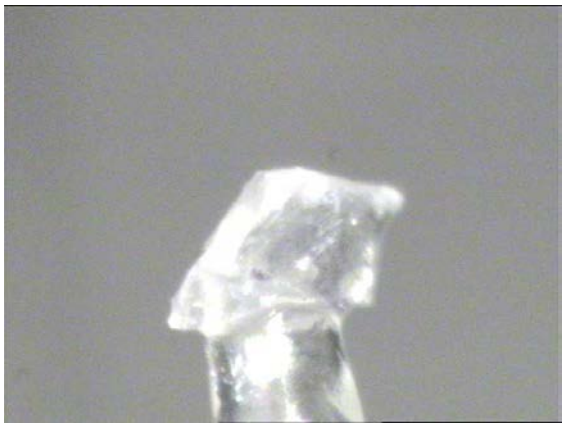
Titulado Superior, Epecialista en Difracción de Rayos X, Grupo I, con Destino en la Unidad de Difracción de Rayos X y Modelización Científica

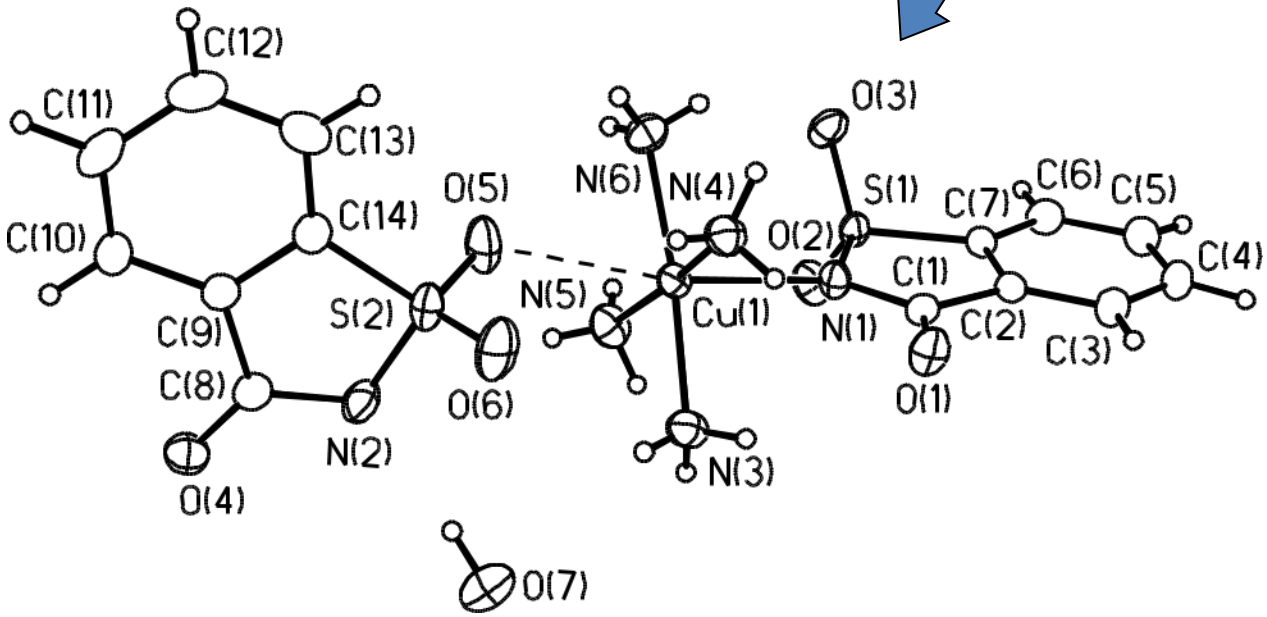
Código: PL1505
Fechas: 14/12/2015al 22/01/2016

Responsable: Larry Falvello

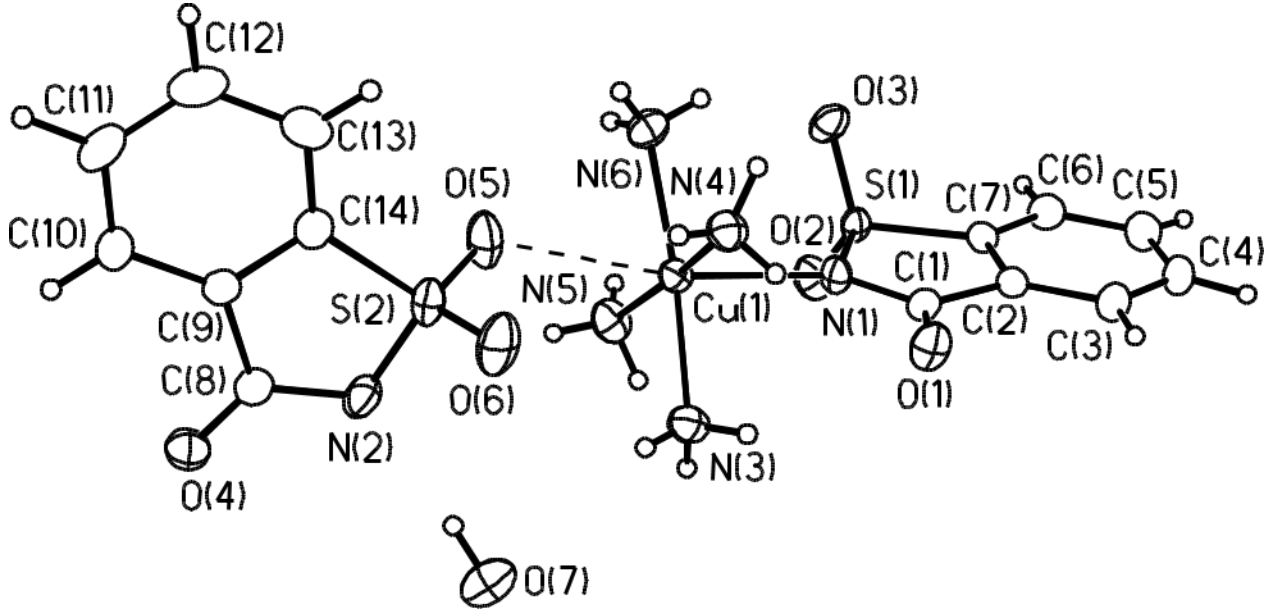
Resolución Estructural

14/12/2015




C(12)
C(11)
C(13)
C(14)
C(10)
C(9)
C(8)
O(4)
N(2)
S(2)
O(5)
O(6)
N(6)
N(4)
N(5)
Cu(1)
N(3)
O(7)
O(3)
S(1)
O(2)
C(7)
C(6)
C(5)
C(4)
C(1)
N(1)
C(2)
C(3)
O(1)

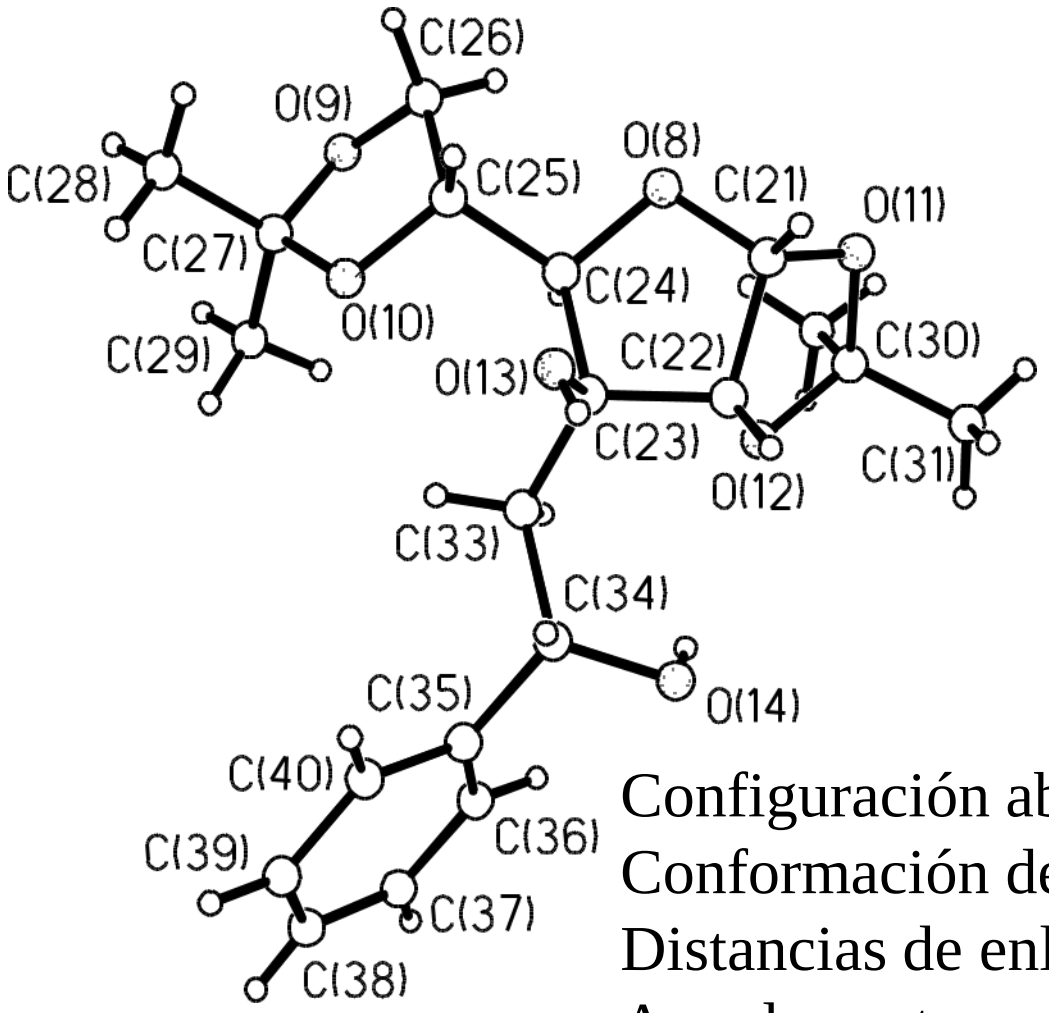
“El ORTEP”



Muestra:

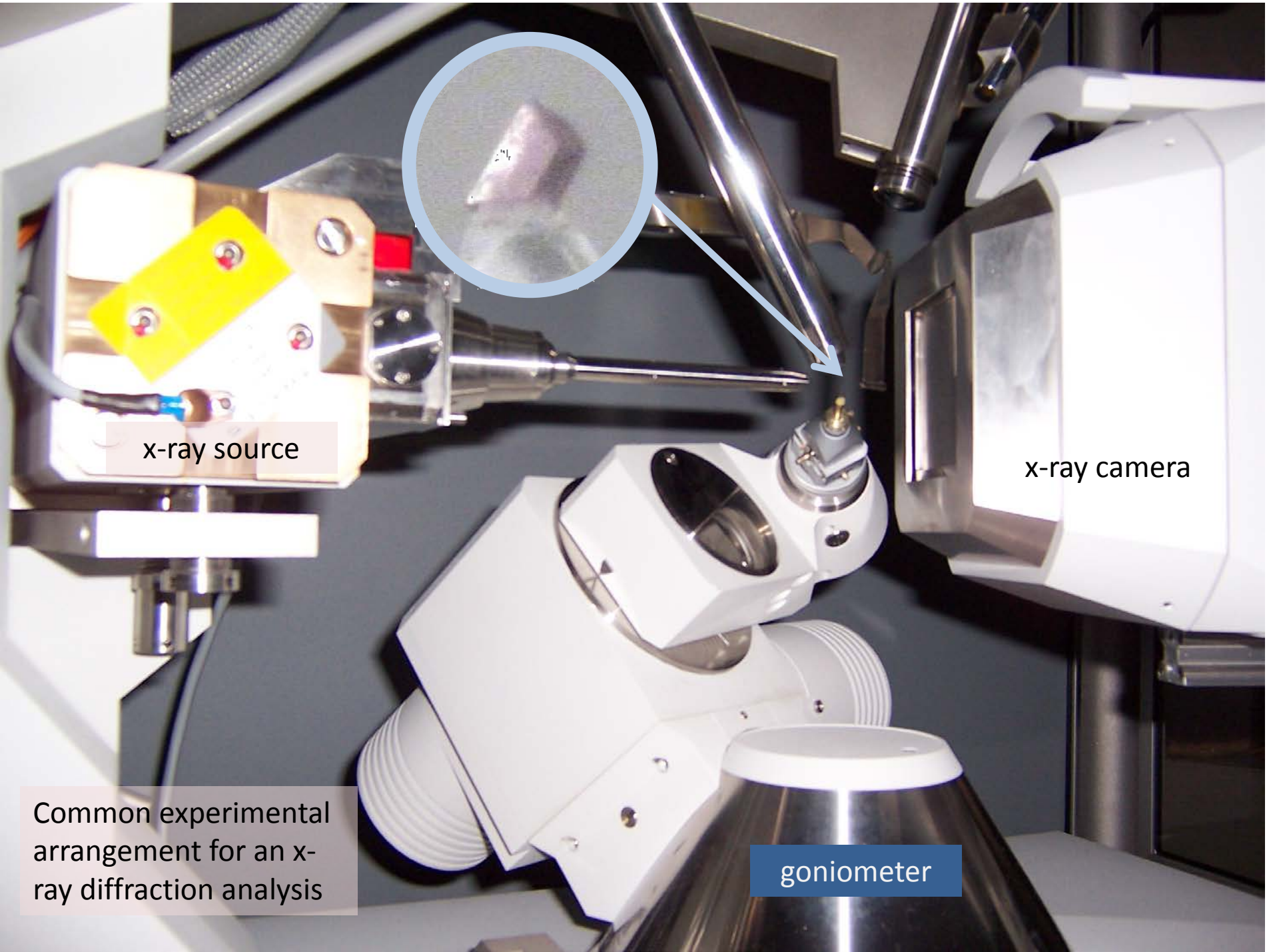
- Nombres de los átomos
- Conectividad
- Elipsoides térmicos

Qué queremos obtener de la difracción de rayos-X?



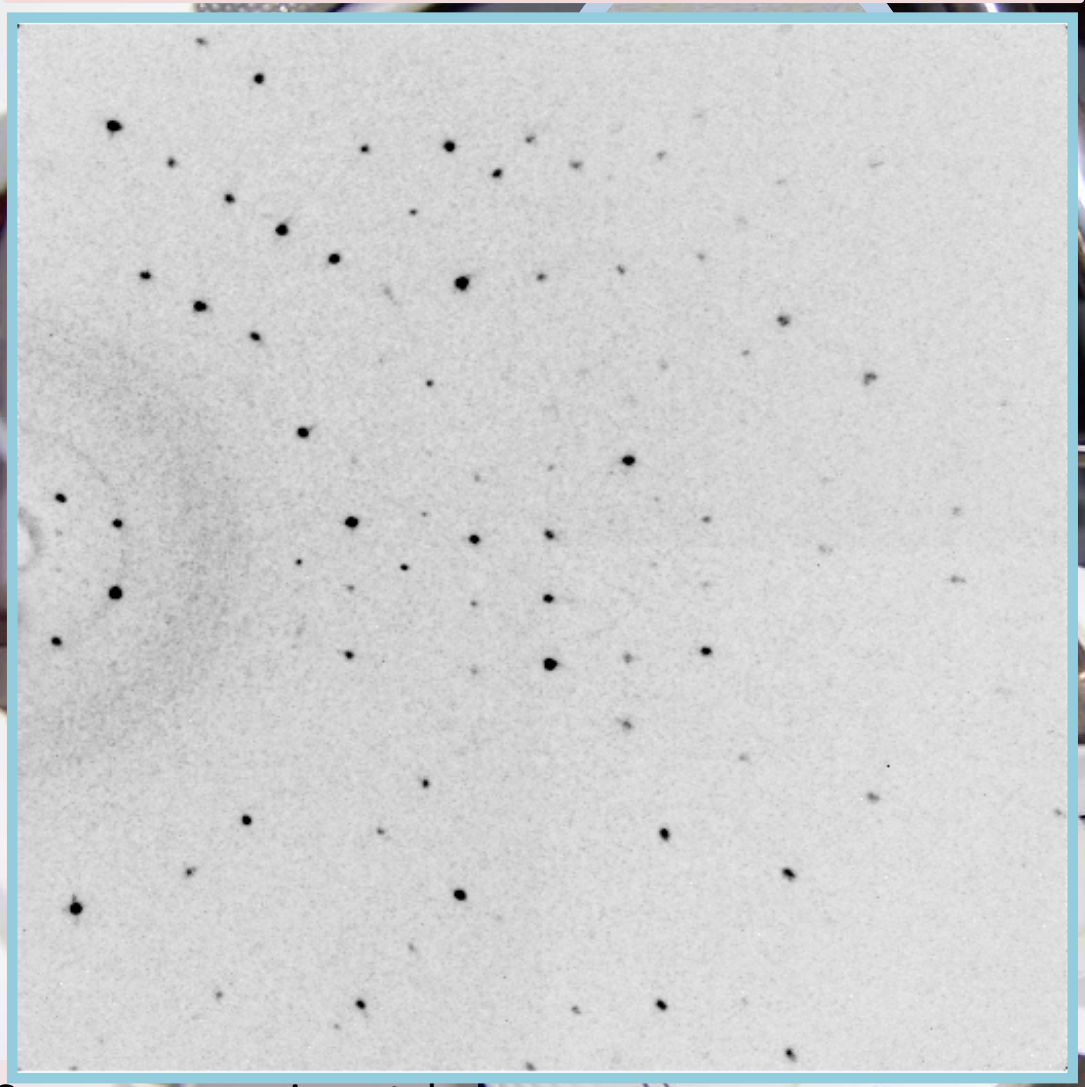
Configuración absoluta
Conformación de un anillo
Distancias de enlace
Angulos entre enlaces

120°C



Common experimental arrangement for an x-ray diffraction analysis

Image recorded by the x-ray camera



x-ray camera

goniometer

Common experimental arrangement for an x-ray diffraction analysis

Información obtenida a partir de análisis por métodos de difracción (no completa)

Difracción de monocristal:
Estructura interna del cristal con resolución atómica – forma molecular
Información sobre movimiento atómico o molecular
composición

Difracción en polvo:
Identificación de fases (análisis cualitativo de composición)
Composición de muestras multi-fase (análisis cuantitativo de composición)
Cambios de fase (variando parámetros termodinámicos)
Grado de cristalinidad (p.e., en polímeros semicristalinos)
Parámetros de red y sus cambios
Deformación (strain)
Tamaño de partículas
Estructura interna – forma molecular

Qué clase de información podemos derivar de un estudio por difracción?

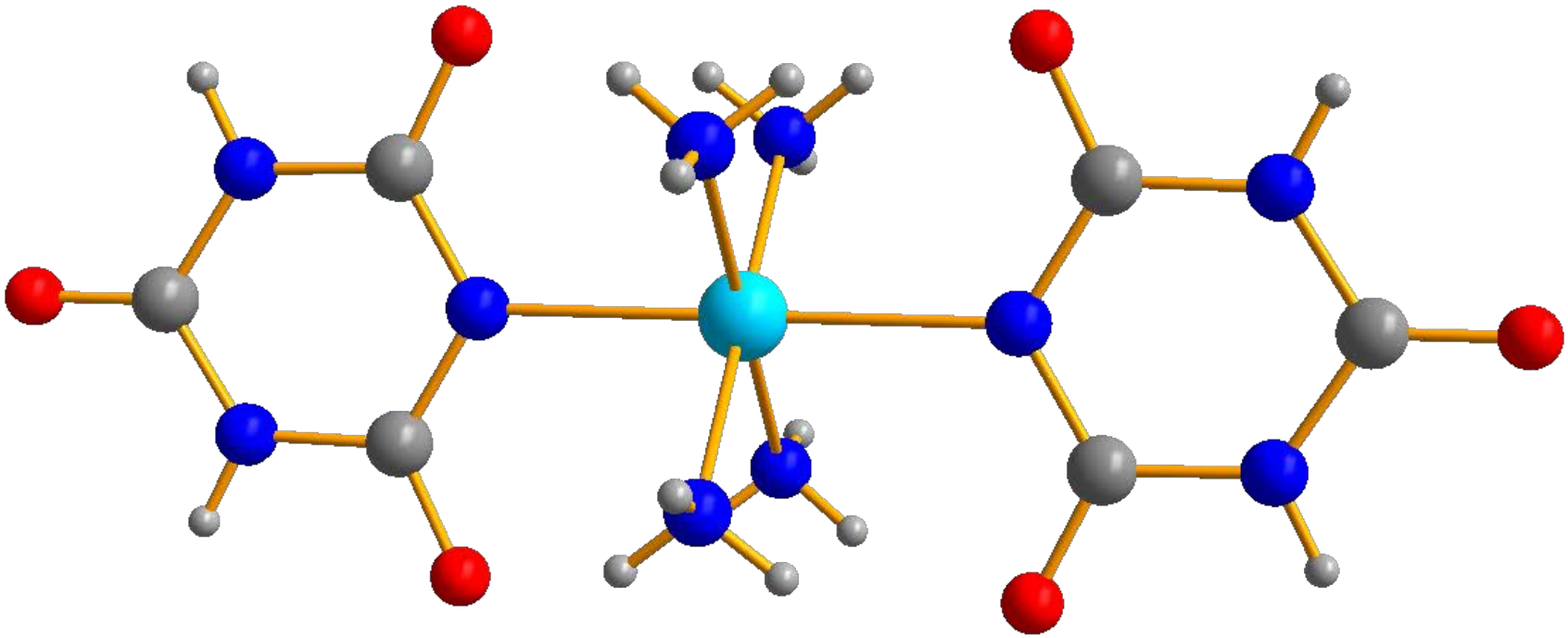
Estructura – es el uso más común de la difracción en monocristal en programas de investigación. Análisis estructural se puede clasificar en “análisis estructural de molécula pequeña” o “análisis estructural macromolecular.” Este último término se refiere a las macromoléculas biológicas, principalmente las proteínas. El término anterior, “molécula pequeña,” se refiere a todo lo demás.

Dinámica – Se hace caso omiso en muchos análisis, pero un análisis de la dinámica de una molécula dentro de un cristal puede ser útil en conjunto con información estructural. Principalmente con datos de difracción en monocristal.

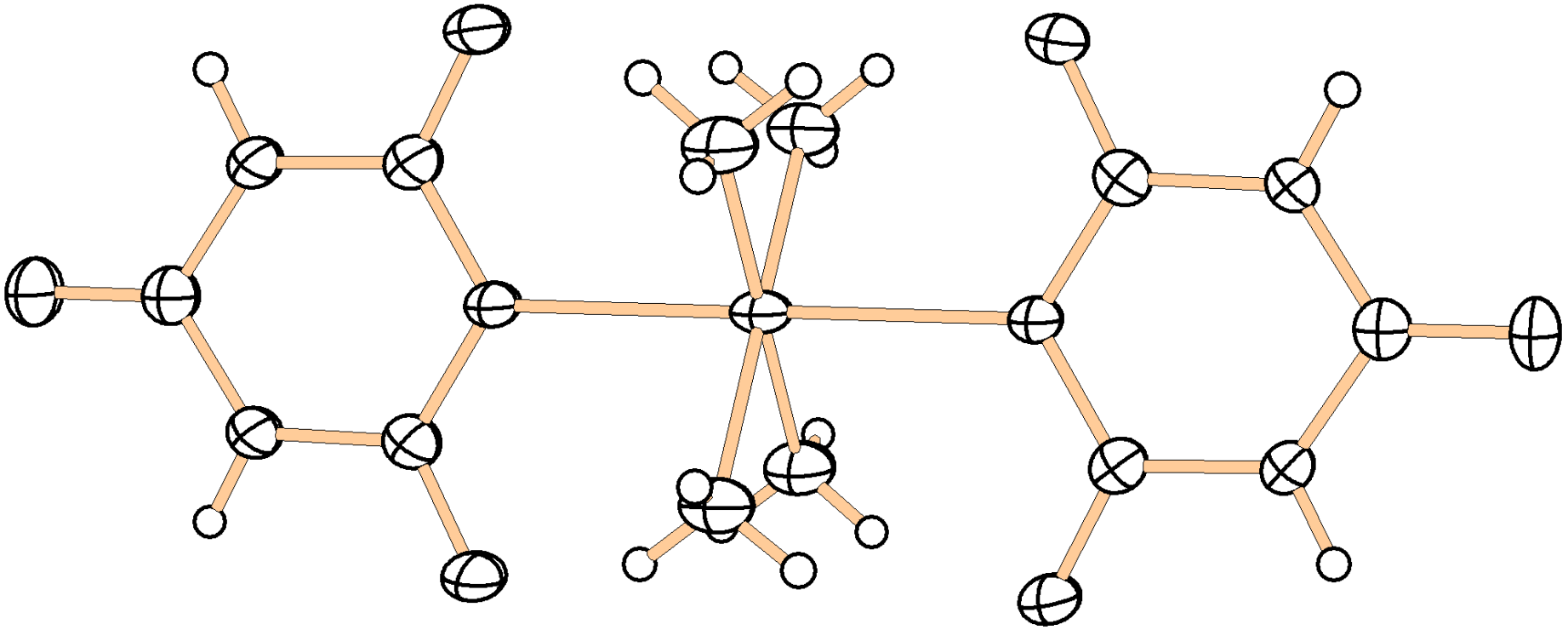
Composición / identificación de fases – más común en el área de difracción en polvo, una técnica de “huellas dactilares,” útil en procesos de control de calidad. Consiste normalmente en la comparación de difractogramas experimentales con bases de datos de patrones existentes de materiales conocidos. Tiene aplicaciones en la química, la farmacología, la física, metalurgia, la mineralogía y en ciencia forense.

Composition / phase identification -- more common in powder diffraction, fingerprint techniques, useful in quality control. Compare experimental diffraction with an existing database of diffraction patterns. Applications in chemistry, pharmacology, physics, metallurgy, mineralogy, forensics

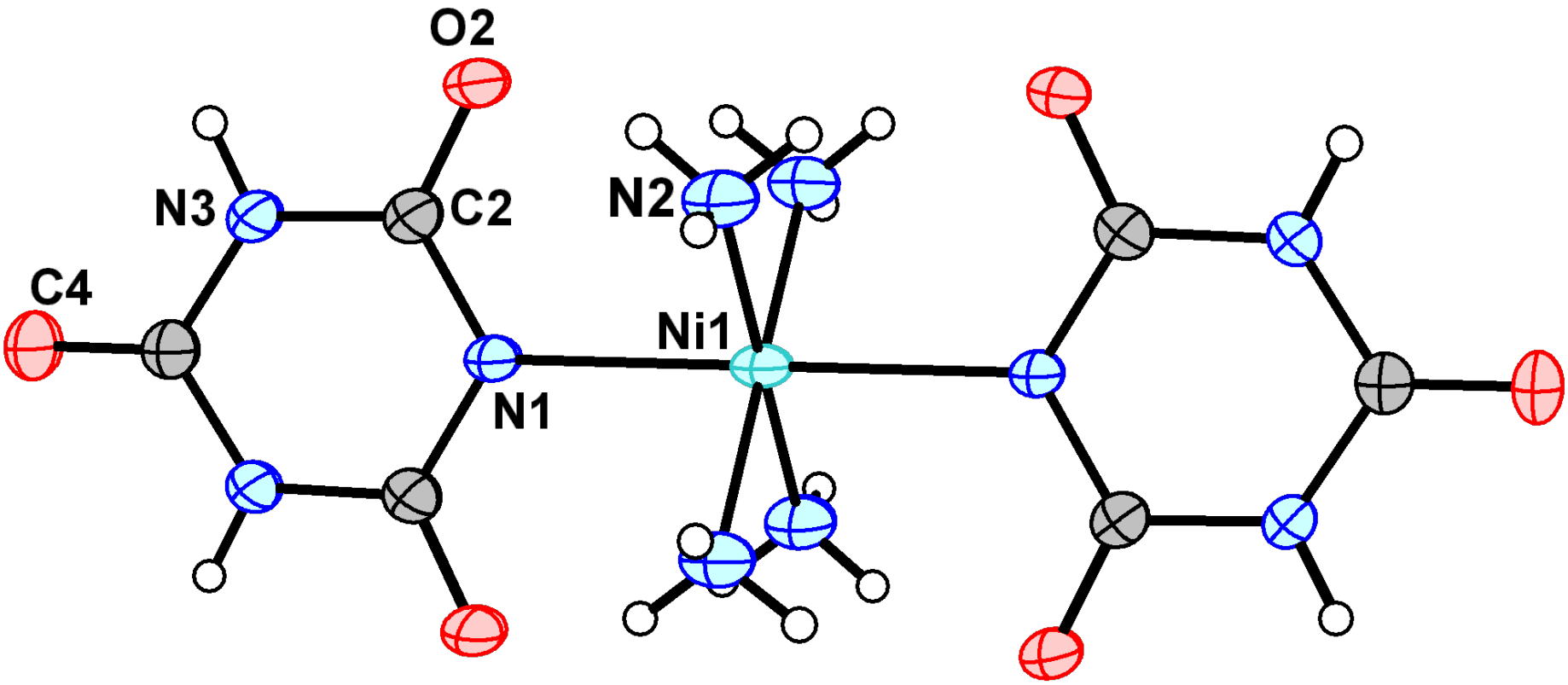
Información estructural derivada de un análisis por difracción en monocristal – forma molecular



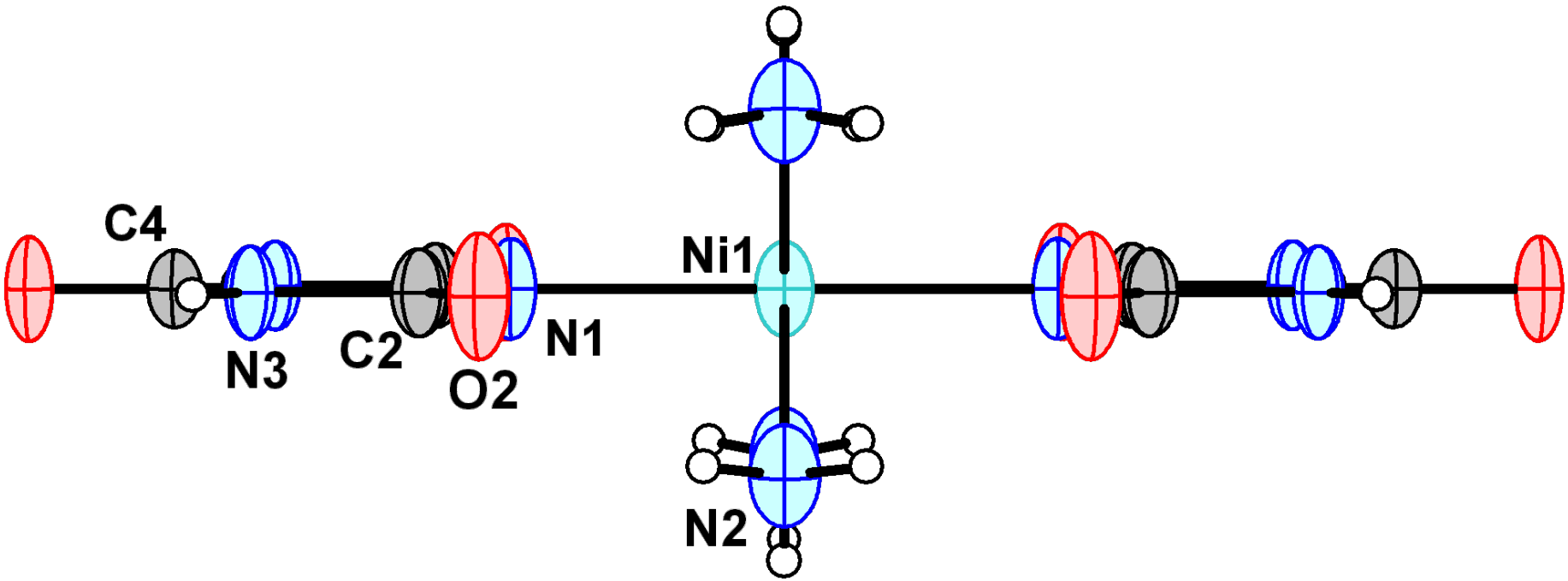
Información estructural derivada de un análisis por difracción en monocristal – forma molecular, elipsoides de desplazamiento



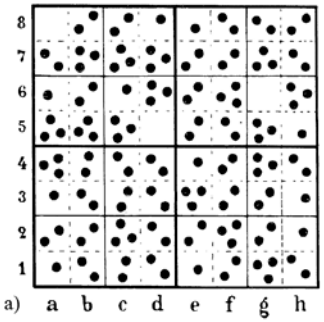
Información estructural derivada de un análisis por difracción en monocristal – forma molecular, elipsoides de desplazamiento, elementos



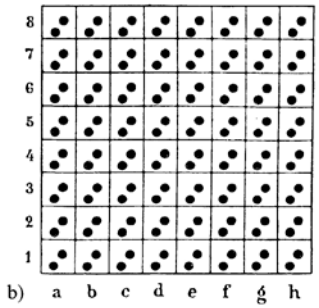
Información estructural derivada de un análisis por difracción en monocristal – forma molecular, elipsoides de desplazamiento, elementos, transición de fase naciente



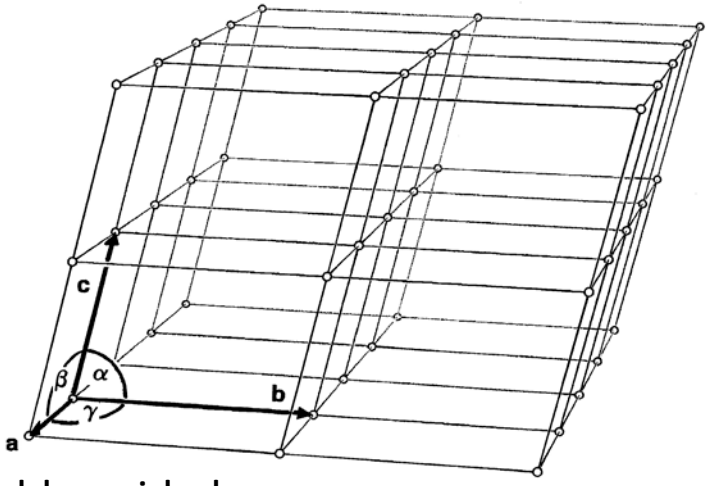
DIFFRACTION -- Tal y como se usa en el análisis química y de materiales, necesita una estructura periódica. (1)



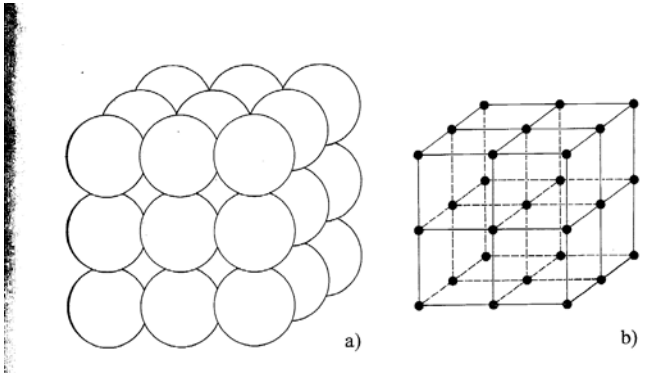
Estadísticamente homogéneo (líquido, gas)



Periódicamente homogéneo (cristal)



Celda unidad.
Definición convencional de los parámetros de red: *a, b, c, α, β, γ.* De mano derecha. Right-handed.



Red – conjunto de "puntos" equivalentes por traslación. Lattice.

Crystallography, 2nd Ed. Walter Borchardt-Ott, tr. Robert O. Gould. Springer, 1995.

Crystal Structure Determination, 2nd Ed. Werner Massa, tr. Robert O. Gould. Springer, 2004.

(1) Trataremos estructuras sub-periócicas más adelante.

Para entender y emplear métodos de difracción, tenemos que utilizar unos conceptos cristalográficos básicos.

Simetría
- Sistemas cristalinos
- Tipos de red (Redes de Bravais)
- Grupos puntuales y clases cristalinas
- Grupos espaciales

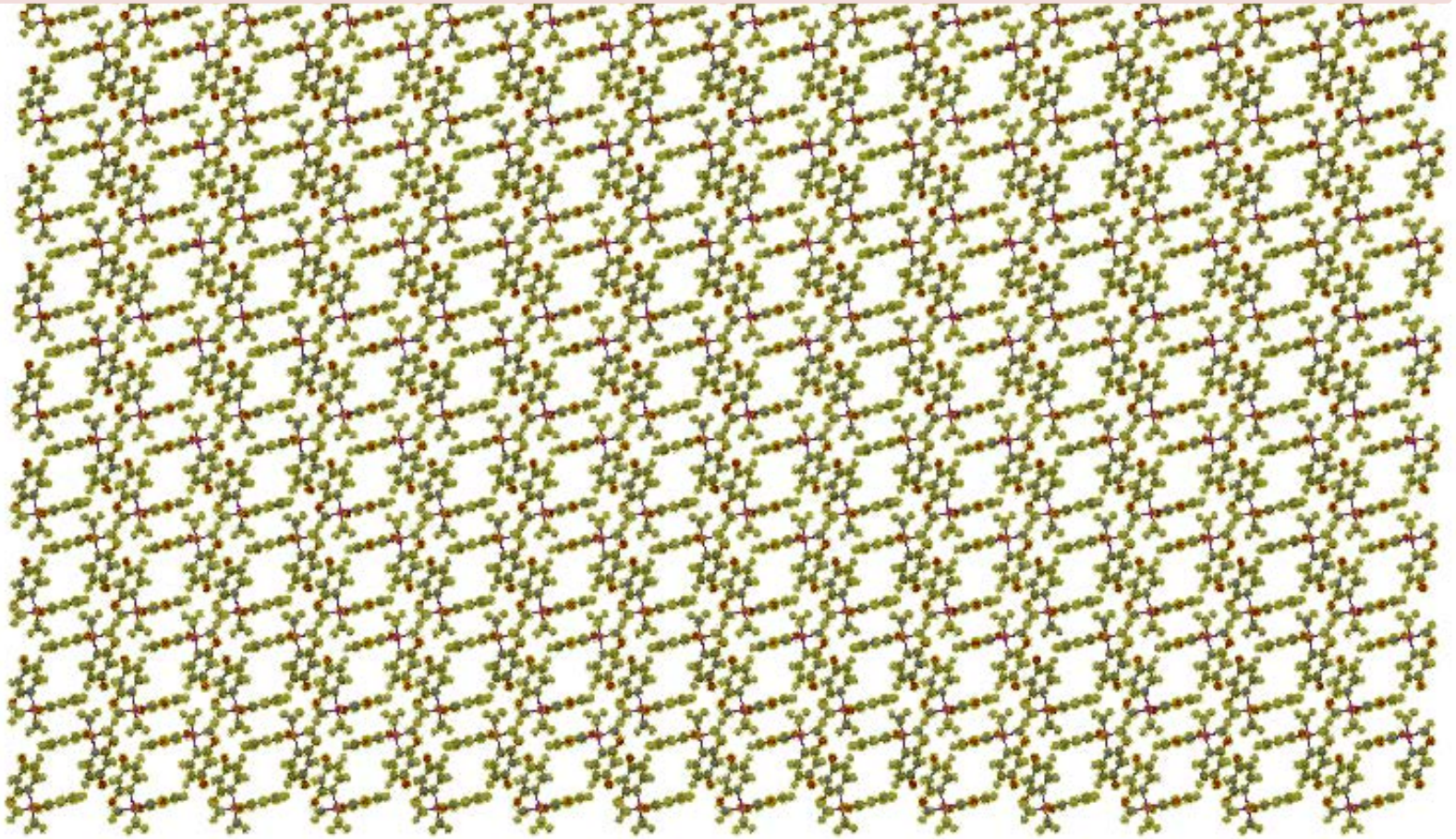
Sistemas de referencia
- Espacio directo, o sistema de referencia cristalino
- Coordenadas cristalográficas fraccionarias
- Espacio recíproco

Vectores y tensores de rango superior

Transformaciones

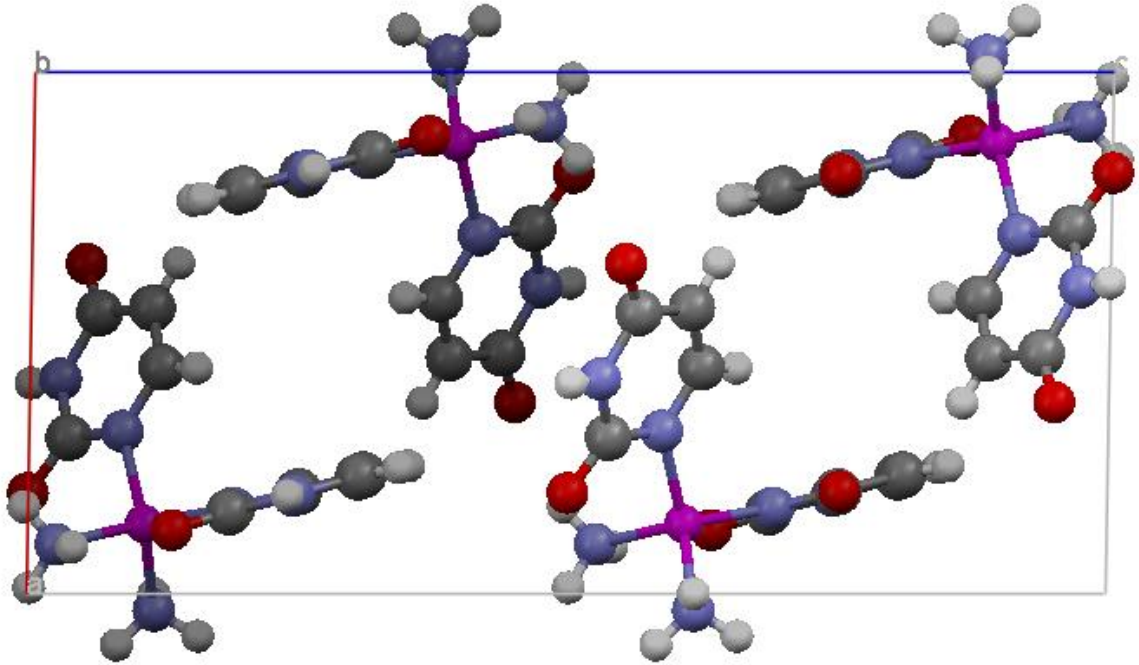
Conceptos Cristalográficos

Esta es una estructura cristalina sencilla. Para entenderla, claramente tendremos que deconstruirla en componentes descriptivos manejables. Empezamos con una división conceptual del cristal en (1) el contenido de una celda unidad y (2) las traslaciones reticulares que relacionan sucesivas celdas.



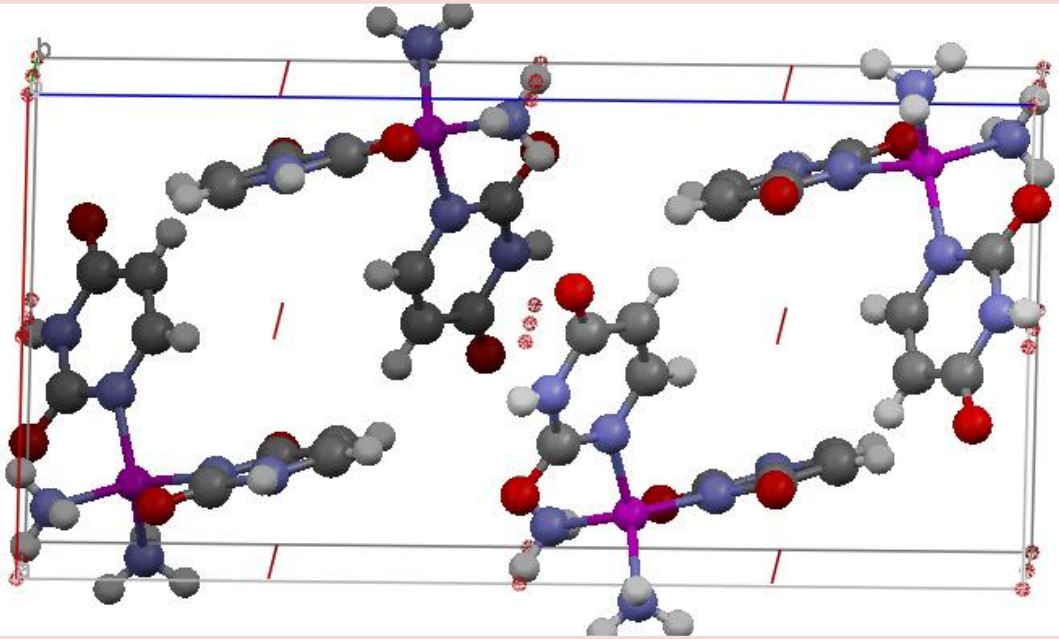
Conceptos Cristalográficos

Esto es el patrón básico – la celda unidad – que se repite por traslación en tres dimensiones para formar el cristal. La celda se delimita por un paralelepípedo que sirve también para representar las traslaciones de la red.
En este caso el contenido de una celda unidad consiste en cuatro moléculas idénticas.



Conceptos Cristalográficos

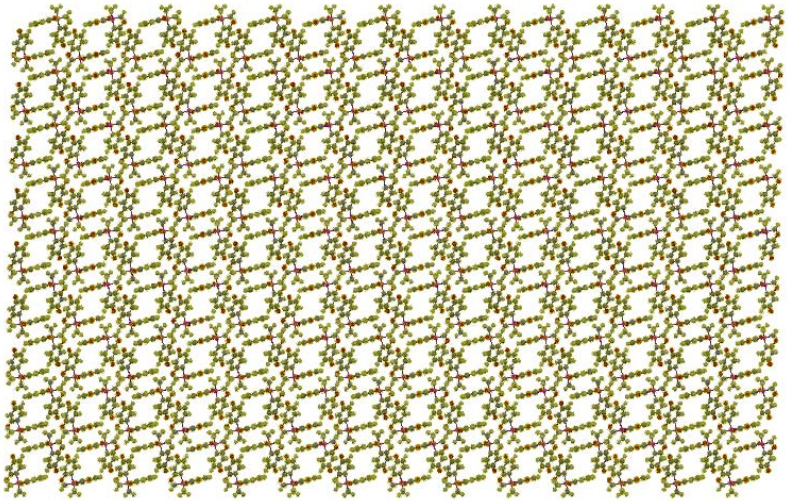
Además existen relaciones de simetría entre las cuatro moléculas de la celda unidad. Así, nuestra descripción del cristal consiste en (1) las coordenadas de los átomos de una molécula; (2) las operaciones de simetría que relacionan esta molécula con todas las demás moléculas de la misma celda unidad; y (3) los parámetros de la red que relacionan una celda unidad a las demás.



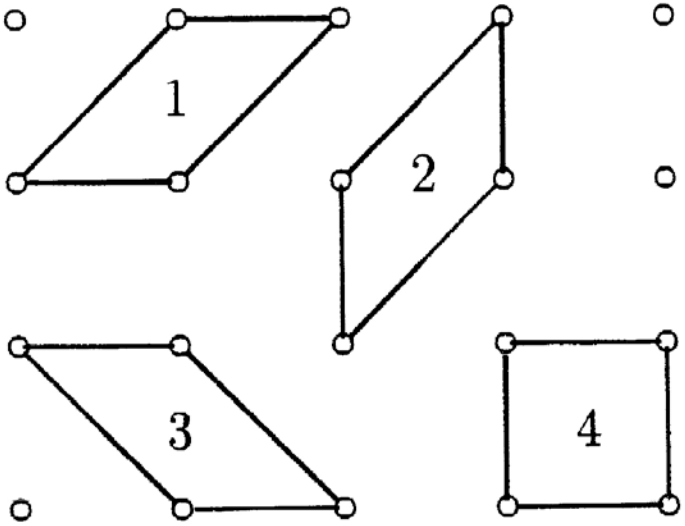
No es necesario que la unidad estructural básica, “la parte asimétrica” o “la unidad asimétrica,” consiste en exactamente una molécula. Puede consistir en más de una molécula, o si la molécula reside sobre un elemento de simetría, la parte asimétrica puede consistir en una fracción de una molécula. La parte asimétrica es la parte única que esta relacionada con el resto del contenido de una celda por los elementos de simetría del grupo espacial.

Conceptos Cristalográficos. Existe más de una manera de elegir la celda unidad para un cristal determinado.

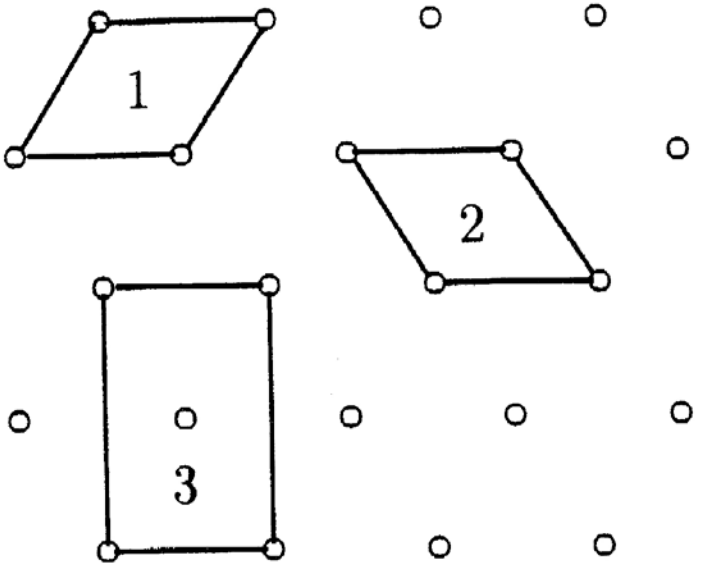
(a) Celda **primitiva** – volumen más peqeño.
(b) Celda **reducida** – los ejes más cortos. Esta celda también es primitiva.
(c) Celda **convencional** – es "la celda que utilizamos." Puede ser no-primitiva si de esta manera alineamos los ejes con elementos de simetría. Corresponde a uno de las 14 "redes de Bravais."



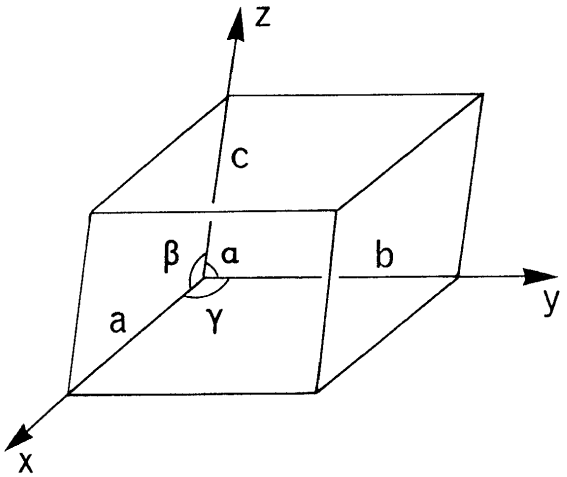
Ejemplo 1.



Ejemplo 2.



Conceptos Cristalográficos. La presencia de simetría por traslación (las traslaciones reticulares) limita la naturaleza de la simetría rotacional y de las combinaciones de simetrías puntuales que pueden existir dentro del cristal. Así, solo existen siete formas generales de celda unidad, pero sin limites sobre las dimensiones de la celda. La clasificación de los cristales según la simetría puntual de la red y la consecuente forma de celda da lugar a los siete **sistemas cristalinos.** (1)



Nomenclatura de la celda unidad. De: *Crystalline Solids,* Duncan McKie y Christine McKie. (Fig. 1.2.)

Traducción: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, Tetragonal, trigonal, hexagonal, cúbico.

Restriction in	cell edges	cell angles
triclinic	none	none
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90°$
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
trigonal, hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Crystal Structure Determination, 2nd Ed. Werner Massa, tr. Robert O. Gould. Springer, 2004.

(1) Existen clasificaciones alternativas de los sistemas cristalinos. Vease, por ejemplo, *X-Ray Structure Determination,* G. H. Stout y L. H. Jensen. Algunos autores definen seis sistemas cristalinos, otros siete.

Simetría Cristalográfica

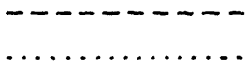
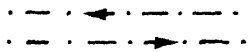
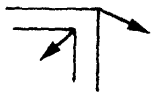
La simetría cristalográfica es una ámplia área de conocimiento.
Para poder emplear los conceptos de la simetría cristalográfica, es importante entender unos asuntos diversos:

-- Qué es la simetría, en términos generales.
-- Cuales operaciones de simetría pueden existir en sólidos cristalinos.
-- Cuales combinaciones de elementos de simetría pueden existir en sólidos cristalinos.
-- Simetrías propias e impropias.
-- Simetrías puntuales y traslacionales.
-- “Interacciones” entre elementos de simetría.
-- Grupos de simetría.
-- Los símbolos gráficos que representan los elementos de simetría.
-- La simbología textual que representa elementos de simetría, operadores y coordenadas.
-- Representaciónes matriciales y vectoriales de operadores de simetría.
-- Las *Tablas Internacionales de Cristalografía.* *International Tables for Crystallography.* Representaciones de los grupos espaciales.
-- Representación y manejo de elementos de simetría, en ordenadores.

-- “La Dirección Cristalográfica” "The Addressable Point"
-- La tabla de los grupos puntuales y las relaciones isogonales.

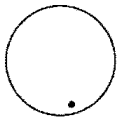
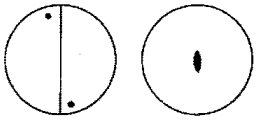
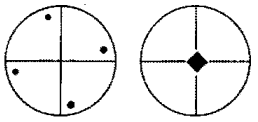
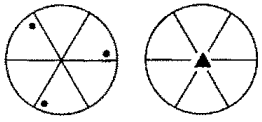
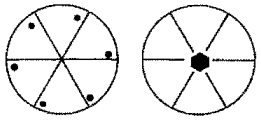
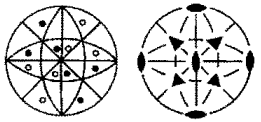
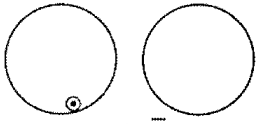
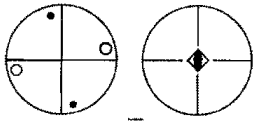
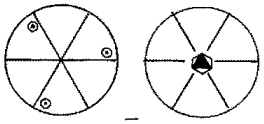
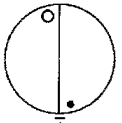
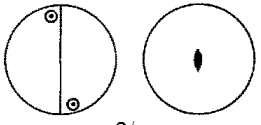
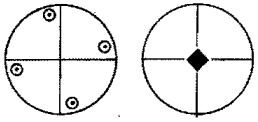
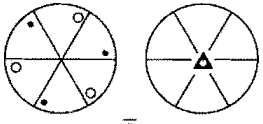
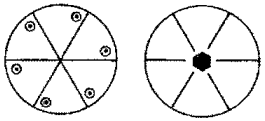
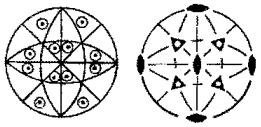
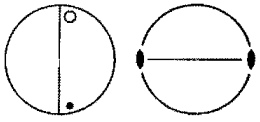
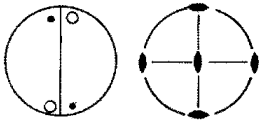
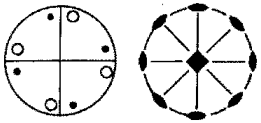
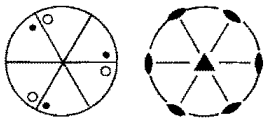
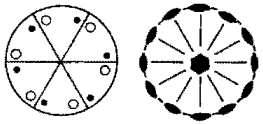
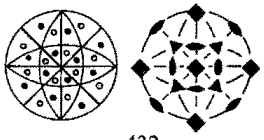
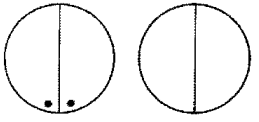
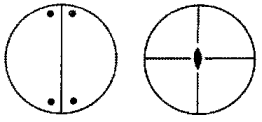
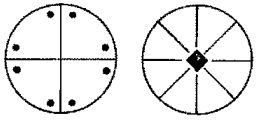
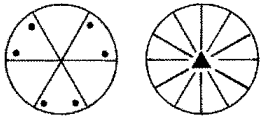
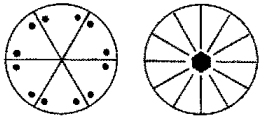
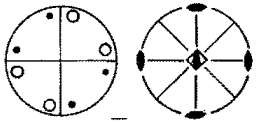
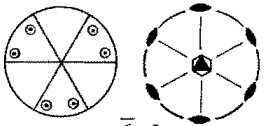
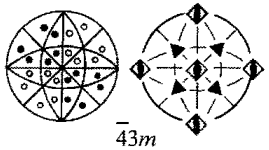
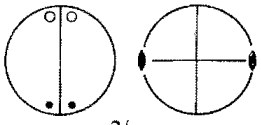
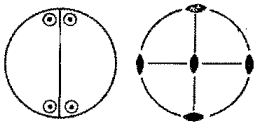
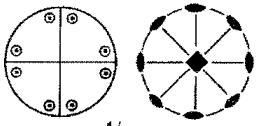
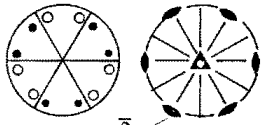
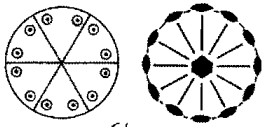
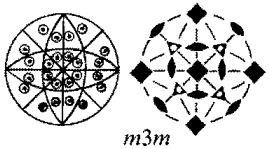
Operaciones de simetría en cristales 3-D, y sus símbolos

Table 2.3. Standard symbols for symmetry elements of space groups

Symmetry element	Symbol	Graphical symbol: Normal to projection plane	Graphical symbol: Parallel to projection plane
Reflection (mirror) plane	m		
Axial glide plane	a, b, c		
Diagonal glide plane	n		
"Diamond" glide plane	d		
Center of inversion	$\bar{1}$		
Rotation axis	2, 3, 4, 6		
Rotatory-inversion axis	$\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$		
Screw axis	2_1 3_1, 3_2 4_1, 4_2, 4_3 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5		

J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*

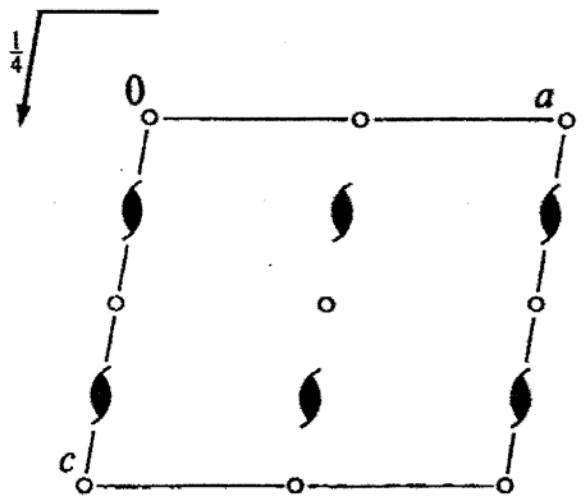
THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

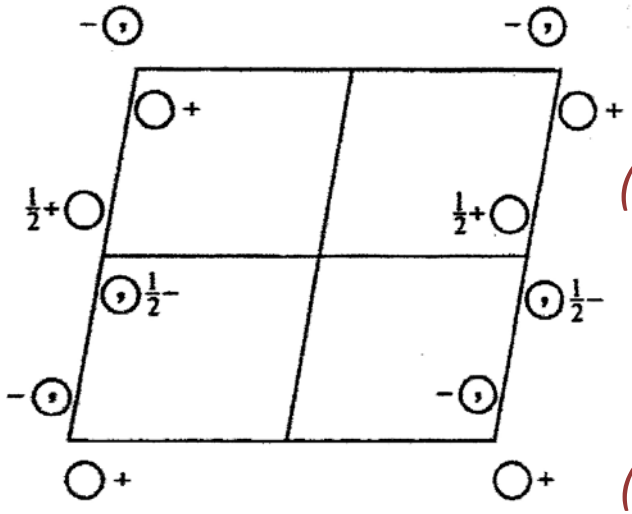
	Triclinic	Monoclinic (1st setting)	Tetragonal	Trigonal	Hexagonal	Cubic	
X	 1	 2	 4	 3	 6	 23	X
$\overline{X}$ (even)	—	 $m(=\overline{2})$	 $\overline{4}$	—	 $\overline{6}$	—	$\overline{X}$ (even)
X (even) plus centre and $\overline{X}$ (odd)	 $\overline{1}$	 $2/m$	 $4/m$	 $\overline{3}$	 $6/m$	 $m3$	X (even) plus centre and $\overline{X}$ (odd)
	Monoclinic (2nd setting)	Orthorhombic					
$X2$	 2	 222	 422	 32	 622	 432	$X2$
Xm	 m	 $mm2$	 $4mm$	 $3m$	 $6mm$	—	Xm
$\overline{X}2$ (even) or $\overline{X}m$ (even)	—	—	 $\overline{4}2m$	—	 $\overline{6}m2$	 $\overline{4}3m$	$\overline{X}2$ (even) or $\overline{X}m$ (even)
$X2$ or Xm plus centre and $\overline{X}m$ (odd)	 $2/m$	 mmm	 $4/mmm$	 $\overline{3}m$	 $6/mmm$	 $m3m$	$X2$ or Xm plus centre and $\overline{X}m$ (odd)

Stereograms of poles of general equivalent directions, and symmetry elements of each of the 32 point groups (z-axis normal to the paper in all drawings)

$P2_1/c$

Representaciones de simetría: símbolos, operadores





Operación *operador:* $[R]+\vec{t}$

(1) x,y,z

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

(2) -x,-y,-z

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

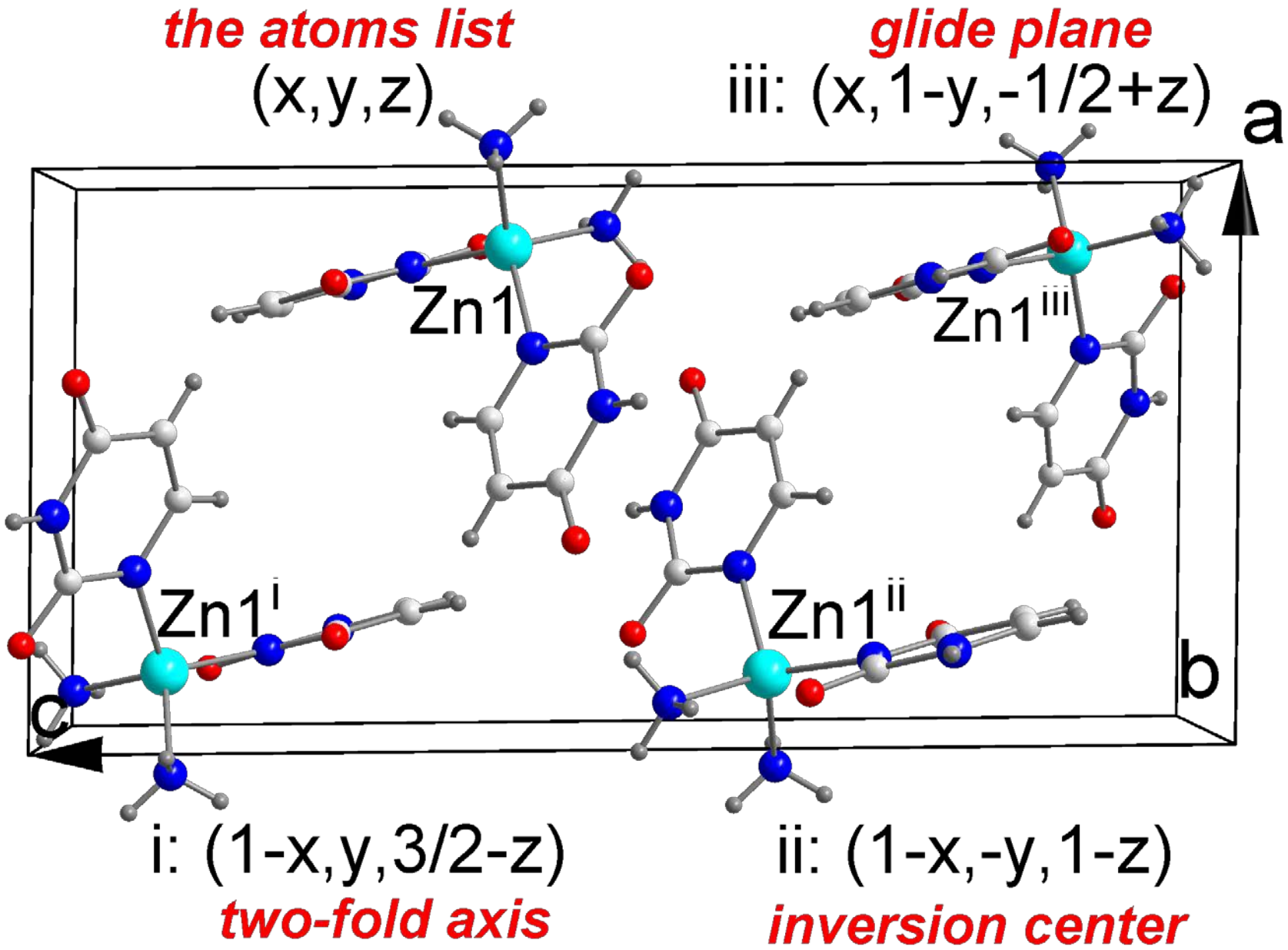
(3) -x,1/2+y,1/2-z

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

(4) x,1/2-y,1/2+z

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1/2 \end{pmatrix}$$

Uso de operaciones de simetría en la práctica



En la descripción de una estructura cristalina, como presentar la formula y el número de "molécules" en la celda unidad

(1) Establecer la formula de la **entidad química** que quieres emplear como la unidad estructural básica.

-- Esta puede ser una molécula, en una estructura molecular sencilla.

-- Para un polímero, puede ser un eslabon.

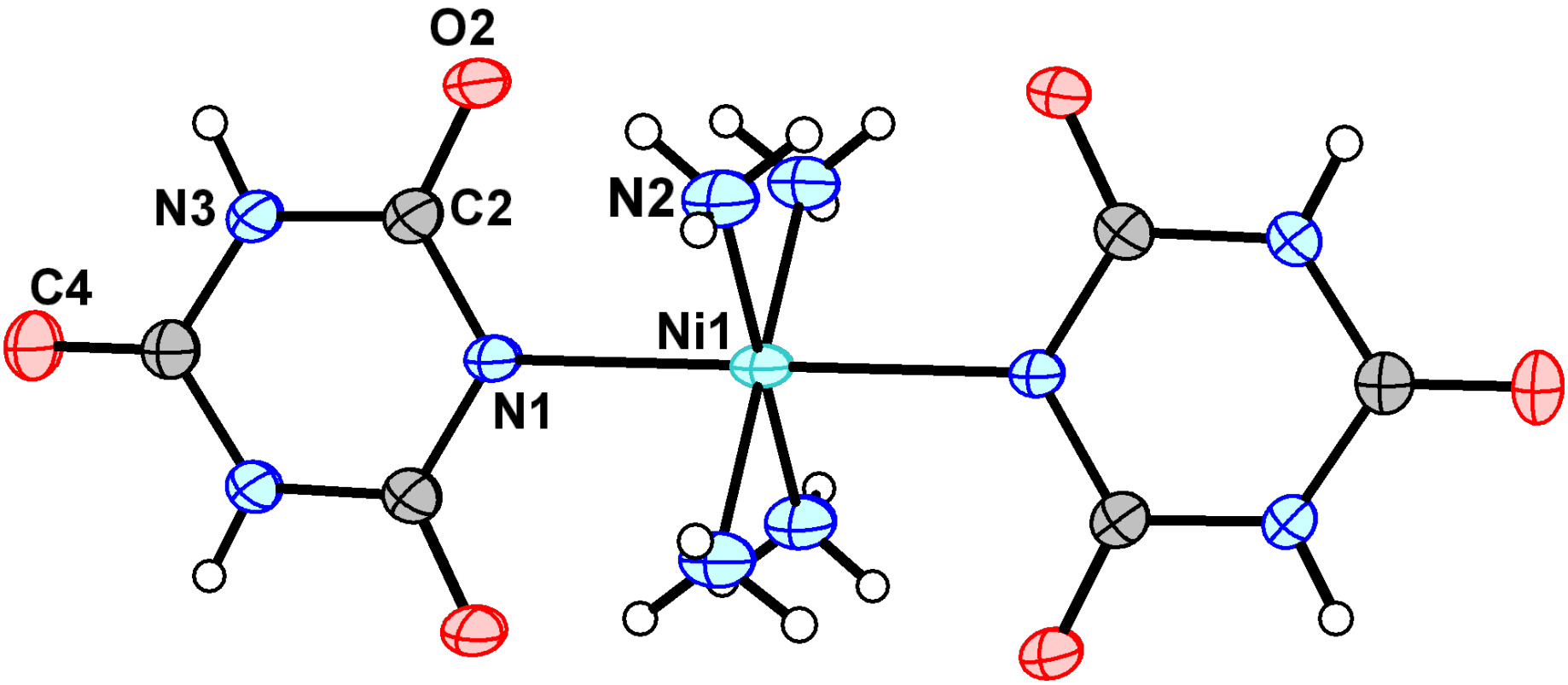
-- La persona que lleva a cabo el análisis es responsable de definir la unidad estructural **química.**

(2) Con el símbolo ***Z***, damos el número de estas unidades químicas que existen en una celda unidad cristalográfica.

-- *N.b.,* el número Z puede ser o no ser igual al número de elementos de simetría en el grupo espacial. (El número de operaciones en el grupo espacial es igual al número de unidades asimétricas en una celda unidad.)

Formula química y Z. Un ejemplo

La estructura consiste en moléculas discretas. Hay cuatro molécules en la celda unidad. Hay 32 operadores de simetría en el grupo espacial *(Fmmm),* así hay 32 partes asimétricas en la celda unidad. La parte asimétrica consiste en 1/8 molécula.



Empleamos una molécula completa como la unidad química básica.
Su formula es Ni(cyanurate)$_2$(NH$_3$)$_4$, o Ni(C$_3$H$_2$N$_3$O$_3$)$_2$(NH$_3$)$_4$, o C$_6$H$_{16}$N$_{10}$NiO$_6$.
El número de estas unidades dentro de una celda unidad cristalográfica es Z. Aquí, Z = 4.

Análisis de la Difracción – Geometría e Intensidad

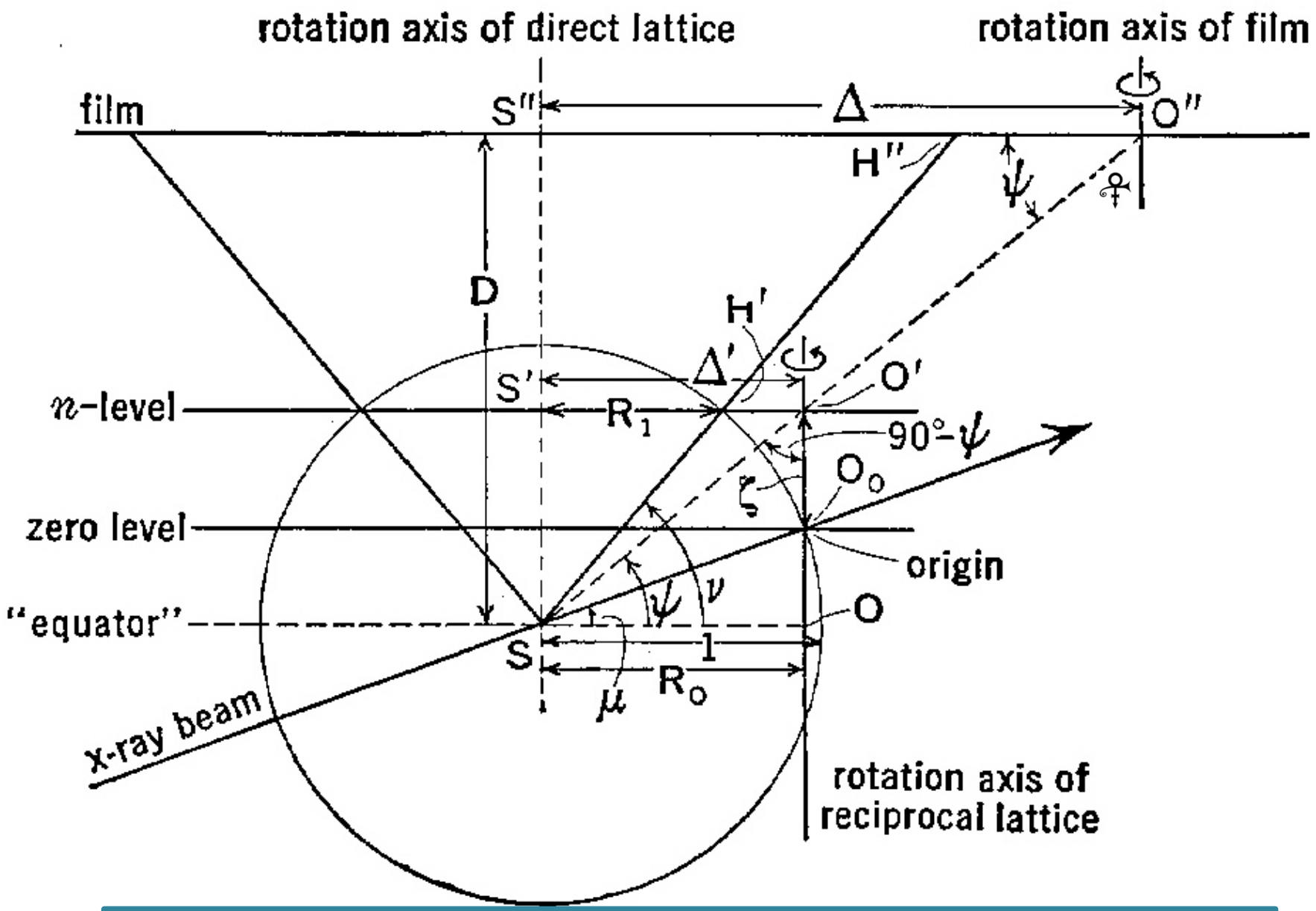
La difracción se analiza en contextos distintos y con finalidades distintas. Los métodos empleados dependen del resultado deseado. Por ejemplo, para un análisis estructural detallado de un monocristal, interpretamos tanto la geometría como la intensidad difractada.

Para una descripción cuantitativa de las fases presents en una muestra en polvo, empleamos información geométrica parcial (2θ o ángulo de dispersion) y las intensidades. También podemos hacer referencia a una base de datos de difractogramas conocidos cuando realizamos este análisis.

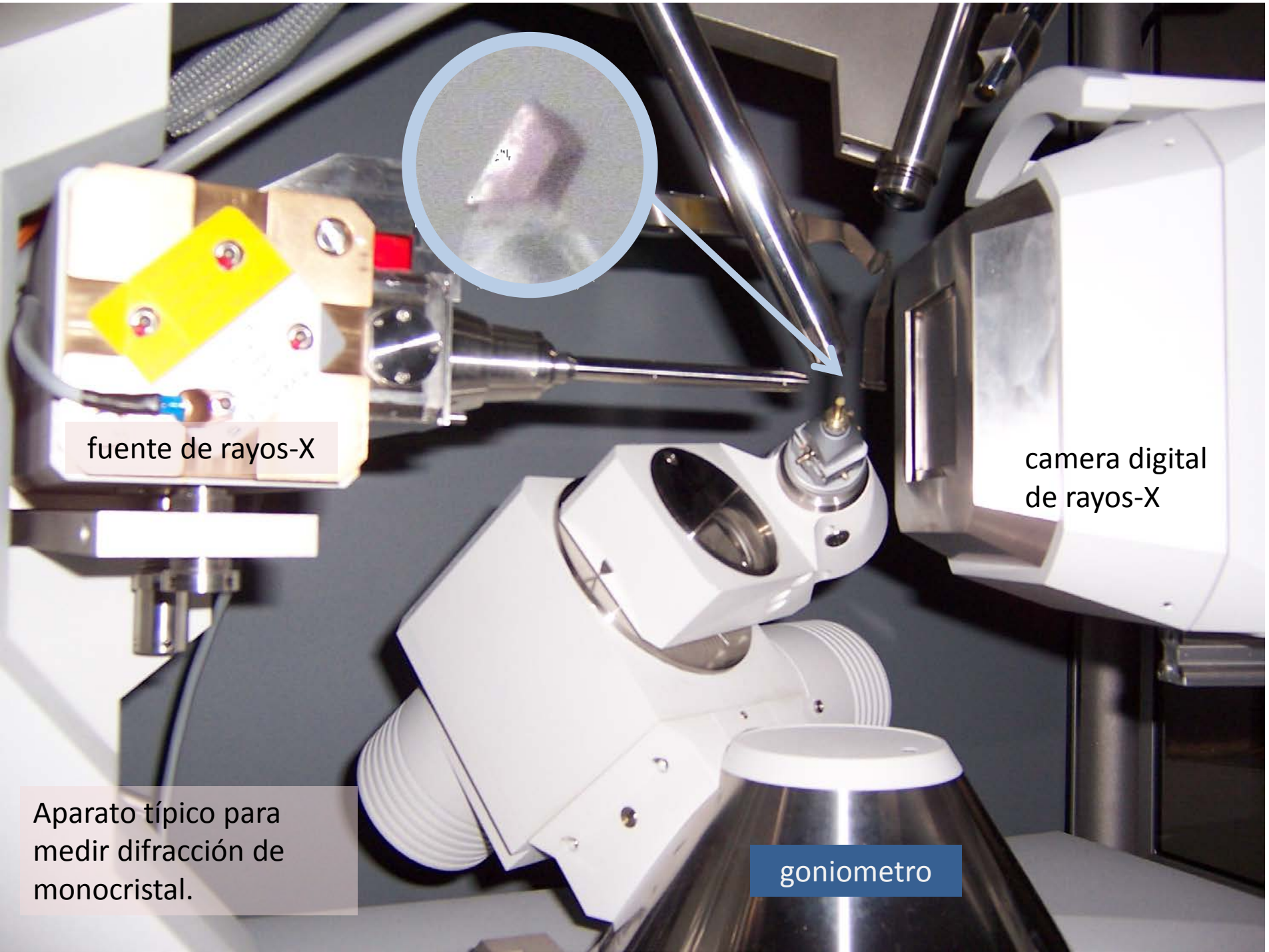
Tenemos varias herramientas conceptuales para entender las geometrias y las intensidades de los haces difractados. A efectos de realizer nuestros análisis, dividimos los conceptos en dos partes:

-- Para interpreter la geometría de la difracción, utilizamos la **red reciproca.**

-- Para interpreter las intensidades de la difracción, empleamos **trasformación de Fourier.**

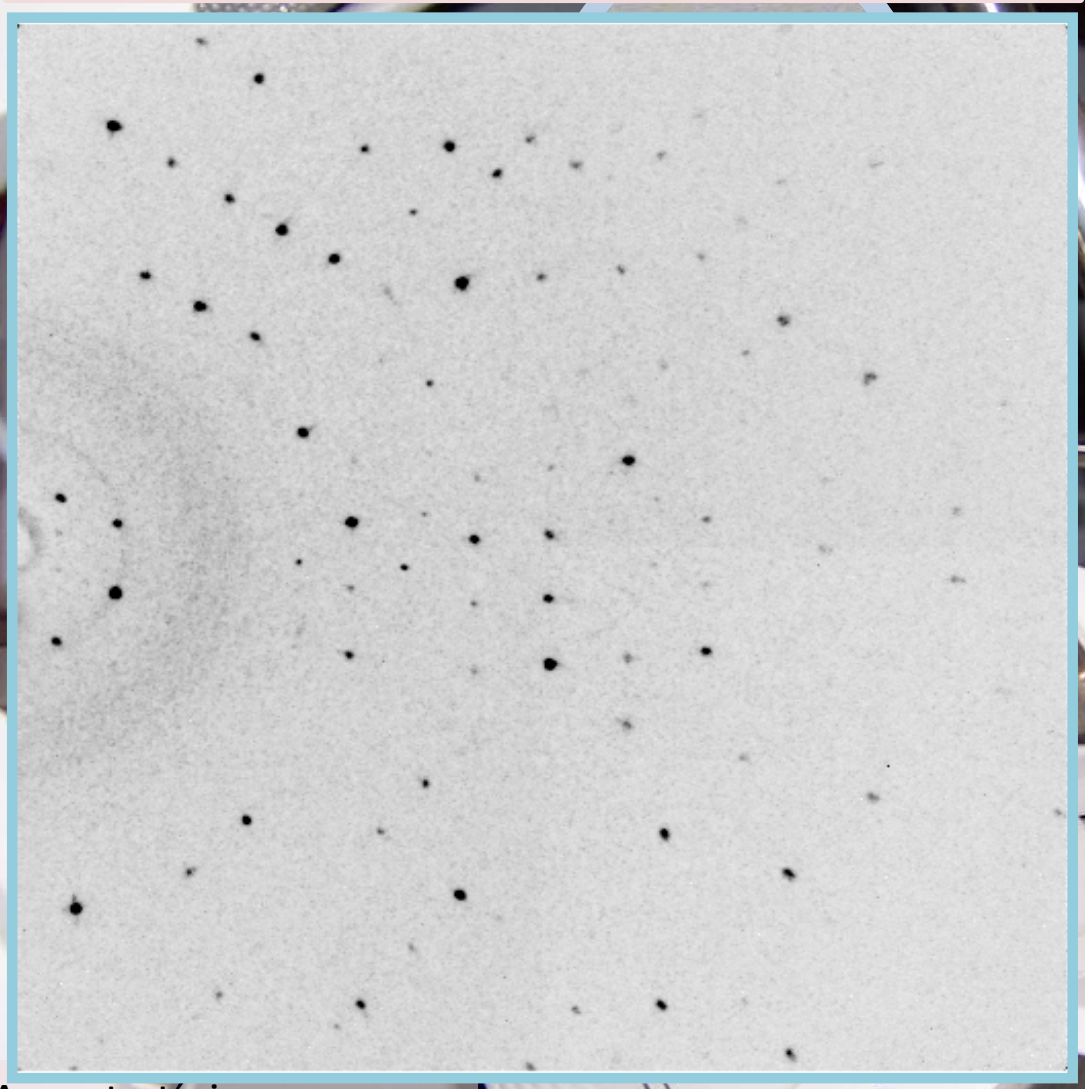


Hay muchas maneras de analizar la geometría de la difracción.
Vamos a empezar con unas medidas de difracción de monocristal.



Aparato típico para medir difracción de monocristal.

Imagen registrada por la camera de rayos-X



Aparato típico para medir difracción de monocristal.

camera digital de rayos-X

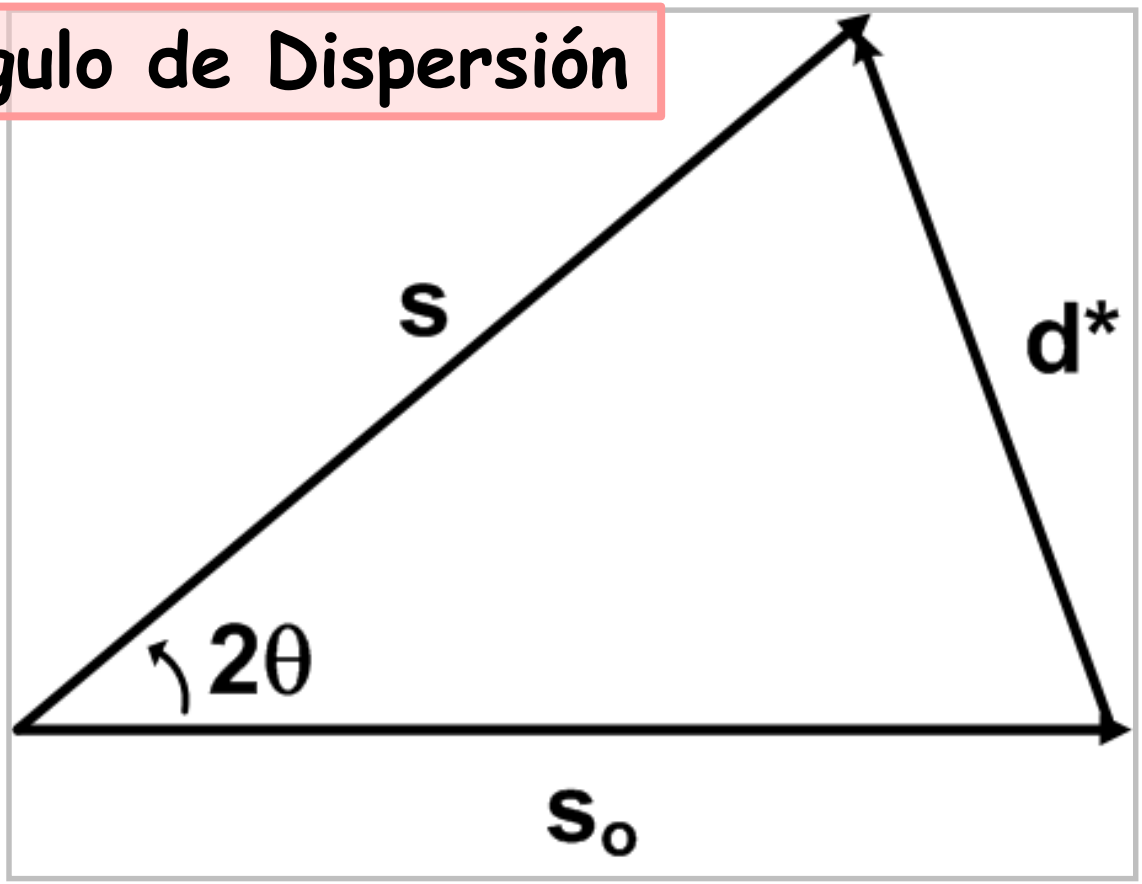
goniometro

IMAGEN DE DIFRACCIÓN REGISTRADA EN UN CCD

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

Utilizamos la **red reciproca** como herramienta para entender la geometría de la difracción.

El Triángulo de Dispersión



s_o -- momento del haz incidente
s -- momento del haz dispersado
d* -- vector de dispersión ("scattering vector")
2θ -- ángulo de dispersión

$$|s| = |s_o| = 1 / \lambda$$
$$|d^*| = 2\text{sen}\theta / \lambda$$

Geometricamente equivalente a la Ley de Bragg

http://en.wikipedia.org/wiki/Photon

The energy and momentum of a photon depend only on its frequency (ν) or conversely, its wavelength (λ):

$$E = h\nu = {hc}/{\lambda}$$

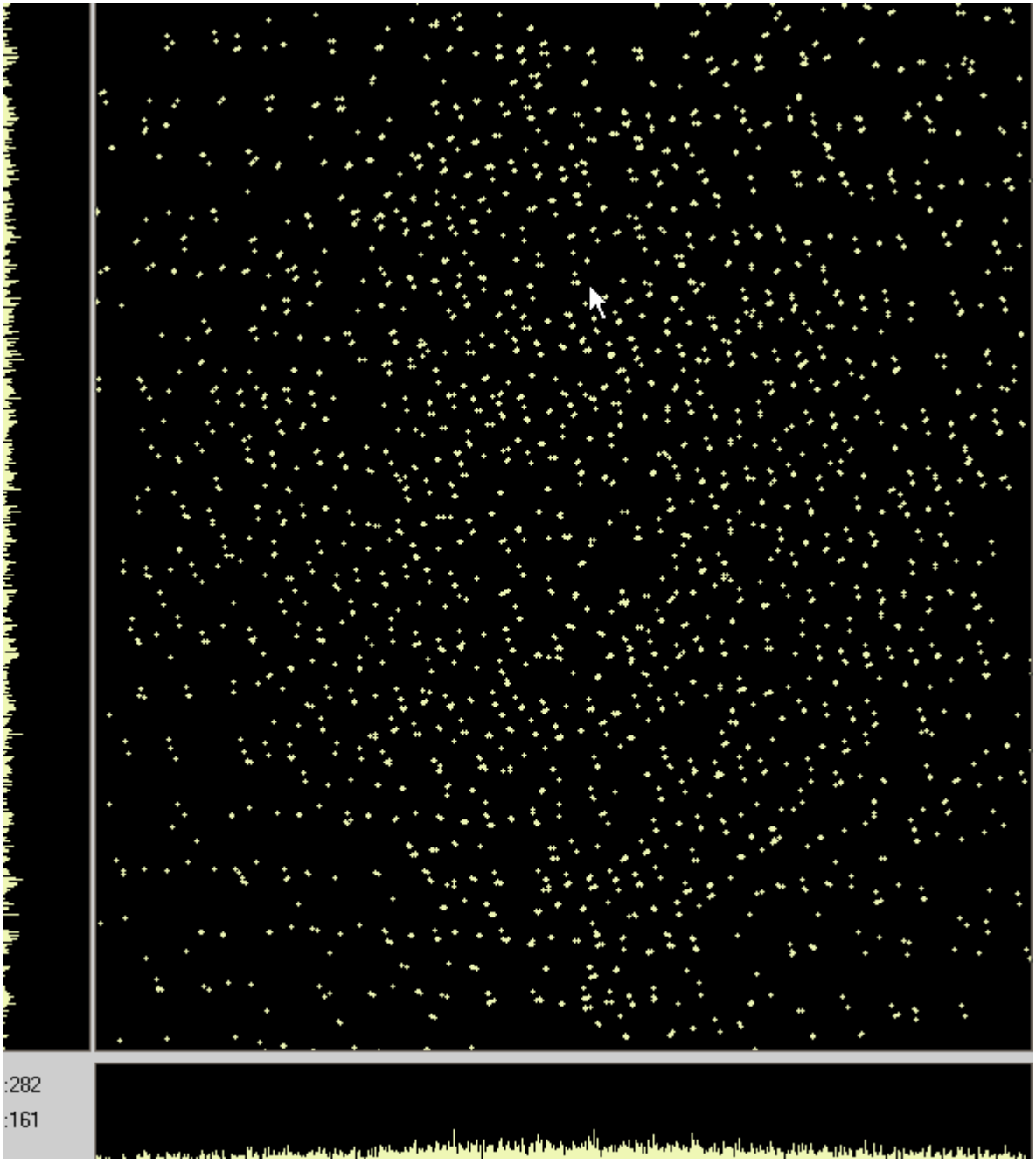
$$p = \hbar k = {h\nu}/{c} = {h}/{\lambda}$$

La Red Reciproca

- fenomenología

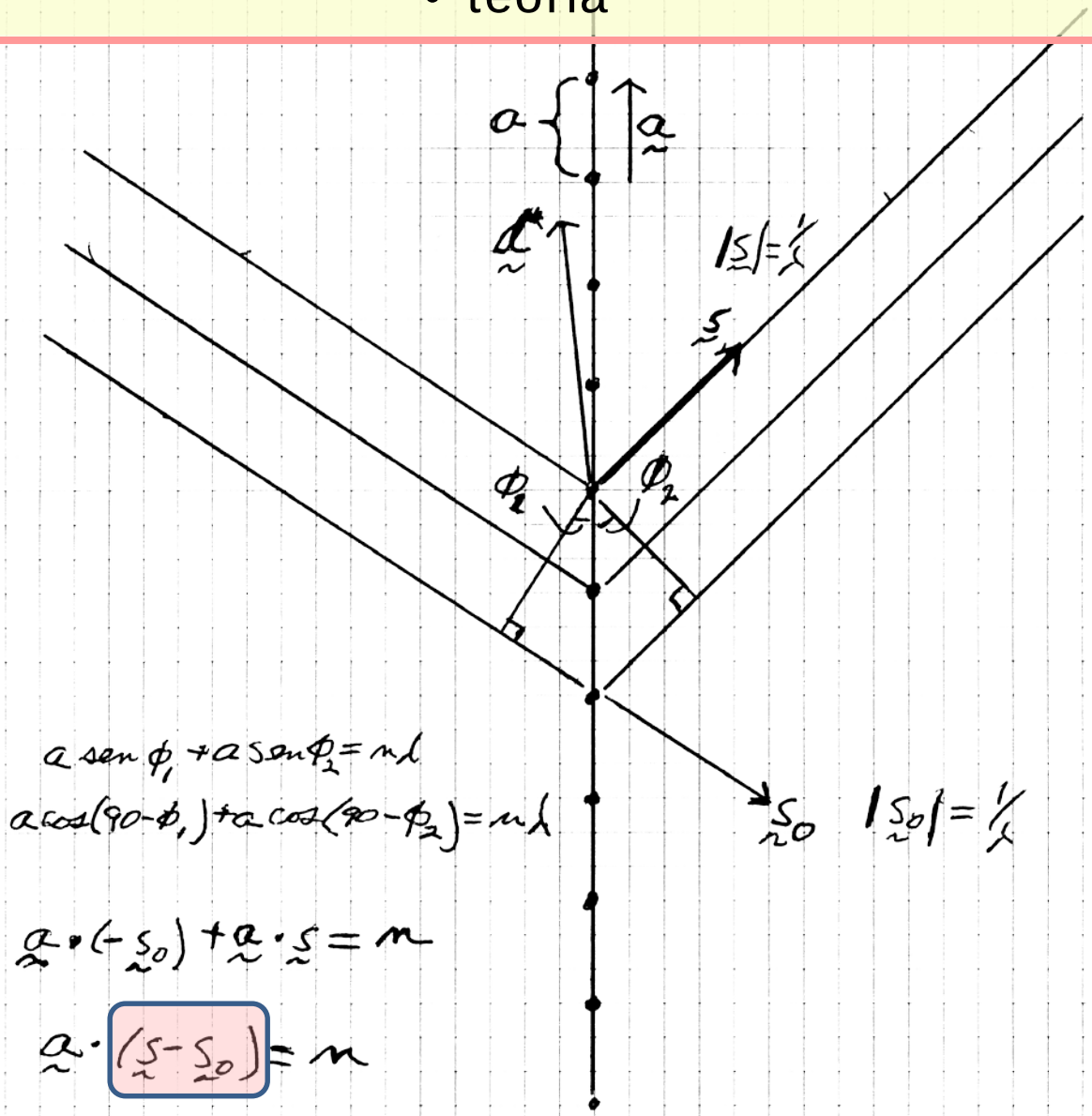
La Red Reciproca

- fenomenología


:282
:161

La Red Reciproca

- teoría



$$a \operatorname{sen}\phi_1 + a \operatorname{sen}\phi_2 = n\lambda$$

$$a\cos(90-\phi_1) + a\cos(90-\phi_2) = n\lambda$$

$$\vec{a} \cdot (-\vec{S}_0) + \vec{a} \cdot \vec{S} = n$$

$$\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = n$$

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = n$$

IMAGEN DE DIFRACCIÓN REGISTRADA EN UN CCD

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

Utilizamos el **factor de estructura** para entender las intensidades de los haces difractados.

El factor de estructura es el nexo de unión entre las intensidades medidas y la estructura interna de la celda unidad.

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

$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^*b^* U_{12}$$

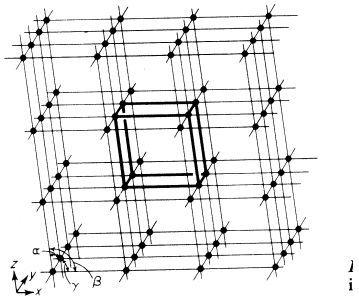
$$+ 2h\ell a^*c^* U_{13} + 2k\ell b^*c^* U_{23}\,]$$

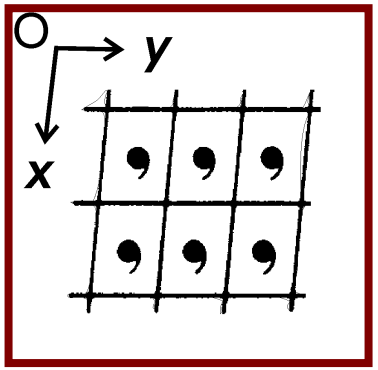
El factor de estructura, los datos de difracción y el modelo estructural

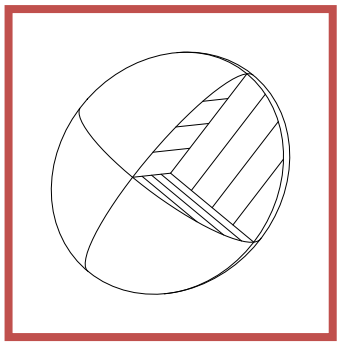
$$\underline{F}_{calc,\,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j exp^{-T} \cdot exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12}$$

$$+ 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23} \,]$$



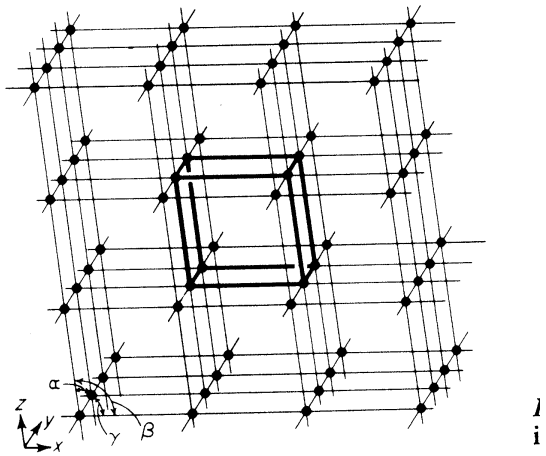


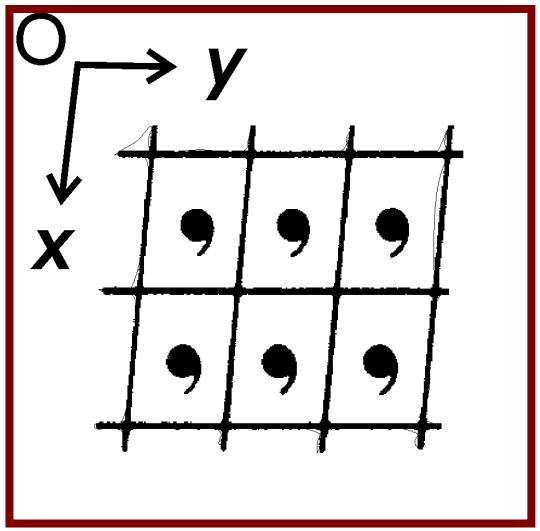


$$\underline{F}_{obs,\,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,\,hk\ell}}$$

Densidad electrónica como transformada de Fourier. El problema de la fase.

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





El problema de la fase dicta nuestra manera de trabajar con los datos de difracción en el análisis estructural.

(1) Medir las intensidades difractadas.
(2) "Derivar" (inventar?) un modelo estructural y calcular los datos "F_{calc}" derivados del modelo.
(3) Comparar los datos observados y calculados.

(1) $$F_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$$

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

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

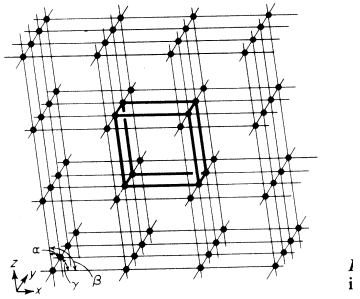
Si el número R1 es pequeño, se entiende que el modelo estructural es "correcto."

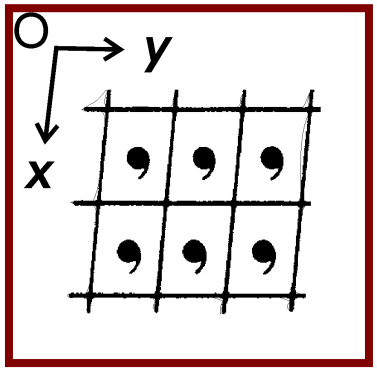
El factor de estructura, los datos de difracción, y el modelo estructural, que es paramétrico.

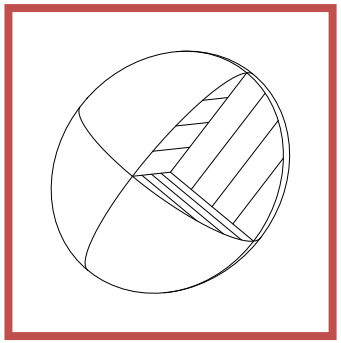
* $$F_{calc,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i[h x_j + k y_j + \ell z_j]}$$

$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23}\,]$$

* $F_{hk\ell}$ **calculados** a partir del modelo estructural







* $F_{hk\ell}$ derivados de las intensidades **medidas**

$$F_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$$

Se utiliza análisis por mínimos quadrados para derivar los valores ideales de los parámetros, ya que el modelo estructural es paramétrico y el número de datos es mucho mayor al número de parámetros.

$$F_{calc,hk\ell} = \sum_{all\ atoms\ j} f_j \exp^{2\pi i\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right)}$$

Minimizar:

"Refinement on F"

$$\boldsymbol{D = \sum_{datos\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F_{obs,hk\ell} - F_{calc,hk\ell}\right)^2}$$

"Refinement on F^2"

$$\boldsymbol{D = \sum_{datos\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell}\right)^2}$$

Mínimos Cuadrados Cristalográficos – Factores de Acuerdo

R tradicional, usando datos "observados" [I > 2σ(I), normalmente]:

$$R1 = \sum_{\text{datos } hk\ell} \left\| F_{obs,hk\ell} \right| - \left| F_{calc,hk\ell} \right\| \Big/ \sum_{\text{datos } hk\ell} \left| F_{obs,hk\ell} \right|$$

R ponderada, usando todos los datos (estadisticamente válida):

$$wR2 = \left\{ \sum_{\text{datos } hk\ell} w_{hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2 \Big/ \sum_{\text{datos } hk\ell} w_{hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

"Quality of fit," "goodness of fit," "GOOF":

$$q.o.f. = \left\{ \sum_{\text{datos } hk\ell} w_{hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2 \Big/ \left(N_{observations} - N_{parameters} \right) \right\}^{1/2}$$

Convergencia, Incertidumbre Estandar, Correlación

Convergence, Standard Uncertainty, Correlation

$$\sigma^2(p_i) = \frac{M_{ii}^{-1} \sum_{\text{datos } hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2}{\left(N_{observaciones} - N_{parámetros} \right)}$$

$$\sigma^2(p_i\, p_j) = \frac{M_{ij}^{-1} \sum_{\text{datos } hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2}{\left(N_{observaciones} - N_{parámetros} \right)}$$

Se considera que un refino cristalográfico (monocristal) por mínimos cuadrados ha convergido cuando ningun parámetro se cambia por más de ±0.01 veces su desviación estandar.

Mapa Fourier de Diferencias

$$\rho - \rho_{calc,\,parcial}(xyz) =$$

$$\sum_{hk\ell} \left| F_{obs,hk\ell} \right| - \left| F_{calc,(\,parcial\,),hk\ell} \right| \exp^{i\phi_{calc\,(\,parcial\,),hk\ell}} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

La transformada Fourier con las fases calculadas a partir del modelo estructural y como coeficientes Fourier las diferencias entre F_{obs} and F_{calc} dará, en condiciones favorables, la parte de la estructura que todavía no ha sido incluida en el modelo.

Sirve también para mostrar que el modelo estructural es completo.

Crystallographic Information File (CIF)

http://www.iucr.org/iucr-top/cif/ *Acta Cryst.* (1991). A47, 655-685

```
data_x2

_audit_creation_method            SHELXL-97
_chemical_name_systematic
;
 ?
;
_chemical_formula_sum
 'C8 H12 N6 O4 Zn'
_chemical_formula_weight          321.61

_cell_length_a                    9.3896(7)
_cell_length_b                    6.9093(10)
_cell_length_c                    19.3766(16)
_cell_angle_alpha                 90.00
_cell_angle_beta                  90.951(8)
_cell_angle_gamma                 90.00
_cell_volume                      1256.9(2)
_cell_formula_units_Z             4
_cell_measurement_temperature     150(2)
_cell_measurement_reflns_used     ?
```

Presentación de Resultados

Los resultados numéricos se presentan con sus desviaciones estandares en paréntesis. Se redondea de tal manera que la desviación estandar tiene un valor entre (2) y (19).

Numerical results obtained for N11:

```
N11    0.68828   -0.00148    0.58618   0.01357    x, y, z, Uiso
       0.00039    0.00053    0.00018   0.00081    s.u.'s of x, y, z, Uiso
```

Presentation:

N11 N 0.6883(4) -0.0015(5) 0.58618(18) 0.0136(8) Uani 1 1 d . . .

Para N11, la coordenada *x es* 0.6883 con desviación estandar de 0.0004. La coordenada *z es* 0.58618 con desviación estandar 0.00018.

Numerical results obtained for N13:

```
N13   0.01580   0.01491   0.01136  -0.00508  -0.00004  -0.00192
      0.00205   0.00203   0.00180   0.00163   0.00158   0.00179
```

Presentation:

N13 0.016(2) 0.015(2) 0.0114(18) -0.0051(16) 0.0000(16) -0.0019(18)

Parametros Derivados

Los más comunes:

- distancia: dos átomos
- ángulo: tres átomos
- ángulo de torsión: cuatro átomos
- plano: tres átomos o más
- ángulo diedro: dos planos
- espaciado entre planos
- etc.

El tensor métrico se usa en el cálculo de distancias y otros parámetros derivados en sistemas de referencia cristalográficos.

Distancia entre átomos en (x_j, y_j, z_j) y (x_i, y_i, z_i):

$$d_{ij}^2 =$$

$$(\Delta x, \Delta y, \Delta z)\begin{bmatrix} \underline{a}\cdot\underline{a} & \underline{a}\cdot\underline{b} & \underline{a}\cdot\underline{c} \\ \underline{a}\cdot\underline{b} & \underline{b}\cdot\underline{b} & \underline{b}\cdot\underline{c} \\ \underline{a}\cdot\underline{c} & \underline{b}\cdot\underline{c} & \underline{c}\cdot\underline{c} \end{bmatrix}\begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}$$

$$d_{ij}^2 =$$

$$(x_j - x_i, y_j - y_i, z_j - z_i)\begin{bmatrix} a^2 & ab\cos\gamma & ac\cos\beta \\ ab\cos\gamma & b^2 & bc\cos\alpha \\ ac\cos\beta & bc\cos\alpha & c^2 \end{bmatrix}\begin{pmatrix} x_j - x_i \\ y_j - y_i \\ z_j - z_i \end{pmatrix}$$

Celda unidad (vectores): $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$

Celda unidad (escalares): a, b, c, α, β, γ

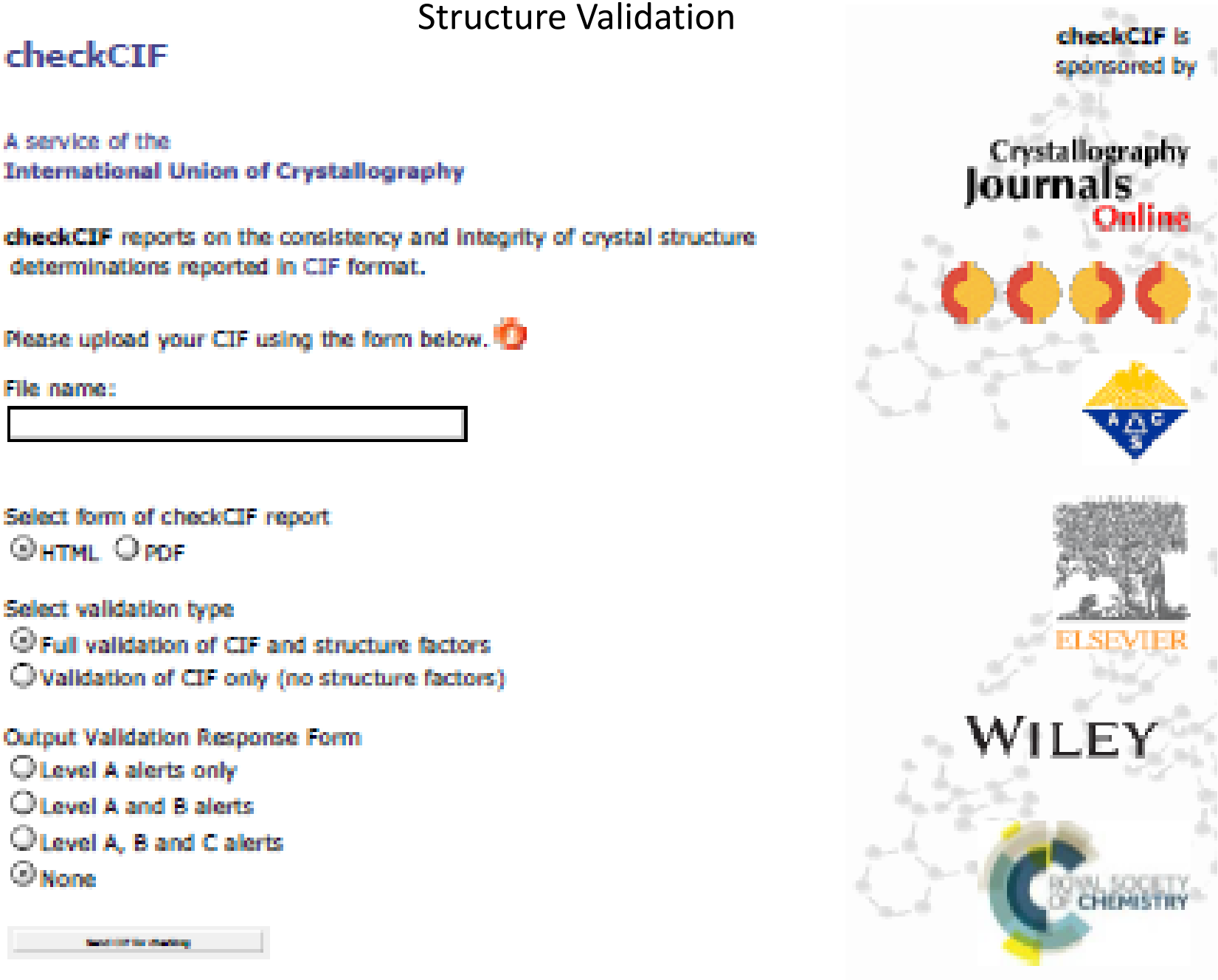
El Tensor Métrico

$$d_{ij}^2 =$$

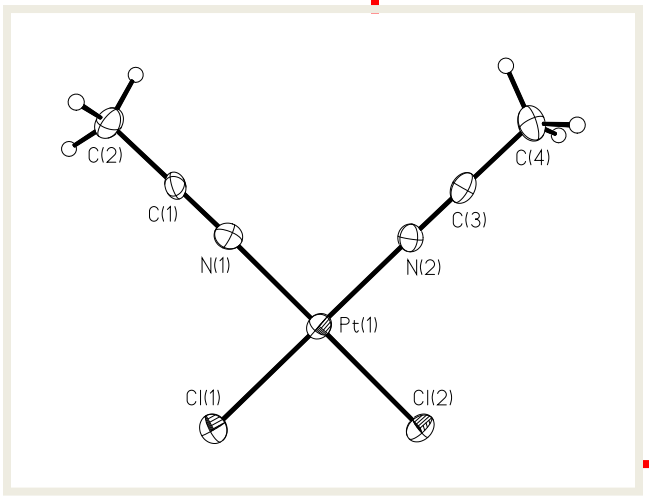
$$\left(x_j - x_i, y_j - y_i, z_j - z_i\right)\begin{bmatrix} a^2 & ab\cos\gamma & ac\cos\beta \\ ab\cos\gamma & b^2 & bc\cos\alpha \\ ac\cos\beta & bc\cos\alpha & c^2 \end{bmatrix}\begin{pmatrix} x_j - x_i \\ y_j - y_i \\ z_j - z_i \end{pmatrix}$$

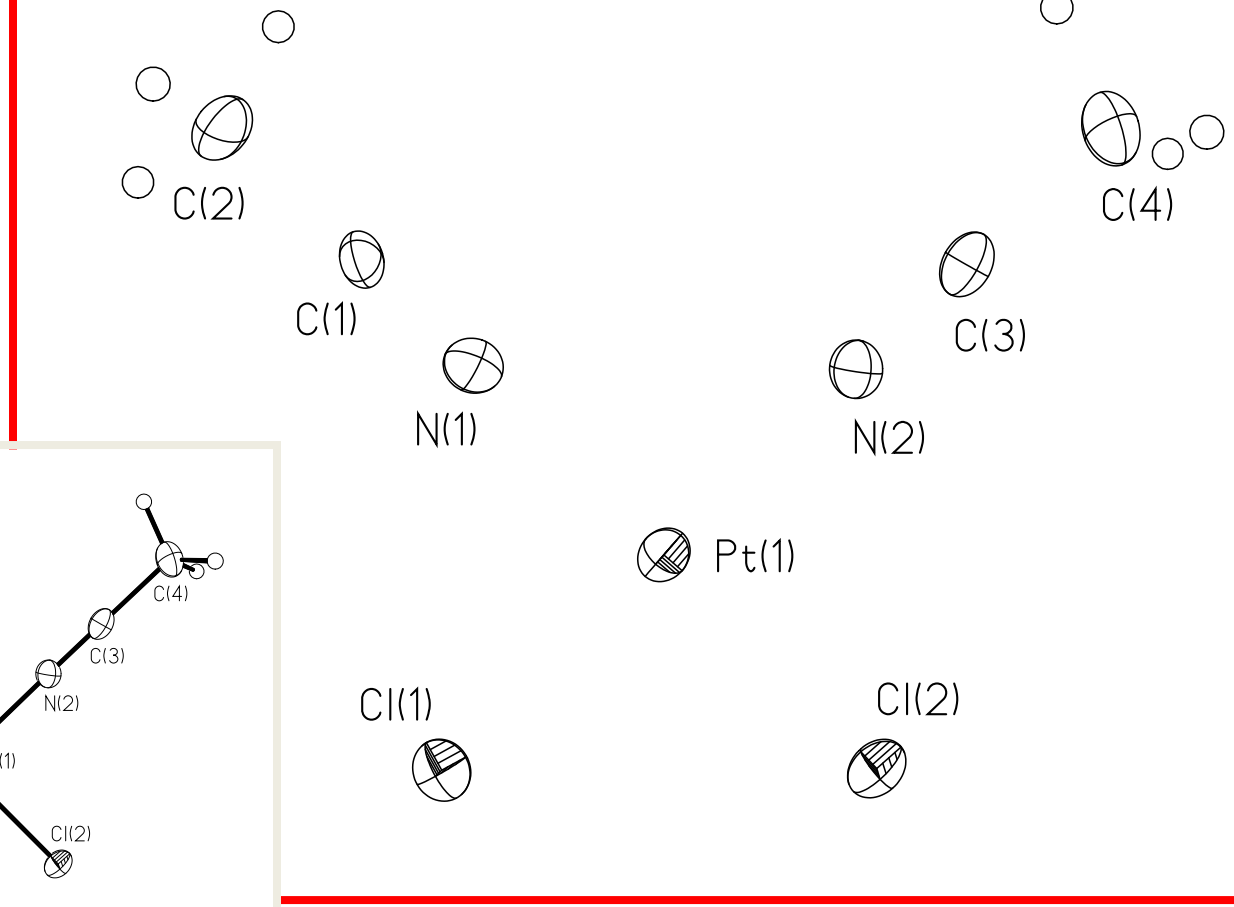
$$\boldsymbol{d_{ij}^2 = a^2(\Delta x)^2 + b^2(\Delta y)^2 + c^2(\Delta z)^2}$$
$$\boldsymbol{+ 2ab\cos\gamma(\Delta x)(\Delta y) + 2ac\cos\beta(\Delta x)(\Delta z) + 2bc\cos\alpha(\Delta y)(\Delta z)}$$

Structure Validation



El Modelo Estructural





Difracción en Polvo

Se emplea la difracción en polvo en muchos contextos, especialmente en aplicaciones industriales como el control de calidad.

-- análisis cualitativo de fases

-- composición, o análisis cuantitativo de fases

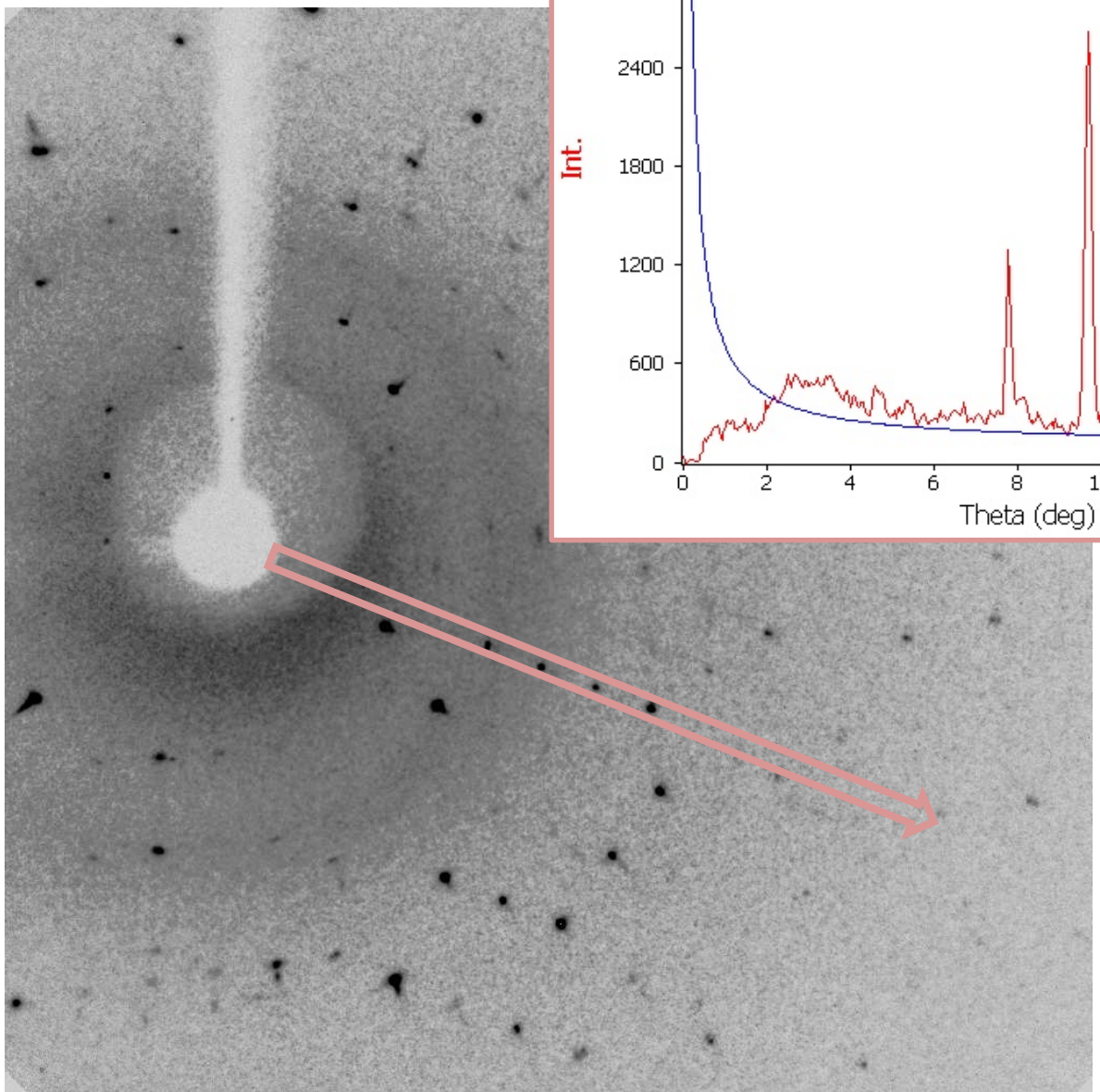
-- parámetros de red

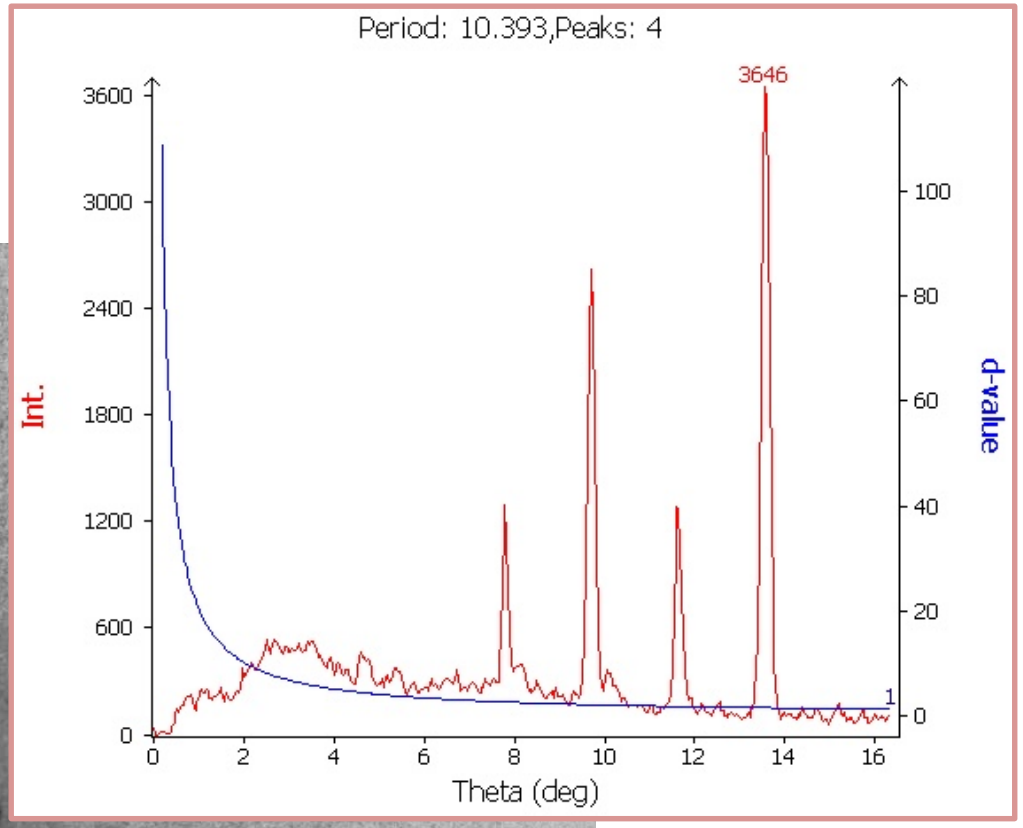
-- refino de parámetros estructurales, caso de una variación de una estructura conocida.

-- ab initio análisis estructural, con refino

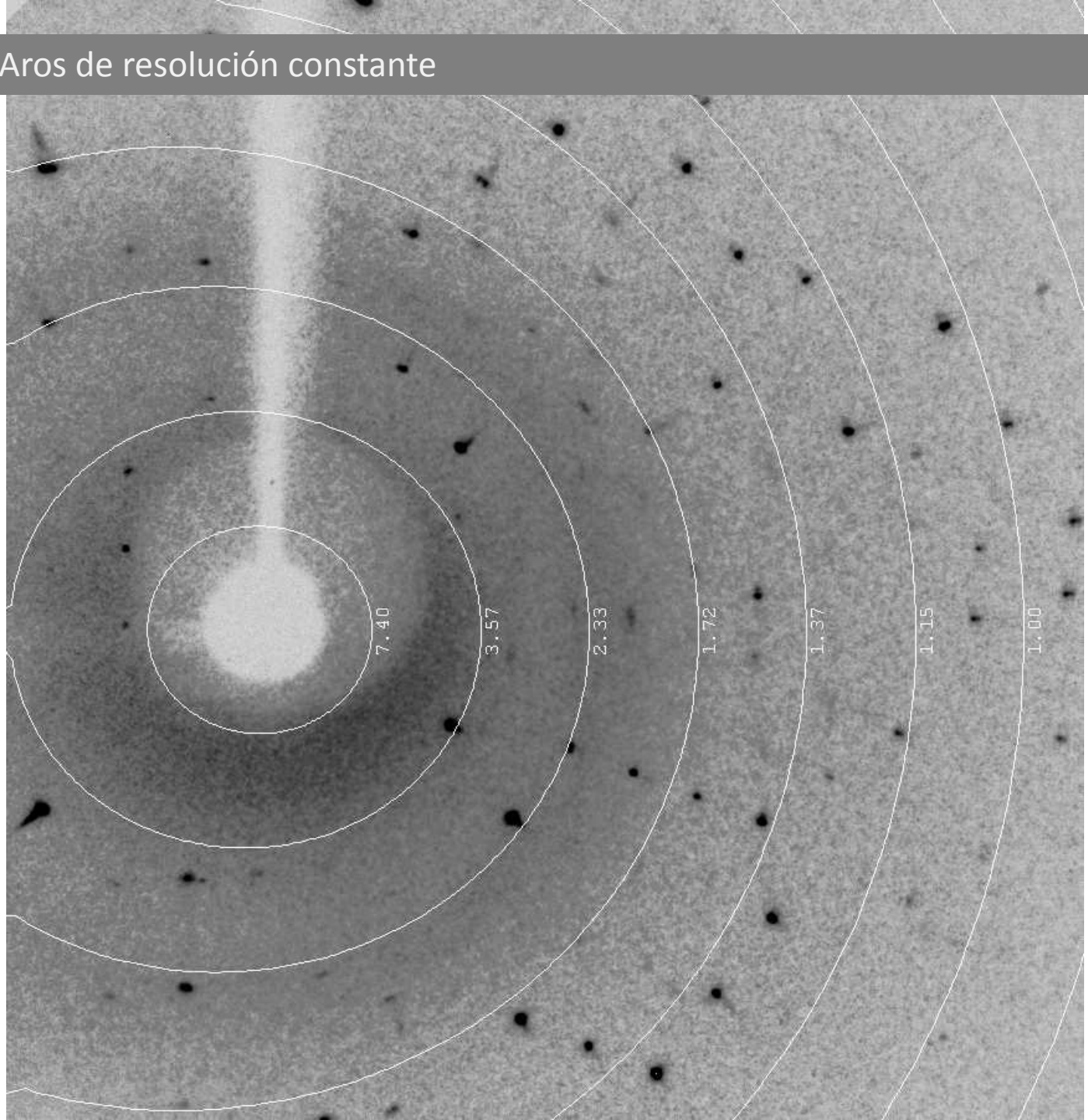
-- propiedades físicas, estrés, textura, defectos de red, tamaño de dominios

Características de los difractogramas de polvo

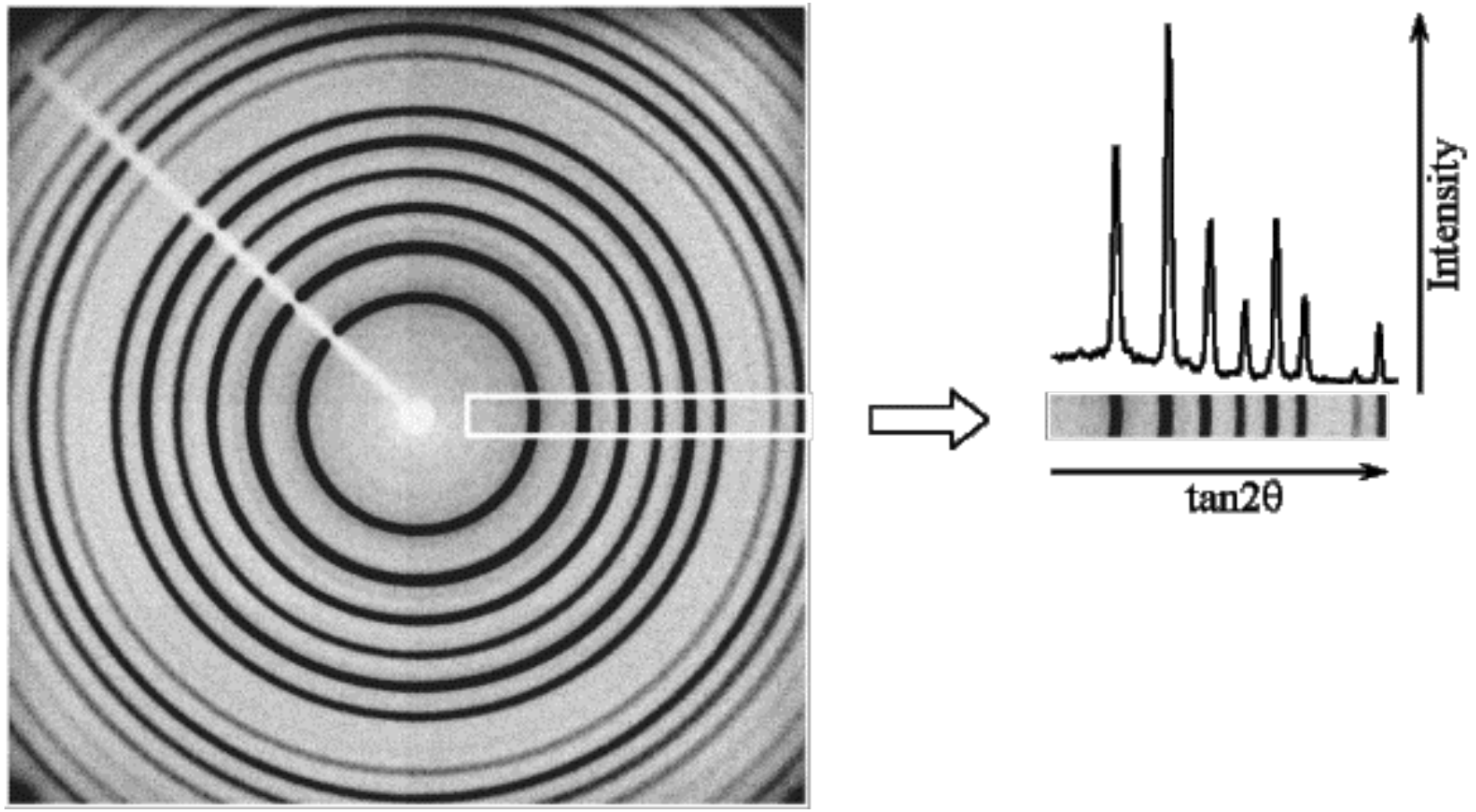




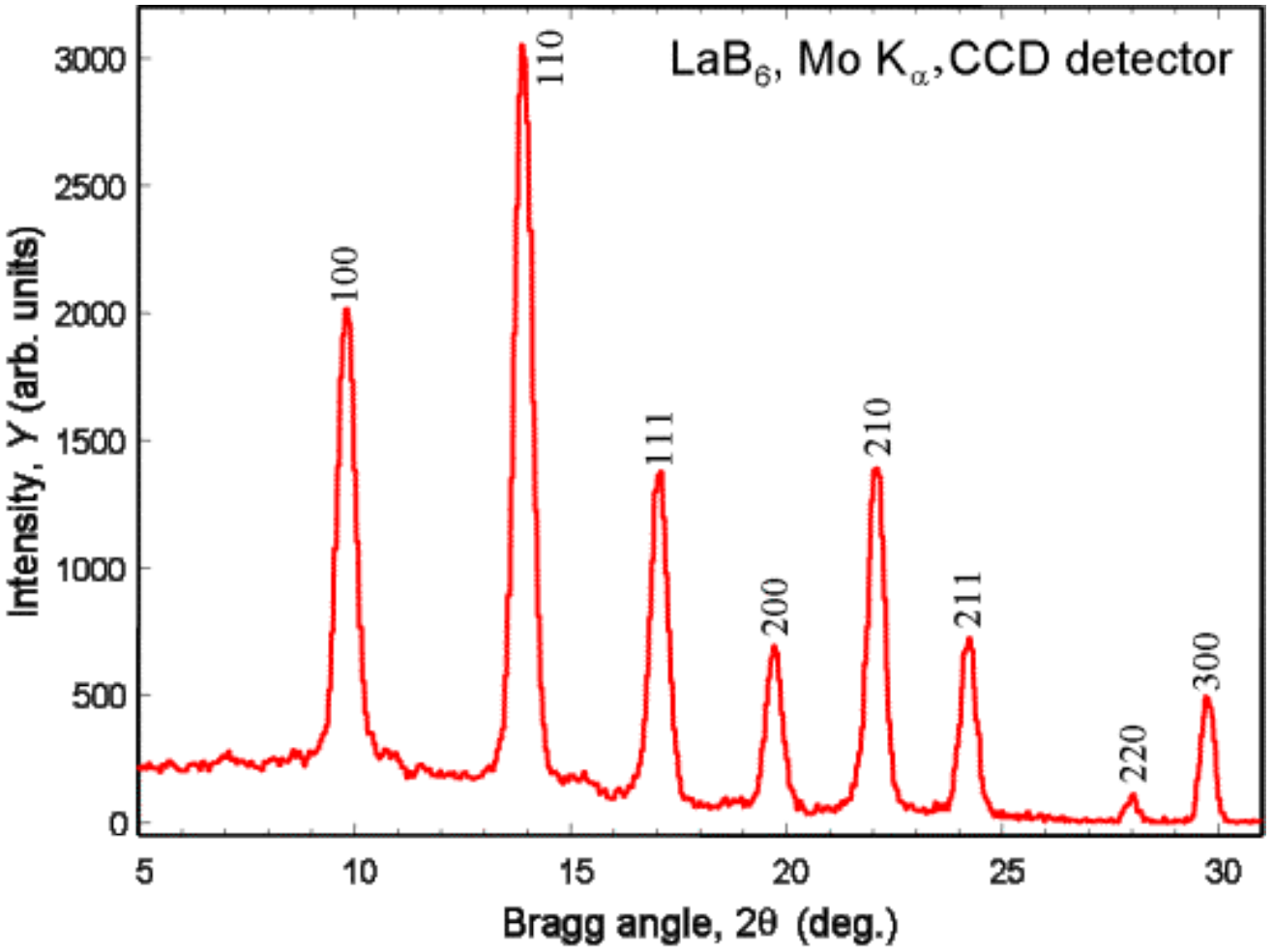
Aros de resolución constante



Difractograma de polvo

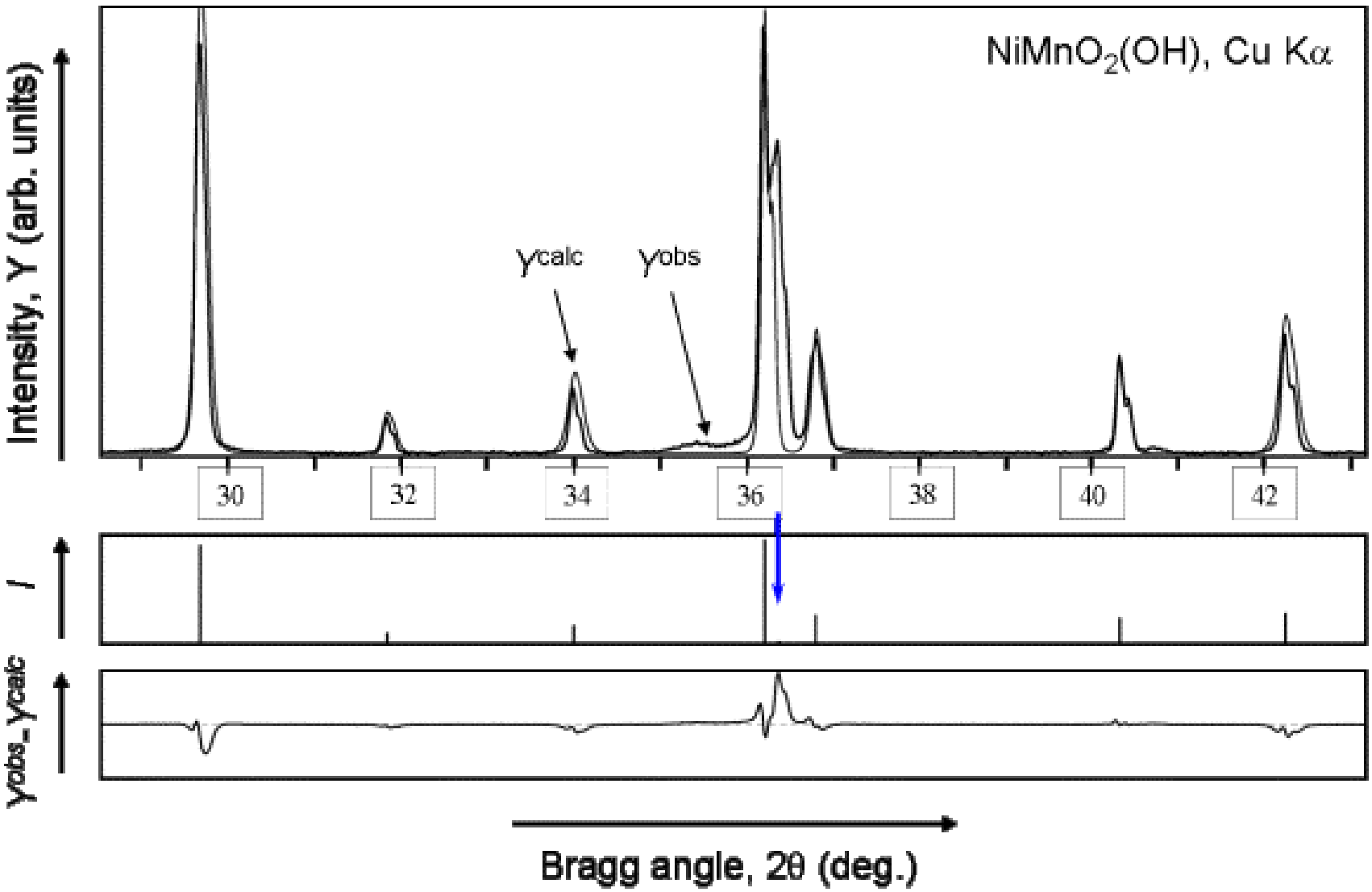


Difractograma de polvo



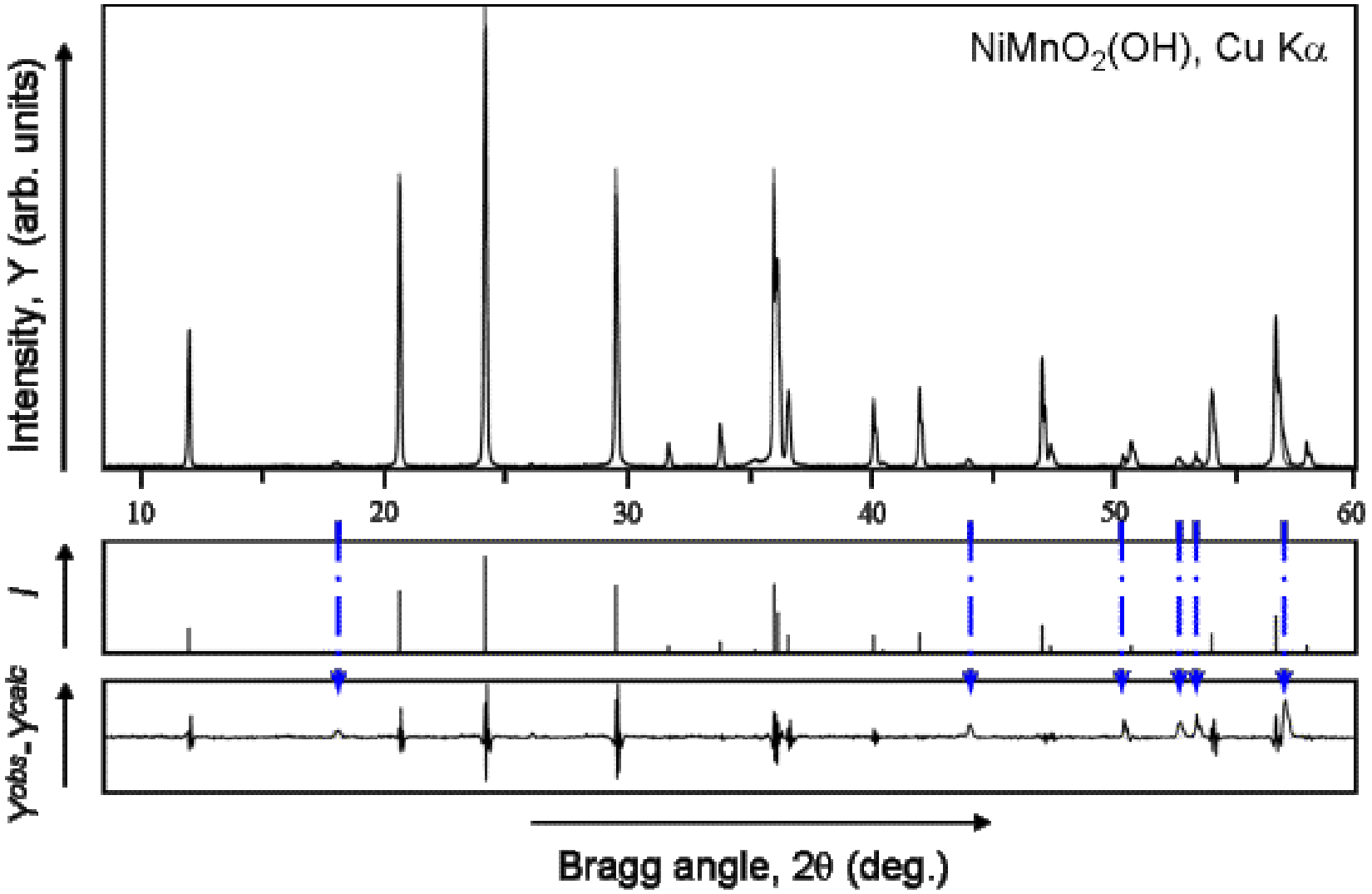
V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005.

Difracción en polvo -- resultados



V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005. Fig. 4.9.

Difracción en polvo -- resultados



V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005. Fig. 4.14. Flechas azules señalan picos que todavía no están incluidos en el ajuste.

Refino Rietveld

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - Y_i^{calc} \right)^2$$

n – número de puntos en el difractograma
Y_i -- intensidad en el punto i
w_i – factor de ponderación del punto i
b_i – intensidad del fondo en punto i
K – factor de escala de la fase, caso de tener más de una fase

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - \left[b_i + K \sum_{j=1}^{m} I_j \, y_j \left(x_j \right) \right] \right)^2$$

m – número de reflexiones que aportan intensidad al punto i
I_j – intensidad integrada de la reflexión Bragg j
$y_j(x_j)$ -- función de forma de pico

von Dreele, R. B., *Rietveld Refinement,* in *Powder Diffraction, Theory and Practice,* Ed. Binnebier, R. E. y Billinge, S. J. L. RSC Publishing, 2008. ISBN 978-0-85404-231-9

Pecharsky, V. K. & Zavalij, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials,* Springer, 2005. ISBN 0-387-24147-7

Factores que pueden entrar en el cálculo de Y_i^{calc}

peak shape -- forma del pico

$$y_i = I_k exp\left[\frac{-4ln\,(2)}{H_k^2}\,(2\theta_i - 2\theta_k)^2\right]$$

peak asymmetry – asimetría del pico

$$A_s = 1 - \left[\frac{sP\,(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{tan\theta_k}\right]$$

peak width – ancho del pico

$$H_k^2 = U\ \tan^2\ \theta_k\ + V\ \tan\theta_k\ +\ W$$

preferred orientation – orientación preferida

$$I_{corr} = I_{obs}\exp\left(-G\alpha^2\right)$$

... y otros

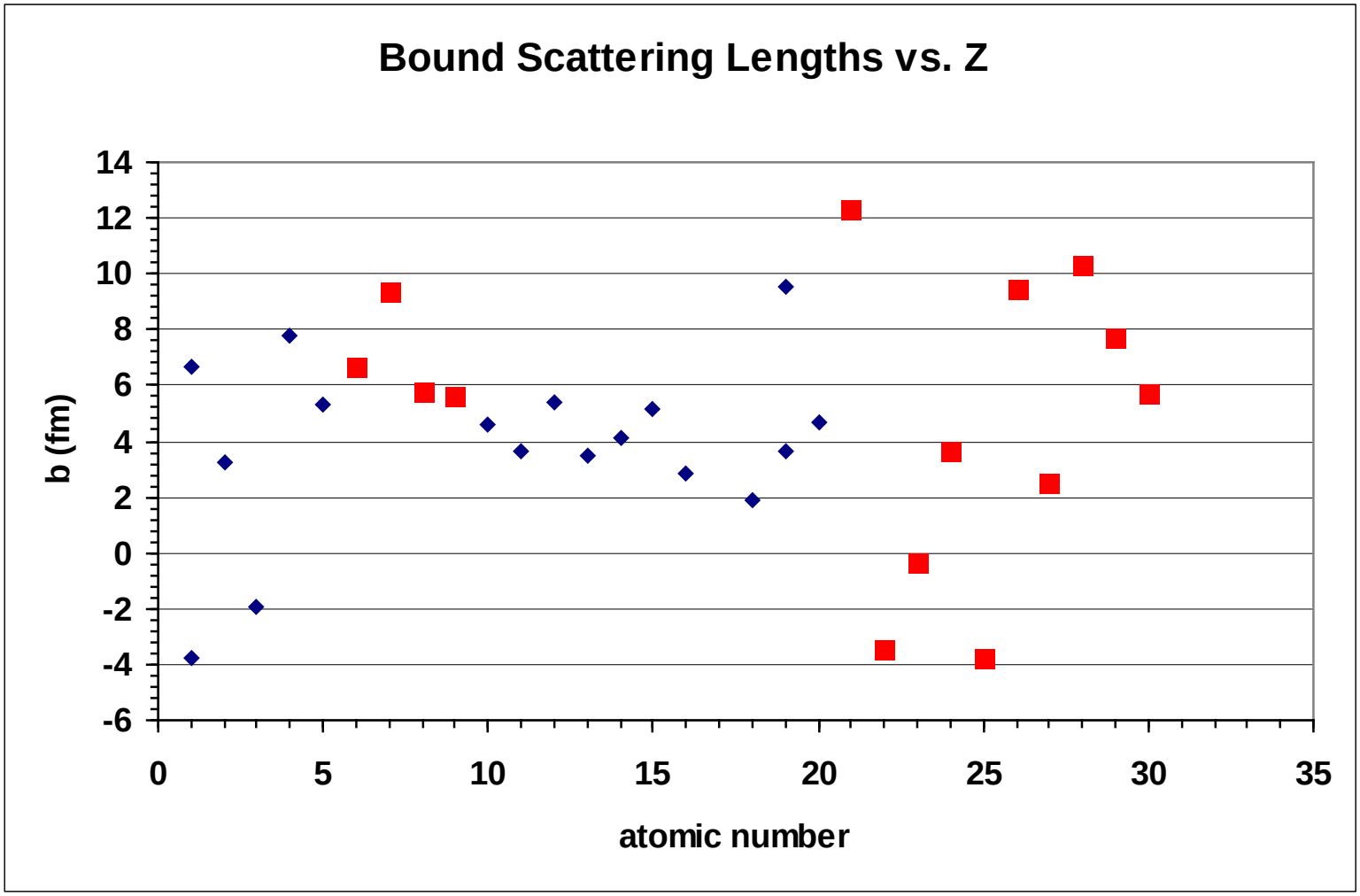
de Wikipedia

difracción de neutrones

http://www.ill.eu/science-technology/why-use-neutrons/

http://www.sns.gov/why/about-neutrons.shtml

http://www.isis.stfc.ac.uk/about-isis/aboutisis.html


Bound Scattering Lengths vs. Z
b (fm)
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
0
5
10
15
20
25
30
35
atomic number

Las intensidades difractadas dependen del contenido de la celda unidad.

$$F_{calc,\,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} bj\,exp^{-T} \cdot exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

El factor de estructura describe las intensidades producidas por el contenido de una celda unidad.

Cuando analizamos una estructura, empezamos con las intensidades y queremos analizar el contenido de una celda.

$$\rho_{xyz} = \sum_{hk\ell} \left| F_{obs,\,hk\ell} \right| \cdot \exp^{i\phi} \cdot exp^{-2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

Que es único en la difracción de neutrons en monocristal?

- ***b***
- **tamaño de la muestra**
- **accesibilidad**
- **energías de los neutrones**
- **ambientes especiales para las muestras**
- **spin**
- **técnica Laue con tiempo de vuelo**
- **propiedades de absorción y extinción**

Es debido a las propiedades de *b* como función de elemento e isótopo que la difracción de neutrones en monocristal ha asumido su aplicación más conocida – la localización de átomos de hidrógeno.

Sin embargo, las propiedades de *b* también habilitan otras aplicaciones:

• "distancias neutrónicas" para enlaces en los que los átomos de hidrógeno participan (*vide infra*).

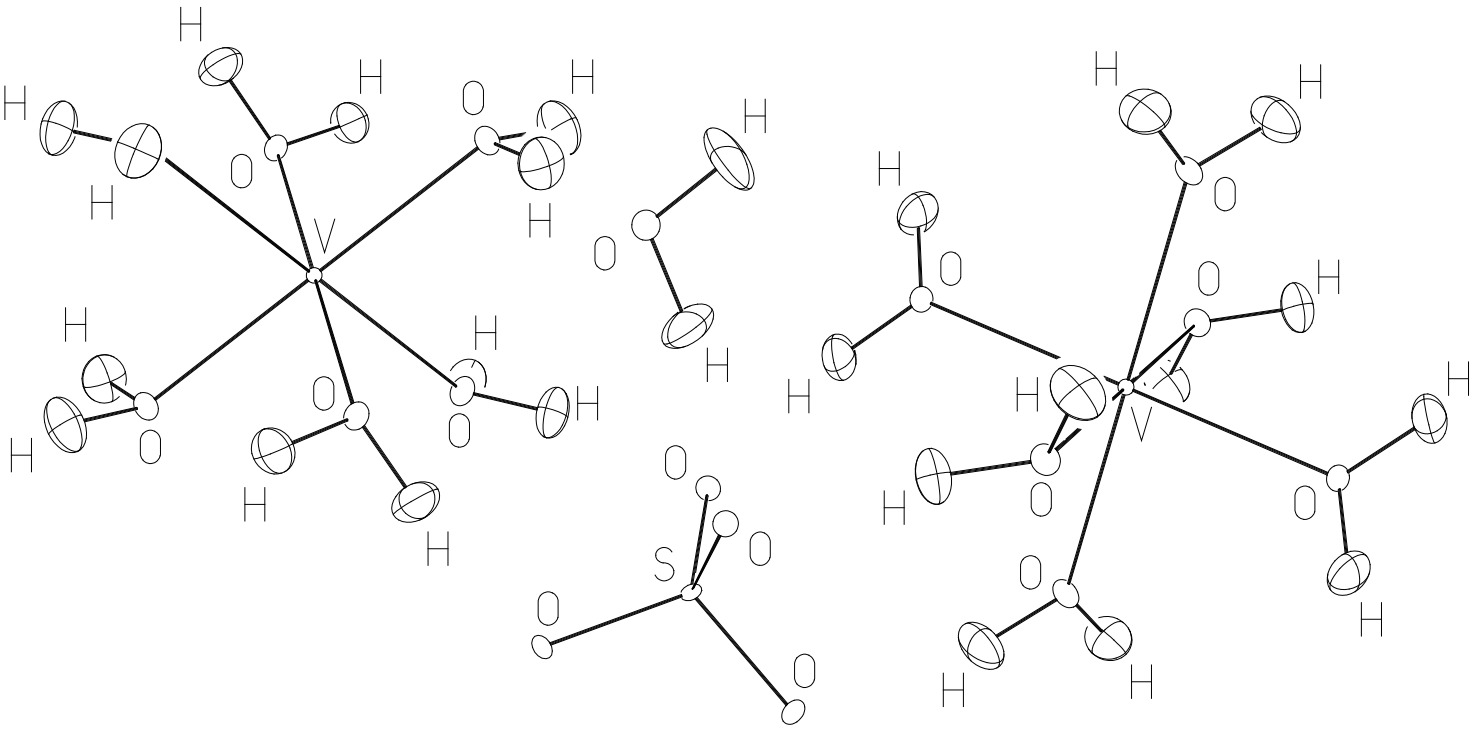
• discriminar entre los elementos de la serie 3d.

• distinguir C & N, y N & O *(vide infra).*

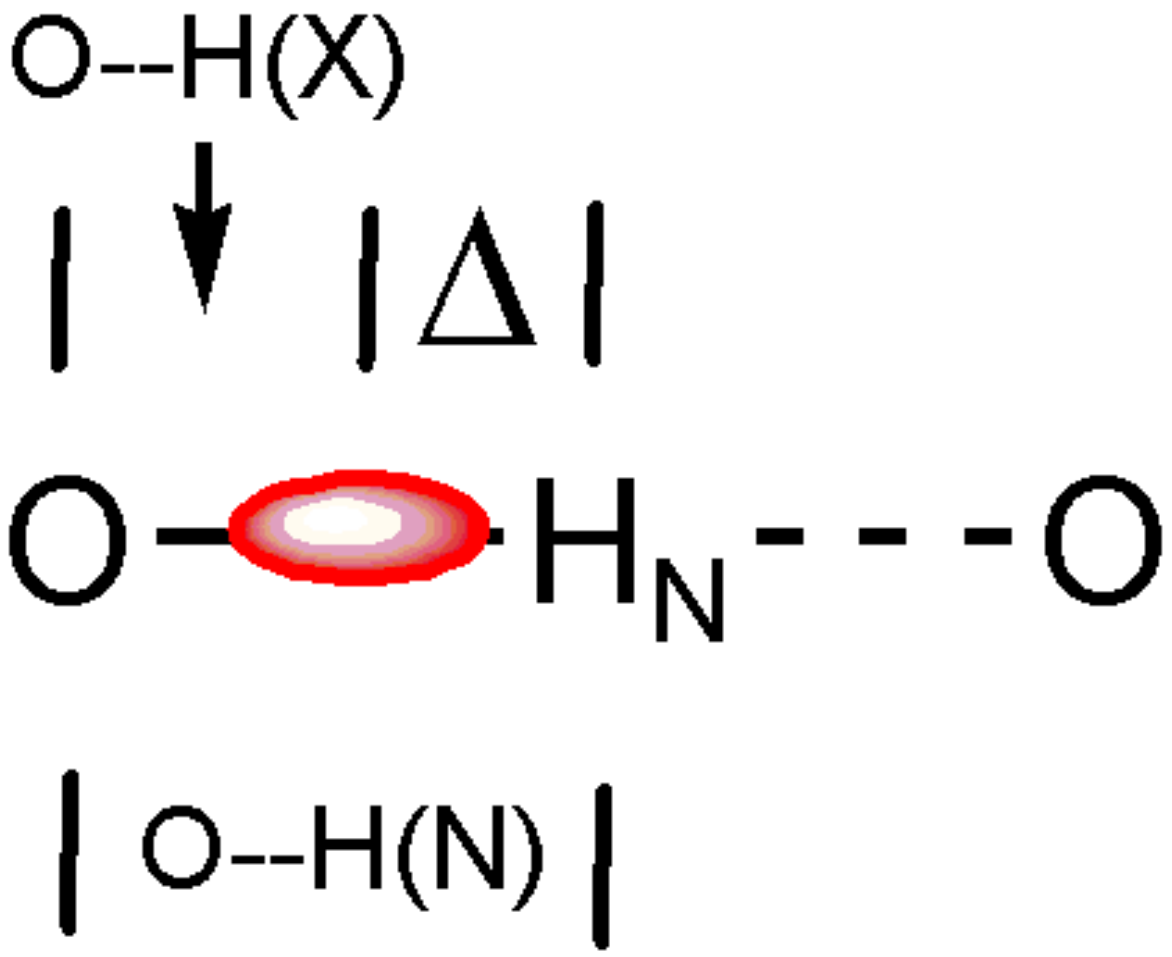
• parámetros anisótropos de desplazamiento de átomos de H.

• trucos cristalográficos, como el uso correcto de dos grupos espaciales para la misma estructura *(vide infra).*

$VSO_4 \cdot 7H_2O$



“Distancia Rayos X” y “Distancia Neutronica”

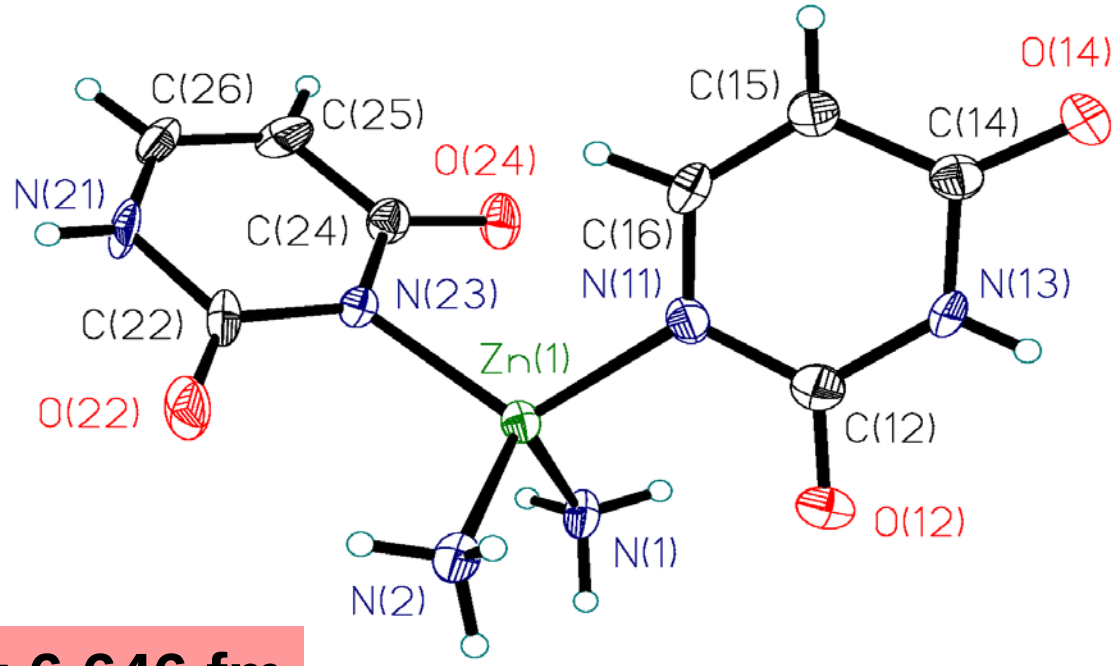


$VSO_4 \cdot 7H_2O$ Geometría puentes de hidrógeno (rayos X y neutron)

D—H...A “coords. A”	D...A Å	D—H Å	H...A Å	D—H...A (º)
O(1w) - H(11) ... O(1)	2.757(3)	0.81(4)	1.96(4)	166(4)
"x, y, z"	2.758(4)	0.990(7)	1.788(7)	165.7(6)
O(1w) - H(12) ... O(2)	2.739(3)	0.74(4)	2.00(4)	177(3)
"x, 1/2 - y, -1/2 + z"	2.729(3)	0.970(5)	1.762(6)	174.3(7)
O(2w) - H(21) ... O(2)	2.777(3)	0.79(3)	2.02(3)	162(3)
"x, -1 + y, z"	2.776(4)	0.984(8)	1.809(7)	167.1(6)
O(2w) - H(22) ... O(4)	2.877(3)	0.78(3)	2.11(3)	169(3)
" x, y, z"	2.893(4)	0.984(7)	1.923(7)	168.0(7)
O(3w) - H(31) ... O(2)	2.945(3)	0.88(4)	2.10 (4)	162(4)
"x, y, z"	2.859(4)	0.966(8)	1.907(7)	168.1(6)
O(3w) - H(32) ... O(1)	2.863(3)	0.82(3)	2.05(4)	174(3)
"-x, 1 - y, -z"	2.828(4)	0.968(7)	1.861(7)	176.9(6)
O(4w) - H(41) ... O(3)	2.798(3)	0.78(4)	2.02(4)	177(4)
"x, y, z"	2.793(3)	0.971(6)	1.826(6)	173.8(7)

Distinguir entre carbono y nitrógeno

[Zn(urac-κN^1)(urac-κN^3)$(NH_3)_2$]



C: *b* = 6.646 fm
N: *b* = 9.36 fm

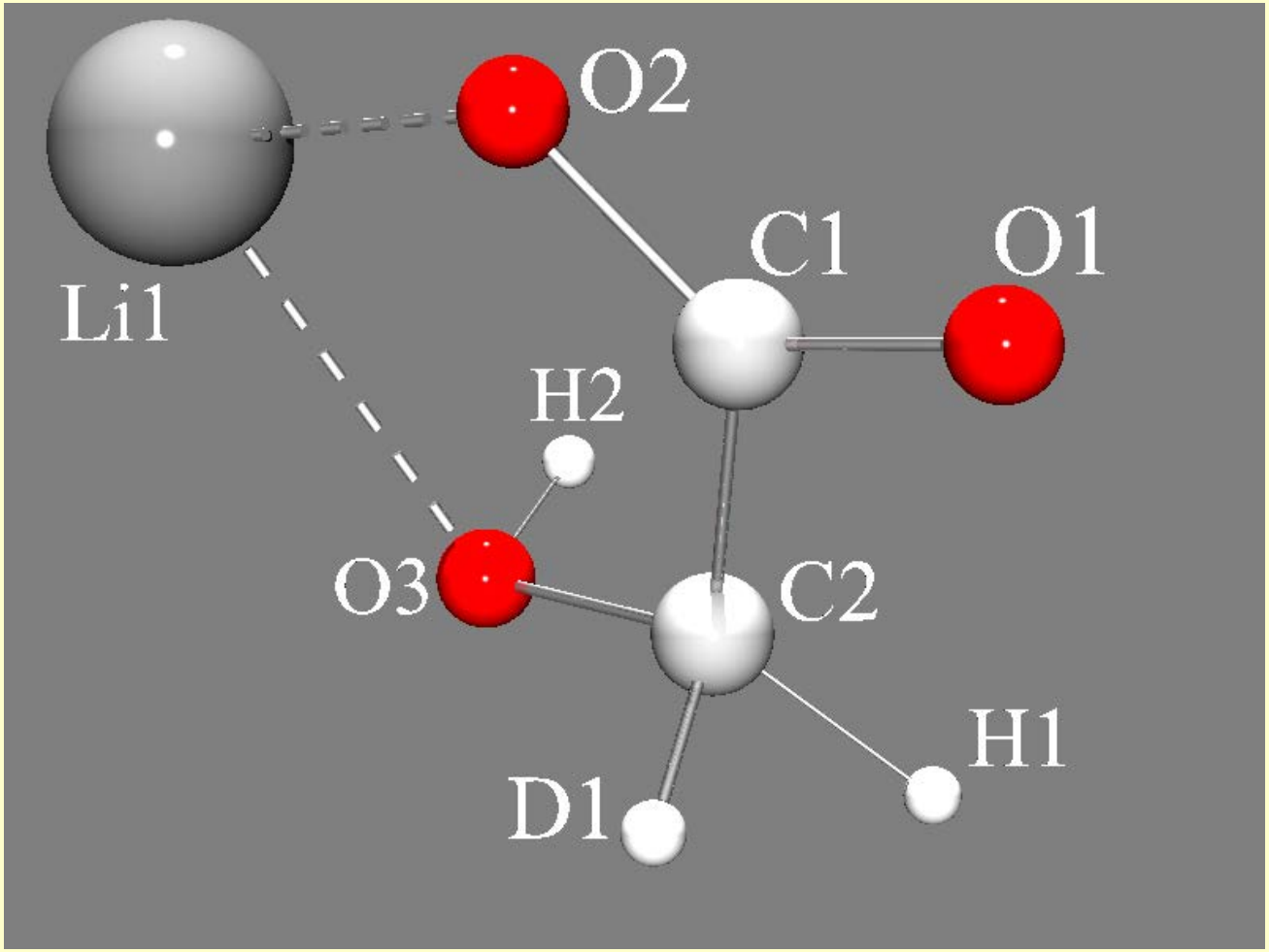
Dos grupos espaciales para la misma estructura: Li α-deuteroglycolato

Johnson, C. K., Gabe, E. J., Taylor, M. R., Rose, I. A. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1802.

Rayos x:
$P2_1/n$

Neutron: $P2_1$

Z = 4



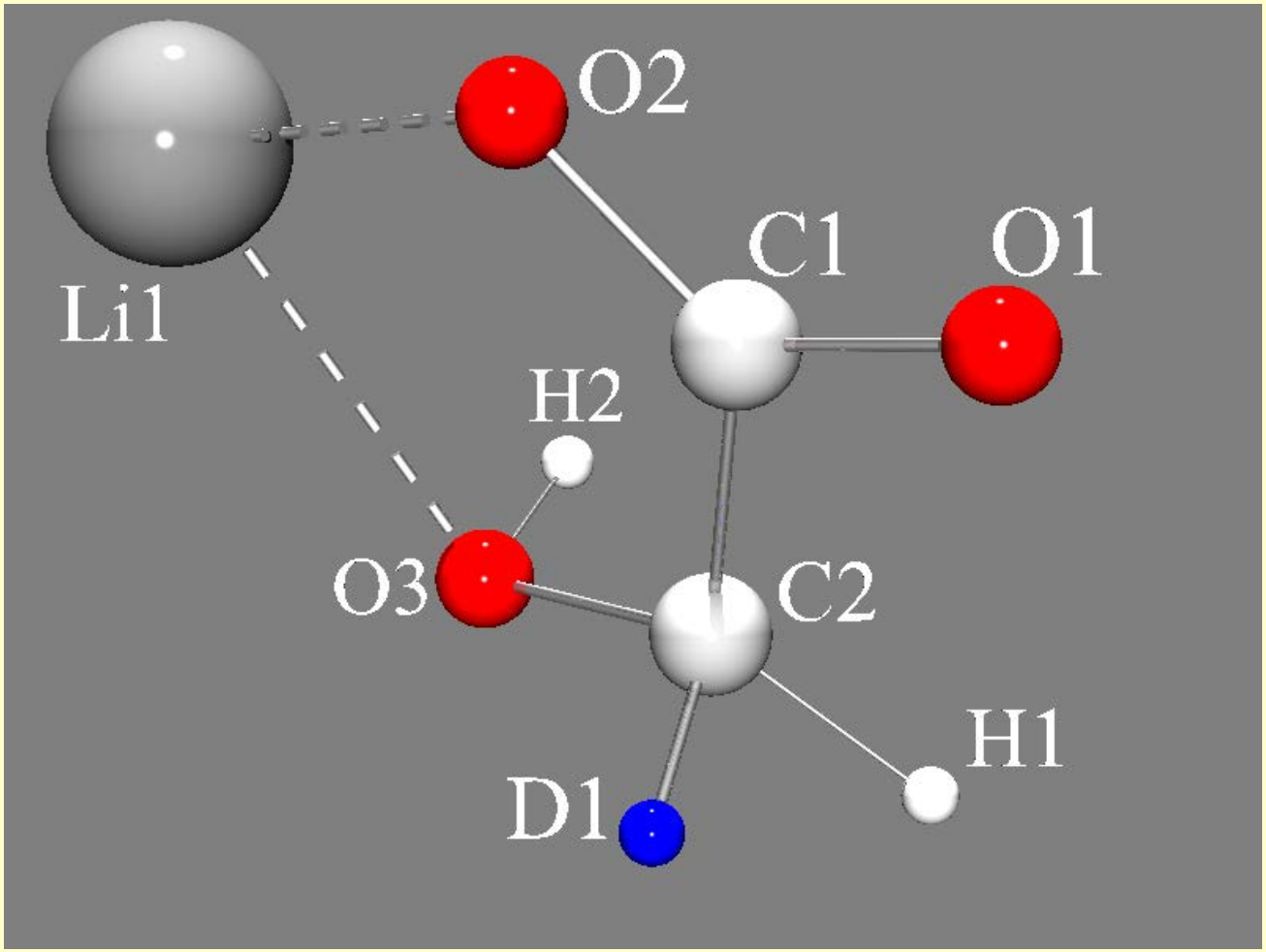
Dos grupos espaciales para la misma estructura: Li α-deuteroglycolato

Johnson, C. K., Gabe, E. J., Taylor, M. R., Rose, I. A. (1965). *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1802.

Rayos X:
$P2_1/n$

Neutron: $P2_1$

Z = 4

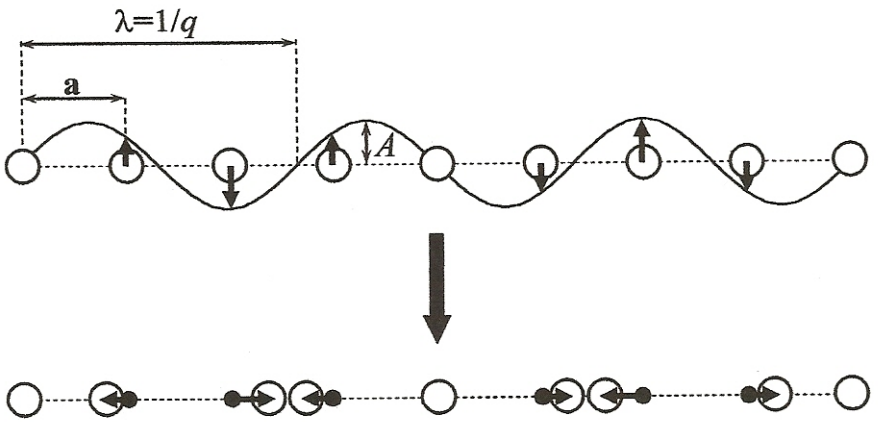


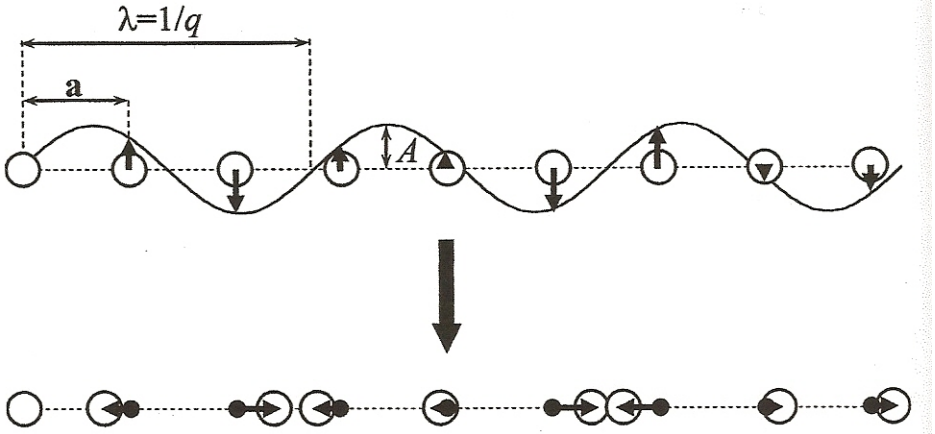
Cristales sub-periódicos

Modulaciones incomensuradas y comensuradas

Cristales compósitos

Quasi-crystals





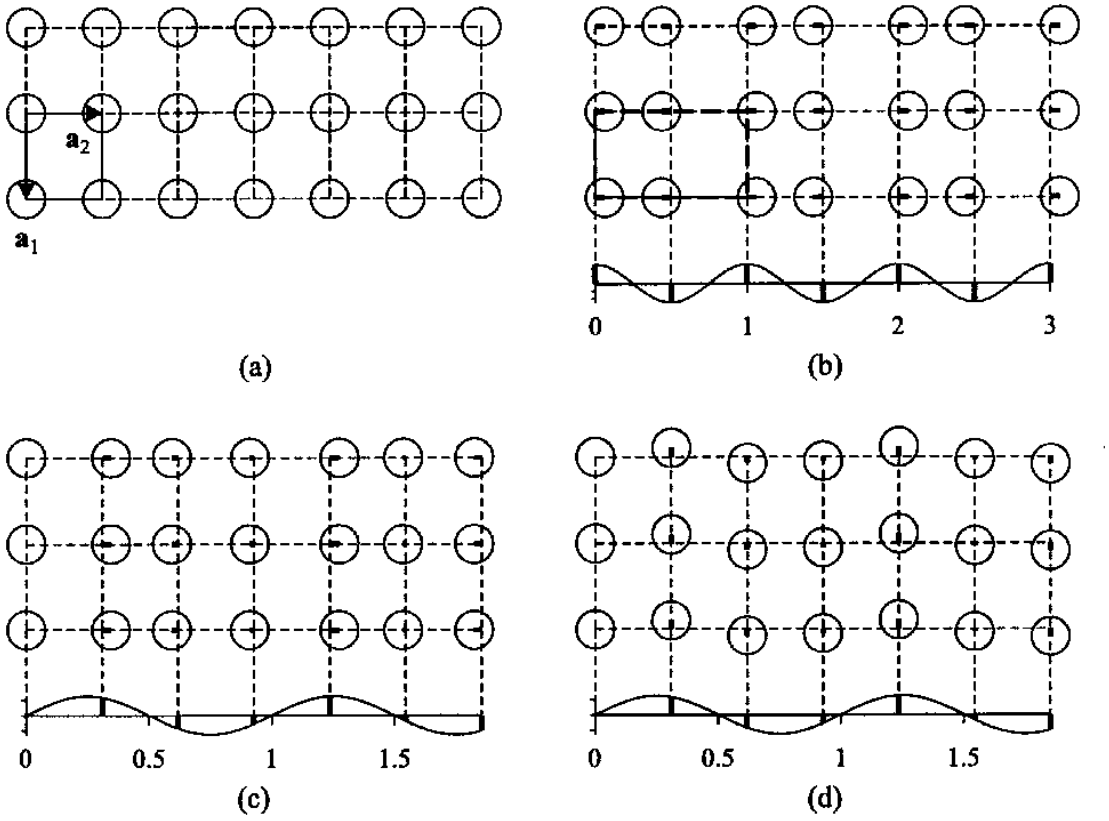
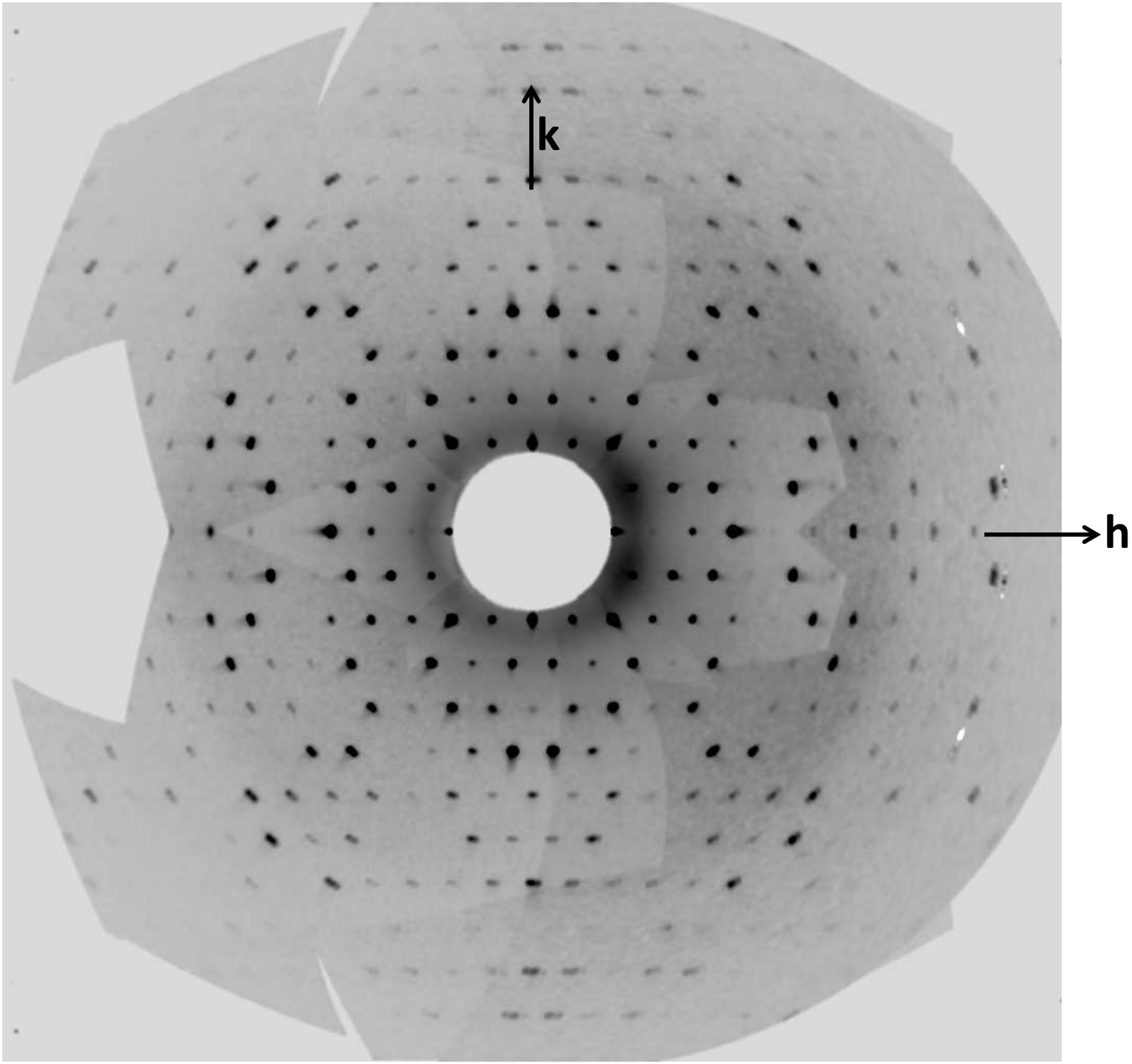
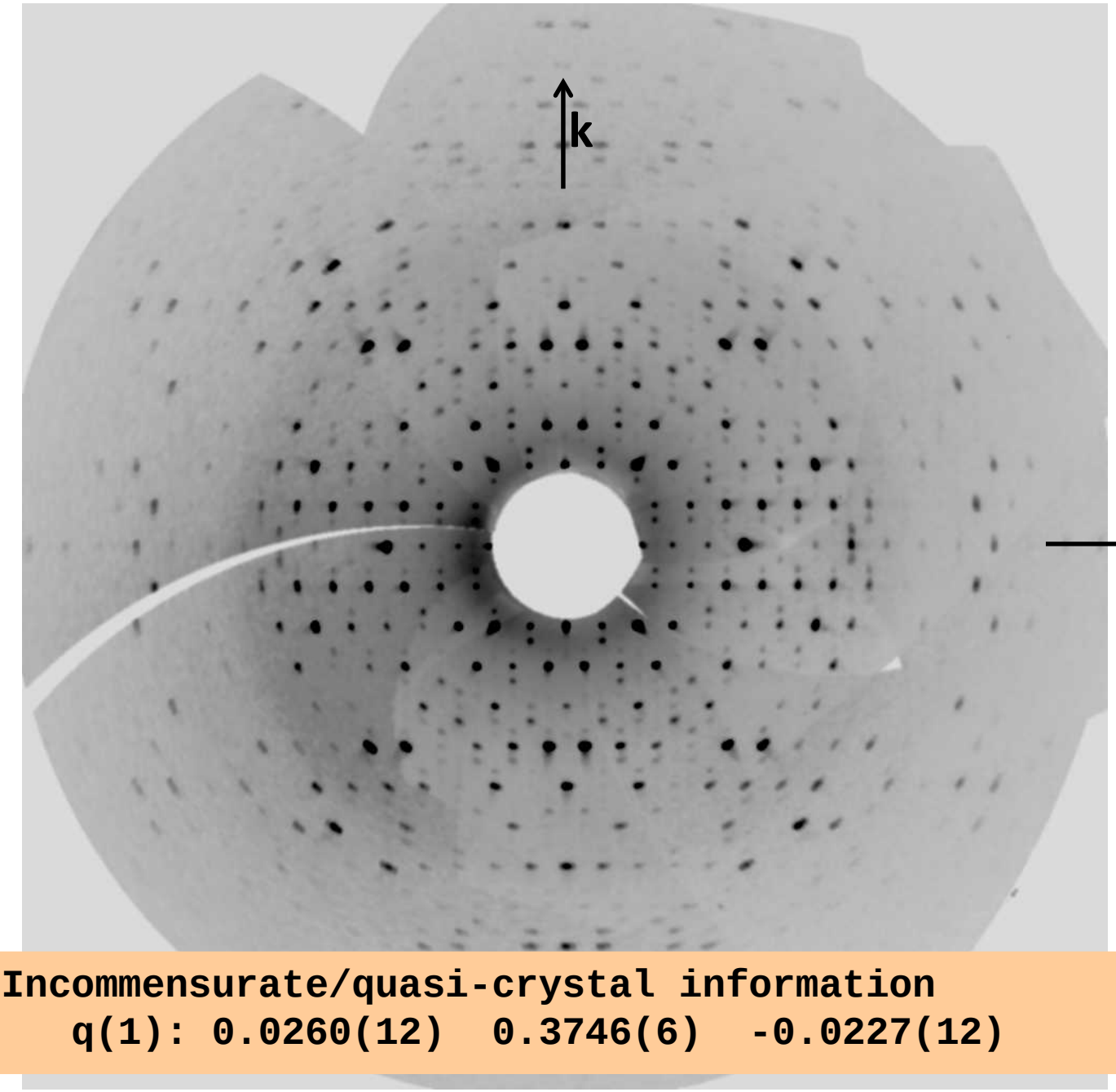


FIG. 1.2. Crystal structures with displacement modulations. (a) Basic structure. (b) Twofold superstructure with the supercell indicated by heavy dashed lines. (c) Incommensurate longitudinal modulation. (d) Incommensurate transversal modulation. Lattices of the periodic basic structures are indicated by dashed grids. Circles denote atoms that are shifted out of lattice periodic positions by varying amounts given by the heavy bars. Numbers count periods of the modulation waves $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$ [eqn (1.7)].

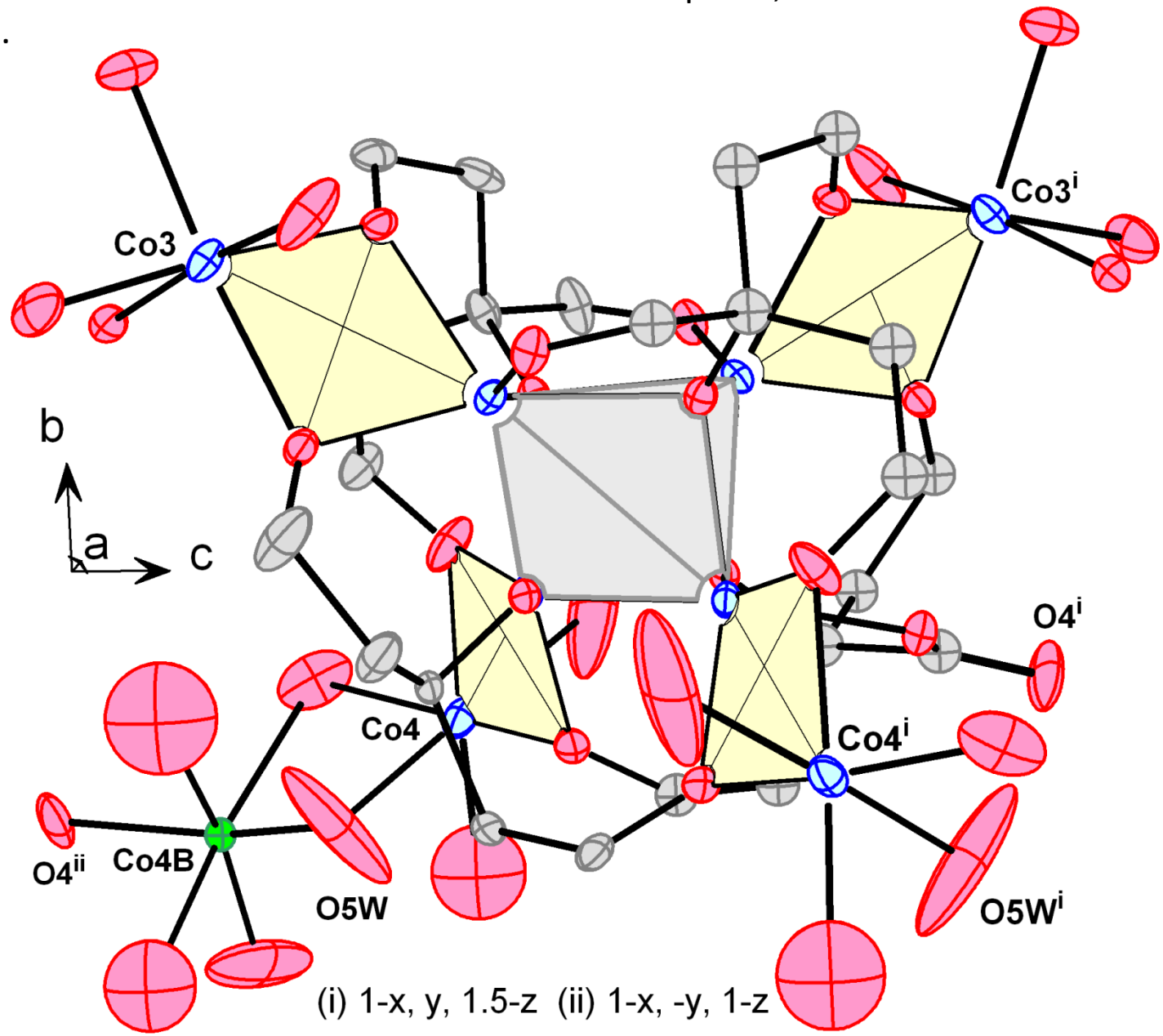
S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography,* IUCr Monographs on Crystallography: 21, International Union of Crystallography / Oxford Science Publications, 2007.


k
h



Incommensurate/quasi-crystal information
q(1): 0.0260(12) 0.3746(6) -0.0227(12)

Si el resultado de un análisis estructural tiene este aspecto, busca los satélites en la difracción.



Software en Dominio Púlbico (relación incompleta)

SHELX: http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/

CRYSTALS: http://www.xtl.ox.ac.uk/crystals.html

WinGX: http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/wingx/

ORTEP: http://www.ornl.gov/sci/ortep/ortep.html

ORTEP for Windows:

http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/ortep3/index.html

PLATON: http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/

PLATON for Windows:

http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/platon/index.html

FULLPROF: http://www.ill.eu/sites/fullprof/

TEMA 1. Rayos X. Características. Producción. Colimación y monocromatización. Detección. Seguridad. Red cristalina. Celda unidad. Sistemas cristalinos. Redes de Bravais. Dispersión y difracción de rayos X. Interacción de los rayos X con la materia. Planos e índices de Miller. Ecuaciones de Laue. Ley de Bragg. Red recíproca. Esfera de Ewald. Geometría de la difracción.

Los rayos X son Radiación Electromagnética

Una descripción de la radiación electromagnética y de sus propiedades más importantes se encuentra aqui:
http://www.upct.es/geat/Descargas/varios/fund_1.pdf

La radiación electromagnética consiste en campos eléctricos y magnéticos alternantes y propaga energía a través del espacio.

Sus propiedades más importantes son:
La dualidad onda / fotón
Velocidad de la luz: c = 299792 kilómetros/segundo
Longitud de onda, o λ: distancia entre dos máximos consecutivos.
Frecuencia: $\nu = c / \lambda$
Energía: $E = hc/\lambda = h\nu$ en el cual la constante de Planck h = 6.63*10^(-34) J.seg

Amplitud: distancia entre el punto de inflexión de la onda y el máximo.
Intensidad: cuadrado de la amplitud. Se puede medir en fotones por segundo.

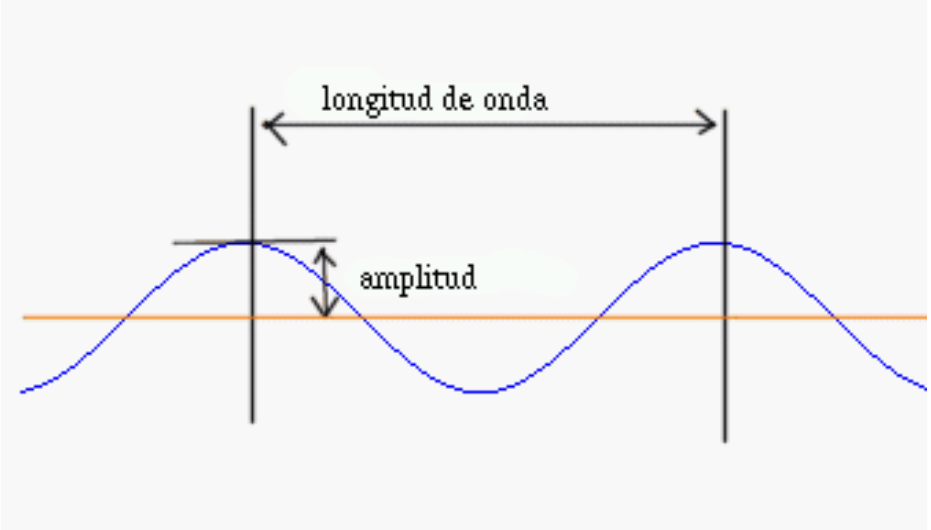
"Un campo es una región del espacio en la que la materia está sometida a algún tipo de fuerza."

Los rayos X son Radiación Electromagnética

Una descripción de la radiación electromagnética y de sus propiedades más importantes se encuentra aqui:
http://www.upct.es/geat/Descargas/varios/fund_1.pdf

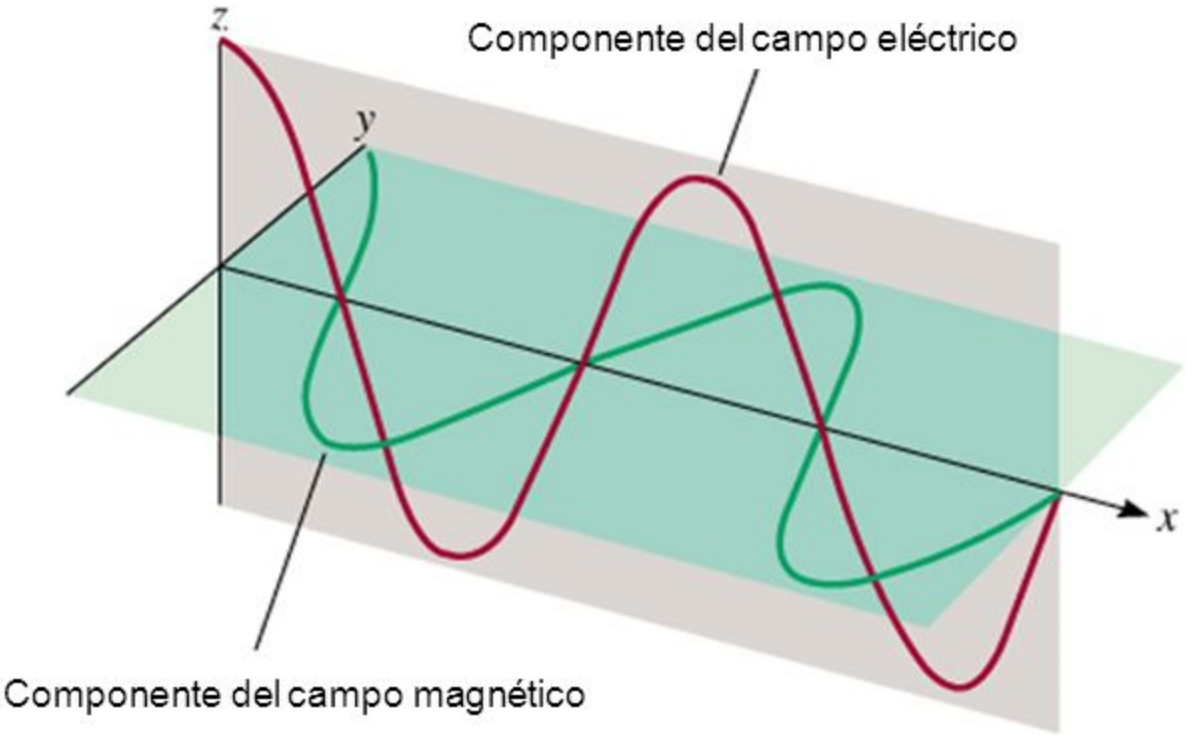
Velocidad de la luz: c = 299792 kilómetros/segundo
Longtud de onda, o λ: distancia entre dos máximos consecutivos.
Frecuencia: $\nu = c / \lambda$
Energía: $E = hc/\lambda = h\nu$ en el cual la constante de Planck h = 6.63*10^(-34) J.seg

Amplitud: distancia entre el punto de inflexión de la onda y el máximo.
Intensidad: cuadrado de la amplitud. Se puede medir en fotones por segundo.



Maxwell (1873), propusó que la luz visible consiste en ondas electromagnéticas.

http://images.slideplayer.es/1/26944/slides/slide_7.jpg



Radiación electromagnética es la emisión y transmisión de energía en la forma de ondas electromagnéticas.

La velocidad de luz (c) en el vacío = $3{,}00 \times 10^8$ m/s

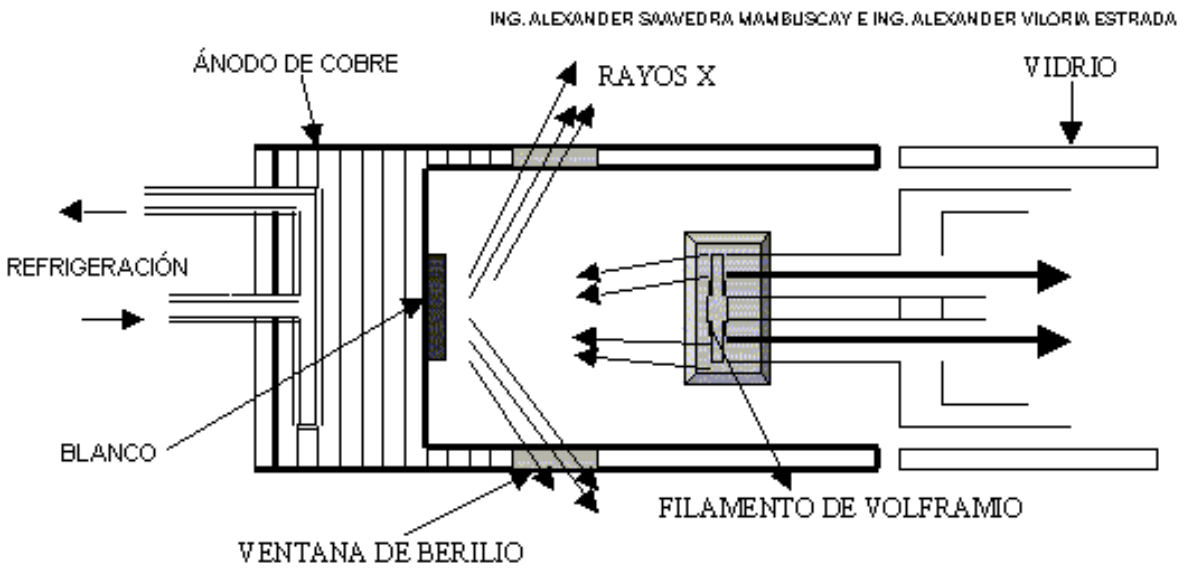
Rapidez con que viaja la onda electromagnética

Toda radiación electromagnética

$$\lambda * \nu = c$$

Producción de Rayos X

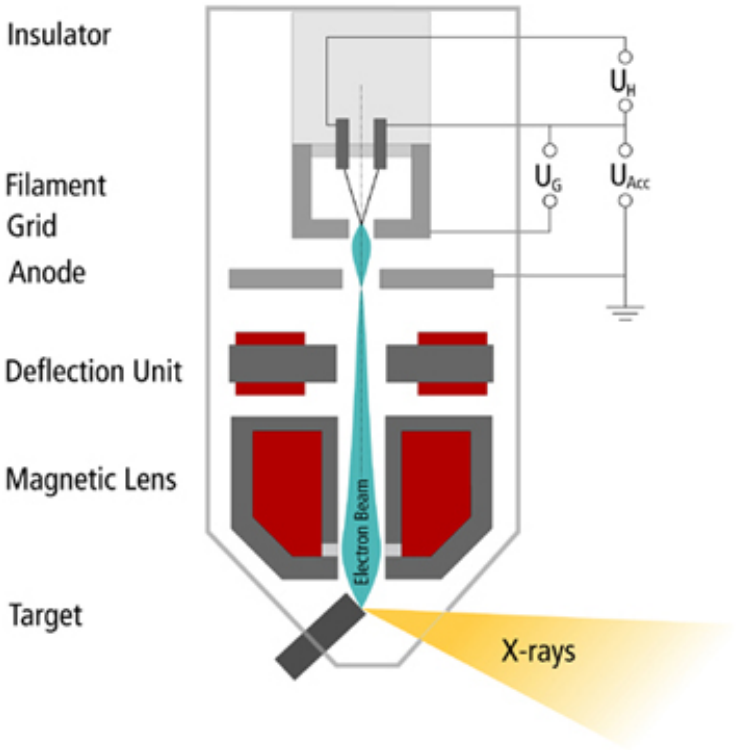
http://www.angelfire.com/mi3/mambuscay/Art6.htm



"Los rayos X para la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 y 0.25 nm (0.5 y 2.5 Å). Para producir rayos X para propósitos de difracción es necesario un voltaje de uno 35 KV y se suministra entre un cátodo y un metal diana anódico ambos mantenido en vacío como se presenta en la figura 1. Cuando el filamento de Wolframio del cátodo se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacio por la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, por consiguiente ganando energía cinética. Cuando los electrones golpean la lámina de metal se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (cerca del 98%) se convierte en calor, por tanto, la muestra tiene que enfriarse externamente."

Producción de Rayos X

microfuente, o fuente microfocus



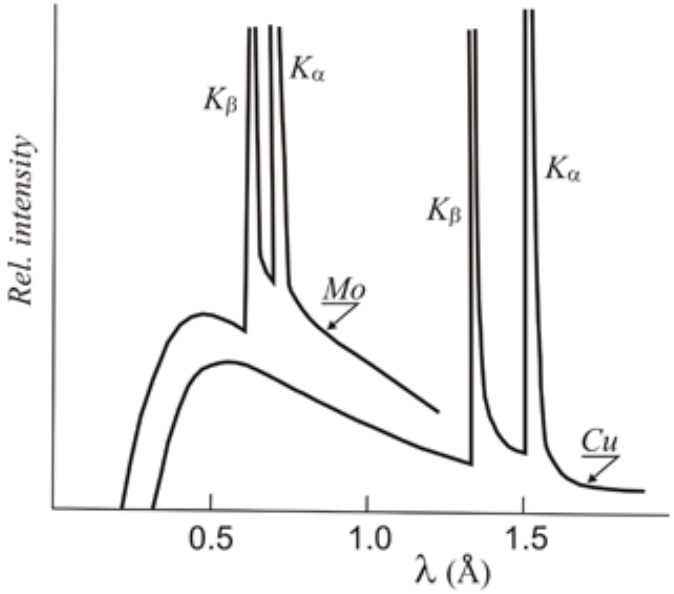
Con la fuente microfocus, el principio de generación de rayos X es el mismo, pero el chorro de electrones pasa por un área donde es focalizado. Así, con un gasto energético menor, tenemos un haz más concentrado.
El tamaño del haz también es más pequeño.

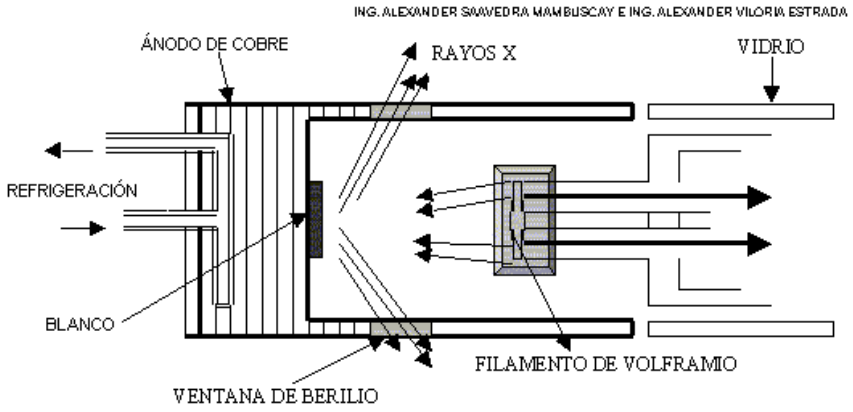
http://www.phoenix-xray.com/images/principles_of_operation/tube_scheme_direct_e_3.1_0.jpg

Espectro continuo y líneas características

El espectro continuo se produce por el frenado de los electrones . Se llama bremsstrahlung (radiación de frenado).

Las líneas caracteristicas se producen por el relajado del átomo de la materia diana despues de la expulsión de un electrón interior por el choque de un electrón procedente del cátodo.





http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html
https://es.wikipedia.org/wiki/Bremsstrahlung

La longitud de onda del haz característica será un factor crítico en nuestro análisis de las condiciones de difracción.

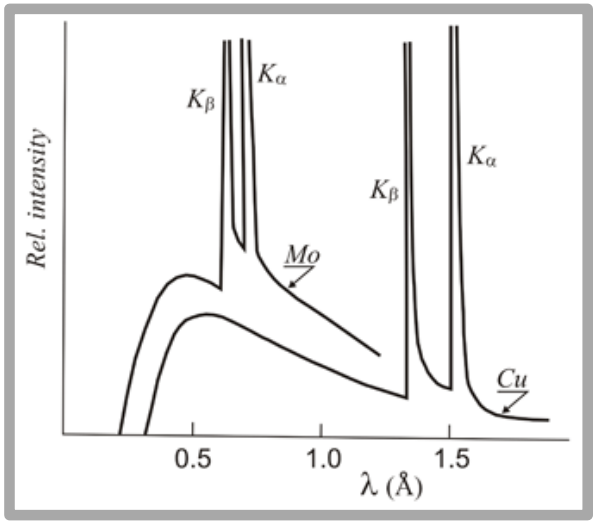


Table 1.1. Target Materials and Associated Constants

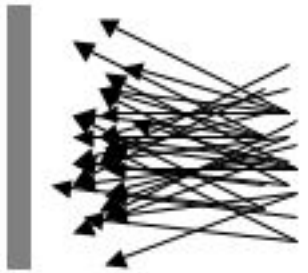
	Cr	Fe	Cu	Mo
Z	24	26	29	42
α_1, Å	2.2896	1.9360	1.5405	0.70926
α_2, Å	2.2935	1.9399	1.5443	0.71354
$\bar{\alpha}$,* Å	2.2909	1.9373	1.5418	0.71069
β_1, Å	2.0848	1.7565	1.3922	0.63225
β, filt.	V, 0.4 mil†	Mn, 0.4 mil	Ni, 0.6 mil	Nb, 3 mils
α, filt.	Ti	Cr	Co	Y
Resolution, Å	1.15	0.95	0.75	0.35
Critical potential, kV	5.99	7.11	8.98	20.0
Operating conditions, kV:	30–40	35–45	35–45	50–55
half- or full-wave-rectified, mA	10	10	20	20
constant potential, mA	7	7	14	14

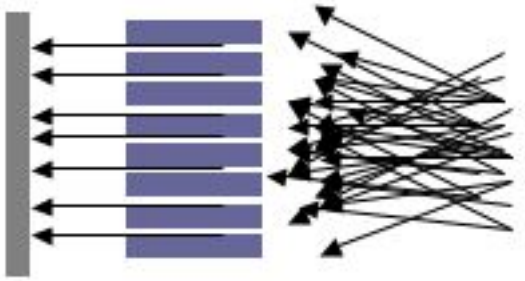
* $\bar{\alpha}$ is the intensity-weighted average of α_1 and α_2 and is the figure usually used for the wavelength when the two lines are not resolved.

† 1 mil = 0.001 inch = 0.025 mm.

Colimación significa delimitar el área que se va a iluminar con un haz. En el caso de difracción de rayos X queremos definir un haz, o uniforme o con un perfil definido y con el área iluminada definida.

Colimador: Un dispositivo que se coloca entre la fuente de radiación (rayos X) y el objeto a iluminar (la muestra) para delimitar el área iluminada. El mismo dispositivo puede servir para funciones relacionadas, como de paralelizar el haz.



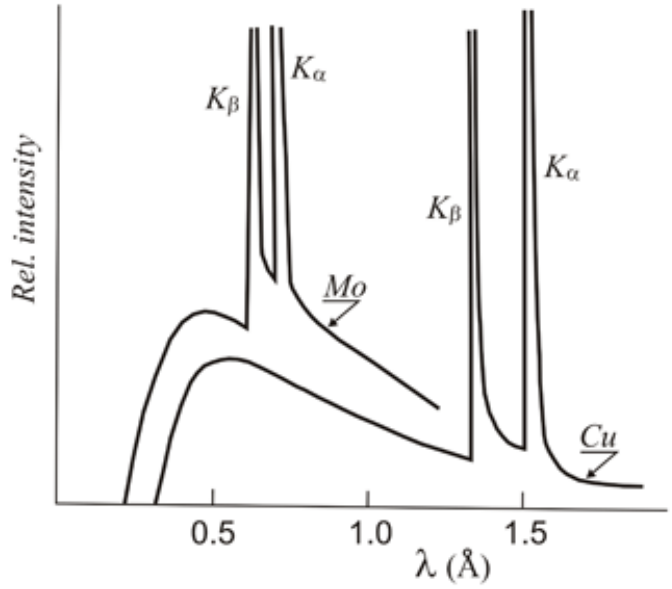


A la derecha: Colimador Söller
Vease https://es.wikipedia.org/wiki/Colimador

Rayos X -- Monocromatización

Para el análisis estructural por métodos de difracción, queremos emplear un haz limpio, es decir con un rango mínimo de longitudes de onda y con la longitud de onda bien definida. A estos efectos es necesario quitar el resto de la radiación que se produce.

Para quitar el bremsstrahlung y la línea $K\beta$, es común emplear filtros y monocromadores cristalinos. (La exclusión de estos dos componentes, la "radiación de frenado" y la segunda banda característica $K\beta$, es normalmente el objetivo de la monocromatización.)



Rayos X -- Detección

CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)

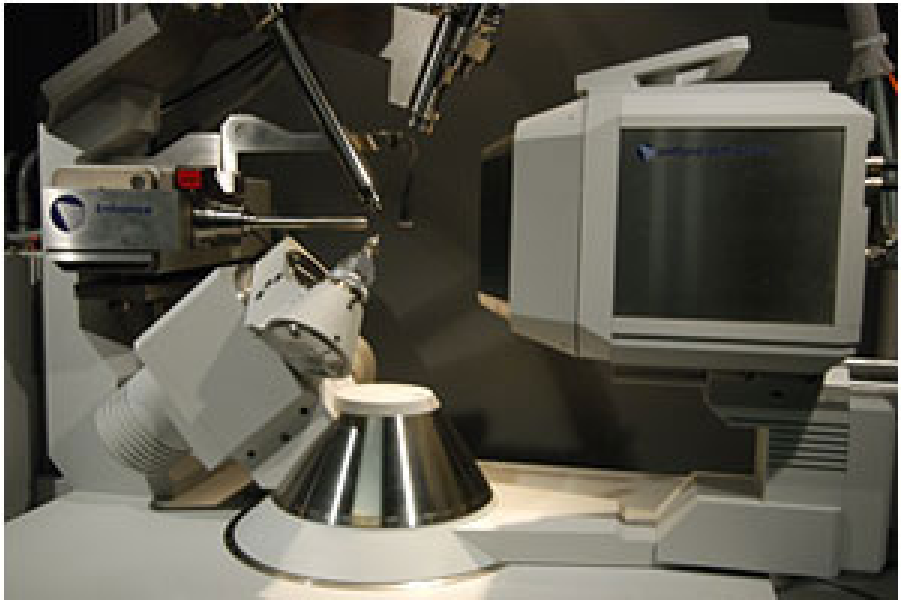
Se basa en el efecto fotoeléctrico, la emisión de electrones por un material al ser expuesto a luz.

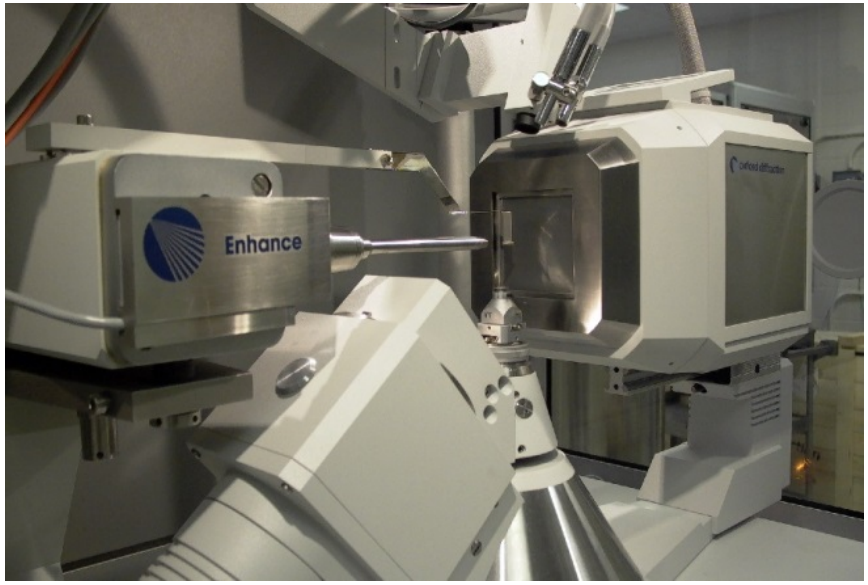
Ganancia: La cantidad de electrones emitidas va en proporción a la intensidad de la luz incidente.

La superficie del chip CCD esta dividida en pixeles.

Rayos X -- Detección

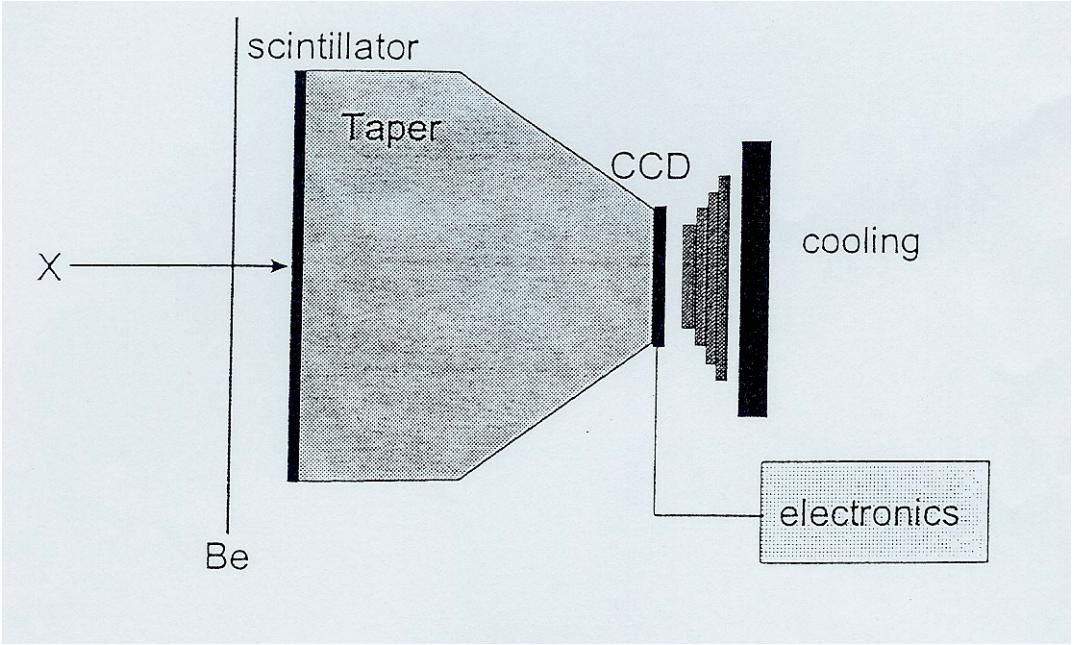
CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)





Rayos X -- Detección

CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)

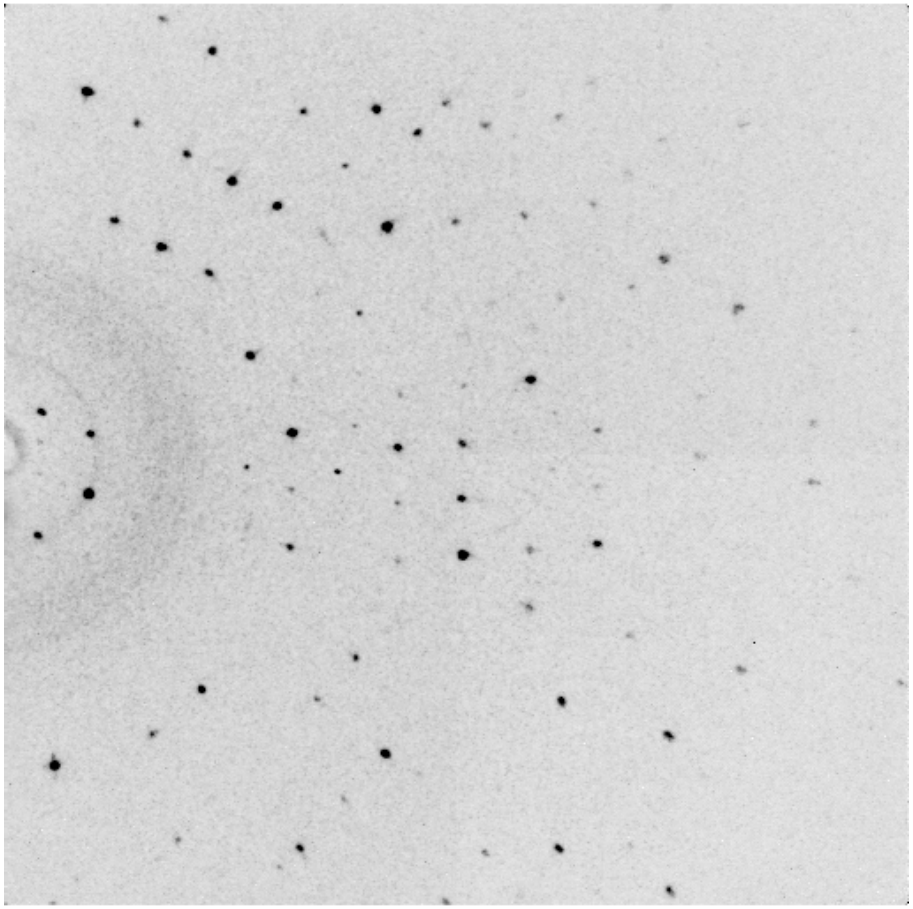


- **Escintilador,** ra. **1.** adj. *Fís.* Dicho de una sustancia luminiscente: Capaz de emitir luz al recibir el impacto de una radiación ionizante o fotón. U. t. c. s. m. (www.rae.es)
- **Taper:** (ahusado). Cambia el tamaño de la imagen.
- **CCD:** Detecta la intensidad de cada pixel.
- La **electrónica** lee y trasmite los datos.
- **Enfriamiento:** Para mantener la estabilidad del CCD (minimizar el ruido).

Rayos X -- Detección

Imagen de difracción registrada en un detector CCD.

Cada punto de difracción tiene su ubicación en la imagen -- **geometría de la difracción** -- que depende del tamaño y forma de la celda unidad y de condiciones experimentales.



Cada punto de difracción tiene su **intensidad,** que depende del contenido de la celda unidad.

Rayos X -- Seguridad

Consejo de Seguridad Nuclear
https://www.csn.es/proteccion-radiologica
En este sitio web se expone el principio fundamental de la politica sobre seguridad radiológica, que se llama ALARA:
'El término ALARA corresponde a las siglas inglesas de la expresión "tan bajo como sea razonablemente posible" (*As Low As Reasonably Achievable*). Todas las exposiciones a la radiación deben ser mantenidas a niveles tan bajos como sea razonablemente posible, teniendo en cuenta factores sociales y económicos.'

Rayos X -- Seguridad

https://www.csn.es/normativa-del-csn/normativa-espanola

En particular:
https://www.csn.es/documents/10182/896582/Real%20Decreto%201836-1999,%20de%203%20de%20diciembre,%20por%20el%20que%20se%20aprueba%20el%20Reglamento%20sobre%20instalaciones%20nucleares%20y%20radiactivas

Real Decreto 1836/1999, de 3 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre instalaciones nucleares y radiactivas.

Rayos X -- Seguridad

https://www.csn.es/normativa-del-csn/normativa-espanola

Los limites de dosis estan expuestos aquí:
https://www.csn.es/documents/10182/896582/Real%20Decreto%20783-2001,%20de%206%20de%20julio,%20por%20el%20que%20se%20aprueba%20el%20Reglamento%20sobre%20protecci%C3%B3n%20sanitaria%20contra%20radiaciones%20ionizantes

Real Decreto 783/2001, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes.

Rayos X -- Seguridad

Artículo 9.
Límites de dosis para los trabajadores expuestos.
1. El límite de dosis efectiva para trabajadores expuestos será de 100 mSv durante todo período de cinco años oficiales consecutivos, sujeto a una dosis efectiva máxima de 50 mSv en cualquier año oficial.
2. Sin perjuicio de lo dispuesto en el apartado 1:
a) El límite de dosis equivalente para el cristalino será de 150 mSv por año oficial.
b) El límite de dosis equivalente para la piel será de 500 mSv por año oficial. Dicho límite se aplicará a la dosis promediada sobre cualquier superficie de 1 cm2, con independencia de la zona expuesta.
c) El límite de dosis equivalente para las manos, antebrazos, pies y tobillos será de 500 mSv por año oficial.

Rayos X -- Seguridad

Artículo 10.
Protección especial durante el embarazo y la lactancia.
1. Tan pronto como una mujer embarazada comunique su estado al titular de la práctica, la protección del feto deberá ser comparable a la de los miembros del público. Por ello, las condiciones de trabajo de la mujer embarazada serán tales que la dosis equivalente al feto sea tan baja como sea razonablemente posible, de forma que sea improbable que dicha dosis exceda de 1 mSv, al menos desde la comunicación de su estado hasta el final del embarazo.
2. Desde el momento en que una mujer, que se encuentre en período de lactancia, informe de su estado al titular de la práctica, no se le asignarán trabajos que supongan un riesgo significativo de contaminación radiactiva. En tales supuestos deberá asegurarse una vigilancia adecuada de la posible contaminación radiactiva de su organismo.

Rayos X -- Seguridad

El difractómetro esta dotado de medidas de seguridad.

- La jaula es blindada.
- El soporte del tubo de rayos X es blindado.
- La jaula esta entrelaza con el obturador, de tal manera que el obturador no se abre si la jaula esta abierta. (*N.b.,* existe manera de rodear este entrelazado a efectos de mantenimiento.)
- El tubo de rayos X se apaga si el suministro de agua de refrigeración no es suficiente.
- Hay luces que advierten que el tubo de rayos X esta encendido.
- Hay luces que advierten que el obturador esta abierto.
- Las luces de aviso estan entrelazados con el tubo de rayos X y con el obturador, de tal manera que el tubo no se enciende, o el obturador no se abre, si la bombilla correspondiente no funciona.
- El difractómetro esta dotado de un botón antipánico.

Red cristalina

Una red típica **R** en $\mathbb{R}^n$ tiene la forma:

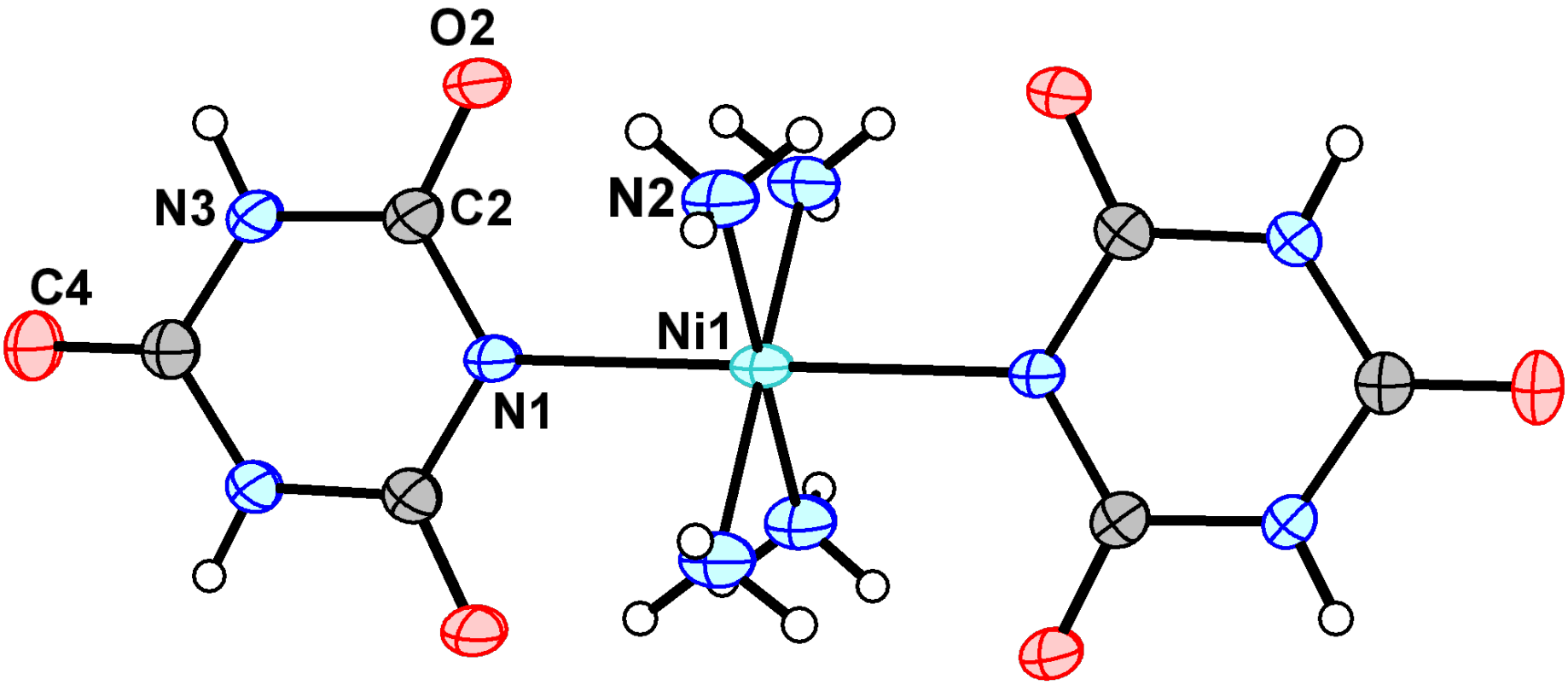
$$R = \left\{ \sum_{i=1}^{n} \nu_i \vec{a}_i \mid \nu_i \in \mathbb{Z} \right\}$$

donde {a_1,..., a_n} es una base en el espacio $\mathbf{R}^n$. Puede haber diferentes bases que generen la misma red pero el valor absoluto del determinante de los vectores a_i vendrá siempre determinado por la red por lo que se lo puede representar como d(R).

-- Wikipedia https://es.wikipedia.org/wiki/Redes_de_Bravais

Para producir el fenómeno de la difracción, necesitamos una estructura periódica. Una estructura periódica adecuada para este fin es un cristal. Así, el cristal es el soporte que necesitamos para poder emplear la difracción para analizar la estructura de la entidad química de interés.

Red cristalina

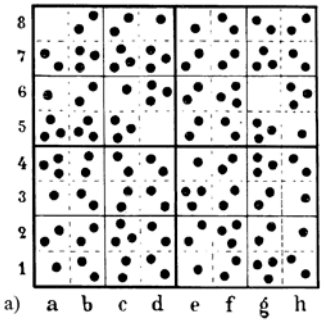


Información estructural derivada de un análisis por difracción en monocristal – forma molecular, elipsoides de desplazamiento, elementos.

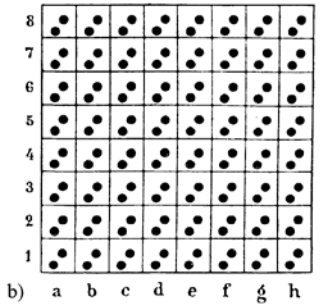
Y -- qué tiene que ver con una red cristalina?

Red cristalina

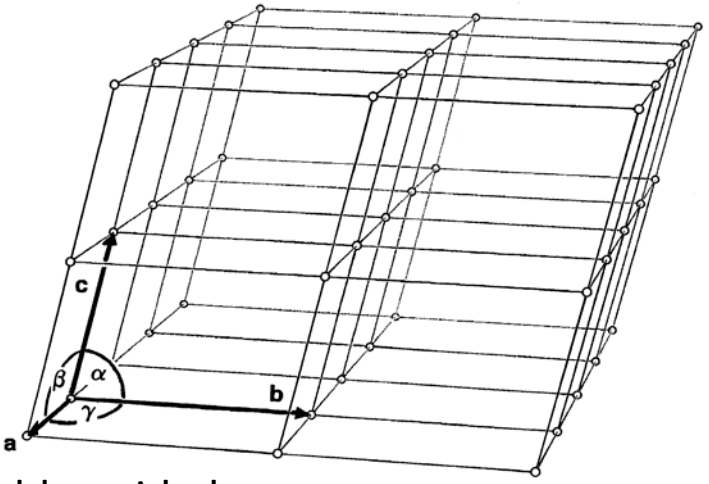
DIFFRACTION -- Tal y como se usa en el análisis química y de materiales, necesita una estructura periódica. (1)



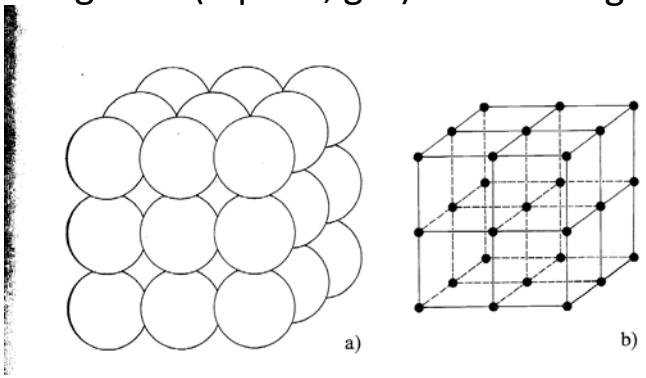
Estadísticamente homogéneo (líquido, gas)



Periódicamente homogéneo (cristal)



Celda unidad.
Definición convencional de los parámetros de red: *a*, *b*, *c*, α, β, γ. De mano derecha. Right-handed.



Red – conjunto de "puntos" equivalentes por traslación. Lattice.

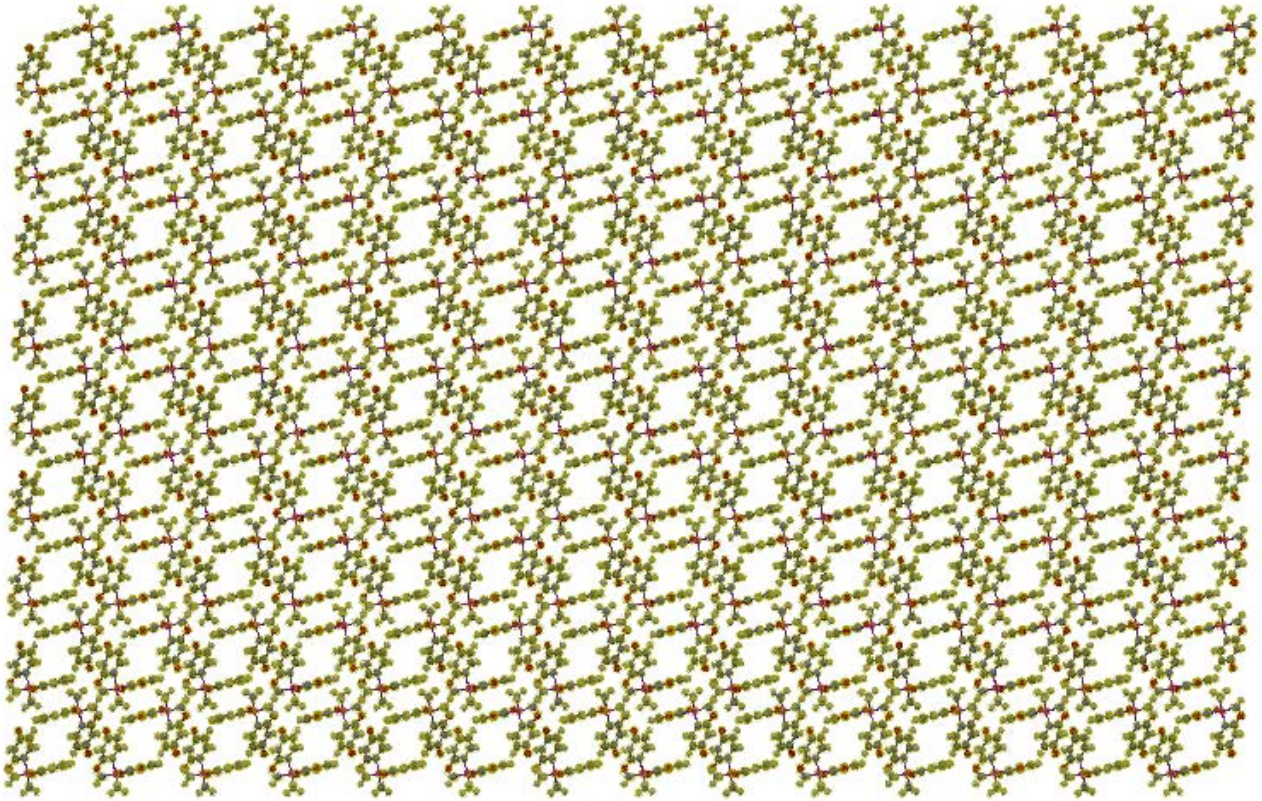
Crystallography, 2nd Ed. Walter Borchardt-Ott, tr. Robert O. Gould. Springer, 1995.

Crystal Structure Determination, 2nd Ed. Werner Massa, tr. Robert O. Gould. Springer, 2004.

(1) Trataremos estructuras sub-periócicas más adelante.

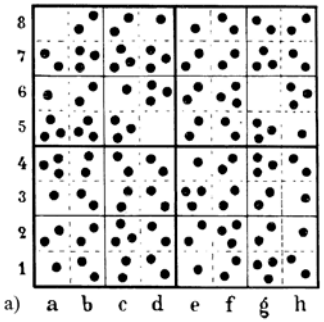
Red cristalina

Esta es una estructura cristalina sencilla. Para entenderla, claramente tendremos que deconstruirla en componentes descriptivos manejables. Empezamos con una división conceptual del cristal en (1) el contenido de una celda unidad y (2) las traslaciones reticulares que relacionan sucesivas celdas.

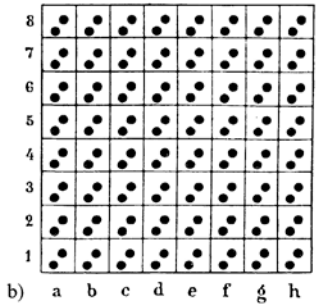


Red cristalina y celda unidad

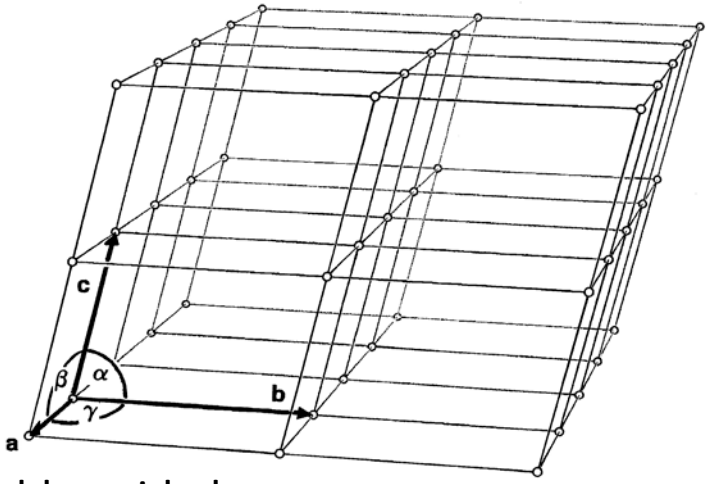
DIFFRACTION -- Tal y como se usa en el análisis química y de materiales, necesita una estructura periódica. (1)



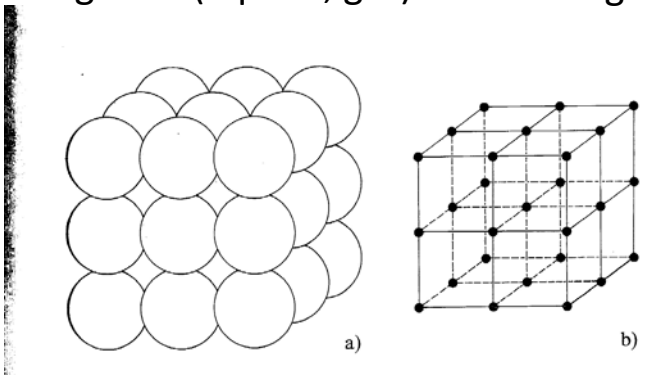
Estadísticamente homogéneo (líquido, gas)



Periódicamente homogéneo (cristal)



Celda unidad.
Definición convencional de los parámetros de red: *a*, *b*, *c*, α, β, γ. De mano derecha. Right-handed.



Red – conjunto de "puntos" equivalentes por traslación. Lattice.

Crystallography, 2nd Ed. Walter Borchardt-Ott, tr. Robert O. Gould. Springer, 1995.

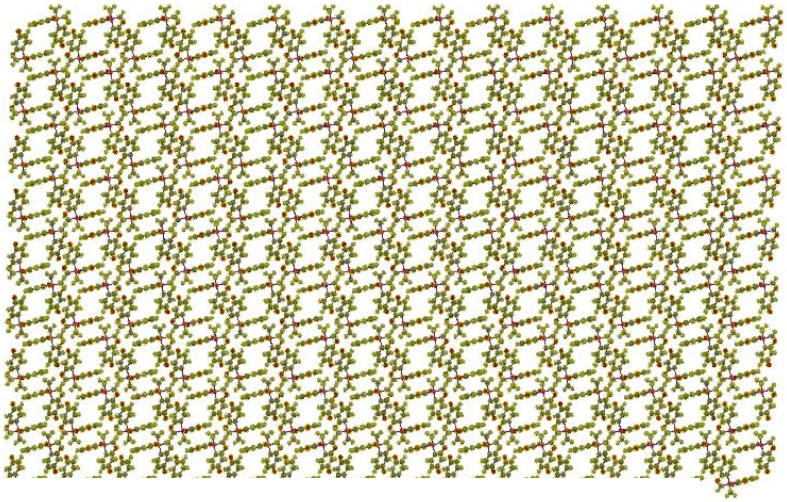
Crystal Structure Determination, 2nd Ed. Werner Massa, tr. Robert O. Gould. Springer, 2004.

(1) Trataremos estructuras sub-periócicas más adelante.

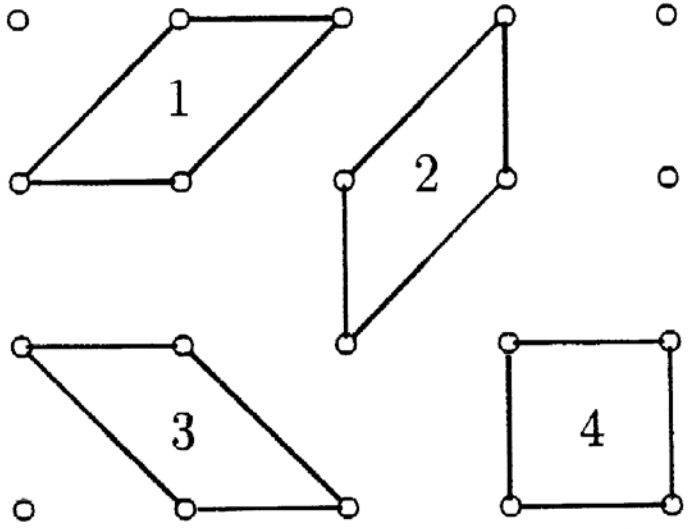
Red cristalina y celda unidad

Conceptos Cristalográficos. Existe más de una manera de elegir la celda unidad para un cristal determinado.

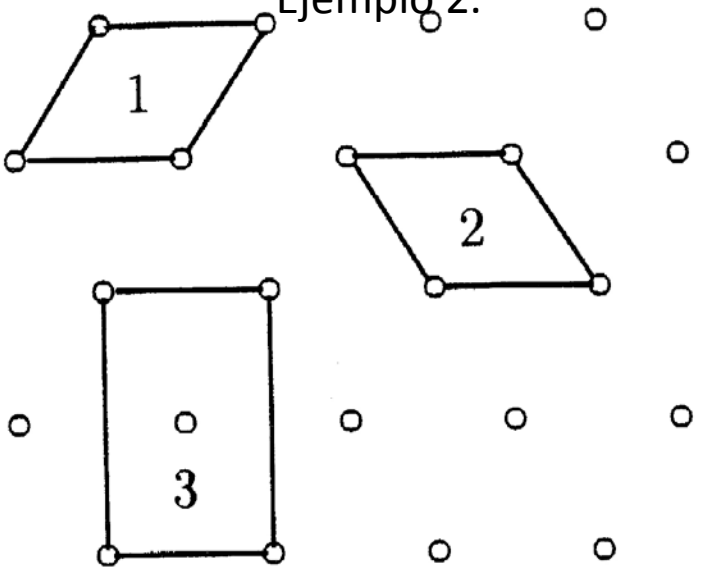
(a) Celda **primitiva** – volumen más peqeño.
(b) Celda **reducida** – los ejes más cortos. Esta celda también es primitiva.
(c) Celda **convencional** – es "la celda que utilizamos." Puede ser no-primitiva si de esta manera alineamos los ejes con elementos de simetría. Corresponde a uno de las 14 "redes de Bravais."



Ejemplo 1.



Ejemplo 2.



Sistemas cristalinos

El hecho de que un cristal cuenta con una red en tres dimensiones, es decir, una red basada en tres traslaciones, limita seriamente la naturaleza de los elementos de simetría que pueden existir en todo el cristal.
En el tratamiento matemático de la simetría de cristales, este hecho surge de la propiedad de clausura de los grupos de simetría.

Para entender los sistemas cristalinos, tenemos que emplear unos conceptos básicos de la simetría.

Sistemas cristalinos

Simetría es la propiedad de un objeto por la cual el objeto tiene dos o más orientaciones indistinguibles. Wheatley, Fig. 1 & 2.

FIG. 1. Homonuclear and heteronuclear diatomic molecules: (*a*) hydrogen, H_2, (*b*) hydrogen chloride, HCl.

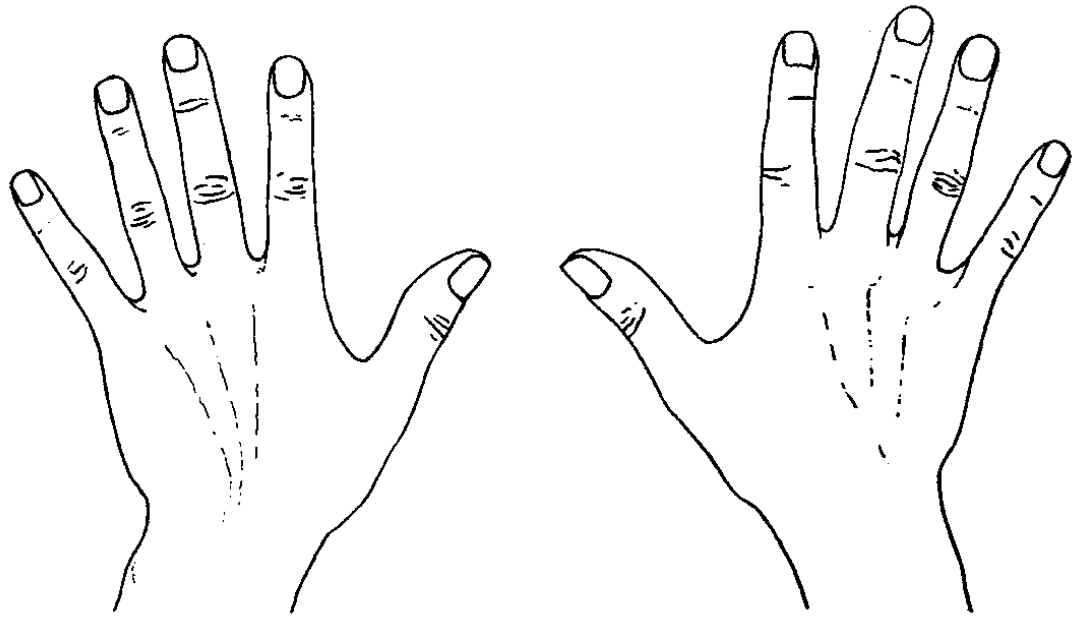
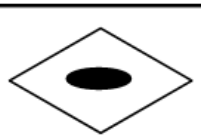
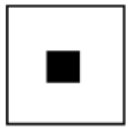
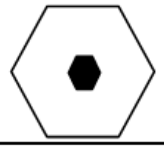
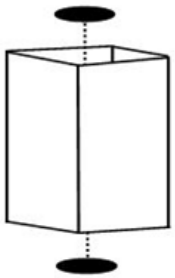
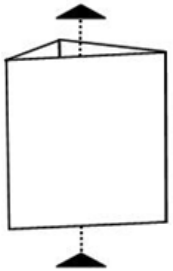
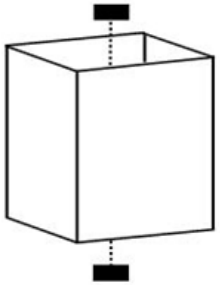
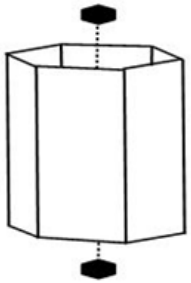


FIG. 3. A pair of hands related by a vertical mirror plane.

La simetría también puede ser especular (por reflexión) y por inversión. Wheatley, Fig. 3.

Sistemas cristalinos

El orden de un elemento de simetría es el número de veces que tiene que operar para dejar el objeto en su orientación original. Si denominamos al orden como *N,* la operación consiste en rotación por *360°/N.*

Nombre	Ejes de orden 2 binarios	Ejes de orden 3 ternarios	Ejes de orden 4 cuaternarios	Ejes de orden 6 senarios
Vista en planta y símbolos				
Vista en alzado y símbolos				
Actuación de los ejes	Repite elementos idénticos cada 180º	Repite elementos idénticos cada 120º	Repite elementos idénticos cada 90º	Repite elementos idénticos cada 60º

http://3dsym.unizar.es/wp-content/uploads/2014/05/tabla-1-ejes1.png

Sistemas cristalinos

Un cristal que posee una red en tres dimensiones, basada en tres traslaciones fundamentales, solo puede tener simetría de ordenes 1, 2, 3, 4 y 6.

Este hecho limita las formas posibles para la celdas unidad. La resultante clasificación de los cristales según las ordenes de simetría presente, o según la forma general de la celda unidad, divide los cristales en sistemas cristalinos.

Un sistema cristalino es el conjunto de todos los cristales que poseen la misma orden de simetría o combinación de ordenes de simetría.

Sistemas cristalinos

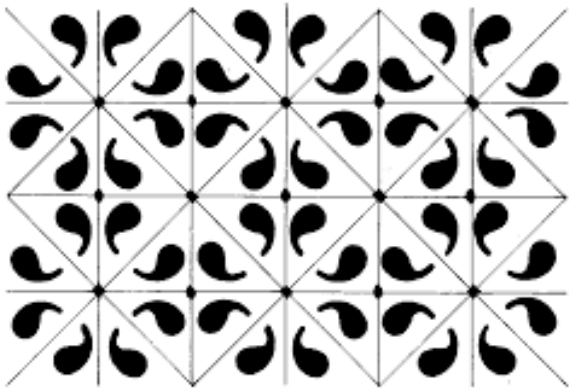
Traducción: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal, cúbico.

Restriction in	cell edges	cell angles
triclinic	none	none
monoclinic	none	$\alpha = \gamma = 90°$
orthorhombic	none	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
tetragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
trigonal, hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

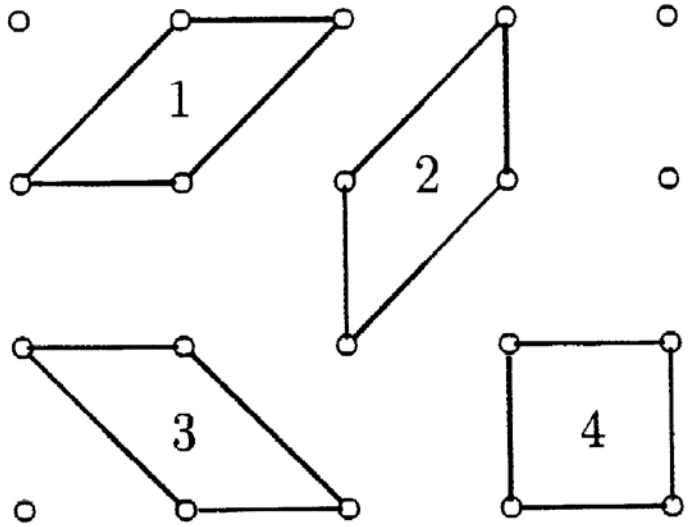
Crystal Structure Determination, 2nd Ed. Werner Massa, tr. Robert O. Gould. Springer, 2004.

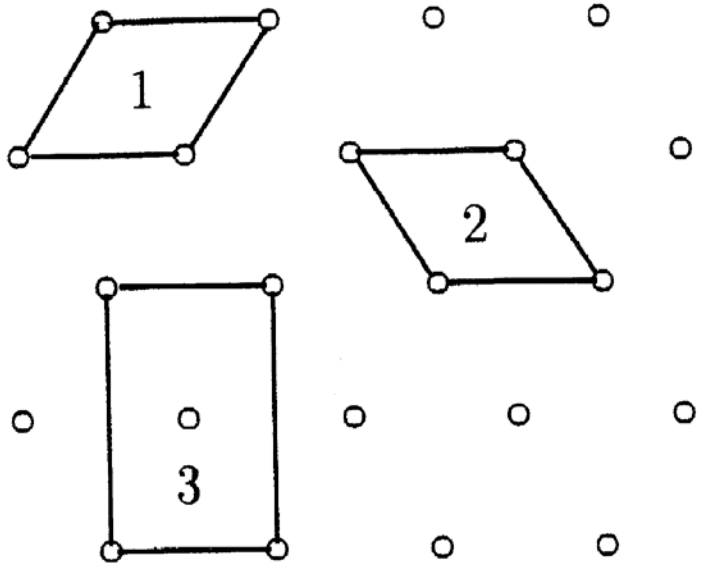
Los sistemas cristalinos son un esquema de clasificación. Existe más de una manera de realizar esta clasificación. Empleamos el esquema establecido por la Union Internacional de Cristalografía para uso en la interpretación de la difracción.

Redes de Bravais

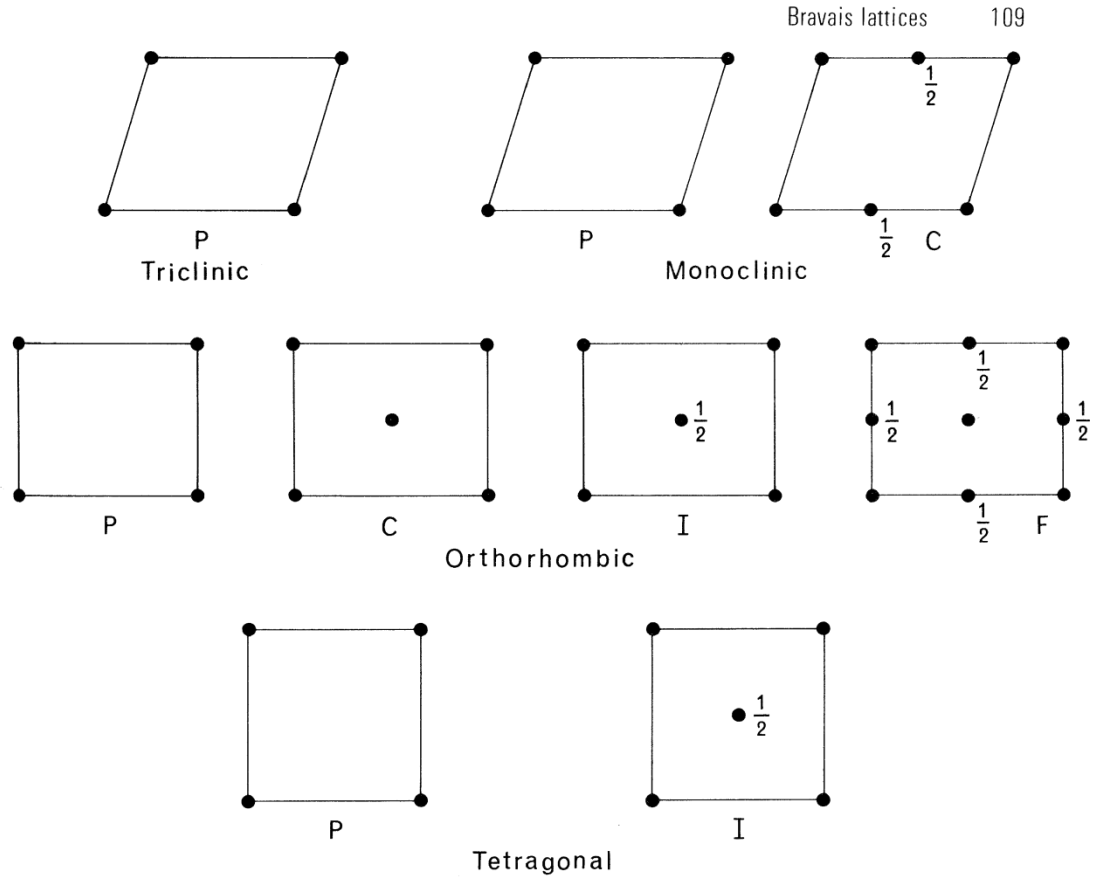


Para algunas simetrias es posible encontrar apilamientos eclipsados (celda primitiva) o escalonados (no-primitiva). En total, hay 14 posibles combinations, se llaman las Redes de Bravais.



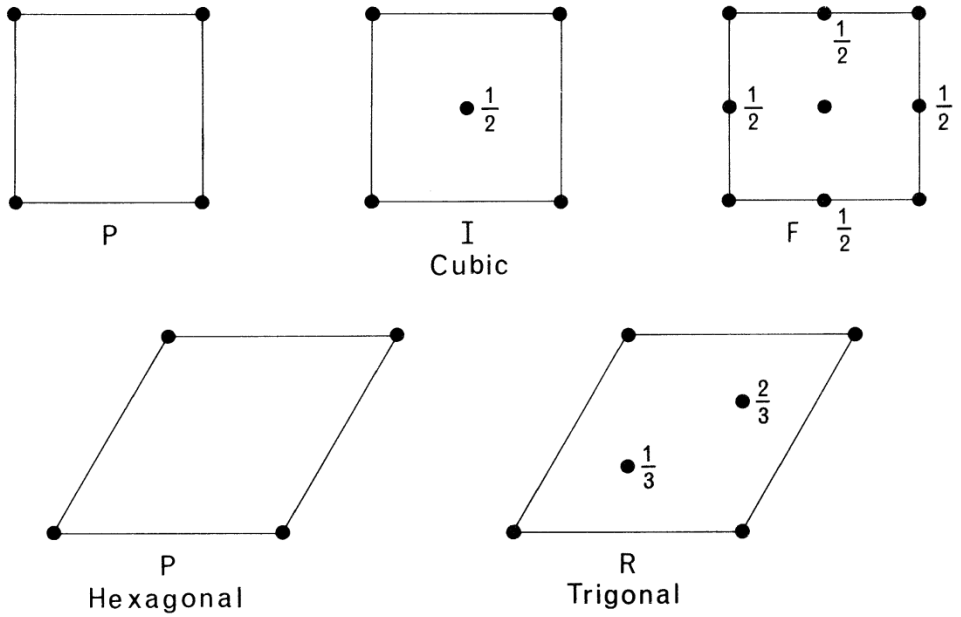


Redes de Bravais



Cuando nos resulta conveniente, especialmente para tener los elementos de simetría relacionados en la medida de lo posible con los ejes de la celda unidad, podemos emplear una celda no-primitiva. Incorporamos traslaciones reticulares dentro de la lista de operadores del grupo espacial.

Redes de Bravais



Cuando nos resulta conveniente, especialmente para tener los elementos de simetría relacionados en la medida de lo posible con los ejes de la celda unidad, podemos emplear una celda no-primitiva. Incorporamos traslaciones reticulares dentro de la lista de operadores del grupo espacial.

Dispersión y difracción de rayos X

Nuestro modelo de la difracción de rayos X empieza con la interacción del fotón con el electrón (dispersión Thomson). Luego, puesto que los electrones se hallan concentrados en átomos, podemos calcular la dispersión debida a un átomo esférico, neutro (factor atómico de forma o factor atómico de dispersión). Este factor será atenuado por el movimiento del átomo.

Para el contenido de la celda unidad, sumamos las ondas dispersadas por todos los átomos de la celda (factor de estructura).

Para una sustancia con periodicidad (red o malla), derivamos la condición geométrica para que se produzca interferencia constructiva, según la cual podemos muestrear el factor de estructura (ecuaciónes de Laue, red recíproca).

Interacción de los rayos X con la materia

Dispersión de rayos X por un electrón -- Dispersión de Thomson:

$$P = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o c^2 m}\right)^2 I_o$$

P = potencia dispersada por un electrón.
e = carga del emisor.
e_o = permitividad eléctrica del espacio.
c = velocidad de la luz.
m = masa del emisor (p.e., el electrón, puede ser el nucleo también).
Dispersión de Thomson es coherente: Existe una relación fija entre la fase del fotón incidente y la fase del fotón dispersado.

Dispersión de Thomson produce una pequeña polarización del haz, con una correspondiente perdida de intensidad.

(En la Dispersión de Compton hay un retroceso del electrón. Este proceso es incoherente).

Interacción de los rayos X con la materia

Dispersión coherente de un átomo -- el factor de dispersión atómico

$$f_a = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho_a(r) r^2 \frac{sin2\pi rs}{2\pi rs} dr = \sum_{j=1}^{Z} (p_s)_j$$

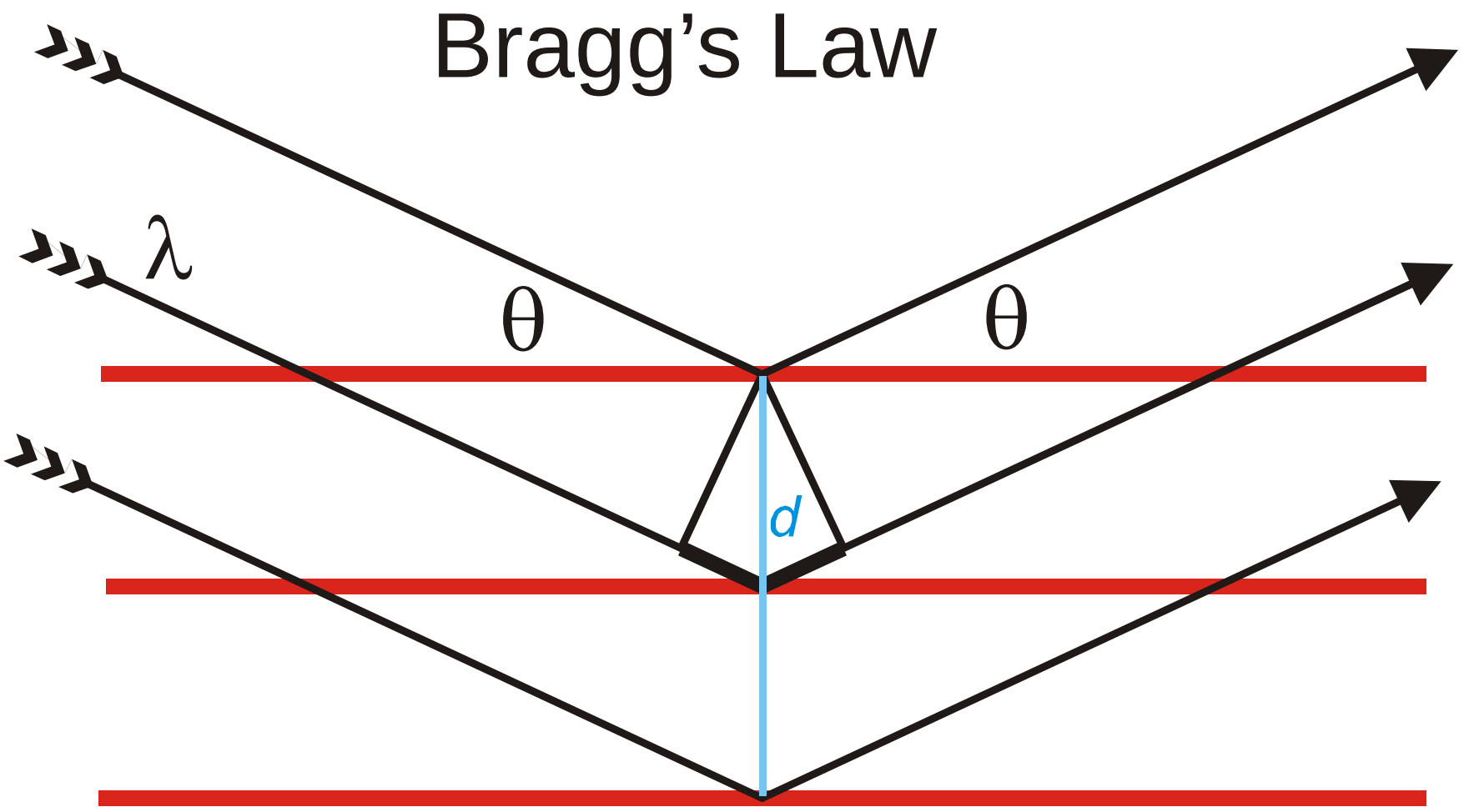
*f_a = factor de dispersión atómico para átomo **a** y vector de dispersión **s**.*

*$\rho_a(r)$ = densidad electrónica en el átomo **a** al radio **r** del centro del átomo.*

*$(p_s)_j$ = amplitud dispersada por electrón **j** para vector de dispersión **s** (relativa a la amplitud dispersada por una carga puntual en el centro del átomo).*

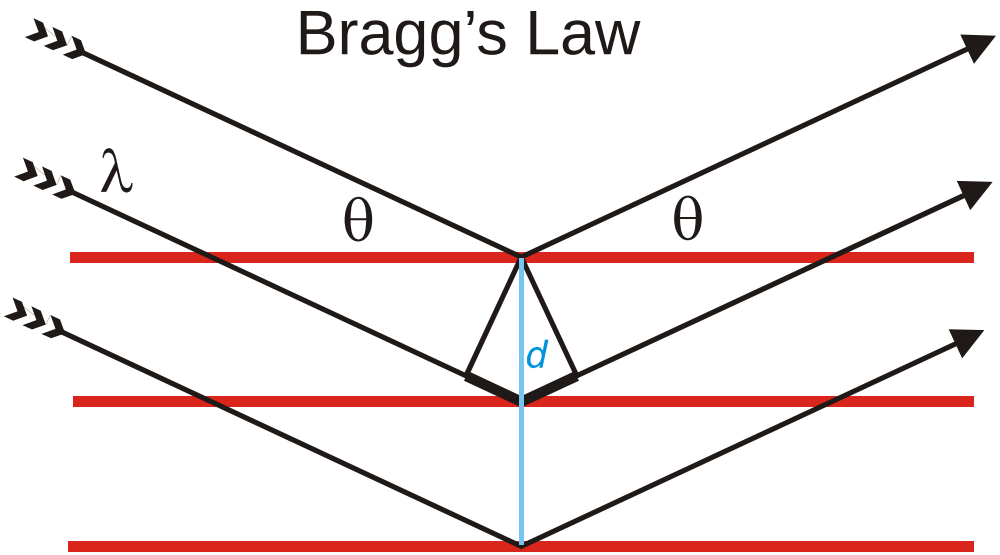
Este expresión supone que el átomo es esférico.

Ley de Bragg



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

Resolución en la difracción de monocristal



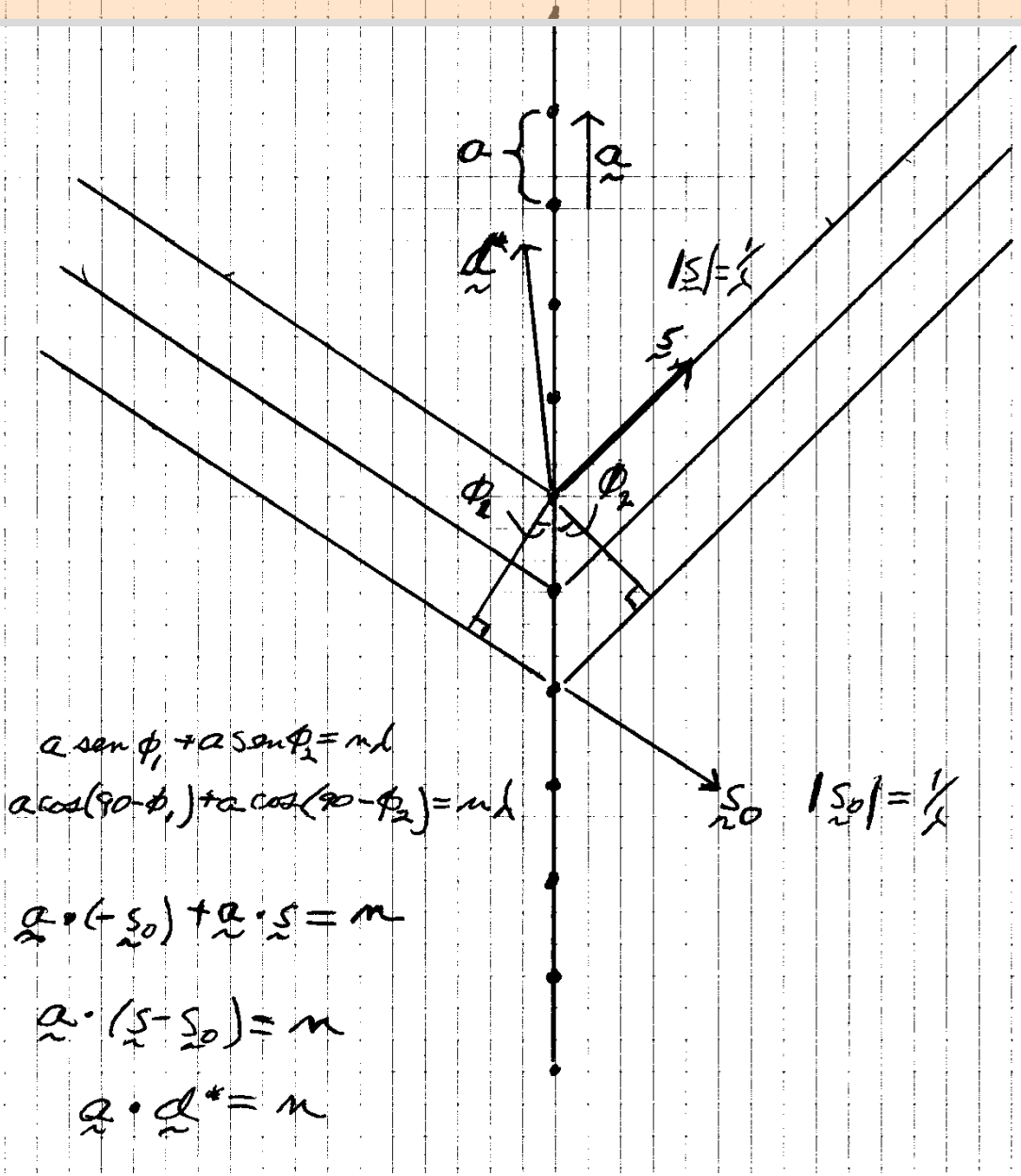
resolución

$$d_{min} = \lambda/(2sen\theta_{max})$$

$$d^*_{max} = (2sen\theta_{max})/\lambda$$

En el análisis estructural por difracción en monocristal, si los datos son completos hasta un valor máximo determinado de 2θ, la resolución de los datos, o la resolución del análisis, se define como el espaciado mínimo de planos de Bragg que corresponde a $2\theta_{max}$.

Ecuaciones de Laue



$a \operatorname{sen}\phi_1 + a \operatorname{sen}\phi_2 = n\lambda$

$a\cos(90-\phi_1) + a\cos(90-\phi_2) = n\lambda$

$\vec{a} \cdot (-\vec{S}_0) + \vec{a} \cdot \vec{S} = n$

$\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = n$

$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = n$

Red recíproca

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^*.

En la siguiente tabla las letras se refieren a los vectores de las celdas directas y recíprocas.

a·a* = 1	a·b* = 0	a·c* = 0
b·a* = 0	b·b* = 1	b·c* = 0
c·a* = 0	c·b* = 0	c·c* = 1

Red recíproca

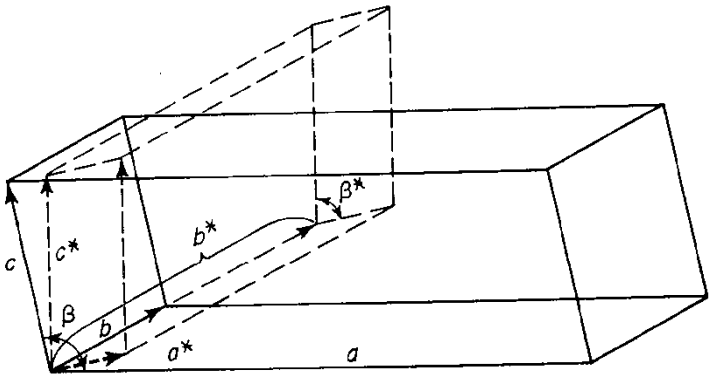
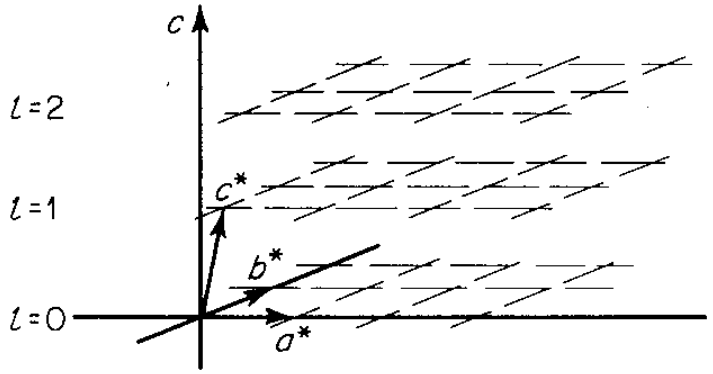
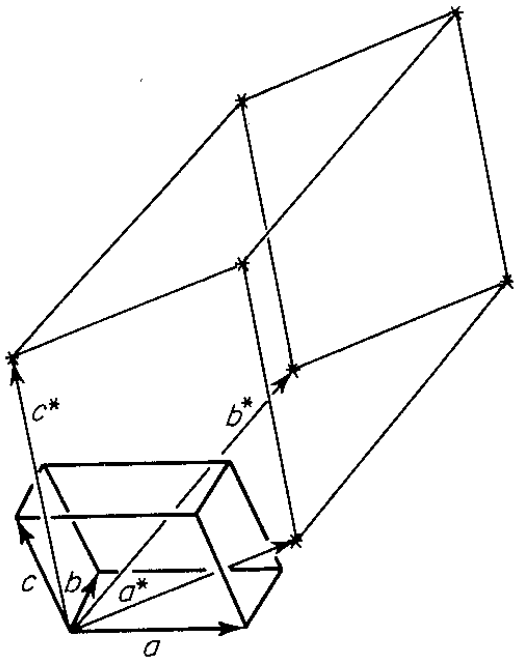


Figure 2.18. Monoclinic direct and reciprocal cells.





Red recíproca

Table 2.3 Triclinic Direct/Reciprocal Relationships

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

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} \qquad b = \frac{a^*c^* \sin \beta^*}{V^*}$$

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

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

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

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

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

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

Red recíproca

En el uso rutinario de la difracción de monocristal, cada vector de la red reciproca es una combinación lineal de los vectores base ***a*, b**** y ***c*,*** con coeficientes enteros *h, k* y ℓ.

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

$$\left|\boldsymbol{d}^{*}_{\boldsymbol{hk\ell}}\right|^{2} = \begin{pmatrix}\boldsymbol{h},\boldsymbol{k},\ell\end{pmatrix}\begin{bmatrix} \boldsymbol{a}^{*2} & \boldsymbol{a}^{*}\boldsymbol{b}^{*}\cos\boldsymbol{\gamma}^{*} & \boldsymbol{a}^{*}\boldsymbol{c}^{*}\cos\boldsymbol{\beta}^{*} \\ \boldsymbol{a}^{*}\boldsymbol{b}^{*}\cos\boldsymbol{\gamma}^{*} & \boldsymbol{b}^{*2} & \boldsymbol{b}^{*}\boldsymbol{c}^{*}\cos\boldsymbol{\alpha}^{*} \\ \boldsymbol{a}^{*}\boldsymbol{c}^{*}\cos\boldsymbol{\beta}^{*} & \boldsymbol{b}^{*}\boldsymbol{c}^{*}\cos\boldsymbol{\alpha}^{*} & \boldsymbol{c}^{*2} \end{bmatrix}\begin{pmatrix}\boldsymbol{h}\\ \boldsymbol{k}\\ \ell\end{pmatrix}$$

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

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

Red recíproca

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

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

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

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

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

Red recíproca - simplificaciónes

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

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

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:

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

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

Red recíproca - simplificaciónes

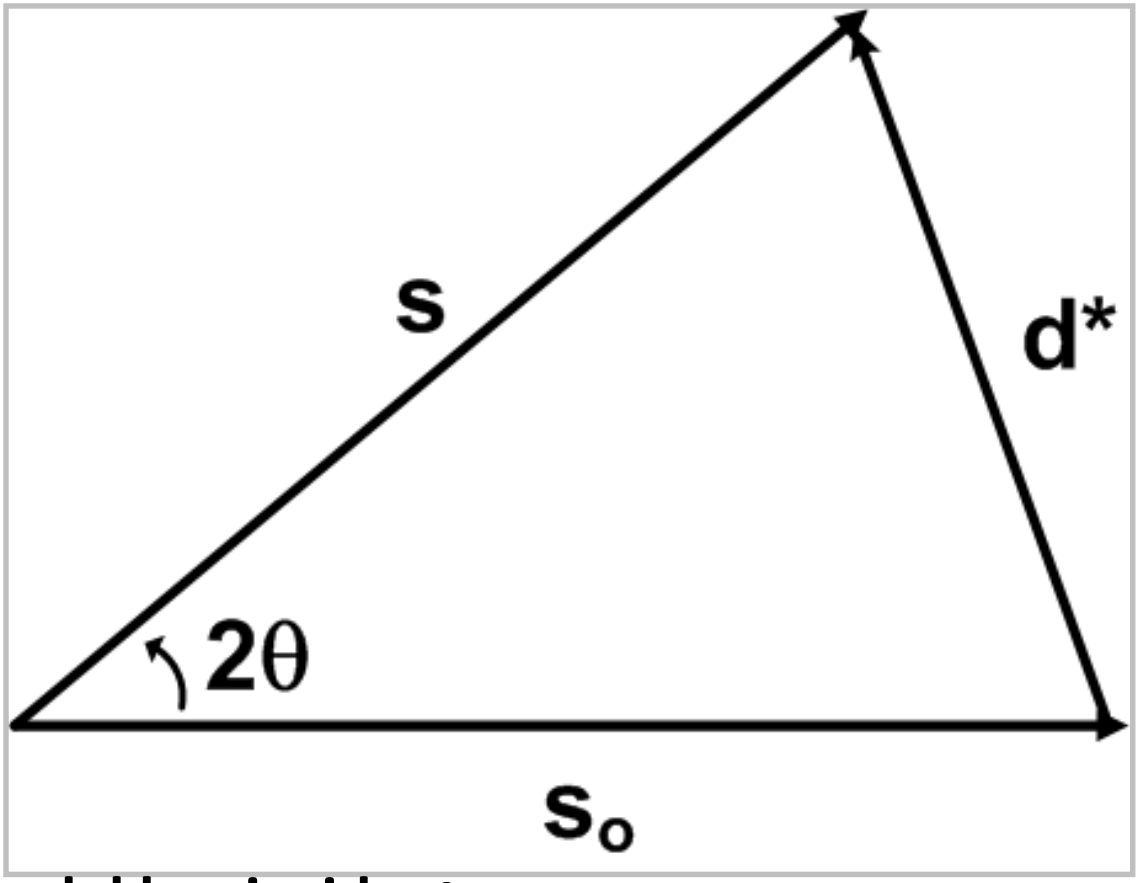
http://www.chem.sc.edu/faculty/zurloye/xrdtutorial_2013.pdf

d-spacing in different crystal systems

- Cubic: $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
- Tetragonal: $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
- Orthorhombic: $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
- Hexagonal: $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}$
- Monoclinic: $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)$
- Triclinic -

Fuente: *X-Ray Diffraction: HOW IT WORKS WHAT IT CAN AND WHAT IT CANNOT TELL US,* por Hanno zur Loye, University of South Carolina

Esfera de Ewald - Triángulo de Dispersión



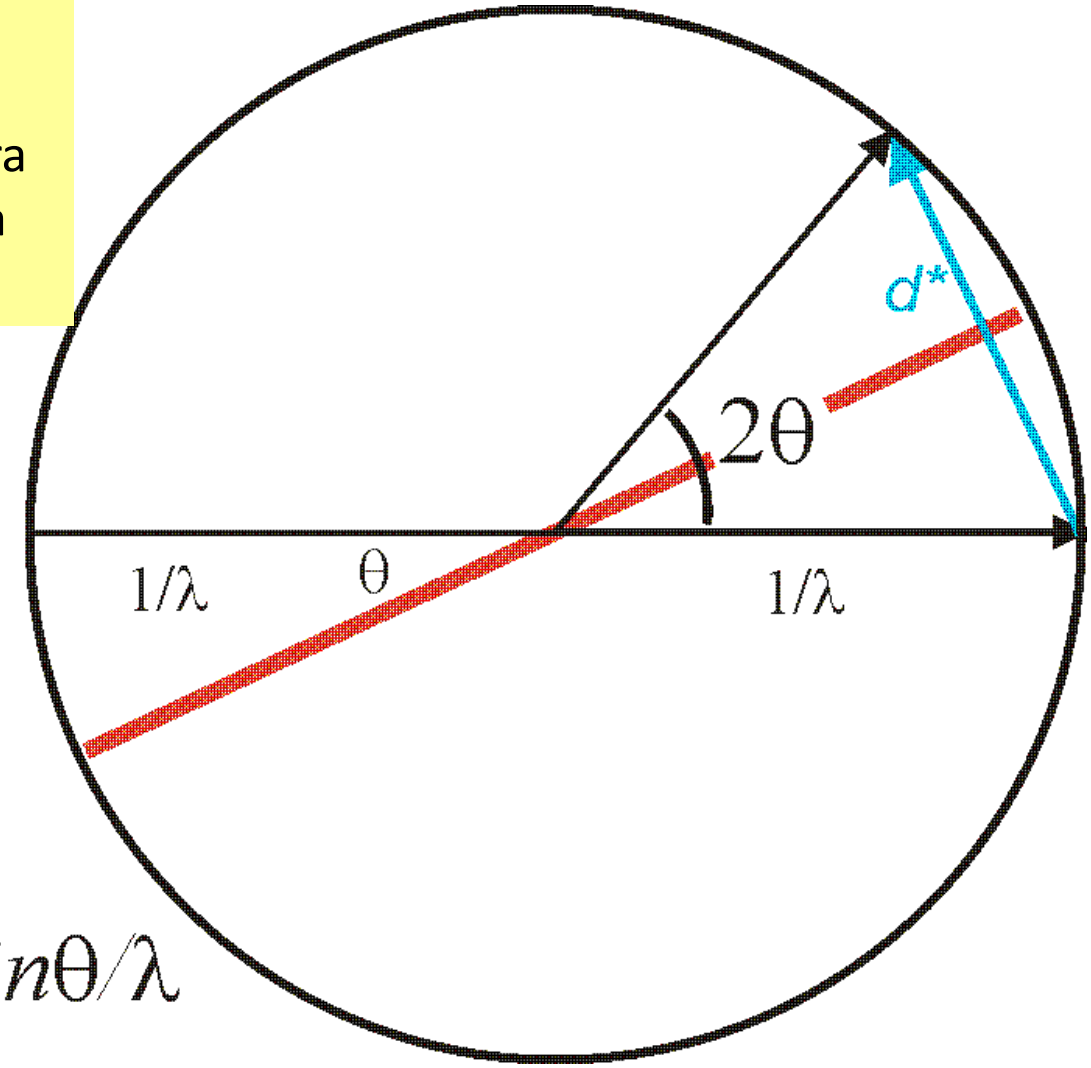
s_o -- momento del haz incidente
s -- momento del haz dispersado
d* -- vector de dispersión ("scattering vector")
2θ -- ángulo de dispersión

$$|s| = |s_o| = 1 / \lambda$$
$$|d^*| = 2\text{sen}\theta / \lambda$$

Geometricamente equivalente a la Ley de Bragg

Esfera de Ewald - Triángulo de Dispersión

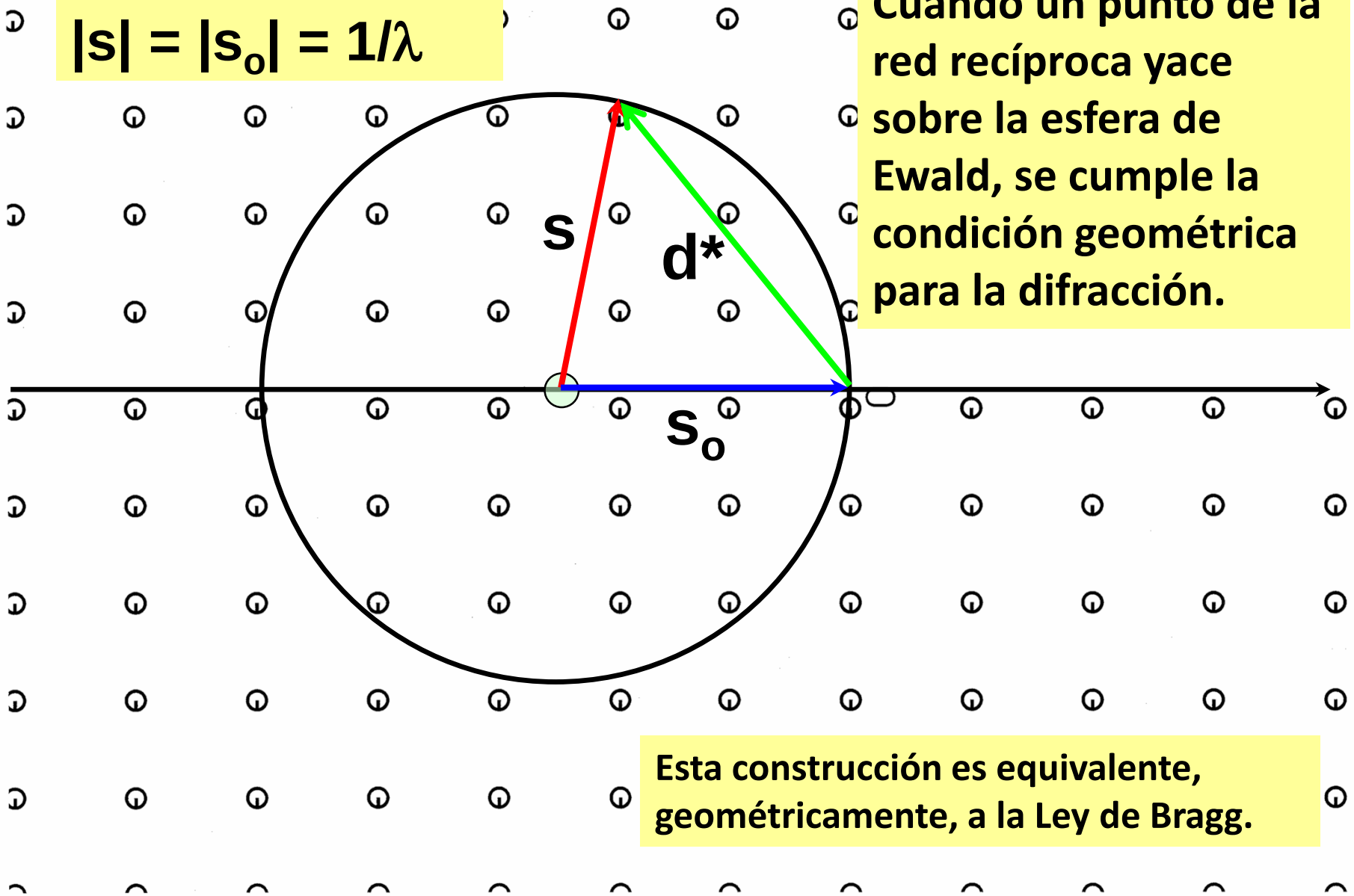
El lugar de todos los vectores de haces difractados, **s**, es una esfera – la esfera de reflexión o la esfera de Ewald.



$$d^* = 2sin\theta/\lambda$$

Esfera de Ewald

$|s| = |s_o| = 1/\lambda$



Cuando un punto de la red recíproca yace sobre la esfera de Ewald, se cumple la condición geométrica para la difracción.

Esta construcción es equivalente, geométricamente, a la Ley de Bragg.

Geometría de la difracción

Dadas las condiciones experimentales (longitud de onda, λ, de la radiación), la geometría de la difracción producida por un cristal determinado depende del tamaño y de la forma de la celda unidad del cristal y su orientación con respecto al haz incidente.

A través de las *Ecuaciónes de Laue,* las condiciones geométricas necesarias para la difracción se expresan sencillamente en términos de la *red reciproca,* que es una propiedad del cristal, y su relación con la *esfera de Ewald,* que es una propiedad de las condiciones experimentales. Cuando un punto de la red recíproca coincide con la esfera de Ewald, se produce la difracción.

La red recíproca de un cristal tiene una relación geométrica única y definitiva con el tamaño y la forma de la celda unidad.
Esta construcción es geometricamente equivalente a la Ley de Bragg.

Resumen: Origenes de la Difracción de Monocristal

La terminología se define en las diapositivas anteriores.

1. La unidad básica de dispersión en la difracción de rayos X es el electrón. La dispersión coherente se describe con el modelo de "dispersión de Thomson." El electrón es la entidad que cambia la dirección del fotón incidente. (El término *"dispersión coherente"* significa que existe una relación fija entre las fases de los haces incidente y dispersado.)

2. Dado que los electrones se hallan agrupados en átomos, nos resulta más conveniente emplear el átomo como la unidad básica de dispersión en nuestros modelos estructurales. La dispersión de un átomo se describe por su *"factor atómico de forma," (o "factor atómico de dispersión")* o *f.* Esta dispersión es, en general, continua y en la práctica común, es isótropa.

3. La difracción surge a base de la periodicidad. En el caso de la difracción de monocristal, la periodicidad es la de la malla espacial tri-dimensional, que caracterizamos por las *dimensiones de la celda unidad,* o *dimensiones de la red,* o *dimensiones reticulares* -- tres vectors **a, b, c,** que son la base de la red. Alternativamente, las dimensiones de la celda unidad se pueden describir como las magnitudes de los tres vectores base y los ángulos que forman -- *a, b, c,* α, β, γ.

Las ecuaciones de Laue plantean las condiciones necesarias para que se produzca interferencia positiva entre las ondas dispersadas por puntos sucesivos de la red:

$$\mathbf{a}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s_o}) = h$$
$$\mathbf{b}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s_o}) = k$$
$$\mathbf{c}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s_o}) = \ell$$

El conjunto de todos los *vectores de dispersion* ($\mathbf{s} - \mathbf{s_o}$) para un cristal determinado es en sí una malla (red), que se llama la *red recíproca.* Tiene su propia celda unidad, la *celda recíproca,* que se caracteriza por sus vectores base **a***, **b*** y **c***, que son sencillamente los vectores de dispersión ($\mathbf{s} - \mathbf{s_o}$) que corresponden a $h = 1$, $k = 1$ y $\ell = 1$, respectivamente.

4. Considerando solo cristales periodicamente homogéneos, todos los vectores de dispersión ($\mathbf{s} - \mathbf{s}_o$) de la red recíproca pueden ser expresados como una combinación lineal de **a***, **b*** y **c***, en la cual las coeficientes son números enteros *h*, *k* y *ℓ:*

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o) = h\,\mathbf{a}^* + k\,\mathbf{b}^* + \ell\,\mathbf{c}^*$$

El vector ($\mathbf{s} - \mathbf{s}_o$) se llama normalmente **d*** o si hacemos referencia a un vector específico de la red recíproca, $\mathbf{d}^*_{hk\ell}$ o $\mathbf{d}^*_{hk\ell}$.

N.b., el vector $\mathbf{d}^*_{hk\ell}$ de la red recíproca es perpendicular a la familia de planos de la red cristalina con indices *(hkℓ).* Asímismo, la magnitud del vector $\mathbf{d}^*_{hk\ell}$ es el recíproco del espaciado entre los planos de red *(hkℓ):*

$$|\mathbf{d}^*_{hk\ell}| = 1 / d_{hk\ell}$$

TEMA 2. Simetría cristalina. Elementos de simetría. Grupos puntuales. Clases cristalinas. Grupos espaciales. Extinciones sistemáticas. Factores de estructura. Síntesis de Fourier. Factores atómicos de forma. Factores de desplazamiento atómico. Ley de Friedel. Dispersión anómala. Función de Patterson. Medida y procesado de los datos. Factores de Lorenz y polarización. Absorción. Decaimiento Escalado y reducción. Estimación del error en la medida.

TEMA 2. Simetría cristalina. Elementos de simetría. Grupos puntuales. Clases cristalinas. Grupos espaciales. Extinciones sistemáticas. Factores de estructura. Síntesis de Fourier. Factores atómicos de forma. Factores de desplazamiento atómico. Ley de Friedel. Dispersión anómala. Función de Patterson. Medida y procesado de los datos. Factores de Lorenz y polarización. Absorción. Decaimiento Escalado y reducción. Estimación del error en la medida.

Donald E. Sands, Vectors and Tensors in Crystallography, AddisonWesley, 1982. ISBN 0-201-07147-9

Martin J. Buerger, X-Ray Crystallography, 1942. John Wiley and Sons, Inc.
ASIN: B0007H612M

D. McKie y C. McKie, Crystalline Solids, Thomas Nelson and Sons, Ltd. ISBN 0 17 761001 8, p. 56

Peter Luger, Modern X-Ray Analysis on Single Crystals, Walter de Gruyter, 1980. ISBN 3-110-068303-7.

Werner Massa, Crystal Structure Determination, Second Edition, Springer, 1999. ISBN 3-540-20644-2. Traducción por Robert O. Gould.

George H. Stout y Lyle H. Jensen, X-ray Structure Determination: A Practical Guide, Macmillan Publishing Co., Inc. 1968.

Simetría cristalina

Empleamos la simetría en análisis estructural por varias razones:

- La simetría es una propiedad fundamental del estado cristalino.
- La descripción de un cristal (y de muchas moléculas) es incompleta sin una descripción de su simetría.
- El uso de la simería permite la deconstrucción de la estructura cristalina en componentes manejables.
- El uso de la simetría es necesario en varias etapas del análisis, como en la corrección de absorción por el método multi-scan y en el refino de los parámetros estructurales por mínimos cuadrados.
- El uso de la simetría facilita varias tareas como por ejemplo la descripción del empaquetamiento de las moléculas en un cristal.

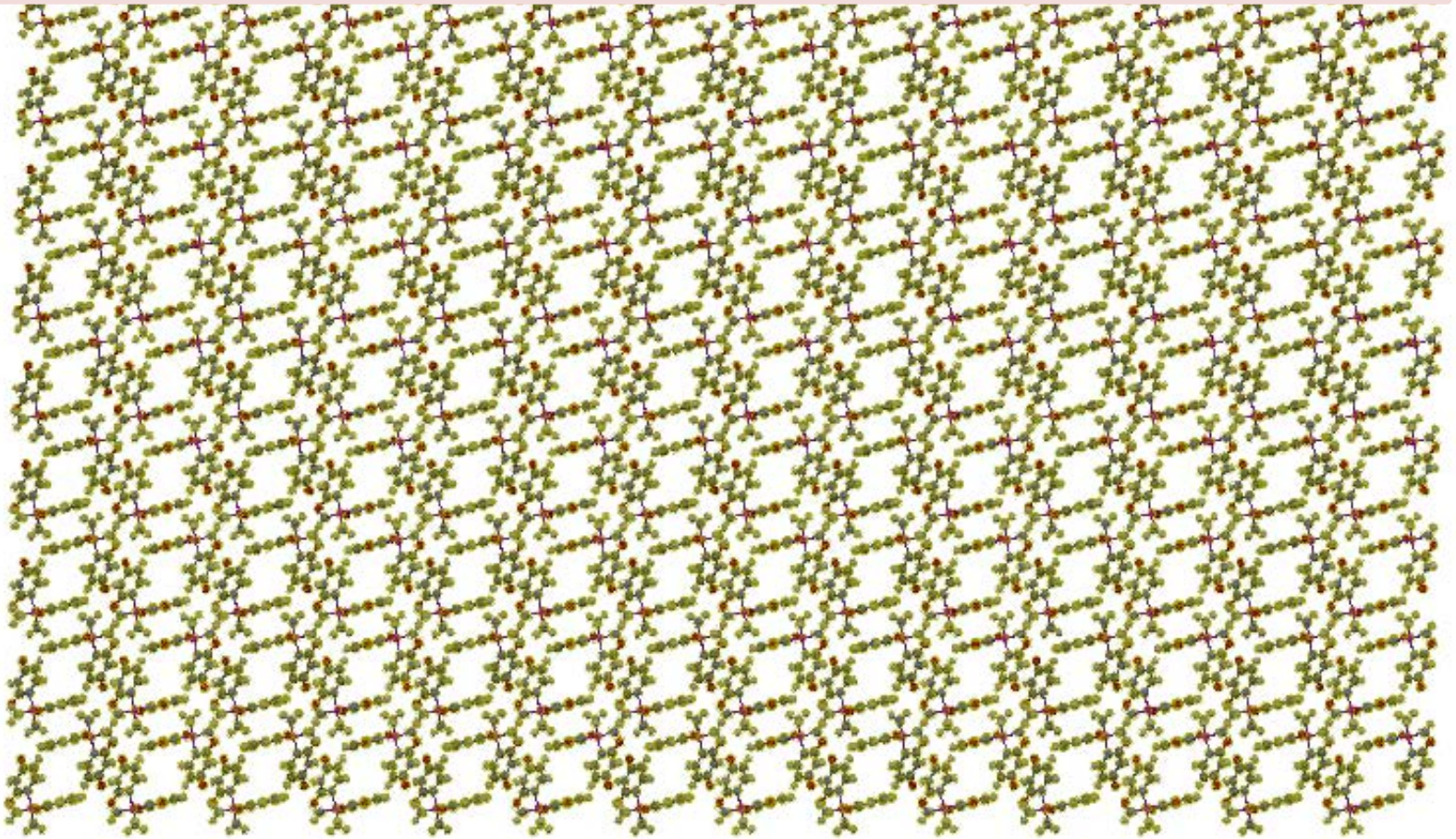
Simetría cristalina

La simetría cristalográfica es una ámplia área de conocimiento.
Para poder emplear los conceptos de la simetría cristalográfica, es importante entender unos asuntos diversos:
-- Qué es la simetría, en términos generales.
-- Cuales operaciones de simetría pueden existir en sólidos cristalinos.
-- Cuales combinaciones de elementos de simetría pueden existir en sólidos cristalinos.
-- Simetrías propias e impropias.
-- Simetrías puntuales y traslacionales.
-- “Interacciones” entre elementos de simetría.
-- Grupos de simetría.
-- Los símbolos gráficos que representan los elementos de simetría.
-- La simbología textual que representa elementos de simetría, operadores y coordenadas.
-- Representaciónes matriciales y vectoriales de operadores de simetría.
-- Las *Tablas Internacionales de Cristalografía.* *International Tables for Crystallography.* Representaciones de los grupos espaciales.
-- Representación y manejo de elementos de simetría, en ordenadores.

-- “La Dirección Cristalográfica” "The Addressable Point"
-- La tabla de los grupos puntuales y las relaciones isogonales.

duplicada

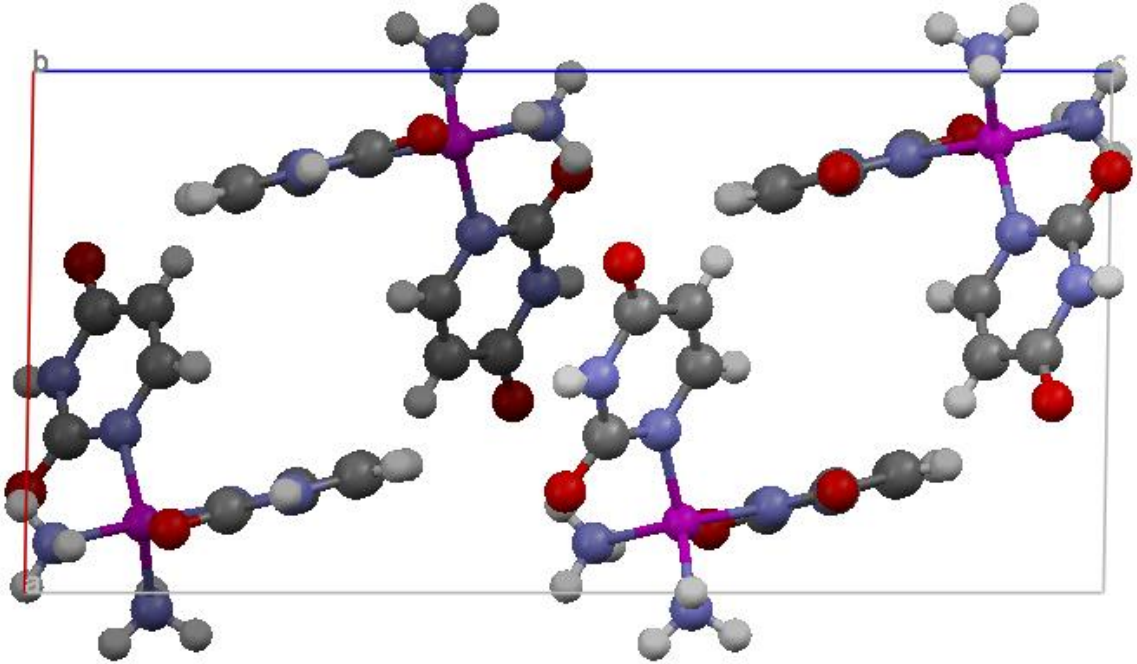
Esta es una estructura cristalina sencilla. Para entenderla, claramente tendremos que deconstruirla en componentes descriptivos manejables. Empezamos con una división conceptual del cristal en (1) el contenido de una celda unidad y (2) las traslaciones reticulares que relacionan sucesivas celdas.



La deconstruccción de la estructura cristalina

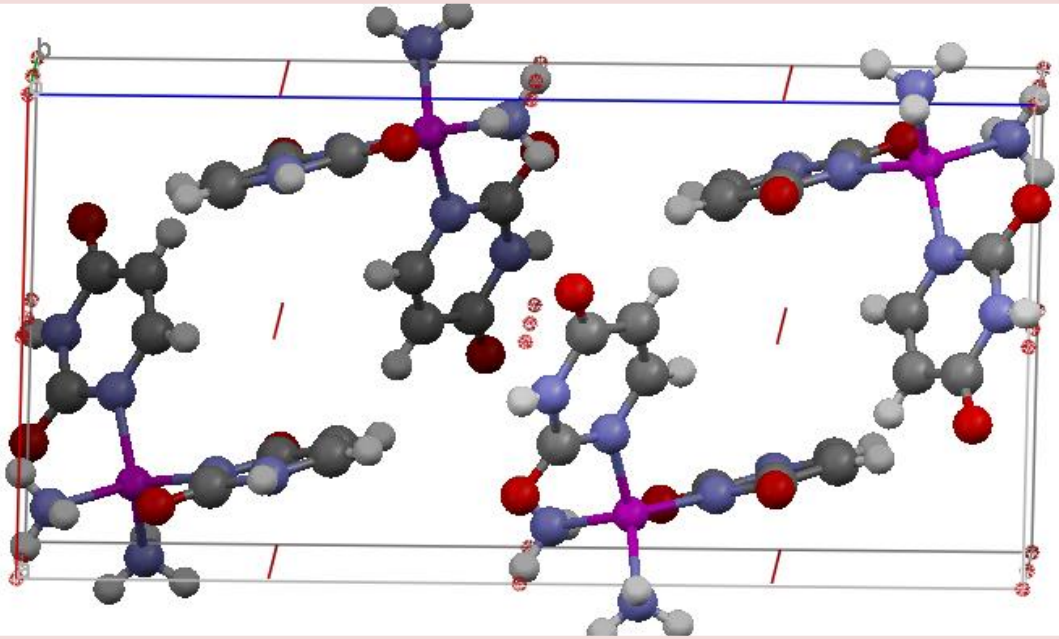
duplicada

Esto es el patrón básico – la celda unidad – que se repite por traslación en tres dimensiones para formar el cristal. La celda se delimita por un paralelepípedo que sirve también para representar las traslaciones de la red.
En este caso el contenido de una celda unidad consiste en cuatro moléculas idénticas.



duplicada

Además existen relaciones de simetría entre las cuatro moléculas de la celda unidad. Así, nuestra descripción del cristal consiste en (1) las coordenadas de los átomos de una molécula; (2) las operaciones de simetría que relacionan esta molécula con todas las demás moléculas de la misma celda unidad; y (3) los parámetros de la red que relacionan una celda unidad a las demás.



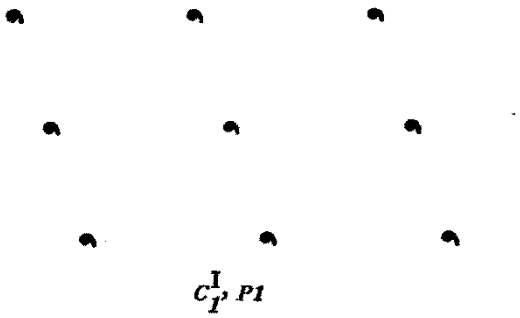
No es necesario que la unidad estructural básica, “la parte asimétrica” o “la unidad asimétrica,” consiste en exactamente una molécula. Puede consistir en más de una molécula, o si la molécula reside sobre un elemento de simetría, la parte asimétrica puede consistir en una fracción de una molécula. La parte asimétrica es la parte única que esta relacionada con el resto del contenido de una celda por los elementos de simetría del grupo espacial.

Elementos de simetría

P. Cuales elementos de simetría pueden existir en una red cristalina?
R. Sobre una red cristalina pueden funcionar elementos de simetría de ordenes 1, 2, 3, 4 y 6. Estos elementos de simetría pueden ser propios o impropios.
La presencia de la simetría se refleja en limitaciones sobre la forma de la celda unidad, que permite una clasificación de los cristales en sistemas cristalinos.

Elementos de simetría

Eje unitario



xyz → *xyz*

Eje binario, por ejemplo paralelo al eje ***b*** de la celda unidad: *x,y,z* → *-x,y,-z*

Centro de simetría: *x,y,z,* → *-x,-y,-z*

representación matricial

$$\begin{bmatrix} -x \\ y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Representación matricial de operaciones de simetría

3 ⟸ símbolo

$$\begin{bmatrix} -y \\ x-y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

2(y)

$$\begin{bmatrix} -x \\ y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

6

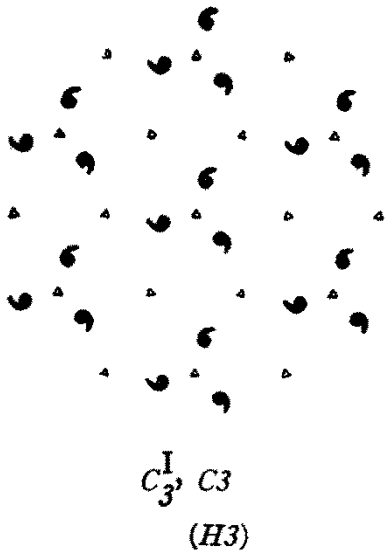
$$\begin{bmatrix} x-y \\ x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

4

$$\begin{bmatrix} -y \\ x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Elementos de simetría

Eje ternario

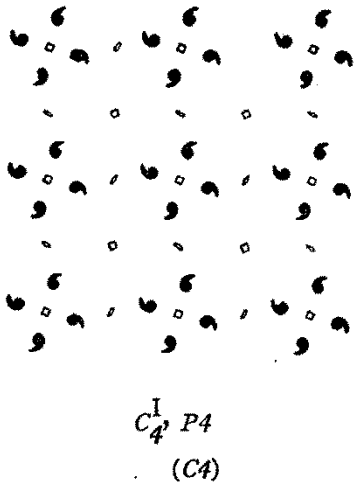


$x,y,z \rightarrow -y, x-y, z$

$\rightarrow y-x, -x, z$

$$\begin{bmatrix} -y \\ x-y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Eje cuaternario



$x,y,z \rightarrow -y, x, z$

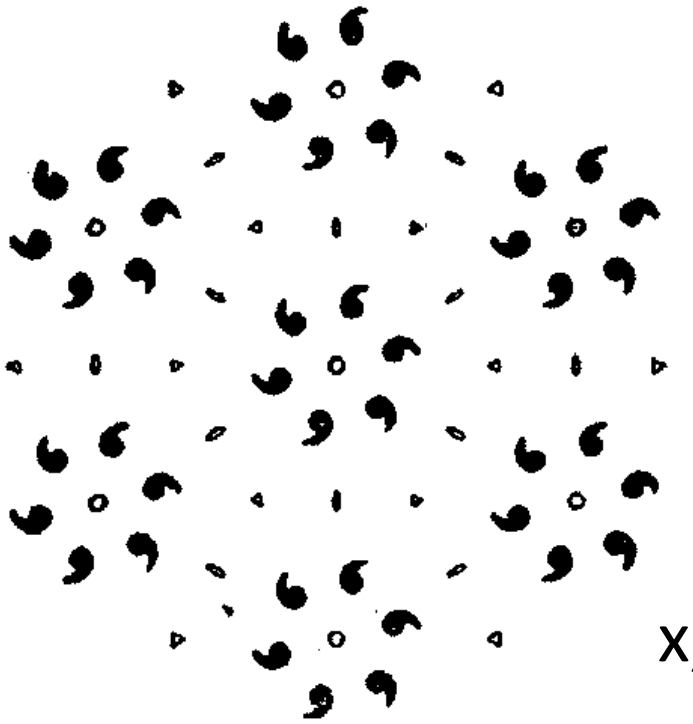
$\rightarrow -x, -y, z$

$\rightarrow y, -x, z$

$$\begin{bmatrix} -y \\ x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Elementos de simetría

Eje senario



$$\begin{bmatrix} x-y \\ x \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

C_6^{I}, $C6$

$(H6)$

x,y,z → x-y, x, z

→ *-y, x-y, z*

→ *-x, -y, z*

→ *y-x, -x, z*

→ *y, y-x, z*

Elementos de simetría

Los ejes de pura rotación – solo rotación - en conjunto, se llaman elementos de simetría **propios**.

Existe una segunda categoría de elementos de simetría, los de roto-inversión, que se llaman en conjunto elementos de simetría **impropios**. Su símbolo es $\bar{n}$.
Su operación consiste en rotación según el orden del eje, seguida por inversión en el origen.
Así, un "eje" impropio de orden 1 es equivalente a inversión en el origen. Se simboliza $\bar{1}$.
Un "eje" impropio de orden 2 es un plano de simetría perpendicular al eje. Su símbolo es $\bar{2}$, o mejor, m.

Elementos de simetría

Así, un "eje" impropio de orden 1 es equivalente a inversión en el origen. Se simboliza $\bar{1}$.

Un "eje" impropio de orden 2 es un plano de simetría perpendicular al eje. Su símbolo es $\bar{2}$, o mejor, ***m***.

$$\begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$\bar{1}$, *centro de inversión*
determinante negativo

$\bar{2}$, *paralelo al eje y, o mejor,* ***m*** *(plano de simetría), perpendicular al eje y.*

$$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

⟸ determinante negativo

Elementos de simetría

Un elemento de simetría propio es un eje de rotación.
El determinante de la matriz que representa la operación de un elemento de simetría propio es positivo.

Un elemento de simetría impropio es un eje de roto-inversión.
Puede ser un punto (centro de inversión, $\overline{\mathbf{1}}$), un plano de simetría $\overline{\mathbf{2}}$ o mejor ***m***, o un elemento de simetría general de roto-inversión $\overline{\mathbf{4}}$.
En la cristalografía la dirección cristalográfica que se asocia con un plano de simetría es la dirección perpendicular al plano.
El determinante de la matriz que representa una operación de simetría impropio es negativo.

Elementos de simetría

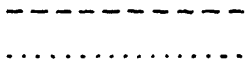
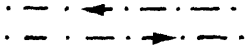
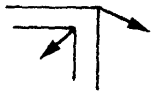
P. Cuales elementos de simetría pueden existir en una red cristalina?

R. Sobre una red cristalina pueden funcionar elementos de simetría de ordenes 1, 2, 3, 4 y 6. Estos elementos de simetría pueden ser propios o impropios, o propio + impropio a la misma vez.

La presencia de la simetría se refleja en limitaciones sobre la forma de la celda unidad, que permite una clasificación de los cristales en sistemas cristalinos.

Elementos de simetría

Table 2.3. Standard symbols for symmetry elements of space groups

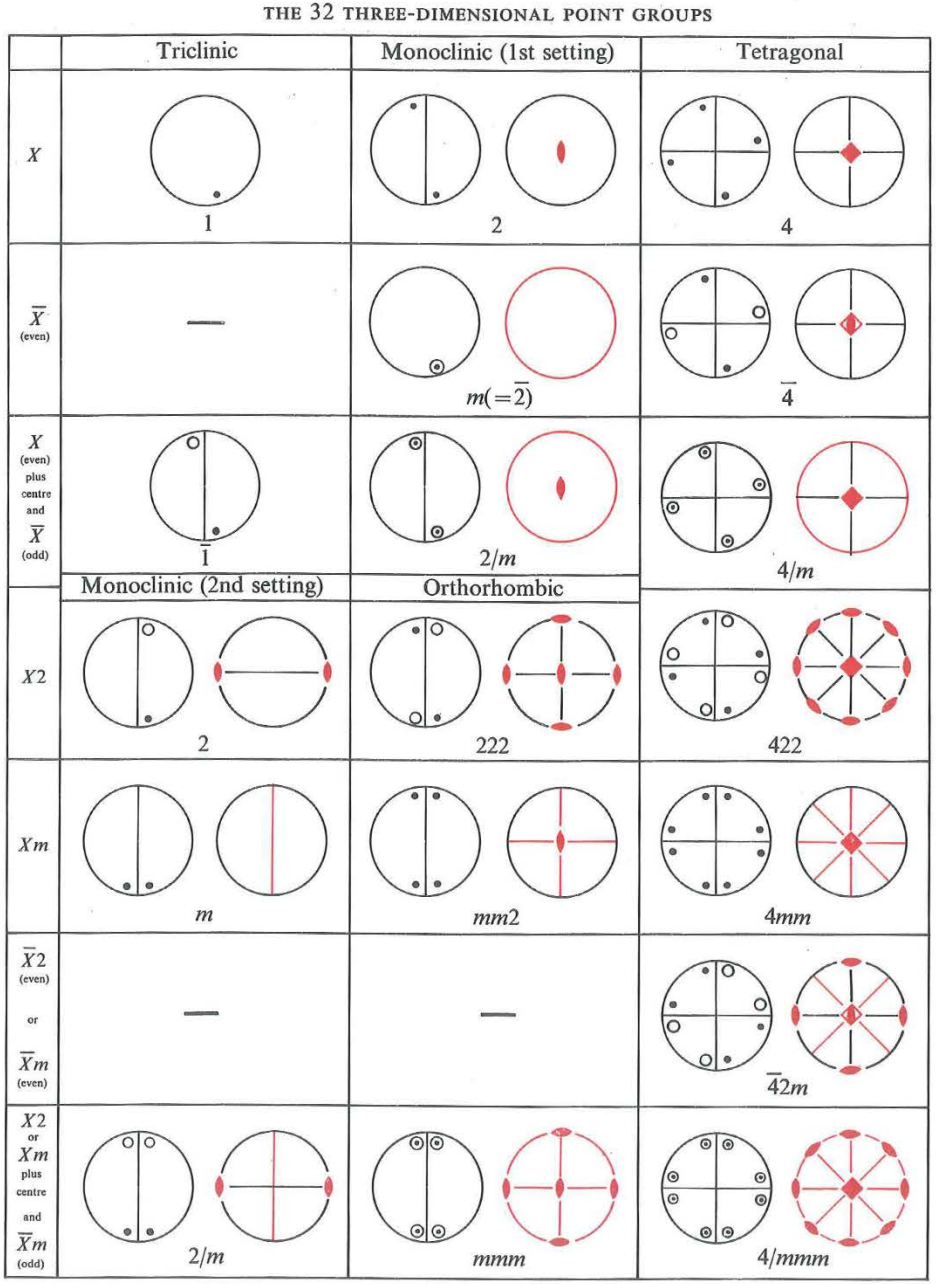
Symmetry element	Symbol	Graphical symbol: Normal to projection plane	Graphical symbol: Parallel to projection plane
Reflection (mirror) plane	m		
Axial glide plane	a, b, c		
Diagonal glide plane	n		
"Diamond" glide plane	d		
Center of inversion	$\bar{1}$		
Rotation axis	2, 3, 4, 6		
Rotatory-inversion axis	$\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$		
Screw axis	2_1 3_1, 3_2 4_1, 4_2, 4_3 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5		

Elementos de simetría

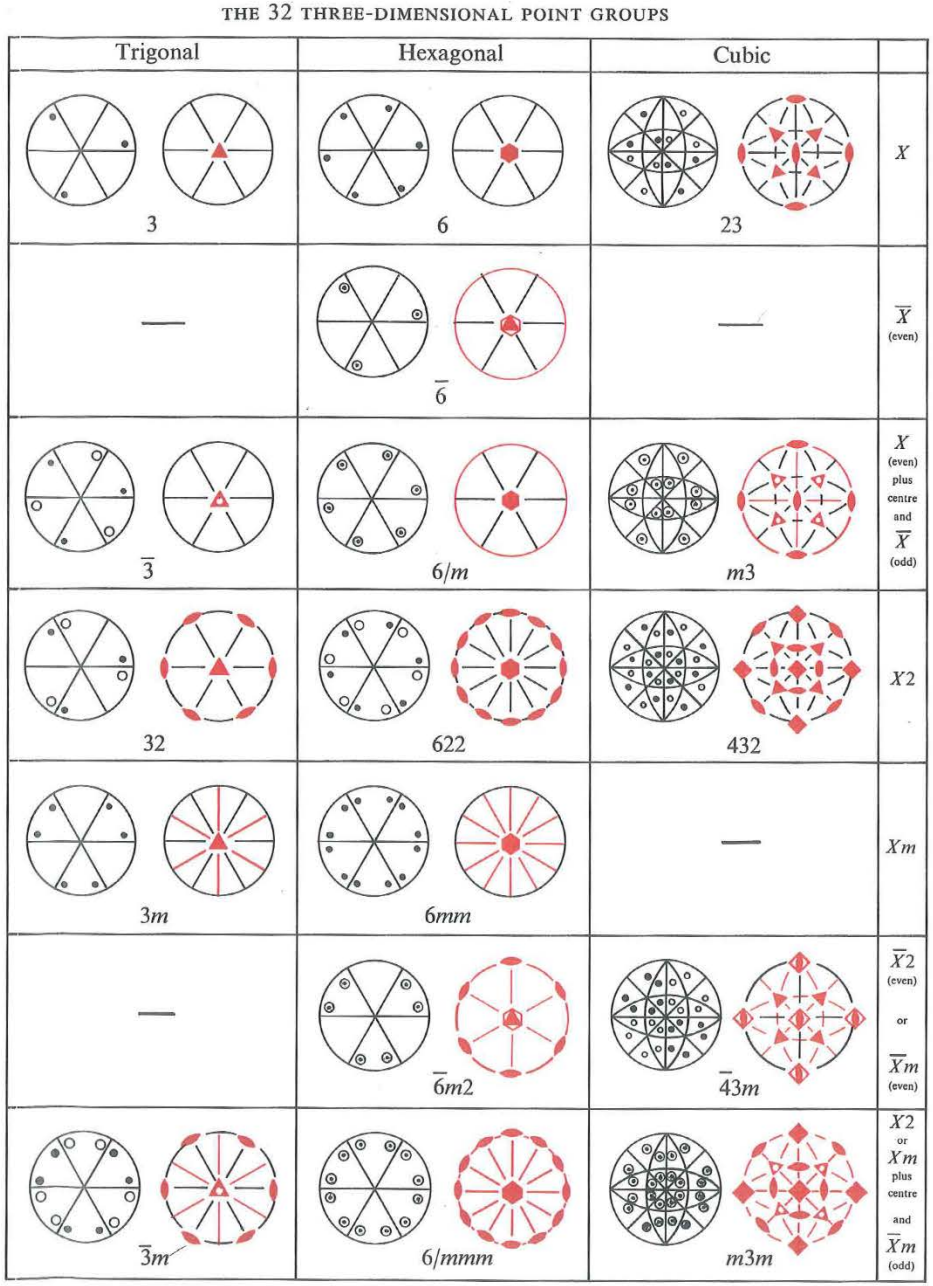
P. Cuales son las combinaciones de elementos de simetría pueden existir en una red cristalina?
R. Sobre una red cristalina pueden existir seis combinaciones de elementos de simetría.
222 (d_2 en el sistema Schoenflies), tres ejes binarios, mutuamente perpendiculares.
422 (d_4)
322 (d_3)
622 (d_6)
23 (T)
432 (O)

Los ejes de simetría en estos grupos pueden ser, individualmente, propios, impropios, o propio + impropio. Este hecho nos da estas seis combinaciones y sus variantes con ejes impropios, propio + impropio.

Grupos puntuales



Stereograms of poles of general equivalent directions, and symmetry



elements of each of the 32 point groups (z-axis normal to the paper in all drawings)

Clases cristalinas

"De un sólido cristalino que muestra la simetría de un grupo puntual determinado, se dice que pertenece a la clase cristalina correspondiente, que tiene el mismo símbolo que el grupo puntual."

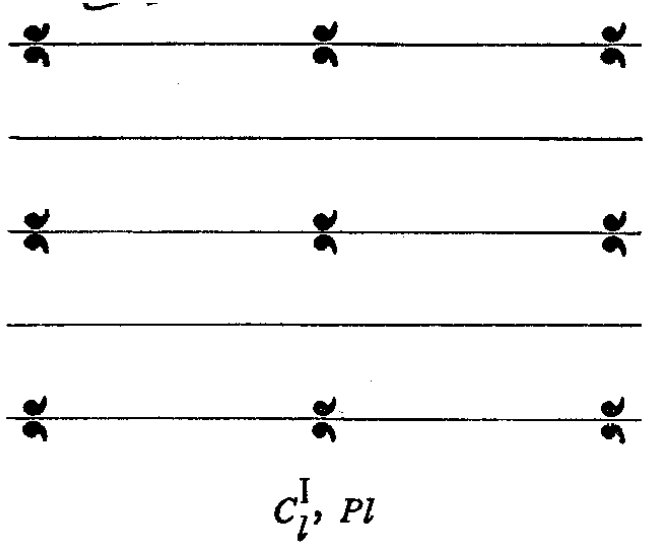
…

"Una clase cristalina es el grupo de sustancias que muestran la simetría del grupo puntual característica de la clase. El término 'clase cristalina' se usa frecuentemente, equivocadamente como sinónimo de 'grupo puntual.' La distinción, que puede parecer pedante a primera vista, es útil en la practica."

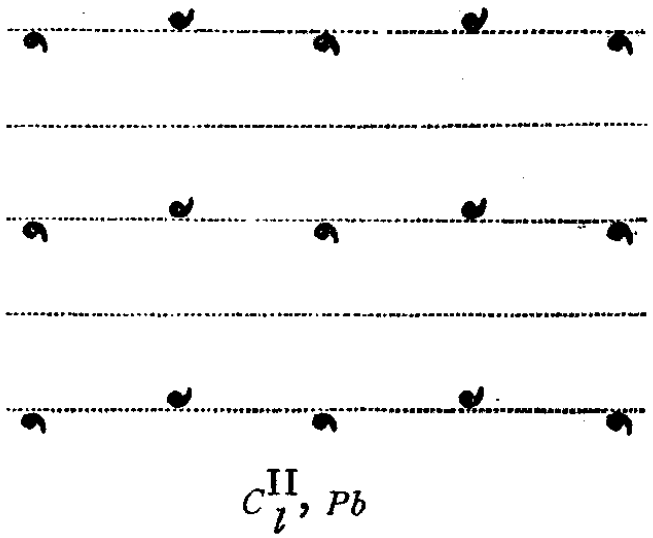
-- D. McKie y C. McKie, Crystalline Solids, Thomas Nelson and Sons, Ltd. ISBN 0 17 761001 8, p. 56.

Simetría espacial

Mientras la operación de un elemento de simetría puntual deja al menos un punto sin desplazarse, un elemento de simetría espacial incluye traslación y consecuentemente ningún punto del objeto que posee el elemento de simetría espacial queda sin desplazarse.

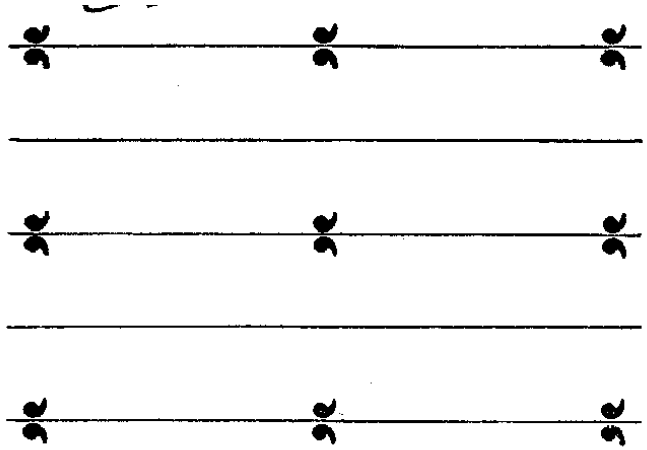


plano de simetría

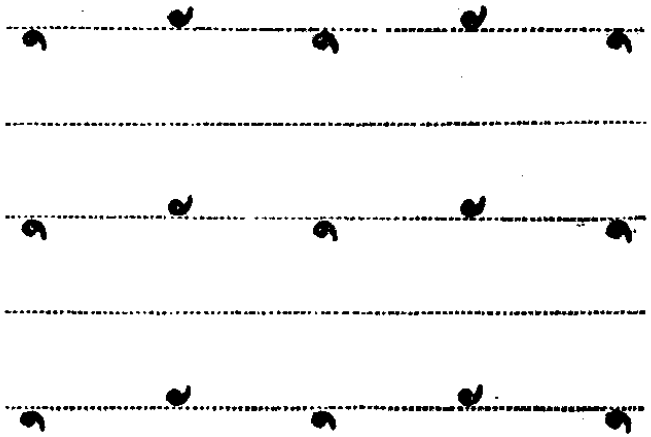


plano deslizador

Simetría espacial



C_l^{I}, Pl



C_l^{II}, Pb

plano de simetría

$$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

plano de deslizamiento

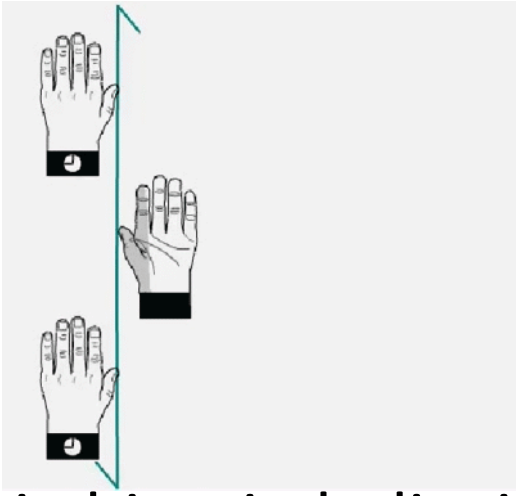
p.e., plano perpendicular al eje *b*, desplazamiento paralelo al eje *c*.

$$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ z+1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Simetría espacial

eje binario

$$\begin{bmatrix} -x \\ y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

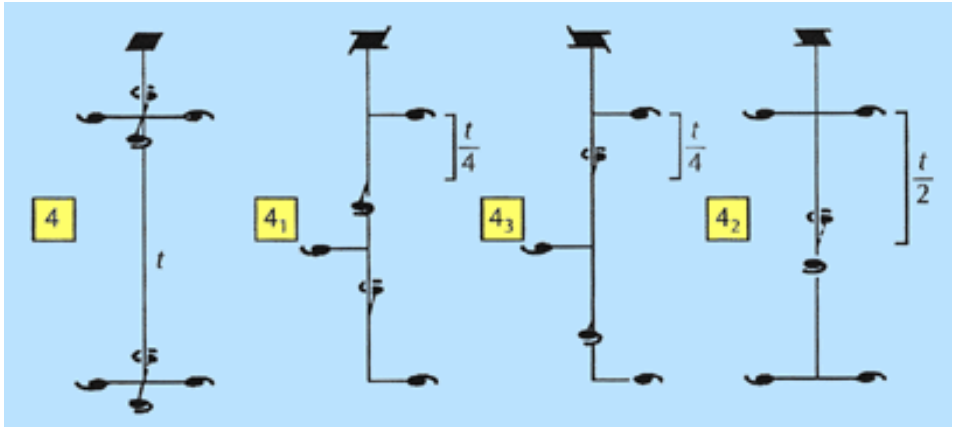


eje binario helicoidal
"eje de tornillo"

p.e., paralelo al eje *b*.

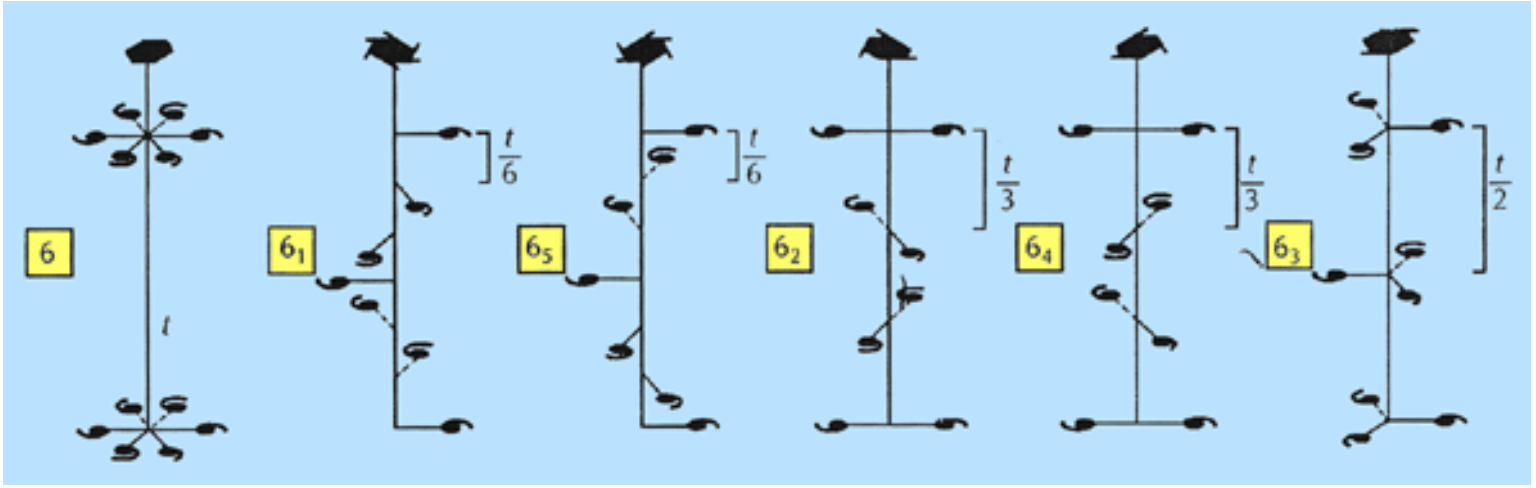
$$\begin{bmatrix} -x \\ y + 1/2 \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Simetría espacial



eje cuaternario helicoidal

http://www.uned.es/cristamine/cristal/imagenes/16ejes4.gif

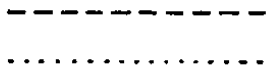
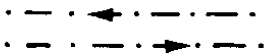


eje senario helicoidal

http://www.uned.es/cristamine/cristal/imagenes/16ejes6.gif

Simetría cristalográfica - simbología

Table 2.3. Standard symbols for symmetry elements of space groups

Symmetry element	Symbol	Graphical symbol: Normal to projection plane	Graphical symbol: Parallel to projection plane
Reflection (mirror) plane	m		
Axial glide plane	a, b, c		
Diagonal glide plane	n		
"Diamond" glide plane	d		
Center of inversion	$\bar{1}$		
Rotation axis	2, 3, 4, 6		
Rotatory-inversion axis	$\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$		
Screw axis	2_1 $3_1, 3_2$ $4_1, 4_2, 4_3$ $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		

J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules.* Cornell University Press, 1979. ISBN 0-8014-1115-7.

Grupos espaciales

El término ‘grupo espacial’ tiene significados diferentes en contextos distintos. En el contexto más amplio, en la matemática, tiene una definición rigorosa.

Tal y como lo empleamos en el análisis por difracción, un grupo espacial es el conjunto de elementos de simetría que relacionan una parte asimétrica de una estructura cristalina (la parte asimétrica de referencia) con todas las partes asimétricas de una celda unidad.

Con esta definición, el grupo espacial incluye la operación de simetría que relaciona la parte asimétrica de referencia consigo mismo. Esta operación unitaria se describe como *xyz,* o *x,y,z,* y se representa con la matriz unitaria.

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Grupos espaciales

Los grupos espaciales, en su uso en la análisis estructural por métodos de difracción, son los grupos de elementos de simetría que se encuentran en los cristales periódicamente homogéneos en tres dimensiones. (Más adelante veremos unas extensiones con mayor dimensionalidad.)
Con este planteamiento:
Hay 230 grupos espaciales. Once de ellos son imágenes especulares de otros once.
Un grupo espacial puede poseer elementos de simetría puntuales, espaciales o ambos.
Solo puntuales: 73 grupos simmórficos
Un grupo espacial puede poseer elementos de simetría propios, impropios o ambos.
Solo propios: 65 grupos Sohncke

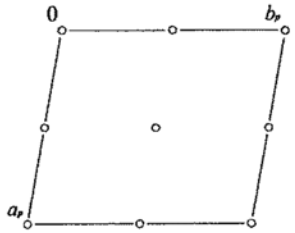
Las *Tablas Internacionales de Cristalografía,* o *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry,* corrected reprint of the fifth edition, April 2005, ISBN 978-0-470-68908-0
es la referencia definitiva sobre los grupos espaciales.
Disponible on-line e impreso.

Grupos espaciales – *Tablas Int.*, primera página

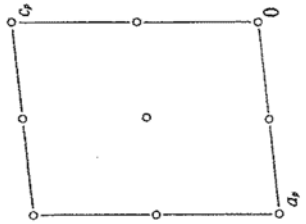
1 $P\bar{1}$ 3 C_i^1 5 $\bar{1}$ 6 Triclinic

2 No. 2 4 $P\bar{1}$ Patterson symmetry $P\bar{1}$

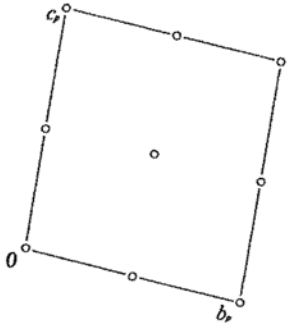
7



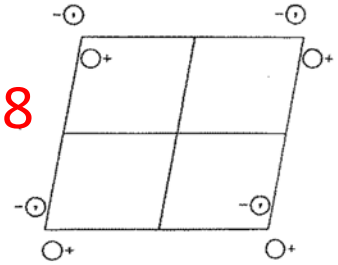
7



7



8



Drawings for type II cell. Proper cell reduction (Section 9.3) gives either a type I (α, β, γ acute) or a type II (α, β, γ non-acute) cell.

Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \le x \le \frac{1}{2}$; $0 \le y \le 1$; $0 \le z \le 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $\bar{1}$ 0,0,0

1) Nombre común (símbolo H-M)
2) Número ordinal
3) Símbolo Schoenflies
4) Nombre completo (símbolo H-M)
5) Clase cristalina
6) Sistema cristalino
7) Proyecciones mostrando los elementos de simetría
8) Proyección mostrando los efectos de los elementos de simetría sobre un objeto en posición general. La comilla representa un objeto invertido.

HM: Hermann-Mauguin

Grupos espaciales – *Tablas Int.*, segunda página

CONTINUED 2 No. 2 1 $P\bar{1}$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates	Reflection conditions
2	i	1	(1) x,y,z (2) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ 9	General: no conditions
				Special: no extra conditions
1	h	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	
1	g	$\bar{1}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	
1	f	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	
1	e	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	
1	d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$	
1	c	$\bar{1}$	$0,\frac{1}{2},0$	
1	b	$\bar{1}$	$0,0,\frac{1}{2}$	
1	a	$\bar{1}$	$0,0,0$	

10

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,2$
$\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a}_p$ $\boldsymbol{b}' = \boldsymbol{b}_p$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $p\,2$
$\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{b}_p$ $\boldsymbol{b}' = \boldsymbol{c}_p$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $p\,2$
$\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{c}_p$ $\boldsymbol{b}' = \boldsymbol{a}_p$
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$P\,1$ 1

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2]$P\,\bar{1}$ ($\boldsymbol{a}' = 2\boldsymbol{a}$ or $\boldsymbol{b}' = 2\boldsymbol{b}$ or $\boldsymbol{c}' = 2\boldsymbol{c}$ or $\boldsymbol{b}' = \boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}, \boldsymbol{c}' = -\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}$ or $\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a}-\boldsymbol{c}, \boldsymbol{c}' = \boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}$ or $\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}, \boldsymbol{b}' = -\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$ or $\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}, \boldsymbol{b}' = \boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}, \boldsymbol{c}' = \boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]$P\,2/m$; [2]$P\,2_1/m$; [2]$C\,2/m$; [2]$P\,2/c$; [2]$P\,2_1/c$; [2]$C\,2/c$; [3]$P\,\bar{3}$; [3]$R\,\bar{3}$

II none

1) Nombre común (símbolo H-M)
2) Número ordinal

9) Posiciónes generales (“general equivalent positions”)
10) Posiciones especiales (“special equivalent positions,” o SEP)

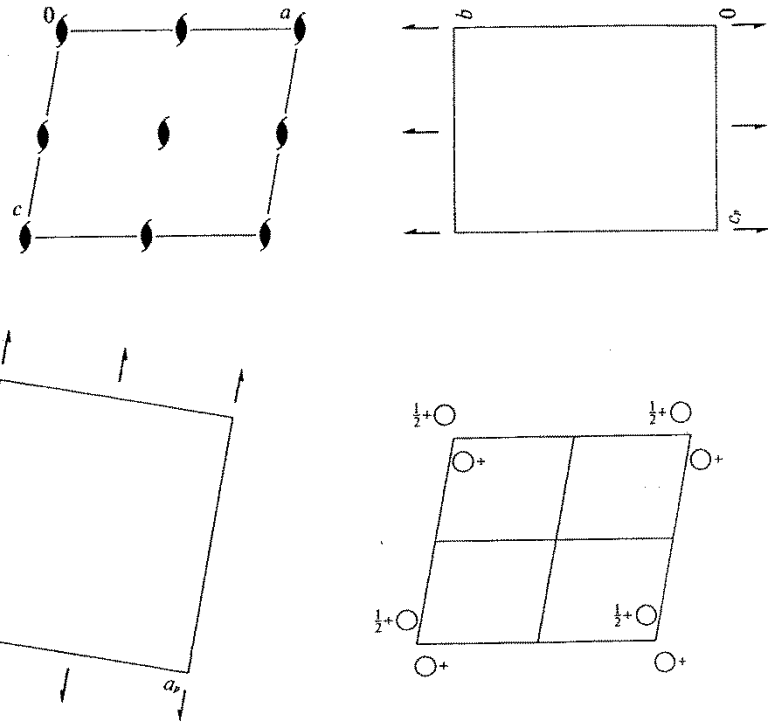
HM: Hermann-Mauguin

Grupos espaciales – $P2_1$

$P\,2_1$ C_2^2 2 Monoclinic

No. 4 $P\,1\,2_1\,1$ Patterson symmetry $P\,1\,2/m\,1$

UNIQUE AXIS b



Origin on 2_1

Asymmetric unit $0\leq x\leq 1;\quad 0\leq y\leq 1;\quad 0\leq z\leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $2(0,\frac{1}{2},0)$ $0,y,0$

Grupos espaciales – $P2_1$

CONTINUED No. 4 $P\,2_1$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
		General:
2 a 1	(1) x,y,z (2) $\bar{x},y+\frac{1}{2},\bar{z}$	$0k0$: $k=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,1g\,1$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}_p$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $p\,1\,1g$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}_p$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $p\,2$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{a}$
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$P\,1$ 1

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]$P\,1\,2_1\,1$ $(\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b})(P\,2_1)$; [2]$P\,1\,2_1\,1$ $(\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{c}$ or $\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}$ or $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c},\boldsymbol{c}'=-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})(P\,2_1)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]$P\,2_1/m$; [2]$P\,2_1/c$; [2]$P\,2\,2\,2_1$; [2]$P\,2_1\,2_1\,2$; [2]$P\,2_1\,2_1\,2_1$; [2]$C\,2\,2\,2_1$; [2]$P\,m\,c\,2_1$; [2]$P\,c\,a\,2_1$; [2]$P\,m\,n\,2_1$; [2]$P\,n\,a\,2_1$; [2]$C\,m\,c\,2_1$; [2]$P\,4_1$; [2]$P\,4_3$; [3]$P\,6_1$; [3]$P\,6_5$; [3]$P\,6_3$

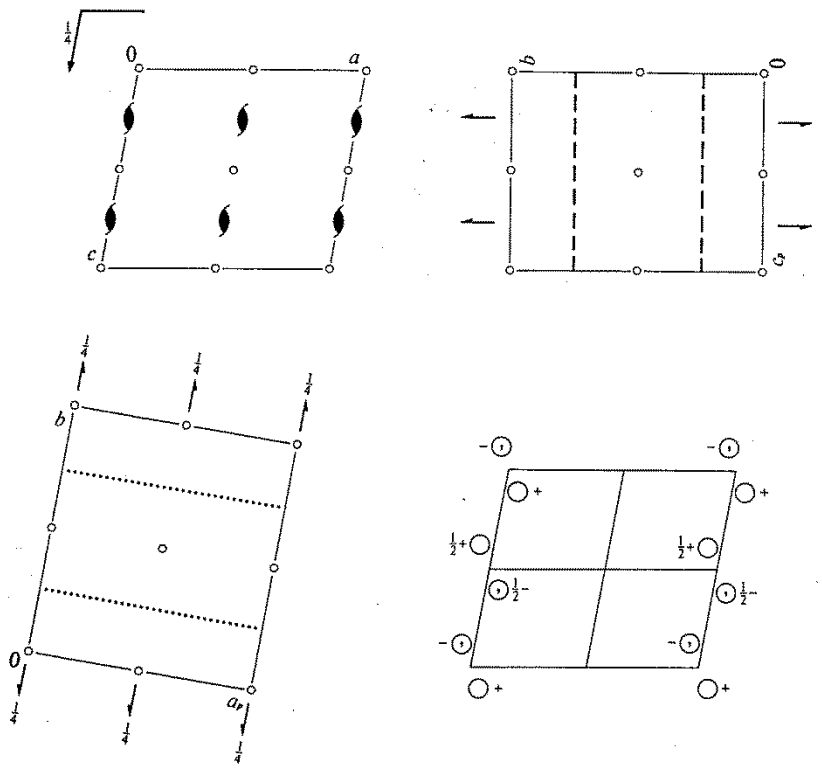
II [2]$C\,1\,2\,1(C\,2)$; [2]$A\,1\,2\,1(C\,2)$; [2]$I\,1\,2\,1(C\,2)$; [2]$P\,1\,2\,1$ $(2\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b})(P\,2)$

Grupos espaciales – $P2_1/c$

$P\,2_1/c$ C_{2h}^5 $2/m$ Monoclinic

No. 14 $P\,1\,2_1/c\,1$ Patterson symmetry $P\,1\,2/m\,1$

UNIQUE AXIS b, CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \le x \le 1;\quad 0 \le y \le \frac{1}{4};\quad 0 \le z \le 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $2(0,\frac{1}{2},0)$ $0,y,\frac{1}{4}$ (3) $\bar{1}$ 0,0,0 (4) c $x,\frac{1}{4},z$

Grupos espaciales – $P2_1/c$

CONTINUED No. 14 $P\,2_1/c$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates				Reflection conditions
							General:
4	e	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(4) $x,\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	$h0l$: $l=2n$ $0k0$: $k=2n$ $00l$: $l=2n$
							Special: as above, plus
2	d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$			hkl : $k+l=2n$
2	c	$\bar{1}$	$0,0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},0$			hkl : $k+l=2n$
2	b	$\bar{1}$	$\frac{1}{2},0,0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			hkl : $k+l=2n$
2	a	$\bar{1}$	$0,0,0$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$			hkl : $k+l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,2g\,m$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}_p$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $p\,2g\,g$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}_p$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $p\,2$
$\boldsymbol{a}'=\frac{1}{2}\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{a}$
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$P\,1\,2_1\,1\,(P\,2_1)$ 1; 2
[2]$P\,\bar{1}$ 1; 3
[2]$P\,1\,c\,1\,(P\,c)$ 1; 4

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]$P\,1\,2_1/c\,1\,(\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b})(P\,2_1/c)$; [2]$P\,1\,2_1/c\,1\,(\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}$ or $\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a},\boldsymbol{c}'=2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})(P\,2_1/c)$

Minimal non-isomorphic supergroups

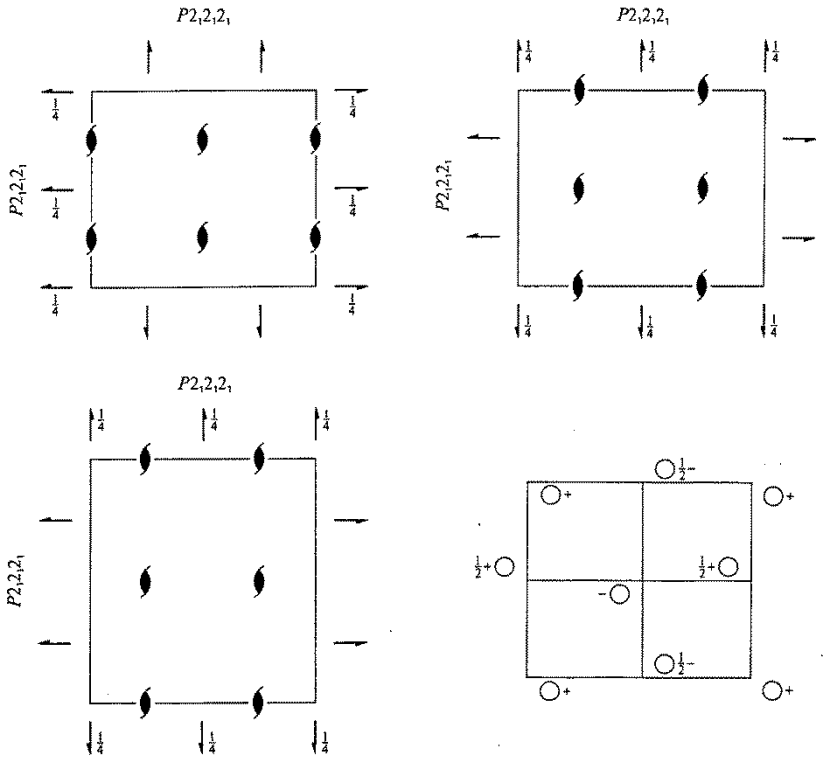
I [2]$P\,n\,n\,a$; [2]$P\,m\,n\,a$; [2]$P\,c\,c\,a$; [2]$P\,b\,a\,m$; [2]$P\,c\,c\,n$; [2]$P\,b\,c\,m$; [2]$P\,n\,n\,m$; [2]$P\,b\,c\,n$; [2]$P\,b\,c\,a$; [2]$P\,n\,m\,a$; [2]$C\,m\,c\,a$

II [2]$C\,1\,2/c\,1\,(C\,2/c)$; [2]$A\,1\,2/m\,1\,(C\,2/m)$; [2]$I\,1\,2/c\,1\,(C\,2/c)$; [2]$P\,1\,2_1/m\,1\,(2\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c})(P\,2_1/m)$; [2]$P\,1\,2/c\,1\,(2\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b})(P\,2/c)$

Grupos espaciales – $P2_12_12_1$

$P\,2_1\,2_1\,2_1$ D_2^4 222 Orthorhombic

No. 19 $P\,2_1\,2_1\,2_1$ Patterson symmetry $Pmmm$



Origin at midpoint of three non–intersecting pairs of parallel 2_1 axes

Asymmetric unit $0\leq x\leq\frac{1}{2};\quad 0\leq y\leq\frac{1}{2};\quad 0\leq z\leq 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $\frac{1}{4},0,z$ (3) $2(0,\frac{1}{4},0)$ $0,y,\frac{1}{4}$ (4) $2(\frac{1}{4},0,0)$ $x,\frac{1}{4},0$

Grupos espaciales – $P2_12_12_1$

CONTINUED No. 19 $P\,2_1\,2_1\,2_1$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions
					General:
4 a 1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$	(4) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}$	$h00$: $h=2n$ $0k0$: $k=2n$ $00l$: $l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,2g\,g$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$
Origin at $\frac{1}{4},0,z$

Along [100] $p\,2g\,g$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}$
Origin at $x,\frac{1}{4},0$

Along [010] $p\,2g\,g$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{a}$
Origin at $0,y,\frac{1}{4}$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]$P\,1\,1\,2_1$ $(P\,2_1)$ 1; 2
[2]$P\,1\,2_1\,1$ $(P\,2_1)$ 1; 3
[2]$P\,2_1\,1\,1$ $(P\,2_1)$ 1; 4

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]$P\,2_1\,2_1\,2_1$ ($\boldsymbol{a}'=3\boldsymbol{a}$ or $\boldsymbol{b}'=3\boldsymbol{b}$ or $\boldsymbol{c}'=3\boldsymbol{c}$)

Minimal non-isomorphic supergroups

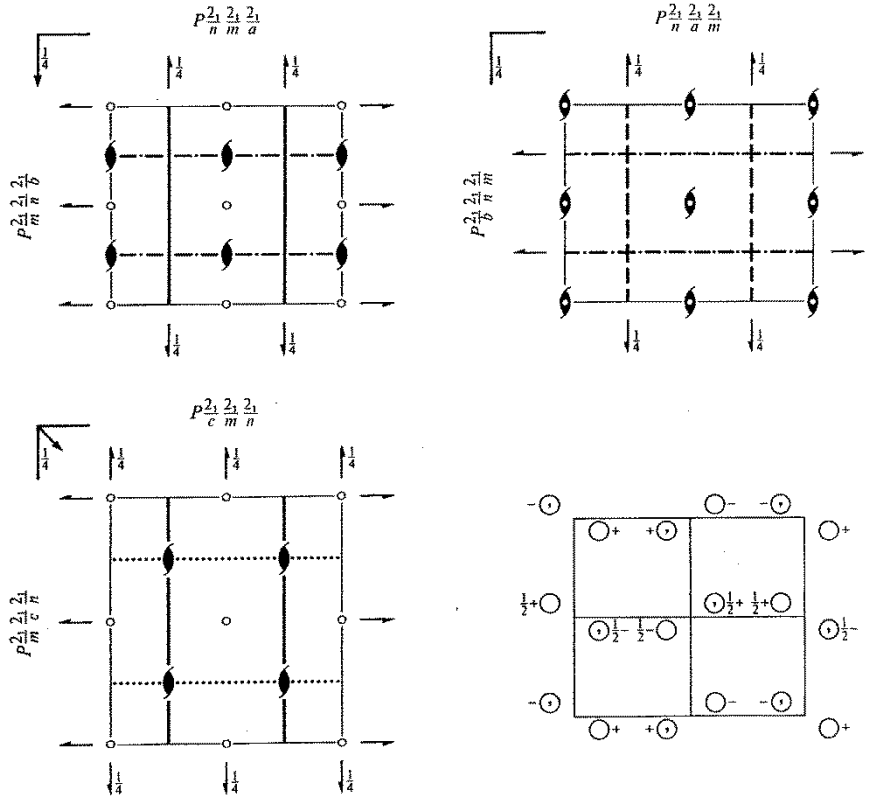
I [2]$P\,b\,c\,a$; [2]$P\,n\,m\,a$; [2]$P\,4_1\,2_1\,2$; [2]$P\,4_3\,2_1\,2$; [3]$P\,2_1\,3$

II [2]$A\,2_1\,2\,2$ $(C\,2\,2\,2_1)$; [2]$B\,2\,2_1\,2$ $(C\,2\,2\,2_1)$; [2]$C\,2\,2\,2_1$; [2]$I\,2_1\,2_1\,2_1$; [2]$P\,2\,2_1\,2_1$ $(2\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a})$ $(P\,2_1\,2_1\,2)$;
[2]$P\,2_1\,2\,2_1$ $(2\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b})$ $(P\,2_1\,2_1\,2)$; [2]$P\,2_1\,2_1\,2$ $(2\boldsymbol{c}'=\boldsymbol{c})$

Grupos espaciales – Pnma

$Pnma$ D_{2h}^{16} mmm Orthorhombic

No. 62 $P\,2_1/n\,2_1/m\,2_1/a$ Patterson symmetry $Pmmm$



Origin at $\bar{1}$ on $1\,2_1\,1$

Asymmetric unit $0\leq x\leq \frac{1}{2};\quad 0\leq y\leq \frac{1}{4};\quad 0\leq z\leq 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $\frac{1}{4},0,z$ (3) $2(0,\frac{1}{2},0)$ $0,y,0$ (4) $2(\frac{1}{2},0,0)$ $x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$

(5) $\bar{1}$ $0,0,0$ (6) a $x,y,\frac{1}{4}$ (7) m $x,\frac{1}{4},z$ (8) $n(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ $\frac{1}{4},y,z$

Grupos espaciales – Pnma

CONTINUED

No. 62 *P n m a*

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry		Coordinates				Reflection conditions
8	*d* 1	(1) x,y,z (5) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	(2) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}$ (6) $x+\frac{1}{2},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$	(3) $\bar{x},y+\frac{1}{2},\bar{z}$ (7) $x,\bar{y}+\frac{1}{2},z$	(4) $x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$ (8) $\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$	General: $0kl$: $k+l=2n$ $hk0$: $h=2n$ $h00$: $h=2n$ $0k0$: $k=2n$ $00l$: $l=2n$
4	*c* .*m*.	$x,\frac{1}{4},z$	$\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{3}{4},z+\frac{1}{2}$	$\bar{x},\frac{3}{4},\bar{z}$	$x+\frac{1}{2},\frac{1}{4},\bar{z}+\frac{1}{2}$	Special: as above, plus no extra conditions
4	*b* $\bar{1}$	$0,0,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},0,0$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	hkl : $h+l,k=2n$
4	*a* $\bar{1}$	$0,0,0$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},0$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	hkl : $h+l,k=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p\,2g\,m$
$\boldsymbol{a'}=\frac{1}{2}\boldsymbol{a}$ $\boldsymbol{b'}=\boldsymbol{b}$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $c\,2m\,m$
$\boldsymbol{a'}=\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b'}=\boldsymbol{c}$
Origin at $x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$

Along [010] $p\,2g\,g$
$\boldsymbol{a'}=\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{b'}=\boldsymbol{a}$
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

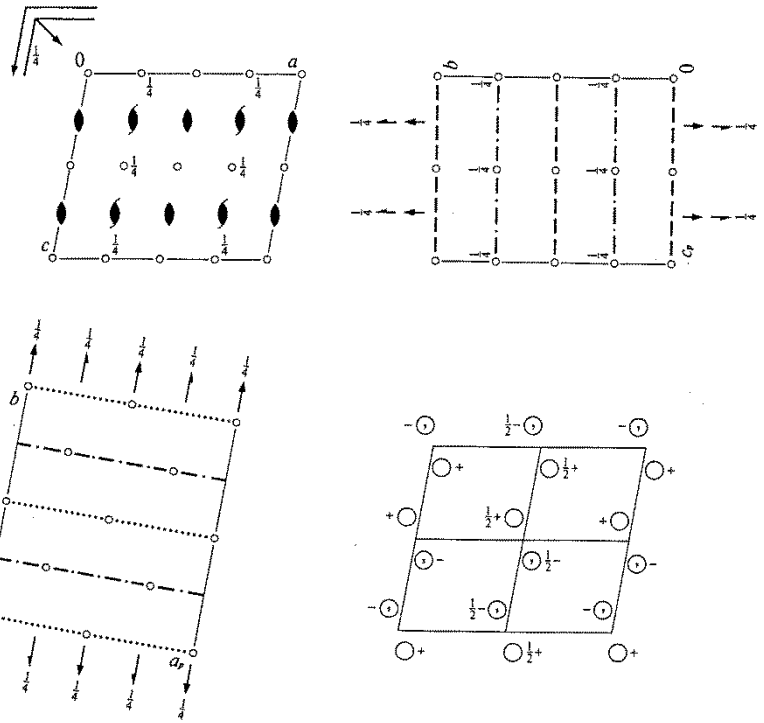
I	[2]$P\,2_1\,2_1\,2_1$	1; 2; 3; 4
	[2]$P\,1\,1\,2_1/a$ ($P\,2_1/c$)	1; 2; 5; 6
	[2]$P\,1\,2_1/m\,1$ ($P\,2_1/m$)	1; 3; 5; 7
	[2]$P\,2_1/n\,1\,1$ ($P\,2_1/c$)	1; 4; 5; 8
	[2]$P\,n\,m\,2_1$ ($P\,m\,n\,2_1$)	1; 2; 7; 8
	[2]$P\,n\,2_1\,a$ ($P\,n\,a\,2_1$)	1; 3; 6; 8
	[2]$P\,2_1\,m\,a$ ($P\,m\,c\,2_1$)	1; 4; 6; 7

Grupos espaciales – C2/c

$C\,2/c$ C_{2h}^6 $2/m$ Monoclinic

No. 15 $C\,1\,2/c\,1$ Patterson symmetry $C\,1\,2/m\,1$

UNIQUE AXIS b, CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$ on glide plane c

Asymmetric unit $0\leq x\leq\frac{1}{4};\quad 0\leq y\leq\frac{1}{4};\quad 0\leq z\leq\frac{1}{2}$

Symmetry operations

For (0,0,0)+ set

(1) 1 (2) 2 $0,y,\frac{1}{4}$ (3) $\bar{1}$ 0,0,0 (4) c $x,0,z$

For $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$+ set

(1) $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ (2) $2(0,\frac{1}{2},0)$ $\frac{1}{4},y,\frac{1}{4}$ (3) $\bar{1}$ $\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$ (4) $n(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ $x,\frac{1}{4},z$

Grupos espaciales – C2/c

CONTINUED No. 15 *C 2/c*

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry			Coordinates (0,0,0)+	Coordinates $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$+	Reflection conditions
					General:
8	*f*	1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ (3) $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$ (4) $x,\bar{y},z+\frac{1}{2}$	hkl : $h+k=2n$ $h0l$: $h,l=2n$ $0kl$: $k=2n$ $hk0$: $h+k=2n$ $0k0$: $k=2n$ $h00$: $h=2n$ $00l$: $l=2n$
					Special: as above, plus
4	*e*	2	$0,y,\frac{1}{4}$	$0,\bar{y},\frac{3}{4}$	no extra conditions
4	*d*	$\bar{1}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4},\frac{1}{4},0$	hkl : $k+l=2n$
4	*c*	$\bar{1}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$	$\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$	hkl : $k+l=2n$
4	*b*	$\bar{1}$	$0,\frac{1}{2},0$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	hkl : $l=2n$
4	*a*	$\bar{1}$	0,0,0	$0,0,\frac{1}{2}$	hkl : $l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $c\,2m\,m$
$\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}_p$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{b}$
Origin at 0,0,*z*

Along [100] $p\,2g\,m$
$\boldsymbol{a}'=\frac{1}{2}\boldsymbol{b}$ $\boldsymbol{b}'=\boldsymbol{c}_p$
Origin at *x*,0,0

Along [010] $p\,2$
$\boldsymbol{a}'=\frac{1}{2}\boldsymbol{c}$ $\boldsymbol{b}'=\frac{1}{2}\boldsymbol{a}$
Origin at 0,*y*,0

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2]$C\,1\,2\,1$ ($C\,2$)	(1; 2)+
	[2]$C\,1\,\bar{1}$ ($P\,\bar{1}$)	(1; 3)+
	[2]$C\,1\,c\,1$ ($C\,c$)	(1; 4)+
IIa	[2]$P\,1\,2/c\,1$ ($P\,2/c$)	1; 2; 3; 4
	[2]$P\,1\,2/n\,1$ ($P\,2/c$)	1; 2; (3; 4)+$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$
	[2]$P\,1\,2_1/n\,1$ ($P\,2_1/c$)	1; 3; (2; 4)+$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$
	[2]$P\,1\,2_1/c\,1$ ($P\,2_1/c$)	1; 4; (2; 3)+$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

Extinciones sistemáticas

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 *(0k0)* 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 *(h0ℓ)* con $\ell \neq 2n$, es decir, con ℓ impar.

Extinciones sistemáticas

En las *Tablas Internacionales de Cristalografía,* para cada grupo espacial hay una relación de las condiciones para que haya intensidad en una familia de reflexiones ("Reflection conditions").

Las extinciones sistemáticas, o ausencias sistemáticas, son muy útiles en la identificación del grupo espacial de un cristal.
Analizamos las extinciones en todo el conjunto de datos para el cristal, y con una table de "símbolos de extinción" ("Extinction symbols") también de las *Tablas Internacionales,* identificamos los grupos espaciales que tienen este conjunto de extinciones.

Extinciones sistemáticas

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

Stout y Jensen

Extinciones sistemáticas

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

Stout y Jensen

Extinciones sistemáticas

Elementos de simetría con desplazamiento y sus ausencias sistemáticas: desplazamientos reticulares en celdas no primitivas

A-centered lattice (*A*)	*hkl*	$k + l = 2n + 1$
B-centered lattice (*B*)		$h + l = 2n + 1$
C-centered lattice (*C*)		$h + k = 2n + 1$
Face-centered lattice (*F*)		$h + k = 2n + 1$ } i.e., h, k, l not
		$h + l = 2n + 1$ } all even or all
		$k + l = 2n + 1$ } odd
Body-centered lattice (*I*)		$h + k + l = 2n + 1$

Stout y Jensen

Extinciones sistemáticas

Símbolos de extincion ("extinction symbols" o "diffraction symbols"): En las Tablas Internacionales hay una relación de todos los símbolos posibles.

3. SPACE-GROUP DETERMINATION AND DIFFRACTION SYMBOLS

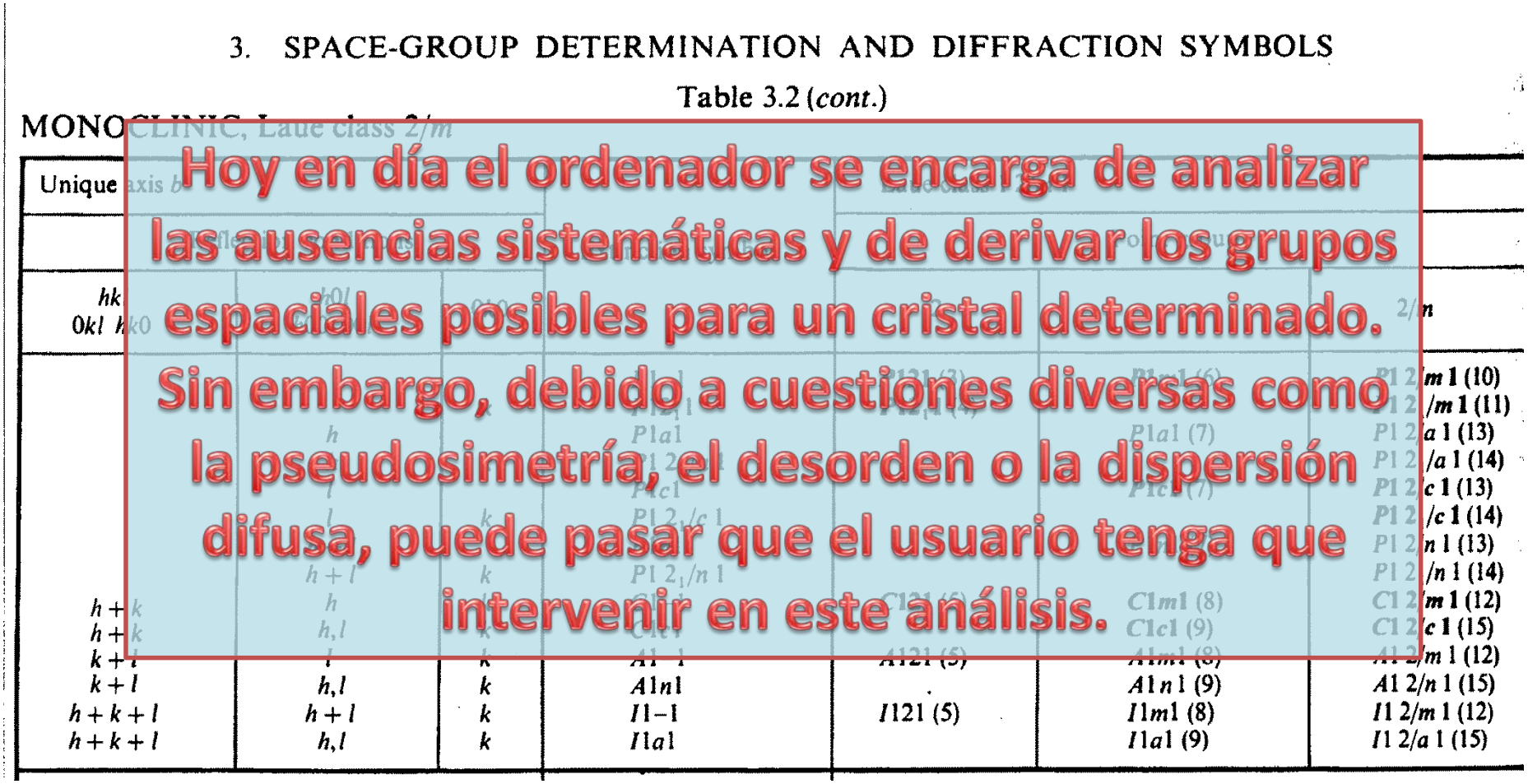
Table 3.2 (*cont.*)

MONOCLINIC, Laue class 2/*m*

Unique axis *b*			Extinction symbol	Laue class 1 2/*m* 1		
Reflection conditions				Point group		
hkl 0*kl* *hk*0	*h*0*l* *h*00 00*l*	0*k*0		2	*m*	2/*m*
			*P*1–1	***P*121** (3)	***P*1*m*1** (6)	***P*1 2/*m* 1** (10)
		k	*P*12$_1$1	***P*12$_1$1** (4)		***P*1 2$_1$/*m* 1** (11)
	h		*P*1*a*1		*P*1*a*1 (7)	*P*1 2/*a* 1 (13)
	h	*k*	*P*1 2$_1$/*a* 1			*P*1 2$_1$/*a* 1 (14)
	l		*P*1*c*1		***P*1*c*1** (7)	***P*1 2/*c* 1** (13)
	l	*k*	*P*1 2$_1$/*c* 1			***P*1 2$_1$/*c* 1** (14)
	h + *l*		*P*1*n*1		*P*1*n*1 (7)	*P*1 2/*n* 1 (13)
	h + *l*	*k*	*P*1 2$_1$/*n* 1			*P*1 2$_1$/*n* 1 (14)
h + *k*	*h*	*k*	*C*1–1	***C*121** (5)	***C*1*m*1** (8)	***C*1 2/*m* 1** (12)
h + *k*	*h*,*l*	*k*	*C*1*c*1		***C*1*c*1** (9)	***C*1 2/*c* 1** (15)
k + *l*	*l*	*k*	*A*1–1	*A*121 (5)	*A*1*m*1 (8)	*A*1 2/*m* 1 (12)
k + *l*	*h*,*l*	*k*	*A*1*n*1		*A*1*n* 1 (9)	*A*1 2/*n* 1 (15)
h + *k* + *l*	*h* + *l*	*k*	*I*1–1	*I*121 (5)	*I*1*m*1 (8)	*I*1 2/*m* 1 (12)
h + *k* + *l*	*h*,*l*	*k*	*I*1*a*1		*I*1*a*1 (9)	*I*1 2/*a* 1 (15)

Extinciones sistemáticas

Símbolos de extincion ("extinction symbols" o "diffraction symbols"): En las Tablas Internacionales hay una relación de todos los símbolos posibles.



3. SPACE-GROUP DETERMINATION AND DIFFRACTION SYMBOLS

Table 3.2 (*cont.*)

MONOCLINIC, Laue class 2/*m*

Unique axis *b*						
hk 0	*h*0*l*	0*k*0				2/*n*
0*kl*	*hk*0					
			*P*1*a*1		*P*1*a*1 (7)	*P*1 2/*m* 1 (10) *P*1 2/*n* 1 (11) *P*1 2/*a* 1 (13) *P*1 2/*a* 1 (14) *P*1 2/*c* 1 (13) *P*1 2/*c* 1 (14) *P*1 2/*n* 1 (13) *P*1 2/*n* 1 (14)
	h + *l*	*k*	*P*1 2_1/*n* 1			
h + *k*	*h*				*C*1*m*1 (8)	*C*1 2/*m* 1 (12)
h + *k*	*h*,*l*				*C*1*c*1 (9)	*C*1 2/*c* 1 (15)
k + *l*	*l*	*k*	*A*1*n*1		*A*1*n*1 (9)	*A*1 2/*n* 1 (15)
k + *l*	*h*,*l*	*k*	*A*1*n*1		*A*1*n*1 (9)	*A*1 2/*n* 1 (15)
h + *k* + *l*	*h* + *l*	*k*	*I*1−1	*I*121 (5)	*I*1*m*1 (8)	*I*1 2/*m* 1 (12)
h + *k* + *l*	*h*,*l*	*k*	*I*1*a*1		*I*1*a*1 (9)	*I*1 2/*a* 1 (15)

Hoy en día el ordenador se encarga de analizar las ausencias sistemáticas y de derivar los grupos espaciales posibles para un cristal determinado. Sin embargo, debido a cuestiones diversas como la pseudosimetría, el desorden o la dispersión difusa, puede pasar que el usuario tenga que intervenir en este análisis.

Extinciones sistemáticas

Símbolos de extincion ("extinction symbols"): Ahora los programas analizan las extinciones sistemáticas

```
SPACE GROUP DETERMINATION
Lattice exceptions:  P      A      B      C      I      F     Obv    Rev    All

N (total) =          0   4524   4536   4510   4505   6785   6035   6017   9045
N (int>3sigma) =     0   3018   3084   2542   3090   4322   4103   4119   6197
Mean intensity =   0.0   67.9   88.7   49.1   84.6   68.6   85.9   85.6   85.2
Mean int/sigma =   0.0   11.6   13.2    8.7   12.5   11.2   12.8   12.7   12.7

Crystal system ORTHORHOMBIC and Lattice type P selected
Mean |E*E-1| = 1.022 [expected .968 centrosym and .736 non-centrosym]

 Systematic absence exceptions:
       21--   b--   c--   n--  -21-   -a-   -c-   -n-  --21   --a   --b   --n
N         5   425   425   420    18   221   224   227    24   186   195   193
N I>3s    1     2   172   174     2    93     2    95     2    78    84    12
<I>     7.2   0.1 102.1 103.3   0.6 103.0   0.3 100.3   0.8  74.7  71.2   0.9
<I/s>   2.1   0.2  12.0  12.1   0.5  12.3   0.4  12.0   1.2   9.6   9.2   0.8

 Space Group         No.   C/A   En.   O.A.  Pie.  Pyr.   CCDC    ICSD    R(int)
N(eq)
        Pbcn (abc ) 60     C     N     N     N     N     2065     409    0.033
6827
```

Interacción de los rayos X con la materia

Dispersión de rayos X por un electrón -- Dispersión de Thomson:

$$P = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o c^2 m}\right)^2 I_o$$

P = potencia dispersada por un electrón.
e = carga del emisor.
e_o = permitividad eléctrica del espacio.
c = velocidad de la luz.
m = masa del emisor (p.e., el electrón, puede ser el nucleo también).
Dispersión de Thomson es coherente: Existe una relación fija entre la fase del fotón incidente y la fase del fotón dispersado.

Dispersión de Thomson produce una pequeña polarización del haz, con una correspondiente perdida de intensidad.

(En la Dispersión de Compton hay un retroceso del electrón. Este proceso es incoherente).

Factores atómicos de forma

Dispersión coherente de un átomo -- el factor de dispersión atómico

$$f_a = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \rho_a(r) r^2 \frac{sin2\pi rs}{2\pi rs} dr = \sum_{j=1}^{Z} (p_s)_j$$

*f_a = factor de dispersión atómico para átomo **a** y vector de dispersión **s**.*

*$\rho_a(r)$ = densidad electrónica en el átomo **a** al radio **r** del centro del átomo.*

*$(p_s)_j$ = amplitud dispersada por electrón **j** para vector de dispersión **s** (relativa a la amplitud dispersada por una carga puntual en el centro del átomo).*

Este expresión supone que el átomo es esférico.

Síntesis de Fourier

Densidad electrónica como transformada de Fourier. El problema de la fase.

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

ρ_{xyz}: densidad electrónica en el punto *xyz*.

$|F_{obs,hk\ell}|$ = amplitud del haz dispersado

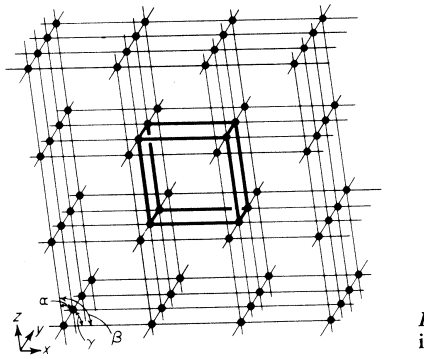
$exp^{i\phi}$ = fase del haz dispersado

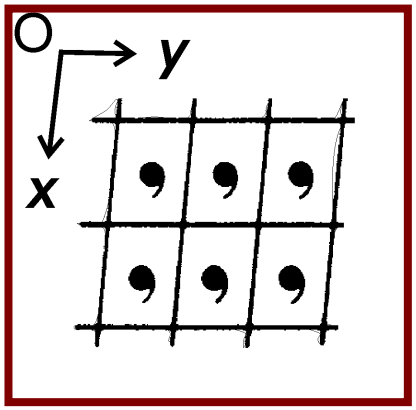
hkℓ: coordenadas del vector de dispersión en el espacio reciproco

V: volumen de la celda unidad del cristal

¡problema!

Medimos $|F_{obs,hk\ell}|$ que es la raíz cuadrada de intensidad, pero no podemos medir la fase ϕ.





Factores de estructura

El factor de estructura es el nexo de unión entre las intensidades medidas y la estructura interna de la celda unidad.

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

$$T = 2\pi i[h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22}$$

$$+ \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^*b^*U_{12}$$

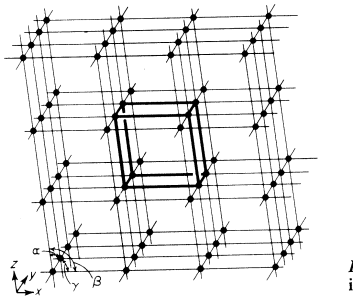
$$+ 2h\ell a^*c^*U_{13} + 2k\ell b^*c^*U_{23}\ ]$$

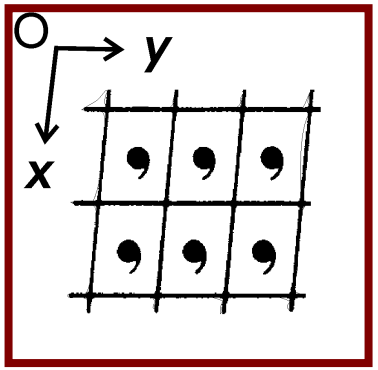
Factor de estructura, los datos de difracción y el modelo estructural

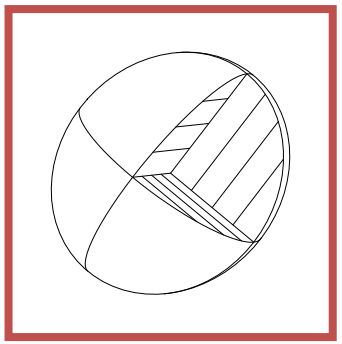
$$\underline{F}_{calc,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j exp^{-T} \cdot exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12}$$

$$+ 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23} \,]$$







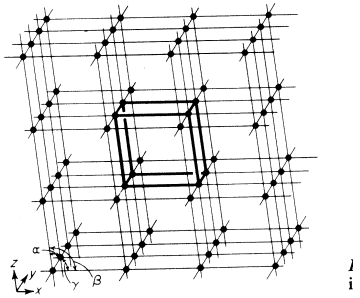
$$\underline{F}_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$$

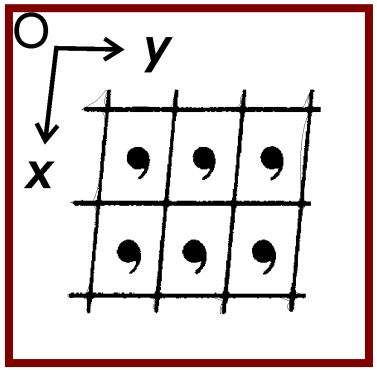
El factor de estructura, los datos de difracción, y el modelo estructural, que es paramétrico.

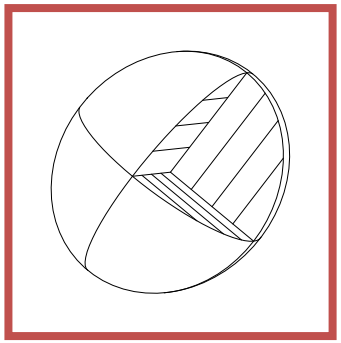
$$F_{calc,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i[h x_j + k y_j + \ell z_j]}$$

$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23}\,]$$

- $F_{hk\ell}$ **calculados** a partir del modelo estructural







- $F_{hk\ell}$ derivados de las intensidades **medidas**

$$F_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$$

El factor de estructura, los datos de difracción, y el modelo estructural, que es paramétrico.

$$F_{calc,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i[h x_j + k y_j + \ell z_j]}$$

$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23}\,]$$

- $F_{calc,hk\ell}$ **calculados** a partir del modelo estructural

sumatorio: sobre todos los átomos de una celda unidad
f_j : factor atómico de forma (o dispersión) para átomo *j*.
x_j, y_j, z_j : coordenadas fraccionarias cristalográficas, átomo *j*.
U_{11}, U_{22}, … U_{23} : Parámetros de desplazamiento atómico, átomo *j*.

- $F_{obs,hk\ell}$ derivados de las intensidades **medidas**

$$F_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$$

Factores de estructura

(1) Medir las intensidades difractadas.
(2) "Derivar" (inventar?) un modelo estructural y calcular los datos "F_{calc}" derivados del modelo.
(3) Comparar los datos observados y calculados.

(1) $$F_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$$

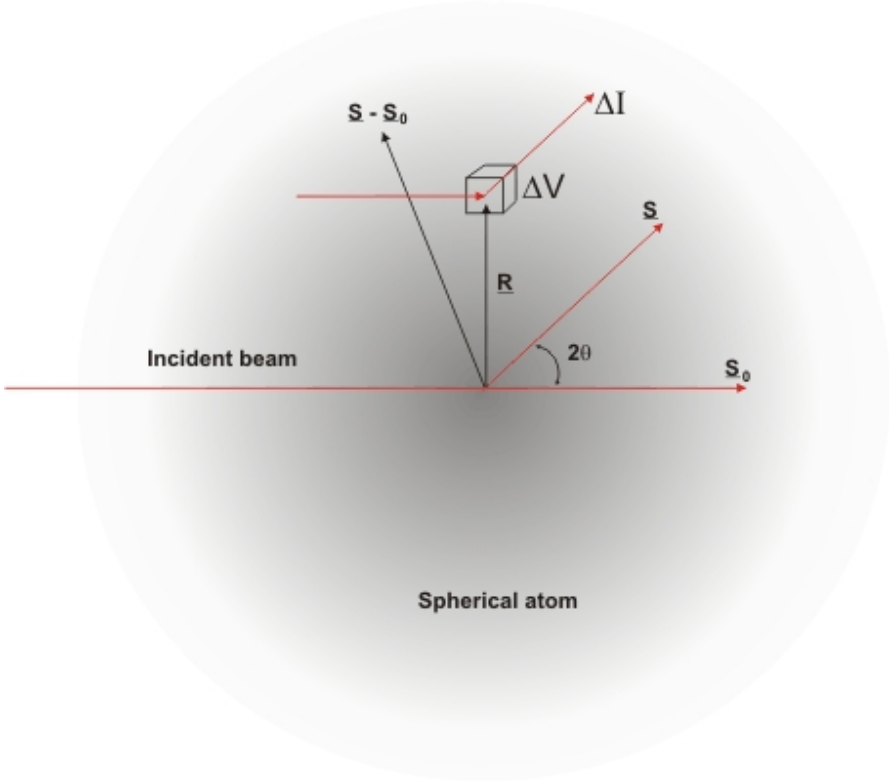
(2) $$F_{calc,hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

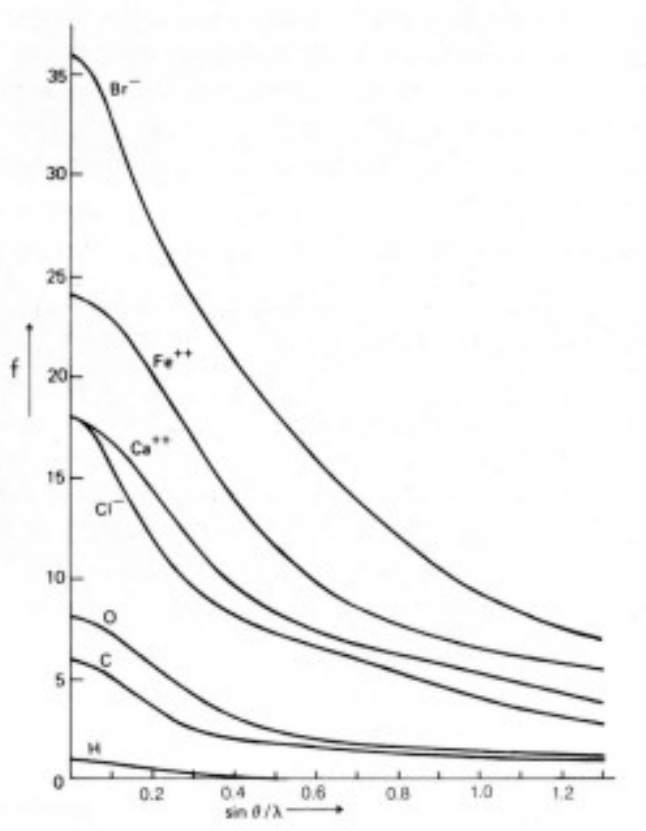
(3) $$R1 = \frac{\sum_{hk\ell} \left| |F_{obs,hk\ell}| - |F_{calc,hk\ell}| \right|}{\sum_{hk\ell} |F_{obs,hk\ell}|}$$

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

Factores atómicos de forma

La nube electrónica atómica tiene una extensión comparable con la longitud de onda de los rayos X. Así, se producen interferencias que van en aumento con ángulos de dispersión mayores.

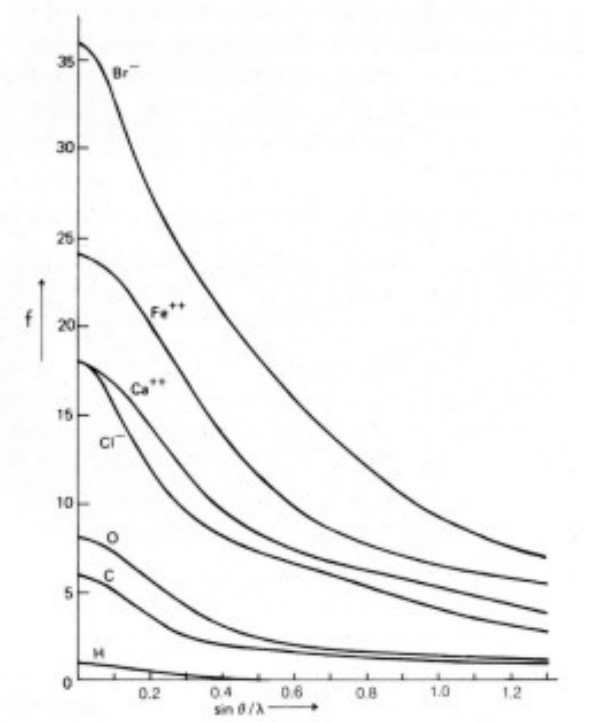




http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05-en.html

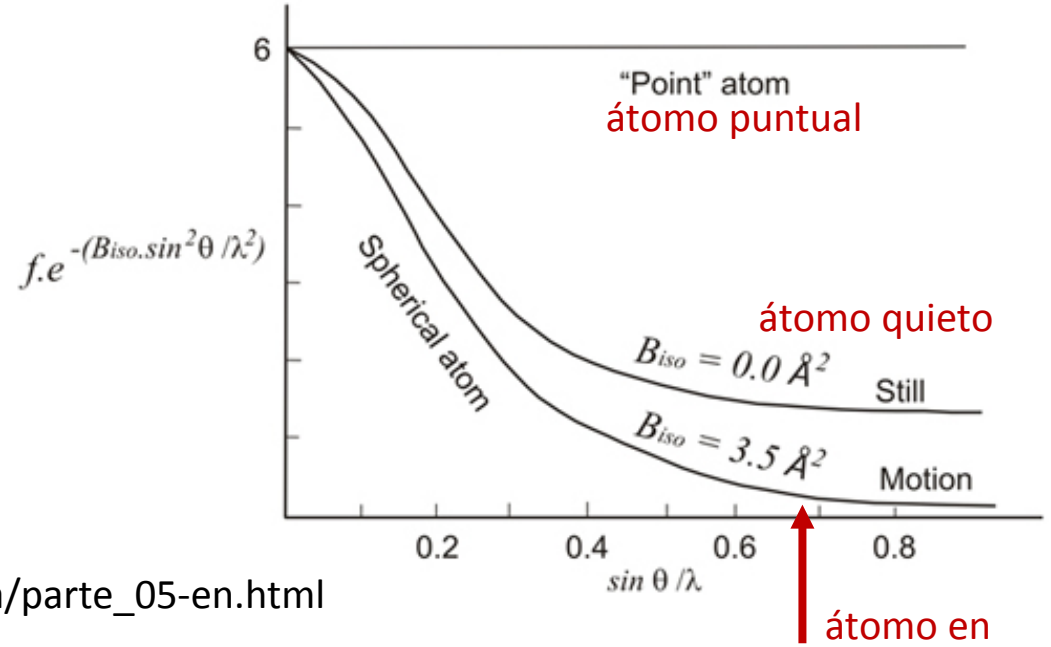
Factores atómicos de forma

La nube electrónica atómica tiene una extensión comparable con la longitud de onda de los rayos X. Así, se producen interferencias que van en aumento con ángulos de dispersión mayores.



http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05-en.html

efecto de movimiento en *f*



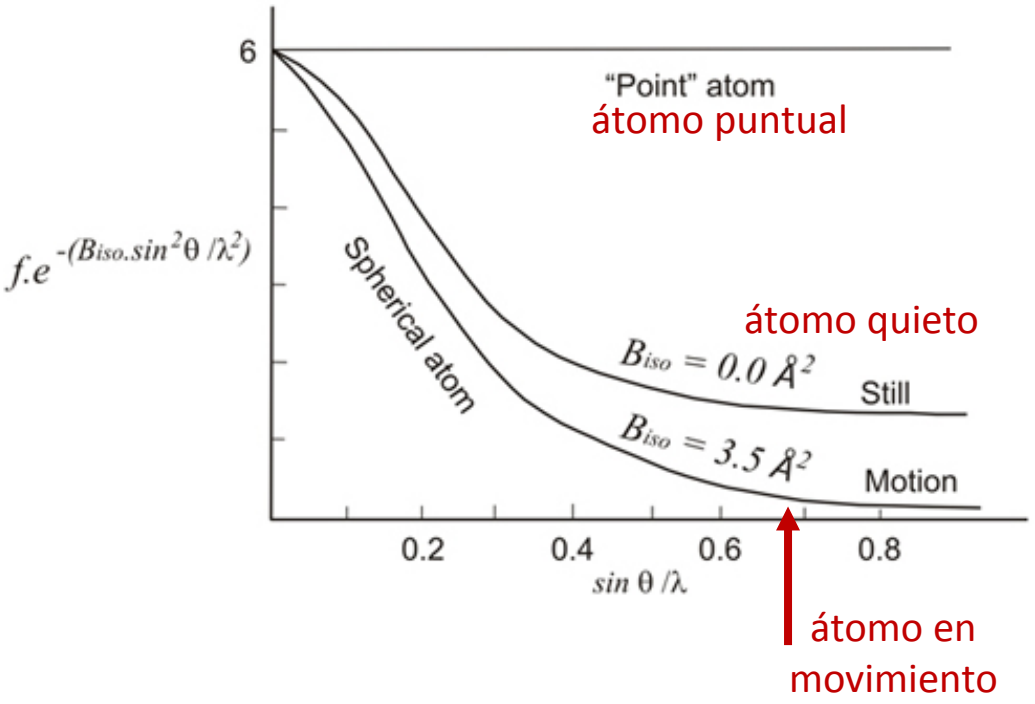
El factor atómico de forma disminuye con mayor ángulo de dispersión 2θ. **El movimiento de los átomos y los movimientos reticulares también amortiguan el factor atómico de forma.**

Factores de desplazamiento atómico

El desplazamiento atómico, resultado de movimientos intramoleculares, intermoleculares y reticulares, amortigua el factor atómico de forma y como consecuencia, también amortigua la intensidad difractada.

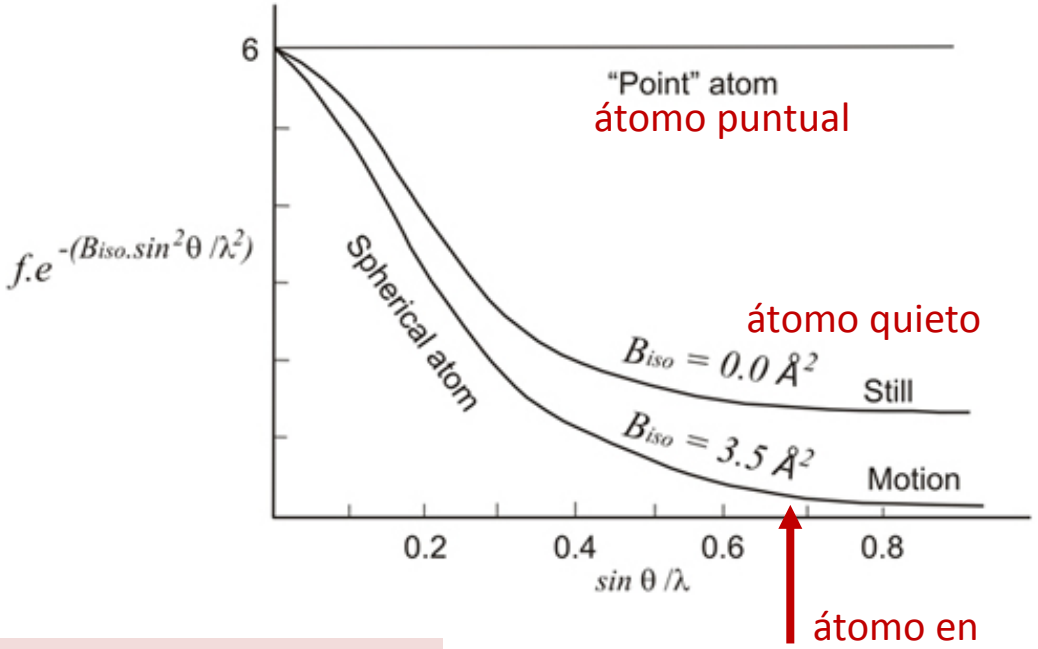
El cálculo del factor de estructura, $F_{calc,hkl}$, tiene que incluir este efecto.

efecto de movimiento en *f*



Factores de desplazamiento atómico - isótropo

efecto de movimiento en *f*



θ: ángulo Bragg
λ: longitud de onda

Parámetro de desplazamiento isótropo:
U_{iso} (Å^2) o
B_{iso} (Å^2) = $8\pi^2 U_{iso}$

Hay un parámetro para cada átomo y un valor de *T* para cada átomo para cada dato.

$$T = \exp(-B_{iso}\, sen^2\theta/\lambda^2)$$

$$T = \exp(-8\pi^2 U_{iso}\, sen^2\theta/\lambda^2) = exp(-2\pi^2 U_{iso}\, [2sen\theta/\lambda]^2)$$

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

Factores de desplazamiento atómico - anisótropo

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

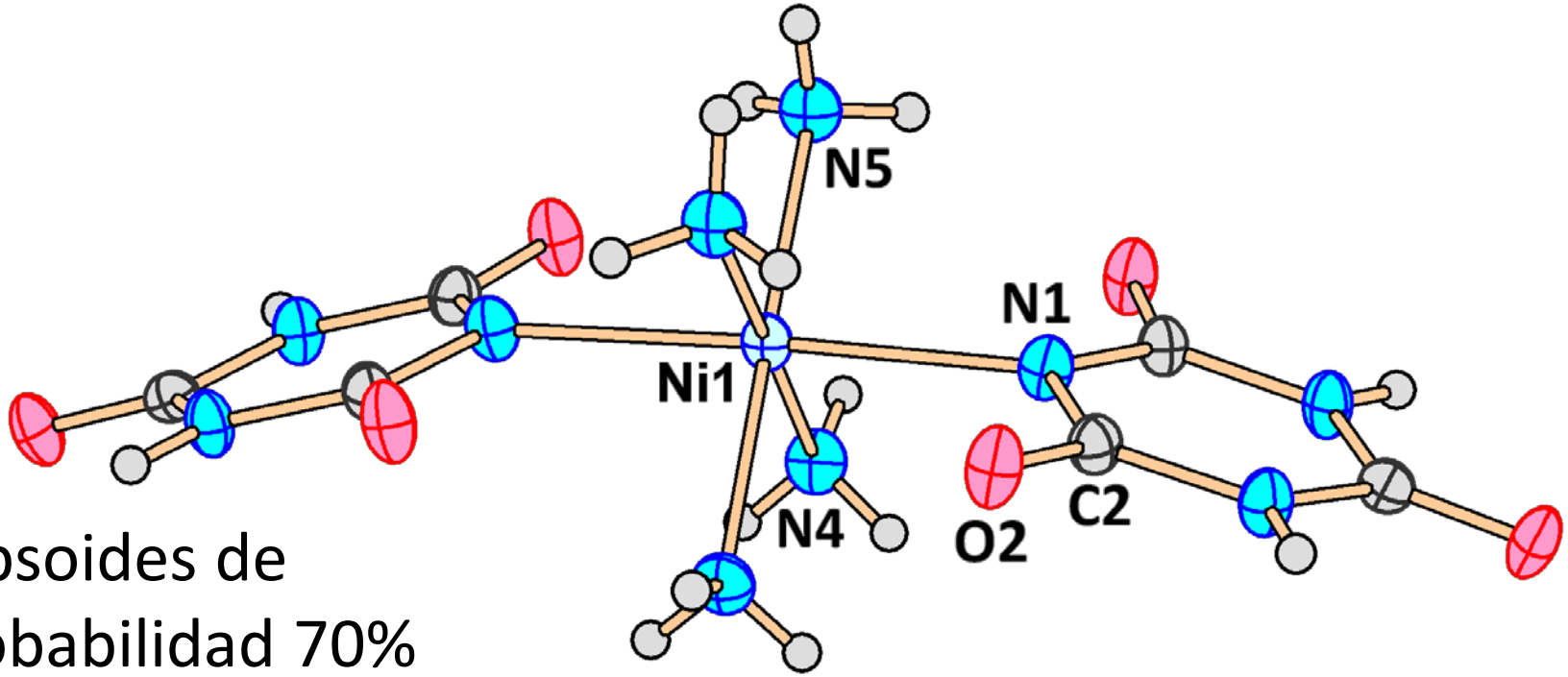
$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}\ell^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^*cos\gamma^* + 2U_{13}h\ell a^*c^*cos\beta^*\right.$$

- El desplazamiento anisótropo se modeliza con un modelo harmónico que da lugar a seis parámetros independientes de desplazamiento – U_{ij} – para cada átomo anisótropo. Se llaman los 'adp' (atomic displacement parameters) en la bibliografía.
- El movimiento (mejor, desplazamiento) anisótropo del átomo influye de manera distinta a cada reflexión, por eso los índices *(hkℓ)* de la reflexión aparecen en la expresión.
- En dibujos de estructuras con átomos anisótropos, estos se pueden representar por elipsoides. Se dibuja el elipsoide que envuelve un determinado porcentaje de probabilidad de que el centro del átomo yazca dentro de la superficie del elipsoide. Se habla de "elipsoides de probabilidad 50%," etc.

Factores de desplazamiento atómico - anisótropo

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

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}\ell^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^*cos\gamma^* + 2U_{13}h\ell a^*c^*cos\beta^*\right.$$



elipsoides de probabilidad 70%

Ley de Friedel

$$I_{hk\ell} = F_{hk\ell}\, F^{*}_{hk\ell} = |F_{hk\ell}|^2$$

$$F_{hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

$$A_{hk\ell} = \sum_{j} f_j cos2\pi\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right)$$

$$B_{hk\ell} = \sum_{j} f_j sen2\pi\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right)$$

$$F_{hk\ell} = A_{hk\ell} + iB_{hk\ell} \qquad F^{*}_{hk\ell} = A_{hk\ell} - iB_{hk\ell}$$

$$I_{hk\ell} = F_{hk\ell}\, F^{*}_{hk\ell} = \left(A^2_{hk\ell} + B^2_{hk\ell}\right) = |F_{hk\ell}|^2$$

Ley de Friedel

$$I_{hk\ell} = F_{hk\ell}\, F^{*}_{hk\ell} = \left(A^2_{hk\ell} + B^2_{hk\ell}\right) = |F_{hk\ell}|^2$$

$$F_{-h,-k,-\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f_j exp^{-T} exp^{2\pi i(-hx_j - ky_j - \ell z_j)}$$

$$A_{-h,-k,-\ell} = \sum_j f_j cos2\pi\left(-hx_j - ky_j - \ell z_j\right) = A_{hk\ell}$$

$$B_{-h,-k,-\ell} = \sum_j f_j sen2\pi\left(-hx_j - ky_j - \ell z_j\right) = -B_{hk\ell}$$

$$F_{-h,-k,-\ell} = A_{hk\ell} - iB_{hk\ell} \qquad F^{*}_{-h,-k,-\ell} = A_{hk\ell} + iB_{hk\ell}$$

$$I_{-h,-k,-\ell} = F^{*}_{hk\ell} F_{hk\ell} = \left(A^2_{hk\ell} + B^2_{hk\ell}\right) = I_{hk\ell}$$

Ley de Friedel

$$I_{-h,-k,-\ell} = F^*_{hk\ell}F_{hk\ell} = \left(A^2_{hk\ell} + B^2_{hk\ell}\right) = I_{hk\ell}$$

Según la Ley de Friedel, una reflexión con índices *hkℓ* tiene la misma intensidad que la reflexión con índices *–h, -k, -ℓ*.

- Así, la Ley de Friedel dice que la difracción es centrosimétrica.
- La Ley de Friedel es una aproximación y no es rigorosamente verdad en la difracción de rayos X, para grupos espaciales no-céntricos (debido a la dispersión anómala, que veremos a continuación).
- Nuestra derivación de la Ley de Friedel también implica una relación entre las fases, $\phi(hk\ell) = -\phi(-h,-k,-\ell)$.

Dispersión anómala

$$F_{hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

En nuestra expresión para el factor de estructura, en realidad el factor atómico de forma, o factor atómico de dispersión, es un número complejo si el átomo en cuestión tiene un umbral de absorción de energía menor a la energía del fotón incidente:

$f_j = f_o + \Delta f' + i\Delta f''$

La parte imaginaria, que siempre tiene el mismo signo positivo, produce desviaciones de la Ley de Friedel.

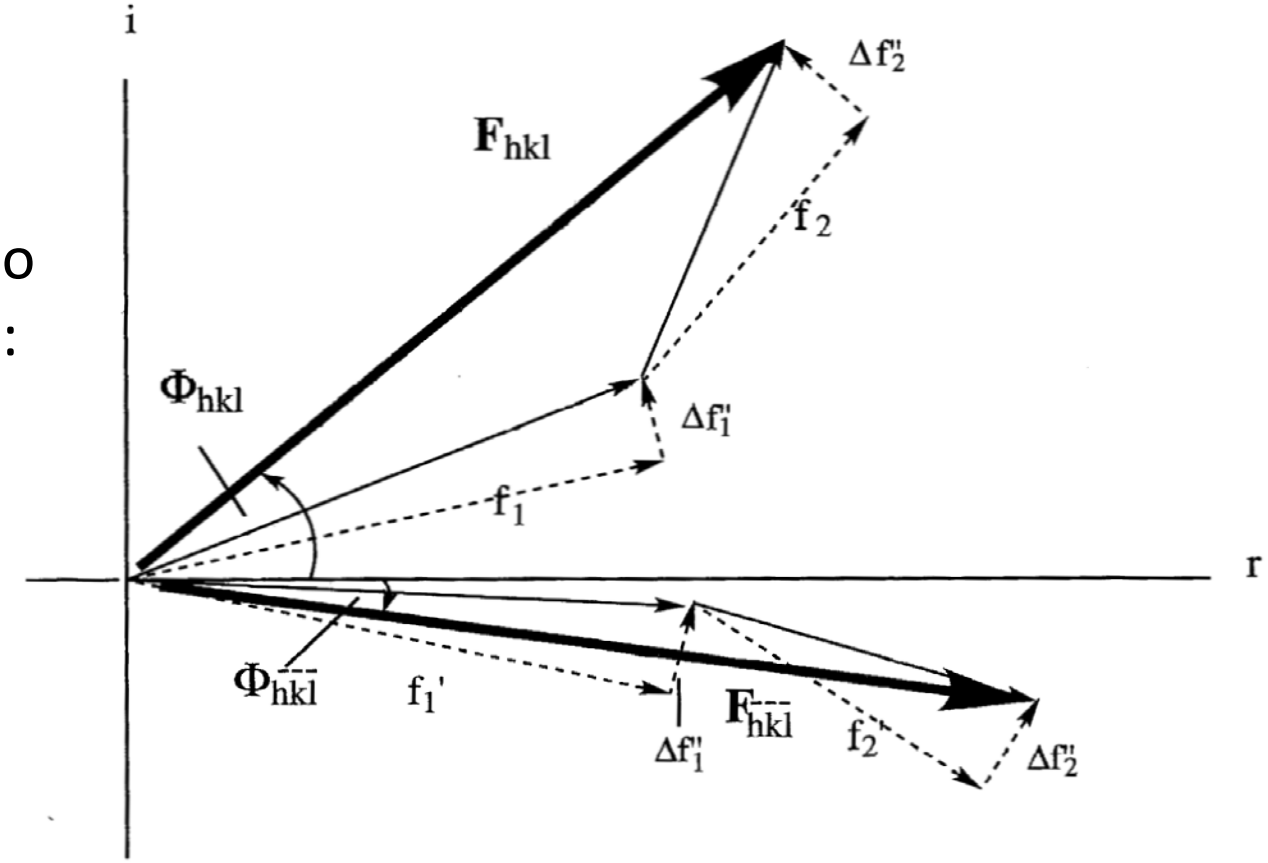
El término $\Delta f' + i\Delta f''$ se llama "dispersión anómala" o "dispersión resonante."

Dispersión anómala

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

Efecto de dispersión anómala en un grupo espacial no-céntrico:

I(hkℓ) ≠ I(-h,-k,-ℓ)



Dispersión anómala

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

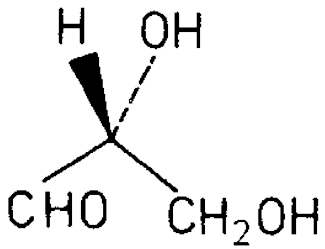
Efecto de dispersión anómala en un grupo espacial no-céntrico:
I(hkℓ) ≠ I(-h,-k,-ℓ)

La diferencia de intensidad entre reflexiones *I(hkℓ) e I(-h,-k,-ℓ)* se llama “diferencia Friedel” o “diferencia Bijvoet.”
Esta desviación de la Ley de Friedel is muy útil en diferentes contextos.
Una aplicación importante es la determinación de la configuración absoluta de una molécula quiral, si su cristal es enantiomericamente puro.

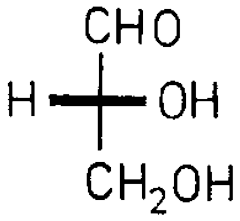
Dispersión anómala

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

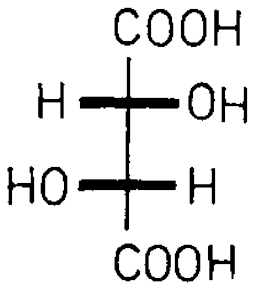
En un grupo espacial no-céntrico: $I(hk\ell) \neq I(-h,-k,-\ell)$



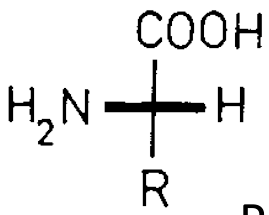
I



II



III



IV

Dunitz

Proyecciones Fischer
I, II: (+)-gliceraldehida
III: (+)-ácido tartárico
IV: aminoácidos naturales

J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, Nature (1951), 168, 271-272. El análisis de la estructura del tartrato de sodio y rubidio demostró que el enantiomero correcto es el de los dibujos.

Dispersión anómala

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

En un grupo espacial no-céntrico: $I(hk\ell) \neq I(-h,-k,-\ell)$

tipo de radiación →

	CuK_α			MoK_α		
	$\Delta f'$	$\Delta f''$	μ/ϱ [cm^2/g]	$\Delta f'$	$\Delta f''$	μ/ϱ [cm^2/g]
C	0.0181	0.0091	4.51	0.0033	0.0016	0.576
N	0.0311	0.0180	7.44	0.0061	0.0033	0.845
O	0.0492	0.0322	11.5	0.0106	0.0060	1.22
F	0.0727	0.0534	15.8	0.0171	0.0103	1.63
Na	0.1353	0.1239	29.7	0.0362	0.0249	3.03
Si	0.2541	0.3302	63.7	0.0817	0.0704	6.64
P	0.2955	0.4335	75.5	0.1023	0.0942	7.97
S	0.3331	0.5567	93.3	0.1246	0.1234	9.99
Cl	0.3639	0.7018	106.	0.1484	0.1585	11.5
Cr	−0.1635	2.4439	247.	0.3209	0.6236	29.9
Mn	−0.5299	2.8052	270.	0.3368	0.7283	33.1
Fe	−1.1336	3.1974	302.	0.3463	0.8444	37.6

Cuanto más grande es el término *Δf”,* mejor es la discriminación entre “estructuras absolutas.” En el caso de un cristal quiral, esta corresponde a la determinación del enantiómero.

Función de Patterson

Densidad electrónica en un punto con coordenadas *x,y,z:*

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

Función de Patterson:

$$P_{uvw} = \sum_{hk\ell}\left|F_{obs,hk\ell}\right|^2 \cdot exp^{-2\pi i(hu+kv+\ell w)}$$

$$P(\overrightarrow{uvw}) = \rho(\overrightarrow{xyz}) * \rho(\overrightarrow{-xyz})$$

* → convolución

Las coordenadas de los picos (puntos máximos de P_{uvw}) corresponden a los vectores interatómicos.

A. L. Patterson, *Z. Krist.* A90, 517-542, 1935.

Función de Patterson

$$P_{uvw} = \sum_{hk\ell} \left|F_{obs,hk\ell}\right|^2 \cdot exp^{-2\pi i(hu+kv+\ell w)}$$

Los máximos en la función de Patterson corresponden a los vectores interatómicos.

Propiedades:

- Muestra los vectores interatómicos
- Es centrosimétrico, sea lo que sea la simetría de la estructura
- La densidad de un pico es proporcional al producto de los números atómicos de los dos átomos que lo generan – los átomos pesados se destacan
- Se produce solapamiento de picos en muchos casos
- Hay un pico en P(000) con densidad $\sum_{i=1}^{N} Z_i^2$ (*N:* número de átomos en la celda; Z_i*:* número atómico del átomo *i.*
- La función de Patterson puede tener un grupo espacial distinto a, pero relacionado con, el grupo espacial de la estructura.

A. L. Patterson, *Z. Krist.* A90, 517-542, 1935.

Función de Patterson – vectores interatómicos

$$P_{uvw} = \sum_{hk\ell} \left|F_{obs,hk\ell}\right|^2 \cdot exp^{-2\pi i(hu+kv+\ell w)}$$

Harker:

- En presencia de ciertos tipos de simetría, se pueden derivar las coordenadas atómicas de los átomos pesados.
- Es decir, es una manera de derivar las coordenadas de los primeros átomos en el modelo estructural.

Table 11.1 Some Harker Planes and Lines

2-fold axis ∥ *a*, *b*, *c*	0*vw*; *u*0*w*; *uv*0
2-fold screw ∥ *a*, *b*, *c*	1/2*vw*; *u*1/2*w*; *uv*1/2
m plane ⊥ *a*, *b*, *c*	*u*00; 0*v*0; 00*w*
a glide ⊥ *b*, *c*	1/2*v*0; 1/20*w*
b glide ⊥ *a*, *c*	*u*1/20; 01/2*w*
c glide ⊥ *a*, *b*	*u*01/2; 0*v*1/2

Stout y Jensen

D. Harker, *J. Chem. Phys.* 4, 381-390, 1936.

Medida y procesado de los datos

Determinación de la celda unidad y propiedades de difracción del cristal

Derivación de estrategía de la toma de datos

Medir las imagenes

Integración de los datos -- método de Kabsch

Corrección Lorentz

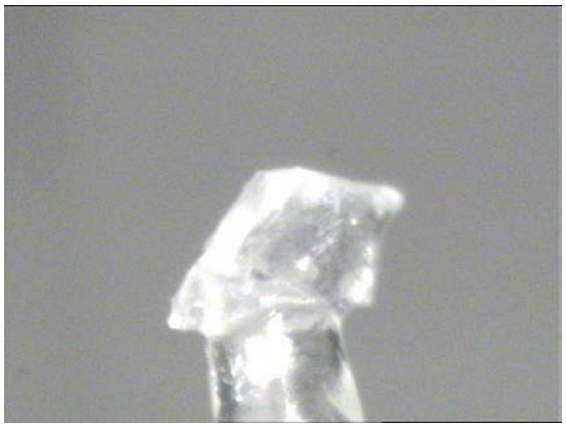
Corrección polarización

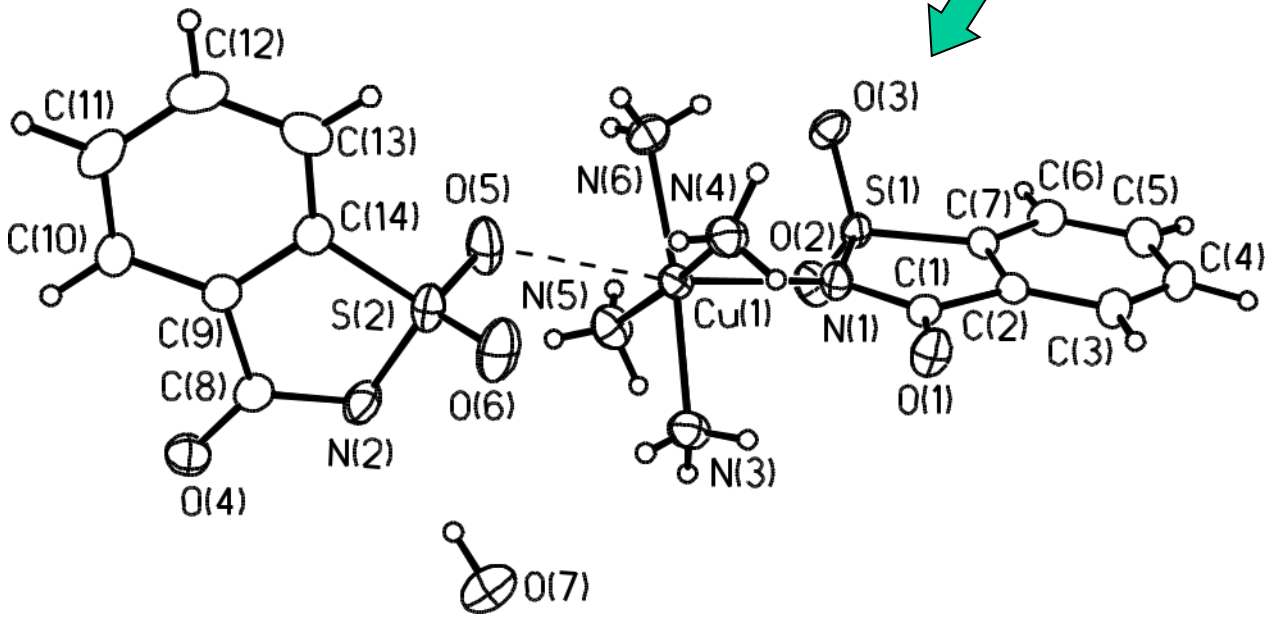
Corrección de absorción

Factor de escala

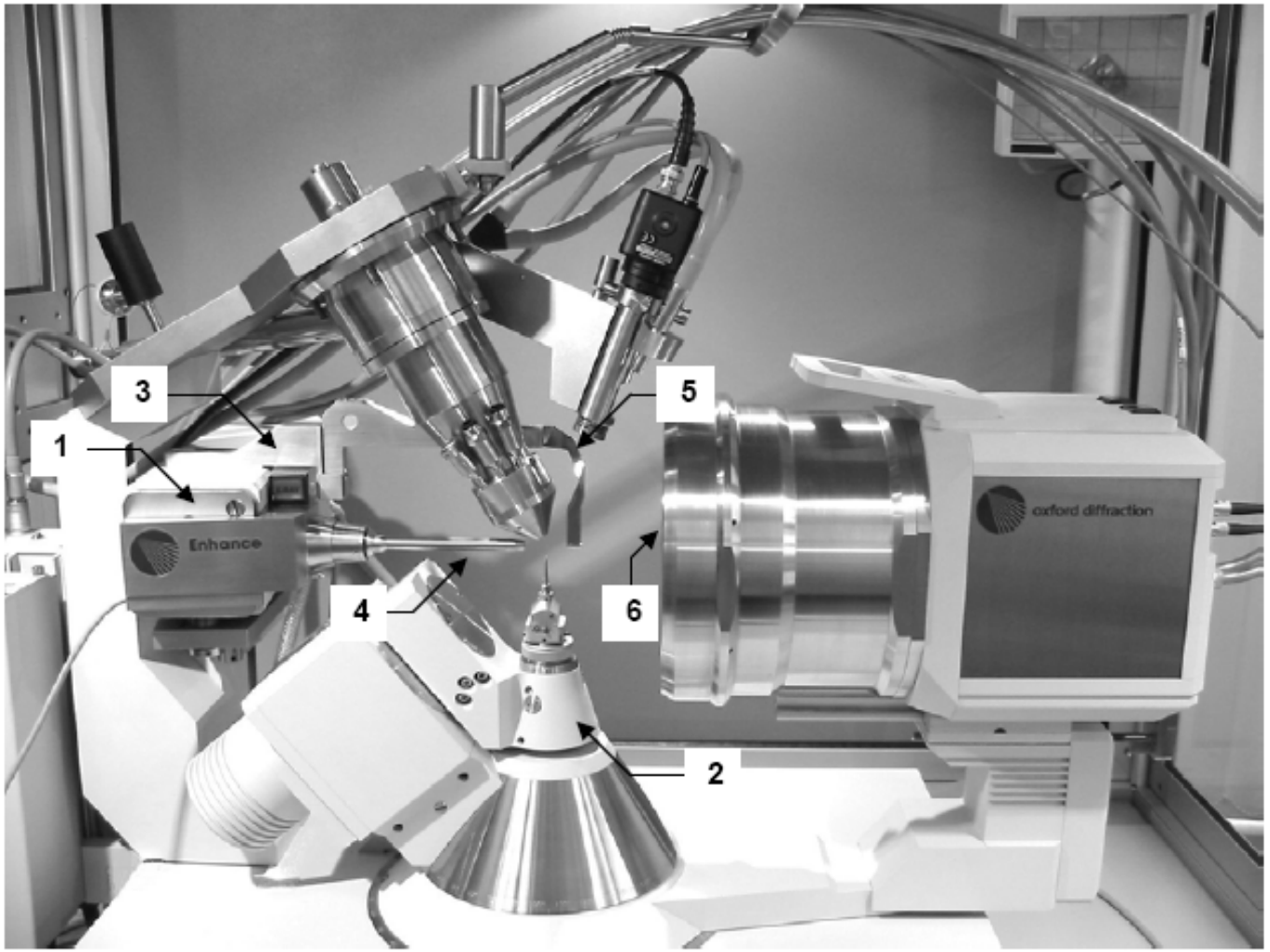
Corrección de extinción

Medida y procesado de los datos





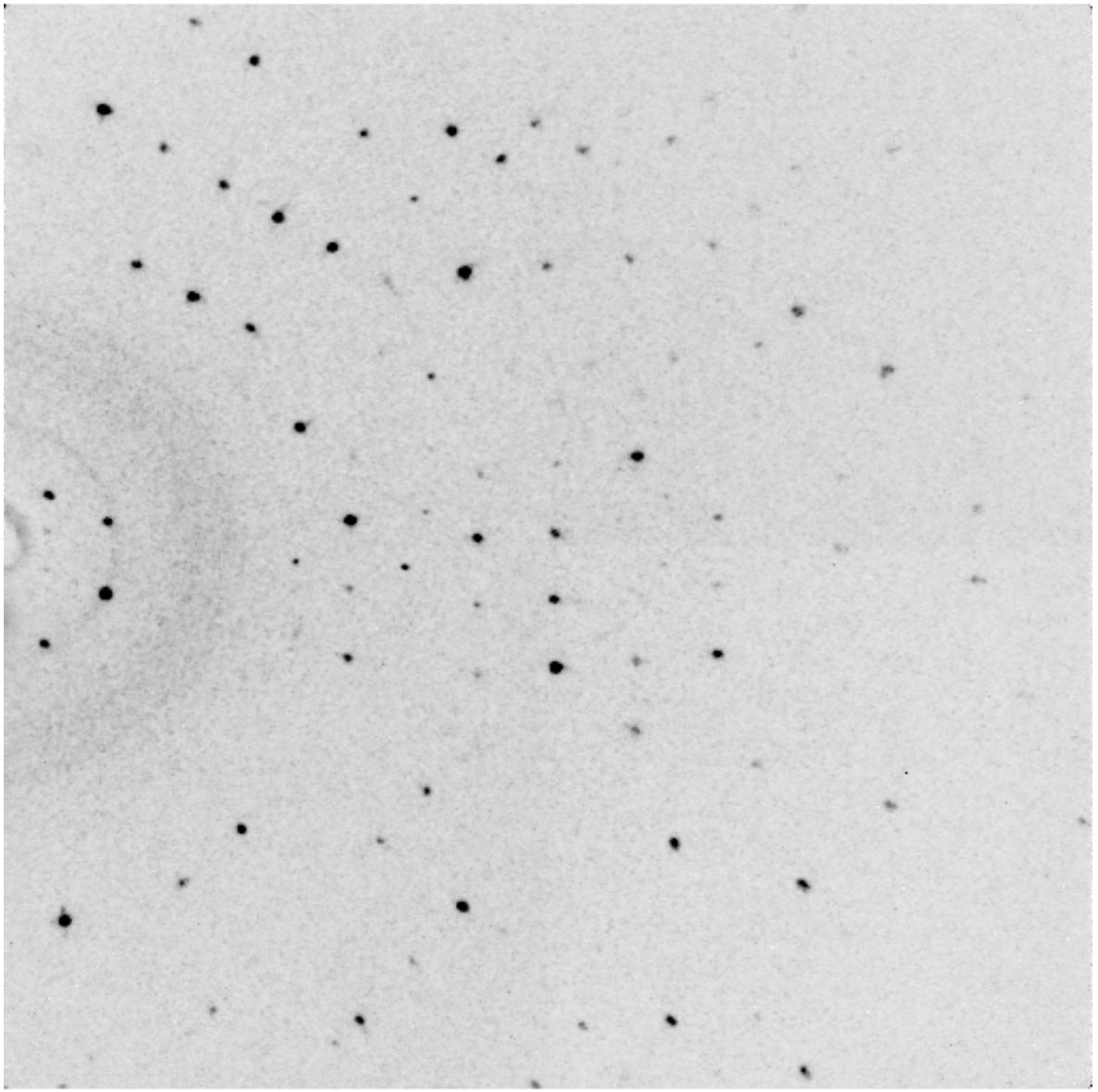
Magnetita, Fe_3O_4



Key

1. X-ray tube
2. 4-circle Kappa goniometer
3. X-ray Shutter
4. Collimator
5. Beamstop
6. Beryllium Window

Imagen de difracción, grabada en difractómetro CCD

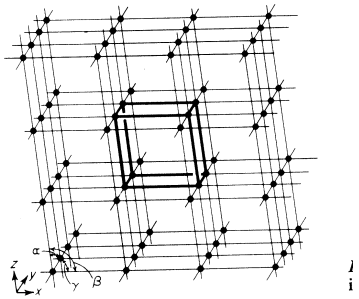


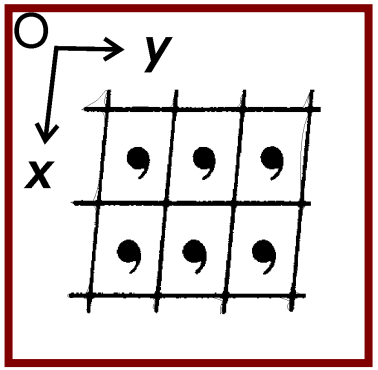
Factor de estructura, los datos de difracción y el modelo estructural

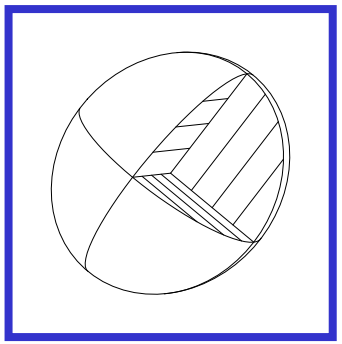
$$F_{calc,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j exp^{-T} \cdot exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12}$$

$$+ 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23} \,]$$

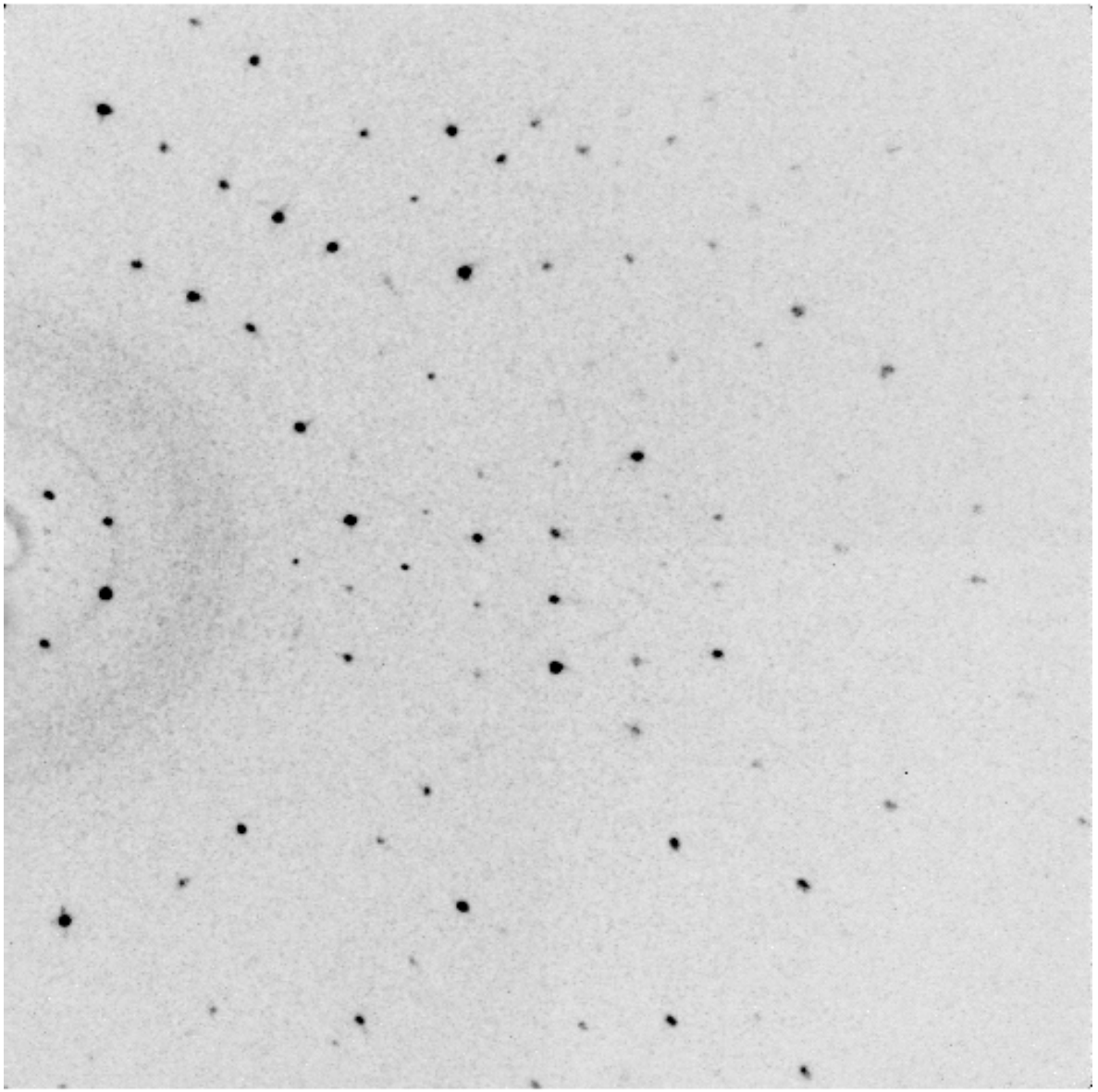




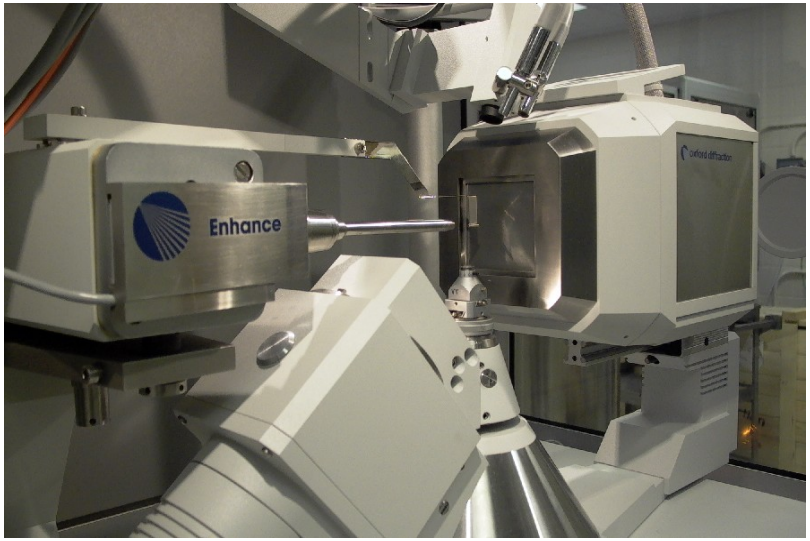


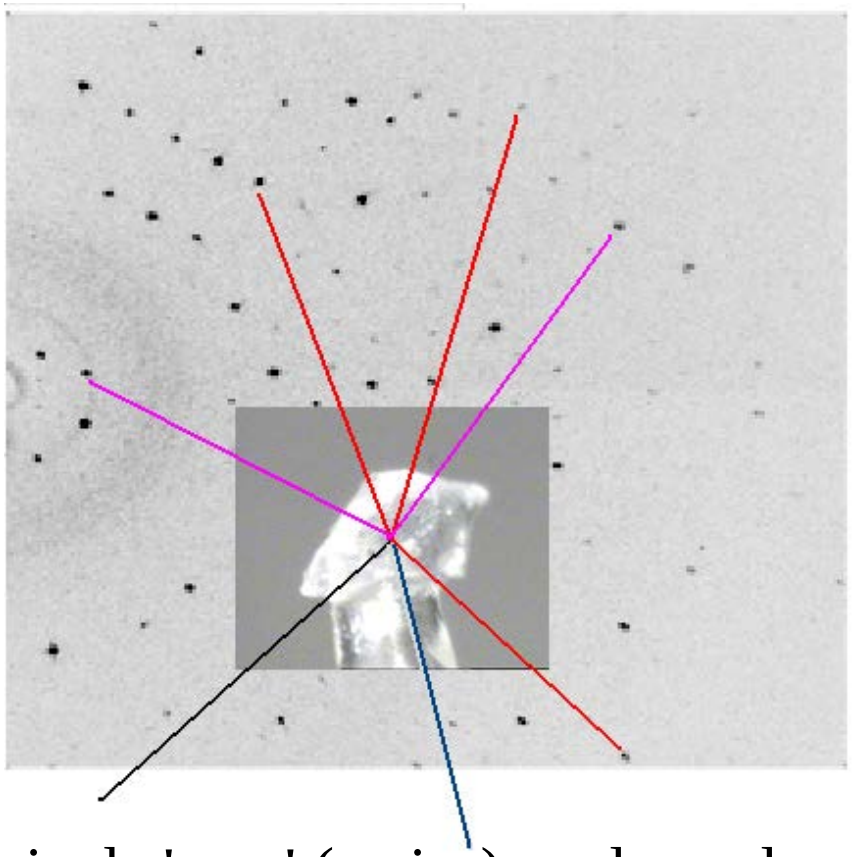
$$F_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$$

Imagen de difracción, grabada en difractómetro CCD



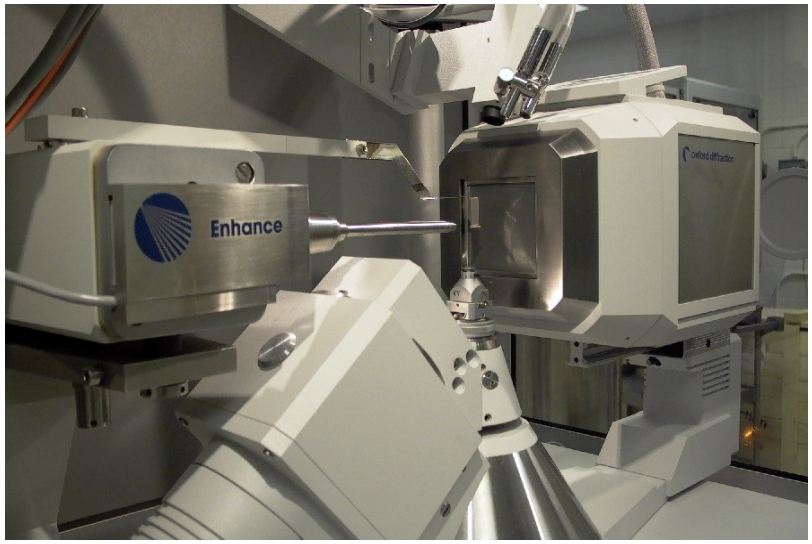
Toma de Datos

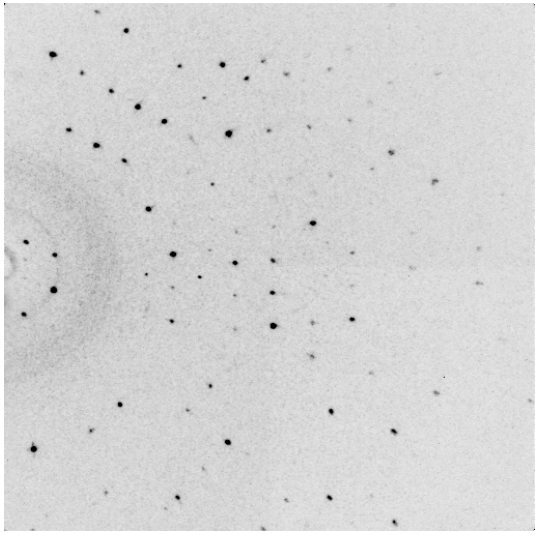


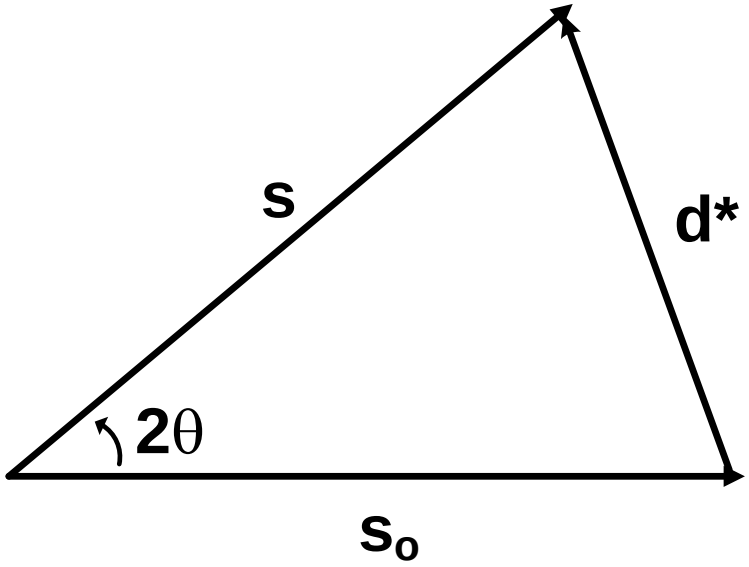


La toma de datos se realiza en una serie de 'runs' (series), en la cual cada 'run' es una secuencia de fotos con el cristal en rotación en torno a un eje del difractómetro.

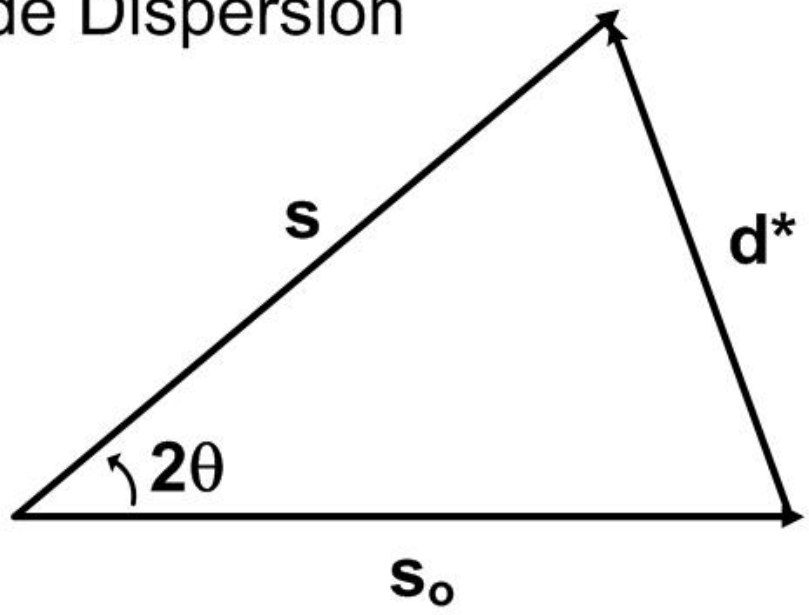
La orientación del cristal respecto a los ejes del difractómetro, y la posición e intensidad de cada pixel, son registradas para cada imagen.


Enhance




s
d*
2θ
s0

Triángulo de Dispersión



s_o – momento del fotón incidente

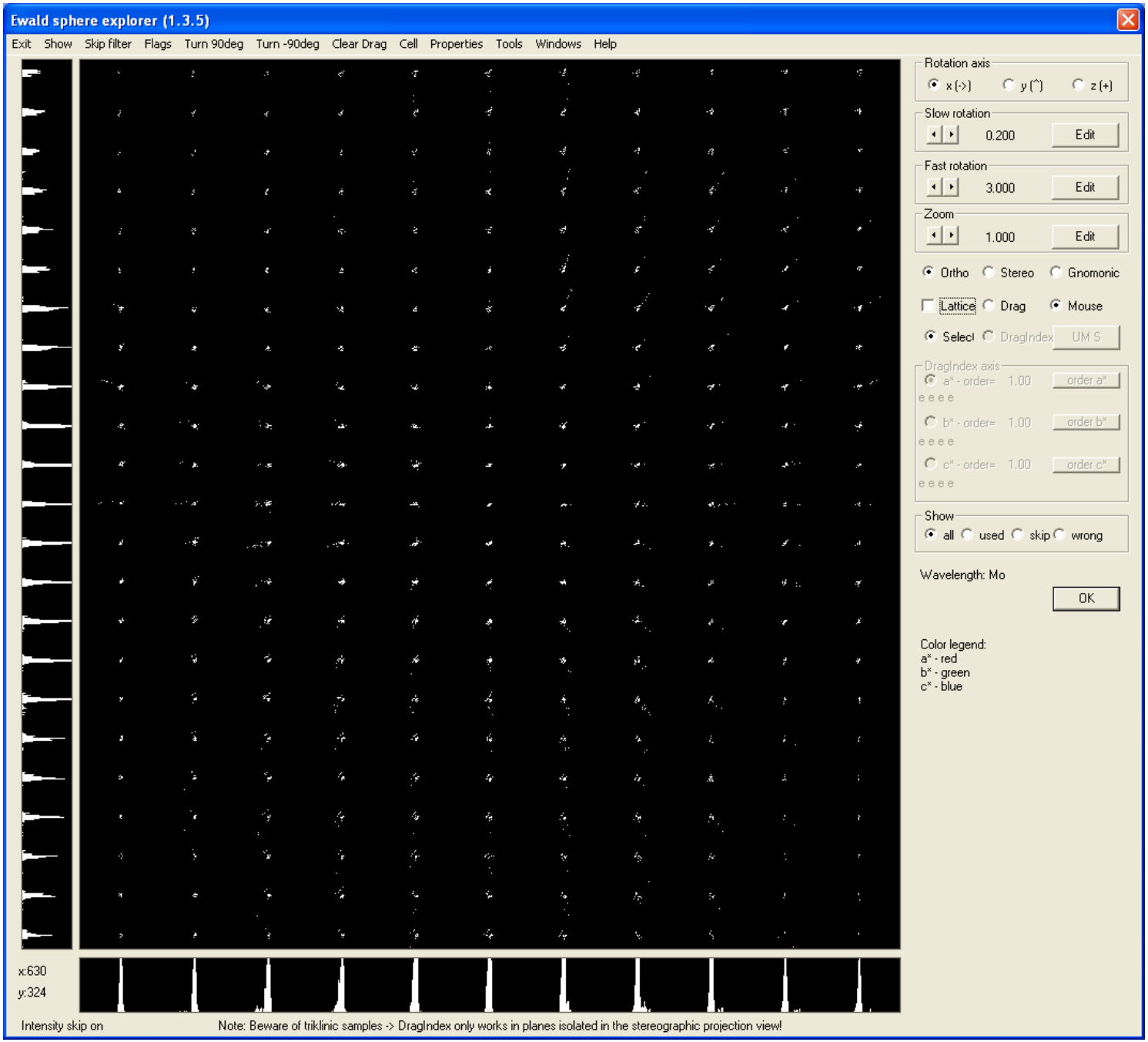
s – momento del fotón dispersado

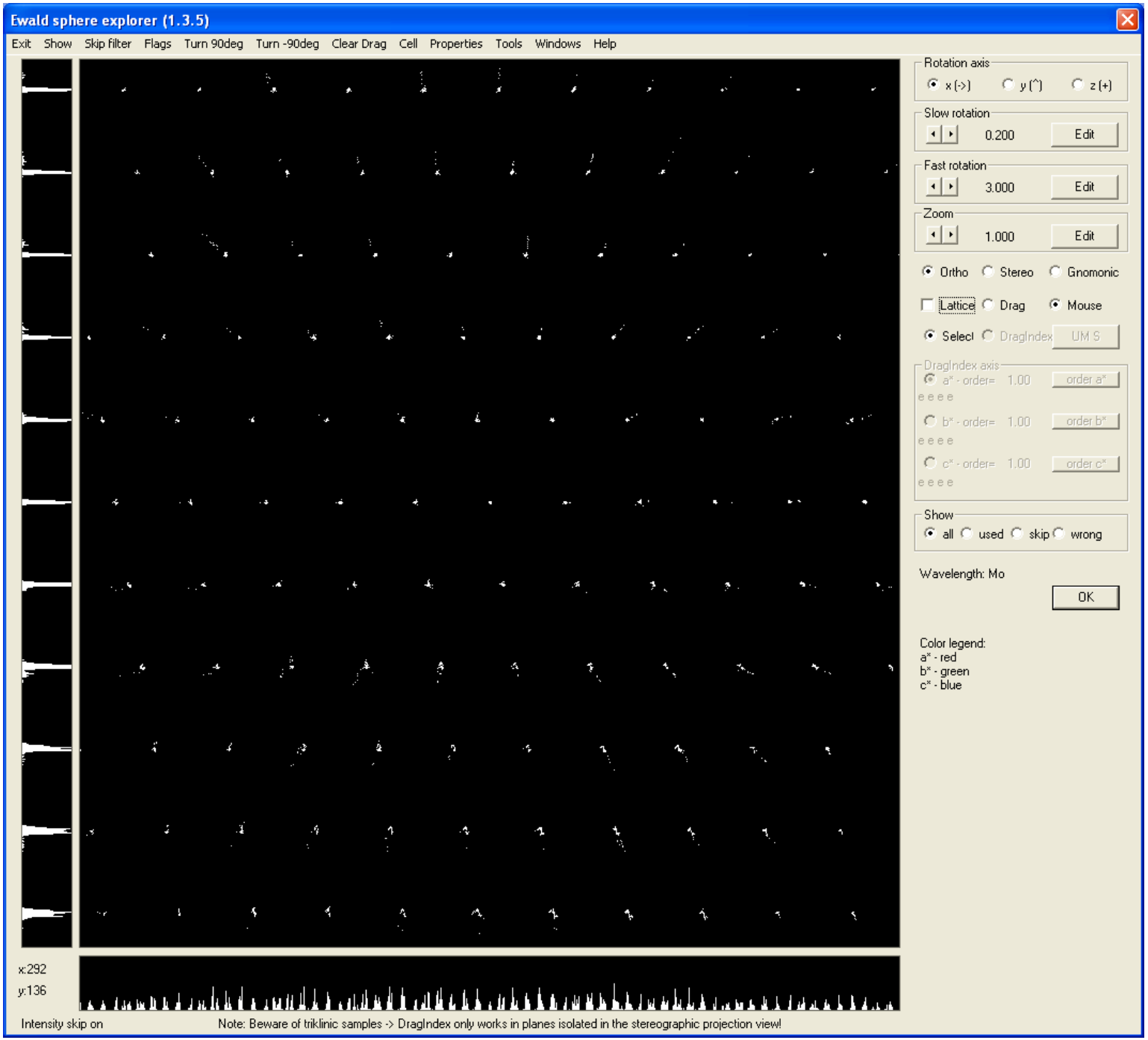
d* -- “vector de dispersión”

2θ – ángulo de dispersión

$|s| = |s_o| = 1 / \lambda$

$|d^*| = 2\sin\theta / \lambda$


Ewald sphere explorer (1.3.5)
Exit Show Skip filter Flags Turn 90deg Turn -90deg Clear Drag Cell Properties Tools Windows Help
Rotation axis
x (->) y (^) z (+)
Slow rotation
0.200 Edit
Fast rotation
3.000 Edit
Zoom
1.000 Edit
Ortho Stereo Gnomonic
Lattice Drag Mouse
Select DragIndex UM S
DragIndex axis
a* - order= 1.00 order a*
b* - order= 1.00 order b*
c* - order= 1.00 order c*
Show
all used skip wrong
Wavelength: Mo
OK
Color legend:
a* - red
b* - green
c* - blue
x:630
y:324
Intensity skip on
Note: Beware of triklinic samples -> DragIndex only works in planes isolated in the stereographic projection view!


Ewald sphere explorer (1.3.5)
Exit Show Skip filter Flags Turn 90deg Turn -90deg Clear Drag Cell Properties Tools Windows Help
Rotation axis
x (->) y (^) z (+)
Slow rotation
0.200 Edit
Fast rotation
3.000 Edit
Zoom
1.000 Edit
Ortho Stereo Gnomonic
Lattice Drag Mouse
Select DragIndex UM S
DragIndex axis
a* - order= 1.00 order a*
e e e e
b* - order= 1.00 order b*
e e e e
c* - order= 1.00 order c*
e e e e
Show
all used skip wrong
Wavelength: Mo
OK
Color legend:
a* - red
b* - green
c* - blue
x:292
y:136
Intensity skip on
Note: Beware of triklinic samples -> DragIndex only works in planes isolated in the stereographic projection view!

Red Reciproca

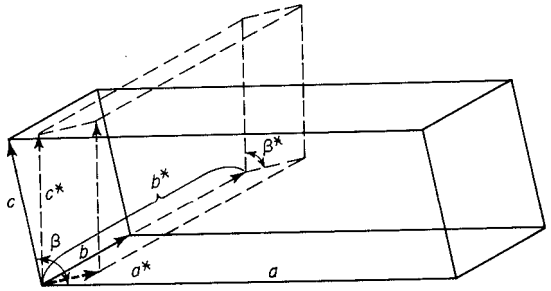


Figure 2.18. Monoclinic direct and reciprocal cells.

Table 2.3 Triclinic Direct/Reciprocal Relationships

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

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V} \qquad b = \frac{a^*c^* \sin \beta^*}{V^*}$$

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

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

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

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

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

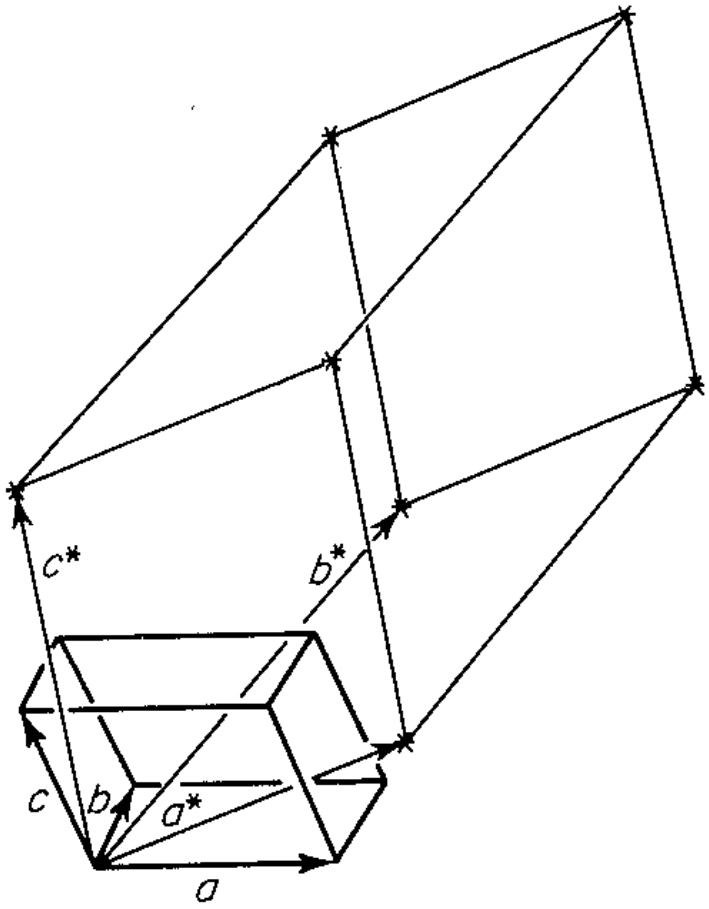
$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta} \qquad \cos\gamma = \frac{\cos\alpha^*\cos\beta^* - \cos\gamma^*}{\sin\alpha^*\sin\beta^*}$$

Red Reciproca

$a \cdot a^* = 1$ $a \cdot b^* = 0$ $a \cdot c^* = 0$

$b \cdot a^* = 0$ $b \cdot b^* = 1$ $b \cdot c^* = 0$

$c \cdot a^* = 0$ $c \cdot b^* = 0$ $c \cdot c^* = 1$



Medida y procesado de los datos

Determinación de la celda unidad y propiedades de difracción del cristal

Derivación de estrategía de la toma de datos

Medir las imagenes

Integración de los datos -- método de Kabsch

Corrección Lorentz

Corrección polarización

Corrección de absorción

Factor de escala

Corrección de extinción

Medida y procesado de los datos

Llevamos a cabo unas medidas rápidas para analizar las dimensiones de la celda unidad del cristal y para analizar de manera semi-rigorosa la intensidad de la difracción.

Con la celda, buscamos en la bibliografía – normalmente por bases de datos – la celda unidad. Si la estructura ya ha sido publicada, no solemos seguir con el análisis.

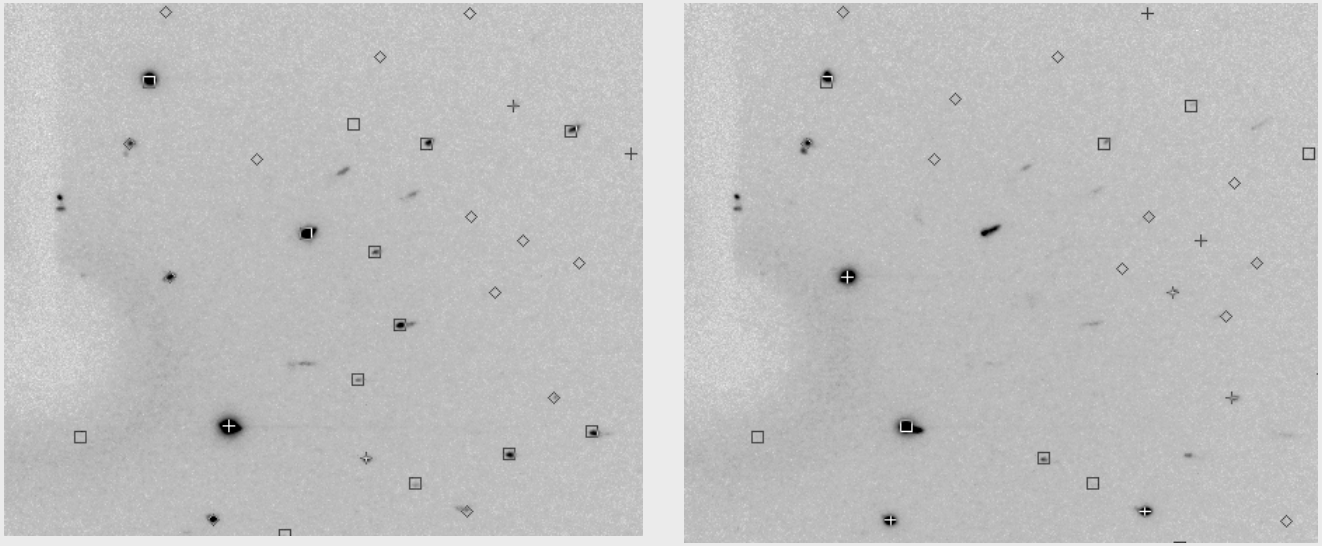
Con las dimensiones de la celda, también tenemos una buena idea de la simetría del cristal. Con la simetría y la intensidad de difracción, el programa de control nos permite diseñar una estrategia de toma de datos.

Medida y procesado de los datos – “strategy”

Puntos a tener en cuenta en el diseño de una estrategía de toma de datos:

- Normalmente queremos datos “completos y redundantes” con redundancia de 4.0. “Completo” significa que cubre toda la parte asimétrica de la red recíproca, con referencia al grupo de Laue. Si se sabe que la estructure es no-céntrica, mide según el grupo puntual.
- Resolución: mínima aceptable 0.84 Å [2θ(min) = 50° con radiación de Mo].
- Señal/ruido: Valor medio de I/σ(I), cuanto mayor, mejor.
- Tiempo de la toma de datos: puede ser una consideración.
- "Ancho" de las imagenes, es decir rango de barrido en ω o ϕ para cada imagen.
- “Movie:” Se toma una película del cristal para medir sus dimensiones.

Integración $\longrightarrow$ ***(hkℓ), I, σ(I)***



En una zona determinada de las medidas:

Emplear las reflexiones fuertes para parametrizar un volumen sólido de integración, en general Gaussiano en tres dimensiones.

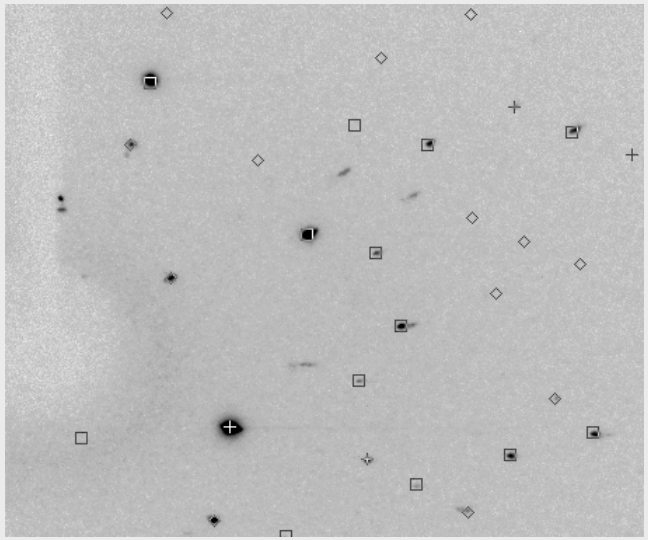
Integrar todas las reflexiones en la zona segun el volumen sólido parametrizado.

W. Kabsch (1988). *J. Appl. Cryst.* 21, 916-924.

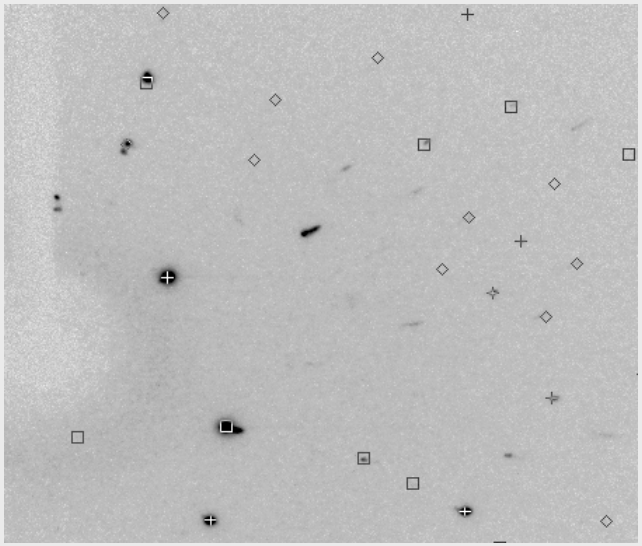
Integración $\longrightarrow$ $(hk\ell)$, I, $\sigma(I)$

1

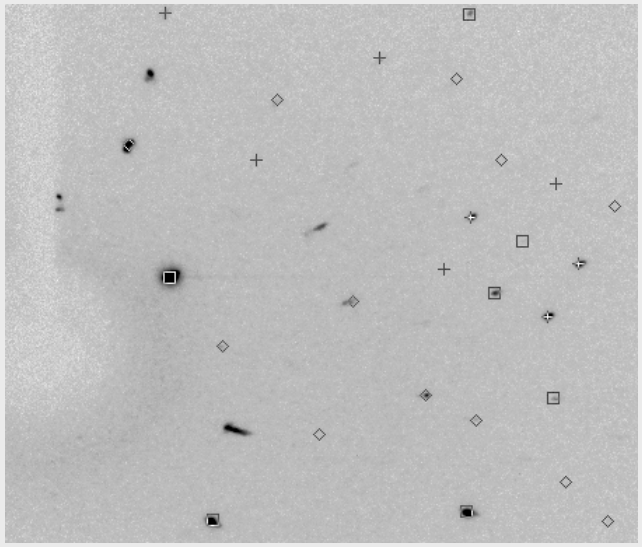
1



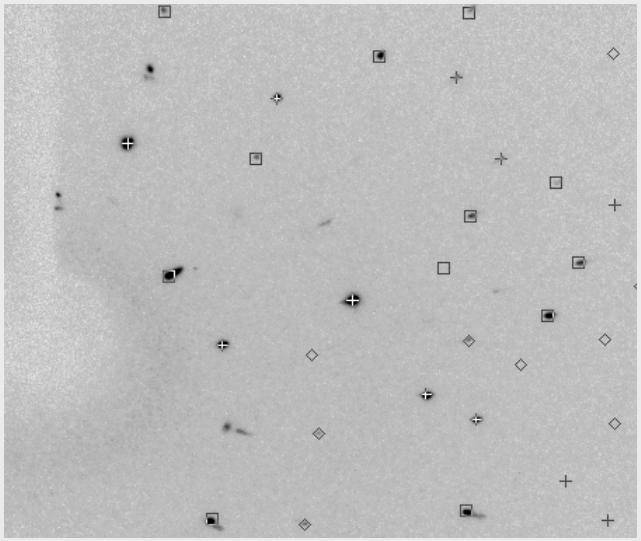
2



3



4



Un pico puede caer, p.e., en la "imagen 2.5."

Factores de Lorenz y polarización – factor de Lorenz

Velocidad angular Ω, en torno a un eje perpendicular al plano:
Vector **H** con velocidad lineal Ω|H| perpendicular a **H**.
Así, el componente de velocidad en la dirección radial **s** es:

$$\Omega\left|\boldsymbol{H}\right|\cos\theta = 2\Omega\frac{sen\,\theta\cos\theta}{\lambda} = \frac{\Omega}{\lambda}sen2\theta$$

El tiempo necesario para que la reflexión pasa completamente por la esfera de Ewald, entonces, es proporcional al inverso de esta cantidad y la intensidad medida será proporcional a:

$$\lambda / (\Omega sen2\theta)$$

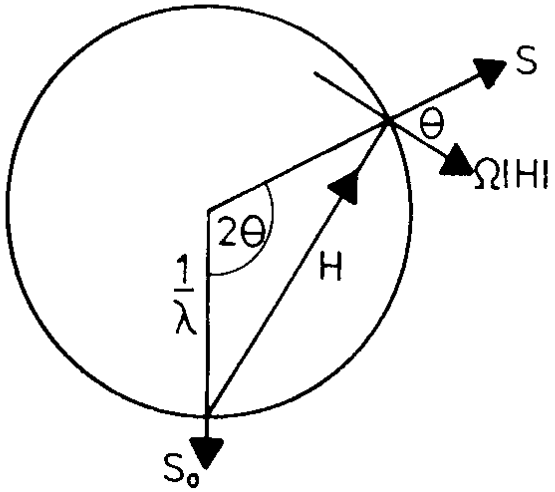
La parte trigonométrica, $\lambda/(sen2\theta)$, se llama el factor de Lorentz, o el factor de velocidad angular.

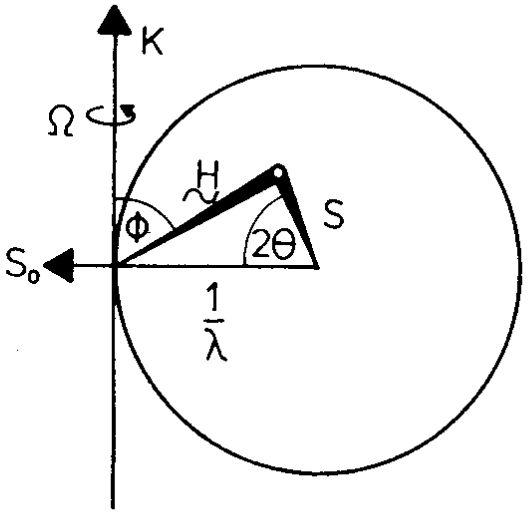
Factores de Lorenz y polarización – factor de Lorenz

Velocidad angular Ω, velocidad lineal Ω|H| perpendicular a **H**.
Velocidad radial:

$$\Omega|H|\cos\theta = 2\Omega\frac{sen\theta\cos\theta}{\lambda} = \frac{\Omega}{\lambda}sen2\theta$$

[J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*]





Intensidad medida proporcional a: $\lambda/(\Omega sen2\theta)$

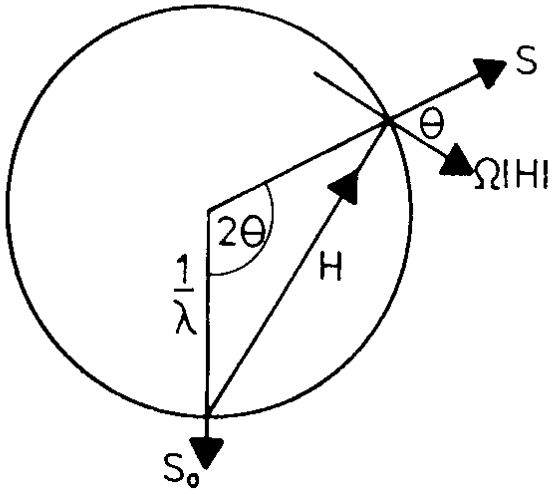
Factor de Lorentz: $\lambda/(sen2\theta)$.

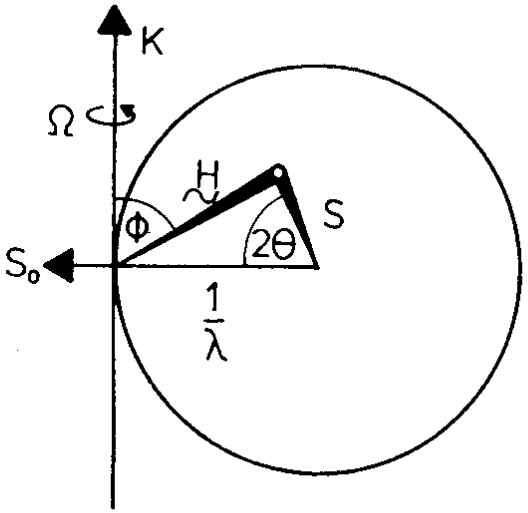
Factores de Lorenz y polarización – factor de Lorenz

Si el ángulo entre el eje de rotación y **H**, ϕ, no es de 90º:
Velocidad radial:

$$2\Omega sen\theta\left(\cos^2\theta-\cos^2\phi\right)^{1/2}/\lambda$$

[J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*]



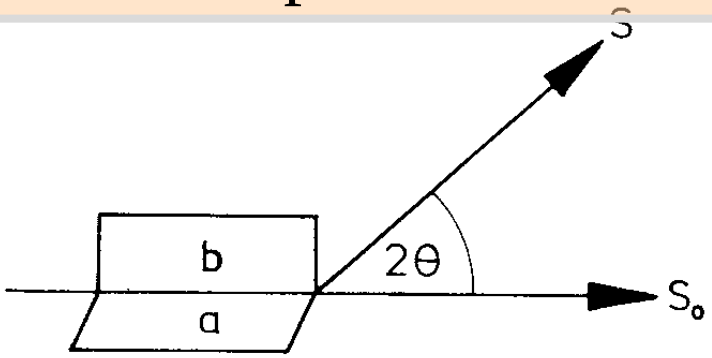


Factor de Lorentz : $\lambda/\left(2sen\theta\left(\cos^2\theta-\cos^2\phi\right)^{1/2}\right)$

Factores de Lorenz y polarización – polarización

$$E = \left(e^2 E_o / mc^2 r\right) sen\delta$$

$$I = KI_o sen^2\delta$$



δ es el ángulo entre el vector eléctrico Eo y la dirección del haz dispersado.

$$caso(a): I_{\perp} = KI_o$$

$$caso(b): I_{\parallel} = KI_o \cos^2 2\theta$$

$$Total: I = KI_o \left(1 + \cos^2 2\theta\right)/2$$

$$p = 1 + \cos^2 2\theta / 2$$

Con monocromador en geometría paralela:

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m}{1 + \cos^2 2\theta_m}$$

Factores de Lorenz y polarización

Correcciones *Lp*

Como λ es igual para todas las reflexiones, se cancela.
Normalmente, las correcciones *L* y *p* se combinan:

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 sen 2\theta}$$

Factor de Lorentz: $\lambda/(sen2\theta)$.

Polarización : $p = 1 + \cos^2 2\theta / 2$

"Reducción de datos"

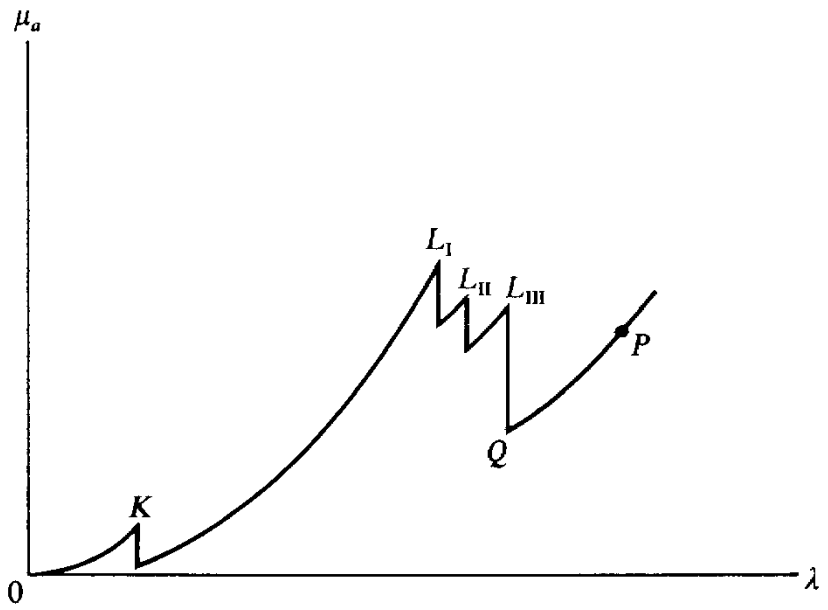
$$I_H = K(Lp)F_H^2$$

$$F_H^2 = I_H / K(Lp)$$

K: factor de escala

Absorción

Los átomos que componen el cristal, absorben rayos-X.



Coeficiente de absorción de un elemento típico, como funcion de la longitud de onda λ.

Absorción

Los átomos que componen el cristal, absorben rayos-X.

$$I = I_o \exp(-\mu t)$$

I_o: intensidad del haz incidente.
I: intensidad resultante.
μ: coeficiente de absorción lineal total (cm^{-1}).
t: camino recorrido por el haz dentro del cristal.

$$\mu/\rho = \sum_i g_i (\mu/\rho)_i$$

μ/ρ: coeficiente de absorción de masa (cm^2/g).
ρ: densidad del cristal.
g_i: fracción de masa del elemento i en el cristal.

$(\mu/\rho)_i$: *International Tables for Crystallography, Volume C*, **1995**, "Table 4.2.4.3. Mass attenuation coefficients"

Absorción

1. Multi-scan
2. Numérica
3. 'RefDelF'

$$I = I_o \exp(-\mu t)$$

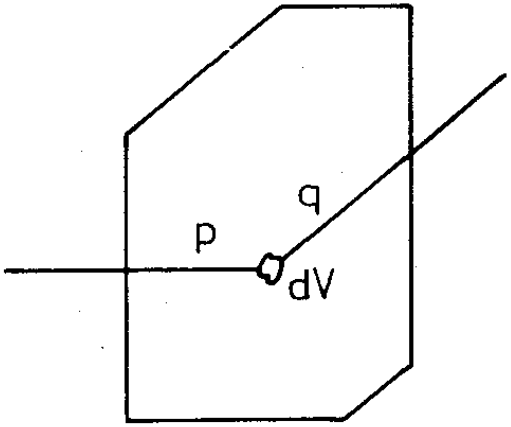


Figure 6.16. Paths of incident and diffracted beams for diffraction by small volume element *dV*.

Absorción

Absorción -- correcciónes numéricas

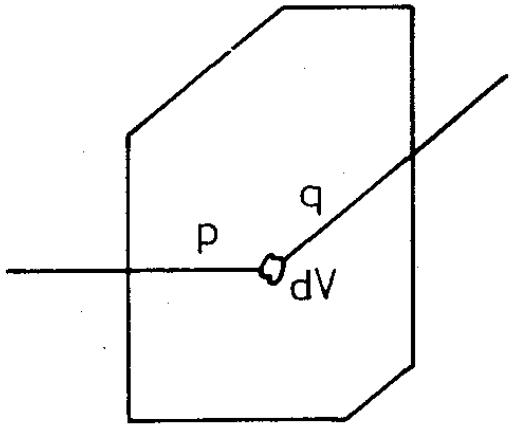
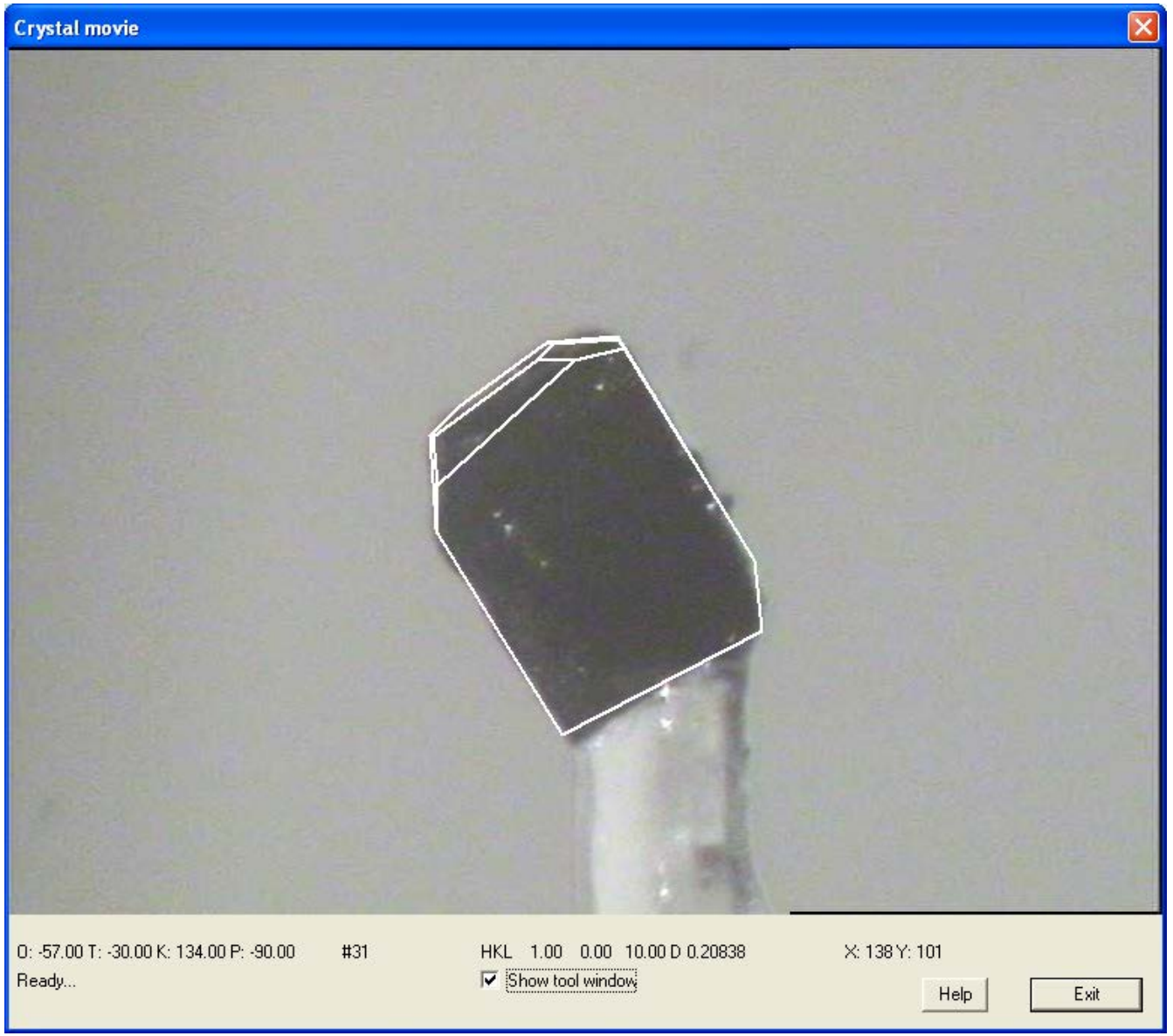


Figure 6.16. Paths of incident and diffracted beams for diffraction by small volume element *dV*.

Para cada elemento microscópico de volumen dentro del cristal, calculamos el camino recorrido por el haz incidente para llegar a este punto, y el camino recorrido por el haz saliente de este punto hasta salir del cristal.

$$A = \frac{1}{V(cristal)} \int \exp[-\mu(p+q)]dV$$

Absorción – correcciones numéricas



Absorción – corrección multi-scan

1. Leer datos y modelizar absorción y otros errores sistematicos.

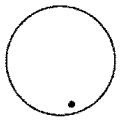
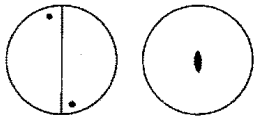
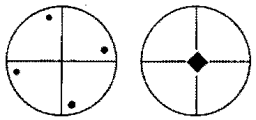
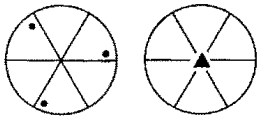
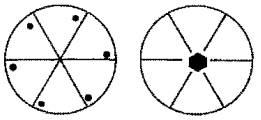
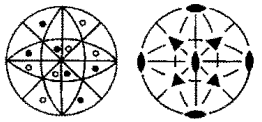
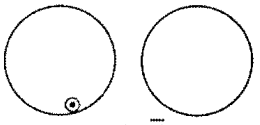
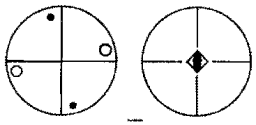
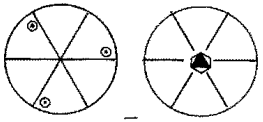
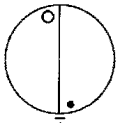
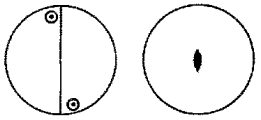
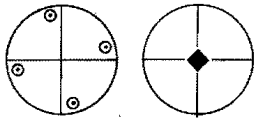
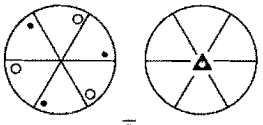
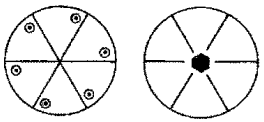
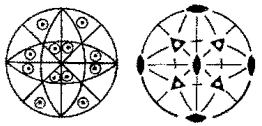
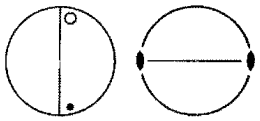
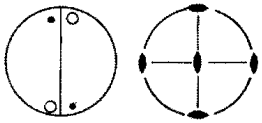
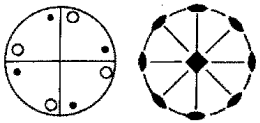
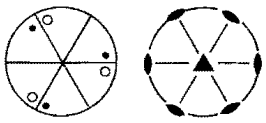
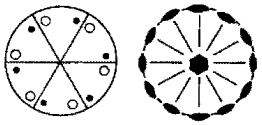
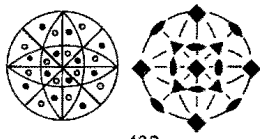
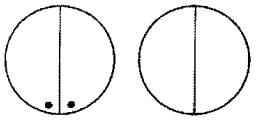
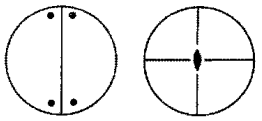
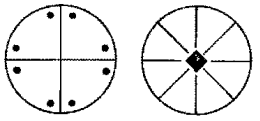
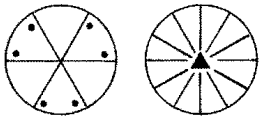
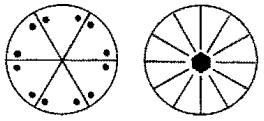
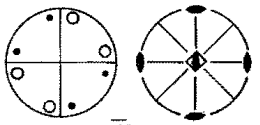
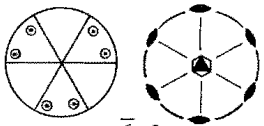
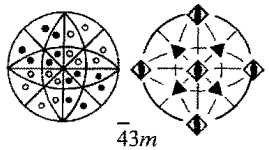
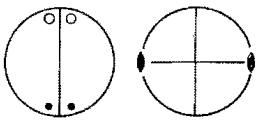
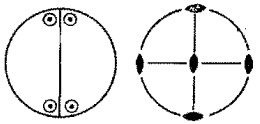
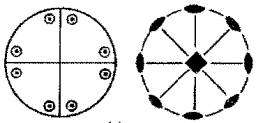
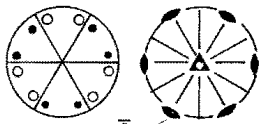
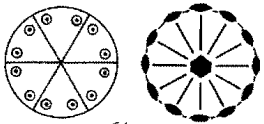
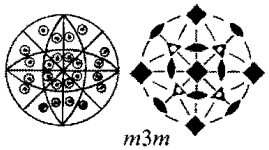
2. Análisis de errores y derivación de las (σ) ('incertidumbres estandar, ' s.u.) de las intensidades corregidas.

3. Salida- fichero de datos corregidos, diagnósticos, etc.

Es necesario identificar el grupo de Laue antes de realizar las correcciones por el método multi-scan.

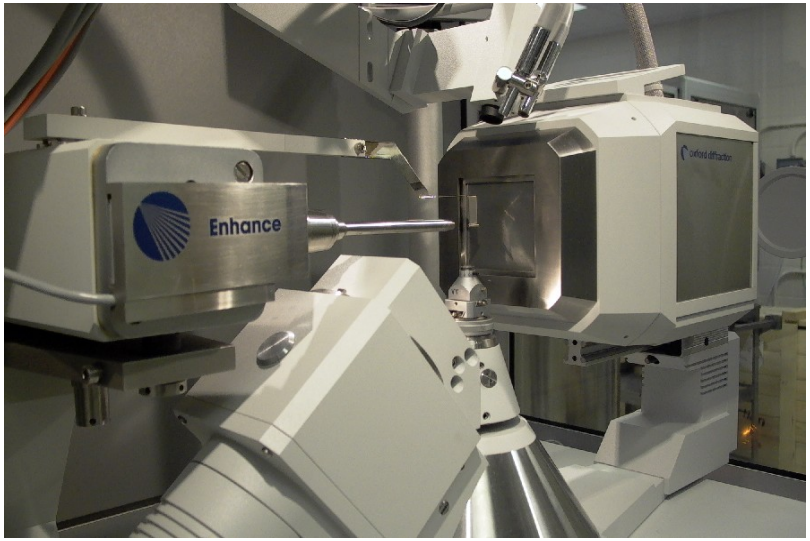
Es necesario que el fichero de datos proporcione una descripción de la geometría de la difracción para cada reflexión.

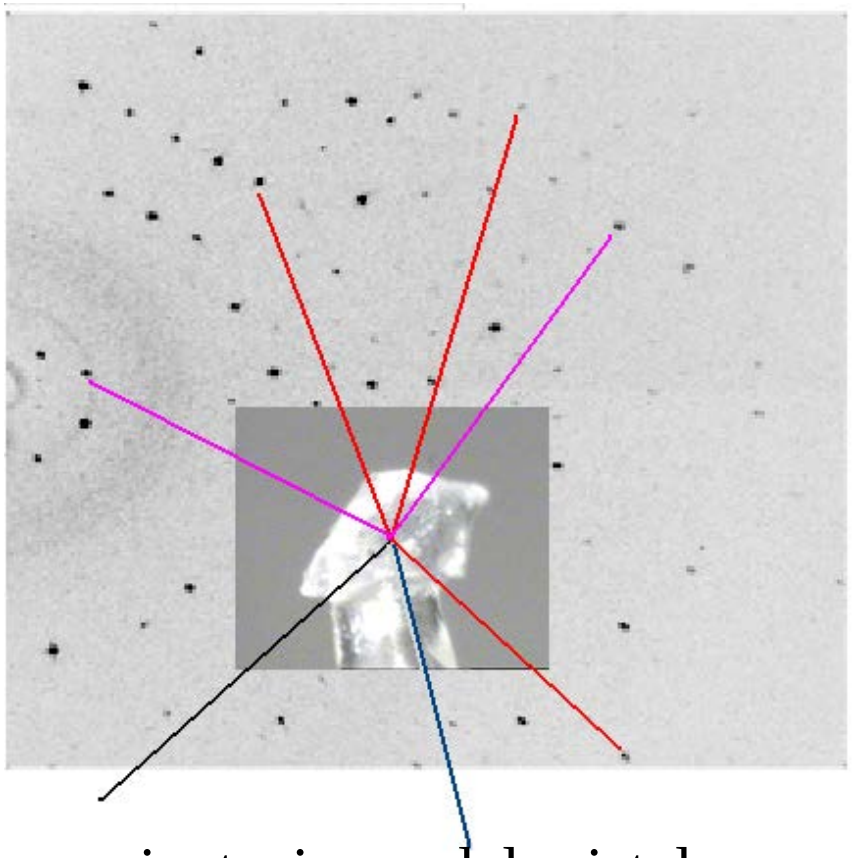
THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

	Triclinic	Monoclinic (1st setting)	Tetragonal	Trigonal	Hexagonal	Cubic	
X	 1	 2	 4	 3	 6	 23	X
$\overline{X}$ (even)	—	 $m(=\overline{2})$	 $\overline{4}$	—	 $\overline{6}$	—	$\overline{X}$ (even)
X (even) plus centre and $\overline{X}$ (odd)	 $\overline{1}$	 $2/m$	 $4/m$	 $\overline{3}$	 $6/m$	 $m3$	X (even) plus centre and $\overline{X}$ (odd)
	Monoclinic (2nd setting)	Orthorhombic					
$X2$	 2	 222	 422	 32	 622	 432	$X2$
Xm	 m	 $mm2$	 $4mm$	 $3m$	 $6mm$	—	Xm
$\overline{X}2$ (even) or $\overline{X}m$ (even)	—	—	 $\overline{4}2m$	—	 $\overline{6}m2$	 $\overline{4}3m$	$\overline{X}2$ (even) or $\overline{X}m$ (even)
$X2$ or Xm plus centre and $\overline{X}m$ (odd)	 $2/m$	 mmm	 $4/mmm$	 $\overline{3}m$	 $6/mmm$	 $m3m$	$X2$ or Xm plus centre and $\overline{X}m$ (odd)

Stereograms of poles of general equivalent directions, and symmetry elements of each of the 32 point groups (z-axis normal to the paper in all drawings)

Multi-scan





La toma de datos se realiza con muchas orientaciones del cristal.

Muchos datos son medidos mas de una vez. "Redundancia" significa el número de veces que cada reflexion y sus equivalentes por simetría han sido medidas.

La corrección 'multi-scan' se basa en el hecho de que una reflexión y sus equivalentes deben tener la misma intensidad.

Absorción – corrección multi-scan

Decaimiento Escalado y reducción

1. Leer datos y modelizar absorción y otros errores sistematicos.

$$I_c = I_o S(n) P(u,v,w)$$

Es necesario identificar el grupo de Laue antes de realizar las correcciones por el método multi-scan.

Es necesario que el fichero de datos proporcione una descripción de la geometría de la difracción para cada reflexión.

Absorción – corrección multi-scan

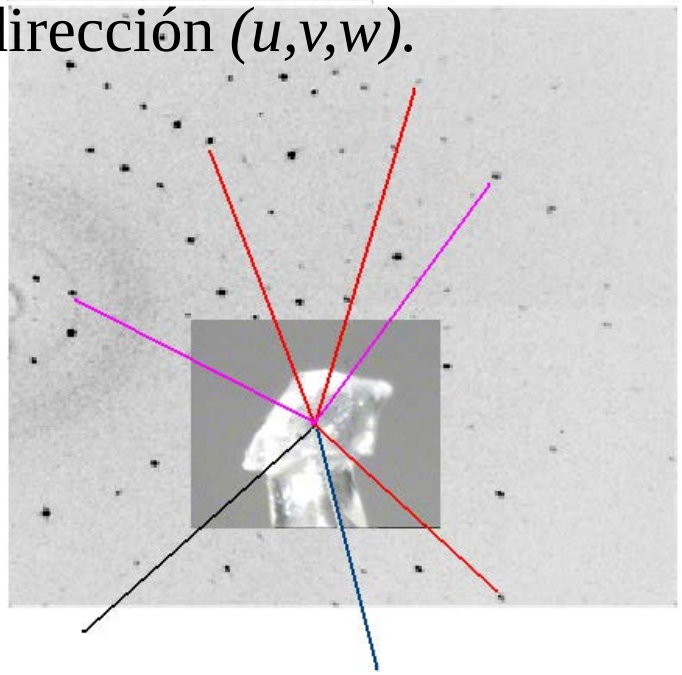
Decaimiento Escalado y reducción

1. Leer datos y modelizar absorción y otros errores sistematicos.

$$I_c = I_o S(n) P(u,v,w)$$

S(n): Factor de escala relativa para cada imagen *n*.

P(u,v,w): Absorción del haz difractado en dirección *(u,v,w)*.



Si el centro de un pico cai entre imagenes, interpolamos su factor de escala:

$$x = n - N \quad (N \text{ entero};\ 0 < x < 1)$$

$$S(n) = (1-x)S_N + xS_{N+1}$$

Absorción – corrección multi-scan

Decaimiento Escalado y reducción

1. Leer datos y modelizar absorción y otros errores sistemáticos.

$$I_c = I_o S(n) P(u,v,w)$$

Minimizar:

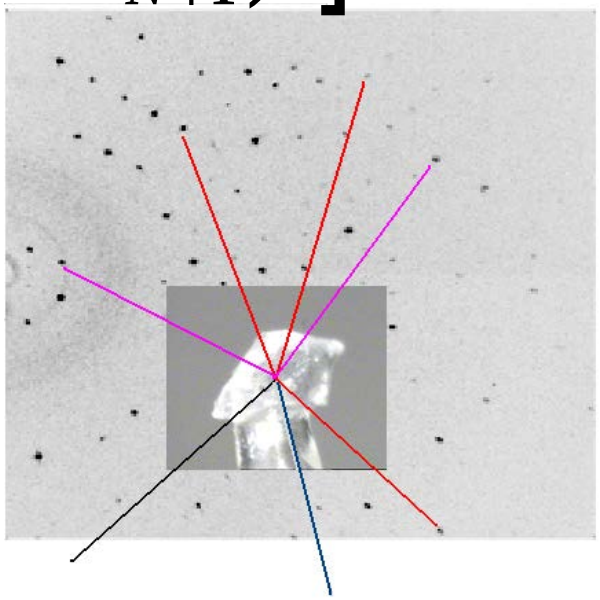
$$\sum_c \left[w\left(\langle I_c \rangle - I_c \right)^2 \right] + \sum_N \left[e^{-2} \left(S_N - S_{N+1} \right)^2 \right]$$

c: grupo de equivalentes por simetría

N: imagen

$$x = n - N \quad (N \text{ entero};\ 0 < x < 1)$$

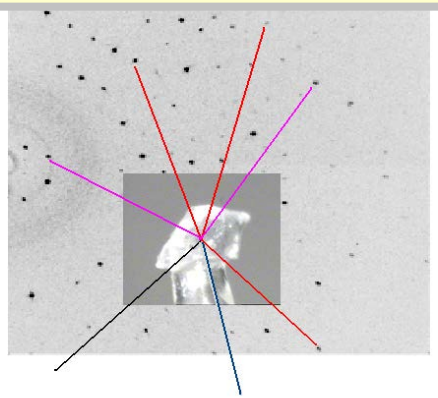
$$S(n) = (1-x) S_N + x S_{N+1}$$



Absorción – corrección multi-scan

1. Leer datos y modelizar absorción y otros errores sistematicos.

```
PART 1 - Refinement of parameters to model systematic errors

Thresholds should now be specified for excluding reflections from the
parameter refinement; these reflections may still be corrected and included
in the final output .hkl file

  49717 Reflections of which  10325 unique;   39.74 data per frame

Redundancy:          1     2     3     4     5     6     7     8     9+
Number of groups:   248   886  1199  2729  1792  1434   981   767   289

Mean(I/sigma):  -inf    0     1     2     3     5    10    15    20   +inf
Number of groups:  8924   407   201   116    73   190   108    62   244
```



Absorción – corrección multi-scan

Estimación del error en la medida

2. Análisis de errores y derivación de las (σ) ('incertidumbres')

2.1. Podemos borrar los datos $(hk\ell, I_c)$ cuyas I_c desvian demasiado [digamos $> 4\sigma(I_c)$] de la media de sus respectivos grupos $\langle I_c \rangle$.

2.2. Derivar la incertidumbre estandar (s.u. o 'σ') de cada intensidad.

$$su^2(I_c) = k\left[\sigma^2(I_c) + \left(g\langle I_c \rangle\right)^2\right]$$

k: factor de escala

g: 'factor de error' ('error factor')

$\sigma(I_c)$: s.u. de la medida I_c

Absorción – corrección multi-scan

Estimación del error en la medida

3. Salida- fichero de datos corregidos, diagnósticos, etc.

Ver R_{int} y R_{σ} como función de resolución.

$$R_{\sigma} = \left[\sum \sigma(I_c) / \sum \langle I_c \rangle\right]$$

$$R_{\text{int}} = \sum \left| F_o^2 - F_o^2(\textit{media}) \right| / \sum \left[F_o^2\right]$$

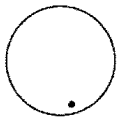
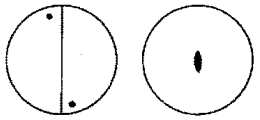
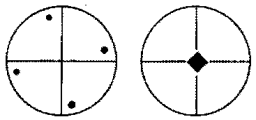
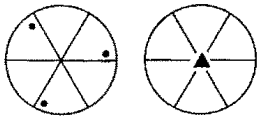
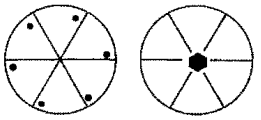
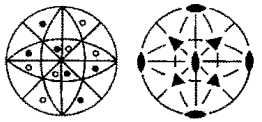
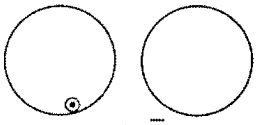
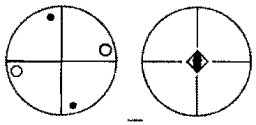
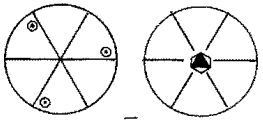
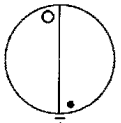
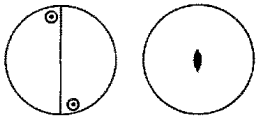
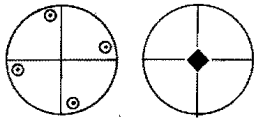
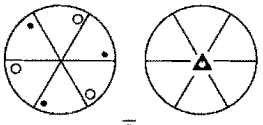
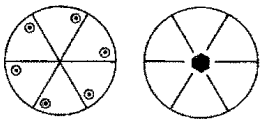
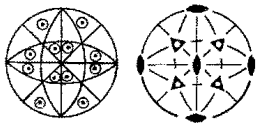
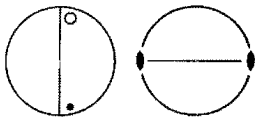
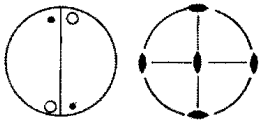
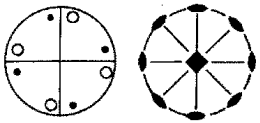
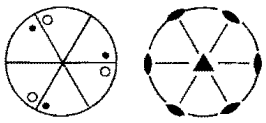
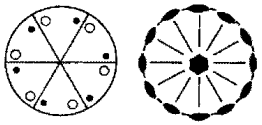
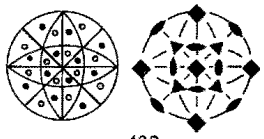
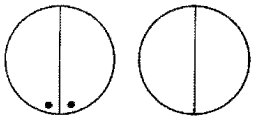
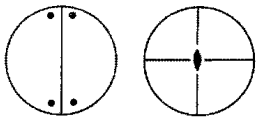
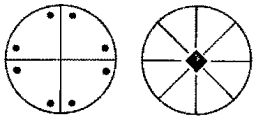
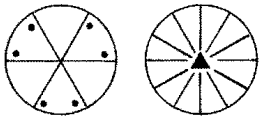
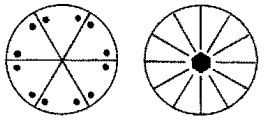
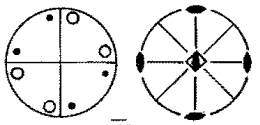
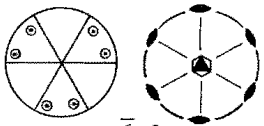
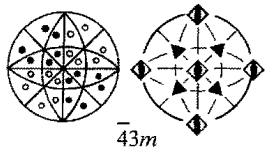
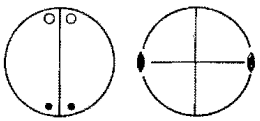
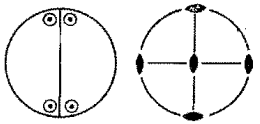
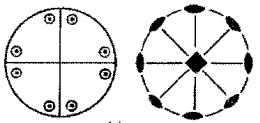
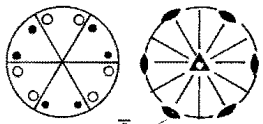
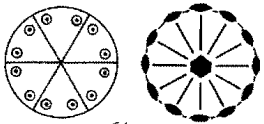
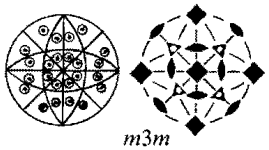
media de reflexiones equivalentes por simetría

trazar χ^2 como función de resolución (2θ) y de intensidad

$$\chi^2 = \textit{media de} \left\{ N \sum \left[I_c - \langle I_c \rangle\right]^2 / (N-1) \sum \left[\sigma^2(I_c)\right] \right\}$$

N: número de datos en el grupo

THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

	Triclinic	Monoclinic (1st setting)	Tetragonal	Trigonal	Hexagonal	Cubic	
X	 1	 2	 4	 3	 6	 23	X
$\overline{X}$ (even)	—	 $m(=\overline{2})$	 $\overline{4}$	—	 $\overline{6}$	—	$\overline{X}$ (even)
X (even) plus centre and $\overline{X}$ (odd)	 $\overline{1}$	 $2/m$	 $4/m$	 $\overline{3}$	 $6/m$	 $m3$	X (even) plus centre and $\overline{X}$ (odd)
	Monoclinic (2nd setting)	Orthorhombic					
$X2$	 2	 222	 422	 32	 622	 432	$X2$
Xm	 m	 $mm2$	 $4mm$	 $3m$	 $6mm$	—	Xm
$\overline{X}2$ (even) or $\overline{X}m$ (even)	—	—	 $\overline{4}2m$	—	 $\overline{6}m2$	 $\overline{4}3m$	$\overline{X}2$ (even) or $\overline{X}m$ (even)
$X2$ or Xm plus centre and $\overline{X}m$ (odd)	 $2/m$	 mmm	 $4/mmm$	 $\overline{3}m$	 $6/mmm$	 $m3m$	$X2$ or Xm plus centre and $\overline{X}m$ (odd)

Stereograms of poles of general equivalent directions, and symmetry elements of each of the 32 point groups (z-axis normal to the paper in all drawings)

http://www.iucr.org/iucr-top/cif/cif_core/definitions/index.html

_exptl_absorpt_coefficient_mu
_exptl_absorpt_correction_T_min
_exptl_absorpt_correction_T_max
_exptl_absorpt_process_details

```
_exptl_absorpt_coefficient_mu
_exptl_absorpt_correction_T_min          0.65578
_exptl_absorpt_correction_T_max          1.00000
_exptl_absorpt_correction_type           'multi-scan'
_exptl_absorpt_process_details
;
CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd.,
Version 1.171.33.28 (release 05-12-2008 CrysAlis171 .NET)
(compiled Dec  5 2008,16:01:47)
Empirical absorption correction using spherical harmonics,
 implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.
;
```

_exptl_absorpt_correction_type

analytical 'analytical from crystal shape'
cylinder 'cylindrical'
empirical 'empirical from intensities'
gaussian 'Gaussian from crystal shape'
integration 'integration from crystal shape'
multi-scan 'symmetry-related measurements'
none 'no absorption correction applied'
numerical 'numerical from crystal shape'
psi-scan 'psi-scan corrections'
refdelf 'refined from delta-F'
sphere 'spherical'

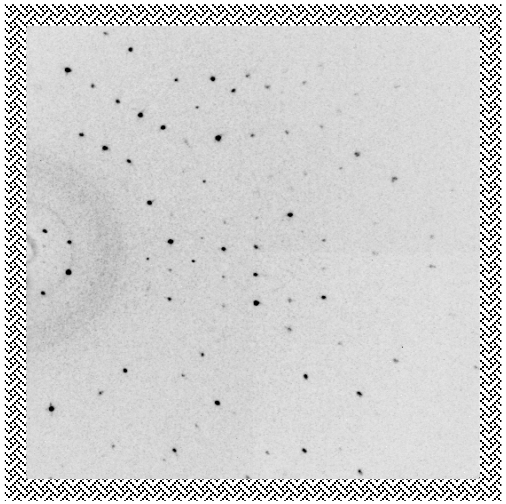
```
==========================================================================================================================

   Ordered Structure                                  Unit Cell Contents (Based on Contents of Atom List, that may be
Incomplete)
==========================================================================================================================
Resd Site  X(cen) Y(cen) Z(cen)  Mol.Wt S.O.F   Z     Fe     O
==========================================================================================================================
  1     1  0.544  0.357  0.009   231.55     1   8      3     4
                              ---------------------------------------------------------------------------------------------
        Unit Cell Weight =      1852.40               24    32

 Calculated Analysis (%) =                          72.4  27.6

          Moiety_Formula = Fe3 O4

             Sum_Formula = Fe3 O4

          Formula_Weight =      231.55 [Note: Based on SHELXL97 Atomic Weights]

               Formula_Z =           8

            SpaceGroup_Z =         192  ===>  Z' =  8 /192 =   0.042

      Calculated Density =   5.2119(5) g cm-3 [= Mg m-3]                          ** WARNING **
                                                                          Please Check the Derived Crystal Data.
                  F(000) =       880.0 [     888.64]                      They may be Incorrect for Disordered,
                                                                          Incomplete or Polymeric Structures.
                mu(MoKa) =      143.68 cm-1 =  14.368 mm-1


        Predicted Volume =      1094.1[ 1094.1] Ang**3, 298[298]K - (D.W.M. Hofmann (2002). Acta Cryst. B58, 489-493)

    Note on F000: The first number is a pure electron count, the second number between [] is calculated from f,f' & f"
```

"IUCr Notes for Authors 2010"

http://journals.iucr.org/c/issues/2010/01/00/me0396/index.html

_exptl_absorpt_correction_type
Permitted absorption-type codes are listed in the online CIF help page (see §7). A type code must be accompanied by a reference to the method or the software used; this should be given in the field _exptl_absorpt_process_details. The need for absorption corrections, and the appropriate type of correction, is dependent on the μ value _exptl_absorpt_coefficient_mu and the crystal size values _exptl_crystal_size_min, _mid and _max. If x is the medial size _mid, the product μx provides an indication of the type of correction needed. Analytical or numerical corrections may be beneficial if μx exceeds 1.0 and are strongly recommended if μx is above 3.0. Empirical methods based on analyses of equivalent and redundant reflections (multi-scan methods) are acceptable. Corrections are usually unnecessary if μx is below 0.1. Refined absorption methods are discouraged except in special circumstances. The transmission-factor limits _exptl_absorpt_correction_T_min and _max should agree with those expected for the crystal shape and size, and μ.

Medida y procesado de los datos - resumen



Determinación de la celda unidad. La geometría de la difracción depende de la forma y tamaño de la celda.

Estrategía

Integración: Derivación de las intensidades de las reflexiones. (h,k,ℓ), I, $\sigma(I)$

Correcciones: Lp

"L" - corrección Lorentz

"p" - corrección de polarización

$$I_H = K(Lp)F_H^2$$

$$F_H^2 = I_H / K(Lp)$$

Correcciónes de absorción y "de errores sistemáticos"

TEMA 3. Resolución de la estructura. Problema de la fase. Métodos directos. Métodos de Patterson. Reemplazamiento molecular. Completado de la estructura. Aplicación de las síntesis de Fourier (Fo, Fo-Fc, 2Fo-Fc). Refino de la estructura. Metodología de los mínimos cuadrados. Esquemas de pesado. Factores de acuerdo y otros indicadores del ajuste. Parámetros adicionales del ajuste. Restricciones geométricas. Extinción secundaria. Determinación de la configuración absoluta. Parámetros x de Flack e y de Hooft. Mapas de densidad electrónica. Densidad electrónica residual.

TEMA 3. Resolución de la estructura. Problema de la fase. Métodos directos. Métodos de Patterson. Reemplazamiento molecular. Completado de la estructura. Aplicación de las síntesis de Fourier (Fo, Fo-Fc, 2Fo-Fc). Refino de la estructura. Metodología de los mínimos cuadrados. Esquemas de pesado. Factores de acuerdo y otros indicadores del ajuste. Parámetros adicionales del ajuste. Restricciones geométricas. Extinción secundaria. Determinación de la configuración absoluta. Parámetros x de Flack e y de Hooft. Mapas de densidad electrónica. Densidad electrónica residual.

Jack D. Dunitz, X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, Cornell University Press, 1979. ISBN 0-8014-1115-7.

Problema de la fase

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

No podemos calcular la densidad electrónica directamente, partiendo de los datos medidos, porque nos falta el término en rojo.

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

IMAGEN DE DIFRACCIÓN REGISTRADA EN UN CCD

Empezamos con datos.

bis

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

Utilizamos el **factor de estructura** para entender las intensidades de los haces difractados.

El factor de estructura, los datos de difracción y el modelo estructural

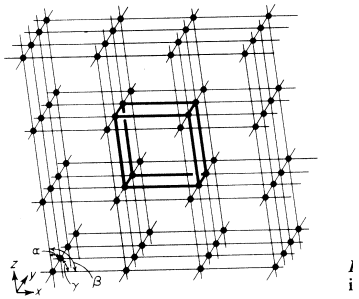
Pero esta ecuación va en sentido contrario!

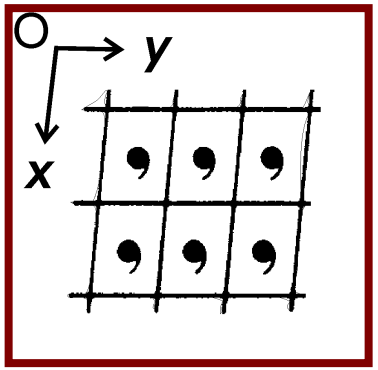
$$\underline{F}_{calc,\,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j exp^{-T} \cdot exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

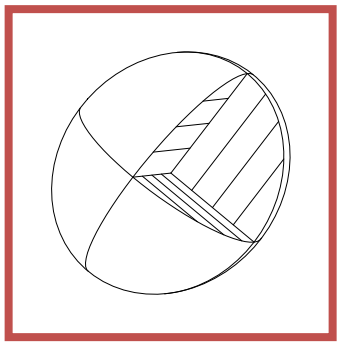
$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12}$$

bis

$$+ 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23}\,]$$







$$\underline{F}_{obs,\,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,\,hk\ell}}$$

Síntesis de Fourier (problema de la fase)

Densidad electrónica como transformada de Fourier. El problema de la fase.

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

ρ_{xyz}: densidad electrónica en el punto *xyz*.

$|F_{obs,hk\ell}|$ = amplitud del haz dispersado

$exp^{i\phi}$ = fase del haz dispersado

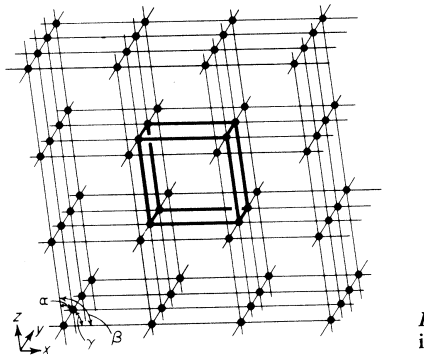
hkℓ: coordenadas del vector de dispersión en el espacio reciproco

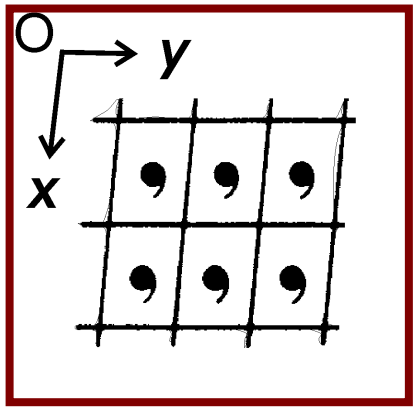
V: volumen de la celda unidad del cristal

bis

¡problema!

Medimos $|F_{obs,hk\ell}|$ que es la raíz cuadrada de intensidad, pero no podemos medir la fase ϕ.





Problema de la fase

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

El problema de la fase: No podemos medir las fases ϕ que aparecen en esta ecuación, así no podemos calcular la cantidad deseada (la densidad electrónica ρ_{xyz} dentro del cristal) directamente a partir de los datos medidos.

Lo que tenemos que hacer es "inventar," derivar, o de la manera que sea, llegar a tener un modelo estructural, luego calcular los "datos modelo" y comparar estos con los datos medidos. Si conseguimos un modelo que reproduzca bien los datos experimentales, daremos por correcto al modelo estructural.

Problema de la fase y los factores de estructura

(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) $$F_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$$

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

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

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

Problema de la fase y los factores de estructura

El modelo estructural, en detalle:

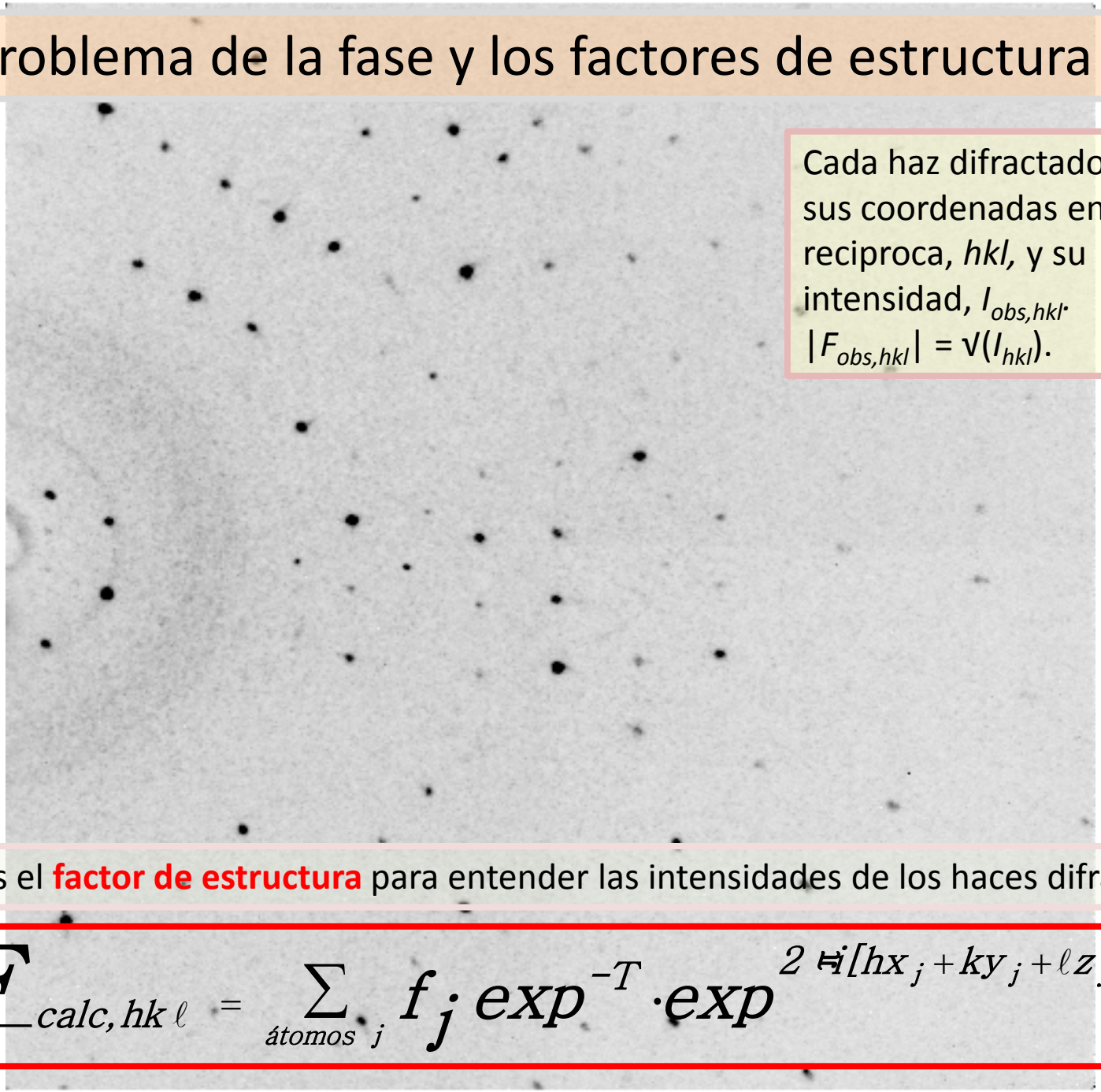
Consiste en átomos discretos, todos los átomos de una celda unidad.

- Cada átomo es esférico, normalmente neutro. 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 alternativemente U_{ij} si es anisótropo.
- Calculamos los datos modelo ($F_{calc,hkl}$) con esta ecuación:

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

Problema de la fase y los factores de estructura

bis



Cada haz difractado tiene sus coordenadas en la red reciproca, *hkl,* y su intensidad, $I_{obs,hkl}$.
$|F_{obs,hkl}| = \sqrt{(I_{hkl})}$.

Utilizamos el **factor de estructura** para entender las intensidades de los haces difractados.

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

Problema de la fase y los factores de estructura

En la practica, el modelo estructural es el contenido de un fichero de texto:

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x+1/2, -y, z+1/2'
'-x, y+1/2, -z+1/2'
'x+1/2, -y+1/2, -z'
_cell_length_a     8.7153(16)
_cell_length_b     9.1978(17)
_cell_length_c     19.759(4)
_cell_angle_alpha     90.00
_cell_angle_beta      90.00
_cell_angle_gamma     90.00
...
Cd Cd1 0.24783(5) 0.10173(5) 0.207493(18) 0.03280(11) Uani d . 1 . .
Br Br1 0.29207(7) -0.17278(7) 0.18146(3) 0.04158(18) Uani d . 1 . .
Br Br2 0.35856(7) 0.29959(7) 0.13039(3) 0.04411(18) Uani d . 1 . .
C C1 -0.0384(8) 0.1320(7) 0.0949(3) 0.052(2) Uani d . 1 . .
H H1A 0.0404 0.1650 0.0654 0.062 Uiso calc R 1 . .
... etc.
```

los operadores de simetría, "el grupo espacial"

parámetros de la celda unidad

átomos

Es practica universal, de registrar explícitamente los parámetros de los átomos de una parte asimétrica, y los operadores de simetría que relacionan estos átomos con los demás átomos de la celda unidad.

Resolución de la estructura

Llamamos “resolución de la estructura” 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
- Canjeo de carga (o inversión de carga)

Tener en cuenta que estamos empezando con los datos y sin ninguna formula que relacione directamente los datos con el resultado deseado.

Convolución (Wikipedia)

En matemáticas y, en particular, análisis funcional, una **convolución** es un operador matemático que transforma dos funciones ***f*** y ***g*** en una tercera función que en cierto sentido representa la magnitud en la que se superponen, ***f*** y una versión trasladada e invertida de ***g***. Una convolución es un tipo muy general de **promedio móvil**, como se puede observar si una de las funciones la tomamos como la función característica de un intervalo.

La convolución de ***f*** y ***g*** se denota ***f*g***. Se define como la integral del producto de ambas funciones después de que a una le damos una especie de vuelta y la trasladamos

$$(f * g)(t) = \int f(\tau) g(t - \tau) d\tau$$

$$(f * g)(m) = \sum_{n} f(n) g(m - n)$$

Teorema de convolución (Wikipedia)

$$\mathfrak{F}\{f * g\} = \mathfrak{F}\{f\} \cdot \mathfrak{F}\{g\}$$

La transformada de Fourier de una convolución de dos funciones es el producto, punto-por-punto, de las transformadas Fourier de las dos funciones.

$$\mathfrak{F}\{f \cdot g\} = \mathfrak{F}\{f\} * \mathfrak{F}\{g\}$$

Este símbolo significa transformada de Fourier.

Este símbolo significa multiplicación punto por punto.

Este símbolo significa convolución.

Factores de estructura normalizados -- *E(hkℓ)*

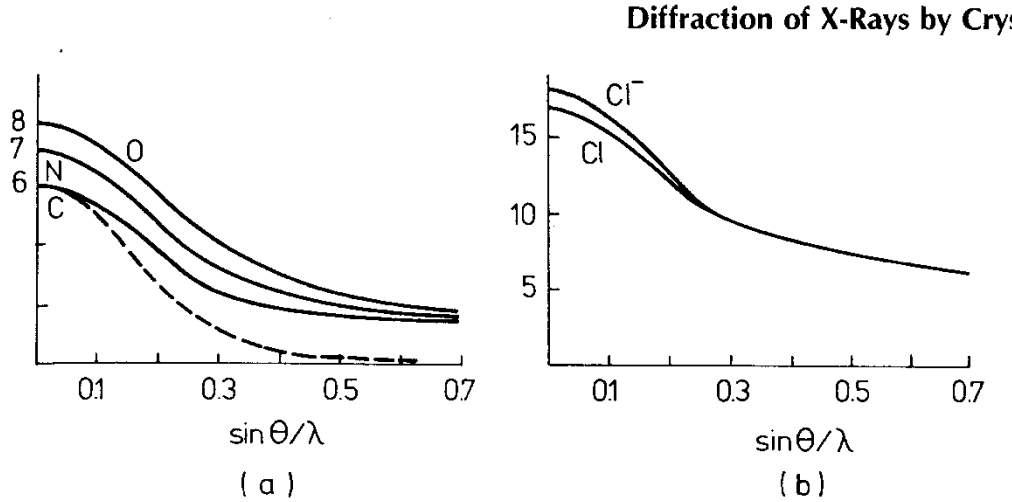


Figure 1.11. Form factors for isolated atoms at rest. (a) C, N, and O. (b) Cl and Cl^-. In (a) the scattering factor is also shown for a carbon atom with mean-square vibration amplitude of 0.1 Å².

J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*

El factor de dispersión de cada elemento no es constante para rayos-X, sino disminuye como función de 2θ. Esta disminución se debe a la extensión de la nube de electrones.

El factor de dispersión también se ve afectado de la misma manera por los movimientos de los átomos.

Esta variación de f_j nos resulta inconveniente en el momento de emplear los métodos directos de resolución estructural. Así, para los métodos directos empleamos un factor de estructura 'normalizado,' en el cual estos efectos han sido suprimidos. A este factor normalizado le llamamos *E(hkℓ).*

"Traza de Wilson" o "Wilson Plot"
Suponiendo un factor térmico común para todos los átomos:

En un rango pequeño de S:

$$S = |d^*| = 2sen\theta/\lambda$$

$$\langle F(hk\ell)F(hk\ell)^* \rangle (S) = exp^{-2BS^2} \sum f_j^2(S)$$

$$k \cdot \langle I_{obs,hk\ell} \rangle = exp^{-2BS^2} \cdot \sum f_j^2(S)$$

$$k \cdot \langle I_{obs,hk\ell} \rangle / \sum f_j^2(S) = exp^{-2BS^2}$$

“Traza de Wilson” o “Wilson Plot”
Con un factor térmico común para todos los átomos:

$$k \cdot \langle I_{obs,hk\ell} \rangle = exp^{-2BS^2} \cdot \sum f_j^2(S)$$

$$k \cdot \langle I_{obs,hk\ell} \rangle \Big/ \sum f_j^2(S) = exp^{-2BS^2}$$

$$ln(k) + ln\left(\langle I_{obs,hk\ell} \rangle \Big/ \sum f_j^2(S) \right) = -2BS^2$$

“Traza de Wilson” o “Wilson Plot”
Con un factor térmico común para todos los átomos:

$$ln\left(\frac{\langle I_{obs,hk\ell}\rangle}{\sum f_j^2(S)}\right) = -ln(k) - 2BS^2$$

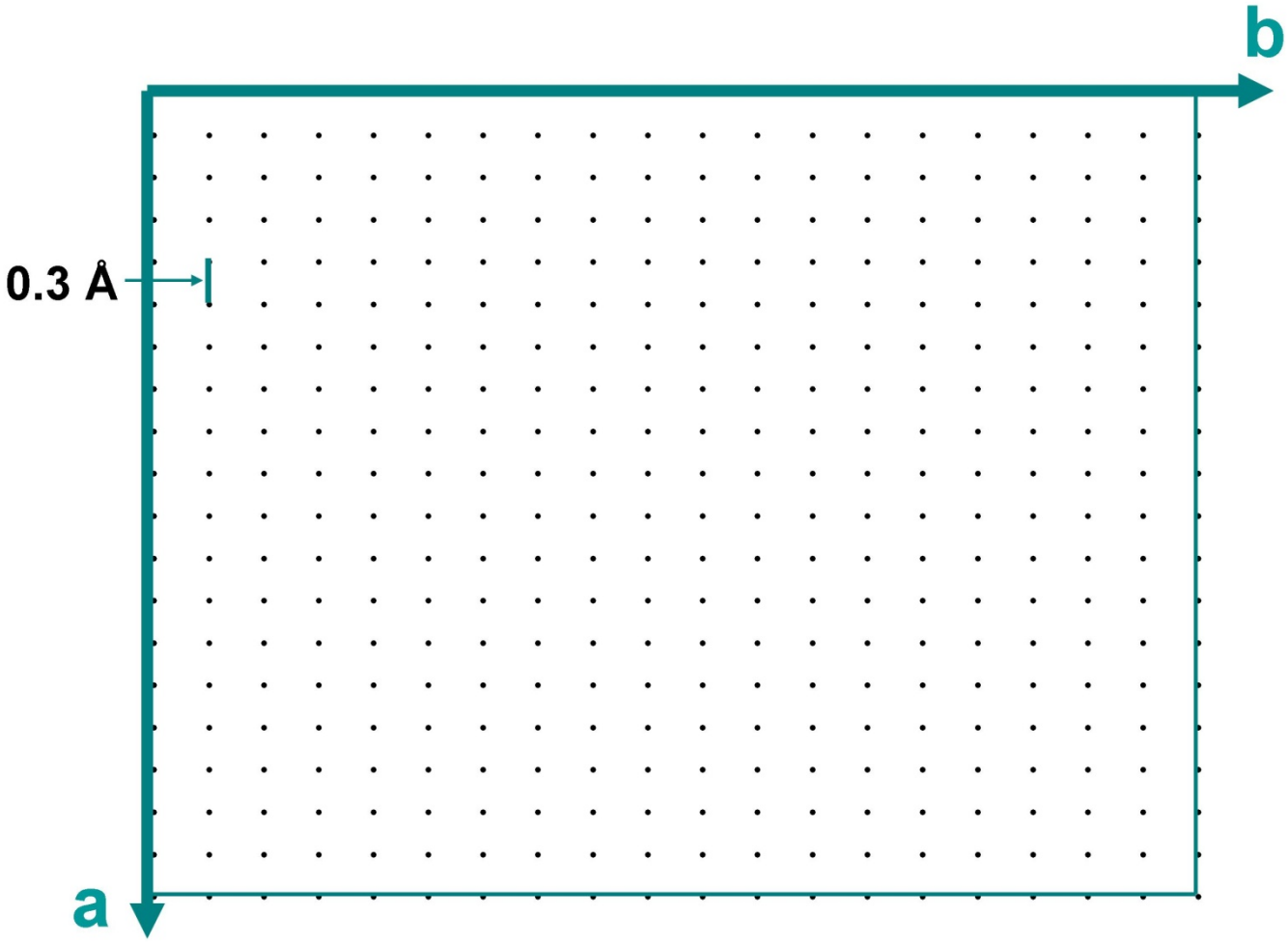
Repartimos los datos en capas según S^2. Trazamos el término a la izquierda como función de *S2.* De la recta que obtenemos, derivamos *B* de la pendiente y *k* de la ordenada en el origen. Para cada reflexión:

$$\left|E_{hk\ell}\right|^2 = \frac{k \cdot I_{hk\ell}}{\sum f_j^2(S) exp\left(-2BS^2\right)}$$

E(hkℓ) es el factor de estructura ‘normalizado,’ es decir, quitando los efectos térmicos y los efectos de la disminución de f_j como función de 2θ.

Cálculos en una cuadrícula

$$\rho_{xyz} = \sum_{hk\ell} \left| F_{obs,hk\ell} \right| \cdot \exp^{i\phi} \cdot \exp^{-2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$



Mapa de Patterson

$$\sum_{hk\ell} F_{hk\ell}^{2} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} = \int_{V} \rho(xyz)\rho(x-u, y-v, z-w)dudvdw$$

A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals, Patterson, A. L., *Zeitschrift fur Kristallographie,* **1935**, 90, 517-542.

A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals, Patterson, A. L., *Physical Review,* **1934**, 46, 372-376.

The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3, and Pyrargyrite, Ag(3)SbS_3, Harker, D., *Journal of Chemical Physics,* 4, **1936**, 381-390.

Mapa de Patterson

$$\sum_{hk\ell} F_{hk\ell}^{2} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} = \int_{V} \rho(xyz)\rho(x-u, y-v, z-w)dudvdw$$

A la izquierda, tenemos la transformada de Fourier de *$F^2(hk\ell)$*. En otras palabras, tenemos la transformada de Fourier del producto de dos funciones, concretamente del producto de *$F(hk\ell)$* con *$F^*(hk\ell)$ [conjugado de $F(hk\ell)$]*.

La transformada de Fourier de *$F(hk\ell)$* es la densidad electrónica dentro de la celda unidad, es decir es *$\rho(xyz)$*.

***Ergo,* a la derecha tenemos la convolución de la densidad electónica consigo misma. Es la convolución de la transformada Fourier de *$F(hk\ell)$* con la transformada Fourier de *$F^*(hk\ell)$*.**

Mapa de Patterson

$$\sum_{hk\ell} F_{hk\ell}^{2} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} = \int_{V} \rho(xyz)\rho(x-u, y-v, z-w)dudvdw$$

El mapa de Patterson es la convolución de la estructura consigo misma.

Se calcula así:

$$P(u,v,w) = \sum_{hk\ell} \left|F_{hk\ell}\right|^{2} \exp^{-2\pi i(hu+kv+\ell w)}$$

Su significado es:

$$P\left(\vec{u}\right) = \rho\left(\vec{r}\right) * \rho\left(\overrightarrow{-r}\right)$$

Mapa de Patterson

$$\sum_{hk\ell} F_{hk\ell}^{2} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} = \int_{V} \rho(xyz)\rho(x-u, y-v, z-w)dudvdw$$

Dado que la estructura es **atómica**, la convolución de la estructura consigo misma es el conjunto de **vectores interatómicos**.

Propiedades del Mapa de Patterson

1. Cada pico *(u,v,w)* representa un vector interatómico.

2. La densidad de cada pico es Z_1Z_2 para un vector interatómico entre átomo 1 (número atómico Z_1 y átomo 2 (número atómico Z_2). $P(000) = \Sigma Z_i^2$. Los picos en un mapa de Patterson pueden coincidir en las mismas coordenadas (u,v,w), sumandose su densidad Z_1Z_2.

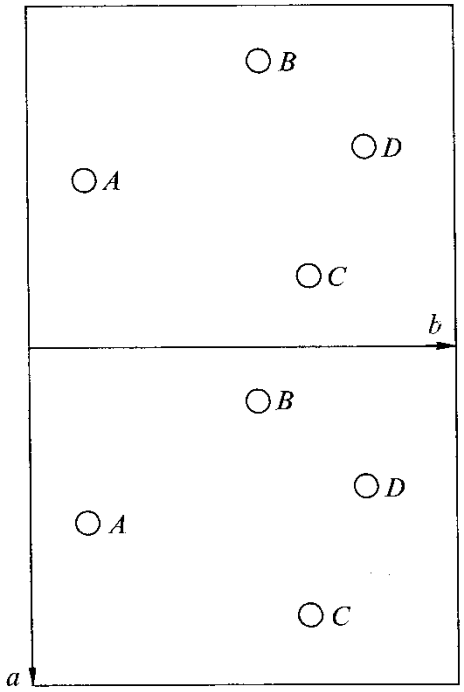
3. El mapa de Patterson es centrosimétrico.

Pero, ¿nos ayuda todo esto?

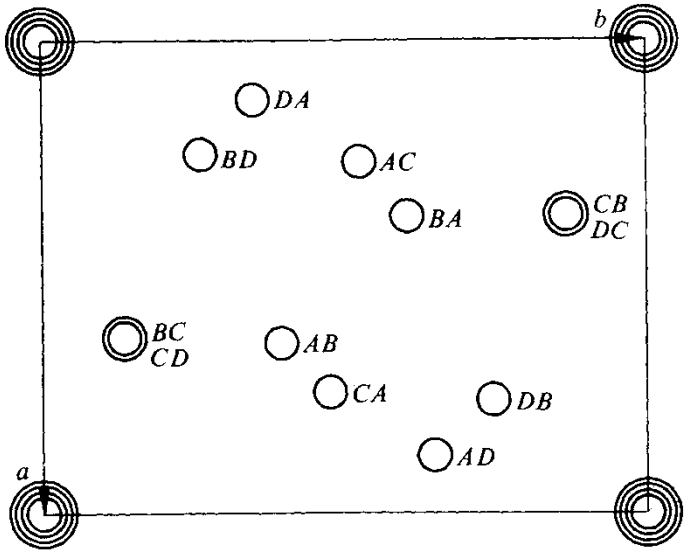
Mapa de Patterson

$$\sum_{hk\ell} F_{hk\ell}^{2} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} = \int_{V} \rho(xyz)\rho(x-u, y-v, z-w)dudvdw$$

Dado que la estructura es **atómica**, la convolución de la estructura consigo misma es el conjunto de **vectores interatómicos**.



(a)



(b)

FIG. 6-1 *(a) Two unit cells of a structure containing four atoms (continued on p. 116).*

Mapa de Patterson

$$\sum_{hk\ell} F_{hk\ell}^{2} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} = \int_{V} \rho(xyz)\rho(x-u, y-v, z-w)dudvdw$$

A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals, Patterson, A. L., *Zeitschrift fur Kristallographie,* **1935**, 90, 517-542.

A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals, Patterson, A. L., *Physical Review,* **1934**, 46, 372-376.

The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3, and Pyrargyrite, Ag(3)SbS_3, Harker, D., *Journal of Chemical Physics,* 4, **1936**, 381-390.

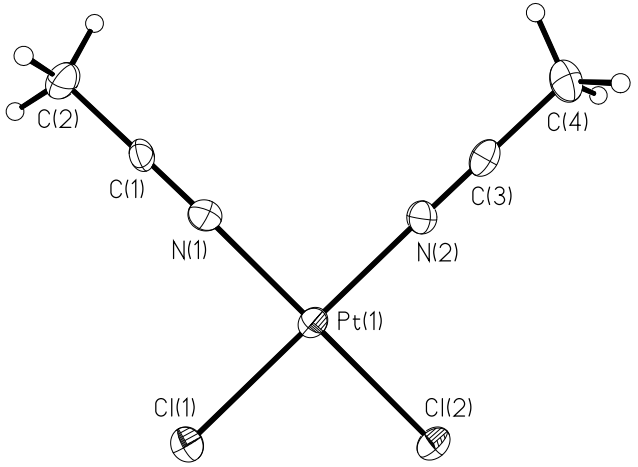
Mapa de Patterson

Ejemplo. *cis*-$PtCl_2(CH_3CN)_2$. Grupo espacial $P2_1/c$.

(x,y,z) (-x,-y,-z) (x,0.5-y,0.5+z) (-x,0.5+y,0.5-z)

a = 6.5694 b = 12.4296 c = 10.2257 Å

α = 90.000 β = 106.067 γ = 90.000º V = 802.36 Å3



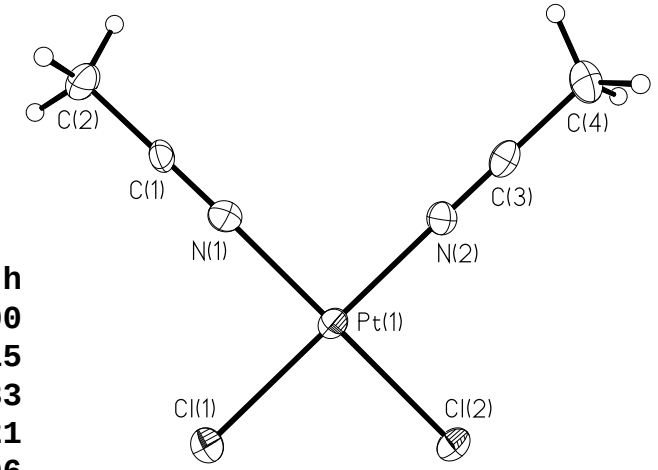
Patterson Map for *cis*-PtCl2(CH3CN)2.

	X	Y	Z	Weight	Peak	Sigma	Length
1	0.0000	0.0000	0.0000	4.	999.	60.85	0.00
2	0.0000	0.0521	0.5000	2.	454.	27.65	5.15
3	0.3984	0.5000	0.9445	2.	408.	24.84	6.83
4	0.3967	0.4482	0.4444	1.	226.	13.78	7.21
5	0.2357	0.0000	0.4007	2.	110.	6.70	3.96
6	0.3535	0.5000	0.6429	2.	107.	6.53	7.88
7	0.0690	0.1585	0.9390	1.	87.	5.31	2.15
8	0.0749	0.1158	0.4372	1.	81.	4.91	4.59
9	0.2270	0.0617	0.9048	1.	73.	4.42	2.14

Mapa de Patterson

Ejemplo. *cis*-$PtCl_2(CH_3CN)_2$. Grupo espacial $P2_1/c$.

(x,y,z) (-x,-y,-z) (x,0.5-y,0.5+z) (-x,0.5+y,0.5-z)



Patterson Map for *cis*-PtCl2(CH3CN)2.

	X	Y	Z	Weight	Peak	Sigma	Length
1	0.0000	0.0000	0.0000	4.	999.	60.85	0.00
2	0.0000	0.0521	0.5000	2.	454.	27.65	5.15
3	0.3984	0.5000	0.9445	2.	408.	24.84	6.83
4	0.3967	0.4482	0.4444	1.	226.	13.78	7.21
5	0.2357	0.0000	0.4007	2.	110.	6.70	3.96
6	0.3535	0.5000	0.6429	2.	107.	6.53	7.88
7	0.0690	0.1585	0.9390	1.	87.	5.31	2.15
8	0.0749	0.1158	0.4372	1.	81.	4.91	4.59
9	0.2270	0.0617	0.9048	1.	73.	4.42	2.14

Coordenadas Atómicas:

PT1	5	0.200836	0.222934	0.223831	[1]
CL1	4	0.442227	0.291581	0.125269	
CL2	4	0.129158	0.389995	0.289527	
N1	3	0.254796	0.078621	0.158733	
N2	3	-0.003202	0.162404	0.314182	
C1	1	0.274949	-0.001800	0.110611	
C2	1	0.297985	-0.102489	0.047465	
C3	1	-0.116455	0.128098	0.368538	
C4	1	-0.259404	0.083598	0.441048	

Átomos relacionados con Pt1 por simetría:

(-x,-y,-z):

PT1 -0.200836 -0.222934 -0.223831 [2]

(-x, 0.5+y, 0.5-z):

PT1 -0.200836 0.722934 0.276169 [3]

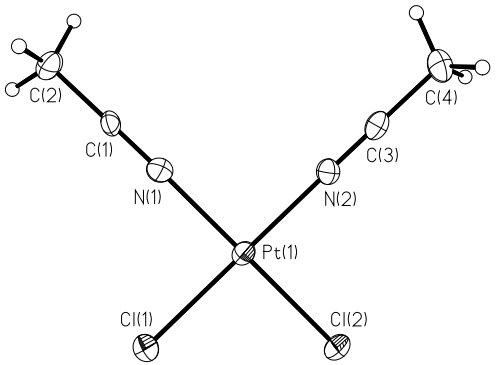
(x, 0.5-y, 0.5+z):

PT1 0.200836 0.277066 0.723831 [4]

Mapa de Patterson – resolución de la estructura

Ejemplo. *cis*-$PtCl_2(CH_3CN)_2$. Grupo espacial $P2_1/c$.

(x,y,z) (-x,-y,-z) (x,0.5-y,0.5+z) (-x,0.5+y,0.5-z)



Patterson Map for *cis*-PtCl2(CH3CN)2.

	X	Y	Z	Weight	Peak	Sigma	Length
1	0.0000	0.0000	0.0000	4.	999.	60.85	0.00
2	0.0000	0.0521	0.5000	2.	454.	27.65	5.15
3	0.3984	0.5000	0.9445	2.	408.	24.84	6.83
4	0.3967	0.4482	0.4444	1.	226.	13.78	7.21
5	0.2357	0.0000	0.4007	2.	110.	6.70	3.96

Para el grupo *$P2_1/c$*, tenemos cuatro operadores de simetría:
[1] (x,y,z) [2] (-x,-y,-z) [3] (x,0.5-y,0.5+z) [4] (-x,0.5+y,0.5-z)
Esperamos los siguientes 'picos especiales':

[3] - [1]: *(0, 0.5-2y, 0.5)* (Se parece a pico 2 arriba.)
Así, derivamos la coordenada *y* del átomo de Pt a base del pico 2.

[1] - [4]: *(2x, 0.5, 0.5+2z)* (Tiene la forma de pico 3 arriba.)
Pues derivamos las coordenadas *x*-, *z*- a base del pico 3.

Deberíamos ver también:
[1] - [2]: *(2x, 2y, 2z)* (Esto será el pico 4 arriba.)
Comprobar las coordenadas x-, y-, y z- del átomo de Pt empleando el pico 4.

Métodos Patterson

Métodos Directos

- **métodos directos tradicionales**
- **métodos directos (o *ab initio*) por inversión de carga 'charge flipping'**

Métodos directos tradicionales

El termino 'métodos directos' se aplica a los varios métodos que tienen por finalidad derivar las fases de los factores de estructura, partiendo de las amplitudes.

M. Buerger (1946).

Harker & Kasper (1948). *Acta Cryst.* 1, 70-75. Inigualdades.

Karle & Hauptman (1950). Generalizaron las inigualdades.

Ecuación de Sayre: La base teórica de la practica actual en los métodos directos:

- Sayre (1952). *Acta Cryst.* 5, 60-65.
- Cochran (1952). *Acta Cryst.* 5, 65-67.
- Zachariasen (1952). *Acta Cryst.* 5, 68-70.

Formula de tangente:

- Cochran (1955). *Acta Cryst.* 8, 473-478.

Metodología:

J. Karle & I. L. Karle (1966). *Acta Cryst.* 21, 849-859.

Métodos directos tradicionales

El termino 'métodos directos' de aplica a los varios métodos que tienen por finalidad derivar las fases de los factores de estructura, partiendo de las amplitudes.

Metodología: (Número de citas ahora y hace un año)

1405 (1404): *The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and noncentrosymmetric crystals*, J. Karle & I. L. Karle (1966). *Acta Cryst.* 21, 849-859.

343 (343): *On the application of phase relationships to complex structures*, G. Germain & M. M. Woolfson (1968). *Acta Cryst.* B24, 91-96.

823 (823): *On the application of phase relationships to complex structures. II. Getting a good start*, G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson (1970). Acta Cryst. B26, 274-285.

4800 (4798): *The application of phase relationships to complex structures. III. The optimum use of phase relationships*, G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-376. MULTAN.

Métodos directos

Hemos visto la función de Patterson:

$$P(xyz) = \sum_{hk\ell} F_{hk\ell}^{\,2} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} = \int_V \rho(xyz)\rho(x-u, y-v, z-w)dudvdw$$

Factor de estructura: $$F_{hk\ell} = \sum_j f_j \exp^{2\pi i\left(hx_j+ky_j+\ell z_j\right)}$$

Densidad electrónica: $$\rho(xyz) = \sum_{hk\ell} \left|F_{hk\ell}\right| \exp^{i\phi_{hk\ell}} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

Ahora vamos a hacer lo mismo, pero en sentido contrario respecto a la transformada de Fourier.

Métodos directos

Suposición: Todos los átomos son del mismo elemento.

Considerar: El factor de estructura de nuestra estructura pero con la densidad electrónica al cuadrado en todos los puntos de la celda. A este factor de estructura (de la 'estructura cuadrada') le llamaremos *G(hkℓ).* Al factor de disperson para el 'átomo cuadrado´ le llamaremos *g.* (Analogía al *F(hkℓ),* factor de estructura para la estructura verdadera y *f,* factor de dispersión del átomo verdadero.)

factor de estructura

$$F_{calc,hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f \cdot exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

factor de estructura de la 'estructura cuadrada'

$$G_{hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} g \cdot \exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)} = \frac{g}{f} F_{hk\ell}$$

Métodos directos

Suposición: Todos los átomos son del mismo elemento.

Considerar: El factor de estructura de nuestra estructura pero con la densidad electrónica al cuadrado en todos los puntos de la celda. A este factor de estructura (de la 'estructura cuadrada') le llamaremos *G(hkℓ).* Al factor de disperson para el 'átomo cuadrado´ le llamaremos *g.* (Analogía al *F(hkℓ),* factor de estructura para la estructura verdadera y *f,* factor de dispersión del átomo verdadero.)

$$F_{calc,hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f \cdot exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

$$G_{h_1k_1\ell_1} = \sum_j g \cdot \exp^{2\pi i(h_1x_j + k_1y_j + \ell_1z_j)} = \frac{g}{f} F_{h_1k_1\ell_1}$$

Teorema de convolución (Wikipedia)

$$\mathfrak{F}\{\rho * \rho\} = \mathfrak{F}\{\rho\} \cdot \mathfrak{F}\{\rho\}$$

La transformada de Fourier de una convolución de dos funciones es el producto, punto-por-punto, de las transformadas Fourier de las dos funciones.

$$\mathfrak{F}\{\rho \cdot \rho\} = \mathfrak{F}\{\rho\} * \mathfrak{F}\{\rho\}$$

Este símbolo significa transformada de Fourier.

Este símbolo significa multiplicación punto por punto.

Este símbolo significa convolución.

Métodos directos

De la misma manera en la que la transformada Fourier de $F_{hk\ell}^2$ es la convolución de la estructura consigo misma:

$$\sum_{hk\ell} F_{hk\ell}^{\,2} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)} = \int_V \rho(xyz)\rho(x-u, y-v, z-w)dudvdw$$

pues la transformada Fourier de la 'estructura cuadrada' es la convolución del factor de estructura consigo mismo:

$$G_{h_1k_1\ell_1} = \sum_j g \cdot \exp^{2\pi i(h_1x_j+k_1y_j+\ell_1z_j)} = \frac{g}{f} F_{h_1k_1\ell_1}$$

1

2

$$G_{h_1k_1\ell_1} = \frac{1}{V} F_{h_1k_1\ell_1} * F^*_{hk\ell} = \frac{1}{V} \sum_{h_2k_2\ell_2} F_{h_2k_2\ell_2} \cdot F^*_{(h_1-h_2,k_1-k_2,\ell_1-\ell_2)}$$

Métodos directos

1 2

$$\frac{g}{f} F_{h_1 k_1 \ell_1} = \frac{1}{V} \sum_{h_2 k_2 \ell_2} F_{h_2 k_2 \ell_2} \cdot F_{(h_1 - h_2, k_1 - k_2, \ell_1 - \ell_2)}$$

$$F_{h_1 k_1 \ell_1} = \frac{f}{gV} \sum_{h_2 k_2 \ell_2} F_{h_2 k_2 \ell_2} \cdot F_{(h_1 - h_2, k_1 - k_2, \ell_1 - \ell_2)}$$

Esta es la ecuación de Sayre. Su importancia yace en el hecho de que *si conocemos las fases de dos reflexiones podemos calcular la fase de una tercera reflexión.*

Métodos directos

$$F_{h_1 k_1 \ell_1} = \frac{f}{gV} \sum_{h_2 k_2 \ell_2} F_{h_2 k_2 \ell_2} \cdot F_{(h_1 - h_2, k_1 - k_2, \ell_1 - \ell_2)}$$

Si tenemos dos fases, podemos calcular otra, y etc.

Si tenemos numerosas indicaciones de una fase, utilizamos la Formula de Tangente:

$$\tan(\phi_h) = \frac{\sum_{h'} w_h \cdot w_{h'} \left| E_{h'} E_{h-h'} \right| \sin(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})}{\sum_{h'} w_h \cdot w_{h'} \left| E_{h'} E_{h-h'} \right| \cos(\phi_{h'} + \phi_{h-h'})}$$

Métodos directos

Como calculamos las fases en la realidad? Aquí una versión simplificada:

(1) Primero, hallar todas las relaciones de triple fase (TPR, "triple phase relationships") en el conjunto de datos o un subconjunto de los datos más fuertes.

(2) Hallar el grupo pequeño de las reflexiones que figuran en el mayor número de relaciones triples (TPR). Este grupo se llamara el "conjunto de partida" ("starting set").

(3) Generar fases aleatorias para las reflexiones del conjunto de partida y, partiendo de estas, calcular fases para las demás reflexiones. *N.b.,* ya que tendremos muchas TPR para calcular la fase de una reflexión determinada, usamos la formula tangente, que nos proporciona el valor más probable de la fase que estamos calculando.

(4) Repetir el paso (3) con otras fases aleatorias para el conjunto de partida. Repetir 32, 100, 2000... veces con fases de partida diferentes.

(5) Identificar el resultado correcto, teniendo en cuenta que puede que haya más de un resultado correcto entre los muchos conjuntos de fases que hemos generado. Calcular el mapa-E ("E-map").

Este procedimiento ya es altamente automatizado y muy fiable.

Programas de métodos directos: SHELXS-97, SIR.

$$\rho(xyz) = \sum_{hk\ell} \left| E_{hk\ell} \right| \exp^{i\phi_{hk\ell}} \exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

flipping -- gerundio derivado del verbo 'to flip'

flipeo

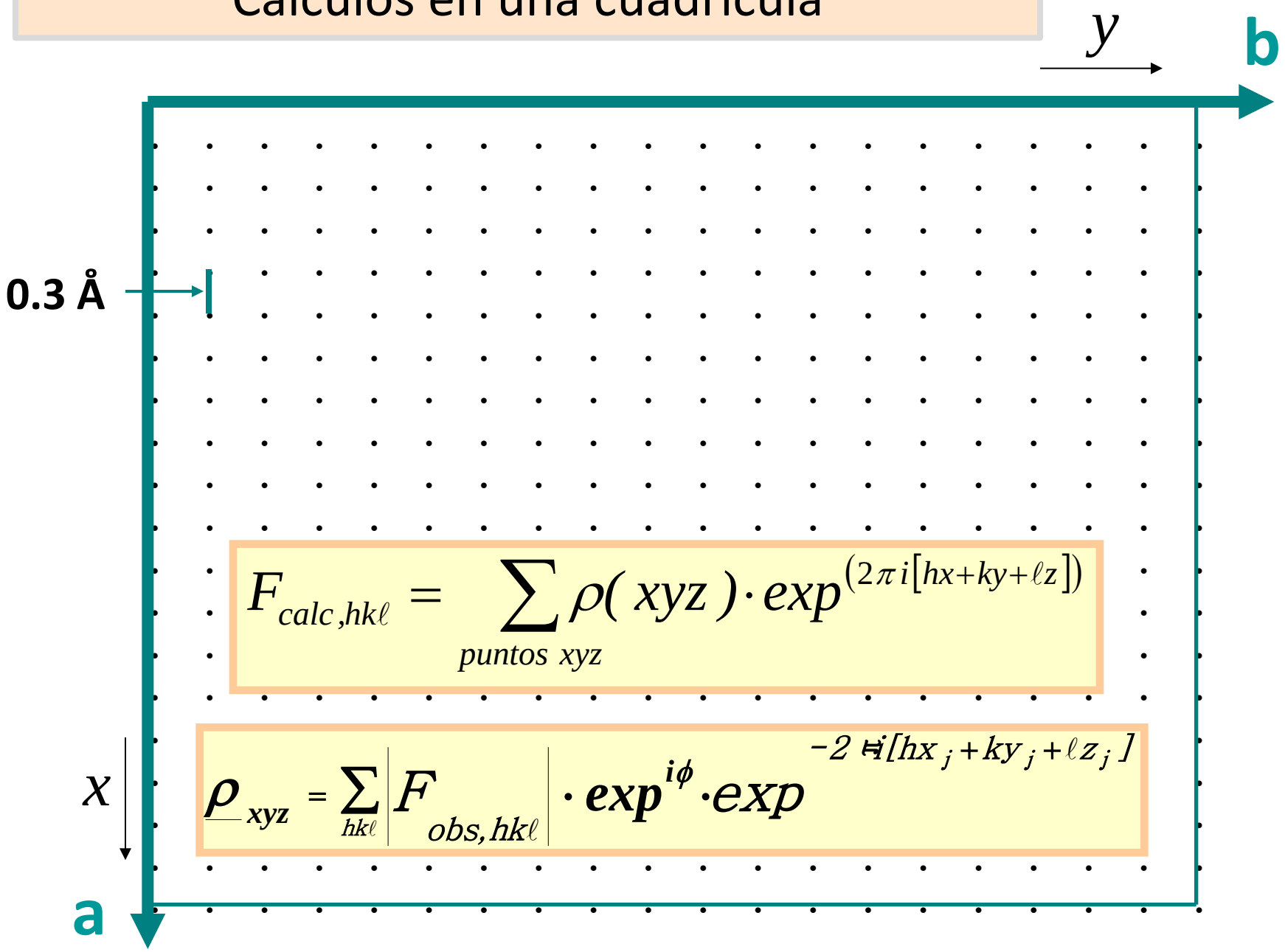
vuelta

voltereta

condenado (inglaterra) XX

inversión

Cálculos en una cuadrícula



$$F_{calc,hk\ell} = \sum_{puntos\ xyz} \rho(xyz) \cdot exp^{(2\pi i[hx+ky+\ell z])}$$

$$\rho_{xyz} = \sum_{hk\ell} \left| F_{obs,hk\ell} \right| \cdot \mathbf{exp}^{i\phi} \cdot exp^{-2\pi i[hx_j+ky_j+\ell z_j]}$$

Inversión de carga

En este método, que se puede calificar de 'métodos directos' o de un 'método *ab initio,*' vamos a calcular la densidad electrónica en cada punto de la cuadrícula, cubriendo una celda entera y sin considerar la simetría que pueda existir.

Procedimiento:

(1) Asignar una fase aleatoria a cada factor de estructura (Fhkℓ), sin ninguna suposición pero respetando la relación entre F(hkℓ) y F(-h,-k,-ℓ), es decir:

$$\varphi\left(F_{hk\ell}\right) = -\phi\left(F_{-h,-k,-\ell}\right)$$

(2) Calcular la densidad electrónica en cada punto de la cuadrícula, es decir, en cada punto dentro de la celda unidad:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V}\sum_{hk\ell}\left|F_{hk\ell}\right| exp^{i\varphi(hk\ell)}\, exp^{[-2\pi i(hx+ky+\ell z)]}$$

Inversión de carga

Procedimiento:

(1) Asignar una fase aleatoria a cada factor de estructura *(Fhkℓ),* sin ninguna suposición pero respetando la relación entre *F(hkℓ)* y *F(-h,-k,-ℓ),* es decir:

$$\varphi\left(F_{hk\ell}\right) = -\phi\left(F_{-h,-k,-\ell}\right)$$

(2) Calcular la densidad electrónica en cada punto de la cuadrícula, es decir, en cada punto dentro de la celda unidad:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V}\sum_{hk\ell}\left|F_{hk\ell}\right| exp^{i\varphi(hk\ell)}\, exp^{[-2\pi i(hx+ky+\ell z)]}$$

(3) Para cada punto *(xyz)* que sale con su densidad por debajo de un umbral δ, cambiar el signo de la densidad electrónica:

Si $\rho(xyz) < \delta$, $\rho(xyz)$ changed to $-\rho(xyz)$.

(4) Volver a calcular los factores de estructura, a base de los nuevos valores de $\rho(xyz)$:

$$F_{new,hk\ell} = \sum_{puntos\ xyz} \rho(\,xyz\,)\cdot exp^{(2\pi i[hx+ky+\ell z])}$$

Inversión de carga

Procedimiento:

(1) Asignar una fase aleatoria a cada factor de estructura *(Fhkℓ),* sin ninguna suposición pero respetando la relación entre *F(hkℓ)* y *F(-h,-k,-ℓ)*.

(2) Calcular la densidad electrónica en cada punto de la cuadrícula, es decir, en cada punto dentro de la celda unidad:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V}\sum_{hk\ell} |F_{hk\ell}| \, exp^{i\varphi(hk\ell)} \, exp^{[-2\pi i(hx+ky+\ell z)]}$$

(3) Para cada punto *(xyz)* que sale con su densidad por debajo de un umbral δ, cambiar el signo de la densidad electrónica:

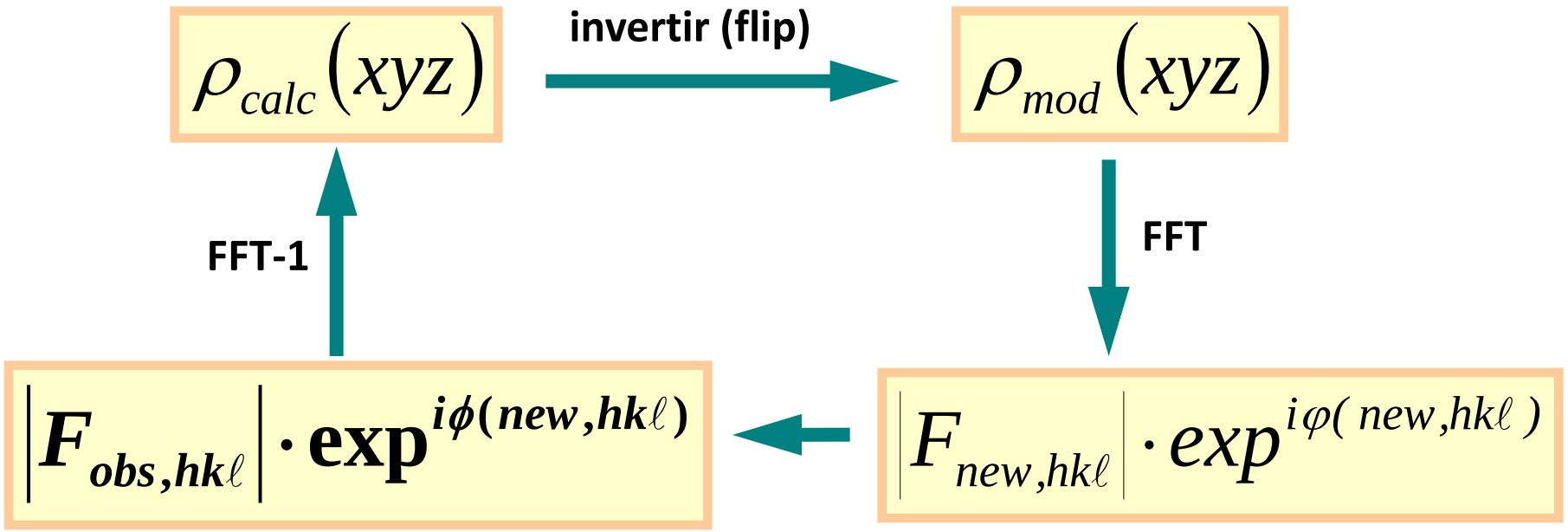
Si $\rho(xyz) < \delta$, $\rho(xyz)$ changed to $-\rho(xyz)$.

(4) Volver a calcular los factores de estructura, a base de los nuevos valores de $\rho(xyz)$:

$$F_{new,hk\ell} = \sum_{puntos\ xyz} \rho(xyz) \cdot exp^{(2\pi i[hx+ky+\ell z])}$$

(5) Sustituir la fase de *F(new,hkℓ),* calculado en (4) por la fase aleatoria asignada en (1) y volver a punto (2), es decir calcular $\rho(xyz)$ de nuevo.

Inversión de carga



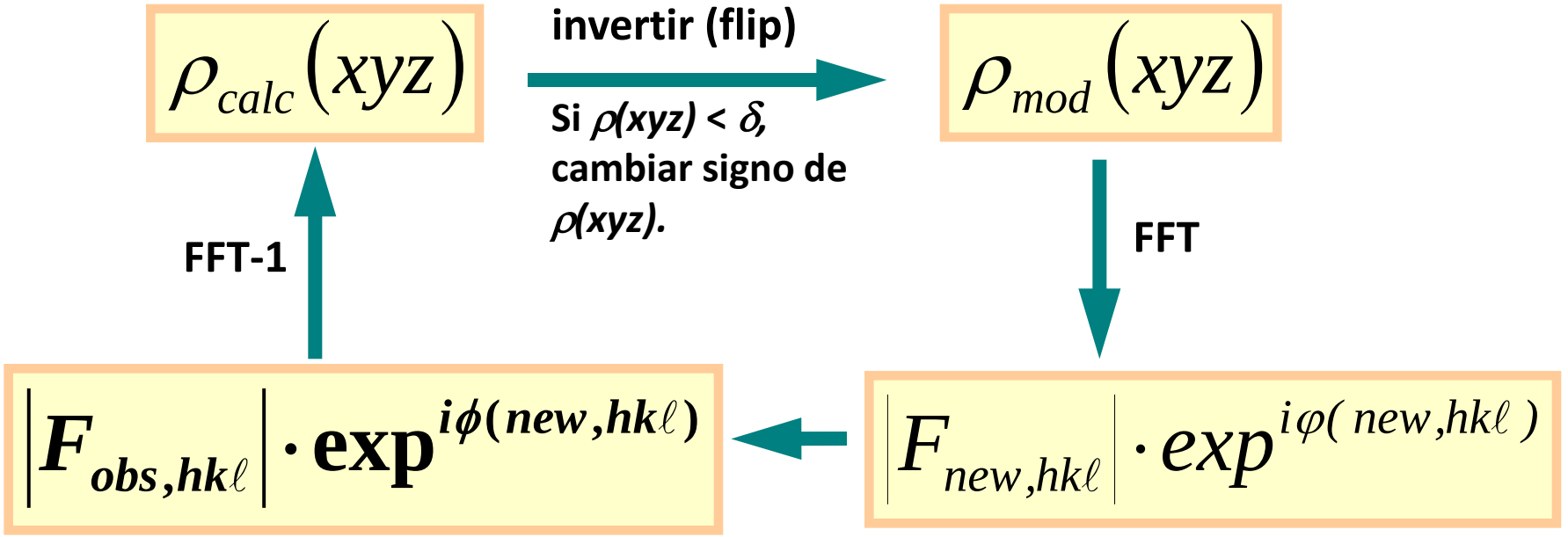
FFT: “Fast Fourier Transform”

$$F_{hk\ell} = \sum_{puntos\ xyz} \rho(xyz) \cdot exp^{(2\pi i[hx+ky+\ell z])}$$

FFT-1 :

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hk\ell} |F_{hk\ell}| exp^{i\varphi(hk\ell)} exp^{[-2\pi i(hx+ky+\ell z)]}$$

Inversión de carga



Empezamos aquí, con fases $\phi(hk\ell)$ generadas al azar

Aquí podemos calcular R1

***Ab initio* structure solution by charge flipping,** G. Oszlányi & A. Sütó (2004). ***Acta Cryst.* A60, 134-141**.

IUCr Teaching pamphlets

Patterson:

http://xrayweb.chem.ou.edu/notes/solve.html

Direct methods:

http://www.iucr.org/education/pamphlets/17

Google

Reemplazamiento molecular

Wikipedia:

"El método de reemplazamiento molecular consiste en el empleo de una molécula de estructura conocida para calcular las fases iniciales de una segunda molécula con elementos estructurales comunes con la primera. Este es el método más usado para determinar la estructura de macromoléculas como las proteínas, ya que muchas de ellas se agrupan en familias con una estructura similar o forman complejos supramoleculares en los que se conoce la estructura de una o más componentes.

"La desventaja del reemplazamiento molecular es que las fases obtenidas están sesgadas hacia la estructura utilizada como punto de partida, lo que no ocurre con las técnicas basadas enteramente en los datos de difracción experimentales y conocimiento *a priori* de las propiedades químicas o estructurales del material. El éxito de este método depende de algoritmos sofisticados para detectar y eliminar este sesgo durante el refinamiento de las fases."

Revision: E. Dodson (2008). *Acta Cryst.* D64, 17-24. *The befores and afters of molecular replacement.*

Completado de la estructura

Puede pasar, con el uso de los métodos directos o con el método de inversión de carga, que el módelo 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.

Cuando faltan átomos, es común localizarlos empleando el mapa Fourier de diferencias. El procedimiento normal es afinar el módelo parcial con mínimos cuadrados y luego buscar átomos en un mapa Fourier de diferencias. El caso de átomos de hidrógeno es especial y lo veremos más adelante.

Aplicación de las síntesis de Fourier (Fo, Fo-Fc, 2Fo-Fc)

Si el modelo parcial es lo suficientemente completo y correcto, las fases calculadas a partir de este modelo, ϕ_{calc} (o ϕ_c), serán lo suficientemente correctas para permitir transformadas Fourier útiles.

Por ejemplo, el "Fourier F_o" (o "Fourier F_{obs}") puede dar una imagen de toda la estructura, incluso todos o algunos de los átomos que faltan.

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

Aplicación de las síntesis de Fourier (Fo, Fo-Fc, 2Fo-Fc)

El mapa Fourier de diferencias "Fourier F_o - F_c" (o "Fourier ΔF") puede dar una imagen de los átomos que faltan.

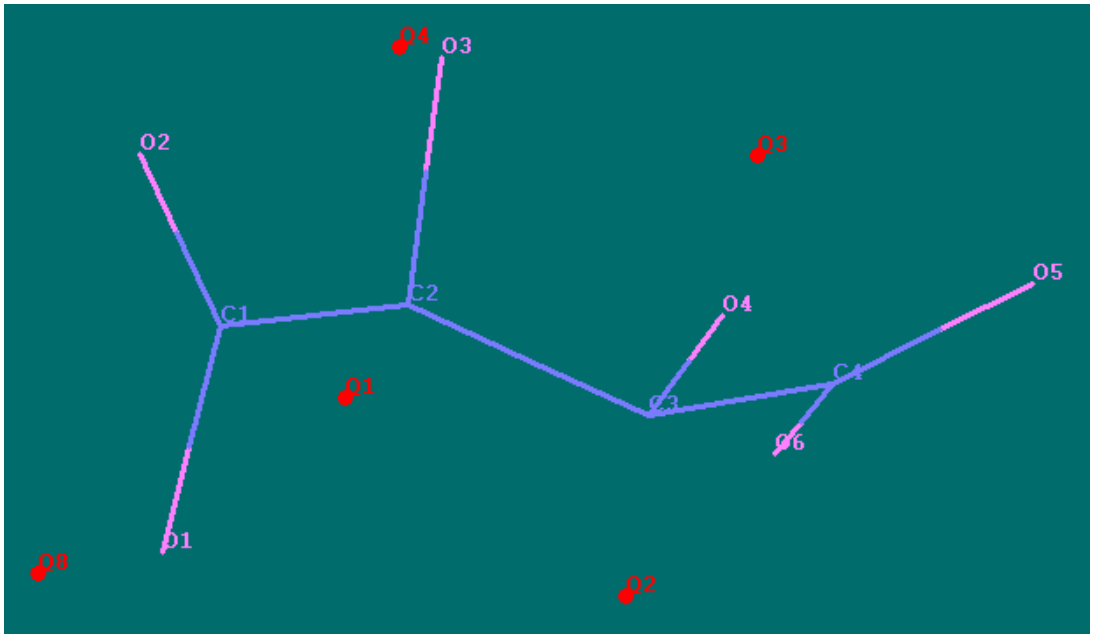
$$\Delta\rho_{xyz} = \frac{1}{V}\sum_{hk\ell}(|F_o| - |F_c|)\cdot exp^{i\phi_c}\cdot exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

La eficacia de esta síntesis Fourier depende de la calidad de las fases calculadas, ϕ_c. Si el modelo parcial consiste en un átomo pesado, suele funcionar. Si no hay átomos pesados, se estima que hace falta tener una fracción importante de la densidad electrónica correctamente modelizada. Puede ser 50%, pero es variable.

Aplicación de las síntesis de Fourier (Fo, Fo-Fc, 2Fo-Fc)

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

Los puntos con etiquetas "Q…" representan máximos en la densidad $\Delta\rho_{xyz}$.



El uso del mapa Fourier de diferencias es la técnica más común para localizar experimentalmente los átomos que faltan en un modelo estructural incompleto.

Aplicación de las síntesis de Fourier (Fo, Fo-Fc, 2Fo-Fc)

$$\rho + \Delta\rho_{xyz} = \frac{1}{V}\sum_{hk\ell}(2|F_o| - |F_c|)\cdot exp^{i\phi_c}\cdot exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

Mapa de Fourier combinado. Es la suma de la densidad electrónica calculada a partir de $|F_o|$ y ϕ_c, más la densidad de diferencias calculada a partir de ($|F_o|$ - $|F_c|$) y ϕ_c.

Este mapa aumenta la visibilidad de los átomos que faltan, sin cambiar los que ya están.

Sin embargo, en el análisis estructural de “moléculas pequeñas,” el uso del mapa Fourier de diferencias es la técnica más común para localizar experimentalmente los átomos que faltan en un modelo estructural incompleto.

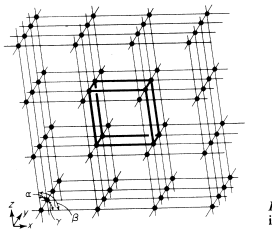
Refino de la estructura

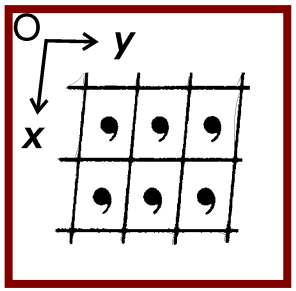
$$\underline{F}_{calc,\,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

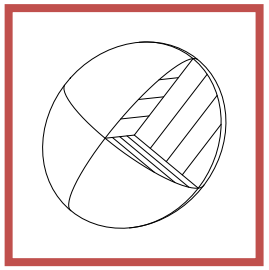
$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12}$$

$$+ 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23} \,]$$

bis







"La estructura" es, en realidad, un modelo paramétrico. Cada átomo tiene tres características principales: su identidad elemental, reflejada en f_j, sus coordenadas *xyz* y sus parámetros de desplazamiento U_{ij}.

Refino de la estructura

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

$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12}$$

$$+ 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23} \,]$$

bis

Además de los parámetros atómicos, “el modelo” incluye la formula para calcular $F_{calc,hkl}$, los “datos modelo.” En general tenemos más datos que parámetros, normalmente del orden de 10 datos o más por parámetro.

El modelo óptimo sale de un ajuste de los parámetros según el principio de mínimos cuadrados.

Metodología de los mínimos cuadrados

Calculamos los "datos modelo" con esta expresión, incluyendo los parámetros atómicos del modelo.

$$F_{calc,hk\ell} = \sum_{all\ atoms\ j} f_j \exp^{-T} \exp^{2\pi i\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right)}$$

Puesto que el modelo es paramétrico, en principio lo podemos mejorar ajustando los paramétros para minimizar las diferencias entre los datos observados y los datos calculados (datos modelo).

Siguiendo el principio de mínimos cuadrados, queremos minimizar la suma de los cuadrados de las discrepancias ponderadas entre los datos observados y los calculados.

$$D = \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F_{obs,hk\ell} - F_{calc,hk\ell}\right)^2$$

o si empleamos los datos de intensidad en vez de los facturas de estructura:

$$D = \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell}\right)^2$$

Metodología de los mínimos cuadrados

$$D = \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell} \left(F_{obs,hk\ell} - \sum_{all\ atoms\ j} f_j \exp^{2\pi i \left(hx_j + ky_j + \ell z_j \right)} \right)^2$$

Para minimizar la función D:

$$\frac{\partial D}{\partial x_1} = 0$$

etc.

En general,

$$\frac{\partial D}{\partial p_1} = 0 \quad \frac{\partial D}{\partial p_2} = 0 \quad \frac{\partial D}{\partial p_3} = 0 \ \ldots \ \frac{\partial D}{\partial p_n} = 0 \quad etc.$$

Si tenemos *n* paramétros, creamos así *n* ecuaciones. Con unas aproximaciones y algo de reorganización, llegamos a un conjunto de *n* ecuaciones lineales con *n* parámetros desconocidos.

-
-
-

Metodología de los mínimos cuadrados

$$\begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1,(n-1)} & M_{1n} \\ M_{21} & & & & M_{2n} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ M_{(n-1),1} & & & & M_{(n-1),n} \\ M_{n1} & & \cdots & M_{n,(n-1)} & M_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_{(n-1)} \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \vdots \\ g_{(n-1)} \\ g_n \end{bmatrix}$$

$$M_{ij} = \sum_{hk\ell} w_{hk\ell} \left(\frac{\partial F_{calc,hk\ell}}{\partial p_i} \right) \left(\frac{\partial F_{calc,hk\ell}}{\partial p_j} \right)$$

$$g_i = \sum_{hk\ell} w_{hk\ell} \left(\frac{\partial F_{calc,hk\ell}}{\partial p_i} \right) \left(F_{obs,hk\ell} - F_{calc,hk\ell} \right)$$

y

ε_i es el cambio a ser aplicado al parámetro *i.*

Metodología de los mínimos cuadrados

$$\begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1,(n-1)} & M_{1n} \\ M_{21} & & & & M_{2n} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ M_{(n-1),1} & & & & M_{(n-1),n} \\ M_{n1} & & \cdots & M_{n,(n-1)} & M_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_{(n-1)} \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \vdots \\ g_{(n-1)} \\ g_n \end{bmatrix}$$

o de una manera más breve,

$$[M_{ij}][\varepsilon_j] = [g_i]$$

Nota que

$$[M_{ij}] \; y \; [g_i] \; se \; pueden \; calcular.$$

Así los ajustes de los parámetros se calculan de esta manera:

$$[\varepsilon_j] = [M_{ij}]^{-1}[g_i]$$

Sumamos los ajustes a todos los parámetros y empezamos de nuevo con el nuevo modelo así obtenido.

N.b., los ajustes son relativamente pequeños.

Factores de acuerdo y otros indicadores del ajuste

"Los residuos de mínimos cuadrados" or "Indices de Acuerdo"
De qué calidad es el acuerdo entre los datos experimentales y los datos calculados (datos modelo)?

Factor R sin ponderación ("Unweighted R-factor")

$$R1 = \sum_{all\ data\ hk\ell} \left\| F_{obs,hk\ell} \right| - \left| F_{calc,hk\ell} \right\| \Big/ \sum_{all\ data\ hk\ell} \left| F_{obs,hk\ell} \right|$$

Residuo ponderado, o Factor R ponderado ("Weighted R-factor")

$$wR2 = \left\{ \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2 \Big/ \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Calidad de ajuste ("Quality of fit")

$$q.o.f. = \left\{ \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2 \Big/ \left(N_{observations} - N_{parameters} \right) \right\}^{1/2}$$

Para un análisis bueno, estos indicadores pueden tener valores de:
R1 ≈ 0.03; wR2 ≈ 0.10; q.o.f. ≈ 1.0. Estos números solo son orientativos.

Metodología de los mínimos cuadrados

Así los ajustes de los parámetros se calculan de esta manera:

$$\left[\varepsilon_j\right] = \left[M_{ij}\right]^{-1}\left[g_i\right]$$

Sumamos los ajustes a todos los parámetros y empezamos de nuevo con el nuevo modelo así obtenido.

Esquema general de nuestro uso de los mínimos cuadrados:

- Afinar los parámetros de los átomos encontrados en la resolución (métodos directos, etc.), que serán átomos no-H con U_{iso}.
- Calcular mapa de diferencias para localizar átomos que falten, si los hay.
- Repetir el refino. Al convergencia isótropa, cambiar los átomos no-H en anisótropos y afinar.
- Localizar los átomos H en mapas de diferencias o alternativamente calcular sus posiciones. Sus *U* serán isótropas y posiblemente vinculadas a las *U* de sus átomos portadores.

(sigue)

Metodología de los mínimos cuadrados

Así los ajustes de los parámetros se calculan de esta manera:

$$\left[\varepsilon_j\right] = \left[M_{ij}\right]^{-1}\left[g_i\right]$$

Sumamos los ajustes a todos los parámetros y empezamos de nuevo con el nuevo modelo así obtenido.

Esquema general de nuestro uso de los mínimos cuadrados:

- Afinar los parámetros encontrados en la resolución (métodos directos, etc.), que serán átomos no-H con Uiso.
- Calcular mapa de diferencias para localizar átomos que falten, si los hay.
- Repetir el refino. Al convergencia isótropa, cambiar los átomos no-H en anisótropos y afinar.
- Localizar los átomos H en mapas de diferencias o alternativamente calcular sus posiciones. Sus U serán isótropas y posiblemente vinculadas a los U de sus átomos portadores.
- Repite el ciclo de afinamiento y mapas de diferencias hasta que 1) no haya más cambios en los parámetros variables – convergencia – y hasta que 2) no quede ninguna densidad electrónica con significado estructural.

Convergencia: ningún parámetro cambia más de 0.01σ, σ siendo su incertidumbre estandar (standard uncertainty, su).

Mapa diferencias: ningún pico mayor a $0.075\ Z_{max}$, siendo Z_{max} el número atómico del átomo más pesado de la estructura.

Esquemas de pesado

modelo: $$F_{calc,hk\ell} = \sum_{all\ atoms\ j} f_j \exp^{-T} \exp^{2\pi i\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right)}$$

Estamos minimizando: $$D = \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F_{obs,hk\ell} - F_{calc,hk\ell}\right)^2$$

o esta función:
(en ShelxL, p.e.) $$D = \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell}\right)^2$$

Cada dato tiene su ponderación (weight) w_{hkl} en el cálculo. En primera aproximación, w_{hkl} es el inverso de la varianza $\sigma^2(F^2)$ de la medida de F^2. Es decir, cuanto mejor medido es el dato (varianza más pequeña), mayor ponderación tendrá en los mínimos cuadrados.

$$w_{hk\ell} = 1/\sigma^2\left(F^2_{obs,hk\ell}\right)$$

Esquemas de pesado

modelo: $$F_{calc,hk\ell} = \sum_{all\ atoms\ j} f_j \exp^{-T} \exp^{2\pi i\left(hx_j + ky_j + \ell z_j\right)}$$

minimizando: $$D = \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell}\right)^2$$

$$I = P - kB$$

$$w_{hk\ell} = 1/\sigma^2\left(F^2_{obs,hk\ell}\right)$$

Estimando $\sigma^2(F^2)$ de una manera apropiada a la técnica de medida. Por ejemplo, una posibilidad es [a estos efectos, $\sigma(I)$ se trata como igual a $\sigma(F^2)$]:

$$\sigma(I) = D_1(P + k^2B)^{1/2} + D_2\,P + D_3$$ Dunitz, pág. 217

$D_1(P + k^2B)^{1/2}$: error estadístico en la cuenta

D_2P : inestabilidad experimental, D2 ≈ 0.03?

D_3 : error sistemático, afecta todas las medidas igual

Esquemas de pesado

minimizando: $D = \sum_{\text{all data } hk\ell} w_{hk\ell}\left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell}\right)^2$

$I = P - kB$

$$w_{hk\ell} = 1/\sigma^2\left(F^2_{obs,hk\ell}\right)$$

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a * F_{mod})^2 + (b * F_{mod})]$$

a y *b* son parámetros ajustables por el usuario y $F_{mod} = \frac{1}{3} F^2_{obs} + \frac{2}{3} F^2_{calc}$ (fracciones ajustables). Hay más posibilidades, pero esto es el esquema más empleada.

También se puede ponderar según el ángulo 2θ de la medida.

$$w' = w \cdot exp[c * (sen\theta/\lambda)^2]$$

c *variable*

J. D. Dunitz & P. Seiler (1973). *Acta Cryst.* B29, 589-595.

Parámetros adicionales del ajuste

Además de los parámetros estructurales, concretamente las coordenadas y los parámetros de desplazamiento atómico, el refino normalmente incluye un factor de escala para llevar los datos a una escala absoluta en dimensiones de electrones.

Podemos refinar también un modelo de extinción secondaria, que puede llevar uno o más parámetros.

Con datos muy exactos, es posible refinar un modelo extendido de la densidad electrónica de valencia de los átomos, empleando una expansión multipolar paramétrica para modelizar la densidad electrónica.

Se puede refinar también parámetros de desplazamiento de orden tres o cuatro, con datos de alta calidad.

Restricciones geométricas

Puede pasar que el refino normal no define bien a todos los átomos, o que unas características que deben salir iguales, *p.e.,* las distancias de enlace dentro de un grupo fenilo, no salen iguales.

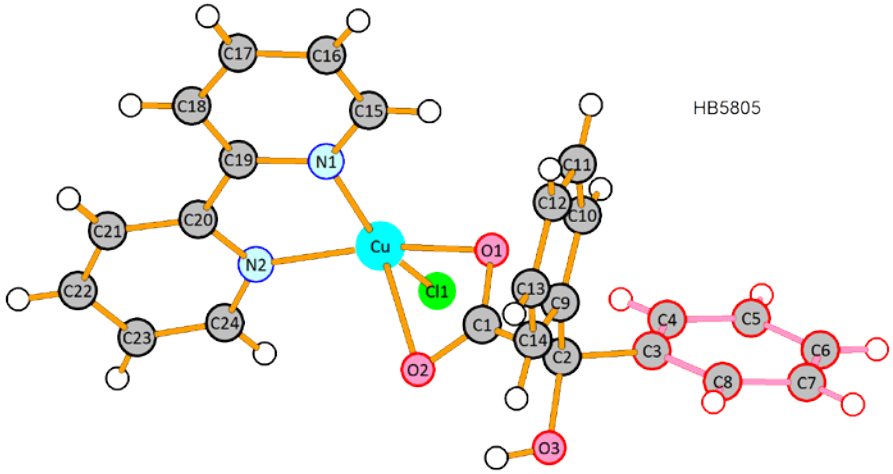
Podemos modificar el cálculo de los mínimos cuadrados de dos maneras principales para tratar con dificultades de este tipo.

Podemos cambiar el esquema de parameterización, definiendo enlaces rígidos, grupos rígidos y otras construcciones útiles. (Ligaduras rígidas, “constraints”.)

Podemos agregar nuevas observaciones a los datos, referentes a las distancias u otras ligaduras que queramos utilizar. (Ligaduras blandas, “restraints”.)

Restricciones geométricas

Constraints (cambio de los parámetros del módelo)



- Si no hay datos suficientes.
- Si la calidad de los datos no permite refino libre.

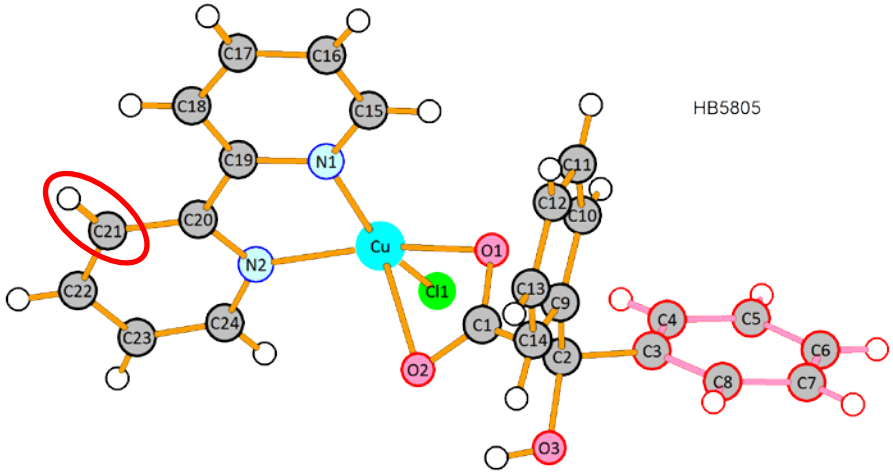
Hay numerosos tipos de reparametrización, además del grupo rígido.

Es de esperar que un grupo fenilo como C3 – C8 se porte como un grupo rígido. Si hay motivo, podemos refinar como grupo rígido con tres coordenadas *xyz* y con tres rotaciones, dejando de refinar las coordenadas de los átomos individuales. Ahorramos 12 parámetros.

C. Scheringer (1963). *Acta Cryst.* 16, 546-550.

Restricciones geométricas

Constraints (cambio de los parámetros del módelo)



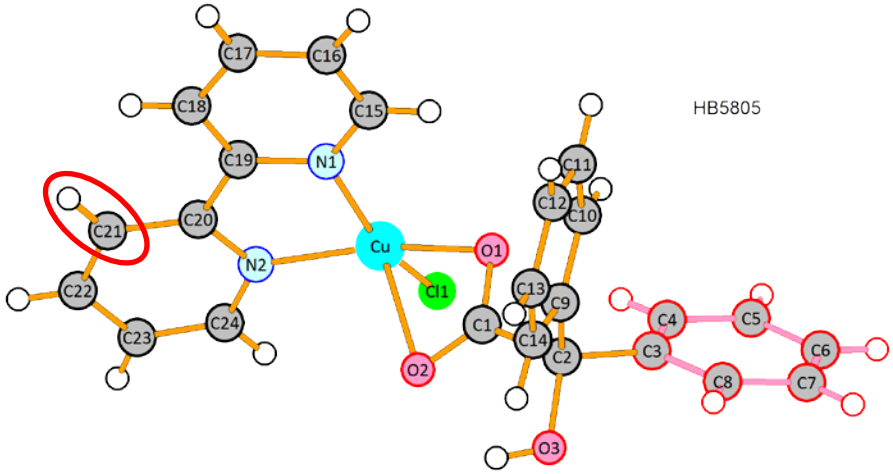
- Si no hay datos suficientes.
- Si la calidad de los datos no permite refino libre.

Hay numerosos tipos de reparametrización, además del grupo rígido.

- Enlaces rígidos, “átomo ginete” o cabalgando.
- Parámetro de desplazamiento U_{iso} de un átomo H ligado rígidamente a los U_{ij} de su átomo portador.

Restricciones geométricas

Constraints (cambio de los parámetros del módelo)



Hay numerosos tipos de reparametrización, además del grupo rígido.

fijar parámetros

variar parámetros juntos
"cabalgar"

cabalgar variando distancias

grupos rígidos

grupo rígido de tamaño variable

igualdad entre parámetros *xyz*

igualdad entre parámetros U_{ij}

Restricciones geométricas

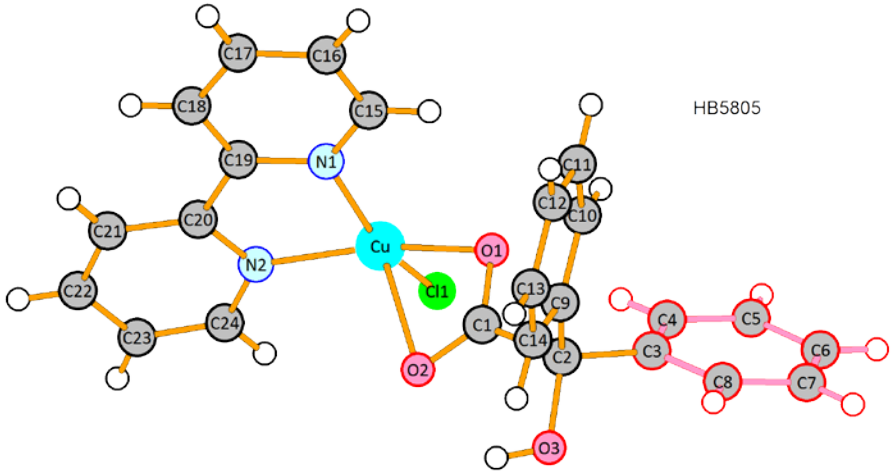
Constraints (cambio de los parámetros del módelo)

```
N1    3   0.74169   0.67283   0.67540  11.00000   0.03213   0.05540 =
       0.03451  -0.00378  -0.00764  -0.00629
C80   1   0.74243   0.57978   0.62511  11.00000   0.04857   0.04936 =
       0.03984  -0.00374  -0.01126  -0.01318
AFIX  23
H80A  2   0.72796   0.53422   0.64172  11.00000  -1.20000
H80B  2   0.73835   0.60094   0.57226  11.00000  -1.20000
AFIX   0
C81   1   0.76793   0.51974   0.62348  11.00000   0.05796   0.06055 =
       0.04332   0.00094  -0.00712  -0.00891
AFIX  23
H81A  2   0.77296   0.49994   0.67596  11.00000  -1.20000
H81B  2   0.78244   0.56134   0.60196  11.00000  -1.20000
AFIX   0
C82   1   0.76389   0.42607   0.57471  11.00000   0.11475   0.08785 =
       0.07641  -0.03126  -0.00976   0.04158
AFIX  23
H82A  2   0.75177   0.37953   0.60185  11.00000  -1.20000
H82B  2   0.75513   0.44599   0.52645  11.00000  -1.20000
AFIX   0
C83   1   0.78807   0.37332   0.55694  11.00000   0.15121   0.09729 =
       0.09067  -0.01841  -0.03378   0.01299
AFIX 137
H83A  2   0.79873   0.41376   0.52156  11.00000  -1.50000
H83B  2   0.78379   0.30843   0.53327  11.00000  -1.50000
H83C  2   0.79819   0.36181   0.60391  11.00000  -1.50000
AFIX   0
```

fichero .ins de ShelxL

Restricciones geométricas

Restraints (observaciones adicionales)



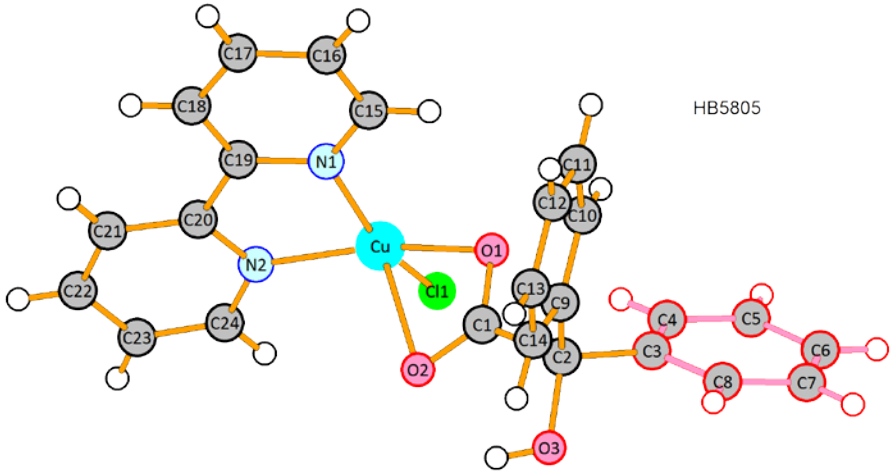
- Si no hay datos suficientes.
- Si la calidad de los datos no permite refino libre.

Hay numerosos tipos de observaciones adicionales, sobre distancias, ángulos, planos, U_{ij} y más.

$$D = \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell}\right)^2 + \sum_{dist} \frac{1}{\sigma^2(d)}\left(d_{meta} - d_{calc}\right)^2 + \cdots$$

Restricciones geométricas

Restraints (observaciones adicionales)



Hay numerosos tipos de observaciones adicionales, sobre distancias, ángulos, planos, U_{ij} y más.

$$D = \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell}\right)^2 + \sum_{dist} \frac{1}{\sigma^2(d)}\left(d_{meta} - d_{calc}\right)^2 + \cdots$$

distancia interatómica

ángulo entre dos enlaces

grupo plano

similitud entre grupos

anti-choque

anti-choque

parámetros de desplazamiento

similitud

relación de Hirshfeld

Restricciones geométricas

Restraints (observaciones adicionales)

$$D = \sum_{all\ data\ hk\ell} w_{hk\ell}\left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell}\right)^2 + \sum_{dist} \frac{1}{\sigma^2(d)}\left(d_{meta} - d_{calc}\right)^2 + \cdots$$

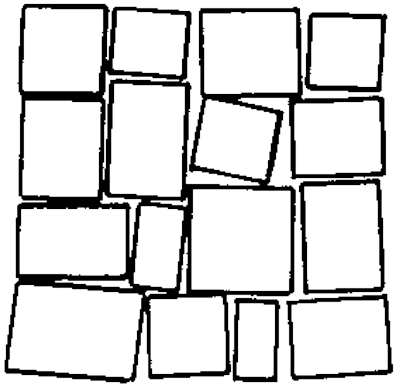
```
L.S.  8
rigu 0.002 0.002
rem delu
rem isor  0.005 0.005  O2
rem isor  0.01 0.01  O1 O2 C6 C7 C26 C29
isor  0.01 0.01  O2 O1W > O10W
simu  0.02 0.02  4.0  O1W > O10W
WGHT    0.030000    0.000000    3.000000
FVAR       0.14137
PT1   6    0.250000    0.250000    0.426609    10.50000    0.02325    0.02528 =
         0.01370    0.00000    0.00000    0.00145
…
```

fichero .ins de ShelxL

```
same  O130 C130 C132 C131
same  O120 C120 C121 C122
O130  4   0.79575   0.64539   0.42204  11.00000   0.18530   0.24548 =
       0.12086  -0.04225   0.01058  -0.08780
C130  1   0.80977   0.68928   0.37990  11.00000   0.11619   0.16726 =
       0.07695  -0.05844   0.04621  -0.06858
C131  1   0.84085   0.67021   0.39076  11.00000   0.17694   0.19570 =
       0.10790   0.00363   0.04191   0.02279
```

Extinción secundaria

Estructura mosaica del cristal



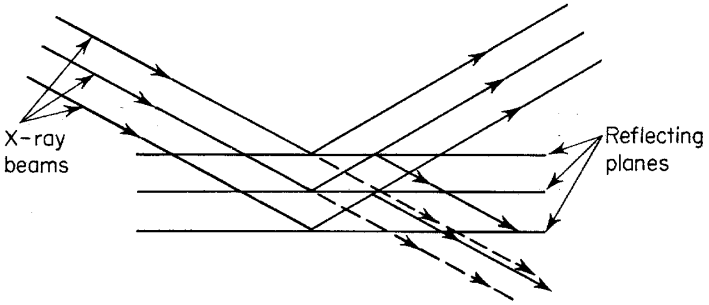


Figure 17.6. Primary extinction.

Nuestros cristales normalmente son "idealmente imperfectos."

- El haz incidente va perdiendo intensidad conforme que parte de ello se difracta.
- También se produce difracción secundaria en la cual parte del haz difractado se vuelve a difractar.
- El resultado es una intensidad difractada reducida.
- El efecto es más intenso para reflexiones intensas y a bajos ángulos de disperson.
- Cuando este fenómeno se produce dentro de un solo bloque de la estructura mosaica, se llama extinción primaria. El cristal tiene que ser "más perfecto" para que este efecto sea pronunciado.
- Cuando el efecto se produce en haces que atraviesan múltiples bloques de la estructura mosaica, se llama extinción secundaria.

Extinción secundaria

Extinción
El haz difractado actúa de haz incidente

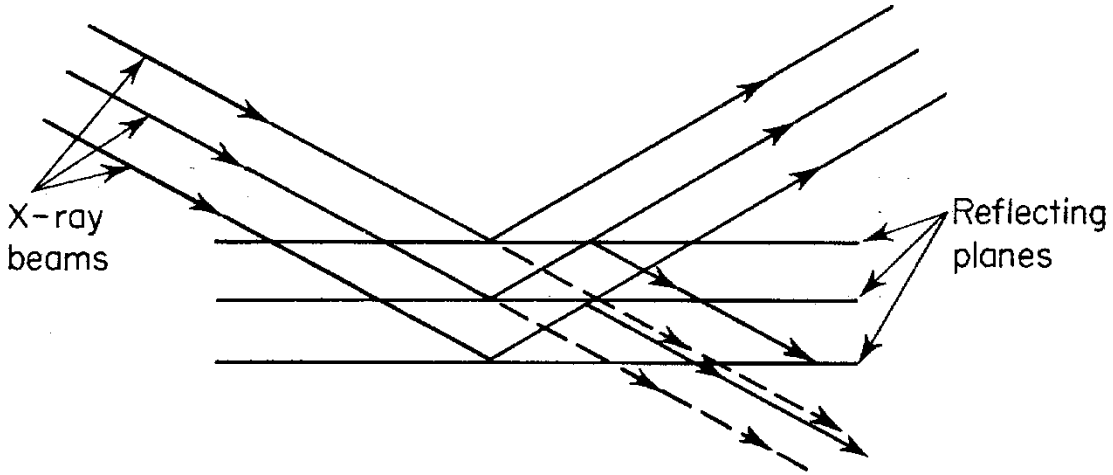


Figure 17.6. Primary extinction.

Nuestra corrección: extinción secundaria

$$I_o = I_c \exp\left(-gI_c\right)$$

Extinción secundaria

Extinción
El haz difractado actúa de haz incidente

$$I_o = I_c \exp\left(-gI_c\right)$$

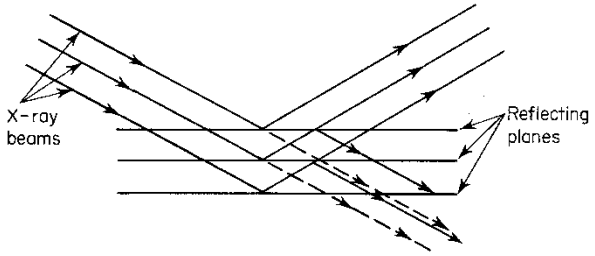


Figure 17.6. Primary extinction.

Aproximación:

$$\frac{I_c}{I_o} = 1 + gI_c$$

$$I_{o,corregida} = I_o\left(1 + gI_c\right)$$

SHELXL-97: 'EXTI x'

k = factor global de escala

$$F_{c,corregido} = k \cdot F_c \left[1 + 0.001 \cdot F_c^{\,2} \lambda^3 x \Big/ \sin(2\theta)\right]^{-1/4}$$

Determinación de la configuración absoluta

Ley de Friedel

bis

$$I_{-h,-k,-\ell} = F^*_{hk\ell}F_{hk\ell} = \left(A^2_{hk\ell} + B^2_{hk\ell}\right) = I_{hk\ell}$$

Según la Ley de Friedel, una reflexión con índices *hkℓ* tiene la misma intensidad que la reflexión con índices *–h, -k, -ℓ*.

- Así, la Ley de Friedel dice que la difracción es centrosimétrica.
- La Ley de Friedel es una aproximación y no es rigorosamente verdad en la difracción de rayos X, para grupos espaciales no-céntricos (debido a la dispersión anómala, que veremos a continuación).
- Nuestra derivación de la Ley de Friedel también implica una relación entre las fases, $\phi(hk\ell) = -\phi(-h,-k,-\ell)$.

Determinación de la configuración absoluta

Dispersión anómala

bis

$$F_{hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

En nuestra expresión para el factor de estructura, en realidad el factor atómico de forma, o factor atómico de dispersión, es un número complejo si el átomo en cuestión tiene un umbral de absorción de energía menor a la energía del fotón incidente:

$f_j = f_o + \Delta f' + i\Delta f''$

La parte imaginaria, que siempre tiene el mismo signo positivo, produce desviaciones de la Ley de Friedel.

Determinación de la configuración absoluta

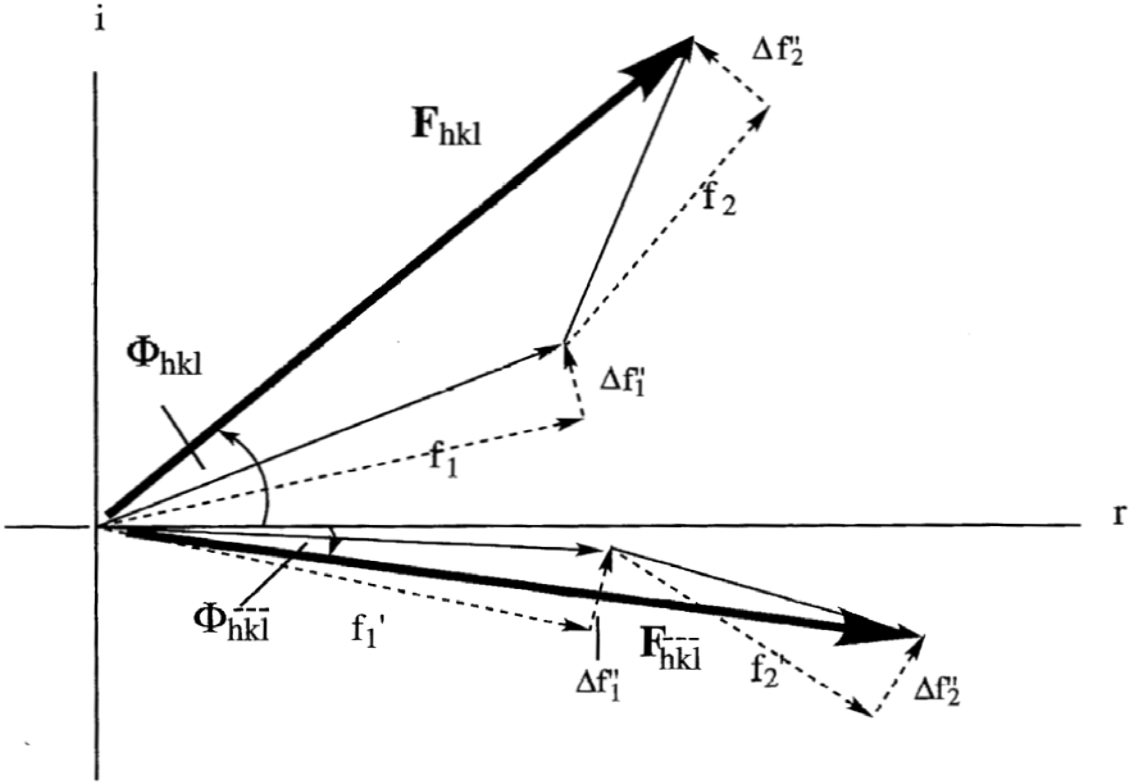
Dispersión anómala

bis

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

Efecto de dispersión anómala en un grupo espacial no-céntrico:

I(hkℓ) ≠ I(-h,-k,-ℓ)



Determinación de la configuración absoluta

Dispersión anómala

bis

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

Efecto de dispersión anómala en un grupo espacial no-céntrico:
I(hkℓ) ≠ I(-h,-k,-ℓ)

Esta desviación de la Ley de Friedel is muy útil en diferentes contextos.
Una aplicación importante es la determinación de la configuración absoluta de una molécula quiral, si su cristal es enantiomericamente puro.

Dispersión anómala

bis

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

En un grupo espacial no-céntrico: $I(hk\ell) \neq I(-h,-k,-\ell)$

tipo de radiación →

	CuK_α			MoK_α		
	$\Delta f'$	$\Delta f''$	μ/ϱ [cm^2/g]	$\Delta f'$	$\Delta f''$	μ/ϱ [cm^2/g]
C	0.0181	0.0091	4.51	0.0033	0.0016	0.576
N	0.0311	0.0180	7.44	0.0061	0.0033	0.845
O	0.0492	0.0322	11.5	0.0106	0.0060	1.22
F	0.0727	0.0534	15.8	0.0171	0.0103	1.63
Na	0.1353	0.1239	29.7	0.0362	0.0249	3.03
Si	0.2541	0.3302	63.7	0.0817	0.0704	6.64
P	0.2955	0.4335	75.5	0.1023	0.0942	7.97
S	0.3331	0.5567	93.3	0.1246	0.1234	9.99
Cl	0.3639	0.7018	106.	0.1484	0.1585	11.5
Cr	−0.1635	2.4439	247.	0.3209	0.6236	29.9
Mn	−0.5299	2.8052	270.	0.3368	0.7283	33.1
Fe	−1.1336	3.1974	302.	0.3463	0.8444	37.6

Cuanto más grande es el término *Δf”,* mejor es la discriminación entre “estructuras absolutas.” En el caso de un cristal quiral, esta corresponde a la determinación del enantiómero.

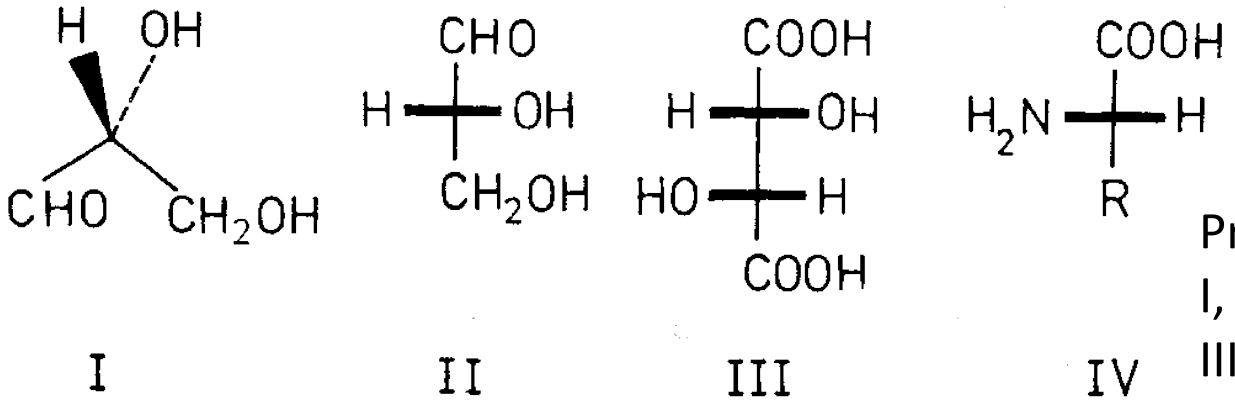
Determinación de la configuración absoluta

Dispersión anómala

bis

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

En un grupo espacial no-céntrico: $I(hk\ell) \neq I(-h,-k,-\ell)$

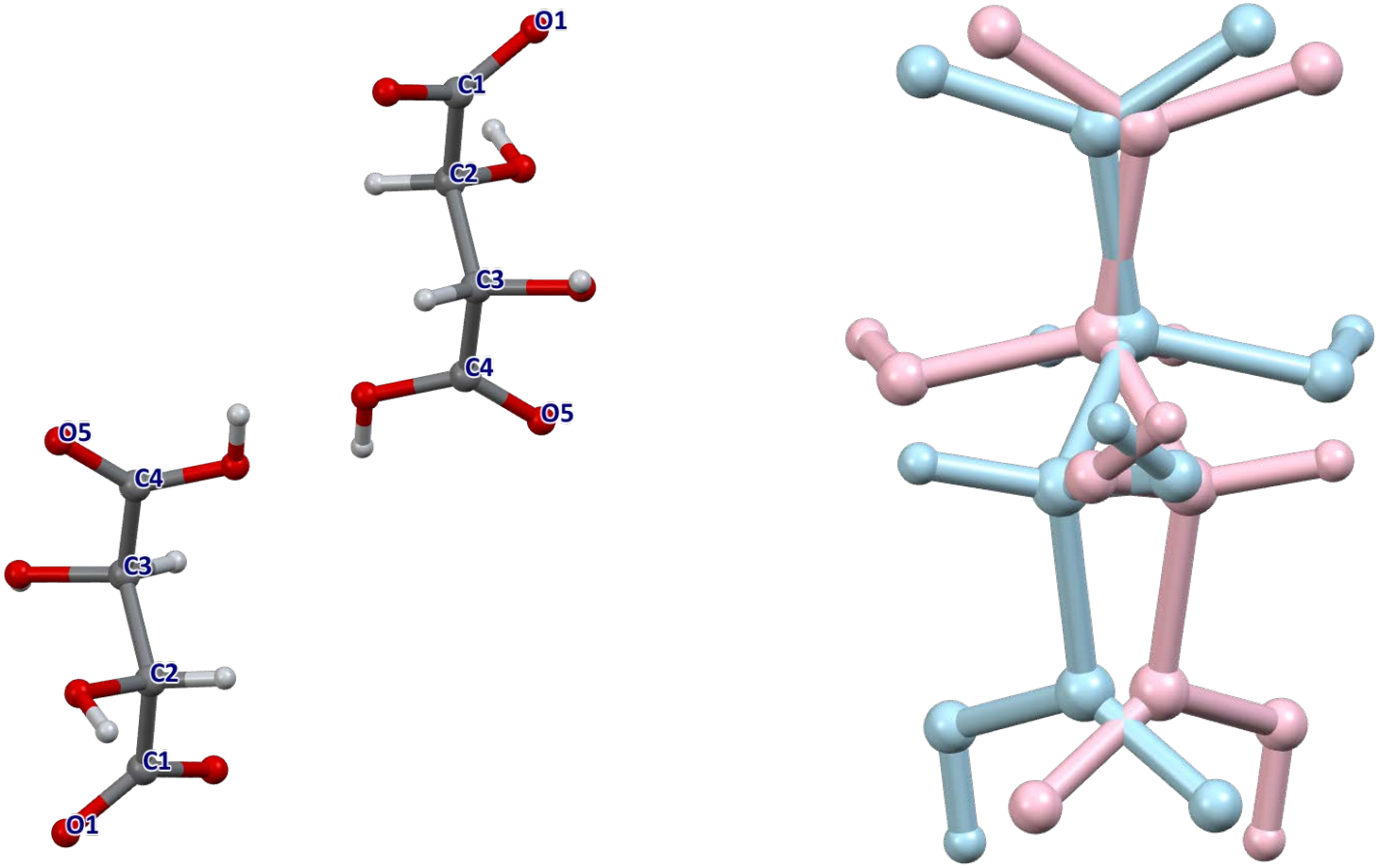


Dunitz

Proyecciones Fischer
I, II: (+)-gliceraldehida
III: (+)-ácido tartárico
IV: aminoácidos naturales

J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, Nature (1951), 168, 271-272. El análisis de la estructura del tartrato de sodio y rubidio demostró que el enantiomero correcto es el de los dibujos.

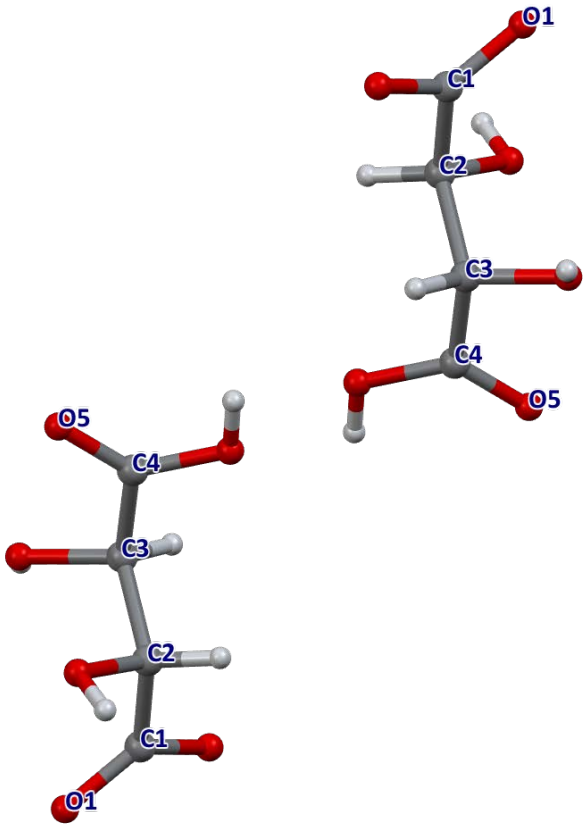
Determinación de la configuración absoluta



Estos dos iones bitartrato están relacionados por inversión. Tienen configuraciónes absolutas opuestas. No se pueden superponer, de la misma manera que la mano izquierda y la mano derecha no se pueden superponer. En un cristal quiral (ópticamente puro), solo una configuración absoluta estará presente.

Determinación de la configuración absoluta

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$



En un cristal quiral, solo una de las configuraciones absolutas esta presente. Como determinar cual es?

Una de las configuraciones tendrá coordenadas relativas como *xyz*. La otra sería como *(-x,-y,-z).*

El factor de estructura $F_{hk\ell}$ no es igual en los dos casos, la diferencia siendo la relación entre el término imaginario $i\Delta f''$ y el término imaginario $2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)$.

Pueden tener el mismo signo relativo o signos opuestos. Los F_{hkl} en los dos casos serán ligeramente diferentes.

Parámetros *x* de Flack e *y* de Hooft

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

tal como está

con x,y,z invertidas

$$|F(\mathbf{h},x)|^2 = (1-x)|F(\mathbf{h})|^2 + x|F(-\mathbf{h})|^2. \qquad (5)$$

Flack definió un parámetro *"x"* que para un cristal no-centrosimétrico da la fracción de la muestra que tiene la estructura absoluta (quiralidad o polaridad) opuesta a la definida por las coordenadas atómicas del modelo estructural.

Este parámetro se puede refinar, o se puede estimar después del refino. Refinarlo es rigurosamente válido.

H. D. Flack (1983). *Acta Cryst.* A39, 876-881.

Parámetros *x* de Flack e *y* de Hooft

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

tal como está

con x,y,z invertidas

$$|F(\mathbf{h},x)|^2 = (1-x)|F(\mathbf{h})|^2 + x|F(-\mathbf{h})|^2. \qquad (5)$$

Si el parámetro *x* (también se llama el parámeto de estructura absoluta, o "absolute structure parameter") tiene un valor de cero (dentro de 3σ) le damos por correcta a la estructura. Si el valor de *x* es de 1.0 (dentro de 3σ) hay que invertir las coordenadas.
Si *x* = 0.5 u otro valor intermedio, se entiende que la muestra es una macla de dominios con las dos estructuras absolutas.

H. D. Flack (1983). *Acta Cryst.* A39, 876-881.

Parámetros *x* de Flack e *y* de Hooft

$$F_{hk\ell} = \sum_j (f + \Delta f' + i\Delta f'')_j exp^{-T} exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)}$$

tal como está

con x,y,z invertidas

$$|F(\mathbf{h},x)|^2 = (1-x)|F(\mathbf{h})|^2 + x|F(-\mathbf{h})|^2. \qquad (5)$$

Una nueva manera de estimar x posterior al refino (Parsons *et al.*) ha sido incorporado en al programa ShelxL2013-2014-…. Es más fiable que el método usado en versiones anteriores de ShelxL. Se basa en los denominados “cocientes de Parsons.”

S. Parsons, H. D. Flack, T. Wagner (2013). *Acta Cryst.* B69, 249-259.

Parámetros x de Flack e y de Hooft

Con la finalidad de conseguir una indicación más fiable de la estructura absoluta que la que sale del parámetro de Flack (más fiable significa que tiene un error más pequeña), Hooft *et al.* desarrollaron un análisis basado en estadística Bayesiana. Derivaron un parámetro que llamaron *"y"* y que tiene el mismo rango que el del parámetro de Flack – desde 0.0 para la estructura absoluta correcta hasta 1.0 para la estructura invertida. El parámetro de Hooft no se refina, se calcula posteriormente.

$$P(H|D) = \frac{P(D|H) \cdot P(H)}{P(D)}$$

Teorema de Bayes. P: probabilidad, D: datos, H: hipótesis, | probabilidad condicional.

R. W. W. Hooft, L. H. Straver y A. L. Spek (2008). J. Appl. Cryst. 41, 96-103. doi:10.1107/S0021889807059870

Parámetros x de Flack e y de Hooft

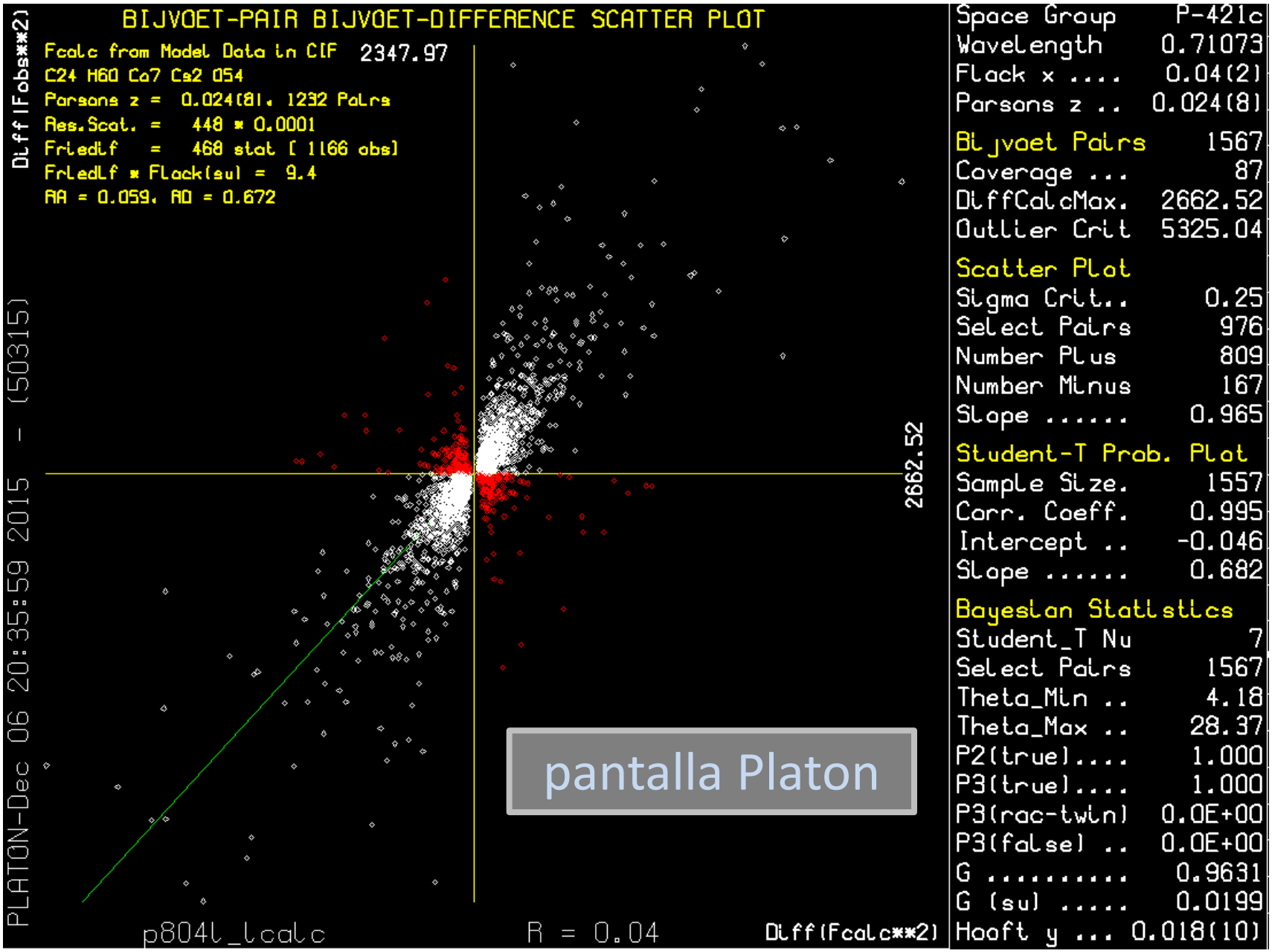
Además del parámetro *y,* Hooft *et al.* desarrollaron métodos para calcular la probabilidad de que la estructura absoluta es correcta o incorrecta, cuando solo hay estas dos posibilidades *(P2)* y cuando también existe la posibilidad de una macla racémica *(P3).*

El uso más frecuente del parámetro de Hooft es igual al uso del parámetro de Flack, es decir para decidir entre una estructura correcta *(y = 0)* o una estructura invertida *(y = 1).*

El parámetro de Hooft, junto con *P2* y *P3,* se calcula con el programa Platon.

R. W. W. Hooft, L. H. Straver y A. L. Spek (2008). J. Appl. Cryst. 41, 96-103. doi:10.1107/S0021889807059870

Parámetros x de Flack e y de Hooft



Mapas de densidad electrónica

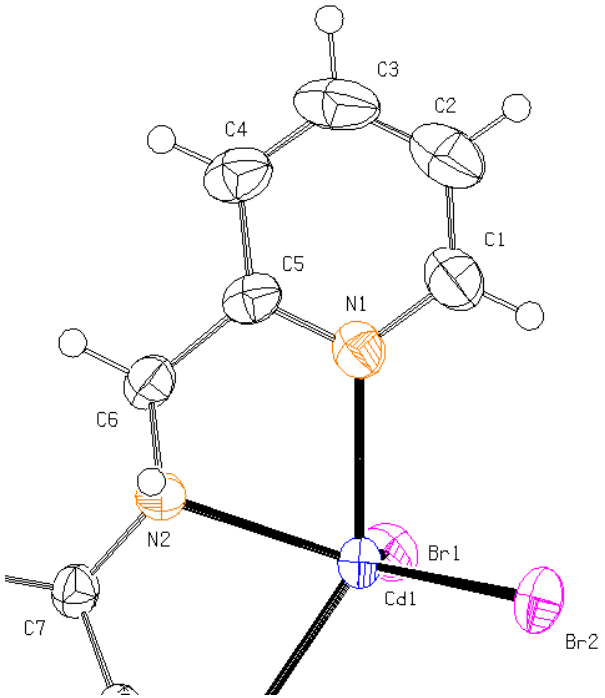
Hemos visto el mapa de densidad electrónica desde un punto de vista teórico. Lo calculamos con $|F_{obs,hk\ell}|$, las amplitudes observadas y con ϕ_{calc}, las fases calculadas a partir del modelo estructural.

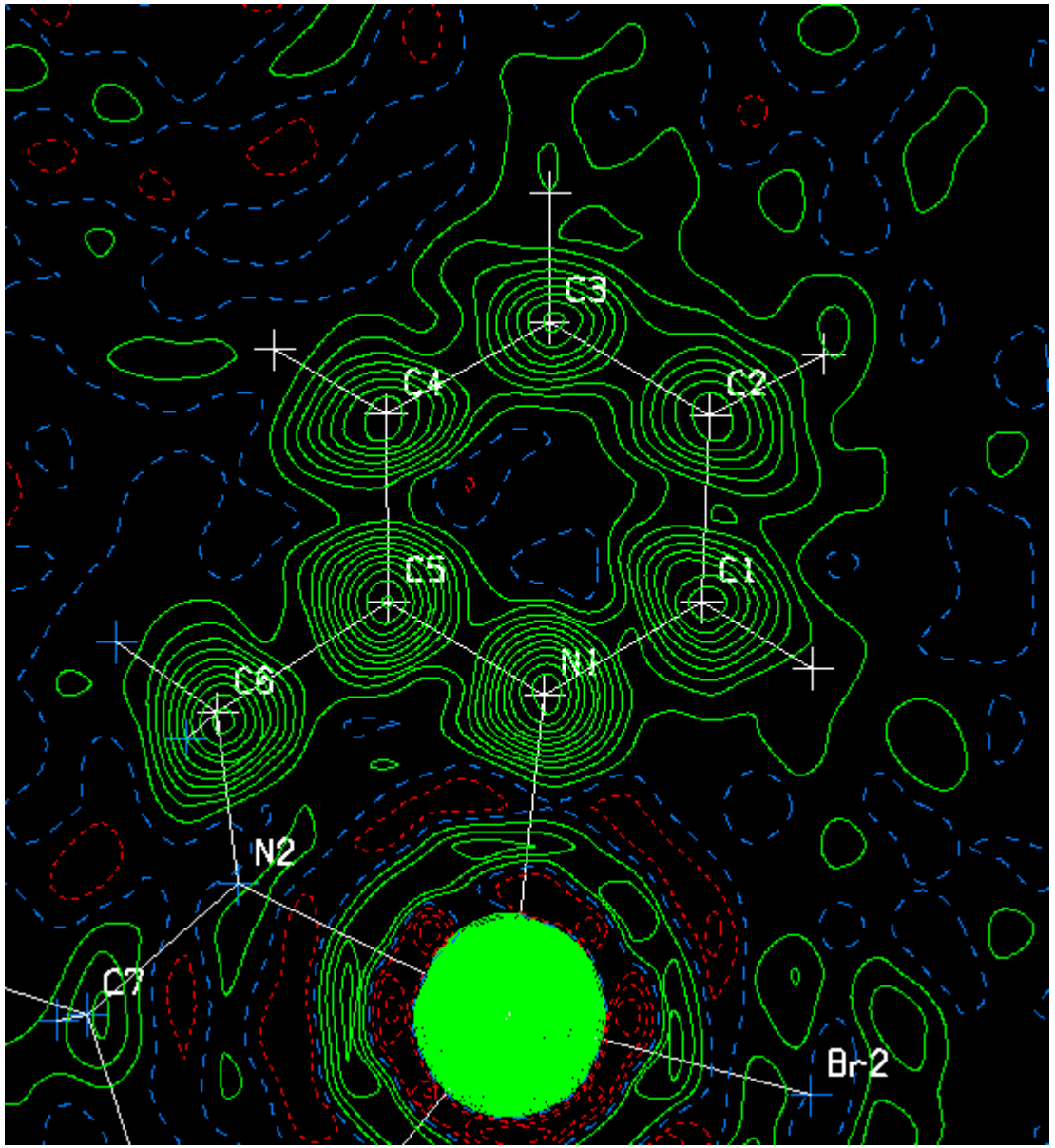
$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hk\ell} \left|F_{obs,hk\ell}\right| \cdot exp^{i\phi_c} \cdot exp^{-2\pi i(hx+ky+\ell z)}$$

También hemos visto el mapa Fourier de diferencias, que tiene la finalidad de desvelar solo la densidad electrónica que todavía no haya sido incorporada en el modelo estructural. Podemos calcular los dos mapas con Platon.

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

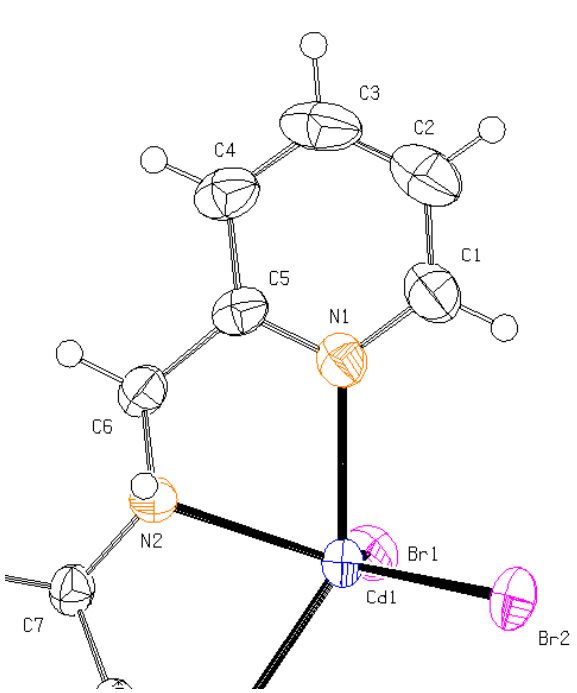
Mapas de densidad electrónica

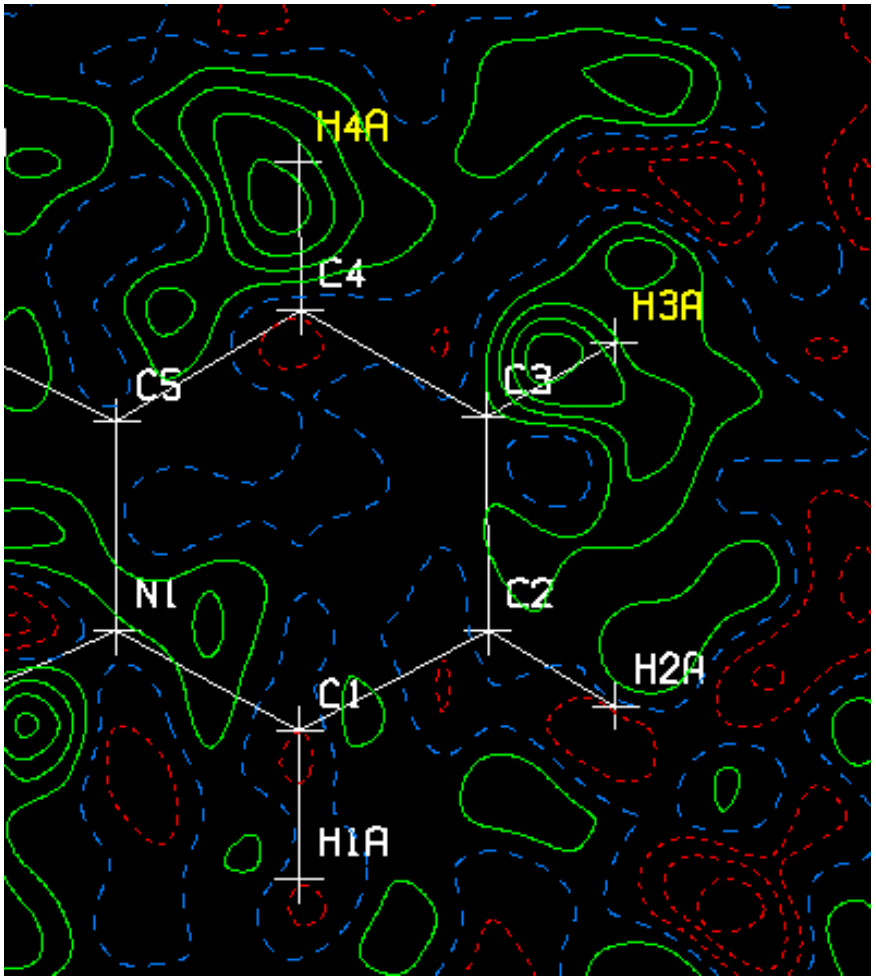




Densidad electrónica residual

Si dejamos dos átomos H fuera del cálculo de F_{calc} (H3A, H4A) y calcular un mapa Fourier de diferencias, podemos evaluar la veracidad de las posiciones de estos dos átomos H.





Este uso especial del mapa de diferencias se llama un "omit map."

TEMA 4. Estructuras desordenadas. Desorden estático y dinámico. Dispersión térmica difusa. Maclas. Pseudosimetría. Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas. Validación, interpretación y presentación de los resultados. Distancias y ángulos de enlace. Ángulos de torsión. Interacciones intra- e inter-moleculares. Desviaciones estándar. Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

TEMA 4. Estructuras desordenadas. Desorden estático y dinámico. Dispersión térmica difusa. Maclas. Pseudosimetría. Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas. Validación, interpretación y presentación de los resultados. Distancias y ángulos de enlace. Ángulos de torsión. Interacciones intra- e inter-moleculares. Desviaciones estándar. Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

Jack D. Dunitz, X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, Cornell University Press, 1979. ISBN 0-8014-1115-7.

Problema de la fase

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

No podemos calcular la densidad electrónica directamente, partiendo de los datos medidos, porque nos falta el término en rojo.

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

IMAGEN DE DIFRACCIÓN REGISTRADA EN UN CCD

Empezamos con datos.

bis

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

Utilizamos el **factor de estructura** para entender las intensidades de los haces difractados.

El factor de estructura, los datos de difracción y el modelo estructural

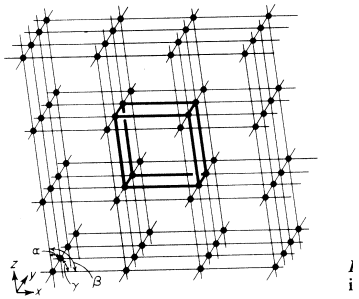
Pero esta ecuación va en sentido contrario!

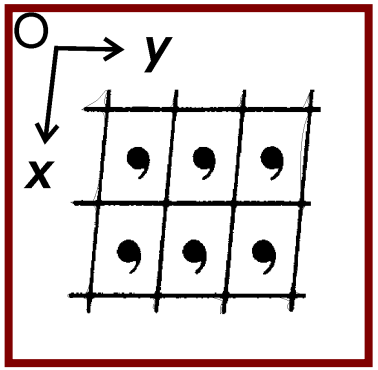
$$\underline{F}_{calc,\,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j exp^{-T} \cdot exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

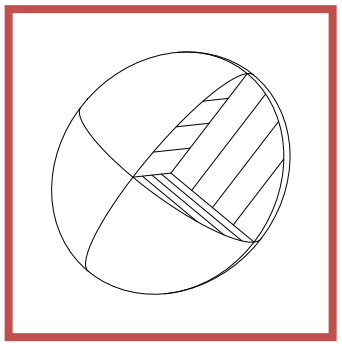
$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12}$$

bis

$$+ 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23}\,]$$







$$\underline{F}_{obs,\,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,\,hk\ell}}$$

Problema de la fase y los factores de estructura

(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) $$F_{obs,hk\ell} \propto \sqrt{I_{obs,hk\ell}}$$

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

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

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

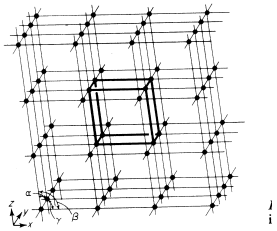
Refino de la estructura

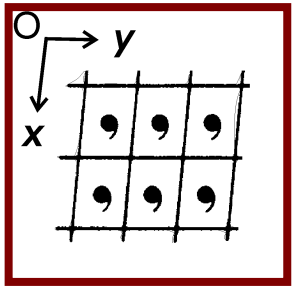
$$\underline{F}_{calc,\,hk\ell} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

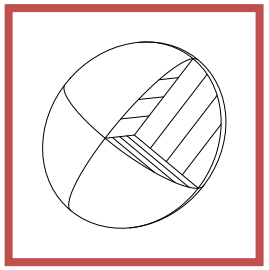
$$T = 2\pi i[\, h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12}$$

$$+ 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23} \,]$$

bis

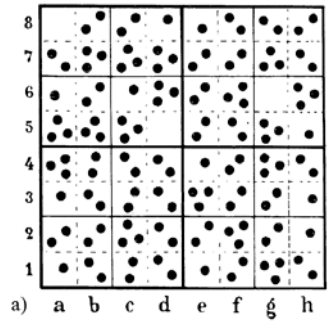




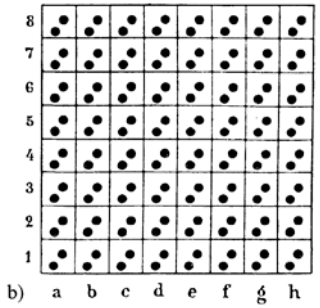


"La estructura" es, en realidad, un modelo paramétrico. Cada átomo tiene tres características principales: su identidad elemental, reflejada en f_j, sus coordenadas *xyz* y sus parámetros de desplazamiento U_{ij}.

Estructuras desordenadas



Estadísticamente homogéneo (líquido, gas)



Periódicamente homogéneo (cristal)

Nuestro modelo del cristal es periódicamente homogéneo. Cada celda es igual a todas las demás.

Pero puede pasar que la estructura dentro de una celda no es igual a la de todas las demás celdas. Puede haber dos (o más) estructuras, distribuidas de una manera aleatoria por todo el cristal, dando lugar a una imagen desordenada.

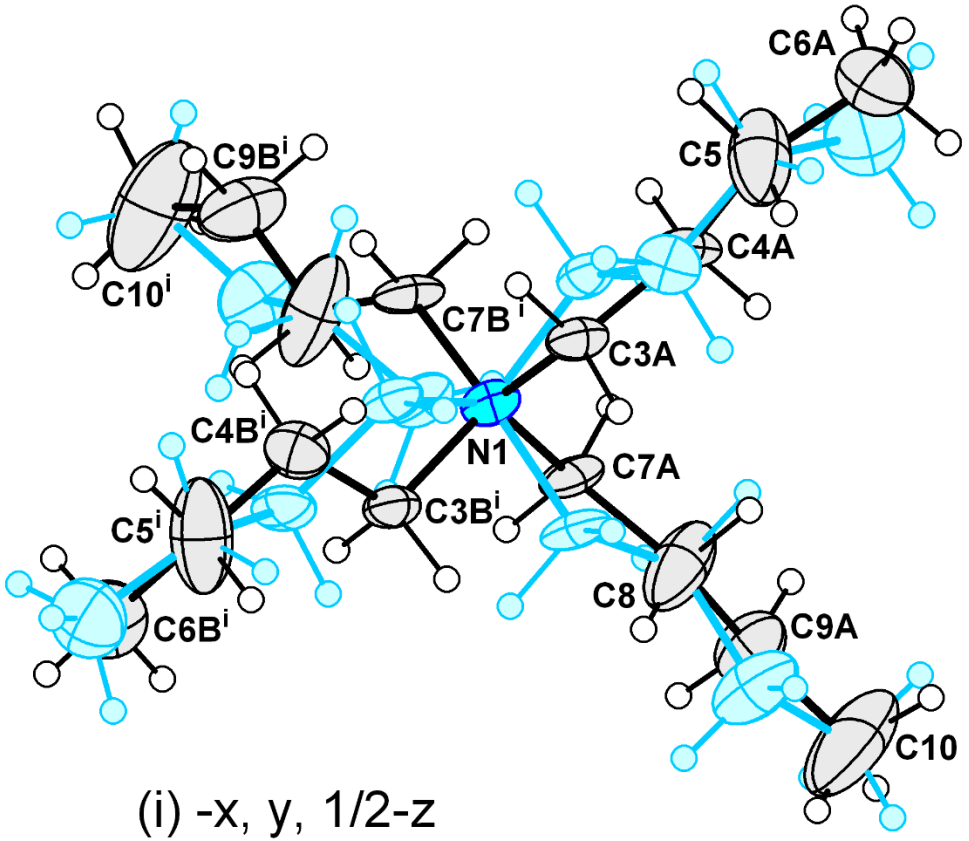
Para un cristal desordenado, la difracción en monocristal da una imagen de la celda media.

Estructuras desordenadas

En unas celdas unidad la disposición de este ion es como la imagen negra. En otras es como la imagen azul.

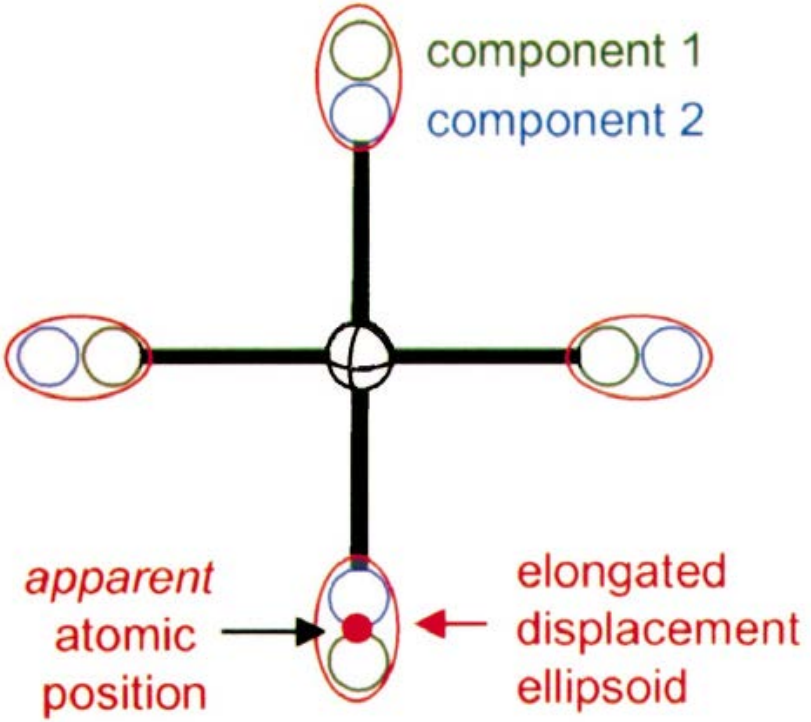
Podemos modelizar la estructura empleando ocupancias parciales para los lugares átomicos en desorden.

Este caso se llama desorden estático.



Desorden estático y dinámico

O puede pasar que una molécula oscile entre dos conformaciones distintas dentro del cristal. Este efecto, desorden dinámico, da lugar a parámetros de desplazamiento anormalmente grandes y posiciones atómicas que pueden ser equivocadas.

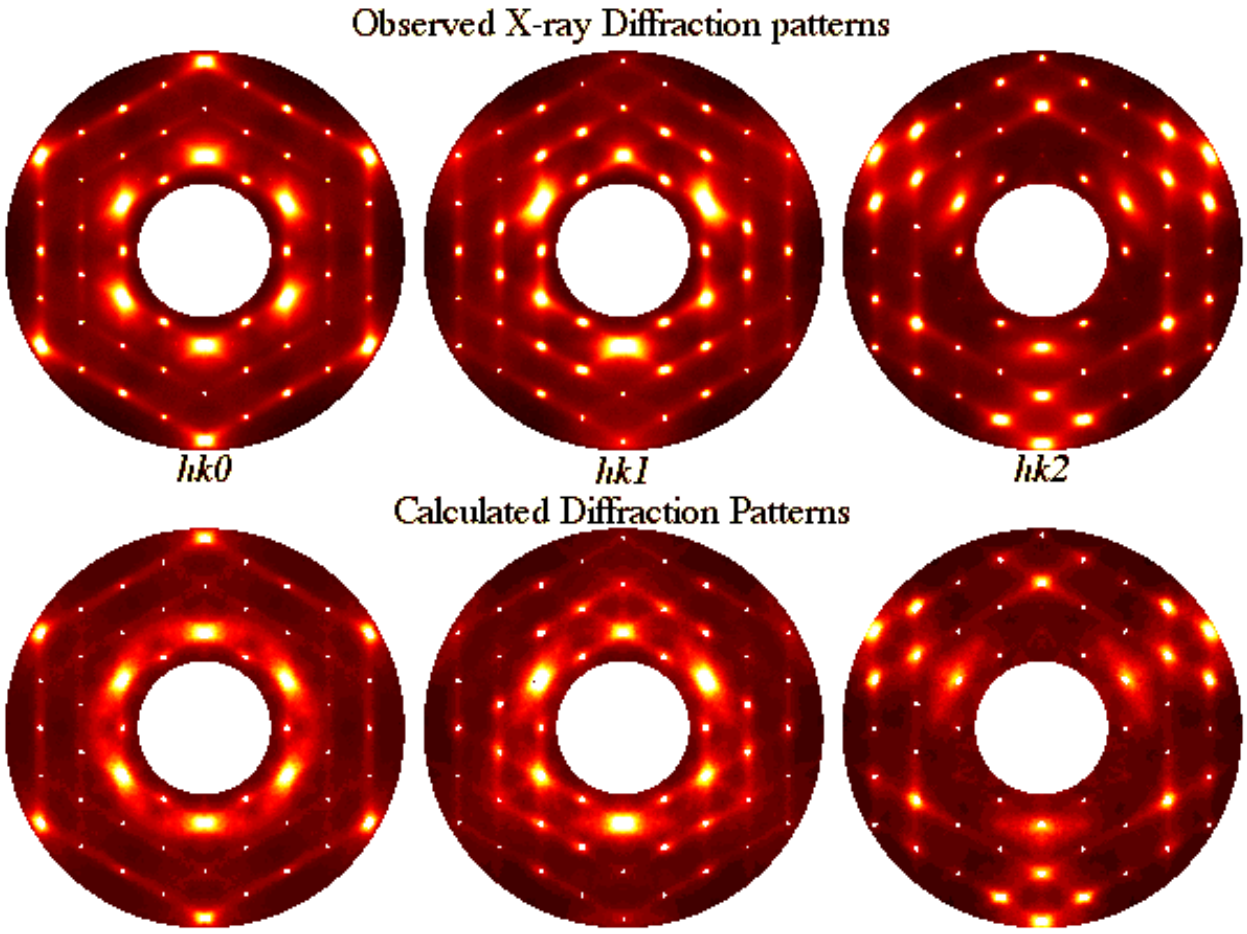


posición atómica aparente

Dispersión térmica difusa

Nuestro modelo de la difracción de monocristal depende de la suposición de que la muestra sea periódicamente homogénea. Con este modelo, la difracción surge según las ecuaciones de Laue, con intensidad relacionada con el cuadrado del modulo del factor de estructura. Movimiento térmico, tanto las vibraciones reticulares como las vibraciones intramoleculares, dan lugar a pequeñas desviaciones de esta suposición (decorrelación). En consecuencia de esto, la dispersión Bragg (la que sigue nuestro módelo) pierde algo de intensidad. La energía así perdida se redistribuye en dispersion difusa (rango considerable de vectores de dispersión).

Dispersión térmica difusa



Desorden es otra desviación de la correlación que da lugar a dispersión difusa.

https://rsc.anu.edu.au/~goossens/Disorder.html

Maclas

Una macla es una muestra cristalina compuesta de dos o más dominios cristalinos independientes. Sus redes recíprocas pueden estar solapadas, parcialmente solapadas o independientes.

N.b., la terminología de maclaje ha sido re-inventada de una manera informal en el contexto de la determinación estructural por difracción de monocristal, con escasa referencia a la terminología formal empleada en la mineralogía.

Maclas

Macla meroédrica – La operación de maclaje pertenece al grupo puntual de la red cristalina

- macla por inversión
- macla por rotación
- macla por reflexión
- redes recíprocas solapadas
- posible para 159 de los 230 grupos espaciales.

Macla pseudo-meroédrica – No es formalmente meroédrica, pero parece ser meroédrica. Un ejemplo es un cristal monoclínico con el ángulo $\beta \approx 90°$. Parece ortorrómbico y puede ser macla. Las redes recíprocas de los dominios de una macla pseudo-meroédrica pueden estar solapadas o parcialmente solapadas.

Macla "no-meroédrica" es un término que los cristalográfos han empleado para maclas que no entren en las otras categorías. Se emplea en general para muestras que consisten en dos (o más) cristales adheridos, con sus redes recíprocas independientes, aunque pueden sufrir solapamiento.
Con instrumentos y software modernos, es posible analizar estas muestras con éxito.

Maclas

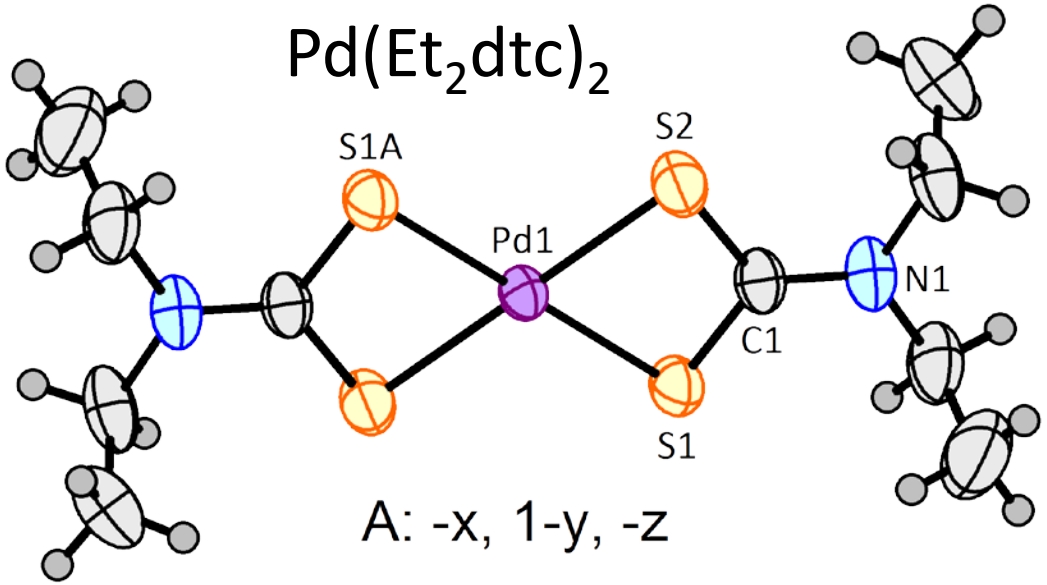
Para una macla de *n* componentes, la intensidad total en un punto de la red recíproca es la suma de las intensidades de los componentes, ponderadas por la población relativa, k_m, de cada componente. El factor k_o representa un factor de escala global. Para una macla meroédrica, esta suma se puede aplicar durante el refino de la estructura.

$$\left(F_{calc}^2\right)^* = k_o^2 \sum_{m=1}^{n} k_m F_{calc,m}^2$$

C. S. Pratt, B. A. Coyle, and J. A. Ibers, *J. Chem. Soc.,* 2146-2151, **1971**.

G. B. Jameson, R. Schneider, E. Dubler, and H. R. Oswald, *Acta Crystallogr., Sect. B,* B38, 3016-3020, **1982**.

Maclas – ejemplo de macla meroédrica




```
TITL x in P4(2)/n <Estr. 212 "CS-A">
CELL 0.71073  16.4243  16.4243   6.2383  90.000  90.000  90.000
ZERR    4.00   0.0006   0.0006   0.0003   0.000   0.000   0.000
LATT  1
SYMM 0.5-X, 0.5-Y, Z
SYMM -Y, 0.5+X, 0.5+Z
SYMM 0.5+Y, -X, 0.5+Z
SFAC C H N S PD
UNIT 40 80 8 16 4
```

Análisis anterior, sin maclaje: P. T. Buerskens, J. A. Cras, T. W. Hummelink, J. H. Noordik, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1, 253, **1971**.

Maclas

$Pd(Et_2dtc)_2$: primer refino

```
Least-squares cycle   4      Maximum vector length =  511      Memory required
` =   1480 /  111388
 wR2 =  0.3540 before cycle   4 for   1923 data and    82 /    82 parameters
 GooF = S =     1.049;     Restrained GooF =      1.049  for       0 restraints
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.1544 * P )^2 +  47.61 * P ]   where  P = ( M
` ax ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

     N      value        esd    shift/esd  parameter
     1     0.36810     0.00528     0.057    OSF
     2     0.04820     0.00707     0.054   EXTI

 Mean shift/esd =   0.032    Maximum =   0.128 for  U22 C1
 Max. shift = 0.017 A for H3C      Max. dU = 0.001 for C2
```

```
 Final Structure Factor Calculation for  x in P4(2)/n <Estr. 212 "CS-A">
 Total number of l.s. parameters =    82     Maximum vector length =  511      M
` emory required =   1398 /   24017
 wR2 =  0.3538 before cycle   5 for   1923 data and     0 /    82 parameters
 GooF = S =     1.048;     Restrained GooF =      1.048  for       0 restraints
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.1544 * P )^2 +  47.61 * P ]   where  P = ( M
` ax ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

 R1 =  0.1237 for   1768 Fo > 4sig(Fo)  and  0.1269 for all   1923 data
 wR2 =  0.3538,  GooF = S =   1.048,  Restrained GooF =    1.048  for all data
```

Maclas

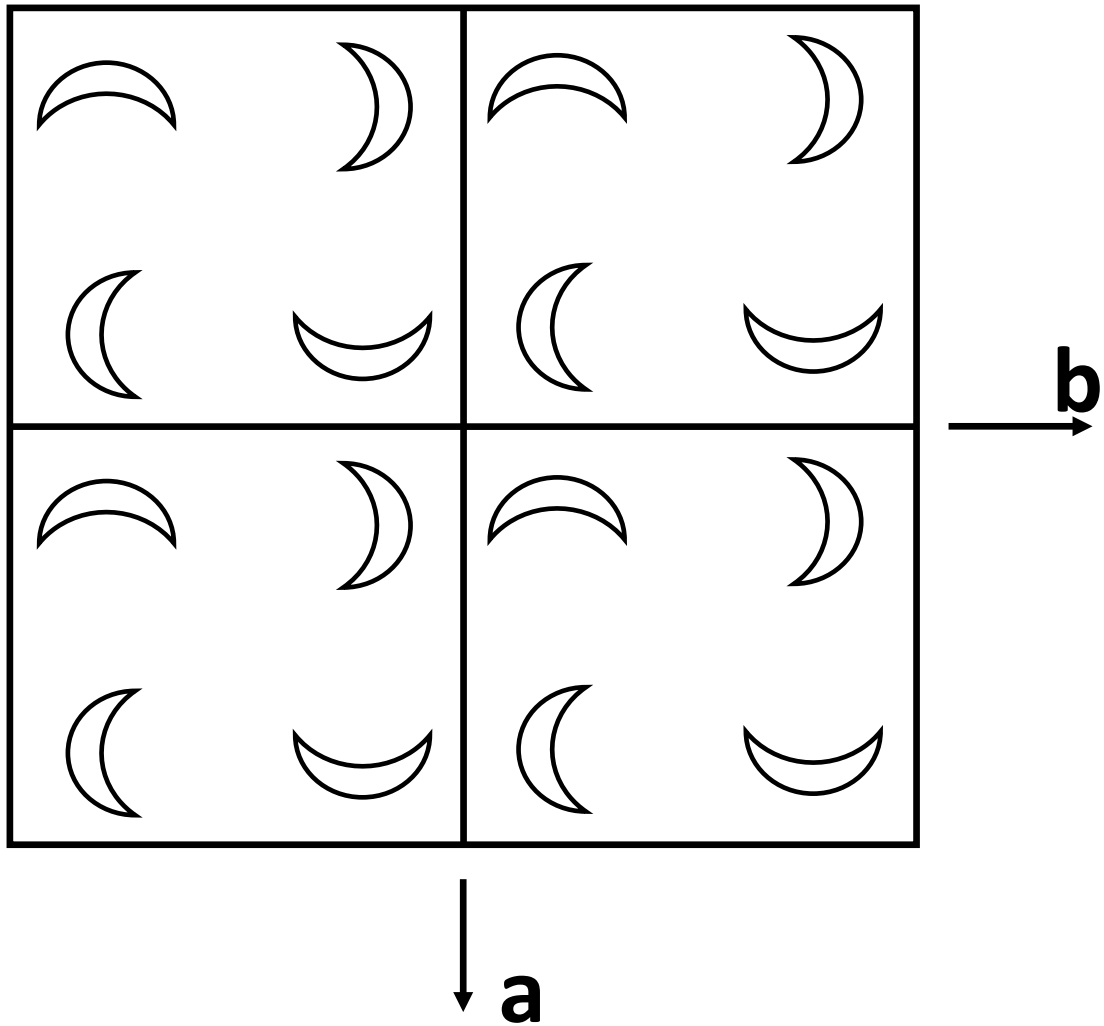
$Pd(Et_2dtc)_2$: primer refino

El análisis de varianza muestra que para los datos malajustados F_o^2 es sistemáticamente mayor a F_c^2.

h	k	l	Fo^2	Fc^2	Delta(F^2)/esd	Fc/Fc(max)
-2	3	3	1559.71	143.60	6.99	0.044
1	2	1	1838.05	309.72	6.21	0.065
1	6	1	2398.55	561.65	5.94	0.088
-1	3	2	1273.62	181.37	5.85	0.050
-4	10	0	5215.06	1729.25	5.75	0.154
-2	8	4	1341.37	215.73	5.71	0.054
4	5	1	3172.42	978.77	5.42	0.116
-6	10	0	3831.86	1148.26	5.35	0.126
-2	6	4	2327.13	674.92	5.20	0.096
-3	8	2	486.26	0.01	5.15	0.000
1	3	1	14436.98	6260.16	5.14	0.293
-6	7	2	498.32	8.31	5.02	0.011
-2	8	3	641.40	59.54	4.83	0.029
-6	8	0	7543.38	3230.57	4.80	0.211

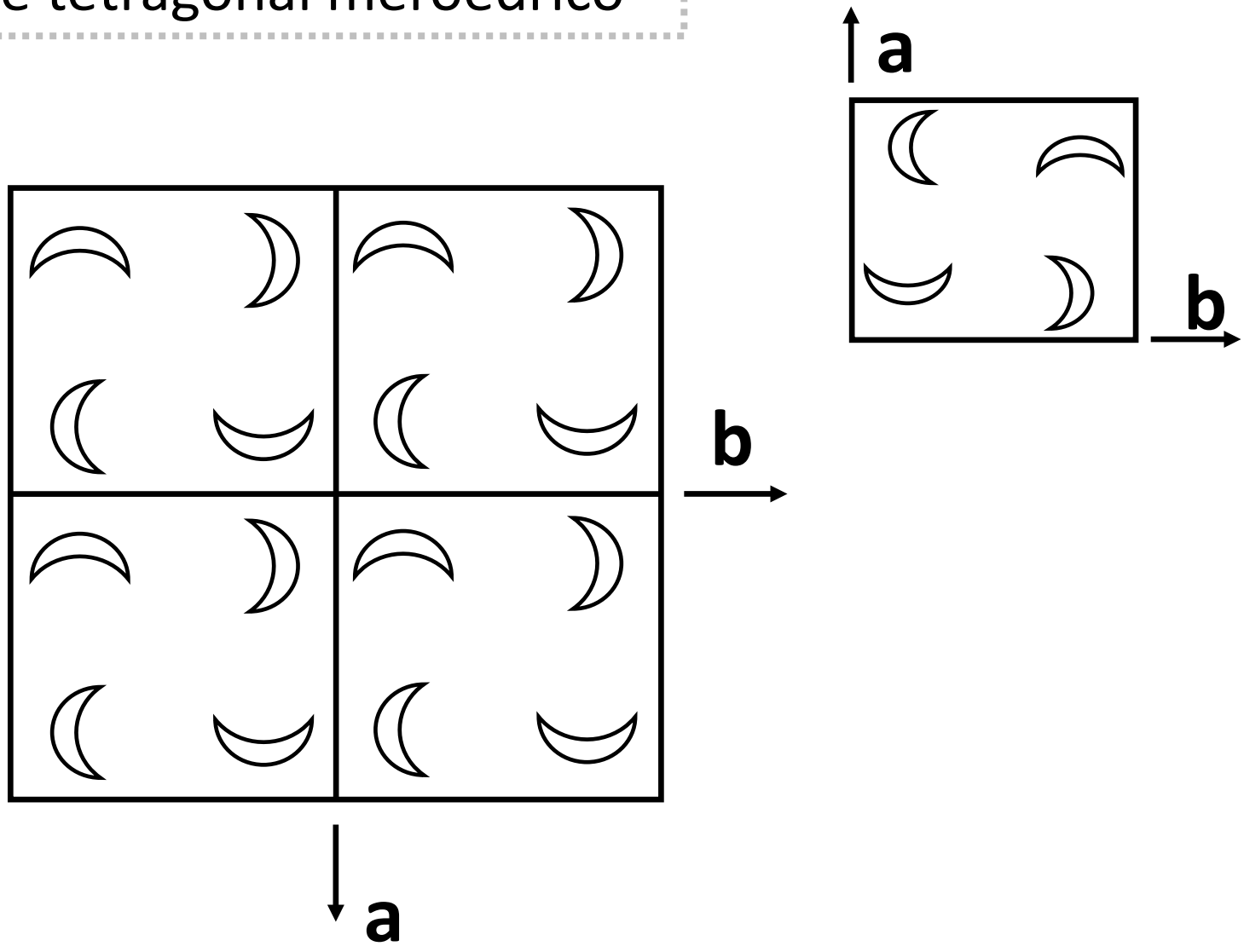
Maclas

"meroédria tetragonal"



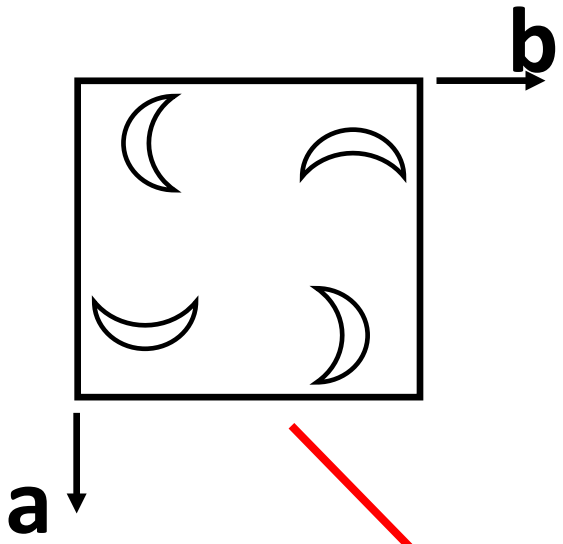
Maclas

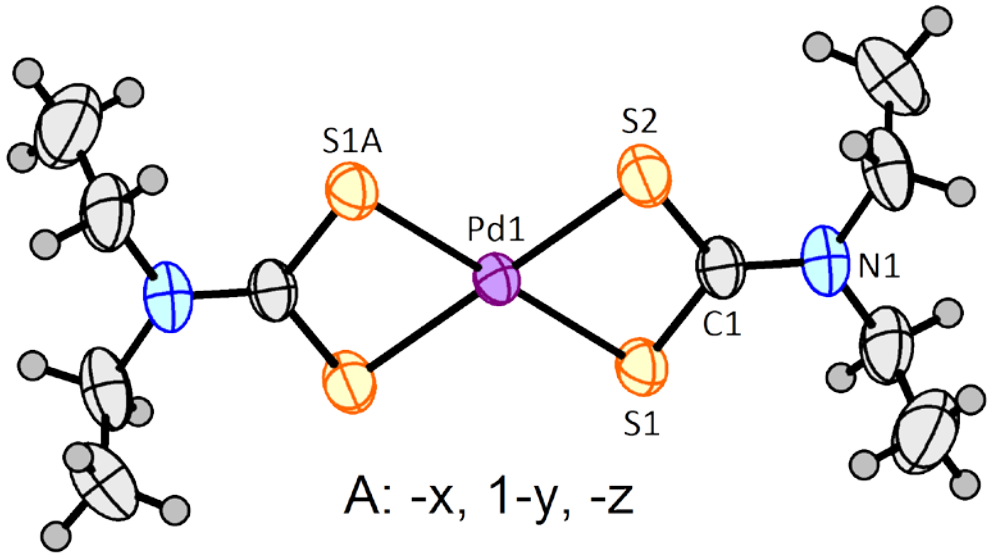
Maclaje tetragonal meroédrico



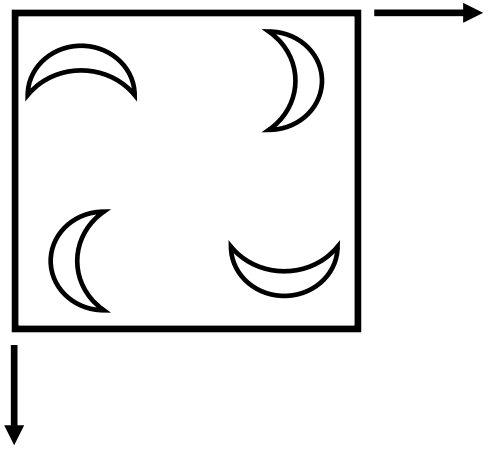
Maclas

$Pd(Et_2dtc)_2$: refino como macla





$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$




```
TWIN    0 1 0    1 0 0    0 0 -1
BASF    0.1
```

Maclas

$Pd(Et_2dtc)_2$: refino como macla

```
twin 0 1 0 1 0 0 0 0 -1
WGHT      0.0172      0.6862
EXTI    0.015538
BASF   0.27232
FVAR       0.33836
PD1     5   0.00000   0.50000   0.00000  10.50000   0.04336   0.03519 =
```

```
Final Structure Factor Calculation for  x in P4(2)/n <Estr. 212 "CS-A">
Total number of l.s. parameters =    83     Maximum vector length =  511
Memory required =   1340 /   23506

 wR2 =  0.0534 before cycle   5 for   1920 data and     0 /    83 parameters
 GooF = S =     1.182;     Restrained GooF =      1.182  for      0 restraints
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0172 * P )^2 +   0.69 * P ]   where  P = (
Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

 R1 =  0.0217 for   1768 Fo > 4.sigma(Fo)  and  0.0258 for all   1923 data
 wR2 =  0.0541,  GooF = S =   1.196,  Restrained GooF =    1.196  for all data
```

Maclas

$Pd(Et_2dtc)_2$: refino como macla

Most Disagreeable Reflections (* if suppressed)

	h	k	l	Fo^2	Fc^2	Delta(F^2)/esd	Fc/Fc(max)
	0	11	3	26.14	1.64	5.80	0.005
*	-1	16	1	-47.75	10.59	4.45	0.012
*	0	10	1	-67.32	1.73	4.29	0.005
	-2	15	2	4.81	29.64	4.21	0.020
	0	13	3	24.45	5.94	4.14	0.009
	0	15	2	9.11	33.65	4.01	0.021
	0	19	2	-2.33	19.32	3.97	0.016
	3	3	0	18.28	4.52	3.80	0.008
	1	16	1	-22.39	22.24	3.76	0.017
*	-1	15	2	-13.26	0.51	3.71	0.003
	0	17	1	19.48	3.86	3.58	0.007
	2	17	1	52.03	27.57	3.42	0.019
	3	16	5	-12.93	5.19	3.31	0.008
	-1	2	1	5721.08	5301.11	3.22	0.269
	-3	10	2	55.29	33.19	3.18	0.021
	-6	9	1	300.68	238.15	3.16	0.057

Y el análisis de varianza ya no muestra tendencias sistemáticas en las magnitudes de F_o^2 y F_c^2.

Maclas

Presentaciones sobre maclaje, orientadas al practicante:
http://shelx.uni-ac.gwdg.de/~rherbst/twin.html

En la página siguiente podemos encontrar una discusión más formal de los orígenes y del estudio de maclas (autor M. Nespolo):
http://www.crystallography.fr/mathcryst/twins.htm
Se encuentra aquí la definición siguiente de maclaje:
“Maclaje es la asociación orientada de dos o más individuos de la misma fase cristalina, en la cual pares de individuos se encuentran relacionados por una operación geométrica denominada la operación de maclaje.”

Maclas

Macla 'no meroédrica:'

- Se trata de dos o más cristales con orientaciones relativas no necesariamente relacionadas con ejes importantes de la estructura -- es decir, más bien dos o más cristales pegadas.
- Ha de identificar las matrices [UB] del componente o de los componentes más importantes. A este fin el programa del difractómetro tiene varias herramientas disponibles.
- El tratamiento de los datos es análogo con maclas (todas las celdas unidad iguales) y con multicristales (celdas distintas).
- Refinar las [UB] (y así las celdas) de todos los componentes identificados.
- Integrar los datos empleando todas las [UB] identificadas como significativas.
- Es necesario decidir si un fichero tipo HKLF 4 (un solo componente) o de tipo HKLF 5 (múltiples componentes) es mejor para el refino. Se decide a base de la calidad de los resultados del refino y del grado de completitud de los datos.
- Tipicamente, se usa HKLF 4 para resolver la estructura y el HKLF 5 para el refino final.

Pseudosimetría

El diccionario on-line de la Unión Internacional de Cristalografía define la pseudo-simetría como una operación que lleva un objeto a una posición cerca de otro objeco idéntico, pero no en coincidencia exacta.

En la práctica, el término pseudo-simetría también se refiere a la situación en la que una fracción mayoritaria de la densidad electrónica de una estructura obedece una determinada simetría pero el resto de la densidad electrónica conforma a una simetría menor.

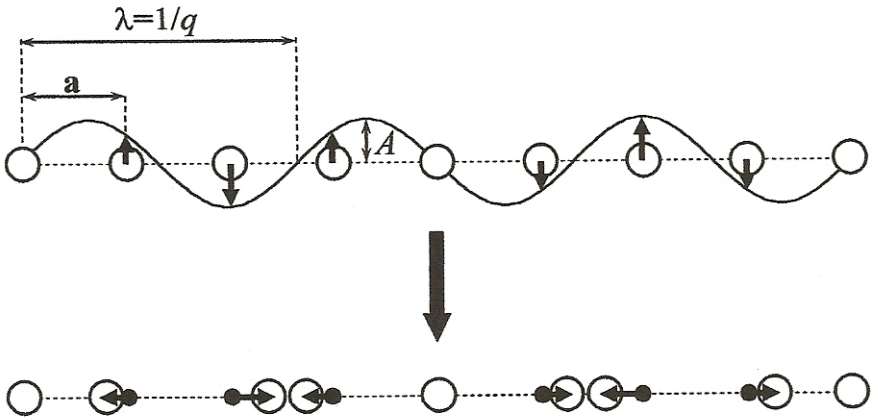
Pseudosimetría

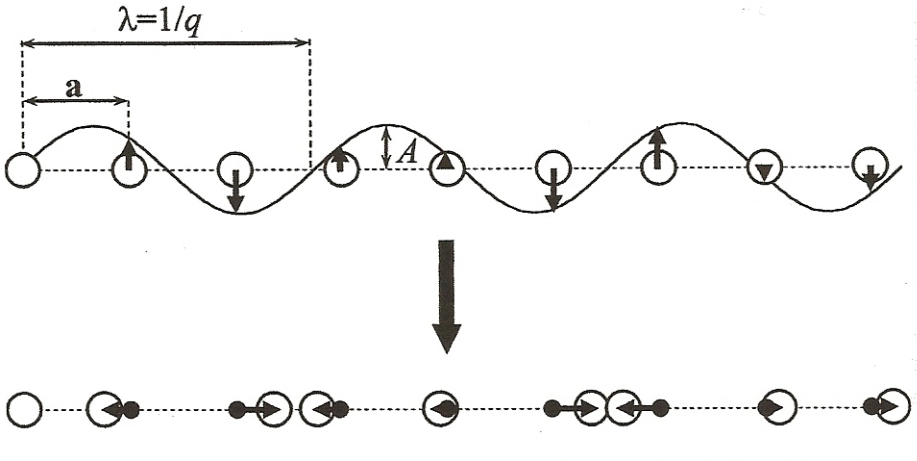
La pseudo-simetría puede producir problemas en la resolución de la estructura, porque los resultados de los métodos directos o de un análisis del mapa de Patterson pueden ser ambiguos y pueden producir un resultado conforme con la pseudo-simetría y con dobles o múltiples imágenes de la parte de menor simetría.

La pseudo-simetría también puede ocasionar fallos en el cálculo del mapa de diferencias, si los F_{calc} y especialmente sus fases se basan únicamente en la parte de la estructura de mayor simetría.

Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas (cristales sub-periódicos)

Modulaciones conmensuradas e incomensuradas
Cristales compósitos
Quasi-crystals





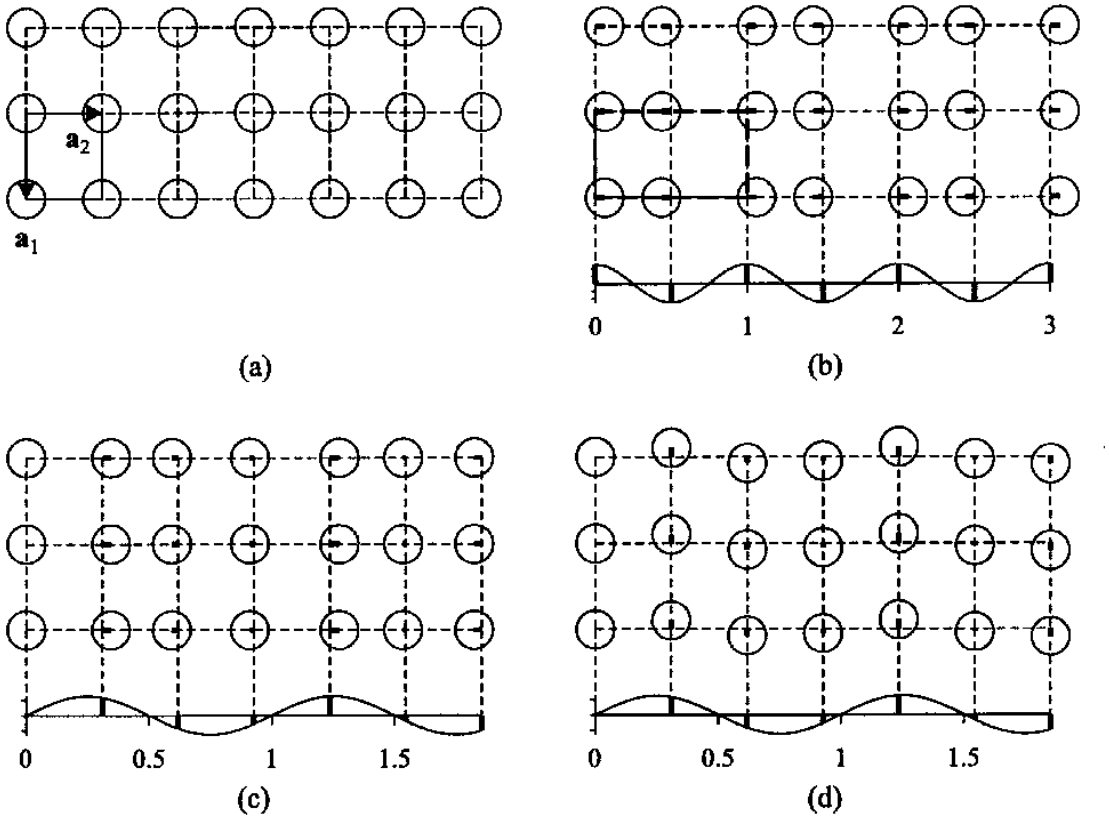


FIG. 1.2. Crystal structures with displacement modulations. (a) Basic structure. (b) Twofold superstructure with the supercell indicated by heavy dashed lines. (c) Incommensurate longitudinal modulation. (d) Incommensurate transversal modulation. Lattices of the periodic basic structures are indicated by dashed grids. Circles denote atoms that are shifted out of lattice periodic positions by varying amounts given by the heavy bars. Numbers count periods of the modulation waves $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$ [eqn (1.7)].

S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography,* IUCr Monographs on Crystallography: 21, International Union of Crystallography / Oxford Science Publications, 2007.

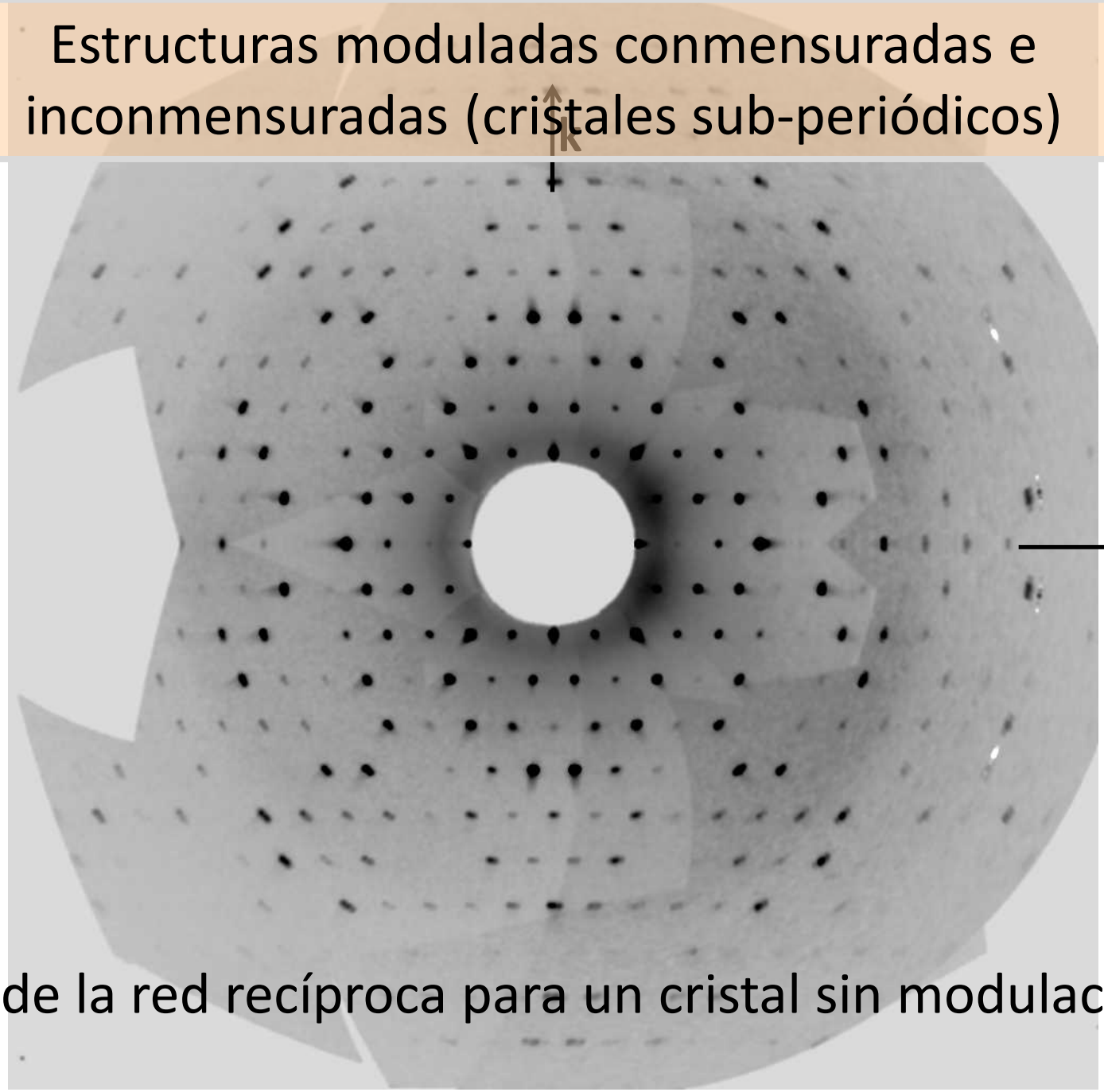
Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas

http://reference.iucr.org/dictionary/Incommensurate_modulated_structure

"An *incommensurate modulated crystal structure* is a modulated crystal structure, for which the modulation function has a Fourier transform of sharp peaks at wave vectors that cannot all be expressed by rational coefficients in a basis of the reciprocal lattice of the basic structure. At least one of the components of the wave vectors of the modulation with respect to the basis structure should be irrational."

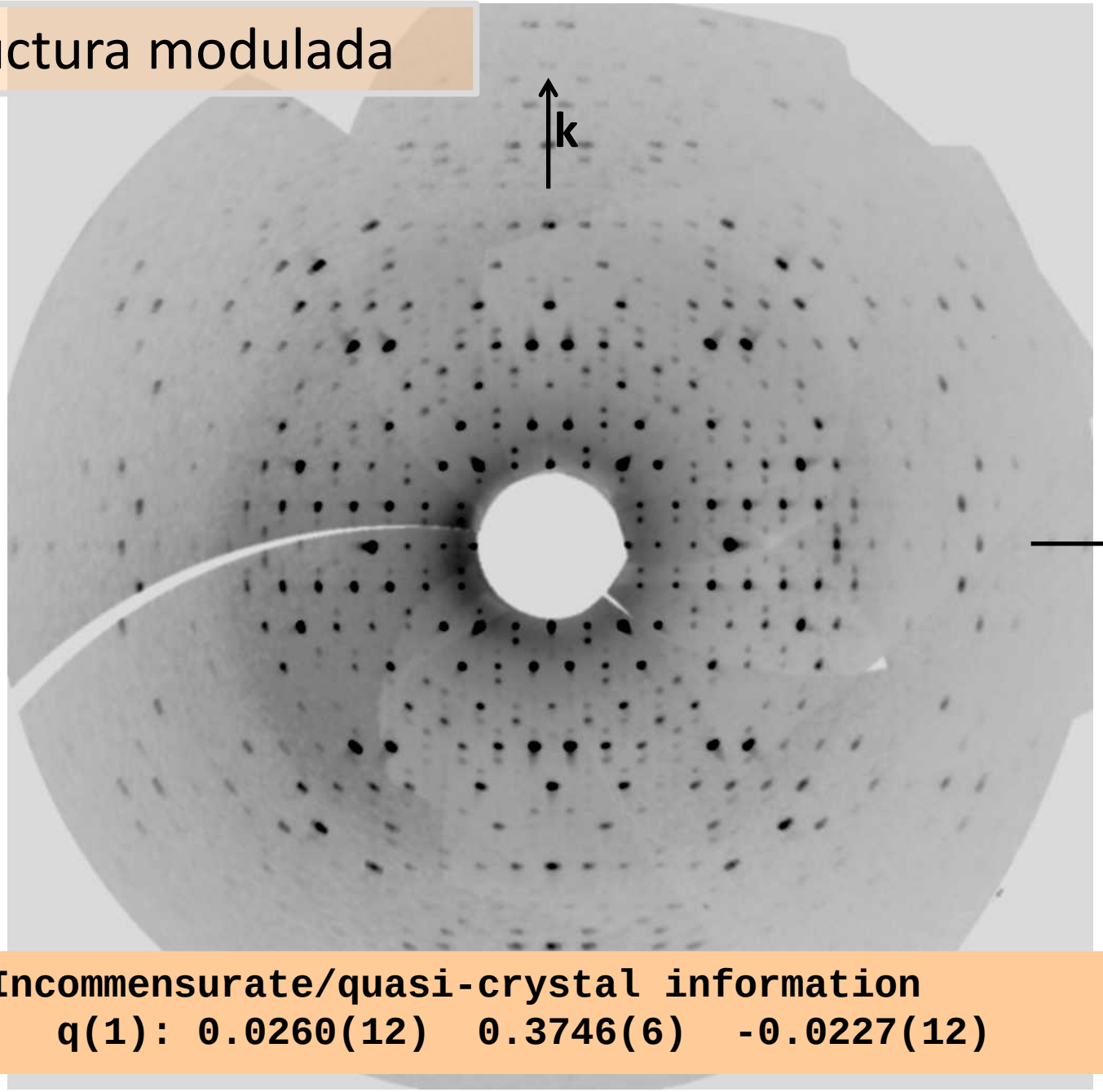
En términos prácticos, 1) si el vector ***q*** de la modulación es una combinación lineal irracional de ***a****, ***b*** y ***c****; y/o 2) si el vector ***q*** cambia con temperatura, la modulación es inconmensurada. Si ***q*** es racional y no cambia con temperatura, la modulación es conmensurada.

Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas (cristales sub-periódicos)



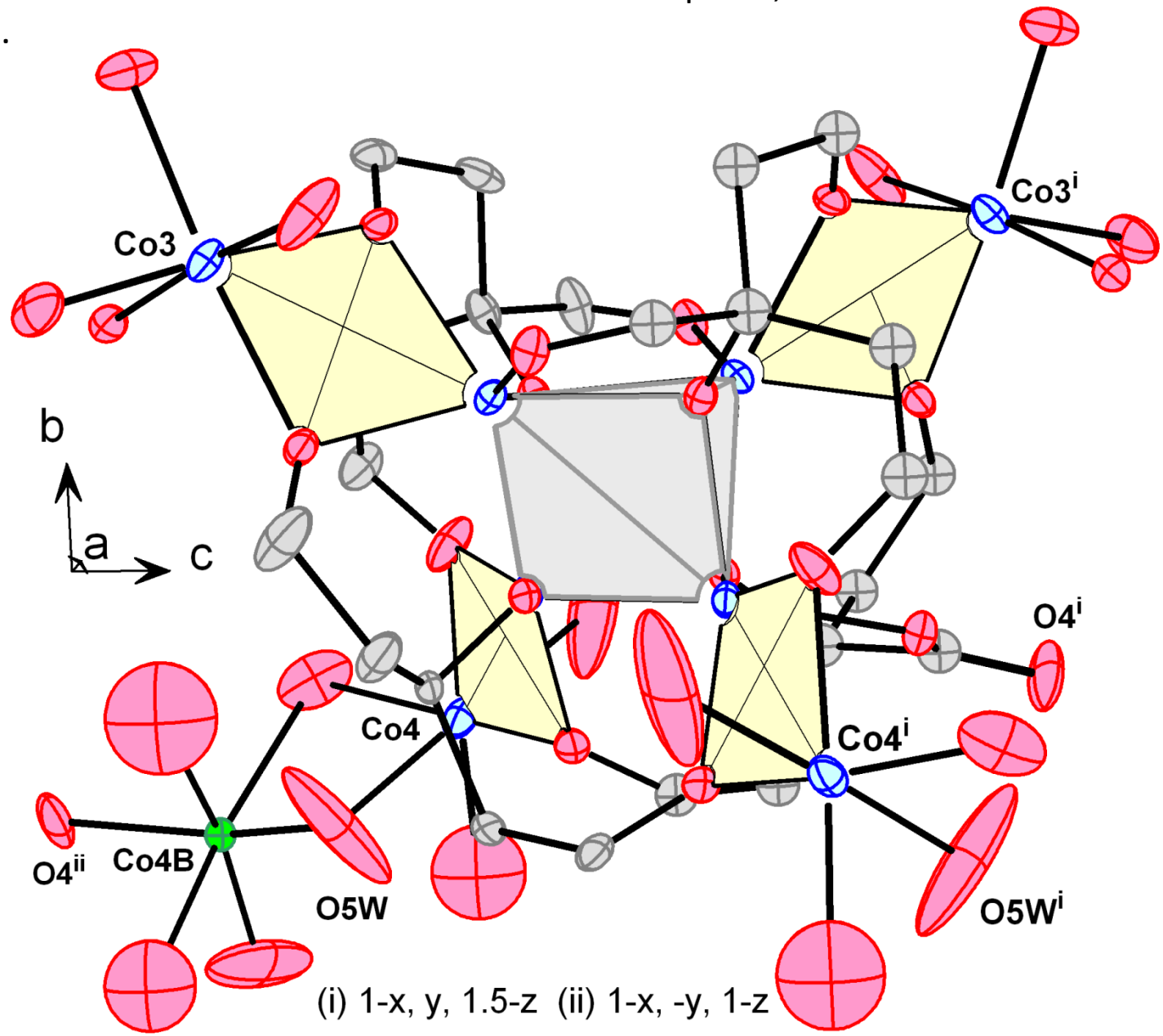
Capa de la red recíproca para un cristal sin modulación.

Estructura modulada



Incommensurate/quasi-crystal information
q(1): 0.0260(12) 0.3746(6) -0.0227(12)

Si el resultado de un análisis estructural tiene este aspecto, busca los satélites en la difracción.



Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas (cristales sub-periódicos)

Con el difractómetro:

- Medir datos completos y redundantes según la simetría de la estructura media. Sin embargo, ya que este no es un análisis rutinario, es mejor medir datos de una hemiesfera, o más.
- Identificar el vector (o los vectores) ***q*** utilizando las herramientas del programa del difractómetro.
- Afinar el vector ***q.***
- Integrar los datos, incluyendo el vector o los vectores ***q.***
- Guardar un fichero 'normal' en 3 dimensiones (por ejemplo un .hkl de Shelx) para analizar la estructura media.
- Guardar un fichero con los datos de la estructura modulada (con 4, 5 o 6 índices para cada reflexión) para su uso en el análisis de la modulación.
- Preparar las fotos tipo precesión (reconstrucciones de capas de la red recíproca) con representación visual de las reflexiones satélite.

Estructuras moduladas conmensuradas e inconmensuradas (cristales sub-periódicos)

Más información sobre estructuras moduladas:
http://jana.fzu.cz/
Es el sitio web del programa Jana2006.

http://sig3.ecanews.org/isac2010/lectures/07_dusek_jana%20examples.pdf
Michal Dušek , "Refinement of Modulated Structures with Jana Examples

Trixie Wagner & Andreas Schönleber (2009) Acta Cryst. B65, 249–268. doi:10.1107/S0108768109015614 249
"A non-mathematical introduction to the superspace description of modulated structures"

Validación, interpretación y presentación de los resultados

La IUCr (Unión Internacional de Cristalografía, o International Union of Crystallography) ha definido un formato para la presentación, archivo e intercambio de los resultados de un análisis estructural (y para otros tipos de datos y resultados de difracción). Se basa en un fichero CIF (Crystallographic Information File) cuyo contenido tiene un formato auto-definido, en el cual cada dato viene junto con su definición, así:

```
_cell_length_a          16.4243(6)
```

definición

dato

Validación, interpretación y presentación de los resultados

El fichero CIF es parte del más ámplio “Crystallographic Information Framework,” (también “CIF”) que engloba definiciones más alla del análisis estructural.
Un comité de la IUCr, el “Committee for the Maintenance of the CIF Standard,” (COMCIFS) es responsable de las definiciones del contenido del CIF.
Hay más información sobre COMCIFS aquí:
http://www.iucr.org/resources/cif/comcifs

Los programas que adquieren y procesan datos de difracción, como por ejemplo ShelxL2014, escriben el fichero CIF.

Validación, interpretación y presentación de los resultados

En la presentación de datos numéricos, existe una practica casí universal sobre el redondeo:
Para limitar el error de redondeo al 25% o menos de la magnitud de la desviación estándar del dato, el redondeo se hace de tal manera que la desviación estándar tenga una magnitud de entre 2 y 19 unidades del último dígito del dato; y la desviación estándar se redondea hacia arriba. Por ejemplo:
Una distancia de 1.54249 Å con desviación estándar de 0.01532 Å se redondea a 1.542(16) Å. Y una distancia de 2.16352 Å con desviación estándar de 0.00481 Å se redondea en 2.164(5) Å.

Validación, interpretación y presentación de los resultados

D. Schwarzenbach *et al.* (1989). *Acta Cryst.* A45, 63-75. *Statistical Descriptors in Crystallography*

D. Schwarzenbach *et al.* (1995). *Acta Cryst.* A51, 565-569. *Statistical Descriptors in Crystallography. II.*

Los ejemplos de redondeo de la página anterior son de este último artículo.

Resultados numéricos para el átomo N11:

```
N11    0.68828   -0.00148    0.58618   0.01357    x, y, z, Uiso
       0.00039    0.00053    0.00018   0.00081    s.u.'s of x, y, z, Uiso
```

Presentación:

N11 N 0.6883(4) -0.0015(5) 0.58618(18) 0.0136(8) Uani 1 1 d . . .

Para N11, la coordenada *x es* 0.6883 con desviación estandar de 0.0004. La coordenada *z es* 0.58618 con desviación estandar 0.00018.

Resultados numéricos para el átomo N13:

```
N13   0.01580    0.01491    0.01136   -0.00508   -0.00004   -0.00192
      0.00205    0.00203    0.00180    0.00163    0.00158    0.00179
```

Presentación:

N13 0.016(2) 0.015(2) 0.0114(18) -0.0051(16) 0.0000(16) -0.0019(18)

Validación, interpretación y presentación de los resultados

Comprobación de los resultados ("structure validation") es el proceso de "confirmar la veracidad o exactitud de"[a] los resultados de un análisis estructural.

La comprobación automática por software ha llegado a ser un paso importante en la finalización de un análisis estructural, tanto en el campo de la estructura macromolecular como en el de la cristalografía química, es decir, de molécula pequeña.

[a] Comprobar. 1. tr. Confirmar la veracidad o exactitud de algo. -- www.rae.es

Validación, interpretación y presentación de los resultados

Software para "structure validation" or comprobación es bastante desarrollado en el campo de la estructura macromolecular. Hay una descripción aquí del estado de este desarrollo: https://en.wikipedia.org/wiki/Structure_validation

Para estructuras pequeñas (es decir, no macromoleculares), existe software para comprobación, que prueba la auto-consistencia de los resultados y también prueba unos aspectos químicos de los resultados.

Validación, interpretación y presentación de los resultados

CheckCIF es una herramienta proporcionada por la Unión Internacional de Cristalografía, para comprobar la consistencia y otros aspectos de los resultados de un análisis estructural.

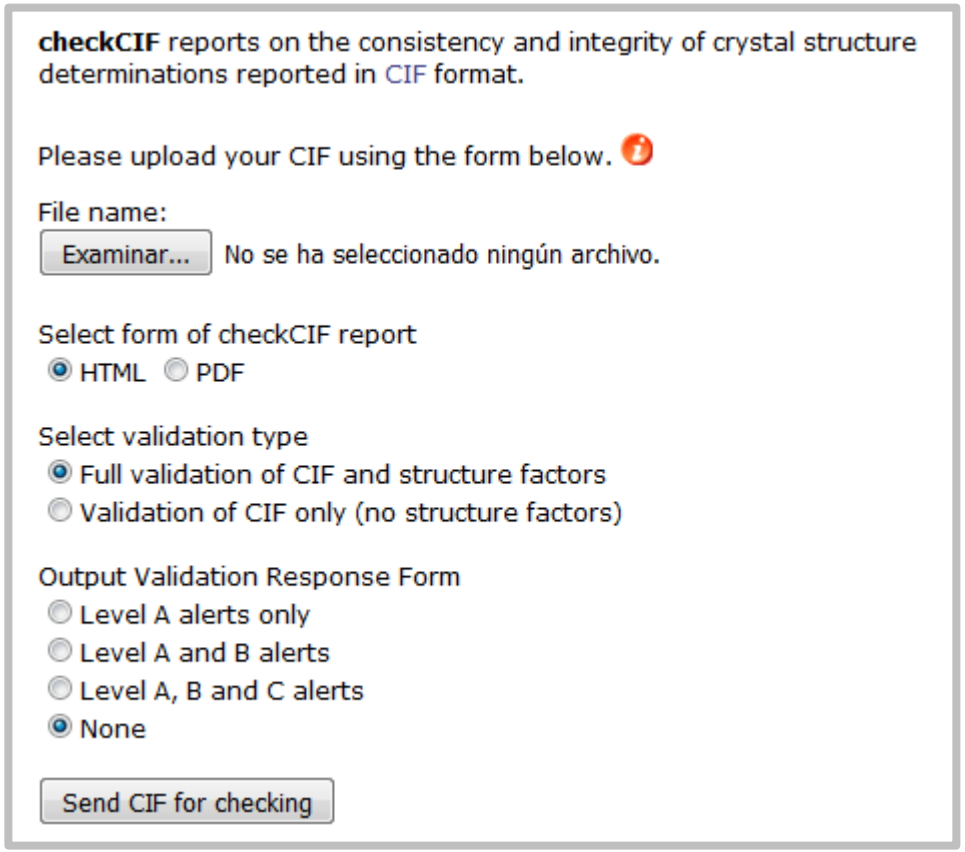
Los resultados entran en forma del “Crystallographic Information File” (CIF), que ya hemos visto.

El diccionario principal de CIF para análisis estructural:
http://www.iucr.org/__data/iucr/cifdic_html/1/cif_core.dic/index.html

También hay diccionarios para difracción en polvo, para estructuras moduladas, para maclaje, para la simetría y otros:
http://www.iucr.org/resources/cif/dictionaries

Validación, interpretación y presentación de los resultados

La entrada de CheckCIF es un fichero CIF. La aplicación se encuentra aquí:
http://checkcif.iucr.org/



CheckCIF emite "Alertas" de varios niveles, nivel A siendo el más severo, nivel B menos, etc. Es posible formular respuestas a las alertas, que se pueden incluir en el CIF, a través de un formulario de respuesta, el "Validation Response Form."
La mayoría de las revistas hoy en día exigen una copia del informe de CheckCIF si se remite un artículo con análisis estructural.

Validación, interpretación y presentación de los resultados

La salida de CheckCIF es un informe, que se puede sacar como .html o como .pdf.

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level G

PLAT005_ALERT_5_G No Embedded Refinement Details found in the CIF Please Do !
PLAT233_ALERT_4_G Hirshfeld (M-X Solvent) Au -- C1 .. 6.7 s.u.
PLAT244_ALERT_4_G Low 'Solvent' Ueq as Compared to Neighbors of C1 Check
PLAT899_ALERT_4_G SHELXL97 is Deprecated and Succeeded by SHELXL 2014 Note
PLAT952_ALERT_5_G Calculated (ThMax) and CIF-Reported Lmax Differ 2 Units

---

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
0 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
5 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

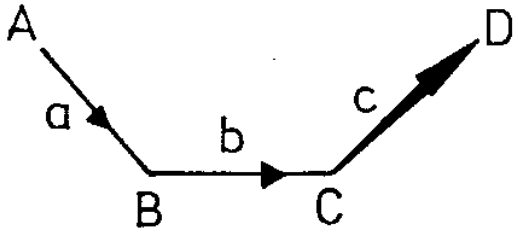
0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
0 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
0 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
3 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
2 ALERT type 5 Informative message, check

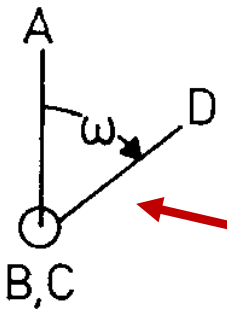
Distancias y ángulos de enlace

Distancias interatómicas, ángulos de enlace y otras cantidades calculadas a partir de los resultados de un análisis estructural se llaman parámetros derivados e incluyen:

- distancia: dos átomos
- ángulo: tres átomos
- ángulo de torsión: cuatro átomos
- plano: tres átomos o más
- ángulo diédro: dos planos
- espaciado entre planos

Ángulos de torsión





Dunitz

sentido positivo

Se define un ángulo de torsión sobre cuatro átomos, que pueden formar tres enlaces. Para el sistema de átomos ABCD, el ángulo de torsión es el ángulo entre la proyección de BA y la proyección de CD, en un plano perpendicular a la dirección BC. Se representa como ω en la figura a la derecha. El ángulo de torsión es positivo si hay que rotar BA en sentido de reloj para que quede eclipsado con CD. El ángulo de torsión queda indefinido si uno de los ángulos ABC o BCD, o los dos, tiene valor de cero o de 180°.

Convergencia, Incertidumbre Estándar, Correlación

$$\sigma^2(p_i) = \frac{M_{ii}^{-1} \sum_{datos\ hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2}{\left(N_{observaciones} - N_{parámetros} \right)}$$ varianza

La incertidumbre estándar de un parámetro se calcula como la raiz cuadrada de su varianza.

$$\sigma^2(p_i p_j) = \frac{M_{ij}^{-1} \sum_{datos\ hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2}{\left(N_{observaciones} - N_{parámetros} \right)}$$ covarianza

La varianza de los parámetros y la covarianza entre parámetros son los elementos diagonales y no-diagonales, respectivamente, de la matriz invertida de mínimos cuadrados, multiplicados por el cuadrado de la calidad de ajuste.

Se considera que un refino de los parámetros de una estructura, por mínimos cuadrados, haya convergido cuando en un ciclo de refino ningún parámetro se cambia más de ±0.01 veces su desviación estándar (incertidumbre estándar).

Si un elemento no-diagonal de la matriz invertida de mínimos cuadrados tiene una magnitud apreciable, existe correlación entre los dos parámetros correspondientes. Una magnitud, por ejemplo, mayor a 0.5 repercute en que la correlación puede dar lugar a valores erroneos de los parámetros.

Interacciones intra- e inter-moleculares

Existe un amplio conjunto de fuerzas no-covalentes que desarrollan un papel importante en la estabilización de cristales. Influyen también en las conformaciones de las moléculas. Estas interacciones incluyen:

1) enlace de hidrógeno o enlace por puente de hidrógeno.
2) fuerzas de Van der Waals o interacciones de Van der Waals
    - interacción dipolo-dipolo o fuerzas de Keesom, entre dos dipolos permanentes.
    - fuerzas de Debye – entre un dipolo permanente y un dipolo inducido.
    - fuerzas de dispersión o fuerzas de London -- entre dos dipolos inducidos instantáneamente.

Interacciones intra- e inter-moleculares

Puentes de hidrógeno. En el análisis estructural de cristales moleculares mediante la difracción de rayos X, cuando la estructura contiene grupos electronegativos y dadores de hidrógeno, es necesario probar la posible existencia de puentes de hidrógeno. La prueba en primer lugar es geométrica, basada en los radios van der Waals de los átomos electronegativos y la existencia, si ha sido demostrada, de un átomo de hidrógeno.

Si dos átomos, un posible dador (el átomo enlazado al átomo de hidrógeno) y un posible aceptor (átomo o grupo electronegativo) se aproximan a una distancia menor a la suma de sus respectivos radios de van der Waals, extendido por un margen modesto, como 10%, es posible que hay un puente de hidrógeno entre ellos.

Interacciones intra- e inter-moleculares - puentes de H

Los programas de refino y de análisis, por ejemplo ShelxL2014 (refino y análisis), Platon (análisis) y Mercury (análisis) son capaces de analizar los grupos relevantes y señalar la posible presencia de puentes de hidrógeno.
El usuario debe repasar la lista de posibles puentes de hidrógeno que sale del programa, para cerciorarse de que todos sean en realidad puentes de hidrógeno.
La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) ha publicado una definición de puentes de hidrógeno, que se puede emplear en casos ambiguos o marginales, para decidir sobre la presencia o no de un puente de hidrógeno.
E. Arunan *et al.* (2011). *Pure Appl. Chem.* 83(8), 1637-1641. doi:10.1351/PAC-REC-10-01-02 . *Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011).*

Interacciones intra- e inter-moleculares - puentes de H

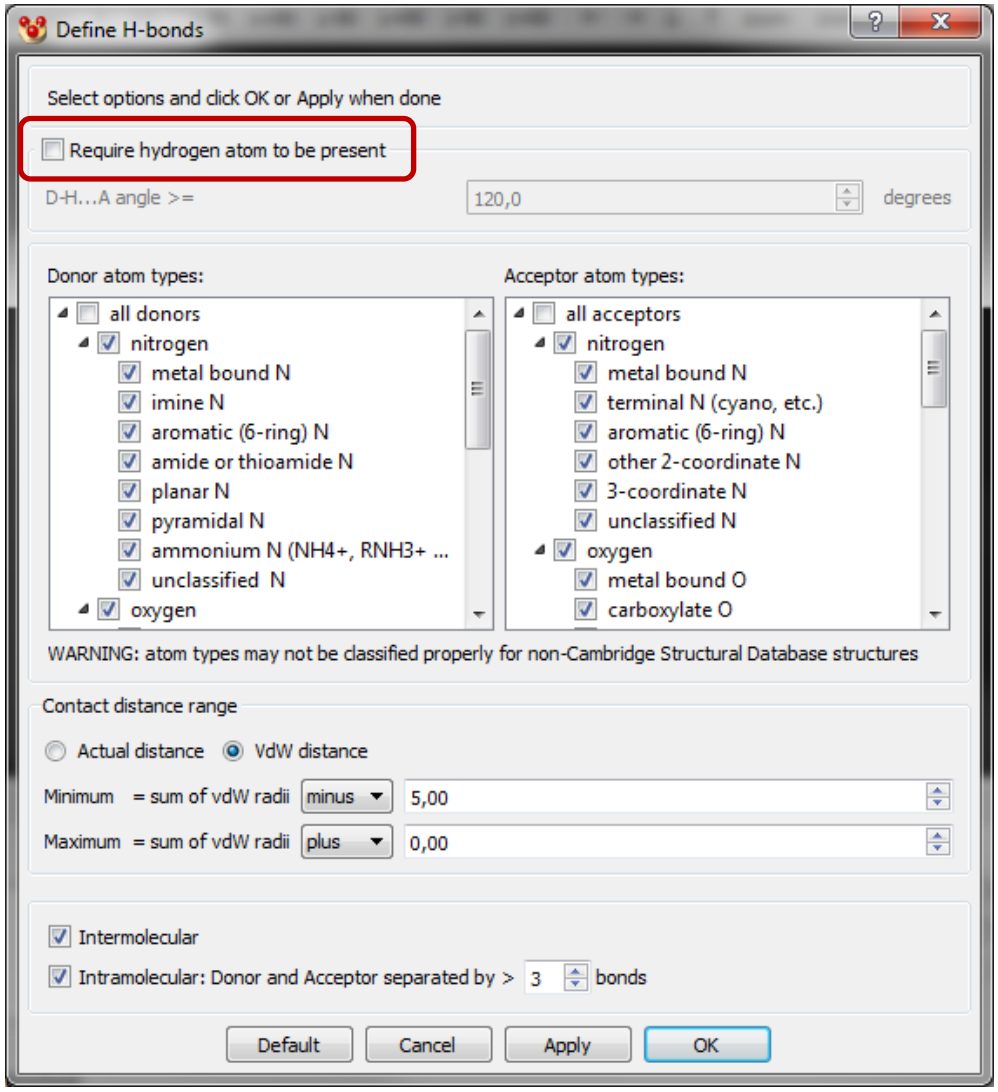
Presentación de puentes de hidrógeno en forma de tabla:
"D": dador, el átomo enlazado al átomo de hidrógeno. La descripción de la interacción emplea por defecto la posición del dador en la parte asimétrica de referencia.
"A": aceptor, el átomo electronegativo con interacción atractivo con el átomo de hidrógeno.
"Coords. A": la transformación por simetría y desplazamiento reticular, necesaria para llevar el aceptor desde su posición en la parte asimétrica de referencia a la posición donde forma la interacción con el dador.

D—H...A	D...A Å	D—H Å	H...A Å	D—H...A (°)	coords. A
O(1w) - H(11)...O(1)	2.757(3)	0.81(4)	1.96(4)	166(4)	x,y,z
O(1w) - H(12)...O(2)	2.739(3)	0.74(4)	2.00(4)	177(3)	x,1/2-y,-1/2+z
O(2w) - H(21)...O(2)	2.777(3)	0.79(3)	2.02(3)	162(3)	x,-1+y,z
O(2w) - H(22)...O(4)	2.877(3)	0.78(3)	2.11(3)	169(3)	x,y,z
O(3w) - H(31)...O(2)	2.945(3)	0.88(4)	2.10 (4)	162(4)	x,y,z
O(3w) - H(32)...O(1)	2.863(3)	0.82(3)	2.05(4)	174(3)	-x,1-y,-z
O(4w) - H(41)...O(3)	2.798(3)	0.78(4)	2.02(4)	177(4)	x,y,z

Interacciones intra- e inter-moleculares - puentes de H

Los programas de refino y de análisis, por ejemplo ShelxL2014 (refino y análisis), Platon (análisis) y Mercury (análisis) son capaces de analizar los grupos relevantes y señalar la posible presencia de puentes de hidrógeno.
El programa Mercury tiene la ventaja de poder analizar los posibles puentes de hidrógeno sin que los átomos de H se hayan localizado, es decir, a base de la distancia entre los dos átomos electronegativos.

Captura de pantalla de Mercury



Interacciones intra- e inter-moleculares: π...π

Por ejemplo, empleando anillos presentes en la estructura:

```
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------
Nr  1        P             Q             R             S     Sigref  0.003     Sigpln  0.005     Chisq       8.9    Pl.Hyp.    P<5
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------
Ring    0.3533(11)    0.0844(12)     0.9317(4)     6.178(10) #C(11)   0.002(2) #C(12)  -0.004(3) #C(13)   0.002(3) #C(14)   0.003(3)
A  6      2.156(7)     1.069(11)     10.317(5)     6.178(10) #C(15)  -0.006(3) #C(16)   0.003(3)  Cl(14)  0.017(1)  N(1)   -1.165(2)
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------
Nr  2        P             Q             R             S     Sigref  0.003     Sigpln  0.005     Chisq       8.2    Pl.Hyp.    P<5
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------
Ring    0.4042(12)     0.6695(9)   -0.6232(10)      2.682(4) #C(21)  -0.002(3) #C(22)   0.005(3) #C(23)  -0.006(3) #C(24)   0.002(3)
A  6      2.467(7)      6.552(9)    -4.641(10)      2.682(4) #C(25)   0.002(3) #C(26)  -0.002(3)  N(1)    0.056(2)  N(2)   -0.021(2)
```

El programa Platon busca posibles interacciones, que pueden ser del tipo π...π:

```
=====================================================================================================================================
Analysis of Short Ring-Interactions with Cg-Cg Distances <   6.0 Angstrom and Beta < 60.0Deg.
=====================================================================================================================================
- Cg(I)    = Plane number I (= ring number in () above)
- Alpha    = Dihedral Angle between Planes I and J (Deg)
- Beta     = Angle Cg(I)-->Cg(J) or Cg(I)-->Me vector and normal to plane I (Deg)
- Gamma    = Angle Cg(I)-->Cg(J) vector and normal to plane J (Deg)
- Cg-Cg    = Distance between ring Centroids (Ang.)
- CgI_Perp = Perpendicular distance of Cg(I) on ring J (Ang.)
- CgJ_Perp = Perpendicular distance of Cg(J) on ring I (Ang.)
- Slippage = Distance between Cg(I) and Perpendicular Projection of Cg(J) on Ring I (Ang).
- P,Q,R,S  = J-Plane Parameters for Carth. Coord. (Xo, Yo, Zo)

Cg(I) Res(I)   Cg(J)  [   ARU(J)]       Cg-Cg Transformed J-Plane P, Q, R, S     Alpha  Beta Gamma    CgI_Perp    CgJ_Perp  Slippage

Cg(1)  [ 1] -> Cg(2)  [  1565.01]  5.7444(18)  0.4042 0.6695-0.6232   9.2334 67.59(14)  55.5  48.2 -3.8310(12) -3.2524(13)
Cg(1)  [ 1] -> Cg(2)  [  2665.01]  4.9062(18) -0.4042-0.6695 0.6232  -6.3373 67.59(14)  11.4  79.0  0.9349(12) -4.8089(13)
Cg(1)  [ 1] -> Cg(2)  [  2666.01]  5.9017(18) -0.4042-0.6695 0.6232  -1.6962 67.59(14)  21.1  51.1 -3.7062(12)  5.5076(13)
Cg(2)  [ 1] -> Cg(1)  [  1545.01]  5.7442(18)  0.3533 0.0844 0.9317   5.1088 67.59(14)  48.2  55.5 -3.2522(13) -3.8310(12)
Cg(2)  [ 1] -> Cg(1)  [  2666.01]  5.9017(18) -0.3533-0.0844-0.9317  -7.3640 67.59(14)  51.1  21.1  5.5075(13) -3.7062(12)
Cg(2)  [ 1] -> Cg(1)  [  2765.01]  5.7926(18) -0.3533-0.0844-0.9317   0.7963 67.59(14)  54.0  62.7 -2.6529(13)  3.4023(12)
Cg(2)  [ 1] -> Cg(2)  [  2655.01]  5.5801(18) -0.4042-0.6695 0.6232   0.2143  0.00(15)  58.7  58.7 -2.8960(12) -2.8960(12)   4.770
Cg(2)  [ 1] -> Cg(2)  [  2665.01]  4.1135(18) -0.4042-0.6695 0.6232  -6.3373  0.00(15)  27.3  27.3  3.6557(13)  3.6557(12)   1.886
                                   ----------                                  --------------------------------------------
                            Min or Max  4.114                                      0.0  11.4  79.0      -3.831      -4.809

[  1565] = X,1+Y,Z
[  2665] = 1-X,1-Y,-Z
[  2666] = 1-X,1-Y,1-Z
[  1545] = X,-1+Y,Z
[  2765] = 2-X,1-Y,-Z
[  2655] = 1-X,-Y,-Z
```

"Cg" se refiere a las coordenadas del centro de gravedad del anillo.

Al igual que con los puentes de hidrógeno, el usuario tiene que decidir si estas interacciones son de verdad importantes en la estructura. (En este caso, no lo son.)

Interacciones intra- e inter-moleculares: Y-X...π

Por ejemplo, empleando, como antes, los anillos presentes en la estructura:

El programa Platon busca posibles interacciones, que pueden ser del tipo X-H...π o Y-X...π:

```
==========================================================================================================================

Analysis of Y-X...Cg(Pi-Ring) Interactions (X..Cg < 4.0 Ang. - Gamma <  30.0 Deg)
==========================================================================================================================

   Y--X(I)    Res(I)   Cg(J)  [   ARU(J)]       X..Cg  Transformed J-Plane P, Q, R, S  X-Perp Gamma      Y-X..Cg        Y..Cg Y-X,Pi

C(14)  -Cl(14) [ 1] -> Cg(2)  [  1665.01]  3.4742(15)   0.4042 0.6695-0.6232  11.7007 -3.422   9.91   159.29(11)     5.142(3)  67.09
                                           ----------                                  ----------------------------------------------
                                     Min or Max  3.474                                 -3.422    9.9       159.29        5.142  67.09

[  1665] = 1+X,1+Y,Z

The Cg(I) refer to the Ring Centre-of-Gravity numbers given in () in the Ring-Analysis above

Cg(I)          x              y              z                   Xo             Yo             Zo

Cg(1)     0.76785(19)    0.78808(12)    0.35668(12)           6.1477(12)     7.7093(11)     3.6015(12)
Cg(2)       0.4372(2)    0.28637(13)    0.05888(12)           3.0357(14)     2.7259(12)     0.5946(12)
```

"Cg" se refiere a las coordenadas del centro de gravedad del anillo.

Al igual que con los puentes de hidrógeno, el usuario tiene que decidir si estas interacciones son de verdad importantes en la estructura. (En este caso, no lo son.)

Desviaciones estándar

$$\sigma^2(p_i) = \frac{M_{ii}^{-1} \sum_{\text{datos } hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2}{\left(N_{observaciones} - N_{parámetros} \right)}$$ varianza

$$\sigma^2(p_i p_j) = \frac{M_{ij}^{-1} \sum_{\text{datos } hk\ell} \left(F^2_{obs,hk\ell} - F^2_{calc,hk\ell} \right)^2}{\left(N_{observaciones} - N_{parámetros} \right)}$$ covarianza

Como ya hemos visto, la incertidumbre estándar de un parámetro se calcula como la raiz cuadrada de su varianza. Esta cantidad se conoce también como la desviación estándar. Sin embargo, en el artículo citado abajo, aunque se define el término incertidumbre estándar como sinónimo al término desviación estándar, se recomiende que empleemos el anterior, “incertidumbre estándar.”

D. Schwarzenbach *et al.* (1995). *Acta Cryst.* A51, 565-569. *Statistical Descriptors in Crystallography. II.*

Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

ICSD (FIZ Karlsruhe, Alemania y National Institute of Standards and Technology, NIST): Base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas, completamente identificadas. La actualización de noviembre, 2015, cuenta con 181.362 estructuras.

El sitio web de la base de datos ICSD:
https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/index.xhtml
no ofrece un mecanismo interactivo para el depósito de estructuras.

Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

El CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) mantiene la base de datos CSD (Cambridge Structural Database), una base de datos de estructuras cristalinas que contienen carbono orgánico.

A finales de 2015, la CSD contiene más de 800.000 estructuras cristalinas.

La página web del CCDC:

http://www.ccdc.cam.ac.uk/

permite la deposición de estructuras cristalinas, en formato CIF. El CCDC también incorpora las estructuras relevantes publicadas en la mayoría de las revistas científicas.

Depósito de resultados en bases de datos - CCDC

CIF deposition and validation service

This web service enables you to submit CIF files and associated structure factor files to the CCDC and for your structures to be included in the Cambridge Structural Database.

Deposition allows you to correct syntax errors, check the integrity of your data and add additional data.

Please include structure factor data for all structures.

- Files should be in **CIF, FCF or HKL** format and may be included in a ZIP file
- At least one CIF file must be included in the submission
- All files submitted on one form should correspond to **one publication only**
- There is a limit of **100 MB** in the total size of files uploaded
- For more information please see our Structure Deposition Information page.

Your name

Your e-mail address

Institution (eg. University/Company)

CCDC number(s) for resubmissions:

CIF/FCF/HKL/ZIP files

+ Add files ✖ Clear

Upload added files

Details

☐ Remember my details

Options

☑ I wish to run the IUCr *checkCIF/PLATON* service on my data

Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Inorganic Crystal Structure DataBase (ICSD), Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), Protein Data Bank (PDB).

El PDB – Protein Data Bank – mantiene una base de datos de estructuras macromoleculares biológicas. La mayoría de las estructuras han sido analizadas por métodos de difracción. A fecha del 27 diciembre, 2015, contiene 114.569 estructuras. El sitio web del PDB: http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do tiene herramientas para preparar, comprobar y depositar los resultados de los análisis estructurales de macromoleculas biologicas.

Los datos entran en el formato PDBx/mmCIF, un formato CIF específico para estructuras macromoleculares.

Depósito de resultados en bases de datos estructurales: Protein Data Bank (PDB).

RCSB PDB PROTEIN DATA BANK

An Information Portal to 114569 Biological Macromolecular Structures

PDB-101 · WORLDWIDE PDB PROTEIN DATA BANK · EMDataBank · ndb NUCLEIC ACID DATABASE · StructuralBiology Knowledgebase

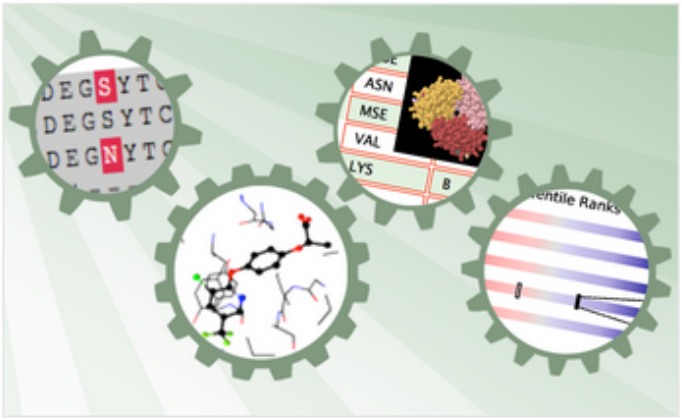
Deposit Options

- Prepare Data
- Validate Data
- Deposit Data
- Deposition Help

Documentation

- PDBx/mmCIF Dictionary Resources
- Chemical Component Dictionary
- Biologically Interesting Molecule Reference Dictionary (BIRD)
- PDB Format Guide

Deposition Preparation Tools



Data Extraction

- pdb_extract: Extract and harvest data in PDBx/mmCIF format from structure determination programs
- SF-Tool: Convert structure factor files among various formats

Small Molecules

- Ligand Expo: Search the Chemical Component Dictionary for the IDs of released ligands

Data Format Conversion

- PDBML2CIF: Convert PDBML-format data into PDBx/mmCIF-format
- PointSuite: Generate symmetry records for macromolecular assemblies with point and helical symmetries
- MAXIT: Translate data between file formats and more

TEMA 5. Patrones de difracción de polvo microcristalino. Forma de los picos. Multiplicidad. Orientaciones preferentes. Geometría de la difracción Bragg-Brentano. Haces paralelos. Procesado de datos de difracción de polvo. Corrección de fondo. Suavizado del difractograma. Contribución Kα2. Busca de picos y ajuste del perfil. Indexación. Obtención de los factores de estructura. Deconvolución de los picos. Identificación y análisis de fases cristalinas. Bases de datos. Análisis cualitativo y cuantitativo.

TEMA 5. Patrones de difracción de polvo microcristalino. Forma de los picos. Multiplicidad. Orientaciones preferentes. Geometría de la difracción Bragg-Brentano. Haces paralelos. Procesado de datos de difracción de polvo. Corrección de fondo. Suavizado del difractograma. Contribución Kα2. Busca de picos y ajuste del perfil. Indexación. Obtención de los factores de estructura. Deconvolución de los picos. Identificación y análisis de fases cristalinas. Bases de datos. Análisis cualitativo y cuantitativo.

Vitalij K. Pecharsky y Peter Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials,* Springer, 2005. ISBN-13: 978-0-387-24247-0.

http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

Patrones de difracción de polvo microcristalino

Se emplea la difracción en polvo en muchos contextos, especialmente en aplicaciones industriales como el control de calidad.

-- análisis cualitativo de fases

-- composición, o análisis cuantitativo de fases

-- parámetros de red

-- identificación de polimorfos

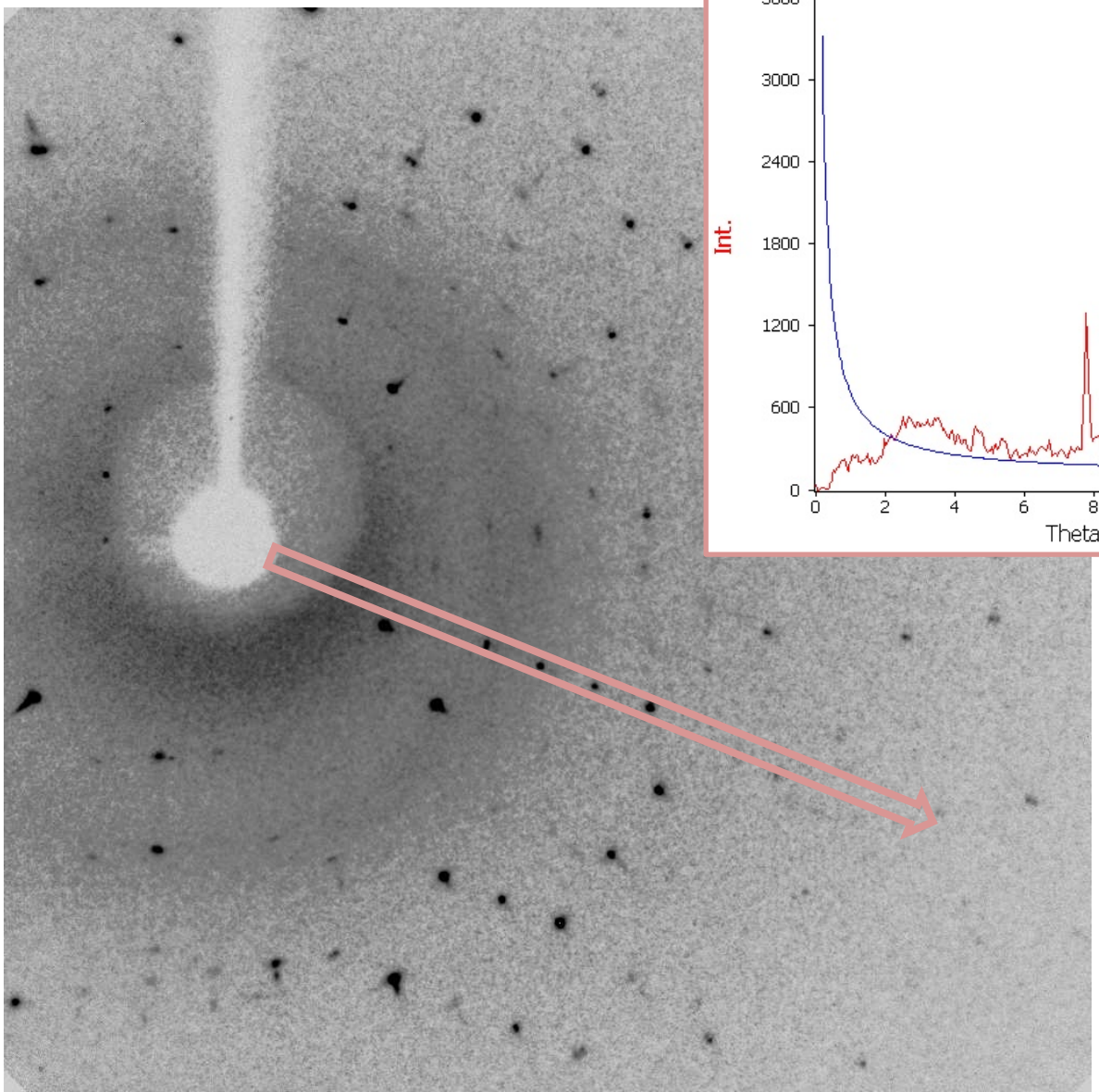
-- refino de parámetros estructurales, caso de una variación de una estructura conocida.

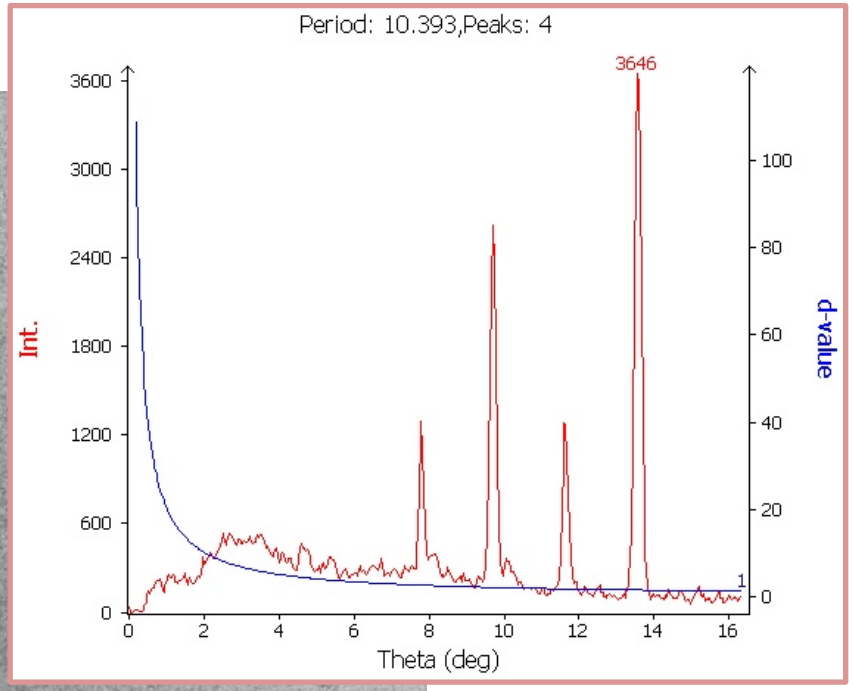
-- ab initio análisis estructural, con refino

-- propiedades físicas, estrés, textura, defectos de red, tamaño de dominios

Patrones de difracción de polvo microcristalino

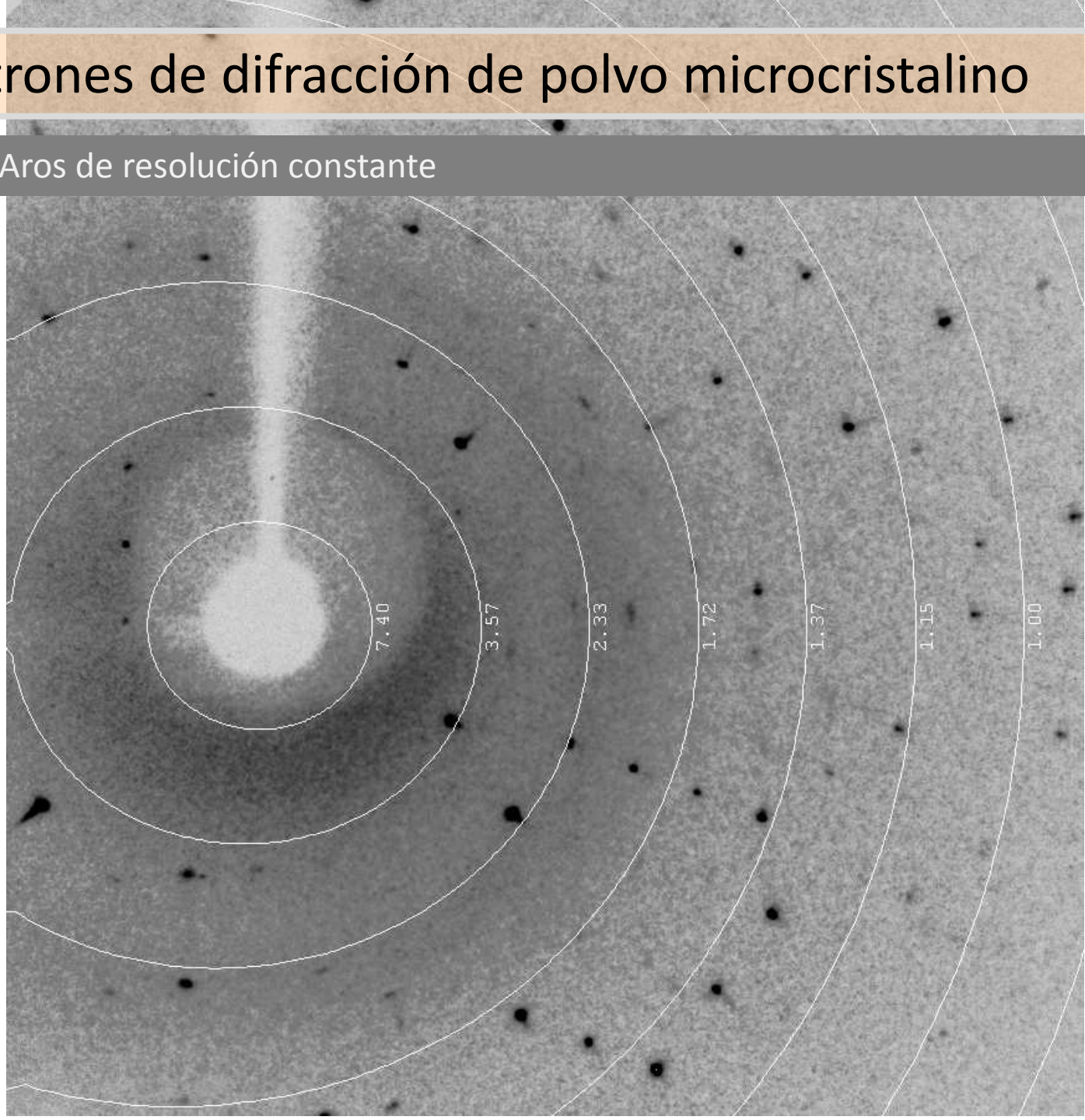
Características de los difractogramas de polvo



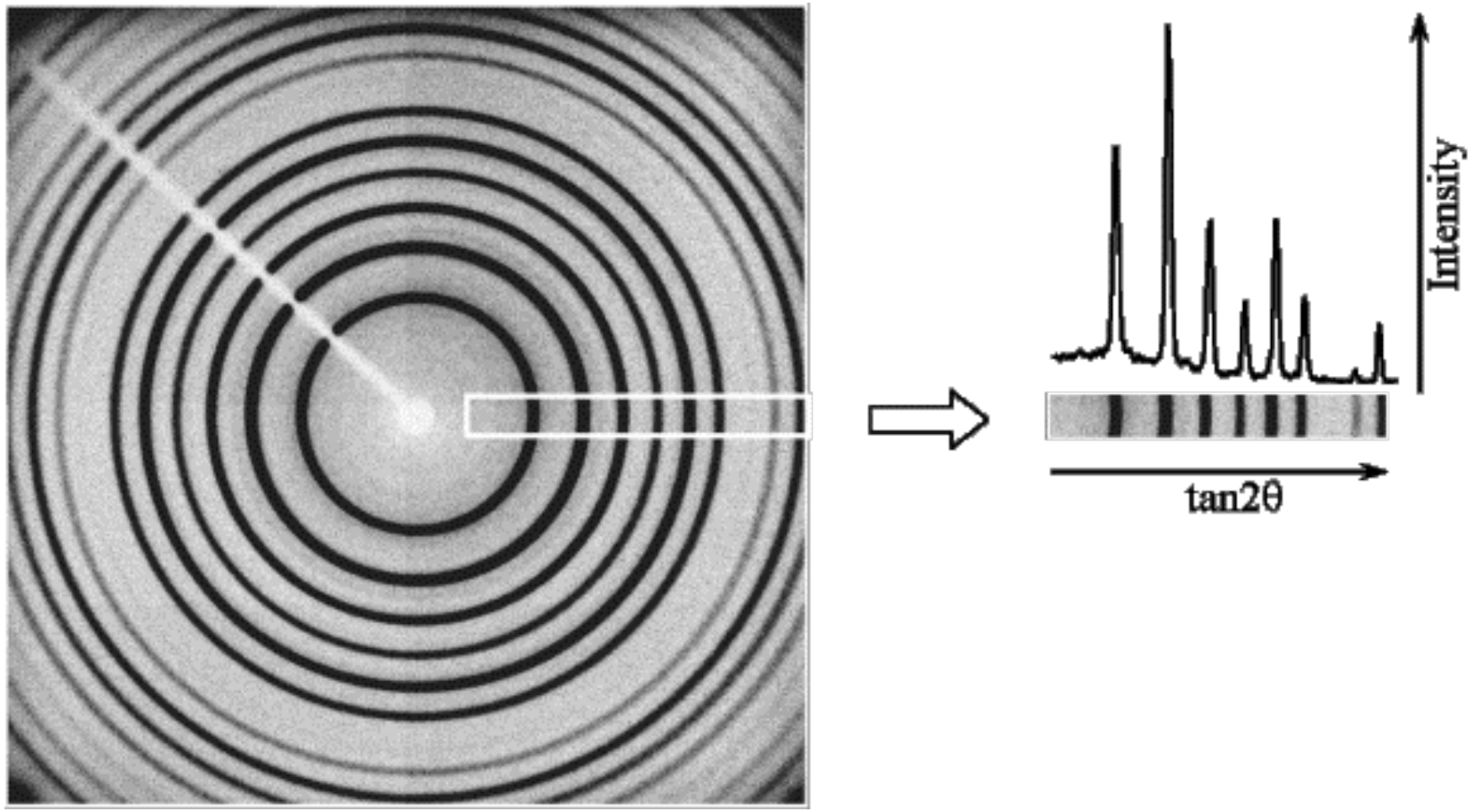


Patrones de difracción de polvo microcristalino

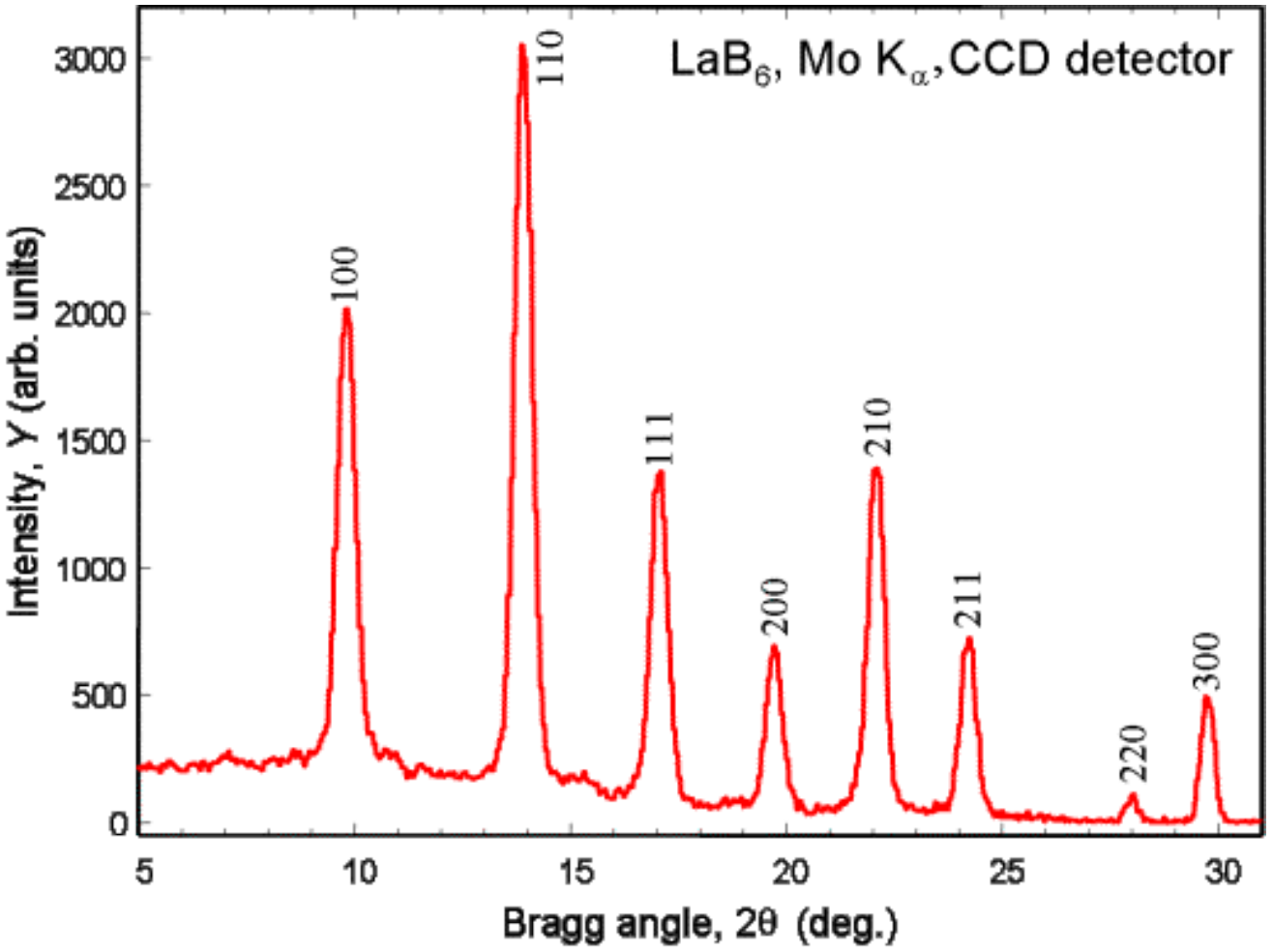
Aros de resolución constante



Patrones de difracción de polvo microcristalino

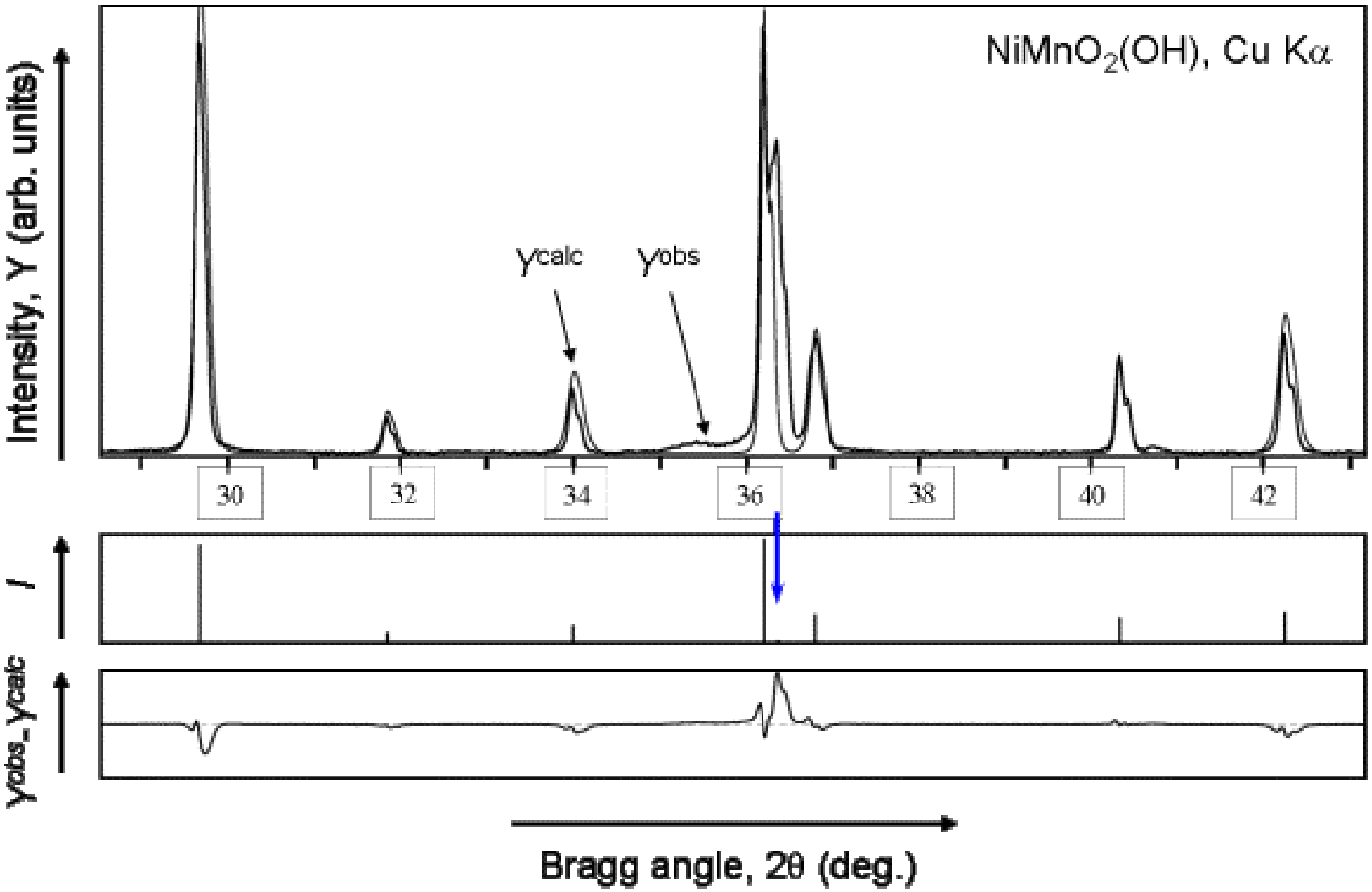


Patrones de difracción de polvo microcristalino



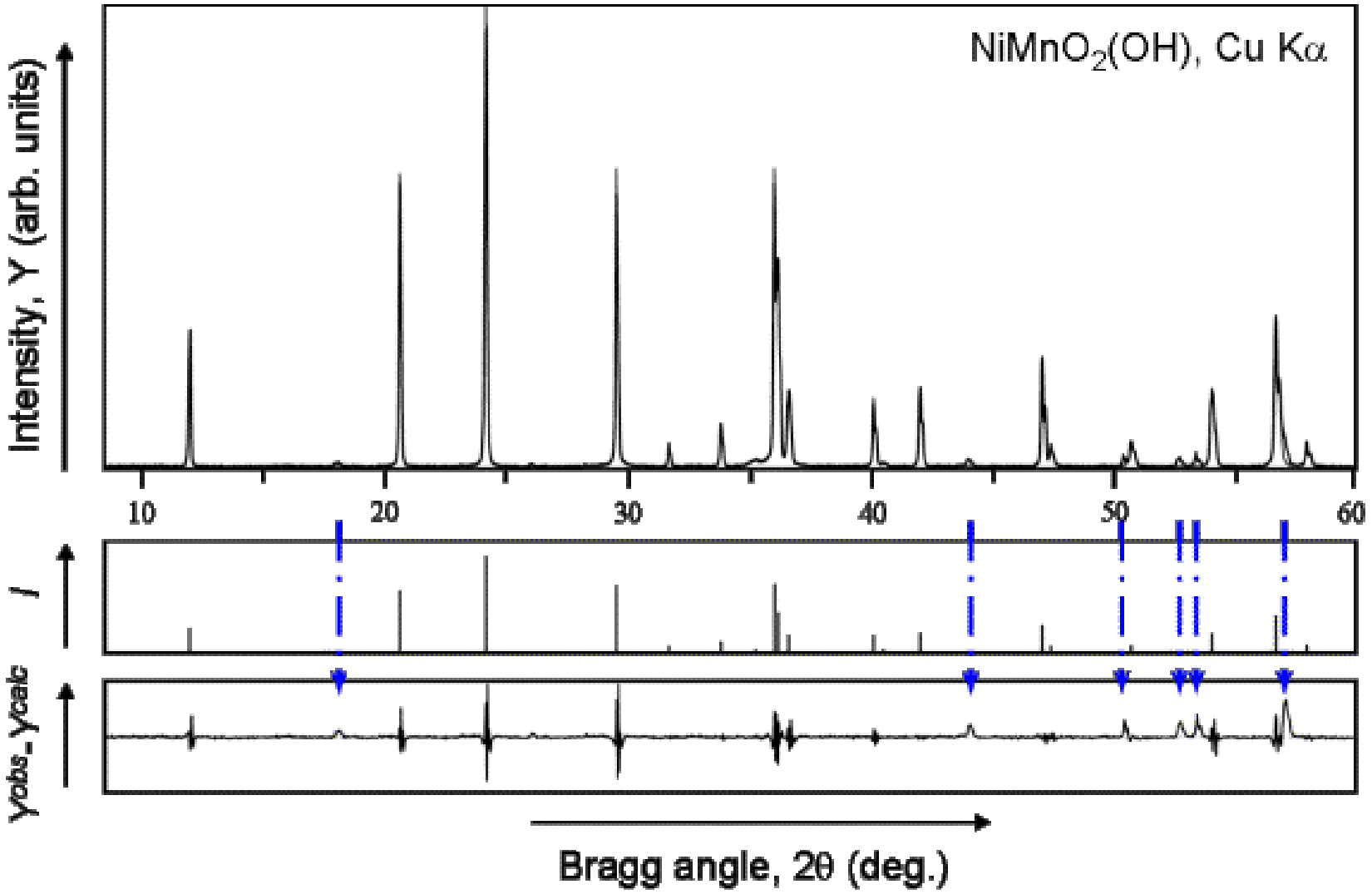
V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005.

Patrones de difracción de polvo microcristalino



V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005. Fig. 4.9.

Patrones de difracción de polvo microcristalino



V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005. Fig. 4.14. Flechas azules señalan picos que todavía no están incluidos en el ajuste.

Forma de los picos

Para cualquier aplicación que necesite un grado alto de exactitud, como el ajuste de perfil o el refino Rietveld, es necesario modelizar las formas de los picos del difractograma. El solapamiento de picos y otros factores que dependen del instrumento, de la radiación y de la misma muestra, hacen que la modelización de las formas de los picos no es trivial.

La descripción de forma de los picos puede ser:

- puramente empírica, ajustando el perfil con funciones paramétricas.
- basada en parámetros fundamentales, con modelos realísticos para los factores instrumentales, o de la muestra, o de la dispersión de la longitud de onda, que aportan a la forma de los picos.
- semi-empírico, con un modelo realista para la aportación de la muestra y con modelos empíricos para lo efectos debidos al instrumento y a la dispersión de la onda.

Forma de los picos

Gaussiana: $$y(x) = G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi} H} \exp(-C_G x^2)$$

Lorentziana: $$y(x) = L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1}$$

x es la coordenada $(2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$, en el que $2\theta_i$ es el ángulo Bragg del punto *i* y $2\theta_k$ es el ángulo Bragg del pico *hkℓ*. H_k es el FWHM (anchura a mitad del máximo) y C_G y C_L son factores de normalización para que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} L(x)\, dx = 1 \qquad \int_{-\infty}^{\infty} G(x)\, dx = 1$$

Forma de los picos

Pseudo-Voigt, combinación de Gaussiana y Lorentziana:

$$PV(x) = \eta \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) + (1-\eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}$$

η: parámetro de mezcla

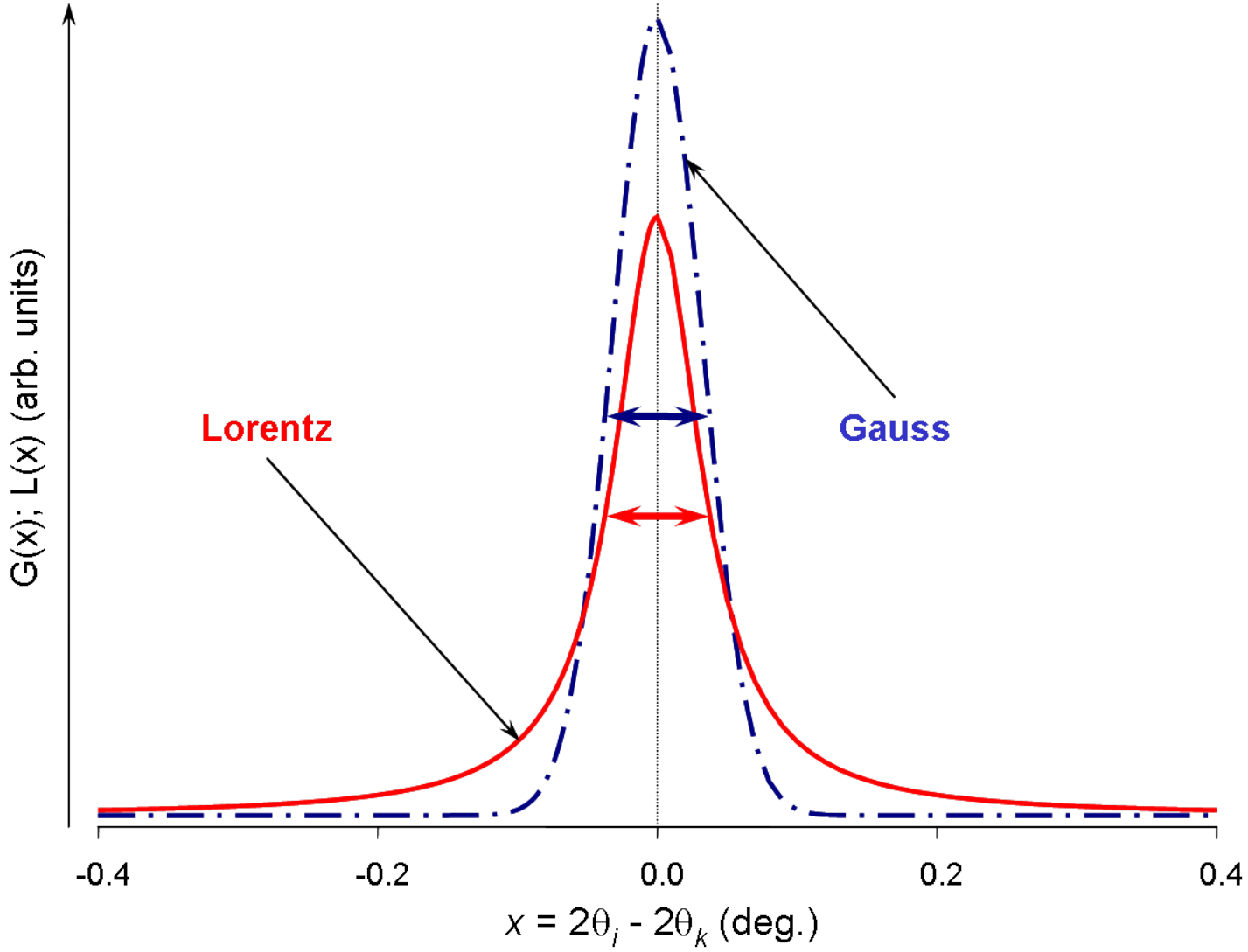
Pearson - VII:

$$y(x) = PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta}$$

Γ: función gamma. C_P: factor de normalización para que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} PVII(x)\, dx = 1$$

Forma de los picos



Pecharsky & Zavalij, Figure 2.42.

Forma de los picos - asimetría

Los picos en un difractograma de polvo no suelen ser simétricos con respecto a sus puntos medios. Debido a varios efectos experimentales, por ejemplo la divergencia axial, es común observar el pico más ancho en su lado de ángulo bajo, especialmente en los picos con ángulos Bragg bajos.

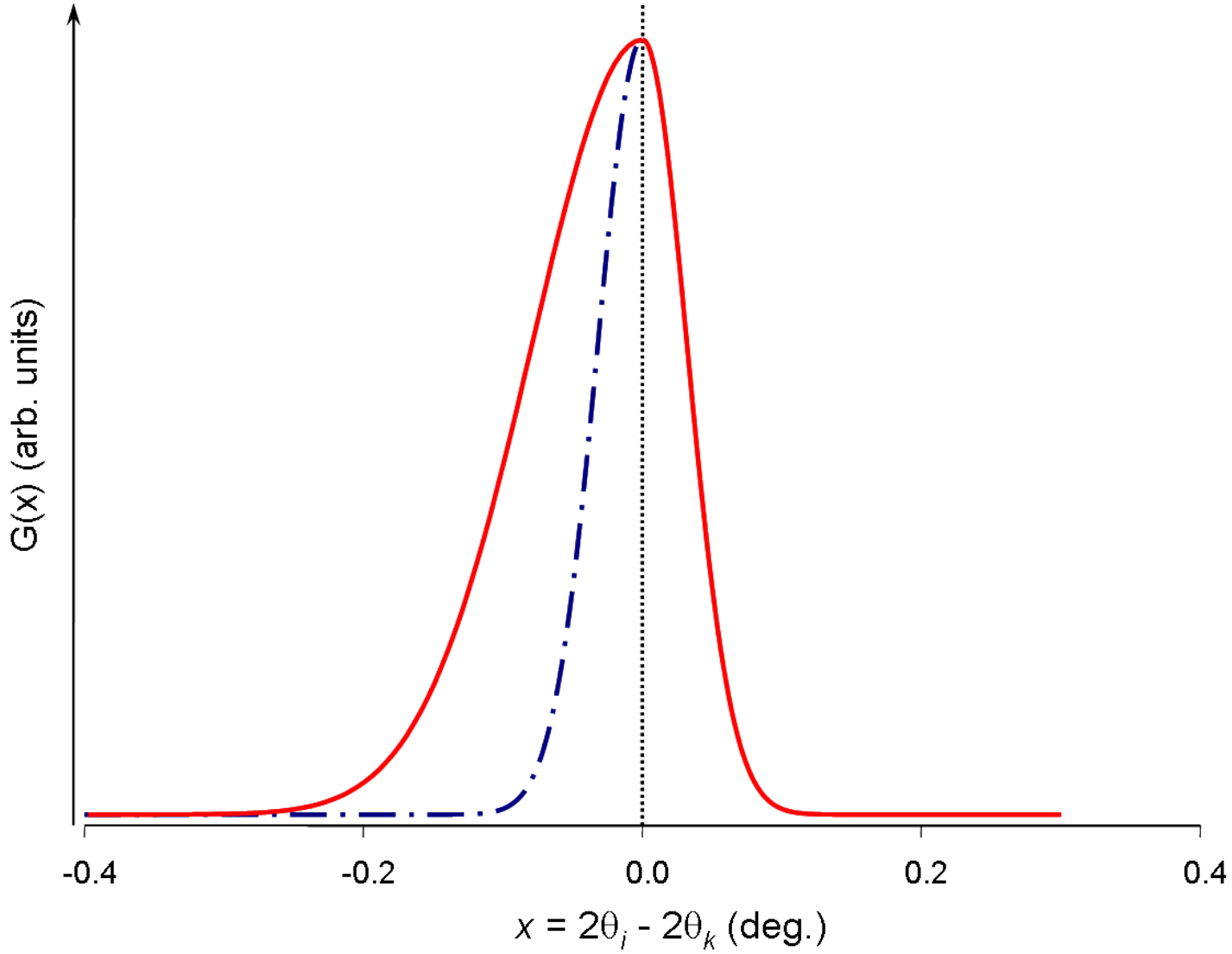
Con rendija Soller se puede aminorar los efectos de la divergencia angular, pero la asimetría no se puede eliminar de todo. Así, es necesario contar con modelos de la asimetría de picos para incorporar este efecto en la modelización del patrón de difracción.

Unos modelos sencillos emplean un parámetro α en las descripciones matemáticas de la asimetría.

Otra aproximación al problema de la asimetría de los picos consiste en el uso de funciones partidas ("split") para las formas de los picos, de tal manera que hay dos conjuntos de parámetros de forma, uno para el lado de ángulo bajo y otro para el lado de ángulo alto.

Así tenemos los modelos "split pseudo-Voigt" y "split Pearson-VII."

Forma de los picos - asimetría



Pecharsky & Zavalij, Figure 2.45.

Multiplicidad

Los puntos de la red recíproca que son equivalentes por la simetría del grupo de Laue del cristal, dan lugar a picos de difracción que tienen el mismo ángulo 2θ. En el difractograma de polvo estos estarán solapados, dando lugar a una intensidad de difracción que es mayor según el factor de multiplicidad correspondiente.

Existen muchas relaciones de simetría de este tipo, y así la modelización de la difracción en polvo tiene que contar con un factor de multiplicidad.

Para un cristal centrosimétrico, la multiplicidad de una reflexión general será la multiplicidad del grupo de Laue.

Por ejemplo, para un cristal ortorrómbico una reflexión general $hk\ell$ tiene multiplicad 8 (grupo de Laue *mmm*).

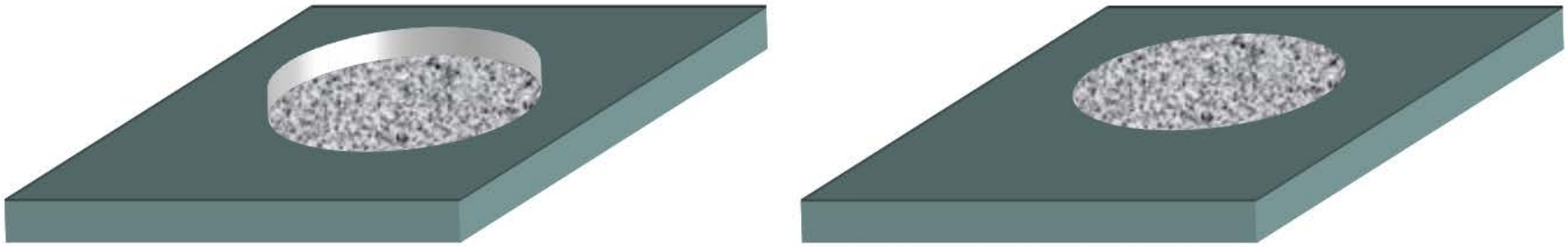
Multiplicidad

Reflexiones especiales -- cuyos nodos de la red recíproca yacen sobre elementos de simetría -- tienen multiplicidad reducida. Por ejemplo, en el grupo de Laue *mmm* (multiplicidad 8) de los cristales ortorrómbicos, una reflexión del tipo *h00* (simetría *mm2* en el grupo de Laue) tendrá multiplicidad 2 y una reflexión del tipo *hk0* (simetría *m*) tendrá multiplicidad 4.

Si el grupo puntual del cristal no es céntrico, para aplicaciones más exactas se usa el grupo puntual del cristal (no el grupo de Laue) para calcular la multiplicidad, debido a la dispersión resonante y la consecuente incumplimiento de la Ley de Friedel.

Orientaciones preferentes

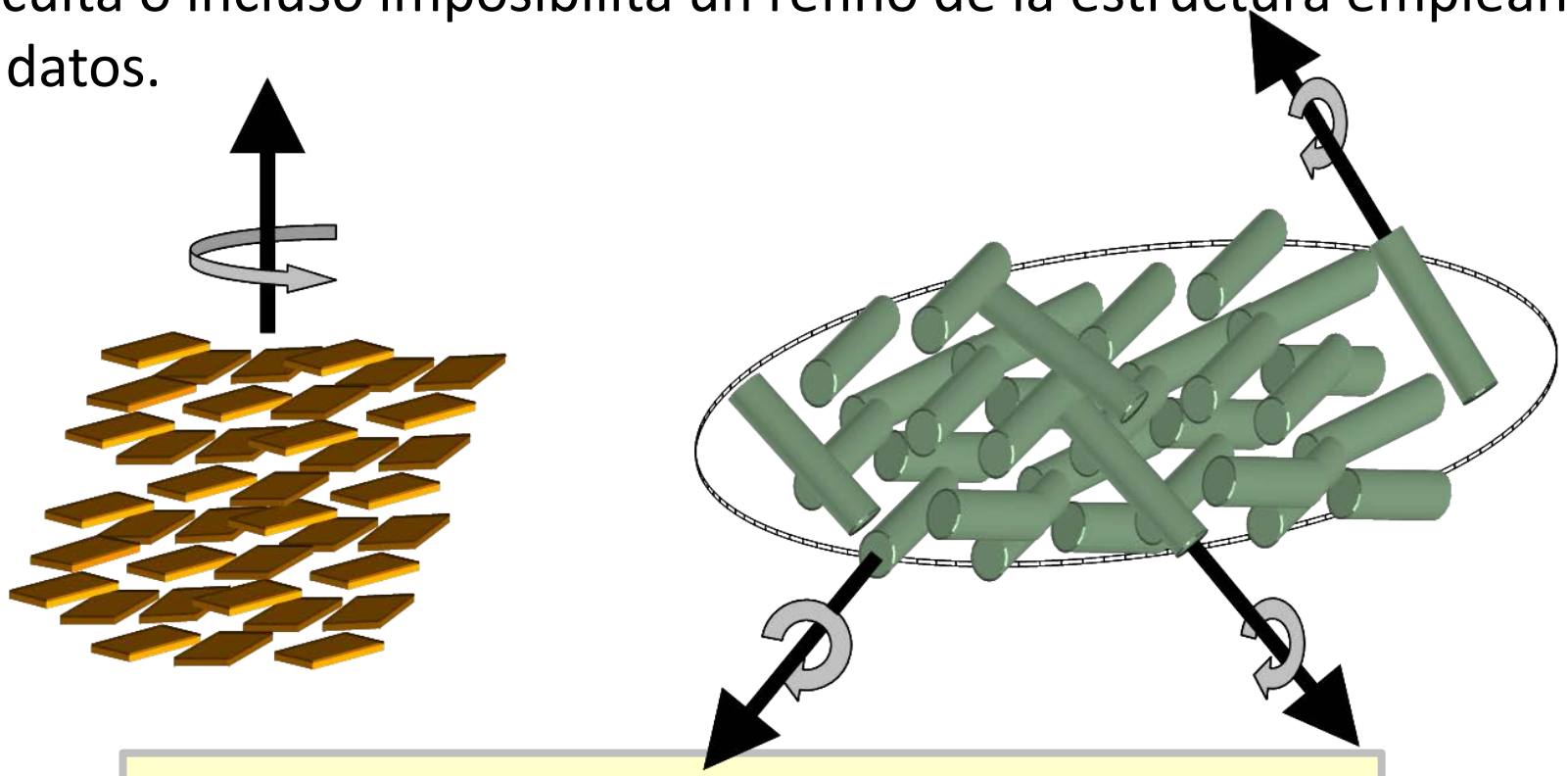
Idealmente, una muestra en polvo tendrá un número 'grande' de partículas, esféricas, con orientaciones aleatorias. En la realidad, las partículas pueden tener varias formas, que incluyen plaquetas o agujas, que pueden alinearse preferentemente en la muestra.
Además, el usuario puede provocar el fenómeno de orientación preferente, por ejemplo comprimiendo la muestra dentro de su soporte.



Pecharsky & Zavalij, Figure 3.21, p. 292.

Orientaciones preferentes

La orientación preferente, con su correspondiente desviación del modelo del polvo como un gran número de microcristalitos con orientaciones totalmente aleatorias, da lugar a variaciones sistemáticas de las intensidades de los picos de difracción. Esto dificulta o incluso imposibilita un refino de la estructura empleando los datos.



Pecharsky & Zavalij, Figure 3.20, p. 291.

Orientaciones preferentes

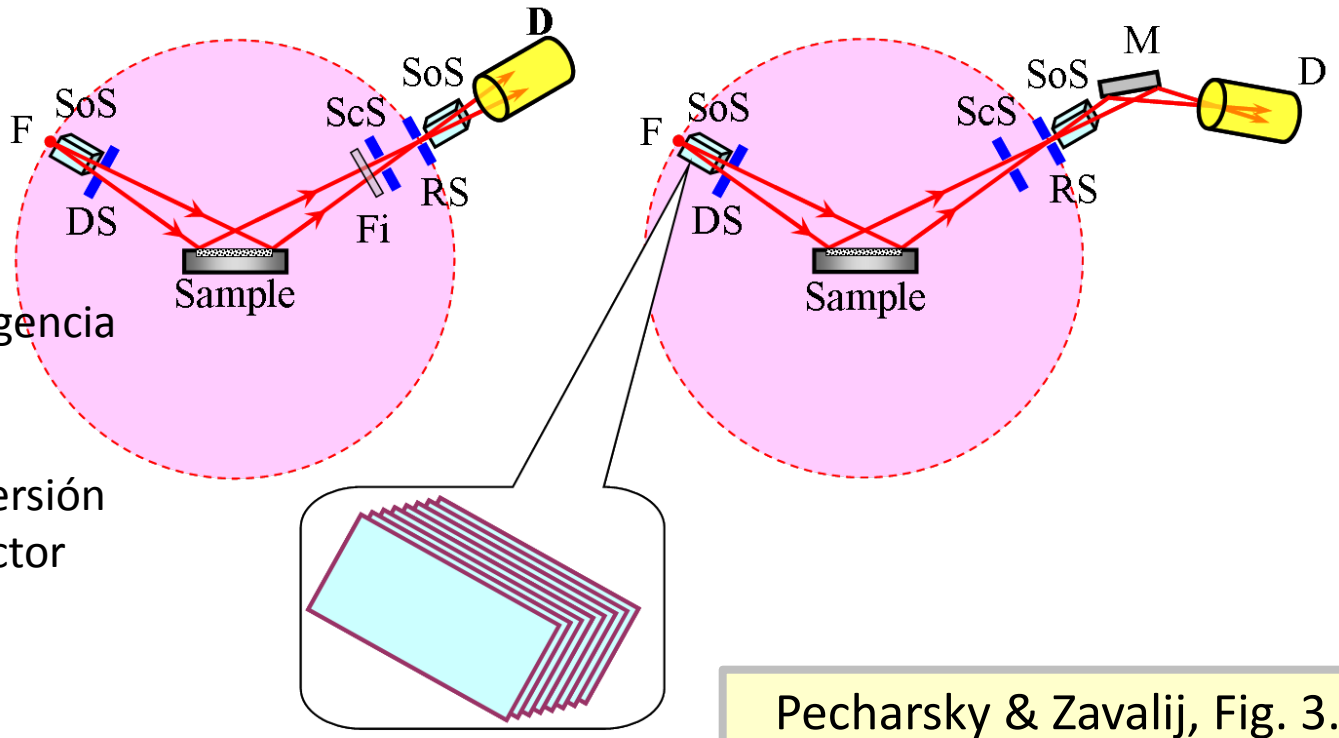
Cuando se refina una estructura empleando difracción en polvo, se puede refinar un modelo de la orientación preferente. Existen varios modelos.
Si el problema de la orientación preferente en la muestra se adapta correctamente a uno de los modelos teóricos, es posible conseguir un refino acertado.

Pecharsky, V. K., Akselrud, L. G. & Zavalij, P. Y. (1987).Sov. Phys. Crystallogr. 32, 514.
Dollase, W. A. (1986). J. Appl. Cryst. 19, 267-272. doi:10.1107/S0021889886089458

Geometría de la difracción Bragg-Brentano

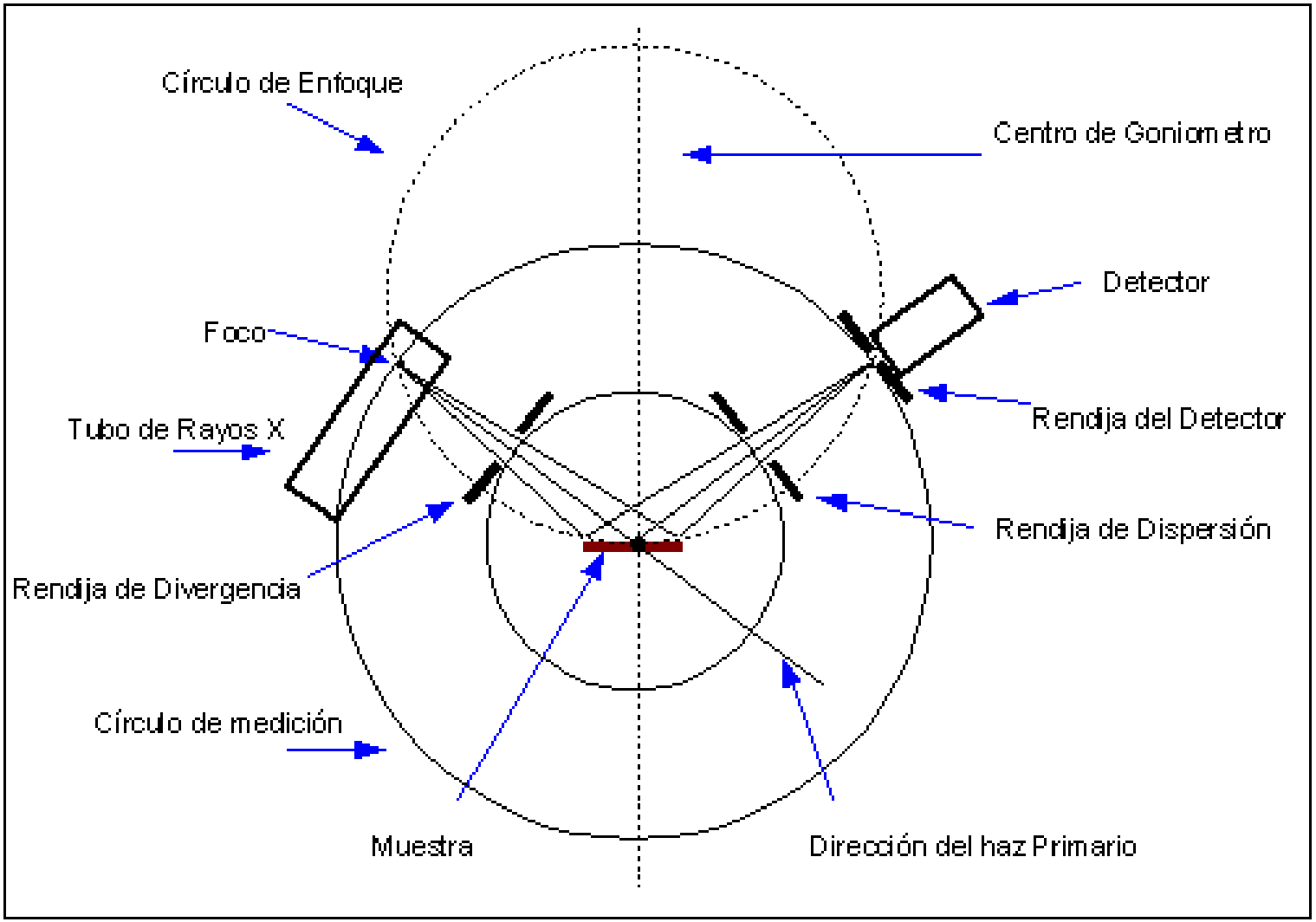
La configuración de difractómetro más empleado en la actualidad conforma a la denominada geometría Bragg-Brentano y especificamente la geometría Bragg-Brentano focalizante. Existen muchas variaciones sobre la técnica, pero los principios básicos son los mismos en todos los casos.

F: foco
SoS: rendija Soller
DS: rendija de divergencia
Sample: muestra
Fi: filtro
ScS: rendija de dispersión
RS: rendija del detector
M: monocromador
D: detector



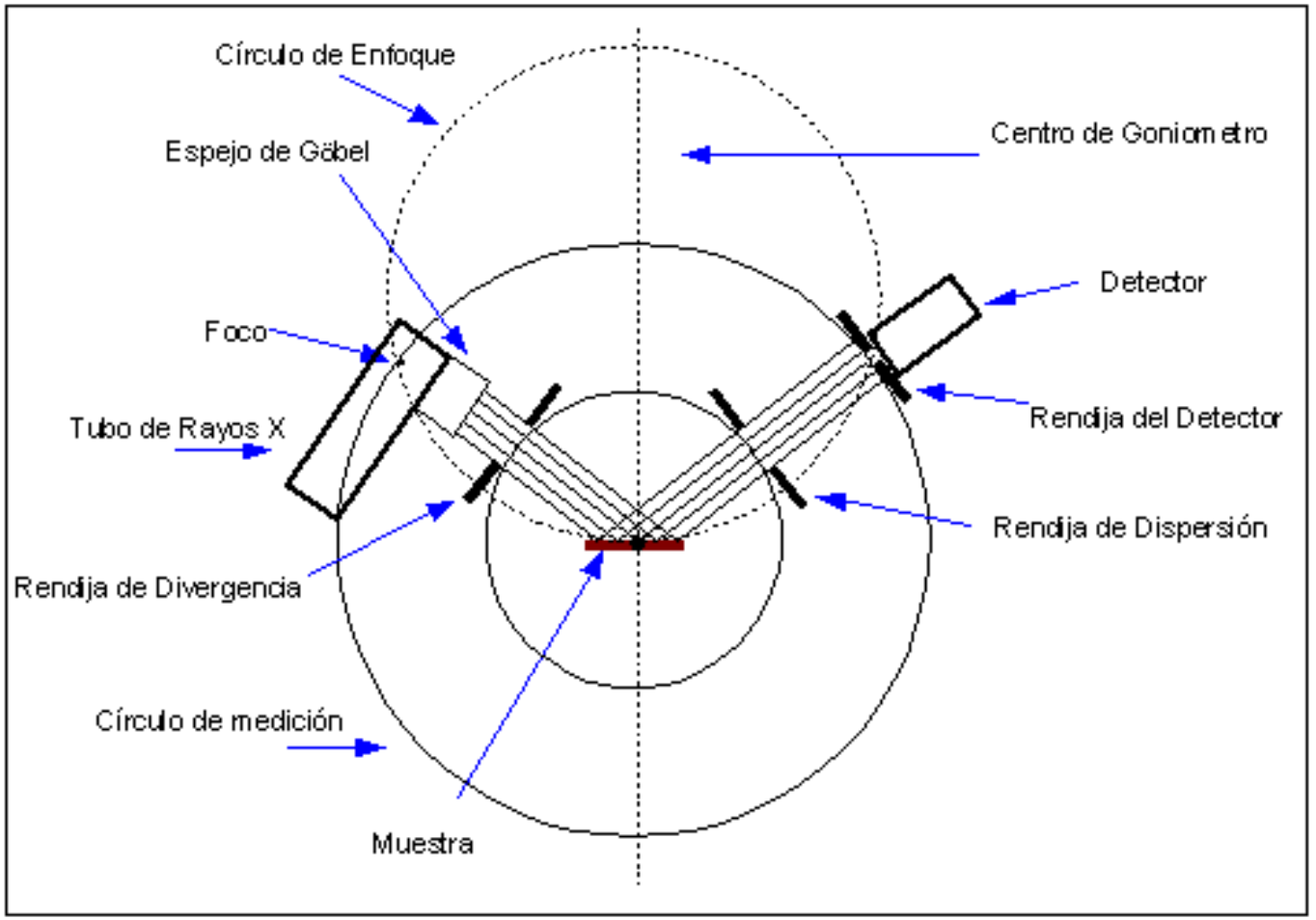
Pecharsky & Zavalij, Fig. 3.6.

Geometría de la difracción Bragg-Brentano



http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html

Haces paralelos



Si la muestra es irregular, se puede estudiar con un haz paralelo.
http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/index.html

Procesado de datos de difracción de polvo

La manera en la que el/la usuario de la difracción en polvo procesa los datos depende de la finalidad del análisis, que puede ser, por ejemplo, la identificación de la fase o las fases presentes, o las dimensiones de la celda unitaria o un análisis completo de la estructura.

Típicamente es necesario derivar los denominados datos reducidos, que consisten en una lista de datos en términos de la red recíproca – para cada dato sus indices $hk\ell$, el ángulo de dispersión 2θ (o $d_{hk\ell}$ o $d^*_{hk\ell}$) y su intensidad (o la raiz cuadrada de la intensidad, que es la magnitud del factor de estructura $|F_{hk\ell}|$).

Hay varias maneras de procesar los datos para así eliminar los efectos instrumentales y otros posibles errores.

Corrección de fondo

El ruido de fondo en un difractograma de polvo tiene sus origenes en componentes instrumentales (monocromatización incompleto, el soporte, la electrónica del detector) y en procesos de dispersión (dispersión inelástica, dispersión del aire ambiental, fluorescencia).
Para algunas finalidades, como la eliminación de los picos originados en la radiación $K\alpha_2$, es necesario eliminar el ruido de fondo.
Para otras finalidades, como el refino de los parámetros estructurales, el ruido de fondo no se elimina, sino se modeliza como parte del refino.

Corrección de fondo

La eliminación del ruido de fondo consiste en restar la intensidad del ruido de la intensidad total en cada punto del difractograma.
La intensidad del ruido se cálcula interpolando entre puntos elegidos, o automaticamente por un programa o manualmente por el/la usuario.
La interpolación se realiza normalmente empleando expansiones polinómicas o de Fourier.
El polinomio puede ser, por ejemplo, una simple expansión en poderes de 2θ, o puede ser un polinomio Chebyshev o Fourier.

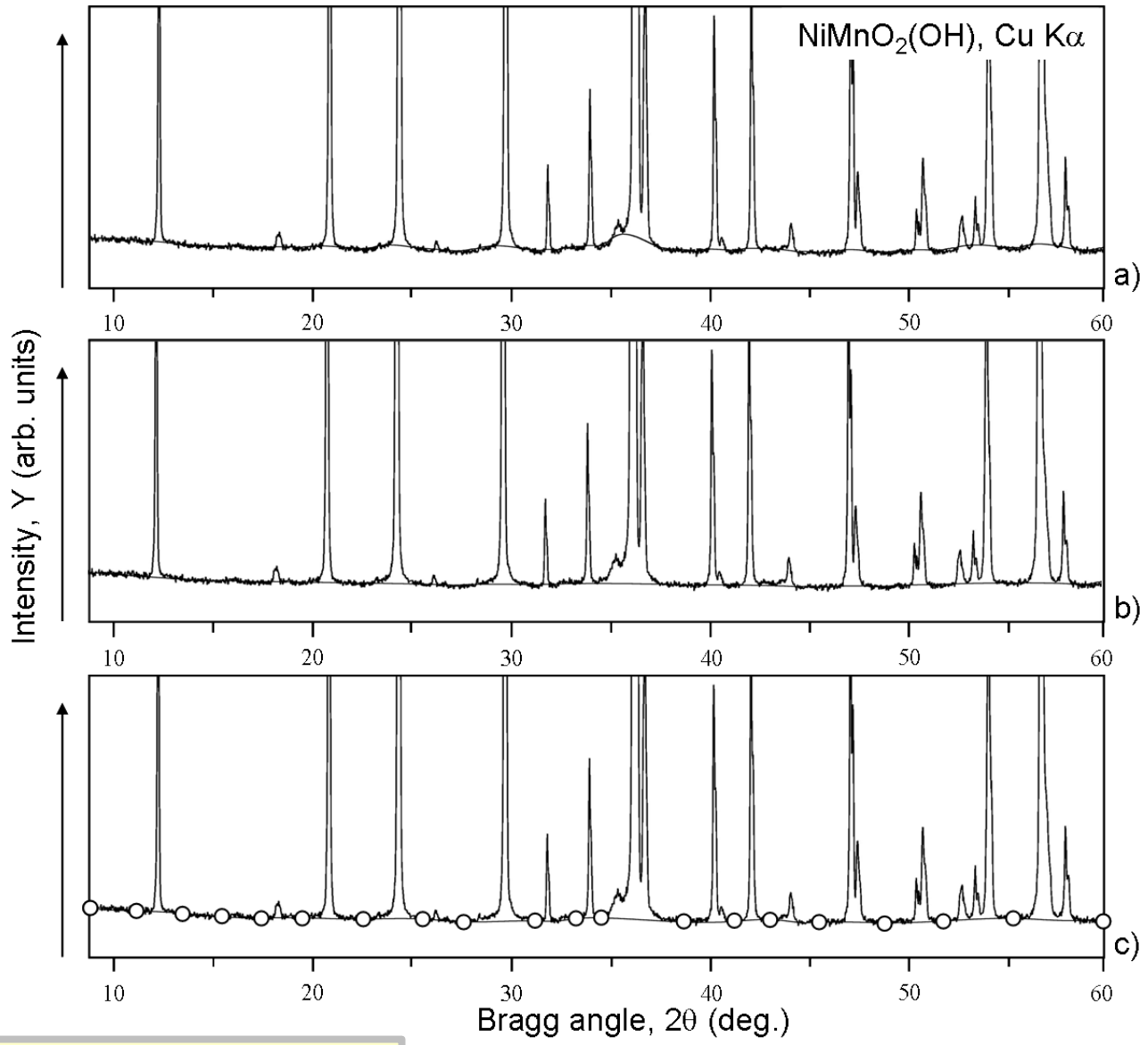
Pecharsky & Zavalij, p. 351.

Corrección de fondo

Automático, resultado no ideal

Automático, resultado mejor pero no ideal en las bases de los picos fuertes.

Manual, el usuario ha elegido los puntos señalados con círculos, es el mejor de los tres resultados en este caso.



Pecharsky & Zavalij, Figure 4.4.

Suavizado del difractograma

El suavizado del difractograma elimina el ruido de naturaleza estadística que tiene su origen en los errores aleatorios en la medida de intensidades.

Aunque el resultado es un difractograma con mejor aspecto, el proceso de suavizado no es capaz de mejorar la calidad de los datos.

El suavizado puede ayudar en mejorar los resultados de la eliminación de $K\alpha_2$ o de la busca de picos.

El suavizado no se usa para los datos que van a entrar en cálculos exactos en los que el ruido de fondo se modeliza, como en el refino estructural (Rietveld) o en el ajuste de perfil.

Suavizado del difractograma

El suavizado se realiza calculando la media ponderada de un punto y un determinado rango de puntos adyacentes. Por ejemplo, un suavizado utilizando cinco puntos puede tener w_o = 1 (para el punto siendo suavizado), w_1 = 0.5 para sus vecinos inmediatos y w_2 = 0.25 para los puntos siguientes.

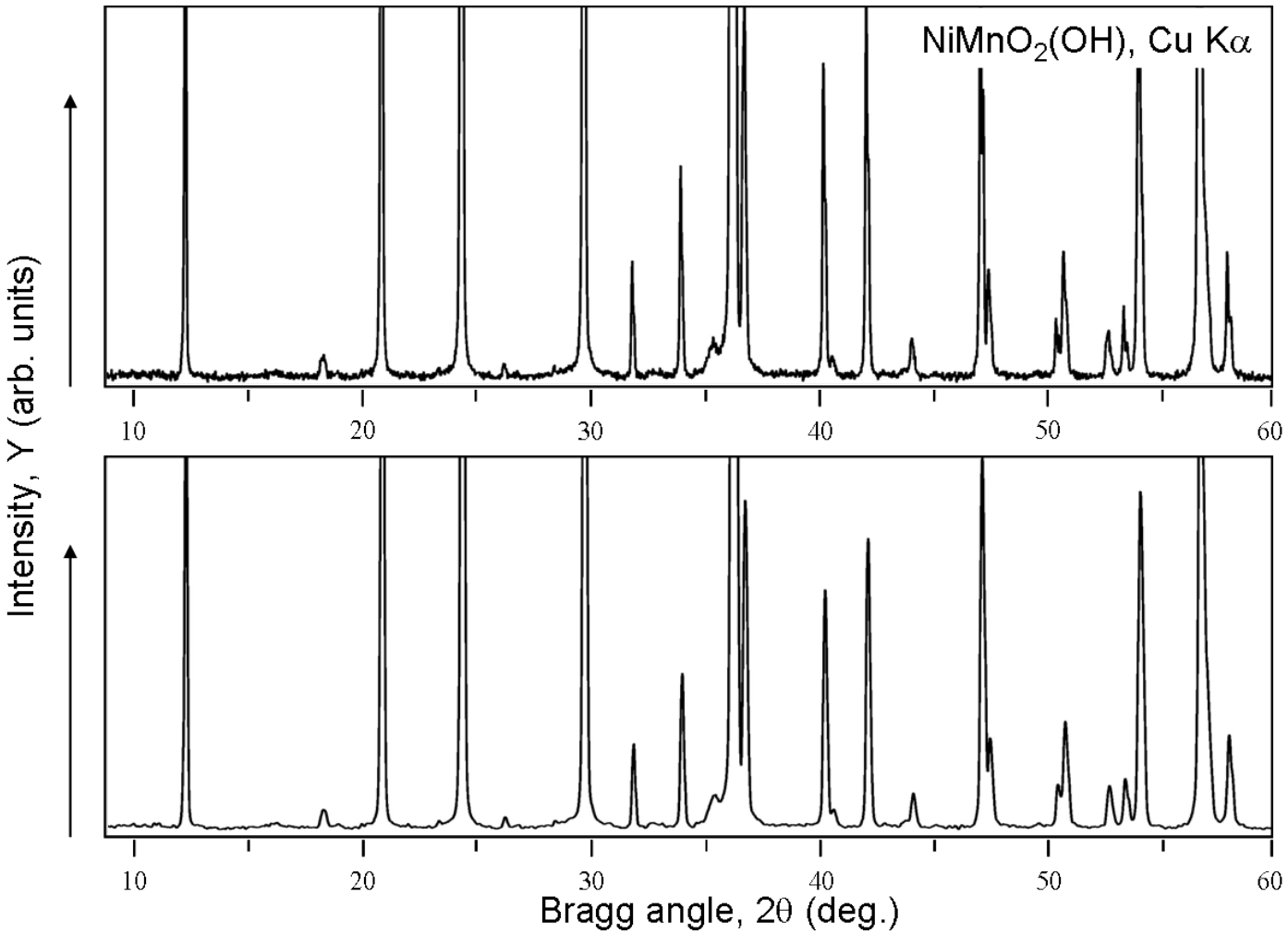
$$Y_o^{suavizado} = \frac{w_2 Y_{-2} + w_1 Y_{-1} + w_o Y_o + w_1 Y_1 + w_2 Y_2}{2w_2 + 2w_1 + w_o}$$

También existen otras maneras de suavizar los datos.

Suavizado del difractograma

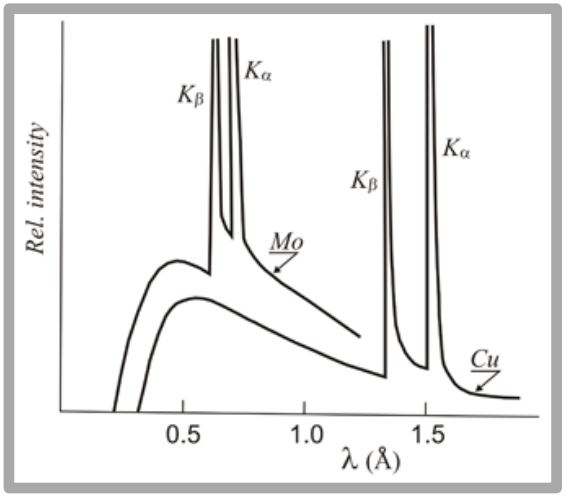
Datos con el ruido de fondo restado, sin suavizar.

Datos con el ruido de fondo restado, despues de suavizar.



Pecharsky & Zavalij, Figure 4.5.

Contribución $K\alpha_2$



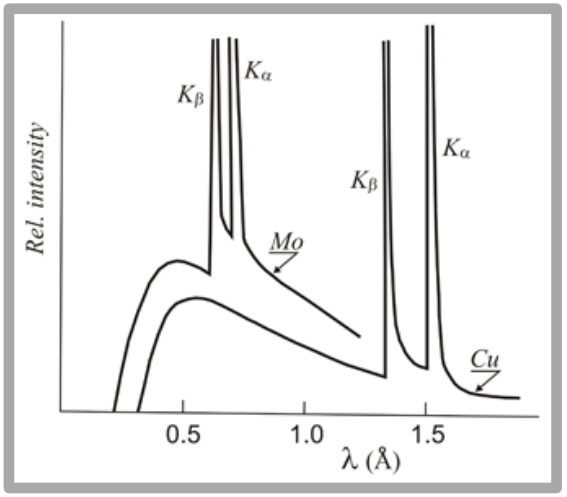
La radiación característica para fuentes usadas en la difracción, por ejemplo de Cu o de Mo, contiene dos radiaciones $K\alpha$ con longitudes de onda no muy diferentes. Normalmente la monocromatización no las separa.

$CuK\alpha_1$: λ = 1.540562 (2) Å

$CuK\alpha_2$: λ = 1.544390 (2) Å

En el difractograma, a los ángulos 2θ bajos, los picos surgidos de las radiaciones $K\alpha 1$ y $K\alpha 2$ estan casi solapados. A ángulos 2θ altos, los dos picos estan lo suficientemente separados para poder identificar 2θ correctamente para los dos. Pero a ángulos 2θ intermedios, no estan ni bien solapados ni bien separados, lo que en la busca de picos daría lugar a un valor de 2θ equivocado. La solución de este problema es suprimir la contribución de $K\alpha 2$ para la busca de picos.

Contribución $K\alpha_2$



$CuK\alpha_1$: λ = 1.540562 (2) Å

$CuK\alpha_2$: λ = 1.544390 (2) Å

$$\frac{sen\theta_1}{\lambda_{K\alpha_1}} = \frac{sen\theta_2}{\lambda_{K\alpha_2}}$$

$$I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} = 2 : 1$$

Con relaciones definidas entre las posiciones de los picos surgidos de la radiación $K\alpha_1$ y de la radiación $K\alpha_2$, y con una relación concreto entre las intensidades de las dos radiaciones, la aportación de la radiación $K\alpha_2$ puede ser calculada a base de la intensidad derivada de la radiación $K\alpha_1$. La parte de $K\alpha_2$ se resta.

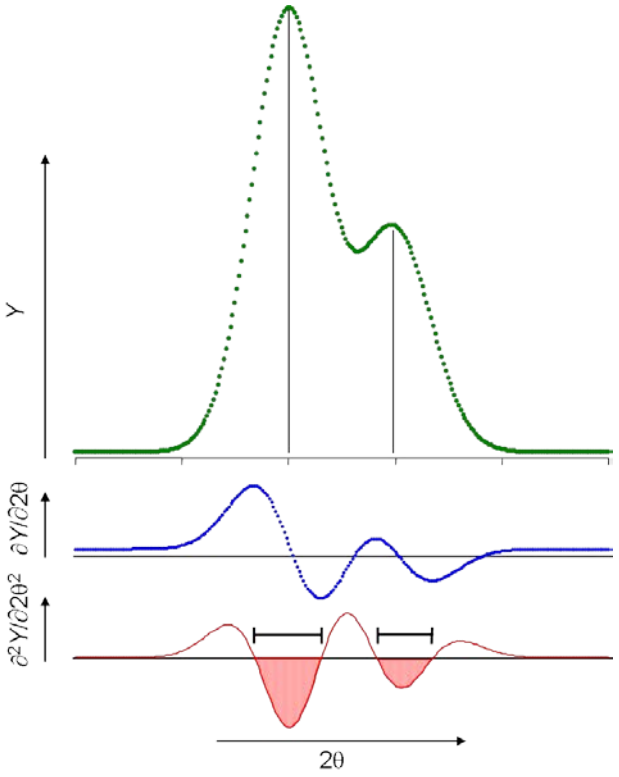
Se emplea este proceso para la preparación de datos para una subsiguiente busca de picos.

A los datos para refino estructural no se les quita la aportación $K\alpha_2$.

Busca de picos y ajuste del perfil

La finalidad de la busca de picos es una lista de los picos en un difractograma, con cada pico caracterizado por su ángulo de dispersión, 2θ, y si posible por una estimación o cálculo más exacto de su intensidad.

Se puede hacer a ojo, pero en la práctica un programa realiza esta tarea. En cualquier caso, el máximo puede ser el punto de intensidad máxima, o el punto medio del FWHM (ancho a mitad de la intensidad máxima). Los algoritmos emplean las derivadas de *I* vs. 2θ para localizar los puntos de inflexión con máx exactitud. En este método se resta el fondo y $K\alpha_2$ y si necesario se suaviza también.



Pecharsky & Zavalij, Figure 4.7.

Busca de picos y ajuste del perfil

Para estimar la intensidad de cada pico, se emplea una forma idealizada del pico, que puede ser una función Pearson VII o pseudo-Voigt. Dependiendo del algoritmo empleado, puede ser o no ser necesario restar el ruido de fondo. No suele ser necesario restar la dispersión $K\alpha_2$ o suavizar el difractograma.

El resultado de la busca de picos es un listado en el que cada pico tiene su 2θ e intensidad.
El usuario puede intervenir aquí, con ayuda de una representación gráfica de los resultados, para quitar picos falsos y/o agregar picos perdidos.

Busca de picos y ajuste del perfil

Ajuste de perfil ("profile fitting") es en principio el método más exacto para derivar las posiciones, formas e intensidades de los picos en un difractograma de polvo. Se basa en un ajuste de mínimos cuadrados no lineal, de los perfiles de los picos en el difractograma.

Los parámetros del ajuste son:

Las posiciones *(2*θ*)* de los picos.

Los parámetros de las formas de los picos, que pueden ser el FWHM (ancho a mitad del máximo, *H*), la asimetría (α), el exponente (β) para Pearson-VII o el parámetro de mezcla (η) para pseudo-Voigt.

La intensidad integrada (*I*) para cada pico.

Busca de picos y ajuste del perfil

En el ajuste de perfil ("profile fitting"), el usuario puede ajustar todo el difractograma a la vez, o puede elegir partes para ajustar independientemente. Los parámetros de partida pueden ser elegidos por el usuario o el proceso puede ser automático.

El resultado del proceso es un listado de picos, para cada pico 2θ, *Y(max),* FWHM(°) e intensidad (área).

En principio los picos así no sufren de sesgo.

Este proceso se lleva a cabo sin o con varios tipos de ligaduras, como por ejemplo con un parámetro de asimetría común para todos los picos.

La necesidad, o no, de restar los efectos de $K\alpha_2$ depende del programa.

Indexación

El término "indexación" se refiere al proceso de hallar la celda unitaria correcta, un proceso que conlleva la asignación de indices $hk\ell$ a todos los picos en el difractograma. En la difracción de polvo, la indexación es análogo al proceso correspondiente en la difracción de monocristal, pero en la difracción de polvo el asunto se complica por el hecho de que el difractograma de polvo es una proyección en una dimensión de la red recíproca, que tiene naturaleza tridimensional.

La indexación empieza con un conjunto de valores de 2θ, que se puede representar también a base de $d^*_{hk\ell}$ o de $d_{hk\ell}$ (que es $1/d^*_{hk\ell}$). La relación vectorial entre los indices y la base de la red recíproca es $\overrightarrow{d^*_{hk\ell}} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + \ell\overrightarrow{c^*}$.

Indexación

Dos factores principales influyen en el grado de dificultad en indexar un difractograma de polvo:

- Conocimiento de la celda unidad - si los parámetros de la celda ya se conocen, es más fácil asignar indices $hk\ell$ a los picos.
- La simetría - la presencia de simetría cristalográfica y la correspondiente relación entre parámetros de la celda, limita el número distinto de valores de 2θ que las reflexiones pueden tener. Por ejemplo, en el sistema cúbico tenemos esta relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2}$$

y así los posibles valores de $d_{hk\ell}$ y sus correspondientes 2θ dependen de un solo parámetro de red en vez de seis parámetros distintos como es el caso para el sistema triclínico.

Como siempre, la calidad de los datos tiene que ser suficiente para permitir el análisis. Es importante no tener errores sistemáticos y es importante que la muestra sea pura.

Indexación – figuras de mérito

$$F_N = \frac{N}{N_{pos}} \times \frac{1}{\left|\overline{\Delta 2\theta}\right|} = \frac{N^2}{N_{pos} \sum_{i=1}^{N} \left|2\theta_i^{obs} - 2\theta_i^{calc}\right|}$$

N_{pos} es el número de reflexiones Bragg posible hasta la N_{esimo} pico observado. Normalmente, se da el F_N así:

$$F_N = (n\acute{u}mero)\left(\left|\overline{\Delta 2\theta}\right|, N_{pos}\right)$$

Para una indexación fiable, como mínimo $F_N \geq 10$, $\left|\overline{\Delta 2\theta}\right| < 0.02°$ y N_{pos} igual o un poco mayor a N.

$$M_{20} = \frac{1}{N_{pos}} \times \frac{Q_{20}}{2\left|\overline{\Delta Q}\right|} = \frac{10 Q_{20}}{N_{pos} \sum_{i=1}^{20} \left|Q_i^{obs} - Q_i^{calc}\right|}$$

$$Q = d^{*^2} = 1/d^2$$

No es fácil definir un umbral para M_{20}, cuanto mayor el M_{20}, más fiable la indexación, al igual que con el F_N.

Obtención de los factores de estructura

Para la resolución de una estructura o su refino, es necesario disponer de los módulos de los factores de estructura. Estos, o las intensidades $I_{hk\ell}$ asociadas con los puntos $hk\ell$ de la red recíproca, se derivan en la "descomposición del difractograma" o "deconvolución de los picos."

La difractograma entra sin restar el ruido de fondo, que se modeliza, y sin restar los efectos de $K\alpha_2$, que es parte del modelo también. El cálculo se basa en una expresión para la intensidad registrada en cada punto del difractograma. Aquí *i* es un punto y *k* indexa las reflexiones que solapan en el punto *i*:

$$Y_i = b_i + \sum_{k=1}^{m} I_k [y_k(x_k) + 0.5 y_k(x_k + \Delta x_k)]$$

Deconvolución de los picos

$$Y_i = b_i + \sum_{k=1}^{m} I_k [y_k(x_k) + 0.5 y_k(x_k + \Delta x_k)]$$

En la deconvolución de los picos (o “full pattern decomposition”, se modeliza el ruido de fondo, las formas de los picos y los parámetros de la red.

En el método propuesto por Pawley, las intensidades I_k son variables a derivar del cálculo.

En casos sin mucho solapamiento de picos y sin un número excesivo de picos (menos de aproximadamente 1000), la decomposición de Pawley funciona bien. En casos más complejos, se puede producir inestabilidad en el cálculo.

G. S. Pawley (1981). *J. Appl. Cryst.* 14, 357-361.

Deconvolución de los picos

$$Y_i = b_i + \sum_{k=1}^{m} I_k [y_k(x_k) + 0.5 y_k(x_k + \Delta x_k)]$$

El método de Le Bail parte de un reparto igual de intensidad entre todas las reflexiones *k* que solapan en un punto *i*. La intensidad I_k de una reflexión no es un parámetro del refino, sino se deriva entre ciclos de refino. En la decomposición de Le Bail, los variables son el fondo, las formas de los picos y los parámetros de la red. Así, el número de parámetros es independiente del número de reflexiones que aportan intensidad al difractograma.

A. Le Bail, H. Duroy & J. L. Fourquet (1988). *Mat. Res. Bull.* 23, 447-452.

Identificación y análisis de fases cristalinas

En un difractograma de polvo las posiciones de los picos, caracterizadas por su ángulo de dispersión 2θ, dependen de la forma y del tamaño de la celda unidad de la muestra (o de las celdas unidad si la muestra cuenta con más de una fase). Las intensidades dependen de la distribución de átomos en la celda unidad (o en las celdas unidad) y de la simetría de la fase o de las fases.

La distribución de intensidades y posiciones en el difractograma es una única "huella dactilar" de la sustancia que da lugar al difractograma. Pueden existir correspondencias por casualidad, pero en general la difracción es una característica única de la muestra.

Además, es fácil en términos informáticos, mantener una base de datos de las difractogramas, así para la identificación de una fase cristalina se hace mucho uso de bases de datos.

Bases de datos

Existen un número de bases de datos cristalográficos, la mayoría especializadas.
En cuanto a datos de difracción en polvo, el conjunto de bases de datos más completo es de la ICDD ("International Centre for Diffraction Data"), una organización científica sin fin de lucro. Sus bases de datos registran tanto los difractogramas como los datos estructurales, cuando estos están disponibles. Tiene una base de datos general y bases especializadas (por ejemplo de compuestos orgánicos).
http://www.icdd.com
Aquí una lista de bases de datos cristalográficos:
http://www.iucr.org/resources/data

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cualitativo:
Es posible llevar a cabo un análisis manual, si el subconjunto de la base de datos a considerar es relativamente pequeño.
En otros casos, un análisis automatizado por ordenador es rápido y eficaz. Normalmente se especifican (explicitamente o por defecto):

- Número de picos que tienen que corresponder en 2θ.
- El número de las reflexiones más fuertes de la base de datos que hay que emplear en las comparaciones.
- Tolerancia - la discrepancia máxima permitida entre el 2θ (o $d_{hk\ell}$ o d^* o equivalente) de la base de datos y el del difractograma experimental.

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cualitativo:

Al final del análisis es común realizar una comparación visual entre el difractograma experimental y el de la base de datos, que ha sido elegido como el de mayor correspondencia con el experimental. Es importante comprobar que:

- En el patron experimental no falte ningun pico que sale fuerte en la difractograma de la base de datos (a menos que exista un caso contundente por la presencia de la orientación preferida).
- Las intensidades relativas en los patrones modelo (de la base de datos) y experimental correspondan, por lo menos en términos generales.

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cualitativo:
Si en un análisis automático salen muchas correspondencias, es posible limitar los resultados imponiendo criterios relacionados con la composición química de la muestra.

Vease Pecharsky y Zavalij, Sección 4.4.2 para unos ejemplos de análisis cualitativo.

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cuantitativo:

Existen un número de métodos para realizar un análisis cuantitativo a base de difracción en polvo.

Dos de las técnicas más practicables y fiables son:

1) El método del patrón interno. Este método depende de la relación

$$\frac{I_{a,hk\ell}}{I_{b,(hk\ell)'}} = K\frac{X_a}{Y_b}$$

Se añade varias cantidades Y_b de la fase patrón *b* a la muestra, midiendo una reflexión de referencia *(hkℓ)'* y una reflexión *(hkℓ)* de la sustancia en prueba, *a.* La pendiente de la traza de esta ecuación es *K*. X_a, la fracción del desconocido *a* en la muestra, sale de esta ecuación.

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cuantitativo:

2) Refino por el método Rietveld. El refino Rietveld requiere un módelo correcto de la distribución de átomos en la estructura y su simetría. También hace falta datos de alta calidad.

El refino Rietveld para una muestra multifase produce factores de escala para cada fase presente, que son proporcionales al número de celdas unidad de cada fase presente en la muestra. Esta información se puede convertir fácilmente en las fracciones de masa, o molares.

Existen otros métodos de análisis cuantitativo, vease Pecharsky y Zavalij, Sección 4.4.3.

TEMA 6. Método de Rietveld. Fundamentos. Clases de parámetros. Figuras de mérito y calidad del refino. Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos moleculares orgánicos, inorgánicos, biológicos y macromoleculares.

TEMA 6. Método de Rietveld. Fundamentos. Clases de parámetros. Figuras de mérito y calidad del refino. Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos moleculares orgánicos, inorgánicos, biológicos y macromoleculares.

Vitalij K. Pecharsky y Peter Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. 2005. Springer. ISBN-13: 978-0-387-24247-0.

Jack D. Dunitz, X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, Cornell University Press, 1979. ISBN 0-8014-1115-7.

Método de Rietveld

El método de Rietveld es un método de refino de parámetros estructurales e instrumentales empleando datos de difracción de polvo. En el método de Rietveld, cada punto medido en el difractograma es un dato en el ajuste. Así se diferencia de los métodos en los que la intensidad integrada asociada con un punto de la red recíproca es el dato.

En un refino Rietveld, todos los parámetros estructurales e instrumentales entran en el modelo y este modelo se ajusta a todos los puntos del difractograma observado.

H. M. Rietveld (1967). *Acta Cryst.* 22, 151-152. *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.*

H. M. Rietveld (1969). *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.*

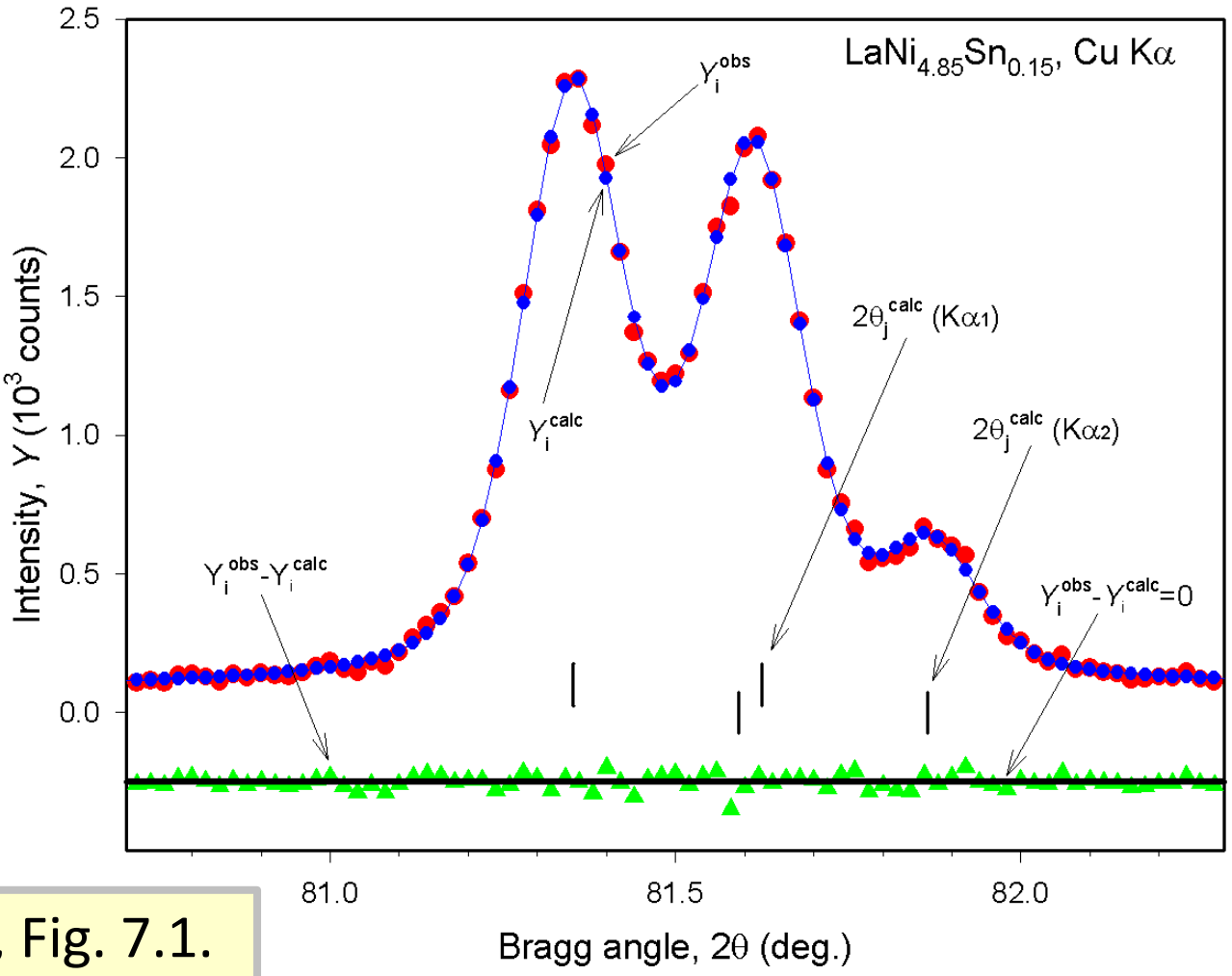
Método de Rietveld

Se llama también “refino al perfil entero” (“full profile refinement” o “full pattern refinement”).
El fondo, las formas de los picos y otros parámetros relevantes se tratan como elementos parameterizados del modelo. Los factores de estructura y las correspondientes intensidades se calculan a base de la estructura, de la misma manera que en la difracción de monocristal. En esto se diferencia de la deconvolución del difractograma según el método de Pawley, en el que la intensidad de una reflexión es un parámetro en el refino, y del método de Le Bail, en el cual las intensidades se derivan entre ciclos.
Para el refino Rietveld es necesario disponer de datos de calidad adecuada.

Método de Rietveld

Se modeliza la intensidad en cada punto del difractograma considerando todos los nodos *hkℓ* de la red recíproca que aportan intensidad al punto del difractograma.

Es importante emplear un modelo adecuado para las formas de los picos.



Pecharsky y Zavalij, Fig. 7.1.

Fundamentos

Para un difractograma con *n* puntos medidos, cada uno con intensidad Y^{obs} queremos reproducir los datos con Y^{calc}, es decir con datos modelo:

$$Y_1^{calc} = kY_1^{obs}$$
$$Y_2^{calc} = kY_2^{obs}$$
$$\dots$$
$$Y_n^{calc} = kY_n^{obs}$$

Tenemos que minimizar:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - Y_i^{calc}\right)^2$$

Fundamentos

Para minimizar:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - Y_i^{calc}\right)^2$$

expandimos Y_i^{calc} en términos de todas las reflexiones *hkℓ* que aportan intensidad al punto *i*:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - \left[b_i + K \sum_{j=1}^{m} I_j y_j\left(x_j\right) \right] \right)^2$$

Esta ecuación vale si solo hay una longitud de onda (si no hay $K\alpha_2$).

b_i es el fondo en punto *i*; *K* es el factor de escala para la fase; *m* es el número de reflexiones Bragg que aportan intensidad al punto *i*; I_j es la intensidad integrada de la reflexión Bragg *j*; $y_j(x_j)$ es la función de forma de pico; $x_j = 2\theta_j^{calc} - 2\theta_i$.

Fundamentos

Si la radiación $K\alpha_2$ esta presente:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - \left[b_i + K \sum_{j=1}^{m} I_j \left\{ y_j(x_j) + 0.5 y_j(x_j + \Delta x_j) \right\} \right] \right)^2$$

El factor 0.5 es la intensidad relativa de $K\alpha_2$, y Δx_j es la diferencia entre las posiciones de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$.

En estas ecuaciones se puede apreciar la importancia de minimizar el fondo experimental. El fondo, b_i, no aporta información estructural y si es grande la minimización de la función Φ llega a depender demasiado en la modelización del fondo. Cabe la posibilidad de que resulte imposible modelizar la estructura.

Fundamentos

Si hay mas de una fase y solo una longitud de onda, minimizamos:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - \left[b_i + \sum_{\ell=1}^{p} K_\ell \sum_{j=1}^{m} I_{\ell,j} y_{\ell,j}\left(x_{\ell,j}\right) \right] \right)^2$$

Si hay mas de una fase y $K\alpha_2$ esta presente, minimizamos:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - \left[b_i + \sum_{\ell=1}^{p} K_\ell \sum_{j=1}^{m} I_{\ell,j} \left\{ y_{\ell,j}\left(x_{\ell,j}\right) + 0.5 y_{\ell,j}\left(x_{\ell,j} + \Delta x_{\ell,j}\right) \right\} \right] \right)^2$$

En estas expresiones, hay *p* fases, ℓ indexa la fase.
Con la suposición de que los datos sufran solo errores estadísticos:

$$w_i = \left[Y_i^{obs} \right]^{-1} \quad \left[o\ w_i = \ 1/\sigma^2\left(Y_i^{obs}\right) \right]$$

calculado normalmente
sin restar el fondo

Clases de parámetros

A diferencia de los refinos típicos de los análisis estructurales por difracción de monocristal, en el refino Rietveld estamos empleando los datos nativos, no reducidos, y modelizamos todos los efectos experimentales y estructurales que aportan a las intensidades de todos los puntos del difractograma.

N.b., el orden en el que entran los diversos parámetros en el refino es importante. Vease el capítulo de R. A. Young o el libro de Pecharsky y Zavalij.

R. A. Young, *Introduction to the Rietveld Method,* en R. A. Young, Ed., *The Rietveld Method,* Oxford University Press, 1993.
Pecharsky y Zavalij, Table 7.1.

Clases de parámetros

- Fondo, según los varios modelos ya expuestos.
- Desplazamiento de la muestra, corrección del punto cero del aparato.
- Parámetros de las formas de los picos, según los modelos ya expuestos. Los parámetros en particular dependen del modelo empleado. Pueden incluir, por ejemplo, el FWHM (ancho total a mitad del máximo), o el parámetro de asimetría.
- Parámetros de la red, es decir las dimensiones de la celda unitaria para cada fase.
- Según necesidad: Orientación preferida, absorción, extinción, porosidad de la muestra.
- Factores de escala para las fases presentes.
- Coordenadas cristalográficas fraccionarias para los átomos de la estructura, un conjunto de coordenadas para cada fase que se esta refinando.
- Parámetros de población de los lugares en la estructura, caso de ocupancia parcial de átomos.
- Parámetros de desplazamiento atómico para los átomos en la estructura.

No todos los parámetros figuran como variables en todos los refinos. Según circumstancias se refinan unos u otros, la decisión del usuario al respecto depende de la calidad de los datos y la finalidad del análisis.

Figuras de mérito y calidad del refino

Estas figuras de mérito sirven para evaluar la calidad del refino Rietveld. También sirven (todas menos R_B) para evaluar la deconvolución del difractograma entero según los métodos de Pawley y de Le Bail. Los principales son:

Factor residual del perfil, R_p;

Factor residual ponderado del perfil, R_{wp};

Residuo de perfil esperado, R_{exp};

Calidad del ajuste ("goodness of fit"), χ^2;

Factor residual Bragg, R_B;

Definición de la terminología: *n* = número de puntos medidos en el difractograma; *m* = número de reflexiones Bragg independientes; *p* = número de parámetros independientes en el refino; Y_i^{obs}, Y_i^{calc} = intensidades observada y calculada del punto *i* del difractograma; I_j^{obs}, I_j^{calc} = intensidades *obs* y *calc* de una reflexión Bragg, *w* = factor de peso del punto *i* en el refino.

sigue

Figuras de mérito y calidad del refino

Para los factores R_p, R_{wp} y R_B, residuos más pequeños representan mejores ajustes, es decir mejor acuerdo entre datos observados y datos modelo.

Factor residual del perfil, R_p:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left| Y_i^{obs} - Y_i^{calc} \right|}{\sum_{i=1}^{n} Y_i^{obs}} \times 100\%$$

Factor residual ponderado del perfil, R_{wp}:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - Y_i^{calc} \right)^2}{\sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} \right)^2} \right]^{1/2} \times 100\%$$

sigue

Figuras de mérito y calidad del refino

Residuo de perfil esperado, R_{exp}; un valor pequeño en principio significa que los datos son buenos:

$$R_{exp} = \left[\frac{n-p}{\sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs}\right)^2}\right]^{1/2} \times 100\%$$

Calidad del ajuste ("goodness of fit"), χ^2:

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right]^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \left(Y_i^{obs} - Y_i^{calc}\right)^2}{n-p}$$

El valor ideal de χ^2 es 1.0, pero este resultado no suele producirse en la práctica.

sigue

Figuras de mérito y calidad del refino

Factor residual Bragg, R_B:

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^{m} \left| I_j^{obs} - I_j^{calc} \right|}{\sum_{j=1}^{m} I_j^{obs}} \times 100\%$$

Existen otros indicadores de la calidad de un refino. Por ejemplo, la estadística Durbin-Watson es capaz de desvelar correlaciones secuenciales (es decir, correlaciones entre puntos sucesivos del difractograma) en los resultados de un refino. Vease:

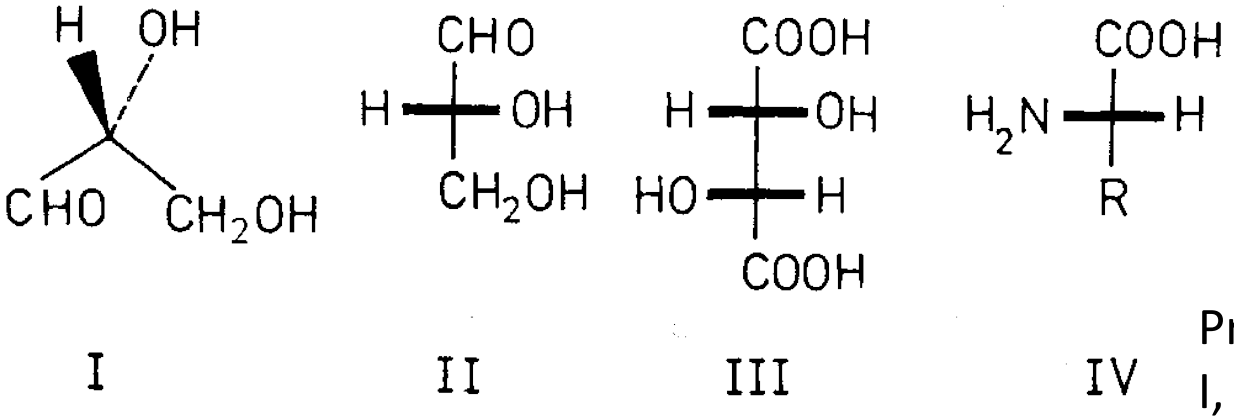
M. Sakata y M. J. Cooper (1979). *J. Appl. Cryst.* 12, 554-563.

R. J. Hill y H. D. Flack (1987). *J. Appl. Cryst.* 20, 356-361.

Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos moleculares orgánicos, inorgánicos, biológicos y macromoleculares

Algunos autores atribuyen hasta casí 30 Premios Nobeles ortogados por descubrimientos relacionados con la difracción.
http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_10_1.html
http://www.iucr.org/people/nobel-prize
Los descubrimientos han tenido importancia en la química, en la biología, la bioquímica, la física y en la ciencia de materiales.

Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos moleculares orgánicos, inorgánicos, biológicos y macromoleculares



I II III IV

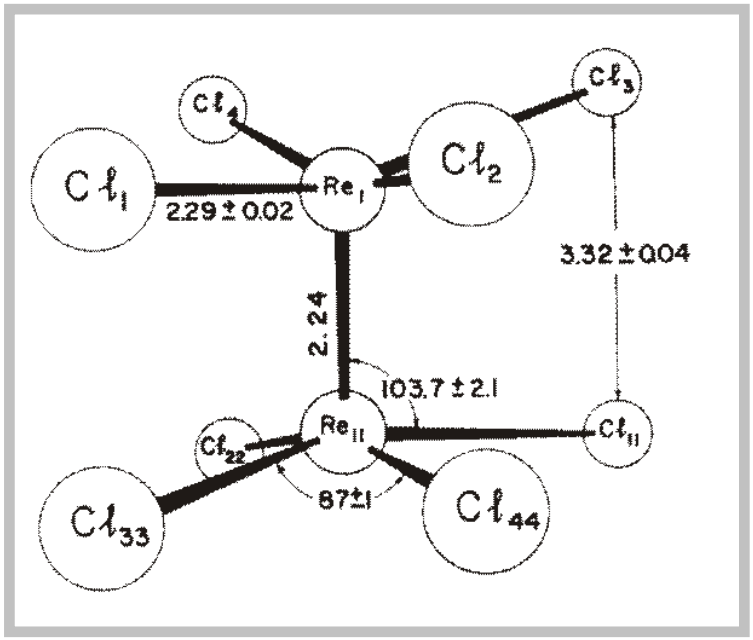
Dunitz, pág. 130.

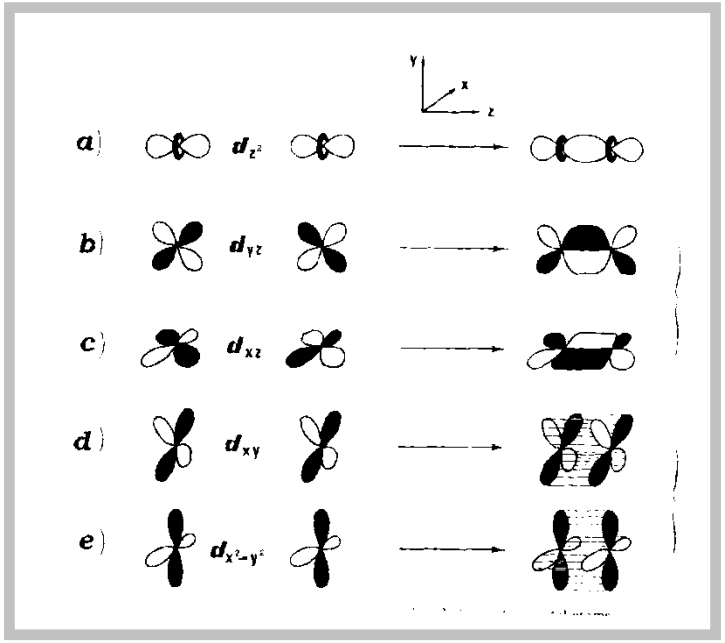
Proyecciones Fischer
I, II: (+)-gliceraldehida
III: (+)-ácido tartárico
IV: aminoácidos naturales

J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, Nature (1951), 168, 271-272. El análisis de la estructura del tartrato de sodio y rubidio demostró por primera vez que el enantiomero correcto es el de los dibujos.

Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos …, inorgánicos, biológicos y macromoleculares

Descubrimiento del enlace cuádruple - $K_2[Re_2Cl_8]$. F. A. Cotton, *et al.* (1964). *Science* 145, 1305-1307.





El análisis por difracción de monocristal desveló una estructura eclipsada, que implicaba el solapamiento de los orbitales *d* con cuatro componentes del enlace entre los dos átomos de renio. Llenando los orbitales con los 8 electrones *d* disponibles, el análisis condujo a la conclusión de que hay un enlace cuádruple entre los dos átomos de Re.

Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos moleculares orgánicos, inorgánicos, biológicos y macromoleculares

En rojo: Premio Nobel de la Química, 2009, "por sus estudios de la estructura y funciones del ribosoma:"

Ban N, Nissen P, Hansen J, Moore P, Steitz T (2000). *The complete atomic structure of the large ribosomal subunit at 2.4 Å resolution. Science* **289** (5481): 905–20. doi:10.1126/science.289.5481.905

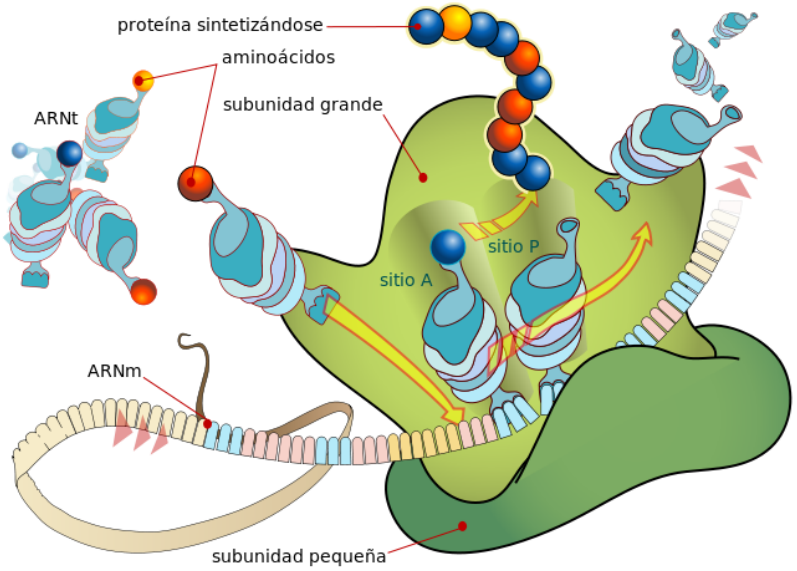
Schluenzen F, Tocilj A, Zarivach R, Harms J, Gluehmann M, Janell D, Bashan A, Bartels H, Agmon I, Franceschi F, Yonath A (2000). *Structure of functionally activated small ribosomal subunit at 3.3 Å resolution. Cell* **102** (5): 615–23. doi:10.1016/S0092-8674(00)00084-2

Wimberly BT, Brodersen DE, Clemons WM Jr, Morgan-Warren RJ, Carter AP, Vonrhein C, Hartsch T, Ramakrishnan V (September 2000). Structure of the 30S ribosomal subunit. Nature **407** (6802): 327–39. doi:10.1038/35030006

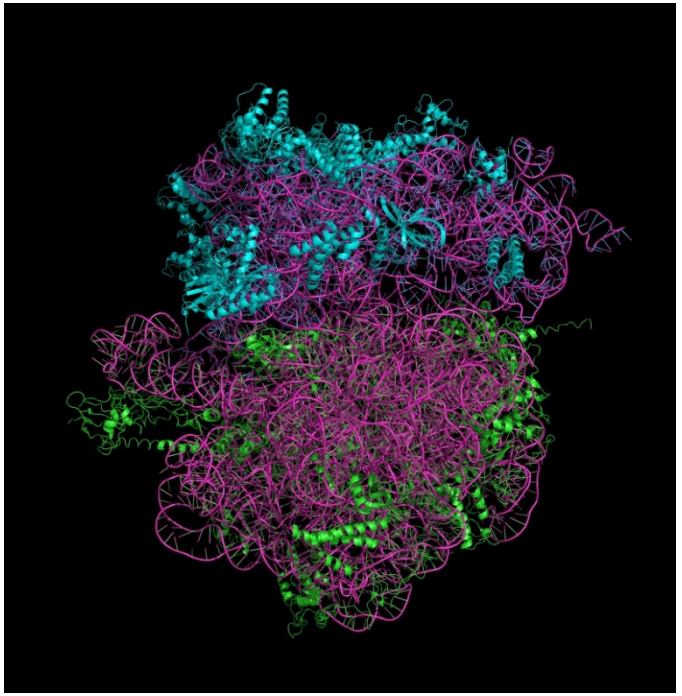
Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos moleculares orgánicos, inorgánicos, biológicos …

El ribosoma es un complejo macromolecular, compuesto de proteínas y de ácido ribonucleico (ARN) y cuya función es la síntesis de proteínas. Su estructura fue desvelada en una serie de estudios por difracción de rayos X.

http://www.madrimasd.org/blogs/microbiologia/2009/10/09/126274



Wikipedia

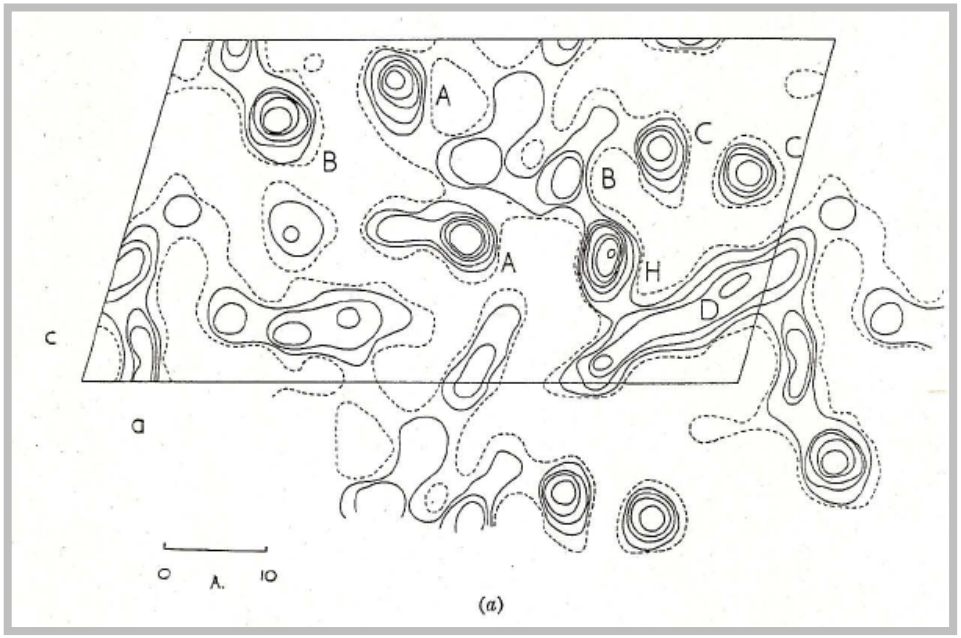


Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos … macromoleculares

662 NATURE March 8, 1958 Vol. 181

A THREE-DIMENSIONAL MODEL OF THE MYOGLOBIN MOLECULE OBTAINED BY X-RAY ANALYSIS

By Drs. J. C. KENDREW, G. BODO, H. M. DINTZIS, R. G. PARRISH and H. WYCKOFF
Medical Research Council Unit for Molecular Biology, Cavendish Laboratory, Cambridge
AND
D. C. PHILLIPS
Davy Faraday Laboratory, The Royal Institution, London



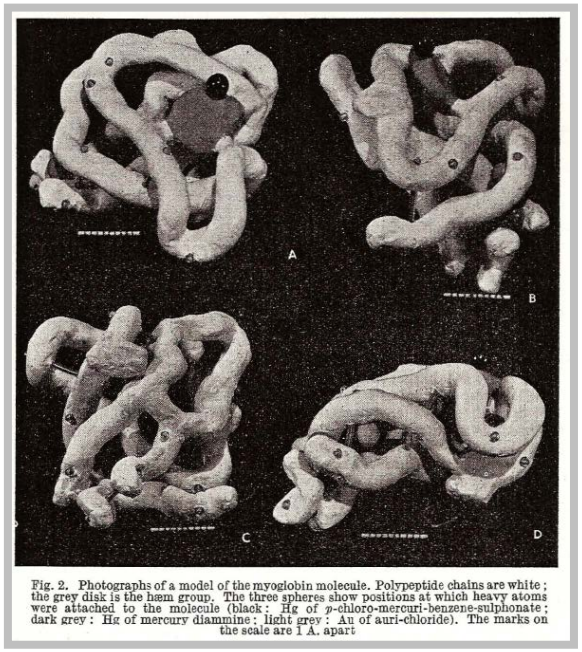


Fig. 2. Photographs of a model of the myoglobin molecule. Polypeptide chains are white; the grey disk is the hæm group. The three spheres show positions at which heavy atoms were attached to the molecule (black: Hg of *p*-chloro-mercuri-benzene-sulphonate; dark grey: Hg of mercury diammine; light grey: Au of auri-chloride). The marks on the scale are 1 A. apart

Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos … macromoleculares

Nature **206**, 757-761 (22 May 1965); doi:10.1038/206757a0

Structure of hen egg-white lysozyme--a three-dimensional Fourier synthesis at 2 A. resolution

By Blake, C. C. F.; Koenig, D. F.; Mair, G. A.; North, A. C. T.; Phillips, D. C.; Sarma, V. R.

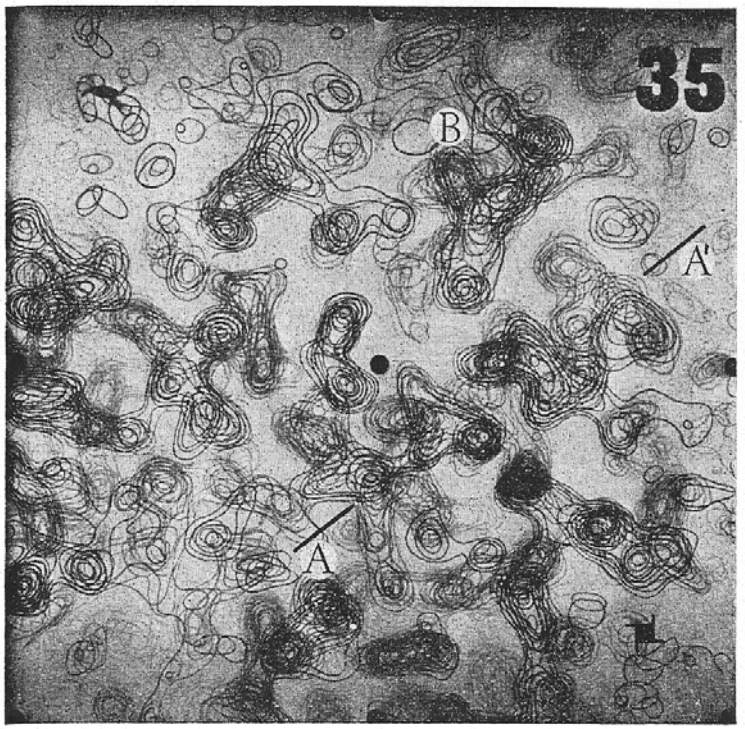


Fig. 3. Sections $Z = 35—44/60$ of the 2 Å resolution electron density map. Contours at intervals of 0·25 eÅ^{-3}. AA' shows the course of a length of α-helix lying in the plane of the sections. B indicates a length of helix more nearly normal to the sections

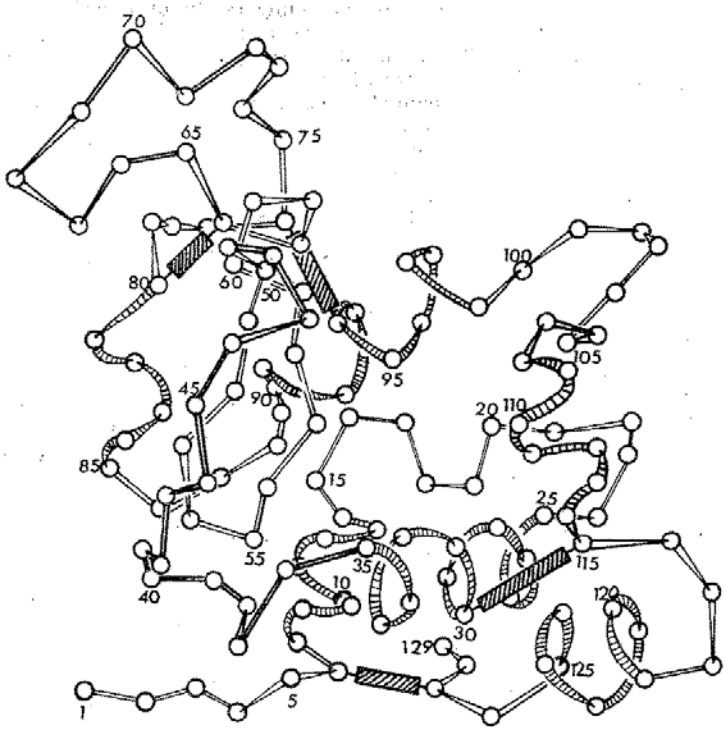
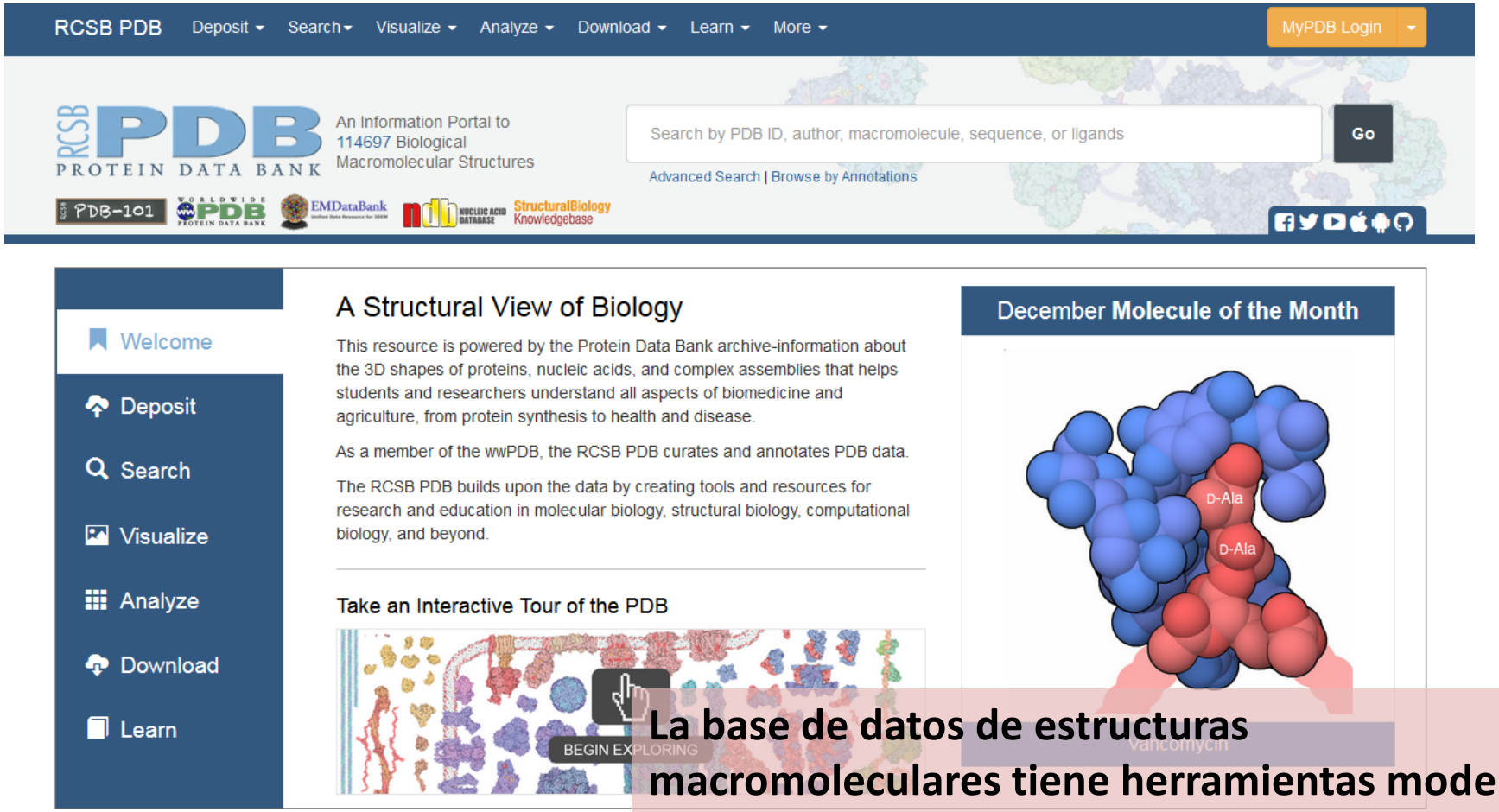


Fig. 5. Schematic drawing of the main chain conformation (by W. L. Bragg)

Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos … macromoleculares

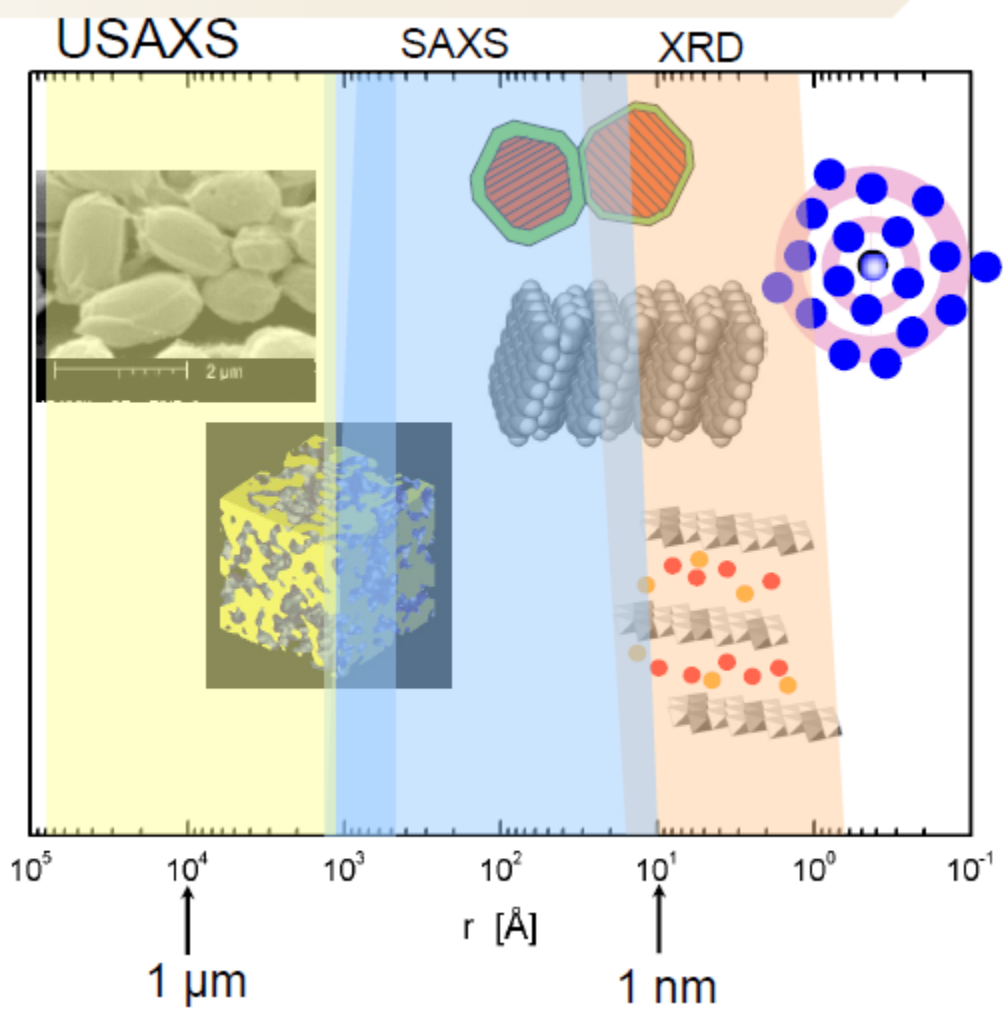


La base de datos de estructuras macromoleculares tiene herramientas modernas informáticas, esta libremente disponible a todo el mundo y esta creciendo rapidamente.

TEMA 7. Aplicación de técnicas de dispersión al estudio y caracterización de materiales sólidos y líquidos. Técnicas reflectométricas: reflectividad de rayos X. Herramientas informáticas de adquisición y procesado de datos de difracción, dispersión y reflectividad de rayos X.

TEMA 7. Aplicación de técnicas de dispersión al estudio y caracterización de materiales sólidos y líquidos. Técnicas reflectométricas: reflectividad de rayos X. Herramientas informáticas de adquisición y procesado de datos de difracción, dispersión y reflectividad de rayos X.

Aplicación de técnicas de dispersión al estudio y caracterización de materiales sólidos y líquidos

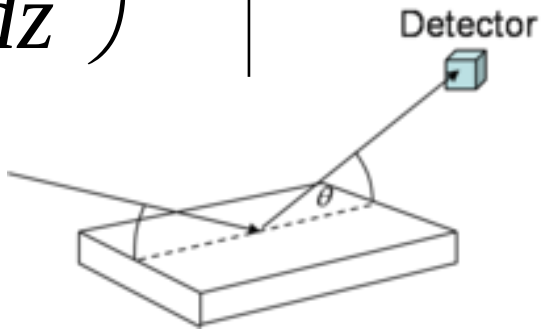


Christopher J. Tassone, Introduction to Synchrotron Scattering Techniques, Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, Materials Science Division. http://www-ssrl.slac.stanford.edu/conferences/workshops/sxst2014/documents/tassone_christopher_introduction_06032014

Técnicas reflectométricas: reflectividad de rayos X

Inglés: https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_reflectivity
Portugués: https://pt.wikipedia.org/wiki/Refletividade_de_raios_X

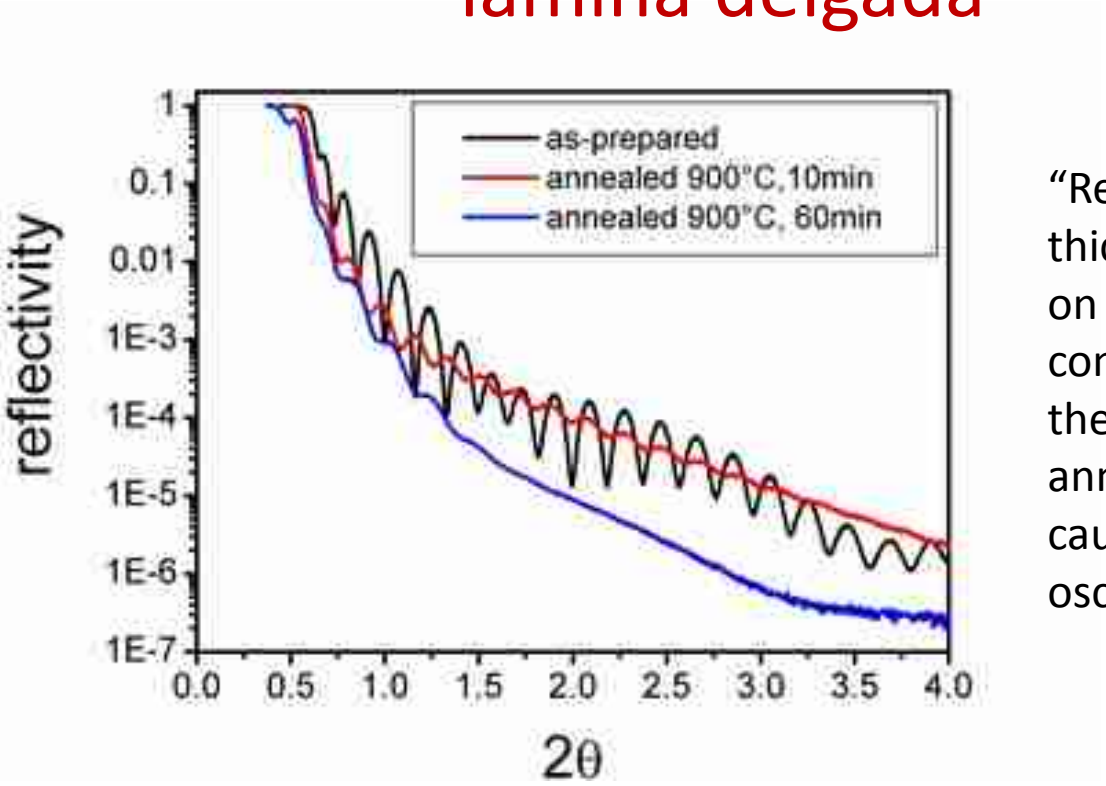
$$R(Q)/R_F(Q) = \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iQz} \left(\frac{d\rho_e}{dz} \right) dz \right|^2$$



R(Q) es la reflectividad, $R_F(Q)$ es la reflectividad Fresnel (teórica, a base de las "condiciones de Fresnel"), $Q = 4\pi sen(\theta)/\lambda$, λ es la longitud de onda, ρ_e es la densidad electrónica, ρ_∞ es la densidad profunda y θ es el ángulo de incidencia del haz. Esta formula normalmente se usa para comparar la densidad calculada a partir de un modelo parametrizado, con la densidad medida, variando los parámetros del modelo para conseguir un ajuste adecuado.

Técnicas reflectométricas: reflectividad de rayos X

lamina delgada

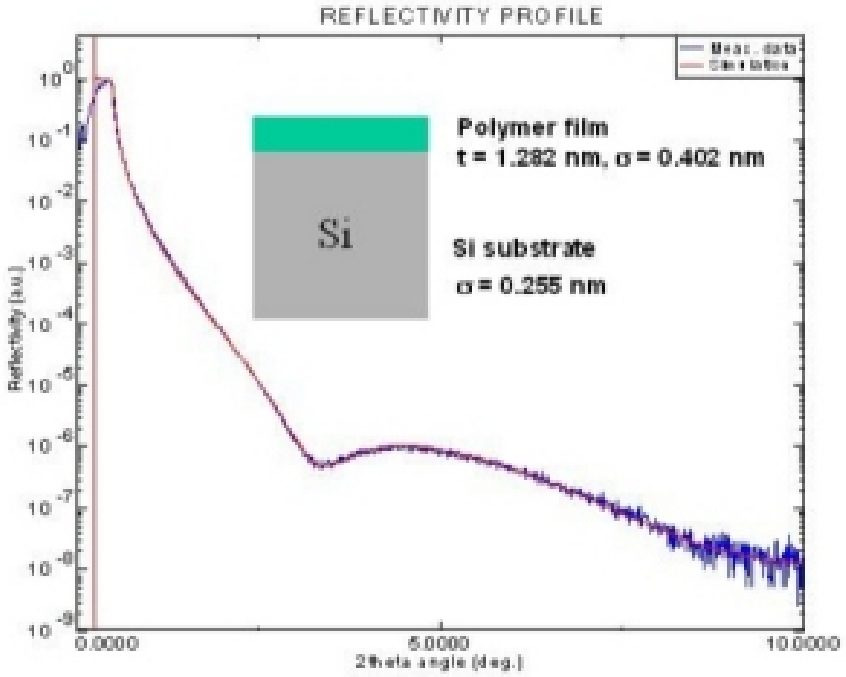


“Reflectivity of a 50nm thick sputtered Ge layer on a Si (100) wafer. A concentration profile at the Ge-Si interface after annealing at 900°C causes a damping of the oscillations.”

"Diffusion processes and reactions in thin multilayers play an important role in technological applications. By X-ray reflectometry concentration profiles on a nanometer scale can be determined. Current research activities involve the evaluation of measured data by fitting with simulation routines."
http://www.is.mpg.de/146467/02_Research_activities

Técnicas reflectométricas: reflectividad de rayos X

capas depositadas sobre superficies



"Se puede caracterizar el grosor, la densidad y la rugosidad de capas sencillas o multicapas sobre obleas semiconductores.
El análisis de reflectividad de rayos X se puede realizar con materiales tanto cristalinos como amorfos."

"Used to determine thickness, density and roughness for single and multilayer stacks on semiconductor wafers, XRR analysis can be performed on both crystalline and amorphous materials."
http://www.rigaku.com/en/applications/xray_reflectometry

Técnicas reflectométricas: reflectividad de rayos X

revisiones recientes (no exhaustiva)

Structural Investigations of Self-Assembled Monolayers for Organic Electronics: Results from X-ray Reflectivity, By Khassanov, Artoem; Steinrueck, Hans-Georg; Schmaltz, Thomas; Magerl, Andreas; Halik, Marcus
From Accounts of Chemical Research (2015), 48(7), 1901-1908.
DOI:10.1021/acs.accounts.5b00022

Reflectivity at liquid interfaces, By Murphy, Bridget M.
Edited By: Seeck, Oliver H.; Murphy, Bridget M
From X-Ray Diffraction (2015), 229-253.
DOI:10.1201/b15674-10

Multilayering of Surfactant Systems at the Air-Dilute Aqueous Solution Interface, By Thomas, Robert K.; Penfold, Jeffrey
From Langmuir (2015), 31(27), 7440-7456.
DOI:10.1021/la504952k

Hydration layer structure at solid-water interfaces, By Fenter, Paul; Lee, Sang Soo
From MRS Bulletin (2014), 39(12), 1056-1061.
DOI:10.1557/mrs.2014.252

Técnicas reflectométricas: reflectividad de rayos X

revisiones recientes (no exhaustiva)

Structure-property correlations of inorganic nanomateriats by different X-ray retated techniques, By Biswas, Kanishka
From Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds (2014), 45, 117-140. DOI:10.1039/9781782621485-00117

SLDMOL: A tool for the structural characterization of thermally disordered membrane proteins, By Curtis, Joseph E.; Zhang, Hailiang; Nanda, Hirsh
From Computer Physics Communications (2014), 185(11), 3010-3015.
DOI:10.1016/j.cpc.2014.07.006

The problem and the improvement on X-ray reflectivity analysis
By Fujii, Yoshikazu, From X-sen Bunseki no Shinpo (2012), 43, 103-126. Language: Japanese, Database: CAPLUS

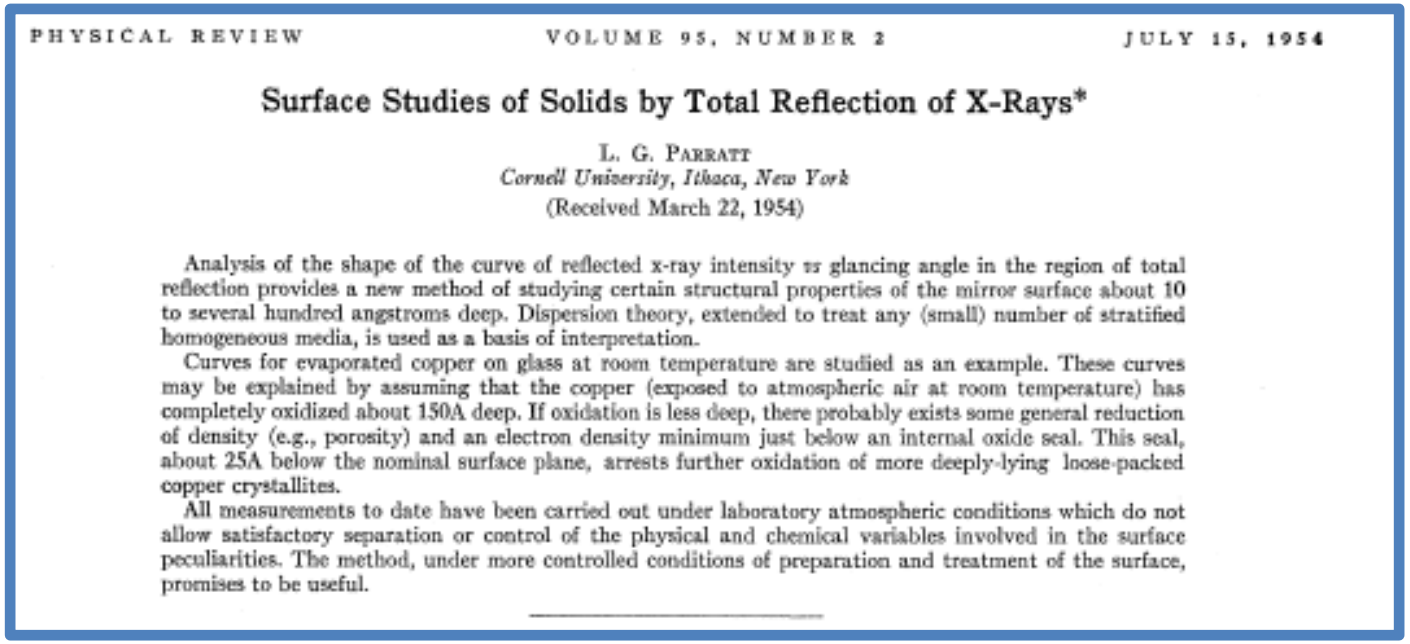
Configuration of membrane-bound proteins by x-ray reflectivity
By Chen, Chiu-Hao; Malkova, Sarka; Cho, Wonhwa; Schlossman, Mark L.
From Journal of Applied Physics (2011), 110(10), 102215/1-102215/4.
DOI:10.1063/1.3661985

Técnicas reflectométricas: reflectividad de rayos X

revisiones recientes (no exhaustiva)

From interfacial water to macroscopic observables: a review, By Striolo, Alberto From Adsorption Science & Technology (2011), 29(3), 211-258. Language: English, Database: CAPLUS, DOI:10.1260/0263-6174.29.3.211

No reciente: Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays, L. G. Parratt, Phys. Rev. (1954), 95, 359-369.



PHYSICAL REVIEW VOLUME 95, NUMBER 2 JULY 15, 1954

Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*

L. G. PARRATT
Cornell University, Ithaca, New York

(Received March 22, 1954)

Analysis of the shape of the curve of reflected x-ray intensity *vs* glancing angle in the region of total reflection provides a new method of studying certain structural properties of the mirror surface about 10 to several hundred angstroms deep. Dispersion theory, extended to treat any (small) number of stratified homogeneous media, is used as a basis of interpretation.

Curves for evaporated copper on glass at room temperature are studied as an example. These curves may be explained by assuming that the copper (exposed to atmospheric air at room temperature) has completely oxidized about 150A deep. If oxidation is less deep, there probably exists some general reduction of density (e.g., porosity) and an electron density minimum just below an internal oxide seal. This seal, about 25A below the nominal surface plane, arrests further oxidation of more deeply-lying loose-packed copper crystallites.

All measurements to date have been carried out under laboratory atmospheric conditions which do not allow satisfactory separation or control of the physical and chemical variables involved in the surface peculiarities. The method, under more controlled conditions of preparation and treatment of the surface, promises to be useful.

Herramientas informáticas de adquisición y procesado de datos de difracción, dispersión y reflectividad de rayos X.

Existe un ámplio número de programas para procesar datos de difracción de rayos X, tanto en monocristal como en polvo.

http://www.ccp14.ac.uk
http://www.iucr.org/resources/other-directories/software
(listado de software, pero mucho de lo que aparece aquí ya esta anticuado)

Rietveld:
LHPM-Rietica:
ftp://ftp.ansto.gov.au/pub/physics/neutron/rietveld/Rietica_LHPM95/
GSAS: http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/
GSAS-2: https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS
FullProf: https://www.ill.eu/sites/fullprof/
Jana2006: http://jana.fzu.cz/

Herramientas informáticas de adquisición y procesado de datos de difracción, dispersión y reflectividad de rayos X.

http://www.ccp14.ac.uk
http://www.iucr.org/resources/other-directories/software
(listado de software, pero mucho de lo que aparece aquí ya esta anticuado)

Monocristal:
Shelx: http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/
Platon: http://www.cryst.chem.uu.nl/spek/platon/
Platon for Windows: http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/platon/
WinGX: http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/wingx/
Crystals: http://www.xtl.ox.ac.uk/crystals.1.html
Jana2006: http://jana.fzu.cz/
Olex2: http://www.olexsys.org/
Visualización: CrystalMaker http://crystalmaker.com/singlecrystal/
Visualización: Diamond http://www.crystalimpact.com/diamond/
Cambridge Crystallographic Data Centre (Mercury): http://www.ccdc.cam.ac.uk/

Herramientas informáticas de adquisición y procesado de datos de difracción, dispersión y reflectividad de rayos X.

Macromolecular:
Proyecto Phenix: http://www.phenix-online.org/
Neutrones: http://mnc.ornl.gov/
Visualización: https://en.wikipedia.org/wiki/Software_for_protein_structure_visualization
(con referencias a Jmol, PyMOL, RasMol, Chimera y otros)
Visualización de densidad electrónica: Coot
http://www2.mrc-lmb.cam.ac.uk/Personal/pemsley/coot/

Polvo:
Jana2006: http://jana.fzu.cz/
GSAS: http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/
GSAS-2: https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS
FullProf: https://www.ill.eu/sites/fullprof/
Rietica
(Indexación) TREOR, DICVOL, ITO:
http://www.iucr.org/resources/other-directories/software/ccp14
EXPO: http://wwwba.ic.cnr.it/content/expo

Herramientas informáticas de adquisición y procesado de datos de difracción, dispersión y reflectividad de rayos X.

Polvo:
En cuanto a la adquisición de datos y procesado preliminar, los fabricantes de difractómetros tienen productos que venden o suministran con su hardware.
Fabricantes:
Directorio de fabricantes: http://www.iucr.org/resources/other-directories/suppliers
http://www.panalytical.com/Xray-diffractometers.htm
https://www.bruker.com/
http://www.rigaku.com/en
https://www.stoe.com/
https://www.gemeasurement.com/inspection-and-non-destructive-testing

Reflectométría:
http://www.reflectometry.net/reflect.htm#Analysis
http://www.reflectometry.net/refprog.htm

Herramientas informáticas de adquisición y procesado de datos de difracción, dispersión y reflectividad de rayos X.

Bases de datos:
Cambridge Crystallographic Data Centre: http://www.ccdc.cam.ac.uk/
Crystallography Open Database: http://www.crystallography.net/
Protein Data Bank: http://www.rcsb.org/
International Centre for Diffraction Data (Powder Diffraction File, PDF): http://www.icdd.com/
Inorganic Crystal Structure Database: https://www.fiz-karlsruhe.de/de/leistungen/kristallographie/icsd.html
Minerales: http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php
Zeolitas: http://www.iza-structure.org/databases/

Herramientas informáticas de adquisición y procesado de datos de difracción, dispersión y reflectividad de rayos X.

Comprobación de los resultados de un análisis por métodos de difracción (validation):
CheckCIF: http://checkcif.iucr.org/
EnCIFer: http://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/freeservices/encifer/
Para estructuras macromoleculares (MolProbity y otros):
http://www.rcsb.org/pdb/static.do?p=software/software_links/analysis_and_verification.html

TEMA 8. Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos. Mantenimiento del equipamiento específico en un laboratorio de rayos X: generadores, recirculadores, dispositivos ópticos, goniómetros y detectores.

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

Un difractómetro es un aparato que mide la difracción. Es costumbre entre los difraccionists, distinguir entre difractometría, que mide la difracción con un contador, y fotografía, que emplea métodos fotográficos.
Existe un amplio rango de grados de complejidad y de sofisticación en los difractómetros. Su diseño varía según la función que tiene que desarrollar.

En el análisis estructural la mayoría de los difractómetros de monocristal actuales tienen diseños que son variantes del "difractómetro de cuatro círculos," inventado en los años 1950.

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos

Los componentes principales del difractómetro de rayos X de monocristal son:

- Fuente de rayos X.
- Goniómetro de tres o cuatro rotaciones.
- Detector de rayos X, en la actualidad el más común es un detector de área (CCD, placa de imagen, CMOS, multihilo).
- Sistema informático para el manejo del aparato y la captura y el procesado de los datos. Aunque tiene un cierto grado de automatización, la intervención frecuente del operario es imperativo para optimizar la eficiencia de las medidas y la calidad de los datos.
- Sistema óptico para registrar la forma y el tamaño de la muestra, por ejemplo para uso en correcciones de absorción.
- Sistema de protección radiológica.

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

- Fuente de rayos X.
  - Las fuentes en uso común son tubos convencionales, fuentes de ánodo rotatorio y fuentes microfocus.
  - Las radiaciones más comunes en laboratorios de servicio y de análisis químico con las de Cu y de Mo.

Table 1.1. Target Materials and Associated Constants

	Cr	Fe	Cu	Mo
Z	24	26	29	42
α_1, Å	2.2896	1.9360	1.5405	0.70926
α_2, Å	2.2935	1.9399	1.5443	0.71354
$\bar{\alpha}$,* Å	2.2909	1.9373	1.5418	0.71069
β_1, Å	2.0848	1.7565	1.3922	0.63225
β, filt.	V, 0.4 mil†	Mn, 0.4 mil	Ni, 0.6 mil	Nb, 3 mils
α, filt.	Ti	Cr	Co	Y
Resolution, Å	1.15	0.95	0.75	0.35
Critical potential, kV	5.99	7.11	8.98	20.0
Operating conditions, kV:	30–40	35–45	35–45	50–55
half- or full-wave-rectified, mA	10	10	20	20
constant potential, mA	7	7	14	14

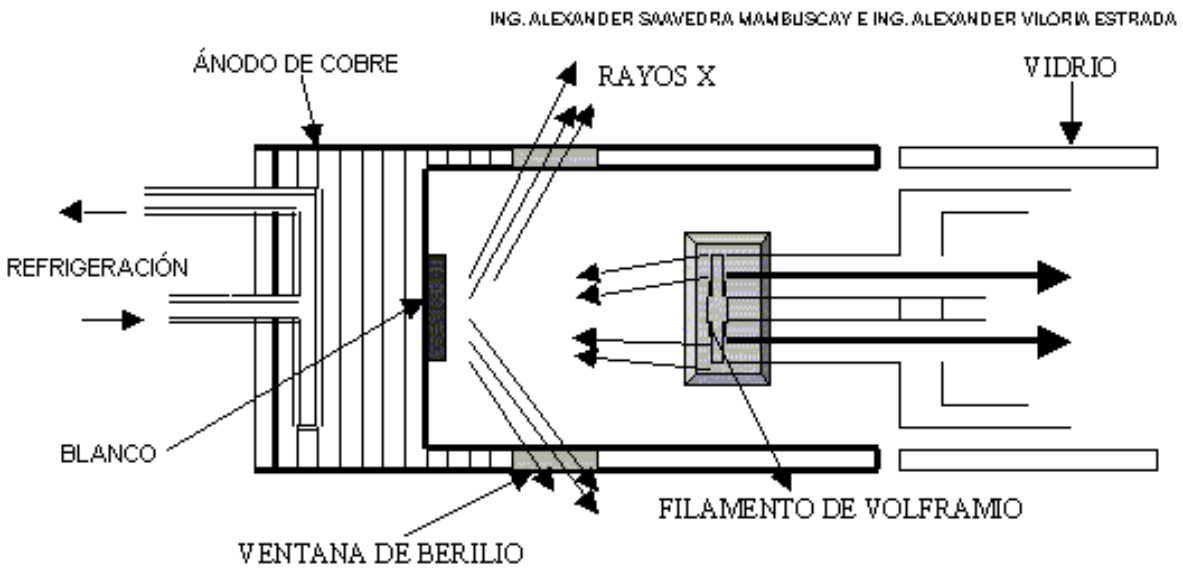
* $\bar{\alpha}$ is the intensity-weighted average of α_1 and α_2 and is the figure usually used for the wavelength when the two lines are not resolved.

† 1 mil = 0.001 inch = 0.025 mm.

Producción de Rayos X

http://www.angelfire.com/mi3/mambuscay/Art6.htm

bis

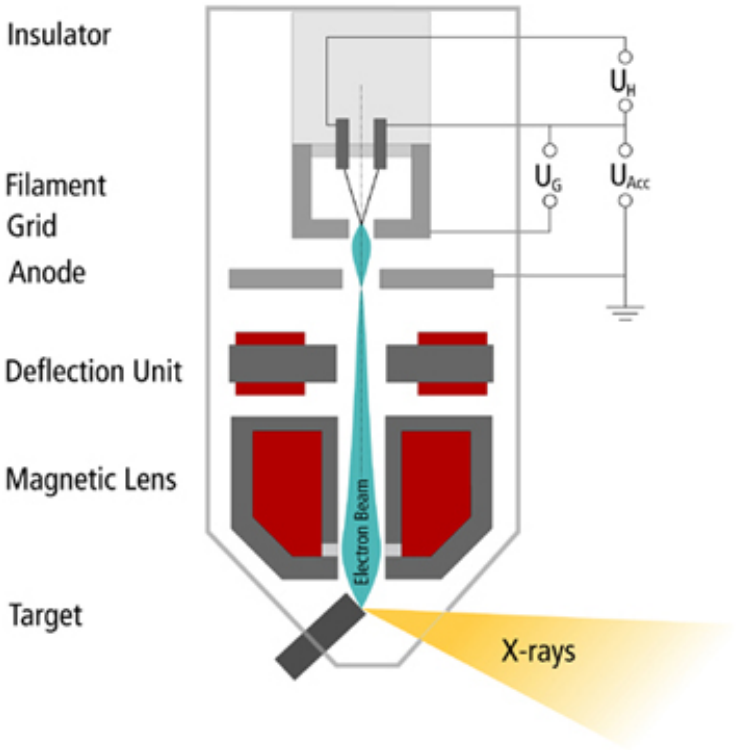


"Los rayos X para la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 y 0.25 nm (0.5 y 2.5 Å). Para producir rayos X para propósitos de difracción es necesario un voltaje de uno 35 KV y se suministra entre un cátodo y un metal diana anódico ambos mantenido en vacío como se presenta en la figura 1. Cuando el filamento de Wolframio del cátodo se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacio por la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, por consiguiente ganando energía cinética. Cuando los electrones golpean la lámina de metal se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (cerca del 98%) se convierte en calor, por tanto, la muestra tiene que enfriarse externamente."

Producción de Rayos X

bis

microfuente, o fuente microfocus



Con la fuente microfocus, el principio de generación de rayos X es el mismo, pero el chorro de electrones pasa por un área donde es focalizado. Así, con un gasto energético menor, tenemos un haz más concentrado.
El tamaño del haz también es más pequeño.

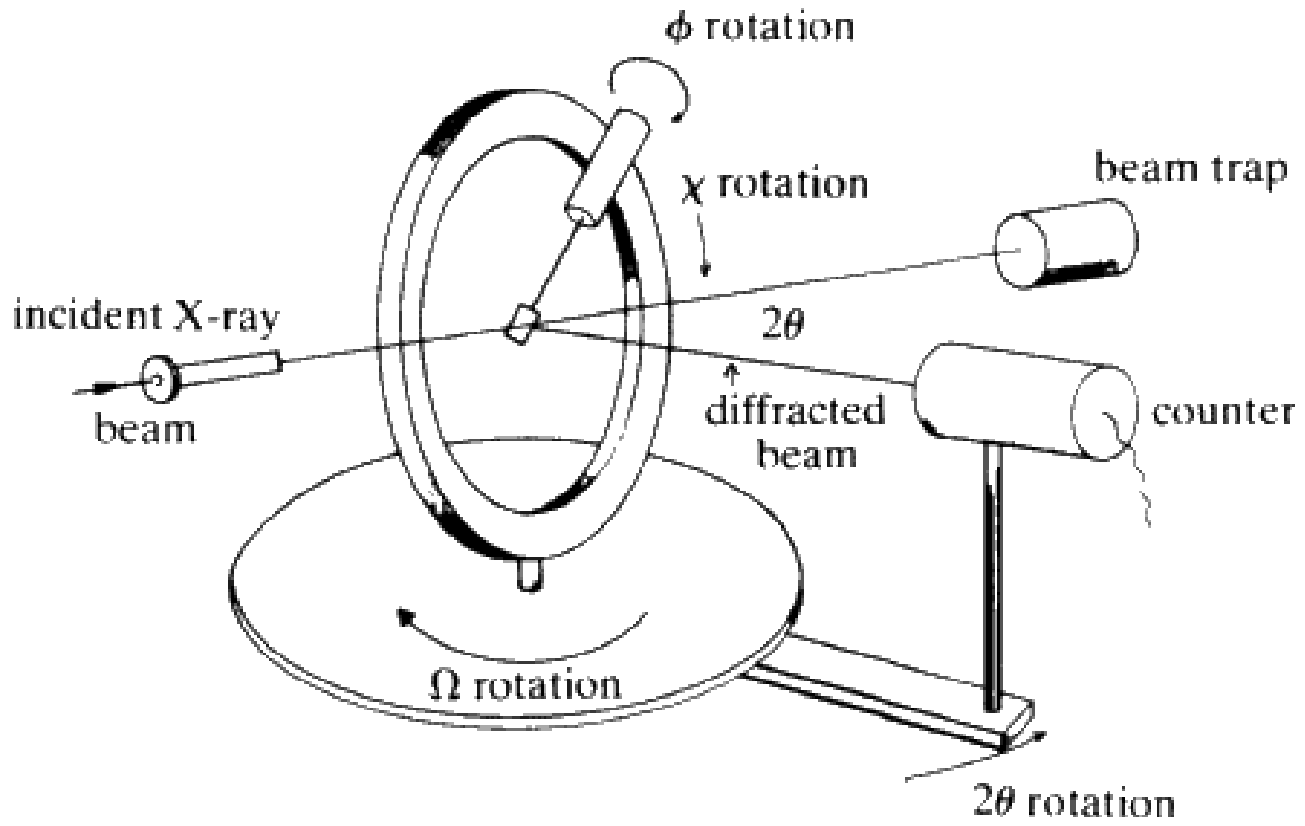
http://www.phoenix-xray.com/images/principles_of_operation/tube_scheme_direct_e_3.1_0.jpg

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

- Goniómetro de tres o cuatro rotaciones.
- Para goniómetros de cuatro rotaciones (o de cuatro círculos) la geometría suele seguir el modelo de "geometría Euleriana" o el modelo de "geometría kappa."
- El difractómetro "Nova" de Oxford Diffraction (ahora Rigaku Oxford Diffraction) tiene geometría kappa.
  - ✓ Sus rotaciones se llaman 2θ (detector), ω, κ, ϕ (cristal).
- Existen goniómetros con otras geometrías, por ejemplo Euleriana con movimiento limitado en uno de los ángulos.

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

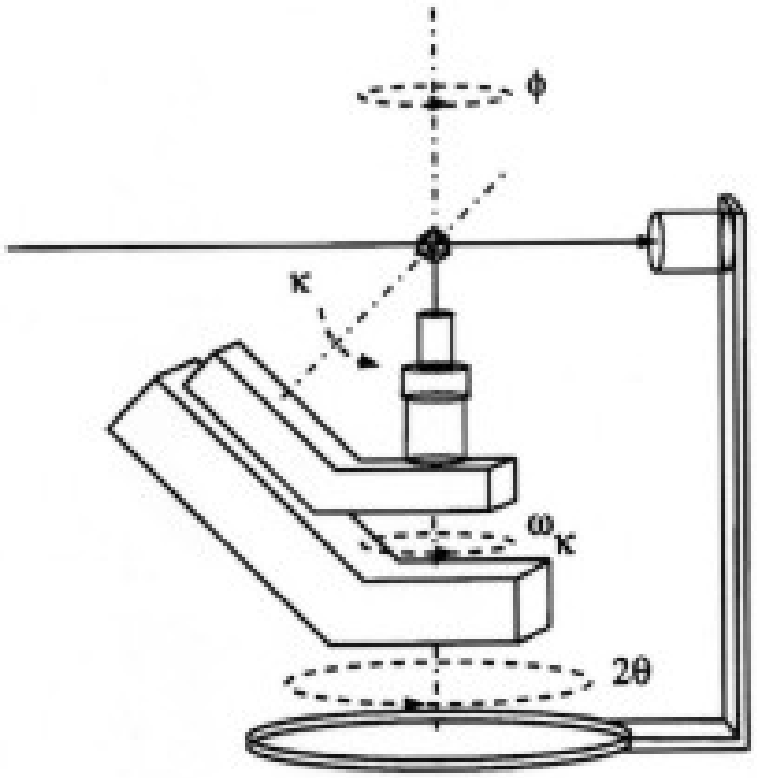
Geometría Euleriana



http://www.iucr.org/education/pamphlets/2/full-text

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

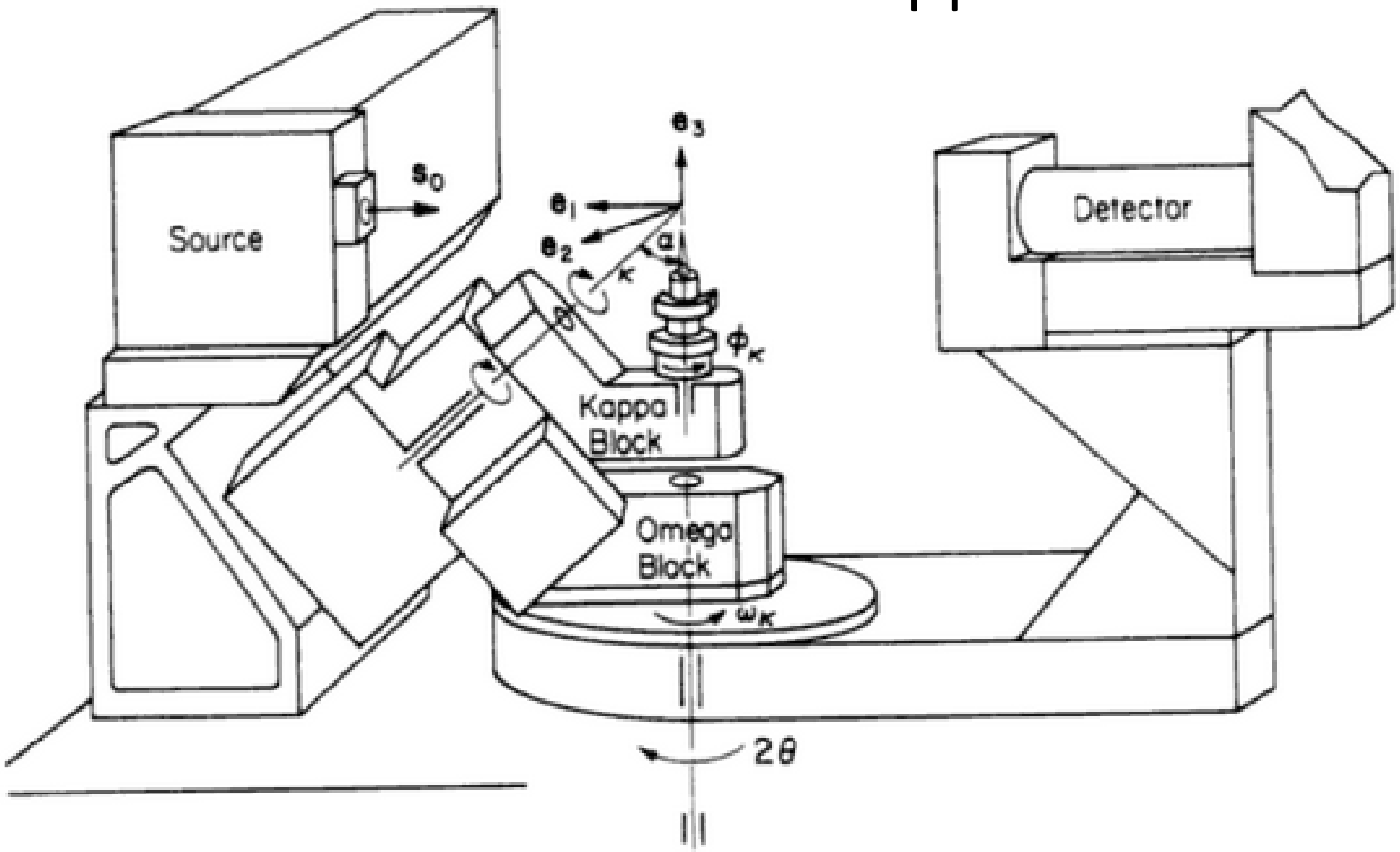
Geometría kappa



http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06-en.html

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

Geometría kappa



Vectors and Tensors in Crystallography por Donald E. Sands

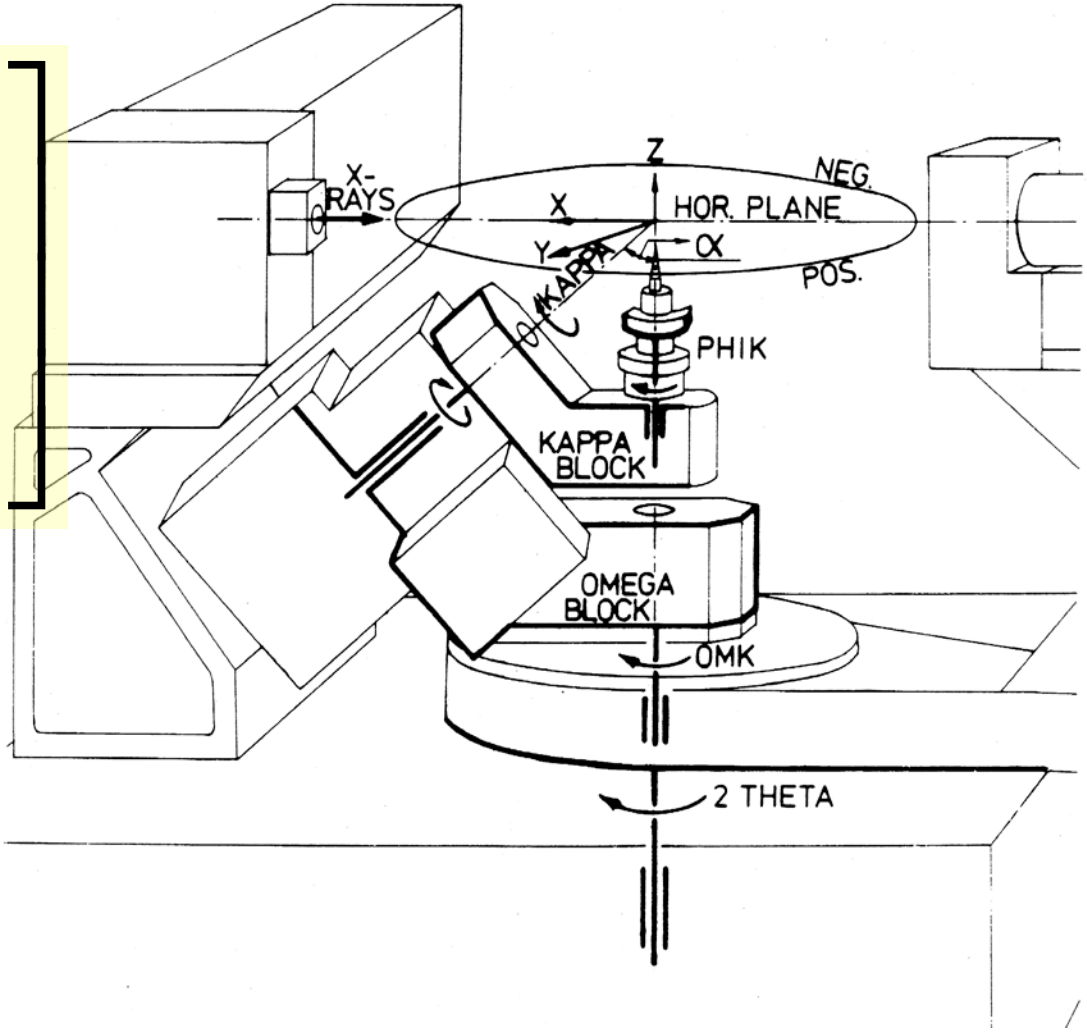
Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

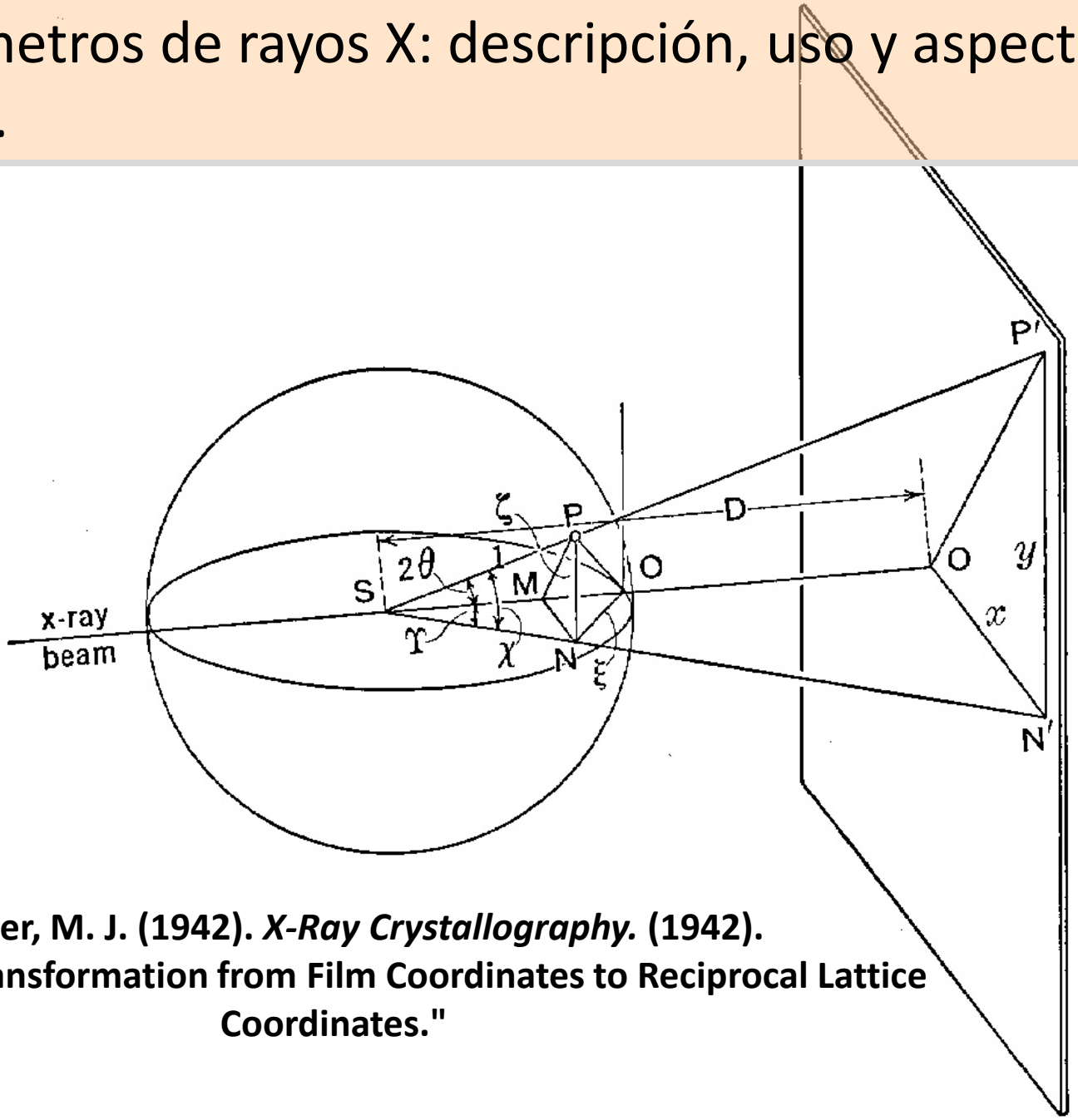
La Matriz de Orientación [UB]

$$UB = \begin{bmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{bmatrix}$$

… en el sistema de referencia Cartesiana del difractómetro, cuando todos los ángulos estan en sus posiciones cero.

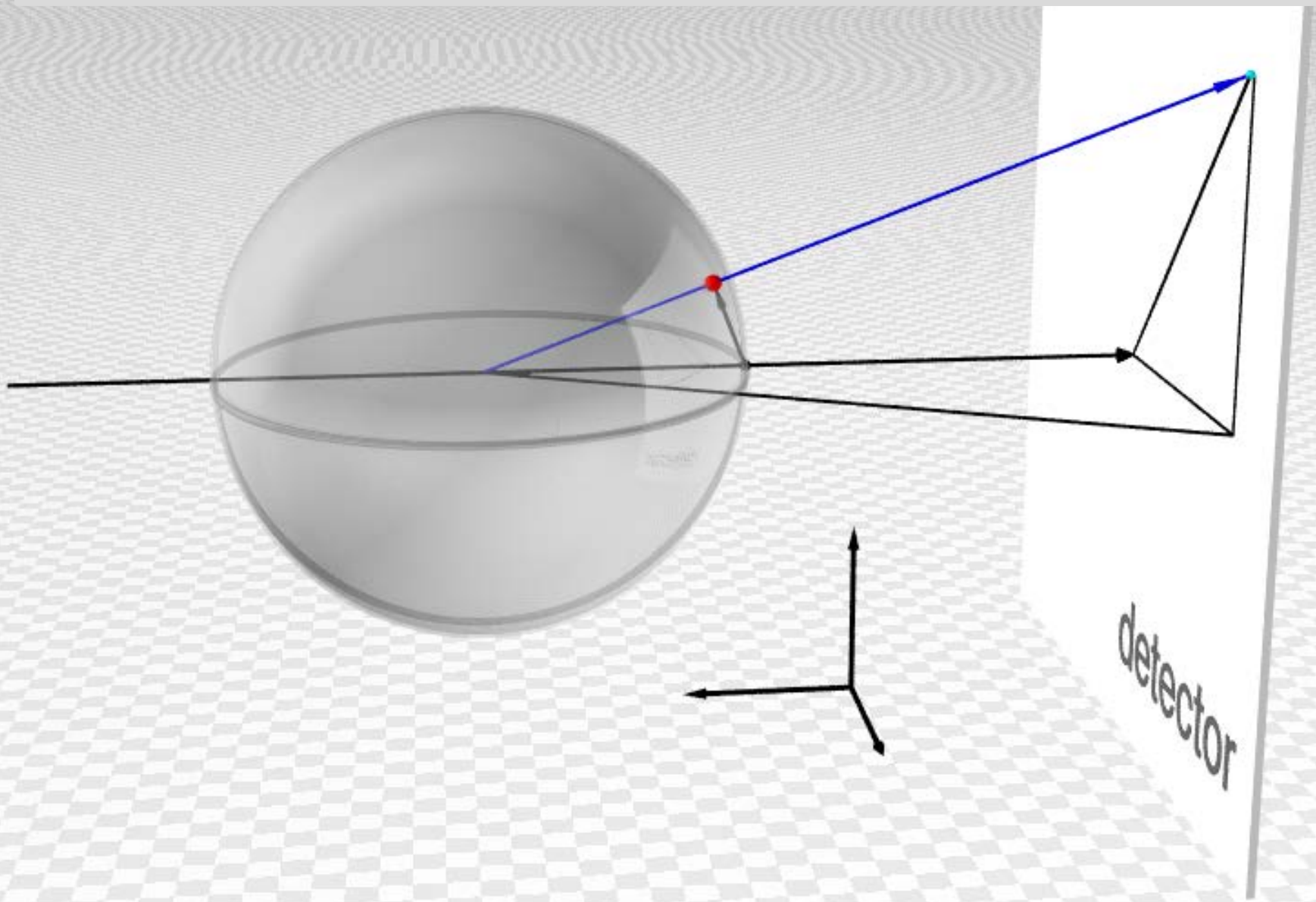


Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

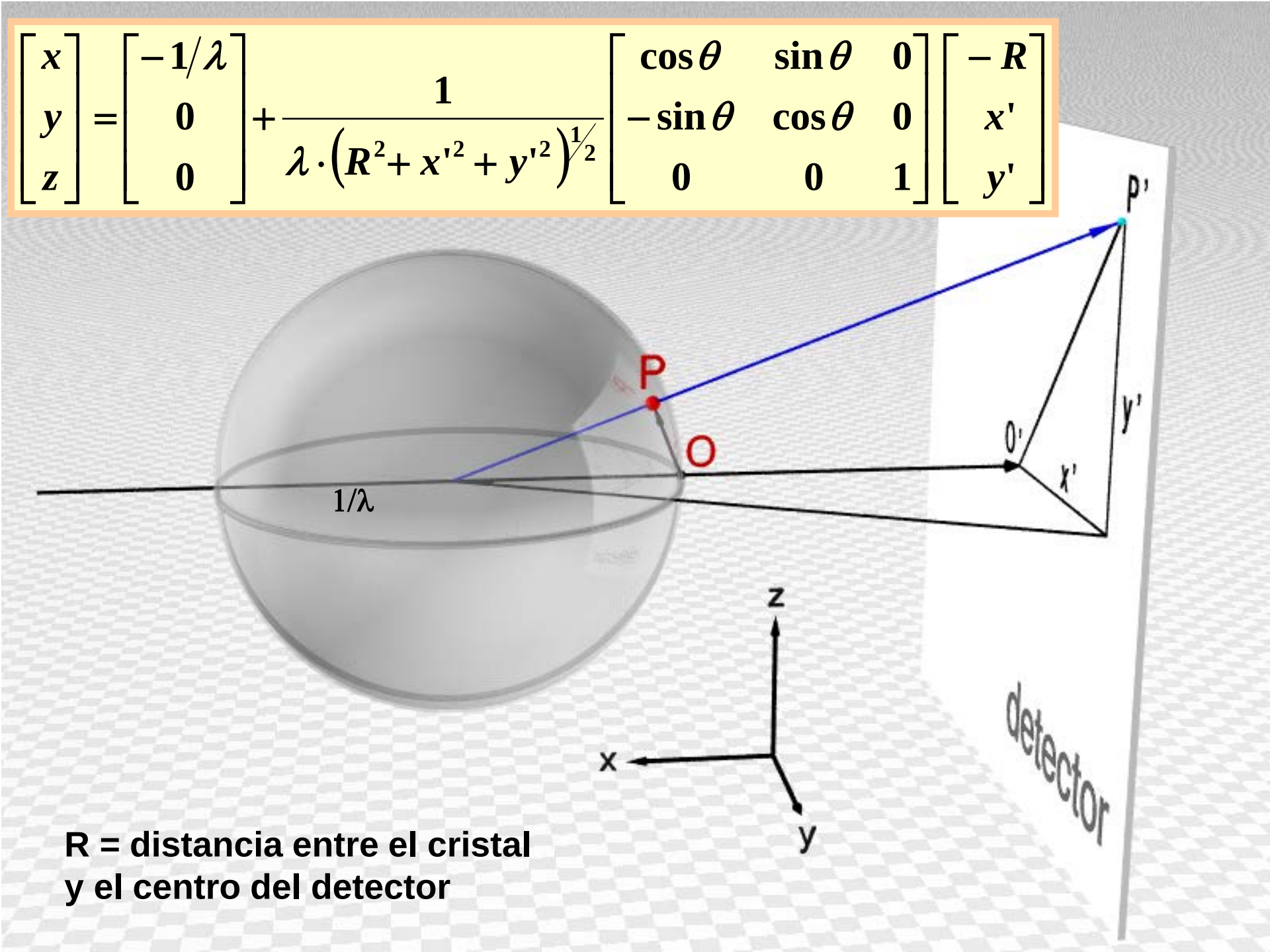


Buerger, M. J. (1942). *X-Ray Crystallography.* (1942).
Fig. 78. "The Transformation from Film Coordinates to Reciprocal Lattice Coordinates."

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.



$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/\lambda \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \frac{1}{\lambda \cdot \left(R^2 + x'^2 + y'^2\right)^{1/2}} \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -R \\ x' \\ y' \end{bmatrix}$$



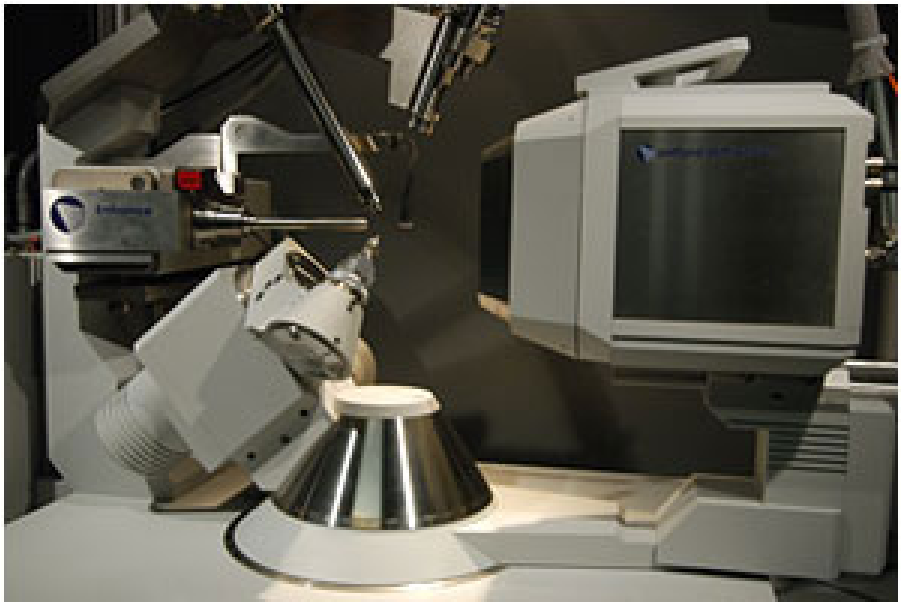
R = distancia entre el cristal y el centro del detector

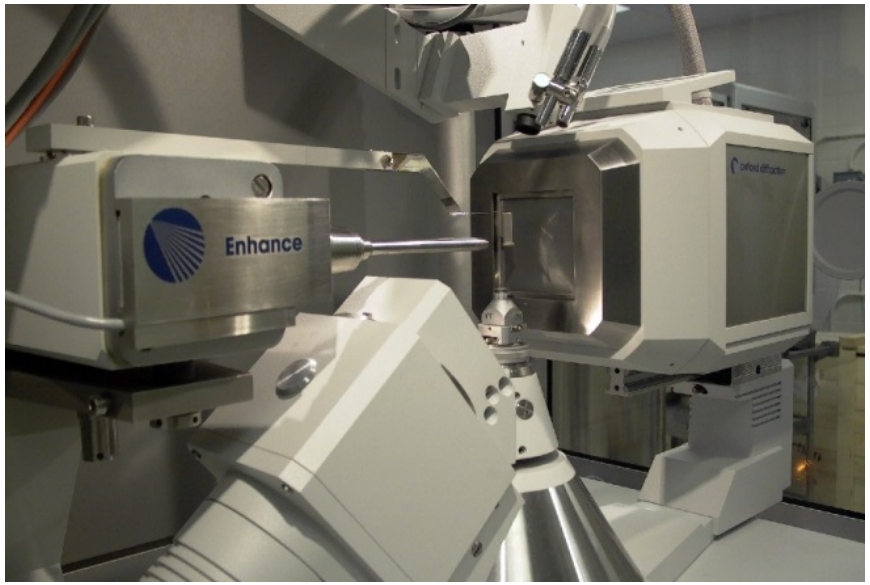
Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

Los componentes principales del difractómetro de rayos X de monocristal son:

- Detector de rayos X, en la actualidad el más común es un detector de área (CCD, placa de imagen, CMOS, multihilo).

  CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)

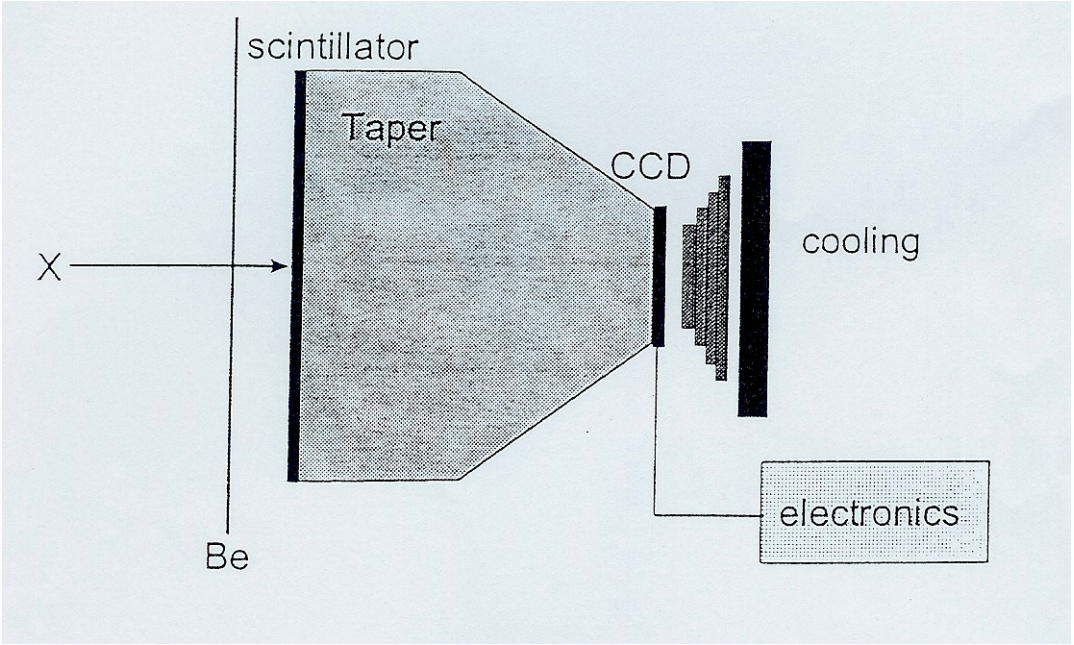




Rayos X -- Detección

CCD: Dispositivo de Carga Acoplada (Charge-Coupled Device)

bis



- **Escintilador,** ra. **1.** adj. *Fís.* Dicho de una sustancia luminiscente: Capaz de emitir luz al recibir el impacto de una radiación ionizante o fotón. U. t. c. s. m. (www.rae.es)
- **Taper:** (ahusado). Cambia el tamaño de la imagen.
- **CCD:** Detecta la intensidad de cada pixel.
- La **electrónica** lee y trasmite los datos.
- **Enfriamiento:** Para mantener la estabilidad del CCD (minimizar el ruido).

Difractómetros de rayos X: descripción, uso y aspectos prácticos.

Los componentes principales del difractómetro de rayos X de monocristal son:

- Fuente de rayos X.
- Goniómetro de tres o cuatro rotaciones.
- Detector de rayos X, en la actualidad el más común es un detector de área (CCD, placa de imagen, CMOS, multihilo).
- Sistema informático para el manejo del aparato y la captura y el procesado de los datos. Aunque tiene un cierto grado de automatización, la intervención frecuente del operario es imperativo.
- Sistema óptico para registrar la forma y el tamaño de la muestra.
- Sistema de protección radiológica.

Mantenimiento del equipamiento específico en un laboratorio de rayos X: generadores, recirculadores, dispositivos ópticos, goniómetros y detectores.

El fabricante del difractómetro incluye en su documentación un esquema de mantenimiento.
Es importante comprobar periódicamente la limpieza y el buen funcionamiento de los componentes "user serviceable" del aparato.
En cada aspecto del mantenimiento es importante considerar cuestiones de seguridad.

generadores

El "generador" Spellman es una fuente de alta tensión.
El encargado del aparato puede cambiar las bombillas de las señales frontales, y también (con el generador apagado) puede comprobar la limpieza de la conexión del cable de alta tensión con el generador.
El generador Spellman no se abre sin indicaciones específicas del representante del servicio técnico del fabricante.
Un tubo de rayos X convencional necesita limpieza periódica. El usuario puede realizar el mantenimiento rutinario e intercambio de tubos.
Para un tubo microfuente de rayos X, normalmente es el personal técnico del fabricante que realiza los cambios.

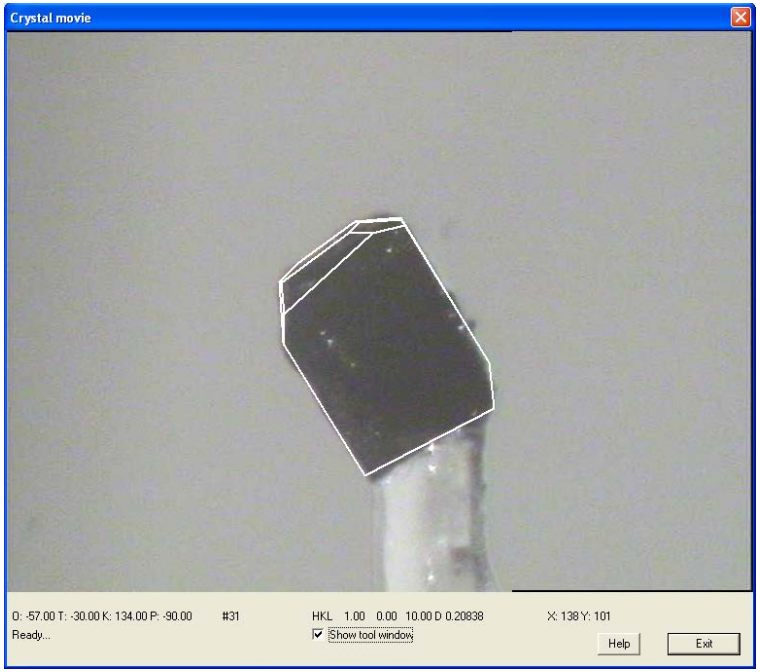
recirculadores

Es necesario proporcionar agua refrigerada a los detectores CCD, a los tubos convencionales de rayos X y a determinados modelos de tubos microfuente.
Las refrigeradoras / recirculadores de agua suelen ser los componentes que más incidencias de mantenimiento producen.
Es necesario comprobar periódicamente los niveles de agua y la limpieza del agua y de los filtros. Se puede producir malaquita o crecimiento de algas en los circuitos de agua.
Es imprescindible ceñirse a las recomendaciones del fabricante, sobre las características del agua, en cuanto a pureza, pH y presencia o no de aditivos.

dispositivos ópticos

La mayoría de los difractómetros de rayos X vienen equipados con una camera video para fotografiar la muestra.
Las fotos se emplean en un algoritmo interactivo para definir la forma y el tamaño del cristal.

El mantenimiento consiste en comprobar su buen funcionamiento, el alineamiento respecto al punto de confusión del goniómetro y sus conexiones.

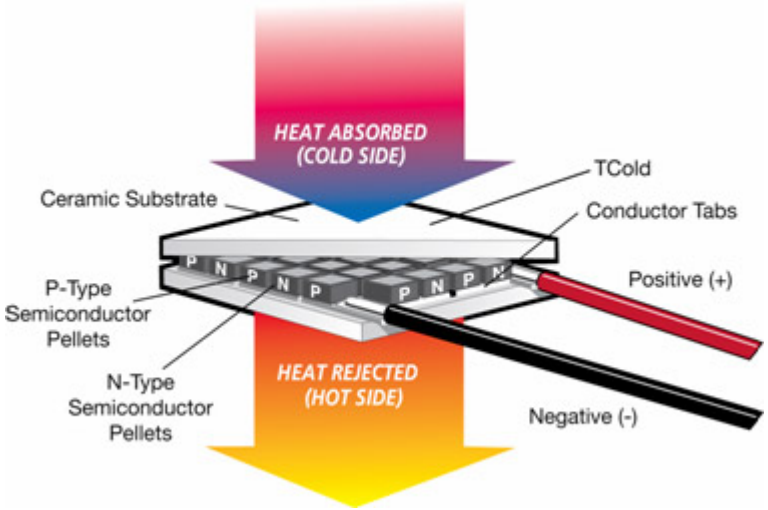


goniómetros

El goniómetro del aparato Nova es un instrumento mecánico de alta exactitud y precisión. El usuario en general no ajusta los engranajes salvo bajo consejo del servicio técnico del fabricante.
Conexiones electrónicas, por ejemplo con los codificadores, sí, se pueden cambiar o reparar.
El mantenimiento rutinario consiste en limpiar pequeños depositos de aceite debajo de las tapas. También es conveniente dispersar el lubricante de los engranajes con movimiento suave del goniómetro, iniciado con la orden:
`gt randommoves`
del programa de control.

detectores

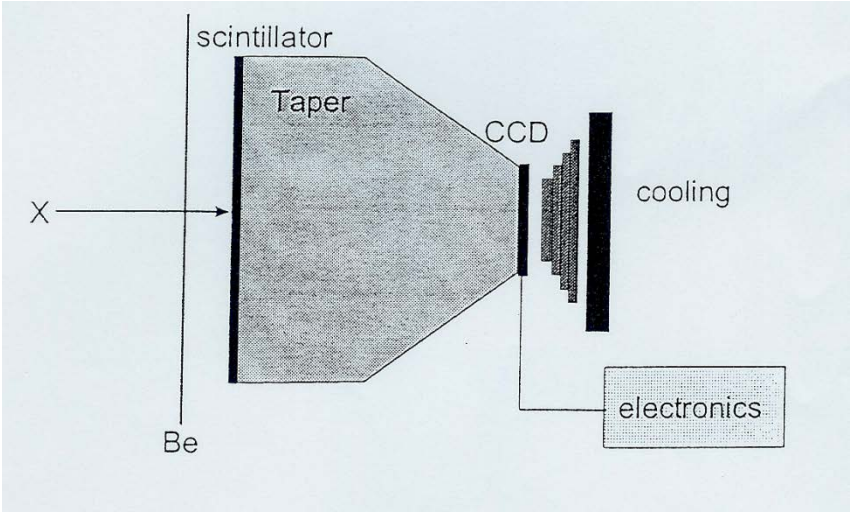
En el detector CCD, el chip CCD se mantiene a una temperatura baja y estable, típicamente -40 °C, que se mantiene con un dispositivo Peltier.



Para evitar condensación en el chip CCD, el interior del detector se mantiene bajo vacío.

http://blogs.cas.suffolk.edu/rjfedak2/

detectores



El mantenimiento rutinario del detector CCD consiste en comprobar el funcionamiento del dispositivo Peltier (que se hace desde el programa de control) y si necesario evacuar el detector.

También se comprueba las conexiones eléctrica, de agua y de informática.

Difractómetro Xcalibur S3

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.

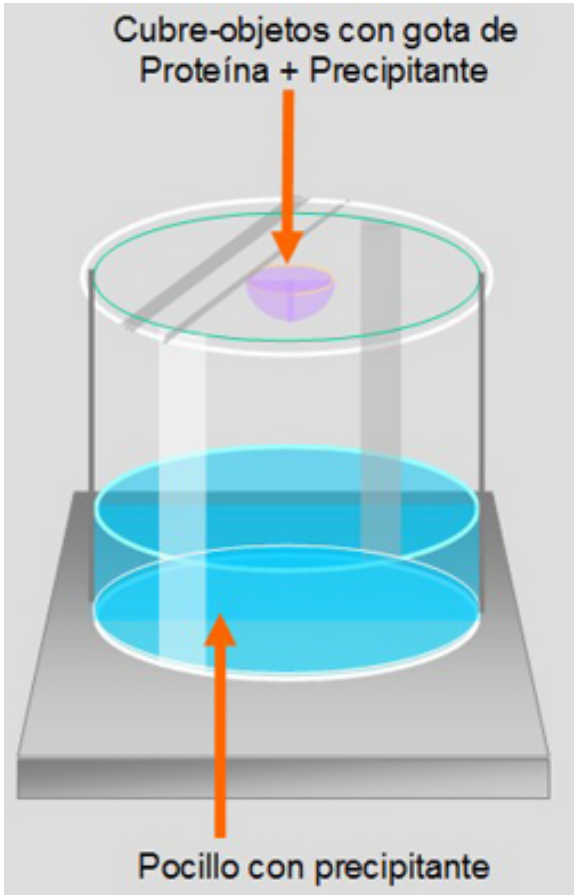
Técnicas avanzadas de preparación de muestras para su determinación estructural por técnicas de difracción y dispersión

Dos revisiones buenas:

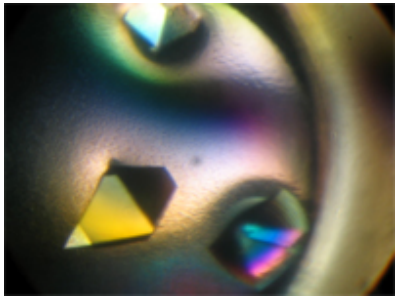
Catálogo de Hampton Research, información sobre crecimiento de cristales.
http://hamptonresearch.com/documents/growth_101/21.pdf
(página 180+)
http://www.hamptonresearch.com/

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.

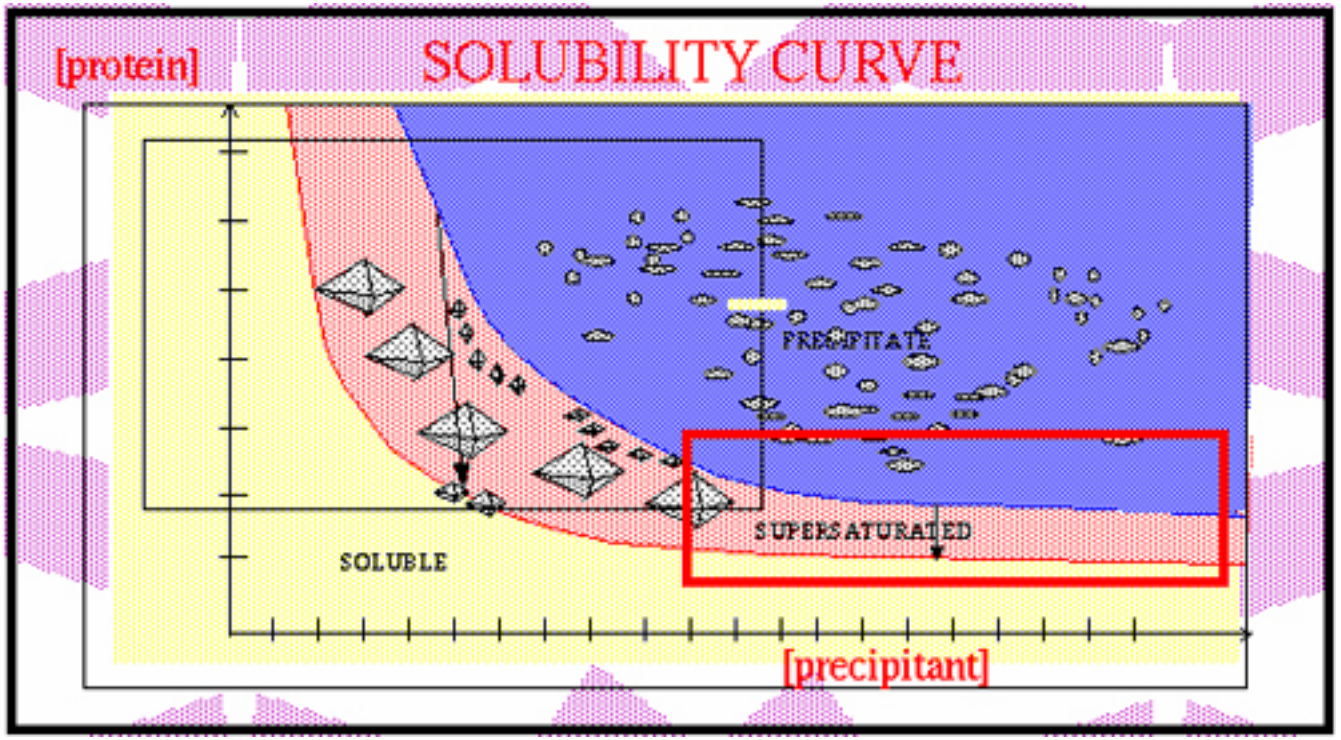


gota

http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_07_1.html

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

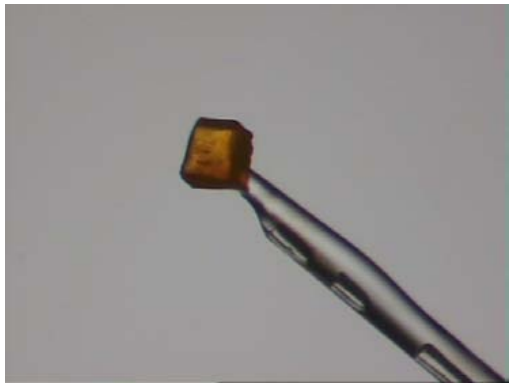
La solubilidad como función de las concentraciones de proteina y del precipitante sigue las tendencias esperadas.



http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_07_1.html

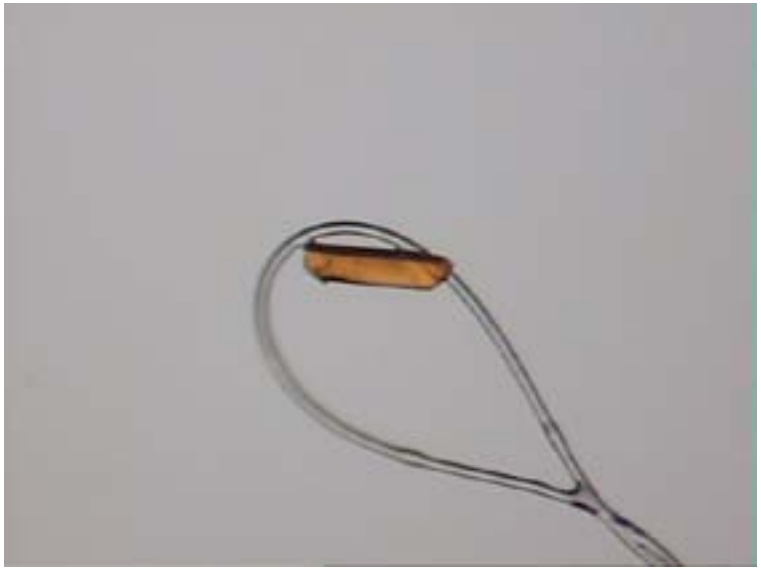
Caracterización y selección de un monocristal

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.

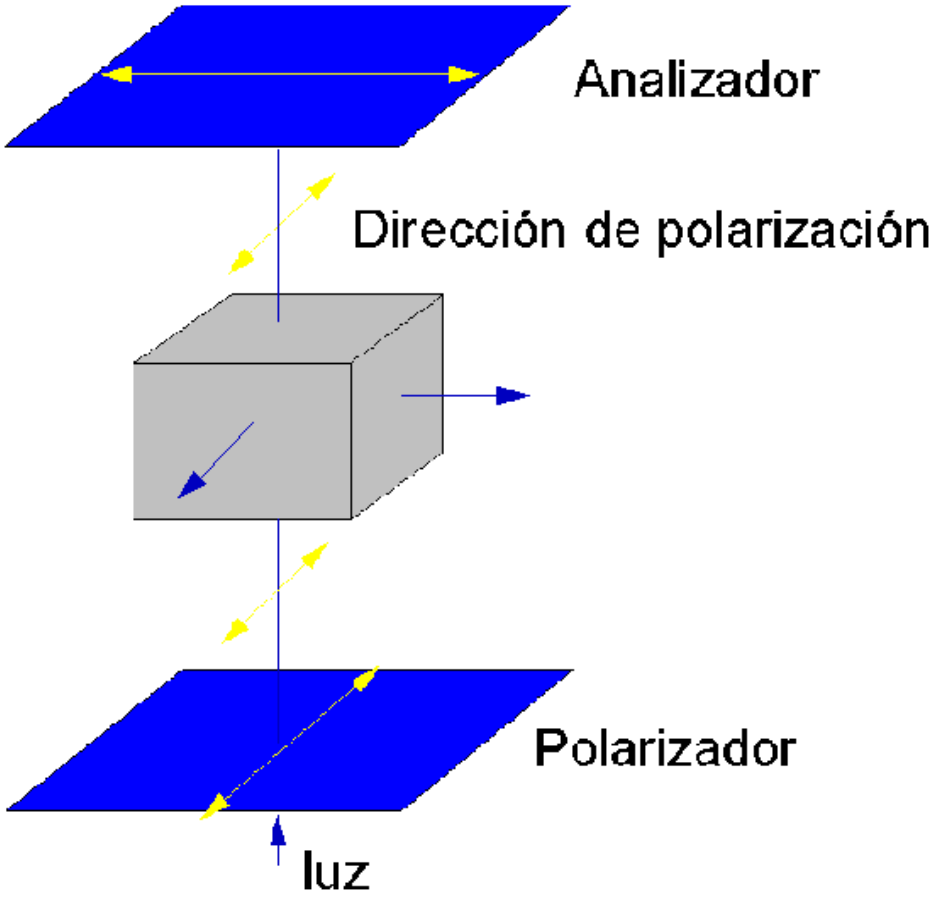
Caracterización y selección de un monocristal



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 suportes 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.

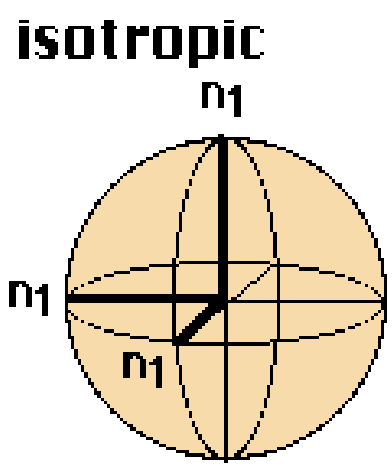


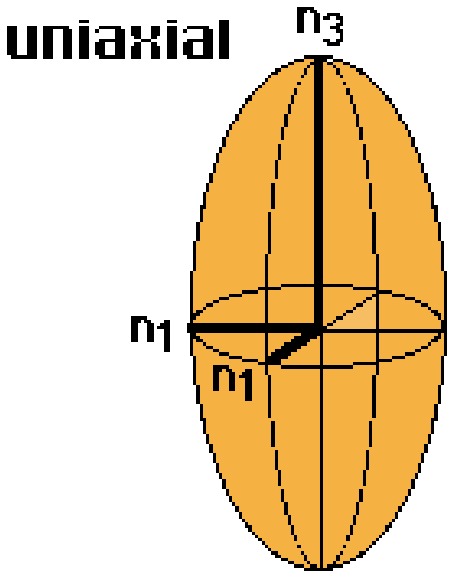
Luz polarizada

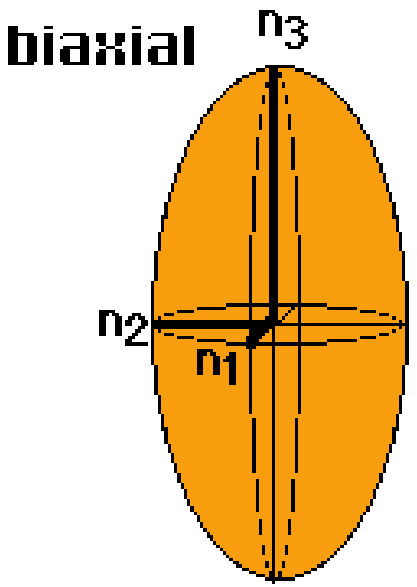
"Como el índice de refracción (n) varía con la dirección de vibración de las ondas luminosas es de gran utilidad visualizar los valores de "n" para todas las direcciones posibles de vibración y propagación (recordad que ambas direcciones son perpendiculares) para un determinado cristal. La figura resultante 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 n1 y n3). Son conocidos como cristales anisótropos uniáxicos (sistemas hexagonal, tetragonal y trigonal).
Finalmente, otros presenta una indicatriz con forma de elipsoide, con tres ejes principlales (n1, n2 y n3)."

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

Luz polarizada







isótropo

cúbico

uniáxico

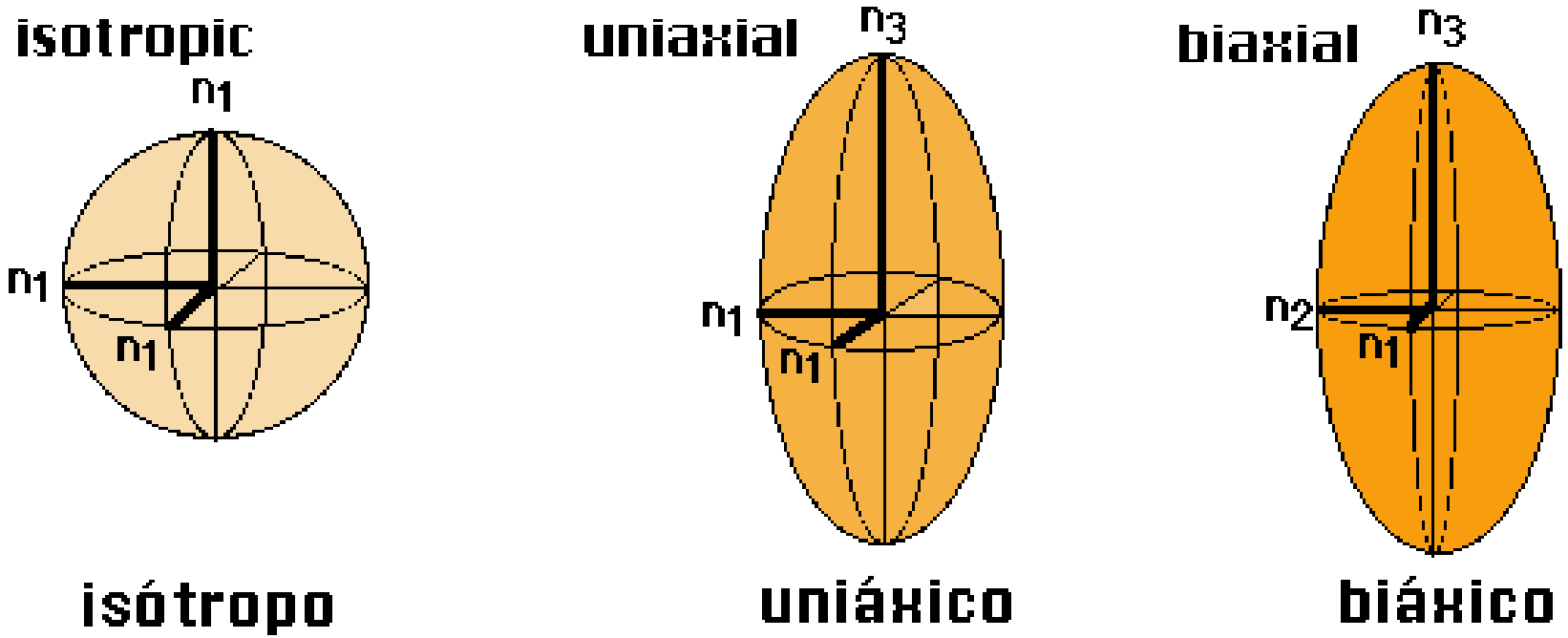
hexagonal
trigonal
tetragonal

biáxico

ortorrómbico
monoclínico
triclínico

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

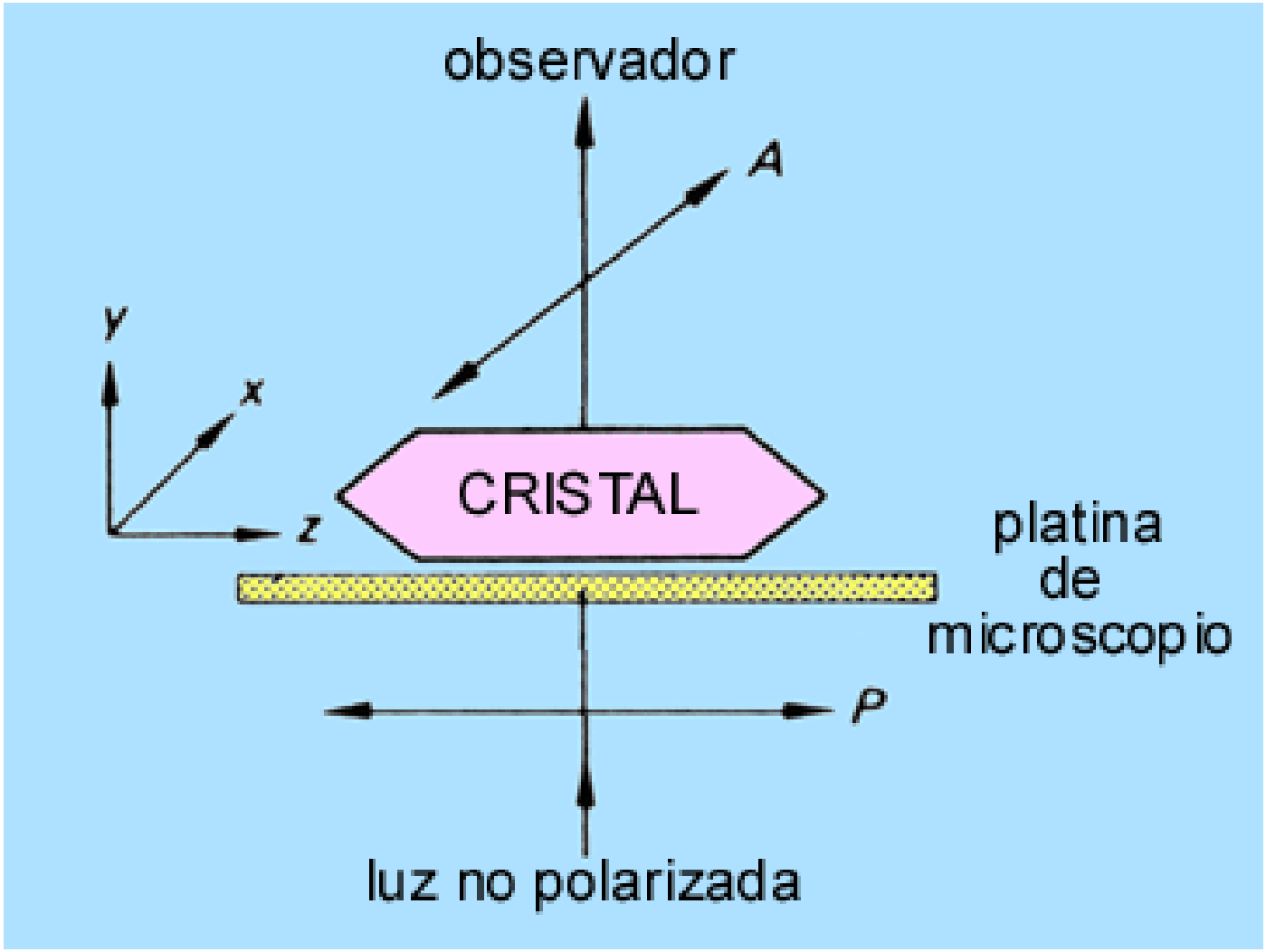
Luz polarizada



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

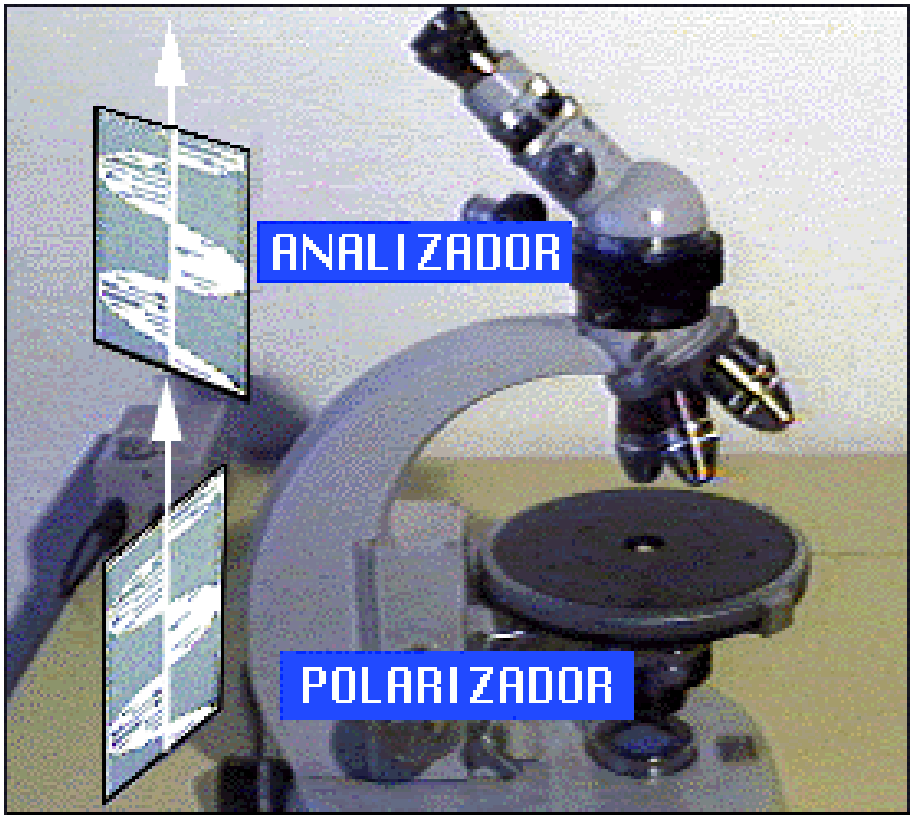
Aunque la indicatriz óptica tiene forma de elipsoide, no es un tensor de índices de refracción. Corresponde, sin embargo, al tensor de permeabilidad dieléctrica relativa.

Luz polarizada



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

Luz polarizada



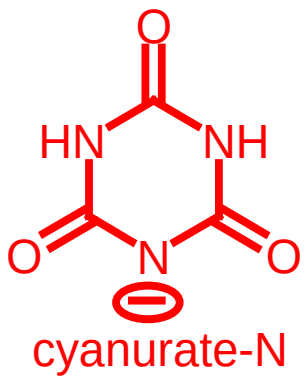
http://edafologia.ugr.es/micropract/equipo.htm

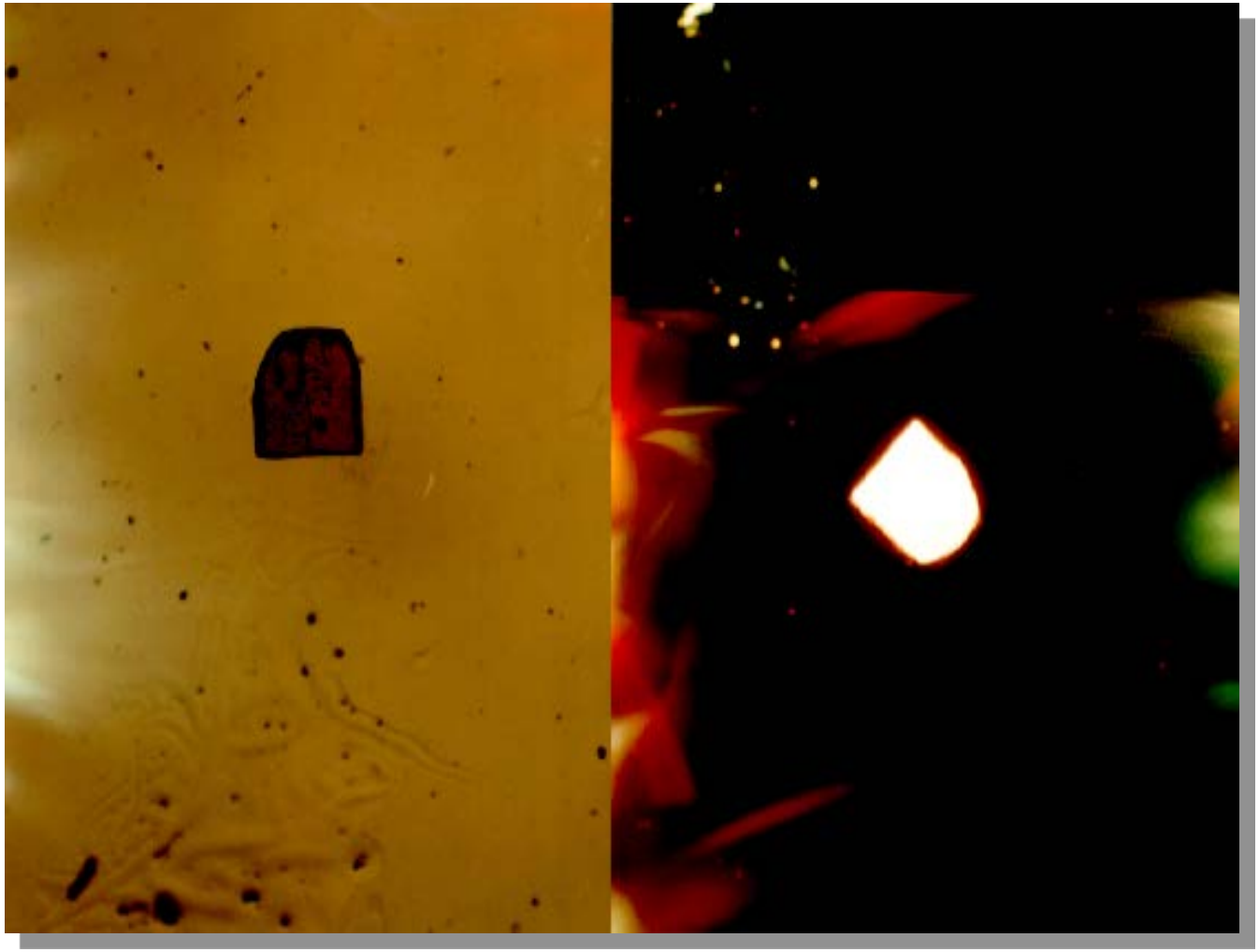
Luz polarizada

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

Luz polarizada

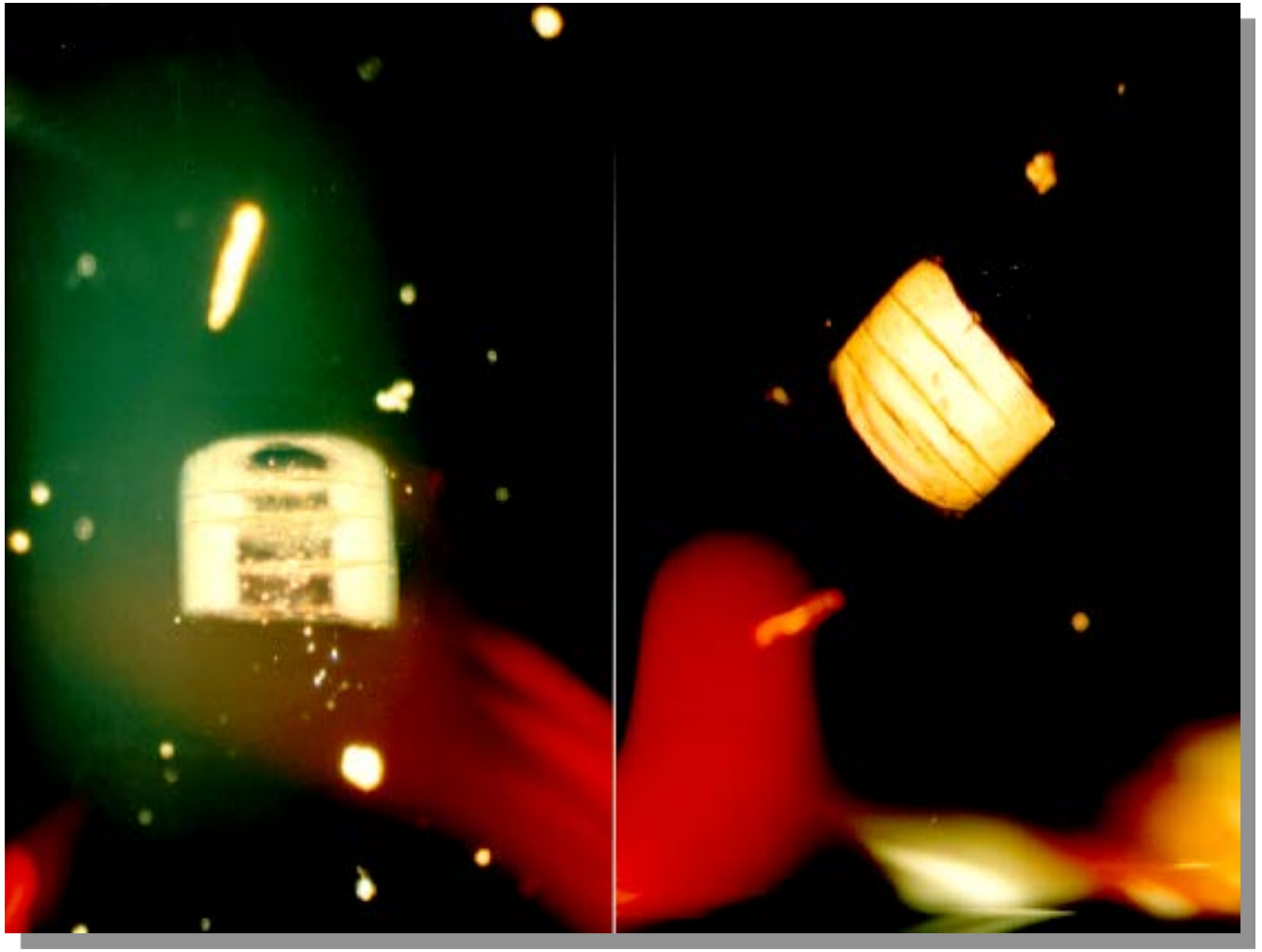
cian





Un cristal de *trans*-[Ni(cian)$_2$(NH$_3$)$_4$] en orientación de extinción, izquierda, y en orientación general, derecha.

Luz polarizada



Un cristal de *trans*-[Ni(cian)$_2$(NH$_3$)$_4$] tras un cambio de fase acompañado de maclaje, visto con luz polarizada.

TEMA 10. Manipulación de gases inertes a alta presión. Manipulación de líquidos criogénicos.

Manipulación de gases inertes a alta presión

Definiciones:

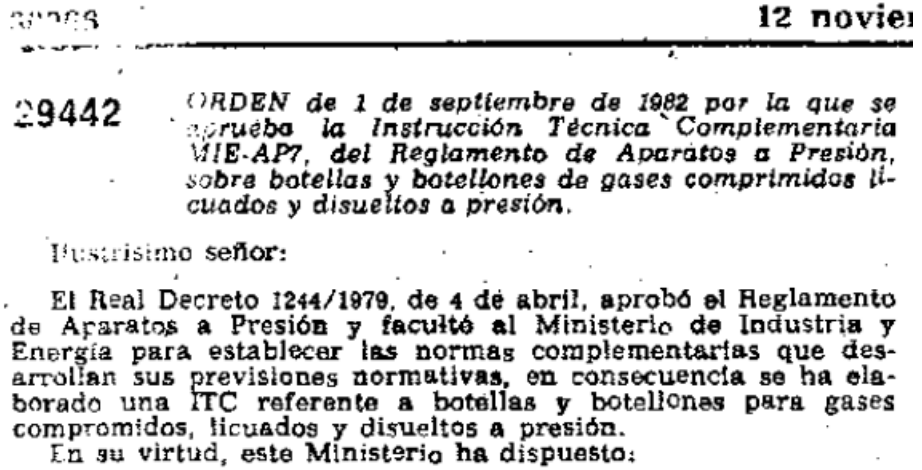
- **Gases inertes**: Estos gases no mantienen la combustión y no son tóxicos. Por el contrario, presentan riesgo de anoxia por reducción del contenido en oxígeno del aire.
- **Gas comprimido**: Es cualquier gas o mezcla de gases cuya temperatura crítica es menor o igual a -10 °C.
- **Gas licuado**: Es cualquier gas o mezcla de gases cuya temperatura crítica es mayor o igual a -10 °C.
- **Botella**: Es el recipiente considerado como de fácil manejo de capacidad igual o inferior a 150 litros.
- **Botellón**: Es el recipiente con capacidad superior a 100 litros y que no sobrepase los 1.000 litros, que por sus dimensiones o peso requiere unos elementos adicionales (por ejemplo, aros de rodadura o patines) para facilitar su manejo.

Manipulación de gases inertes a alta presión

Ante cualquier manipulación que pueda suponer un riesgo, es necesario informarse del reglamento relevante, si existe, de la empresa (universidad).
La autoridad de primer contacto es la Unidad de Prevención de Riesgos Laborales de la universidad.
Pregunta si hace falta una acreditación para realizar esta actividad.

MINISTERIO
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

8971 *REAL DECRETO 379/2001, de 6 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de almacenamiento de productos químicos y sus instrucciones técnicas complementarias MIE APQ-1, MIE APQ-2, MIE APQ-3, MIE APQ-4, MIE APQ-5, MIE APQ-6 y MIE APQ-7.*



12 novie

29442 *ORDEN de 1 de septiembre de 1982 por la que se aprueba la Instrucción Técnica Complementaria MIE-AP7, del Reglamento de Aparatos a Presión, sobre botellas y botellones de gases comprimidos licuados y disueltos a presión.*

Ilustrísimo señor:

El Real Decreto 1244/1979, de 4 de abril, aprobó el Reglamento de Aparatos a Presión y facultó al Ministerio de Industria y Energía para establecer las normas complementarias que desarrollan sus previsiones normativas, en consecuencia se ha elaborado una ITC referente a botellas y botellones para gases comprimidos, licuados y disueltos a presión.

En su virtud, este Ministerio ha dispuesto:

Manipulación de gases inertes a alta presión

N.b., si se trata de un gas fluorado hay otro reglamento:

10103 *Real Decreto 795/2010, de 16 de junio, por el que se regula la comercialización y manipulación de gases fluorados y equipos basados en los mismos, así como la certificación de los profesionales que los utilizan.*

Manipulación de gases inertes a alta presión

reguladores de presión

Manipulación de líquidos criogénicos

http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/el-nitrogeno-liquido

"Desde que la razón de expansión del líquido para gas de esta sustancia es de 1:694 (696), un tremendo aumento de fuerza puede ser generado cuando el nitrógeno líquido hierve por cualquier razón."

"Debido a las temperaturas extremadamente bajas, la manipulación descuidada del nitrógeno líquido puede resultar en quemaduras por frio y hasta pérdida de la parte del cuerpo afectada."

Manipulación de líquidos criogénicos

http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/el-nitrogeno-liquido

"Se debe tener en mente que como el nitrógeno líquido se evapora, va a reducir la concentración de oxígeno en el aire y podrá actuar como un agente asfixiante, especialmente en espacio confinado. El nitrógeno es inodoro, sin color o sabor y puede producir asfixia sin ninguna sensación previa de alerta."

"Vasos conteniendo nitrógeno líquido pueden condensar el oxígeno del aire. El líquido en el recipiente se vuelve gradualmente enriquecido en oxígeno (hirviendo a 90K) con la evaporación del nitrógeno y puede causar una oxidación violenta del material orgánico."

Manipulación de líquidos criogénicos

Ratios de expansión [a]	
N_2	696
He	757
Ar	847
H_2	851
O_2	860
Ne	1438

[a] Ratio de expansión entre el líquido y el gas a temperatura ambiente y a presión atmosférica normal. Rick Houghton (2007). *Emergency Characterization of Unknown Materials.* CRC Press. ISBN 0-8493-7968-7.

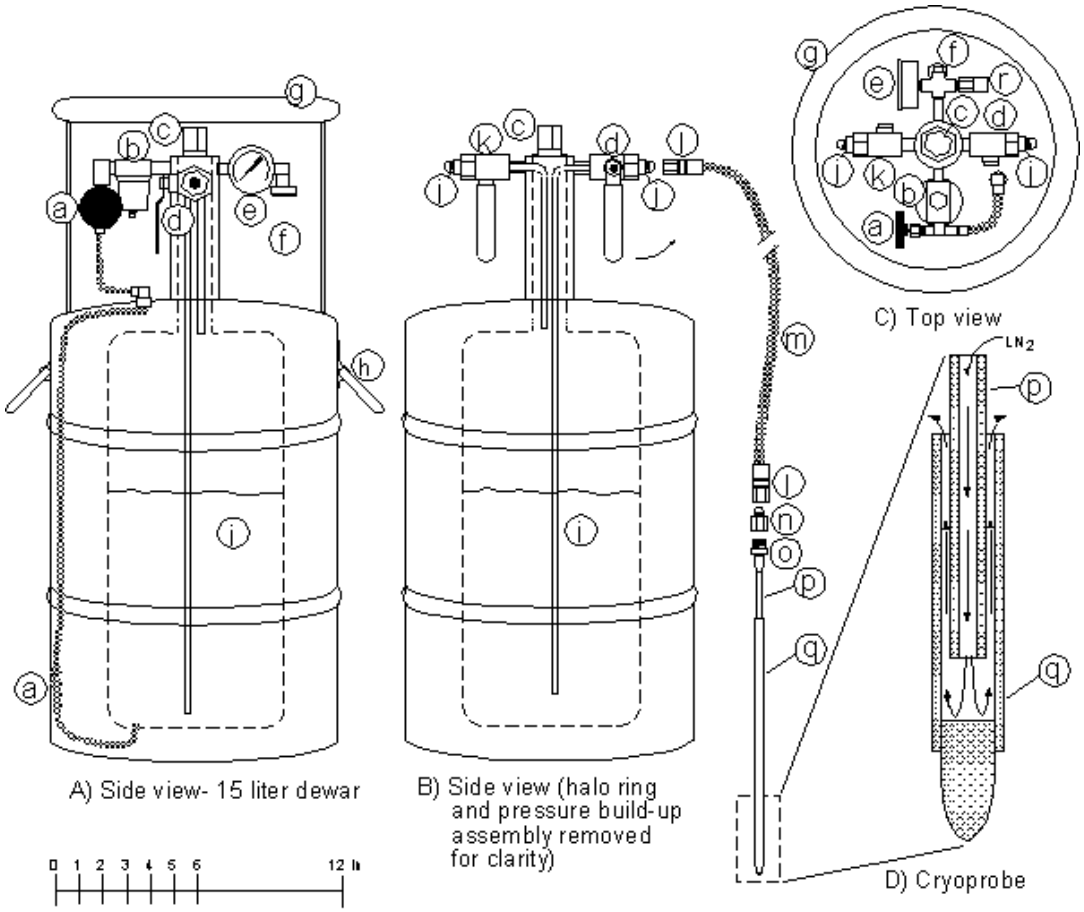
Manipulación de líquidos criogénicos

mascara

guantes
delantal

cryoprotección

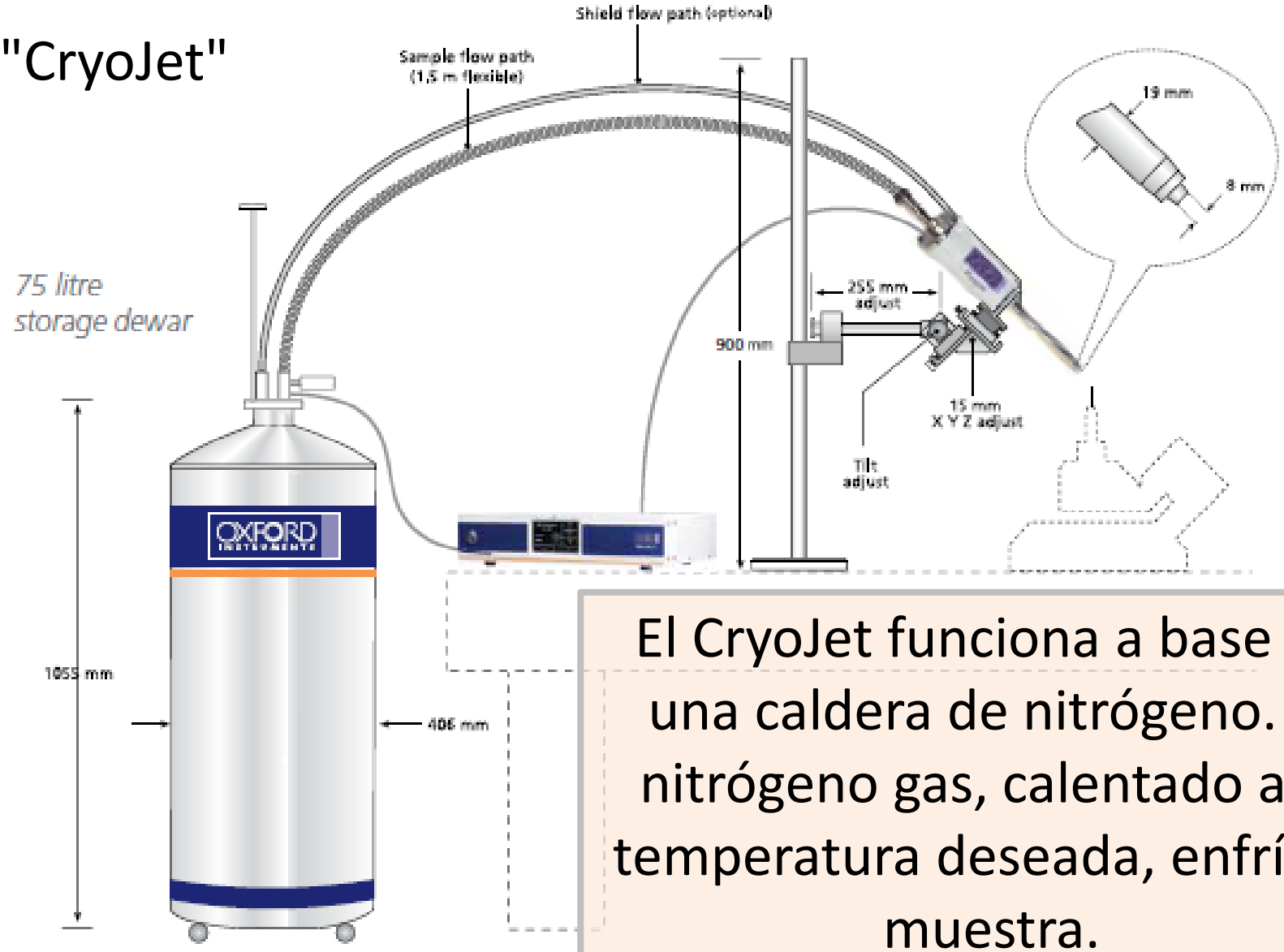
Manipulación de líquidos criogénicos



a - Pressure build-up valve assembly
b - Pressure build-up regulator
c - Extra fill port (5/8" port)
d - LN_2 fill & withdrawal valve (90¡ ball valve)
e - Pressure gauge
f - Rupture disk (100 psi)
g - Halo ring (handle)
h - Side handles
i - LN_2 (~15 liters maximum)
j - Hose connectors (6M-6JMS)
k - Vent valve (90¡ ball valve)
l - FJIC fittings (3/8")
m - Flexible hose (3/8" x 6')
n - Hose connector (4F-6JMS)
o - Flare adapter (1/4" to 1/4" NPT)
p - Cryoprobe inner sleeve (1/4" copper tubing)
q - Cryoprobe bullet
(3/8" copper tubing with 0.30 cal bullet)
r - Safety valve (22 psi)

Manipulación de líquidos criogénicos

"CryoJet"



El CryoJet funciona a base de una caldera de nitrógeno. El nitrógeno gas, calentado a la temperatura deseada, enfría la muestra.