

TEMA 9. Técnicas avanzadas de preparación de muestras para su determinación estructural por técnicas de difracción y dispersión. Caracterización y selección de un monocristal. Luz polarizada.

Técnicas avanzadas de preparación de muestras para su determinación estructural por técnicas de difracción y dispersión

La cristalización consiste en la transformación de una sustancia entre una fase inicial y la fase cristalina. La fase de partida puede ser un líquido del material, una disolución o incluso un sólido. Lo más común en la química molecular es de partir de una disolución, que puede ser las aguas madres de una reacción.

Existen numerosas revisiones sobre los métodos de cristalización -- evaporación, temperatura, cristalización directamente de una reacción, mezcla dinámica de disolventes, o por mezcla directa o por equilibrio en fase gas, y más.

Técnicas avanzadas de preparación de muestras para su determinación estructural por técnicas de difracción y dispersión

Dos revisiones buenas:

Catálogo de Hampton Research, información sobre crecimiento de cristales.

http://hamptonresearch.com/documents/growth_101/21.pdf

(página 180+)

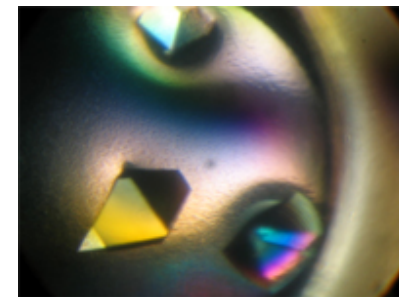
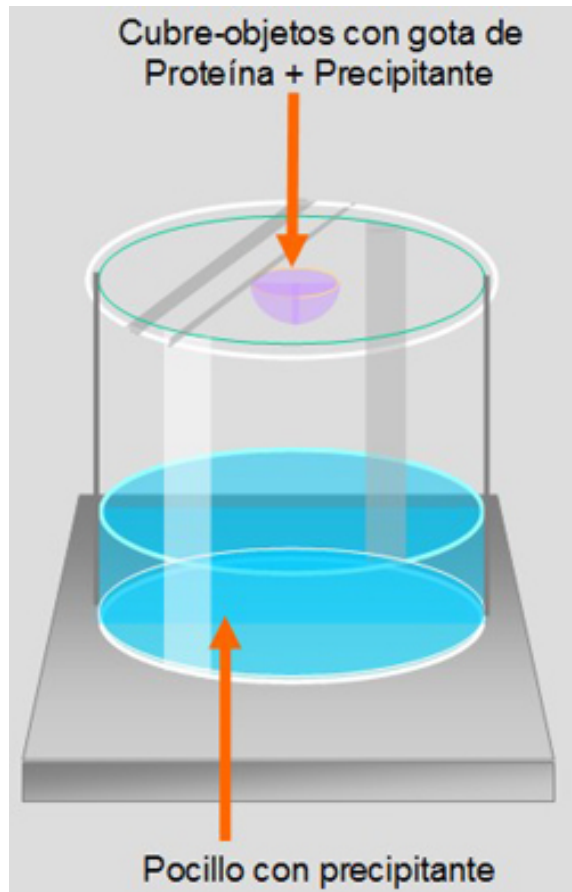
<http://www.hamptonresearch.com/>

Dr Paul D. Boyle

http://xray.chem.uwo.ca/crystal_growing/GrowXtal.html

Técnicas avanzadas de preparación de muestras para su determinación estructural por técnicas de difracción y dispersión

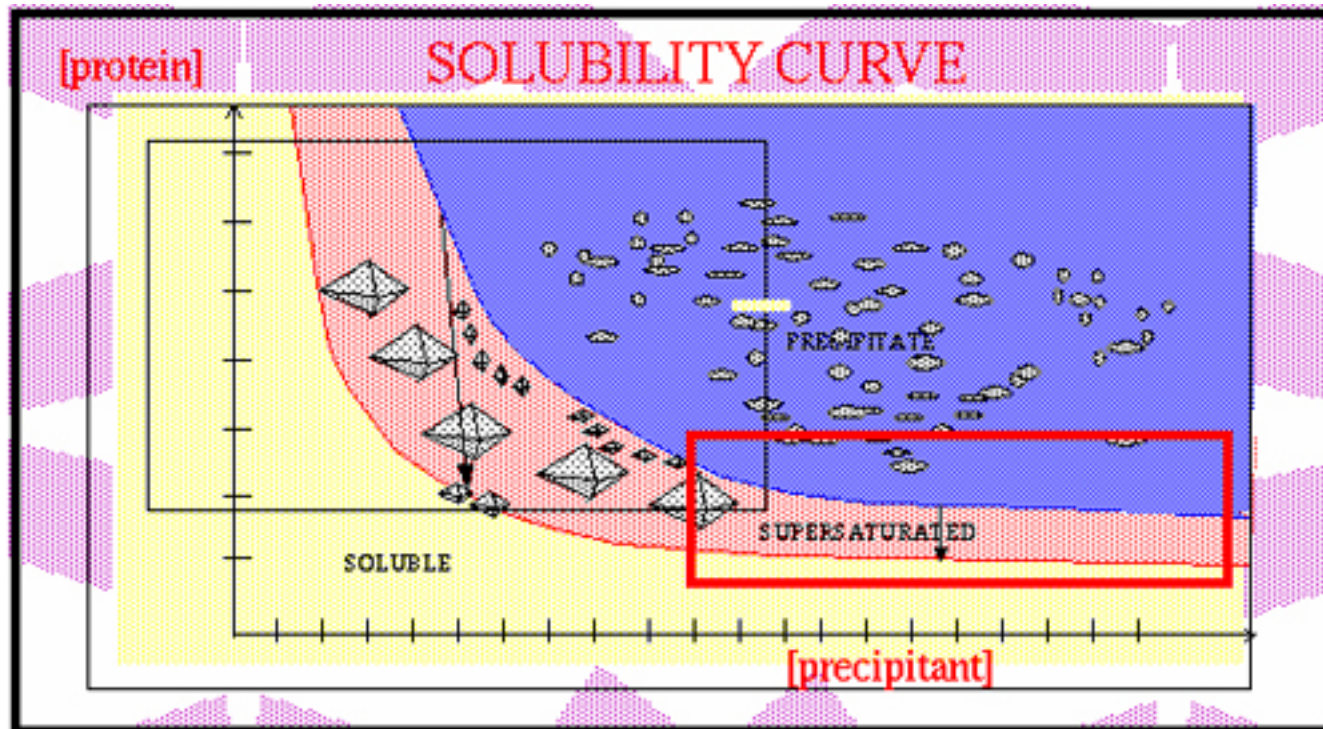
En el campo de cristalografía macromolecular y en gran parte del área de la química molecular, el método más común es el de mezclas de disolventes, porque separa la saturación de la concentración. En la cristalografía macromolecular se ha estudiado y sistematizado la cristalización por mezcla de disolventes.



gota

Técnicas avanzadas de preparación de muestras para su determinación estructural por técnicas de difracción y dispersión

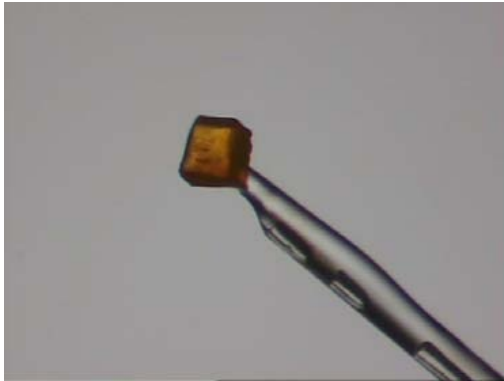
La solubilidad como función de las concentraciones de proteína y del precipitante sigue las tendencias esperadas.



Caracterización y selección de un monocristal

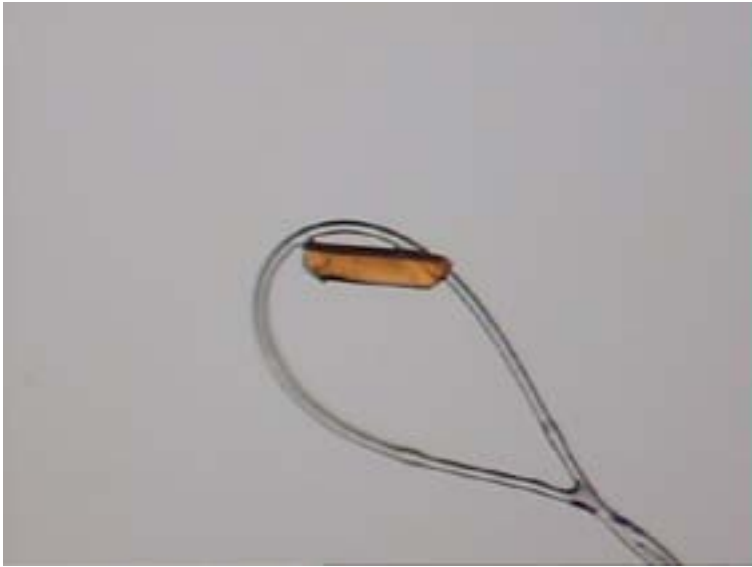
Presentación (inglés, dos horas) sobre selección y preparación de la muestra:

<http://xray.tamu.edu/practicals/lectures/lecture-1/lecture-1.php>



Un cristal ideal tiene caras planas y aristas bien definidas. Queremos el cristal, y un mínimo de otras sustancias, en el haz con el cristal totalmente iluminado por los rayos X en todas sus orientaciones posibles.

Caracterización y selección de un monocristal

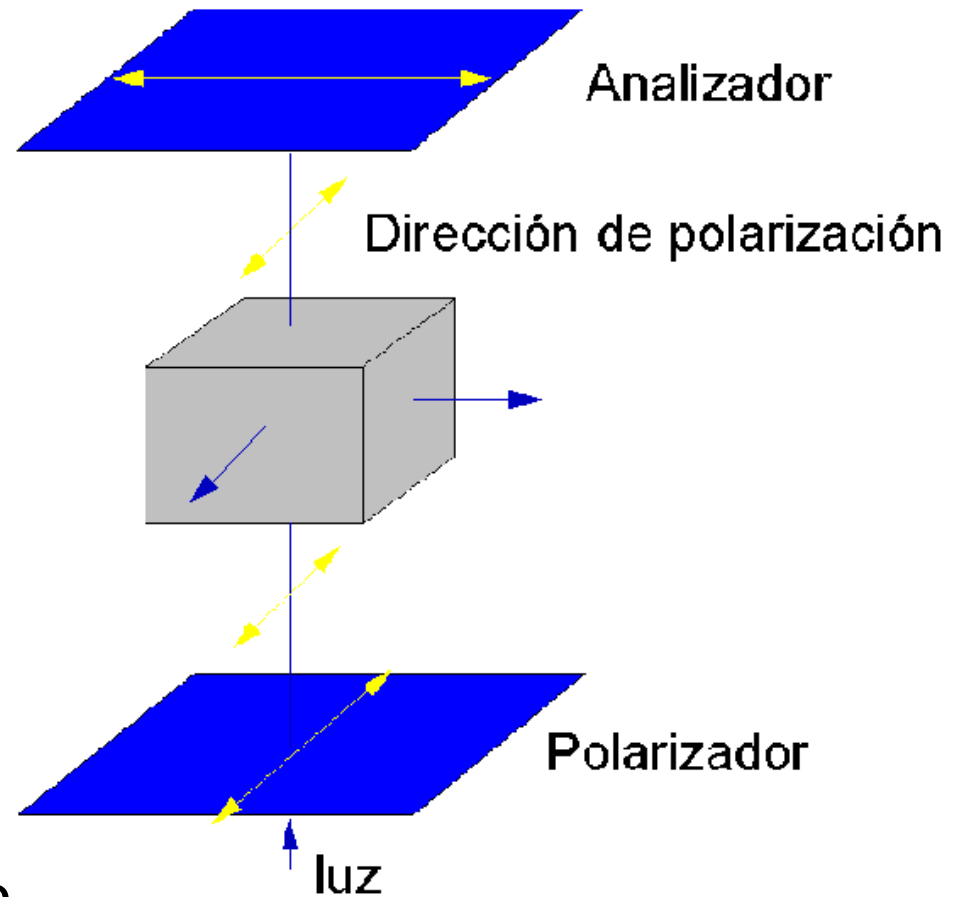


Con técnicas modernas es posible corregir hasta un punto, los efectos de pequeñas desviaciones de la situación ideal de tener el cristal totalmente iluminado en todo momento y de no tener otros materiales en el haz.

En la actualidad el uso de soportes tipo MiTeGen (a la derecha) es muy extendido.

Luz polarizada

El uso de luz polarizada permite una evaluación rápida de la calidad de la muestra y desvela la presencia de maclas. La exploración depende de la birefringencia entre las dos direcciones de vibración permitidas en muchas proyecciones de muchos cristales. La propiedad clave es la indicatriz óptica.



Luz polarizada

"Como el índice de refracción (n) varía con la dirección de vibración de las ondas luminosas es de gran utilidad visualizar los valores de " n " para todas las direcciones posibles de vibración y propagación (recordad que ambas direcciones son perpendiculares) para un determinado cristal. La figura resultante se le denomina indicatriz óptica.

Por tanto, las indicatrices ópticas representan los valores de " n " para todas las direcciones de vibración de un mineral.

Las indicatrices ópticas de los cristales responden a tres tipos geométricos diferentes.

Para algunos minerales la indicatriz resulta ser una esfera, son los minerales isótropos (amorfos y Sistema Cúbico).

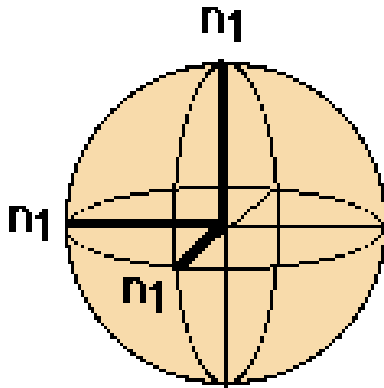
Para otros, es un elipsoide de revolución (con dos ejes principales n_1 y n_3). Son conocidos como cristales anisótropos uniáxicos (sistemas hexagonal, tetragonal y trigonal).

Finalmente, otros presenta una indicatriz con forma de elipsoide, con tres ejes principales (n_1 , n_2 y n_3)."

<http://edafologia.ugr.es/optmine/intro/indicat.htm>

Luz polarizada

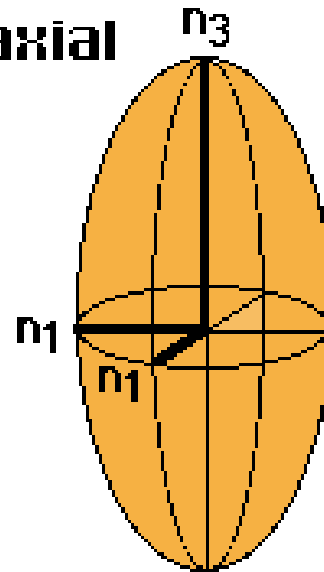
isotropic



isótropo

cúbico

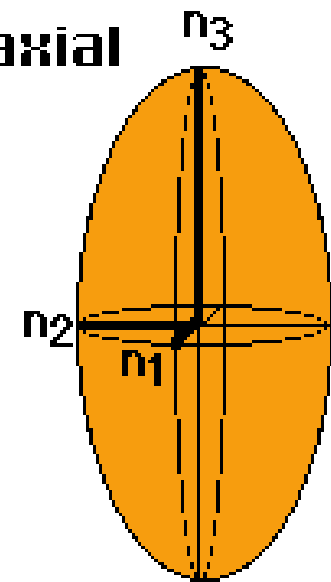
uniaxial



uniáxico

hexagonal
trigonal
tetragonal

biaxial



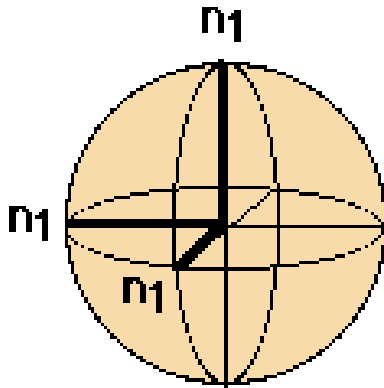
biáxico

ortorrómbico
monoclínico
triclínico

<http://edafologia.ugr.es/optmine/intro/indicat.htm>

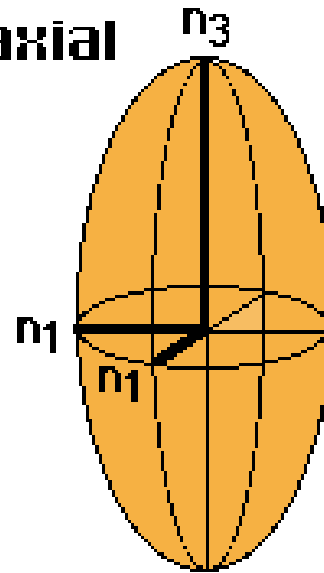
Luz polarizada

isotropic



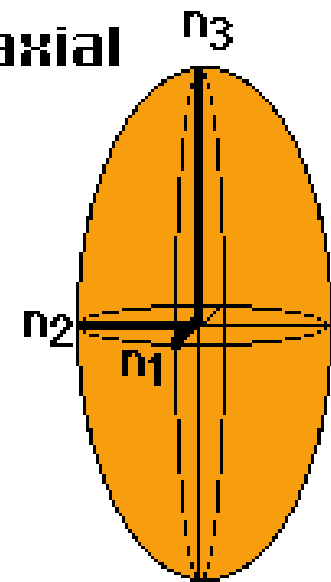
isótopo

uniaxial



uniáxico

biaxial

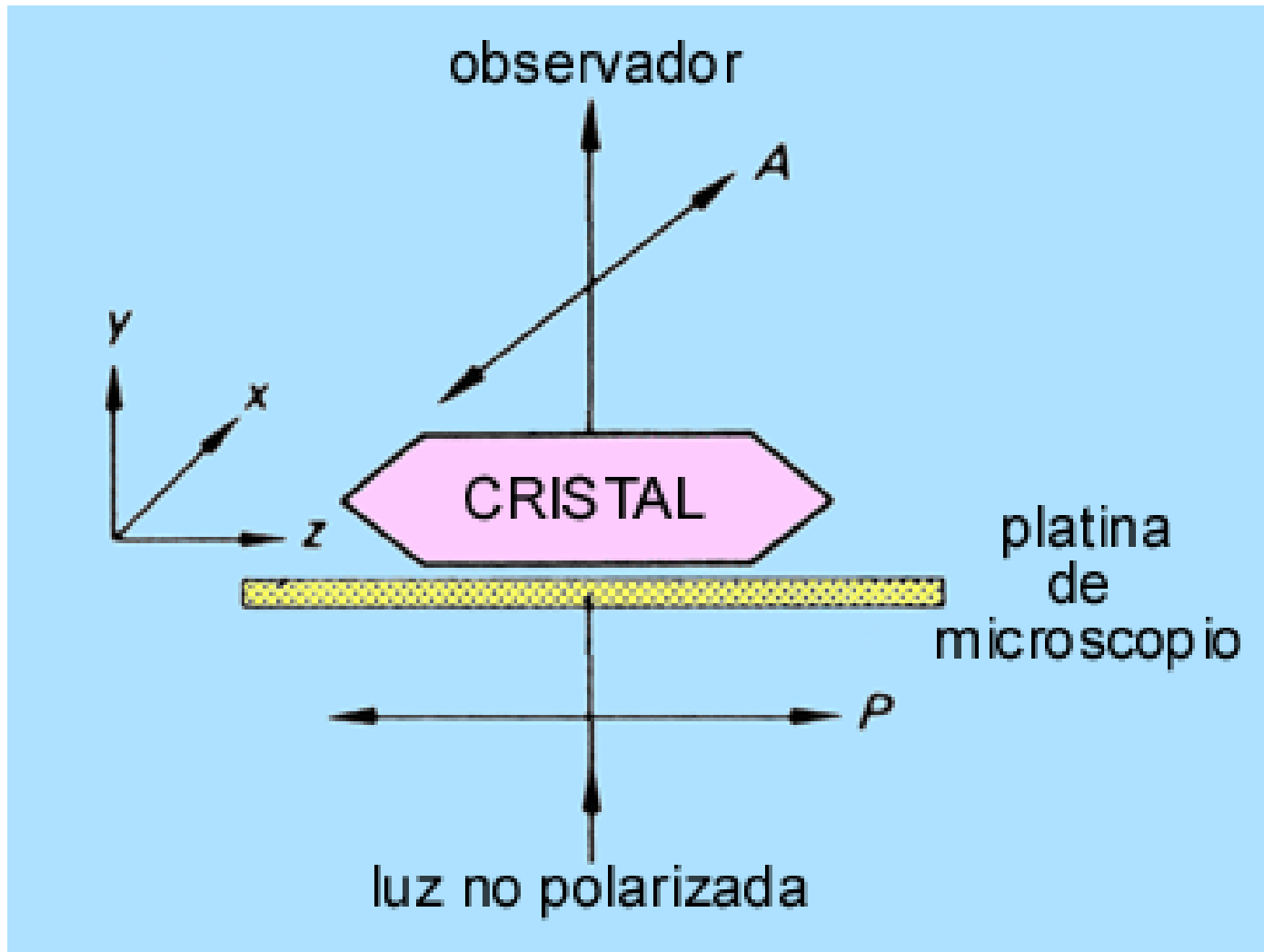


biáxico

<http://edafologia.ugr.es/optmine/intro/indicat.htm>

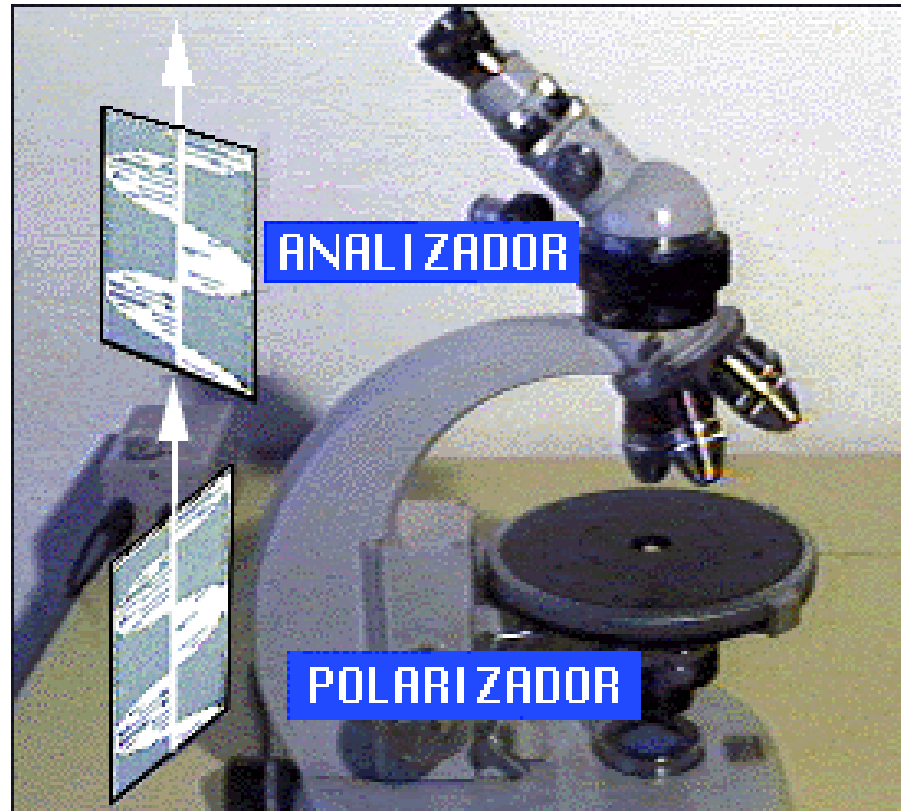
Aunque la indicatriz óptica tiene forma de elipsoide, no es un tensor de índices de refracción. Corresponde, sin embargo, al tensor de permeabilidad dieléctrica relativa.

Luz polarizada



http://www.uned.es/cristamine/crist_opt/cropt_micro.htm

Luz polarizada



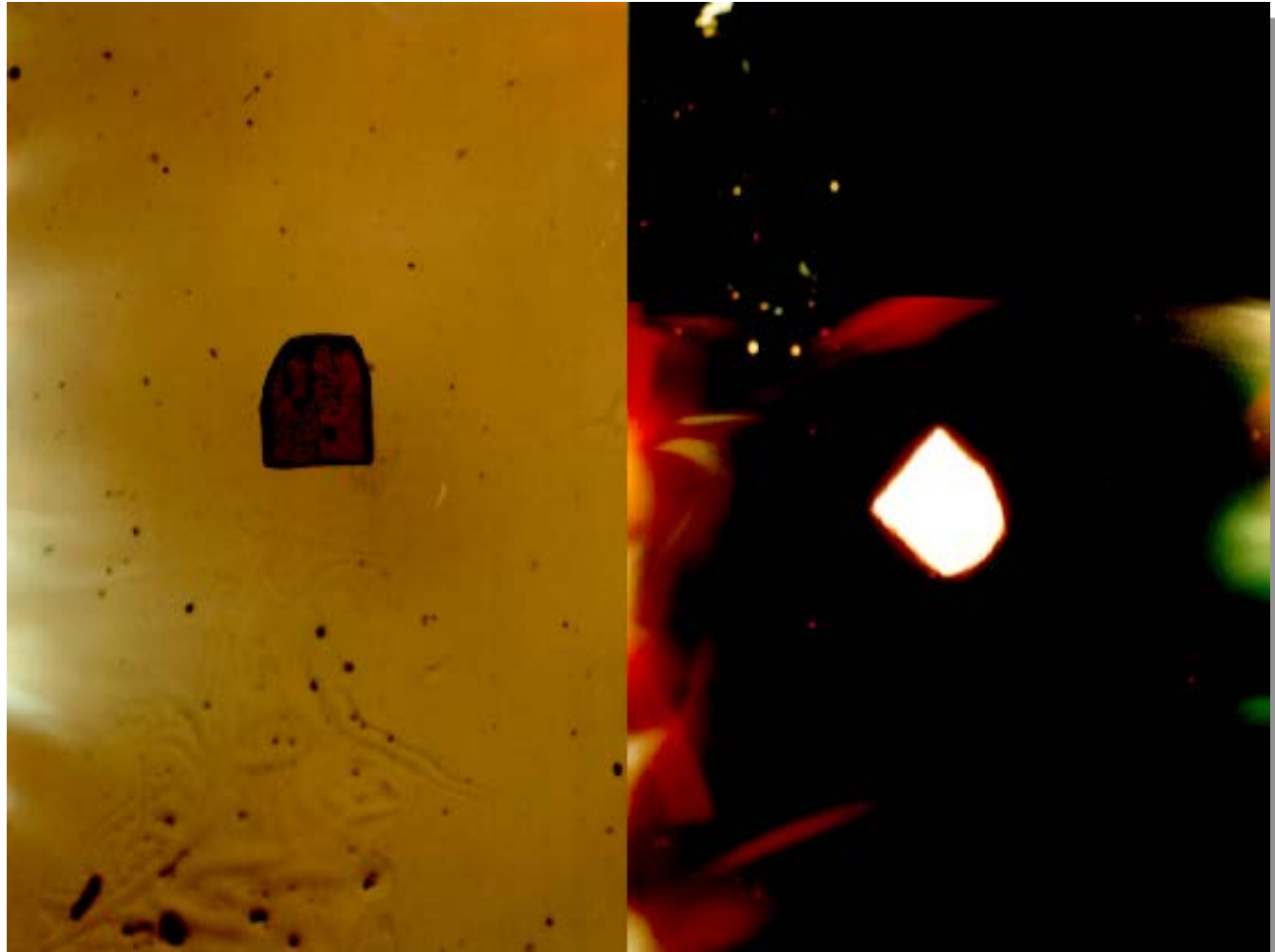
<http://edafologia.ugr.es/micropract/equipo.htm>

Luz polarizada

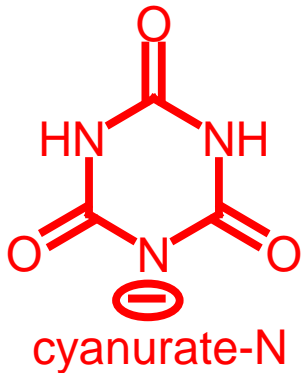
En la pantalla se aprecia la birefringencia de una muestra con múltiples dominios.



Luz polarizada

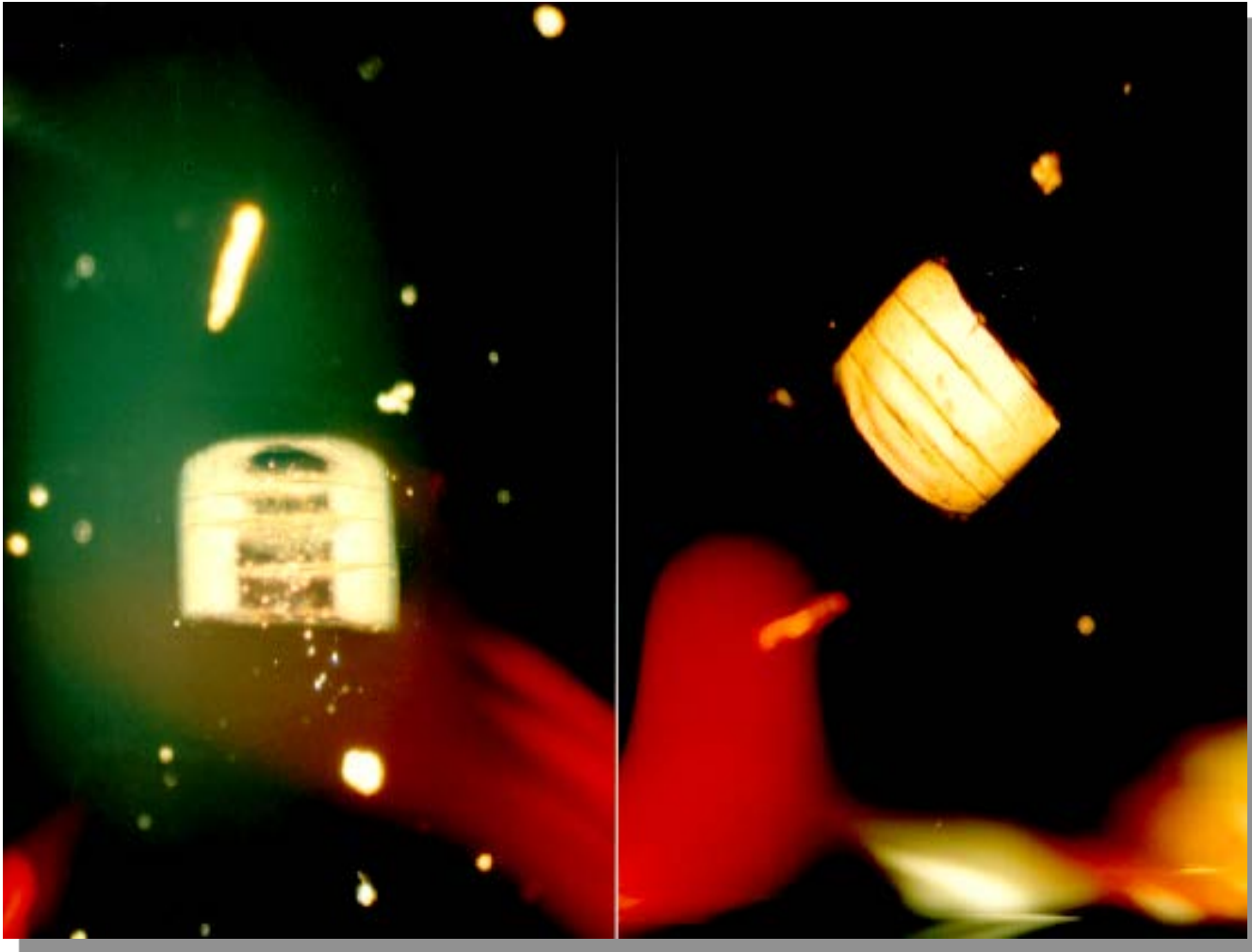


cian



Un cristal de $trans$ -[Ni(cian)₂(NH₃)₄] en orientación de extinción, izquierda, y en orientación general, derecha.

Luz polarizada



Un cristal de *trans*-[Ni(cian)₂(NH₃)₄] tras un cambio de fase acompañado de maclaje, visto con luz polarizada.