

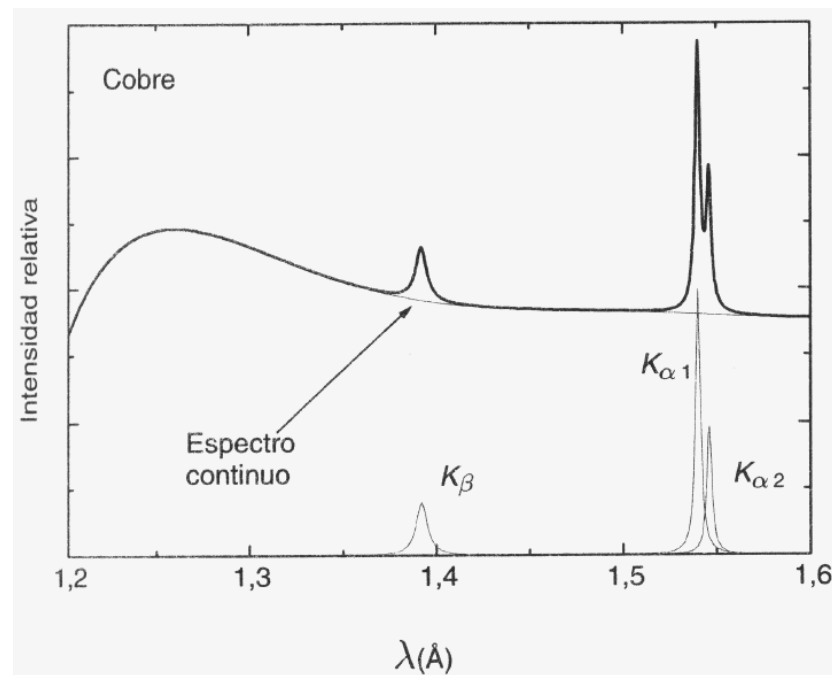
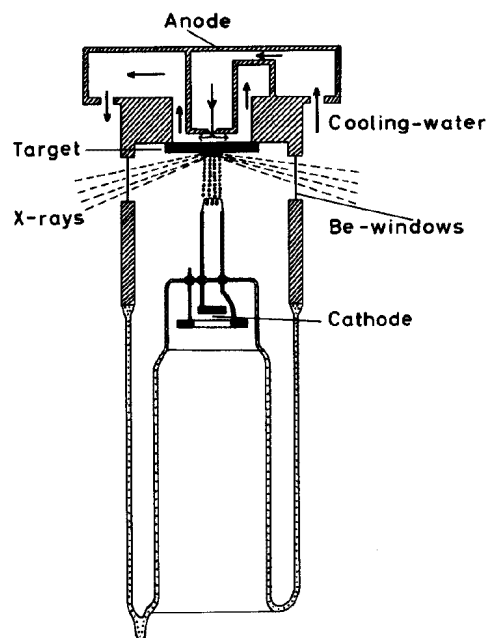
Capítulo 4

Difractometría: Técnicas experimentales y de tratamiento de datos.

Técnicas experimentales: fuentes de radiación, métodos de monocristal y de polvo cristalino. Interpretación de los datos: indexación. Determinación de la celda unidad y del grupo espacial. Correcciones sobre los datos medidos: de Lorentz, polarización, absorción y extinción. Resolución de la estructura: método de Patterson, métodos directos, Refinamiento estructural: síntesis de diferencias de Fourier y métodos de mínimos cuadrados. Difracción de electrones y neutrones. Difracción en gases y líquidos.

Técnicas experimentales. I. Fuentes de RX

Tubo de RX o lámpara de Coolidge: los electrones emitidos por un filamento incandescente son acelerados por una diferencia de potencial del orden de 10^4 V hasta impactar en un ánodo de un metal puro. La colisión arranca electrones internos de los átomos del ánodo. En la desexcitación se producen emisiones características de la capa interna de los átomos. Además, la dispersión inelástica produce una radiación de fondo (*bremstrahlung*). El desarrollo hacia 1960 del *ánodo rotatorio* y refrigerado permitió aumentar un orden de magnitud la intensidad de la radiación.



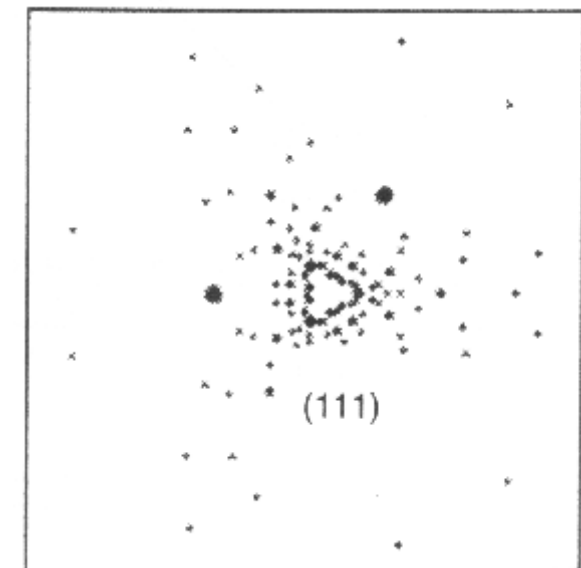
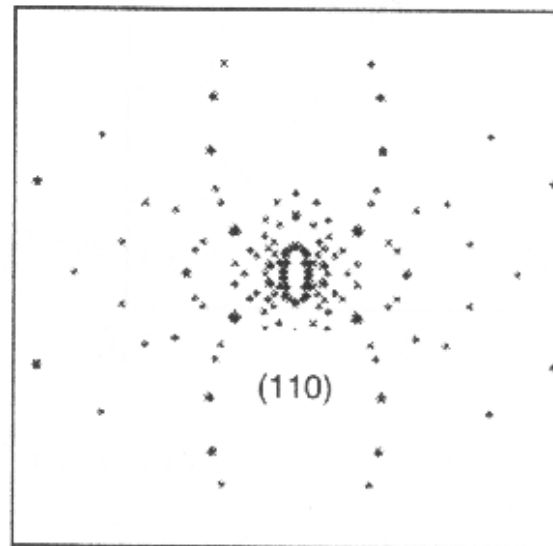
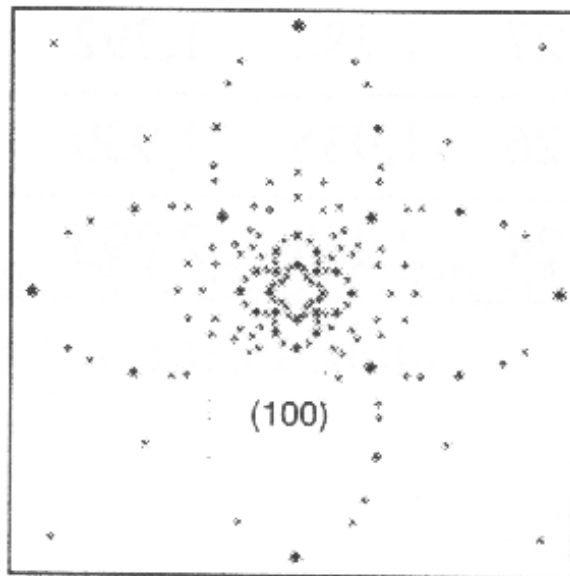
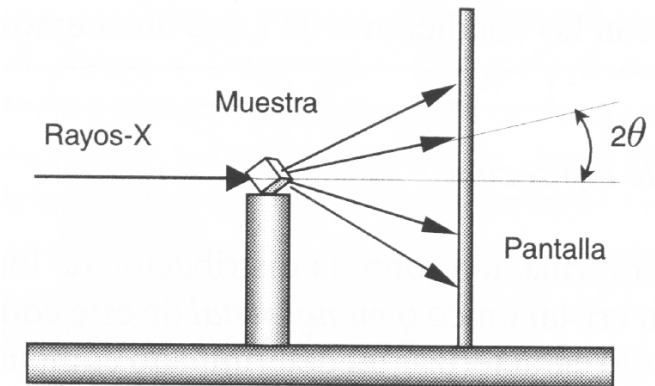
Ánodo	Z	$K_{\alpha 1}$ (Å)	$K_{\alpha 2}$ (Å)	K_{β} (Å)
Mo	42	0,709	0,713	0,632
Cu	29	1,540	1,544	1,392
Co	27	1,788	1,792	1,620
Fe	26	1,935	1,939	1,756
Cr	24	2,289	2,293	2,084

Sincrotrón: El aumento de intensidad de la fuente de radiación disminuye el tiempo de medición y aumenta el número de reflexiones que se pueden medir. Una de las fuentes más intensas es el ESRF (<http://www.esrf.fr>), en Grenoble, y cuenta con varias líneas financiadas por España. El anillo, de 844 m de circunferencia, acelera y mantiene durante horas un haz de electrones de 20–200 mA a una energía constante de 6 GeV.

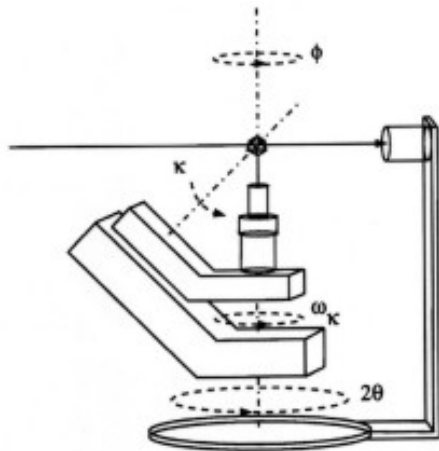
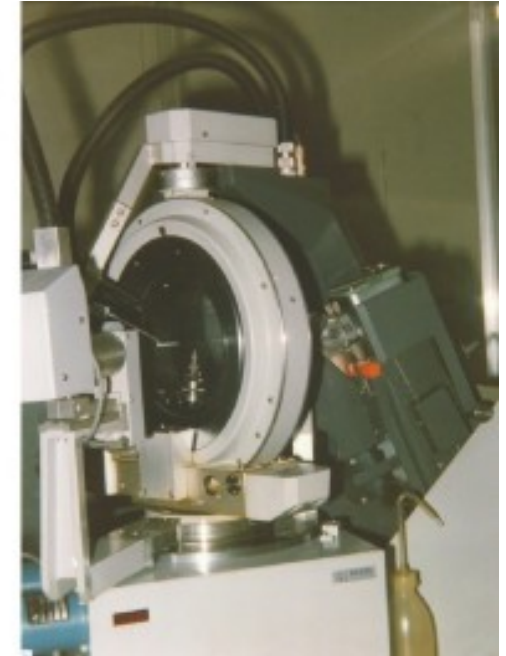
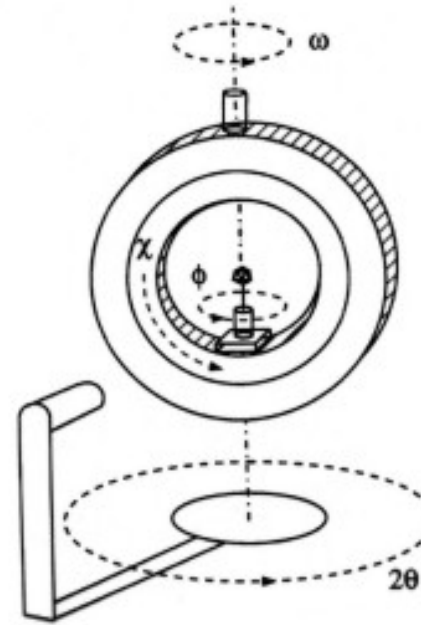


Técnicas experimentales. II. Métodos de monocristal

Método de Laue: Un monocristal, montado en una orientación definida, se ilumina por radiación policromática y todas las reflexiones de Bragg se recogen simultáneamente en una película o detector. El método permite verificar la orientación del cristal y obtener la clase de Laue del cristal. Si las fases son conocidas, también sirve como método de análisis cuantitativo, para seguir transiciones entre fases, etc.



Difractómetro de monocristal: Modernamente se utilizan aparatos controlados por ordenador y capaces de orientar el cristal y el detector en posiciones arbitrarias. El programa de control automatiza la determinación de los parámetros de celda. La medida se realiza secuencialmente, es decir, reflexión a reflexión. Esto proporciona una gran precisión pero exige un elevado tiempo de medida. La información obtenida permite, en principio, resolver por completo la estructura e, incluso, obtener la densidad electrónica absoluta.



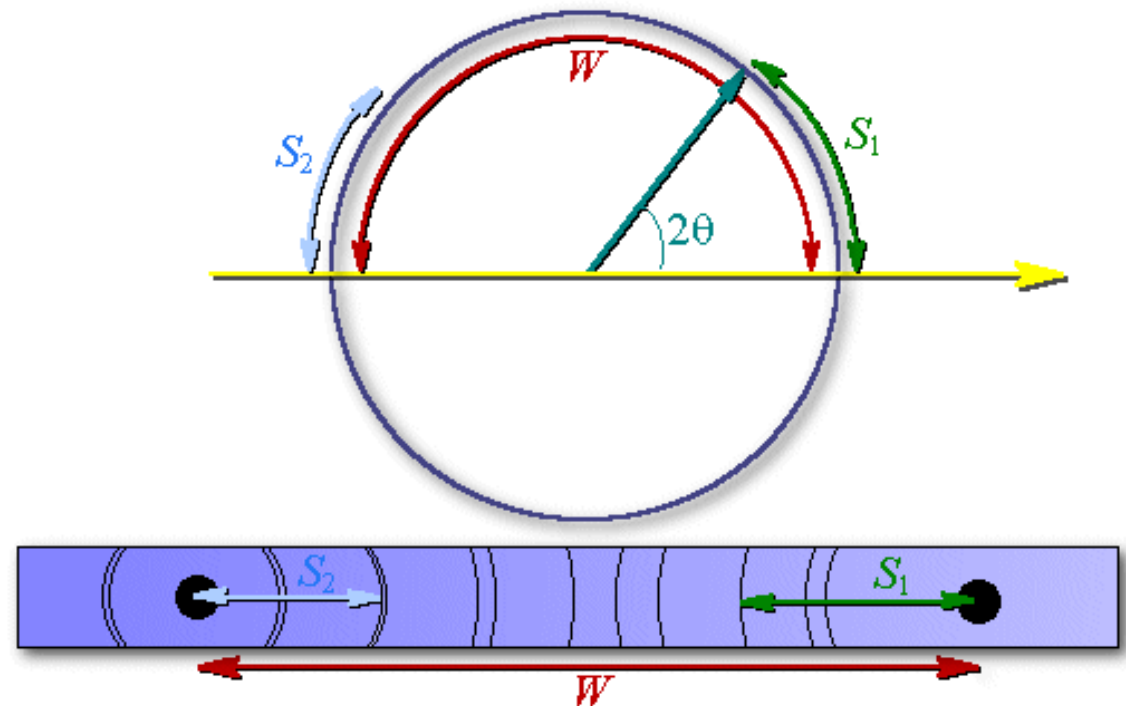
Entre los varios tipos de difractómetros de 4 ángulos destacan los montajes euleriano (arriba) y kappa (izquierda).

Técnicas experimentales. III. Métodos de polvo cristalino

No siempre es posible disponer de un monocristal de tamaño y calidad adecuada. Las técnicas de polvo cristalino son ideales con propósitos de identificación y de caracterización de sustancias de estructura conocida. Sin embargo, la técnica de Rietveld-Le Bail está permitiendo actualmente determinar la estructura a partir de diagramas de polvo.

Diagramas de Debye-Scherrer: La cámara DS toma la forma de un cilindro corto. Una muestra de polvo microcristalino se sitúa en el centro y gira alrededor del eje del cilindro. El difractograma se registra en una película arrollada sobre la superficie interior del cilindro.

$$2\theta = \frac{\pi S_1}{W} = \pi \left(1 - \frac{S_2}{W} \right)$$



Difractómetro de polvo: Instrumento automático en el que un detector rota en sincronía con el ángulo rotado por la muestra, de modo que si la muestra rota un ángulo θ el detector rota 2θ (θ : 2° – 160°). Más rápido y preciso que la cámara de DS.

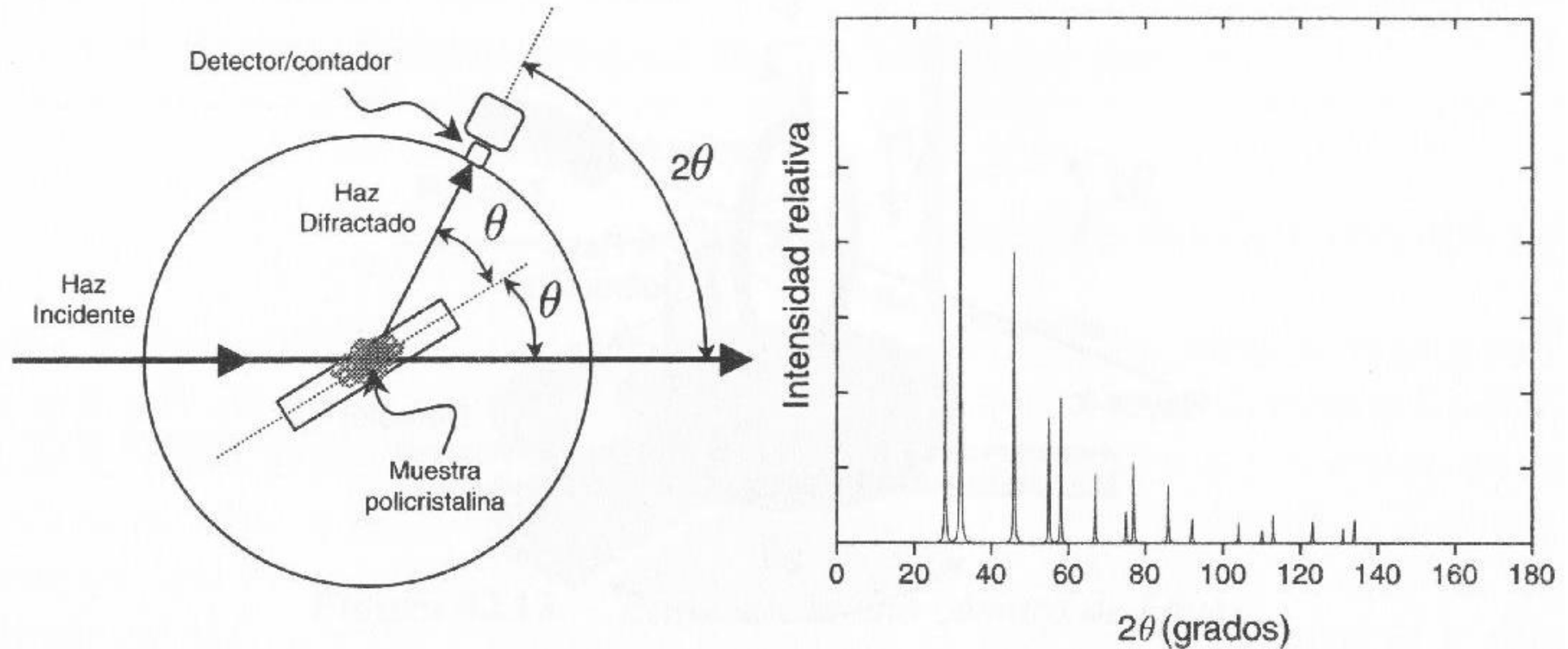


Diagrama: difractograma de AgCl obtenido con $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

Interpretación de los datos. I. Indexación

La interpretación de datos de cualquier técnica comienza por determinar los parámetros de celdilla y los índices (h, k, l) de cada pico de difracción observado. Formalmente se trata de resolver la ecuación cuadrática

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 = h^2(a^*)^2 + k^2(b^*)^2 + l^2(c^*)^2 + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^*, \quad (141)$$

donde h, k, l deben ser enteros. El problema es sencillo de realizar a mano para cristales cúbicos, y se va complicando a medida que la celda unidad pierde simetría. Actualmente existen varias técnicas automáticas que resuelven el problema.

El examen de cristales de similar estructura y composición puede permitir indexar un compuesto por comparación con el otro. Una vez indexadas algunas reflexiones especiales es sencillo determinar los parámetros de celda.

Tras la indexación, la observación de las extinciones sistemáticas, junto con datos adicionales (posible piezoelectricidad, magnetismo, etc) permite determinar el grupo espacial o unos pocos candidatos plausibles.

Ej. 4.3: Determinar los parámetros de la celda unidad del AgCl utilizando las reflexiones medidas en un difractómetro de polvo. Se supone que la celda es cúbica. La radiación utilizada es de $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

2θ (grados)	$\text{sen}^2 \theta$	$(\text{sen}^2 \theta)/0.0577$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$a(\text{Å})$
27,8	0,0577	0,99999	3	111	5,554
32,2	0,0769	1,33258	4	200	5,555
46,2	0,1539	2,66727	8	220	5,553
54,8	0,2118	3,66979	11	311	5,551
57,5	0,2314	4,00884	12	222	5,547
67,5	0,3087	5,34844	16	400	5,546
74,5	0,3664	6,34865	19	331	5,547
76,7	0,3850	6,67086	20	420	5,552
85,7	0,4625	8,01439	24	422	5,549
92,3	0,5201	9,01171	27	511	5,550
103,5	0,6167	10,68658	32	440	5,548
110,4	0,6743	11,68404	35	531	5,549
112,8	0,6938	12,02145	36	600	5,549
122,8	0,7709	13,35737	40	620	5,549
131,1	0,8287	14,35952	43	533	5,548
134,1	0,8480	14,69340	44	622	5,548

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Interpretación de los datos. II. Intensidades observadas y correcciones

$$I_{\text{obs}}(h, k, l) = \nu \kappa^2 C_{hkl} |F_{hkl}^{\text{obs}}|^2 \quad (142)$$

Multiplicidad ν : número de planos diferentes de la familia $\{h, k, l\}$. Por ej., en el sistema cúbico:
 $\nu\{110\} = 12 \Leftrightarrow 3(110) + 3(\bar{1}\bar{1}0) + 6(1\bar{1}0)$.

N : número de electrones en la celda unidad.

Factor de escala κ : la verdadera escala de los F_{hkl} debe cumplir $F_{000} = N$, pero F_{000} no se mide. En la práctica, los $|F^{\text{obs}}|$ se normalizan en 0–100%, y queda determinar κ .

C_{hkl} : correcciones de Lorentz, polarización, absorción, extinción, etc. Dependen de la técnica de medición, de la geometría y de la muestra.

Tras hacer las correcciones pertinentes se suele proporcionar

$$I_{\text{ideal}}(h, k, l) = |F_{hkl}^{\text{obs}}|^2 = \frac{I_{\text{obs}}(h, k, l)}{\nu \kappa^2 C_{hkl}}. \quad (143)$$

Correcciones estándar:

Corrección de Lorentz: Las mediciones se realizan con el difractómetro moviéndose a velocidad angular ($\Delta\theta/\Delta t$) constante, de modo que el tiempo invertido en medir un pico de difracción varía con el ángulo. La corrección depende del montaje experimental. En medidas de monocristal $L \propto 1/\sin 2\theta_{hkl}$.

Corrección de polarización: Las componentes \parallel y \perp del haz difractan de modo diferente, lo que afecta a la intensidad esperable de un pico de difracción. Si la radiación incidente es plano polarizada $p \propto 1/2(1 + \cos^2 2\theta)$.

Corrección de absorción: El cristal absorbe radiación de acuerdo con la ley de Lambert-Beer: $I_t = I_0 e^{-\mu\Delta L}$, donde ΔL es el grosor de la muestra en la dirección difractada, y μ el coeficiente de absorción lineal del cristal.

Problemas que afectan a la medida:

Errores en la geometría del experimento: Muestra descentrada del haz, radiación incidente que contiene varias longitudes de onda (p. ej. es muy difícil separar la radiación $K_{\alpha 1}$ de la $K_{\alpha 2}$), diferentes fases, etc.

Extinción primaria y secundaria: Normalmente, el haz difractado por el cristal es de intensidad despreciable comparado con el incidente. En cristales grandes y muy perfectos, sin embargo, la interferencia de ambos puede llegar a ser importante. El análisis riguroso exige una compleja *teoría dinámica* de la difracción pero, en general, afecta principalmente a las reflexiones intensas de ángulo

bajo. El problema se suele evitar sumergiendo el cristal en nitrógeno líquido para aumentar la mosaicidad.

Dispersión anómala: Cuando la longitud de onda de la radiación incidente se encuentra próxima a una transición espectroscópica en un átomo, la dispersión atómica se convierte en un proceso dinámico mucho más complejo de lo que se supone habitualmente. Como consecuencia, los factores de forma de ese átomo contienen contribuciones adicionales, incluidas contribuciones de componente imaginaria:

$$f_j(h, k, l) = f_j^0(h, k, l) + \Delta f_j(h, k, l) + i f_j'(h, k, l) \quad (144)$$

La presencia de estos *dispersores anómalos* en el cristal modifica los ángulos de fase de las dispersiones. Como consecuencia de este fenómeno, deja de cumplirse la ley de Friedel, y $|F(h, k, l)| \neq |F(-h, -k, -l)|$ a menos que el cristal sea estrictamente centrosimétrico.

La dispersión anómala complica el análisis de los experimentos de dispersión y puede tratarse de evitarse empleando radiación de diferente longitud de onda. Sin embargo, el fenómeno también aporta información sobre el cristal y recientemente se está produciendo un enorme auge de los experimentos que examinan con detalle la dispersión anómala a varias frecuencias: las llamadas técnicas MAD.

Resolución de la estructura. I. El problema estructural

Formalmente, la densidad electrónica se puede obtener de

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F_{hkl} \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\}, \quad F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}}. \quad (145)$$

Sin embargo, el difractograma proporciona el módulo de los factores de estructura, pero no sus fases φ_{hkl} .

El problema estructural: Determinar la celda unidad y las posiciones atómicas en la misma.

El problema estructural ampliado: Determinar, además, la agitación térmica.

El problema completo: Determinar la densidad electrónica y las propiedades relacionadas.

Modelo promolecular: Podemos aproximar la densidad electrónica del cristal como suma de densidades atómicas:

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \sum_j \rho_j(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \quad \Longrightarrow \quad F_{hkl}^c \approx \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)\}. \quad (146)$$

Modelo de átomos puntuales: Si la densidad atómica se concentrara en el núcleo el factor de forma atómico sería $f_j \approx Z_j$ (Z_j : número atómico).

Resolución de la estructura. II. Métodos directos

El difractograma no proporciona las fases φ_{hkl} de los factores de estructura, pero éstas no son arbitrarias, sino que están condicionadas por las propiedades de la densidad electrónica. Las condiciones más importantes provienen de: (a) la densidad electrónica debe ser positiva en todo punto; (b) la densidad es, aproximadamente, suma de las densidades de los átomos aislados (*atomicidad*); y (c) un experimento moderno mide muchas más reflexiones de las estrictamente necesarias para resolver el problema estructural (*sobredimensionamiento*). Ésto da lugar a relaciones, que son explotadas en los *métodos directos* para inferir las fases. En 1985 Hauptman y Karle recibieron el **Nobel de Química** por el desarrollo de las primeras técnicas prácticas que permitieron resolver directamente la estructura de cristales con unos 100–150 átomos no hidrogénicos por celdilla. Desde entonces se han producido avances importantes, bastantes de ellos en el laboratorio de Hauptman.

Ecuación de Sayre: En un cristal formado por átomos idénticos se debe cumplir

$$F(\mathbf{h}) = \frac{f}{gV} \sum_{\mathbf{h}'} F(\mathbf{h}') F(\mathbf{h} - \mathbf{h}') \quad (147)$$

donde f y g son factores de forma atómicos de ρ y ρ^2 , respectivamente. De esta relación se deduce que, en general, si $|F_{\mathbf{h}}|$ y $|F_{\mathbf{h}'} F_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'}|$ corresponden a reflexiones intensas de un cristal, sus fases cumplirán

$$\varphi_{\mathbf{h}} \approx \varphi_{\mathbf{h}'} + \varphi_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'}. \quad (148)$$

Determinantes de Karle-Hauptman: Es condición necesaria y suficiente para que la densidad electrónica sea definida positiva, es decir, para que $\rho(\mathbf{r}) > 0$ para todo \mathbf{r} , que cualquier determinante de la forma siguiente cumpla

$$\begin{vmatrix} F_{000} & F_{-\mathbf{k}_1} & \dots & F_{-\mathbf{h}} \\ F_{\mathbf{k}_1} & F_{000} & \dots & F_{\mathbf{k}_1-\mathbf{h}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{\mathbf{h}} & F_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_1} & \dots & F_{000} \end{vmatrix} \geq 0, \quad (149)$$

donde $\mathbf{h}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots$ son vectores arbitrarios de la red recíproca. Estas ecuaciones proporcionan relaciones entre 3, 4, ... fases que generalizan la relación de Sayre. K&H, además, desarrollaron una formulación estadística basada en el examen de la probabilidad de que una suma de ángulos de fase tome determinado valor:

$$\mathcal{P}(\Psi_{\mathbf{h}\mathbf{k}\dots}) \quad \text{donde} \quad \Psi_{\mathbf{h}\mathbf{k}\dots} = \varphi_{\mathbf{h}} + \varphi_{\mathbf{k}} + \dots \quad (150)$$

El uso moderno de los métodos directos pasa por el uso de alguno de los sofisticados códigos informáticos creados al efecto: **SnB** (Shake & Bake, Hauptman, Buffalo, NY), **CRUNCH** (de Graaff, Leiden), **Shelx** (Sheldrick, Göttingen), **SIR** (Giacovazzo, Bari), **DIRDIF** (Beurskens y de Gelder, Nijmegen), ...

Resolución de la estructura. III. Diagrama de Patterson

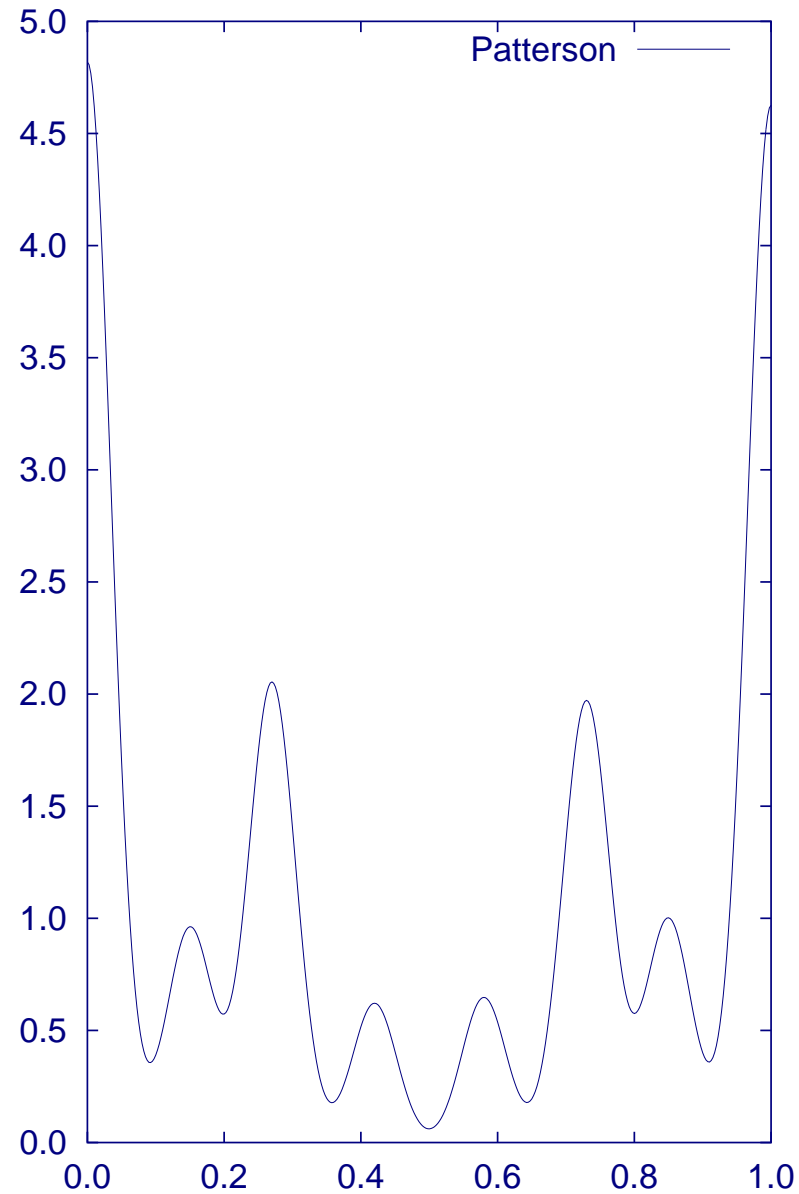
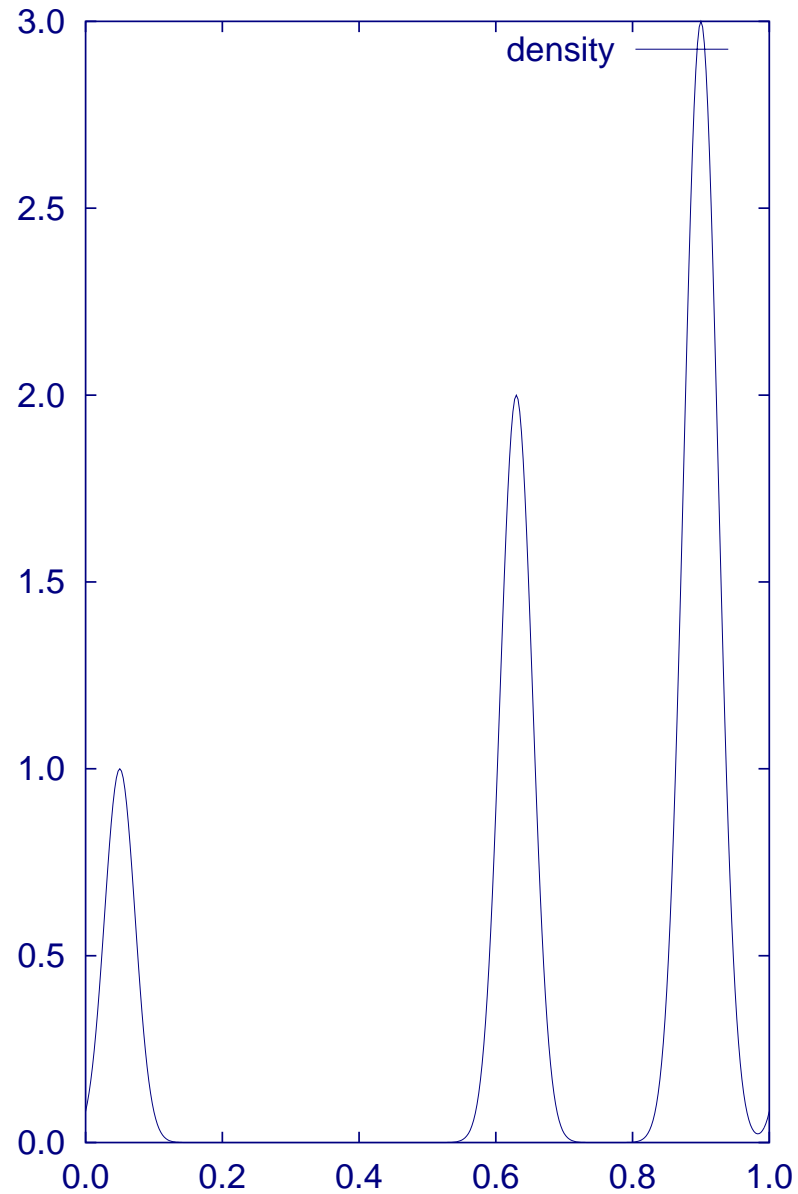
$$P(x, y, z) = V \iiint \rho(u, v, w) \rho(u + x, v + y, w + z) du dv dw \quad (151)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{h \rightarrow -\infty}^{\infty} \sum_{k \rightarrow -\infty}^{\infty} \sum_{l \rightarrow -\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\}. \quad (152)$$

$P(\vec{r})$ toma valores próximos a cero excepto cuando \vec{r} es un vector que conecta dos átomos en la celda unidad (eq. 151). Además, no requiere conocer las fases (eq. 152), siendo suficiente con la información medida experimentalmente. La densidad electrónica en una posición nuclear es proporcional al número atómico. Por lo tanto, los picos del Patterson son proporcionales a los números atómicos de los átomos conectados. Cada pareja de átomos, A y B , origina dos picos opuestos, $A - B$ y $B - A$, de modo que el diagrama de Patterson siempre aparece *centrosimétrico*. Además, la correlación de cada átomo consigo mismo genera un pico extra en el origen.

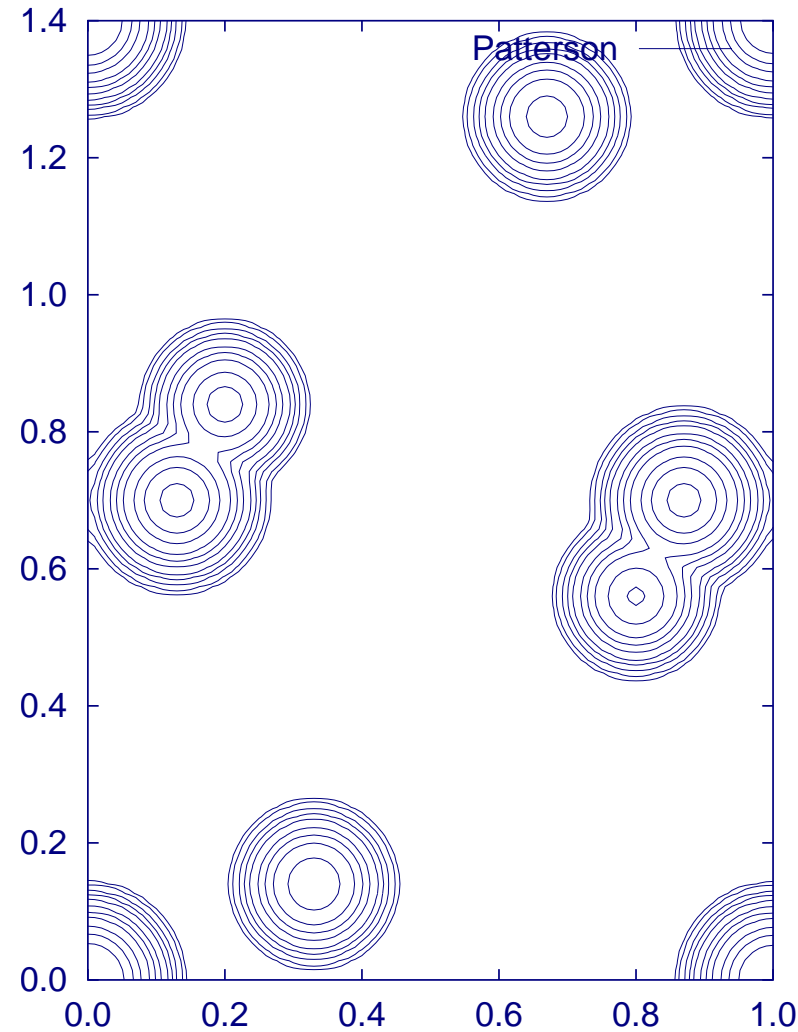
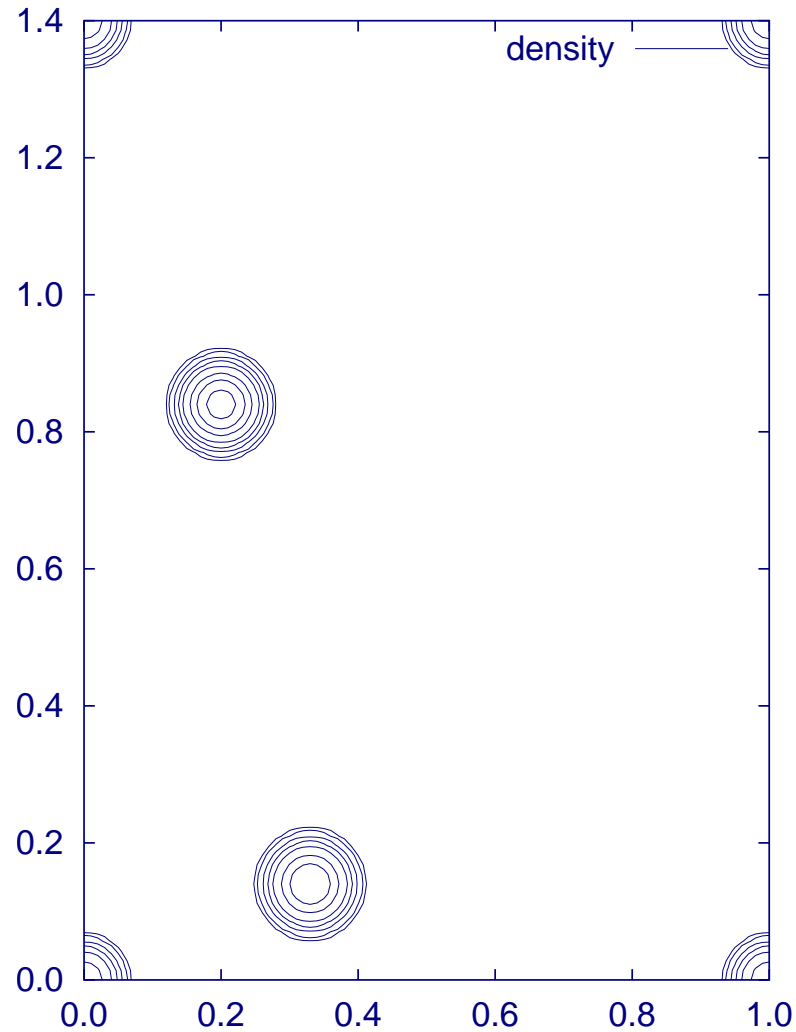
Método del átomo pesado: La complejidad del Patterson crece como el cuadrado del número de átomos en la celda unidad. En cristales complejos (p.ej. proteínas) es imposible discriminar entre el enorme número de picos que se solapan e interfieren. En ocasiones se logra cristalizar un derivado de la biomolécula conteniendo átomos pesados que, sin embargo, no afectan a la estructura cristalina. Los picos del Patterson del átomo pesado son fácilmente distinguibles. Perutz y Kendrew (Nobel de Química en 1962) usaron esta técnica para determinar la estructura de la hemoglobina (4800 átomos más hidrógenos) y mioglobina.

Densidad electrónica modelo y diagrama de Patterson 1D



El Patterson es centrosimétrico, aunque la densidad no lo sea. Los tres átomos en la celda unidad originan 7 picos diferentes en el Patterson.

Densidad electrónica modelo y diagrama de Patterson 2D



El Patterson es centrosimétrico, aunque la densidad no lo sea.

Los tres átomos en la celda unidad originan 7 picos diferentes en el Patterson.

Resolución de la estructura. IV. Síntesis de diferencias

Sean $|F_{hkl}^{\text{obs}}|$ los factores de estructura observados, y sean $|F_{hkl}^{\text{calc}}|$ los calculados con arreglo a cualquier procedimiento. Podemos determinar la diferencia de densidad electrónica entre ambos como

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} (F_{hkl}^{\text{obs}} - F_{hkl}^{\text{calc}}) \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\}, \quad (153)$$

y similarmente la diferencia en el Patterson:

$$\Delta P(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} (|F_{hkl}^{\text{obs}}|^2 - |F_{hkl}^{\text{calc}}|^2) \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\}. \quad (154)$$

Las aplicaciones de $\Delta\rho$ y ΔP son múltiples:

- Una vez determinada parte de la estructura, permite tratar de inferir la estructura del resto.
- Compuestos de una misma familia se pueden resolver creando una biblioteca de fragmentos comunes.
- Tras verificar la existencia de una región errónea con $\rho(\mathbf{r}) < 0$, se puede tratar de inferir los factores de forma que más contribuyen al problema y a los que, probablemente, se haya asignado una fase errónea.

La construcción e interpretación de $\Delta\rho$ y ΔP forma parte de las estrategias de resolución de estructuras bien al emplear métodos directos, métodos de Patterson o una combinación de ambos.

Resolución de la estructura. V. Refinamiento

Las estructuras aproximadas se refinan iterativamente. Para ello se define una función error u objetivo. P. ej.:

$$Q = \sum_{hkl} w_{hkl} [\Delta|F_{hkl}|]^2 \quad \text{donde} \quad \Delta|F| = |F^{\text{obs}}| - |F^{\text{calc}}| \quad (155)$$

y w_{hkl} es un factor de peso. Se eligen también los parámetros estructurales a refinar, que pueden ser: (a) coordenadas de posición atómicas no fijadas por la simetría; (b) parámetros de agitación térmica, que pueden ser 1, 3 ó 6 por átomo. Cuanta mayor calidad tengan los datos medidos más parámetros puede tener el modelo a refinar. En muchos casos los átomos de hidrógeno no se refinan y su posición queda indeterminada.

El modelo se refina mediante minimizando $Q(p_1, \dots, p_r)$ con respecto a los parámetros p_1, \dots, p_r . Se han desarrollado muchas técnicas para resolver este problema de *optimización no lineal*: *steepest descent*, métodos de Newton, *simulated annealing*, algoritmos genéticos, etc. Es muy importante asegurarse de que el proceso conduce a una solución químicamente plausible y no se detiene en un mínimo espúreo.

La calidad del resultado debe examinarse empleando una medida diferente de Q . Una medida estándar es el *índice de discrepancia*: $R = \sum (||F^{\text{obs}}| - |F^{\text{calc}}|) / \sum (|F^{\text{obs}}|)$. $R = 0.67$ es la discrepancia de un modelo construido aleatoriamente. En un refinamiento típico se comienza con un modelo para el que R vale 0.25–0.35, y se alcanza 0.02–0.06 en los mejores casos.

Resolución de la estructura. V. Modelos de densidad electrónica

Hay grandes dificultades para obtener $\rho(\mathbf{r})$ directamente de los experimentos: (a) el número de factores de estructura medibles está limitado por la reflexión interna en el cristal; (b) la serie de Fourier [145](#) converge muy lentamente; (c) las correcciones de extinción, polarización, etc. deben ser de gran calidad; ...

Como alternativa se emplea el formalismo de Hansen y Coppens en el que, tras refinar la posición y agitación térmica de los átomos, se optimiza para cada tipo de átomo una descripción no esférica de su densidad electrónica. A tal fin, la densidad de cada átomo se representa por:

$$\rho^{at}(\mathbf{r}) = \rho_{jc}(r) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^{+l} P_{lm} d_{l,\pm m}(\vartheta, \varphi), \quad (156)$$

donde (r, ϑ, φ) son las coordenadas polares del punto \mathbf{r} ; $\rho_c(r)$ y $\rho_v(r)$ son las densidades de *core* y *valencia* del átomo libre obtenidas de un cálculo de buena calidad; $d_{l,\pm m}(\vartheta, \varphi)$ son armónicos esféricos reales de módulo normalizado; y $R_l(r) = \alpha_l^{n_l+3} [(n_l + 2)!]^{-1/2} r^{n_l} e^{-\alpha_l r}$ es una función de Slater con parámetros (n_l, α_l) fijados previamente. Los parámetros κ , κ' , P_v y P_{lm} de cada tipo de átomo se obtienen durante el refinamiento de mínimos cuadrados para que reproduzcan lo mejor posible los factores de estructura medidos. De este modo se obtiene una densidad electrónica modelo para el cristal que puede ser sometida a análisis topológico para extraer información sobre el enlace en el cristal.

Otras técnicas de difracción

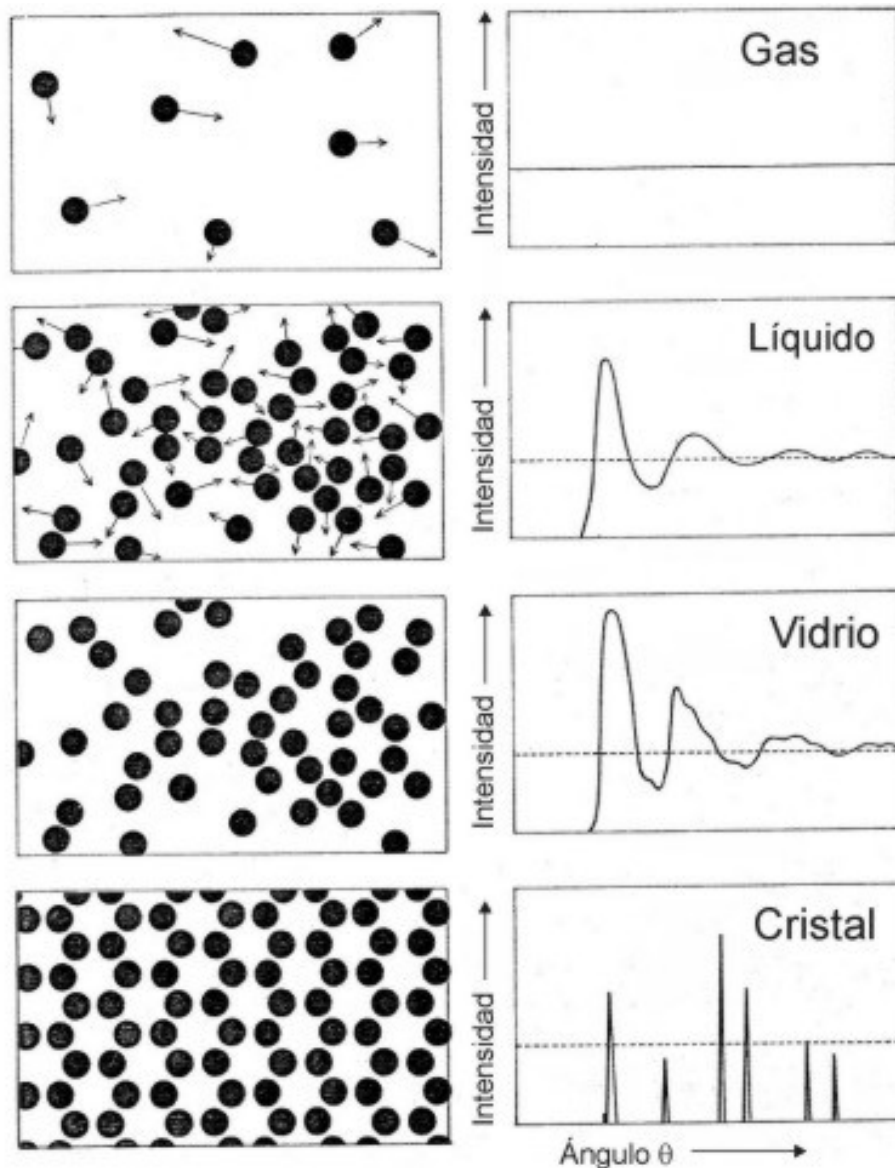
Difracción de neutrones: Se utilizan típicamente neutrones *térmicos* con $\lambda \approx 1.5 \text{ \AA}$ ($\epsilon \approx 0.04 \text{ eV}$) obtenidos al pasar por un moderador los neutrones energéticos ($\epsilon \approx 5 \text{ MeV}$) de un reactor de fisión. Este haz debe ser colimado y monocromado. El difractograma es muy diferente del obtenido con RX:

1. los neutrones penetran profundamente ($\simeq 1\text{-}10 \text{ cm}$ comparado con $0.0001\text{-}0.1 \text{ cm}$ de los RX), por lo que ven un promedio de la muestra, dan una medida más precisa de la agitación térmica y requieren una muestra grande ($\simeq 10 \text{ cm}^3$).
2. los neutrones son dispersados por los núcleos, de modo que la intensidad difractada no decae al aumentar el ángulo de Bragg, lo que proporciona mayor precisión en los parámetros estructurales.
3. los átomos ligeros (H, N, O, F, C, etc) difractan intensamente los neutrones. En RX los H son casi invisibles.
4. elementos como B, Cd, Sm, Hg, etc. absorben fuertemente los neutrones y hacen opaca la muestra.
5. los neutrones tienen un momento magnético y son, por tanto, sensibles a la estructura magnética del cristal.

Difracción de electrones:

1. la penetración de los electrones es del orden de nm, de modo que la técnica se emplea en superficies y láminas muy delgadas.
2. los haces de electrones se pueden focalizar muy intensamente, lo que facilita estudiar dominios y fases en muestras policristalinas.
3. la dispersión decae rápidamente al aumentar θ .
4. examinar la dependencia con λ es simple e importante.

Difracción en gases y líquidos



Un gas ideal es completamente desordenado y da lugar a una dispersión isotrópica de la radiación incidente. En el extremo contrario, un cristal ideal es perfectamente ordenado y la difracción se produce para vectores incidentes h perfectamente precisos. Agitación térmica y defectos producen ensanchamiento de los picos de difracción. En líquidos y sólidos amorfos existe un orden local de primeros vecinos que desaparece al aumentar el rango de distancias examinadas, de modo que el difractograma consta de picos muy anchos.

Ejercicios

- Una muestra policristalina se mide en una cámara de Debye-Scherrer de 180 mm de semicircunferencia (W) empleando radiación monocromática de 1.54 Å. Tras desmontar la cámara, la película muestra picos de difracción a las siguientes distancias (S_1): 38, 44, 65, 77, 82, 97, 111, 114, 135, 158 mm. Indexar las señales suponiendo que se trata de un cristal cúbico, y determinar el parámetro de red.
- En una cámara Debye-Scherrer de 180 mm de semicircunferencia (W) se miden tres muestras cúbicas policristalinas obteniéndose los resultados que aparecen en la tabla siguiente. Indexar las tres muestras y determinar el tipo de centrado de cada una de sus celdillas.

Muestra	S_1 (mm)									
A	22	31	38	45	50	56	65	70	74	78
B	35	41	59	71	75	88	99	103	125	158
C	40	58	72	87	100	113	130	150		

- Una muestra policristalina de AgCl se mide en un difractómetro de polvo, obteniéndose picos de difracción para los ángulos de Bragg, 2θ , siguientes: 27.8, 32.2, 46.2, 54.8, 57.5, 67.5, 74.5, 76.7, 85.7, 92.3, 103.5, 110.4, 112.8, 122.8, 131.1, 134.1. Suponiendo que se trata de una red cúbica, determínese el parámetro de red y el tipo de centrado de la celdilla. La radiación utilizada corresponde a la línea $K_{\alpha 1}$ del Cu-I: $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

4. Determinar los parámetros de una celda monoclinica, orientada de modo que $\beta \neq 0$, a partir de los ángulos de Bragg de las siguientes reflexiones medidas con radiación monocromática de $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

h, k, l	20,0,0	22,0,0	0,4,0	0,0,10
θ ($^\circ$)	42.84	48.41	23.705	52.07

5. Una muestra policristalina de NaBr se mide en un difractómetro de polvo, obteniéndose picos de difracción para los ángulos de Bragg, 2θ , siguientes: 25.8099, 29.88831, 42.7802, 50.64283, 53.04371, 62.11896, 68.42283, 70.41747, 78.38014, 84.1946, 93.79345, 99.53137. Suponiendo que se trata de una red cúbica, determínese el parámetro de red y el tipo de centrado de la celdilla. La radiación utilizada corresponde a la línea $K_{\alpha 1}$ del Cu-I: $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.
6. Considera un cristal bidimensional que no cuenta con más simetría que la puramente traslacional. El cristal está formado por tres átomos por celdilla, en las posiciones cristalográficas siguientes: a en (0,0); b en (0.3,0.1); y c en (0.1,0.9). Suponiendo que las intensidades relativas de los picos de densidad electrónica correspondientes a los tres átomos sean 1:2:3, respectivamente, determinar la posición y altura relativa de los picos en el diagrama de Patterson.
7. ¿De cuántos picos constará el diagrama de Patterson si hay n átomos en la celda unidad y el grupo espacial es de orden M ?
8. Un cristal de simetría $P2_1$ (núm. 4), presenta dos átomos pesados en las posiciones (0.10,0.24,0.05) y (0.35,0.02,0.44). Determina la posición de los picos del diagrama de Patterson.