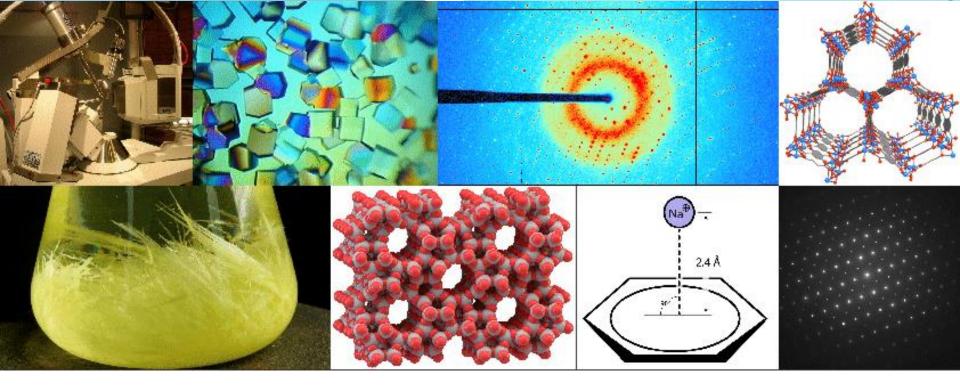


Programa de Actualización | ANUAL | 2018

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ANÁLISIS DE PROPIEDADES DE SÓLIDOS CRISTALINOS: POLIMORFOS, SOLVATOS, COCRISTALES Y SALES

Florencia Di Salvo | Sebastián Suárez

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA



Programa de Actualización | Marzo - Abril | 2018

Módulo 2: Técnicas de caracterización de sólidos cristalinos I: Difracción de Rayos X.

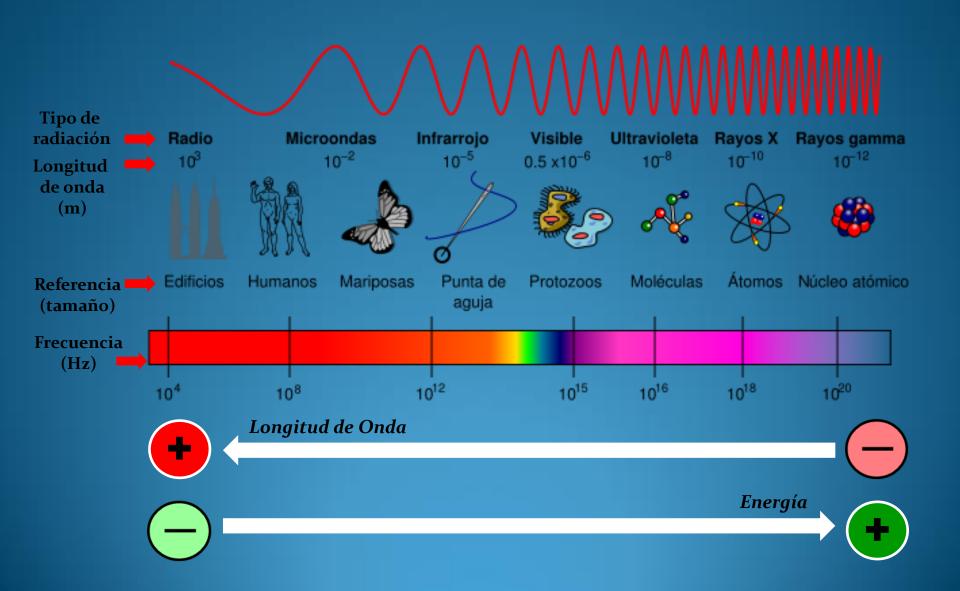
Introducción histórica, descripción de sólidos, simetría en moléculas, difracción, DRX polvo.

Florencia Di Salvo | Sebastián Suárez

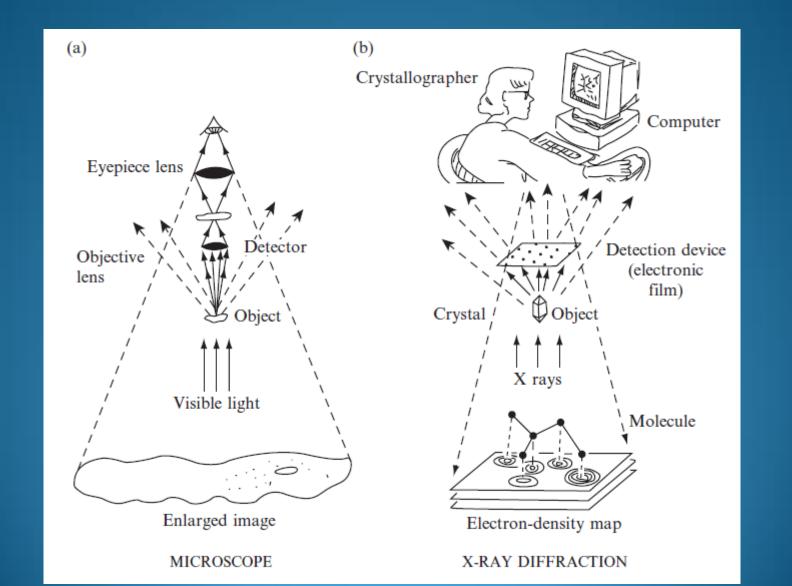
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA

Determinación de estructuras cristalinas y moleculares por difracción

(Porqué se puede... y cómo se hace)

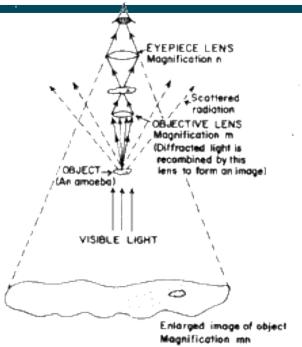


Analogía entre microscopía óptica y difracción de rayos-x



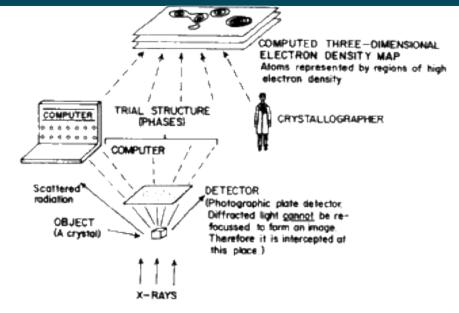
Analogía entre microscopía óptica y

difracción de rayos-x



Un objeto puede ser visualizado por el ojo, o un objeto pequeño con el empleo de un microscopio, gracias a dos fenómenos:

- i) Formación de un patrón de scatering/dispersión generado por el objeto
- ii) Recombinación de esa información gracias a los lentes (refracción)



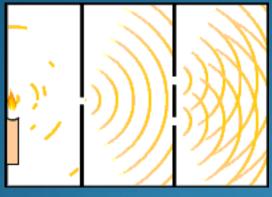
Para visualizar objetos tan chicos como las moléculas necesitaríamos rayos X como fuente, pero no existen lentes para la construcción de ese tipo de dispositivos.

- => En el experimento de difracción de rayos X si es posible "observar moléculas " gracias a dos fenómenos:
 - i) Formación de un patrón de scatering/dispersión (inelástico)

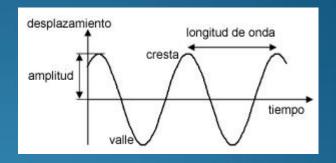
ópticos

ii)Recombinación matemática de esa información utilizando ecuaciones que representan el fenómeno físico en lentes

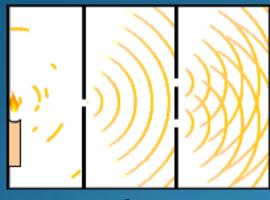
Text by J. P. Glusker; https://www.iucr.org/education/pamphlets/15/full-text



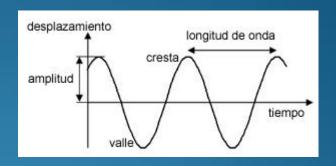
1801 por Thomas Young



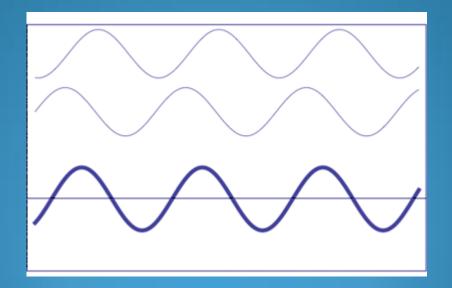
La difracción se produce cuando las ondas pasan a través de un arreglo periódico cuya distancia de repetición es similar a la longitud de onda de la onda



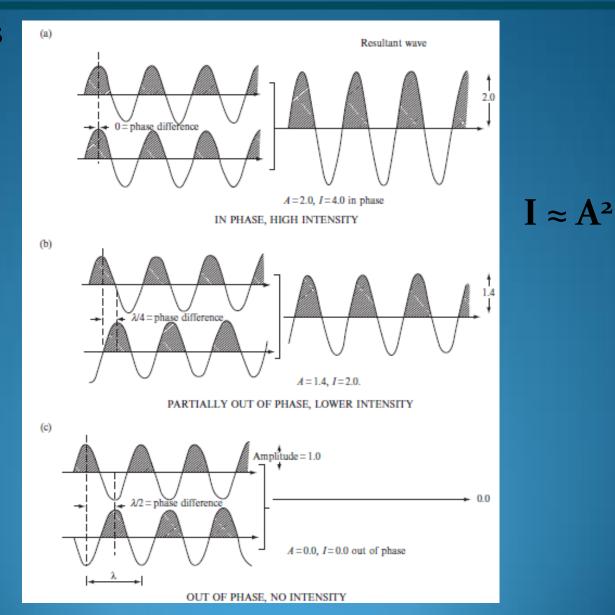
1801 por Thomas Young



Suma de ondas



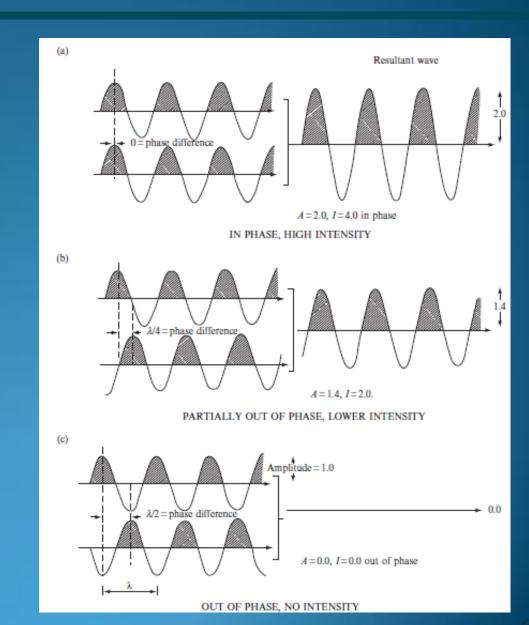
Suma de ondas



Propiedades de la RE como **onda**, denominada **FASE RELATIVA**, que se da cuando dos o más ondas se encuentran y es muy importante en difracción

La mayoría de los experimentos de difracción utilizan radiación monocromática (hay excepciones). Para construir la imagen proveniente de un patrón de difracción generada utilizando radiación monocromática, se necesita conocer la amplitud (A) y las fases relativas de la radiación de la radiación difractada.

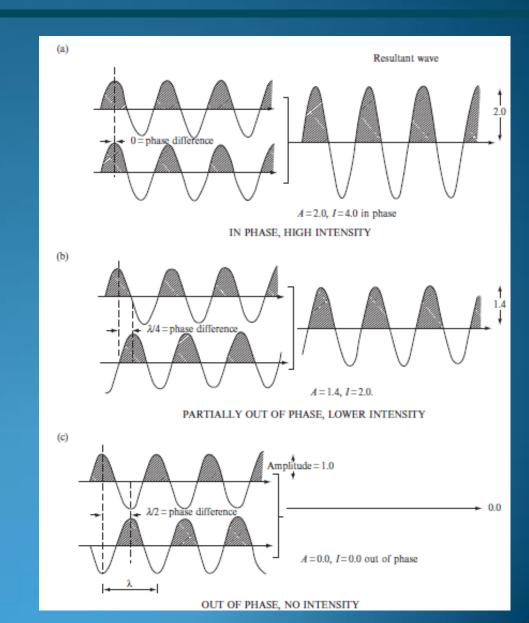
- A se obtiene de \sqrt{I} registrada por el detector
- Fase relativa, se pierde!!!



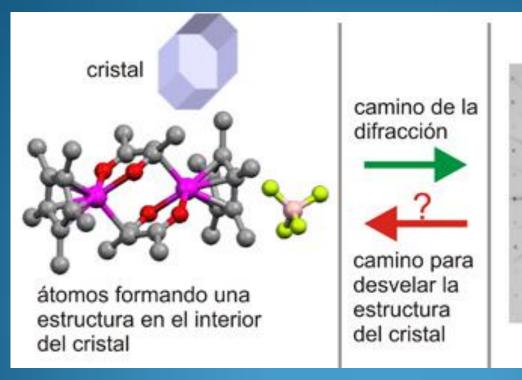
Propiedades de la RE como **onda**, denominada **FASE RELATIVA**, que se da cuando dos o más ondas se encuentran y es muy importante en difracción

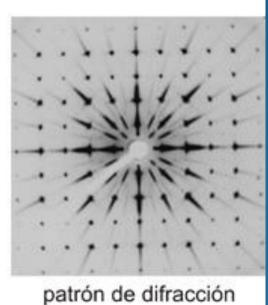
La mayoría de los experimentos de difracción utilizan radiación monocromática (hay excepciones). Para construir la imagen proveniente de un patrón de difracción generada utilizando radiación monocromática, se necesita conocer A y las fases relativas de la radiación de la radiación difractada.

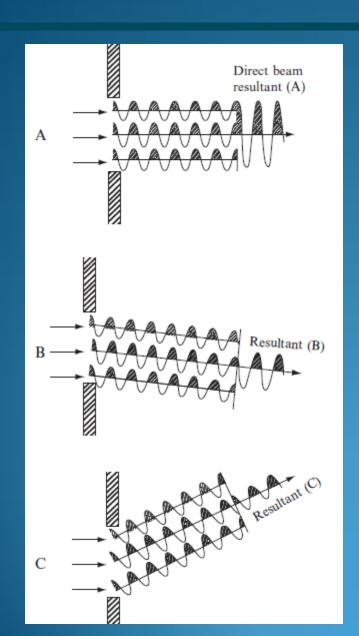
⇒ El problema de las fases es el "corazón" del proceso de resolución estructural!

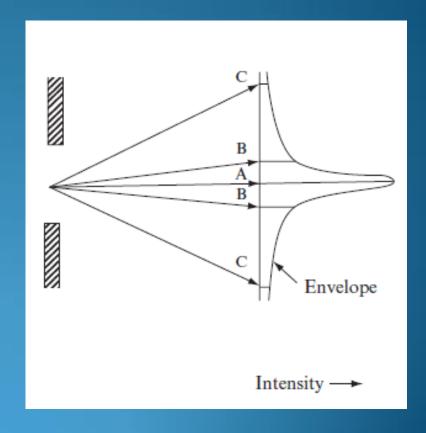


Difracción de Rayos X

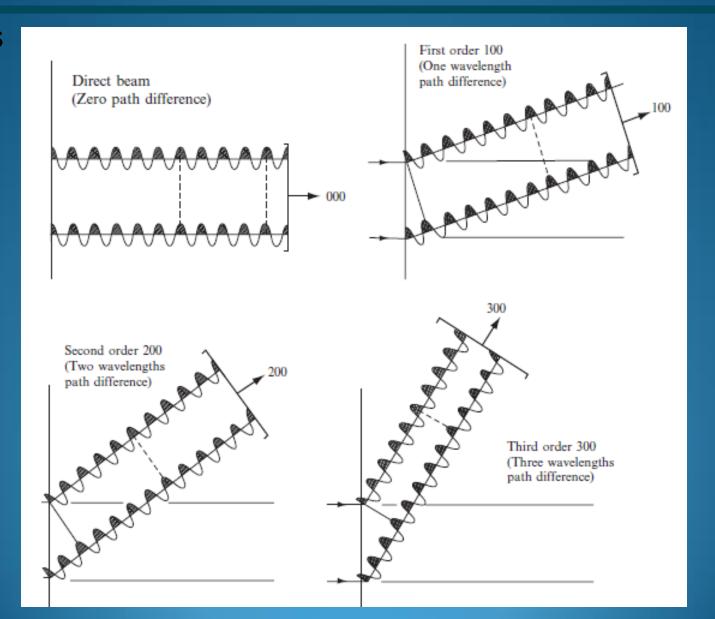


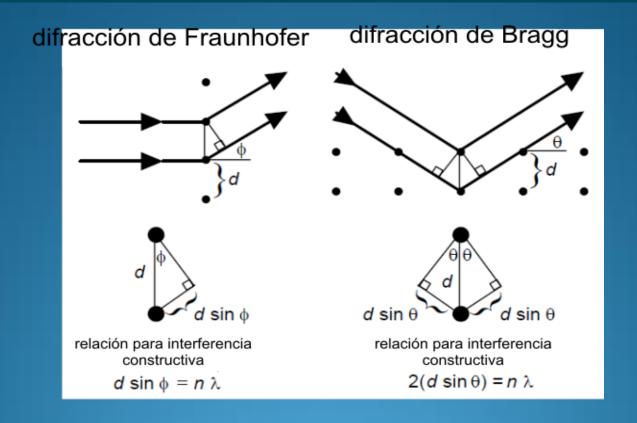




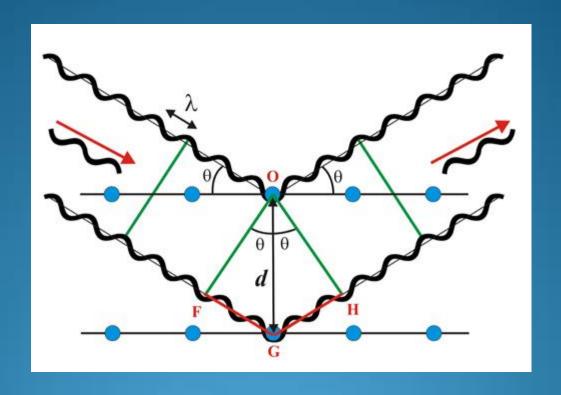


Ordenes

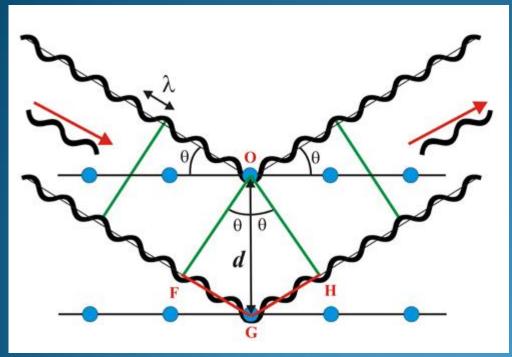




El patrón de difracción y el arreglo periódico que lo genera, se vinculan mediante la las ecuaciones de difracción de Fraunhofer y Bragg. Matemáticamente ambas son similares y mantienen la misma dependencia funcional de la separación entre puntos del arreglo periódico (d), la longitud de onda de la radiación incidente (λ) , y la dispersión de ángulo $(\varphi \circ \theta)$



La hipótesis consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por "espejos" imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina (mostrados como líneas horizontales que pasan por los centros dispersores, es decir, por los átomos)



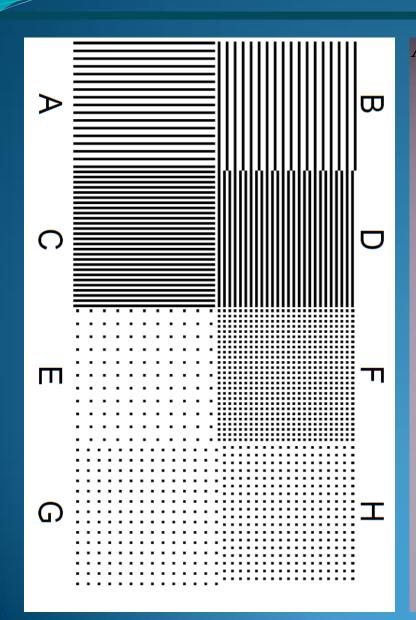
Tras la reflexión ambos haces deben seguir en fase

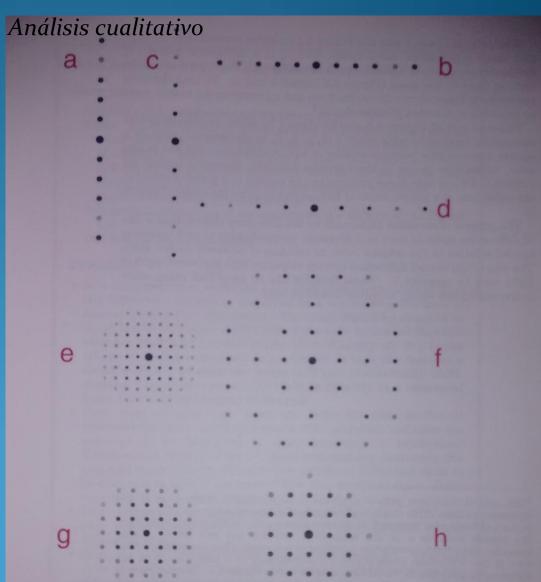


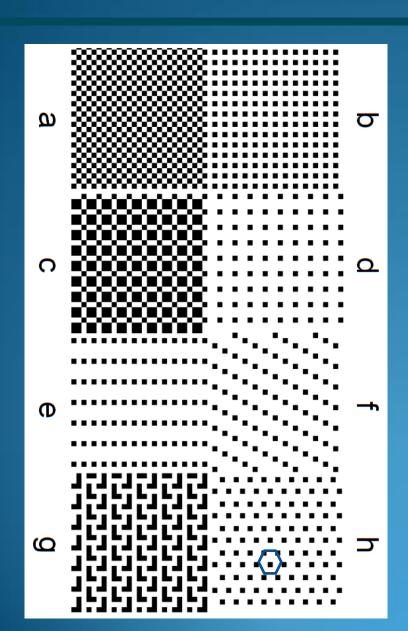
diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda **OF** y **OH** debe ser un número entero de veces la longitud de onda

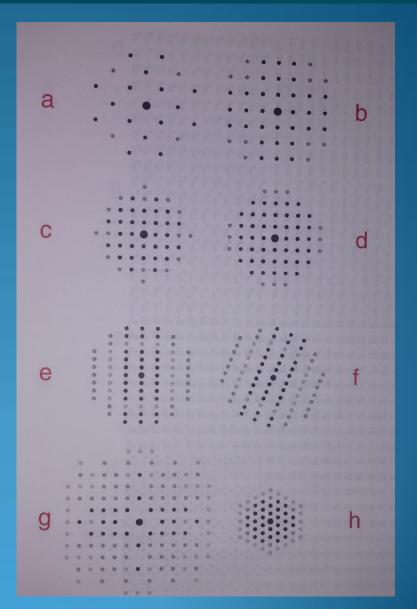
Esa condición equivale a decir que la suma de los segmentos **FG** y **GH** corresponde a un número entero (**n**) de veces la longitud de onda (λ): **FG** + **GH** = **n**. λ

Ley de Bragg: $2 d sen \theta = n \lambda$





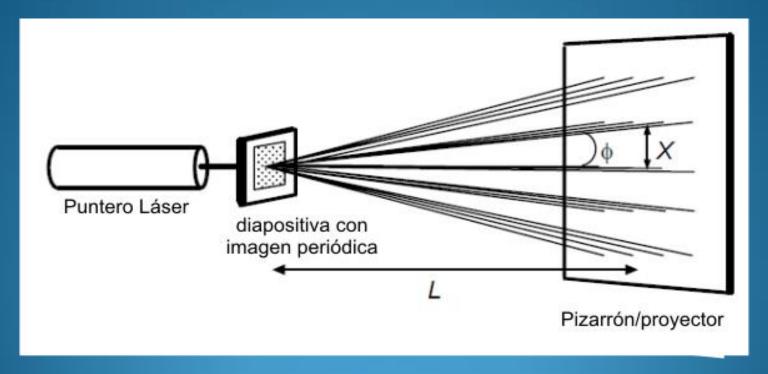




Análisis cuantitativo

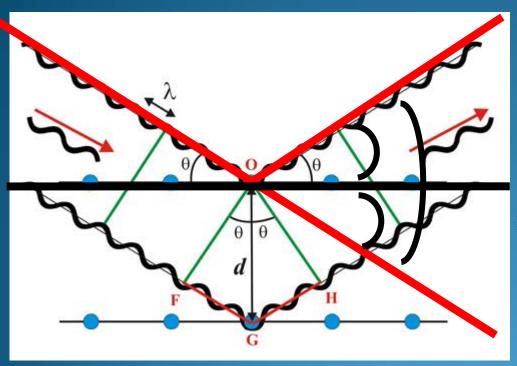
 $d sen \theta = n \lambda$

eq. 1 (Ecuanción de Fraunhofer)



Se utilizarán dos láseres diferentes, rojo (635 nm) y verde (532 nm).

Determinar la longitud del laser violeta (365 o 405 nm)



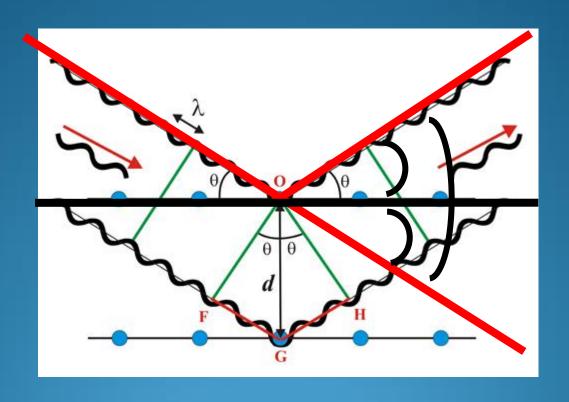
Tras la reflexión ambos haces deben seguir en fase

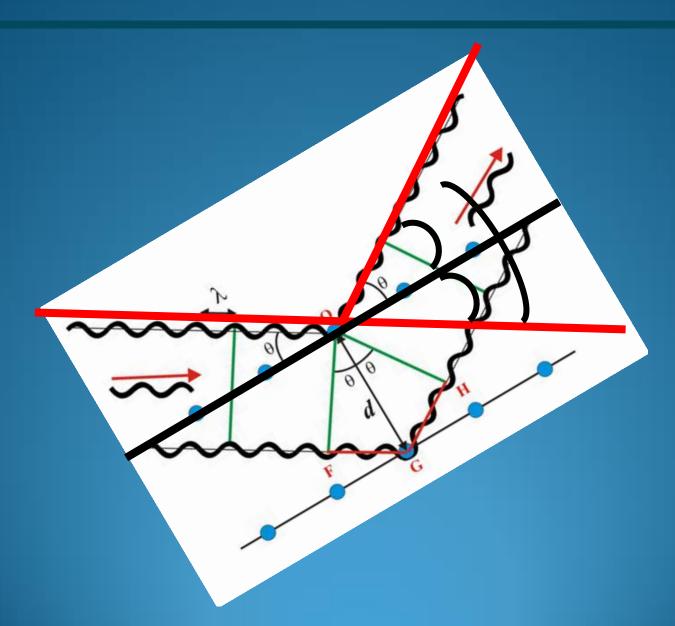


diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda **OF** y **OH** debe ser un número entero de veces la longitud de onda

Esa condición equivale a decir que la suma de los segmentos **FG** y **GH** corresponde a un número entero (n) de veces la longitud de onda (λ): **FG** + **GH** = n. λ

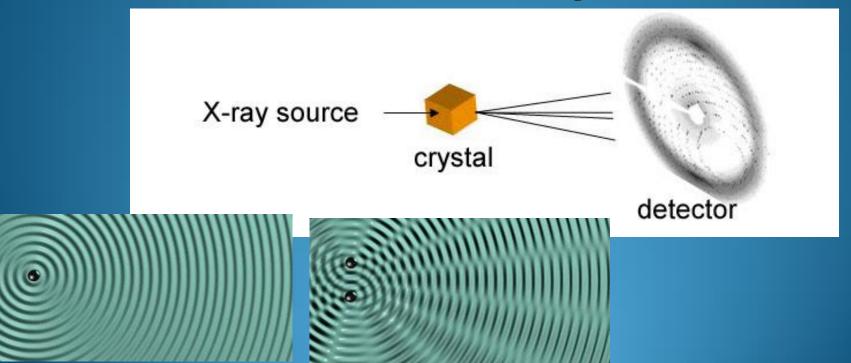
Ley de Bragg: $2 d sen \theta = n \lambda$





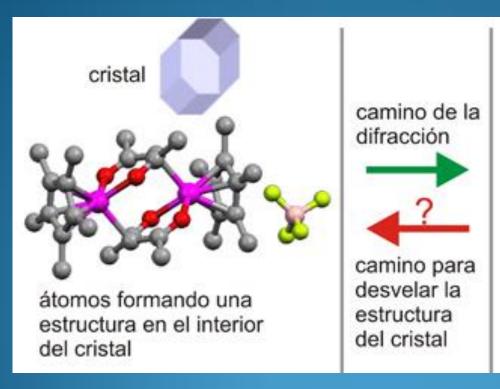
Difracción de Rayos X

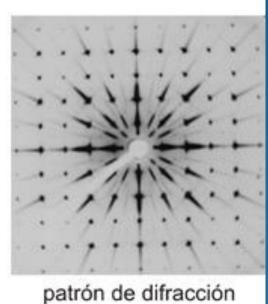
La dispersión de RX dada por los **electrones**, es usualmente **débil** y por ende, insuficiente para ser utilizada en un experimento de determinación estructural. Es por ello que se utilizan **cristales** (arreglos periódicos ordenados construidos a partir de una unidad de construcción). Cuando un **monocristal es utilizado**, **ocurre un efecto de escalado**; **actúan como una red 3D de difracción**. Del análisis de las intensidades del patrón de difracción, es posible obtener información de la composición y forma de la molécula y de como ellas están vinculadas por simetría. Esas intensidades solo pueden medirse en ciertas direcciones discretas vinculadas a la geometría del cristal.

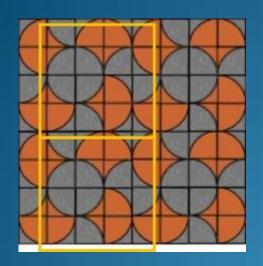


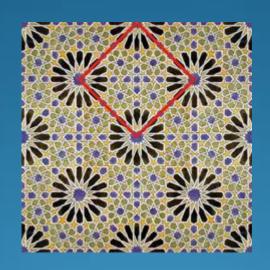


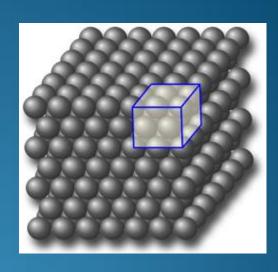
Difracción de Rayos X



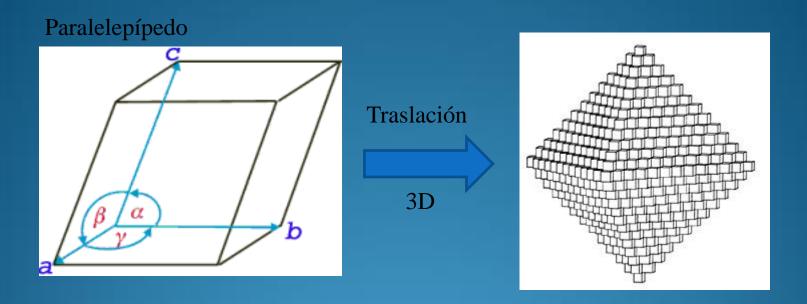






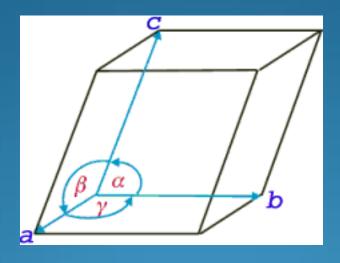


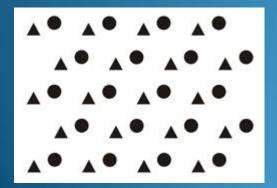
- Red Directa: Distribución repetitiva y periódica caracterizada por las traslaciones que lo repiten
- Las traslaciones que describen las repeticiones en los cristales pueden expresarse como una combinación lineal de tres traslaciones básicas, no coplanares, es decir, independientes, que denominamos *ejes reticulares*

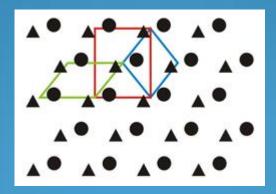


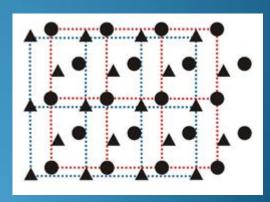
- Celda unidad: representa la unidad mínima repetitiva en lo que a translaciones se refiere. El sistema de ejes que la definen son realmente el sistema de referencia sobre los que se definen las coordenadas de la posición que cada átomo ocupa en su interior.
- Unidad asimétrica: parte mínima dentro de la celda, debido a los elementos de simetría de la distribución.

Red Directa

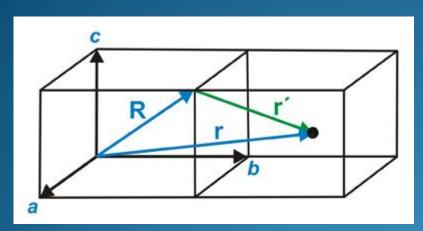








Celdas unidad de posibles redes directas (=redes reales)

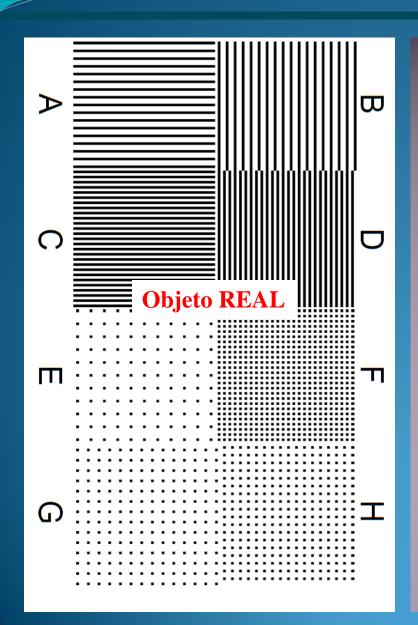


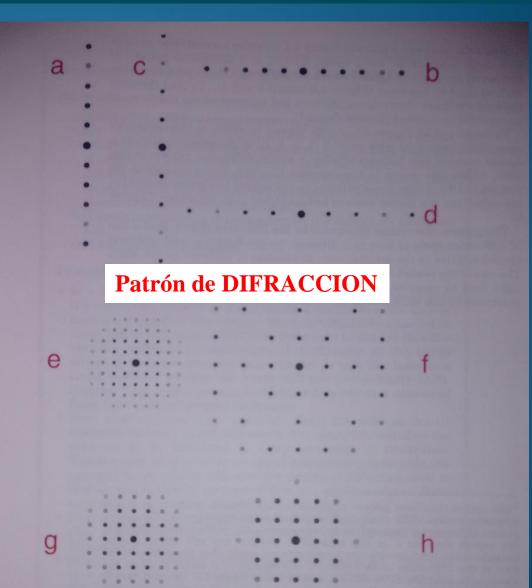
x, y, z representan a las correspondientes fracciones adimensionales X/a, Y/b, Z/c, y X, Y, Z las correspondientes longitudes.

$$\underline{\mathbf{r}} = \underline{\mathbf{R}} + \underline{\mathbf{r'}} = (\mathbf{m} \ \underline{\mathbf{a}} + \mathbf{n} \ \underline{\mathbf{b}} + \mathbf{p} \ \underline{\mathbf{c}}) + (\mathbf{x} \ \underline{\mathbf{a}} + \mathbf{y} \ \underline{\mathbf{b}} + \mathbf{z} \ \underline{\mathbf{c}})$$

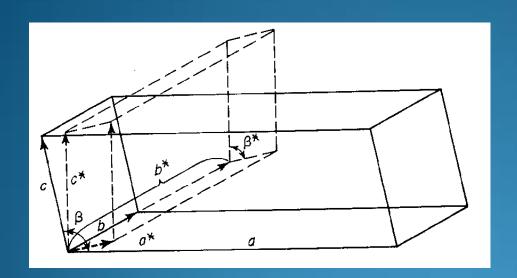
- Cualquier **punto reticular** (nudo de la red) puede describirse mediante un vector que sea combinación lineal entera de los ejes reticulares directos
- Los puntos no reticulares se podrán alcanzar a partir del vector R más próximo y añadiéndole las fracciones de eje reticular que correspondan para llegar

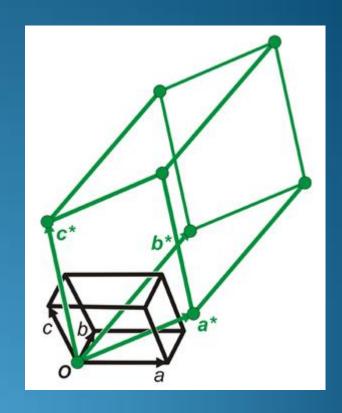
Red Directa y Reciproca





Red Reciproca





Relaciones entre los ejes de las celdas directas y reciprocas:

- La celda "directa" es definida por sus parámetros a, b, c, α, β, γ.
- La celda "recíproca" se define por sus parámetros a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* .

Red Reciproca

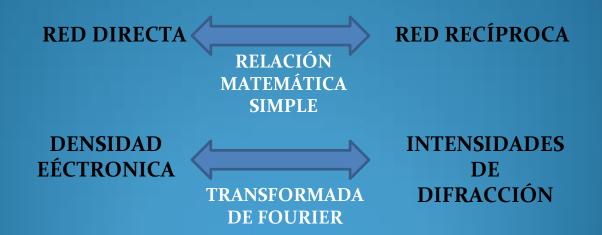
RED DIRECTA (vinculada con la red "real")

- i) Unidades: Å, °
- ii) Coordenadas: (x, y, z)

iii) Origen: puede ser arbitrario y se asigna como o,o,o de forma indistinta y según conveniencia

RED RECÍPROCA (vinculada a la red directa)

- i) Unidades: Å⁻¹, °
- ii) Coordenadas: son solo enteros (h, k, l), son los tres índices de difracción para cada reflexión individual (índices de Miller). Estos ilustran una serie de planos paralelos (más adelante)
- iii) Origen: definido, el 0,0,0 = reflexión que no e puede medir y corresponde a la dispersión de todos los átomos en fase (centro)



Cada punto de difracción corresponde a un nodo de la red recíproca de la red cristalina

Red Reciproca

Table 2.3 Triclinic Direct/Reciprocal Relationships

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V} \qquad a = \frac{b^*c^* \sin \alpha^*}{V^*}$$

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} \qquad b = \frac{a^*c^* \sin \beta^*}{V^*} \qquad \text{Los vectores a, b, c y a*, b*, c*}$$

$$son mutuamente recíprocos$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V} \qquad c = \frac{a^*b^* \sin \gamma^*}{V^*}$$

$$V = \frac{1}{V^*} = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

$$V^* = \frac{1}{V} = a^*b^*c^*\sqrt{1 - \cos^2\alpha^* - \cos^2\beta^* - \cos^2\alpha^* + 2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*}$$

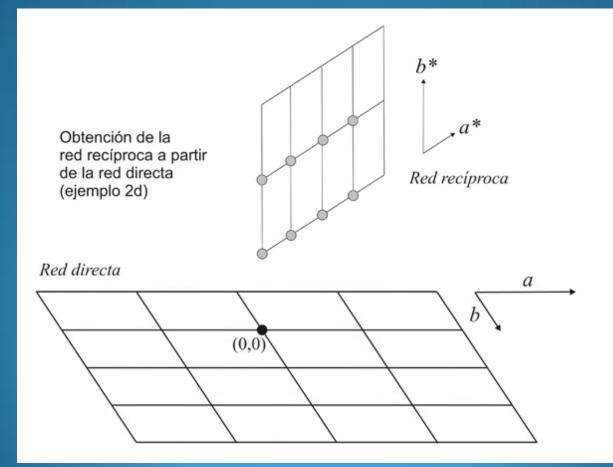
$$\cos \alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma} \qquad \cos \alpha = \frac{\cos\beta^*\cos\gamma^* - \cos\alpha^*}{\sin\beta^*\sin\gamma^*}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma} \qquad \cos \beta = \frac{\cos\alpha^*\cos\gamma^* - \cos\beta^*}{\sin\alpha\sin\gamma^*}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta} \qquad \cos \gamma = \frac{\cos\alpha^*\cos\gamma^* - \cos\beta^*}{\sin\alpha\sin\gamma^*}$$

La magnitud del vector recíproco $d^*_{hk\ell}$ es el recíproco del espaciado entre los planos de la red (planos de Bragg) con los mismos indices.

Es decir: $\left| \vec{d}_{hk\ell}^* \right| = 1/d_{hk\ell}$



R. R. representa toda una familia de planos por un sólo punto

La magnitud del vector recíproco $d^*_{hk\ell}$ es el recíproco del espaciado entre los planos de la red (planos de Bragg) con los mismos indices.

Es decir:
$$\left| \vec{d}_{hk\ell}^* \right| = 1/d_{hk\ell}$$

$$\vec{d}_{hk\ell}^* = h \overrightarrow{a^*} + k \overrightarrow{b^*} + \ell \overrightarrow{c^*}$$

$$|d_{hk\ell}^*|^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + \ell^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2h\ell a^* c^* \cos \beta^* + 2k\ell b^* c^* \cos \alpha^*$$

La presencia de simetría y las relaciones que esta supone entre los parámetros de la red, permite simplificaciones en la expresión para la magnitud de d^* y el espaciado d entre planos.

$$|d_{hk\ell}^*|^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + \ell^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2h\ell a^* c^* \cos \beta^* + 2k\ell b^* c^* \cos \alpha^*$$

Por ejemplo, para un cristal cúbico, con $a = b = c = 1/a^*$, y con $a^* = b^* = c^*$, y con $\cos \alpha = \cos \beta = \cos \gamma = 0$, la magnitud de un vector recíproco es:

$$\left|d_{hk\ell}^{*}\right| = \left(h^{2} + k^{2} + \ell^{2}\right)^{1/2} a^{*} = \frac{\sqrt{\left(h^{2} + k^{2} + \ell^{2}\right)}}{a}$$

$$d_{hk\ell} = \frac{a}{\sqrt{\left(h^2 + k^2 + \ell^2\right)}}$$

Ortorrómbico

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

Tetragonal

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

Cúbico

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

Monoclínico

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2 hk \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2} \qquad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2\right] \frac{1}{a^2}$$

Hexagonal

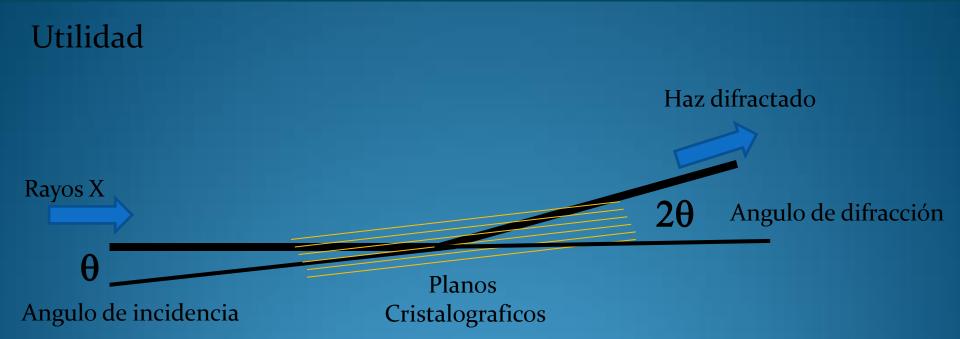
$$\frac{1}{d_{hkl}^{2}} = \left[\frac{4}{3}(h^{2} + k^{2} + hk) + l^{2}\left(\frac{a}{c}\right)^{2}\right] \frac{1}{a^{2}}$$

Triclínico

$$\frac{1}{d \frac{1}{h k l}} = \begin{bmatrix} \frac{h}{a} \cos \gamma \cos \beta \\ \frac{h}{a} \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{l}{c} \cos \alpha & 1 \end{bmatrix} + \frac{k}{b} \begin{bmatrix} 1 & \frac{h}{a} \cos \alpha \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{l}{c} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{bmatrix}$$

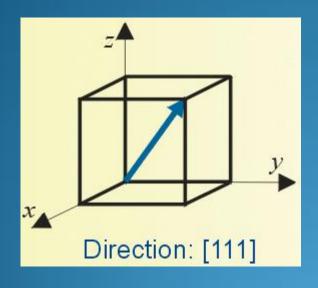
Trigonal (romboédrico)

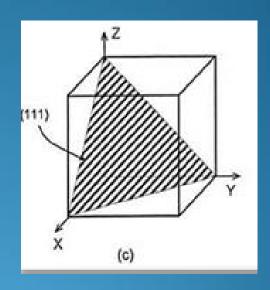
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha) \right] \frac{1}{A^2 (1 + 2\cos^3 \alpha - 3\cos^2 \alpha)}$$



Calculemos el parámetro de red cubica a partir de la separación de planos (111) para el cual se observa un máximo de difracción en un ángulo θ 11.2 para una radiación de 1.5 Å.

$$2 d sen \theta = \lambda$$
 $d = \lambda / 2 sen \theta$



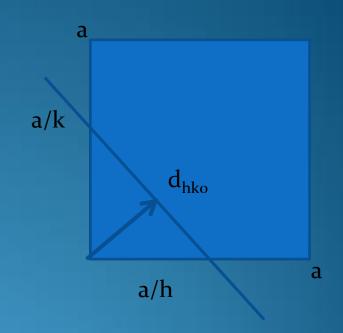


$$1/d_{hk0}^2 = (h^2 + k^2) / a^2$$

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

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





$$2 d sen \theta = \lambda$$
 $d = \lambda / 2 sen \theta$

$$d = \lambda / 2 \operatorname{sen} \theta$$