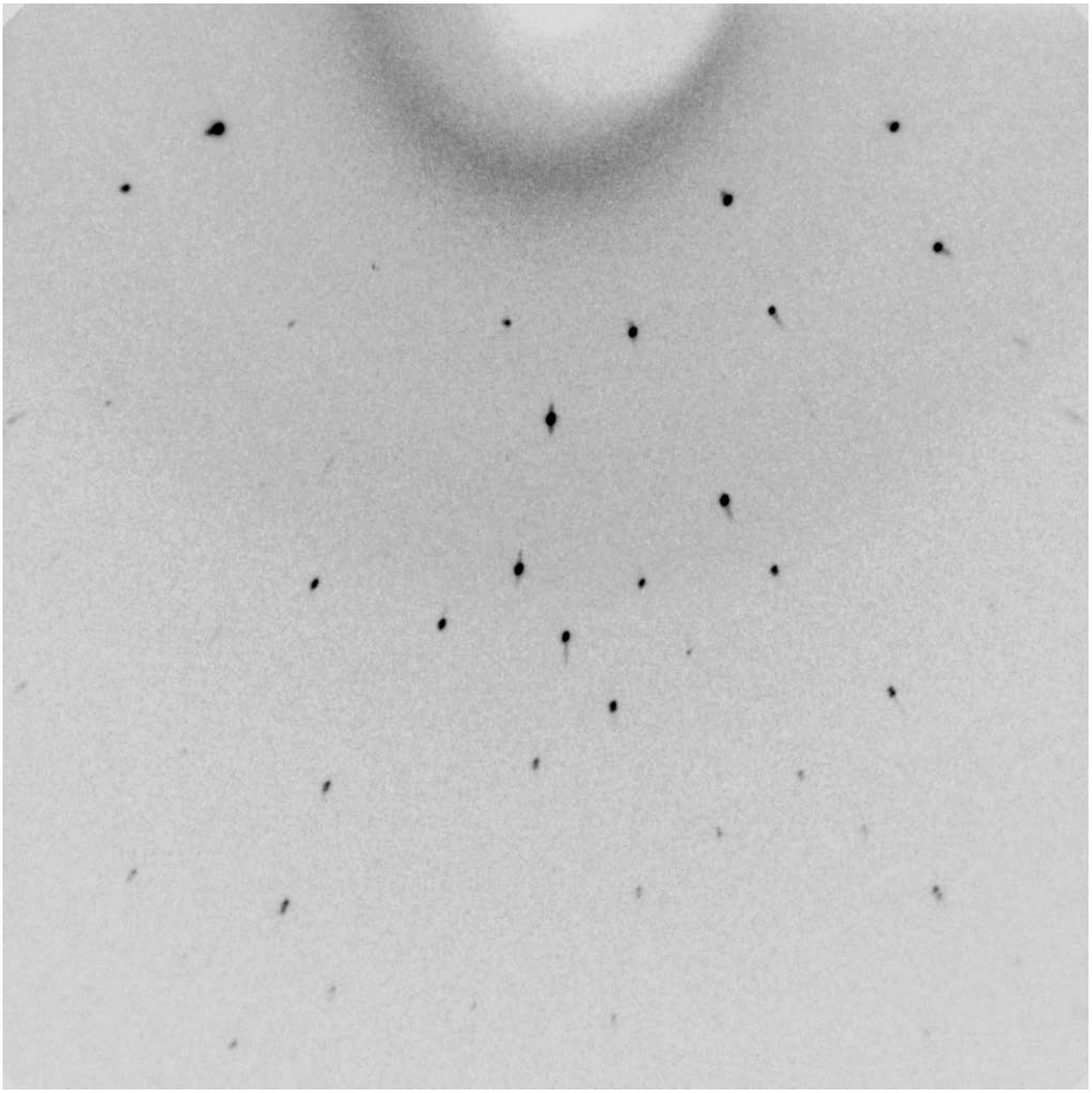
Difracción de Polvo

Información Preliminar

Difracción de Rayos X

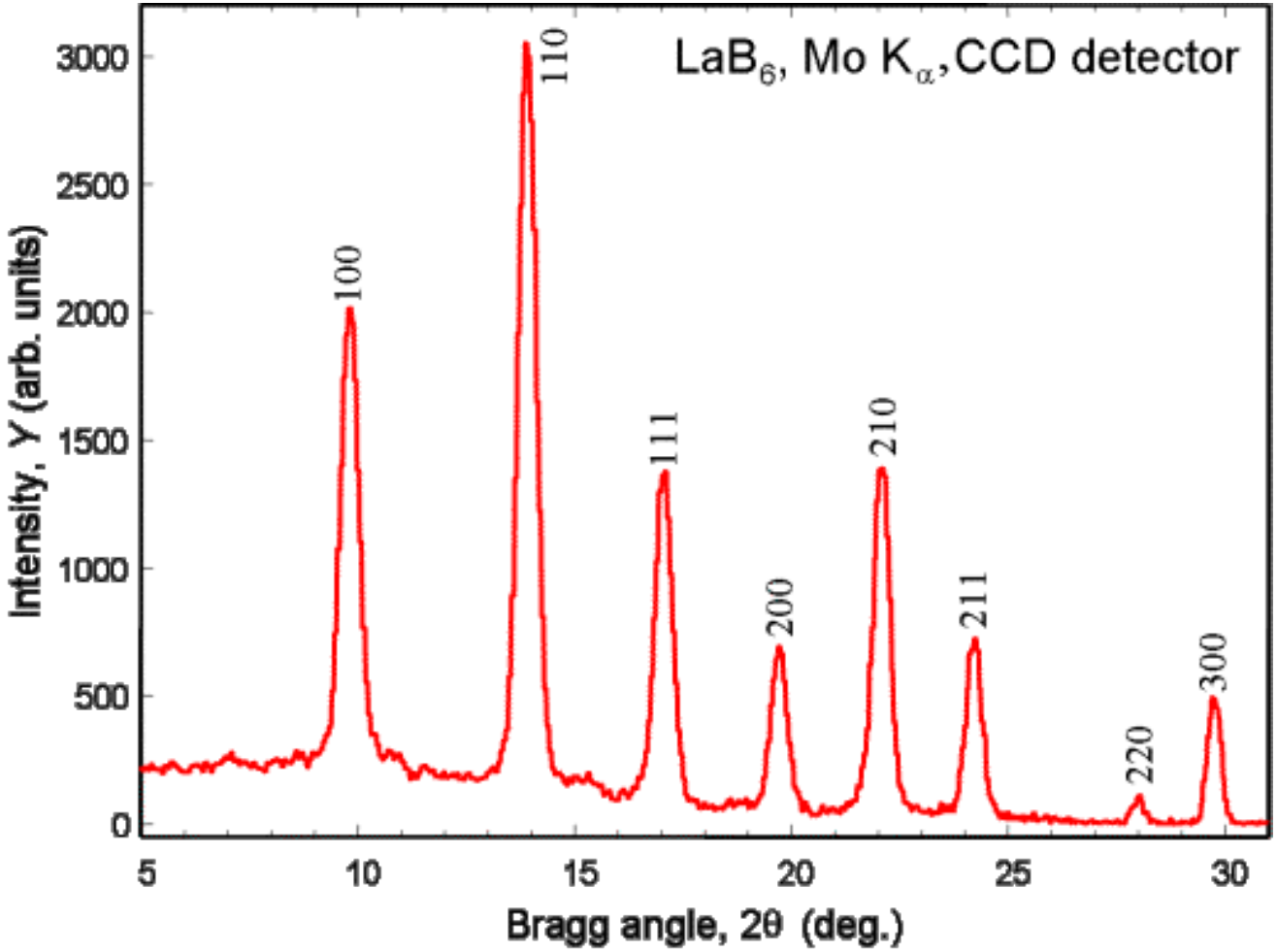
L. R. Falvello
Universidad de Zaragoza
Departamento de Química Inorgánica

difracción

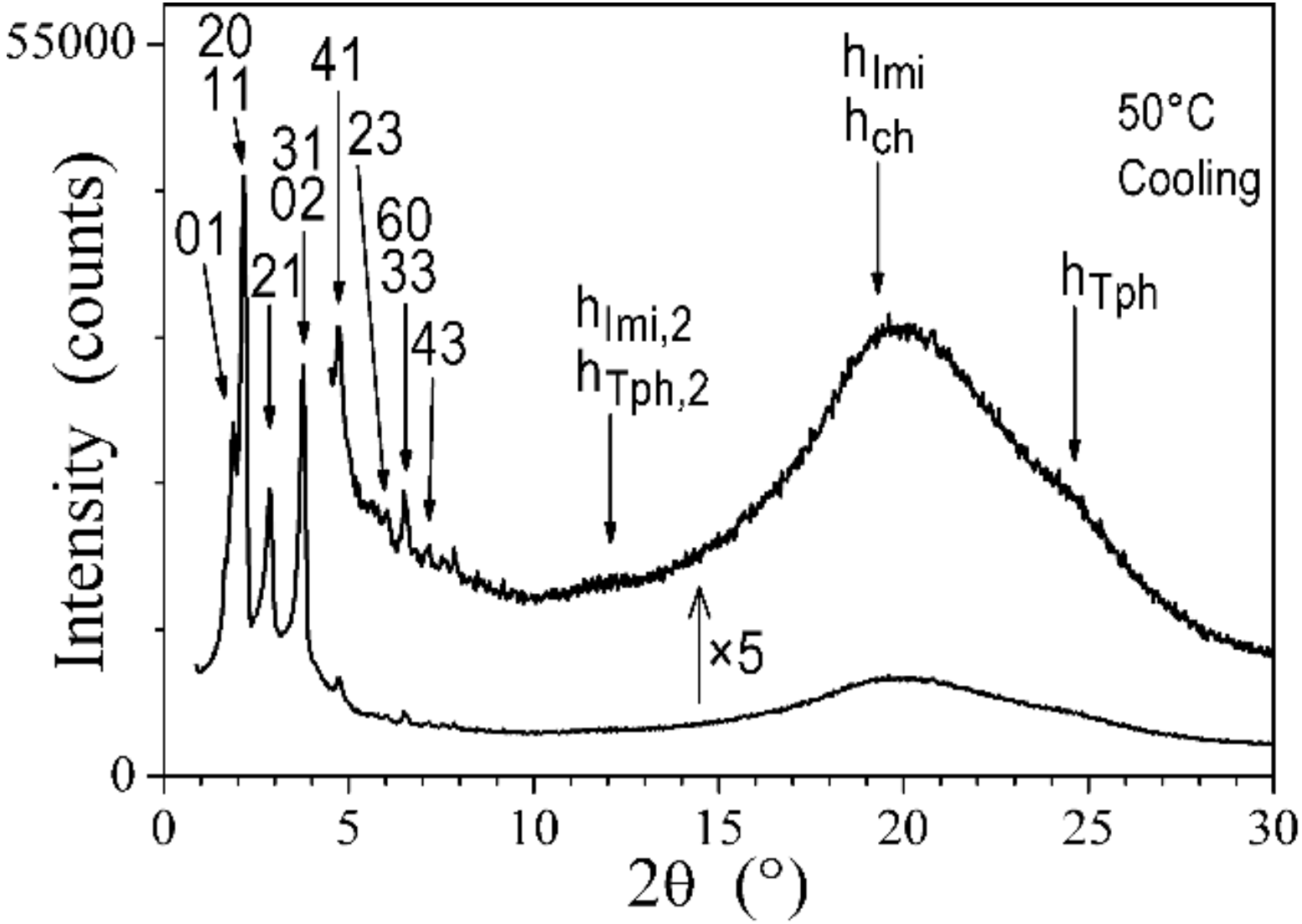


monocristal

difracción



polvo



cristal líquido

La información que podemos derivar de estudios basados en la difracción (no exhaustivo)

Difracción en monocristal:

- estructura interna del cristal con resolución atómica – forma de la(s) molecula(s)
- información sobre movimiento atómico o molecular dentro del cristal
- composición

Difracción en polvo:

- identificación de fase(s) (análisis cualitativo de composición)
- composición de muestras multi-fase (análisis cuantitativo de composición)
- cambios de fase (variando parámetros termodinámicos)
- grado de cristalinidad (p. ej., en polímeros semicristalinos)
- parámetros de red y sus cambios
- tensión (strain)
- tamaño de partícula
- estructura interna – forma molecular

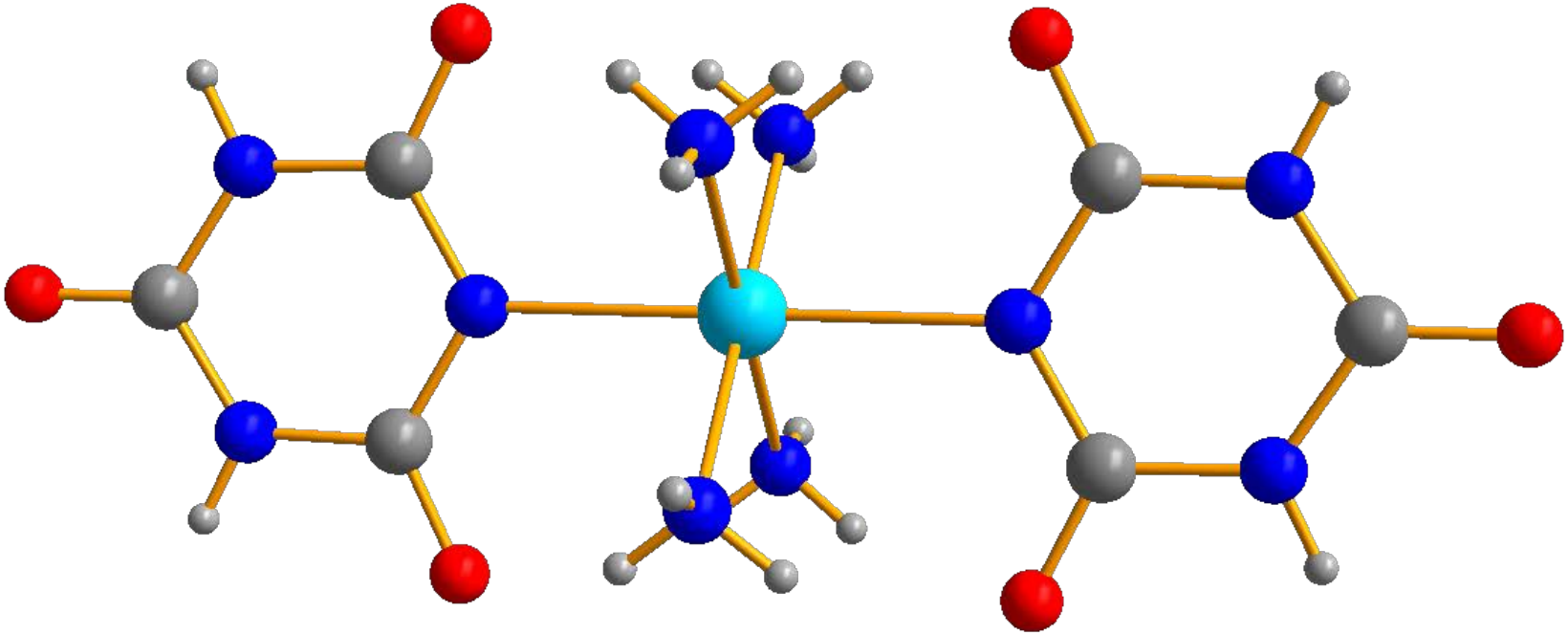
La información que podemos derivar de estudios basados en la difracción (no exhaustivo)

Estructura – el uso más común de la difracción en monocristal en la investigación. Análisis estructural se clasifica en general como “análisis estructural de molécula pequeña” o análisis estructural “macromolecular.” Este término se aplica a las macromoleculas biológicas, el primero se aplica a todo lo demás.

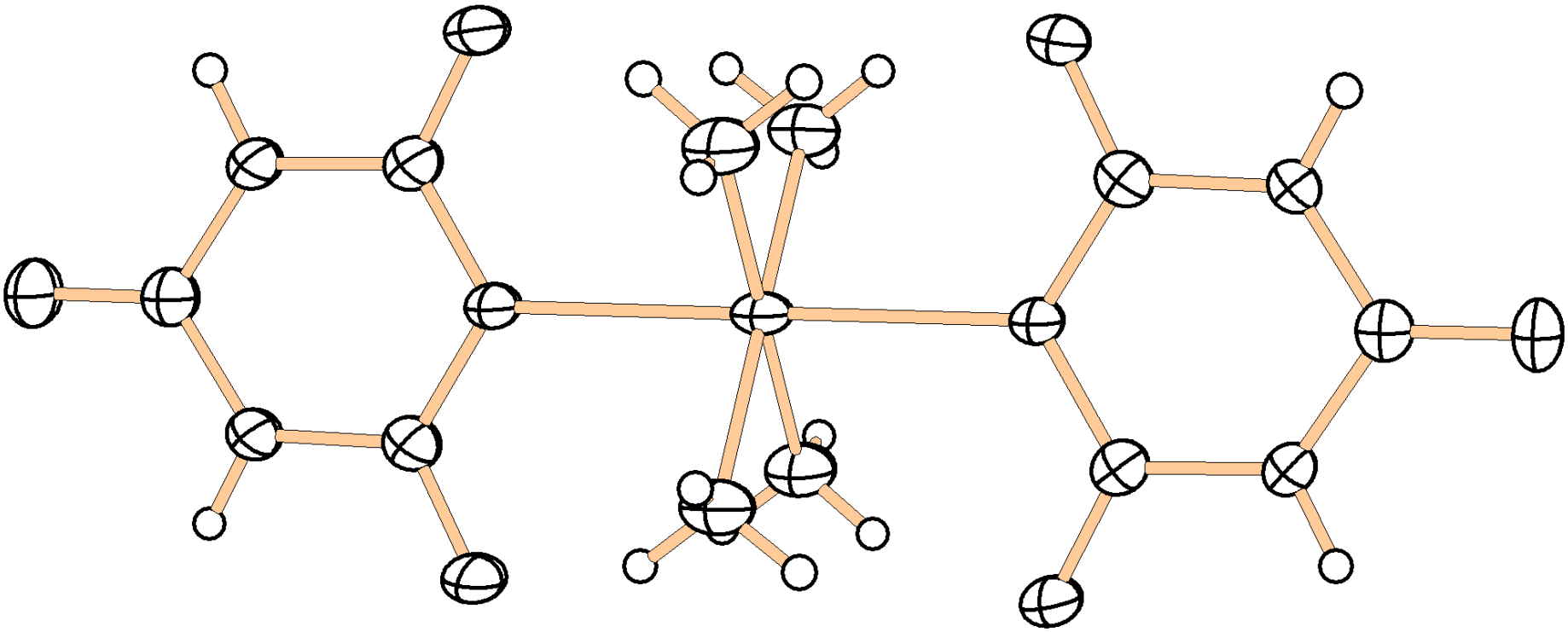
Dinámica – a veces pasado por alto, a veces no fiable, pero puede ser útil en el contexto de un análisis estructural. Figura normalmente en análisis en monocristal.

Composición / identificación de fases – más común en difracción en polvo, técnica de huella dactilar, útil en control de calidad. Se compara un difractograma experimental con bases de datos de difractogramas. Aplicaciones en la química, la farmacología, la física, la metalurgia, mineralogía, la ciencia forense.

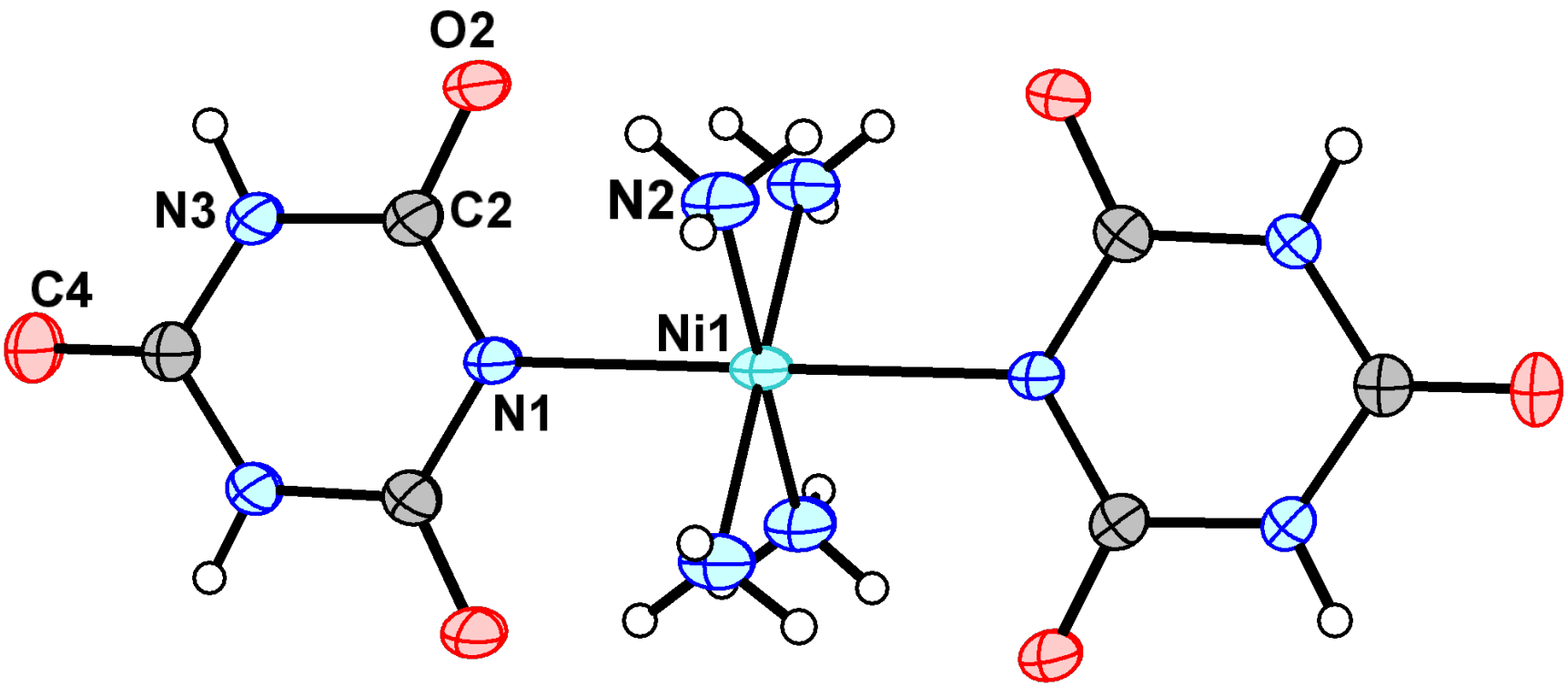
Información estructural derivada del análisis por difracción en monocristal – forma molecular



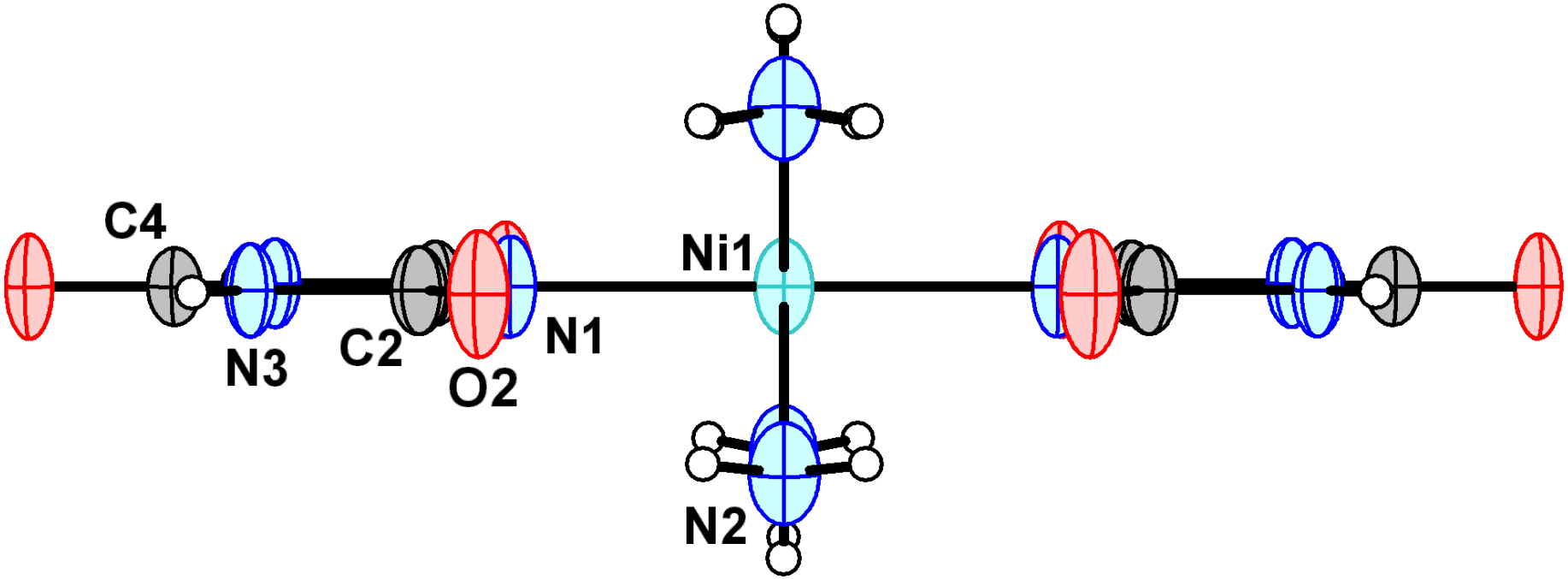
Información estructural derivada del análisis por difracción en monocristal – forma molecular, elipsoides de desplazamiento



Información estructural derivada del análisis por difracción en monocristal – forma molecular, desplazamiento, identidad elemental de los átomos

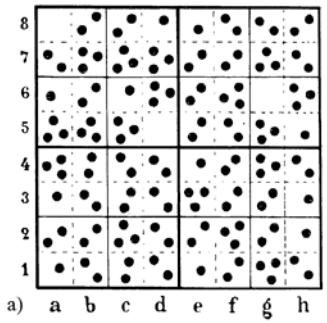


Structural information from single-crystal diffraction analysis -- molecular shape, displacement ellipsoids, element types, nascent phase transition

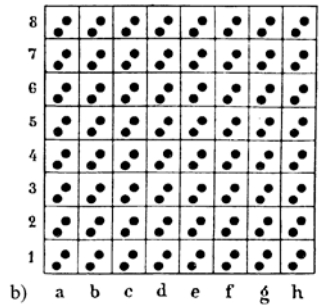


Conceptos básicos en el uso de los métodos de difracción

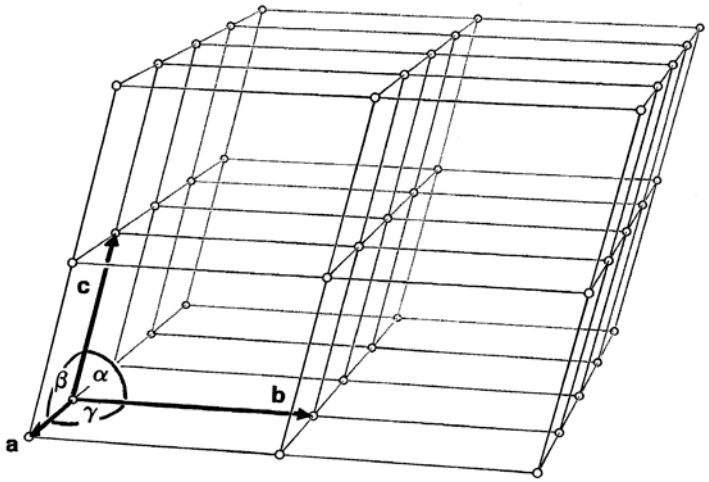
DIFRACCIÓN – En el análisis químico o de materiales, hace falta una estructura periodica. (1)



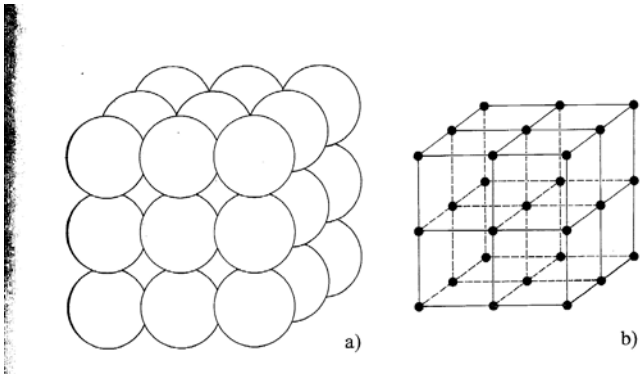
estadisticamente homogéneo (líquido, gas)



periodicamente homogéneo(cristal)



Definición convencional de los parámetros reticulares *a, b, c,* α, β, γ. Sistema de mano derecha.



Red, malla – conjunto de "puntos" relacionados por desplazamiento.

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) También existen estructuras sub-periódicas, y se analizen.

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

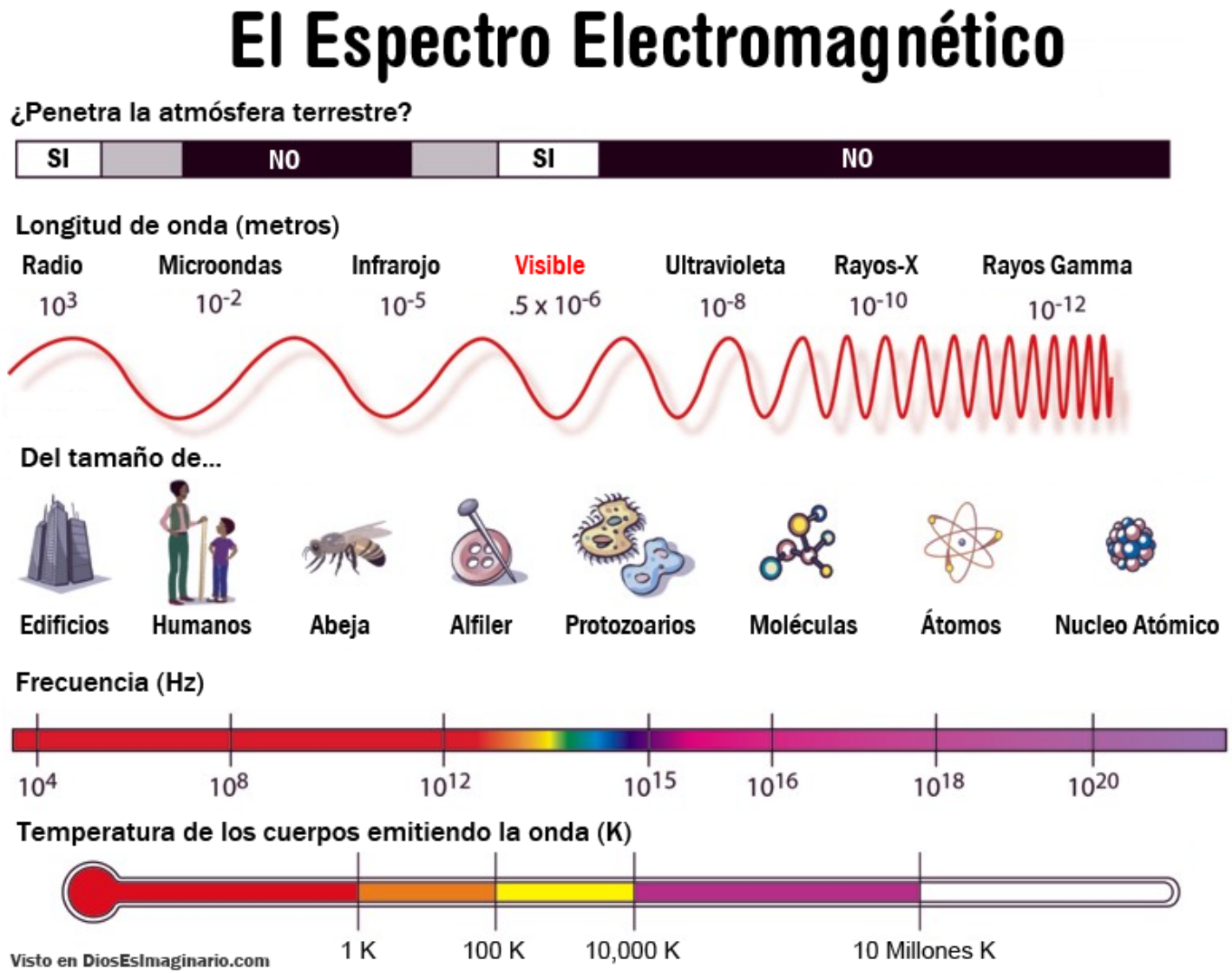
REVIEW -- Crystallographic Concepts

The longstanding concept of a crystal is that of a periodic array of unit cells related to each other by three lattice translations.

There are two conceptual components to the crystal, and from them are derived most of what we need in order to analyze diffraction of radiation by crystals:
-- The unit cell, which is the basic building block of the crystal. It is bounded by a parallelepiped, whose dimensions are the cell constants $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Very often the goal of a diffraction analyses is to obtain an accurate description of the contents of one unit cell.
-- The lattice, which is the periodicity that relates equivalent points in successive unit cells. Since in the traditional description of a crystal no space is left unfilled, the unit cells are stacked on each other in three dimensions, and the parameters of the lattice are the same as the cell dimensions. The terms "lattice dimensions" and "unit cell dimensions" are usually used interchangeably.
The cell dimensions and the (equivalent) lattice parameters can be given as the six scalar cell constants, or alternatively they can be represented by three vectors **a**, **b**, **c**.

Los rayos X son Radiación Electromagnética

https://www.astrofisicayfisica.com/2012/06/que-es-el-espectro-electromagnetico.html



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.

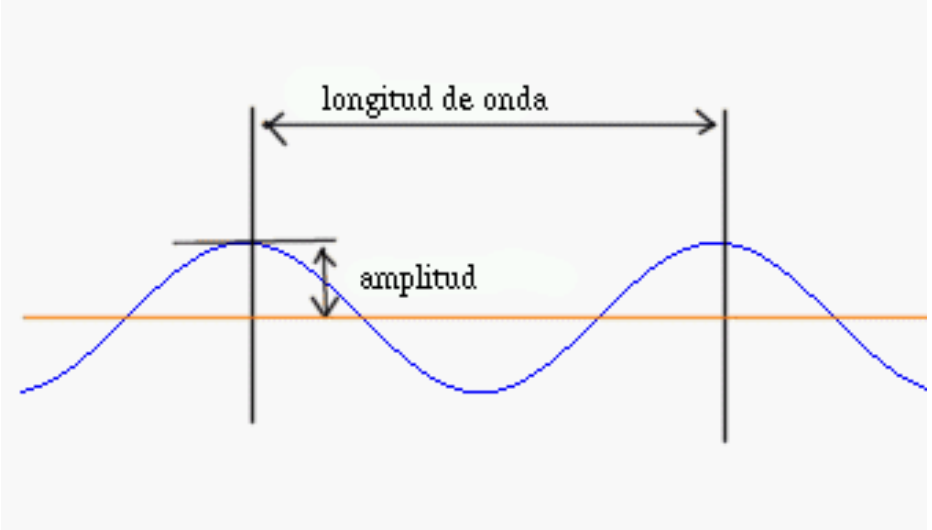
"Un campo es una región del espacio en la que la materia está sometida a algún tipo de fuerza."

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

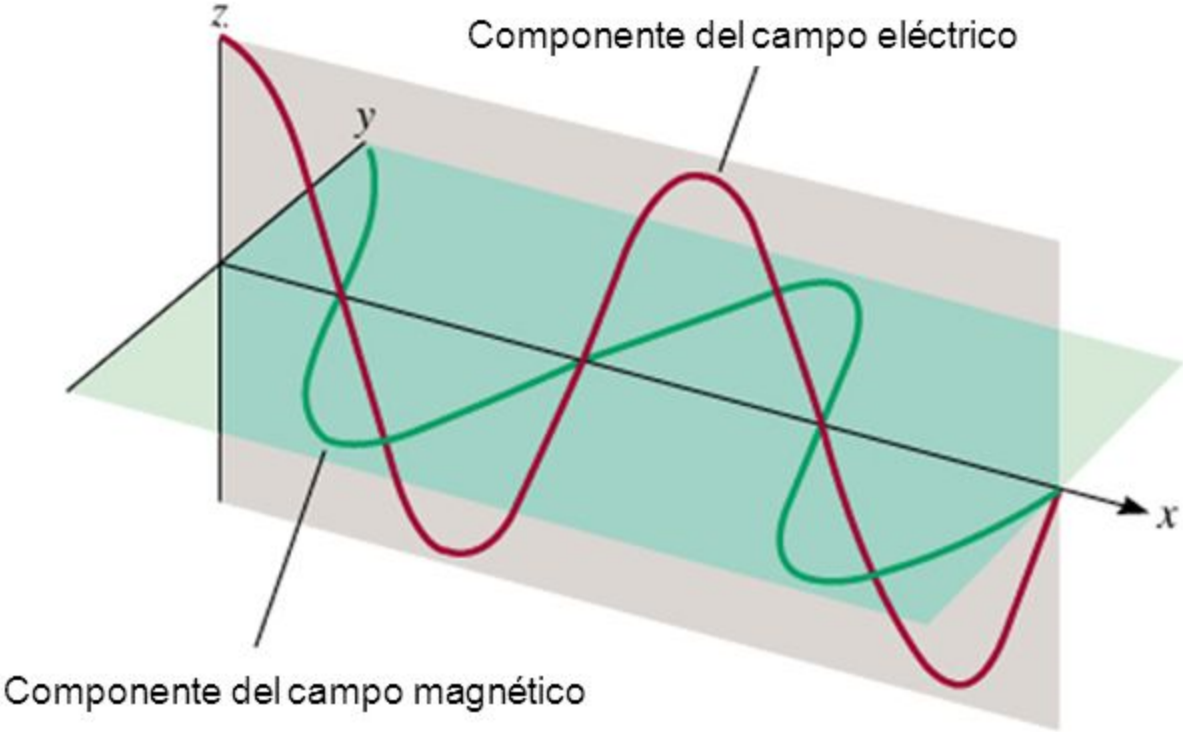
Velocidad de la luz: c = 299792 kilómetros/segundo
Longtud de onda, o λ: distancia entre dos máximos consecutivos.
Frecuencia: $\nu = c / \lambda$
Energía: $E = hc/\lambda = h\nu$ en el cual la constante de Planck h = 6.63*10^(-34) J.seg

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

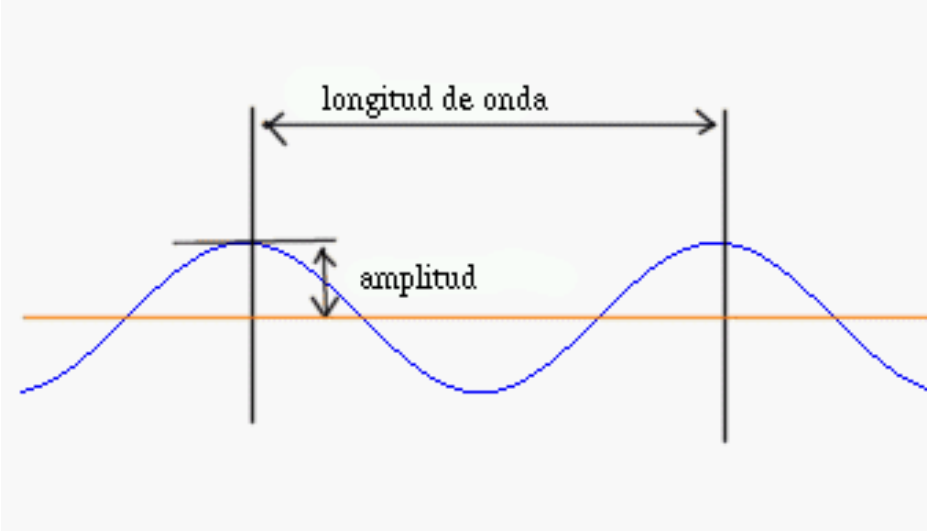
$$\lambda * \nu = c$$

Superposición de las Ondas

https://www.geogebra.org/m/dJrTcxYd

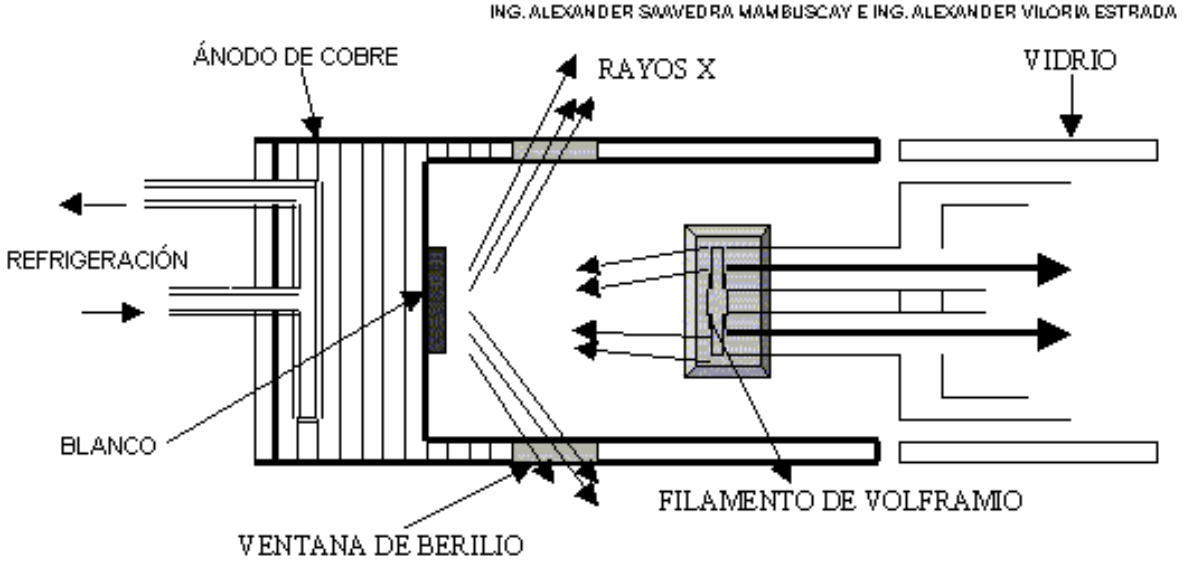
Velocidad de la luz: c = 299792 kilómetros/segundo
Longtud de onda, o λ: distancia entre dos máximos consecutivos.
Frecuencia: $\nu = c / \lambda$
Energía: $E = hc/\lambda = h\nu$ en el cual la constante de Planck h = 6.63*10^(-34) J.seg

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.



Producción de Rayos X

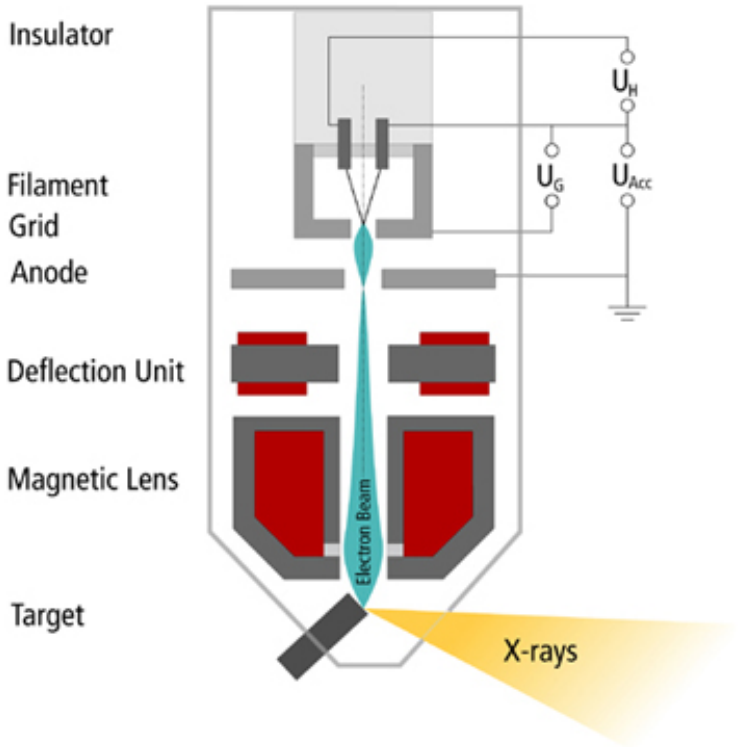
http://www.angelfire.com/mi3/mambuscay/Art6.htm



"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



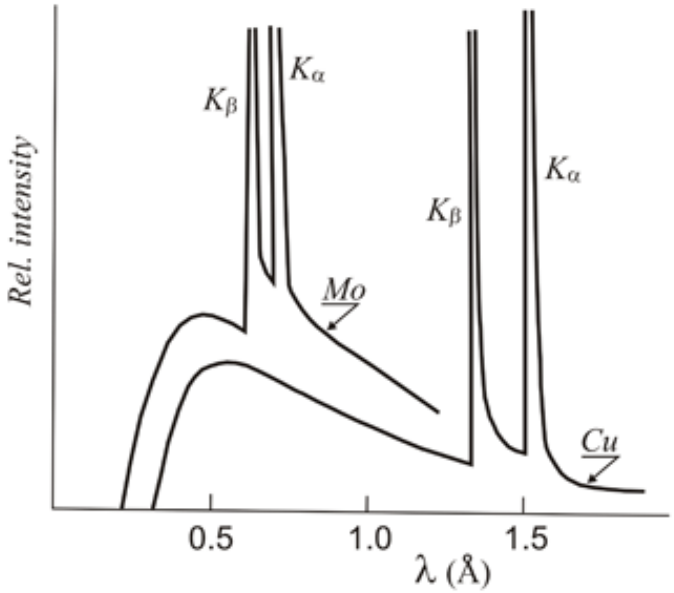
Con la fuente microfocus, el principio de generación de rayos X es el mismo, pero el chorro de electrones pasa por un área donde es focalizado. Así, con un gasto energético menor, tenemos un haz más concentrado.
El tamaño del haz también es más pequeño.

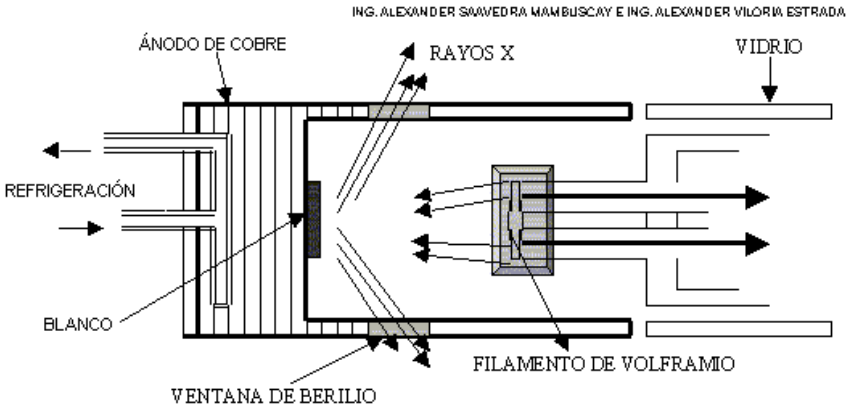
http://www.phoenix-xray.com/images/principles_of_operation/tube_scheme_direct_e_3.1_0.jpg

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.

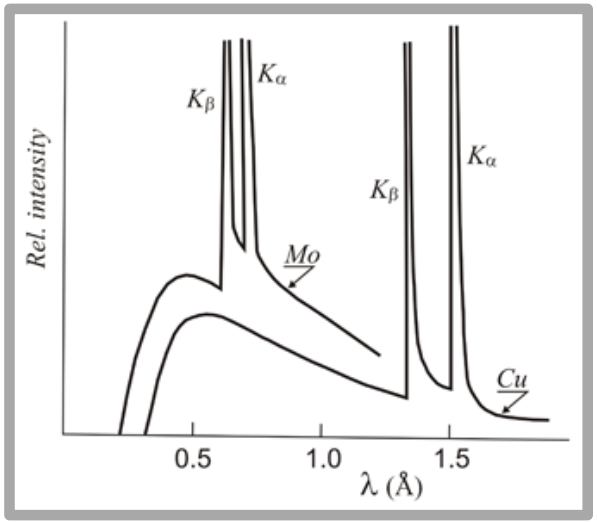


Table 1.1. Target Materials and Associated Constants

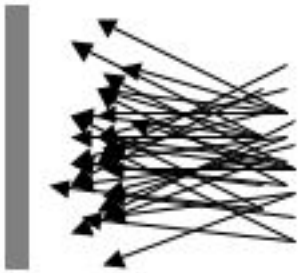
	Cr	Fe	Cu	Mo
Z	24	26	29	42
α_1, Å	2.2896	1.9360	1.5405	0.70926
α_2, Å	2.2935	1.9399	1.5443	0.71354
$\bar{\alpha}$,* Å	2.2909	1.9373	1.5418	0.71069
β_1, Å	2.0848	1.7565	1.3922	0.63225
β, filt.	V, 0.4 mil†	Mn, 0.4 mil	Ni, 0.6 mil	Nb, 3 mils
α, filt.	Ti	Cr	Co	Y
Resolution, Å	1.15	0.95	0.75	0.35
Critical 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

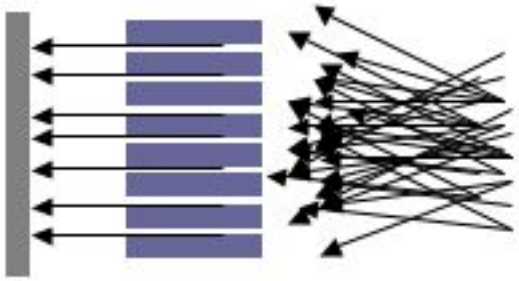
* $\bar{\alpha}$ is the intensity-weighted average of α_1 and α_2 and is the figure usually used for the wavelength when the two lines are not resolved.

† 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.



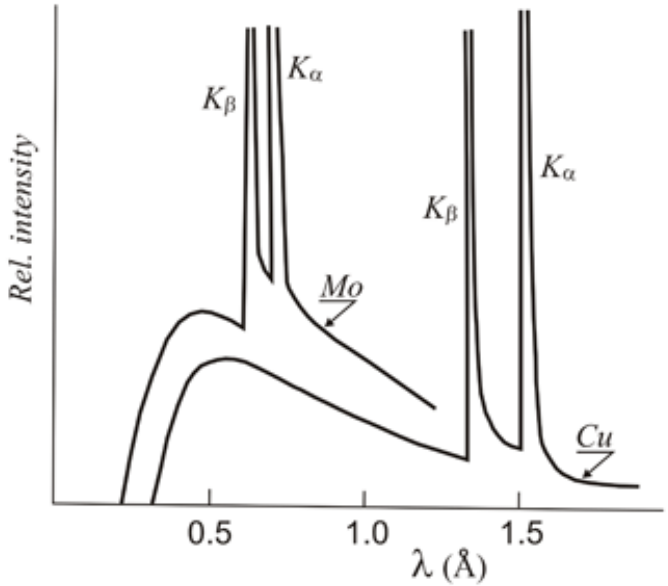


A la derecha: Colimador Söller
Vease https://es.wikipedia.org/wiki/Colimador

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.

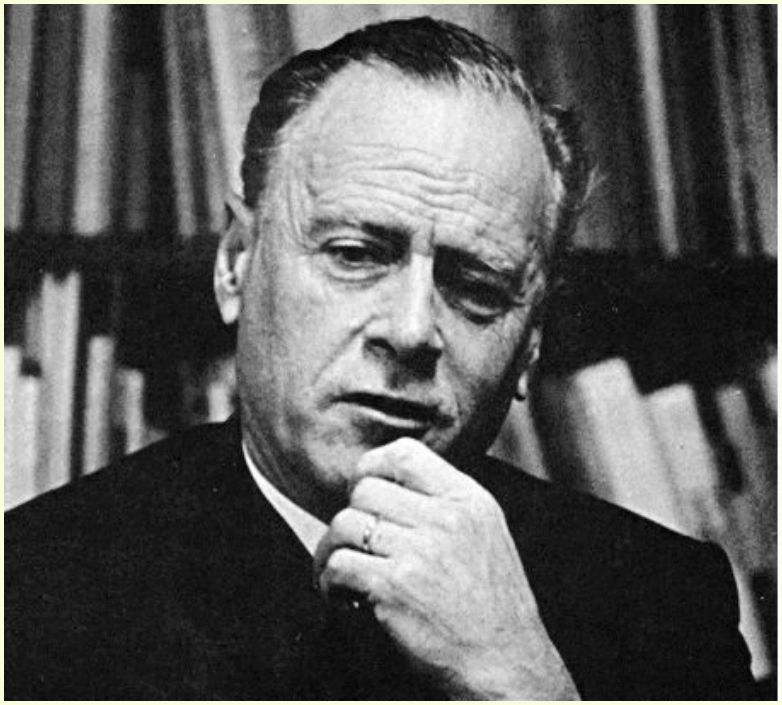
Ganancia: La cantidad de electrones emitidas va en proporción a la intensidad de la luz incidente.

La superficie del chip CCD esta dividida en pixeles.

Descripción de un cristal: Nuestra forma de describir la estructura interna de un cristal se ajusta a una cita famosa de McLuhan.

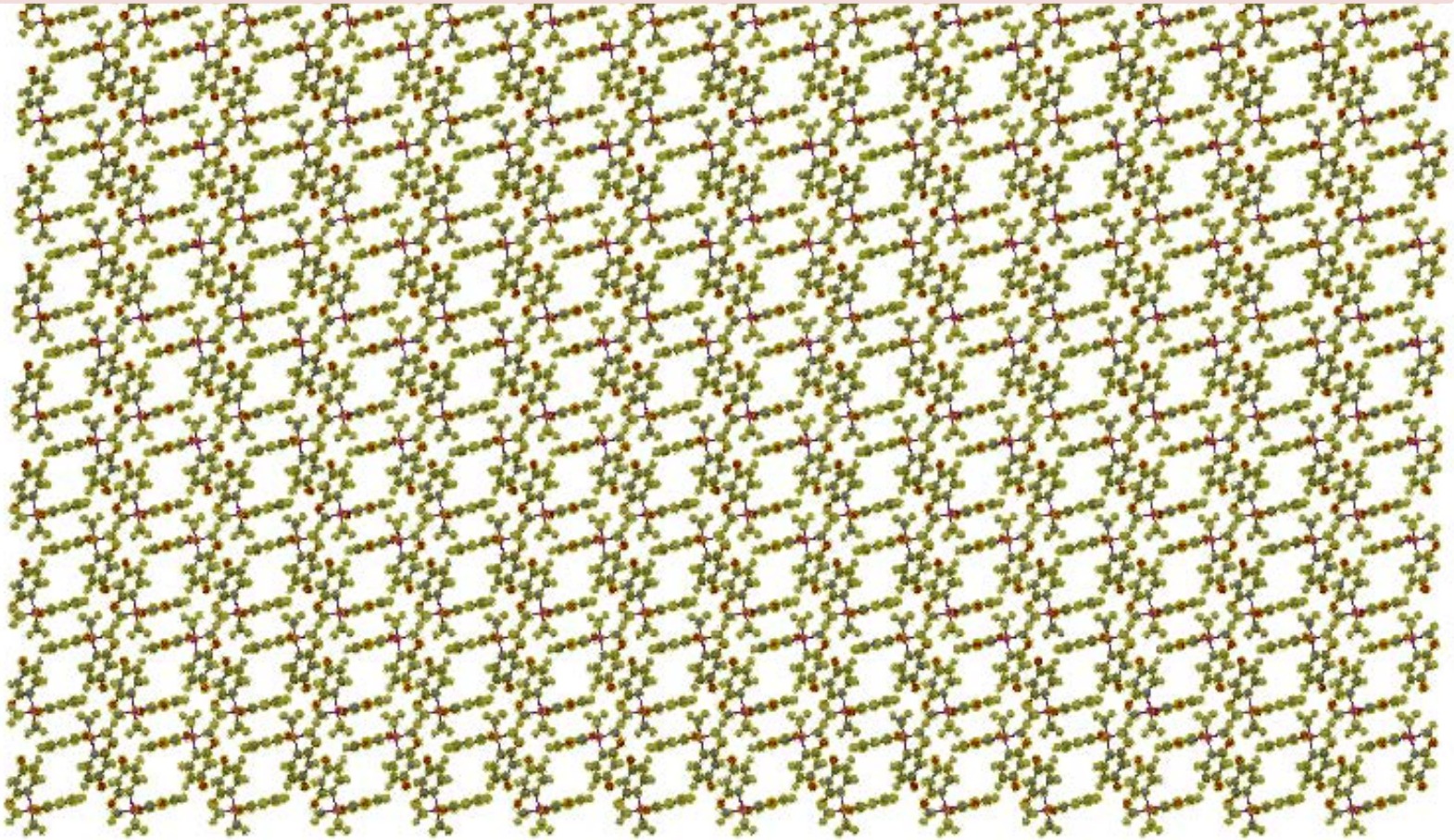
En una cultura como la nuestra, con una larga tradición de fraccionar y dividir para controlar, puede ser un choque que le recuerden a uno que, operativa y prácticamente, el medio es el mensaje.

-- Marshall McLuhan



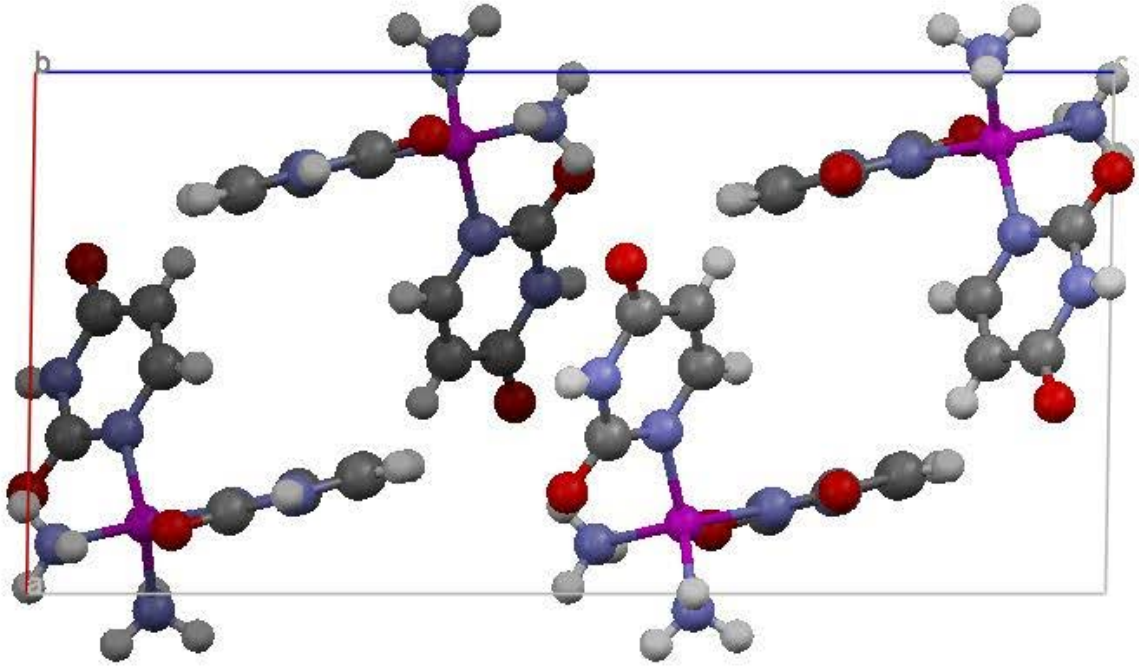
Conceptos Cristalográficos

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.

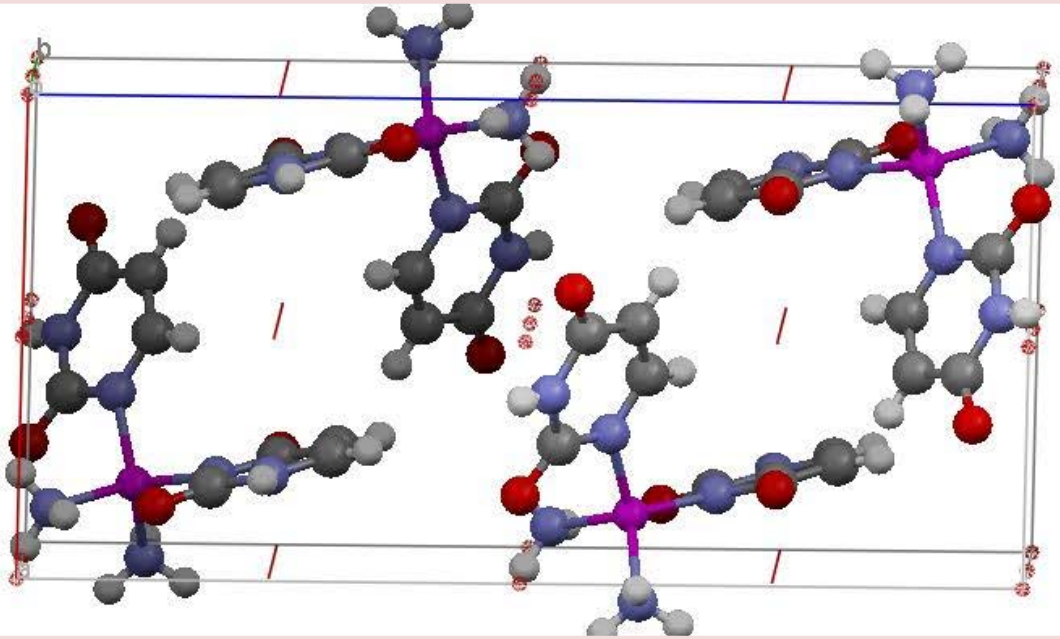


Conceptos Cristalográficos

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.



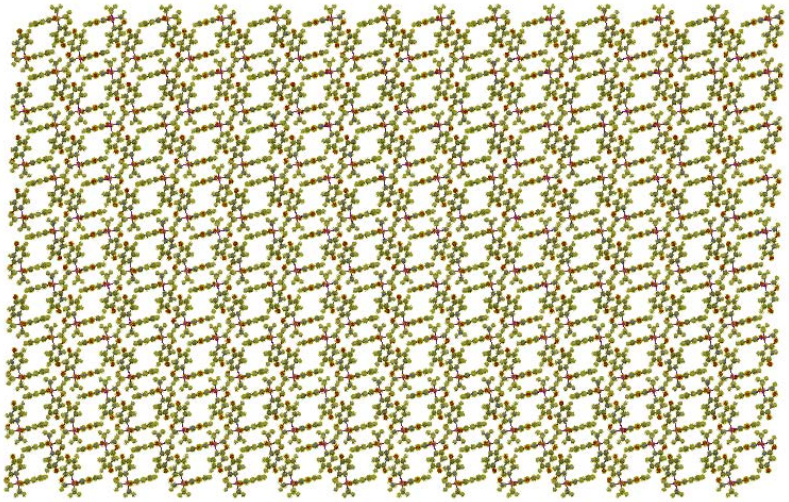
Además existen relaciones de simetría entre las cuatro moléculas de la celda unidad. Así, nuestra descripción del cristal consiste en (1) las coordenadas de los átomos de una molécula; (2) las operaciones de simetría que relacionan esta molécula con todas las demás moléculas de la misma celda unidad;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



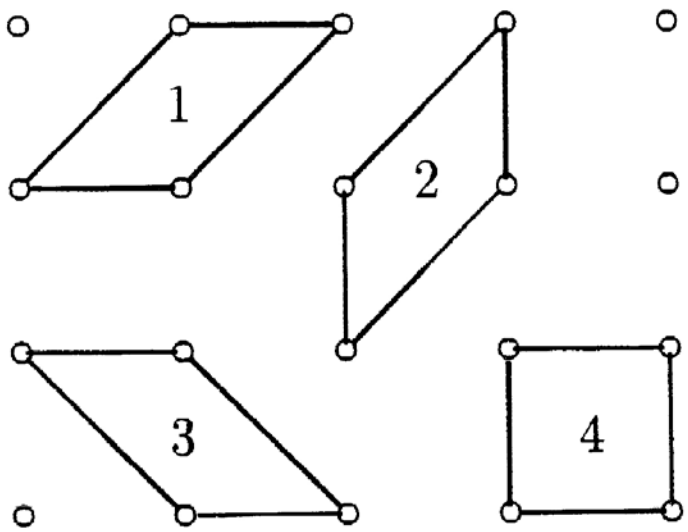
No es necesario que la unidad estructural básica, “la parte asimétrica” o “la unidad asimétrica,” consiste en exactamente una molécula. Puede consistir en más de una molécula, o si la molécula reside sobre un elemento de simetría, la parte asimétrica puede consistir en una fracción de una molécula. La 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.

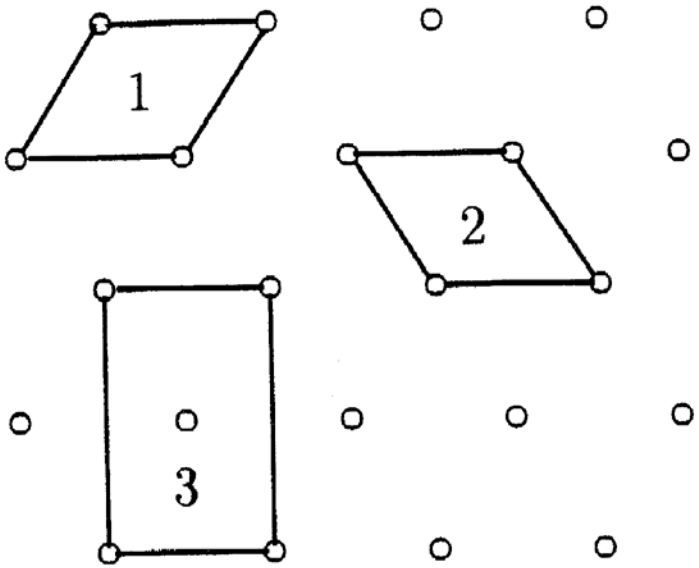
(a) Celda **primitiva** – volumen más peqeño.
(b) Celda **reducida** – los ejes más cortos. Esta celda también es primitiva.
(c) Celda **convencional** – es "la celda que utilizamos." Puede ser no-primitiva si de esta manera alineamos los ejes con elementos de simetría. Corresponde a uno de las 14 "redes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



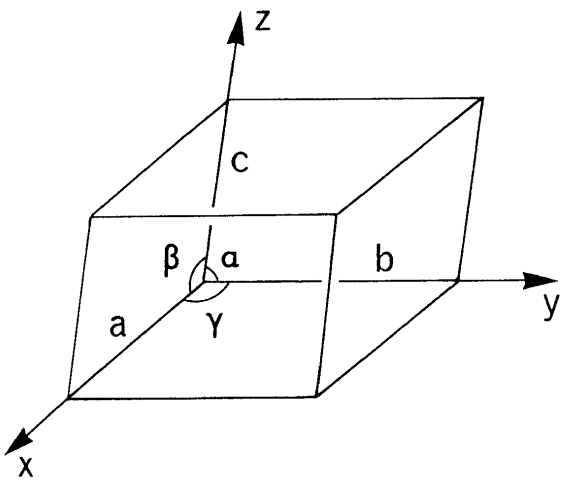
Ejemplo 1.



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.

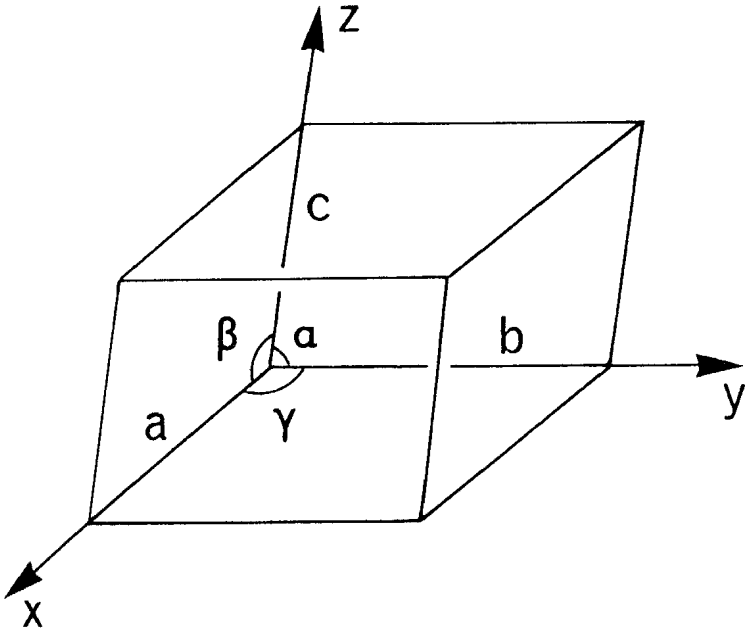
Simetría Cristalográfica

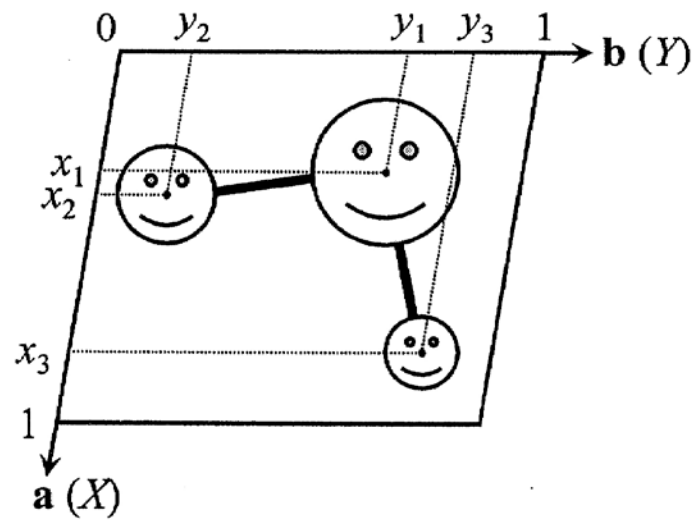
La simetría cristalográfica es una ámplia área de conocimiento.
Para poder emplear los conceptos de la simetría cristalográfica, es importante entender unos asuntos diversos:

-- 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.

Crystal reference frame and fractional crystallographic coordinates





Pecharsky, V. K & Zavalij, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.* Springer, 2005. e-ISBN: 0.387-2456-7

The coordinates of any point of interest, usually atomic coordinates, are expressed in terms of a reference system defined by the unit-cell basis vectors **a**, **b**, **c**. The corners of the unit cell have coordinates (0,0,0), (1,0,0), (0,1,0), etc.

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

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

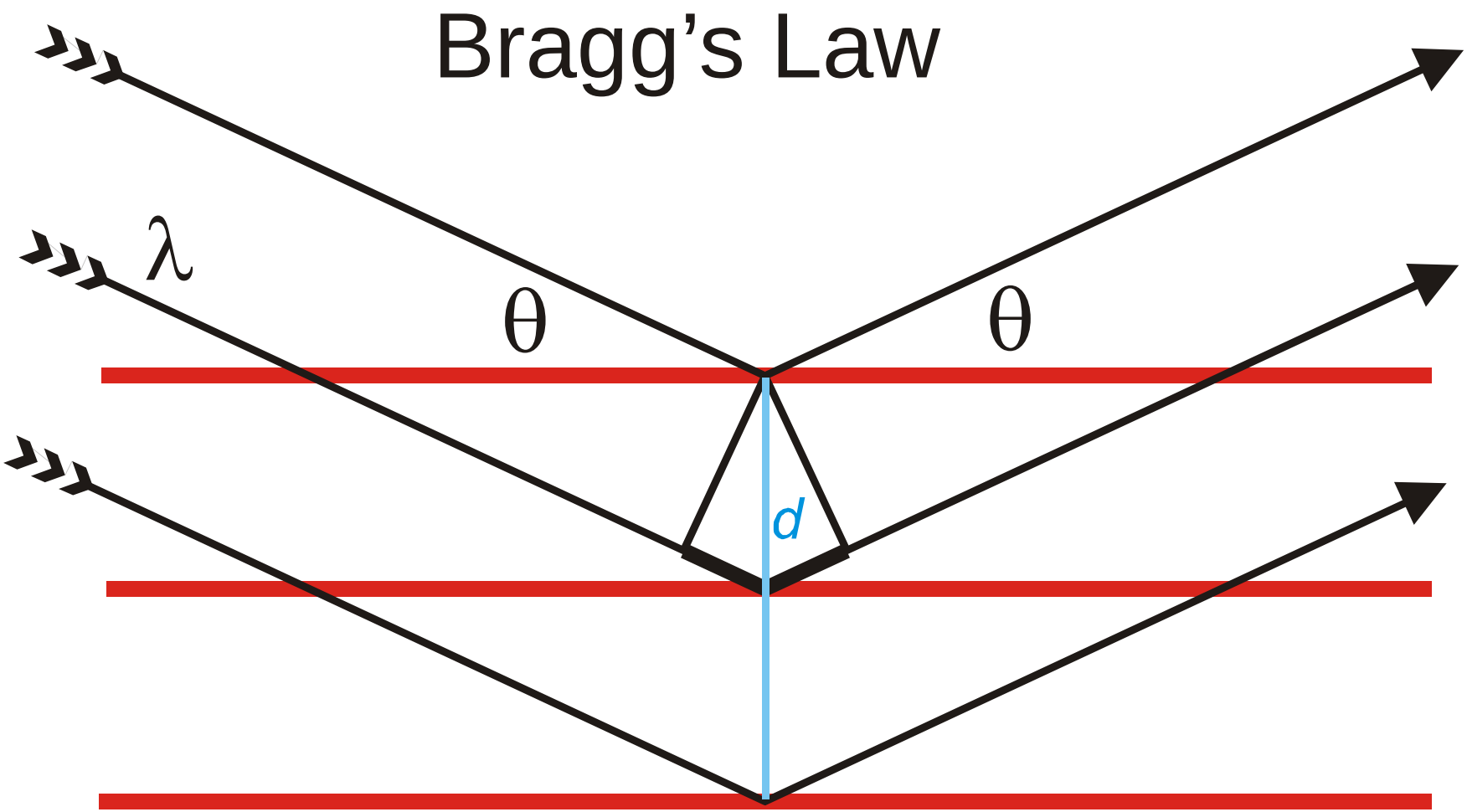
*f_a = factor de dispersión atómico para átomo **a** y vector de dispersión **s**.*

*$\rho_a(r)$ = 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



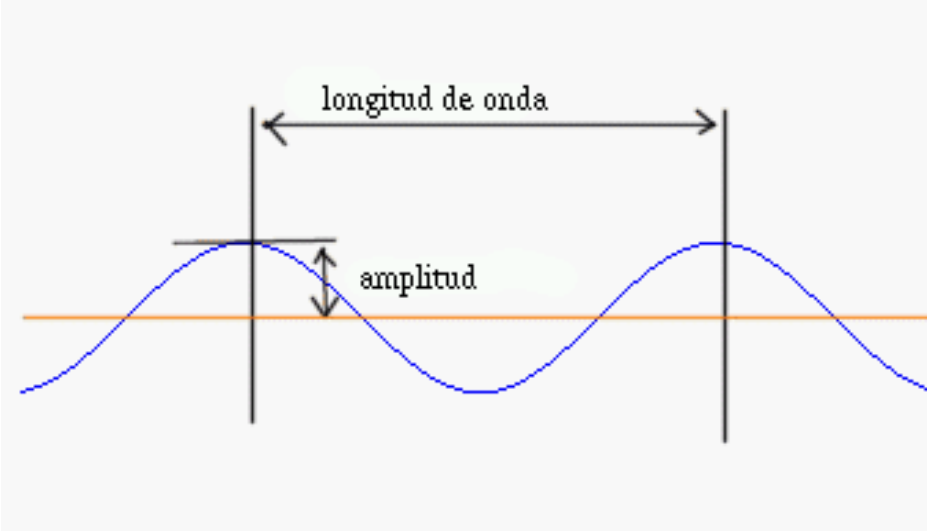
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Superposición de las Ondas

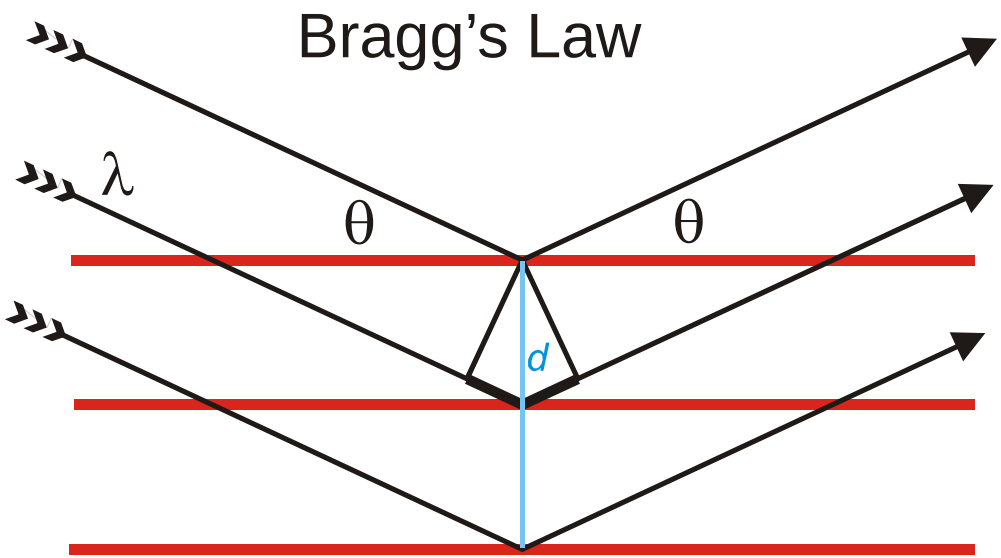
https://www.geogebra.org/m/dJrTcxYd

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.



Resolución en la difracción de monocristal



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

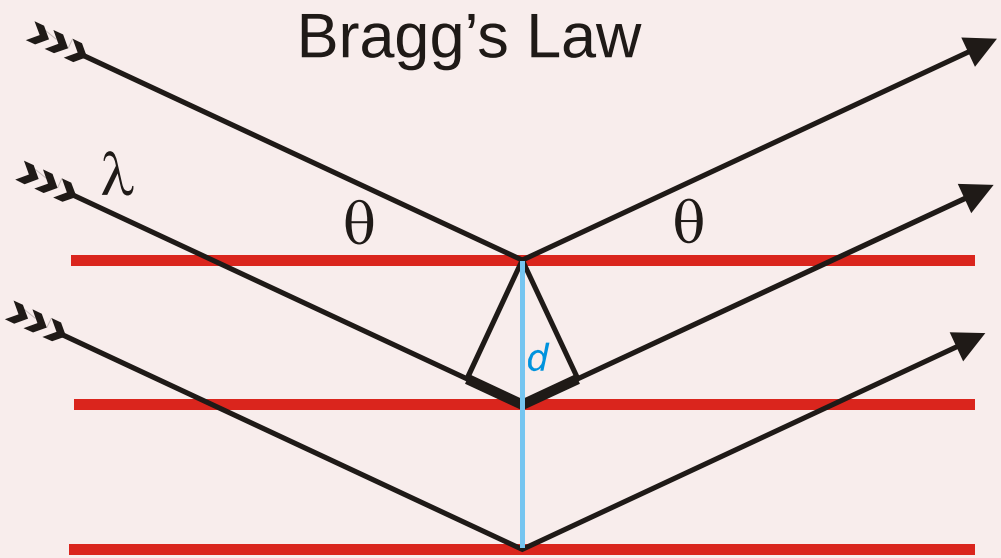
resolución

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

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

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 $2\theta_{max}$.

Resolución en la difracción de monocristal



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

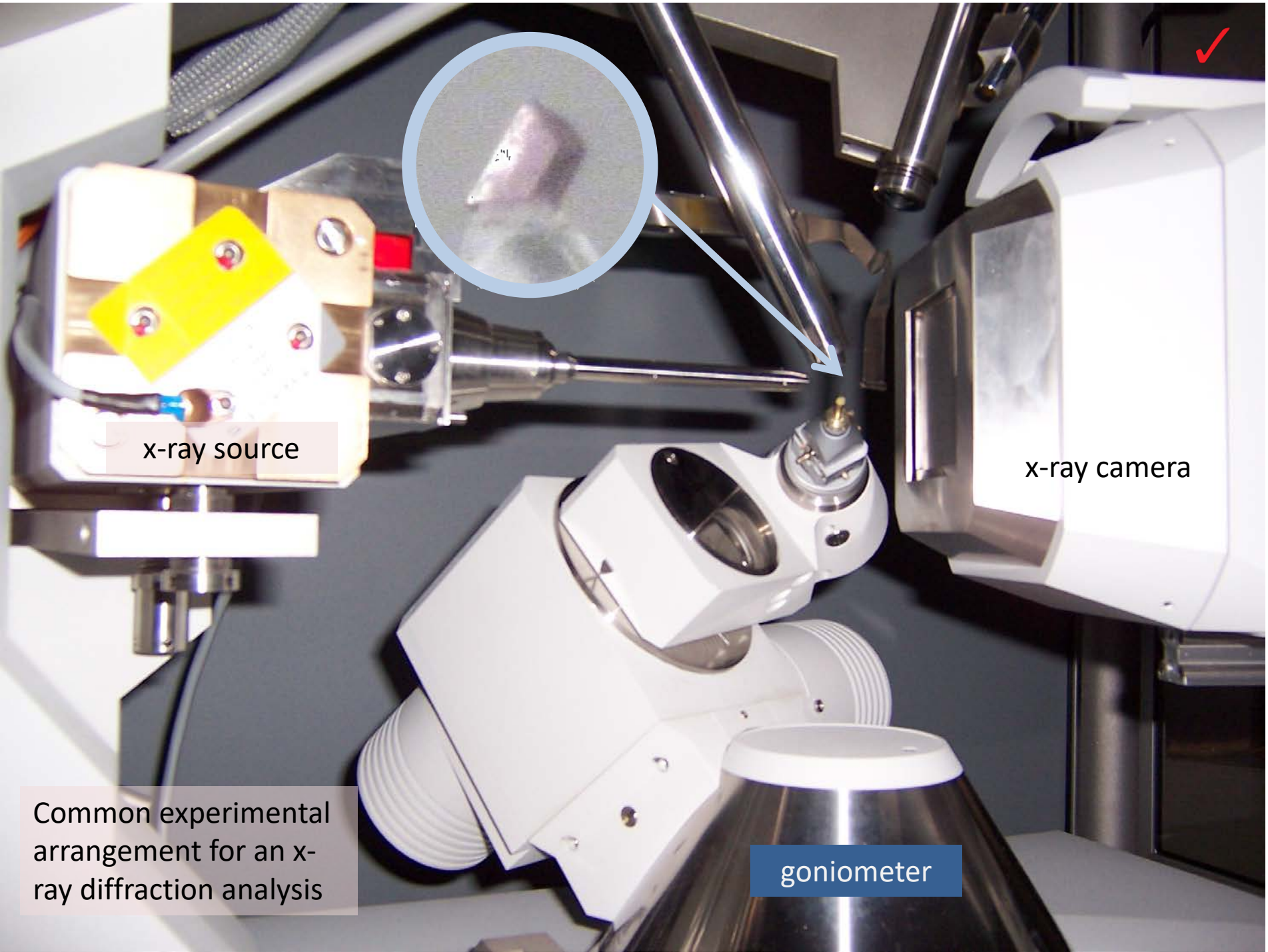
resolución

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

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

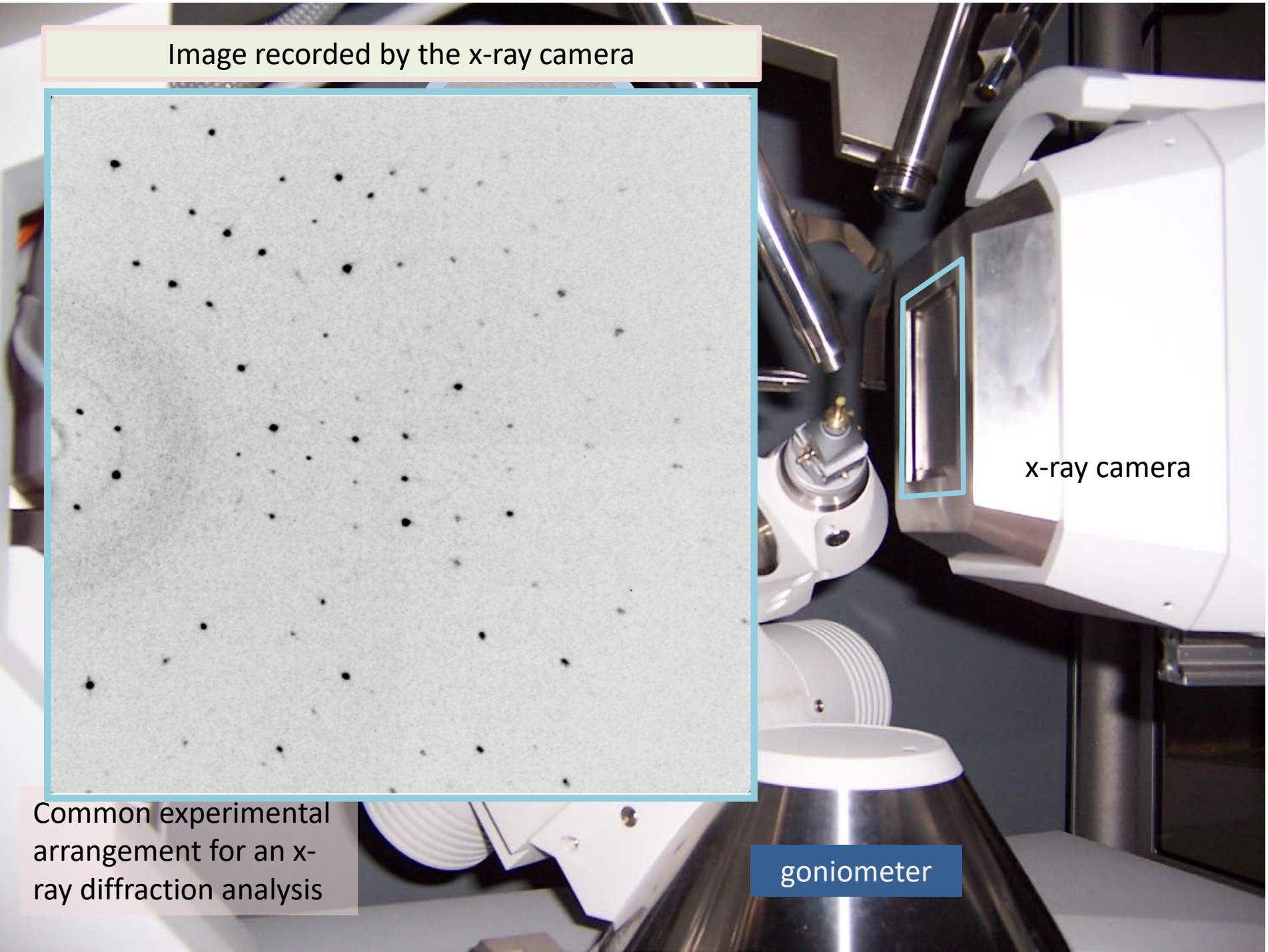
Cuando hablamos de dispersión a bajo ángulo, la red recíproca cambia de dimensiones(!). Hablamos de "transferencia de momento."

$$q = 4\pi \cdot sen\theta/\lambda \qquad d = 2\pi/q \qquad q = 2\pi d^*$$



Common experimental arrangement for an x-ray diffraction analysis

Image recorded by the x-ray camera



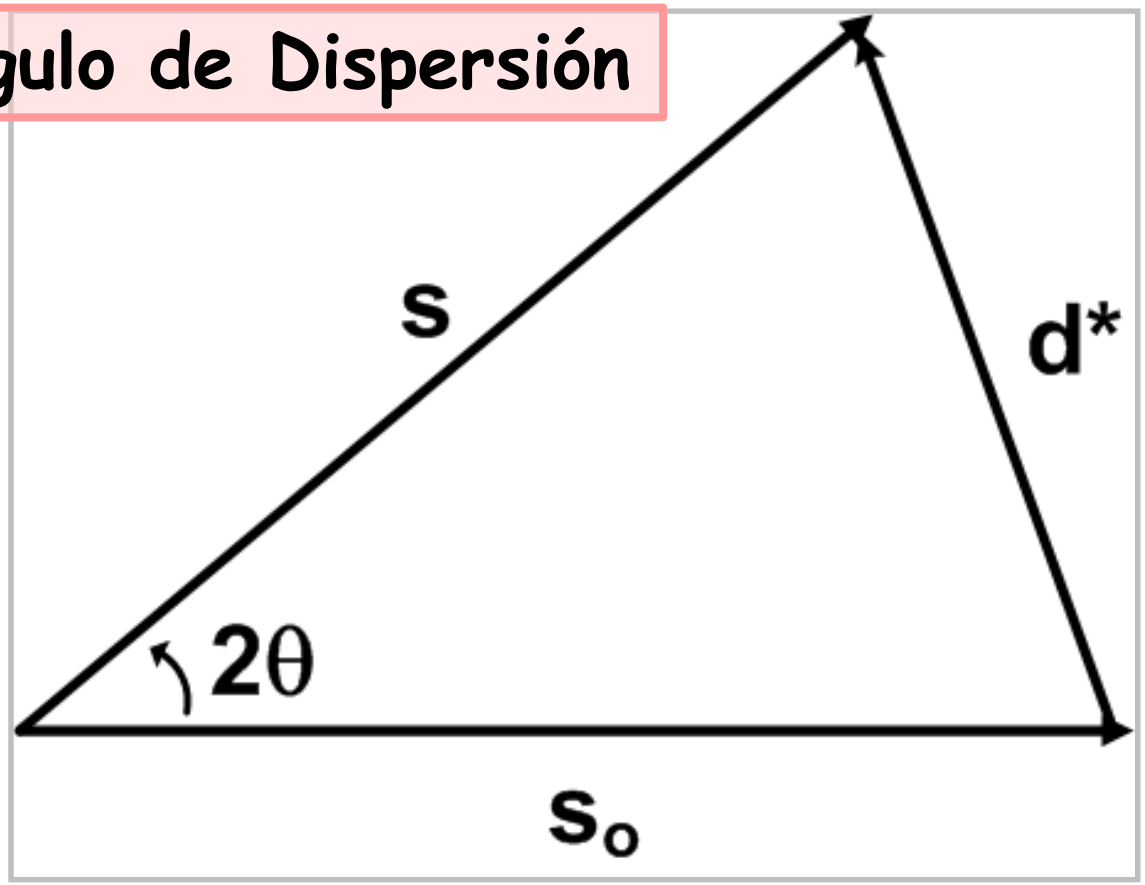
Common experimental arrangement for an x-ray diffraction analysis

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):

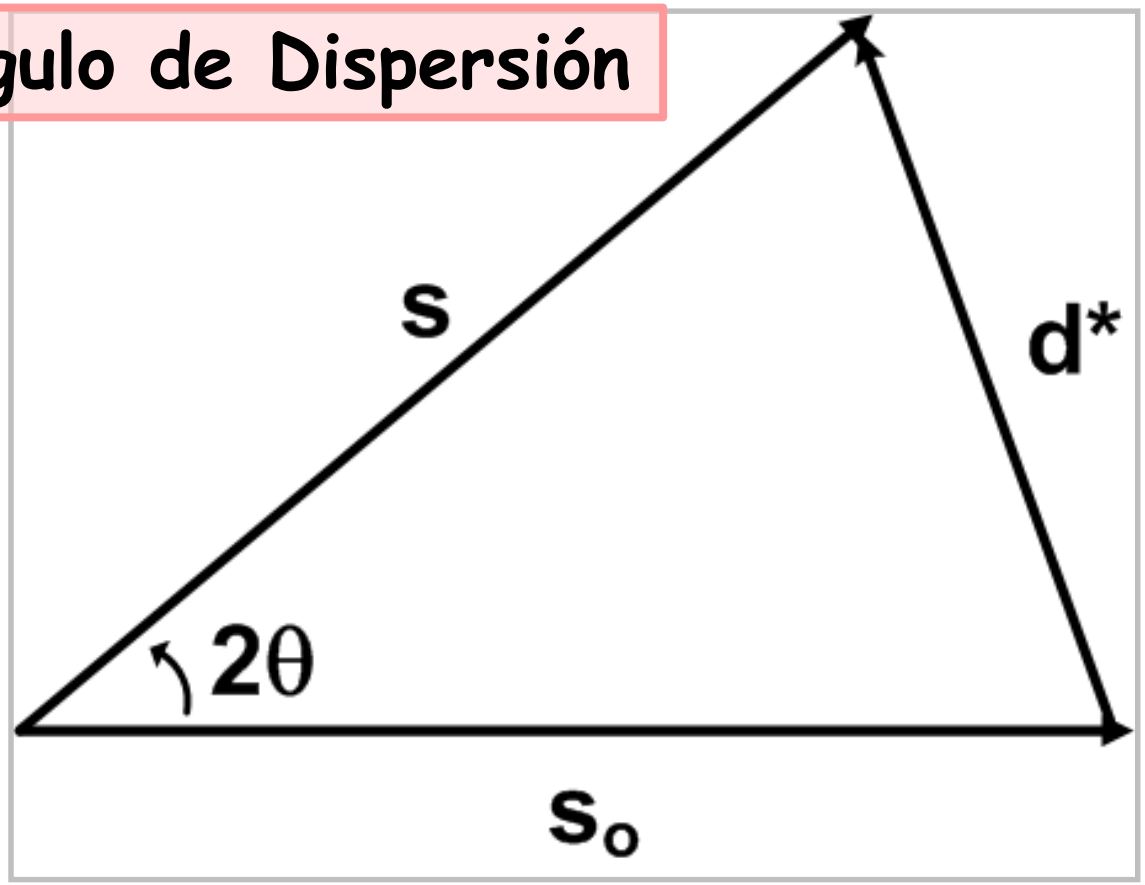
$$E = h\nu = hc/\lambda$$

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

La Red Reciproca

- fenomenología

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

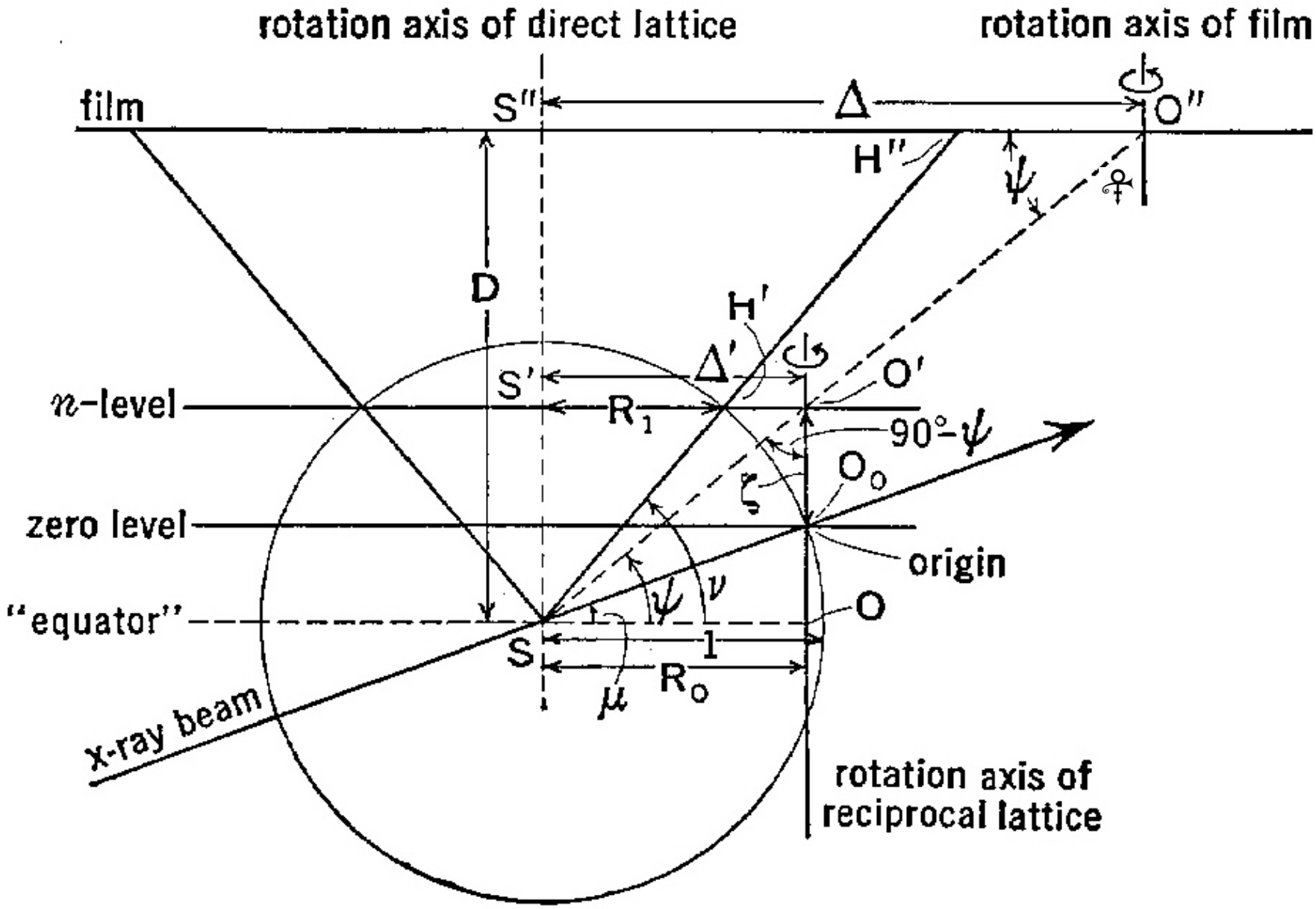
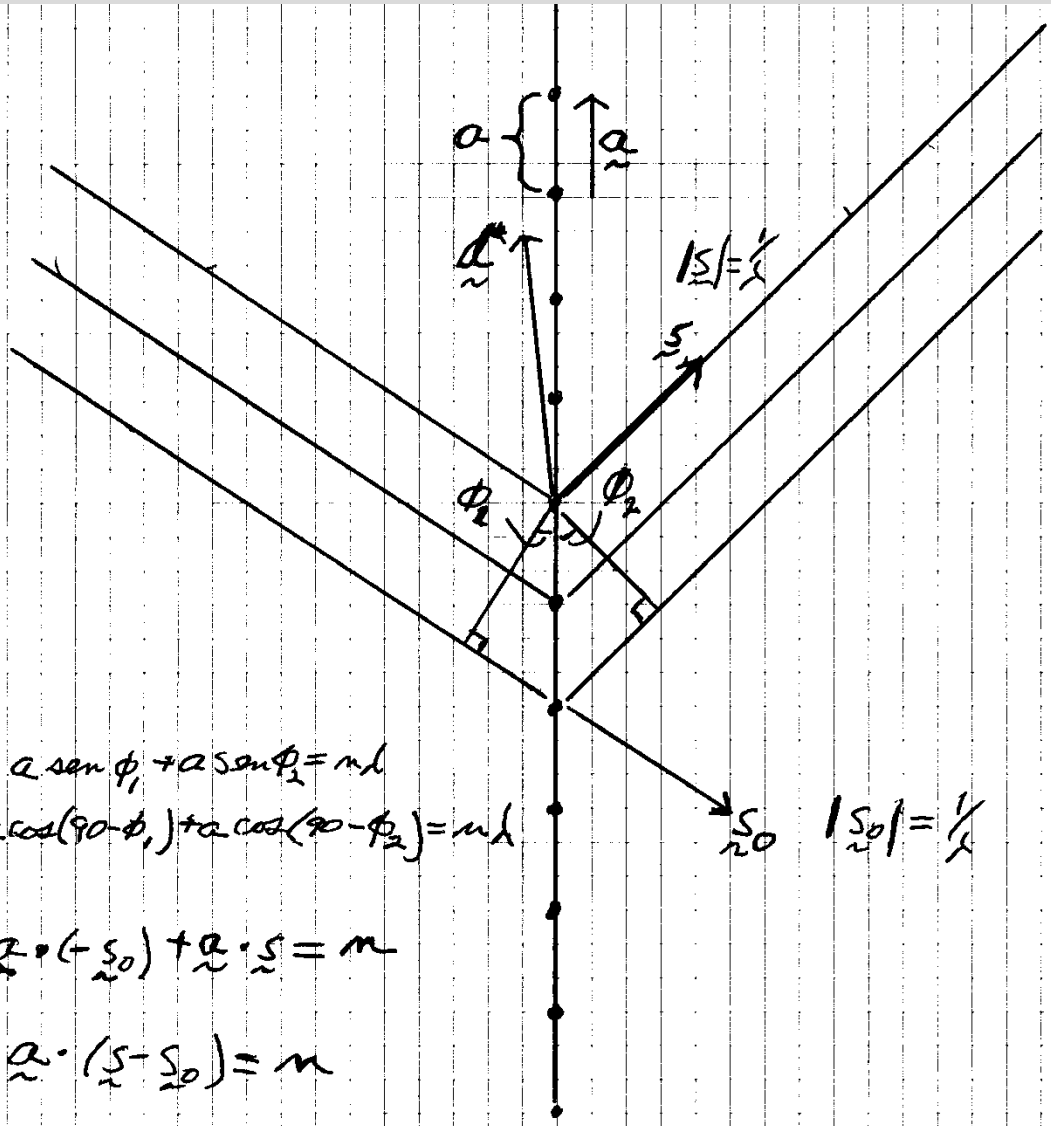

rotation axis of direct lattice
rotation axis of film
film
S''
Δ
O''
H''
ψ
D
H'
Δ'
O'
S'
n-level
R1
90°-ψ
O0
ζ
zero level
origin
ψ
ν
"equator"
O
S
1
R0
μ
x-ray beam
rotation axis of
reciprocal lattice

FIG. 180.

Ecuaciones de Laue



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

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

$$\underset{\sim}{a} \cdot (-\underset{\sim}{s}_0) + \underset{\sim}{a} \cdot \underset{\sim}{s} = n$$

$$\underset{\sim}{a} \cdot (\underset{\sim}{s} - \underset{\sim}{s}_0) = n$$

$$\underset{\sim}{a} \cdot \underset{\sim}{d}^* = n$$

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.

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

Red recíproca

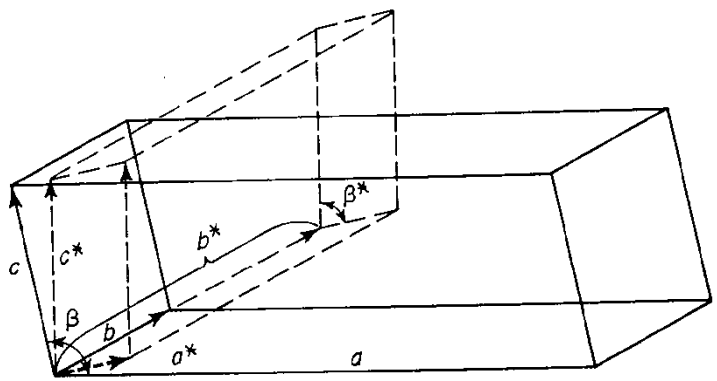
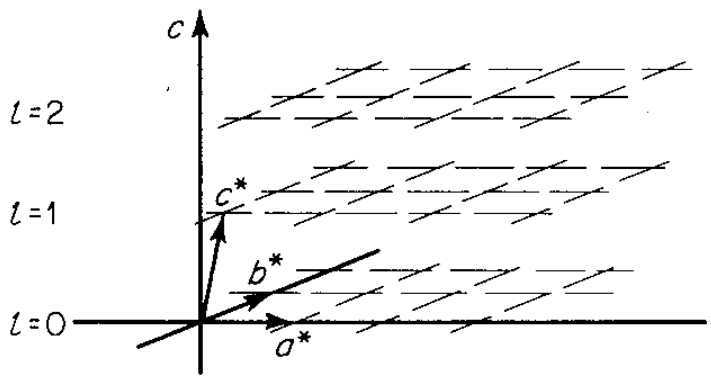
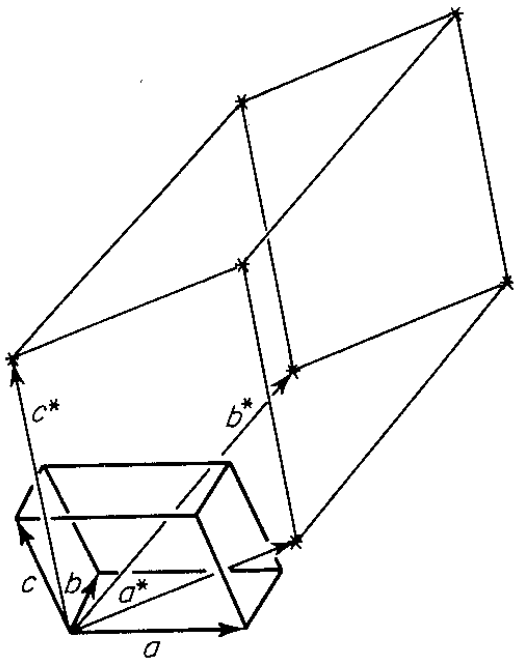


Figure 2.18. Monoclinic direct and reciprocal cells.





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*.

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

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

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

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

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.

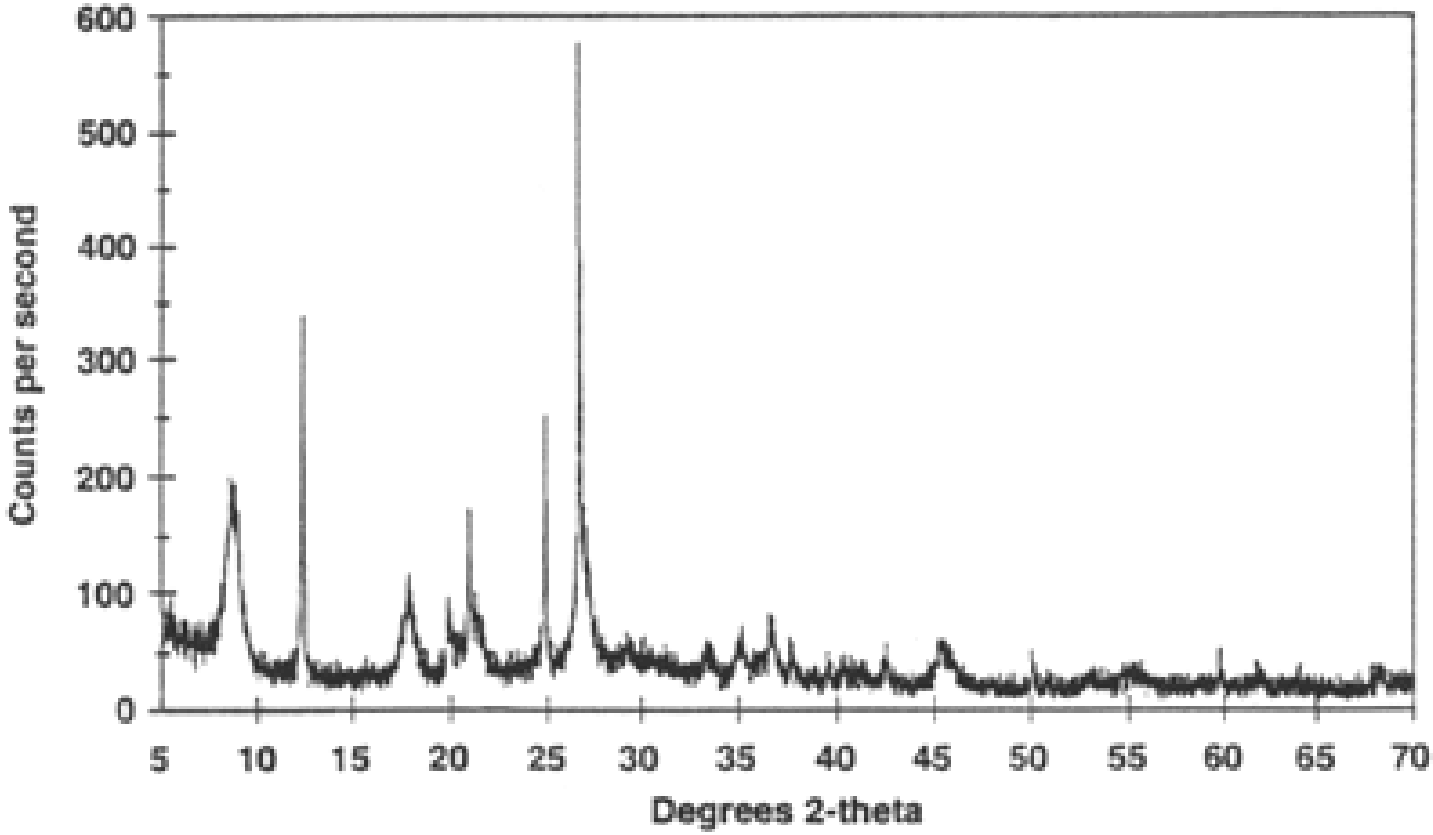
Es decir: $\left|\vec{d}^*_{hk\ell}\right| = 1/d_{hk\ell}$

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

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

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

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.


600
500
400
300
200
100
0
Counts per second
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
Degrees 2-theta

Red recíproca

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

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

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

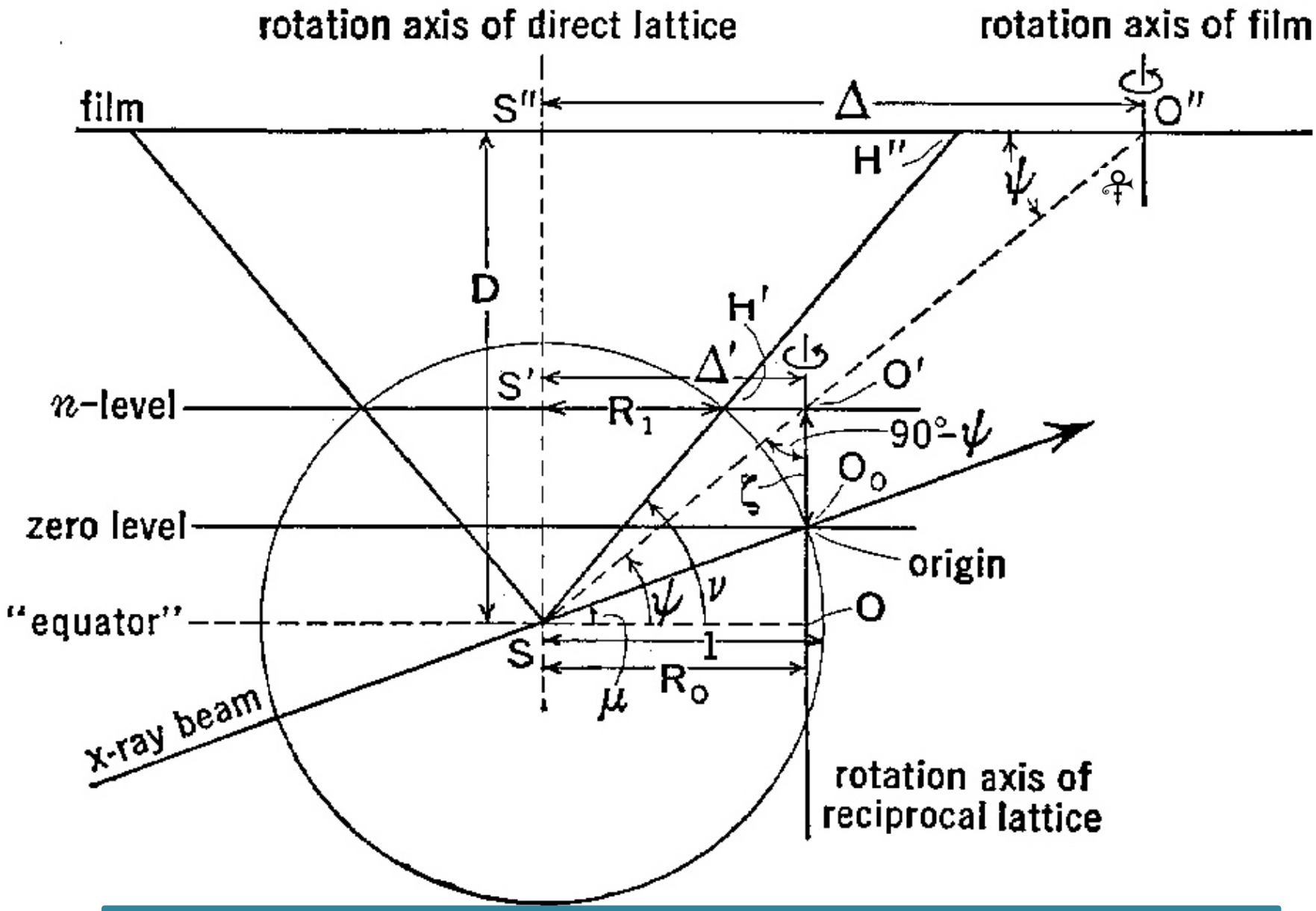
$Bragg$: $n\lambda = 2dsen\theta$ $\qquad$ $sen\theta = \dfrac{\lambda}{2d(hk\ell)}$ $\qquad$ $\left|\overrightarrow{d^*_{hk\ell}}\right| = {}^{1}/_{d(hk\ell)}$

$$(sen\theta)^2 = \frac{\lambda^2}{4V^2}\left[\begin{array}{c}(hbc\cdot sen\alpha)^2 + (kca\cdot sen\beta)^2 + \\ (\ell ab\cdot sen\gamma)^2 \\ +2hka^*b^*\cdot cos\gamma^* + 2h\ell a^*c^*\cdot cos\beta^* + 2k\ell b^*c^*\cdot cos\alpha^*\end{array}\right]$$

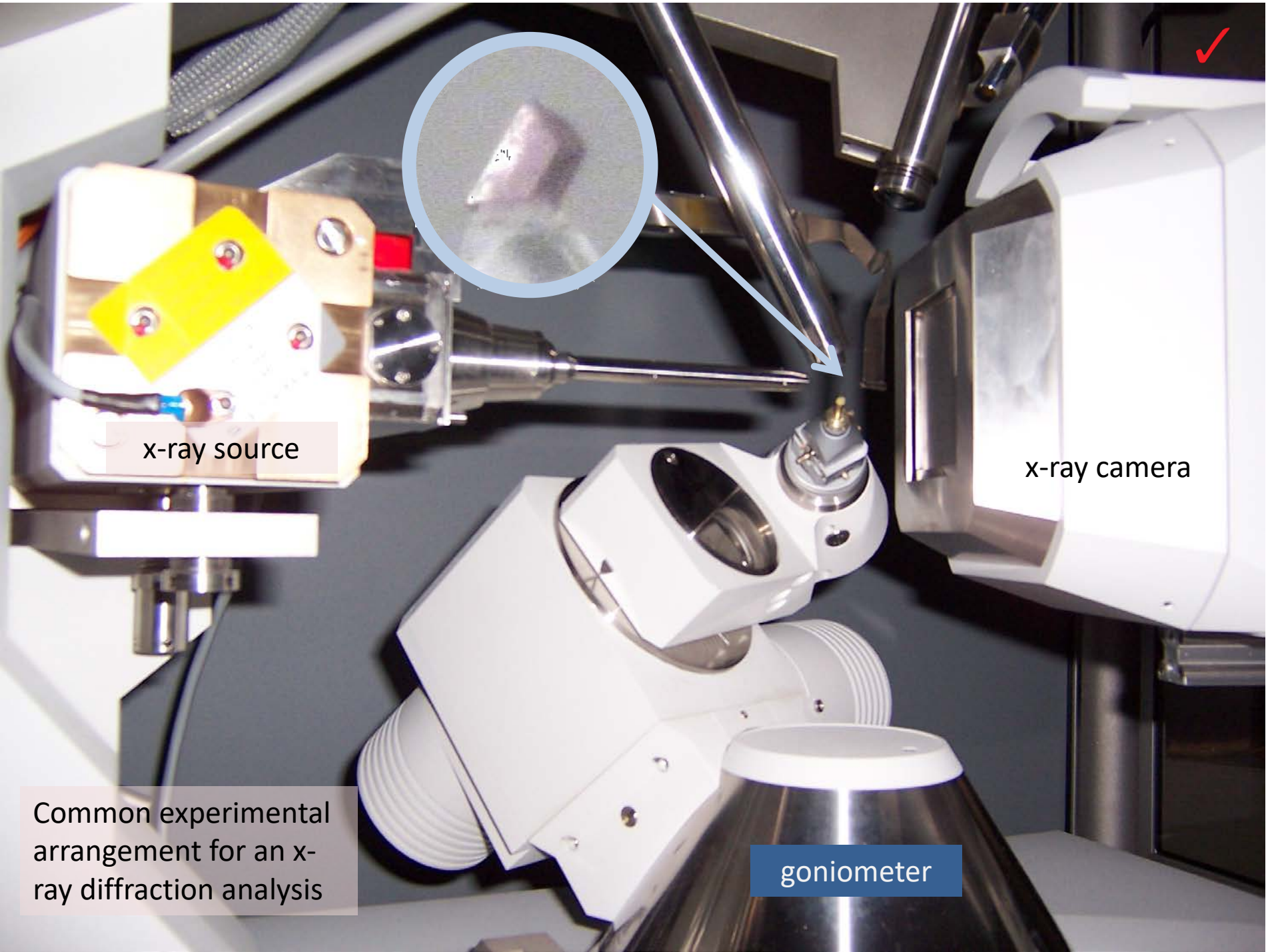
---

ortorrómbico: $(sen\theta)^2 = \frac{\lambda^2}{4}\left[\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{\ell}{c}\right)^2\right]$

cúbico: $(sen\theta)^2 = \dfrac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + \ell^2)$

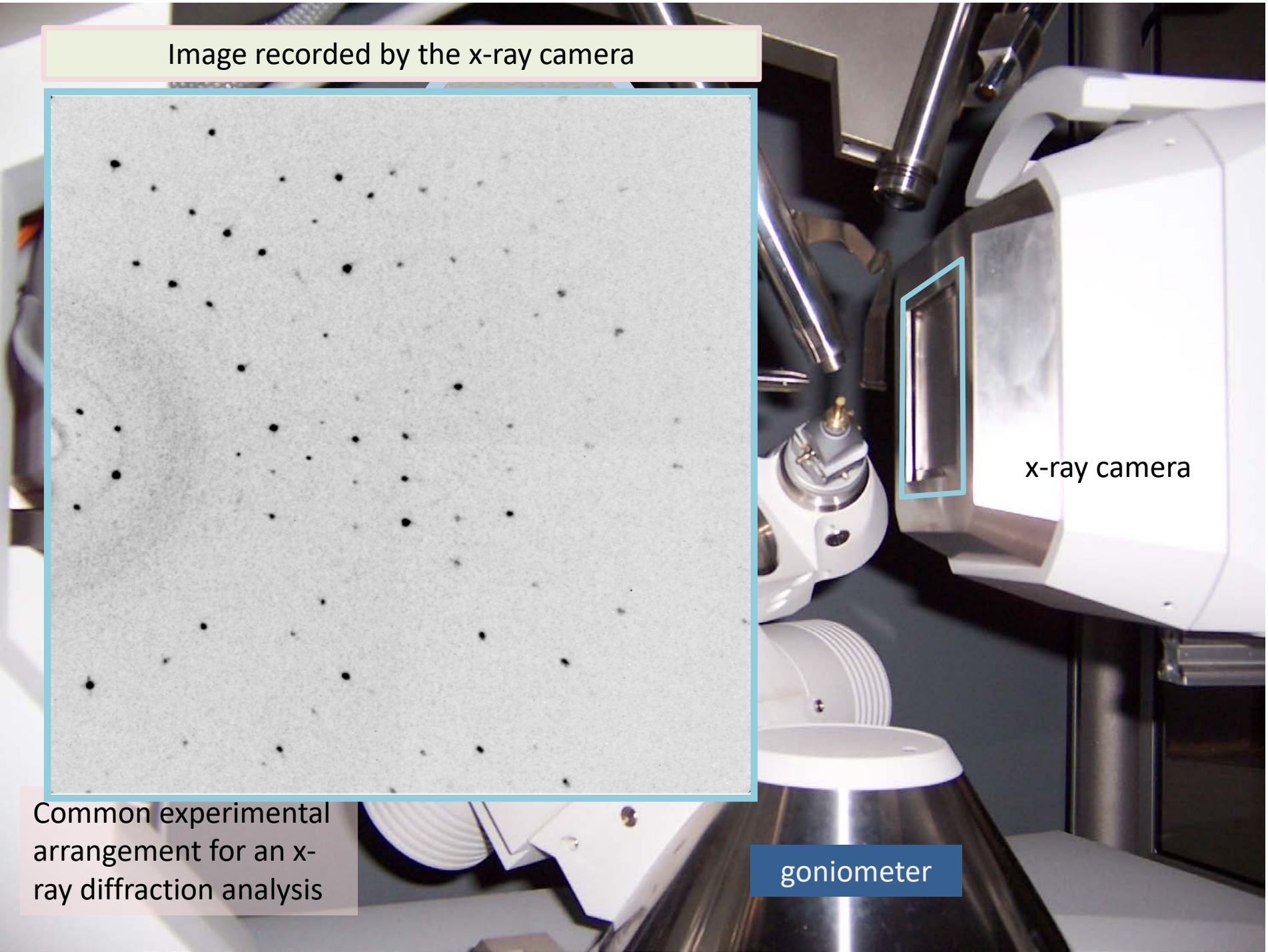


Existen muchas maneras de interpretar la geometría de la difracción. Empezaremos con una medidas de difracción de monocristal.



Common experimental arrangement for an x-ray diffraction analysis

Image recorded by the x-ray camera



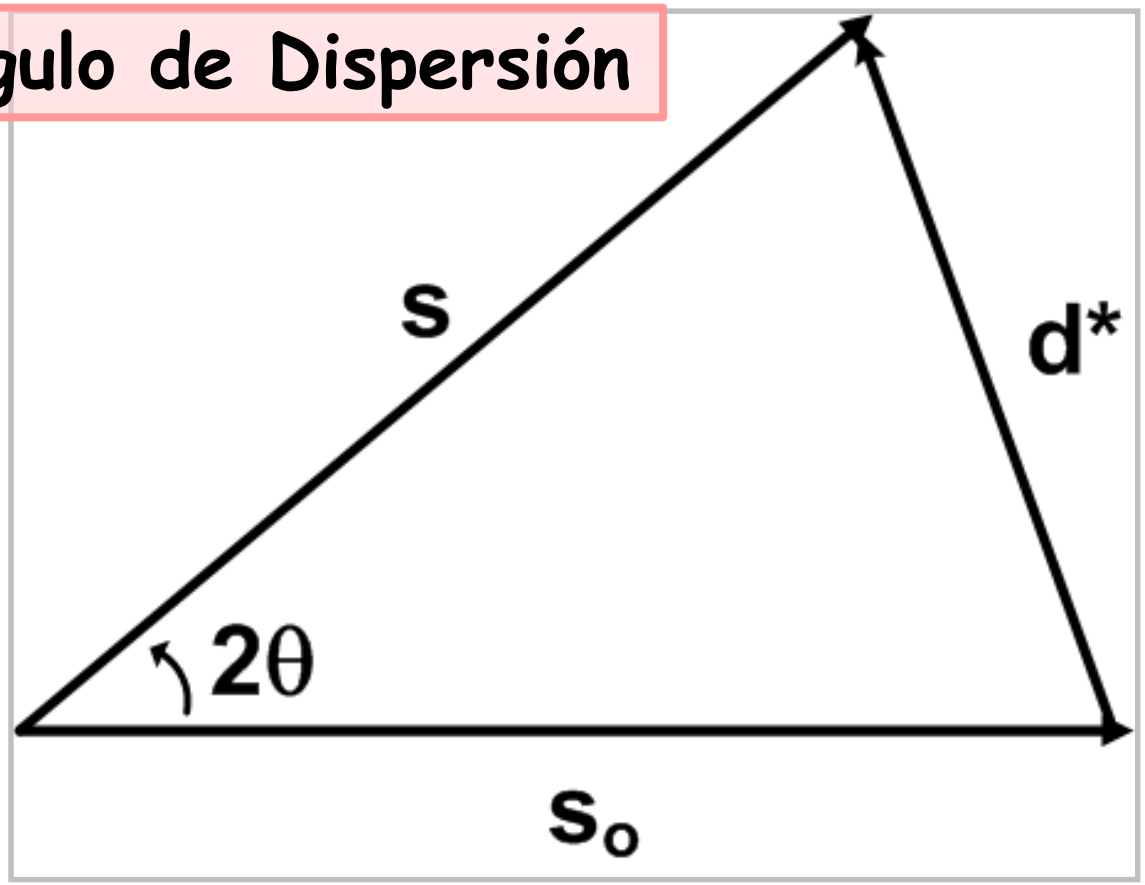
Common experimental arrangement for an x-ray diffraction analysis

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):

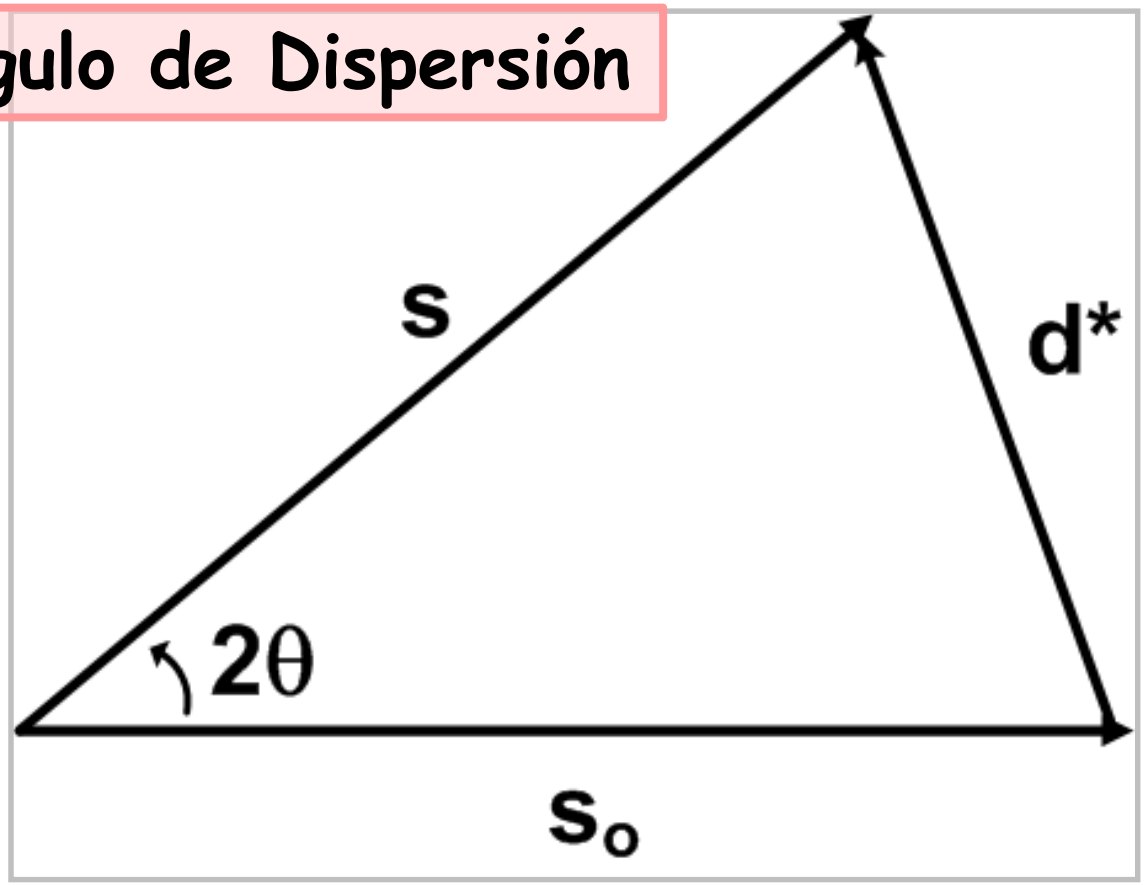
$$E = h\nu = hc/\lambda$$

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

La Red Reciproca

- fenomenología

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

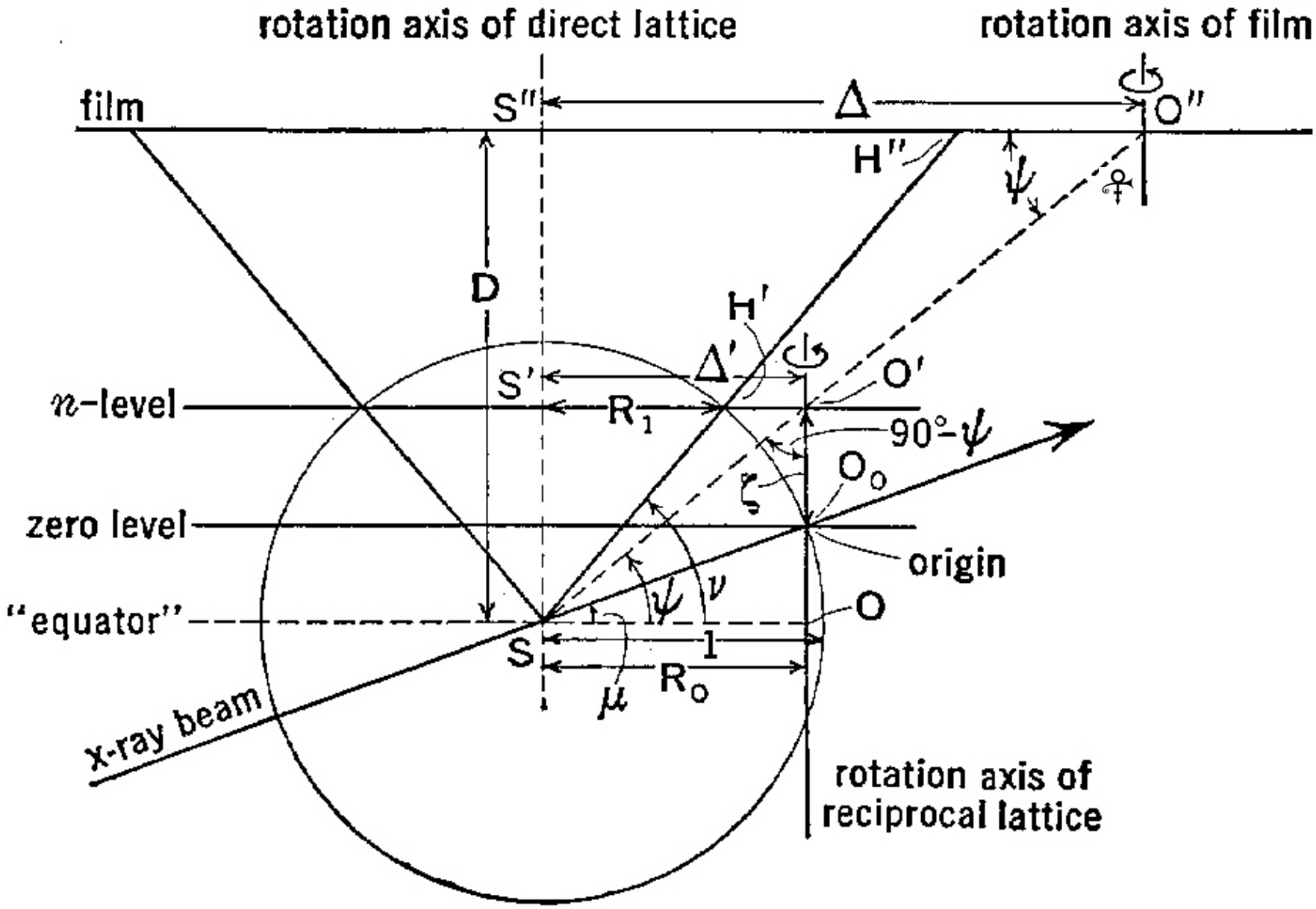
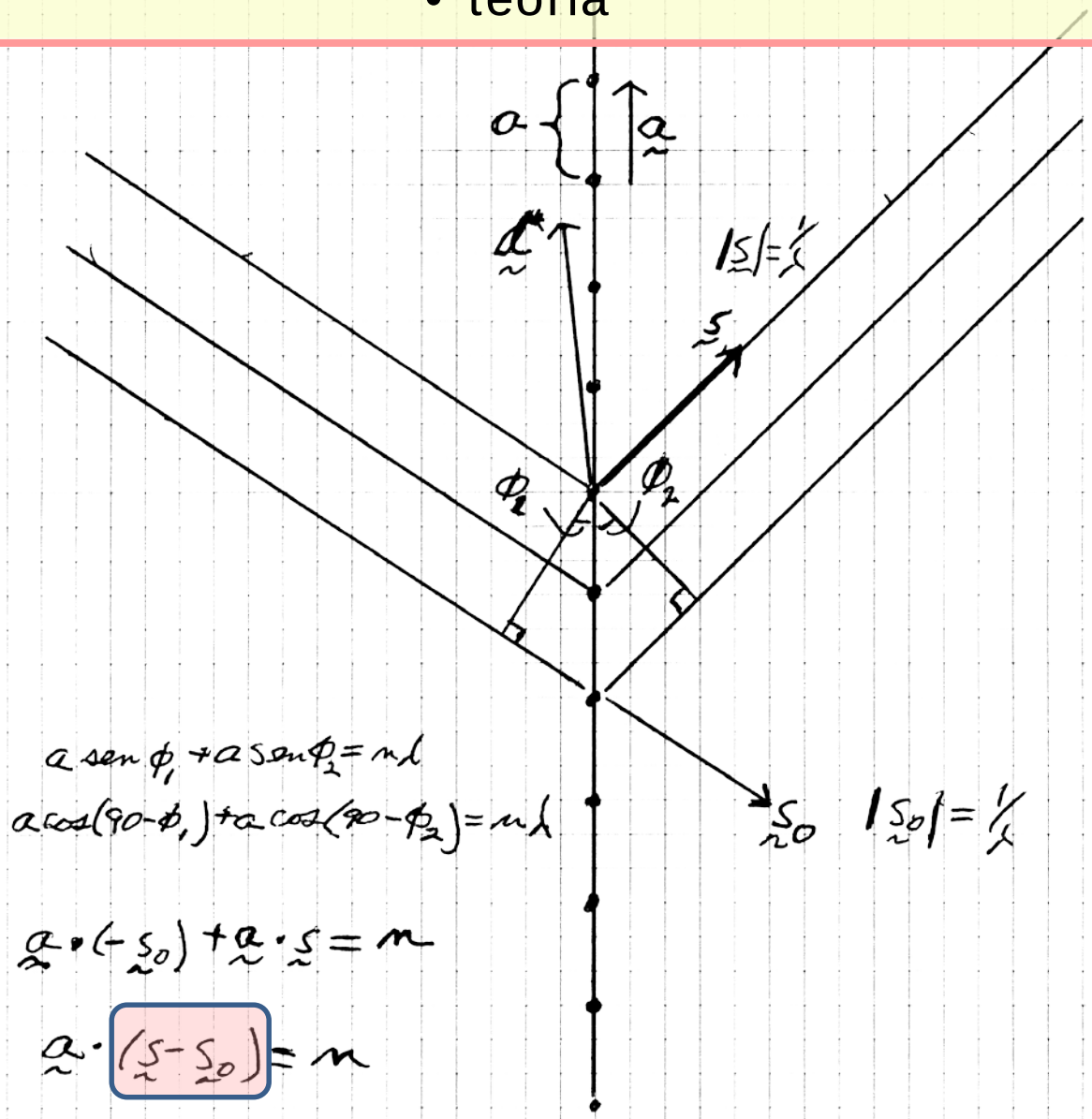

rotation axis of direct lattice
rotation axis of film
film
S''
Δ
O''
H''
ψ
D
H'
Δ'
O'
S'
n-level
R1
90°-ψ
O0
ζ
zero level
origin
ψ
ν
"equator"
O
S
1
R0
μ
x-ray beam
rotation axis of
reciprocal lattice

FIG. 180.

La Red Reciproca

- teoría



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

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

$$\mathbf{a} \cdot (-\mathbf{s}_0) + \mathbf{a} \cdot \mathbf{s} = n$$

$$\mathbf{a} \cdot \boxed{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)} = n$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{d}^* = n$$

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.

Crystalline Solids, by Duncan McKie and Christine McKie, Nelson (1974) ISBN: 0-17-761001-8.

X-Ray Structure Determination, G. H. Stout and L. H. Jensen, Wiley-Blackwell; 2nd Edition (1989) ISBN: 978-0471607113

Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, by Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij, Springer (2005) ISBN: 0-387-24147-7.

Structure from Diffraction Methods (Inorganic Materials Series), by Duncan W. Bruce (Editor), Dermot O'Hare (Editor), Richard I. Walton (Editor), Wiley-Blackwell (2014) ISBN-10: 1119953227 ISBN-13: 978-1119953227

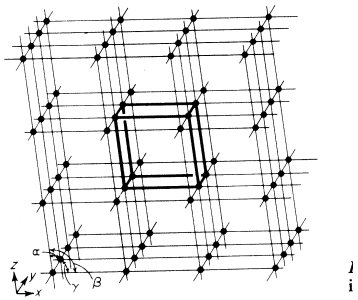
Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL (International Union of Crystallography Texts on Crystallography), by Regine Herbst-Irmer, Anthony Spek, Thomas Schneider, Michael Sawaya, Peter Müller, Oxford University Press (2006) ISBN-10: 0198570767 ISBN-13: 978-0198570769

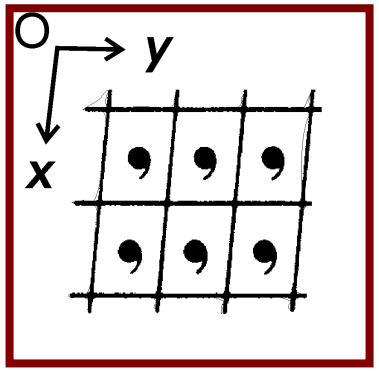
El factor de estructura, los datos de difracción y el modelo estructural

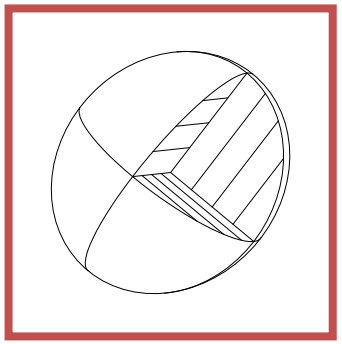
$$\underline{F}_{calc,hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f_j \, exp^{-T} \, exp^{2\pi i \, [hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

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

$$+ [2hka^* b^* U_{12} + 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23}]$$

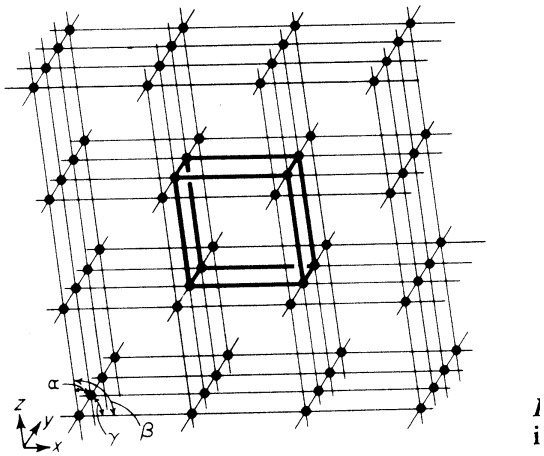


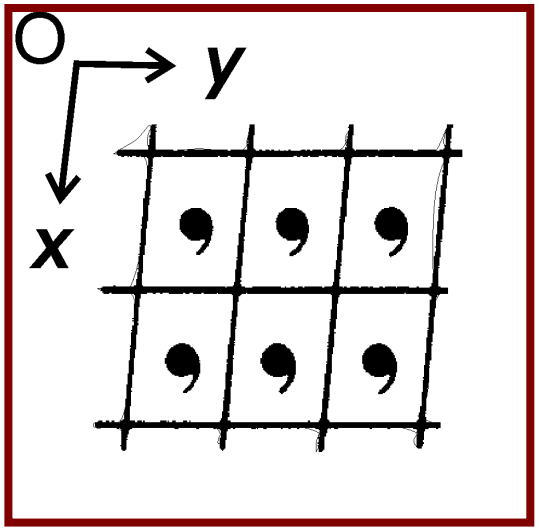




Densidad electrónica como transformada de Fourier
El problema de la fase

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





El problema de la fase dicta nuestro *modus operandi.*

(1) Medir intensidades difractadas.
(2) "Derivar" (inventar?) un modelo estructural y calcular los datos "modelo" (los datos hipotéticos que se derivan del modelo.
(3) Comparar los datos experimentales con los datos modelo.

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

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

(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 R1 es pequeño damos por correcto al modelo.

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

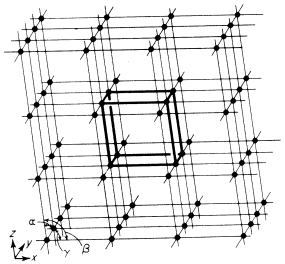
* $$\underline{F}_{calc,hk\ell} = \sum_{\text{átomos } j} f_j \, exp^{-T} \, exp^{2\pi i \, [hx_j + ky_j + \ell z_j]}$$

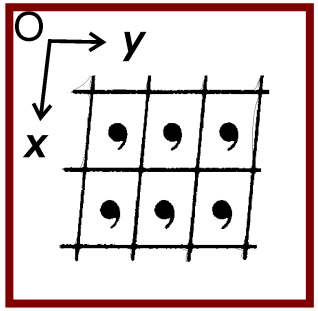
$$T = 2\pi i[h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + \ell^2 c^{*2} U_{33}]$$

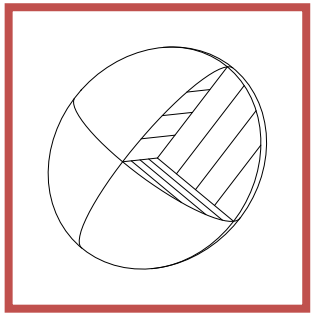
$$+ [2hka^* b^* U_{12} + 2h\ell a^* c^* U_{13} + 2k\ell b^* c^* U_{23}]$$

* $F_{hk\ell}$ **calculado** a partir del modelo de la estructura

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







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