

Capítulo 3

Difractometría: Fundamentos.

Definición y propiedades de la red recíproca. Fundamento físico de la difracción: experimentos de Young y Fraunhofer. Difracción en un cristal: ecuaciones de Laue; ley de Bragg; equivalencia de las leyes de Bragg y Laue; esfera de Ewald. Periodicidad de las propiedades en la red cristalina. Transformadas de Fourier. Una interpretación pictórica de la transformada de Fourier. Densidad electrónica y factores de estructura: problemas en la determinación de la geometría y densidad electrónica del cristal; modelo de superposición de átomos; factor de forma atómica; corrección térmica de Debye-Weller. Extinciones sistemáticas: ley de Friedel; cristales centrosimétricos; efecto de las operaciones de simetría sobre los factores de estructura; grupos de Laue; extinciones debidas al centrado de la celda; extinciones causadas por las operaciones no simórficas.

Red recíproca

La red recíproca es una construcción matemática que facilita la manipulación de vectores cuando se utiliza una base no ortonormal. Sean $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ los vectores que definen la celda unidad de un cristal. La celda recíproca está definida por los vectores $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ elegidos de tal modo que:

$$\boxed{\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \underline{\underline{1}}} \implies \begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a}^* \cdot \vec{a} & \vec{a}^* \cdot \vec{b} & \vec{a}^* \cdot \vec{c} \\ \vec{b}^* \cdot \vec{a} & \vec{b}^* \cdot \vec{b} & \vec{b}^* \cdot \vec{c} \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a} & \vec{c}^* \cdot \vec{b} & \vec{c}^* \cdot \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (65)$$

Es decir: \vec{a}^* tiene un tamaño inverso al de \vec{a} y es perpendicular al plano que forman \vec{b} y \vec{c} , y similarmente para las otras direcciones. Esta definición se satisface si elegimos

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \quad (66)$$

donde

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (67)$$

es el volumen de la celda. De la ecuación 66

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}, \quad b^* = \frac{ca \sin \beta}{V}, \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}, \quad (68)$$

que proporciona un modo rápido de obtener el tamaño de los ejes de la celda recíproca. Obsérvese que si $a, b, c [=] \text{Å}$ entonces $a^*, b^*, c^* [=] \text{Å}^{-1}$.

La definición original, ec. 65, permite anticipar que las celdas formadas por $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ y por $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ son mutuamente recíprocas, de modo que:

$$\vec{a} = \frac{\vec{b}^* \times \vec{c}^*}{V^*}, \quad \vec{b} = \frac{\vec{c}^* \times \vec{a}^*}{V^*}, \quad \vec{c} = \frac{\vec{a}^* \times \vec{b}^*}{V^*}. \quad (69)$$

La mutua reciprocidad hace que los volúmenes y las matrices métricas de ambas celdas sean inversos entre sí:

$$VV^* = 1 \quad \text{y} \quad \underline{\underline{GG^*}} = \underline{\underline{1}}. \quad (70)$$

De las ec. 69 y 70 obtenemos una relación útil para determinar los ángulos de la red recíproca:

$$\text{sen } \alpha^* = \frac{a}{Vb^*c^*} = \frac{V}{abc \text{ sen } \beta \text{ sen } \gamma}; \quad (71)$$

$$\text{sen } \beta^* = \frac{b}{Vc^*a^*} = \frac{V}{abc \text{ sen } \gamma \text{ sen } \alpha}; \quad (72)$$

$$\text{sen } \gamma^* = \frac{c}{Va^*b^*} = \frac{V}{abc \text{ sen } \alpha \text{ sen } \beta}. \quad (73)$$

Una relación similar aunque más práctica es

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\text{sen } \beta \text{ sen } \gamma}; \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\text{sen } \gamma \text{ sen } \alpha}; \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\text{sen } \alpha \text{ sen } \beta}; \quad (74)$$

Como ejercicio, podemos obtener de estas relaciones las celdas recíprocas de los diversos sistemas cristalinos

| Sistema | Celda real | V | Celda recíproca |
|--------------|--|-------------------|---|
| Cúbico | $(a, a, a, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ | a^3 | $(1/a, 1/a, 1/a, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ |
| Hexagonal | $(a, a, c, 90^\circ, 90^\circ, 120^\circ)$ | $\sqrt{3}/2a^2c$ | $(2/\sqrt{3}a, 2/\sqrt{3}a, 1/c, 90^\circ, 90^\circ, 60^\circ)$ |
| Trigonal (R) | $(a, a, a, \alpha, \alpha, \alpha)$ | V_R | $(a_R^*, a_R^*, a_R^*, \alpha_R^*, \alpha_R^*, \alpha_R^*)$ |
| Tetragonal | $(a, a, c, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ | a^2c | $(1/a, 1/a, 1/c, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ |
| Ortorrómbico | $(a, b, c, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ | abc | $(1/a, 1/b, 1/c, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ |
| Monoclínico | $(a, b, c, 90^\circ, 90^\circ, \gamma)$ | $abc \sin \gamma$ | $(1/a \sin \gamma, 1/b \sin \gamma, 1/c, 90^\circ, 90^\circ, \gamma + \pi)$ |

$$V_R = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}, \quad a_R^* = \sin \alpha / a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha},$$

$$\cos \alpha^* = -\cos \alpha / (1 + \cos \alpha).$$

Para llevar a cabo la manipulación de vectores conviene recordar:

$$\vec{v}_1 \times (\vec{v}_2 \times \vec{v}_3) = (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_3) \vec{v}_2 - (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2) \vec{v}_3; \quad (75)$$

$$(\vec{v}_1 \times \vec{v}_2) \cdot (\vec{v}_3 \times \vec{v}_4) = (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_3)(\vec{v}_2 \cdot \vec{v}_4) - (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_4)(\vec{v}_2 \cdot \vec{v}_3); \quad (76)$$

$$(\vec{v}_1 \times \vec{v}_2) \times (\vec{v}_3 \times \vec{v}_4) = (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \times \vec{v}_4) \vec{v}_3 - (\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \times \vec{v}_3) \vec{v}_4. \quad (77)$$

Vectores de las redes real y recíproca:

$$\vec{r} = (\vec{a} \quad \vec{b} \quad \vec{c}) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \underline{\underline{a}} \underline{\underline{x}} \quad \text{y} \quad \vec{H} = (\vec{a}^* \quad \vec{b}^* \quad \vec{c}^*) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \underline{\underline{a}}^* \underline{\underline{h}} \quad (78)$$

Producto escalar:

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = {}^t \underline{\underline{x}}_1 \underline{\underline{G}} \underline{\underline{x}}_2, \quad \vec{H}_1 \cdot \vec{H}_2 = {}^t \underline{\underline{h}}_1 \underline{\underline{G}}^* \underline{\underline{h}}_2 \quad \text{y} \quad \vec{r} \cdot \vec{H} = \vec{H} \cdot \vec{r} = {}^t \underline{\underline{h}} \underline{\underline{x}} = xh + yk + zl. \quad (79)$$

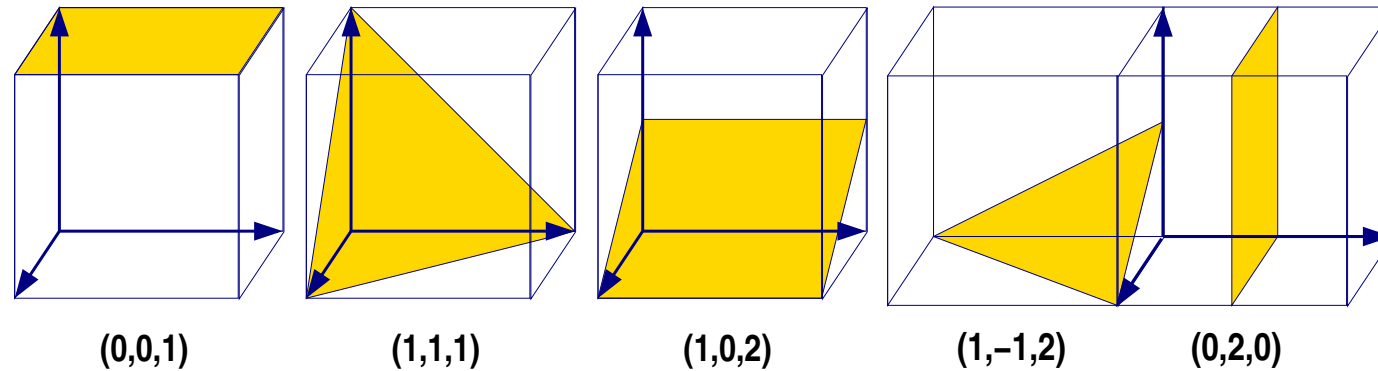
Producto vectorial:

$$\vec{r}_1 \times \vec{r}_2 = V \begin{vmatrix} \vec{a}^* & \vec{b}^* & \vec{c}^* \\ x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \end{vmatrix} \quad \text{y} \quad \vec{H}_1 \times \vec{H}_2 = V^* \begin{vmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix} \quad (80)$$

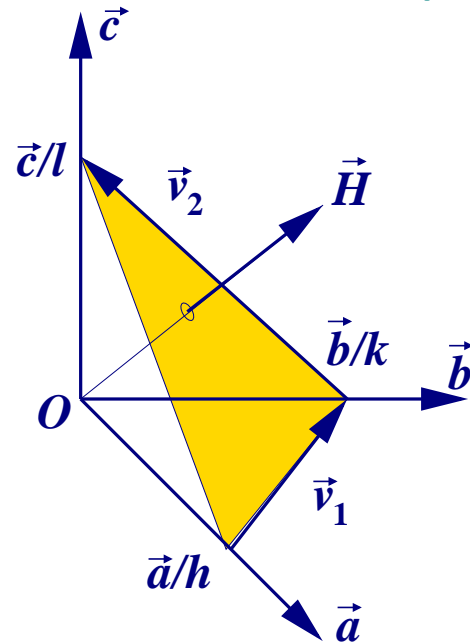
Producto mixto:

$$\vec{r}_1 \cdot (\vec{r}_2 \times \vec{r}_3) = V \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix} \quad \text{y} \quad \vec{H}_1 \cdot (\vec{H}_2 \times \vec{H}_3) = V^* \begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} \quad (81)$$

Planos cristalográficos: En la *notación de Miller* los índices (h, k, l) definen un plano que corta a los ejes \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} a distancia a/h , b/k y c/l , respectivamente, del origen.



Vector normal a un plano cristalográfico:



Los vectores $\vec{v}_1 = \vec{b}/k - \vec{a}/h$ y $\vec{v}_2 = \vec{c}/l - \vec{b}/k$ están contenidos en el plano (h, k, l) . Su producto vectorial define un vector normal al plano:

$$\vec{H} = f(\vec{v}_1 \times \vec{v}_2) = \dots = \frac{fV}{hkl}(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*). \quad (82)$$

Tomando $f = hkl/V$ como factor de normalización, obtenemos que el vector de la red recíproca $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ es el vector normal al plano (h, k, l) . Este vector es la normal a todos los planos de la forma $\{\lambda h, \lambda k, \lambda l\}$, donde $\lambda \in \mathbb{R}$ es un factor de escala.

La familia de planos $\{h, k, l\}$: La ecuación general de un plano es

$$Ax + By + Cz = D \quad \xrightarrow{D \neq 0} \quad A'x + B'y + C'z = 1. \quad (83)$$

El plano de índices de Miller (h, k, l) pasa por los puntos $\vec{a}/h \equiv (1/h, 0, 0)$, $\vec{b}/k \equiv (0, 1/k, 0)$ y $\vec{c}/l \equiv (0, 0, 1/l)$. Sustituyendo en la ecuación general obtenemos

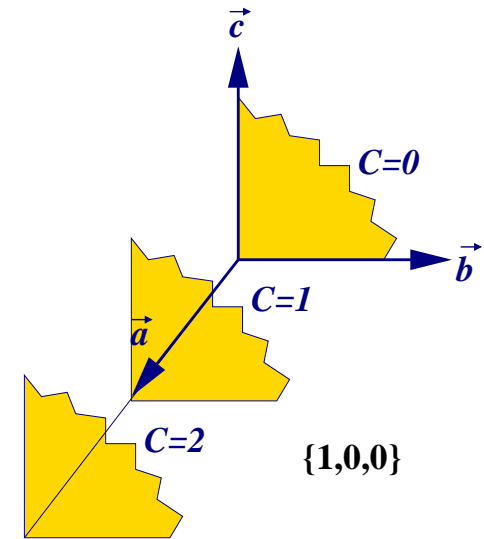
$$hx + ky + lz = 1 \quad (\text{ecuación del plano } (h, k, l)). \quad (84)$$

Por otra parte, los planos de la forma

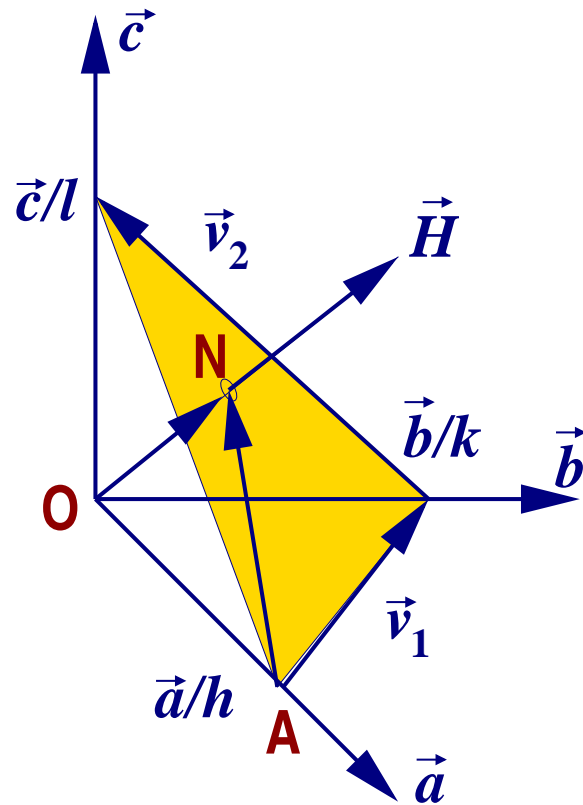
$$hx + ky + lz = C \quad (85)$$

representan una familia de planos paralelos entre sí. Como representante de la familia $\{h, k, l\}$ elegimos un plano cuyos índices carezcan de divisores enteros > 1 comunes.

Planos reticulares: Si h , k y l son enteros y carecen de divisores comunes (*primos relativos*) los puntos (x, y, z) que satisfacen la ecuación del plano, ec. 84, tienen coordenadas enteras. Estos *planos reticulares* contienen un número infinito de puntos de red. Esta es una versión modernizada de la ley de los índices racionales enunciada por Haüy en 1784 al referirse a las caras exteriores de un cristal.



Distancia entre planos sucesivos de una familia $\{h, k, l\}$ de planos reticulares:



Sea (h, k, l) el plano de la familia más próximo al origen de coordenadas sin llegar a pasar por él. Si \overrightarrow{ON} es el vector normal a la familia que pasa por el origen, su módulo equivale a la distancia entre planos sucesivos: $d(h, k, l) = |\overrightarrow{ON}|$. El vector

$$\overrightarrow{NA} = \overrightarrow{ON} - \overrightarrow{OA} = \overrightarrow{ON} - \vec{a}/h \quad (86)$$

está contenido en el plano y es perpendicular al vector normal. Así

$$\overrightarrow{NA} \cdot \vec{H}_{hkl} = 0 = \underbrace{\overrightarrow{ON} \cdot \vec{H}_{hkl}}_{d_{hkl} H_{hkl}} - \underbrace{\vec{a} \cdot \vec{H}_{hkl}}_h h^{-1} \implies \dots \quad (87)$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{H_{hkl}} \quad (88)$$

Escalado: Los planos de las familias $\{h, k, l\}$ y $\{nh, nk, nl\}$, donde $n = 1, 2, 3, \dots \in \mathbb{N}$, están relacionados:

$$\vec{H}(nh, nk, nl) = n\vec{H}(h, k, l) \quad \text{y} \quad d(nh, nk, nl) = \frac{1}{n} d(h, k, l). \quad (89)$$

Fundamento físico de la difracción

Sugerencia: repasad el capítulo 33 de Tipler, "Física".

Principio de Huygens: Cada punto de un frente de onda primario sirve como foco de ondas elementales secundarias que avanzan con una velocidad y frecuencia igual a las de la onda primaria. El frente de onda primario al cabo de un cierto tiempo es la envolvente de estas ondas elementales.

Principio de Huygens-Fresnel: La amplitud y fase relativa de cada onda elemental debe ser tenida en cuenta en la superposición. Kirchhoff demostró que la intensidad de la onda depende del ángulo de propagación y que no hay frente de onda de retroceso.

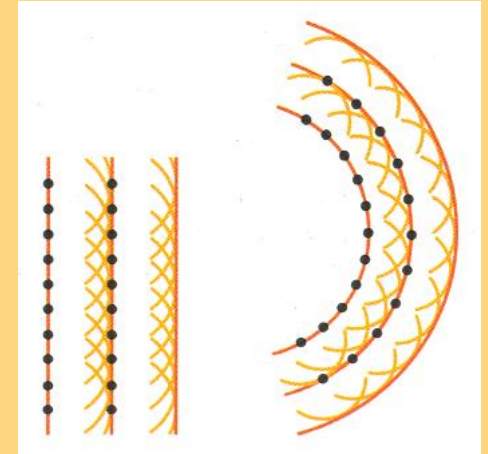
Ecuación de una onda: La parte real o la imaginaria de un *fasor* pueden representar a la onda. En el espacio 3D, la elongación de una onda en el punto \vec{r} en el instante t viene dada por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)\} \quad (90)$$

donde \vec{E}_0 representa la amplitud de la onda, $\omega = 2\pi\nu$ la frecuencia angular, $\vec{k} = (2\pi/\lambda)\vec{u}_k$ es el *vector de onda*, y λ la longitud de onda. La velocidad de propagación de la onda es

$$v = \frac{\omega}{k} = \lambda\nu. \quad (91)$$

Si se trata de radiación electromagnética en el vacío $\lambda\nu = c$.



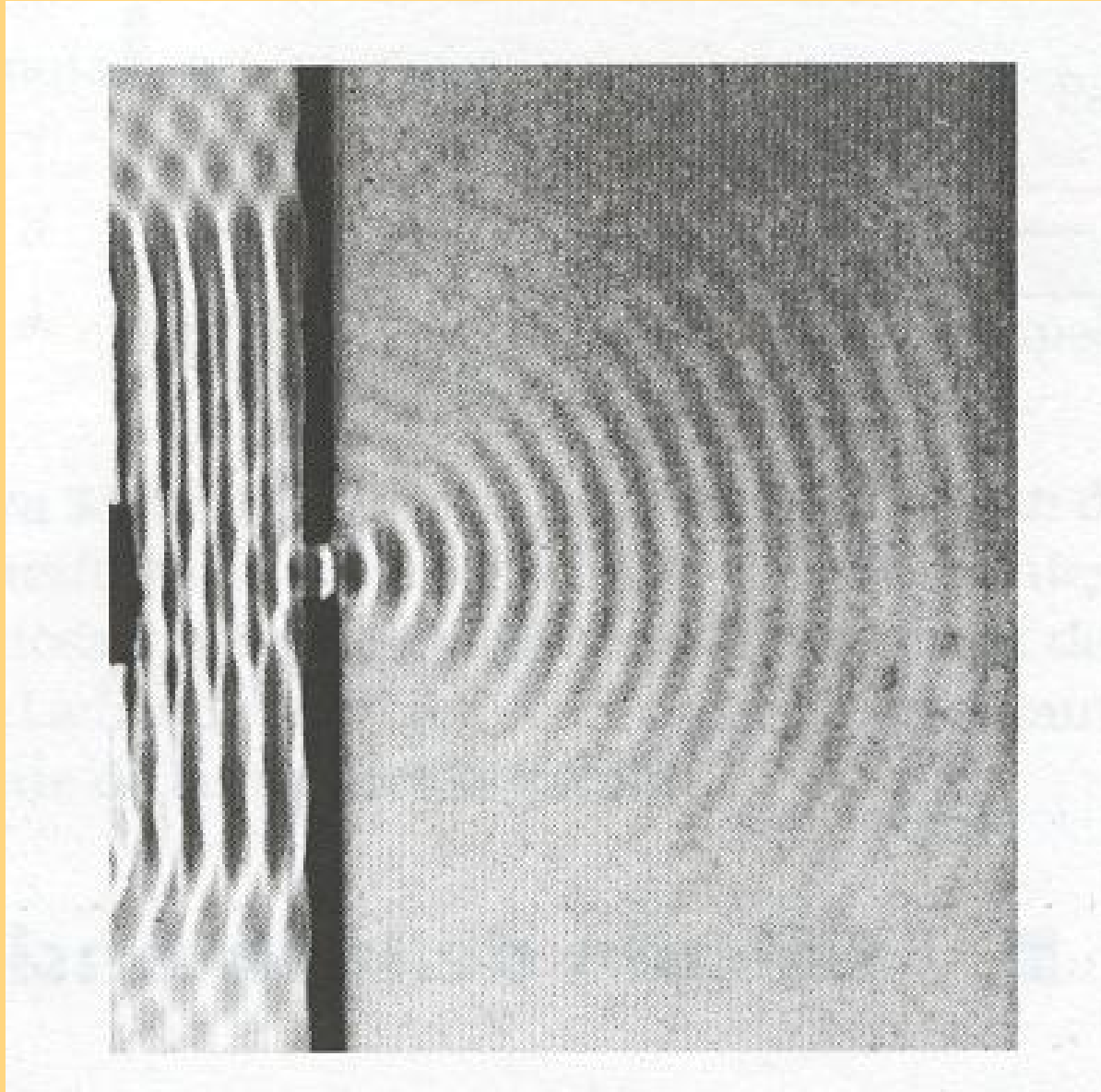


Ilustración del principio de Huygens-Fresnel mediante ondas de agua planas en una cubeta. La pequeña abertura en la barrera actúa como fuente secundaria.

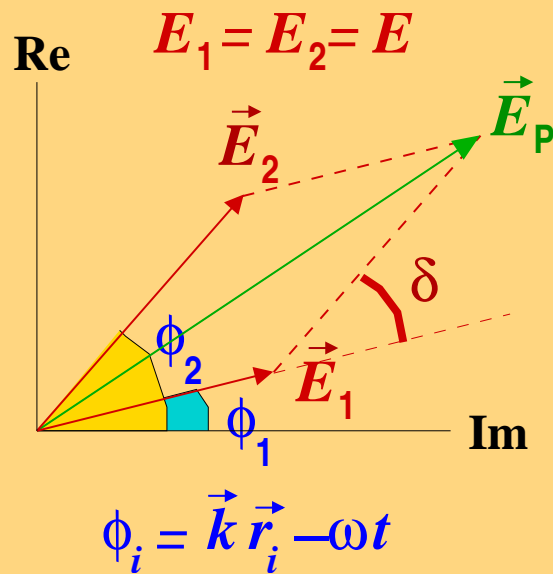
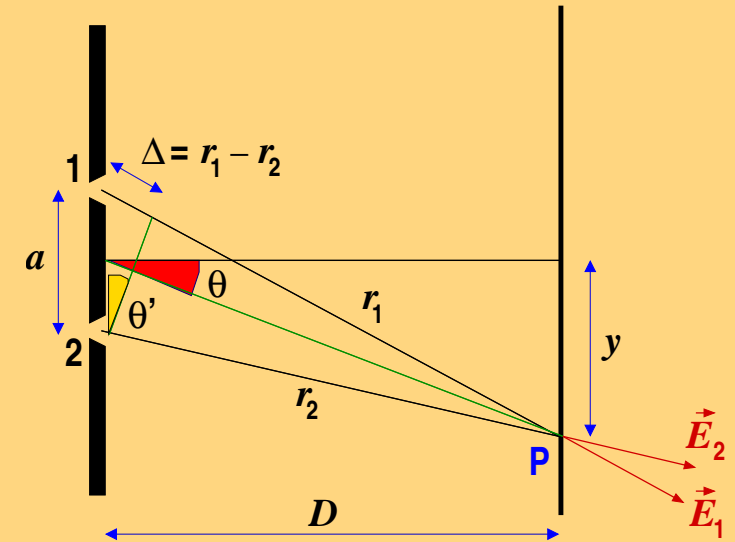
Experimento de Young de la difracción en dos rendijas:

Dos fuentes puntuales coherentes de la misma intensidad parten de las aberturas 1 y 2. Si $\lambda D \gg a^2$ se cumple que $\theta' \approx \theta$. Además

$$\Delta = r_1 - r_2 = a \operatorname{sen} \theta; \quad (92)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{y}{D} \approx \operatorname{sen} \theta \approx \theta; \quad (93)$$

$$\delta = \phi_1 - \phi_2 = k(r_1 - r_2) = \frac{2\pi}{\lambda} a \operatorname{sen} \theta. \quad (94)$$

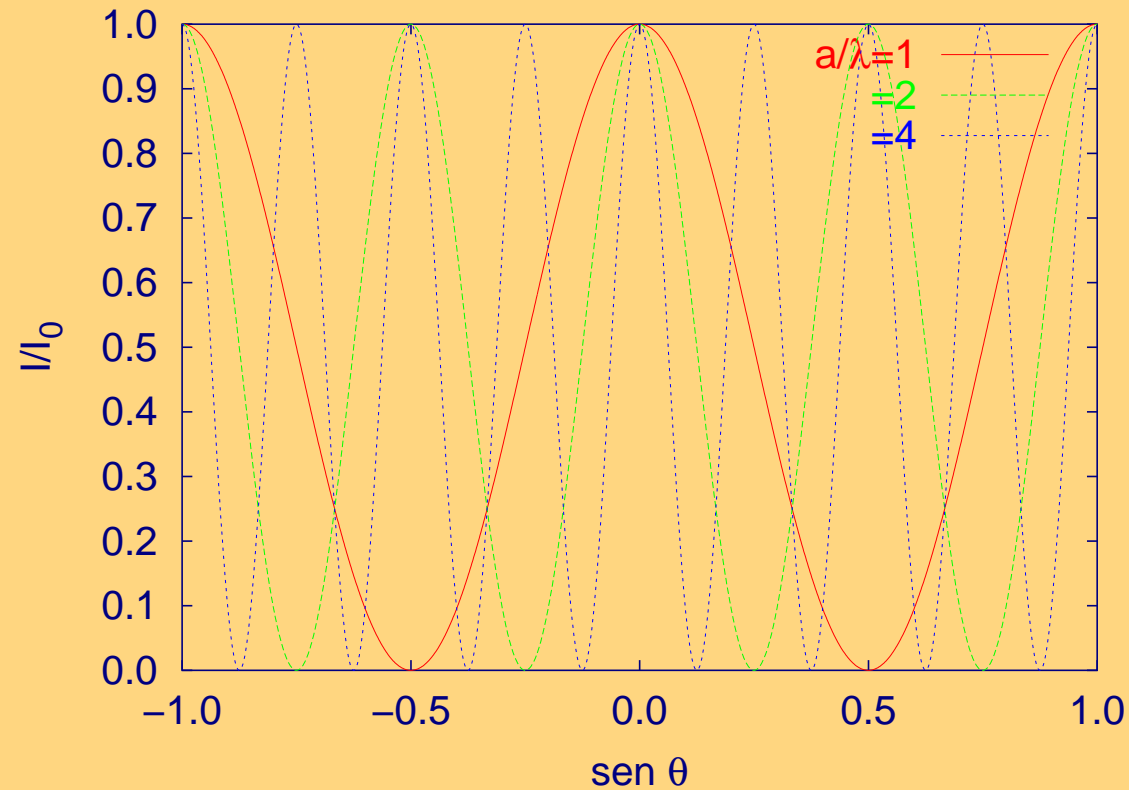


En el punto P se suman las ondas \vec{E}_1 y \vec{E}_2 para producir la onda \vec{E}_P . La intensidad de luz es proporcional al cuadrado de la onda en el punto:

$$\begin{aligned} E_P^2 &= |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2 = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1 E_2 \cos \delta \\ &= 2E^2 (1 + \cos \delta) = 4E^2 \cos^2 \frac{\delta}{2}; \end{aligned} \quad (95)$$

$$I(\theta) = I_0 \cos^2 \frac{\delta}{2}; \quad (96)$$

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} a \operatorname{sen} \theta \approx \frac{2\pi a y}{\lambda D}. \quad (97)$$



Se producen máximos y mínimos de intensidad (*interferencia constructiva y destructiva*) cuando:

$$\text{máximo : } \cos(\delta/2) = \pm 1 \implies \Delta = a \text{ sen } \theta = m\lambda \quad (98)$$

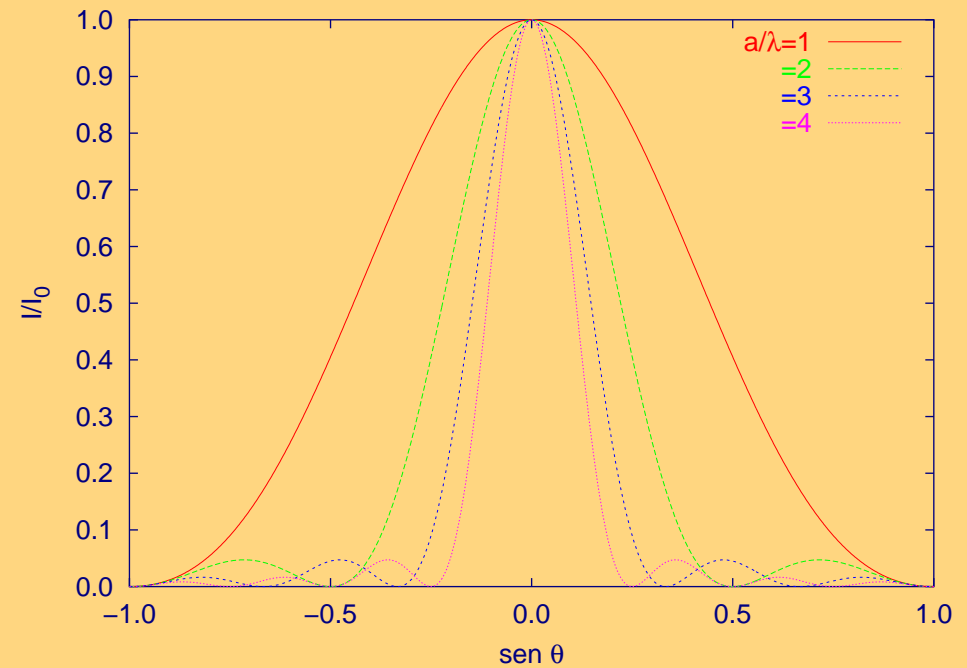
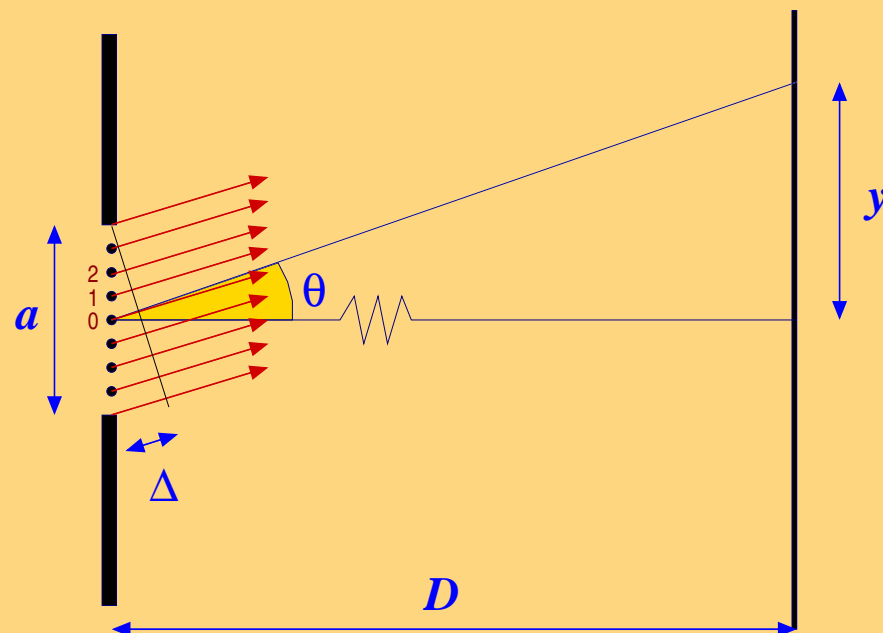
$$\text{mínimo : } \cos(\delta/2) = 0 \implies \Delta = a \text{ sen } \theta = (2m + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (99)$$

donde $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \in \mathbb{Z}$.

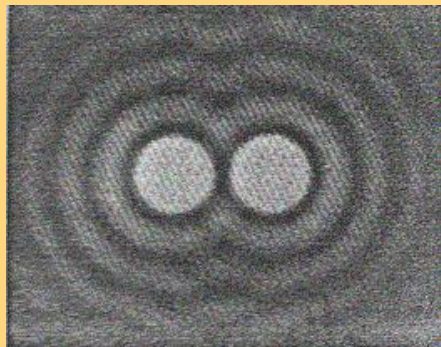
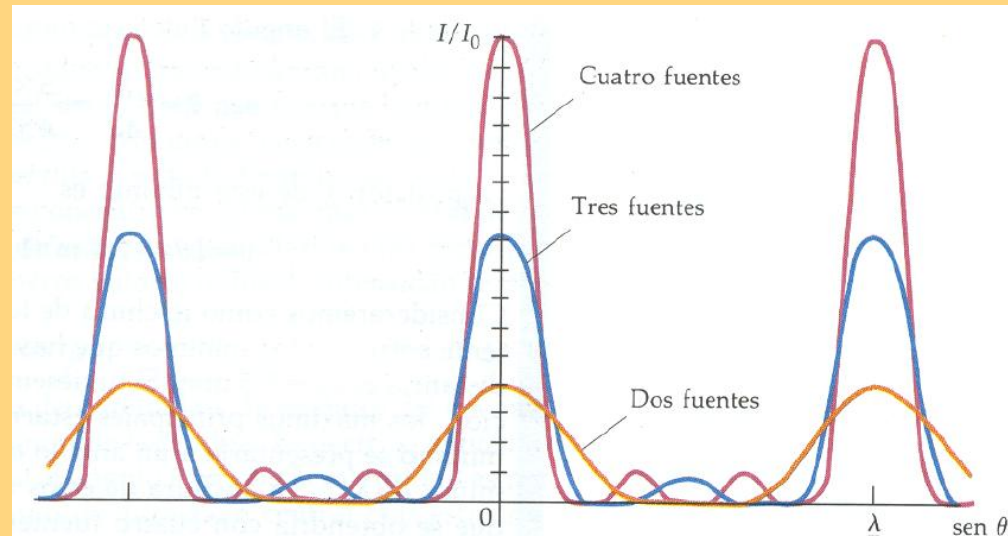
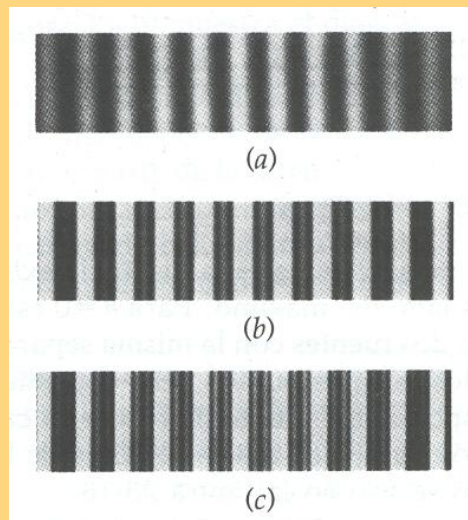
Difracción de Fraunhofer: Una sola rendija puede producir un patrón de interferencia similar al experimento de Young si su anchura es comparable con la longitud de onda. El principio de Huygens permite entender la rendija como un conjunto infinito de focos puntuales en línea. El nuevo resultado, válido cuando $\lambda D \gg a^2$, es que la intensidad de la onda en la pantalla es

$$I(\theta) = I_0 \left(\frac{\sin \delta/2}{\delta/2} \right)^2, \quad \text{donde} \quad \frac{\delta}{2} = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \theta = \frac{\pi \Delta}{\lambda}, \quad (100)$$

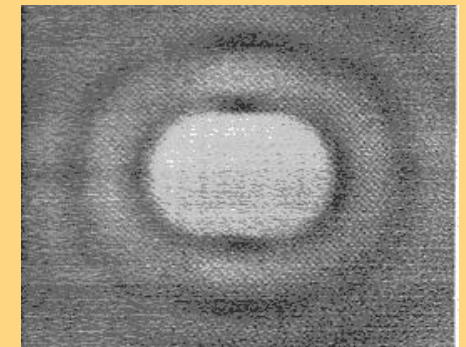
y $\Delta = a \sin \theta$ es la diferencia de camino óptico para los rayos que parten de los dos extremos de la abertura.



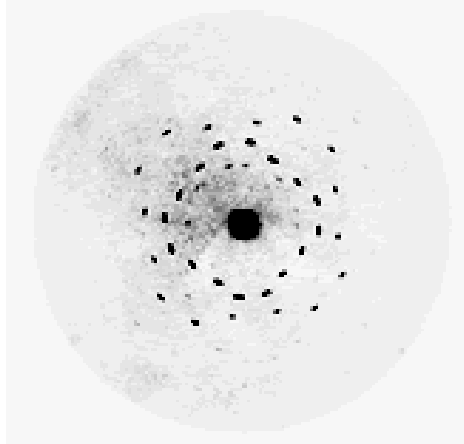
El experimento de Fraunhofer se puede extender a 2, 3, 4, etc rendijas de anchura comparable a λ . El resultado es una mezcla de los patrones de interferencia de las fuentes puntuales y de la rendija finita.



La difracción limita la capacidad de resolver fuentes muy próximas. Si empleamos una apertura circular de diámetro a el primer mínimo de difracción aparece para $\text{sen } \theta_{\text{min}} = 1.22\lambda/a \approx \theta_{\text{min}}$, lo que establece el límite de resolución.



Difracción en cristales



1895 Wilhelm Conrad Röntgen descubre los rayos X (RX).

1896 J. Perrin mide la intensidad de los RX utilizando una cámara de ionización.

1911 C. G. Barkla detecta las líneas de emisión K, L, M, etc.

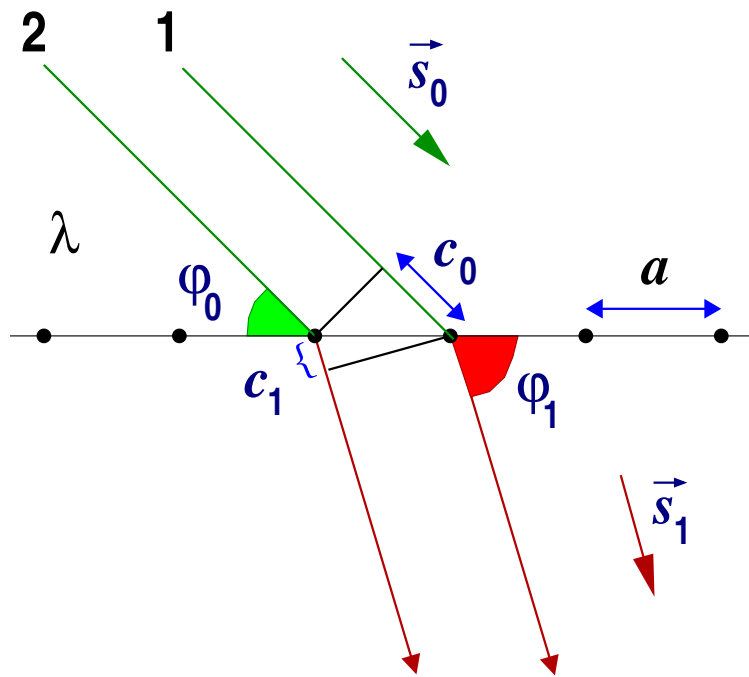
1912 Max von Laue, W. Friedrich y E. P. Knipping demuestran la difracción de RX por un cristal de ZnS y miden la longitud de onda de esta radiación.

1913 W. L. y W. H. Bragg construyen un espectrometro de RX con el que miden el espectro de difracción de NaCl, mica y otros minerales. Los Bragg producen un modelo cuantitativo que relaciona la estructura del cristal con el difractograma observado.

1913–1917 Paul Ewald desarrolla la teoría dinámica de la difracción de RX en un cristal ideal, una pieza maestra de la física matemática.

1913 H. G. J. Moseley muestra la relación entre la frecuencia de las líneas espectrales de RX y el número atómico. El análisis del latón le permite observar que la intensidad relativa de las líneas de Zn y Cu es proporcional a su concentración.

1913 W. D. Coolidge crea el tubo de RX de alto vacío y filamento incandescente.



Ley de Laue: Los rayos difundidos por los nodos de la red de puntos producirán una figura de interferencia. Examinando el problema 1D, los rayos procedentes de nodos adyacentes interferirán positivamente si

$$\begin{aligned}\Delta &= c_1 - c_0 = a \cos \phi_1 - a \cos \phi_0 \\ &= \vec{a} \cdot (\vec{s}_1 - \vec{s}_0) = h\lambda,\end{aligned}\quad (101)$$

donde h es un entero arbitrario y λ la longitud de onda de la radiación monocromática. Multiplicando la ecuación por \vec{a}^* ($\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$) y definiendo $\vec{\kappa} = \vec{s}/\lambda$:

$$(\vec{s}_1 - \vec{s}_0)/\lambda = \vec{\kappa}_1 - \vec{\kappa}_0 = h\vec{a}^*.\quad (102)$$

Generalizando a 3D:

$$\Delta\vec{\kappa} = \vec{\kappa}_1 - \vec{\kappa}_0 = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = \vec{H}(h, k, l).\quad (103)$$

Obsérvese que $\vec{k} = 2\pi\vec{\kappa}$ es el vector de ondas de la radiación. En física del estado sólido es frecuente definir la red recíproca de modo que incorpore este factor 2π , es decir ${}^t\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi\vec{1}$ en vez de ${}^t\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{1}$. Nosotros seguiremos el convenio de la IUCr.

Ecuación de Bragg: Los planos reticulares pueden actuar como espejos de la radiación incidente. Los rayos reflejados en dos planos contiguos de una familia $\{h, k, l\}$ sufrirán interferencia constructiva si:

$$\begin{aligned}\Delta &= c_1 - c_0 = 2c_1 \\ &= 2d(h, k, l) \operatorname{sen} \theta = n\lambda,\end{aligned}\quad (104)$$

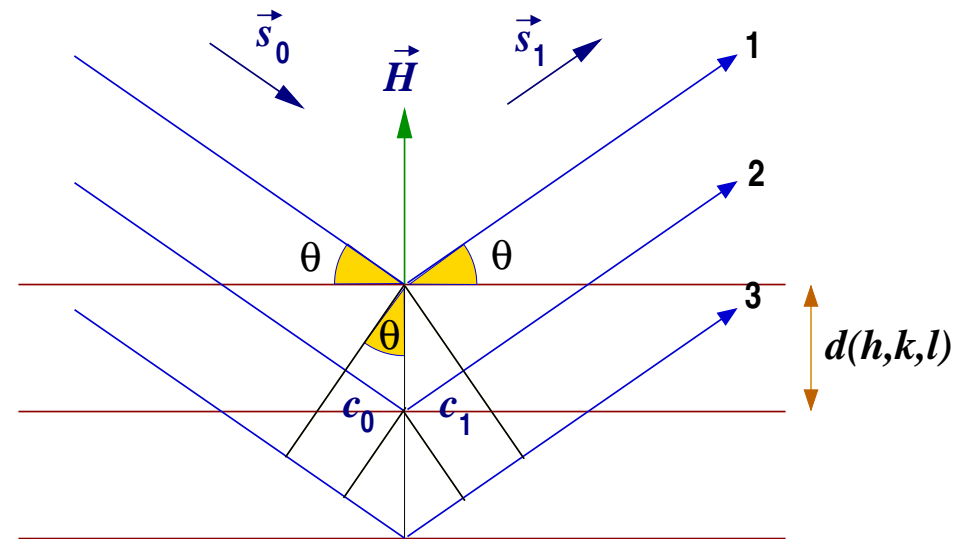
donde n es un entero arbitrario.

Teniendo en cuenta la ley de escalado $d(nh, nk, nl) = d(h, k, l)/n$ que vimos anteriormente, podemos escribir la ecuación de Bragg como

$$2d(h', k', l') \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad \text{ó} \quad 2d(h, k, l) \operatorname{sen} \theta = \lambda \quad (105)$$

donde (h, k, l) recorre todas las ternas de enteros mientras que (h', k', l') exige que los tres índices de Miller sean primos relativos.

Uno de los primeros pasos en la interpretación de un difractograma consiste en identificar los índices de Miller de cada pico de difracción, partiendo del ángulo de medición de cada pico y haciendo uso de la ecuación de Bragg.



Equivalencia de las ecuaciones de Laue y Bragg:

La ec. de Bragg se deduce de la ley de Laue, como demostró Paul Ewald. Partimos de la ec. de Laue,

$$\vec{s}_1 - \vec{s}_0 = \lambda \vec{H}, \quad (106)$$

y multiplicamos ambos miembros por \vec{s}_1

$$\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_1 - \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_0 = \lambda \vec{s}_1 \cdot \vec{H}, \quad (107)$$

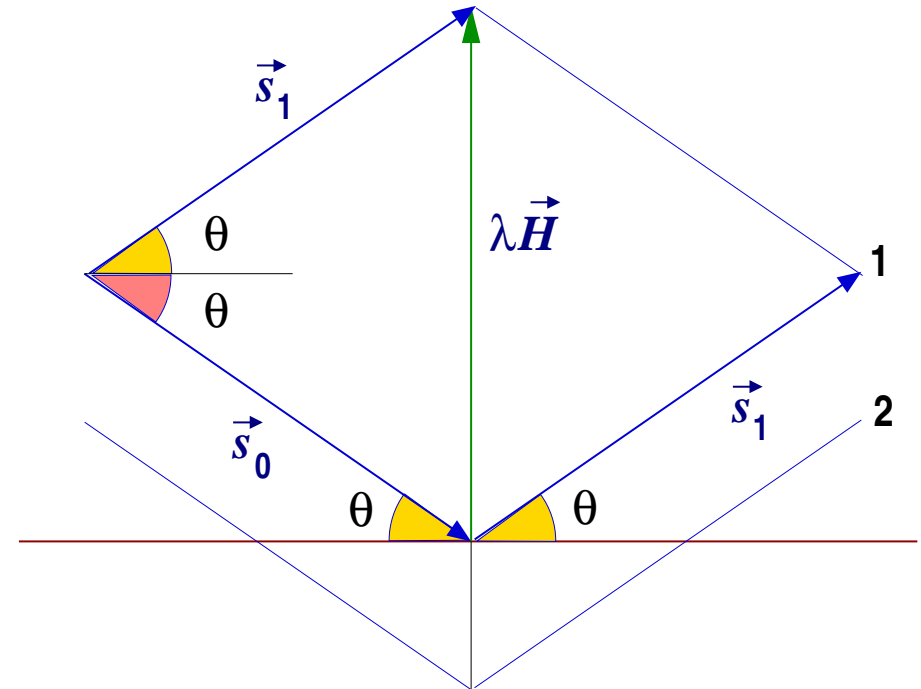
$$\underbrace{1 - \cos(2\theta)}_{2 \sin^2 \theta} = \lambda \underbrace{|\vec{H}|}_{1/d_H} \underbrace{\cos(\pi/2 - \theta)}_{\sin \theta}. \quad (108)$$

Si $\sin \theta \neq 0$ podemos dividir por $\sin \theta$ para obtener la ec. de Bragg:

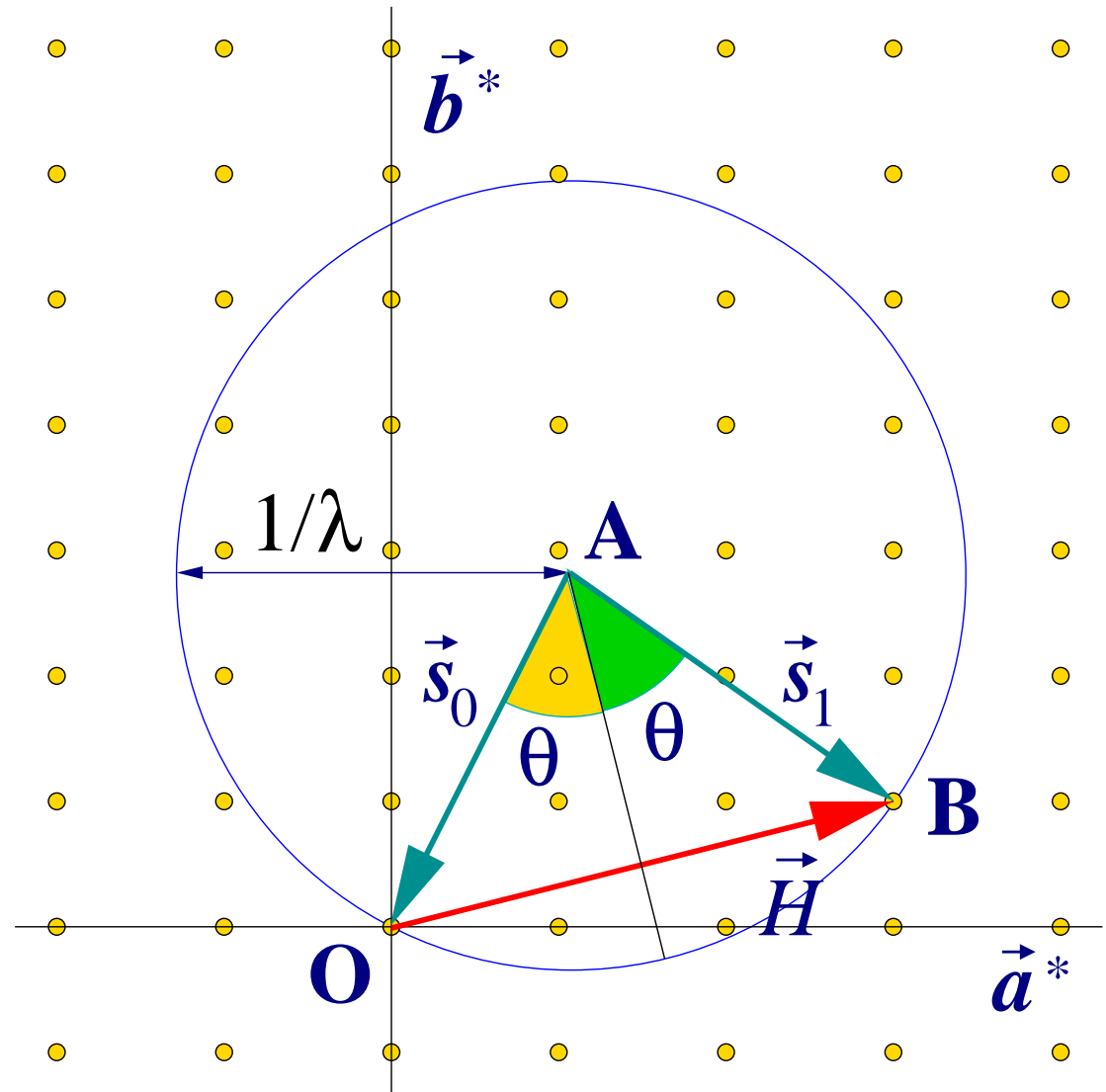
$$2 d_H \sin \theta = \lambda. \quad (109)$$

El número de reflexiones observables está limitado por la condición $\lambda/d = \lambda |\vec{H}| \leq 2$. Los vectores $\vec{H}(h, k, l)$, donde $h, k, l \in \mathbb{Z}$, son los puntos reticulares de la red recíproca, y hay uno de estos puntos por cada celda unidad recíproca de volumen V^* . Si N es el número de reflexiones posibles:

$$NV^* = N/V = \frac{4}{3} \pi (2/\lambda)^3 \quad \Rightarrow \quad N = \frac{32\pi}{3} \frac{V}{\lambda^3} \quad (110)$$



La esfera de Ewald es una representación del proceso de difracción (elástica) en el espacio recíproco. Los puntos representan los vectores de la red recíproca. El vector unidad \vec{s}_0 se dibuja en la dirección de la radiación incidente y termina en un punto de red, que establece el origen arbitrario O. Se dibuja entonces una esfera de radio $1/\lambda$ con origen en el punto de partida de \vec{s}_0 (punto A). Cada vez que la superficie de la esfera coincide con un punto de la red recíproca (punto B) se cumplirá la condición de Laue y se observará un haz difractado. La línea que bisecta el segmento $\overline{OB} \equiv \vec{H}$ permite medir directamente el ángulo θ de Bragg.



En la difracción de electrones $\lambda \approx 0.05 \text{ \AA}$, de modo que la esfera de Ewald tiene un diámetro muy grande y se observa un gran número de picos de difracción.

Periodicidad de las propiedades en la red cristalina

Sea $\Omega(\vec{r})$ una propiedad arbitraria (escalar, vectorial, etc) que toma un valor definido en cada punto \vec{r} del espacio. En un cristal ideal Ω debe ser invariante frente a una traslación reticular:

$$\Omega(\vec{r} + \vec{t}) = \Omega(\vec{r}), \quad \text{para todo } \vec{t} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad \text{con } n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}. \quad (111)$$

Esta periodicidad sugiere la conveniencia de expresar Ω como un desarrollo en serie de Fourier:

$$\Omega(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \Omega_{hkl} \exp\{-i2\pi(hx + ky + lz)\} = \sum_{\vec{H}} \Omega(\vec{H}) e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}}, \quad (112)$$

donde \vec{H} es un vector de la red recíproca.

La simetría traslacional de $\Omega(\vec{r})$ exige que, para cualquier punto \vec{r} y cualquier traslación primitiva \vec{t} :

$$\Omega(\vec{r}) = \sum_{\vec{H}} \Omega(\vec{H}) e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} = \Omega(\vec{r} + \vec{t}) = \sum_{\vec{H}} \Omega(\vec{H}) e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{t}} \quad (113)$$

$$e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{t}} = 1 \quad \implies \quad \vec{H} \cdot \vec{t} = hn_1 + kn_2 + ln_3 \in \mathbb{Z} \quad \implies \quad h, k, l \in \mathbb{Z}, \quad (114)$$

de modo que los vectores \vec{H} forman una red de puntos en la red recíproca. Es decir, **los vectores \vec{H} se corresponden con los planos reticulares del cristal.**

La relación de Fourier se puede invertir para obtener el valor de la propiedad para cada plano de la red recíproca

$$\Omega_{hkl} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \Omega(x, y, z) \exp\{+i2\pi(hx + ky + lz)\} dx dy dz \quad (115)$$

donde la integración se realiza sobre la celda unidad. Podemos simplificar esta ecuación si escribimos el elemento de volumen como

$$dv = [\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})] dx dy dz = V dx dy dz \quad (116)$$

de modo que

$$\Omega_{hkl} = \frac{1}{V} \int_V \Omega(\vec{r}) e^{+i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} dv. \quad (117)$$

Como caso particular

$$\Omega_{000} = \iiint_0^1 \Omega(x, y, z) dx dy dz = \langle \Omega \rangle, \quad (118)$$

de modo que Ω_{000} no es más que el valor promedio de $\Omega(x, y, z)$ en la celda unidad.

En forma compacta escribiríamos

$$\Omega(x, y, z) = \mathcal{F} [\Omega_{hkl}] \quad \text{y} \quad \Omega_{hkl} = \mathcal{F}^{-1} [\Omega(x, y, z)] \quad (119)$$

siendo $\mathcal{F}(\Omega)$ la transformada (continua) de Fourier y \mathcal{F}^{-1} su inversa (discreta), respectivamente.

Notas sobre la transformada de Fourier

| | |
|--|--|
| $f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) e^{i2\pi\nu t} d\nu = \mathcal{F}^{-1}[F(\nu)]$ | $F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt = \mathcal{F}[f(t)]$ |
| 1 | $\delta(\nu)$ |
| $\delta(t)$ | 1 |
| $\delta(t - a)$ | $e^{-i2\pi a\nu}$ |
| $e^{i2\pi At}$ | $\delta(\nu - A)$ |
| $e^{\pi t^2}$ | $e^{\pi \nu^2}$ |
| $\rho(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(t - k)$ | $P(\nu) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta(\nu - l)$ |

Propiedades de la transformada de Fourier:

Linealidad: $\mathcal{F}[\lambda f(t) + \mu g(t)] = \lambda \mathcal{F}[f(t)] + \mu \mathcal{F}[g(t)] = \lambda F(\nu) + \mu G(\nu)$ siendo $\lambda, \mu \in \mathbb{C}$ constantes arbitrarias.

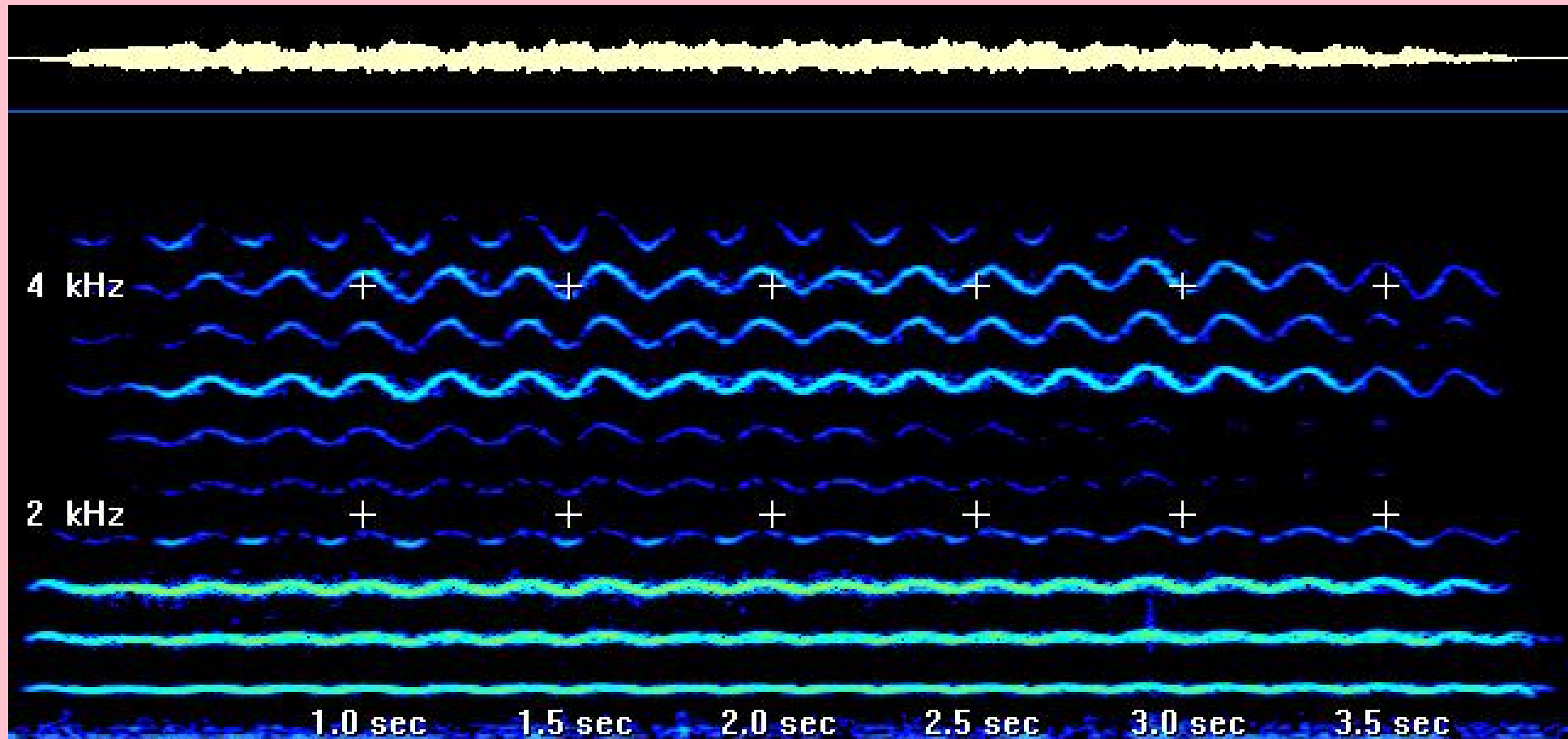
Simetría (reversal): $\mathcal{F}[f(-t)] = F(-\nu)$.

Escalado: $\mathcal{F}[f(at)] = (1/|a|)F(\nu/a)$.

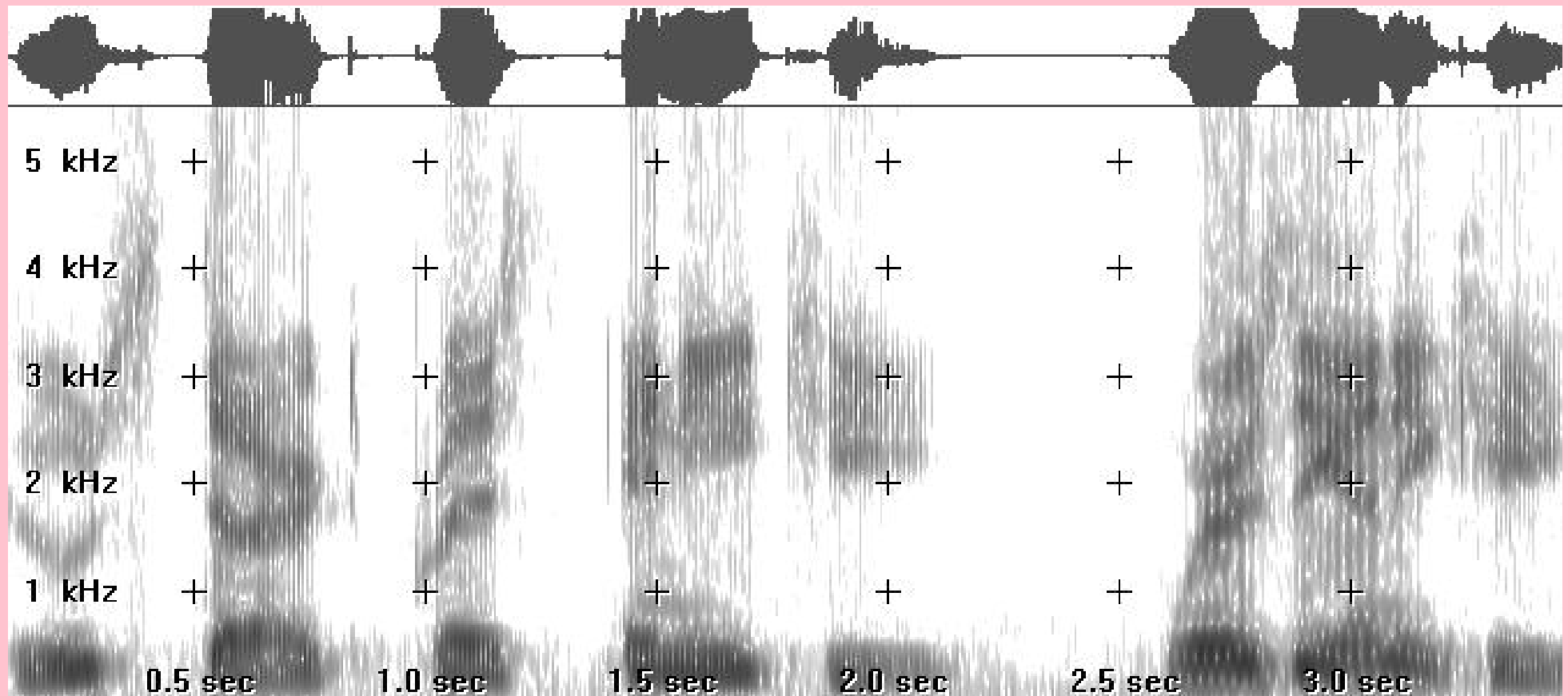
Teorema de la convolución (Borel): $\mathcal{F}[f \star g(t)] = \mathcal{F}[f(t)]\mathcal{F}[g(t)] = F(\nu)G(\nu)$.

Traslación: $\mathcal{F}[f(t - T)] = e^{-i2\pi\nu T} F(\nu)$ y $\mathcal{F}^{-1}[F(\nu - \beta)] = e^{i2\pi\beta t} f(t)$.

Espectrograma auditivo de una voz humana (soprano) cantando: La educación de la voz permite observar magníficamente los armónicos de una nota muy pura. Los armónicos de alta frecuencia muestran claramente el *vibrato* ejecutado por la voz. (Imagen y [sonido](http://www.visualizationsoftware.com/gram/examples.html) proporcionados por R. Horne, Visualization Software, Inc.: <http://www.visualizationsoftware.com/gram/examples.html>)

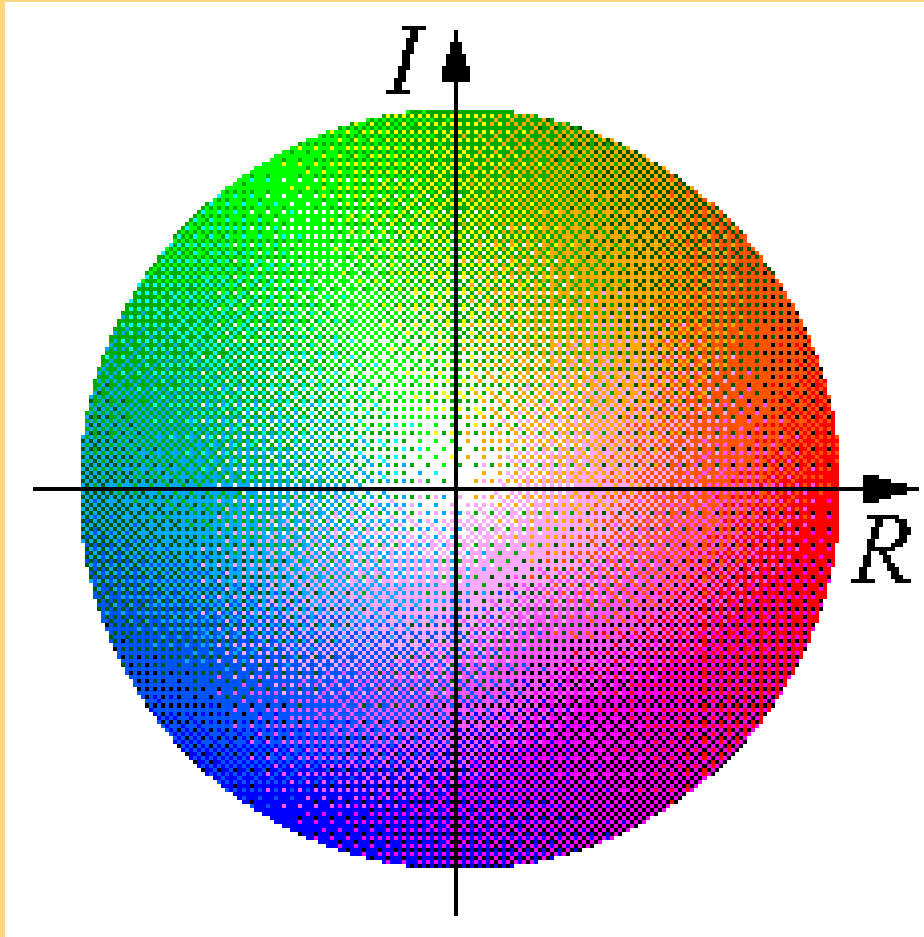


Espectrograma auditivo de una voz humana (tenor?) hablando: (Imagen y sonido proporcionados por R. Horne, Visualization Software, Inc.: <http://www.visualizationsoftware.com/gram/examples.html>)

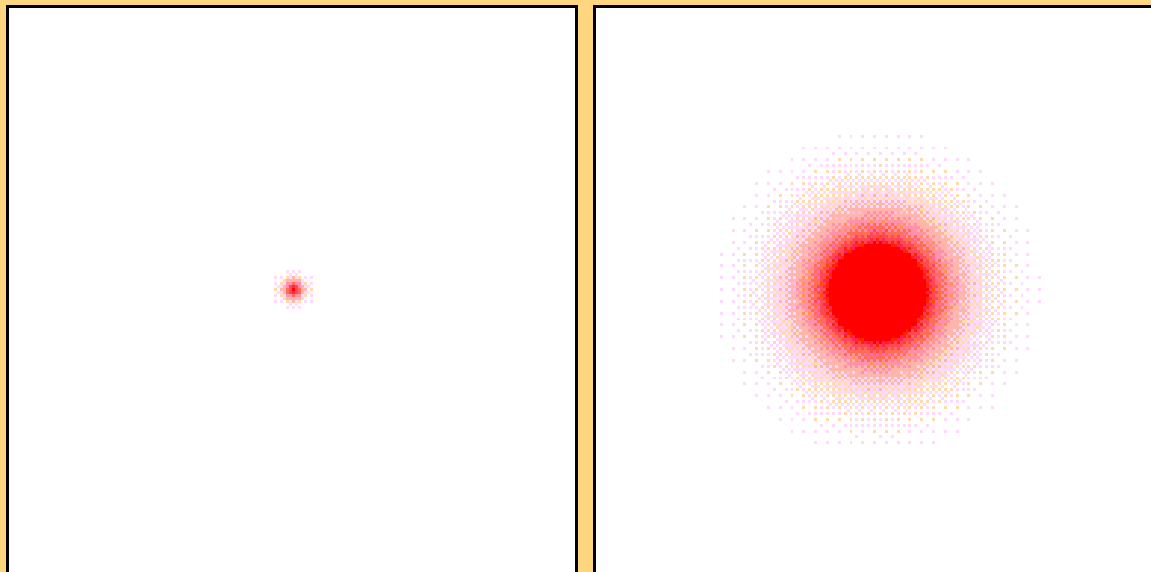


Un interpretación pictórica de la transformada de Fourier (TF):

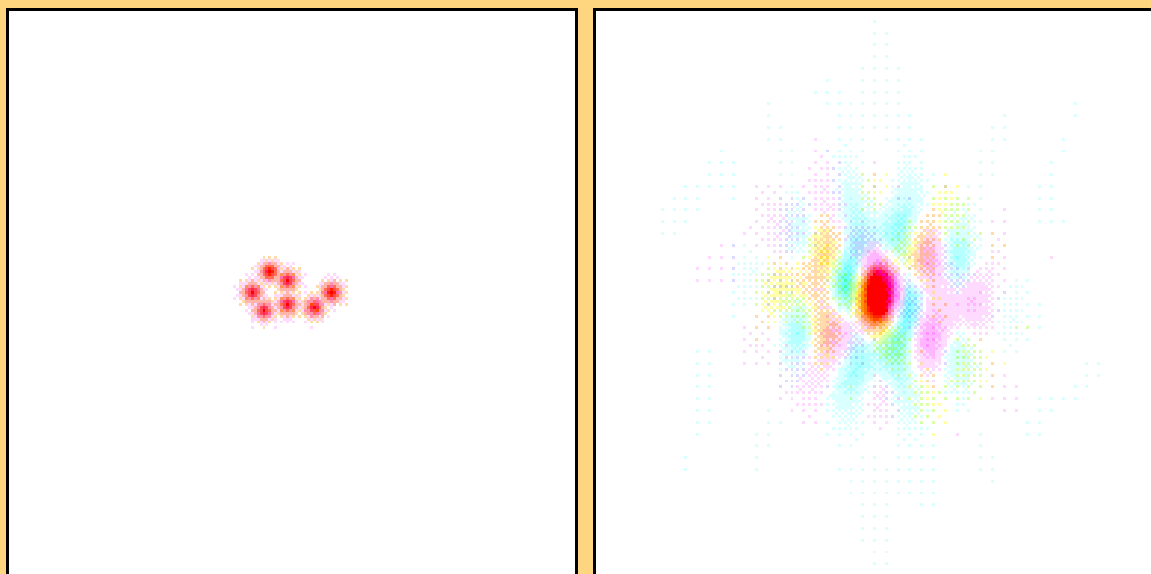
Idea e imágenes de Kevin Cowtan (<http://www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan/fourier/fourier.html>).



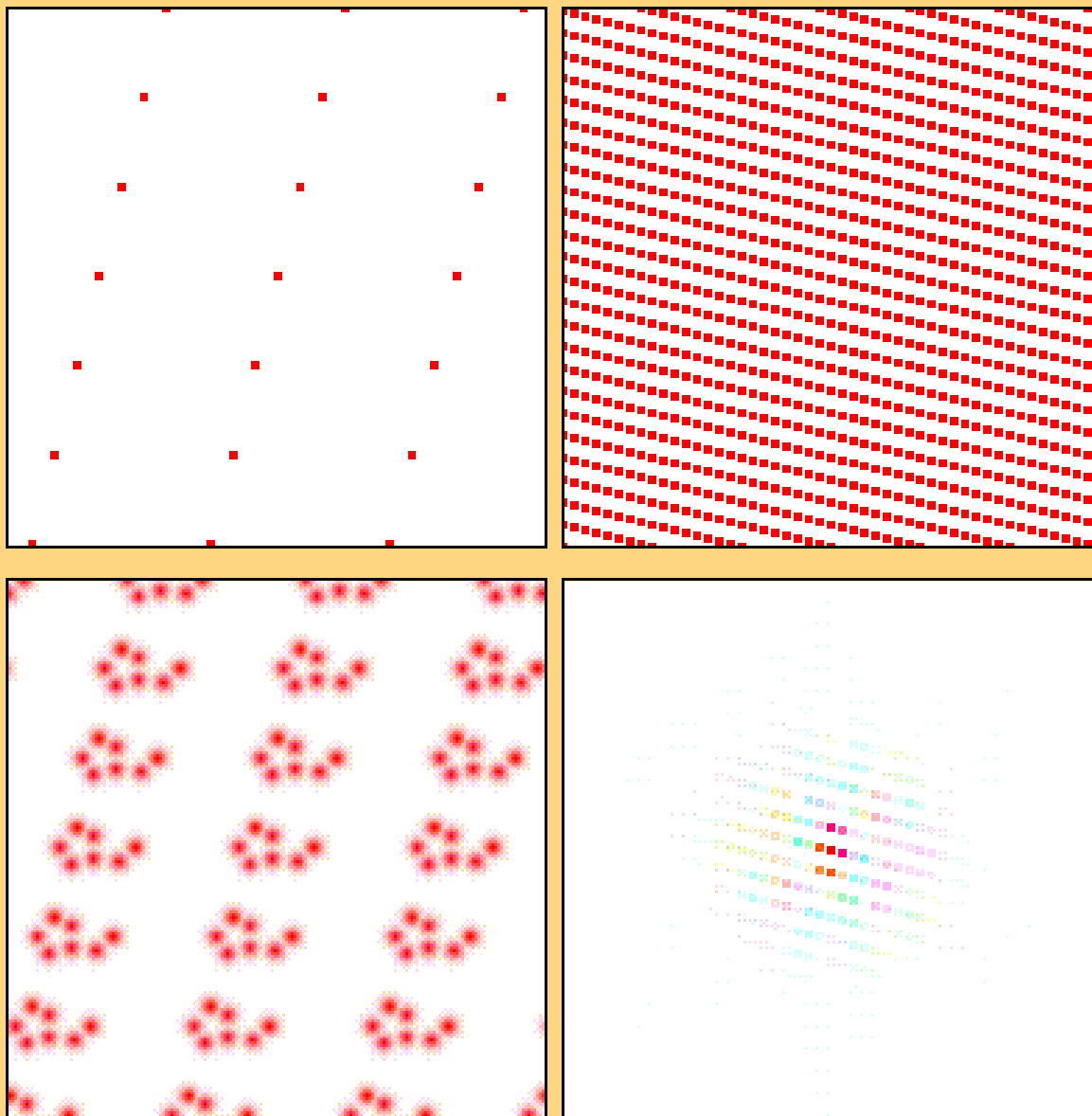
Vamos a utilizar el color para representar los números complejos. Blanco corresponde a un número de módulo 0, rojo representa una fase de 0° (número real), 120° es verde y 240° es cyan.



Un átomo y su TF. Entre ambas hay una relación de inversión, de modo que una función muy compacta genera una TF muy difusa. En el límite, la TF de un punto es una función continua y plana.

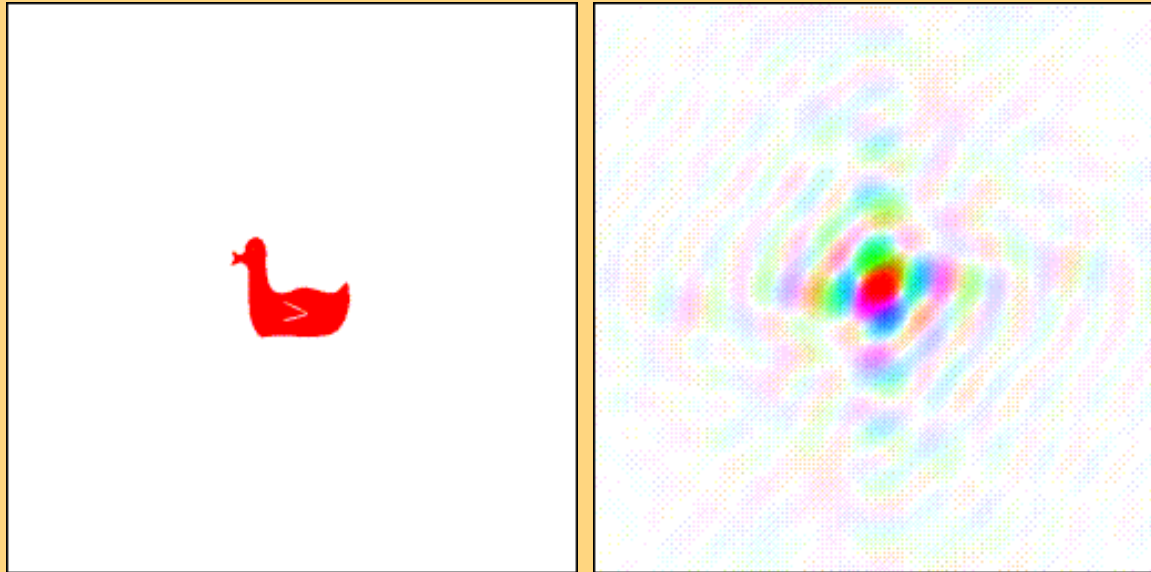


Una molécula de siete átomos y su TF. Básicamente se superponen las TF de los siete átomos. La molécula se puede considerar una convolución de la función que representa la posición de los núcleos con la que representa la estructura de un átomo. La TF es el producto de las TF de los dos factores en la convolución.

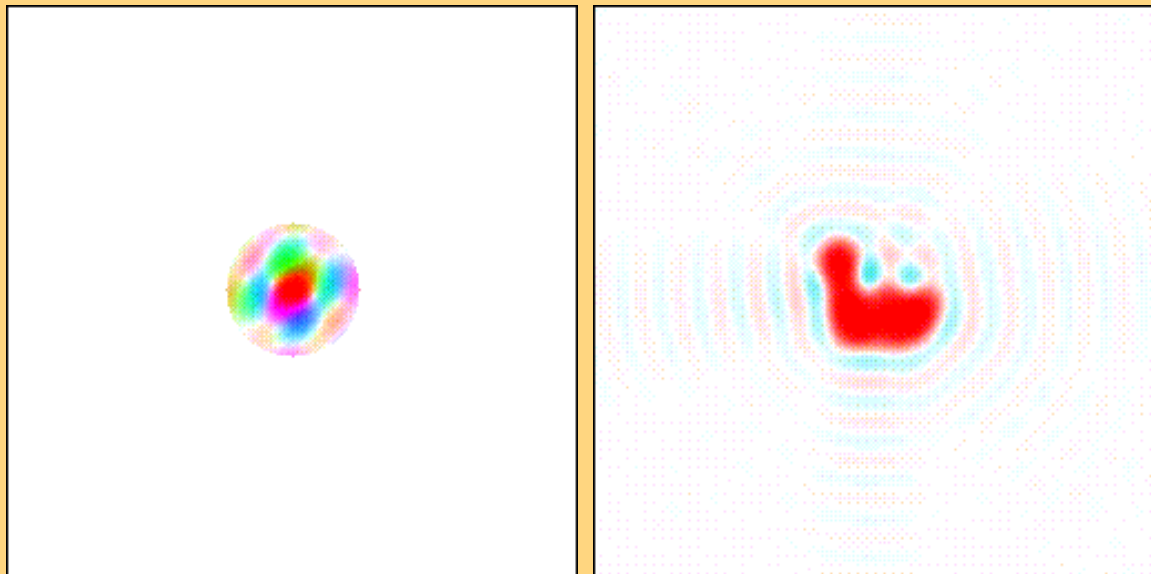


Una red y su TF. La TF de una red de puntos es otra red de puntos con direcciones y espaciados recíprocos. De hecho la construcción geométrica que conocemos como *red recíproca* no es sino la TF de la red de puntos del cristal.

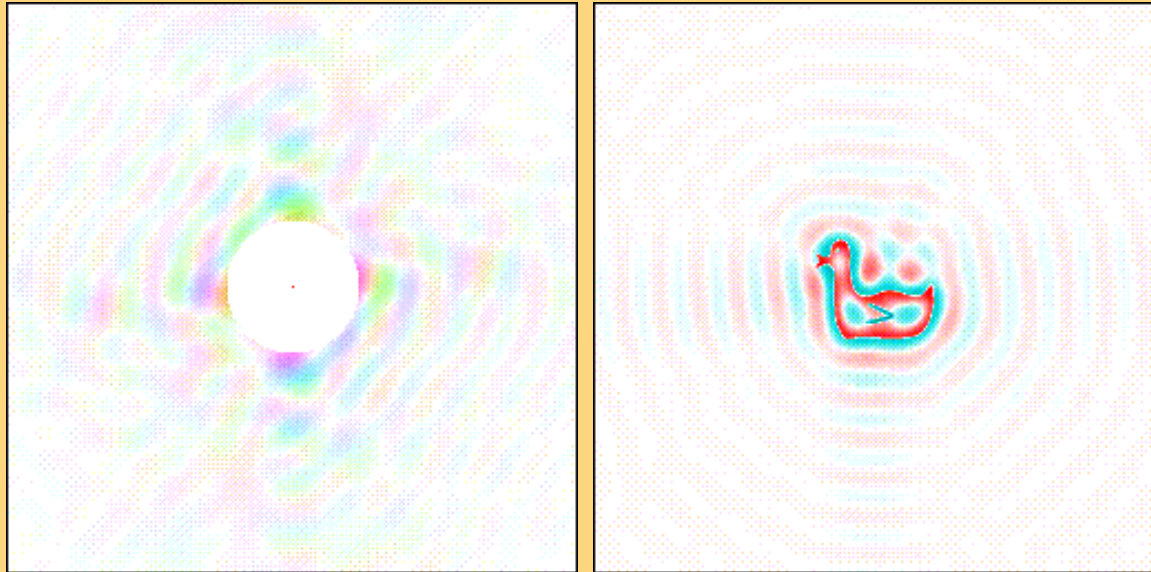
Un cristal y su TF. En el cristal se superpone el motivo molecular sobre la red de puntos. La TF es el producto de las TF del motivo y de la red. Este es el patrón de difracción. Obsérvese que los números complejos de esta imagen (colores diferentes al rojo) provienen de la TF de la molécula.



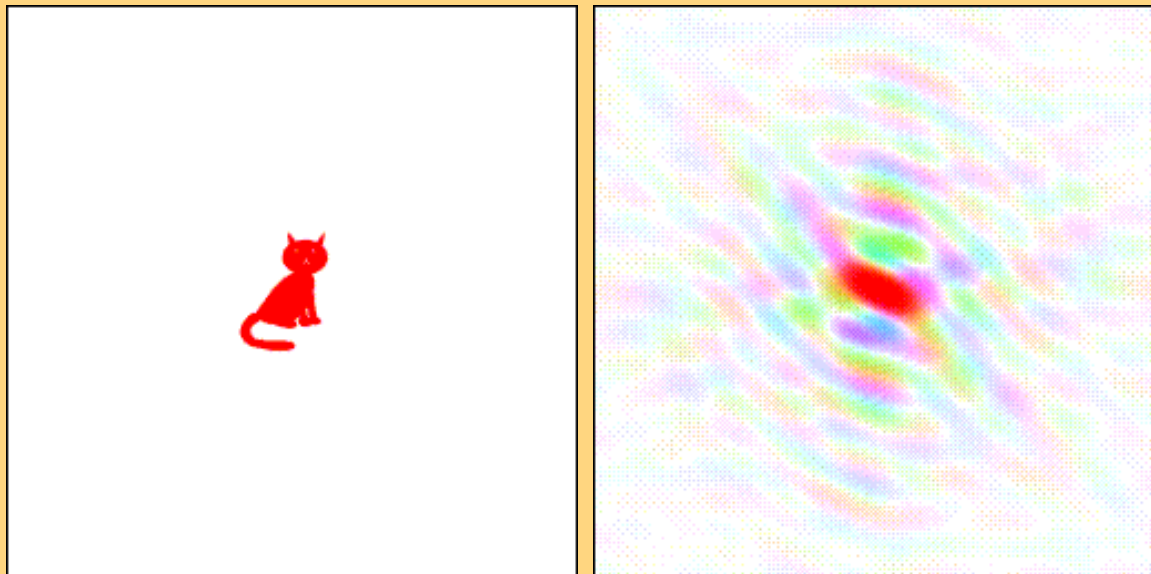
La molécula “pato” y su TF.



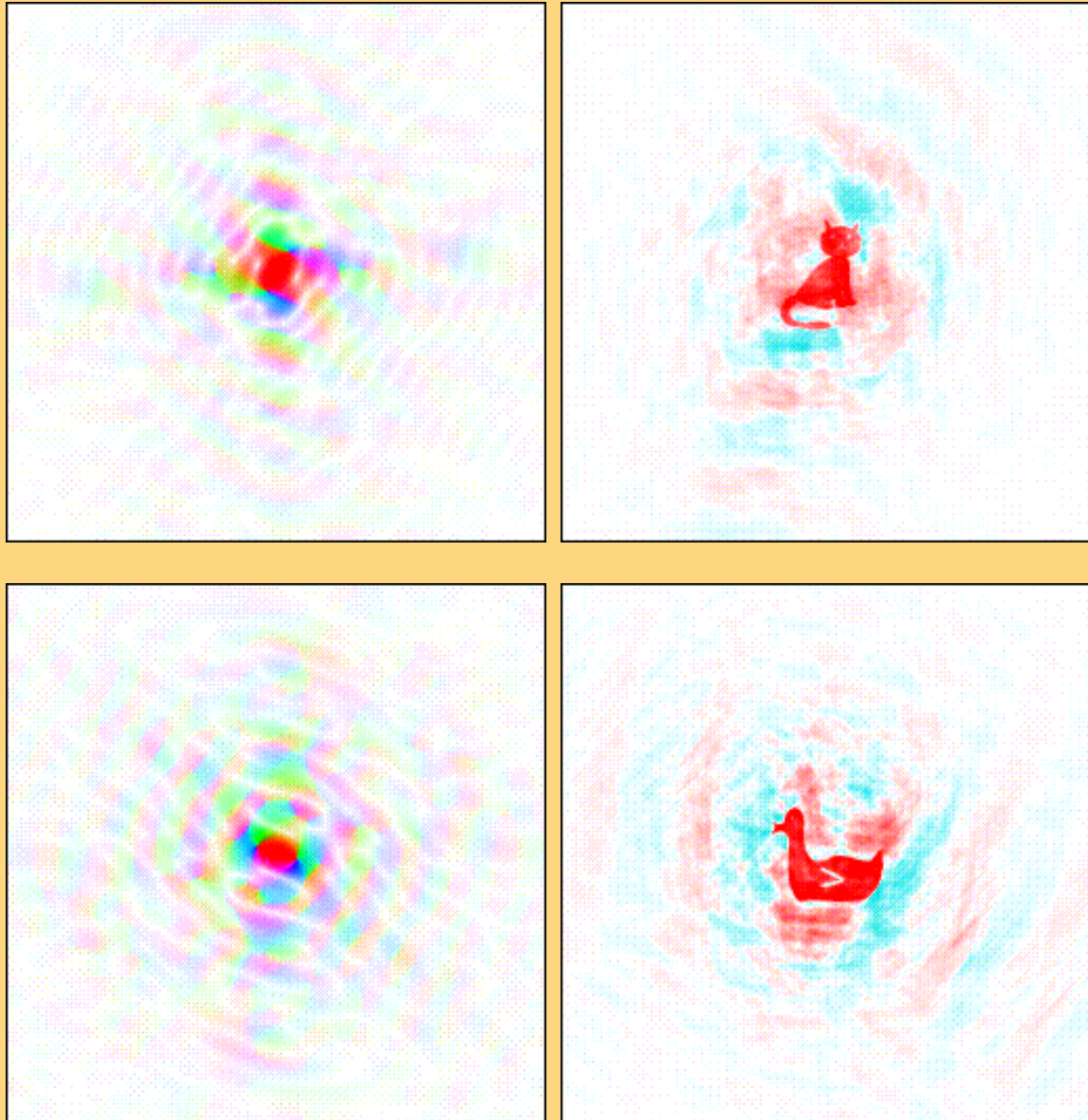
Si invertimos el patrón de difracción recuperamos la imagen original. Los términos de baja resolución de la difracción nos proporcionan claramente la posición del motivo (las regiones de alta densidad) pero sus bordes son borrosos.



Los términos de alta resolución de la difracción proporcionan la información sobre las fronteras del motivo. En un cristal, estos términos de alta resolución son determinantes para poder deducir la densidad electrónica en la región de más interés químico: la región interatómica.



Un nuevo personaje: la molécula “gato” y su TF.



Podemos tratar de combinar los datos de difracción medidos en dos moléculas. En este caso combinamos las magnitudes que aparecen en la transformada del pato con las fases de la transformada del gato (el brillo del pato y los colores del gato). Al invertir la TF obtenemos una imagen en la que sólo se reconoce al gato.

Pero si construimos una nueva quimera, pato-fase con gato-magnitud, la TF inversa nos permite recuperar el pato. En definitiva, la parte principal de la información está contenida en las fases. En los experimentos de difracción, sin embargo, lo que se mide es la magnitud de la señal (el módulo de los factores de estructura). ¡De ahí que la cristalografía sea difícil!

Densidad electrónica y factores de estructura

La densidad electrónica del cristal $\rho(x, y, z)$ y los factores de estructura $F(h, k, l)$ forman una pareja de propiedades relacionadas mediante transformaciones de Fourier:

$$\rho(x, y, z) = \mathcal{F} [F_{hkl}] \quad \text{y} \quad F_{h,k,l} = \mathcal{F}^{-1} [\rho(x, y, z)]. \quad (120)$$

El paso de una densidad electrónica conocida (p. ej. mediante un cálculo mecanocuántico) a los factores de estructura es esencialmente simple. El paso contrario, medir los factores de estructura y usarlos para determinar $\rho(x, y, z)$, conlleva problemas muy importantes:

Error de terminación de serie: Existen infinitos factores de estructura, pero la condición de Bragg limita el número de factores medibles. Además, $|F|$ tiende a decaer con $|\vec{H}|$.

Indeterminación de fase: Experimentalmente se mide la intensidad del pico difractado, proporcional al cuadrado complejo del factor de estructura: $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$. Por lo tanto, disponemos del módulo pero no de la fase compleja de F_{hkl} : $F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}}$. La inferencia o reconstrucción de las fases es uno de los problemas más complejos en cristalografía.

Errores debidos a la absorción de radiación en el cristal; al tamaño finito del cristal (ocasiona que la forma externa influya en las intensidades difractadas); a las impurezas y defectos (rompen la simetría traslacional); a la existencia de granos o microdominios con diferente orientación (*mosaicidad*); a la agitación térmica; a la dispersión inelástica o efecto Compton (parte de la energía del fotón incidente se transfiere a los electrones del cristal); etc.

Modelo de superposición de átomos: La densidad electrónica de una molécula presenta máximos enormes en la posición de los núcleos atómicos y valles someros en la región interatómica: En el diamante, p. ej., la densidad electrónica vale $796.68 \text{ e}/\text{\AA}^3$ en el núcleo de C, pero $0.08\text{--}1.75 \text{ e}/\text{\AA}^3$ en la región de valencia. Es una buena aproximación suponer que la densidad del cristal es suma de las densidades atómicas de sus componentes:

$$\rho(\vec{r}) \approx \sum_{j=1}^n \rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (121)$$

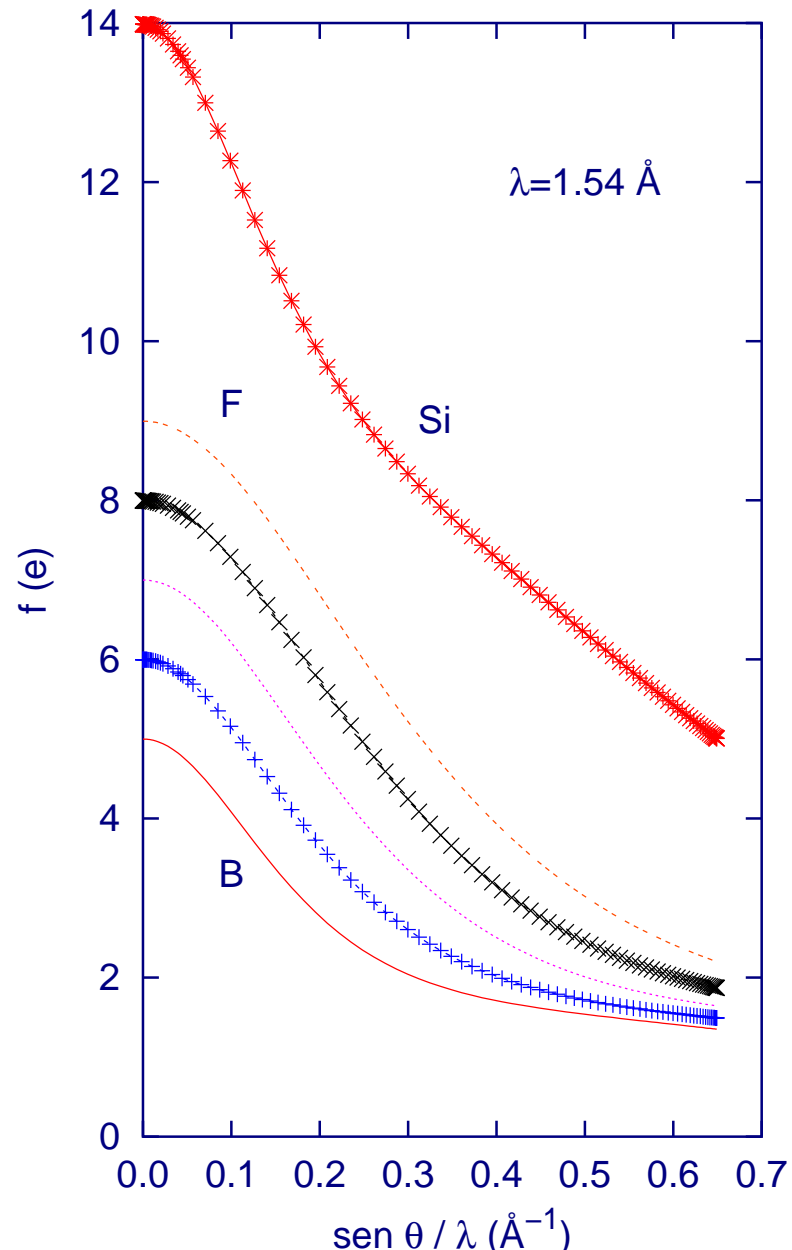
donde j recorre los n átomos de la celda unidad y \vec{R}_j es la posición del núcleo de j . Con esta aproximación

$$F_{hkl} = \sum_j \iiint_0^1 \rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j) e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}} dx dy dz. \quad (122)$$

Haciendo el cambio de variables $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_j$

$$F_{hkl} = \sum_j \iiint_0^1 \rho_j(\vec{r}') e^{i2\pi\vec{H}\cdot(\vec{r}'+\vec{R}_j)} dx' dy' dz' \quad (123)$$

$$= \sum_j e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_j} \underbrace{\iiint_0^1 \rho_j(\vec{r}') e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{r}'} dx' dy' dz'}_{f_j^0(\vec{H})} = \sum_j f_j^0(\vec{H}) e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_j}. \quad (124)$$



La función $f_j(\vec{H})$ es el **factor de forma atómico**, diferente para cada tipo de átomo presente en el cristal y función sólo del plano cristalográfico examinado. En muchas aplicaciones, por ejemplo determinar las posiciones atómicas, es suficiente aceptar que la densidad de los átomos en la red tiene una distribución radial en torno a su núcleo. En ese caso:

$$\rho_j(\vec{r}') \approx \rho_j(r') \quad (125)$$

$$f_j^0(\vec{H}) \approx f_j^0(H) = \int_0^\infty \rho_j(r) \frac{\text{sen}(2\pi r H)}{2\pi r H} 4\pi r^2 dr. \quad (126)$$

Estos factores de forma se obtienen a partir de las funciones de onda producidas por cálculos mecanocuánticos relativistas y se emplean rutinariamente en la determinación de la estructura cristalina. La figura muestra que $f^0(H)$ tiene un máximo para $f^0(0) = Z_{at}$ y decae al aumentar H .

Corrección de temperatura (modelo de Debye-Weller):

En un cristal real los átomos vibran en torno a su posición de equilibrio:

$$\rho(\vec{r}, \underline{U}) \approx \sum_{j=1}^n \rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{u}_j) \quad (127)$$

donde \vec{u}_j es la separación del átomo j respecto de su posición de equilibrio. La densidad electrónica aparece como función de la posición actual de los átomos. Sin embargo, la escala de tiempo del movimiento atómico (≈ 1 fs) es mucho menor que la duración típica de una medida (> 1 s), de modo que el experimento ve realmente una densidad promedio. Usando la aproximación armónica resulta que basta corregir los factores de forma atómicos con un *factor térmico*:

$$f_j(H) = f_j^0 e^{-B_j H^2/4} = f_j^0 \exp \left\{ -B \left(\frac{\text{sen } \theta}{\lambda} \right)^2 \right\} \quad \text{con } B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle, \quad (128)$$

donde $\langle u^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio del átomo. B es función de la temperatura y se denomina *coeficiente de Debye-Weller*. El factor térmico disminuye notablemente el poder dispersor de un átomo y, por tanto, el número de picos de difracción medibles. El movimiento de un átomo puede ser *anisotrópico*, con lo que B es realmente una matriz 3×3 simétrica y real:

$$f_j(\vec{H}) = f_j^0 \exp \left\{ -\frac{1}{4} {}^t \underline{\underline{H}} \underline{\underline{B}}_j \underline{\underline{H}} \right\}. \quad (129)$$

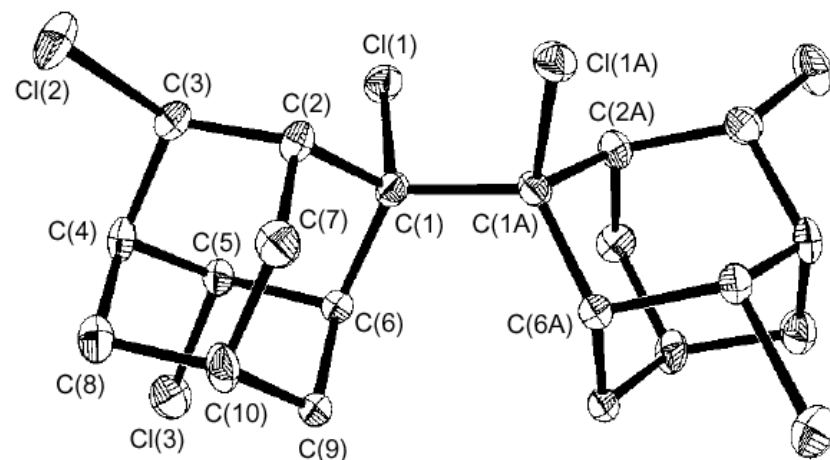
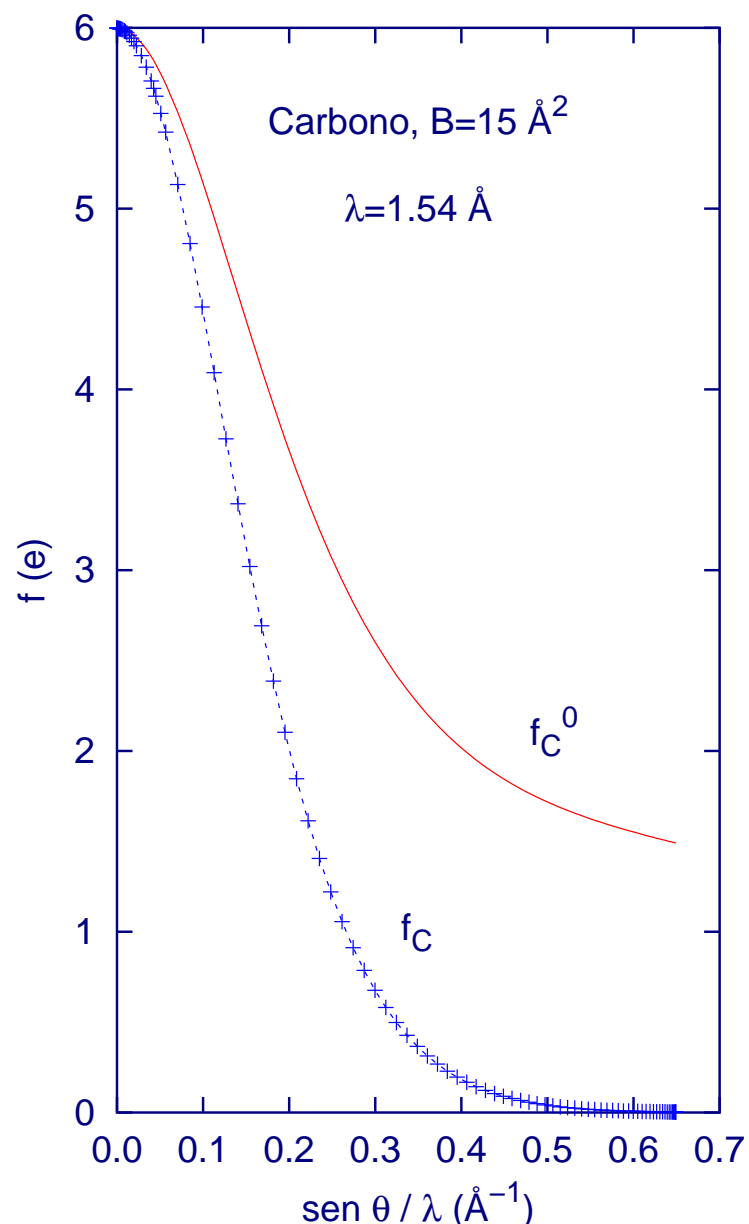


Fig. 2 ORTEP diagram of 2,2',4,4',9,9'-hexachloro-2,2'-biadamantane

Las medidas de difracción proporcionan información sobre la agitación térmica. Los tensores \underline{B}_j de los átomos se representan como *elipsoides térmicos* en esta figura ORTEP publicada por T. Mori *et al.*, Chem. Commun., **1998**, 927.

Condiciones de anulación de los factores de estructura: Extinciones sistemáticas

La naturaleza compleja de los factores de estructura se indica explícitamente proporcionando las partes real e imaginaria por separado. La notación habitual es

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\vec{H}) e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_j} = A_{hkl} + iB_{hkl} = |F_{hkl}| \exp\{i\varphi_{hkl}\} \quad (130)$$

$$\text{con } A_{hkl} = \sum_j f_j(\vec{H}) \cos(i2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_j) \quad \text{y} \quad B_{hkl} = \sum_j f_j(\vec{H}) \text{sen}(i2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_j). \quad (131)$$

La simetría de la red cristalina origina que los factores de estructura presenten patrones característicos para ciertos índices (h, k, l) . Estos patrones resultan esenciales en la tarea de interpretar el difractograma.

Ley de Friedel: Los factores de estructura de dos planos \vec{H} y $-\vec{H}$ están relacionados:

$$F(h, k, l) = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad \text{y} \quad F(-h, -k, -l) = A_{hkl} - iB_{hkl}. \quad (132)$$

Por lo tanto, las intensidades de la difracción que proviene de ambos planos son idénticas:

$I(h, k, l) = I(-h, -k, -l) \propto A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$. La existencia de un centro de inversión ($\bar{1}$) en el origen de la celda real daría lugar a este mismo fenómeno. Sin embargo, la simetría de las intensidades es consecuencia de la traslación invariante de la celda y no requiere dicho centro de inversión.

Cristales centrosimétricos: En un cristal centrosimétrico, por cada átomo en una posición \vec{R}_j existe otro átomo idéntico en $-\vec{R}_j$. Si calculamos F_{hkl} sumando los átomos por parejas:

$$F(h, k, l) = \sum_j^{\text{parejas}} f_j(\vec{H}) \left\{ e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_j} + e^{-i2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_j} \right\} = \sum_j^{\text{parejas}} f_j(\vec{H}) 2 \cos(2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_j) \quad (133)$$

de modo que **los factores de estructura en los cristales centrosimétricos son números reales.**

Efecto de las operaciones de simetría sobre los factores de estructura: Una operación de simetría $\{\hat{R}|\hat{t}\}$ del cristal convierte un punto arbitrario \vec{r} en su equivalente $\hat{R}\vec{r} + \vec{t}$. Por tanto,

$$\{\hat{R}|\hat{t}\}F_{hkl} = \{\hat{R}|\hat{t}\} \sum_j f_j(\vec{H}) e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{R}_j} = \sum_j f_j(\vec{H}) e^{i2\pi\vec{H}\cdot(\hat{R}\vec{R}_j + \vec{t})} \quad (134)$$

$$= e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{t}} \sum_j f_j(\vec{H}) e^{i2\pi\vec{H}\hat{R}\vec{R}_j} = e^{i2\pi\vec{H}\cdot\vec{t}} F(\vec{H}\hat{R}). \quad (135)$$

de modo que \hat{R} interviene en el módulo y \hat{t} en la fase del factor de estructura:

$$\left| F(\vec{H}\hat{R}) \right| = \left| F(\vec{H}) \right| \quad \text{y} \quad \varphi(\vec{H}\hat{R}) = \varphi(\vec{H}) - 2\pi\vec{H}\cdot\vec{t}. \quad (136)$$

La acción de \hat{R} sobre un factor de forma no cambia su módulo y, por lo tanto, no afecta a la intensidad de los picos de difracción.

Clases o grupos de Laue: Debido a la ley de Friedel, la simetría que muestran las intensidades de un patrón de difracción debe corresponder a uno de los 11 grupos puntuales cristalográficos que presentan centro de simetría. Estos 11 *grupos de Laue* se recogen en la Tabla.

| Sistema | Grupos cristalográficos | G. de Laue |
|--------------|---------------------------------------|-------------|
| Triclínico | 1, $\bar{1}$ | $\bar{1}$ |
| Monoclínico | 2, m , $2/m$ | $2/m$ |
| Ortorrómbico | 222, $mm2$, mmm | mmm |
| Tetragonal | 4, $\bar{4}$, $4/m$ | $4/m$ |
| | $4mm$, 422 , $\bar{4}2m$, $4/mmm$ | $4/mmm$ |
| Trigonal | 3, $\bar{3}$ | $\bar{3}$ |
| | $3m$, 32 , $\bar{3}m$ | $\bar{3}m$ |
| Hexagonal | 6, $\bar{6}$, $6/m$ | $6/m$ |
| | $6mm$, 622 , $\bar{6}2m$, $6/mmm$ | $6/mmm$ |
| Cúbico | 23, $m\bar{3}$ | $m\bar{3}$ |
| | 432 , $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$ | $m\bar{3}m$ |

Extinciones sistemáticas debidas al centrado de la celda: Las traslaciones de centrado provocan un patrón característico de extinciones (factores de estructura nulos) en las celdas no primitivas. P. ej., en una celda I cada átomo en posición \vec{R}_j tiene otro átomo equivalente en $\vec{R}_j + \tau(1/2, 1/2, 1/2)$, de modo que

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{parejas}} f_j \left\{ e^{i2\pi\vec{H}(\vec{R}_j)} + e^{i2\pi\vec{H}(\vec{R}_j + \vec{\tau})} \right\} \quad (137)$$

$$= \sum_j^{\text{parejas}} f_j e^{i2\pi\vec{H}\vec{R}_j} \underbrace{\left(1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right)}_{(-1)^{h+k+l}} = \begin{cases} \neq 0 & \text{si } h+k+l = \text{par} \\ = 0 & \text{si } h+k+l = \text{impar} \end{cases} \quad (138)$$

La lista completa de transiciones permitidas para los distintas celdas es

| Red | Condiciones de difracción | Red | Condiciones de difracción |
|-----------|---------------------------|-----------|--------------------------------------|
| P ó R | hkl arbitrarios | I | $h+k+l = 2n$ |
| A | $k+l = 2n$ | B | $h+l = 2n$ |
| C | $h+k = 2n$ | F | $h+k = 2n$ y $k+l = 2n$ y $h+l = 2n$ |
| R_+ (H) | $-h+k+l = 3n$ | R_- (H) | $h-k+l = 3n$ |

La celda romboédrica primitiva no presenta extinciones sistemáticas. Si usamos los ejes hexagonales, R_+ está centrada en $(2/3, 1/3, 1/3)$ y R_- en $(1/3, 2/3, 1/3)$.

Extinciones sistemáticas debidas a las operaciones no simórficas: La presencia de ejes helicoidales y planos de deslizamiento produce también extinciones sistemáticas.

| Reflexiones | difracción | plano de deslizamiento | | sistema cristalino |
|-------------|---------------|------------------------|---|--------------------|
| | | plano | traslación | |
| $0kl$ | $k = 2n$ | b | $(100) \quad \vec{b}/2$ | O, T, C |
| | $l = 2n$ | c | $(100) \quad \vec{c}/2$ | O, T, C |
| | $k + l = 2n$ | n | $(100) \quad (\vec{b} + \vec{c})/2$ | O, T, C |
| | $k + l = 4n$ | d | $(100) \quad (\vec{b} + \vec{c})/4$ | O, T, C |
| $h0l$ | $h = 2n$ | a | $(010) \quad \vec{a}/2$ | M, O |
| | $l = 2n$ | c | $(010) \quad \vec{c}/2$ | M, O |
| | $h + l = 2n$ | n | $(010) \quad (\vec{a} + \vec{c})/2$ | M, O |
| | $h + l = 4n$ | d | $(010) \quad (\vec{a} + \vec{c})/4$ | M, O |
| $hk0$ | $h = 2n$ | a | $(001) \quad \vec{a}/2$ | O |
| | $k = 2n$ | b | $(001) \quad \vec{b}/2$ | O |
| | $h + k = 2n$ | n | $(001) \quad (\vec{a} + \vec{b})/2$ | O |
| | $h + k = 4n$ | d | $(001) \quad (\vec{a} + \vec{b})/4$ | O |
| hhl | $l = 2n$ | c | $(110) \quad \vec{c}/2$ | T, R, C |
| | $h = 2n$ | b | $(110) \quad \vec{b}/2$ | |
| | $h + l = 2n$ | n | $(110) \quad (\vec{a} + \vec{c})/2$ | |
| | $2h + l = 4n$ | d | $(110) \quad (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})/4$ | T, C |

| Reflexiones | difracción | eje helicoidal | |
|---------------------|------------|---|-----------|
| | | tipo | dirección |
| 00 <i>l</i> | $l = 2n$ | 2 ₁ , 4 ₂ , 6 ₃ | <i>c</i> |
| | $l = 3n$ | 3 ₁ , 3 ₂ , 6 ₂ , 6 ₄ | <i>c</i> |
| | $l = 4n$ | 4 ₁ , 4 ₃ | <i>c</i> |
| | $l = 6n$ | 6 ₁ , 6 ₅ | <i>c</i> |
| <i>h</i> 00 | $h = 2n$ | 2 ₁ , 4 ₂ | <i>a</i> |
| | $h = 4n$ | 4 ₁ , 4 ₃ | <i>a</i> |
| 0 <i>k</i> 0 | $k = 2n$ | 2 ₁ , 4 ₂ | <i>b</i> |
| | $h = 4n$ | 4 ₁ , 4 ₃ | <i>b</i> |
| <i>h</i> <i>h</i> 0 | $h = 2n$ | 2 ₁ | [110] |

Ej.: Una operación de simetría $\{m(100)|\tau(0, 1/2, 0)\}$ hace que por cada átomo de coordenadas (x, y, z) haya otro idéntico en la posición $(-x, y + 1/2, z)$. El factor de estructura de un plano arbitrario es

$$F_{hkl} = \sum_j^{\text{parejas}} f_j(H) \times \left\{ e^{i2\pi(hX_j + kY_j + lZ_j)} + e^{i2\pi(-hX_j + kY_j + k/2 + lZ_j)} \right\}. \quad (139)$$

$$F_{0kl} = \underbrace{\sum_j^{\text{parejas}} f_j(H) e^{i2\pi(kY_j + lZ_j)}}_{C_{0kl}} \times \begin{cases} 0 & \text{si } k = 2n + 1, \\ 2 & \text{si } k = 2n. \end{cases} \quad (140)$$

Ejercicios

1. Para cada uno de los siete sistemas cristalinos: (1) determina la forma de los parámetros de su red recíproca; (2) comprueba que $\underline{\underline{G}} \underline{\underline{G}}^* = \underline{\underline{1}}$; (3) encuentra una expresión particular para la distancia entre planos sucesivos de una familia general $\{h, k, l\}$.
2. Transforma las celdas F e I en sus equivalentes primitivas. Encuentra, a continuación, las celdas recíprocas de ambas primitivas. Comprueba, a partir de aquí, que la recíproca de una red F es una I y viceversa.
3. Una red de difracción con 2000 rendijas por cm se utiliza para medir la longitud de onda de las líneas del espectro de una lámpara de hidrógeno. ¿A qué ángulo θ , en el espectro de primer orden, deberá esperarse hallar las dos líneas violeta de 434 y 410 nm? Con esta misma red se mide la difracción de una lámpara de sodio y se observa una intensa señal a $\theta = 5.7685^\circ$. ¿Cuál es la longitud de onda de esta línea espectral y de qué color es la luz emitida por la lámpara?
4. Los faros de un coche están separados una distancia de 1.12 m. Si el diámetro de nuestras pupilas es de unos 5 mm y la longitud de onda efectiva de la luz es de 550 nm, ¿a qué distancia podríamos resolver que se trata de dos faros separados en circunstancias ideales? A efectos de la difracción, ¿sería mejor una luz roja o una violeta? ¿Mejoraría la resolución aumentar o disminuir el tamaño de la pupila?
5. Deduce las extinciones sistemáticas que presentará una celda F y las que causará la presencia de un eje 3_1 .

6. Para cada uno de los cristales siguientes determina los parámetros de la red recíproca y el volumen de la misma. Determina también los ángulos de Bragg para las reflexiones en los planos (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (1,1,0), (1,0,1), (0,1,1), (1,1,1) y (2,0,0) si utilizamos una fuente de radiación monocromática de longitud de onda 1.54 \AA que proviene de la línea $K\alpha$ del Cu-I. Para cada uno de estos planos determina, asimismo, los factores de estructura F_{hkl} como función de los factores de forma atómicos. Los cristales, cuya descripción cristalográfica ha aparecido en la lección anterior, son: Cu, Li, Be, diamante, grafito, NaCl, CsCl, ZnS, ZnO y CaF_2 .
7. Una cierta sustancia difracta un haz de rayos X para un ángulo de incidencia de 45° cuando la temperatura es de 0°C . Si la temperatura aumenta hasta 150°C el ángulo cambia 6.4 minutos de arco. ¿Cuál es el coeficiente de dilatación térmica lineal de la sustancia?