

## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.



### Cristalografía: Fundamentos y aplicaciones

#### Objetivos

Que el estudiante adquiera conocimientos básicos sobre cristalografía y difracción de rayos X. Introducir al estudiante en la problemática de la obtención de cristales, obtención de datos de difracción de rayos X de monocristal, determinación estructural a través de resolución y posterior refinamiento de datos cristalográficos. Despertar particular interés por esta área de la ciencia, mostrando el instrumental que actualmente se posee en la FCEN.

#### Modalidad

Teorico-Problemas: 6 hs/semana.

Horas Totales: 80 hs

Horario 2do Cuatrimestre 2021: Lu-Mi de 9 a 12 hs

#### Aprobacion

Promocional con 7 puntos (examen teórico al final de la materia y para la parte de laboratorio entrega de los informes realizados).

#### Correlatividades

Optativa de grado y posgrado.

- Licenciatura en Química

Química General e Inorgánica II (final), Química Orgánica II (TP), Química Física I (TP – no excluyente)

- Licenciatura en Geología

Mineralogía (TP)

#### Programa

##### Unidad 1: Cristalografía

El estado cristalino.

Naturaleza de las fuerzas interatómicas, distancias interatómicas, ideas empíricas del radio iónico, poliedros de coordinación, valencia electrostática, las ideas de Born, uniones covalentes.

##### Redes y Celdas Elementales

Redes, vectores translación, redes centradas, parámetros de red, celdas elementales, celda reducida (Niggli), simetría de redes, coordenadas atómica, ejemplos de estructuras simples: cobre, hierro, magnesio.



## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.

Direcciones y Planos cristalográficos. Idea intuitiva a partir de la forma externa cristalina, planos cristalinos, ley de los índices racionales, índices de Miller, direcciones, ejes de zona, familias de planos y el espaciado interplanar: índices de Bragg, la red recíproca y algunas de sus propiedades.

### Elementos y Operaciones de simetría puntuales

Elementos de simetría puntual: centro de inversión, plano especular, ejes de rotación, ejes de inversión, notación, combinación de elementos, los grupos puntuales, aplicaciones a los poliedros de coordinación (tetraedro, octaedro y cubo) y moléculas simples (benceno y metano).

### Elementos y Operaciones de simetría cristalinos

Elementos de simetría con traslación, restricciones, planos con deslizamiento, ejes roto-translacionales, el plano con deslizamiento "d", redes de Bravais, sistemas cristalinos, grupos espaciales, representación, símbolos y notación, lectura de tablas e interpretación, la unidad asimétrica, relación entre  $V$ ,  $Z$  y  $\rho$ , derivación de las coordenadas atómicas, las posiciones especiales, ejemplos y aplicaciones.

### Transformaciones geométricas

Cambios de origen, cambios de celda, cambios de coordenadas producidas por cambios de celda, cambios en los vectores recíprocos y en los índices, cambios en los símbolos de la red y del grupo espacial, ejemplos Sub- y super- redes, maclas. Tensor métrico, cálculos usuales, ejemplos.

### Aplicaciones.

Puentes hidrógeno y halogeno (importancia de las interacciones débiles), transiciones de fases.

### Unidad 2: Difracción

#### Conceptos matemáticos útiles

Función de Dirac, función de red, transformada de Fourier (ejemplos), producto de convolución (ejemplos).

#### Fuentes de radiación

Generación de rayos X, espectro discreto y continuo, fenómeno de absorción y filtros, generadores de tubo sellado y ánodo rotatorio, sincrotron. Otras fuentes: electrones y neutrones.

#### Dispersión (Scattering) de ondas

Interferencia entre ondas (dispersión coherente e incoherente), redes de difracción, difracción por un cristal, enfoque de Bragg y Laue-Ewald, factor de forma atómico,



## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.

factor de estructura, dispersión anómala, la re-aparición de la red recíproca, simetrías en la distribución de intensidades: grupos de Laue.

La experiencia de difracción por material cristalino

Difracción por muestras mono y poli-cristalinas, técnicas experimentales e instrumentos usuales, ventajas comparativas de cada método, factor de Lorentz-polarización, el problema de las fases: relación entre factor de estructura e intensidad, relación entre fases y coordenadas atómicas, cálculo de densidad electrónica.

Cristales reales

Efectos térmicos: factor de Debye-Waller, fenómeno de extinción primaria y secundaria, simetrías en la distribución de intensidades: regla de Friedel, pares de Bijvoet, aplicaciones en la determinación de la estructura absoluta.

### Unidad 3: Obtención de cristales

Nucleación primaria y secundaria. Efectos de las impurezas presentes. Crecimiento de cristales. Polimorfos. Recristalización. Resolución de racematos. Separación de polimorfos. Técnicas industriales.

### Unidad 4: Resolución de estructuras cristalinas

Métodos en el espacio directo

Ensayo y error. Método de Montecarlo y recocido simulado.

Métodos en el espacio recíproco

Métodos de átomo pesado, función de Patterson, reemplazo isomorfo.

Métodos directos: multisolución y adición simbólica.

Métodos de Fourier

Cálculo de la densidad electrónica, síntesis de Fourier, síntesis de Fourier diferencias.

### Unidad 5: Refinamiento de estructuras cristalinas

Teoría de Cuadrados Mínimos

Aplicación a monocristales

Aplicación a policristales (Método de Rietveld)

### Unidad 6: Análisis de Resultados

Resultados directos y derivados

Evaluación de la calidad de los datos reportados.

## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.



### **Complementos de Cristalografía: Resolución Estructural de Pequeñas Moléculas por DRX de Monocristal**

#### **Objetivos**

- Profundizar los conocimientos básicos e incorporar contenidos avanzados sobre técnicas de difracción de rayos X de monocristal de molécula pequeña.
- Llevar a cabo la determinación estructural a través de resolución y posterior refinamiento de datos cristalográficos.
- Abordar temas vinculados a problemas más complejos de la resolución estructural de moléculas pequeñas, como twining, determinación de muestras sensibles e inestables y desorden, entre otros.
- Aprender a realizar búsquedas en la base de datos de la CSD (cuenta con más de 850 mil estructuras) y utilizar dichos resultados para analizar distintos tipos de interacciones intra e intermoleculares.
- Elaborar reportes y archivos para la publicación de estructuras cristalinas.

#### **Modalidad**

Teórico-Problemas: 6 hs/semana.

Horas Totales: 64 hs

Horario 2do Cuatrimestre 2021: Lu-Mi de 9 a 12 hs

#### **Aprobación**

Promocional con 7 puntos (examen teórico al final de la materia y para la parte de laboratorio entrega de los informes realizados).

#### **Correlatividades**

Optativa de grado y posgrado.

- Licenciatura en Química

Química General e Inorgánica II (final), Química Orgánica II (TP), Química Física I (TP – no excluyente).

- Licenciatura en Geología

Mineralogía (TP).

#### **Programa**

##### Unidad 1: Preparación y manipulación de muestras

Introducción al uso de lupas y microscopios de polarización. Interacción de la luz polarizada con la materia. Manipulación y clasificación de material cristalino.

Preparación de muestras cristalinas.



## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.

### Unidad 2: Adquisición de datos

Adquisición de datos mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

Montado de cristales en el difractómetro

Realización de preexperimentos y evaluación de la calidad de la muestra. Diseño de estrategias de medición.

Evaluar las variables disponibles para la realización del experimento.

Procesamiento de datos adquiridos: utilización del programa CrysAlis

Evaluación de los datos adquiridos (patrón de difracción)

### Unidad 3. Resolución de estructuras cristalinas

Métodos en el espacio directo. Ensayo y error.

Métodos en el espacio recíproco

Métodos de átomo pesado, función de Patterson, reemplazo isomorfo.

Métodos directos: multisolución y adición simbólica.

Métodos de Fourier

Charge Flipping

Cálculo de la densidad electrónica, síntesis de Fourier, síntesis de Fourier diferencias.

Resolución de estructuras cristalinas medidas en la Unidad 2

Utilización de programas específicos: ShelXS, SIR2014, Olex 2.0 y WinGX

### Unidad 4. Refinamiento de estructuras cristalinas

Aplicación de Cuadrados Mínimos

Resolución de estructuras cristalinas resueltas en la Unidad 3

Ley de Twins. Resolución de twins

Utilización de programas específicos: ShelXL, Olex 2.0 y WinGX.

Abordaje de problemas más complejos (solventes, huecos/porros, desorden, etc)

### Unidad 5. Análisis de Resultados

Resultados directos y derivados

Evaluación de la calidad de los datos reportados.

Análisis de la estructura supramolecular y el empaquetamiento cristalino.

Elaboración de reportes cristalográficos y archivos cif.

Utilización de programas específicos para análisis gráficos y generales: PLATON, PubCIF, Olex 2.0 y Mercury

### Unidad 6. Bases de datos cristalográficos

Búsqueda de estructuras y análisis de parámetros representativos de más de 850 mil moléculas.

Análisis molecular y supramolecular.

Utilización de programas específicos: Base Datos CSD, ConQuest, Mogul, Mercury



## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.

### Bibliografía

(1) Cambridge Crystallographic Data Center - Single Crystal Data Base. (2) International Center for Diffraction Data - Powder Data Base. (3) International Tables of X-Ray Crystallography. Current Volumes in Hunter's Office and/or X-Ray Lab. Old Edition: QD 945.I55 1965 V.1 V.2 V.3 (4) A. Guinier, "X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies", 1963, W. H. Freeman, San Francisco. QD 945.G943 (5) G. Rhodes, "Crystallography Made Crystal Clear: A Guide for Users of Macromolecular Models", 1993, Academic Press, San Diego. QP 551.R48 1993 (6) H. Lipson, "Crystals and X-rays", 1970, Wykeham, London. QD 945.L522 (7) H. Lipson, "Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns", 1970, St. Martin's Press, NY. QD 945.L52 (8) H. W. Wyckoff, C. H. W. Hirs, and Serge N. Timasheff, "Diffraction Methods for Biological Macromolecules/Part A", 1985, Academic Press, Orlando, FL. QP 601.M49 vol. 114 (9) H. W. Wyckoff, C. H. W. Hirs, and Serge N. Timasheff, "Diffraction Methods for Biological Macromolecules/Part B" 1985, Academic Press, Orlando, FL. QP 601.M49 vol. 115. (10) I. Hargittai and M. Hargittai, "Symmetry Through the Eyes of a Chemist", 1995, Plenum, NY. QD 461.H268 1995 (11) J. P. Glusker, M. Lewis, and M. Rossi, "Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists", 1994, VCH, NY. QD 945.G583 1994 (12) M. C. F. Ladd and R. A. Palmer, "Structure Determination by X-Ray Diffraction", 3rd Edition, 1993, Plenum, NY. [1st edition: QD 945.L32 (1977). 2nd edition: QD 945.L32 1985.] (13) M. M. Woolfson, "An Introduction to X-ray Crystallography", 1970, Cambridge University Press, Cambridge. QD 945.W58 (14) R. Jenkins and R. Snyder, "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry", 1993, Wiley, NY. QD 482.D5 J46 1996.

### Profesores Responsables

Dres. Florencia Di Salvo y Sebastián Suarez

### Contacto

[flor@qi.fcen.uba.ar](mailto:flor@qi.fcen.uba.ar), [seba@qi.fcen.uba.ar](mailto:seba@qi.fcen.uba.ar)