

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

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

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

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

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

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

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

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

Simetría cristalina

Empleamos la simetría en análisis estructural por varias razones:

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

Simetría cristalina

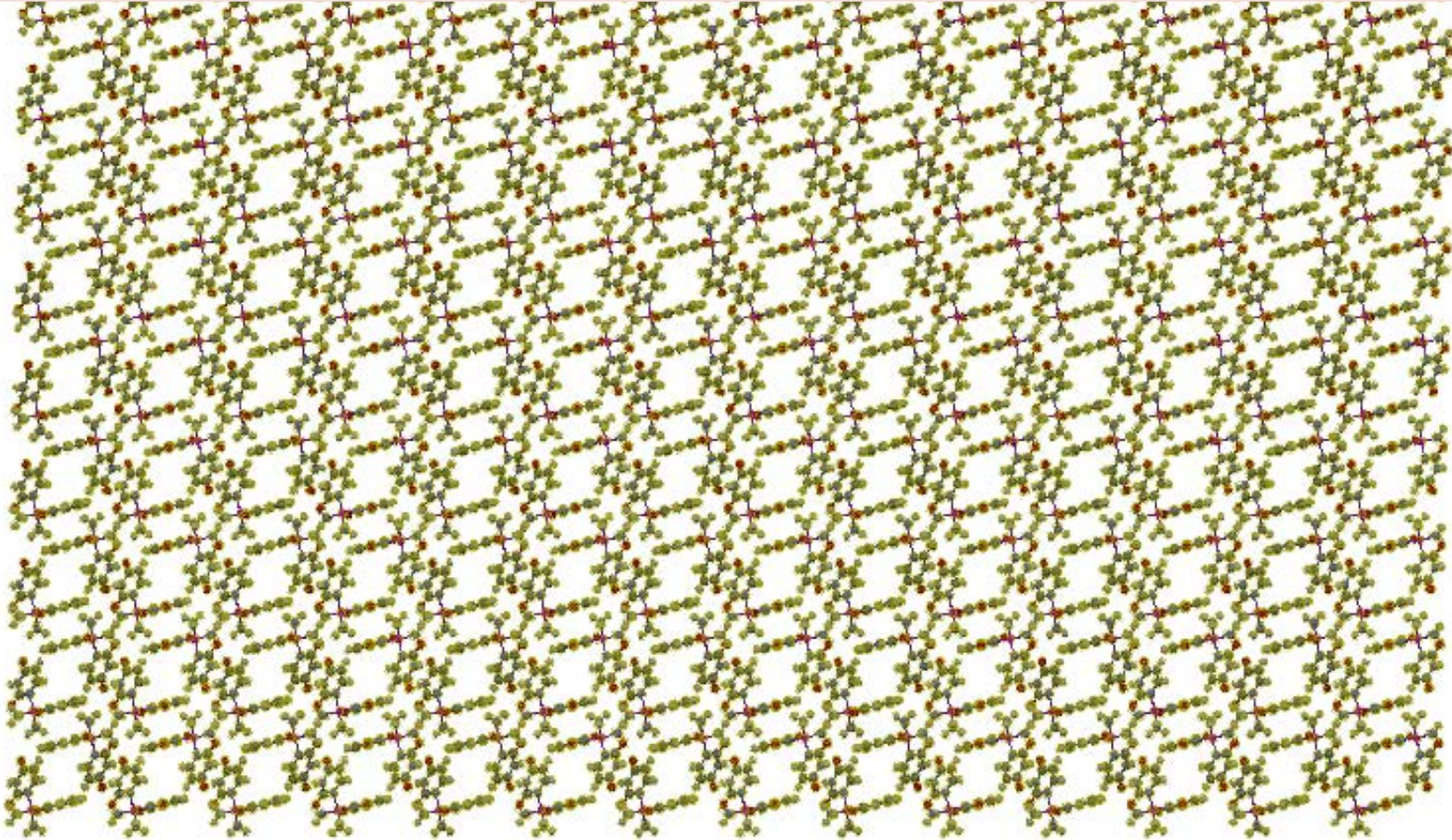
La simetría cristalográfica es una amplia área de conocimiento.

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.
 - Representaciones 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.

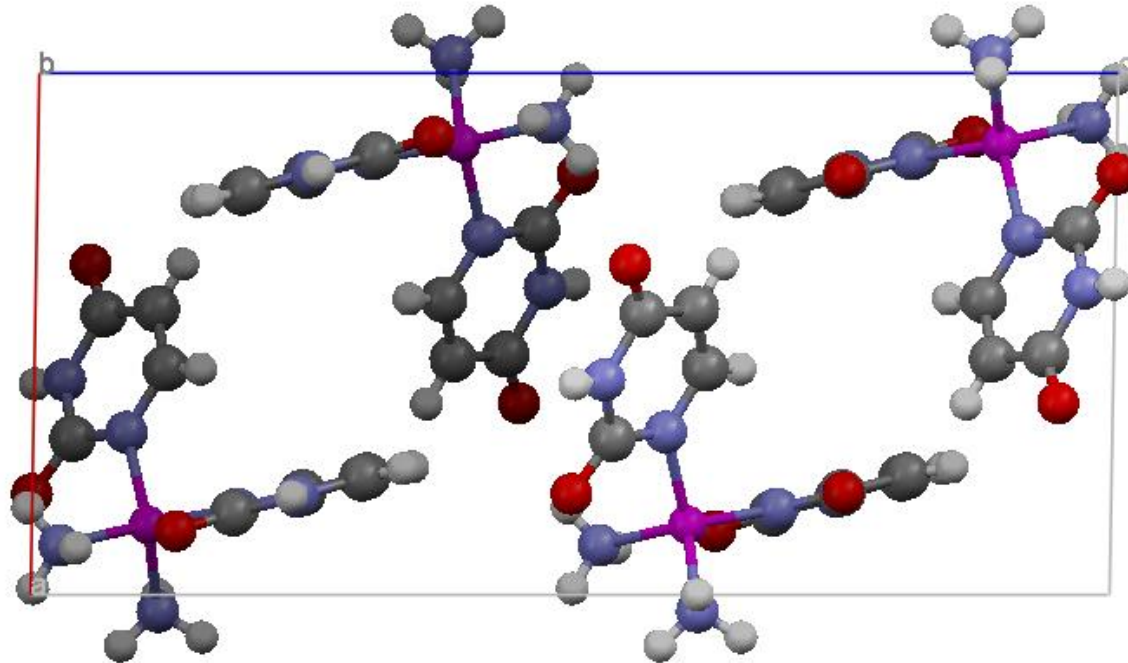
 - “La Dirección Cristalográfica” ["The Addressable Point"](#)
 - La tabla de los grupos puntuales y las relaciones isogonales.

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

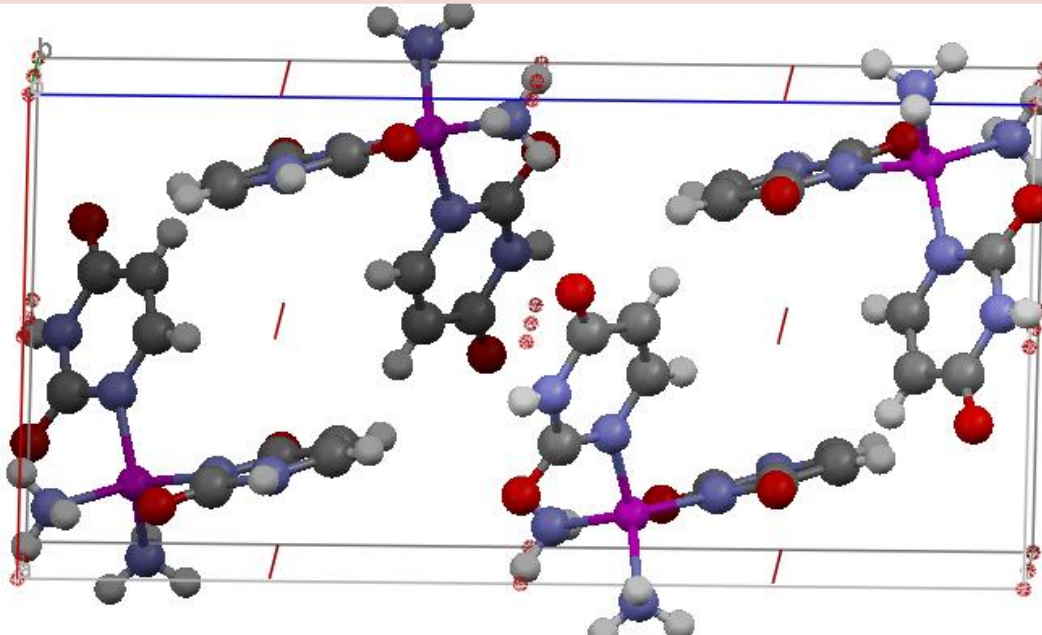


La deconstrucción de la estructura cristalina

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,” consista 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 está relacionada con el resto del contenido de una celda por los elementos de simetría del grupo espacial.

Elementos de simetría

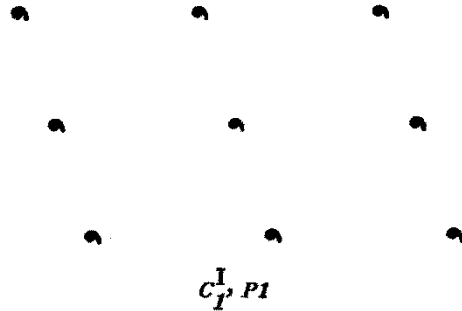
P. Cuales elementos de simetría pueden existir en una red cristalina?

R. Sobre una red cristalina pueden funcionar elementos de simetría de ordenes 1, 2, 3, 4 y 6. Estos elementos de simetría pueden ser propios o impropios.

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

Elementos de simetría

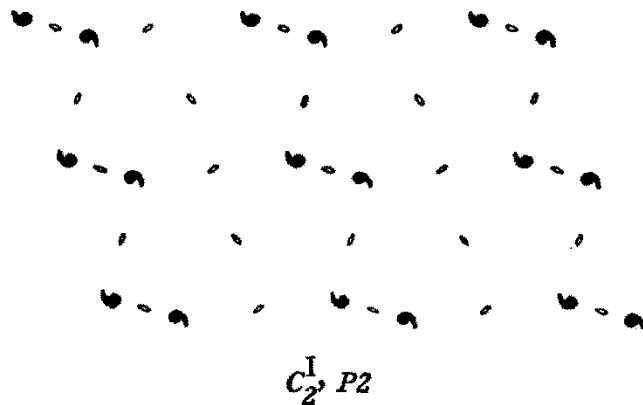
Eje unitario



$xyz \rightarrow xyz$

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

Centro de simetría: $x, y, z, \rightarrow -x, -y, -z$



representación matricial

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

Representación matricial de operaciones de simetría

3  símbolo

2(y)

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

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

6

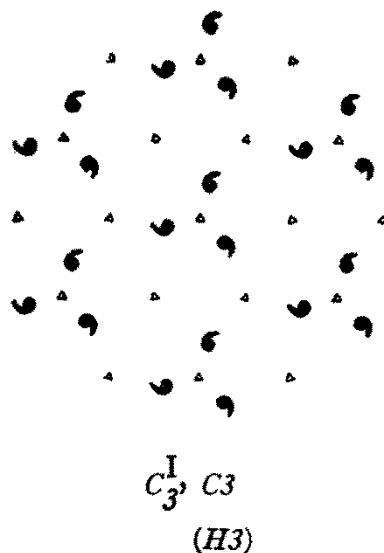
$$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

4

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

Elementos de simetría

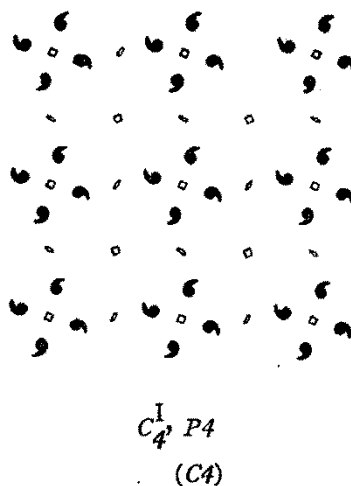
Eje ternario



$$\begin{aligned} x, y, z &\rightarrow -y, x-y, z \\ &\rightarrow y-x, -x, z \end{aligned}$$

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

Eje cuaternario

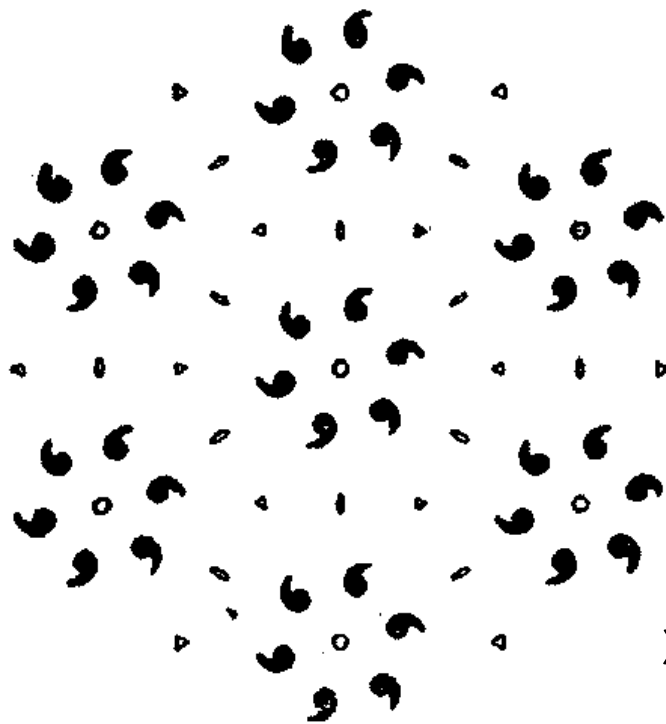


$$\begin{aligned} x, y, z &\rightarrow -y, x, z \\ &\rightarrow -x, -y, z \\ &\rightarrow y, -x, z \end{aligned}$$

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

Elementos de simetría

Eje senario



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

C_6^I, C_6
(H_6)

$$\begin{aligned} x, y, z &\rightarrow x-y, x, z \\ &\rightarrow -y, x-y, z \\ &\rightarrow -x, -y, z \\ &\rightarrow y-x, -x, z \\ &\rightarrow y, y-x, z \end{aligned}$$

Elementos de simetría

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

Existe una segunda categoría de elementos de simetría, los de roto-inversión, que se llaman en conjunto elementos de simetría **impropios**. Su símbolo es \bar{n} .

Su operación consiste en rotación según el orden del eje, seguida por inversión en el origen.

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

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

Elementos de simetría

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

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

$$\begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad \bar{1}, \text{ centro de inversión} \\ \text{determinante negativo}$$

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

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

$$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad \leftarrow \text{determinante} \\ \text{negativo}$$

Elementos de simetría

Un elemento de simetría propio es un eje de rotación.

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

Un elemento de simetría impropio es un eje de roto-inversión.

Puede ser un punto (centro de inversión, $\bar{1}$), un plano de simetría $\bar{2}$ o mejor m , o un elemento de simetría general de roto-inversión $\bar{4}$.

En la cristalografía la dirección cristalográfica que se asocia con un plano de simetría es la dirección perpendicular al plano.

El determinante de la matriz que representa una operación de simetría impropio es negativo.

Elementos de simetría

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

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

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

Elementos de simetría

Internal Symmetry of Crystals

Table 2.3. Standard symbols for symmetry elements of space groups

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

Elementos de simetría

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

R. Sobre una red cristalina pueden existir seis combinaciones de elementos de simetría.

222 (d_2 en el sistema Schoenflies), tres ejes binarios, mutuamente perpendiculares.

422 (d_4)

322 (d_3)

622 (d_6)

23 (T)

432 (O)

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

Grupos puntuales

THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

	Triclinic	Monoclinic (1st setting)	Tetragonal
X	 1	 2	 4
\bar{X} (even)	—	 $m(=\bar{2})$	 $\bar{4}$
X (even) plus centre and \bar{X} (odd)	 1	 $2/m$	 $4/m$
	Monoclinic (2nd setting)	Orthorhombic	
$X2$	 2	 222	 422
Xm	 m	 $mm2$	 $4mm$
$\bar{X}2$ (even) or $\bar{X}m$ (even)	—	—	 $\bar{4}2m$
$X2$ or Xm plus centre and $\bar{X}m$ (odd)	 $2/m$	 $m\bar{m}m$	 $4/m\bar{m}m$

Stereograms of poles of general equivalent directions, and symmetry

	Trigonal	Hexagonal	Cubic	
X	 3	 6	 23	X
\bar{X} (even)	—	 $\bar{6}$	—	\bar{X} (even)
X (even) plus centre and \bar{X} (odd)	 $\bar{3}$	 $6/m$	 $m\bar{3}$	X (even) plus centre and \bar{X} (odd)
$X2$	 32	 622	 432	$X2$
Xm	 $3m$	 $6mm$	—	Xm
$\bar{X}2$ (even) or $\bar{X}m$ (even)	—	 $\bar{6}m2$	 $\bar{4}3m$	$\bar{X}2$ (even) or $\bar{X}m$ (even)
$X2$ or Xm plus centre and $\bar{X}m$ (odd)	 $\bar{3}m$	 $6/m\bar{m}m$	 $m\bar{3}m$	$X2$ or Xm plus centre and $\bar{X}m$ (odd)

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

Clases cristalinas

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

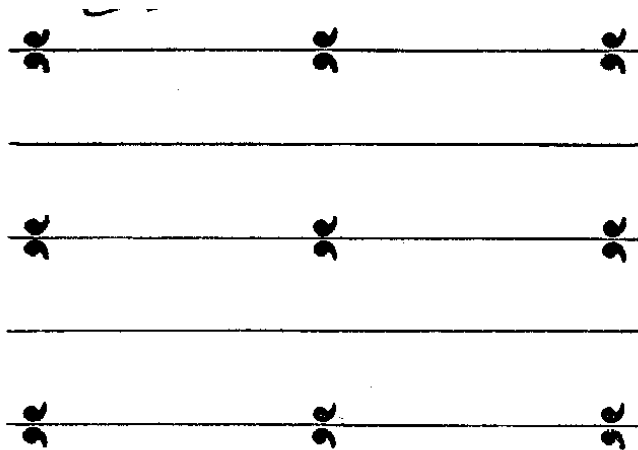
...

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

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

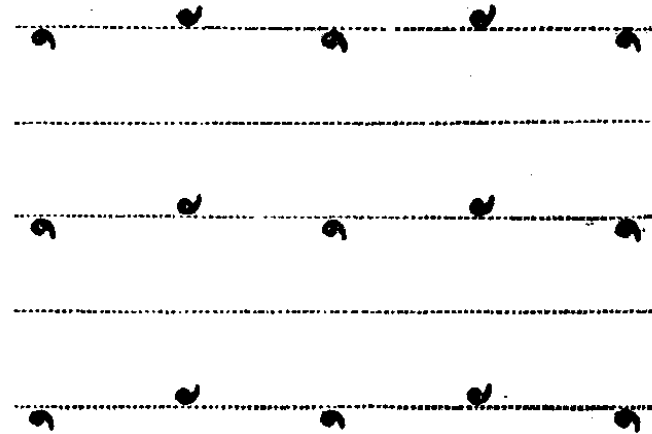
Simetría espacial

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



C_1^I, P_i

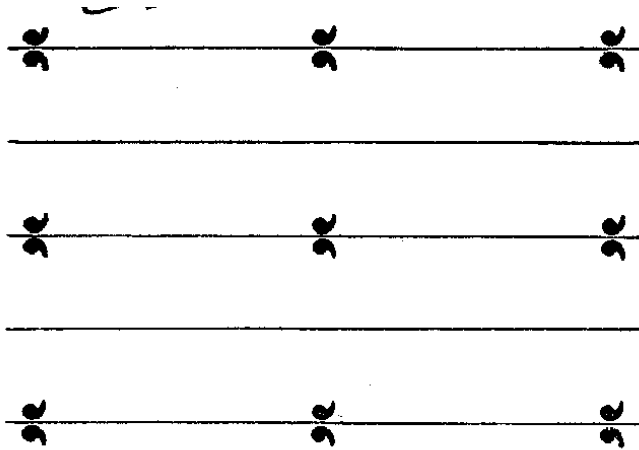
plano de simetría



C_1^{II}, P_b

plano deslizador

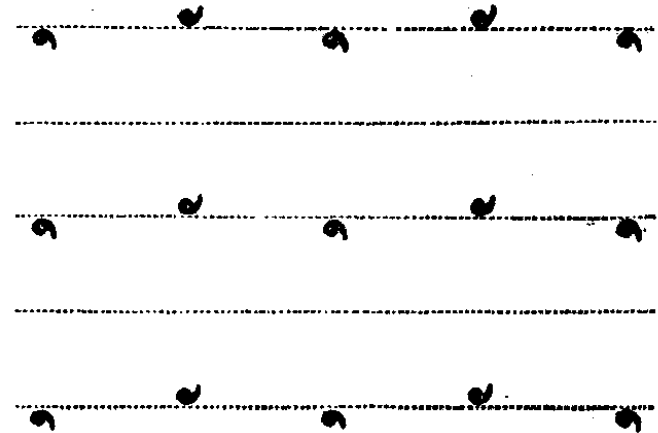
Simetría espacial



C_1^I, P_1

plano de simetría

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



C_1^{II}, P_2

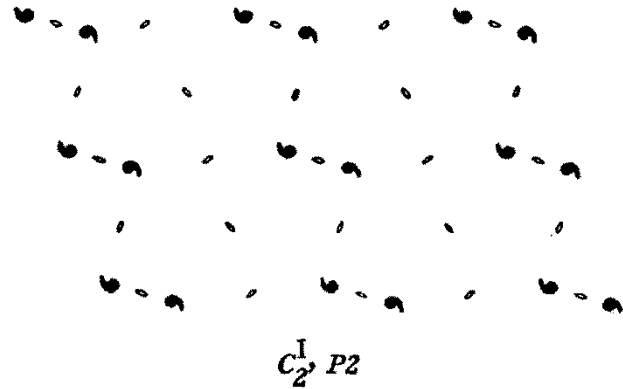
plano de deslizamiento



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

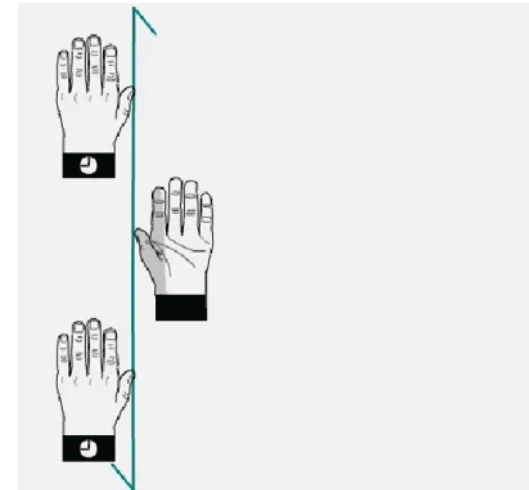
$$\begin{bmatrix} x \\ -y \\ z + 1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Simetría espacial



eje binario

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

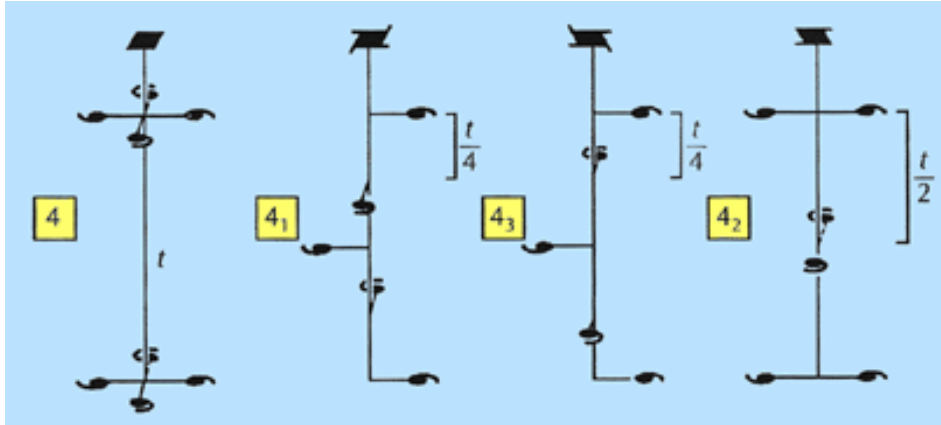


eje binario helicoidal
“eje de tornillo”

p.e., paralelo al eje b .

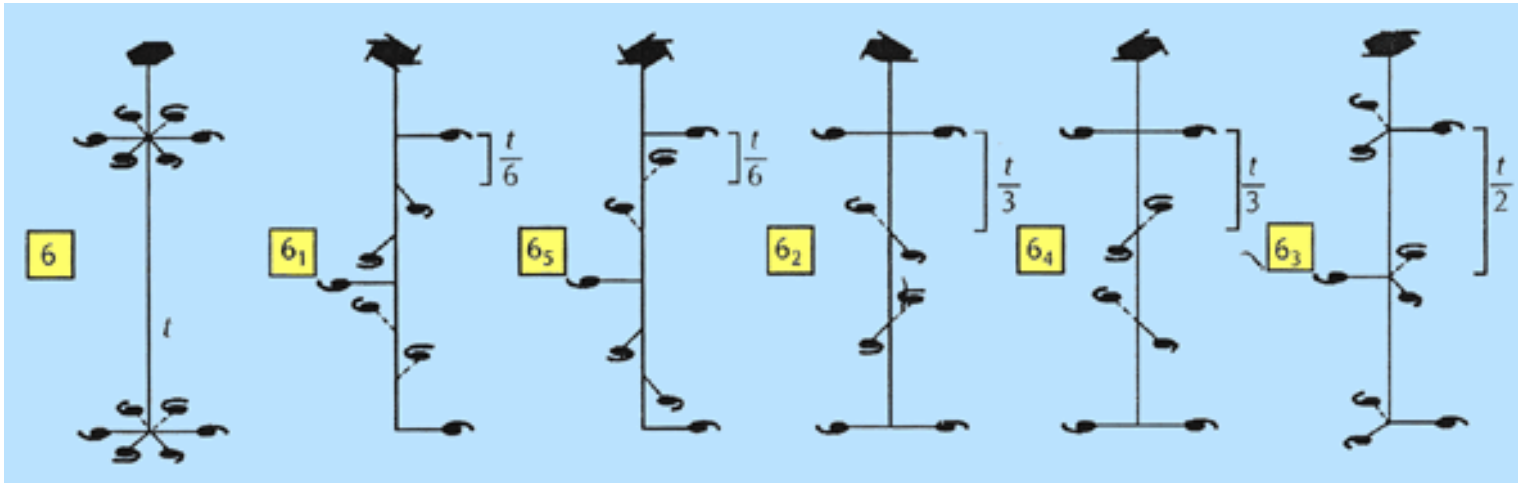
$$\begin{bmatrix} -x \\ y + 1/2 \\ -z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Simetría espacial



eje cuaternario helicoidal

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



eje
senario
helicoidal

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

Simetría cristalográfica - simbología

Table 2.3. Standard symbols for symmetry elements of space groups

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

Grupos espaciales

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

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

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

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

Grupos espaciales

Los grupos espaciales, en su uso en la análisis estructural por métodos de difracción, son los grupos de elementos de simetría que se encuentran en los cristales periódicamente homogéneos en tres dimensiones. (Más adelante veremos unas extensiones con mayor dimensionalidad.)

Con este planteamiento:

Hay 230 grupos espaciales. Once de ellos son imágenes especulares de otros once.

Un grupo espacial puede poseer elementos de simetría puntuales, espaciales o ambos.

Solo puntuales: 73 grupos **simmórficos**

Un grupo espacial puede poseer elementos de simetría propios, impropios o ambos.

Solo propios: 65 grupos **Sohncke**

Las Tablas Internacionales de Cristalografía, o International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry, corrected reprint of the fifth edition, April 2005, ISBN 978-0-470-68908-0

es la referencia definitiva sobre los grupos espaciales.

Disponible on-line e impreso.

Grupos espaciales – *Tablas Int.*, primera página

1 $P\bar{1}$

2 No. 2

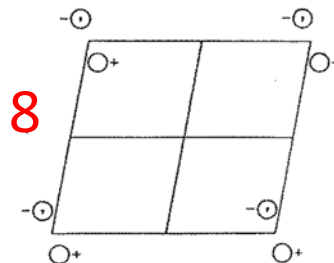
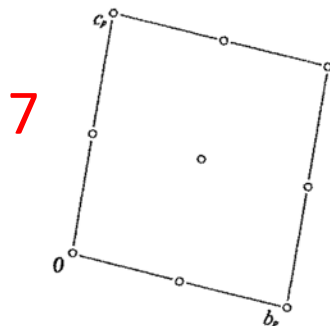
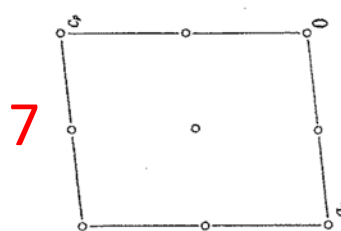
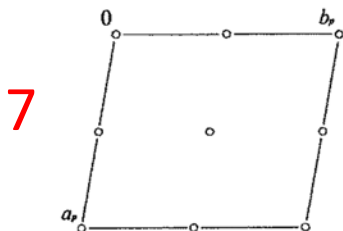
3 C_i^1

4 $P\bar{1}$

5 $\bar{1}$

6 Triclinic

Patterson symmetry $P\bar{1}$



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

Origin at $\bar{1}$

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

Symmetry operations

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

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

HM: Hermann-Mauguin

Grupos espaciales – *Tablas Int.*, segunda página

CONTINUED

2 No. 2

1 $P\bar{1}$

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

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

2 i 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ **9**

General:

no conditions

Special: no extra conditions

1	h	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	} 10
1	g	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
1	f	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	
1	e	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	
1	d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	
1	c	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	
1	b	$\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	
1	a	$\bar{1}$	$0, 0, 0$	

Symmetry of special projections

Along [001] $p2$
 $a' = a_p$ $b' = b_p$
Origin at $0, 0, z$

Along [100] $p2$
 $a' = b_p$ $b' = c_p$
Origin at $x, 0, 0$

Along [010] $p2$
 $a' = c_p$ $b' = a_p$
Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I $[2]P\bar{1}$ 1

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

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

Minimal non-isomorphic supergroups

I $[2]P2/m; [2]P2_1/m; [2]C2/m; [2]P2/c; [2]P2_1/c; [2]C2/c; [3]P\bar{3}; [3]R\bar{3}$

II none

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

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

HM: Hermann-Mauguin

Grupos espaciales – $P2_1$

$P2_1$

C_2^2

2

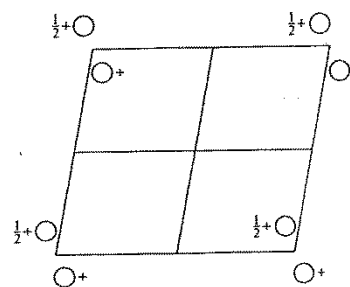
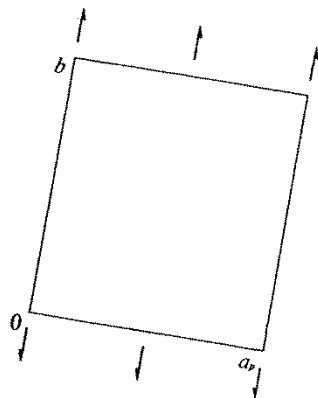
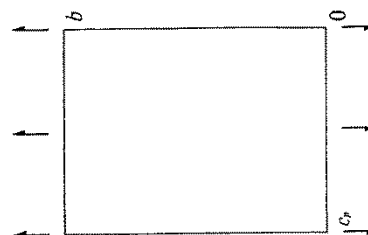
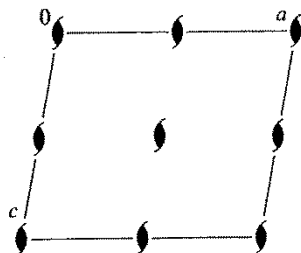
Monoclinic

No. 4

$P12_11$

Patterson symmetry $P12/m1$

UNIQUE AXIS b



Origin on 2_1

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

Symmetry operations

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

Grupos espaciales – $P2_1$

CONTINUED

No. 4

$P2_1$

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

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

2 a 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$

General:

$0k0: k = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p1g1$
 $a' = a_p$ $b' = b$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $p11g$
 $a' = b$ $b' = c_p$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $p2$
 $a' = c$ $b' = a$
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P1$ 1

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $P12_11$ ($b' = 3b$)($P2_1$); [2] $P12_11$ ($c' = 2c$ or $a' = 2a$ or $a' = a + c, c' = -a + c$)($P2_1$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $P2_1/m$; [2] $P2_1/c$; [2] $P222_1$; [2] $P2_12_12$; [2] $P2_12_12_1$; [2] $C222_1$; [2] $Pmc2_1$; [2] $Pca2_1$; [2] $Pmn2_1$;
[2] $Pna2_1$; [2] $Cmc2_1$; [2] $P4_1$; [2] $P4_3$; [3] $P6_1$; [3] $P6_5$; [3] $P6_3$

II [2] $C121(C2)$; [2] $A121(C2)$; [2] $I121(C2)$; [2] $P12_1(2b' = b)(P2)$

Grupos espaciales – $P2_1/c$

$P 2_1/c$

C_{2h}^5

$2/m$

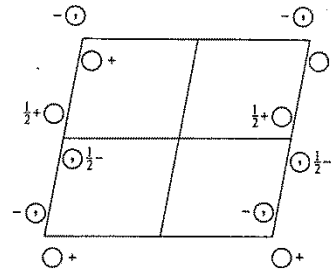
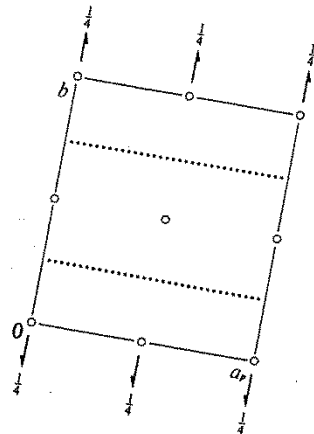
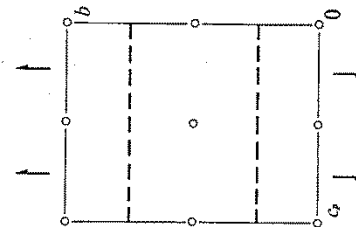
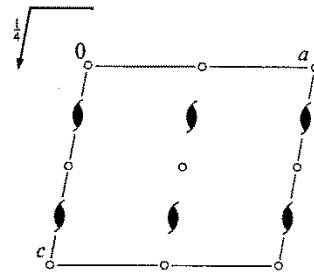
Monóclínico

No. 14

$P 12_1/c 1$

Patterson symmetry $P 12_1/m 1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

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

Symmetry operations

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

Grupos espaciales – P2₁/c

CONTINUED

No. 14

P2₁/c

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

Positions

Multiplicity.
Wyckoff letter.
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

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

General:

$h0l: l = 2n$

$0k0: k = 2n$

$00l: l = 2n$

Special: as above, plus

2 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

$hkl: k+l = 2n$

2 c $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, 0$

$hkl: k+l = 2n$

2 b $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$hkl: k+l = 2n$

2 a $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$hkl: k+l = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gm$

$a' = a_p$ $b' = b$

Origin at $0, 0, z$

Along [100] $p2gg$

$a' = b$ $b' = c_p$

Origin at $x, 0, 0$

Along [010] $p2$

$a' = \frac{1}{2}c$ $b' = a$

Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]P12₁1 (P2₁) 1; 2

[2]P $\bar{1}$ 1; 3

[2]P1c1 (Pc) 1; 4

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]P12₁/c1 ($b' = 3b$)(P2₁/c); [2]P12₁/c1 ($a' = 2a$ or $a' = 2a, c' = 2a+c$)(P2₁/c)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]Pnna; [2]Pmna; [2]Pcca; [2]Pbam; [2]Pccn; [2]Pbcm; [2]Pnmm; [2]Pbcn; [2]Pbca; [2]Pnma;
[2]Cmca

II [2]C12/c1 (C2/c); [2]A12/m1 (C2/m); [2]I12/c1 (C2/c); [2]P12/m1 ($2c' = c$)(P2₁/m);
[2]P12/c1 ($2b' = b$)(P2/c)

Grupos espaciales – $P2_12_12_1$

$P 2_1 2_1 2_1$

No. 19

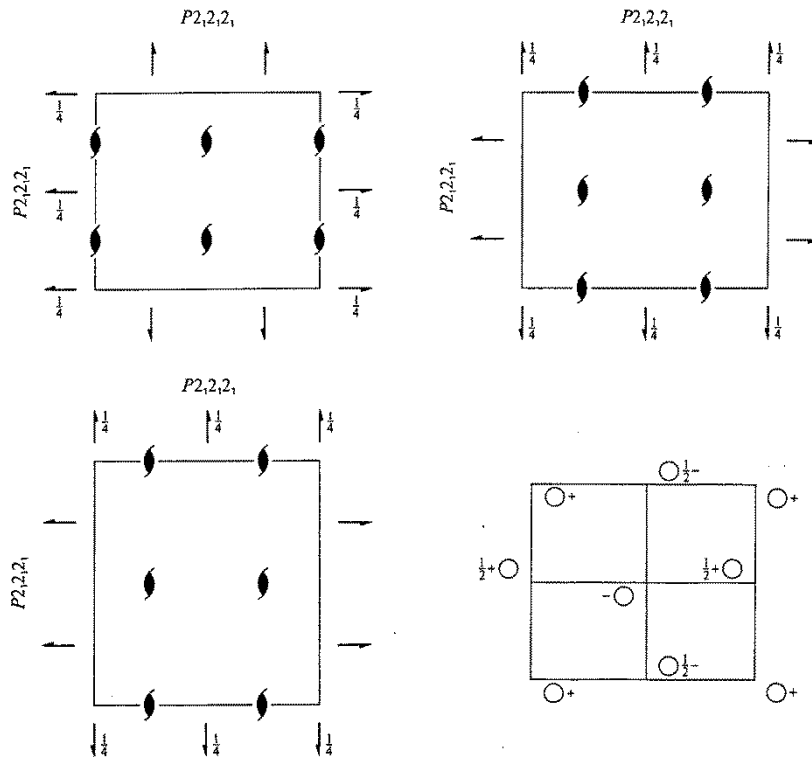
D_2^4

$P 2_1 2_1 2_1$

222

Orthorhombic

Patterson symmetry $P m m m$



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

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

Symmetry operations

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

Grupos espaciales – $P2_12_12_1$

CONTINUED

No. 19

$P2_12_12_1$

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

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

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

General:

$h00: h = 2n$

$0k0: k = 2n$

$00l: l = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gg$

$a' = a$ $b' = b$

Origin at $\frac{1}{2}, 0, z$

Along [100] $p2gg$

$a' = b$ $b' = c$

Origin at $x, \frac{1}{2}, 0$

Along [010] $p2gg$

$a' = c$ $b' = a$

Origin at $0, y, \frac{1}{2}$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P112_1(P2_1)$ 1; 2

[2] $P12_11(P2_1)$ 1; 3

[2] $P2_111(P2_1)$ 1; 4

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $P2_12_12_1(a' = 3a$ or $b' = 3b$ or $c' = 3c)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $Pbca$; [2] $Pnma$; [2] $P4_12_12$; [2] $P4_32_12$; [3] $P2_13$

II [2] $A2_122(C222_1)$; [2] $B22_12(C222_1)$; [2] $C222_1$; [2] $I2_12_12_1$; [2] $P22_12_1(2a' = a)(P2_12_12)$;
[2] $P2_122_1(2b' = b)(P2_12_12)$; [2] $P2_12_12(2c' = c)$

Grupos espaciales – Pnma

$Pnma$

No. 62

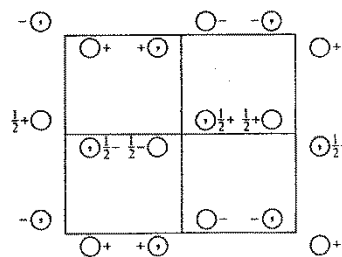
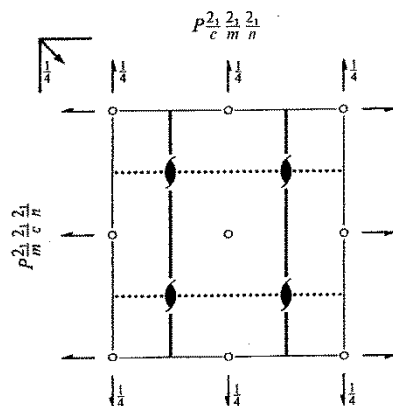
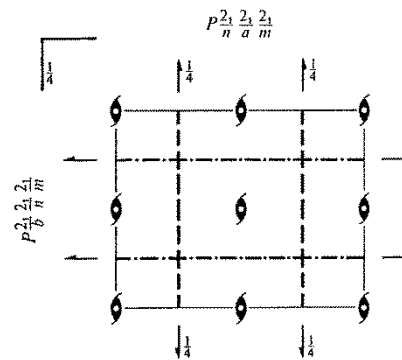
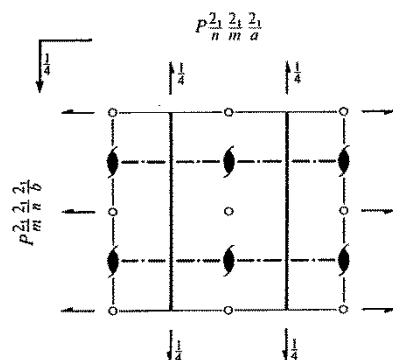
D_{2h}^{16}

$P2_1/n 2_1/m 2_1/a$

mmm

Orthorhombic

Patterson symmetry $Pmmm$



Origin at $\bar{1}$ on 12_11

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

Symmetry operations

- | | | | | | | | |
|---------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|-----------|----------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| (1) $\bar{1}$ | (2) $2(0,0,\frac{1}{2})$ | $\frac{1}{2}, 0, z$ | (3) $2(0,\frac{1}{2},0)$ | $0, y, 0$ | (4) $2(\frac{1}{2}, 0, 0)$ | $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | |
| (5) $\bar{1}$ | $0, 0, 0$ | (6) a | $x, y, \frac{1}{2}$ | (7) m | $x, \frac{1}{2}, z$ | (8) $n(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ | $\frac{1}{2}, y, z$ |

Grupos espaciales – Pnma

CONTINUED

No. 62

Pnma

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

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

8	<i>d</i>	1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
			(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(7) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$	(8) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

General:

$0kl : k+l=2n$
 $hk0 : h=2n$
 $h00 : h=2n$
 $0k0 : k=2n$
 $00l : l=2n$

Special: as above, plus

4	<i>c</i>	$.m$	$x, \frac{1}{2}, z$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
---	----------	------	---------------------	---	---------------------------------	---

no extra conditions

4	<i>b</i>	$\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
---	----------	-----------	---------------------	---------------------	-------------------------------	-------------------------------

$hkl : h+l, k=2n$

4	<i>a</i>	$\bar{1}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
---	----------	-----------	-----------	-------------------------------	---------------------	---

$hkl : h+l, k=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gm$

$a' = \frac{1}{2}a$ $b' = b$

Origin at $0, 0, z$

Along [100] $c2mm$

$a' = b$ $b' = c$

Origin at $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Along [010] $p2gg$

$a' = c$ $b' = a$

Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $P2_12_12_1$	1; 2; 3; 4
	[2] $P112_1/a (P2_1/c)$	1; 2; 5; 6
	[2] $P12_1/m1 (P2_1/m)$	1; 3; 5; 7
	[2] $P2_1/n11 (P2_1/c)$	1; 4; 5; 8
	[2] $Pnm2_1 (Pmn2_1)$	1; 2; 7; 8
	[2] $Pn2_1a (Pna2_1)$	1; 3; 6; 8
	[2] $P2_1ma (Pmc2_1)$	1; 4; 6; 7

Grupos espaciales – C2/c

$C 2/c$

C_{2h}^6

$2/m$

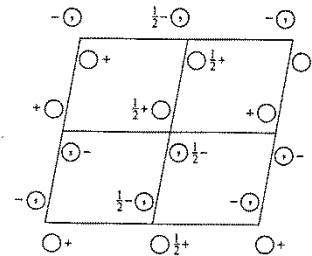
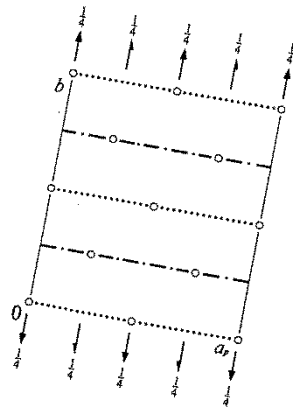
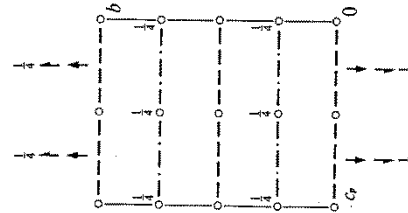
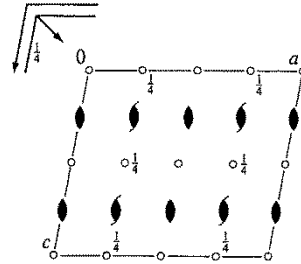
Monoclinic

No. 15

$C 12/c 1$

Patterson symmetry $C 12/m 1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



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

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

Symmetry operations

For $(0,0,0)^+$ set

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

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

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

Grupos espaciales – C2/c

CONTINUED

No. 15

C2/c

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

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

(0,0,0)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ +
8 *f* 1 (1) x,y,z (2) $\bar{x},y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ (3) \bar{x},\bar{y},\bar{z} (4) $x,\bar{y},z+\frac{1}{2}$

General:

$hkl : h+k=2n$
 $h0l : h,l=2n$
 $0kl : k=2n$
 $hk0 : h+k=2n$
 $0k0 : k=2n$
 $h00 : h=2n$
 $00l : l=2n$

Special: as above, plus

no extra conditions

$hkl : k+l=2n$

$hkl : k+l=2n$

$hkl : l=2n$

$hkl : l=2n$

4 *e* 2 $0,y,\frac{1}{2}$ $0,\bar{y},\frac{1}{2}$

4 *d* $\bar{1}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$

4 *c* $\bar{1}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

4 *b* $\bar{1}$ $0,\frac{1}{2},0$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

4 *a* $\bar{1}$ $0,0,0$ $0,0,\frac{1}{2}$

Symmetry of special projections

Along [001] *c* 2*m**m*
 $a'=a_p$ $b'=b$
Origin at 0,0,z

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

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

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]C121(C2) (1;2)+
[2]C $\bar{1}$ (P $\bar{1}$) (1;3)+
[2]C1c1(Cc) (1;4)+
IIa [2]P12/c1(P2/c) 1;2;3;4
[2]P12/n1(P2/c) 1;2;(3;4)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$
[2]P12/n1(P2/c) 1;3;(2;4)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$
[2]P12/c1(P2/c) 1;4;(2;3)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

Extinciones sistemáticas

La presencia de simetría espacial, es decir simetría que incluye desplazamiento, va acompañada siempre de la supresión sistemática de intensidad difractada en un grupo de reflexiones.

Por ejemplo:

Un eje binario helicoidal 2_1 paralelo al eje \mathbf{b} de la celda unitaria coincide con la ausencia de intensidad en las reflexiones $(0k0)$ con k impar.

Para un plano con deslizamiento, con el plano perpendicular al eje \mathbf{b} y un desplazamiento de $1/2$ paralelo al eje \mathbf{c} , se observa intensidad nula en $(h0\ell)$ con $\ell \neq 2n$, es decir, con ℓ impar.

Extinciones sistemáticas

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

Las extinciones sistemáticas, o ausencias sistemáticas, son muy útiles en la identificación del grupo espacial de un cristal.

Analizamos las extinciones en todo el conjunto de datos para el cristal, y con una table de "símbolos de extinción" ("Extinction symbols") también de las *Tablas Internacionales*, identificamos los grupos espaciales que tienen este conjunto de extinciones.

Extinciones sistemáticas

Elementos de simetría con desplazamiento y sus ausencias sistemáticas: ejes de rotación helicoidal

Table 5.3 Translational Symmetry Elements and Their Extinctions

<i>Symmetry element</i>	<i>Affected reflection</i>	<i>Condition for systematic absence of reflection</i>	
2-fold screw (2_1)	$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	$h00$	
4-fold screw (4_2)			along
6-fold screw (6_3)			
3-fold screw $(3_1, 3_2)$	$*c$	$00l$	
6-fold screw $(6_2, 6_4)$			along
4-fold screw $(4_1, 4_3)$ along	a	$h00$	
	b	$0k0$	
	c	$00l$	
6-fold screw $(6_1, 6_5)$ along	$*c$	$00l$	

$h = 2n + 1 = \text{odd}$

$k = 2n + 1$

$l = 2n + 1$

$l = 3n + 1, 3n + 2,$
i.e., not evenly divisible by 3

$h = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$

$k = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$

$l = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$

$l = 6n + 1, 2, 3, 4, \text{ or } 5$

Extinciones sistemáticas

Elementos de simetría con desplazamiento y sus ausencias sistemáticas: planos de deslizamiento

Glide plane perpendicular to	<i>a</i>		
translation $b/2$ (<i>b</i> glide)		$0kl$	$k = 2n + 1$
$c/2$ (<i>c</i> glide)			$l = 2n + 1$
$b/2 + c/2$ (<i>n</i> glide)			$k + l = 2n + 1$
$b/4 + c/4$ (<i>d</i> glide)			$k + l = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$
Glide plane perpendicular to	<i>b</i>		
translation $a/2$ (<i>a</i> glide)		$h0l$	$h = 2n + 1$
$c/2$ (<i>c</i> glide)			$l = 2n + 1$
$a/2 + c/2$ (<i>n</i> glide)			$h + l = 2n + 1$
$a/4 + c/4$ (<i>d</i> glide)			$h + l = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$
Glide plane perpendicular to	<i>c</i>		
translation $a/2$ (<i>a</i> glide)		$hk0$	$h = 2n + 1$
$b/2$ (<i>b</i> glide)			$k = 2n + 1$
$a/2 + b/2$ (<i>n</i> glide)			$h + k = 2n + 1$
$a/4 + b/4$ (<i>d</i> glide)			$h + k = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$

Extinciones sistemáticas

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

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

Extinciones sistemáticas

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

3. SPACE-GROUP DETERMINATION AND DIFFRACTION SYMBOLS

Table 3.2 (cont.)

MONOCLINIC, Laue class $2/m$

Unique axis b			Extinction symbol	Laue class $1\ 2/m\ 1$		
Reflection conditions				Point group		
hkl $0kl\ hk0$	$h0l$ $h00\ 00l$	$0k0$		2	m	$2/m$
		k	$P1-1$ $P12_11$ $Plal$	$P121$ (3) $P12_11$ (4)	$P1m1$ (6) $Plal$ (7) $P1c1$ (7)	$P1\ 2/m\ 1$ (10) $P1\ 2_1/m\ 1$ (11) $P1\ 2/a\ 1$ (13) $P1\ 2_1/a\ 1$ (14) $P1\ 2/c\ 1$ (13) $P1\ 2_1/c\ 1$ (14) $P1\ 2/n\ 1$ (13) $P1\ 2_1/n\ 1$ (14)
	h h l l	k k k	$P1\ 2_1/a\ 1$ $P1c1$ $P1\ 2_1/c\ 1$ $P1nl$			
	$h+l$ $h+l$	k k	$P1\ 2_1/n\ 1$ $C1-1$			
$h+k$ $h+k$ $k+l$ $k+l$ $h+k+l$ $h+k+l$	h h,l l h,l $h+l$ h,l	k k k k k k	$C1c1$ $A1-1$ $A1nl$ $I1-1$ $I1al$	$C121$ (5) $A121$ (5) $I121$ (5)	$C1m1$ (8) $C1c1$ (9) $A1m1$ (8) $A1nl$ (9) $I1m1$ (8) $I1al$ (9)	$C1\ 2/m\ 1$ (12) $C1\ 2/c\ 1$ (15) $A1\ 2/m\ 1$ (12) $A1\ 2/n\ 1$ (15) $I1\ 2/m\ 1$ (12) $I1\ 2/a\ 1$ (15)

Extinciones sistemáticas

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

3. SPACE-GROUP DETERMINATION AND DIFFRACTION SYMBOLS

Table 3.2 (cont.)

MONOCLINIC, Laue class $2/m$

Unique axis b

Unique axis b	$hk0$	hkl	$h+k, l$	$h+k+l$	$h+k+l$
h	h	h	h	h	h
l	l	l	l	l	l
$h+l$	h, l	h, l	h, l	h, l	h, l
$h+k$	h, k	h, k	h, k	h, k	h, k
$h+k+l$	h, k, l	h, k, l	h, k, l	h, k, l	h, k, l
$h+k+l$	h, k, l	h, k, l	h, k, l	h, k, l	h, k, l

Space groups (Laue class $2/m$): $P12_1/m1$ (10), $P12/m1$ (11), $P12_1/a1$ (13), $P12/a1$ (14), $P12_1/c1$ (13), $P12/c1$ (14), $P12_1/n1$ (13), $P12/n1$ (14), $C12_1/m1$ (8), $C12_1/c1$ (9), $A12_1$ (8), $A12_1/m1$ (12), $A1n1$ (9), $A12/n1$ (15), $I12_1$ (5), $I1m1$ (8), $I1a1$ (9), $I12/a1$ (15).

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

Extinciones sistemáticas

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

SPACE GROUP DETERMINATION

Lattice exceptions:	P	A	B	C	I	F	Obv	Rev	All
N (total) =	0	4524	4536	4510	4505	6785	6035	6017	9045
N (int>3sigma) =	0	3018	3084	2542	3090	4322	4103	4119	6197
Mean intensity =	0.0	67.9	88.7	49.1	84.6	68.6	85.9	85.6	85.2
Mean int/sigma =	0.0	11.6	13.2	8.7	12.5	11.2	12.8	12.7	12.7

Crystal system ORTHORHOMBIC and Lattice type P selected

Mean $|E^*E-1|$ = 1.022 [expected .968 centrosym and .736 non-centrosym]

Systematic absence exceptions:

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

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

Interacción de los rayos X con la materia

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

$$P = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m} \right)^2 I_o$$

P = potencia dispersada por un electrón.

e = carga del emisor.

e₀ = permitividad eléctrica del espacio.

c = velocidad de la luz.

m = masa del emisor (p.e., el electrón, puede ser el núcleo 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 pérdida de intensidad.

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

Factores atómicos de forma

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

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

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).

Esta expresión supone que el átomo es esférico.

Síntesis de Fourier

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

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

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

$|F_{obs,hkl}|$ = amplitud del haz dispersado

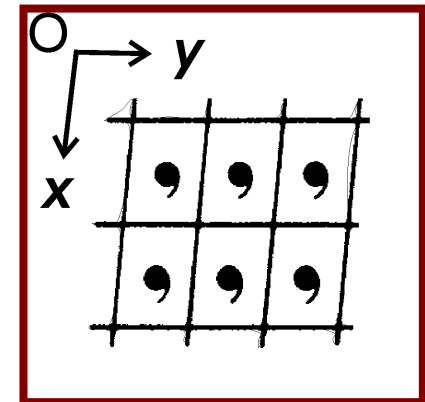
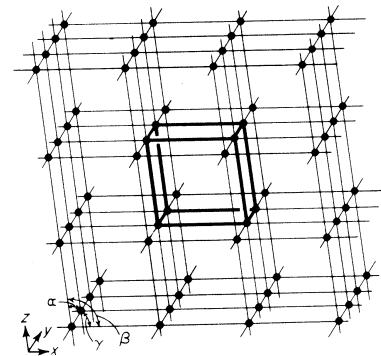
$\exp^{i\phi}$ = fase del haz dispersado

hkl : coordenadas del vector de dispersión en el espacio recíproco

V : volumen de la celda unidad del cristal

¡problema!

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



Factores de estructura

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

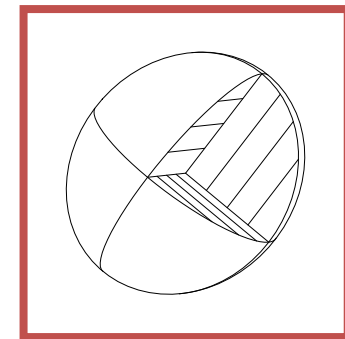
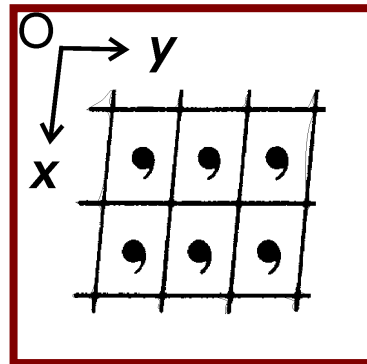
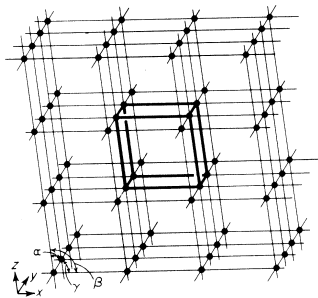
$$\underline{F}_{calc, hkl} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i[hx_j + ky_j + lz_j]}$$

$$\begin{aligned}
 T = 2\pi i [& h^2 a^{*2} \underset{\uparrow}{U}_{11} + k^2 b^{*2} \underset{\uparrow}{U}_{22} \\
 & + \ell^2 c^{*2} \underset{\uparrow}{U}_{33} + 2hka^* b^* \underset{\uparrow}{U}_{12} \\
 & + 2h\ell a^* c^* \underset{\uparrow}{U}_{13} + 2k\ell b^* c^* \underset{\uparrow}{U}_{23}]
 \end{aligned}$$

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

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

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



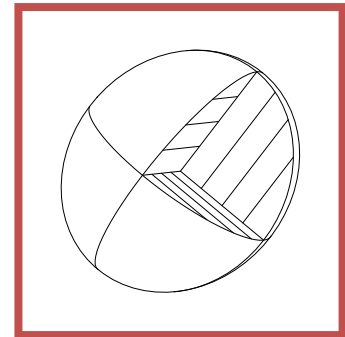
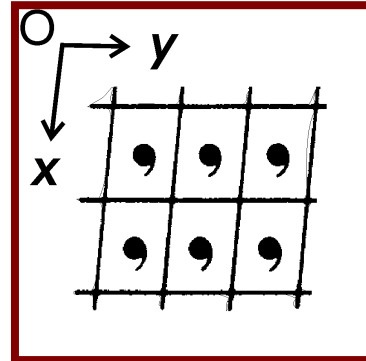
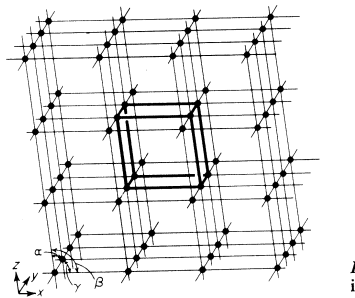
$$\underline{F}_{obs, hkl} \propto \sqrt{I_{obs, hkl}}$$

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

$$* \underline{F}_{calc, hkl} = \sum_{atoms\ j} \underline{f}_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i [h x_j + k y_j + l z_j]}$$

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

* F_{hkl} calculados a partir del modelo estructural



* F_{hkl} derivados de las intensidades **medidas**

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

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

$$* \underline{F}_{calc, hkl} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i [h x_j + k y_j + l z_j]}$$

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

* $F_{calc, hkl}$ **calculados** a partir del modelo estructural

sumatorio: sobre todos los átomos de una celda unidad

f_j : factor atómico de forma (o dispersión) para átomo j .

x_j, y_j, z_j : coordenadas fraccionarias cristalográficas, átomo j .

$U_{11}, U_{22}, \dots, U_{23}$: Parámetros de desplazamiento atómico, átomo j .

* $F_{obs, hkl}$ derivados de las intensidades **medidas**

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

Factores de estructura

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

$$(1) \quad \underline{F}_{obs, hkl} \propto \sqrt{I_{obs, hkl}}$$

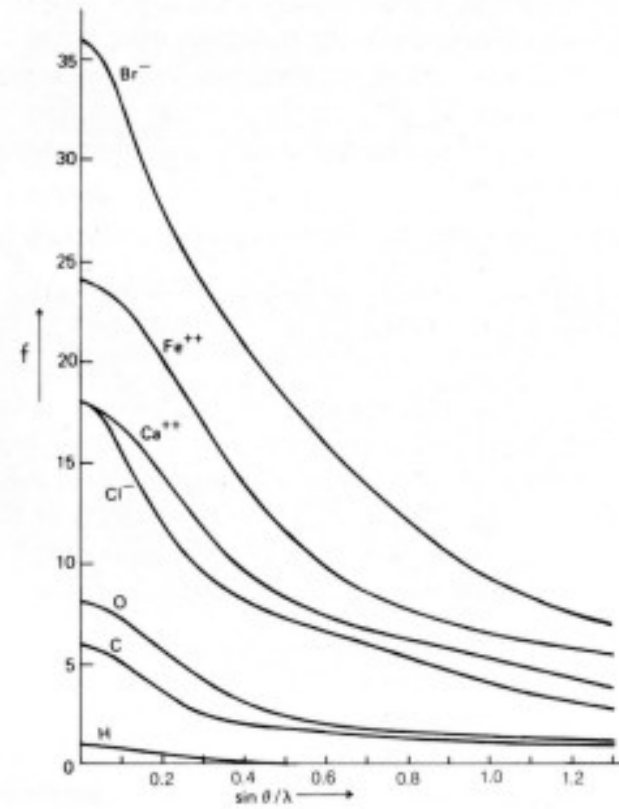
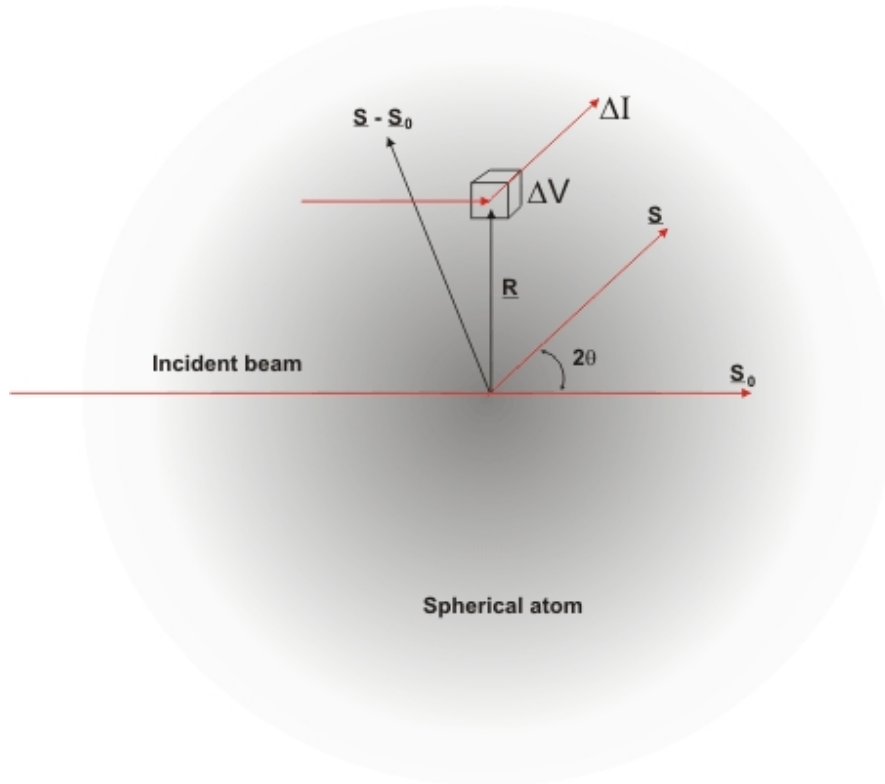
$$(2) \quad \underline{F}_{calc, hkl} = \sum_{\text{átomos } j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i [hx_j + ky_j + lz_j]}$$

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

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

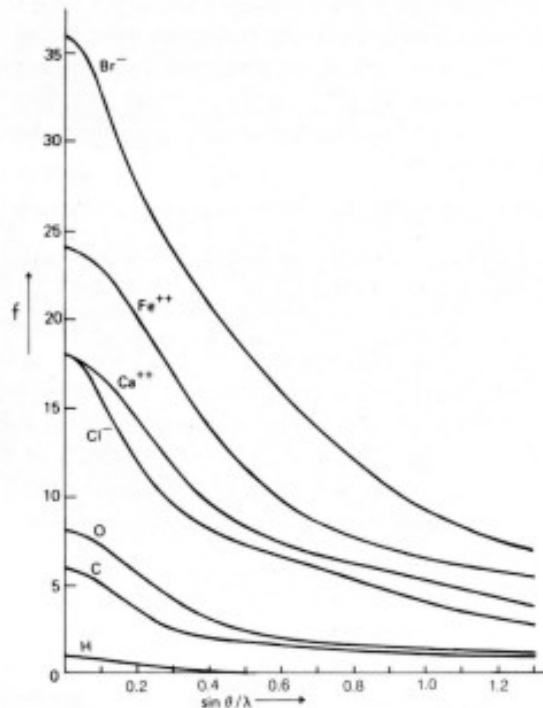
Factores atómicos de forma

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



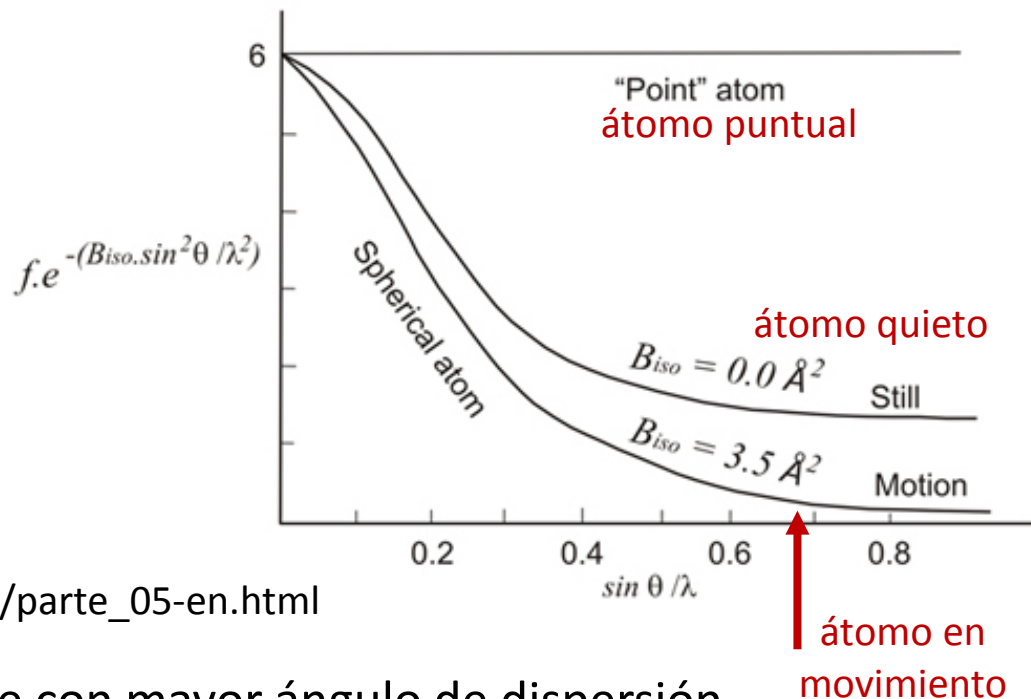
Factores atómicos de forma

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



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

efecto de movimiento en f



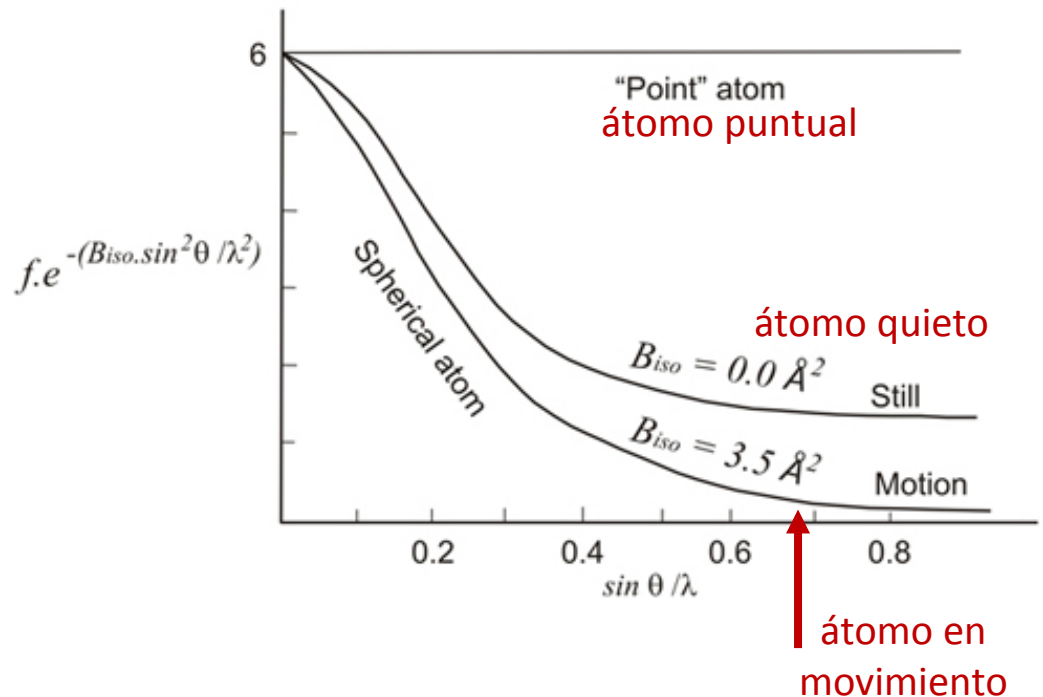
El factor atómico de forma disminuye con mayor ángulo de dispersión 2θ . **El movimiento de los átomos y los movimientos reticulares también amortiguan el factor atómico de forma.**

Factores de desplazamiento atómico

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

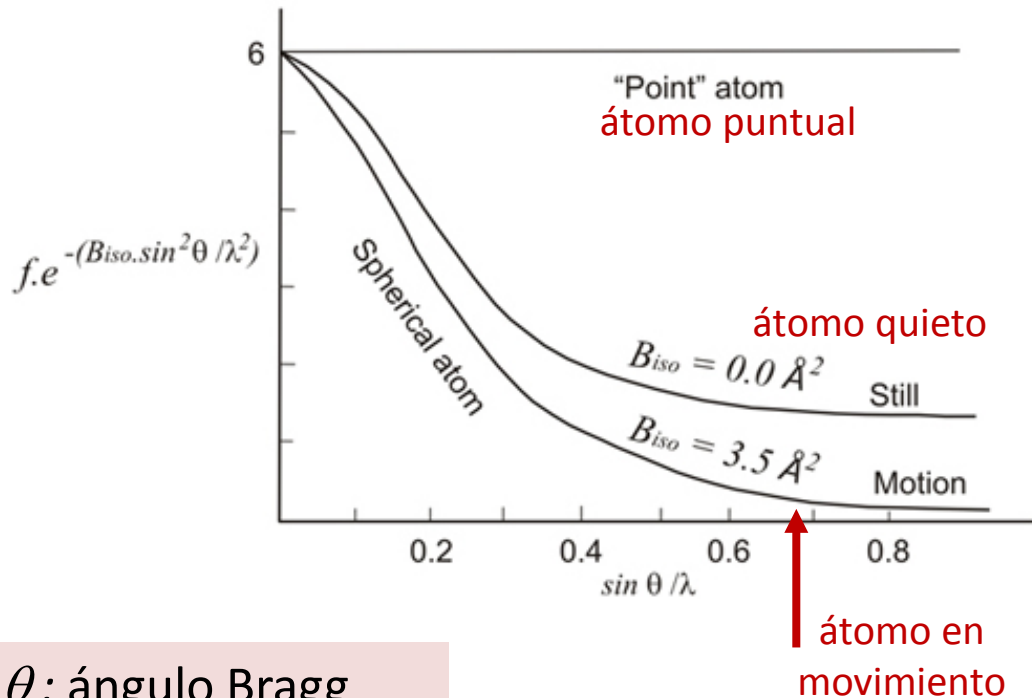
El cálculo del factor de estructura, $F_{calc,hkl}$, tiene que incluir este efecto.

efecto de movimiento en f



Factores de desplazamiento atómico - isótropo

efecto de movimiento en f



θ : ángulo Bragg
 λ : longitud de onda

Parámetro de desplazamiento isótropo:

$$U_{iso} (\text{\AA}^2) \text{ o } B_{iso} (\text{\AA}^2) = 8\pi^2 U_{iso}$$

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

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

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

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

Factores de desplazamiento atómico - anisótropo

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

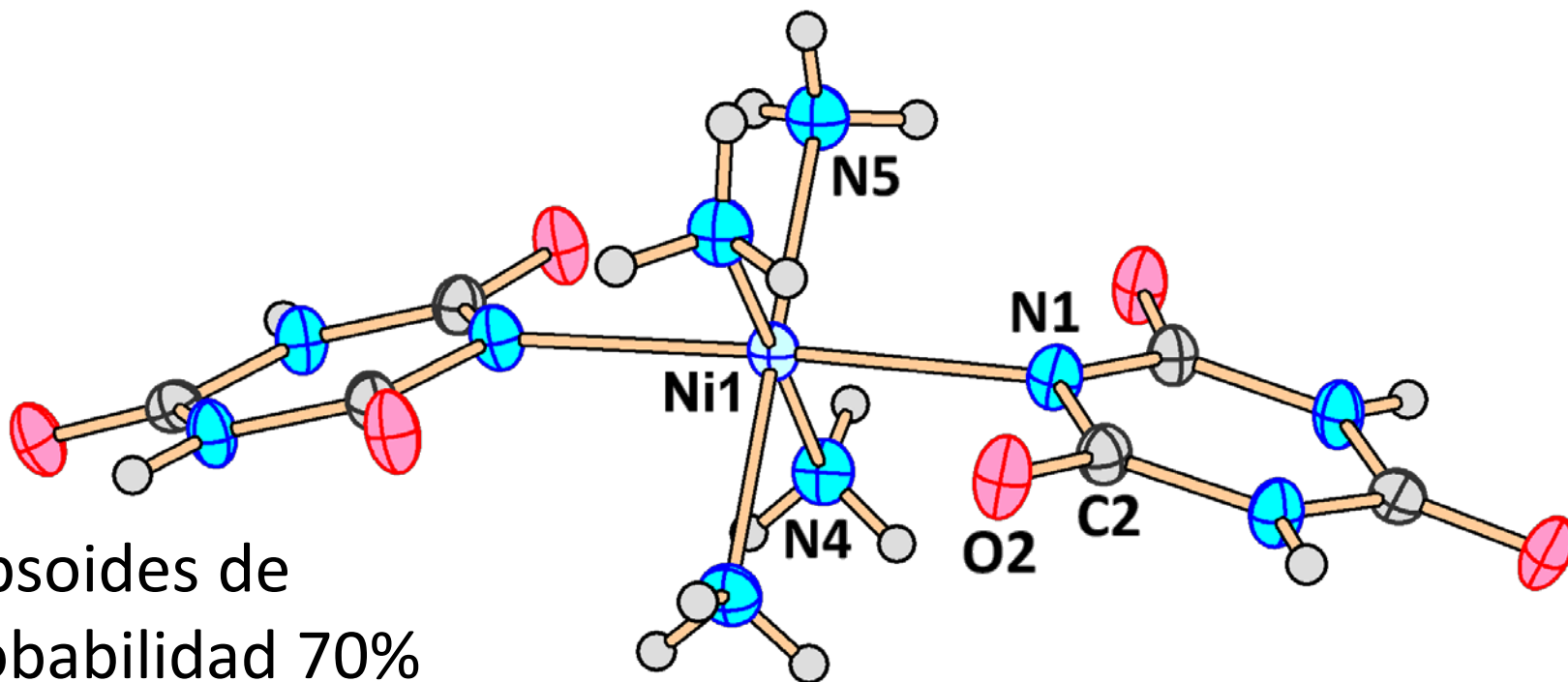
$$T_{aniso} = 2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}\ell^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^*\cos\gamma^* + 2U_{13}h\ell a^*c^*\cos\beta^*)$$

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

Factores de desplazamiento atómico - anisótropo

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

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



elipsoides de
probabilidad 70%

Ley de Friedel

$$I_{hkl} = F_{hkl} F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2$$

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

$$A_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)$$

$$B_{hkl} = \sum_j f_j \operatorname{sen} 2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)$$

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \qquad F_{hkl}^* = A_{hkl} - iB_{hkl}$$

$$I_{hkl} = F_{hkl} F_{hkl}^* = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2) = |F_{hkl}|^2$$

Ley de Friedel

$$I_{hkl} = F_{hkl} F_{hkl}^* = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2) = |F_{hkl}|^2$$

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

$$A_{-h,-k,-\ell} = \sum_j f_j \cos 2\pi(-hx_j - ky_j - \ell z_j) = A_{hkl}$$

$$B_{-h,-k,-\ell} = \sum_j f_j \operatorname{sen} 2\pi(-hx_j - ky_j - \ell z_j) = -B_{hkl}$$

$$F_{-h,-k,-\ell} = A_{hkl} - iB_{hkl} \quad F_{-h,-k,-\ell}^* = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

$$I_{-h,-k,-\ell} = F_{hkl}^* F_{hkl} = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2) = I_{hkl}$$

Ley de Friedel

$$I_{-h,-k,-\ell} = F_{hkl}^* F_{hkl} = (A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2) = I_{hkl}$$

Según la Ley de Friedel, una reflexión con índices hkl tiene la misma intensidad que la reflexión con índices $-h, -k, -\ell$.

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

Dispersión anómala

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

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

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

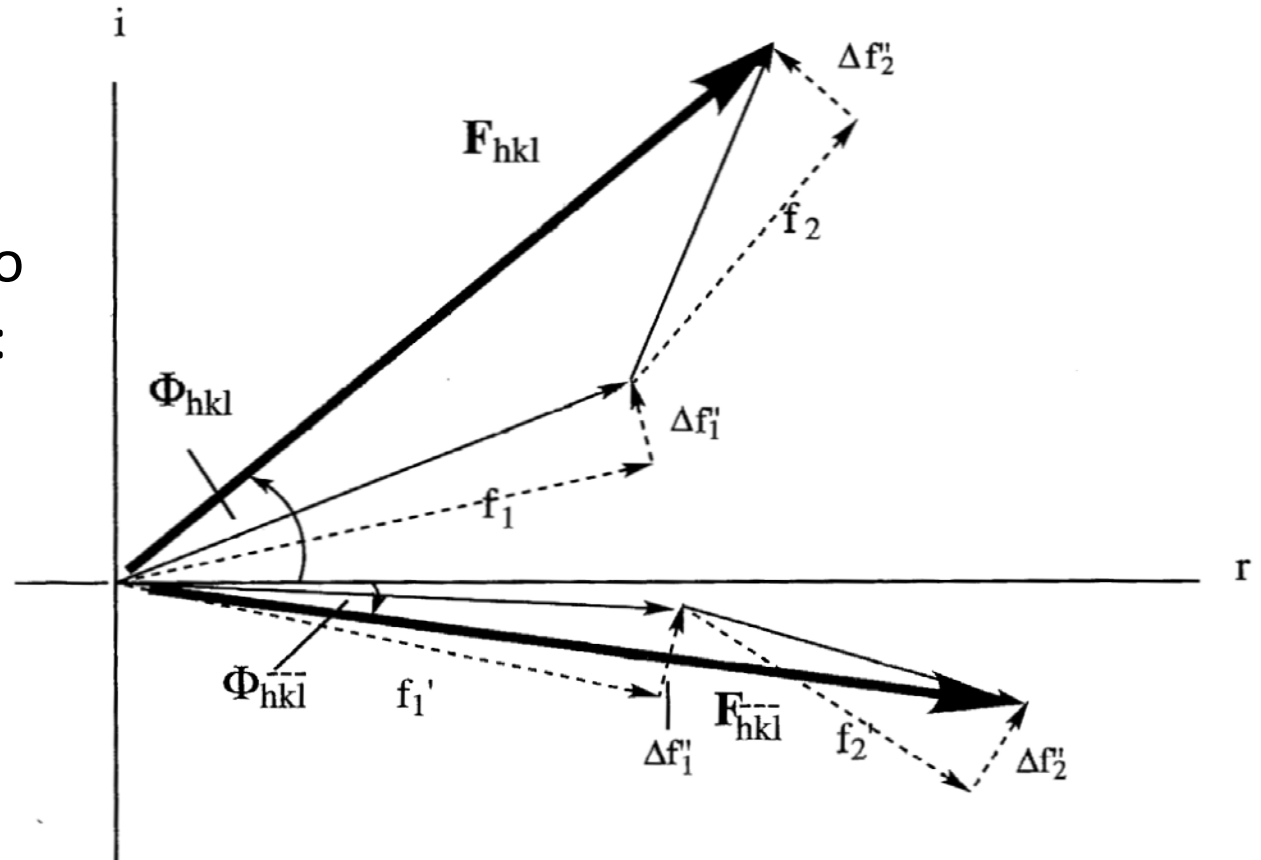
La parte imaginaria, que siempre tiene el mismo signo positivo, produce desviaciones de la Ley de Friedel.

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

Dispersión anómala

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

Efecto de dispersión anómala en un grupo espacial no-céntrico:
 $I(hk\ell) \neq I(-h, -k, -\ell)$



Dispersión anómala

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

Efecto de dispersión anómala en un grupo espacial no-céntrico:
 $I(hk\ell) \neq I(-h, -k, -\ell)$

La diferencia de intensidad entre reflexiones $I(hk\ell)$ e $I(-h, -k, -\ell)$ se llama “diferencia Friedel” o “diferencia Bijvoet.”

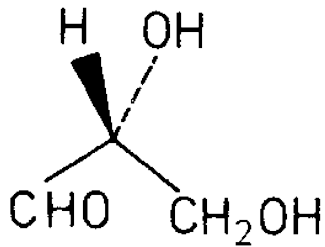
Esta desviación de la Ley de Friedel es muy útil en diferentes contextos.

Una aplicación importante es la determinación de la configuración absoluta de una molécula quiral, si su cristal es enantioméricamente puro.

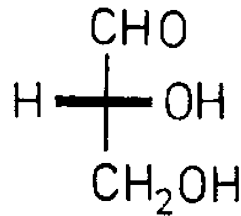
Dispersión anómala

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

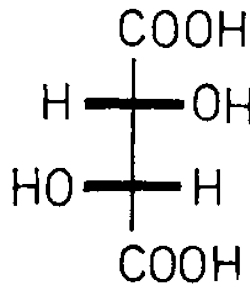
En un grupo espacial no-céntrico: $I(hk\ell) \neq I(-h, -k, -\ell)$



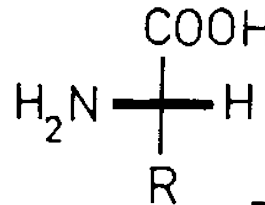
I



II



III



IV

Dunitz

Proyecciones Fischer

I, II: (+)-gliceraldehida

III: (+)-ácido tartárico

IV: aminoácidos naturales

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

Dispersión anómala

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

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

tipo de radiación

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

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

Función de Patterson

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

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

Función de Patterson:

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

$$P(\overrightarrow{uvw}) = \rho(\overrightarrow{xyz}) * \rho(\overrightarrow{-xyz}) \quad * \rightarrow \text{convolución}$$

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

Función de Patterson

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

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

Propiedades:

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

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

Función de Patterson – vectores interatómicos

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

Harker:

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

Table 11.1 Some Harker Planes and Lines

2-fold axis $\parallel a, b, c$	$0vw; u0w; uv0$
2-fold screw $\parallel a, b, c$	$1/2vw; u1/2w; uv1/2$
m plane $\perp a, b, c$	$u00; 0v0; 00w$
a glide $\perp b, c$	$1/2v0; 1/20w$
b glide $\perp a, c$	$u1/20; 01/2w$
c glide $\perp a, b$	$u01/2; 0v1/2$

Stout y Jensen

Medida y procesado de los datos

Determinación de la celda unidad y propiedades de difracción del cristal

Derivación de estrategia de la toma de datos

Medir las imágenes

Integración de los datos -- método de Kabsch

Corrección Lorentz

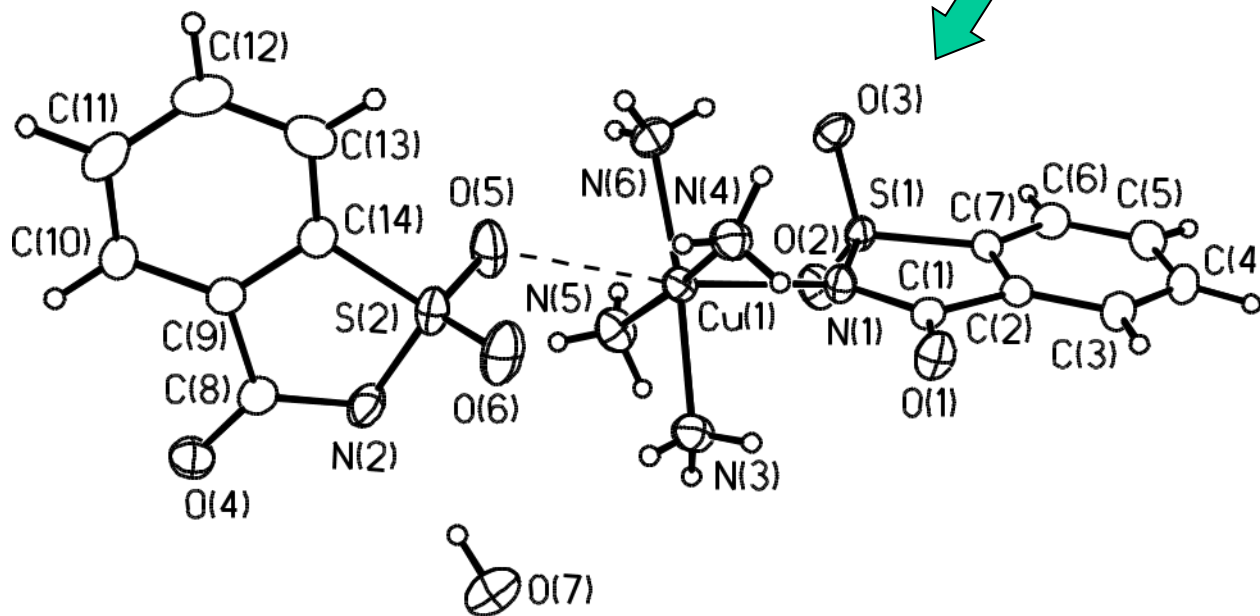
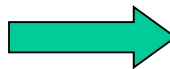
Corrección polarización

Corrección de absorción

Factor de escala

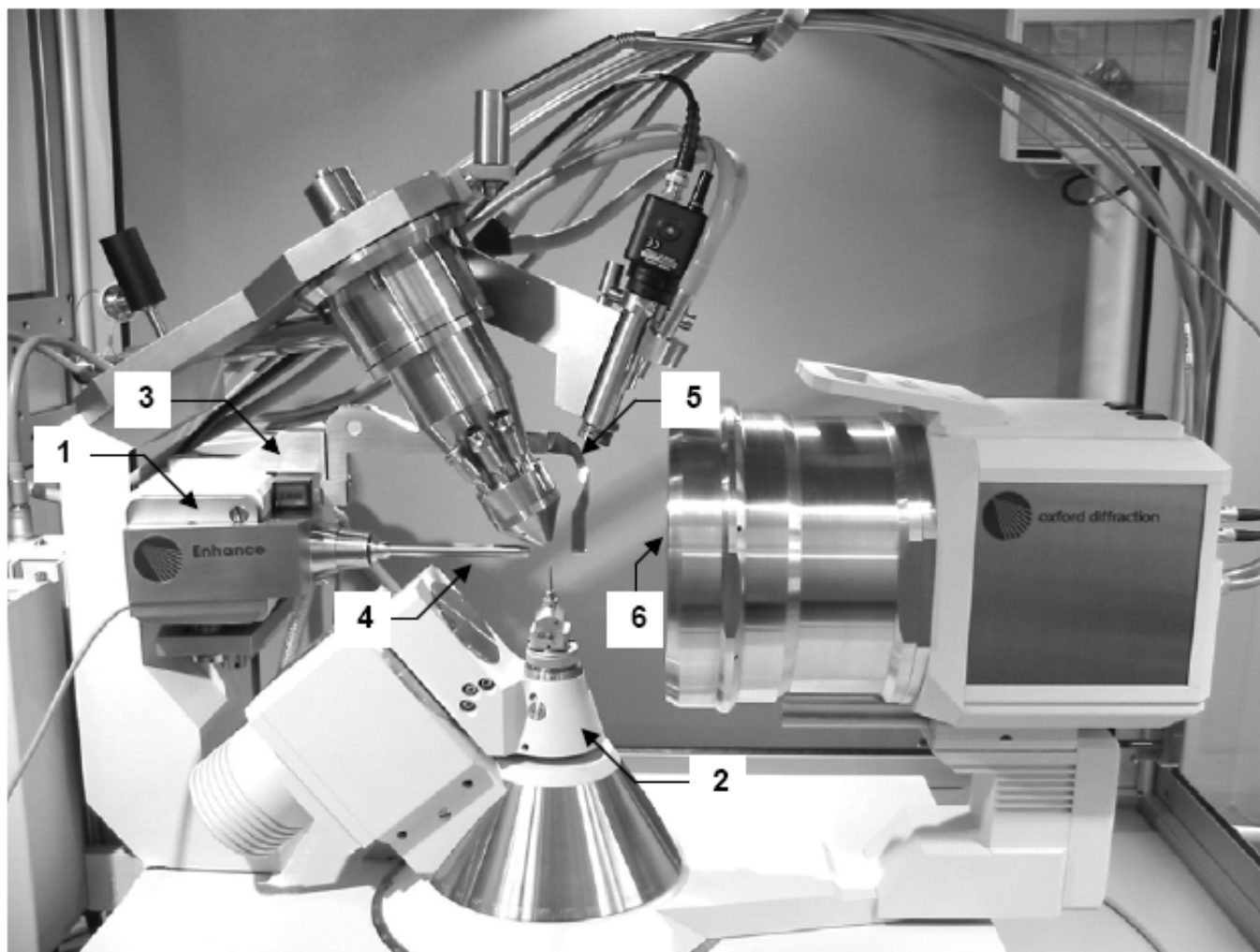
Corrección de extinción

Medida y procesamiento de los datos



Magnetita, Fe_3O_4



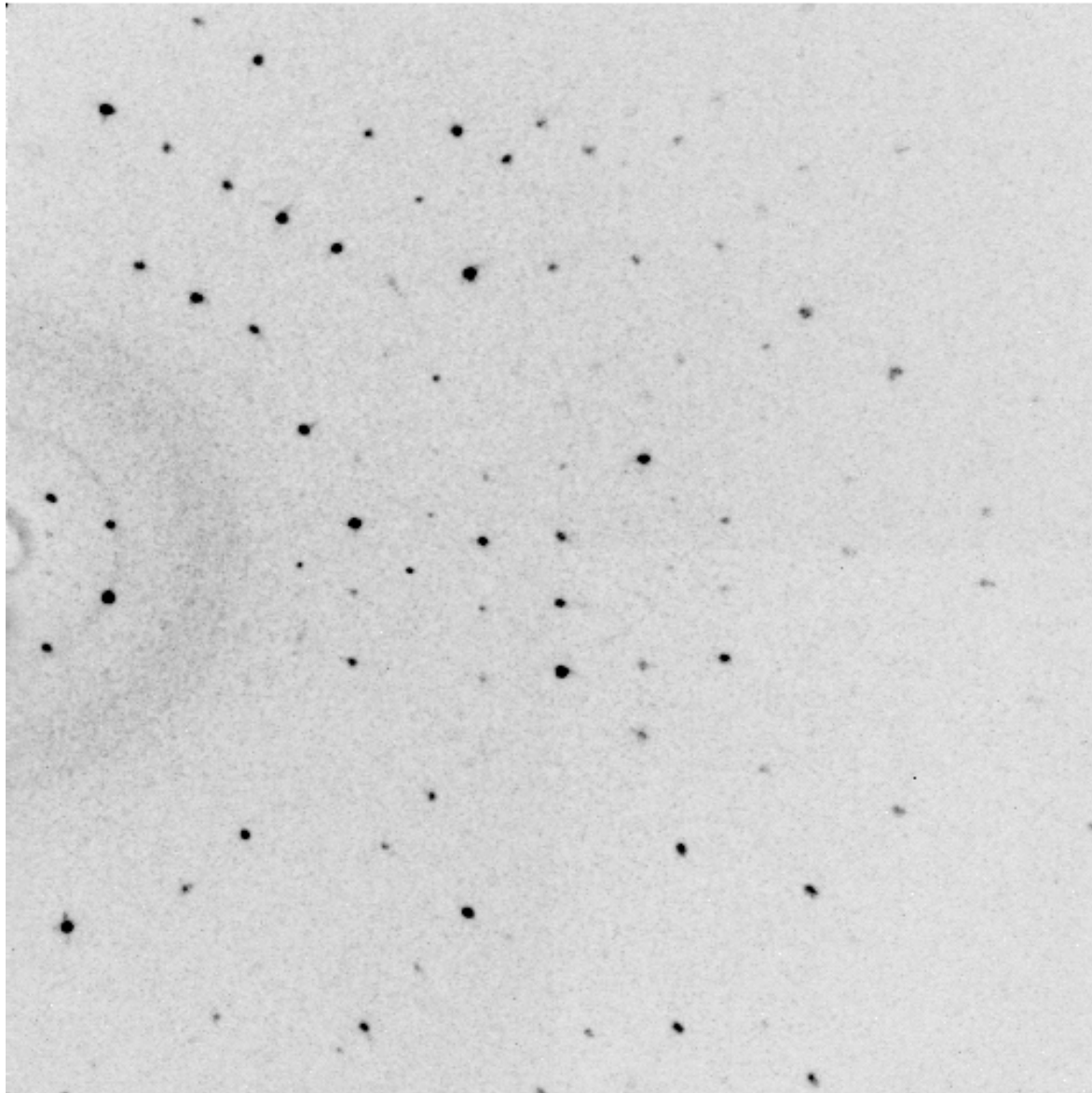


Key

- 1. X-ray tube
- 2. 4-circle Kappa goniometer
- 3. X-ray Shutter

- 4. Collimator
- 5. Beamstop
- 6. Beryllium Window

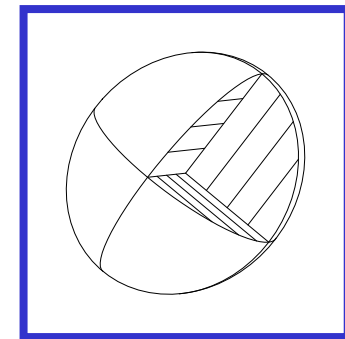
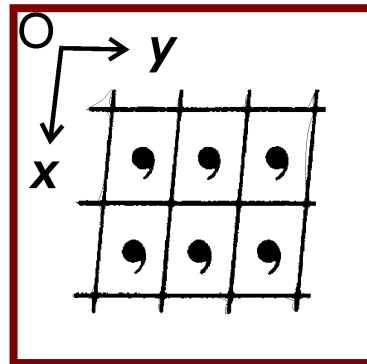
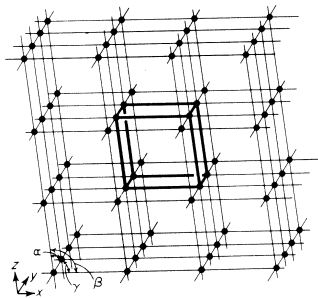
Imagen de difracción, grabada en difractor CCD



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

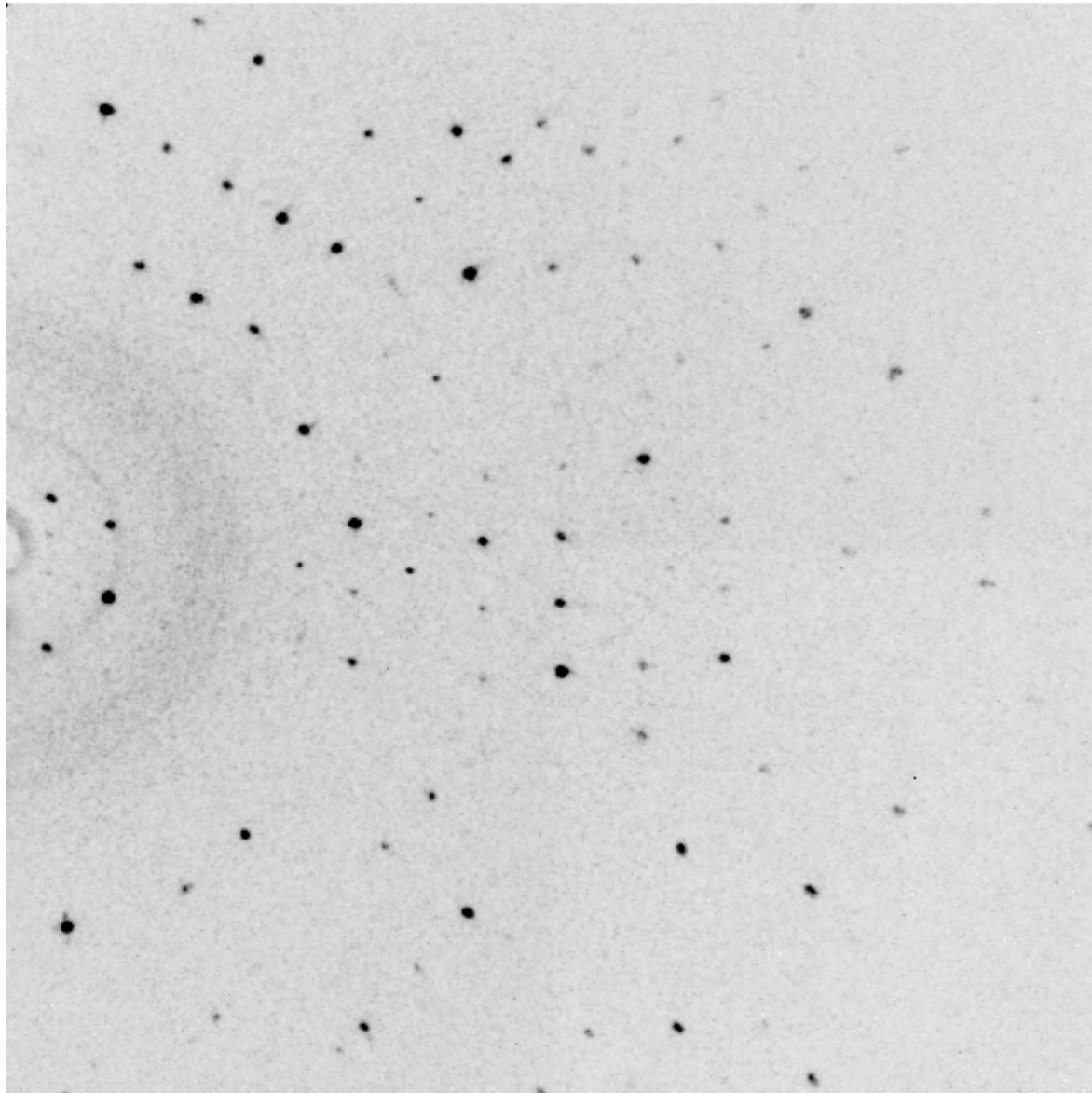
$$\underline{F}_{calc, hkl} = \sum_{atoms\ j} f_j \exp^{-T} \cdot \exp^{2\pi i [hx_j + ky_j + lz_j]}$$

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

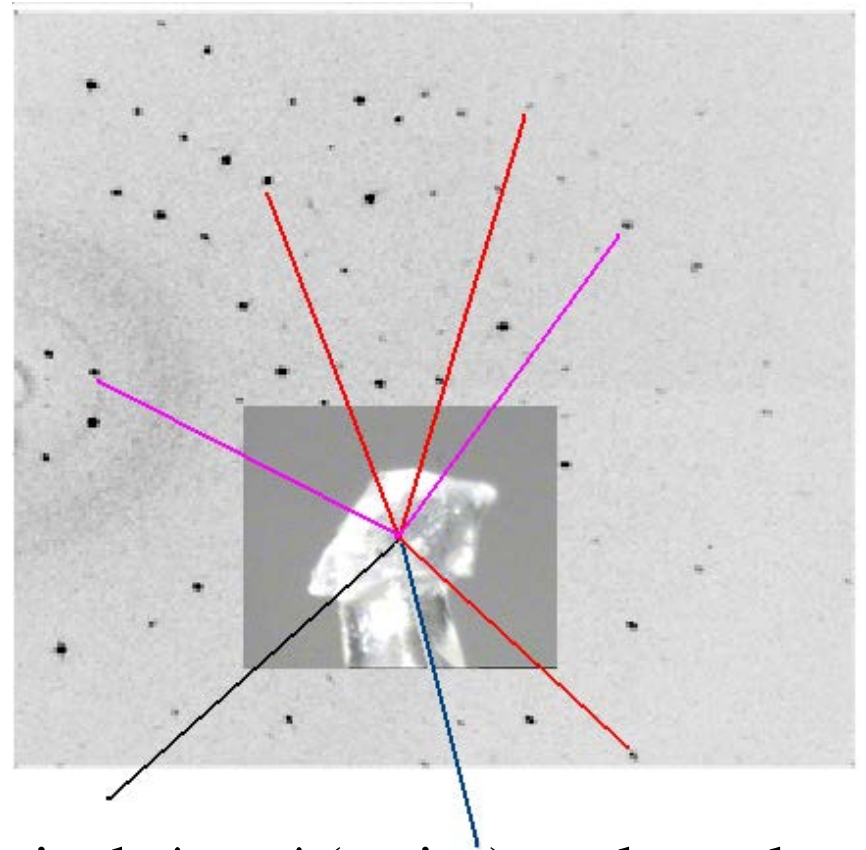
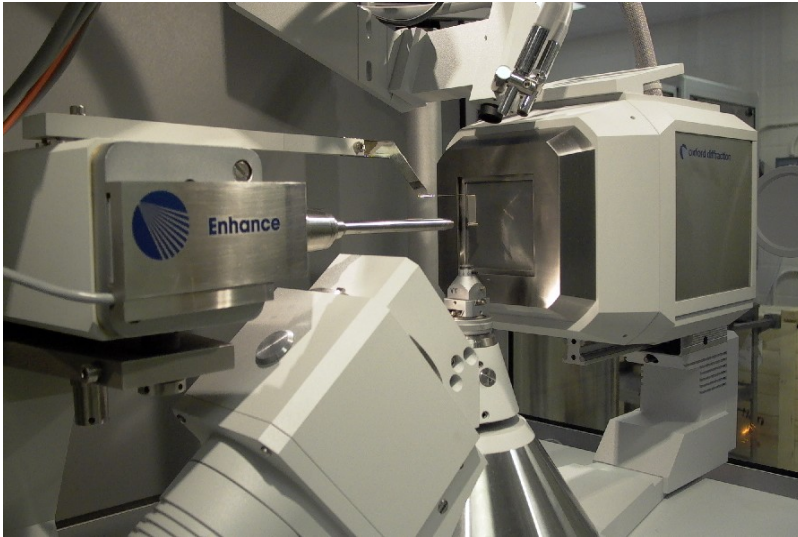


$$\underline{F}_{obs, hkl} \propto \sqrt{I_{obs, hkl}}$$

Imagen de difracción, grabada en difractor CCD

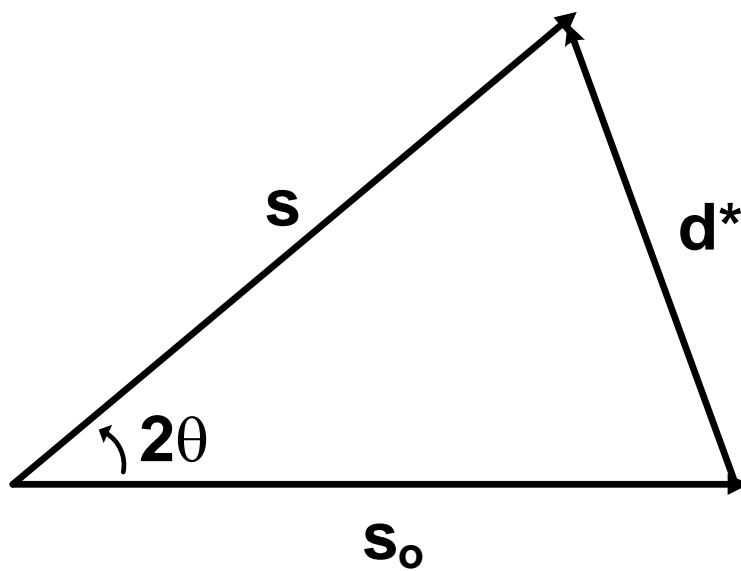
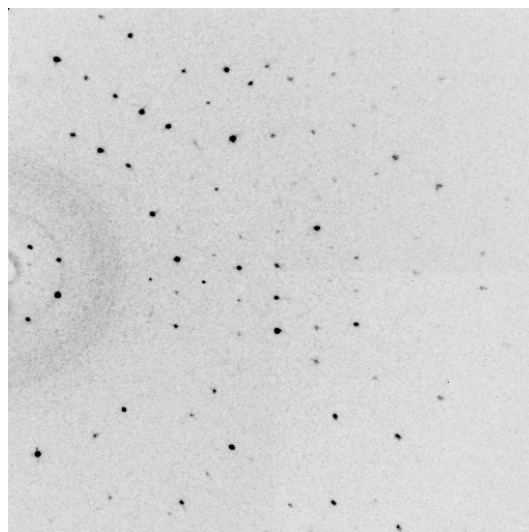
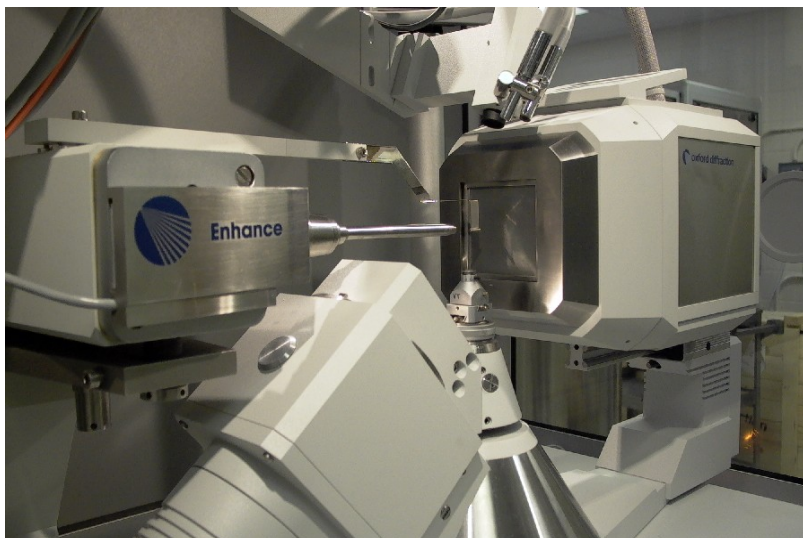


Toma de Datos

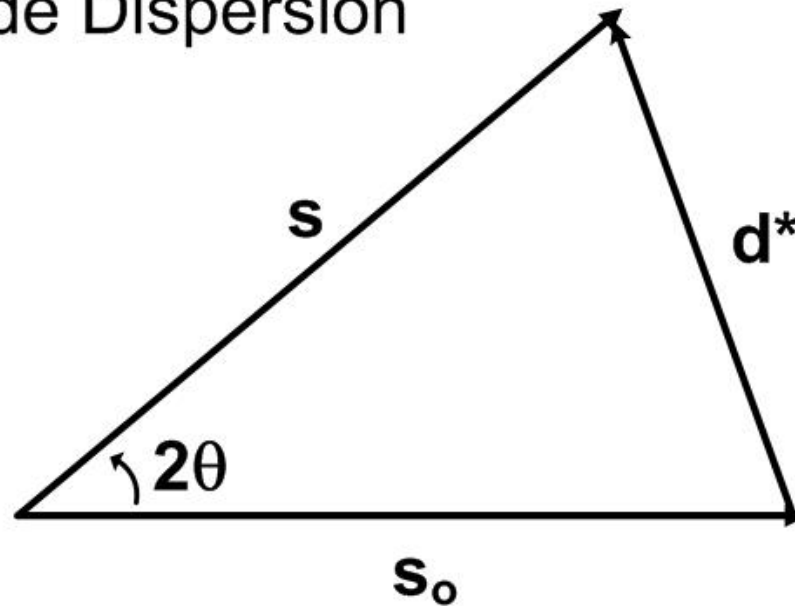


La toma de datos se realiza en una serie de 'runs' (series), en la cual cada 'run' es una secuencia de fotos con el cristal en rotación en torno a un eje del difractómetro.

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



Triángulo de Dispersión



s_0 – momento del fotón incidente

s – momento del fotón dispersado

d^* -- “vector de dispersión”

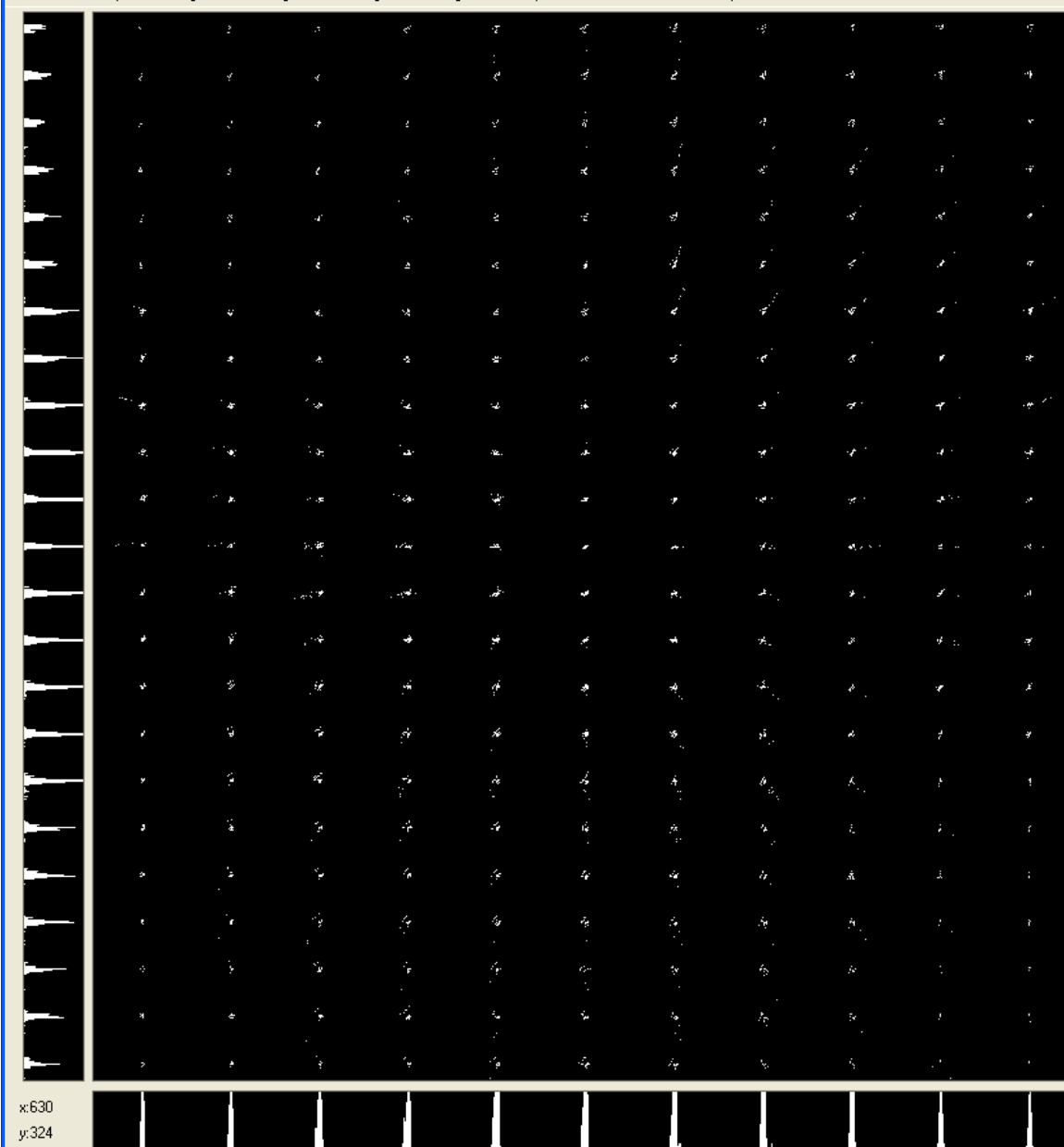
2θ – ángulo de dispersión

$$|s| = |s_0| = 1 / \lambda$$

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

Ewald sphere explorer (1.3.5)

Exit Show Skip filter Flags Turn 90deg Turn -90deg Clear Drag Cell Properties Tools Windows Help



x:630
y:324

Intensity skip on

Note: Beware of triclinic samples -> DragIndex only works in planes isolated in the stereographic projection view!

Rotation axis
 x (->) y (^) z (+)

Slow rotation
◀ ▶ 0.200 Edit

Fast rotation
◀ ▶ 3.000 Edit

Zoom
◀ ▶ 1.000 Edit

Ortho Stereo Gnomonic

Lattice Drag Mouse

Select DragIndex UM S

DragIndex axis
 a* - order= 1.00 order a*

◊ ◊ ◊ ◊ ◊

b* - order= 1.00 order b*

◊ ◊ ◊ ◊ ◊

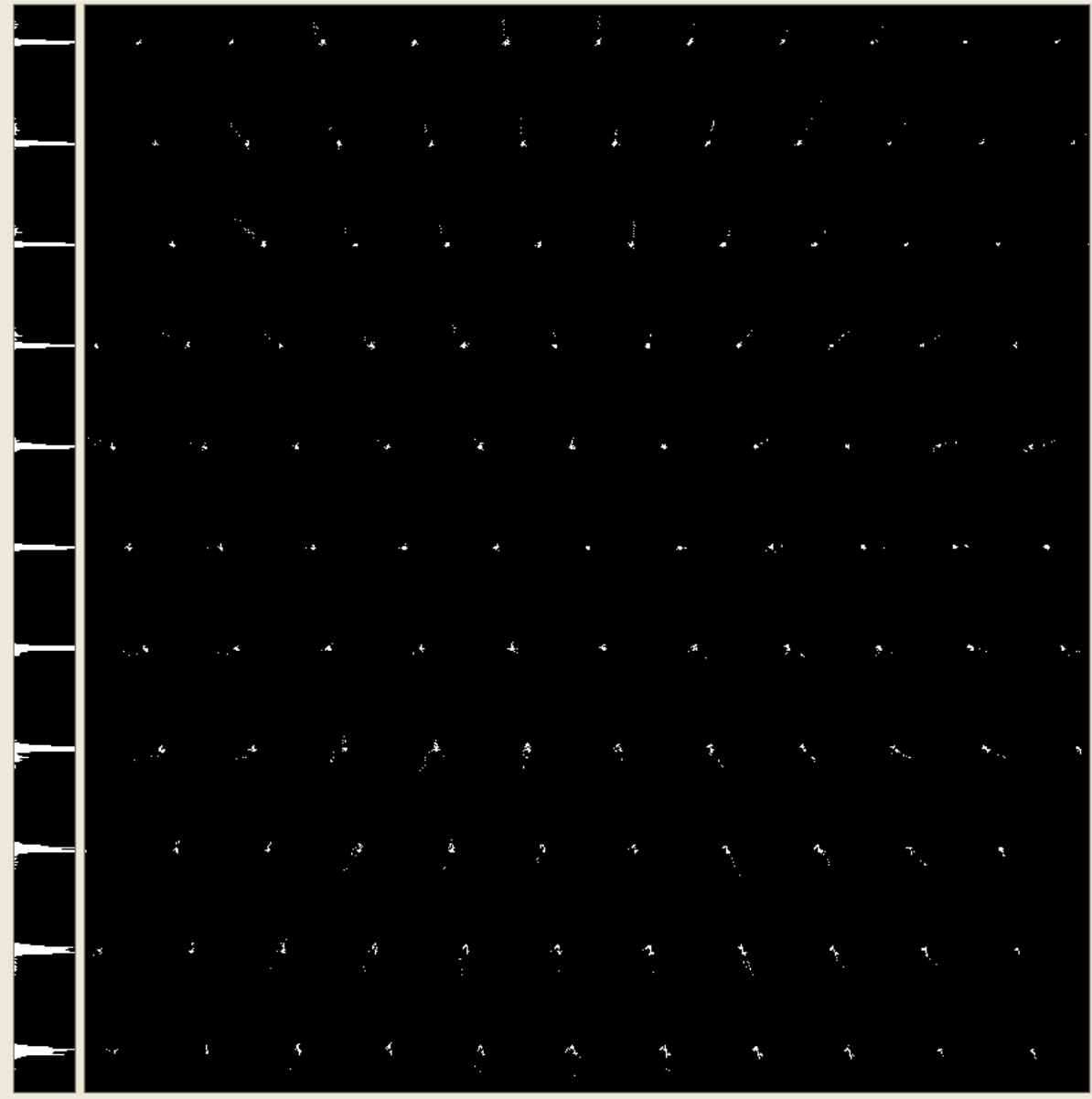
c* - order= 1.00 order c*

◊ ◊ ◊ ◊ ◊

Show
 all used skip wrong

Wavelength: Mo
OK

Color legend:
a* - red
b* - green
c* - blue



x:292
y:136

Intensity skip on

Note: Beware of triclinic samples -> DragIndex only works in planes isolated in the stereographic projection view!

Rotation axis

x (->) y (^) z (+)

Slow rotation

0.200

Fast rotation

3.000

Zoom

1.000

Ortho Stereo Gnomonic

Lattice Drag Mouse

Select DragIndex

DragIndex axis

a* - order= 1.00

eeee

b* - order= 1.00

eeee

c* - order= 1.00

eeee

Show

all used skip wrong

Wavelength: Mo

Color legend:

a* - red

b* - green

c* - blue

Red Reciproca

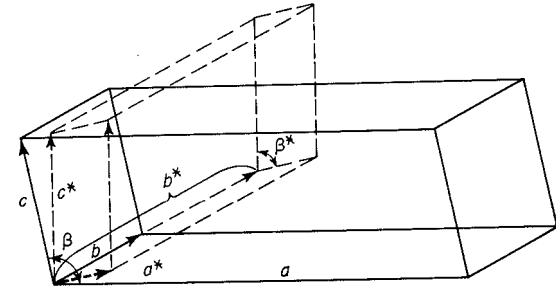


Figure 2.18. Monoclinic direct and reciprocal cells.

Table 2.3 Triclinic Direct/Reciprocal Relationships

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Red Reciproca

$$a \cdot a^* = 1$$

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

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

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

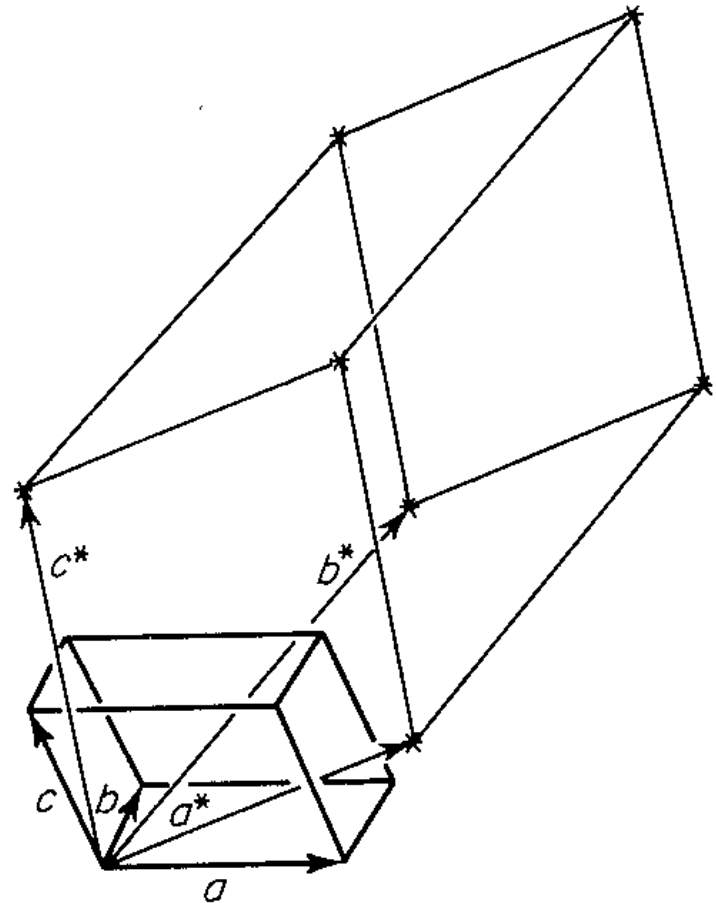
$$b \cdot b^* = 1$$

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

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

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

$$c \cdot c^* = 1$$



Medida y procesado de los datos

Determinación de la celda unidad y propiedades de difracción del cristal

Derivación de estrategia de la toma de datos

Medir las imágenes

Integración de los datos -- método de Kabsch

Corrección Lorentz

Corrección polarización

Corrección de absorción

Factor de escala

Corrección de extinción

Medida y procesado de los datos

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

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

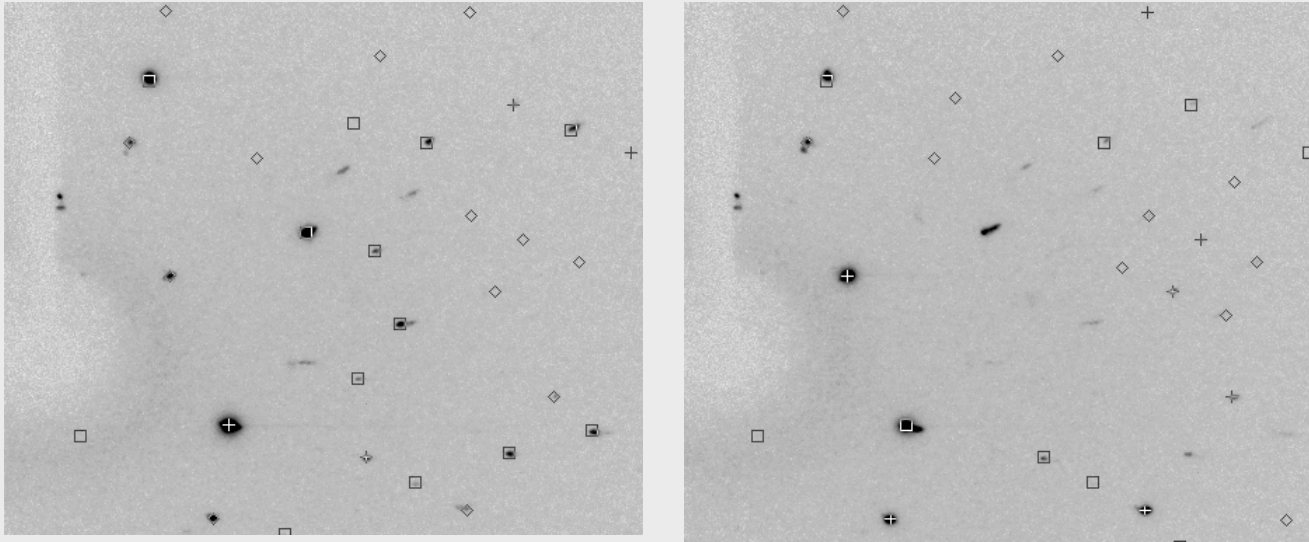
Con las dimensiones de la celda, también tenemos una buena idea de la simetría del cristal. Con la simetría y la intensidad de difracción, el programa de control nos permite diseñar una estrategia de toma de datos.

Medida y procesamiento de los datos – “strategy”

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

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

Integración $\longrightarrow (hkl), I, \sigma(I)$



En una zona determinada de las medidas:

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

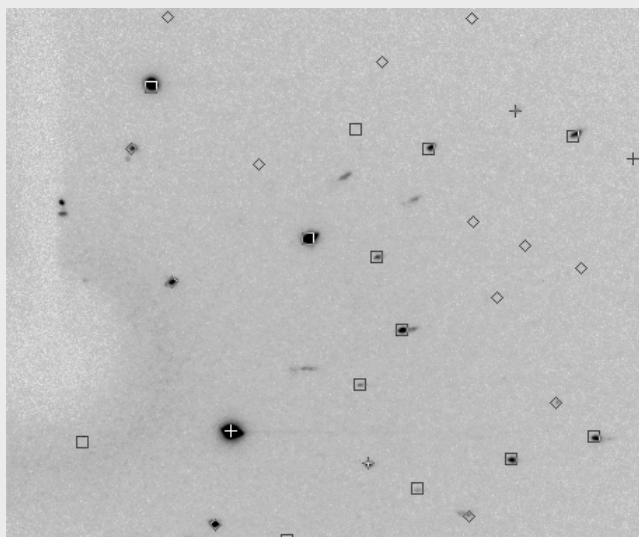
Integrar todas las reflexiones en la zona según el volumen sólido parametrizado.

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

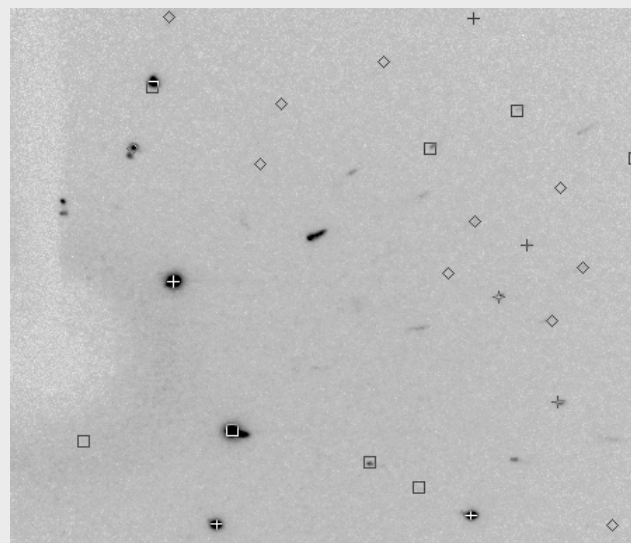
Integración $\longrightarrow (hkl), I, \sigma(I)$

1

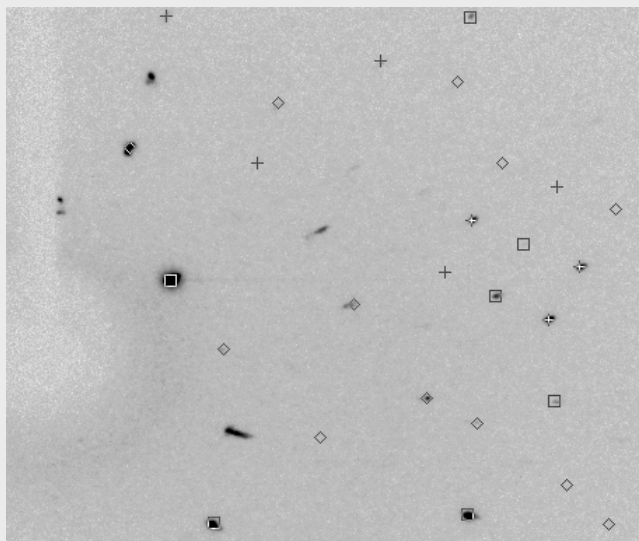
1



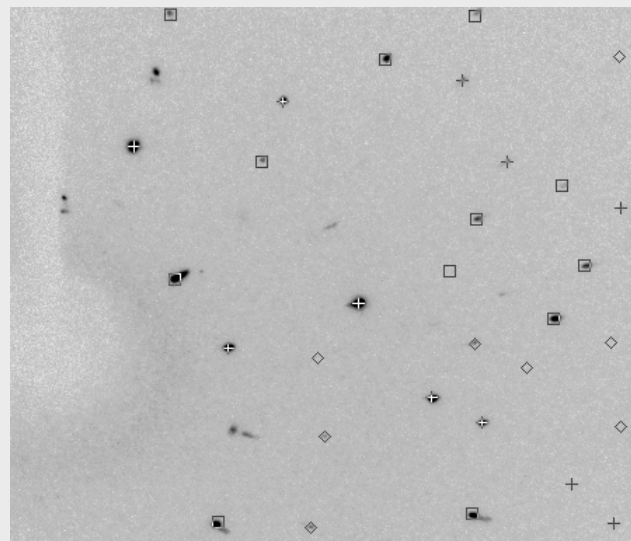
2



3



4



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

Factores de Lorenz y polarización – factor de Lorenz

Velocidad angular Ω , en torno a un eje perpendicular al plano:

Vector \mathbf{H} con velocidad lineal $\Omega|\mathbf{H}|$ perpendicular a \mathbf{H} .

Así, el componente de velocidad en la dirección radial s es:

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

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

$$\frac{\lambda}{(\Omega\text{sen}2\theta)}$$

La parte trigonométrica, $\lambda/(\text{sen}2\theta)$, se llama el factor de Lorentz, o el factor de velocidad angular.

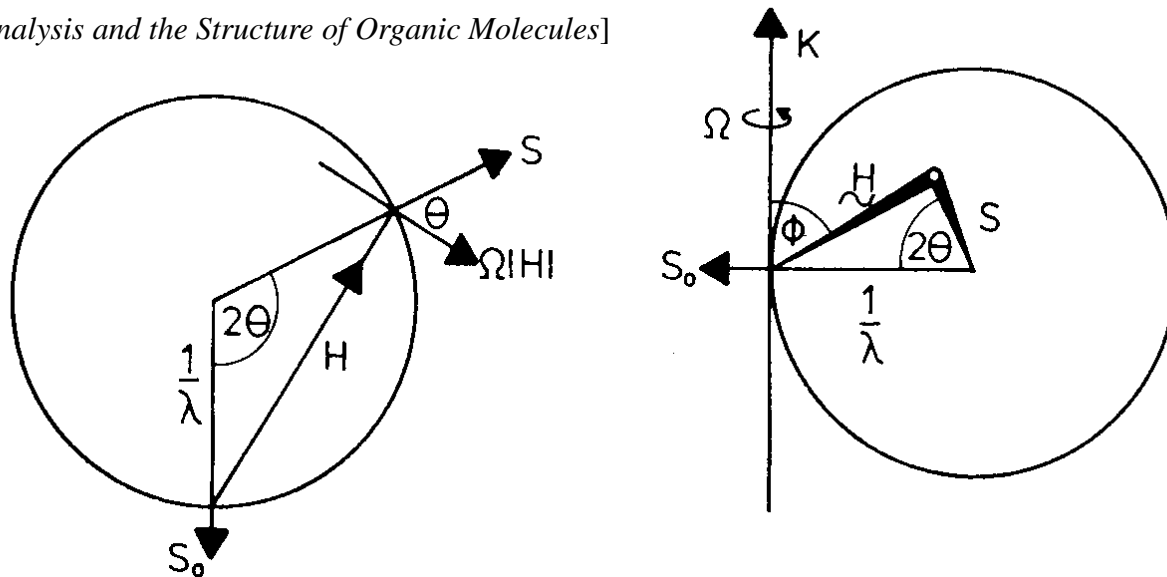
Factores de Lorenz y polarización – factor de Lorenz

Velocidad angular Ω , velocidad lineal $\Omega|H|$ perpendicular a H .

Velocidad radial:

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

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



Intensidad medida proporcional a:

$$\frac{\lambda}{(\Omega\text{sen}2\theta)}$$

Factor de Lorentz: $\lambda/(\text{sen}2\theta)$.

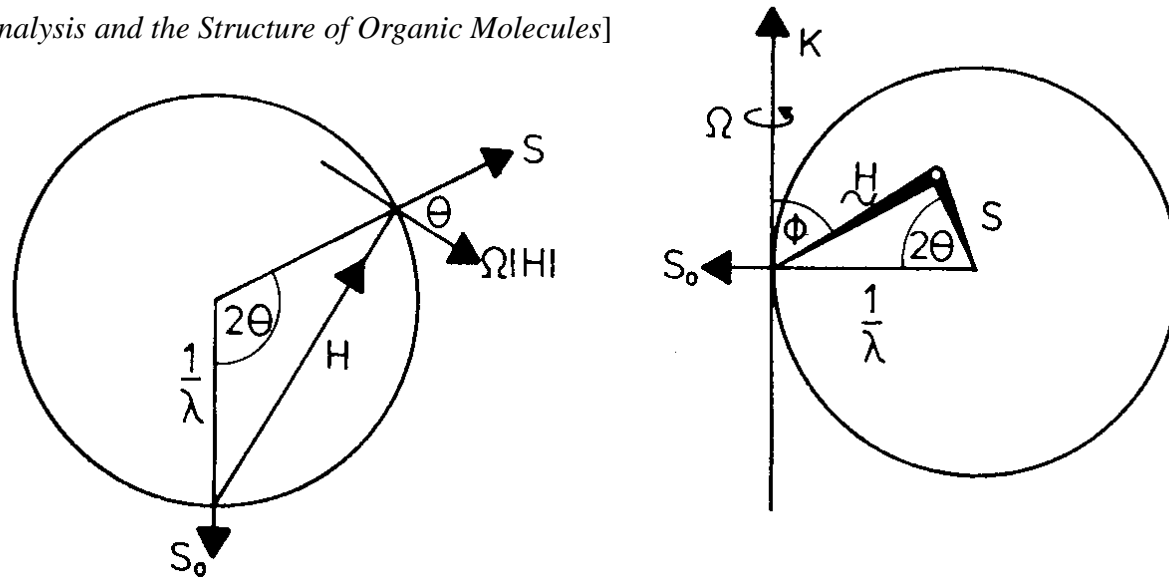
Factores de Lorentz y polarización – factor de Lorentz

Si el ángulo entre el eje de rotación y \mathbf{H} , ϕ , no es de 90° :

Velocidad radial:

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

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

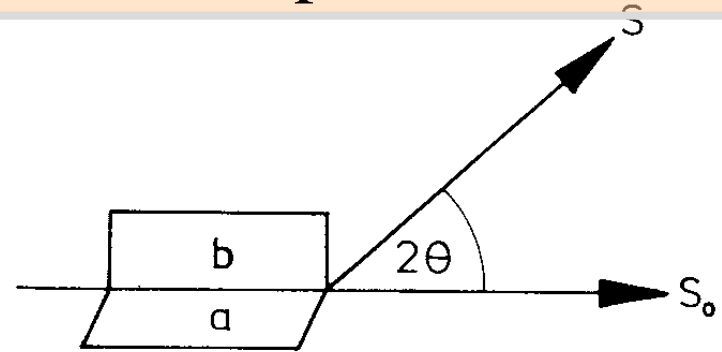


$$\text{Factor de Lorentz : } \lambda / \left(2 \text{sen } \theta (\cos^2 \theta - \cos^2 \phi)^{1/2} \right)$$

Factores de Lorenz y polarización – polarización

$$E = (e^2 E_o / mc^2 r) \text{sen } \delta$$

$$I = KI_o \text{sen}^2 \delta$$



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

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

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

$$\text{Total} : I = KI_o (1 + \cos^2 2\theta) / 2$$

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

Con monocromador en geometría paralela:

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

Factores de Lorenz y polarización

Correcciones L_p

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

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

Factor de Lorentz: $\lambda/(\sin 2\theta)$.

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

"Reducción de datos"

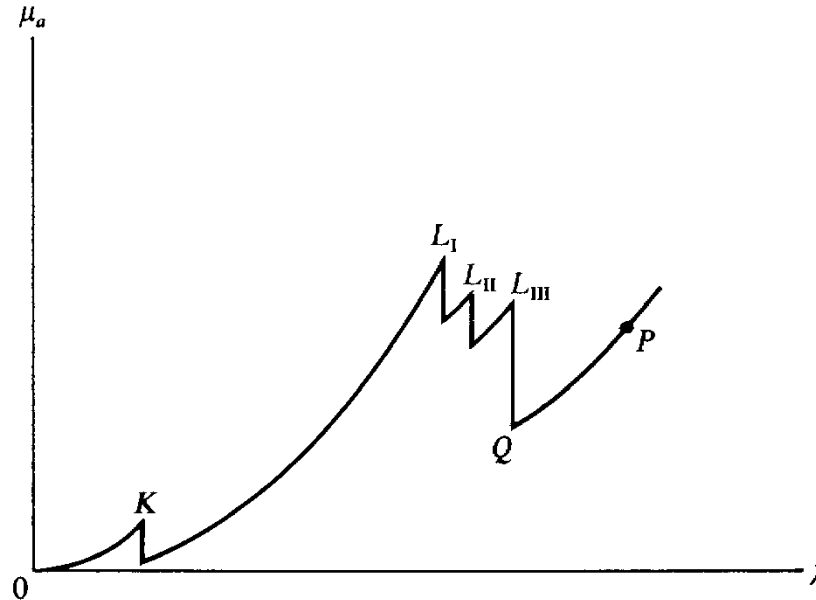
$$I_H = K(Lp)F_H^2$$

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

K : factor de escala

Absorción

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



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

Absorción

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

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

I_o : intensidad del haz incidente.

I : intensidad resultante.

μ : coeficiente de absorción lineal total (cm^{-1}).

t : camino recorrido por el haz dentro del cristal.

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

μ/ρ : coeficiente de absorción de masa (cm^2/g).

ρ : densidad del cristal.

g_i : fracción de masa del elemento i en el cristal.

Absorción

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

$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

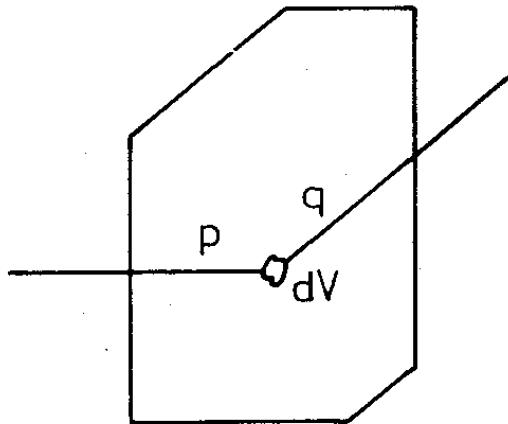


Figure 6.16. Paths of incident and diffracted beams for diffraction by small volume element dV .

Absorción

Absorción -- correcciones numéricas

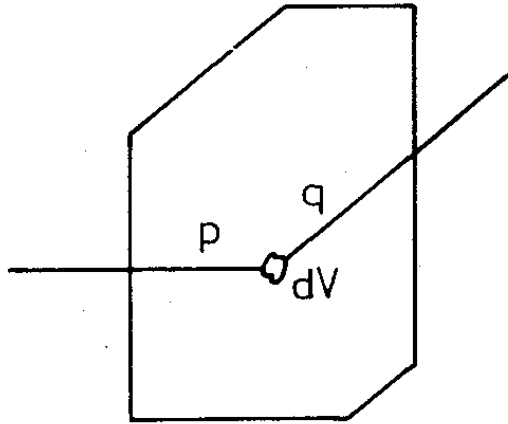
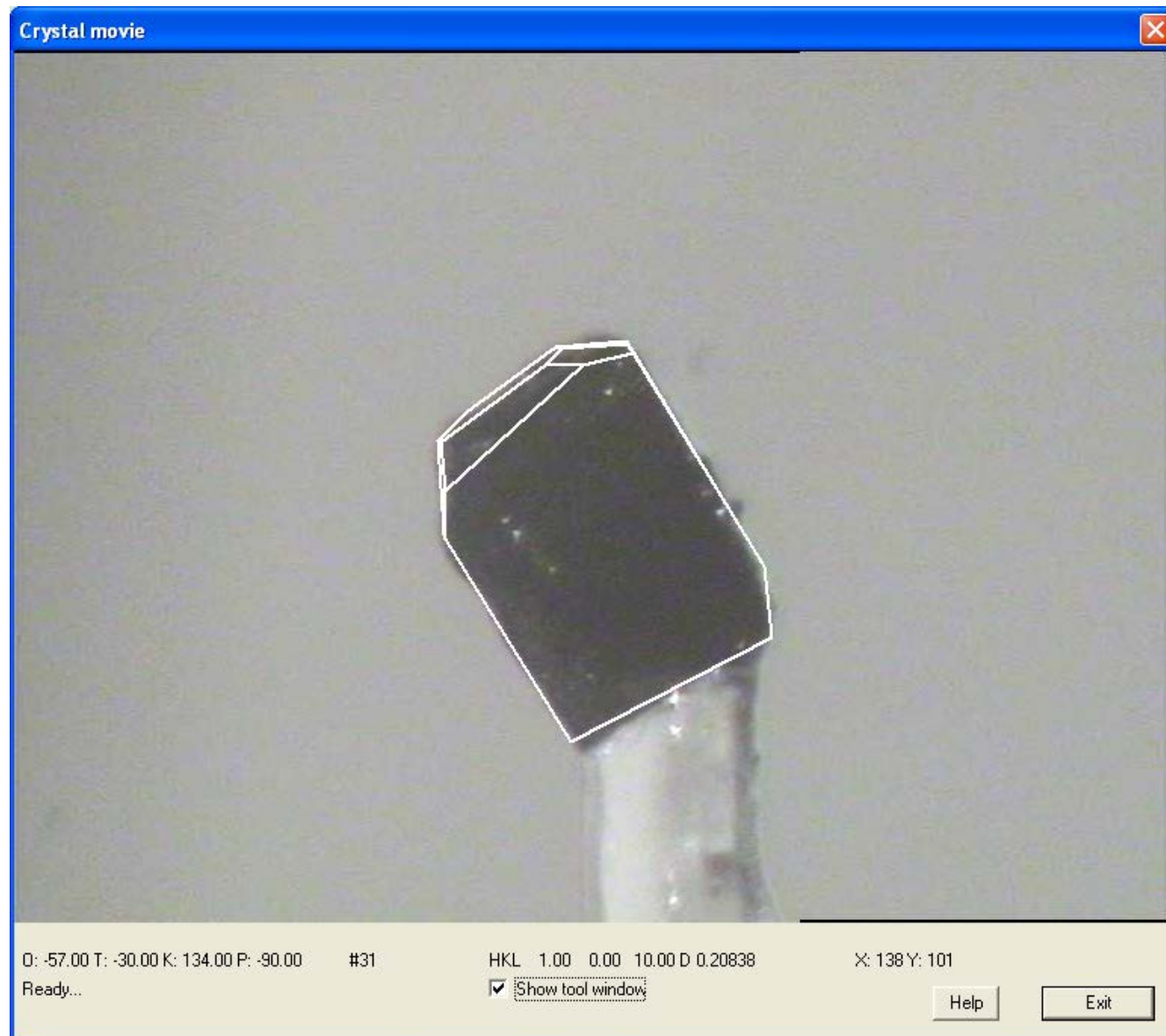


Figure 6.16. Paths of incident and diffracted beams for diffraction by small volume element dV .

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

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

Absorción – correcciones numéricas



Absorción – corrección multi-scan

1. Leer datos y modelizar absorción y otros errores sistematicos.
2. Análisis de errores y derivación de las (σ) ('incertidumbres estandar, ' s.u.) de las intensidades corregidas.
3. Salida- fichero de datos corregidos, diagnósticos, etc.

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

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

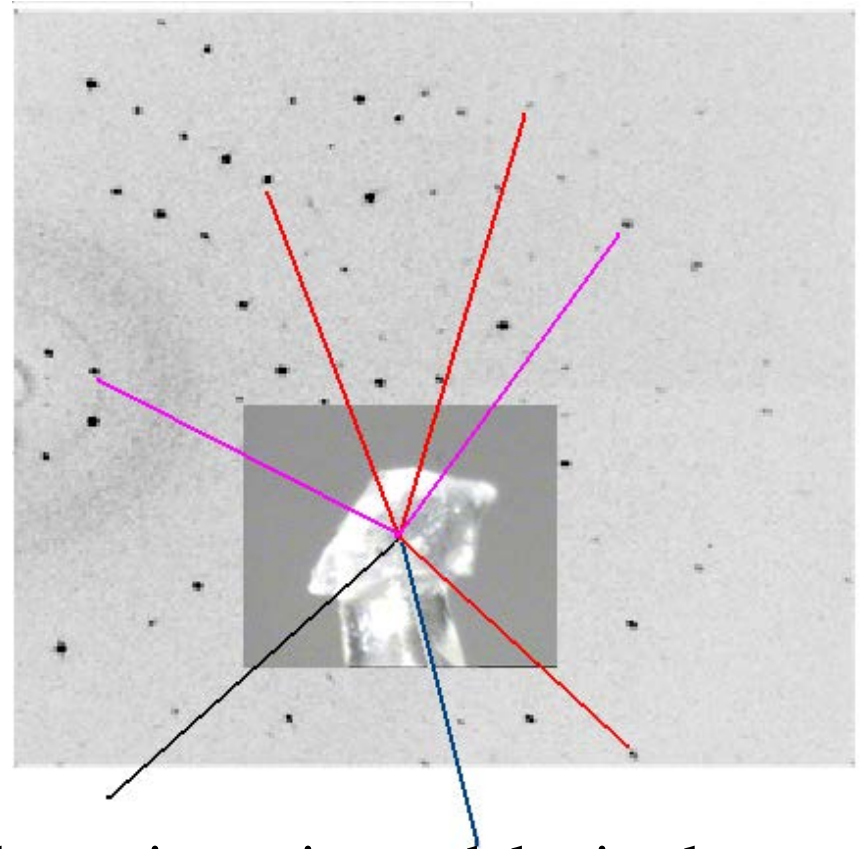
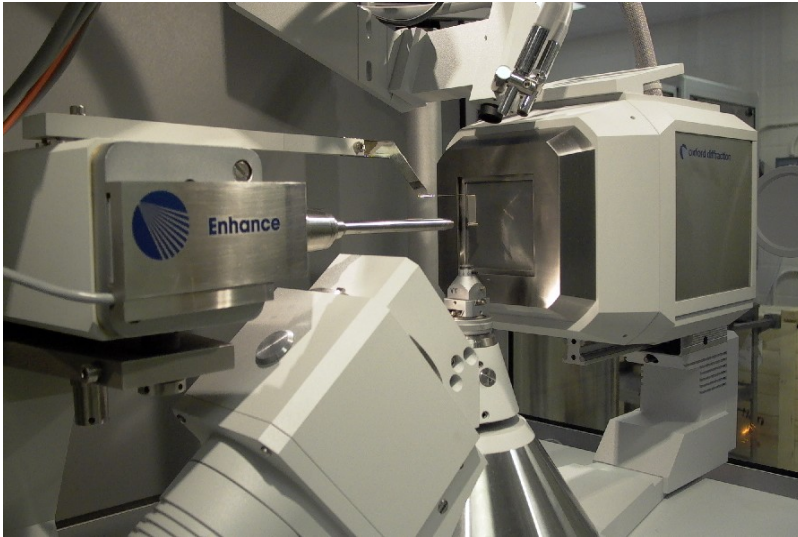
THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

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

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

Multi-scan



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

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

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

Absorción – corrección multi-scan

Decaimiento Escalado y reducción

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

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

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

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

Absorción – corrección multi-scan

Decaimiento Escalado y reducción

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

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

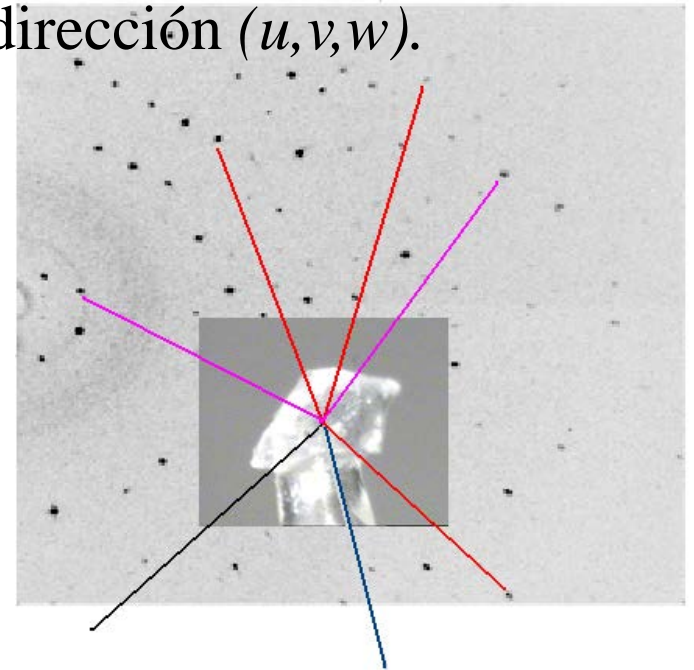
$S(n)$: Factor de escala relativa para cada imagen n .

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

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

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

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



Absorción – corrección multi-scan

Decaimiento Escalado y reducción

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

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

Minimizar:

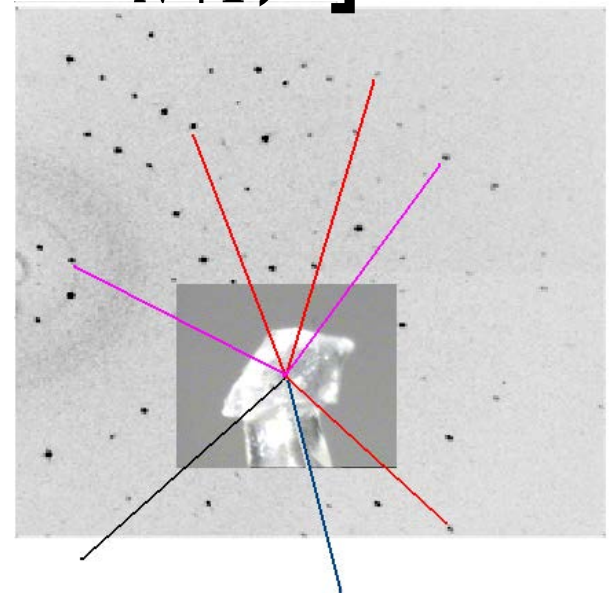
$$\sum_c \left[w \left(\langle I_c \rangle - I_c \right)^2 \right] + \sum_N \left[e^{-2} \left(S_N - S_{N+1} \right)^2 \right]$$

c: grupo de equivalentes por simetría

N: imagen

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

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



Absorción – corrección multi-scan

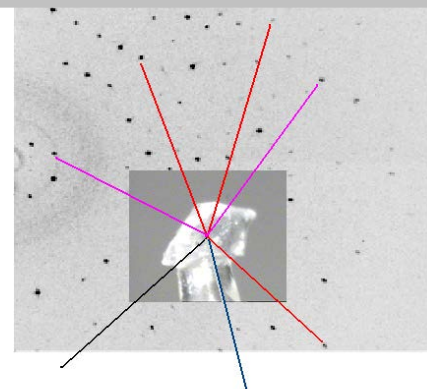
1. Leer datos y modelizar absorción y otros errores sistematicos.

PART 1 - Refinement of parameters to model systematic errors

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

49717 Reflections of which 10325 unique; 39.74 data per frame

Redundancy:	1	2	3	4	5	6	7	8	9+	
Number of groups:	248	886	1199	2729	1792	1434	981	767	289	
Mean(I/sigma):	-inf	0	1	2	3	5	10	15	20	+inf
Number of groups:	8924	407	201	116	73	190	108	62	244	



Absorción – corrección multi-scan

Estimación del error en la medida

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

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

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

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

k : factor de escala

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

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

Absorción – corrección multi-scan

Estimación del error en la medida

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

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

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

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - F_o^2(\text{media})|}{\sum [F_o^2]}$$

media de reflexiones
equivalentes por simetría

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

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

N: número de datos en el grupo

THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

THE 32 THREE-DIMENSIONAL POINT GROUPS

	Triclinic	Monoclinic (1st setting)	Tetragonal	Trigonal	Hexagonal	Cubic	
X	 1	 2	 4	 3	 6	 23	X
\bar{X} (even)	—	 $m(=2)$	 4	—	 6	—	\bar{X} (even)
X (even) plus centre and \bar{X} (odd)	 1	 $2/m$	 $4/m$	 3	 $6/m$	 $m3$	X (even) plus centre and \bar{X} (odd)
	Monoclinic (2nd setting)		Orthorhombic				
$X2$	 2	 222	 422	 32	 622	 432	$X2$
Xm	 m	 $mm2$	 $4mm$	 $3m$	 $6mm$	—	Xm
$\bar{X}2$ (even) or $\bar{X}m$ (even)	—	—	 $42m$	—	 $6m2$	 $43m$	$\bar{X}2$ (even) or $\bar{X}m$ (even)
$X2$ or Xm plus centre and $\bar{X}m$ (odd)	 $2/m$	 mmm	 $4/mmm$	 $3m$	 $6/mmm$	 $m3m$	$X2$ or Xm plus centre and $\bar{X}m$ (odd)

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

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

_exptl_absorpt_coefficient_mu
_exptl_absorpt_correction_T_min
_exptl_absorpt_correction_T_max
_exptl_absorpt_process_details

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

`_expt1_absorpt_correction_type`

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

Ordered Structure
Incomplete)

Unit Cell Contents (Based on Contents of Atom List, that may be

Resd Site	X(cen)	Y(cen)	Z(cen)	Mol.Wt	S.O.F	Z	Fe	O	
1	1	0.544	0.357	0.009	231.55	1	8	3	4

Unit Cell Weight = 1852.40 24 32

Calculated Analysis (%) = 72.4 27.6

Moiety_Formula = Fe3 O4

Sum_Formula = Fe3 O4

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

Formula_Z = 8

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

Calculated Density = 5.2119(5) g cm-3 [= Mg m-3]

F(000) = 880.0 [888.64]

mu(MoKa) = 143.68 cm-1 = 14.368 mm-1

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

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

**** WARNING ****
Please Check the Derived Crystal Data.
They may be Incorrect for Disordered,
Incomplete or Polymeric Structures.

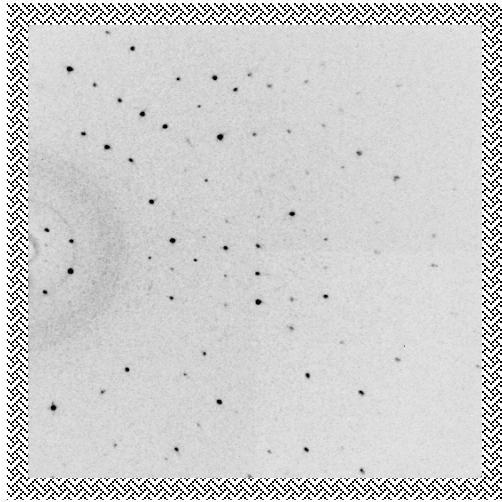
"IUCr Notes for Authors 2010"

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

`_exptl_absorpt_correction_type`

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

Medida y procesado de los datos - resumen



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

Estrategía

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

Correcciones: Lp

"L" - corrección Lorentz

"p" - corrección de polarización

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

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

Correcciones de absorción y "de errores sistemáticos"