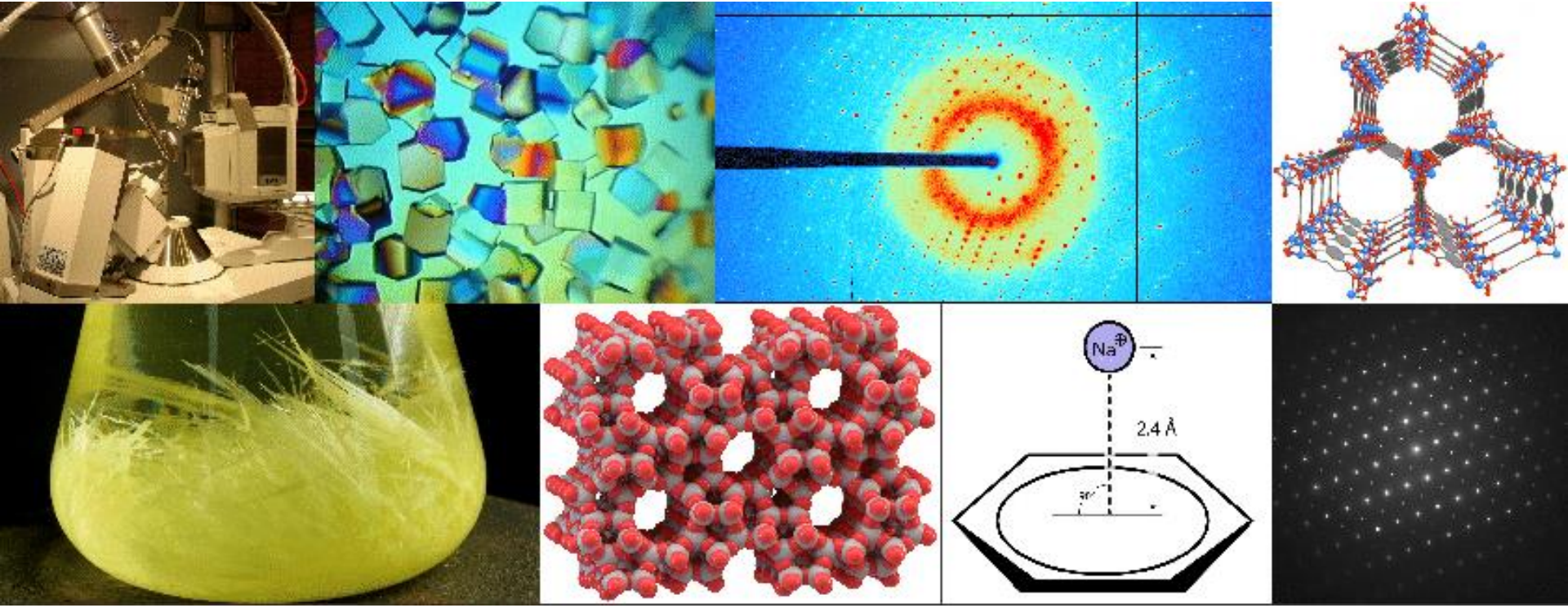
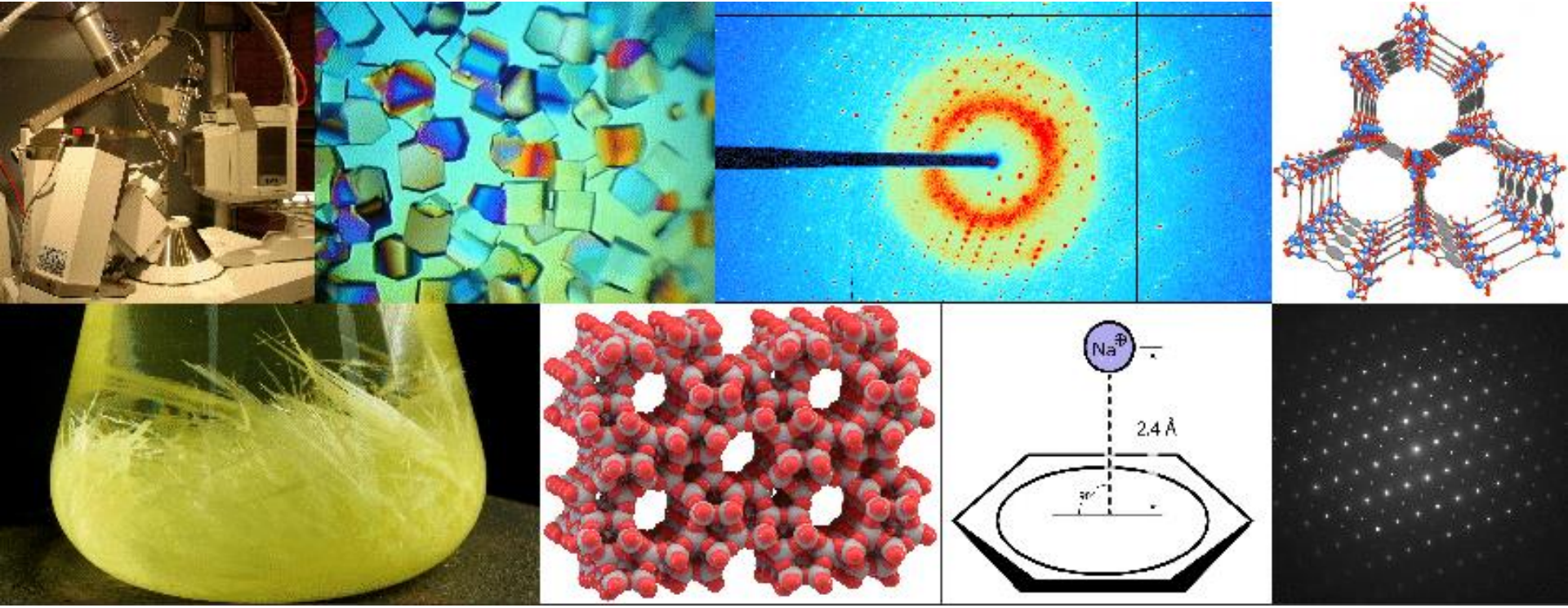


Programa de Actualización| ANUAL| 2018

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| Agosto - Septiembre| 2018

Módulo 3: Técnicas de caracterización de sólidos cristalinos II

Difracción DRX polvo y Monocristal
Tecnicas Calorimetricas

Florencia Di Salvo | Sebastián Suárez |Fabio Cukiernik

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

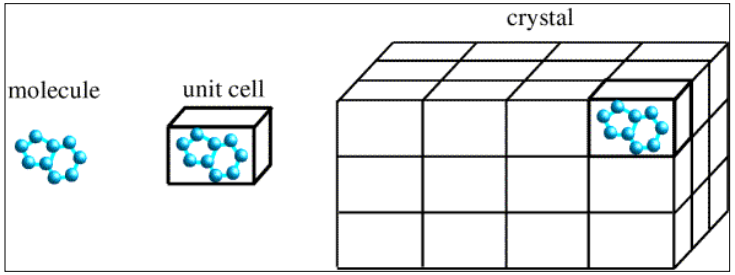
Cronograma

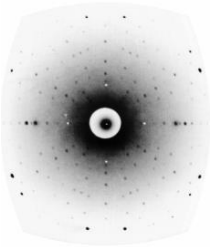
Clase 15 10/8	Problema de las Fases, esfera Ewald, factor atómico, factor de estructura
Clase 16 17/8	**TP DRX Monocristal I** Consideraciones Experimentales de la medición por DRX. Evaluación y montaje de cristales
Clase 17 24/8	**TP DRX Monocristal II** (medición y resolución de estructura)
Clase 18 31/8	Métodos de resolución Resolución de estructuras cristalinas, Refinamiento de estructuras cristalinas
Clase 19 **Miércoles** 5/9	**TP Técnicas calorimétricas** Medición DSC, datos de TGA y discusión de ejemplos Dr. Fabio Cukiernik
Clase 20 **Miércoles** 12/9	Introducción a Técnicas Calorimétricas Dr. Fabio Cukiernik
Clase 21/9	**ASUETO UNIVERSITARIO**
Clase 21 28/9	**EVALUACIÓN MÓDULO** Presentación oral de datos experimentales

Clase 22 5/10	**TP Base de Datos Monocristal** Búsqueda en Base de Datos y utilización de Mercury para los casos anteriores
Clase 23 12/10	Resolución de estructuras cristalinas, Refinamiento de estructuras cristalinas
Clase 24 19/10 14 a 18 hs	Resonancia Magnética Nuclear de sólidos Dr. Gustavo Monti - UNC
Clase 25 26/10	Predicción de estructuras de cristales de interés farmacológico Dra. Marta Ferraro
Clase 26 2/11	Técnicas complementarias para el estudio de sólidos cristalinos – Raman, FTIR/ATR Dr. Daniel Murgida
Clase 27 9/11	Patentabilidad y polimorfismo Dr. Emilio Berkenwald
Clase 28 16/11	Repaso general, discusión y balance del Programa
Clase 29 23/11	**EVALUACIÓN MÓDULO** Evaluación escrita y Presentación oral de datos experimentales

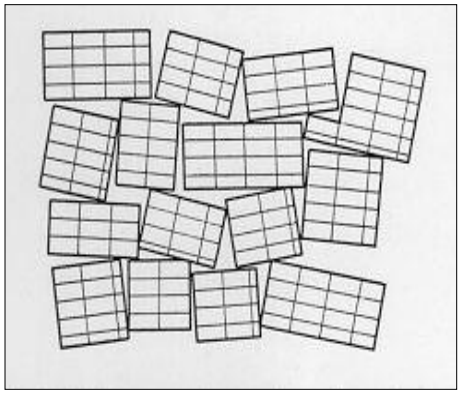
Tipos de Muestra

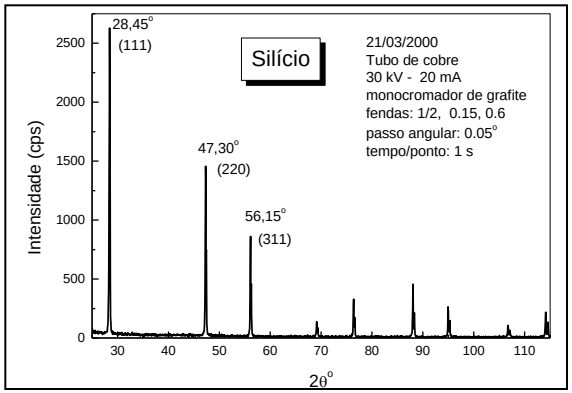
- **Monocristal:**
  Arreglo periódico de largo alcance de celdas unitarias perfectamente apiladas.



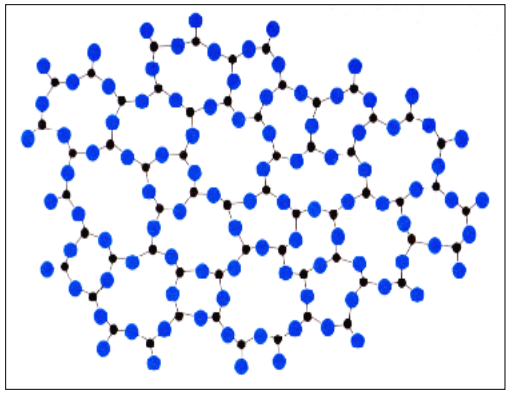


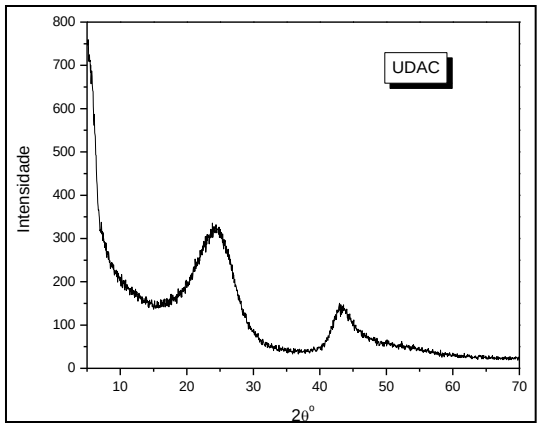
- **Policristal (polvo):**
  Arreglo periódico de celdas unitarias de tamaño finito orientadas al azar.



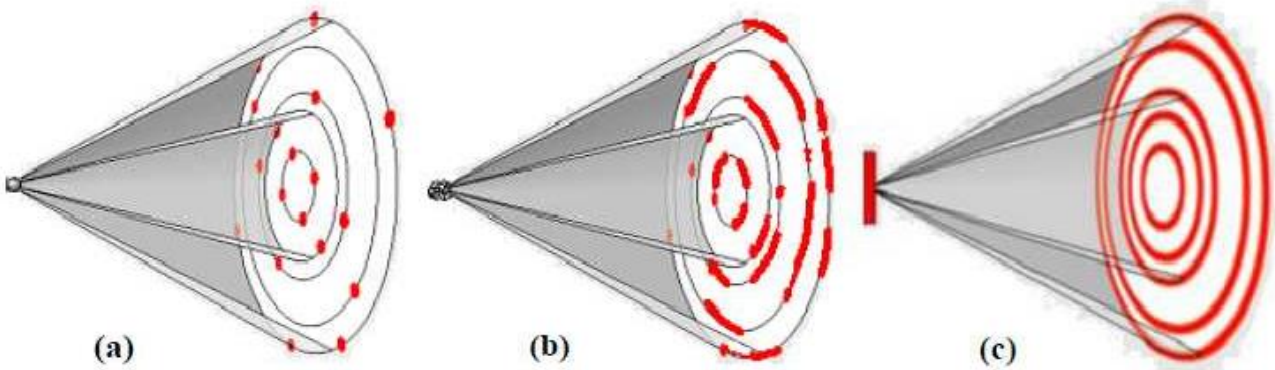


- **Amorfo:**
  Arreglo no periódico de largo alcance. Correlación a corto alcance.





Homogeneidad de la muestra

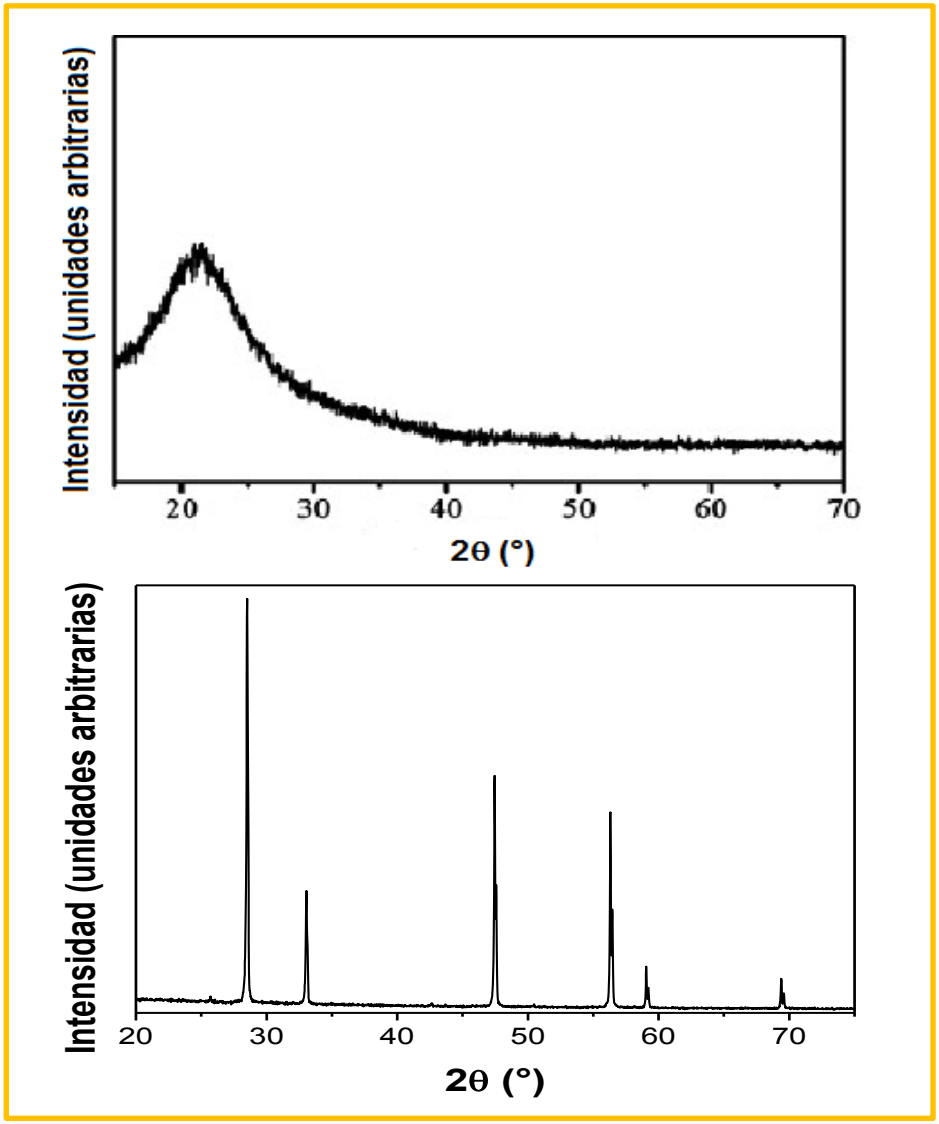


Monocristal

Muestra Policristalina inadecuada

Muestra policristalina ideal

Homogeneidad de la muestra



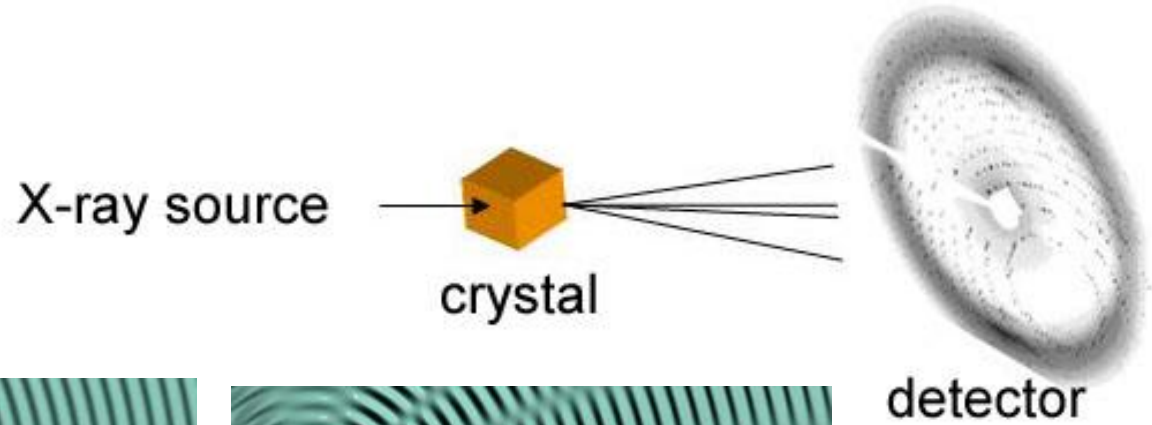
Encontramos distintos comportamientos en función del grado de cristalinidad del material analizado.

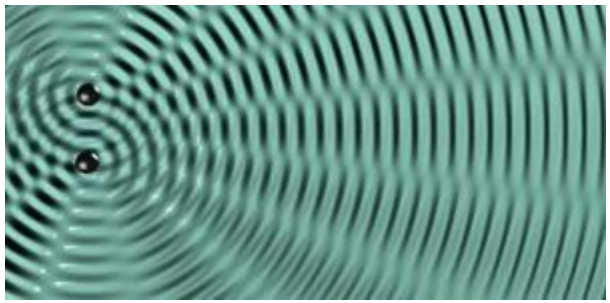
La posición de los picos depende de la celda unidad

Sus intensidades nos dan información de los átomos presentes y sus posiciones.

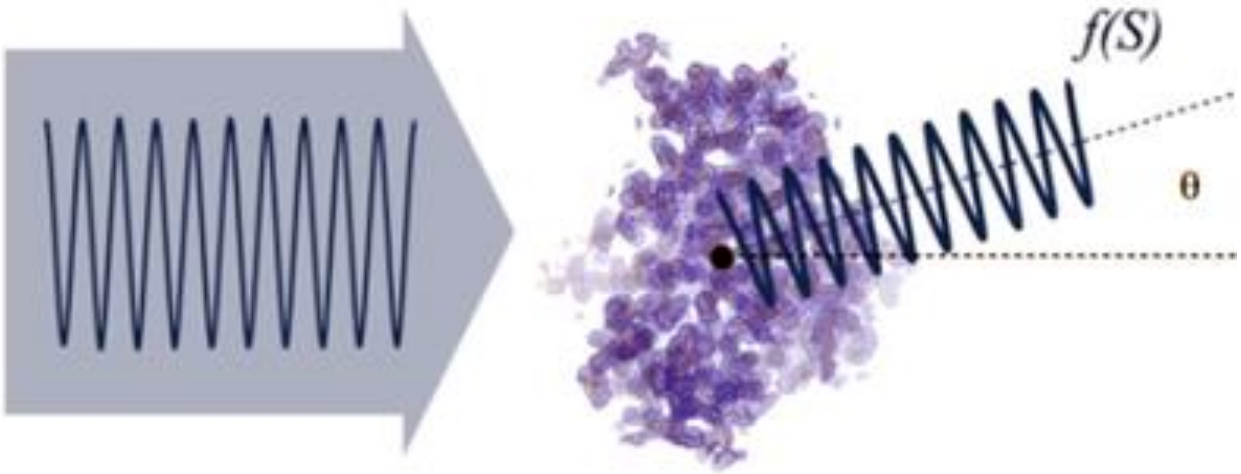
Difracción de Rayos X

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.





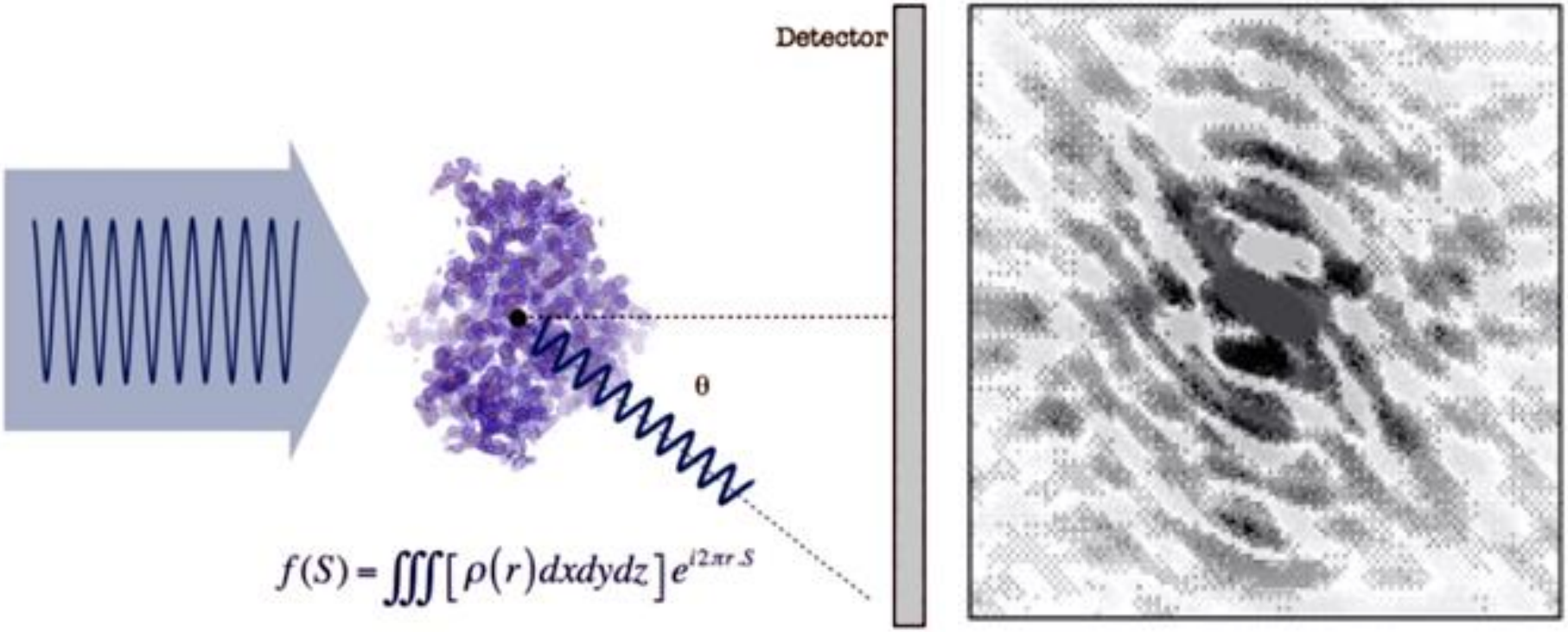
Dispersión de los rayos X



$$f(S) = \iiint \left[\rho(r)\, dx dy dz \right] e^{i2\pi r \cdot S}$$

La onda total dispersada en cada una de las direcciones es la suma de todas las ondas individuales que dispersan en esa misma dirección, ***f(S)***, y su <u>intensidad</u> (amplitud) dependerá de las <u>relaciones de fase</u> entre cada una de las ondas, lo cual es dependiente de ***r*** (las distancias entre los puntos en donde se originan). Y esto ocurrirá para todas y cada una de las direcciones del espacio

Dispersión de los rayos X

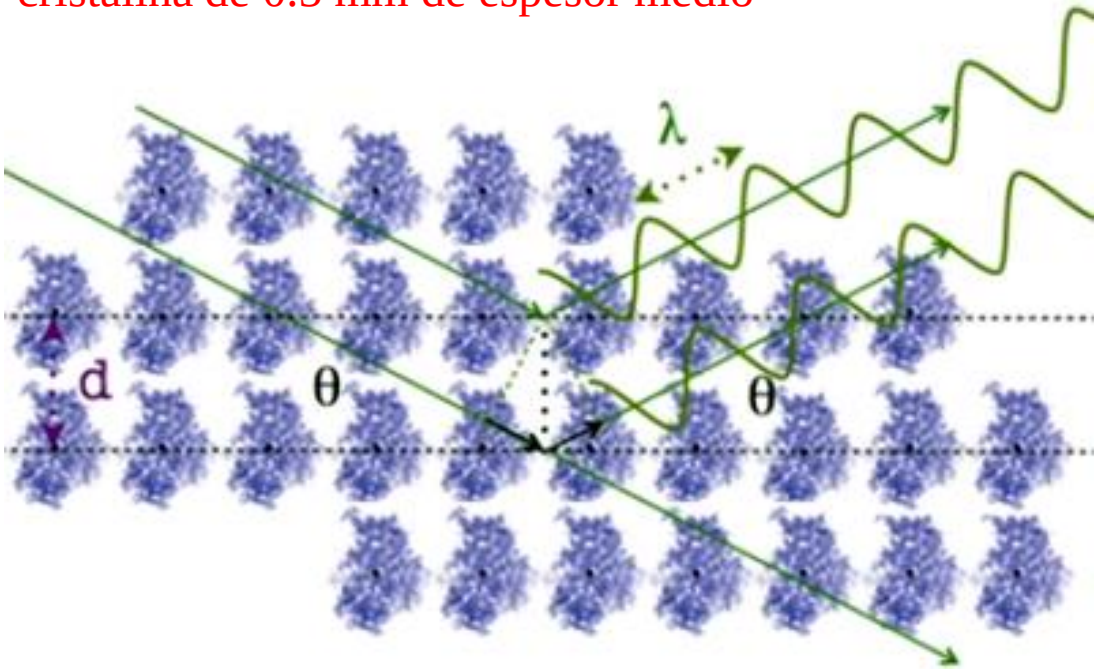


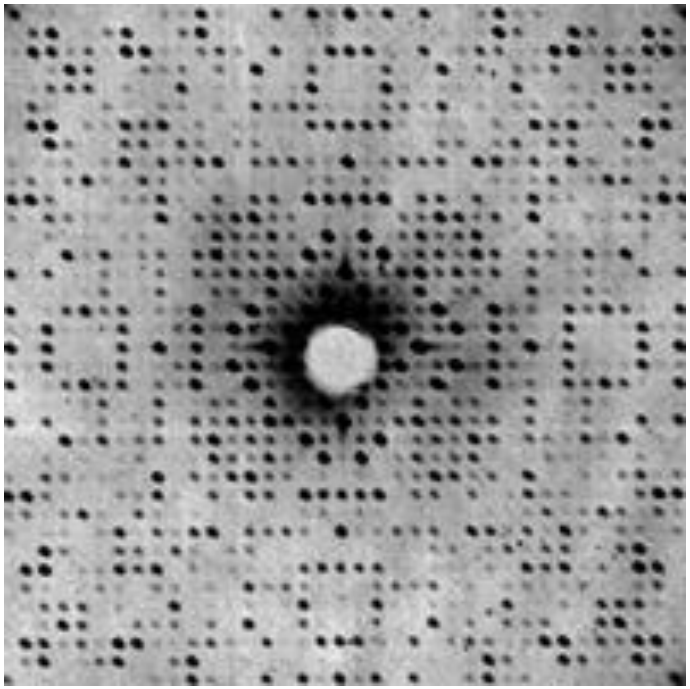
Si colocamos un detector para observar las ondas dispersadas, ***f(S)***, obtendremos un conjunto de zonas de claroscuros.

Este "mapa" de ondas dispersadas (con su forma e intensidad) contiene información sobre la distribución de los átomos que lo han originado. Matemáticamente, este mapa se representa por la función ***f(S)***, que es la transformada de Fourier de la distribución de átomos que dispersan los rayos X

Difracción de los rayos X

Del orden de 10^{15} celdas unidad en una muestra cristalina de 0.5 mm de espesor medio



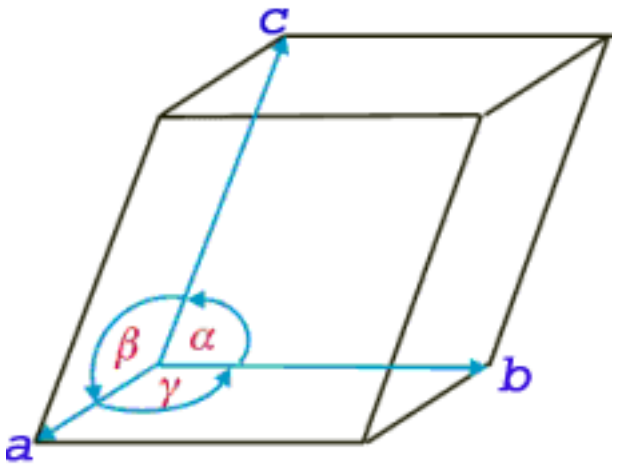


Ley de Bragg: $2\ d\ \text{sen}\ \theta = n\ \lambda$

Cuando los conjuntos de átomos dispersores se agrupan de un modo ordenado, es decir, en forma de un cristal, éste se comporta como un amplificador muy eficaz de la dispersión

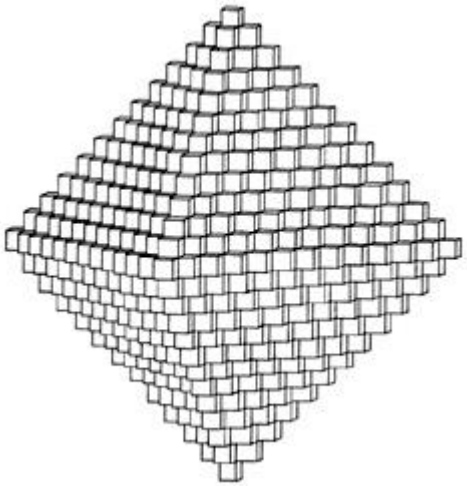
Red Directa

Paralelepípedo



Traslación

3D

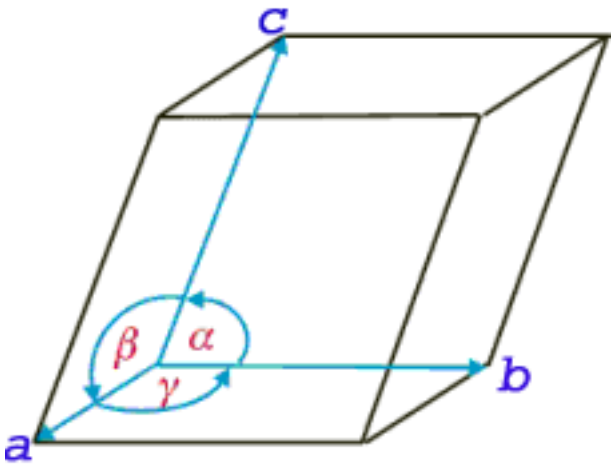


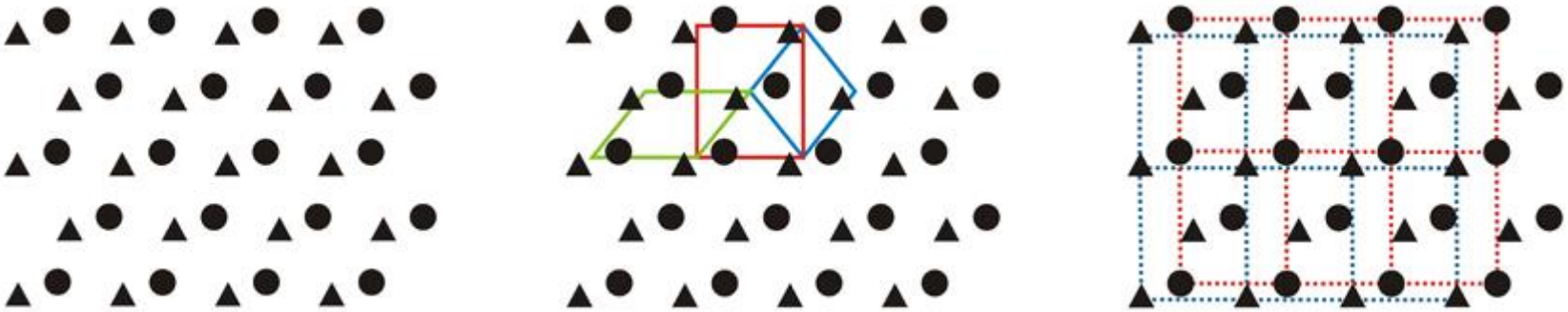
- **Celda unidad**: representa la unidad mínima repetitiva en lo que a translaciones se refiere. El sistema de ejes que la definen son realmente el sistema de referencia sobre los que se definen las coordenadas de la posición que cada átomo ocupa en su interior.

- **Unidad asimétrica:** parte mínima dentro de la celda, debido a los elementos de simetría de la distribución.

Red Directa

Red Directa



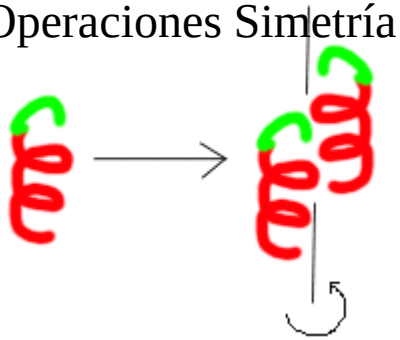


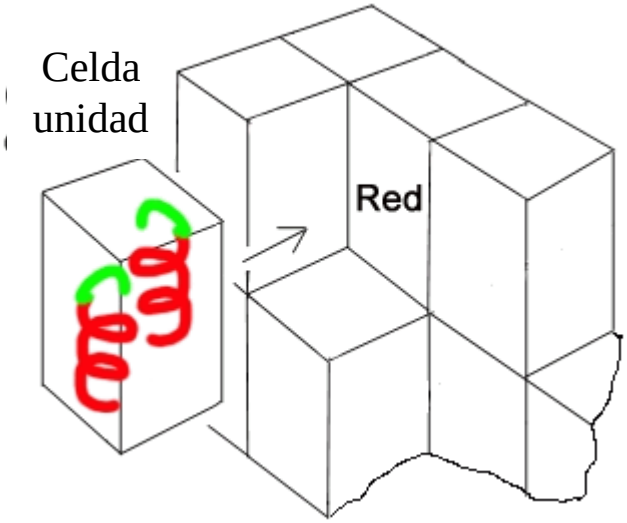
Celdas unidad de posibles redes directas (=redes reales)

Unidad Asimétrica

Unidad asimétrica

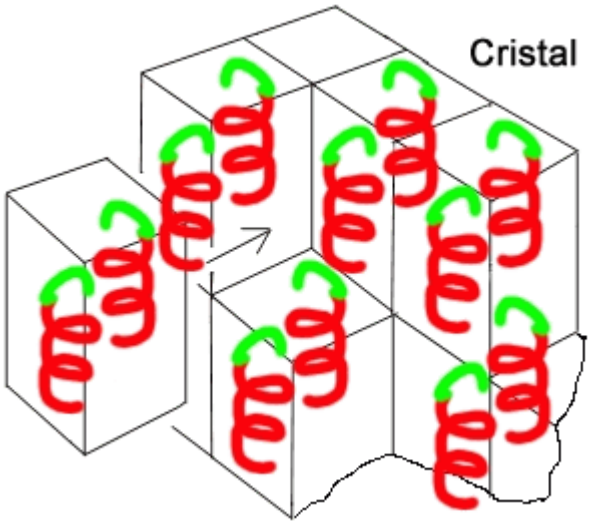
Operaciones Simetría





Traslación

3D



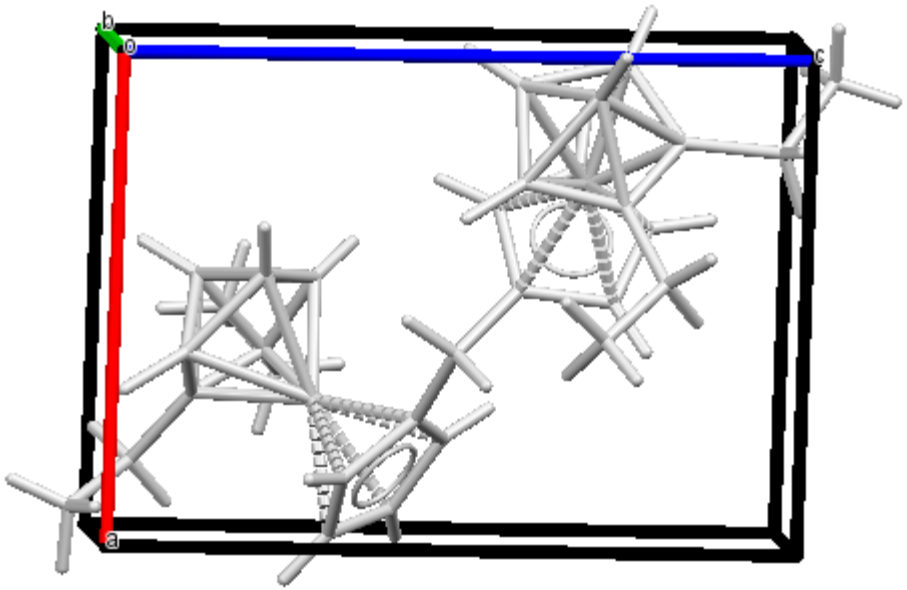
Cristal: Posiciones atómicas + O.S. + parámetros de red

Unidad Asimétrica

Unidad asimétrica

- Establecer la formula de la **entidad química** que se va a emplear como la unidad estructural básica
- Con el símbolo ***Z***, damos el número de estas unidades químicas que existen en una celda unidad cristalográfica

Unidades Químicas



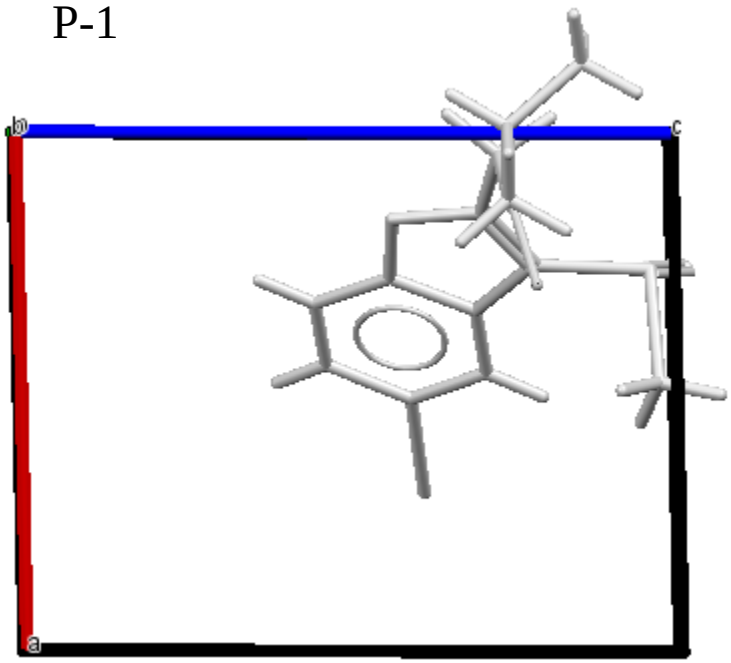
P1

Z’ = 2

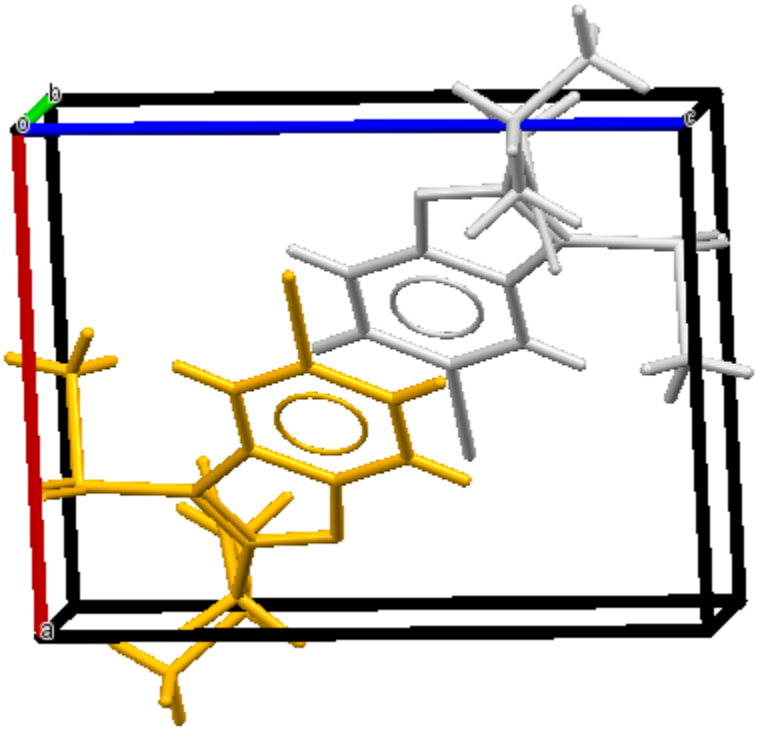
Z = 2

Unidades Químicas

P-1

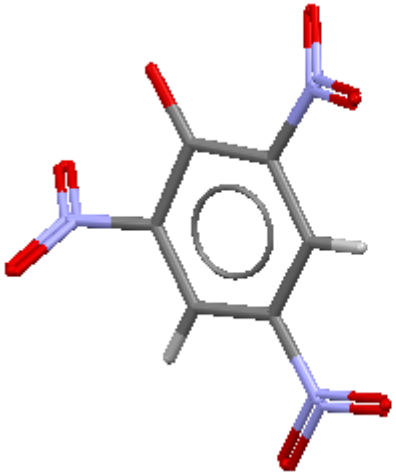


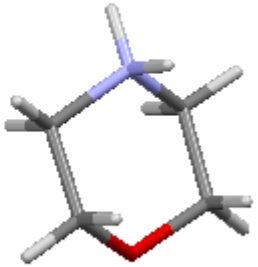
Z’ = 1
Z = 2

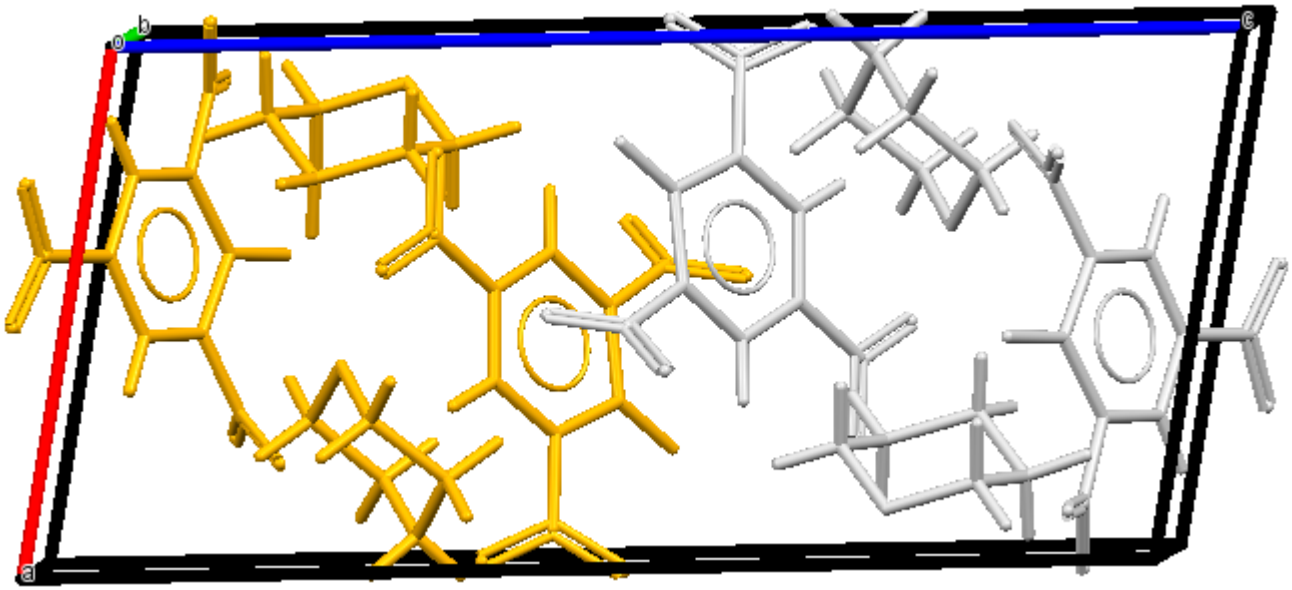


Unidades Químicas

P-1

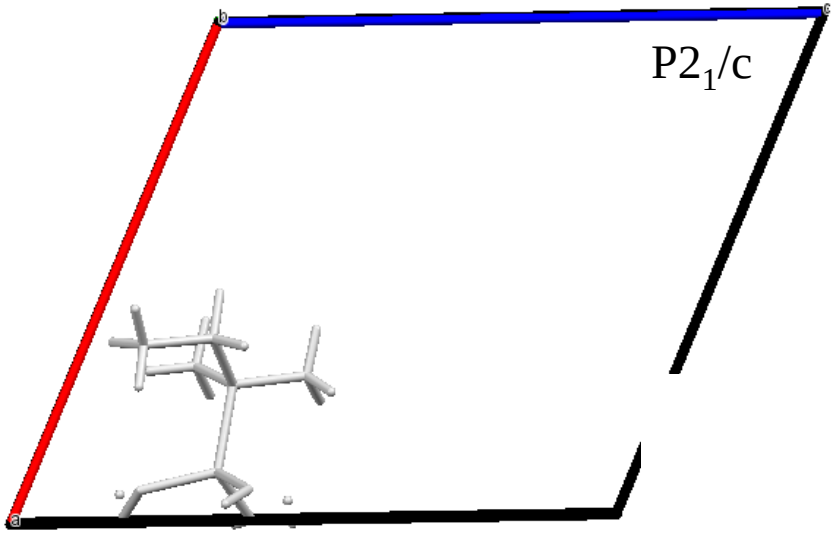




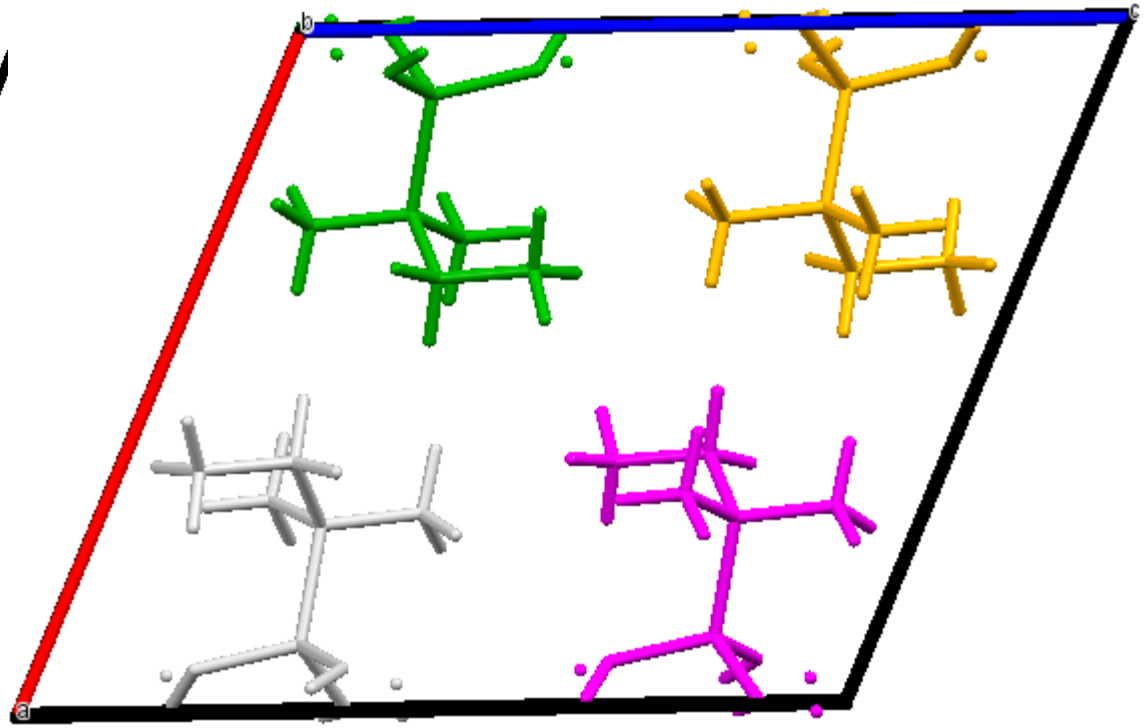


Z’ = 2
Z = 4

Unidades Químicas

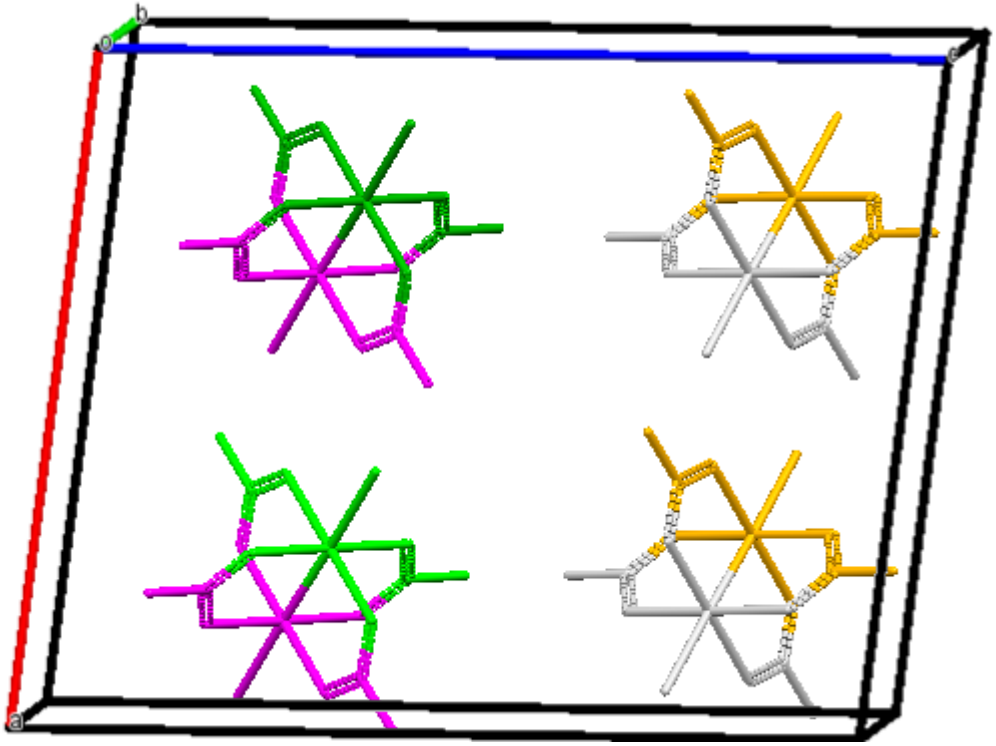


Z’ = 1
Z = 4

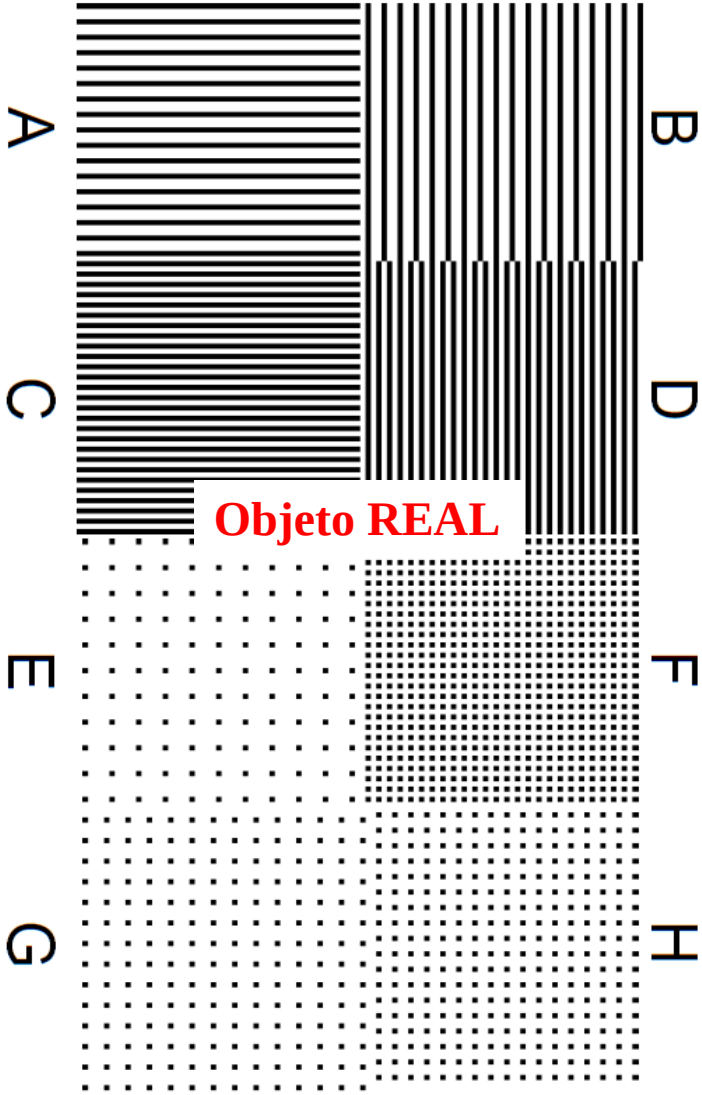


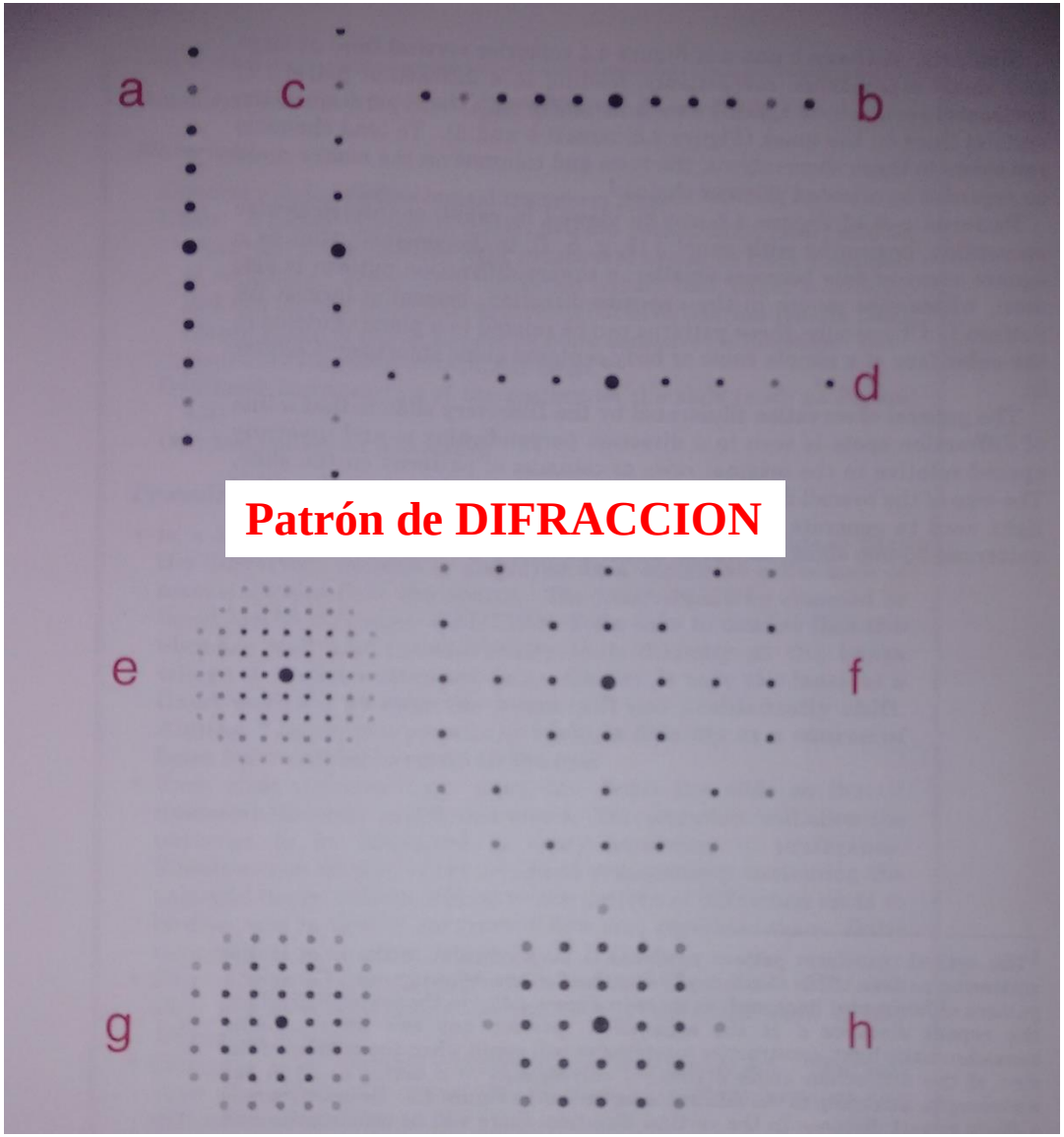
Unidades Químicas

Z’ = 0.5
Z = 4

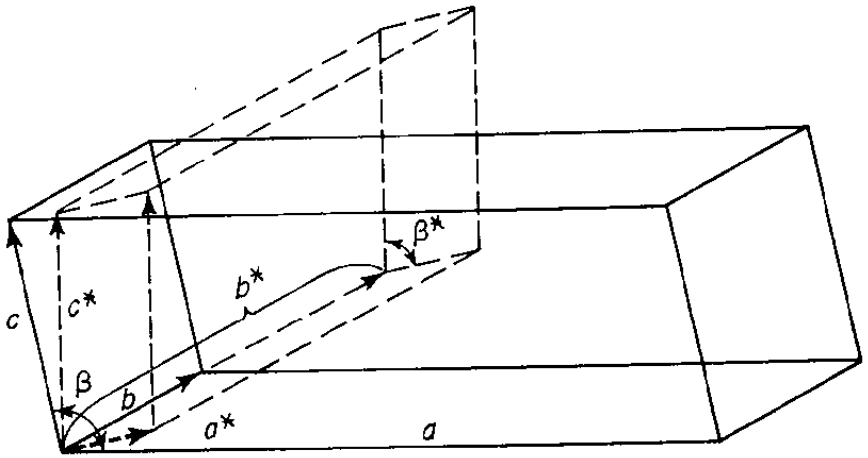


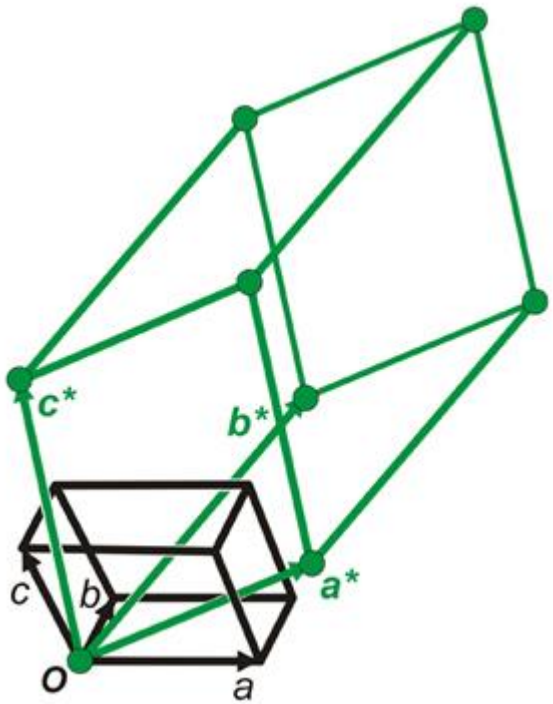
Red Directa y Reciproca





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 0,0,0 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)

RED DIRECTA ⟷ **RED RECÍPROCA**

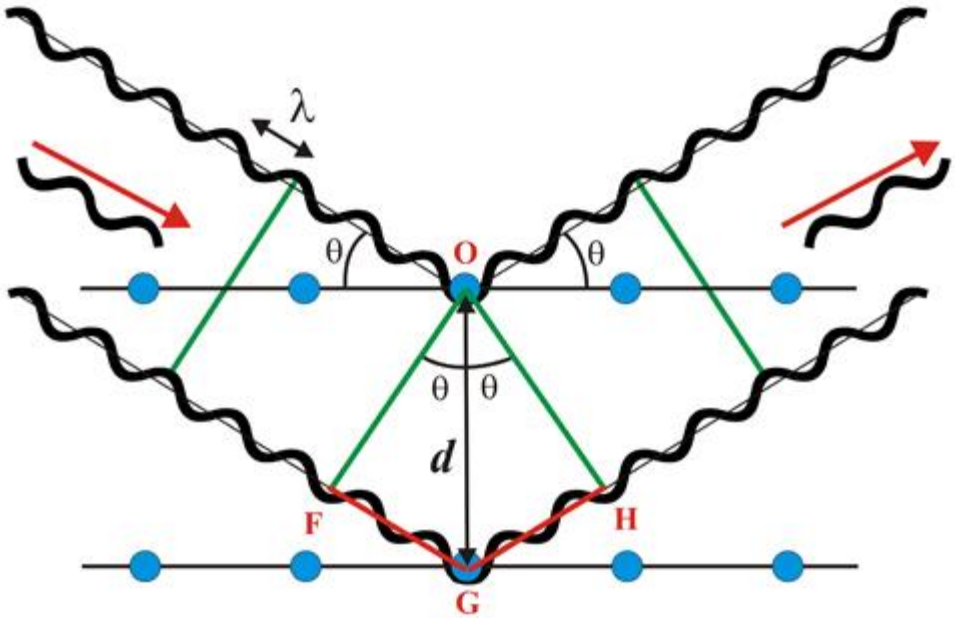
RELACIÓN MATEMÁTICA SIMPLE

DENSIDAD EÉCTRONICA ⟷ **INTENSIDADES DE DIFRACCIÓN**

TRANSFORMADA DE FOURIER

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

Ley de Bragg



Tras la reflexión ambos haces deben seguir en fase

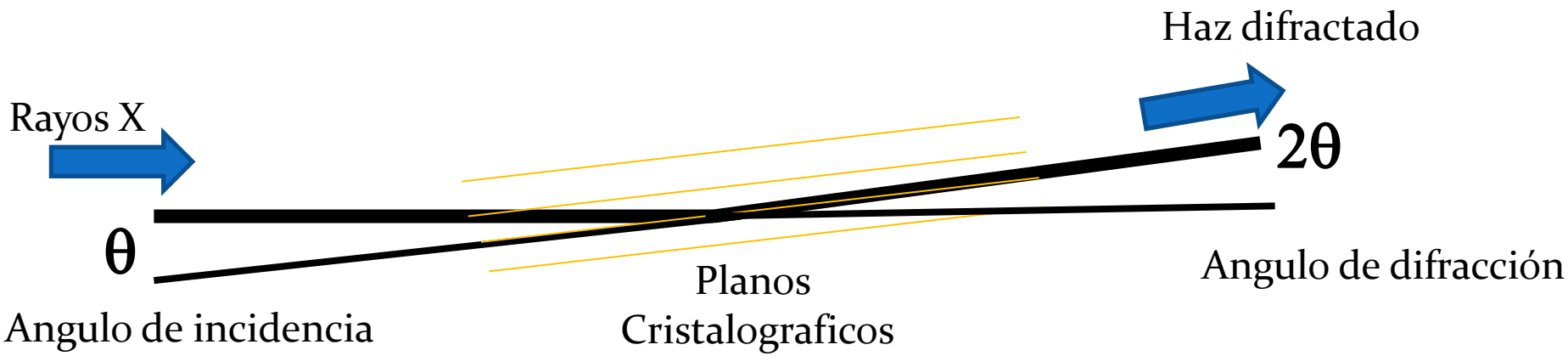
diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda **OF** y **OH** debe ser un número entero de veces la longitud de onda

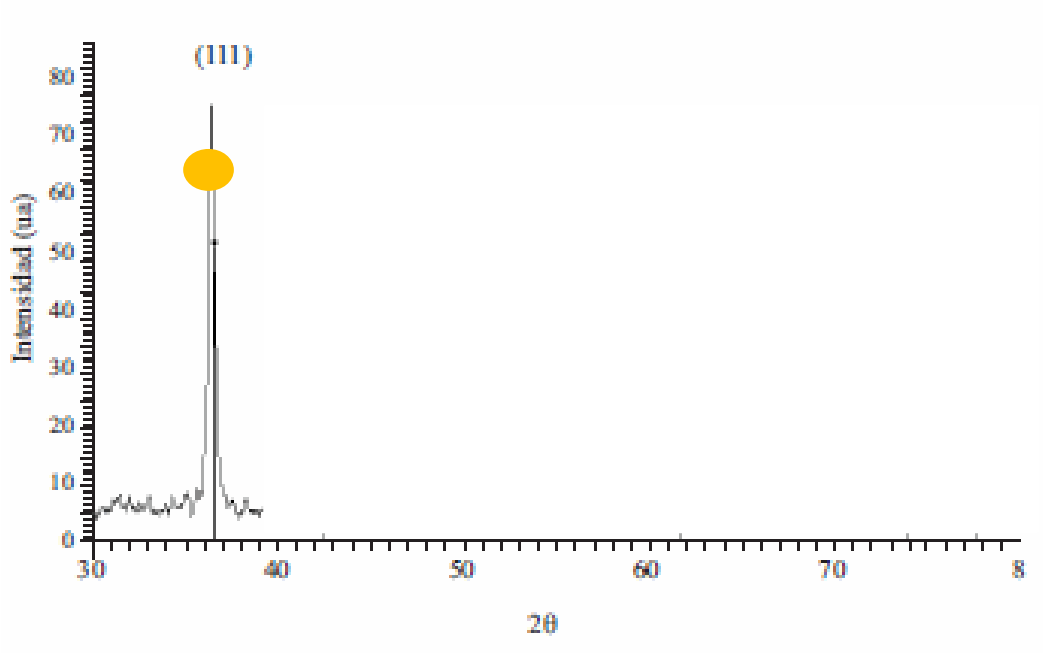
Esa condición equivale a decir que la suma de los segmentos **FG** y **GH** corresponde a un número entero (**n**) de veces la longitud de onda (**λ**): **FG + GH = n. λ**

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

Difracción de polvo

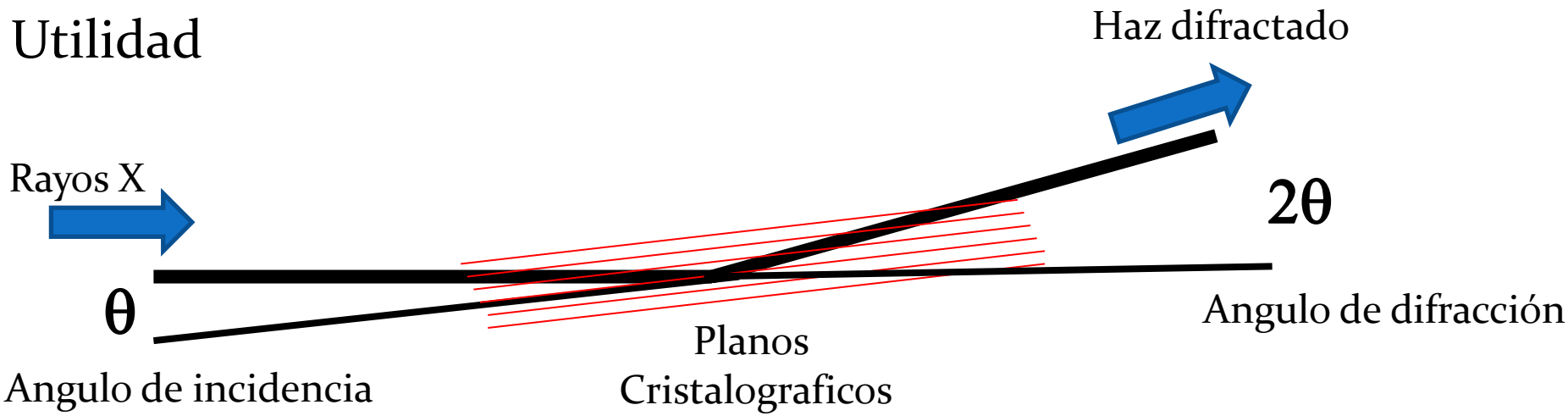
Utilidad

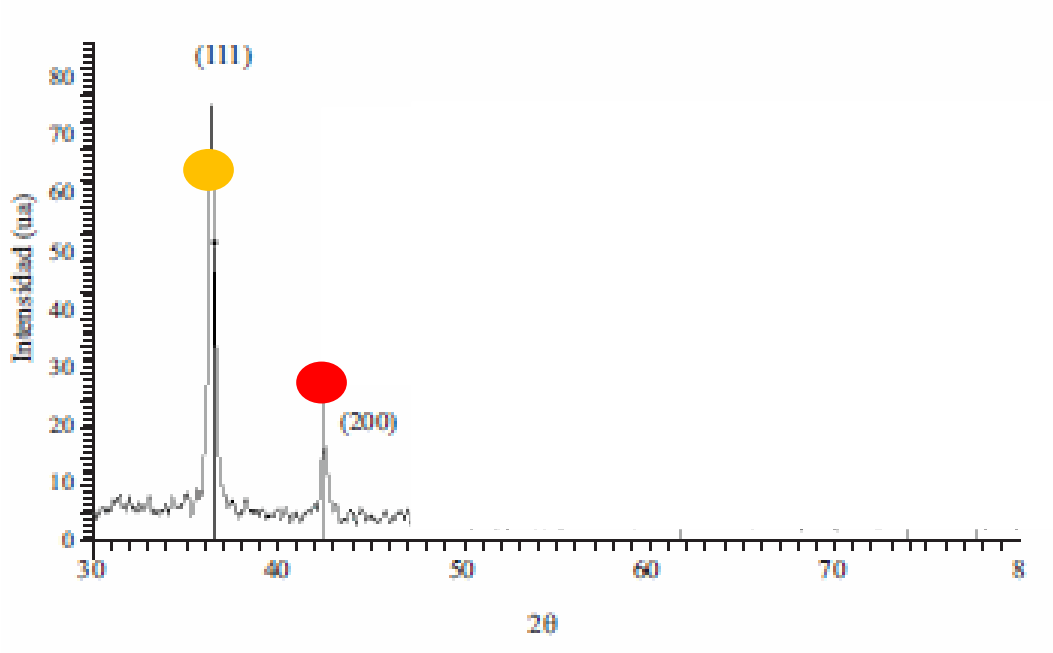




Difracción de polvo

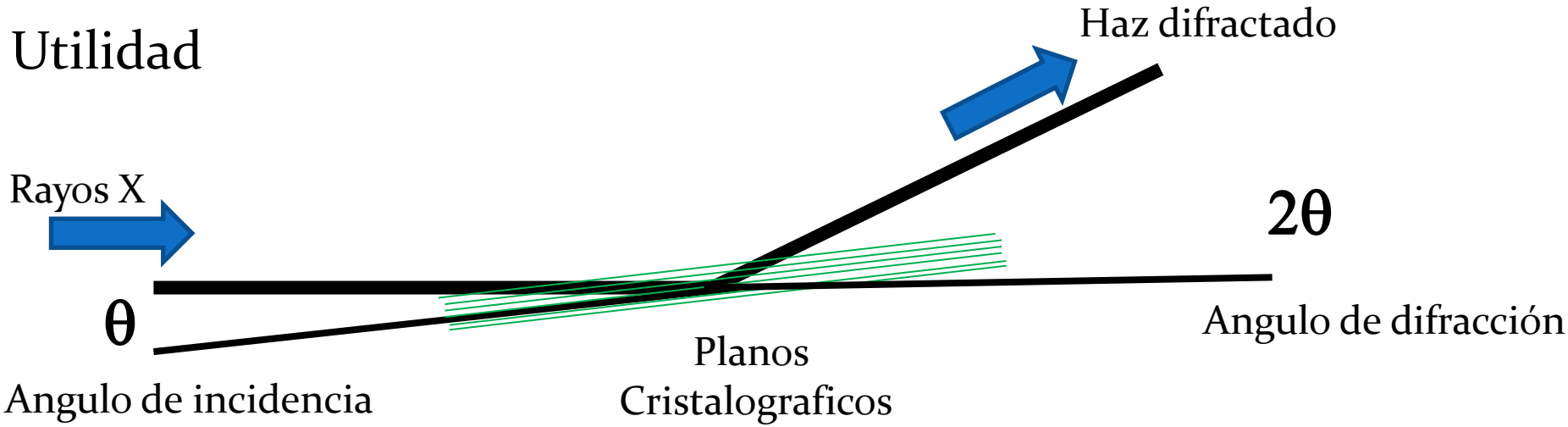
Utilidad

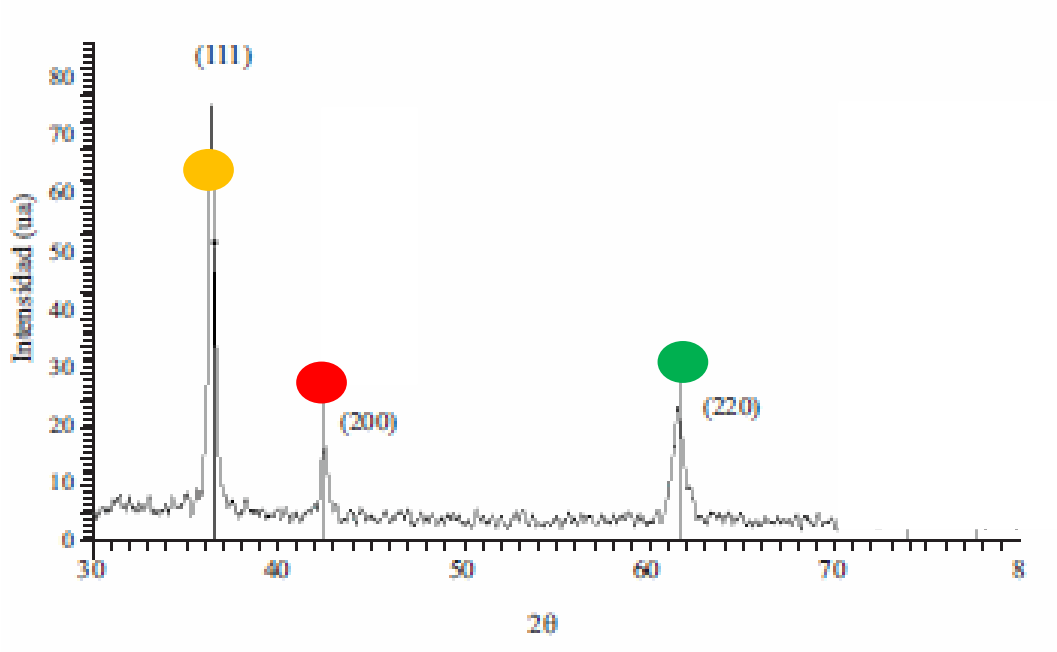




Difracción de polvo

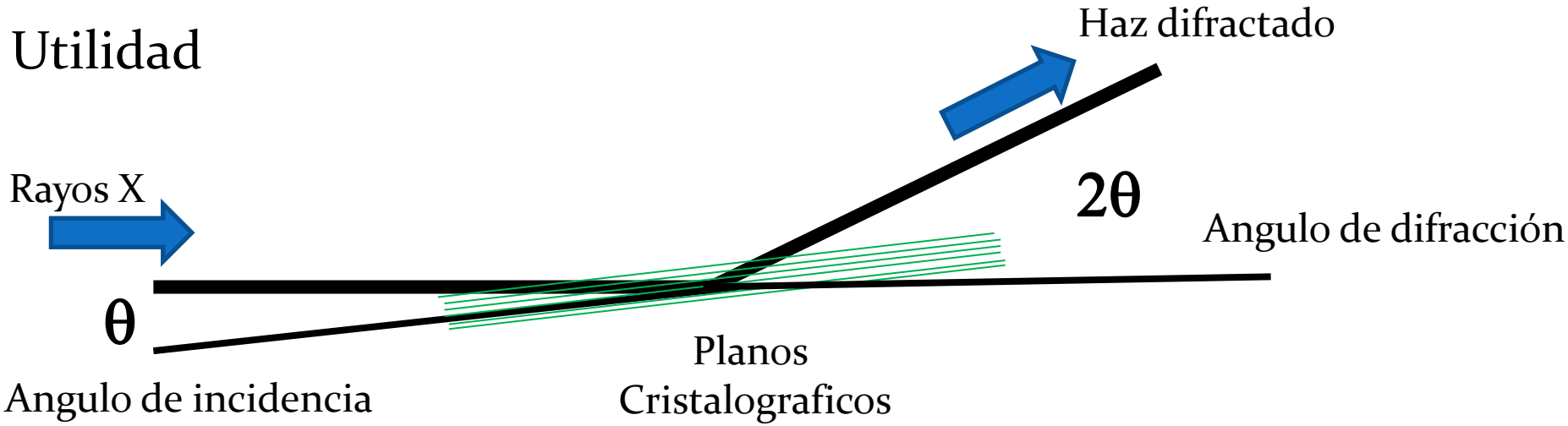
Utilidad

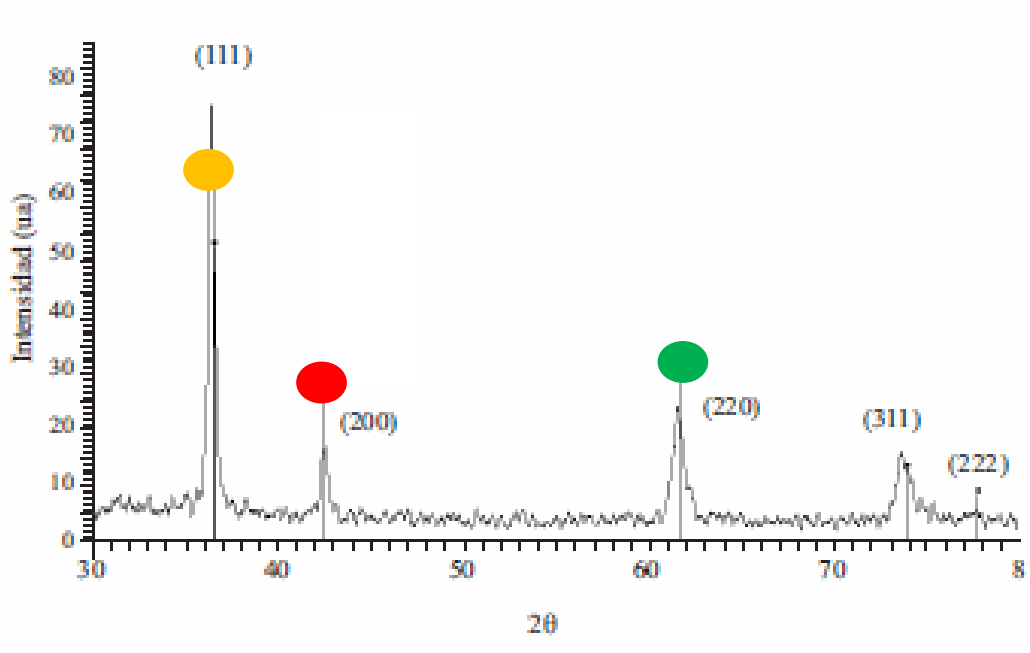




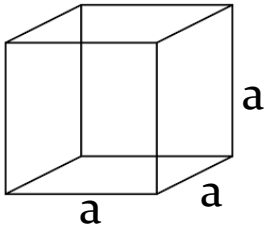
Difracción de polvo

Utilidad



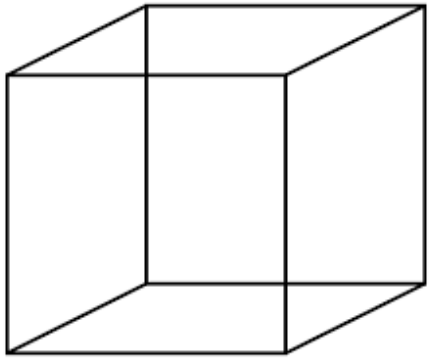


Calculemos el parámetro de red cubica a partir de la separación de planos (111) para el cual se observa un máximo de difracción en un ángulo θ 11.2 para una radiación de 1.5 Å.

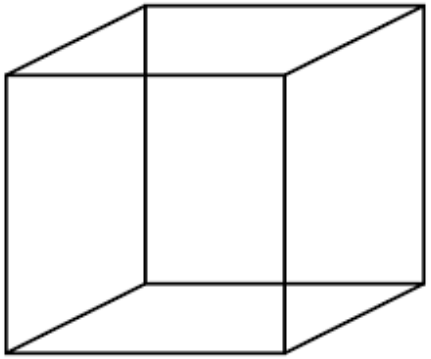


Difracción de polvo

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.



Dirección 111

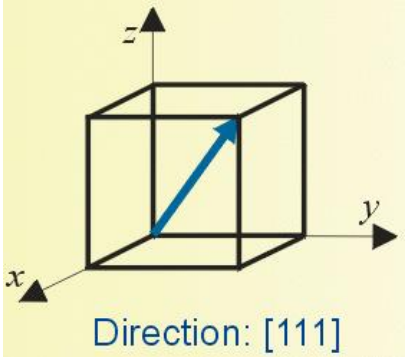


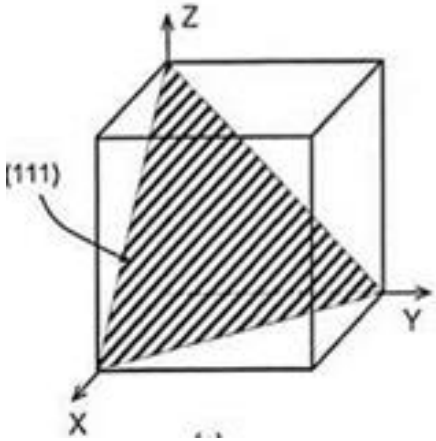
Plano 111

¿Van con paréntesis, corchetes o llaves?

Difracción de polvo

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.





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

¿Como relacionamos a con d?

Espacios Interplanares

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

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

$$\left|\boldsymbol{d}^*_{\boldsymbol{hk}\ell}\right|^2 = \boldsymbol{h}^2\boldsymbol{a}^{*2} + \boldsymbol{k}^2\boldsymbol{b}^{*2} + \ell^2\boldsymbol{c}^{*2} + 2\boldsymbol{hka}^*\boldsymbol{b}^*\cos\boldsymbol{\gamma}^*$$

$$+2\boldsymbol{h}\ell\boldsymbol{a}^*\boldsymbol{c}^*\cos\boldsymbol{\beta}^* + 2\boldsymbol{k}\ell\boldsymbol{b}^*\boldsymbol{c}^*\cos\boldsymbol{\alpha}^*$$

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.

Espacios Interplanares

$$\left|d^*_{hk\ell}\right|^2 = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + \ell^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^*$$

$$+2h\ell a^*c^*\cos\beta^* + 2k\ell b^*c^*\cos\alpha^*$$

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:

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

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

Espacios Interplanares

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

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

Triclínico

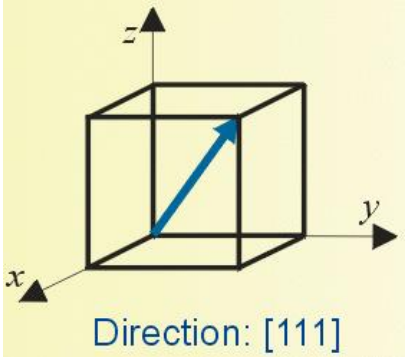
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{h}{a} \begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \cos\gamma & \cos\beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos\alpha \\ \frac{l}{c} & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} & \cos\alpha \\ \cos\gamma & \frac{k}{b} & \cos\alpha \\ \cos\beta & \frac{l}{c} &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

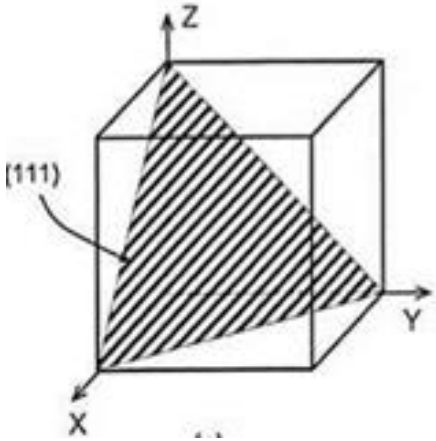
Trigonal (romboédrico)

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

Difracción de polvo

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.



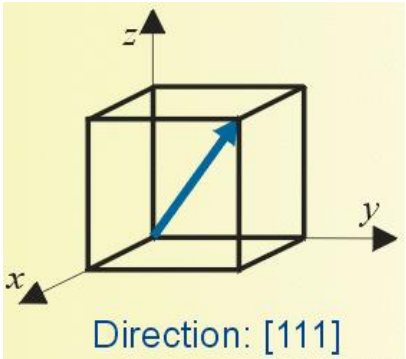


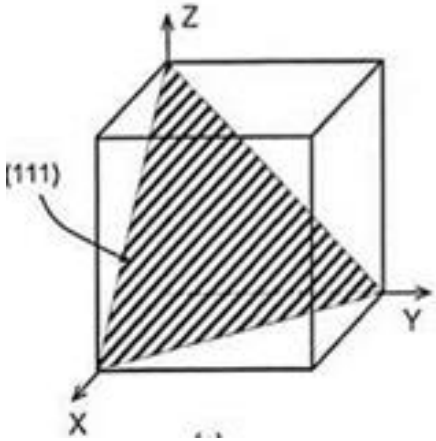
$$2\, d \operatorname{sen} \theta = \lambda \quad \Rightarrow \quad d = \lambda / 2 \operatorname{sen} \theta$$

$$1/d^2_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \quad \Rightarrow \quad d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

Difracción de polvo

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.





$$2\, d \operatorname{sen} \theta = \lambda \quad \Rightarrow \quad d = \lambda / 2 \operatorname{sen} \theta = \mathbf{a}$$

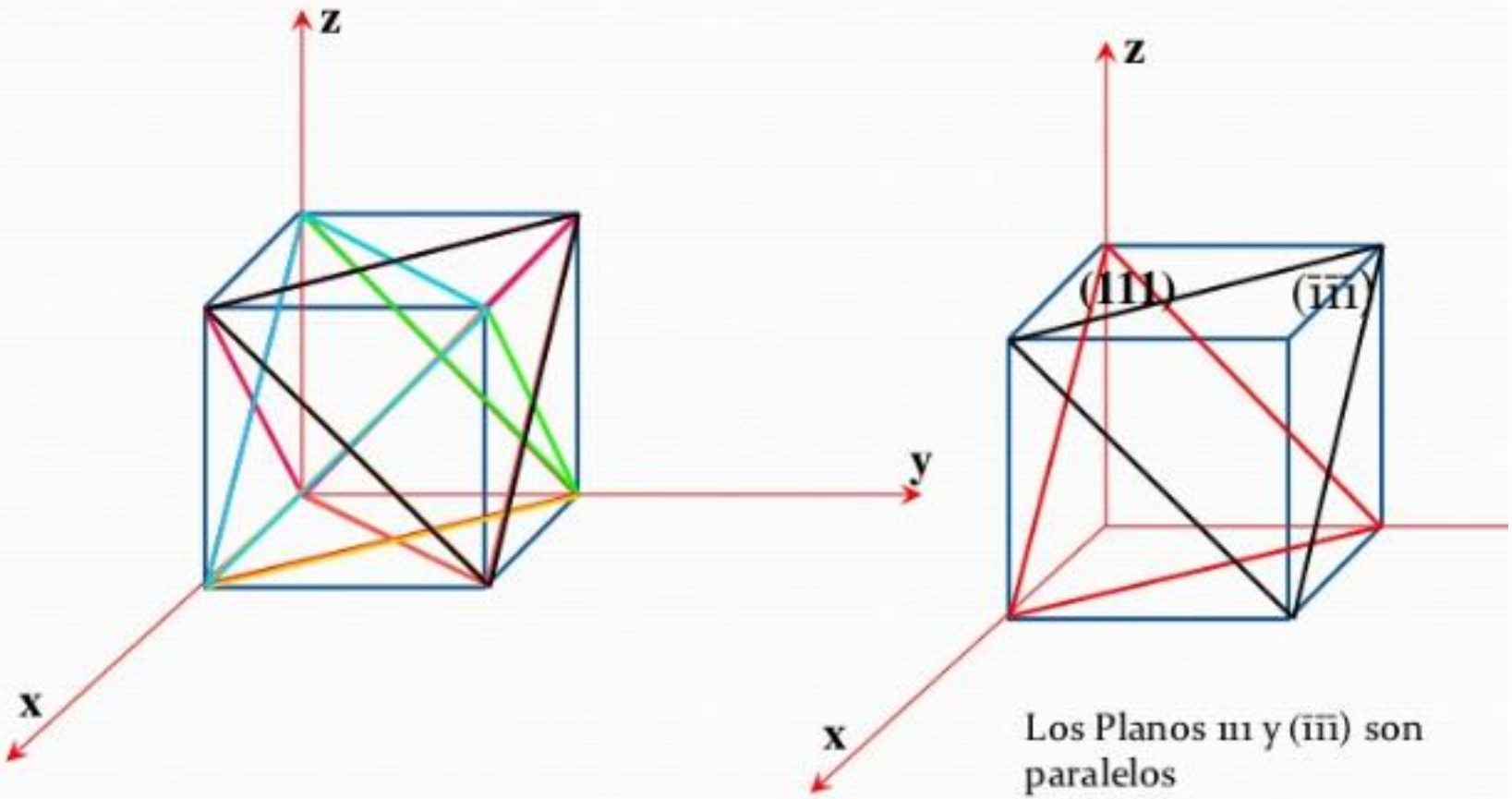
hkl= (111)

$$1/d^2_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2 \quad \Rightarrow \quad d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

Difracción de polvo

Planos de la familia {1 1 1}

$(111), (\bar{1}11), (1\bar{1}1), (11\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1), (1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}1\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$



Intensidad y Factor de Estructura

El total de haces dispersados por una celda primitiva es la sumatoria de los haces individuales, y la intensidad de los mismos está relacionada con el factor de estructura

El factor de estructura relaciona la periodicidad de la red real con el tipo de interferencia (constructiva o destructiva) de los haces dispersados $\rightarrow \left|F_{\bar{k}}\right|^2 \propto I$

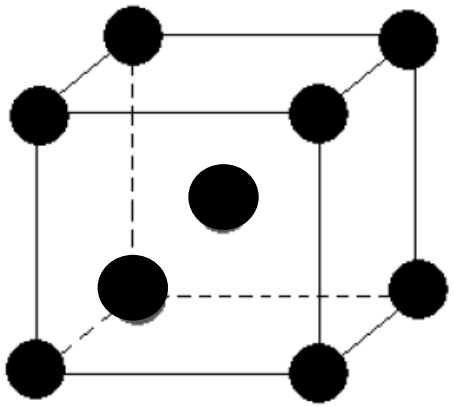
(intensidad)

$$F_{\bar{k}} = \sum_{motivos} e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*x_j + k^*y_j + l^*z_j\right)}$$

Ejercicios

Para poder encontrar los factores de estructura, es necesario escribir la red de Bravais correspondiente como base

Celda cúbica centrada en el cuerpo (BCC)



$$\overrightarrow{EC} = n_1\vec{a_1} + n_2\vec{a_2} + n_3\vec{a_3} + \vec{R}$$

$$\vec{a_1} = a\hat{x}$$

$$\vec{a_2} = a\hat{y}$$

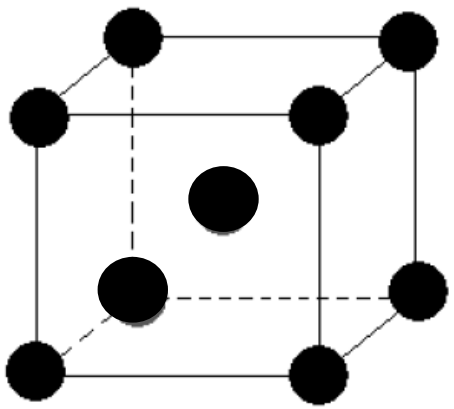
$$\vec{a_3} = a\hat{z}$$

R = ● { (0, 0, 0), (½, ½, ½) }

Ejercicios

Para poder encontrar los factores de estructura, es necesario escribir la red de Bravais correspondiente como base

Celda cúbica centrada en el cuerpo (BCC)



$$\overrightarrow{EC} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 + \vec{R}$$

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{z}$$

R = ● { (0, 0, 0), (½, ½, ½) }

$$F_{\vec{k}} = \sum_{motivos} e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*x_j + k^*y_j + l^*z_j\right)} \Rightarrow F_{\vec{k}} = e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*0 + k^*0 + l^*0\right)} + e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*\frac{1}{2} + k^*\frac{1}{2} + l^*\frac{1}{2}\right)} =$$

En función de h,k y l tendremos extinciones!!

El (100) no sale!

Factor Atómico

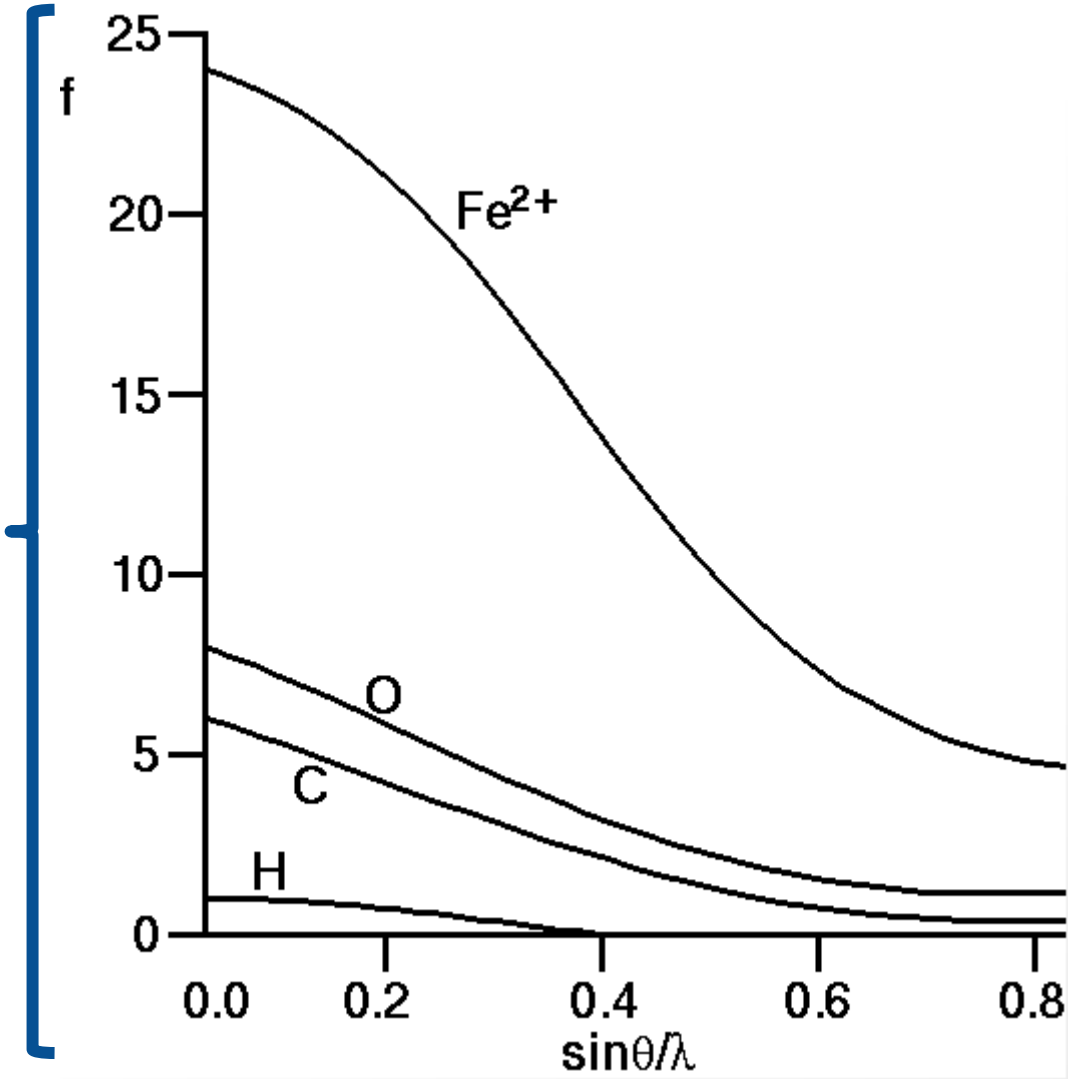
Para estructuras heteroatómicas, se utilizan los factores de estructura atómicos, de acuerdo con su posición en la descripción de la red de Bravais utilizada.

$$F_{hkl} = \sum_{motivos} f_{at_j} e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*x_j + k^*y_j + l^*z_j\right)}$$

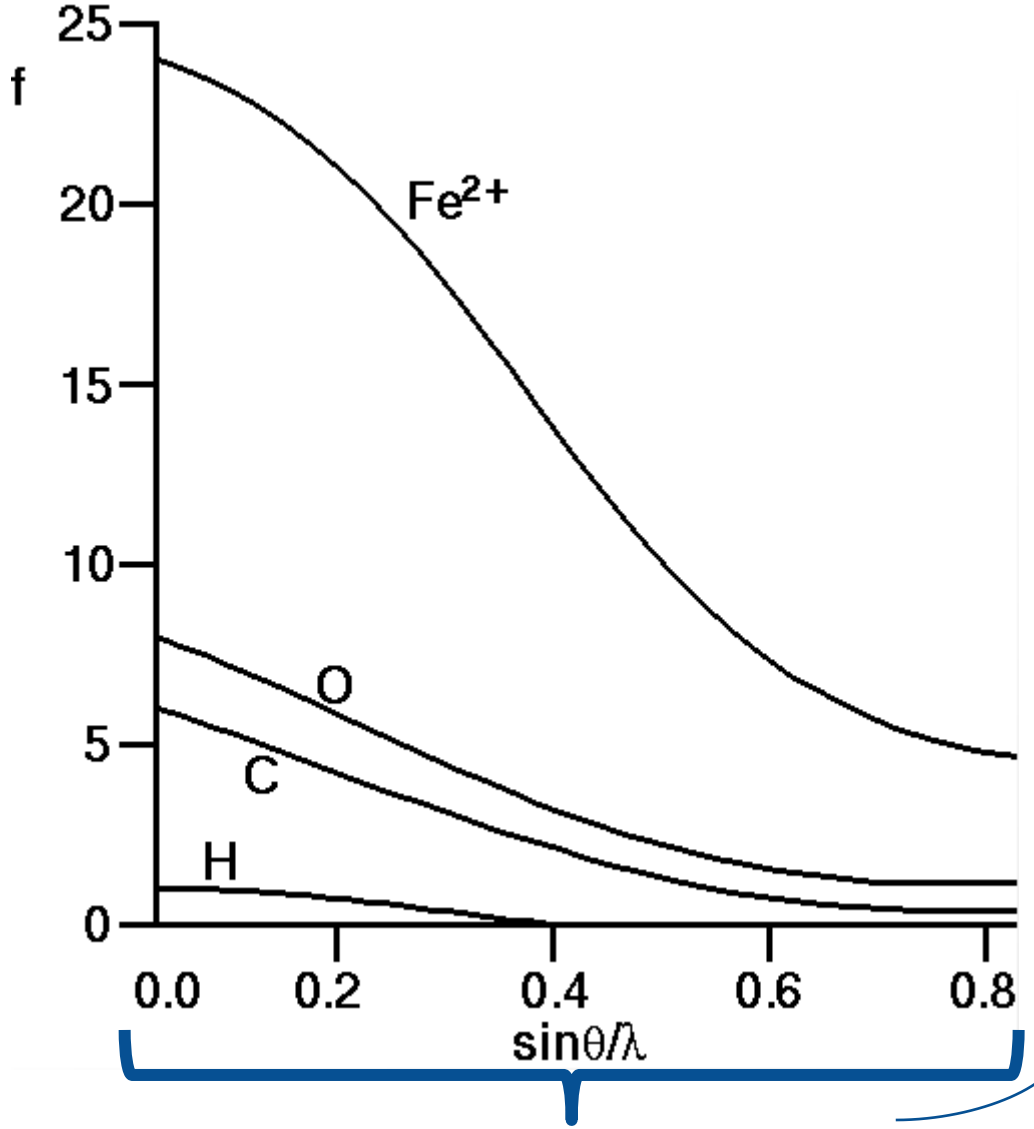
La utilización de estos factores puede hacer que, aunque en el cristal homoatómico de una cierta estructura se observen ciertas extinciones, en el cristal heteroatómico no necesariamente se observen las mismas

Factor Atómico

El factor atómico depende de su estructura electrónica. Los rayos X dispersos por un átomo son el resultado de todas las ondas dispersadas por cada electrón del átomo. El poder de dispersión f es proporcional al numero de electrones que posee el átomo (Z)



Factor Atómico

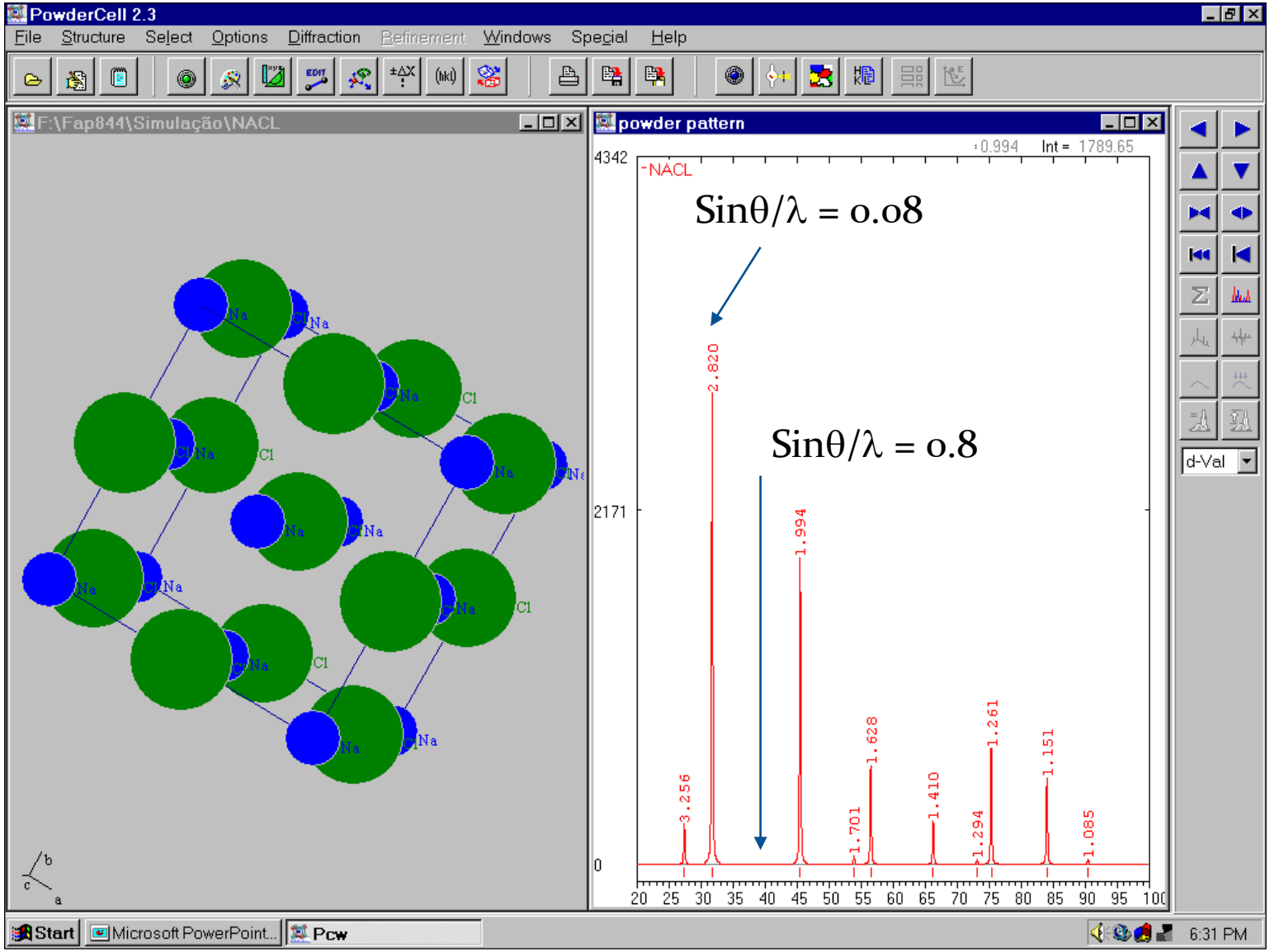


Si la distribución de carga se considera esféricamente simétrica, sólo depende de la distancia al núcleo.

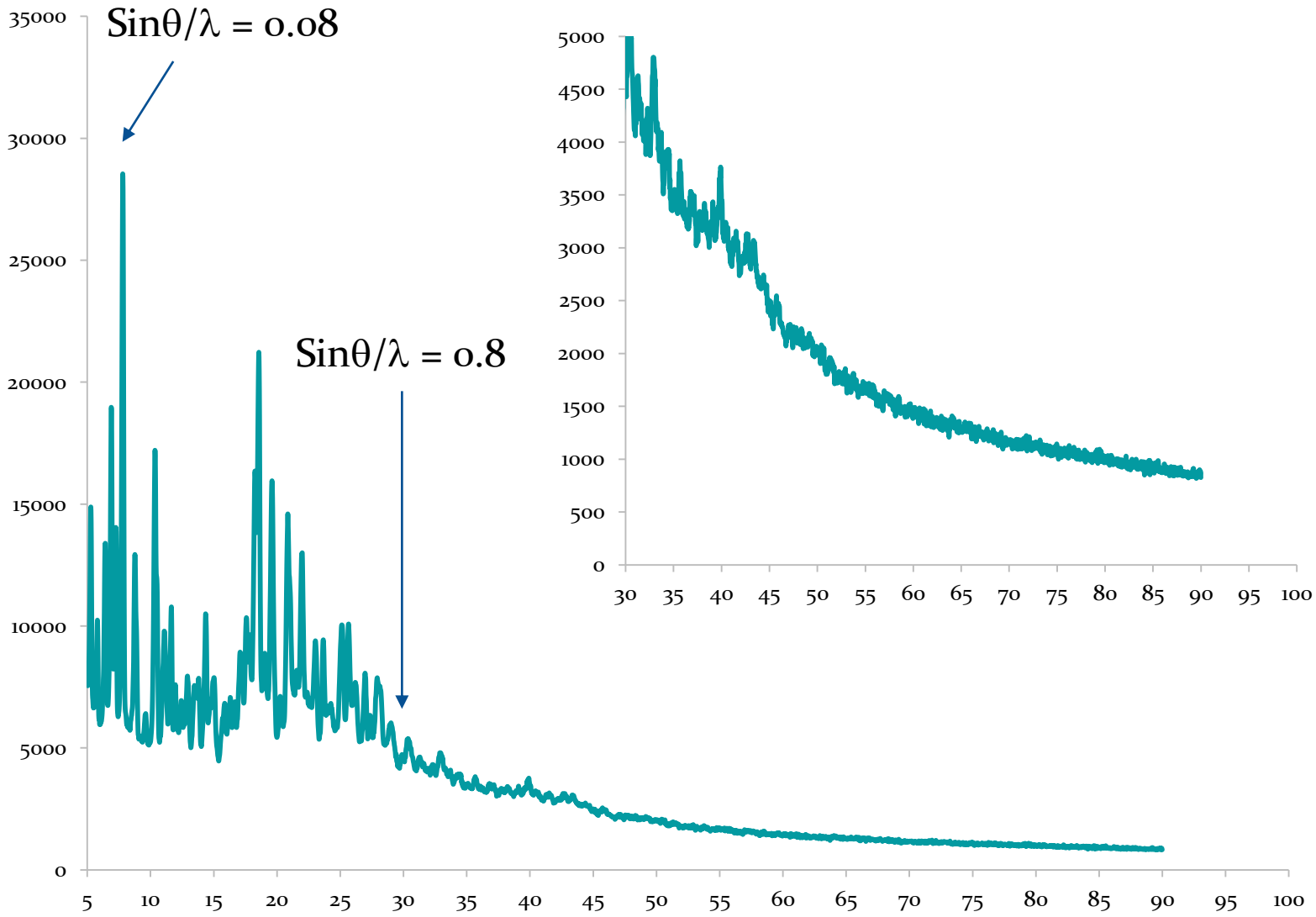
La hipótesis de isotropía, es decir, que este factor atómico no depende de la dirección, no resulta muy adecuada cuando hay involucrados orbitales **d** ó **f**, ni para los electrones de valencia.

Este es uno de los motivos por el que los picos de difracción a ángulos altos tienen intensidades bajas

Factor Atómico

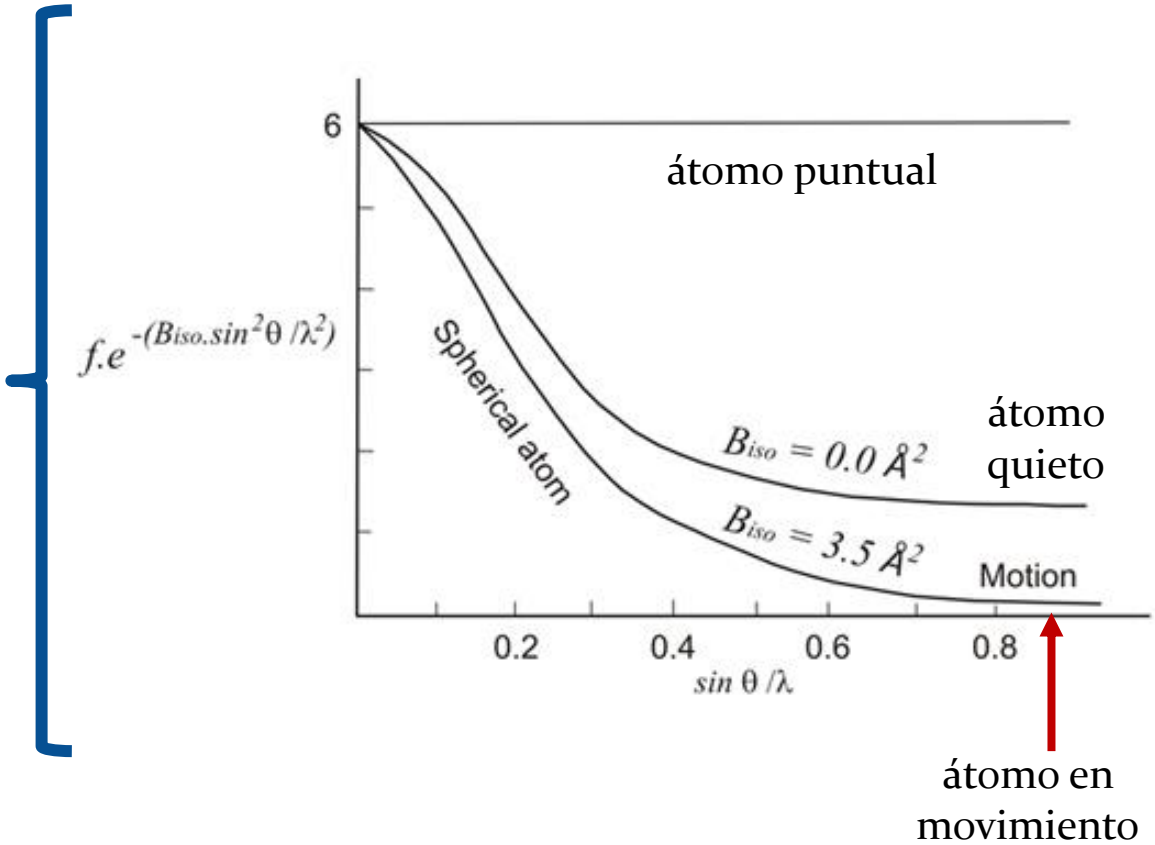


Factor Atómico



Factor Atómico

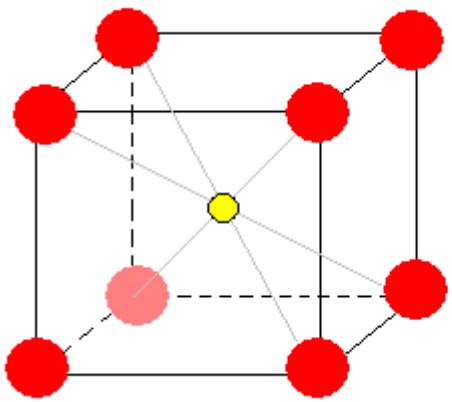
El factor atómico depende de su estructura electrónica. Los rayos X dispersos por un átomo son el resultado de todas las ondas dispersadas por cada electrón del átomo. El poder de dispersión f es proporcional al numero de electrones que posee el átomo (Z)



El factor atómico de forma disminuye con mayor ángulo de dispersión 2θ. **El movimiento de los átomos y los movimientos reticulares también amortiguan el factor atómico.**

Ejercicios

BCC: CsCl



$$\overrightarrow{EC} = n_1\vec{a_1} + n_2\vec{a_2} + n_3\vec{a_3} + \vec{R}$$

$$\vec{a_1} = a\hat{x}$$

$$\vec{a_2} = a\hat{y}$$

$$\vec{a_3} = a\hat{z}$$

R = Cl^- (0, 0, 0)

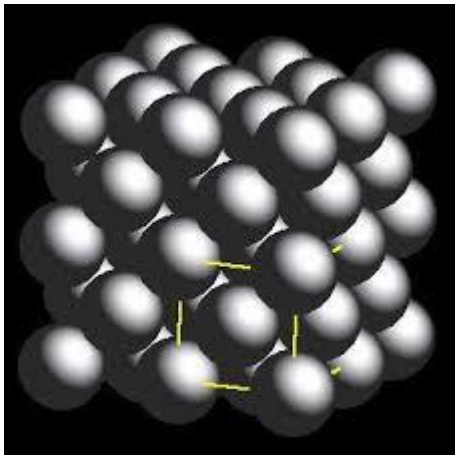
Cs^+ (½, ½, ½)

$$F_{\vec{k}} = \sum_{motivos} f_{at_j} e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*x_j + k^*y_j + l^*z_j\right)} \Rightarrow F_{\vec{k}} = f_{Cl^-} e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*0 + k^*0 + l^*0\right)} + f_{Cs^+} e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*\frac{1}{2} + k^*\frac{1}{2} + l^*\frac{1}{2}\right)} =$$

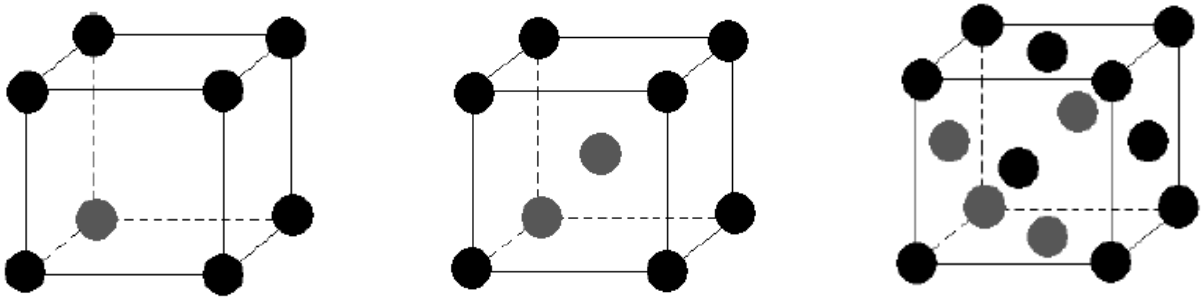
$$= f_{Cl^-} e^0 + f_{Cs^-} e^{i\pi(h+k+l)} = f_{Cl^-} + f_{Cs^-} (-1)^{(h+k+l)}$$

Ahora sale el (100)!!

Ejercicios



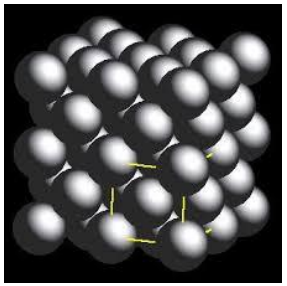
los 4 primeros picos son de los planos (111), (200), (220), (311)



¿La estructura es Primitiva, BCC, o FCC?

$$F_{\bar{k}} = \sum_{motivos} e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*x_j + k^*y_j + l^*z_j\right)}$$

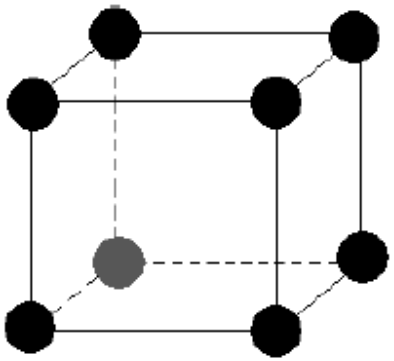
Ejercicios



los 4 primeros picos son de los planos (111), (200), (220), (311)

no está
el (100)

a) Celda cúbica primitiva (P)



$$\overrightarrow{RB} = n_1\overrightarrow{a_1} + n_2\overrightarrow{a_2} + n_3\overrightarrow{a_3} + \vec{R}$$

$$\overrightarrow{a_1} = a\hat{x}$$

$$\overrightarrow{a_2} = a\hat{y}$$

$$\overrightarrow{a_3} = a\hat{z}$$

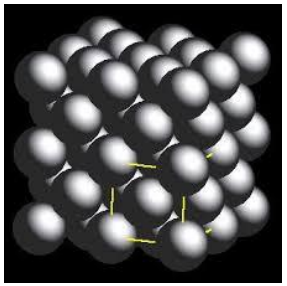
R = ● (0, 0, 0)

Entonces el factor de estructura es

$$F_{\vec{k}} = \sum_{motivos} e^{i\frac{2\pi}{a}a(h^*x_j + k^*y_j + l^*z_j)} \Rightarrow F_{\vec{k}} = e^{i\frac{2\pi}{a}a(h^*0 + k^*0 + l^*0)} = e^0 = 1$$

El factor de estructura para la cúbica primitiva vale $1 \forall h,k,l$. Eso quiere decir que no hay restricciones con respecto a los picos, no hay extinciones y los veo todos.

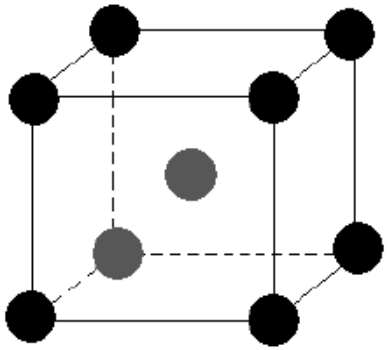
Ejercicios



los 4 primeros picos son de los planos (111), (200), (220), (311)

Está el (111)

Celda cúbica centrada en el cuerpo (BCC)



$$\overrightarrow{EC} = n_1\vec{a_1} + n_2\vec{a_2} + n_3\vec{a_3} + \vec{R}$$

$$\vec{a_1} = a\hat{x}$$

$$\vec{a_2} = a\hat{y}$$

$$\vec{a_3} = a\hat{z}$$

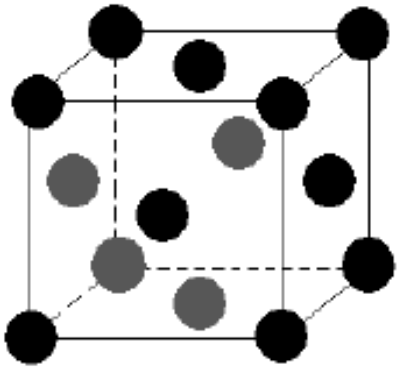
R = ● { (0, 0, 0), (½, ½, ½) }

$$F_{\vec{k}} = \sum_{motivos} e^{i\frac{2\pi}{a}a(h^*x_j + k^*y_j + l^*z_j)} \Rightarrow F_{\vec{k}} = e^{i\frac{2\pi}{a}a(h^*0+k^*0+l^*0)} + e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*\frac{1}{2}+k^*\frac{1}{2}+l^*\frac{1}{2}\right)} = e^0 + e^{i\pi(h+k+l)} = 1 + (-1)^{(h+k+l)}$$

Eso quiere decir que $F_{hkl} = \begin{cases} 2 \text{ si h+k+l es par} \\ 0 \text{ si h+k+l es impar } y \textit{ esta es la condición de extinción} \end{cases}$

Ejercicios

Por último, la celda cúbica centrada en las caras (FCC)



$$\overrightarrow{EC} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 + \vec{R}$$

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{z}$$

R = ● { (0, 0, 0), (½, ½, 0), (½, 0, ½), (0, ½, ½) }

$$F_{\vec{k}} = \sum_{motivos} e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*x_j + k^*y_j + l^*z_j\right)} \Rightarrow F_{\vec{k}} = e^{i\frac{2\pi}{a}a(h^*0+k^*0+l^*0)} + e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*\frac{1}{2}+k^*\frac{1}{2}+l^*0\right)} + e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*\frac{1}{2}+k^*0+l^*\frac{1}{2}\right)} + e^{i\frac{2\pi}{a}a\left(h^*0+k^*\frac{1}{2}+l^*\frac{1}{2}\right)} =$$

$$= e^0 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} = \boxed{1 + (-1)^{(h+k)} + (-1)^{(h+l)} + (-1)^{(k+l)}}$$

y con este factor de estructura tenemos que ver caso por caso qué sucede…

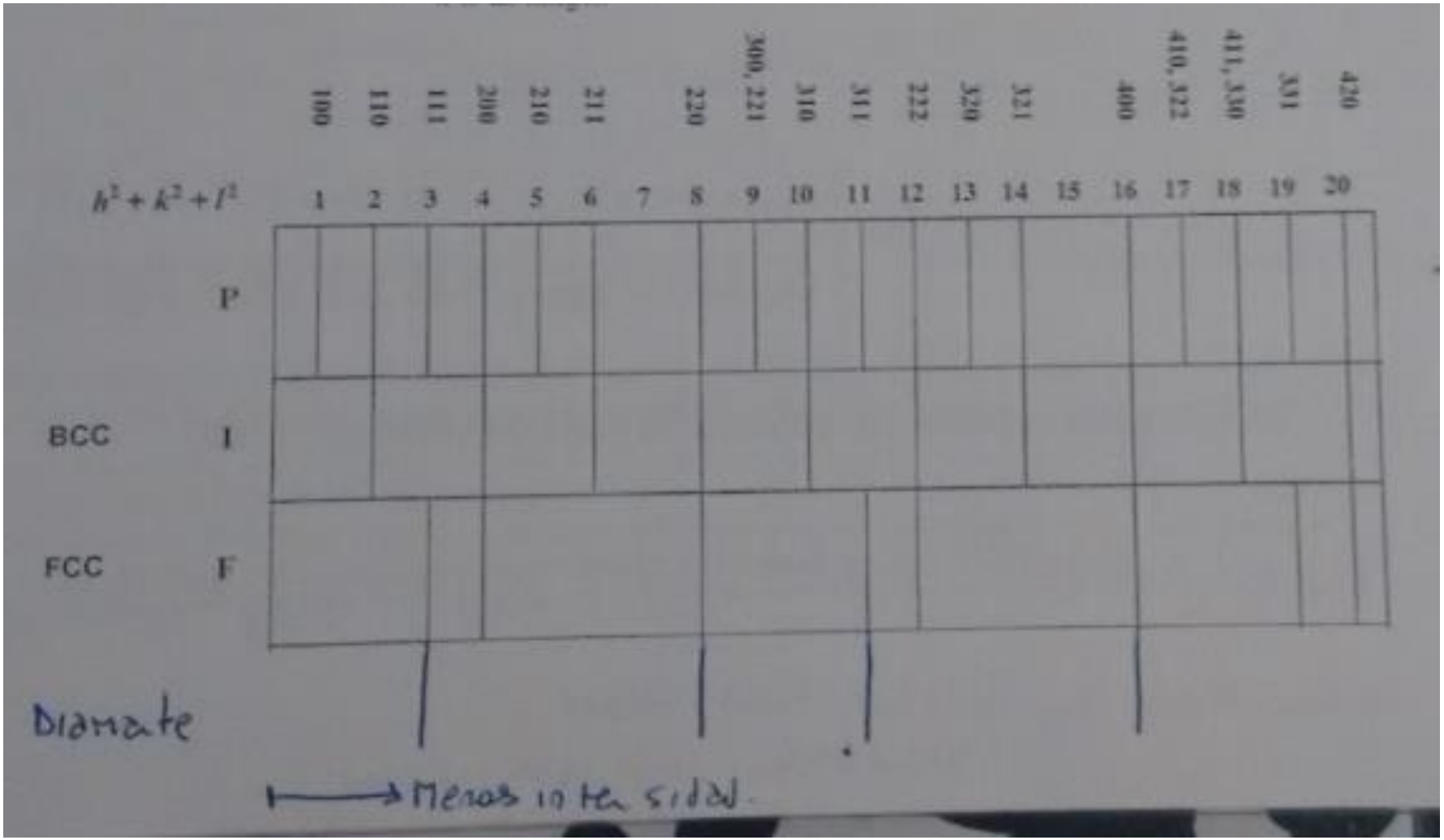
*Todos pares $\Rightarrow F_{hkl} = 1+1+1+1 = 4$ (todos los exponentes son pares)

*Todos impares $\Rightarrow F_{hkl} = 1+1+1+1 = 4$ (todos los exponentes son impares)

*2 pares, 1 impar $\Rightarrow F_{hkl} = 1+1+(-1)+(-1) = 0$ (un exponente impar, dos pares)

*2 impares, 1 par $\Rightarrow F_{hkl} = 1+1+(-1)+(-1) = 0$ (un exponente par, dos impares)

Ejercicios

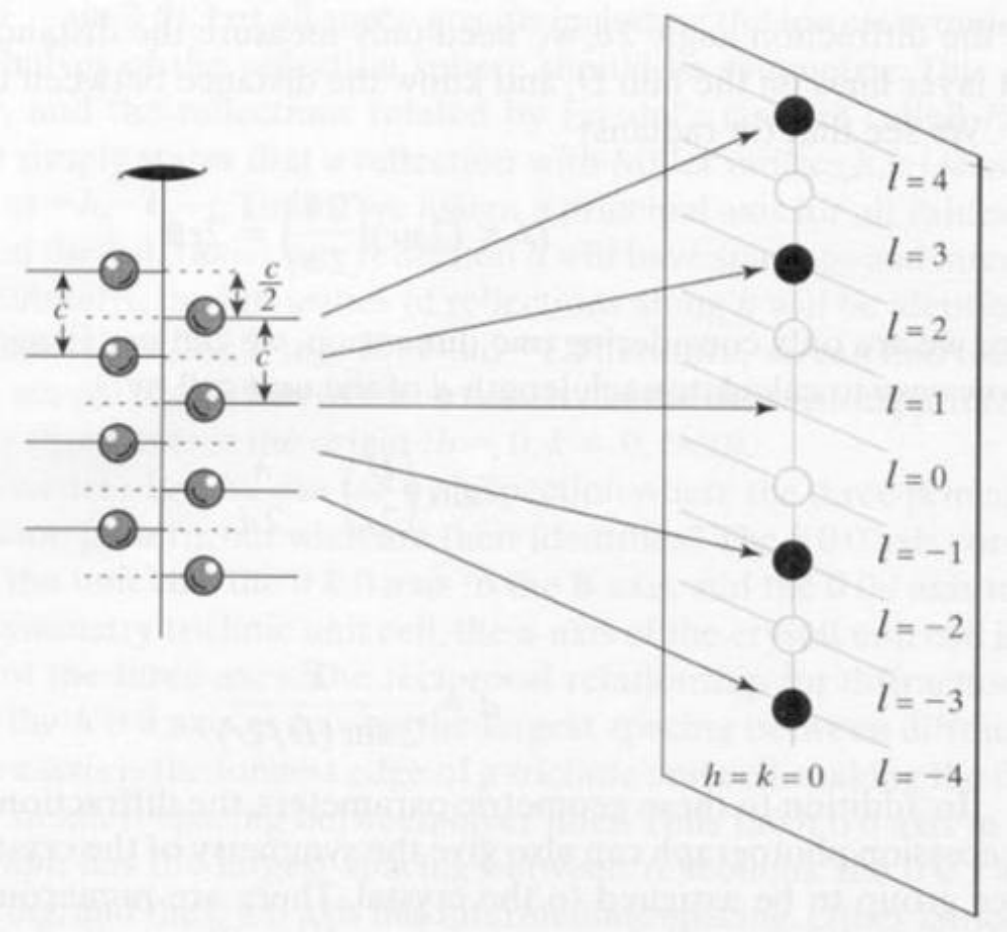

100
110
111
200
210
211
220
300, 221
310
311
222
320
321
400
410, 322
411, 330
331
420
$h^2+k^2+l^2$
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
P
BCC
I
FCC
F
Diamate
Menos interstisial

Ausencias Sistemáticas por Simetría

La presencia de **simetría espacial**, es decir simetría que incluye desplazamiento, va acompañada siempre de la **supresión sistemática de intensidad** difractada en un grupo de reflexiones.

Por ejemplo:
Un eje binario helicoidal 2_1 paralelo al eje ***b*** de la celda unitaria coincide con la ausencia de intensidad en las reflexiones *(oko)* con *k* impar.

Para un plano con deslizamiento, con el plano perpendicular al eje ***b*** y un desplazamiento de 1/2 paralelo al eje ***c***, se observa intensidad nula en *(hoℓ)* con $\ell \neq 2n$, es decir, con ℓ impar.



Ausencias Sistemáticas por Simetría

Elementos de simetría con desplazamiento y sus ausencias sistemáticas: ejes de rotación helicoidal

Table 5.3 Translational Symmetry Elements and Their Extinctions

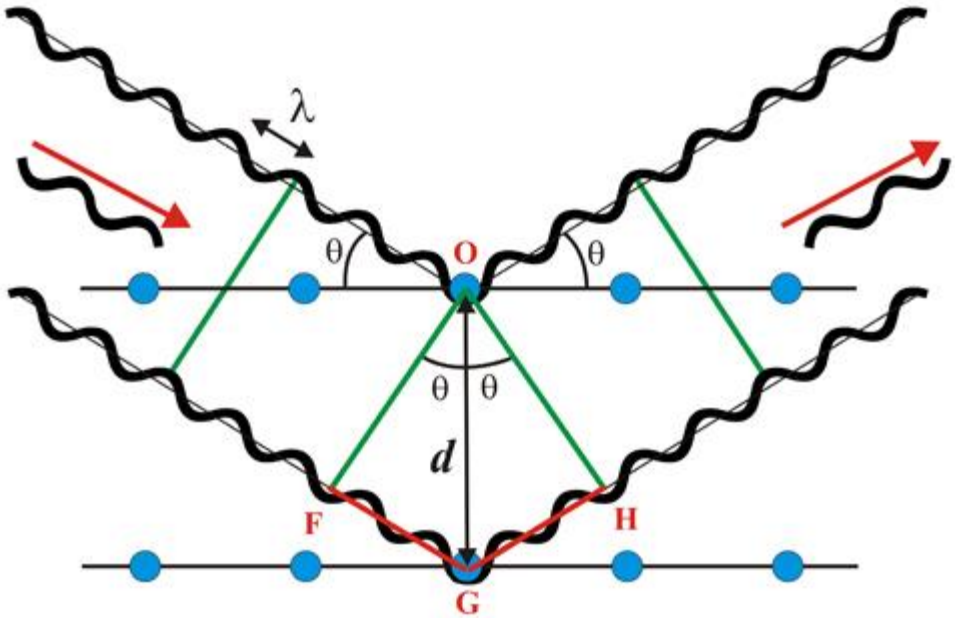
Symmetry element	*Affected reflection*		*Condition for systematic absence of reflection*
2-fold screw (2_1), 4-fold screw (4_2), 6-fold screw (6_3) along	*a*	*h*00	$h = 2n + 1 =$ odd
	b	0*k*0	$k = 2n + 1$
	c	00*l*	$l = 2n + 1$
3-fold screw (3_1, 3_2), 6-fold screw (6_2, 6_4) along	*c	00*l*	$l = 3n + 1, 3n + 2,$ i.e., not evenly divisible by 3
4-fold screw (4_1, 4_3) along	*a*	*h*00	$h = 4n + 1$, 2, or 3
	b	0*k*0	$k = 4n + 1$, 2, or 3
	c	00*l*	$l = 4n + 1$, 2, or 3
6-fold screw (6_1, 6_5) along	*c	00*l*	$l = 6n + 1$, 2, 3, 4, or 5

Ausencias Sistemáticas por Simetría

Elementos de simetría con desplazamiento y sus ausencias sistemáticas: planos de deslizamiento

Glide plane perpendicular to a		
translation $b/2$ (b glide)	$0kl$	$k = 2n + 1$
$c/2$ (c glide)		$l = 2n + 1$
$b/2 + c/2$ (n glide)		$k + l = 2n + 1$
$b/4 + c/4$ (d glide)		$k + l = 4n + 1$, 2, or 3
Glide plane perpendicular to b		
translation $a/2$ (a glide)	$h0l$	$h = 2n + 1$
$c/2$ (c glide)		$l = 2n + 1$
$a/2 + c/2$ (n glide)		$h + l = 2n + 1$
$a/4 + c/4$ (d glide)		$h + l = 4n + 1$, 2, or 3
Glide plane perpendicular to c		
translation $a/2$ (a glide)	$hk0$	$h = 2n + 1$
$b/2$ (c glide)		$k = 2n + 1$
$a/2 + b/2$ (n glide)		$h + k = 2n + 1$
$a/4 + b/4$ (d glide)		$h + k = 4n + 1$, 2, or 3

Ley de Bragg



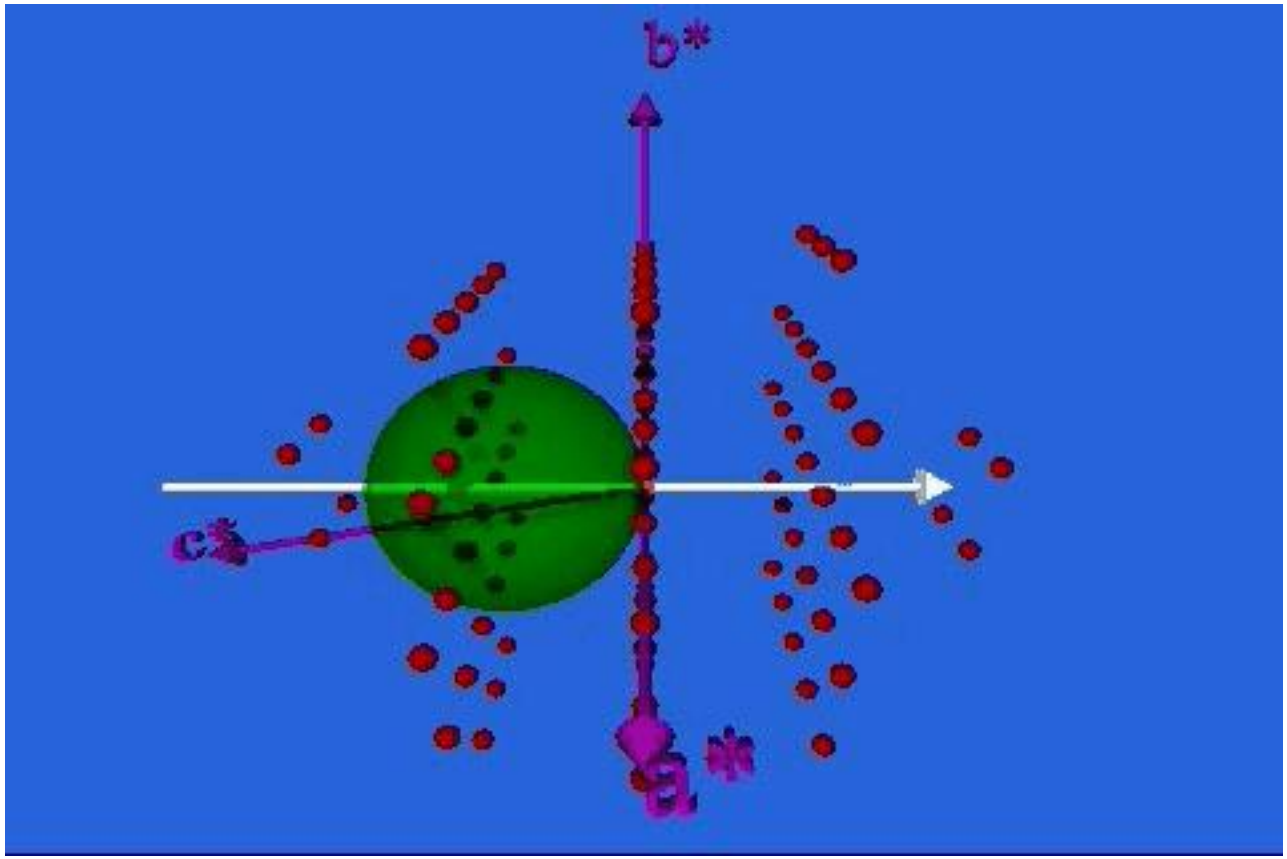
Tras la reflexión ambos haces deben seguir en fase

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: $2\ d\ \text{sen}\ \theta = n\ \lambda$

Esfera de Ewald

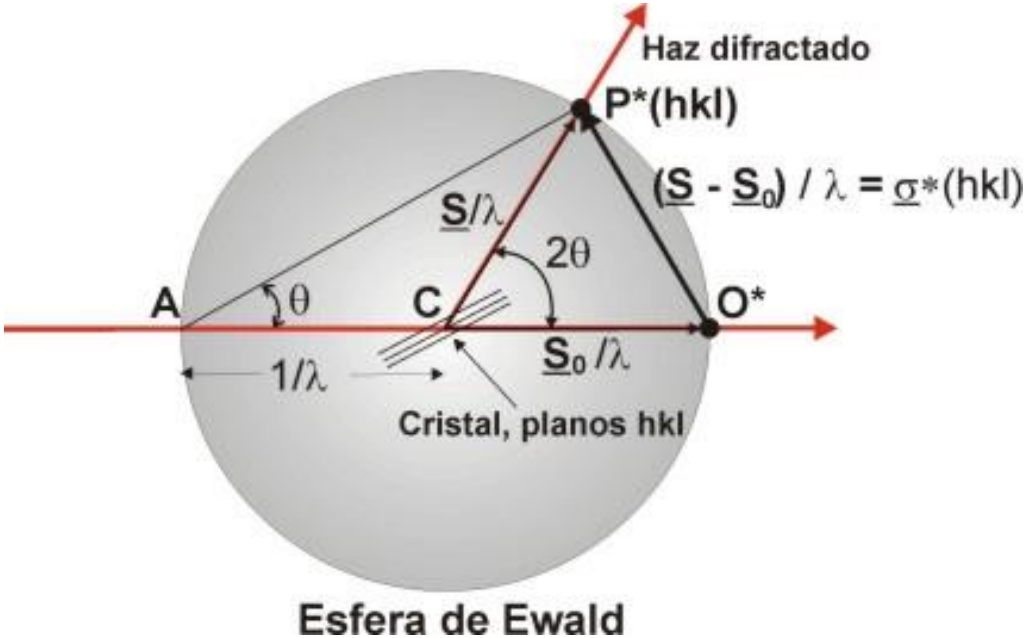


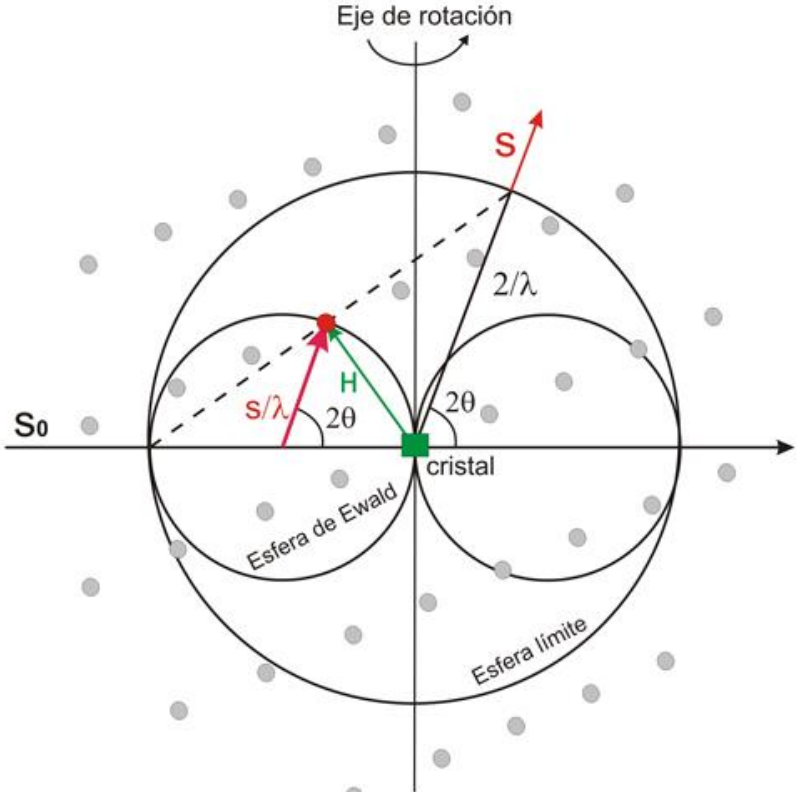
Esta construcción es geométricamente equivalente a la Ley de Bragg.

Los rayos X incidentes, de longitud de onda λ,(línea blanca) llevan asociados una esfera imaginaria (verde) de diámetro 2/λ. La red recíproca (puntos rojos) se mueve solidariamente con el cristal, y cada vez que un punto recíproco choca con la superficie de la esfera se provoca un haz difractado que emerge desde el centro de la esfera y que pasa por el punto (líneas amarillas).

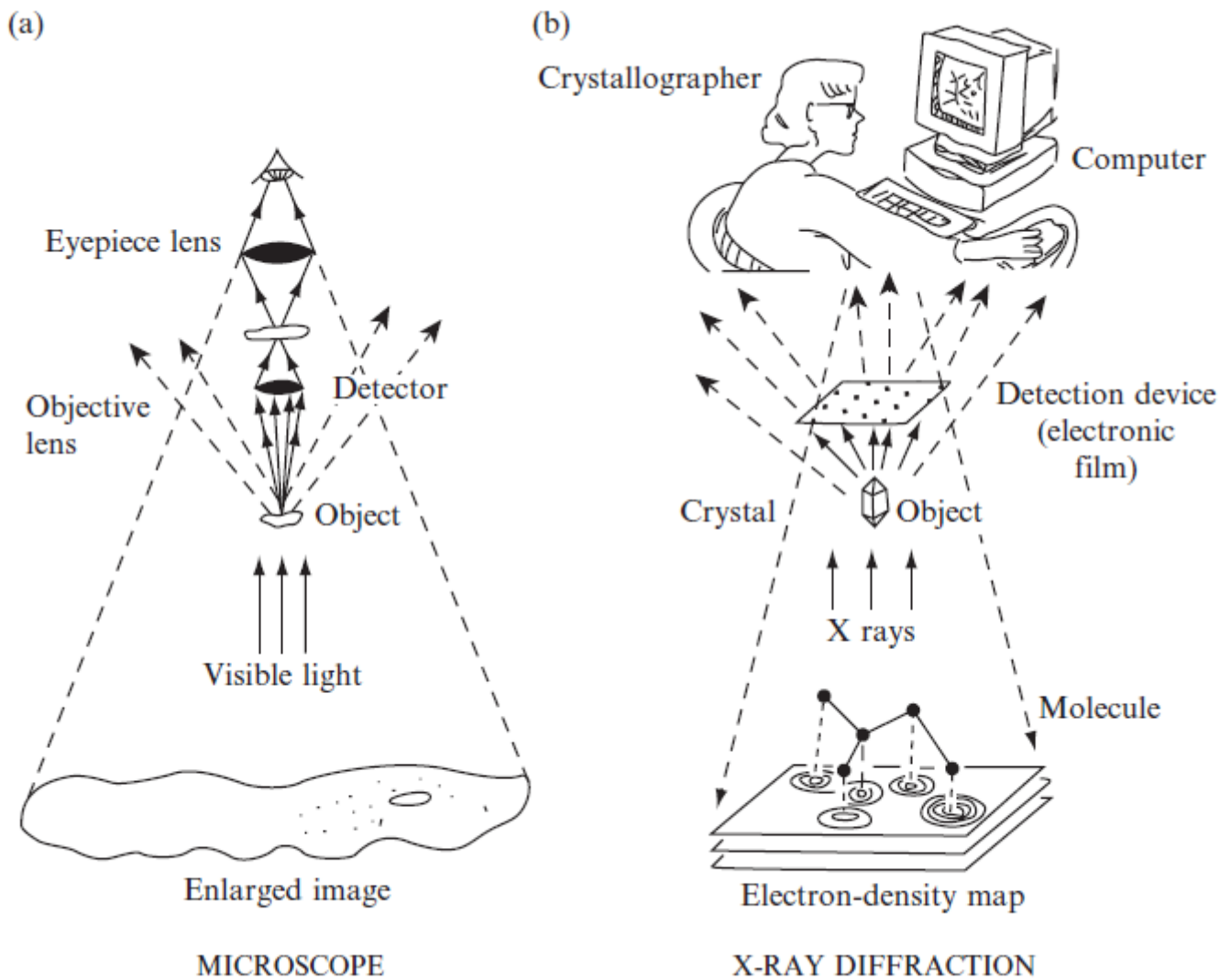
Esfera de Ewald

La figura describe el modelo geométrico de Ewald, representando que cuando un punto recíproco toca a la esfera, se produce un haz difractado en la dirección que une el centro de la esfera con el punto de corte. Realmente, el origen de la red recíproca **O*** *coincide con la posición del cristal y los haces difractados salen de ese origen común, pero paralelos a los definidos en la figura y tal como se representa en la figura de la derecha*

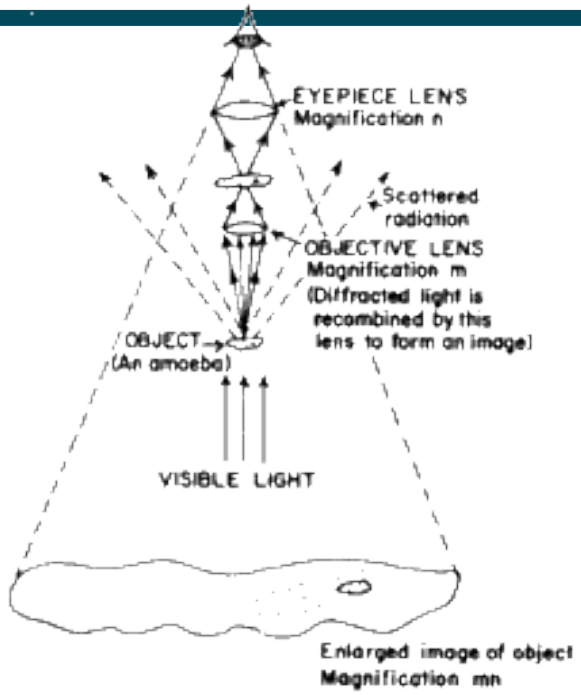


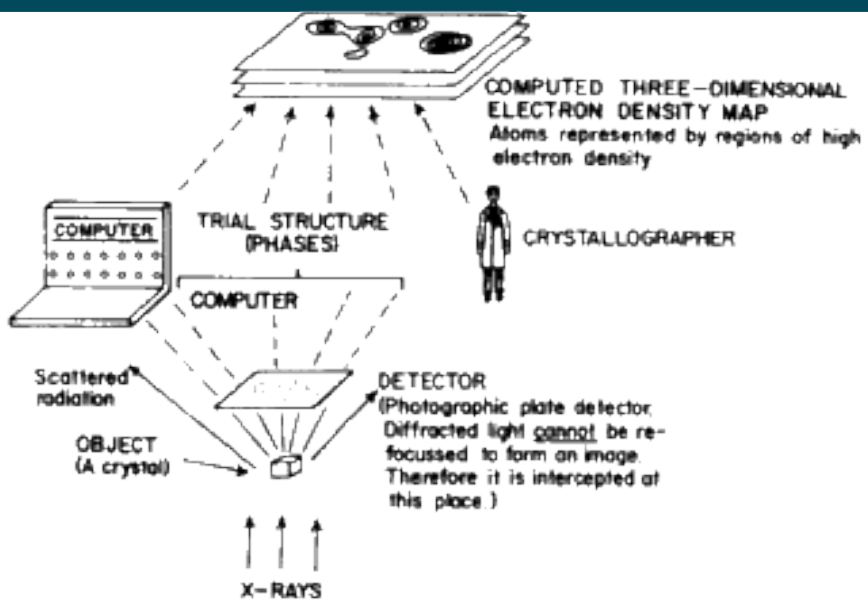


Analogía entre microscopía óptica y difracción de rayos-x



Analogía entre microscopía óptica y difracción de rayos-x monocristal





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)**

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

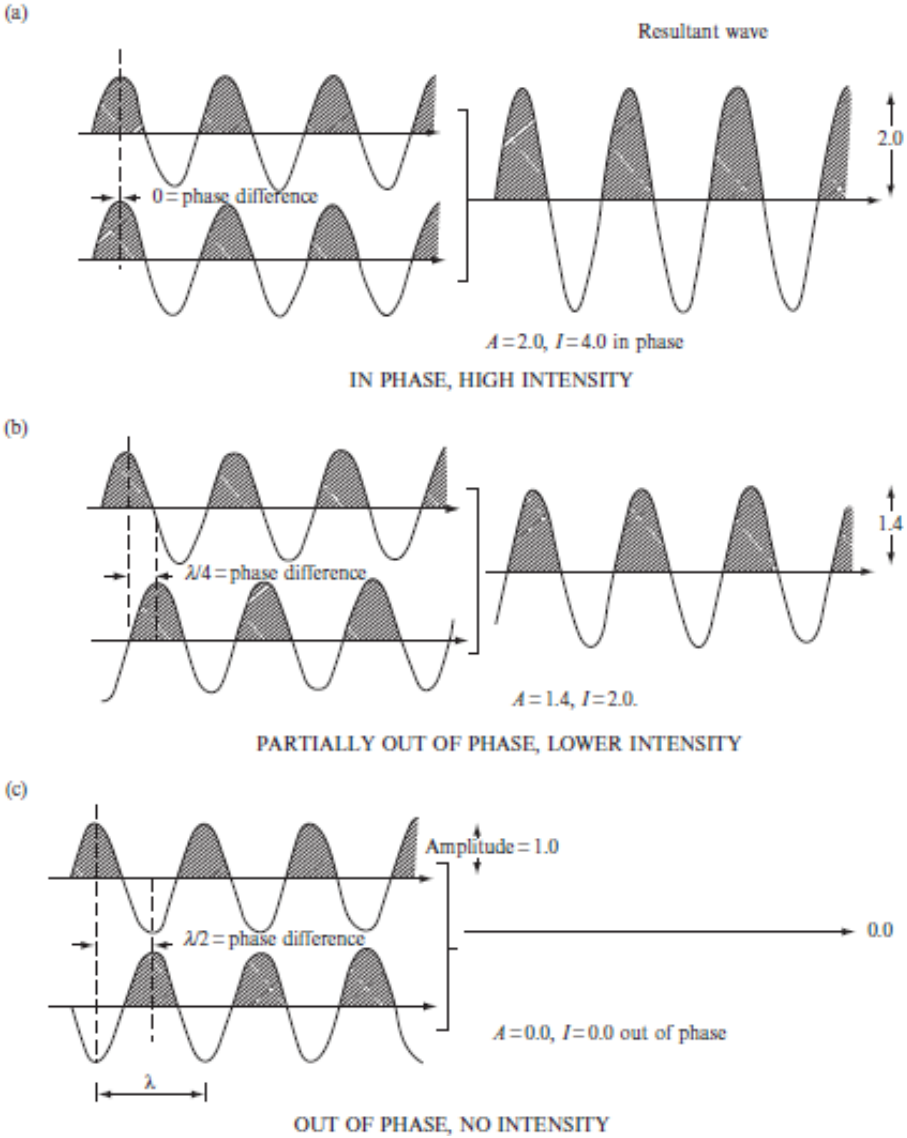
Text byJ. P. Glusker; https://www.iucr.org/education/pamphlets/15/full-text

Radiación Electromagnética

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!!!**

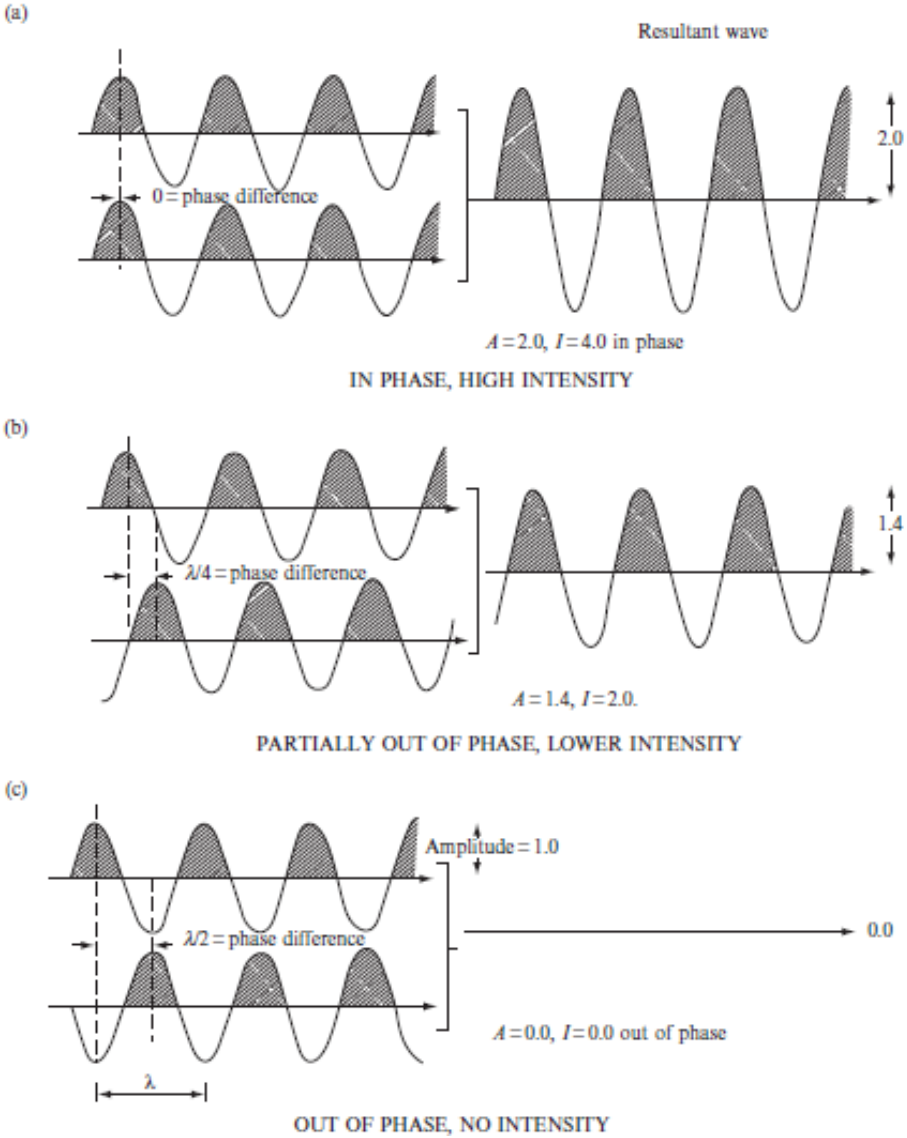


Radiación Electromagnética

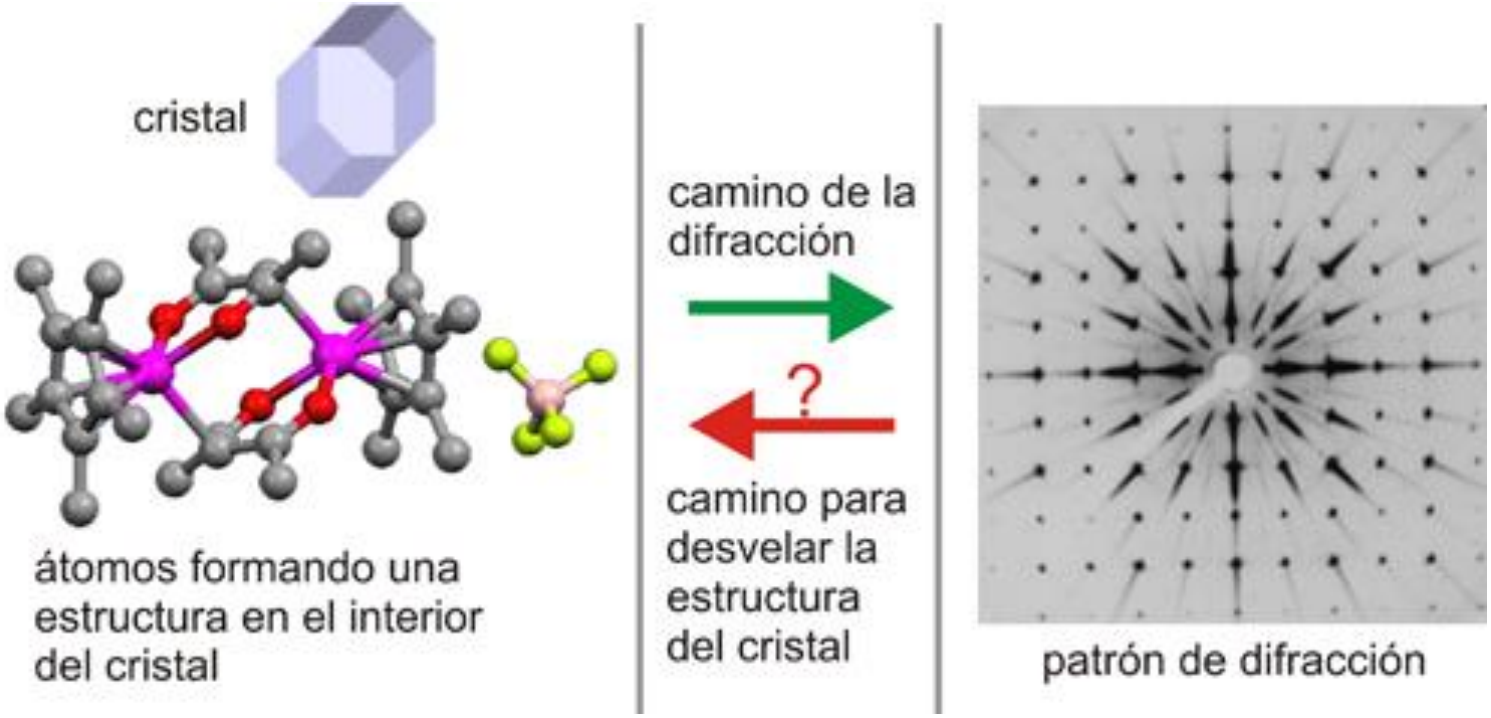
Propiedades de la RE como **onda**, denominada **FASE RELATIVA**, que se da cuando dos o más ondas se encuentran y es muy importante en difracción

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**.

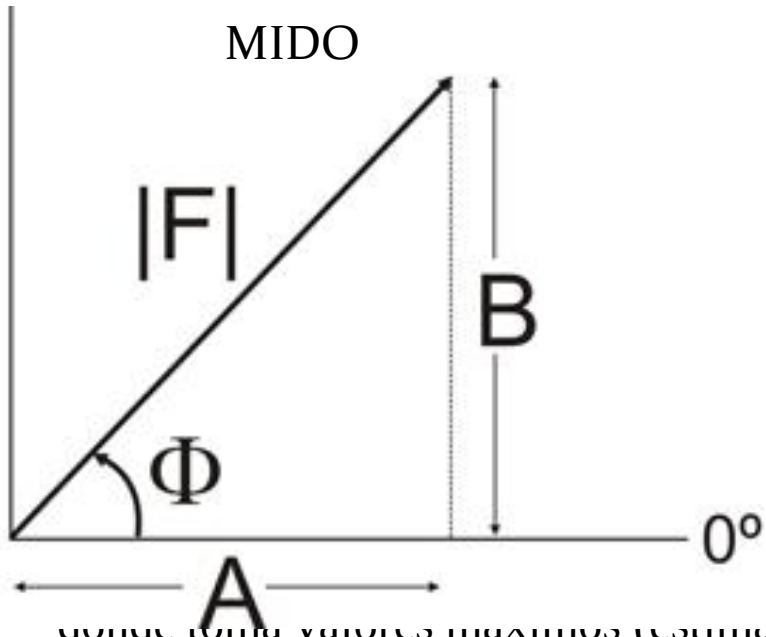
⇒ El problema de las fases es el "corazón" del proceso de resolución estructural!

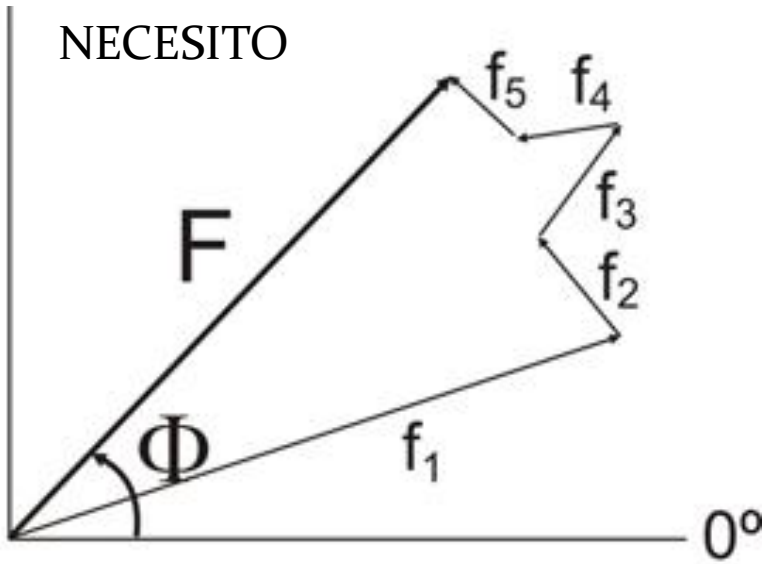


Difracción de Rayos X



El problema de las fases





donde toma valores máximos (estimados en términos de "electrones por Angstrom cúbico") es en donde estarán localizados los átomos que componen un cristal, dándonos por lo tanto la localización de los mismos.

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hk\ell} |F_{hk\ell}| \cdot exp^{i\phi} \cdot exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

El problema de las fases

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hk\ell} |F_{hk\ell}| \cdot exp^{i\phi} \cdot exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

- **F(hkl), factores de estructura,** representa a las ondas resultantes de la dispersión de todos los átomos en cada una de las direcciones. Sus módulos están directamente relacionados con las intensidades de las reflexiones del patrón de difracción. $F_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$
- **h, k, l** son los índices de Miller de las reflexiones y **Φ(hkl)** representa las denominadas "fases" de las reflexiones (las fases de unas ondas respecto de otras). En teoría la suma debería extenderse desde -∞ hasta +∞, pero el patrón de difracción (= espacio recíproco = número de factores de estructura) es finito, por lo que el sumatorio contiene pequeños errores de truncamiento.

El problema de las fases

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V}\sum_{hk\ell}|F_{hk\ell}| \cdot exp^{i\phi} \cdot exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

Representa la **transformada de Fourier** entre el espacio real (en donde están los átomos) representado por la función ρ y el espacio recíproco (en donde está el patrón de difracción) representado por los factores de estructura y sus fases.

La difracción tiene un carácter "holísitico", ya que para obtener el valor de la densidad electrónica en un sólo punto de coordenadas (xyz) es necesario sumar las contribuciones de todos los factores de estructura.

El problema de las fases

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hk\ell} \left| F_{obs,hk\ell} \right| \cdot exp^{i\phi} \cdot exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

No se pueden medir

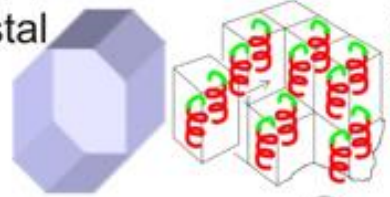
No podemos calcular la densidad electrónica directamente, partiendo de los datos medidos, porque nos faltan las fases.

Este hecho condiciona nuestra manera de analizar estructuras empleando datos de difracción. Tenemos que seguir un proceso de modelización.

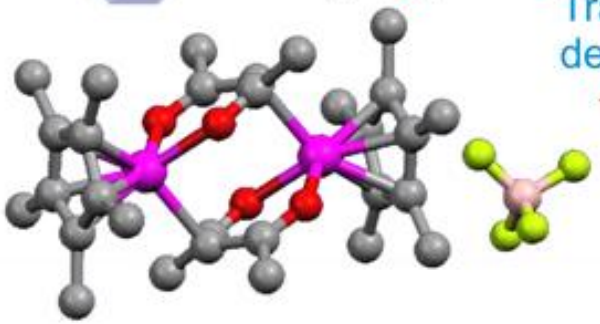
El problema de las fases

Espacio real ó directo

Cristal

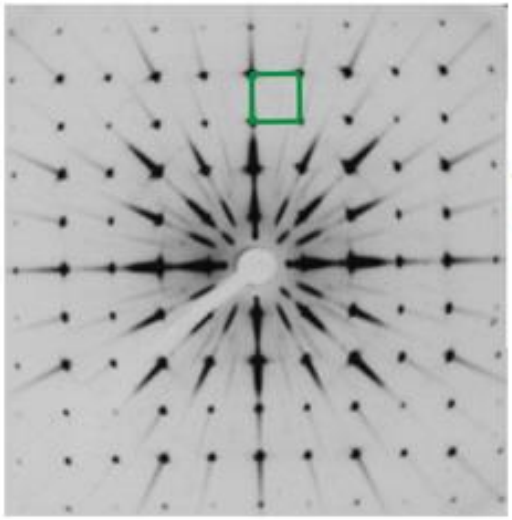


Celdilla directa
Simetría directa

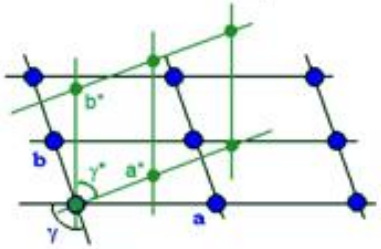


Transformada de Fourier

Espacio recíproco



Celdilla recíproca
Simetría recíproca



celdilla recíproca *vs.* celdilla directa

Átomos, estructura

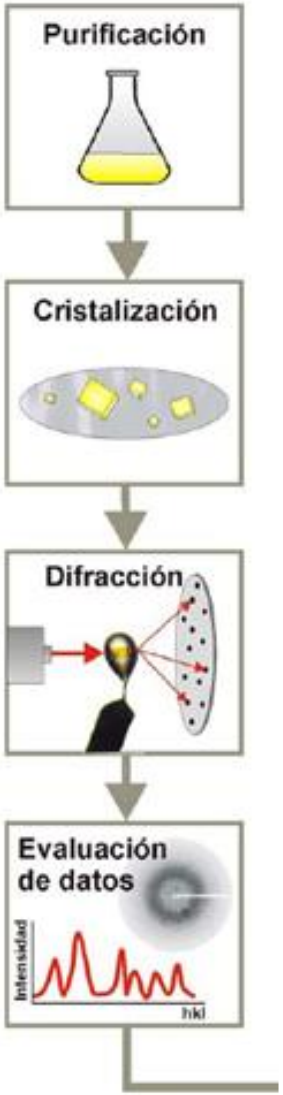
Factores de estructura = Módulos y fases

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl}^{+\infty} |F(hkl)| \,.\, e^{-2\pi i[hx+ky+lz-\phi(hkl)]}$$

Módulos

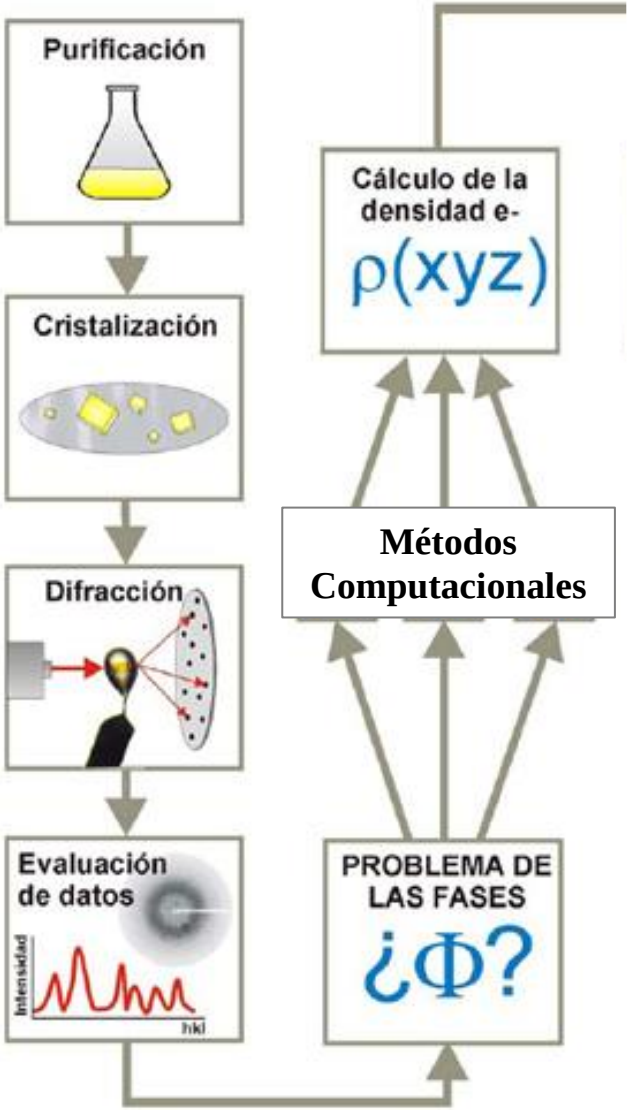
¿Fases?

El problema de las fases



Evaluar el patrón de difracción para obtener los parámetros reticulares (celda elemental), simetría (grupo espacial) e intensidades de difracción → Extinciones sistemáticas

El problema de las fases



Si las fases son correctas, la función de densidad electrónica ***ρ(xyz)*** mostrará una distribución de máximos interpretable y compatible con una estructura con sentido esteroquímico, y a partir de ese momento sólo restarán algunos pasos adicionales (construcción detallada del modelo, ajuste matemático y validación estereoquímica) que nos conducirán al denominado modelo final de la estructura.

El problema de las fases

(1) Medir las intensidades difractadas.

(2) “Derivar” (¿inventar?) un modelo estructural y calcular los datos *"F_{calc}"* derivados del modelo – los “datos modelo.”

(3) Comparar los datos observados y calculados.

(1) $$\underline{F}_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{\boldsymbol{I}_{\boldsymbol{obs,hk\ell}}}$$

(2) $$\underline{F}_{calc,hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f_j \, exp^{-T} \cdot exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

(3) $$\boldsymbol{R1} = \frac{\sum_{\boldsymbol{hk\ell}} \left| \left|\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{obs,hk\ell}}\right| - \left|\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{calc,hk\ell}}\right| \right|}{\sum_{\boldsymbol{hk\ell}} \left|\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{obs,hk\ell}}\right|}$$

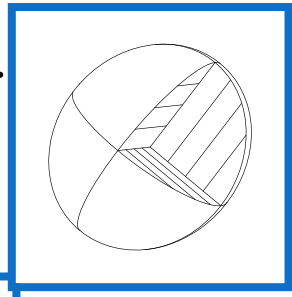
Si el número R1 es pequeño, se entiende que el modelo estructural es "correcto."

El problema de las fases

El modelo estructural en detalle:

Consiste en átomos discretos, e involucra todos los átomos de una celda unidad.

- Cada átomo es esférico. Sus propiedades de dispersión se representa por el factor atómico de forma (o factor de dispersión), f_j.
- Cada átomo tiene una ubicación media, representada por sus coordenadas cristalográficas fraccionarias, *xyz*.
- Cada átomo sufre desplazamiento en torno a su posición media. El desplazamiento puede ser isótropo o anisótropo y se representa por los parámetros de desplazamiento U_{iso} o alternativamente U_{ij} si es anisótropo.
- Calculamos los datos modelo ($F_{calc,hkl}$) con esta ecuación:



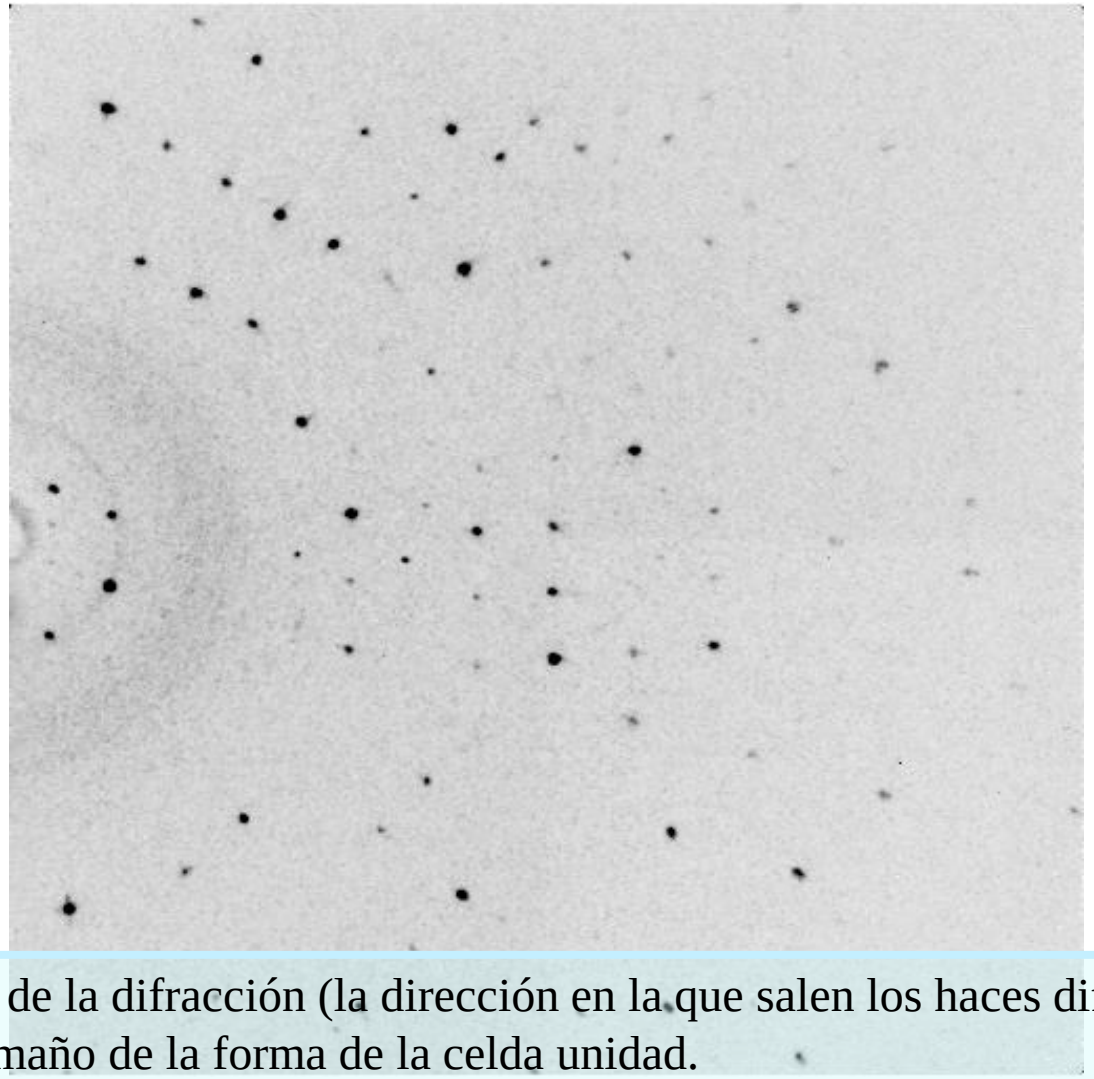
$$\underline{F}_{calc,hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

¿Cómo se soluciona?

Resolución de estructura
(obtener los primeros átomos)

Refinamiento de estructura
(completar y mejorar el modelo)

Resolución Estructural



- La geometría de la difracción (la dirección en la que salen los haces difractados) depende del tamaño de la forma de la celda unidad.
- Las intensidades de los haces difractados dependen del contenido de la celda unidad.

Resolución Estructural

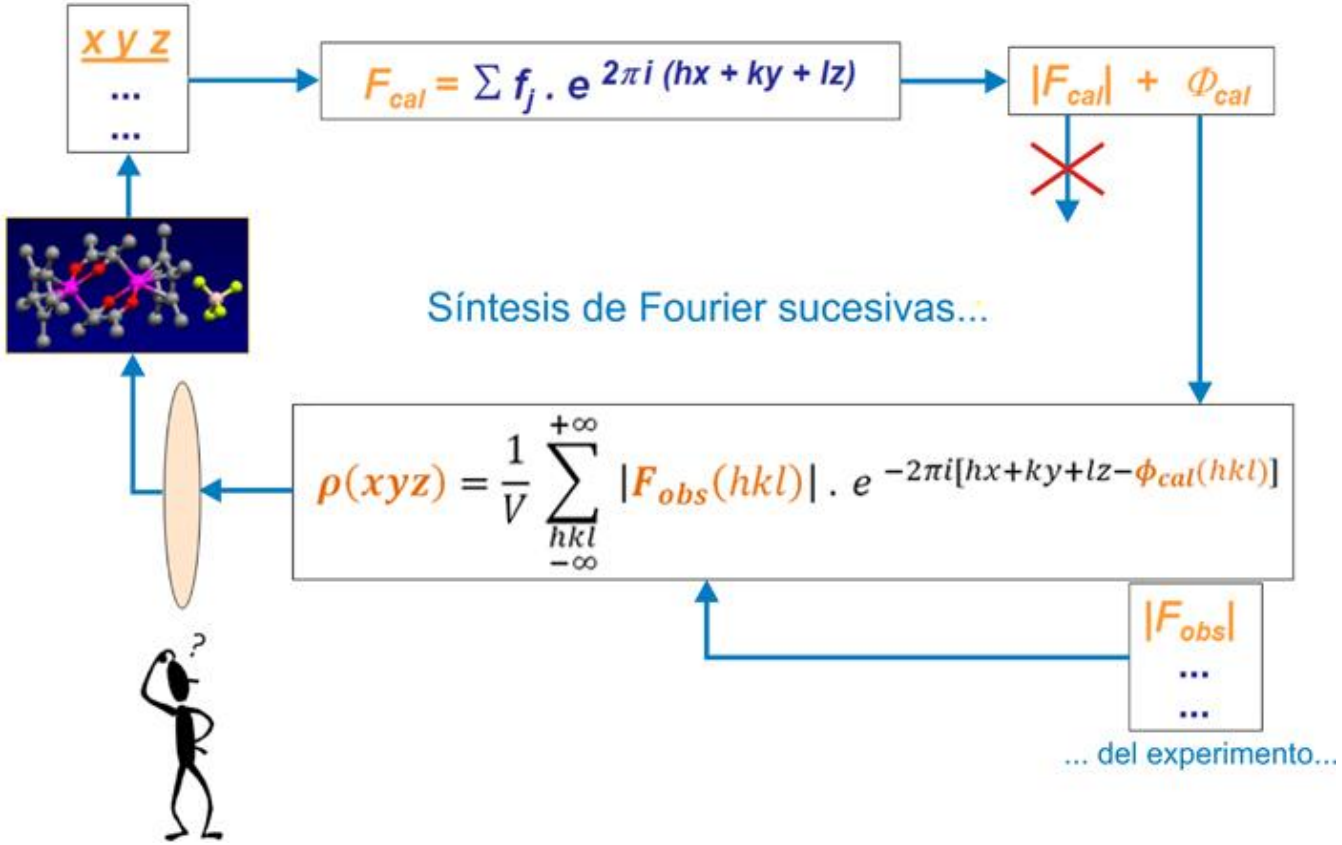
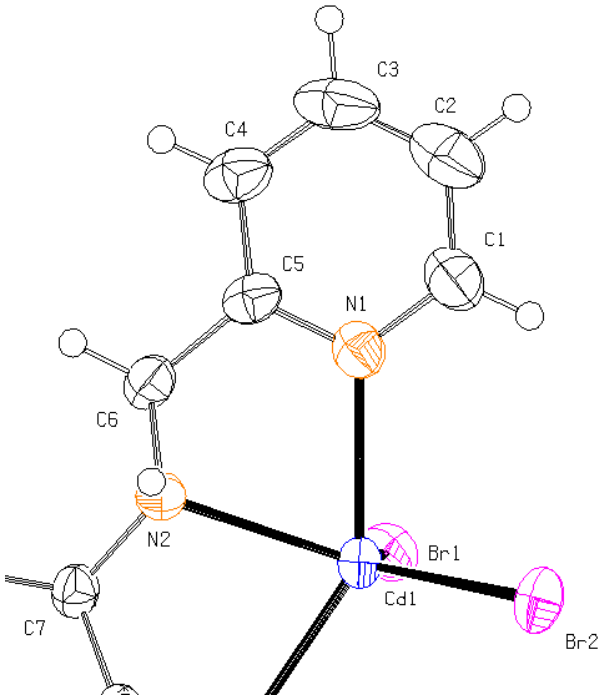
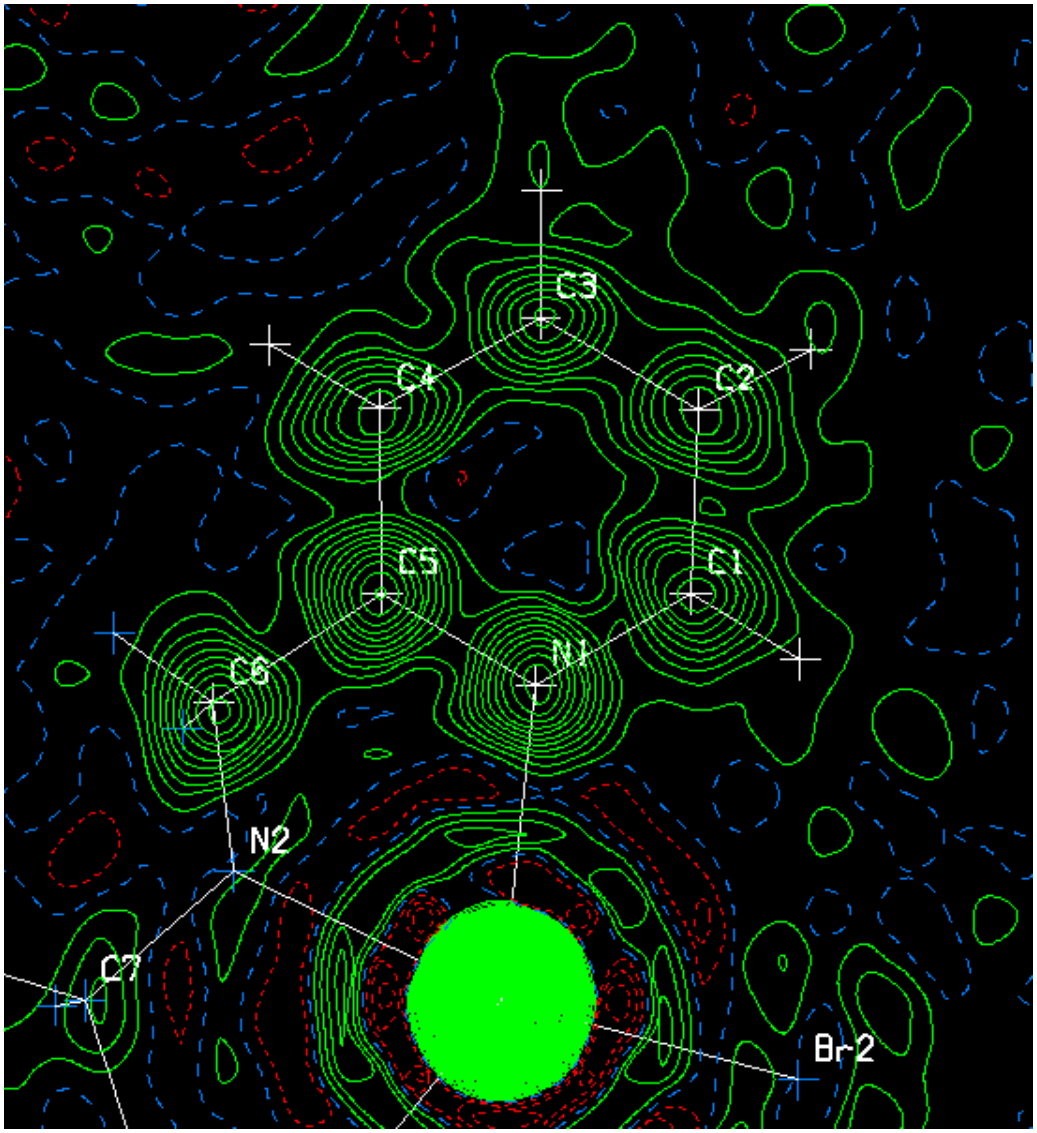
Llamamos “resolución de la estructura” a la obtención de las coordenadas e identidad elemental de los primeros átomos del modelo estructural.

Los métodos más comunes de resolución estructural son

- Métodos directos
- Métodos de Patterson
- Inversión de carga (Charge Flipping)

Refinamiento

Puede pasar, con el uso de los métodos directos o con el método de inversión de carga, que el modelo quede incompleto, es decir no todos los átomos aparecen. Cuando el primer átomo o los primeros átomos se encuentran por métodos de Patterson, suele ser el caso.



Mapas de Densidad Electrónica