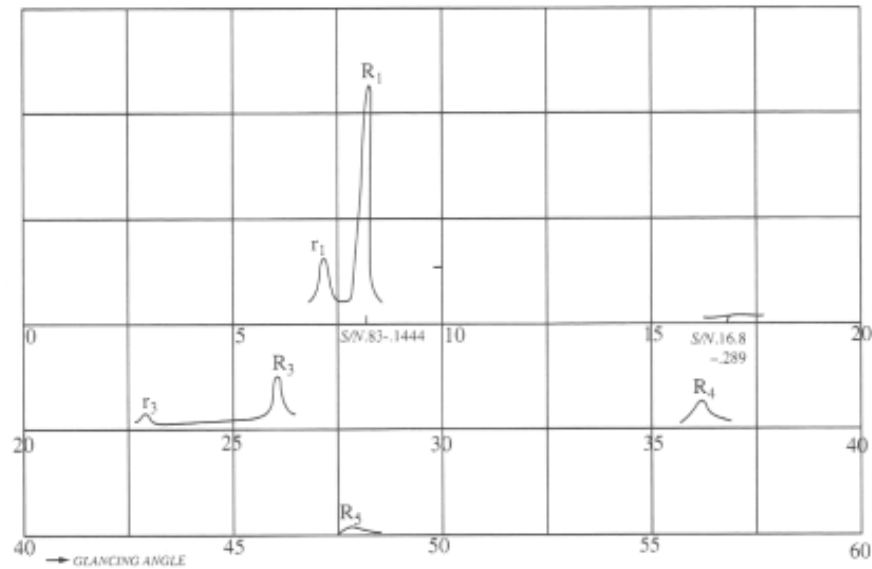


Figura 21.- Espectro del diamante dado por los planos (111)

El volumen del cubo entonces es:

$$\frac{(4)(12)(1.64 \times 10^{-24})}{3.51} = 22.4 \times 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

La longitud de cada lado sera entonces:

$$\sqrt[3]{22.4 \times 10^{-24}} = 2.82 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

La distancia entre planos (111) consecutivos

$$= 2a/\sqrt{3} = 1.63 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Ahora el valor experimental que se toma como el valor correcto es 2.03×10^{-8} . Estos dos números son muy cercanos en la razón de $1:\sqrt[3]{2}$. De aquí es claro que debemos poner ocho átomos de carbón y no cuatro en el cubo elemental; entonces se obtiene que $2a/\sqrt{3} = 2.05 \times 10^{-8} \text{ cm.}$, que es más cercano en el valor experimental.

El valor de $2a$ es $3.55 \times 10^{-8} \text{ cm.}$

Tenemos así que los cuatro átomos de carbón que asignamos al cubo elemental en esta forma no interfieren con las características de la red centrada en la cara.

Así que la ausencia del espectro de segundo orden nos ayuda a interpretar este fenómeno, si tenemos los planos apartados a una distancia $2.03 \times 10^{-8} \text{ cm.}$, hay otros planos dividiendo la distancia entre el primer conjunto en una razón 1:3.

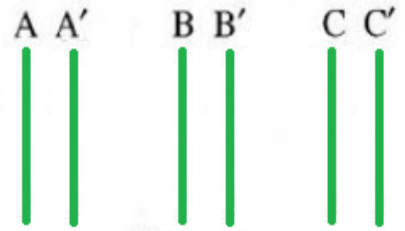


Figura 22. Planos simples y paralelos.

En efecto debe ser paralelo y planos simples como en la figura 24. Así los espacios son $AA' = A'B/3$,

de la misma manera con los demás puntos. Si las ondas que inciden con un ángulo θ en el sistema ABC, son reflejados en un espectro de segundo orden tenemos: $2\lambda = 2AB \sin \theta$.

Los planos $A'B'C'$, reflejan exactamente la radiación similar al del primer paso, por una diferencia de fase de las ondas reflejadas desde A y A' es $\lambda/2$.

En consecuencia los cuatro átomos que tenemos a nuestra disposición es hacer unos nuevos planos paralelos (111) a los viejos y relacionarlos con $A'B'C'$ a ABC, considerando lo útil de este arreglo pues siendo cuatro el número de lugares

ocupados en el cubo, se multiplica por cuatro donde se encuentran los otros cubos, así que ponemos en los centros de cuatro de los ocho cubos más pequeños en que el cubo principal se dividió, encontramos que los espacios de cada centro a los dos planos (111) en cada lado de este son respectivamente $a/2\sqrt{3}$ y $\frac{1}{2}(a\sqrt{3})$, donde "a" es la longitud del lado de uno de los ocho cubos más pequeños. Por simetría del arreglo es necesario poner los cuatro centros de los cubos pequeños que están en contacto unos con otros: por ejemplo los cubos en las esquinas A, C, H y F del cubo grande. Haciendo este arreglo para todos los cubos que se toman ahora como unidad y con la disposición de los átomos se obtienen las siguientes características:

- 1) Ellos están arreglados de manera similar en planos paralelos espaciados alternativamente a las distancias $a/2\sqrt{3}$ y $a\sqrt{3}/2$, en el caso del diamante $0.508 \times 10^{-8} \text{ cm}$. y $1.522 \times 10^{-8} \text{ cm}$: la suma de estas distancias es $2.03 \times 10^{-8} \text{ m}$. que ya había sido obtenida.
- 2) La densidad tiene un valor correcto.
- 3) No hay un espectro de segundo orden en la reflexión de los planos (111).

Representar esta estructura en general no es fácil, pero si se definen las posiciones de los átomos, se reajusta la posición de los átomos de tal manera que sea ahora fácil de identificar que cada átomo de carbón, de la figura 24, tiene cuatro vecinos a una distancia igual a $a\sqrt{3}/2 = 1.522 \times 10^{-8} \text{ cm}$., con una orientación respecto a las direcciones que son paralelos a los cuatro diagonales del cubo. Por ejemplo; el átomo en el centro del cubo pequeño "abcdefgh" (fig. 25), tenemos que en este cubo hay cuatro átomos en las esquinas del cubo P, Q, R, S de los cuatro pequeños cubos, y de la misma manera para cada átomo restante. Toda la estructura de los cubos y ejes rectangulares, dejan solo un diseño donde no entran elementos sino una longitud y cuatro direcciones igualmente inclinadas unas a otras. En la figura 26 y 27 se muestran las características de un modelo visto desde diferentes perspectivas.

Cuando en el modelo es visto desde un ángulo recto a la diagonal del cubo como en la figura 26, los planos (111) se ven de lado, y al espacio 1:3 es claro. La unión de cada átomo de carbón a cuatro vecinos es una forma perfectamente simétrica, es de esperarse debido a la tetra valencia del carbón, ligando seis átomos de carbón en un anillo es también parte de la estructura.

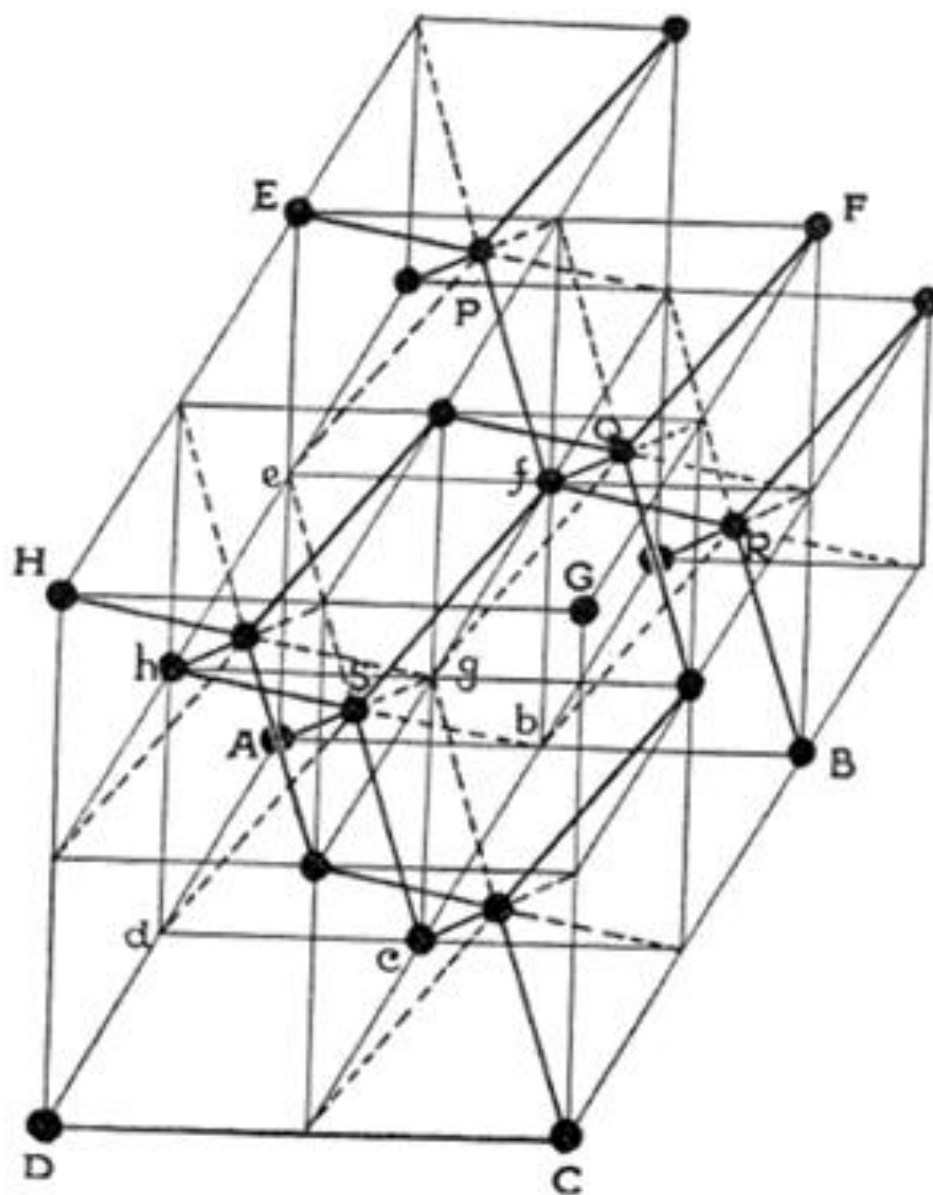


Figura 23. Átomo en el centro del cubo.

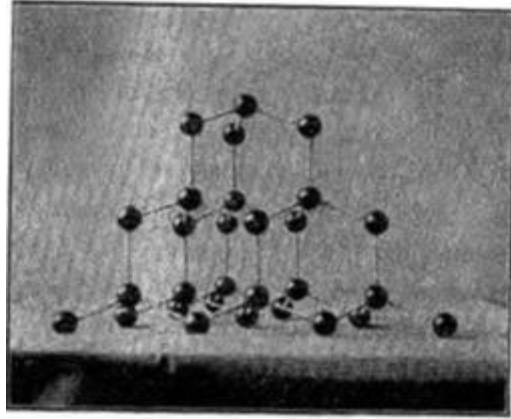


Figura 24.- vista perpendicular al eje (111)

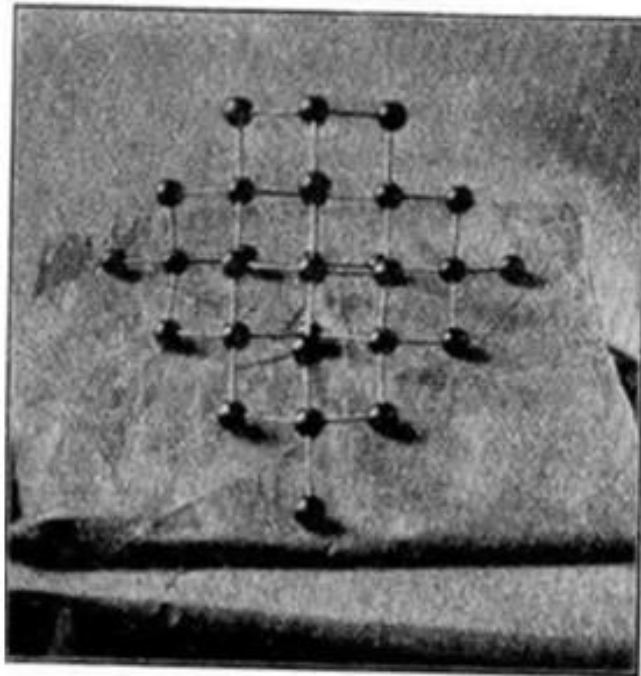


Figura 25.- El plano (110) es vertical y horizontal.

Continuamos con el análisis del espectro reflejado por el conjunto de los otros planos. El método fotográfico de Laue descrito un poco más adelante, el espectrómetro de rayos X va a dar las reflexiones de los planos (110) ó (100).

Si para los cuatro átomos de carbón que se colocan en los centros de los cuatro de los ocho cubos más pequeños, todos en los planos (110), con un espaciamiento de $a/\sqrt{2}$ ó $1.25 \times 10^{-8} \text{cm.}$, esto nos da un primer ángulo en que ocurre la reflexión, así que:

$$\sin^{-1} \frac{0.607 \times 10^{-8}}{2.5 \times 10^{-8}} = 14.15^\circ,$$

el valor experimental es 14.35° , El máximo valor del espectro del más alto orden ocurre en 29.3° y 47.2° , el valor de los tres ángulos son 0.2478, 0.4894, 0.7325 son cercanos a la relación 1:2:3.

Por otra parte para los planos (100) el espectro se obtiene cuando reemplazamos los cuatro átomos a los centros de los cuatro cubos más pequeños, con una distancia interplanar de $a/\sqrt{2}$ ó $0.885 \times 10^{-8} \text{ cm}$. El primer ángulo es:

$$\sin^{-1} \frac{0.607 \times 10^{-8} \text{ cm.}}{1.77 \times 10^{-8} \text{ cm.}} = \sin^{-1} 0.343 = 20.0^\circ$$

El primer espectro desaparece para los planos (100), así que todos los órdenes impares desaparecen.

Los espectros aparecen en 20.3° y 43.8° , los senos de estos ángulos son 0.3469 y 0.6921, los cuales son más intensos que el anterior.

Los resultados para los tres espectros se muestran en la figura 28 que se compara con la figura 22. Por razones de similitud en las estructuras se comparan los efectos de las reflexiones

del diamante con la zincblenda, pues tiene en los planos (111) alternativamente átomos de zinc y átomos de azufre solamente. Los átomos de zinc se colocan en la esquina del cubo y en el centro de cada cara, los átomos de azufre se

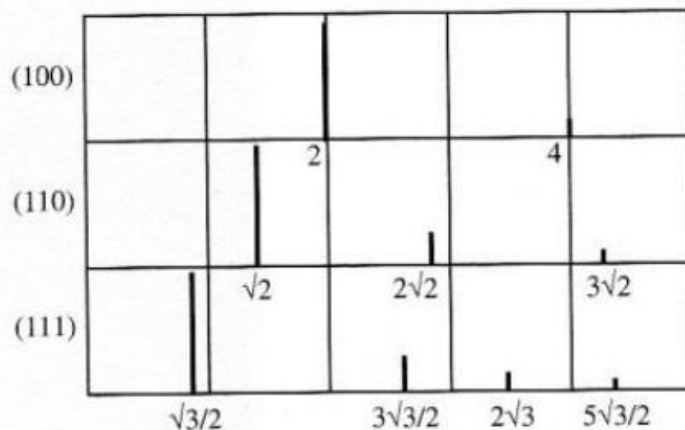


Figura 26.- Espectro de la estructura del diamante.

colocan en cuatro de los ocho centros de los cubos más pequeños. Los planos (100), como los planos (111), contienen alternativamente átomos de zinc y azufre. Esa alternancia de átomos muestra como se modifica la forma de varios espectros y están dentro de redes centradas en la cara figura 22 y las formas del diamante figura 28.

El primer espectro para los planos (100) del diamante no está completamente ausente pero es más pequeño que el segundo, de la misma manera para los planos (111), su segundo espectro es más pequeño incluso que el tercero.

El espectro de la zincblenda se muestra en la figura 29, la posición del espectro está de acuerdo con el experimental y se puede calcular del conocimiento de la densidad del cristal, el peso de la molécula ZnS, y la longitud de onda empleada. Debido a la alternancia de los átomos de zinc y azufre los planos (111) no están igualmente espaciados, el cristal pierde simetría sobre un eje perpendicular al plano, esto es llega a ser hemihedral, y adquiere polaridad.

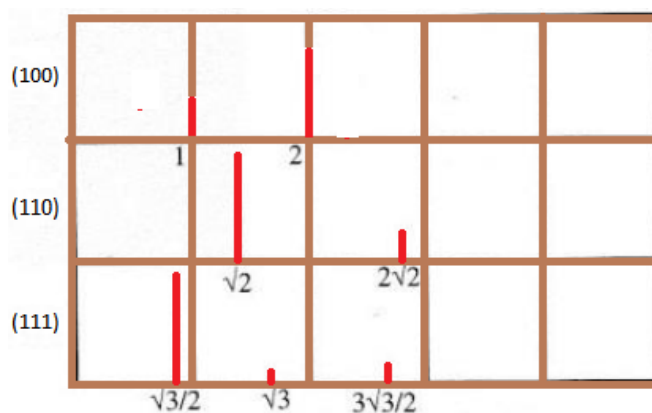


Figura 27.- Espectro de Zincblenda.

El método fotográfico de Laue del diamante se tomó la fotografía de una sección como un corte paralelo al plano (111) como en la figura 30, con un arreglo original de Laue, la distancia a la placa fotográfica es 1.80cm y el tiempo de exposición fue de cuatro horas. La simetría de la figura 30 prueba una orientación que fue obtenida con una aproximación muy cercana.

En la figura 31 se muestra la proyección estereográfica de estos patrones, los puntos brillantes de la fotografía están representados en el diagrama por puntos de magnitudes correspondientes, y varios círculos, cada uno pasa a través de los puntos reflejados por los planos de una zona. Los índices que están cercanos a los puntos son los índices de Miller de los planos que reflejan esos puntos, los planos son referidos a tres ejes formando 60° con cada uno de ellos como en el caso de la zincblenda y fluroespatos. Imaginemos un cubo con una esquina en el diamante y la longitud de la diagonal del cubo paralelo a la incidencia de los rayos, los tres lados del cubo están representados en la placa fotográfica en los puntos marcados por X, Y, Z, el punto 110 es entonces reflejado en la cara del cubo, que en la placa esta en X, Y, siendo el plano (110) que corresponde a los índices de la cara del cubo referido a los ejes empleados.



Figura 28.- Fotografía de un corte paralelo al plano (111), con el método de Laue del Diamante.

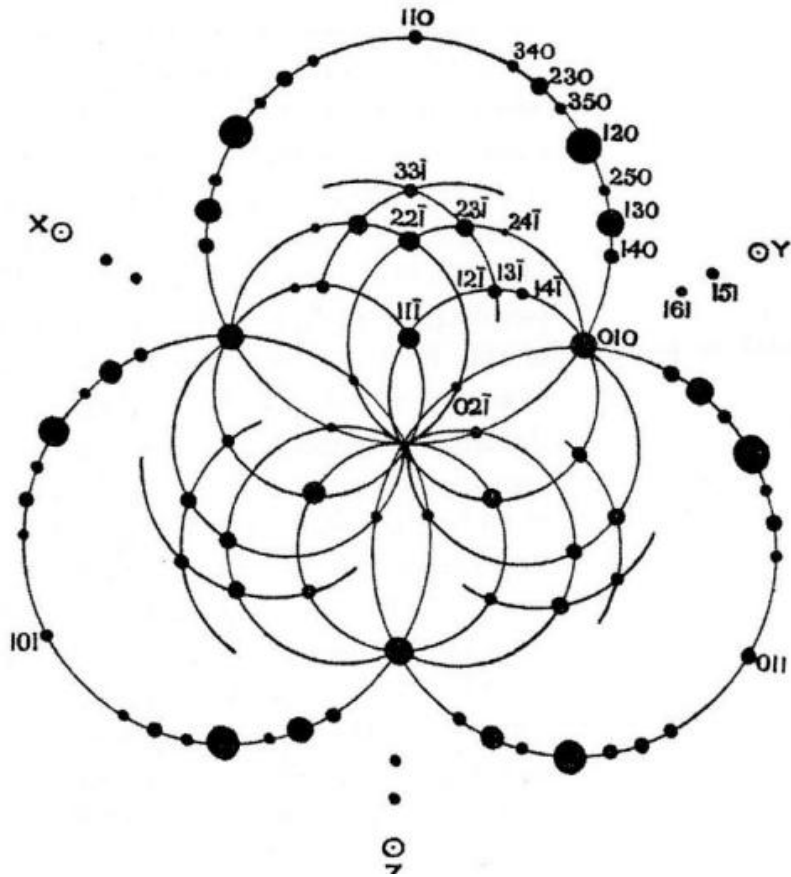


Figura 29.- Proyección estereográfica del diamante

El análisis de la fotografía está de acuerdo con la estructura asignada al diamante en el resultado de los experimentos de reflexión. Consideremos los tres espacios de redes cubicas, donde tienen los puntos en las esquinas del cubo y en los centros de las caras del cubo.

Sea el espacio de la red referida como los tres ejes que son las diagonales de las caras del cubo que se unen en una esquina, las coordenadas de cualquier punto del sistema puede escribirse como:

$$pc, qc, rc$$

Donde p, q, r son números enteros, positivos ó negativos, y c es el valor de la diagonal sobre dos del cuadrado de lado $2a$.

En los ejes escogidos, la serie de puntos que caen en los tres círculos en el diagrama culminan en los puntos 110, 101, 011, dan evidencia de la mayor importancia de las diagonales de las caras del cubo como ejes.

Entonces es claro que un análisis simple de este patrón puede hacerse si los planos se refieren a los ejes de la red cubica centrada en la cara. Sin embargo los patrones son más complejos, hay puntos reflejados por los planos $(11\bar{1})$, (131) , (141) y $(22\bar{1})$, $(02\bar{1})$ y ninguno en el plano $(12\bar{1})$ de la figura 31. En el caso de la zincblenda y fluorespatos no ocurren complicaciones de este tipo, aunque tienen átomos más ligeros de azufre y flúor, estos afectan más el patrón de difracción de los arreglos de redes de átomos pesados de zinc y calcio, así que, si solo tenemos de carbón, el patrón no es el mismo que para la zincblenda y los fluorespatos. , entonces se llega a la conclusión de que los átomos de carbón no tienen el mismo arreglo de un espacio de una sola red.

Una explicación simple del patrón de difracción, es mediante puntos situados en dos redes centradas en la cara en un espacio interpenetrado. Estas redes se sitúan en una respecto a otra, llamémosla A y B, cada punto de la red B están rodeados simétricamente por cuatro puntos de la red A, en un arreglo tetraédrico y viceversa, como en la figura 25.

Sea la red A referida a las diagonales del cubo como ejes, entonces todos los puntos de esta red tienen índices:

$$pc, qc, rc.$$

Con p, q, r , son cualquier números enteros.

La red B tiene una posición si se considera que la red A sufre una traslación a lo largo del eje trigonal que esta a lo largo de la diagonal, ambos del paralelepípedo elemental y del cubo, la traslación es de un cuarto de la longitud de la diagonal. Entonces los puntos de la red B tienen coordenadas:

$$\left(p + \frac{1}{4}\right)c, \left(q + \frac{1}{4}\right)c, \left(r + \frac{1}{4}\right)c.$$

Los planos de la red A que tiene índices de Miller $\left(p + \frac{1}{4}\right)$ está dado por:

$$lx + my + nz = pc$$

Donde p es cualquier número entero. Los planos correspondientes a la red B esta dado por:

$$l\left(x - \frac{1}{4}c\right) + m\left(y - \frac{1}{4}c\right) + n\left(z - \frac{1}{4}c\right) = Qc, \quad \text{ó}$$

$$lx + my + nz = \left(Q + \frac{l + m + n}{4}\right)c.$$

Cuando se considera por los dos planos, los índices (lmn) juntos, se tienen los casos:

- 1) Si (lmn) es un múltiplo de cuatro, los planos de la red B coinciden con los de la red A, ambas redes están dados por: $lx + my + nz = \text{algún número } x$, un ejemplo para este caso es el plano $(1\bar{1}0)$ ó (130) .
- 2) Si $l + m + n$ es un múltiplo de dos, pero no de cuatro, los planos de la red A están dados por $lx + my + nz = pc$, y entonces con un corrimiento de un medio entre los planos de la red A. Ejemplos: los planos tales como (110) ó $(12\bar{1})$.
- 3) Si $l + m + n$ impar, las ecuaciones de los planos son:

$$lx + my + nz = pc, \quad y \quad lx + my + nz = \left(p + \frac{1}{4}c\right), \quad \text{ó} \quad lx + my + nz = \left(p - \frac{1}{4}c\right)$$

Los planos ocurren en pares, de tal manera que dos planos de un par están separados por un cuarto de la distancia entre los pares sucesivos.

Ejemplos: las caras del octaedro (100), (010), (001) y (111).

Ahora bien la diferencia entre los planos (11 $\bar{1}$) y (131), de un lado y (12 $\bar{1}$) en el otro lado. Los planos (12 $\bar{1}$) de una red solo darán una probabilidad de una reflexión fuerte de una parte del espectro de rayos X en que hubo una gran cantidad de energía, pero la presencia del desplazamiento de un medio entre ellos con respecto a planos de otra red ($1 + 2 - 1 = 2$) anula su efecto.

Por otra parte, los planos (13 $\bar{1}$) y (11 $\bar{1}$) ahora ocurren en pares, la longitud de onda reflejada por ellos es la misma como si fuera de una sola red.

Los índices de los planos que producen la reflexión, en un número que es proporcional a ellos, entonces se tiene que $l + m + n$ también es un número impar ó un múltiplo de cuatro; de hecho, el patrón de difracción observado es el espectro del sistema puntual, que diferencia los planos en esos tres casos.

Un análisis más completo del patrón de difracción es de poco interés, en este análisis porque las posiciones de los picos de reflexión ofrecen un método mucho más simple del análisis de la estructura. Así que la difracción es causada por un sistema puntual como un espacio de red, además las traslaciones y rotaciones son necesarias para obtener un sistema auto consistente, esto le da un interés especial al método fotográfico.

Capítulo III

Adquisición y

Procesamiento de Datos.

III.1 Adquisición de Datos.

La adquisición de los datos se realizó por medio del equipo de Difracción de Rayos X, modelo D8-DISCOVER (Fig.32), que se encuentra en el laboratorio de dispositivos semiconductores de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, del cual el Dr. Javier Martínez Juárez es responsable.

Se analizaron más de 10 muestras con el equipo de Difracción de Rayos X, pero para fines de este trabajo solo nos enfocamos en 2 muestras, que según nuestro criterio son las que muestran mejor claridad en los planos de la estructura cristalina, y obtuvimos los resultados del Diamante, de la base de datos del mismo.

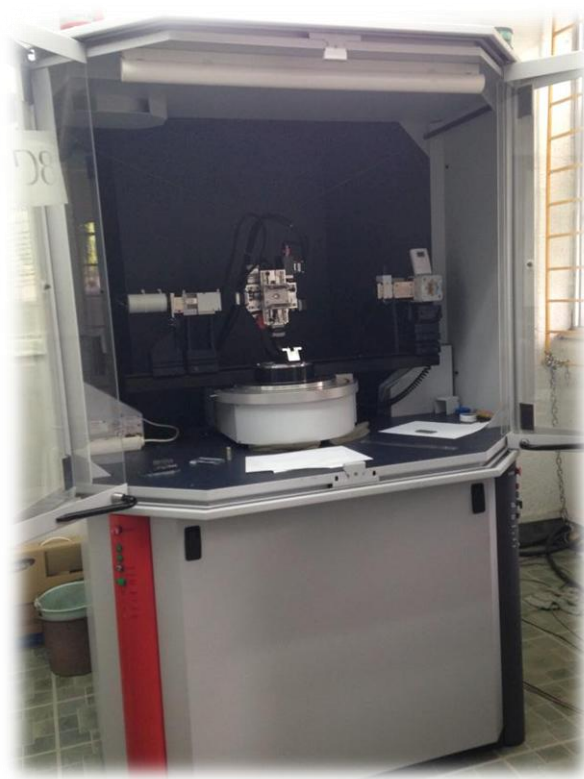


Figura 32.- Fotografía del equipo D8-DISCOVER (equipo de difracción de rayos X)

En este capítulo se analizarán las dos muestras obtenidas que son de Halita ó sal común (NaCl), Azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y Diamante (C).

III.1.1 Características Principales del Equipo.

El equipo cuenta con las siguientes características (Fig. 33):

- A) Base del Goniómetro
- B) Emisor de Rayos X
- C) Receptor de Rayos X
- D) Placa donde se coloca la muestra.

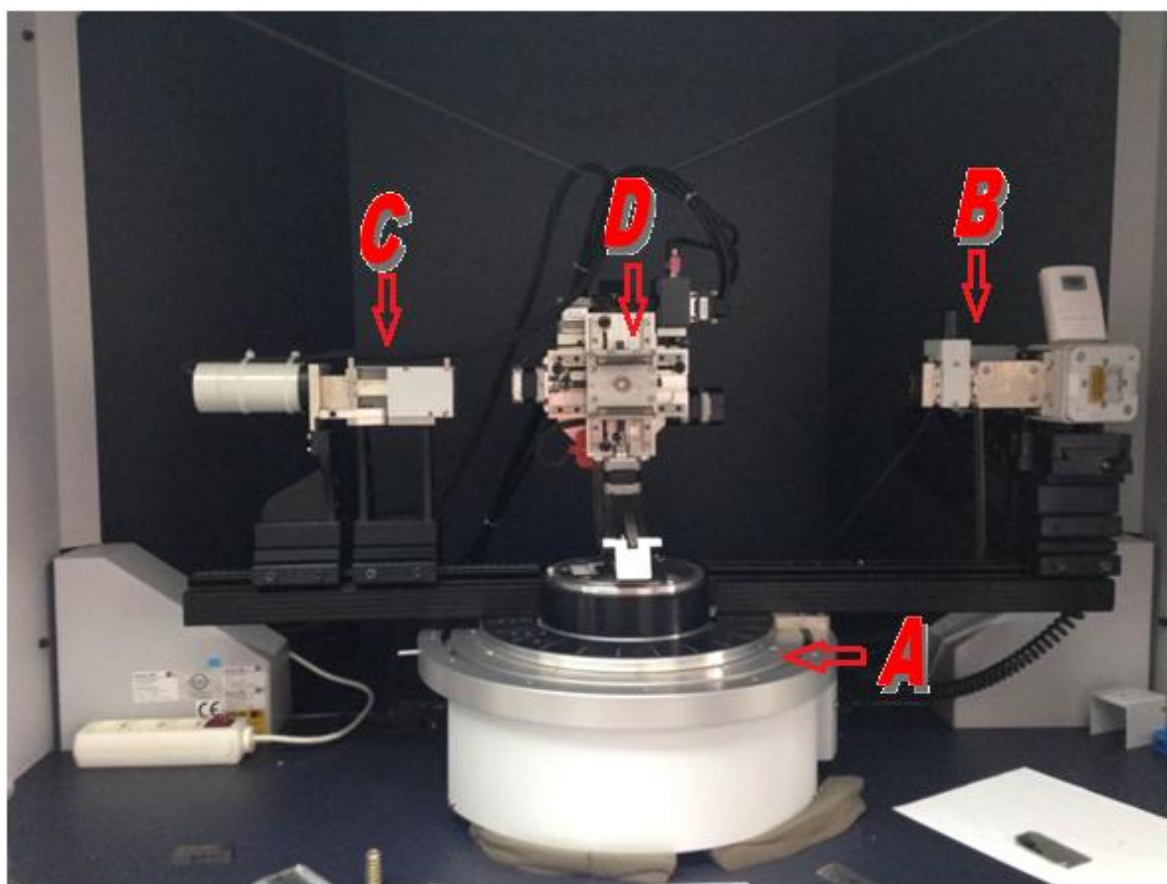


Figura 33.- Partes fundamentales del equipo D8-DISCOVER.

III.2 Características Principales de las Muestras.

III.2.1 Azurita.

La Azurita (fig. 34) pertenece al grupo de los minerales carbonatados.

- ☒ Su fórmula química es $Cu_3(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (Carbonato doble de cobre Hidratado).
- ☒ Su porcentaje es en promedio: 69.2% Cobre (Cu), 25.6% Dióxido de carbono (CO_2) y 5.2% agua (H_2O).
- ☒ Sistema cristalográfico: Monoclínico.
- ☒ Dureza: 3.5 a 4
- ☒ Peso específico o densidad: 3.8 g/cm³
- ☒ Crucero: Perfecto.
- ☒ Fractura: Concoidea.
- ☒ Lustre: Vítreo o mate.
- ☒ Transparencia: Translúcida a opaca, transparente en cristales muy finos.
- ☒ Hábito: Cristales tabulares o prismáticos, concreciones,
- ☒ Color: Azul marino- azul oscuro
- ☒ Raya: Azul claro
- ☒ Se encuentra en depósitos de cobre expuestos a la intemperie.
- ☒ Efervescencia: ácido clorhídrico (HCl) diluido en frío al 10%, dando solución en color azul.
- ☒ Es soluble en NH_3 (Amoniaco).
- ☒ Ambiente de formación: Se forma en zonas de oxidación de sulfuros de cobre enclavados en calizas, junto con malaquita y limonita.
- ☒ Al calentarla, la azurita se descompone, pierde el CO_2 y el agua, y sólo queda de ella un polvo negro, que es óxido de cobre.

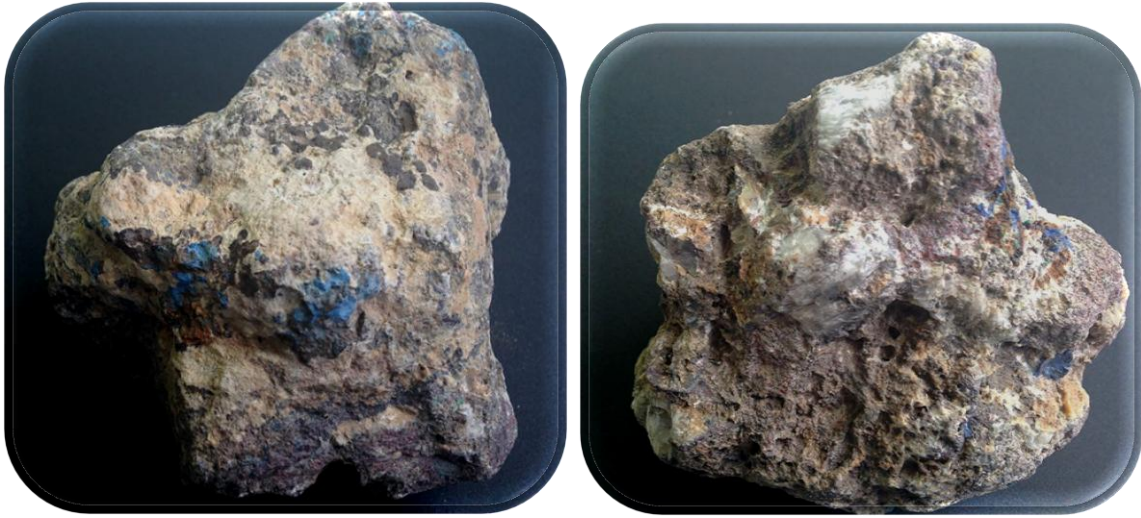


Figura 34.- Muestra original de Azurita.

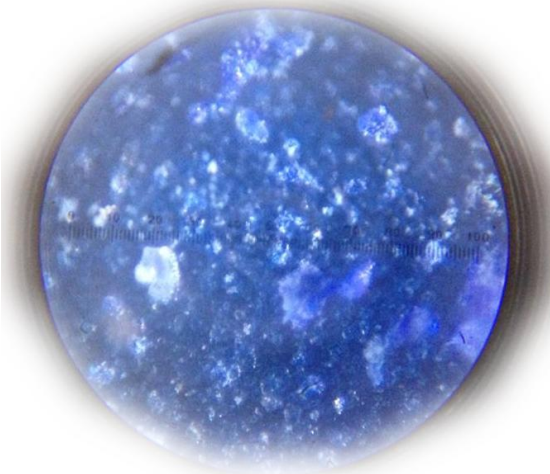


Figura 35.- Muestra de azurita vista al microscopio.



Figura 36.- Polvo de azurita en tamiz de 200, montada en cinta especial y en vidrio.

III.2.2 Halita.

- ☒ La Halita (Fig.37), se encuentra en el grupo de los Halogenuros (productores de sal).
- ☒ Fórmula química: NaCl.
- ☒ Sistema: cúbico.
- ☒ Contiene 39.3% de Sodio (Na) y el 60.7% Cloro (Cl), a veces con impurezas de sulfatos y cloruros de magnesio y calcio.
- ☒ Habito: cúbico, octaédrico.
- ☒ Origen: sedimentario.
- ☒ Dureza: 2 a 2.5
- ☒ Peso específico: 2.1gr/cm³
- ☒ Crucero: Perfecto.
- ☒ Tenacidad: Quebradizo.
- ☒ Lustre: Vítreo a Perlino.
- ☒ Color: blanco, transparente a incoloro, a veces azul, amarillo o rosado, cuando contiene impurezas.
- ☒ Raya: blanca.
- ☒ Se encuentra en depósitos asociados con Yeso, Anhidrita, Dolomita, Arcilla, en rocas sedimentarias de todas las edades, “sal de espuma”.
- ☒ Se puede encontrar por disolución en océanos y lagos salinos, se obtiene por evaporación de las aguas salinas. El principal ambiente de formación de la halita, es el sedimentario de tipo evaporítico. Éste se genera por la evaporación progresiva de aguas ricas en sulfatos y cloruros, que proceden principalmente de ambientes marinos con circulación de aguas restringidas y sometidos a un clima cálido y seco.



Figura 37.- Muestra original de Halita (Sal de Grano)

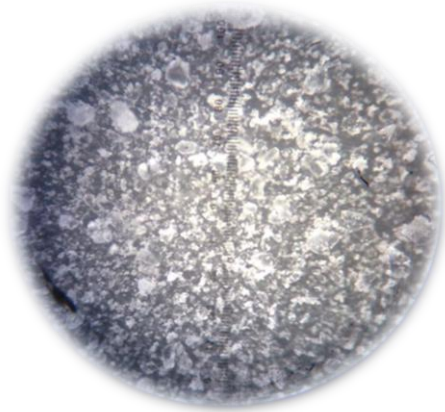


Figura 38.- Muestra de Halita vista al microscopio.

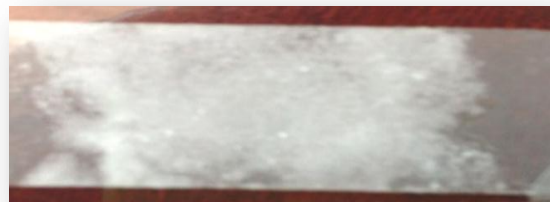


Figura 39.- Muestra de Halita montada en vidrio con cinta especial, hecha en tamiz de 200.

III.2.3 Diamante

- ☒ Composición química: Carbono puro (C), (Fig. 40).
- ☒ Dureza: 10
- ☒ Densidad: 3.51 a 3.53 gr/cm³
- ☒ Crucero: Perfecto
- ☒ Color: Típicamente amarillo, marrón o gris a incoloro. Menos frecuente azul, verde, negro, blanco translúcido, rosado, violeta, anaranjado, púrpura y rojo
- ☒ Raya: incolora.
- ☒ Lustre: adamantino.
- ☒ Fractura: concoide.
- ☒ Sistema: isométrico- hexoctaédrico.
- ☒ Tiene la más alta dureza y conductividad térmica de todos los materiales naturales conocidos.
- ☒ Si tiene estructura perfecta el diamante es transparente.
- ☒ Se forma bajo superficie entre 140-190km.
- ☒ Temperatura entre 900°C-1300°C.
- ☒ Presión: 45-60 Kilobares (450-600 veces la presión atmosférica).
- ☒ Aparece en kimberlitas ó Lamproitas.
- ☒ La roca portadora de diamantes es llevada cerca a la superficie a través de erupciones volcánicas de origen profundo.



Figura 40.- Diamante azulado, encontrado en la mina de Cullinan en Sudáfrica.

En el caso de este mineral no fue posible el obtener una muestra, por lo que solo se obtuvieron tanto los graficos como su correspondiente ficha de la base de datos existente en el programa “ EVA ” que se mostraran mas adelante.

III.3 Procesamiento de Datos.

Al montar las muestras en el equipo, los datos se guardan en el programa “DIFFRAC plus XRD” (fig. 41). De este programa se controla el equipo, aquí se modifica la velocidad con la que va a analizar las muestras, ya que para una muestra, la medición se puede hacer en unas cuantas horas o en varios días, todo dependerá de la precisión para el análisis de la muestra.

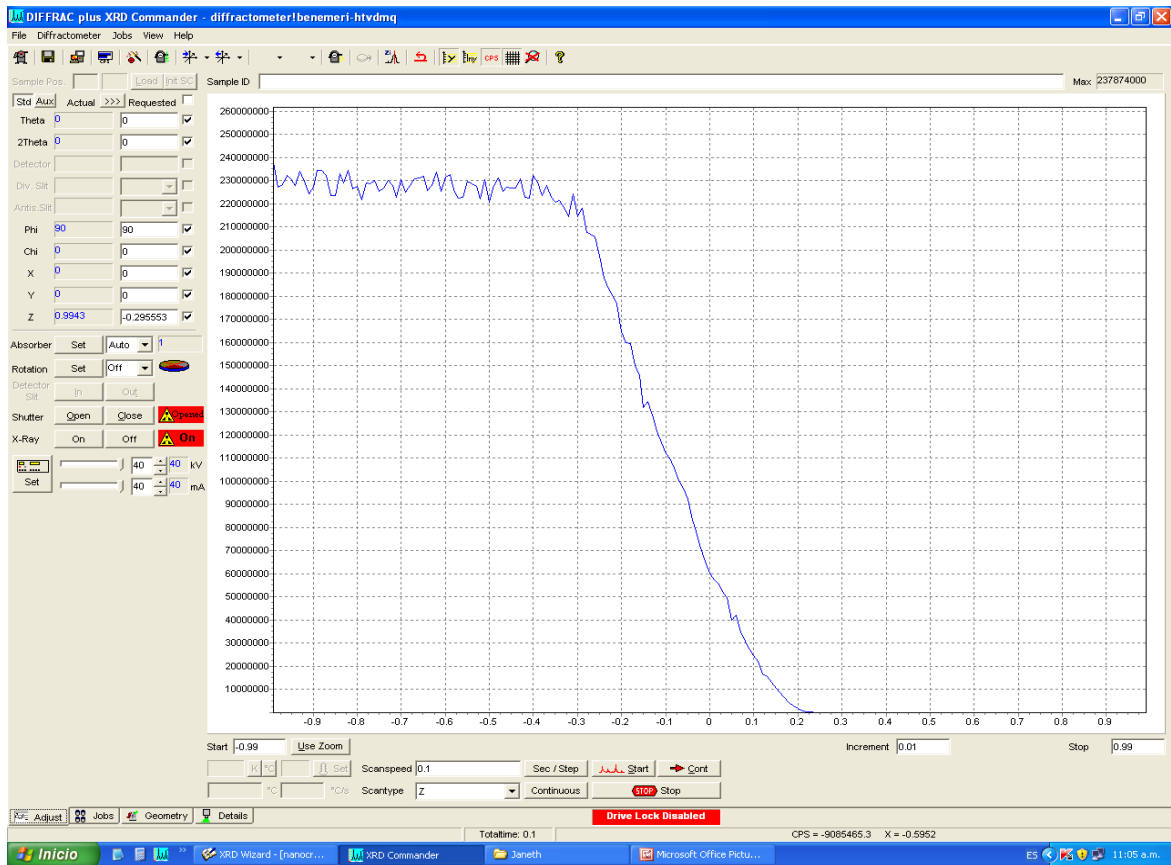


Figura 41.- Ventana del programa “DIFFRAC plus XRD” en el que se muestra cómo se va haciendo la medición.

Posteriormente el difractograma es procesado en el programa “EVA” en el cual se conocerá el contenido mineral de la muestra así como su estructura cristalina, y los planos de difracción.

El procesamiento de los datos es un paso relativamente sencillo y muy práctico. Todo se hace desde el programa EVA. Se abre el difractograma (obtenido directamente con el equipo D8-DISCOVER) se seleccionan los elementos químicos que probablemente puede contener nuestra muestra, esto se hace con una ventana llamada *Search/match*, que muestra la tabla periódica (fig. 42), en la cual se seleccionan cada uno de los elementos que se estime contenga la muestra, en caso de que se desconosca completamente que tipo de elementos puedan estar presentes en la muestra se puede seleccionar toda la tabla periódica e ir descartando elemento a elemento. Para este paso la tabla cuenta con tres diferentes colores, el color gris que quiere decir que está apagado, el color vino muestra que es un posible elemento que puede contener nuestra muestra y el verde es utilizado cuando estamos seguros que tiene dicho elemento.

Con esto automáticamente se abre otra ventana llamada ToolBox (fig. 43) la cual nos va a mostrar los elementos que tienen relación con la muestra analizada, en ocasiones nos arroja más de una opción, pero de todas estas se elige la que más se ajuste a nuestra gráfica y en cada elemento que nos arroja el programa nos indica que porcentaje de correspondencia tiene con la muestra.

El análisis de la muestra puede llegar a complicarse, debido al gran contenido de diferentes minerales que ésta pueda presentar, por lo que sería adecuado llegar con alguna información suplementaria que ayude a descartar la presencia de ciertos elementos químicos.

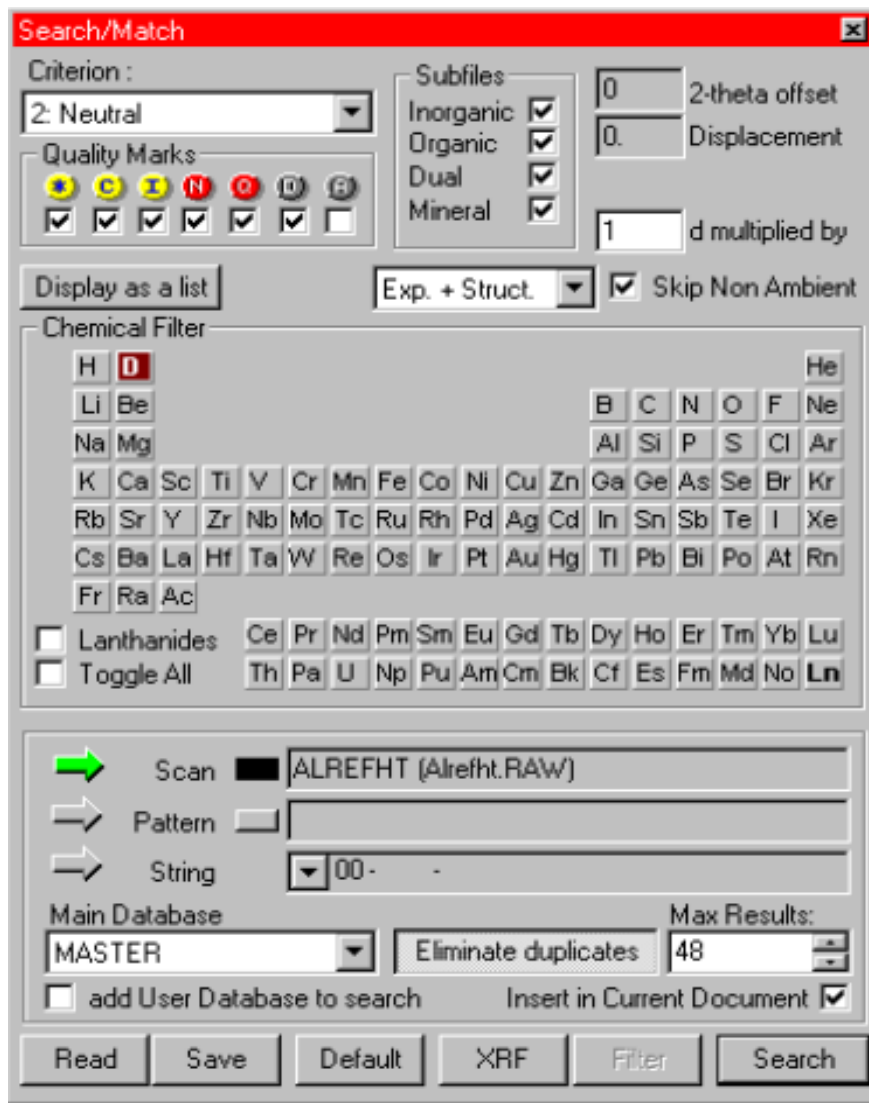


Figura 42.- Ventana Search/Match del programa EVA

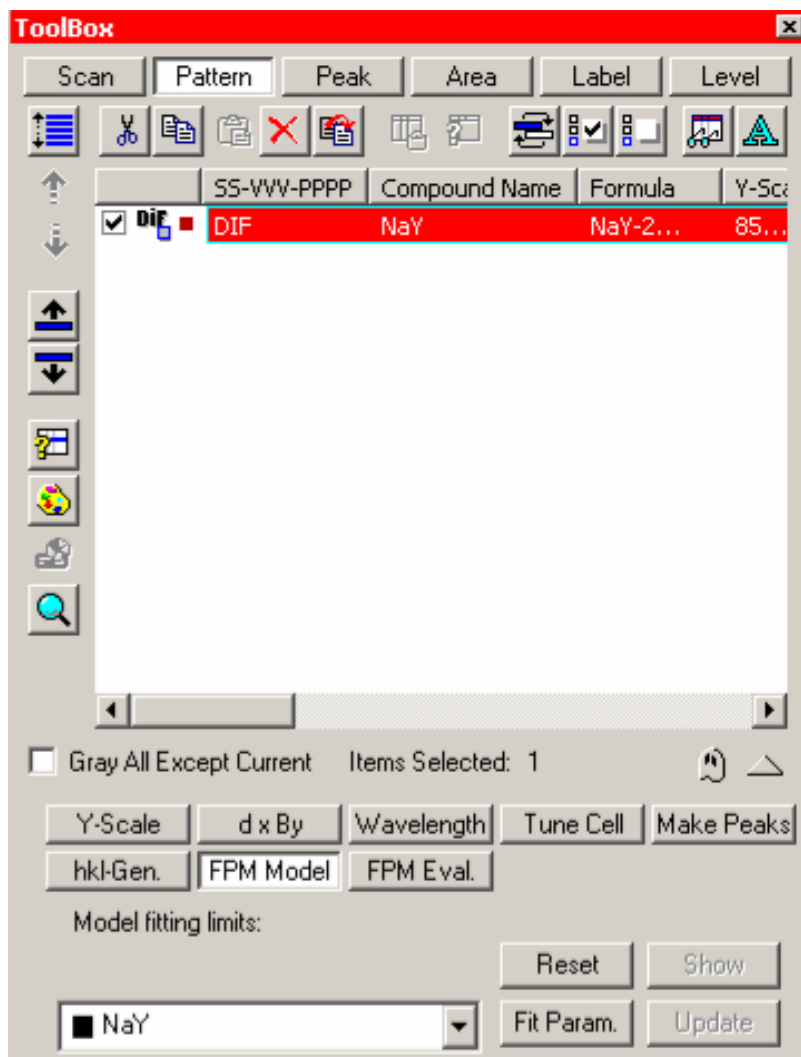


Figura 43.- Ventana ToolBox del programa EVA.

Capítulo IV

Interpretación y

Conclusiones

En este capítulo se presenta la interpretación de los espectogramas de cada una de las muestras, así como el análisis de la ficha de la misma.

IV. 1. Interpretación

Azurita

En los gráficos mostrados a continuación correspondientes a la muestra de Azurita nos indica lo siguiente, (Grafica 1):

Composición química: $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$

Sistema: Monoclínico

Los tres vectores que definen las tres direcciones en el sistema de coordenadas de la celda unitaria son:

$$a = 5.01090; \quad b = 5.84850; \quad c = 10.34500;$$

Y sus ángulos correspondientes son:

$$\alpha = 90.000; \quad \beta = 92.430; \quad \gamma = 90.000$$

Azurite

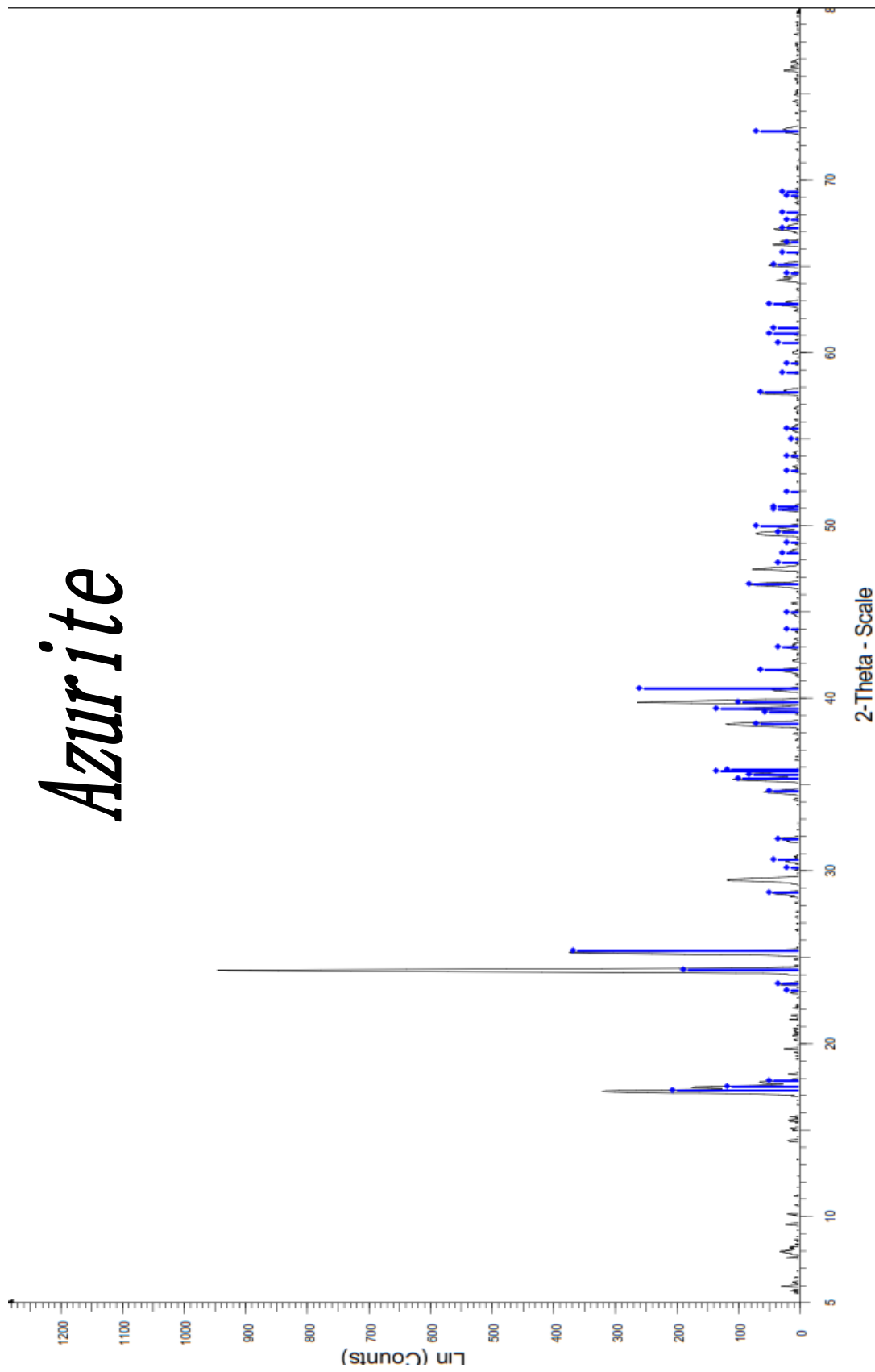


Grafico 1.- Espectograma de Azurita.

File: Erick II 19-12-13.raw - Type: 2ThTh locked - Start: 5.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 6 s - 2-Theta: 5.000 ° - Theta: 2.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 90.00 ° - X: 20.0 mm - Y: 0.0 mm - Z: -
Operations: Background 6.761,1.000 | Smooth 0.100 | Import

00-011-0682 (*) - Azurite - Cu₃+2(CO₃)₂(OH)₂ - Monoclinic - Y: 37.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - a 5.00800 - b 5.84400 - c 10.33600 - alpha 90.000 - beta 92.450 - gamma 90.000 - Primitive - P21/c (14) - 2 - 302.225 - F30= 31(0.0192,49)

Pattern : 00-011-0682

Radiation = 1.540600

Quality : High

$\text{Cu}_3+2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$		<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
Copper Carbonate Hydroxide Azurite		5.15000	55	0	0	2
		5.08000	30	0	1	1
		4.99000	11	1	0	0
		3.86000	3	0	1	2
		3.80000	7	1	1	0
		3.67400	50	-1	0	2
		3.51600	100	1	0	2
		3.10700	11	-1	1	2
		2.96400	3	0	1	3
		2.92000	9	0	2	0
		2.81100	7	0	2	1
		2.59000	11	-1	1	3
		2.54000	25	0	2	2
		2.52300	20	1	2	0
		2.51000	35	1	1	3
		2.50300	30	2	0	0
		2.33600	17	-1	0	4
		2.29900	13	2	1	0
		2.28700	35	-1	2	2
		2.26500	25	-2	1	1
		2.22400	70	2	1	1
		2.16800	15	-1	1	4
		2.10400	7	1	1	4
		2.05700	3	-1	2	3
		2.01500	3	1	2	3
		1.94800	20	-2	1	3
		1.90000	7	2	2	0
		1.87900	5	2	1	3
		1.85800	3	2	2	1
		1.83600	7	-2	0	4
		1.82400	17	-1	2	4
		1.79100	9	1	1	5
		1.78600	9	1	2	4
		1.75900	3	2	0	4
		1.72100	3	0	0	6
		1.69600	3	0	3	3
		1.66780	1	3	0	0
		1.65120	3	0	1	6
		1.59530	15	1	3	3
		1.56780	5	3	0	2
		1.55460	3	-2	2	4
		1.52650	7	-2	3	1
		1.51400	11	3	1	2
		1.50760	9	2	1	5
		1.47730	11	-3	1	3
		1.44060	3	-3	2	1
		1.43060	9	0	1	7
		1.41730	5	-2	3	3
		1.40590	3	0	4	2
		1.39100	5	-1	1	7
		1.38170	3	3	2	2
		1.37460	5	3	0	4
		1.35750	3	-1	4	2
		1.35360	5	-3	2	3
		1.29710	17	-2	2	6
Lattice : Monoclinic S.G. : P21/c (14) a = 5.00800 b = 5.84400 c = 10.33600 a/b = 0.85695 beta = 92.45 Z = 2		Mol. weight = 344.67 Volume [CD] = 302.22 Dx = 3.787 Dm = 3.773				
c/b = 1.76865 Additional Patterns: See PDF 01-070-1579, 01-072-1270 and 00-011-0682. Analysis: Spectroscopic analysis showed 0.01-0.1% Zn; 0.001-0.01% Al, Fe, Mg, Si; and 0.0001-0.001% Ca, Cr, Ga, Pb, Ni. Color: Blue. Sample Source or Locality: Locality unknown (NMNH R8545). Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K.. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 10, page 30 (1960) CAS Number: 1319-45-5		Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54050 SS/FOM : F30= 31(0.0192,49)		Filter : Beta d-sp : Not given		

Ficha 1.- Azurita.

Halita:

Las características de la Halita obtenidas con el equipo de Difracción de Rayos X son:

Composición química: NaCl

Sistema: Cubico-Centrado en la cara

Los tres vectores que definen las tres direcciones del sistema de coordenadas de la celda unitaria son:

$$a = 5.64400; \quad b = 5.64400; \quad c = 5.64400;$$

Y sus ángulos correspondientes:

$$\alpha = 90.000; \quad \beta = 90.000; \quad \gamma = 90.000$$

En la grafica se muestran las características obtenidas de nuestra muestra después de los Rayos X (línea negra) y la comparación con una muestra pura de Halita de la base de datos del programa (Línea roja), en la cual se observa que es casi precisa en cada uno de los seis picos más sobresalientes.

Estos picos nos indican los planos de difracción de la muestra.

Halite, syn

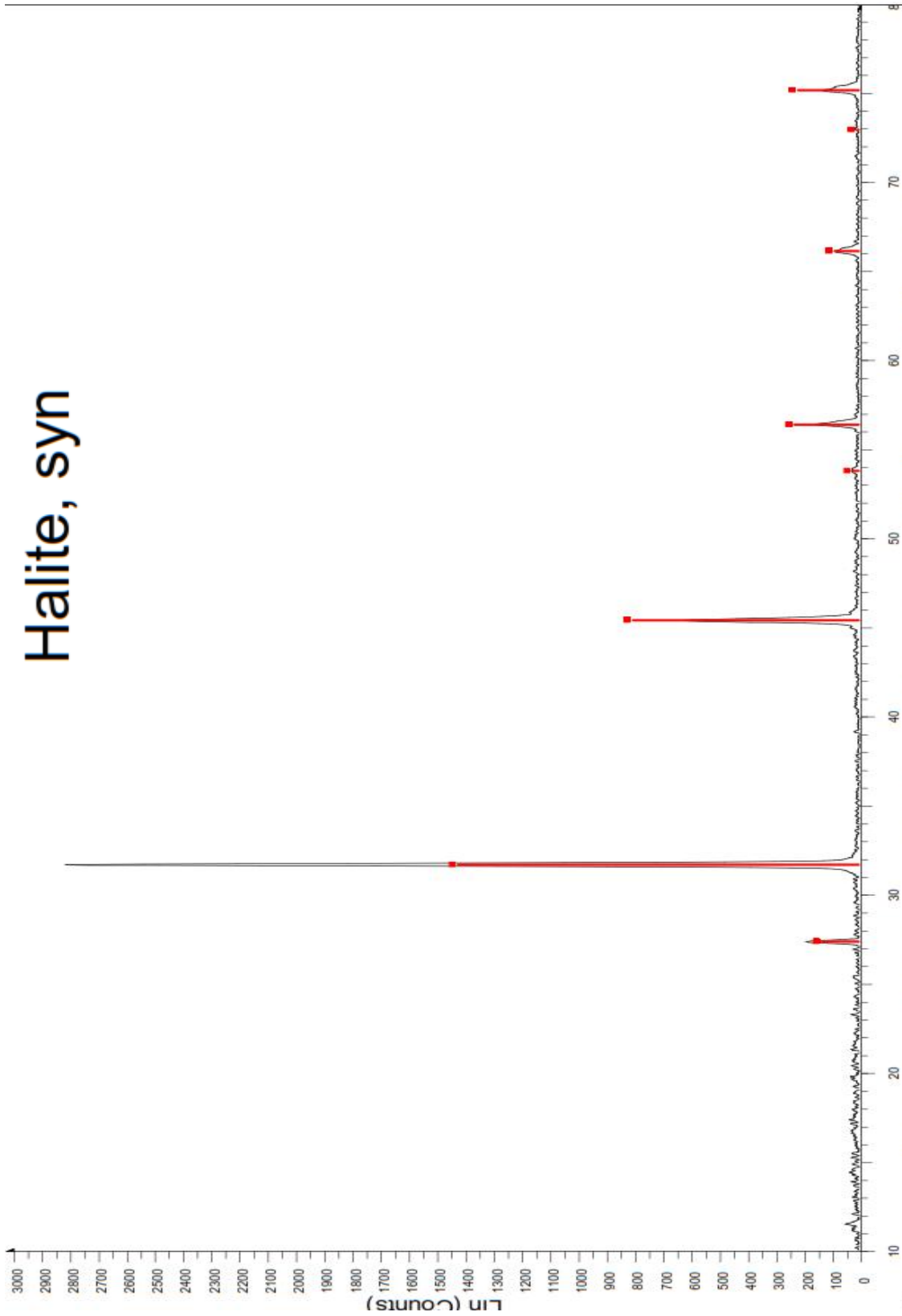


Gráfico 2.- Espectograma de la Halita.

Pattern : 00-005-0628

Radiation = 1.540598

Quality : High

NaCl		2 θ	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
		27.335	13	1	1	1
		31.693	100	2	0	0
		45.450	55	2	2	0
Sodium Chloride		53.853	2	3	1	1
Halite, syn		56.479	15	2	2	2
		66.229	6	4	0	0
		73.066	1	3	3	1
		75.304	11	4	2	0
		83.973	7	4	2	2
		90.409	1	5	1	1
		101.193	2	4	4	0
		107.809	1	5	3	1
		110.046	3	6	0	0
		119.504	4	6	2	0
		127.169	1	5	3	3
		129.893	3	6	2	2
		142.240	2	4	4	4
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 58.44				
S.G. : Fm-3m (225)		Volume [CD] = 179.43				
a = 5.64020		Dx = 2.163				
		Dm = 2.168				
	Z = 4	I/Cor = 4.40				
General Comments: An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. Additional Patterns: See PDF 01-072-1668. Color: Colorless. Melting Point: 1077 K. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						

Diamante

Como ya se había mencionado anteriormente en el caso de este mineral no se consiguió una muestra, así que solo se obtuvo de la base de datos del programa, por lo tanto en el grafico no se muestra una comparación como tal, solo es el archivo original existente en el programa.

Las características del Diamante son:

Composición química: C

Sistema: Cubico, centrada en la cara.

Los tres vectores que definen las tres direcciones del sistema de coordenadas de la celda unitaria son:

$$a = 3.56670; \quad b = 3.56670; \quad c = 3.56670;$$

Y sus ángulos correspondientes:

$$\alpha = 90.000; \quad \beta = 90.000; \quad \gamma = 90.000$$

Diamond

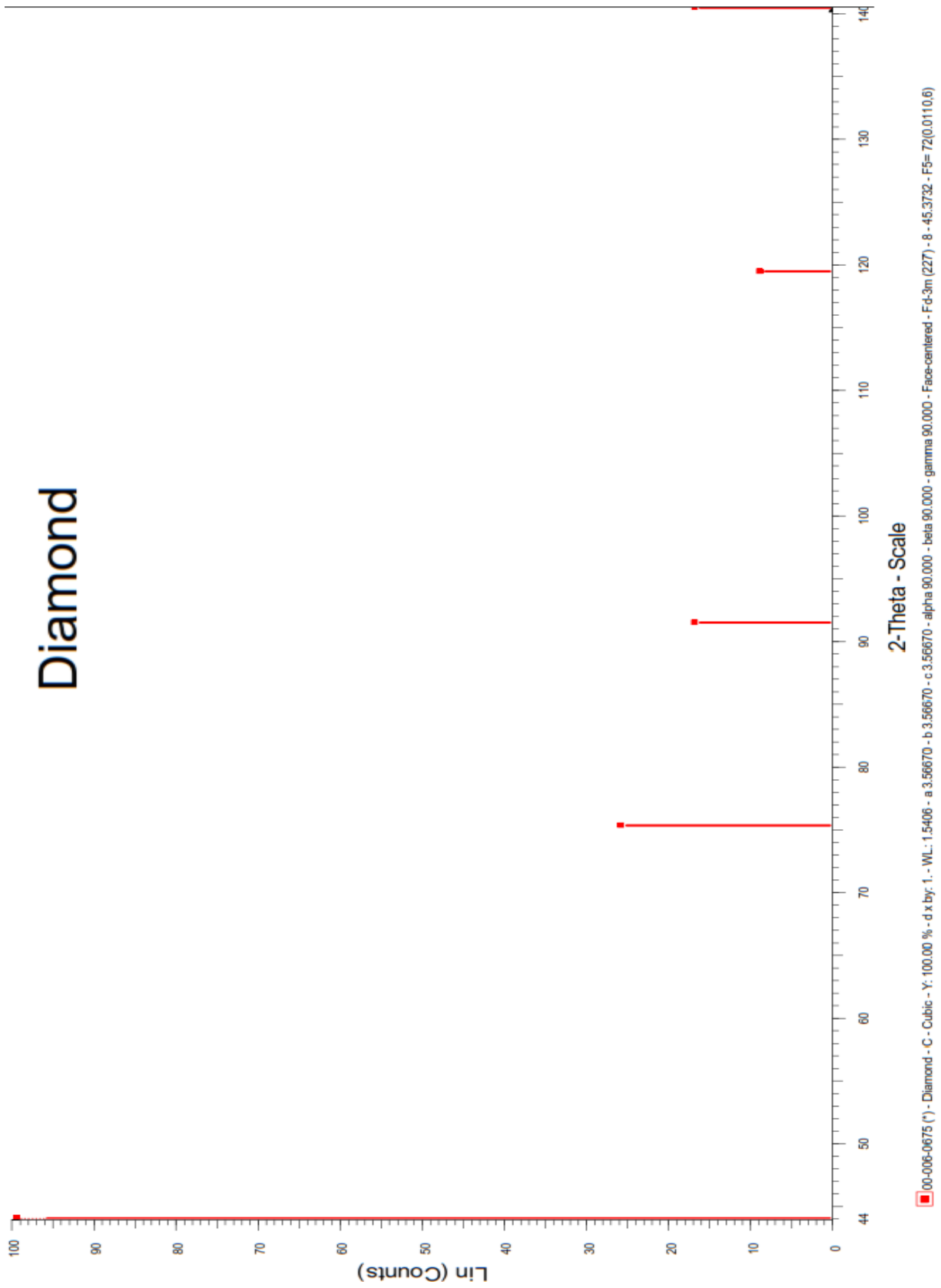


Grafico 3.- Espectograma del Diamante.

Pattern : 00-006-0675

Radiation = 1.540598

Quality : High

C		2th	i	h	k	l
Carbon		43.917	100	1	1	1
<i>Also called:</i> bort, carbonado, Diamond		75.304	25	2	2	0
		91.498	16	3	1	1
		119.526	8	4	0	0
		140.595	16	3	3	1
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 12.01				
S.G. : Fd-3m (227)		Volume [CD] = 45.37				
a = 3.56670		Dx = 3.517				
		Dm = 3.511				
	Z = 8					

Ficha 2.- Diamante.

IV. 2. Conclusiones

Cada estructura cristalina corresponde a un tipo de mineral.

El cloruro de sodio corresponde a una red cubica centrada en la cara, donde se van intercalando un ion positivo y un ion negativo.

El diamante que consta de solo átomos de Carbón, su estructura cristalina corresponde a una red cubica centrada en la cara, con otra red cubica centrada en la cara desplazada sobre la diagonal a un cuarto de la distancia de la primera red. Entonces tenemos dos redes interpenetradas que hace que cada átomo de carbón tenga cuatro vecinos.

Estructuras similares a la del Cloruro de Sodio, serian las del Cloruro de Potasio, y similar a la del Diamante, sería la de Zincblenda (ZnS). Estas estructuras son diferentes una de otra debido a su distancia de sus radios atómicos y sus enlaces químicos.

Este es el resultado al que debemos y por lo cual se le da la mayor dureza en la escala de Mohs al Diamante. Esta es consecuencia del arreglo tridimensional de fuertes enlaces covalentes que liga a cada átomo de carbón con otros cuatro átomos de carbón.

El uso de la difracción de Rayos X, nos permitió corroborar nuestros resultados , además de que muestra las aplicaciones en Geología. En geofísica será de utilidad para tomar criterios y decisiones para aplicar técnicas de prospección geofísica, ya sea para yacimientos minerales metálicos o no metálicos.

BIBLIOGRAFÍA

1.- Donald E. Sands. "Introduction To Crystallography". Dover publications, inc. New York 1969,1975.

2.- John P. McKelvey. "*Solid State and Semiconductor Physics*". A harper international edition, Pennsylvania state university 1966.

3.- William G. Moffatt, George W. Pearsall, John Wulff. "*Introduccion A La Ciencia De Materiales, Volumen 1: Estructura*". Editorial Limusa México 1976.

4.- Linus Pauling (Premio Nobel de Química). "*Quimica General*". Editorial W.H. Freeman and Company Publishers, 1953.

5.- R. W. Hamming. "Digital Filters". signal processing series Alan V. Oppenheim, Series editor. Prentice- Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632 (1977),

6.- Askeland Donald, Phulé Pradeep. "*Ciencia e ingeniería de los materiales*". Cuarta edición, Thomson, México, 2004.

7.- Lunar R. y Oyarzun R. "*Yacimientos Minerales*". Editorial, centro de estudios Ramón Arces, S.A. España 1991.

8.- Dan MacLachlan, Jr. "*X-Ray Crystal Structure*". Editorial, McGraw-Hill book company, inc, NewYork, 1957.

9.- V.K. Pecharsky y P.Y. Zavalij "*Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials,*" editorial Springer-Verlag New York Inc. 2003.

10.- Kraus, Edward, Hunt, Walter y Ramsdell Lewis, "*Mineralogía: una introducción al estudio de minerales y cristales*", quinta edición, 1965.

11.- Dana S., Edward, Ford E. William, *“Tratado de Mineralogía: con un tratado extenso sobre cristalografía y mineralogía física”*, 1979. Cornelis, K., Manual de mineralogía, cuarta edición, basado en la obra de J.D. Dana, 2001.

12.- R.E. Dinnebier & S.J.L. Billinge. “Powder Diffraction. Theory and Practice” RSC Publishing. 2008

13.- B.D. Cullity & S.R. Stock “Elements of X-ray Diffraction” Prentice Hall. 3ª edición. 2003

14.- R. Jenkins & R.L. Snyder “Introduction to X-Ray Powder Diffractometry” Wiley. 1996

15.- D.L. Bish & J. E. Post “Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy, 20” Mineralogical Society of America. 1989.

16.- R.A. Young “The Rietveld Method” IUCr Monographs on Crystallography, Oxford University Press. 1995

17.- Arenas de Pulido Helena. *“El estado sólido y propiedades de los materiales”*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1994.

18.-Giacovazzo, “Fundamentals of Crystallography” Oxford University Press. 1992.

19.- D.M. Moore & R.C. Reynolds, Jr. “X-Ray Diffraction and the identification and analysis of Clay Minerals” Oxford University Press. 1989.

20.- Askeland Donald, Phulé Pradeep. *“Ciencia e Ingeniería de los Materiales”* Cuarta edición, Thomson, México, 2004.

21.- arenas de Pulido Helena. *“El Estado Solido y Propiedades de los Materiales”*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1994.

Páginas Web.

<http://www.smc.fisica.unam.mx/8temasutiles/articulosutiles/referencias.htm>

<http://drxp.info/2010/04/un-buen-libro/>

http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/marquezronald/wp-content/uploads/2009/08/2_Organizaci%C3%B3n-at%C3%B3mica.pdf

[http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx/bsgm/vols/epoca04/6201/\(1\)Melgarejo.pdf](http://boletinsgm.igeolcu.unam.mx/bsgm/vols/epoca04/6201/(1)Melgarejo.pdf)

<http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>

<http://biblat.unam.mx/es/revista/geofisica-internacional/articulo/difraccion-de-rayos-x-en-la-caracterizacion-de-especies-arcillosas-un-caso-de-aplicacion-en-el-pozo-h29-del-campo-de-los-humeros-pue>