

CAP 2A. DIFRACCION DE RX

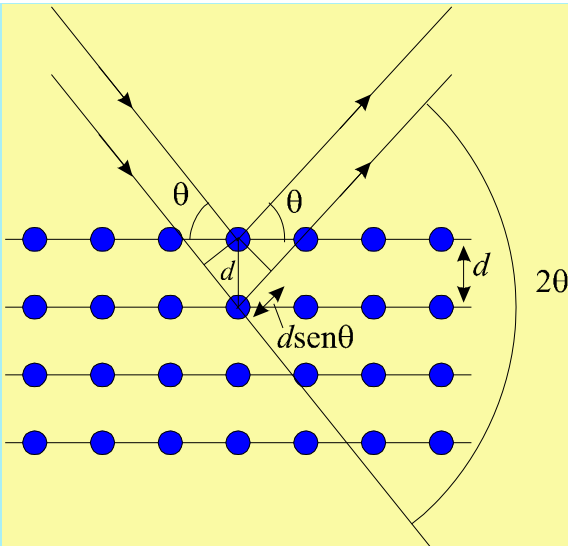
Índice del capítulo 2

- 1) Difracción de Rayos X. Versión elemental
- 2) La red recíproca. Celda de Wigner-Seitz y zonas de Brillouin
- 3) Desarrollo de Fourier de funciones periódicas
- 4) Dispersión Raileigh de ondas electromagnéticas por electrones.
- 5) Difracción por un átomo.
- 6) Difracción por un cristal. Ley de Bragg. Construcción de Ewald.
- 7) Factor térmico o de Debye-Waller
- 8) Difracción de neutrones y de electrones

Difracción. Versión elemental I:

Difracción por un cristal con base de un solo átomo

- * Podemos tomar el origen de coordenadas de modo que los átomos estén en **PUNTOS DE LA RED**
- * Suponemos que por alguna razón física (eso se verá luego) los átomos alcanzados por una onda (RX, neutrones o electrones) reemiten en todas direcciones, con una amplitud $A(\theta)$ que depende de la dirección.
- * Nos preguntamos las condiciones para que la interferencia de las ondas emitidas por todos estén en fase (si no es así la interferencia dará una onda total de amplitud despreciable, pues un cristal de 0.1 mm^3 tiene $\sim 10^{16}$ átomos).



Considerando los átomos situados en planos paralelos, las condiciones de interferencia constructiva son:

$$1) \theta_i = \theta_r$$

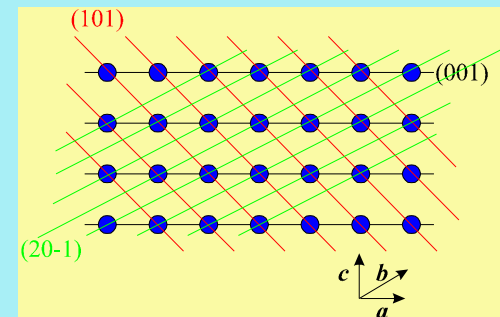
= Ley de la reflexión óptica

$$2) 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Ley de Bragg

En el mismo cristal hay **muchas familias de planos** cristalinos paralelos **que pasan por puntos de la red**

Cada una se caracteriza por tres índices h, k, l , enteros. Se pueden obtener reflexiones de Bragg para cada familia **orientando adecuadamente el cristal** con respecto a la onda incidente y situando un detector en la dirección adecuada de modo que se cumplan 1) y 2)



Distancias interplanares d_{hkl}

* d_{hkl} es la distancia entre dos planos paralelos consecutivos, cuyos índices de Miller son (h,k,l) , y que pasan por puntos de la red cristalina.

* **PERO**...a partir de ahora el orden interferencial n se pone siempre 1 y su valor se absorbe en los índices h,k,l que ya no son los enteros más pequeños. Esto es una pura convención en la que d_{hkl} pierde el sentido geométrico de distancia interplanar (excepto para los índices mínimos).

Ejemplo: los planos (113) y (226) son los mismos pero en el segundo caso las ondas difractadas difieren en 2λ . Así $d_{226} = d_{113}/2$ (aunque físicamente son los mismos planos)

* Las (mal llamadas) "distancias interplanares" redefinidas dependen del sistema cristalino (no del tipo de átomos ni la simetría, excepto porque hay restricciones a los valores de $a,b,c, \alpha,\beta,\gamma$)

Sistemas Ortorrómbico, Tetragonal y Cúbico:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

Sistemas Hexagonal, Trigonal y Romboédrico (referido a los ejes hexagonales):

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

Sistema Monoclínico

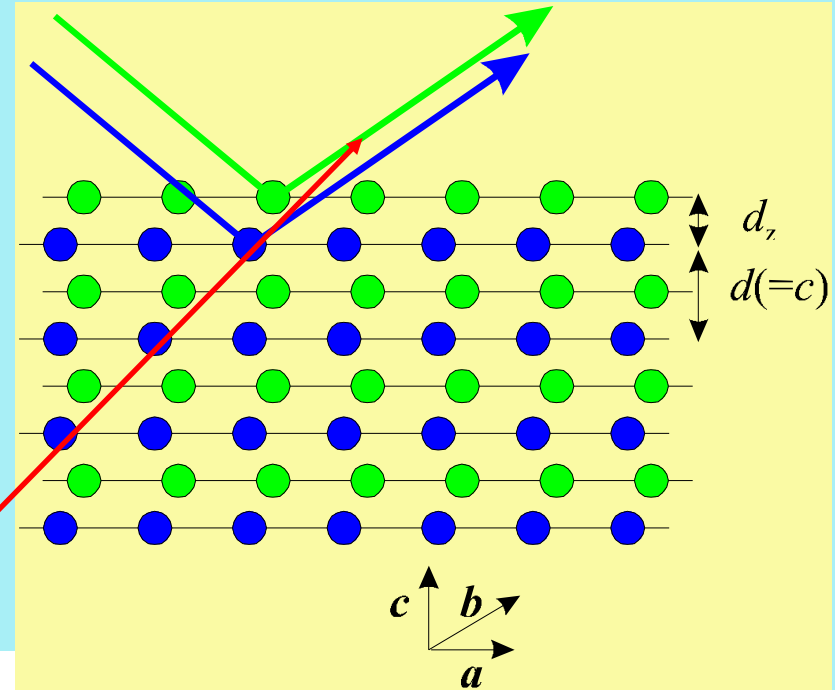
(tomando eje único b , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$):

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}$$

Sistemas Triclínico y romboédrico referido a la celda primitiva: Consultar literatura.

Difracción. Varios átomos por celda unidad I

- * Las condiciones anteriores (1) y (2) son necesarias para cada tipo de átomos por separado: **TAMBIÉN DEBEN CUMPLIRSE**
- * Unos átomos estarán en puntos de la red y otros no
- * Las ondas producidas por **un tipo de átomos irán con distinta fase que las de otros** y eso influye decisivamente en la amplitud total, que será la suma de las ondas producidas por cada tipo de átomos cada una con su amplitud propia y su fase.



Ejemplo: dos tipos de átomos (azules y verdes)

Consideremos las ondas difractadas por los planos (100)

AMPLITUD DE LA ONDA DIFRACTADA A_{001}

Dif de fase $\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} 2d_z \sin\theta = 2\pi \frac{d_z}{c} = 2\pi z$

Amplitud onda difractada total: $A = cte \cdot (A_1(\theta) + A_2(\theta)e^{i2\pi z})$

Difracción. Varios átomos por celda unidad II

- * Las condiciones anteriores son necesarias para cada tipo de átomo distintos
- * Unos átomos estarán en puntos de la red y otros no
- * Las ondas producidas por un tipo de átomos irán con distinta fase que las de otros

En general para N átomos en la celda unidad y una familia de planos cualquiera (hkl) :

Amplitud de la onda producida **por un tipo de átomos j** :

$$A_j(\theta) = cte \cdot \sqrt{Lp} \cdot f_j(\theta) e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

Donde:

- * $L(\theta)$ y $p(\theta)$ dependen sólo del tipo de experimento y tipo de ondas incidentes (RX, neutrones, polarizados o no, etc)
- * $f_j(\theta)$ = "factor de forma" o de "scattering" atómico que indica la capacidad de dispersión de ondas por cada tipo de átomos (se conoce bien para todos los átomos)
- * B_j (=cte para cada átomo y en cada cristal) depende del movimiento térmico (hace que el átomo parezca mayor de lo que es)
- * $fs = cte^2$ es una cte en cada experimento que depende sólo del tamaño del cristal y la intensidad de las ondas incidentes.

Amplitud e intensidad totales

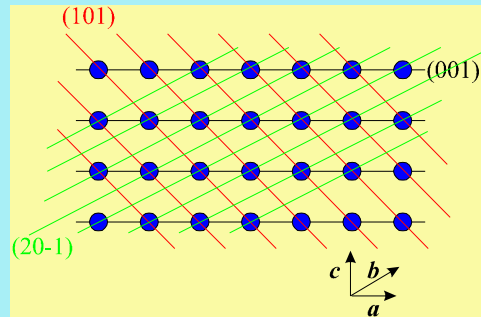
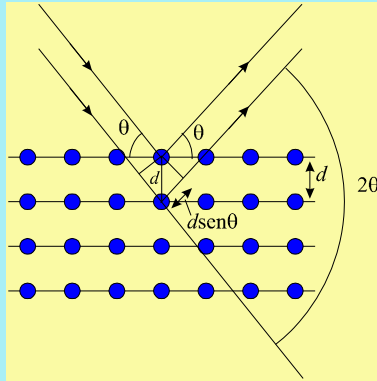
$$A_{hkl} = cte \cdot \sqrt{Lp} \cdot F_{hkl} = cte \cdot \sqrt{Lp} \cdot \sum_{j=1}^N f_j(\theta) e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$I_{hkl} = fs \cdot L(\theta)p(\theta) \left| \sum_{j=1}^N f_j(\theta) e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \right|^2 \equiv fs \cdot L(\theta)p(\theta) |F_{hkl}|^2$$

Conocido todo lo demás (es fácil) la intensidad de cada reflexión de Bragg depende fundamentalmente de la posición de los átomos en la celda unidad y un poco de los factores térmicos B_j

$F_{hkl} \equiv$ "factor de estructura de la reflexión (h,k,l) "
(nº complejo en general)

Difracción. Versión elemental: dos ideas básicas



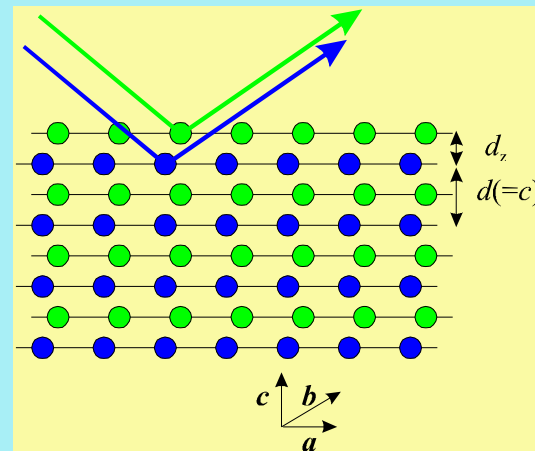
1) LEY DE BRAGG

LA DIRECCIÓN en que se propagan las ondas difractadas y la orientación del cristal necesaria para conseguirlo dependen de la PERIODICIDAD DEL CRISTAL, pero no de su contenido ni de la posición de los átomos en él

2) LA INTENSIDAD

de las ondas difractadas depende del tipo de átomos y de la POSICIÓN QUE OCUPAN en la celda, pero no de la periodicidad del cristal

Corolario: midiendo experimentalmente la intensidad de muchas reflexiones de Bragg se puede determinar la posición de los átomos dentro de la celda



Extinciones I

* Son reflexiones cuya intensidad es nula POR SIMETRÍA (hay otras cuya intensidad es despreciable por casualidad pero no se llaman extinciones)

* Se producen cuando la estructura cristalina no cambia bajo traslaciones menores que las de la celda unidad convencional

Solas (En redes centradas)

Combinadas con rotaciones o reflexiones

* Permiten averiguar el tipo de centrado y muchos elementos de simetría de la estructura cristalina

Ejemplo 1: red centrada en el cuerpo: La condición es que si hay un átomo en (x, y, z) , debe haber otro igual en $(x+1/2, y+1/2, z+1/2)$

Calculemos el factor de estructura:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}} e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} f_j(\theta) e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = \sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}/2} A_j(\theta) \left[e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + e^{i2\pi[h(x_j+1/2) + k(y_j+1/2) + l(z_j+1/2)]} \right] =$$

$$\sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}} A_j(\theta) e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \left[1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right] = \begin{cases} 0 & \text{si } h+k+l = \text{impar} \\ \sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}} e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} f_j(\theta) e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} & \text{si } h+k+l = 2n \end{cases}$$

Recordemos que la intensidad de la reflexión (hkl) es proporcional a $|F_{hkl}|^2 \Rightarrow$ en una red centrada en el cuerpo no existen reflexiones con $h+k+l$ impar

Extinciones II

Ejemplo 2: red centrada en la base A: si hay un átomo en (x, y, z) , debe haber otro igual en $(x, y+1/2, z+1/2)$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}} f_j(\theta) e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = \sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}/2} A_j(\theta) \left[e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + e^{i2\pi[hx_j + k(y_j + 1/2) + l(z_j + 1/2)]} \right] =$$

$$\sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}/2} A_j(\theta) e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \left[1 + e^{i\pi(k+l)} \right] = \begin{cases} 0 & \text{si } k+l = \text{impar} \\ 2 \sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}/2} A_j(\theta) e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} & \text{si } k+l = 2n \end{cases}$$

$\Rightarrow k+l$ debe ser par

Análogamente: red centrada en la base $B \Rightarrow h+l = \text{par}$
 red centrada en la base $C \Rightarrow h+k = \text{par}$

Red centrada en las caras: debe serlo en A, B y C

$\Rightarrow h+k = \text{par}$, $h+l = \text{par}$, $k+l = \text{par}$

$\Rightarrow h, k, l$ de la misma paridad (los tres pares o impares)

Ejemplo 4: Un elemento de simetría combinado: 2_1 paralelo al eje c: Si hay un átomo en (x, y, z) hay otro igual en $(-x, -y, z+1/2)$. Para las reflexiones de Bragg con $h = k = 0$ se tiene:

$$F_{00l} = \sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}} f_j(\theta) e^{i2\pi lz_j} = \sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}/2} A_j(\theta) \left[e^{i2\pi lz_j} + e^{i2\pi l(z_j + 1/2)} \right] = \sum_{j=1}^{N_{\text{átomos}}/2} A_j(\theta) e^{i2\pi lz_j} \left[1 + e^{i\pi l} \right] = 0 \quad \text{si } l = \text{impar} \quad (00l) \Rightarrow l=2n$$

Los grupos espaciales que tienen elementos combinados producen extinciones características \Rightarrow por simple inspección de las reflexiones que aparecen se pueden descartar muchos grupos (normalmente todos menos 2 o 3)

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA: MONOCRISTAL I

Problema: determinar la celda unidad y la posición de los átomos dentro de ella

Procedimiento experimental actual (controlado con ordenador):

- * Se coloca el cristal en un haz de rayos X
- * Se gira el cristal alrededor de un eje hasta que se produce una reflexión de Bragg que se observa en un detector (históricamente una placa fotográfica, o un contador de Geiger-Müller, hoy día es similar al de las cámaras de fotos digitales).
- * Se anota la orientación del cristal y la intensidad medida.
- * Conociendo la orientación del cristal es muy fácil saber los índices (h, k, l) de la reflexión (Se verá más adelante cómo) Además el ángulo entre ellos es 2θ que da la distancia entre planos.
- * La intensidad medida da directamente $|F_{hkl}|$ sin más que dividir por el factor geométrico Lp , bien conocido.
- * Se sigue girando el cristal hasta que aparece otra reflexión.
- * Así hasta que se tienen los datos de $|F_{hkl}|$ típicamente de 1000 a 5000 reflexiones distintas, cada una con sus h, k, l (se dice "indexadas").
- * Se determina el grupo espacial (o queda la incertidumbre entre 2 ó 3, que se van probando uno a uno) por las extinciones que ocurren y por la simetría observada de las $|F_{hkl}|$. Por ejemplo si es tetragonal además de que $a = b$ debe ser $|F_{hkl}| = |F_{khl}|$ (salvo un pequeño error experimental) para todos los miles de reflexiones observadas.
- * El conocimiento del volumen de la celda unidad junto con la fórmula química del compuesto y la densidad da directamente el número de fórmulas químicas por celda Z .

Esto es rutinario, pero falta averiguar la posición de los átomos en la celda, QUE ES LO MÁS DIFÍCIL

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA: MONOCRISTAL II

Problema: Conociendo $|F_{hkl}|$ (para cada triplete hkl), la celda, la fórmula química y Z determinar la posición de los átomos.

Recordemos la fórmula clave:

$$fs \left| \sum_{j=1}^N f_j(\theta) e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \right| = |F_{hkl}|$$

Donde para cada triplete de enteros h, k, l conocemos: λ , $N, f_j(\theta)$ (y θ por la ley de Bragg) para cada tipo de átomo (está medido y figura en la tablas de cristalografía) y $|F_{hkl}|$ (es lo que hemos medido).

Se trata de determinar el factor de escala fs , las coordenadas x_j, y_j, z_j y el factor térmico B_j para cada átomo.

Por ejemplo si hay 50 átomos por celda, son 201 variables a determinar a partir de unas 2000 intensidades observadas.

El problema es muy difícil (debido a que muy pequeñas variaciones en las coordenadas producen cambios enormes en los F_{hkl}) y requeriría métodos especiales, pero hoy día, mediante métodos estadísticos y con los ordenadores actuales es casi rutinario. Hace 50 años un cristalógrafo avezado necesitaba un año para resolverlo.

Sin embargo:

* **Es facilísimo saber si una estructura imaginada (es decir: proponer unos valores de coordenadas) es la correcta o no:** basta sustituir en la formula y ajustar las B_j (incluso se puede poner $B_j = 0$ en una primera aproximación) y fs por mínimos cuadrados. La diferencia debe ser en promedio de un 5% o poco más.

* Es facilísimo resolver estructuras muy simples y muy simétricas (por ejemplo la del NaCl) por ensayo y error.

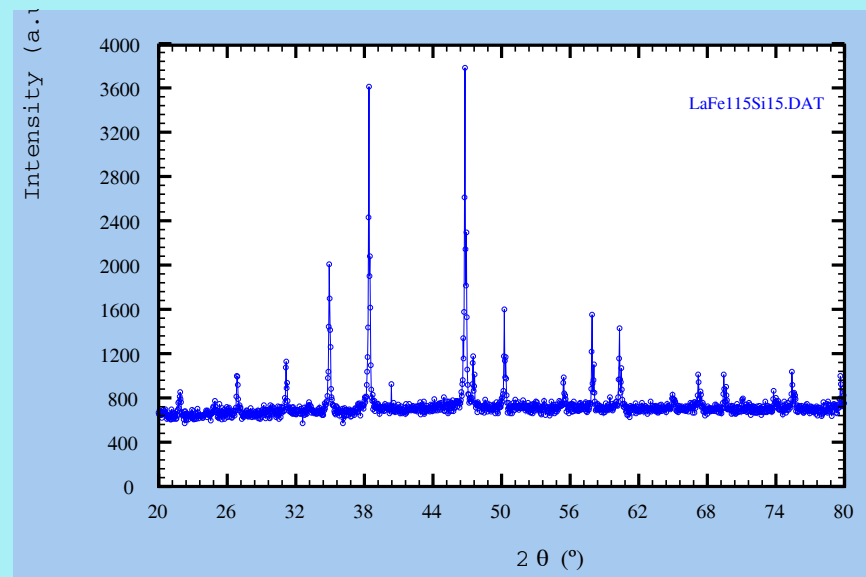
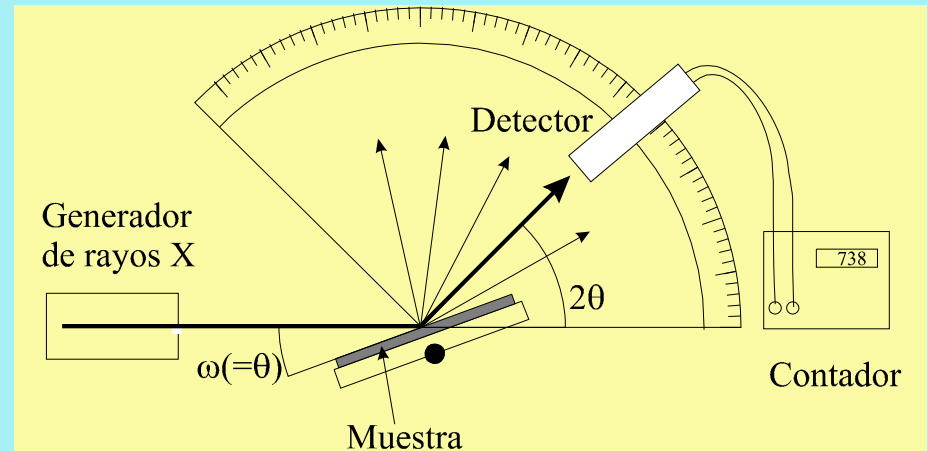
Difracción por polvo I: millones de cristalitos orientados al azar

Siempre hay algunos orientados adecuadamente para producir cualquier reflexión de Bragg: Si se coloca un detector formando un ángulo 2θ con el rayo incidente, se observa intensidad difractada si se cumple la Ley de Bragg para alguna d_{hkl} (no hay que orientar el polvo)

Experimento (de Bragg-Brentano):

- 1) Se pone el detector en una posición.
- 2) Se cuenta el número de impulsos recibidos (fotones, neutrones) en un tiempo dado.
- 3) Se pasa a otra posición aumentando 2θ en una cantidad (del orden de 0.1° o menos)
- 4) El difractograma es el número de cuentas detectadas para cada ángulo 2θ .

Resultado: sobre un background (debido a efectos de dispersión incoherente) aparecen picos en los ángulos 2θ que cumplen la condición de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$, para alguna familia de planos hkl .



Difracción por polvo II

Posición de las reflexiones de Bragg:

$$\text{sen } \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

dando valores enteros a h, k, l . d_{hkl} está dado para cada sistema cristalino en función de los parámetros de celda $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.

Intensidad de las reflexiones (para el experimento de más usual, descrito antes)

$$I_{hkl} = fs \frac{m}{\text{sen}^2 \theta \cos \theta} |F_{hkl}|^2 = fs \frac{m}{\text{sen}^2 \theta \cos \theta} \left| \sum_{j=1}^N e^{-B_j \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}} f_j(\theta) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right|^2$$

Donde todo es igual que en monocristal (Se ha incluido explícitamente $L\rho$ para este experimento) excepto el factor nuevo m :

$m = \text{multiplicidad}$ = número de reflexiones equivalentes, pues tienen el mismo ángulo de Bragg

Se da sólo una de ellas representando a todas las equivalentes por simetría.

Ejemplo: en un compuesto tetragonal (salvo grupos espaciales muy extraños) las reflexiones $(1,2,3)$, $(\pm 1, \pm 2, \pm 3)$ y $(\pm 2, \pm 1, \pm 3)$ son todas equivalentes. ($m = 16$)

En cambio la $(1,1,0)$ es equivalente a (-110) $(1-10)$ y $(-1-10) \Rightarrow m=4$

Difracción por polvo II

Se emplea

A) Para identificar una muestra entre otras de estructura conocida. O para determinar los compuestos que hay en una mezcla sólida: Trabajo de rutina para todo científico. Es lo más frecuente

B) Para determinar la estructura cristalina de un compuesto nuevo del que no es posible conseguir un monocristal: Mucho más difícil aún que con monocristal, para cristalógrafos especialistas.

LA IDENTIFICACIÓN se puede hacer (de más simple a más complicado):

A1) Simplemente comparando el difractograma observado de nuestra muestra con los de compuestos conocidos (si los tenemos), hasta que todos los picos observados se puedan asignar a alguno (si es una mezcla a varios). Hay bases de datos con difractogramas observados de muchos compuestos.

A2) Por la posición de los picos de Bragg. Tomando los parámetros de celda del compuesto conocido y dando valores a hkl se obtienen las d_{hkl} y se calculan los ángulos 2θ para los que pueden salir picos.

Si todos los picos observados corresponden a algún ángulo calculado nuestro compuesto tiene los mismos parámetros de celda que el compuesto conocido y pertenece al mismo sistema cristalino, pero no asegura que sea el mismo compuesto.

A3) Calculando además la intensidad de las reflexiones de Bragg y comprobando que corresponden a las observadas salvo por un factor de escala. Eso asegura que nuestra muestra tiene la misma estructura cristalina que el compuesto conocido y está formada por átomos con el mismo factor de forma. No es 100 por 100 seguro que sea el mismo compuesto pero casi seguro (por ejemplo Fe_2O_3 y Cr_2O_3 casi no se distinguen en difracción de rayos X, pero sí de neutrones)

Difracción por polvo III: un poco sobre resolución de estructuras

Dificultades de la resolución a partir de difractogramas en polvo

- * Se necesitan fuentes de rayos X (o de otro tipo de ondas) muy potentes
- * Todos los cristalitos contribuyen al background pero muy pocos a las reflexiones de Bragg
- * Salen frecuentemente picos no equivalentes solapados total o parcialmente \Rightarrow no se conoce la intensidad individual de cada uno sino sólo la suma de ellas
- * Para disminuir el solapamiento hay que emplear λ muy grande.
 λ típica para monocristal: 0.71 Å (Mo $K\alpha$), para polvo: 1.5 Å (Cu $K\alpha$)
 \Rightarrow Se observan muy pocas reflexiones (< 100)
- * Las reflexiones equivalentes no se pueden observar por separado: la simetría hay que imaginársela suponiendo que corresponde a los parámetros de celda.
- * Orientación preferencial: La orientación de los cristalitos no siempre es al azar.
- * No funcionan los métodos basados en síntesis de Fourier, que se verán luego.

Hasta hace 25 años no se resolvían con polvo más que estructuras muy simples.

Hoy día con mejores equipos experimentales y programas de ordenador se resuelven muchas estructuras de compuestos para los que no se ha conseguido un monocristal.

Indexación I

Se trata de averiguar los índices (h,k,l) de cada reflexión observada y los parámetros de celda

MUY FÁCIL SI PERTENECE AL SISTEMA CÚBICO

1) Anotar la posición de todas las reflexiones observadas $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots, \theta_n$.

2) Obtener las d^2 observadas para todas las reflexiones

$$\frac{1}{d_n^2} = \frac{2 \sin^2 \theta_n}{\lambda^2}$$

3) Si es cúbico se deben acomodar a la fórmula: $\frac{1}{d_n^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

No conocemos los índices de cada una ni a pero si dividimos entre la d_1 debe ocurrir una de 3 opciones:

4a) Cúbico simple (red primitiva) $d_1 = a$ por lo que

si calculamos los cocientes deben salir números enteros, excepto 7, 15 etc $\left(\frac{d_1}{d_n}\right)^2 = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{1}$

4b) Cúbico centrado en el cuerpo: debe ser $h+k+l = \text{par}$ luego la primera que se observa es la (110)

Y los cocientes son números enteros, incluido el 7 (ocurre con la 123) $\frac{1}{d_1} = \frac{1+1}{a^2}; \left(\frac{d_1}{d_n}\right)^2 = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{2}$

4c) Cúbica centrada en las caras. La primera que se observa es la (111) y los cocientes son múltiplos de 1/3

$$\frac{1}{d_1} = \frac{1+1+1}{a^2}; \left(\frac{d_1}{d_n}\right)^2 = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{3}$$

5) Puede haber casos en que la primera reflexión sea muy débil y no se observe. Por ejemplo en el caso cúbico simple la primera sería (110) pero luego saldrían todos los valores de h,k, l (no sólo con la suma par). Los cocientes serían números enteros y semienteros.

6) Una vez se tienen todas las reflexiones indexadas se obtiene a por mínimos cuadrados

Si no se cumple alguna de estas reglas NO ES CÚBICO

Indexación II

SI NO ES CÚBICO:

- * A mano es difícil. Con programa de ordenador es muy simple
- * PRUEBA Y ERROR con programa de ordenador (ejs de programas gratuitos: TREOR, DICVOL; etc):

Una vez obtenidas las d 's para las reflexiones que se observan:

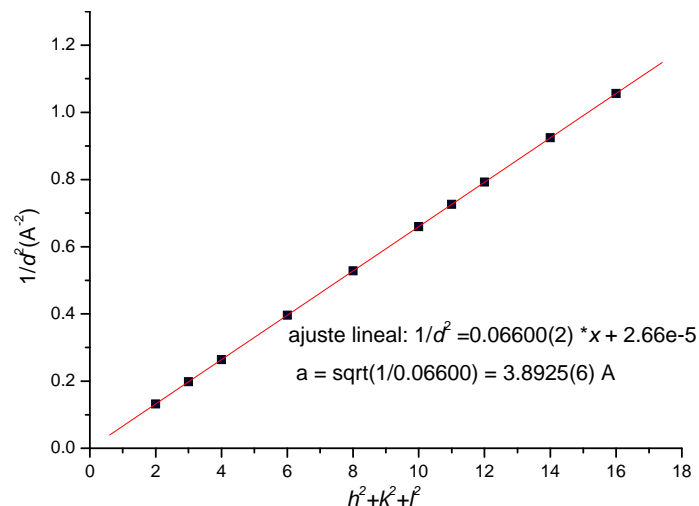
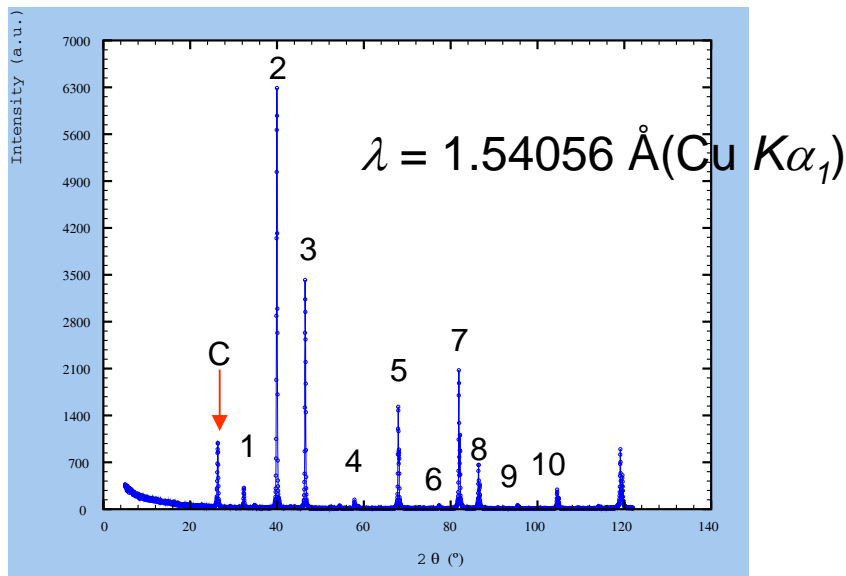
- 1) Suponemos que es tetragonal
- 2) Suponemos que las dos primeras reflexiones que se observan son la (100) y la (001)
- 3) Deducimos a y b resolviendo el sistema de dos ecuaciones (con $hkl = 100$ y con $hkl = 001$)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2}}$$

- 4) Obtenidos a y b con esas dos reflexiones damos valores a hkl y obtenemos las demás d_{hkl}
- 5a) Comparamos con las observadas. Si coinciden dentro de un error experimental (del orden de 0.001 Å) los índices son correctos y a, b aproximadamente también. Se ajustan a y b por mínimos cuadrados usando todas las reflexiones observadas con los índices ya conocidos.
- 5b) Si no coinciden se supone que 100 y la 001 son la primera y la tercera. Se repite hasta 5a). Si tampoco, se prueba con las 100 y 101, luego 110 y 101 y así sucesivamente hasta unos índices máximos (por ejemplo $h, k, l < 3$), tras lo cual se descarta tetragonal.
- 6) Se prueba con hexagonal, ortorrómbico (tomando 3 reflexiones de partida para deducir a, b y c), monoclinico (con 4 reflexiones), y finalmente triclinico, con 6 reflexiones de partida.

Frecuentemente salen varias soluciones con pequeño margen de error. Se necesita intuición física para elegir la correcta. Si no se sabe se toma la más simple (más simétrica y con menores a, b y c) mientras no haya razones para rechazarla.

Indexación, ejemplo muy sencillo: Mn_3GaC



n	2θ	$d(\text{\AA})$	$(d_1/d)^2$	aprox	$h^2+k^2+l^2$	hkl	a
1	32.52	2.75103	1	1	1	100	no obs
2	40.13	2.24515	1.50141	3/2	2	110	3.89055
3	46.61	1.94699	1.99647	2	3	111	3.88872
					4	200	3.89398
					5	210	no obs
4	57.98	1.58933	2.99614	3	6	211	3.89305
5	68.06	1.37642	3.99476	4	8	220	3.8931
					9	221+300	no obs
6	77.48	1.2309	4.99513	5	10	310	3.89244
7	82.04	1.17363	5.4945	11/2	11	311	3.89249
8	86.57	1.12347	5.99612	6	12	222	3.8918
					13	320	no obs
9	95.56	1.04012	6.99561	7	14	321	3.89176
10	104.66	0.97314	7.99177	8	16	400	3.89255

Cúbico simple:
 $a = 3.8925(2) \text{ \AA}$

Solución de la estructura: ejemplo Mn₃GaC

$$V_{\text{celda}} = a^3 = 58.977 \text{ \AA}^3, V_{\text{fórmula}}: 40.14 \text{ \AA}^3 \Rightarrow Z=1 \text{ (f. empaquet} = 0.68)$$

Hay 1 C, 1 Ga y 3 Mn. Por simetría cúbica el C y el Ga pueden estar en (0,0,0) o en (1/2,1/2,1/2). El Mn puede estar en (1/2, 0,0) o en (1/2,1/2,0) y equivalentes.

Tomamos el C como origen (Ga estará en (1/2 1/2 1/2)). Sólo hay dos opciones:

A) Mn en (1/2,0,0), (0,1/2,0) y (0,0,1/2) o bien B) Mn en (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) y (0 1/2 1/2)

Simplifiquemos para probar: $B_j=0$ y $f_j(\theta)=$ número atómico = cte. Las dos opciones son:

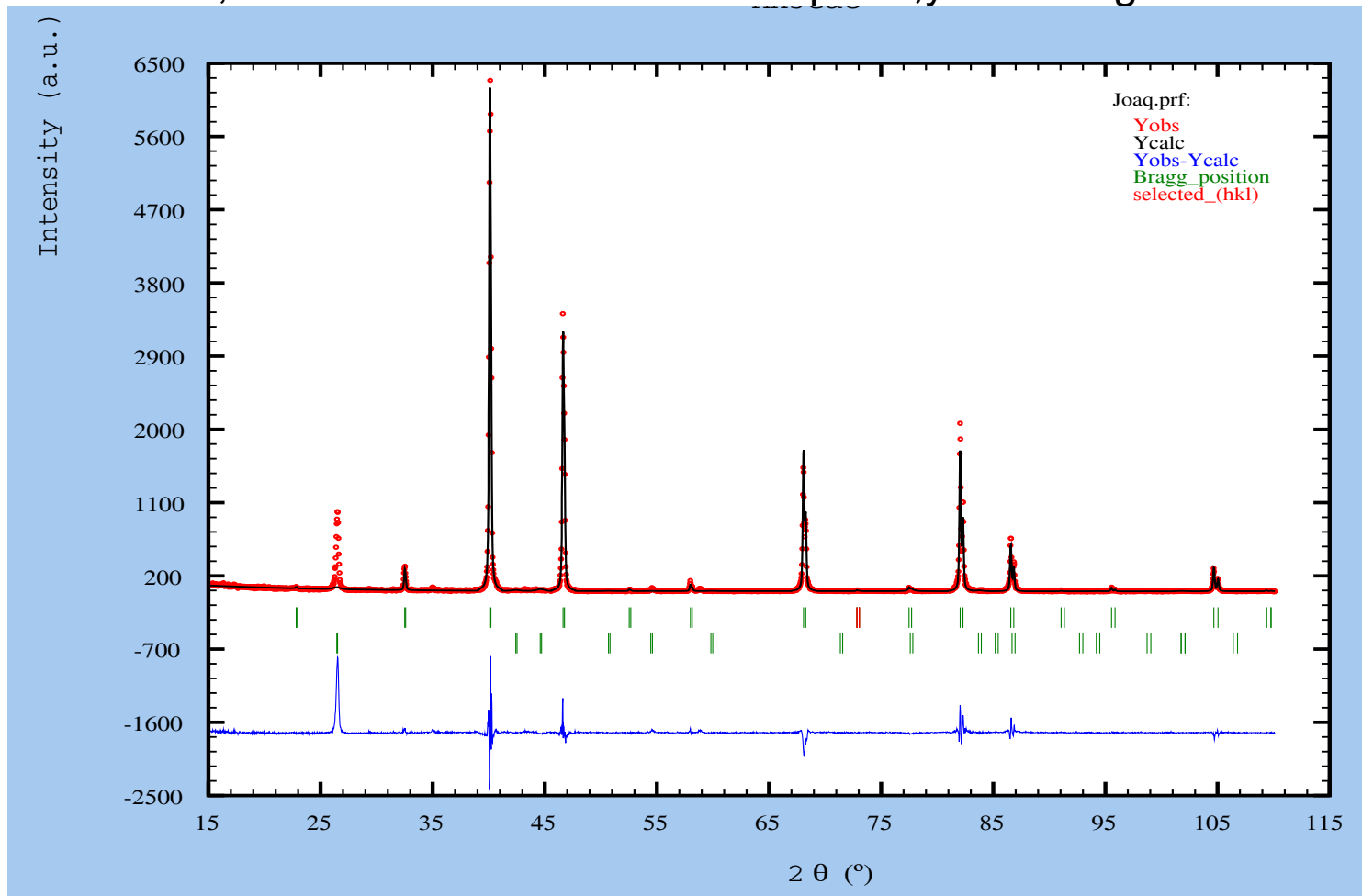
$$A) F_{hkl} = 12+31 \cdot e^{i\pi(h+k+l)} + 25 \cdot (e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}) = 12+31 \cos \pi(h+k+l) + 25(\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l)$$

$$B) F_{hkl} = 12+31 \cdot e^{i\pi(h+k+l)} + 25 \cdot (e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)}) = 12+31 \cdot \cos \pi(h+k+l) + 25 \cdot [(\cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+l))]$$

n	2θ(°)	hkl	m	Fhkl(A)	lhkl(A)	lobs	Fhkl(B)	lhkl(B)
--	22.83	100	8	6	7.5	0	-44	403.4
1	32.52	110	12	18	51.7	44.1	18	51.7
2	40.13	111	8	-94	639.3	998.1	56	226.9
3	46.61	200	6	118	581.2	562.6	118	581.2
--	52.53	210	24	6	4.9	0	-44	264.6
4	57.98	211	24	18	37.8	21.6	18	37.8
5	68.06	220	12	118	643.8	301.7	118	643.8
--	72.84	221	24	6	3.0	0	-44	163.8
--	72.84	300	6	6	0.8	0	-44	41.0
6	77.48	310	24	18	25.5	4.6	18	25.5
7	82.04	311	24	-94	652.5	371.1	56	231.6
8	86.57	222	8	118	325.5	69.4	118	325.5
--	91.05	320	24	6	2.4	0	-44	130.3
9	95.56	321	48	18	42.2	8.3	18	42.2
10	104.66	400	6	118	218.2	56.2	118	218.2

Solución final

Calculamos el difractograma poniendo los valores de $f_j(\theta)$ correctos (ITC), un factor de escala y factores térmicos ajustados por mínimos cuadrados, una anchura adecuada a los picos, y un background añadido



Difracción por polvo: Un caso más típico y no tan simple

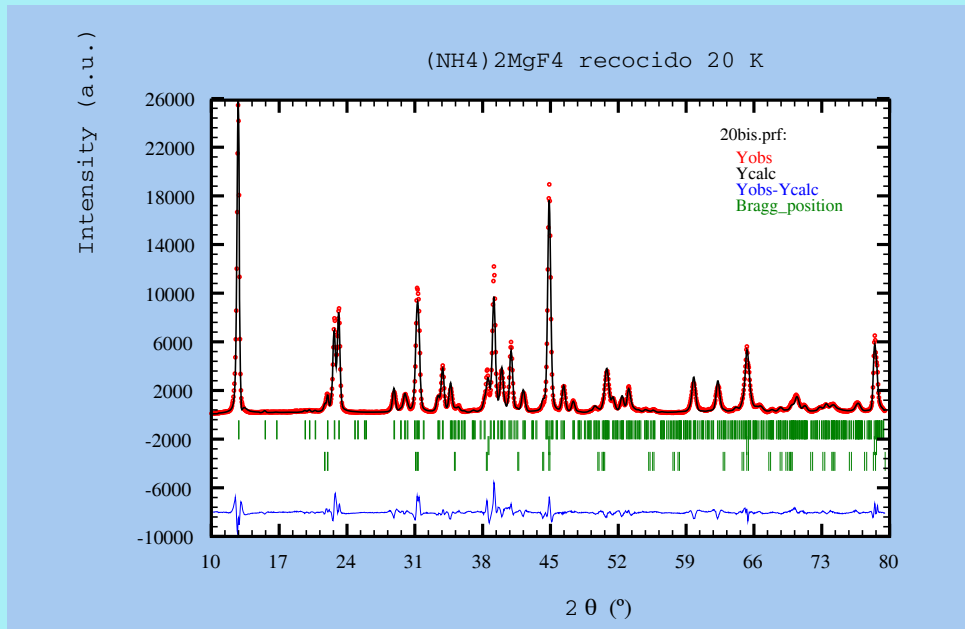


Table 3. Refined fractional atomic positions, thermal parameters B and unit-cell parameters ((NH₄)₂MgF₄, 20 K; space group, $P2_1/c$; $Z = 4$; $a = 5.7039(7)$ Å; $b = 5.7298(8)$ Å; $c = 13.821(2)$ Å; $\beta = 86.995(7)^\circ$; Bragg reliability factor $R_B = 5.58\%$; Rietveld unweighted factor $R_P = 10.4\%$; Rietveld weighted factor $R_{wp} = 13.6\%$). The standard error in parentheses refers to the least significant digit. H atoms are constrained to form regular tetrahedra centred in N. The standard deviation of orientation is 5° . All atoms of the same kind have a unique thermal parameter.

Atom	Position	x	y	z	B (Å ²)
N(1)	4e	0.4962(39)	0.0144(84)	0.1561(12)	0.5(3)
N(2)	4e	-0.0289(37)	0.4836(81)	0.1598(11)	0.5(3)
Mg(1)	2a	0	0	0	1.2(1)
Mg(2)	2d	1/2	1/2	0	1.2(1)
F(1)	4e	-0.0053(30)	0.0173(62)	0.1487(9)	0.9(1)
F(2)	4e	0.4913(31)	0.4806(61)	0.1381(9)	0.9(1)
F(3)	4e	0.7795(17)	0.2580(28)	-0.0029(9)	0.9(1)
F(4)	4e	0.2523(18)	0.2270(24)	-0.0116(9)	0.9(1)
H(1)	4e	0.3422	-0.0681	0.1314	0.5(3)
H(2)	4e	0.4987	0.1850	0.1314	0.5(3)
H(3)	4e	0.4814	0.0140	0.2301	0.5(3)
H(4)	4e	0.6645	-0.0764	0.1314	0.5(3)
H(5)	4e	-0.0381	0.5057	0.2333	0.5(3)
H(6)	4e	-0.1846	0.5401	0.1332	0.5(3)
H(7)	4e	-0.0032	0.3085	0.1435	0.5(3)
H(8)	4e	0.1090	0.5802	0.1292	0.5(3)

(NH₄)₂MgF₄ monoclinico + NH₄MgF₃ + portamuestras (Al)

G. Subías, E. Palacios, J. Blasco y J. García-Ruiz,
 J. Phys. Cond. Matter 8, 8971-82 (1996)