

# CRISTALOGRAFÍA BÁSICA Y TÉCNICAS BASADAS EN RAYOS X (DIFRACCIÓN, DISPERSIÓN Y ABSORCIÓN)

XV Escuela de la AACr, del 11 al 15 de noviembre, 2024

## OBJETIVO:

Que el estudiante adquiera conocimientos básicos sobre cristalografía y difracción de rayos X de monocristales y polvo. Introducir al estudiante en la problemática de la resolución y refinamiento de estructuras cristalinas y en el análisis de sustancias policristalinas despertando su particular interés por esta área de la ciencia.

## PROGRAMA:

### 1) *Simetría de Cristales*

- Grupos de simetría traslacional y puntual.
- Redes de Bravais. Sistemas cristalográficos.
- Clases cristalográficas. Grupos espaciales.
- Planos cristalinos: índices de Miller.
- Representación de propiedades cristalofísicas mediante series de Fourier. Red recíproca.

### 2) *Física de los rayos-X, generación*

- Generación y propiedades de rayos-X.
- Fuentes de rayos-X: tubos, ánodo rotatorio, radiación sincrotrónica.

### 3) *Dispersión de rayos-X por átomos, moléculas y sólidos*

- Dispersión coherente de rayos-X por átomos. Factor de forma atómico.
- Difracción de rayos-X por cristales. Factores de estructura. Problema de las fases.
- Simetría de los factores de estructura: grupos de Laue.
- Extinciones sistemáticas: determinación de grupos espaciales.

### 4) *Métodos de colección, resolución y análisis de estructuras cristalinas*

- Colección, reducción y corrección de datos de difracción.
- Determinación del grupo espacial
  - Calidad de los datos
  - Ausencias sistemáticas
  - Análisis estadístico de intensidades.
  - Frecuencia del grupo espacial
- Método de Patterson.
- Métodos de Fourier.
- Elementos de Métodos Directos. Ecuación de Sayre. Fórmula tangente. Invariantes estructurales
- Métodos de resolución de estructuras.
  - Método de adición simbólica
  - Métodos de doble espacio
  - Métodos de inversión de carga
  - SHELXT
- Refinamiento del modelo estructural por métodos de mínimos cuadrados.

### 5) *Prácticas de reducción de datos, resolución y refinamiento de estructuras de moléculas pequeñas por difracción de cristal único*

- Programas CrisAlisPro, Olex, Shelxe
- Casos problemáticos: grupo espacial equivocado, twin, desorden

6) *Fundamentos de Absorción de rayos X y sus aplicaciones*

- Interacción de la radiación con la materia: Efecto fotoeléctrico, dispersión y producción de pares. Procesos radiativos y no radiativos.
- Interpretación de la región cercana al borde de absorción (XANES). Relación con el estado de oxidación y simetrías del átomo absorbente. Ejemplos de aplicación.
- Interpretación de la región extendida del espectro de absorción (EXAFS). Relación con el número de coordinación, distancias y desorden del átomo absorbente. Ejemplos de aplicación.

7) *Fundamentos de difracción de polvo y aspectos experimentales*

- La muestra: fuentes de errores, orientación al azar y orientación preferencial.
- El instrumento: los rayos X, difractómetros (diferentes geometrías), filtros y monocromadores, fuentes de error instrumental.
- La colección de datos: estrategias, preparación y mortaje de polvos cristalinos.

8) *Indexación de patrones de difracción por polvos cristalinos*

- Relaciones básicas. Formas cuadráticas. El problema de indexar, figuras de mérito. Indexado manual.
- Programas de indexado: ITO, DICVOL y TREOR. Cuadrados mínimos aplicados al refinamiento de los parámetros de celda. Ejemplos

9) *Identificación de compuestos y empleo de bases de datos de polvos cristalinos*

- PDF-2, CSD e ICDD. Programas para procesamiento de difractogramas. Identificación de fases cristalina

10) *El método de Rietveld de refinamiento estructural*

- Fundamentos del método. Posibilidades y limitaciones. Indicaciones para la colección de datos, selección del instrumento y preparación de muestras.
- Interpretación de los factores de acuerdo. Criterios de ajuste. Problemas comunes.

11) *Análisis microestructural (tamaño de cristalita y microdeformaciones)*

- Ecuación de Scherrer. Método de Williamson-Hall. Método de Warren-Averbach.
- Deconvolución del ancho debido a la muestra y el ancho instrumental. Patrones para la determinación del ancho instrumental. Ejemplos.

**Programas disponibles**

CrisAlis<sup>Pro</sup> (reducción de datos) (<https://www.rigakuxrayforum.com/>)

OLEX2 (Interfaze gráfica para resolver, refinar y terminar estructuras cristalinas de moléculas pequeñas) (<https://www.olexsys.org/olex2/>)

ShelXle (interfaz gráfica de usuario para SHELXL)(<https://www.shelxle.org/shelx/eingabe.php>)

SHELXT (resolución) (<https://shelx.uni-goettingen.de/>)

SHELXL (completitud y refinamiento) (<https://shelx.uni-goettingen.de/>)

PLATON (cálculo de parámetros estructurales y evaluación de resultados) (<https://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/platon/>)

FullProff Suite (Rietveld)

## Bibliografia

- J. P. Glusker & K. N. Trueblood: "*Crystal Structure Analysis: A Prime*". Third Edition. Glusker & Trueblood, International Union of Crystallography Texts on Crystallography, Oxford University Press, 2010.
- Werner Massa; Translated into English by Robert O. Gould "*Crystal Structure Determination*" Berlin Springer 2004 New York.
- J.P. Glusker, M Lewis, and M. Rossi, "Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists", VCH, NY, (1994).
- Mark Ladd, Rex Palmer "*Structure Determination by X-ray Crystallography Analysis by X-rays and Neutrons*" Fifth Edition, Springer, 2013, New York.
- Alexander J Blake, Jacqueline M Cole, John S O Evans, Peter Main, Simon Parsons, David J Watkin, William Clegg (Ed.) "*Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*" International Union of Crystallography Texts on Crystallography, Oxford University Press, 2010.
- "*Biomolecular Crystallography: Principles, Practice, and Application to Structural Biology*", Bernhard Rupp, 2009, Garland Science, New York.
- C. Giacovazzo (Editor): "Fundamentals of Crystallography". IUCr texts on Crystallography 2, Oxford Science Publications (1992).
- R. Jenkins and R. Snyder, "*Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*", 1993, Wiley, NY, (1996).