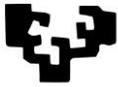


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Fisikako Gradua / Grado en Física

Simulación del diagrama de difracción de un cristal polidominio

Egilea/Autor:

Iñaki Urzainqui

Zuzendaria/Director/a:

Gotzon Madariaga

"Matter is usually classified into three states: gaseous, liquid, and solid. (...) As a consequence of our increased understanding of the structure of matter, it has become more convenient to classify matter into the three states: gaseous, liquid, and crystalline."

*Carmelo Giacovazzo, **Fundamentals of Crystallography***

"Light brings us the news of the Universe"

*Sir William Henry Bragg, **The Universe of Light***

Índice general

1. Introducción y objetivos	4
2. Desarrollo	5
2.1. Fundamento teórico	5
2.1.1. Red directa y red recíproca	5
2.1.2. Elementos de simetría en los cristales	8
2.1.3. Índices de Miller	11
2.1.4. Fundamentos de difracción	12
2.1.5. Twins	16
2.2. <i>TwinPlot</i> : El programa	18
2.2.1. TwinPlot: Input Window	18
2.2.2. TwinPlot: Output Window	21
2.3. Aplicaciones de <i>TwinPlot</i> a casos reales	23
2.3.1. $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$	23
2.3.2. $\text{FeC}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_6$	27
3. Conclusiones	31

Capítulo 1

Introducción y objetivos

La estructura microscópica de una gran cantidad de materiales sólidos es cristalina. Es decir, sus moléculas, o grupos de moléculas, están ordenadas de forma regular en un espacio tridimensional que se extiende a lo largo de distancias correspondientes a miles de dimensiones moleculares. Desde el punto de vista académico, los materiales cristalinos (o, simplemente, *cristales*) son distribuciones periódicas e infinitas de átomos. Es de esta periodicidad microscópica de la que se vale la Física del Estado Sólido y en particular, la Cristalografía, para simplificar el estudio de los materiales cristalinos.

No obstante, ciertos materiales presentan una forma más compleja: están formados por dos o más cristales (*dominios*) de la misma especie que se juntan con una orientación relativa determinada. A estos cristales, objeto central del presente estudio, se les da el nombre de *twins*.

Actualmente, los métodos más comunes para el análisis de estructuras cristalinas se basan en fenómenos de difracción causados por la interacción de la materia con un cierto tipo de haz, ya sea de rayos-X, de electrones o de neutrones. El diagrama de difracción revela, al menos en parte, la simetría del cristal y ayuda a clasificarlo debidamente.

Por lo general, el diagrama de difracción de un solo cristal no suele ser difícil de interpretar. El problema llega cuando se quieren analizar los mencionados twins. En ese caso, dado que poseen más de un dominio, el diagrama de difracción que se observa es el resultado de la superposición de los diagramas individuales de cada uno de los cristales que conforman la muestra. Incluso conociendo el número de los dominios y su orientación relativa, entender el diagrama puede ser una tarea complicada.

El objetivo del trabajo que aquí se describe ha sido el de programar, utilizando el lenguaje *Mathematica*, una herramienta gráfica que sea de utilidad a la hora de interpretar los diagramas de difracción de los cristales polidominio.

Capítulo 2

Desarrollo

El contenido de la presente memoria consta de tres partes bien diferenciadas: *Fundamento teórico*, *TwinPlot: El programa* y *Aplicaciones de TwinPlot a casos reales*. En la primera se dan las nociones básicas de Cristalografía sobre las que descansa el resto del trabajo. En el siguiente apartado se describen los pormenores del programa computacional escrito, dando una idea general de su funcionamiento. Por último, en el tercer bloque se dan ejemplos de aplicaciones del programa a casos reales, que sirven bien para aclarar su funcionamiento, bien para mostrar de forma práctica su utilidad.

2.1. Fundamento teórico

En este apartado se detallan las nociones teóricas en las que se basa todo el trabajo realizado. Se resumirán los conceptos más importantes que tengan relación con el programa y que sean imprescindibles para su correcta comprensión. Los temas van desde la descripción analítica de los materiales cristalinos, con conceptos sobre las *redes directa y recíproca*, los *elementos de simetría en los cristales* y los *índices de Miller*, hasta los *fundamentos de la difracción*, pasando por la naturaleza de los *twins*.

2.1.1. Red directa y red recíproca

A la hora de estudiar la estructura periódica de los cristales, es más conveniente considerar la geometría de la repetición que las propiedades del motivo que se repite. Si el motivo se repite periódicamente en unos intervalos a , b y c , a lo largo de tres direcciones no coplanarias, la descripción geométrica se reduce a una repetición periódica de puntos a lo largo de estas mismas direcciones. A esta colección de puntos se le da el nombre de *red directa*.

Las Figuras 2.1a, 2.1b y 2.1c muestran un ejemplo de red bidimensional. Esta red, tal y como se ve en la imagen 2.1a, está generada por los vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} . Estos vectores definen un

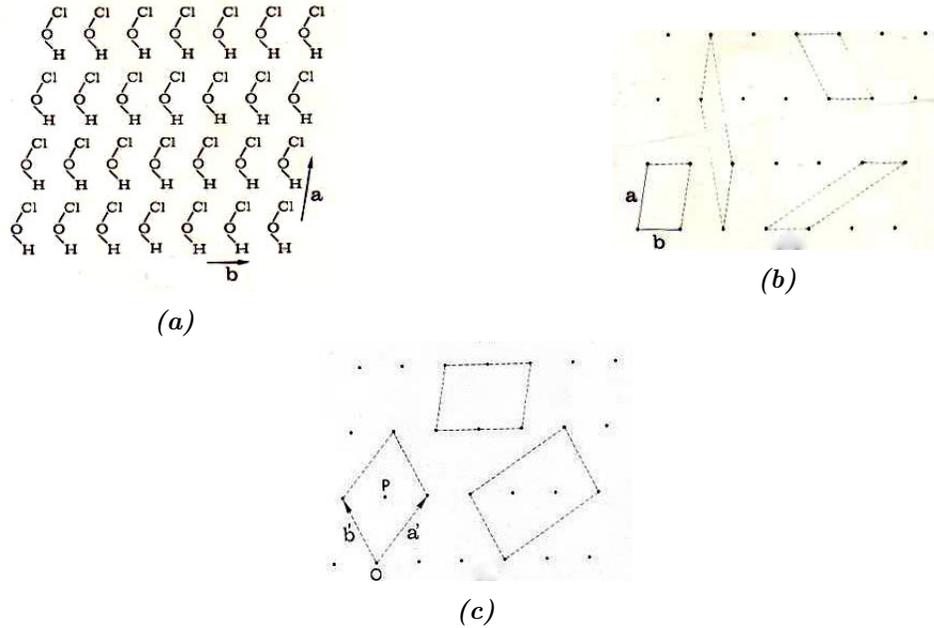


Fig. 2.1: (a) Repetición de un motivo gráfico como ejemplo de un cristal bidimensional. (b) Red correspondiente al cristal, señalando diversas elecciones de red primitiva. (c) Red correspondiente al cristal con algunos ejemplos de celdas múltiples o centradas.

paralelogramo llamado *celda unidad*: son los vectores de la base de la celda. La elección de los vectores no es única, tal y como se muestra en las Figuras 2.1b y 2.1c. Las celdas que se muestran en la Figura 2.1b son *primitivas*, ya que sólo contienen un punto de red (los puntos de las esquinas contribuyen cada uno con $1/4$, ya que cada punto es compartido por cuatro celdas). Sin embargo, las celdas de la Figura 2.1c contienen más de un punto de red, por lo que se les da el nombre de celdas *múltiples* o celdas *centradas*. Otro ejemplo de redes y sus vectores básicos se puede ver en la Figura 2.3.

Cualquiera que sea el tipo de celda escogida, el cristal se podrá representar como un empaquetamiento de celdas unidad, quedando cada una de ellas caracterizada por el vector de la llamada *red de traslaciones*, R_n :

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} \quad (2.1)$$

En tres dimensiones, en cambio, tres vectores serán necesarios, que en lo sucesivo rotularemos por \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} . Estos tres vectores definen ahora un paralelepípedo que, en analogía con el caso bidimensional, llamaremos celda unidad, siendo aplicables las mismas definiciones de celda primitiva y celda centrada. El vector de la red de traslaciones se escribirá ahora del siguiente modo:

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (2.2)$$

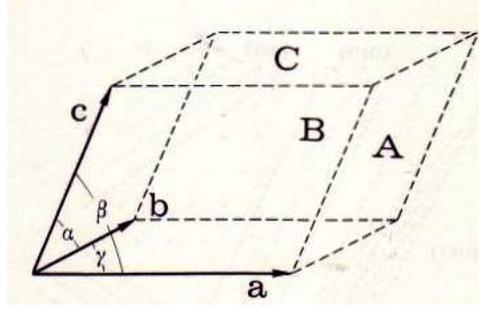


Fig. 2.2: Celda unidad tridimensional y notación de los vectores y ángulos.

La Figura 2.2 muestra una celda unidad en tres dimensiones. La notación de los ángulos entre los vectores de la celda se mantendrá a lo largo del trabajo.

Hay otra red que es muy útil en cálculos analíticos, la *red recíproca*, definida por los vectores básicos \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* , tales que:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \quad (2.3)$$

Donde V es el volumen encerrado por los vectores de la red directa, es decir, el volumen de la celda unidad:

$$V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} \quad (2.4)$$

Ambas redes se relacionan mediante una matriz llamada *tensor métrico*. Sus elementos definen los módulos de \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} y los ángulos entre ellos.

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Y relaciona las redes directa y recíproca del siguiente modo:

$$\begin{pmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{pmatrix} = \mathbf{G} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

donde los puntos señalados con un asterisco (*) corresponden a la red recíproca.

Análogamente, se puede definir el tensor métrico recíproco:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{G}^* \begin{pmatrix} x^* \\ y^* \\ z^* \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

2.1.2. Elementos de simetría en los cristales

El concepto de simetría está íntimamente relacionado con varias áreas de la Física. En mecánica cuántica se habla de las simetrías C, P y T (carga, paridad y tiempo), en relatividad especial son útiles las traslaciones espacio-temporales, o las transformaciones de Poincaré, sin olvidarnos de las transformaciones de invariancia *gauge*, presentes en campos aparentemente tan apartados como en el electromagnetismo y en el flamante mecanismo de Higgs. Las simetrías se dividen en dos grandes grupos, dependiendo de si las funciones que dejan invariantes son continuas o discretas. Por ejemplo, las simetrías espacio-temporales pertenecen a la primera clase, mientras que las CPT son ejemplos del segundo grupo. En el caso que nos ocupa, considerando el cristal como un conjunto ordenado y periódico de átomos o moléculas, las simetrías que surgen son simetrías discretas. Como veremos a continuación, éstas se pueden representar por matrices 3x3 en el espacio tridimensional.

Simetría e invariancia son nociones estrechamente unidas: una simetría es una invariancia bajo ciertas transformaciones. Matemáticamente, son de interés las llamadas transformaciones *isométricas*, que relacionan objetos *congruentes*.

Se dice que dos objetos geométricos son congruentes si:

- A cada punto de un objeto le corresponde un punto del otro objeto.
- La distancia entre dos puntos de un objeto es igual a la distancia entre los dos puntos correspondientes en el otro objeto.

En consecuencia, el valor absoluto de los ángulos de ambos objetos geométricos serán iguales también. La congruencia puede ser *directa* o *inversa*, dependiendo de si los ángulos correspondientes tienen el mismo signo o el contrario, respectivamente. Los determinantes de las matrices que representan congruencias directas cumplen que $\det(M_{directa}) = +1$, y el nombre que recibe la operación de simetría asociada es *transformación propia*. En cambio, si se trata de una congruencia inversa, el determinante es $\det(M_{inversa}) = -1$ y la transformación se dice que es *impropia*.

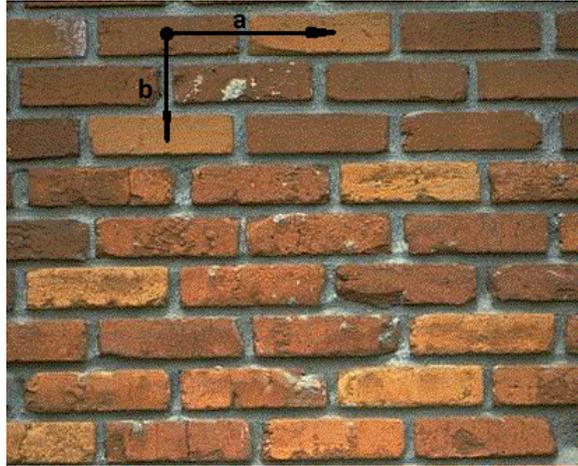


Fig. 2.3: Una pared de ladrillos tiene una simetría de traslación. Suponiendo que todos los ladrillos son iguales, la pared mantendrá su forma si se desplaza todo el conjunto una distancia igual a una combinación lineal con coeficientes enteros de los vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} .

En el caso que nos ocupa, los "puntos del objeto geométrico" serán los átomos o moléculas del cristal. Y lo que buscamos son aquellas transformaciones que dejen invariante la estructura cristalina, es decir, que hagan coincidir átomos equivalentes del cristal.

Esas transformaciones que llevan a un objeto a coincidir con el otro serán las transformaciones que utilicemos para describir las simetrías de los cristales. Las enumeramos a continuación:

TRANSFORMACIONES PROPIAS ($\det(M) = +1$)

1. **Traslación:** Desplazamiento de todos los puntos del objeto una misma cantidad en la misma dirección. Es la consecuencia directa de que un cristal se pueda describir por un empaquetamiento periódico de celdas unidad, y por eso se dice que es la simetría característica de los cristales. La Figura 2.3 da un ejemplo de este tipo de simetría. Si, como en esa figura tomamos los vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} , entonces el punto trasladado P' , de coordenadas $P'(x', y', z')$, y el punto antes de la traslación, $P(x, y, z)$, están relacionados del siguiente modo:

$$P'(x', y', z') = P(x, y, z) + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} \quad (2.8)$$

Esta ecuación es equivalente a la ecuación (2.1) descrita en la sección anterior.

2. **Rotación** alrededor de un eje: Se caracterizan por dejar invariantes todos los puntos del eje de rotación. Por ejemplo,

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

representa un giro de ángulo θ alrededor del eje z . Cuando hablamos de cristales, solo hay cinco ángulos posibles: $\theta = 360^\circ$ (la identidad), 180° , 120° , 90° , 60° .

3. **Rototraslación** o eje helicoidal: Composición de una rotación alrededor de un eje más una traslación no primitiva (es decir, no perteneciente a la red de traslaciones) en la dirección axial.

TRANSFORMACIONES IMPROPIAS ($\det(M) = -1$)

1. **Inversión con respecto a un punto:**

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

2. **Reflexión:** Operación de simetría con respecto a un plano. Tenemos un ejemplo de este tipo de transformaciones de simetría en la vida cotidiana: los espejos. La Figura 2.4 muestra una simetría de este tipo. La representación matricial de, pongamos, un plano de reflexión perpendicular al eje \mathbf{a} es la siguiente:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

3. **Rotoreflexión y rotoinversión:** Ambas operaciones de simetría son equivalentes. La primera es la composición de una rotación alrededor de un eje y una reflexión con respecto al plano perpendicular al eje. Y la segunda se trata de la composición de una rotación alrededor de un eje con una inversión respecto de un punto del eje. Por poner un ejemplo de su equivalencia, una rotación de 180° alrededor de un eje seguida de la inversión con respecto a un punto del eje es equivalente a una reflexión por un plano perpendicular al eje y que pasa por el centro de inversión.
4. **Plano de deslizamiento:** Composición de una reflexión por un plano y una traslación no primitiva paralela al plano.



Fig. 2.4: Este paisaje posee simetría de reflexión. El plano respecto del cual se realiza la reflexión es la superficie del agua.

Todas estas operaciones de simetría tienen unas cuantas propiedades dignas de mención:

- Tienen una representación sencilla en la base de la red de traslaciones. En una base arbitraria, en cambio, a pesar de que seguirán pudiéndose representar por matrices de dimensión 3×3 , los coeficientes de las mismas serán más complicados de interpretar.
- El conjunto de operadores de simetría que lleva a coincidir una estructura cristalina consigo misma tiene estructura de grupo y recibe el nombre de *grupo espacial* del cristal. En total, existen 230 grupos espaciales. La determinación de a cuál de ellos pertenece un cristal dado caracteriza completamente sus propiedades.
- El tensor métrico, definido en la *sección 2.1.1*, queda, por construcción, invariante ante los elementos de transformaciones propias e impropias del grupo espacial del cristal.

2.1.3. Índices de Miller

Escribamos la ecuación general de un plano en tres dimensiones:

$$h'x + k'y + \ell'z = m' \quad (2.12)$$

Donde las coordenadas x, y, z se refieren a los ejes cristalográficos **a**, **b** y **c**. Imponiendo la condición de que h', k', ℓ' y m' sean números racionales, siempre podemos escoger unos dados

h, k, ℓ , que siendo enteros y primos entre sí, describan el mismo plano:

$$hx + ky + lz = m \quad (2.13)$$

Variando el valor de m logramos una familia de planos paralelos. Cada uno de ellos corta los ejes \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} por los puntos $(m/h, m/k, m/\ell)$. Por tanto, cuando m tome un valor que sea múltiplo común de los (h, k, ℓ) , el plano obtenido cortará los ejes por puntos de la red. Y si restringimos m a este tipo de valores, logramos una familia de planos paralelos y equiespaciados entre sí que cortan a los ejes cristalográficos por puntos de la red, lo que se llaman *planos de red*. Para caracterizar estos planos basta con conocer los números (h, k, ℓ) , que reciben el nombre de *índices de Miller*.

Existe una manera alternativa de definir estos índices que resulta atractiva porque aúna los conceptos de red directa y red recíproca. *Los índices de Miller de un plano cristalográfico son las coordenadas del menor vector de la red recíproca normal a ese plano*[1]. Por lo tanto, un plano con índices de Miller (h, k, ℓ) es normal al vector de la red recíproca $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}^*$.

2.1.4. Fundamentos de difracción

El análisis de las estructuras cristalinas se basa en fenómenos de difracción causados por la interacción del material con rayos X, electrones o neutrones. El hecho de que los átomos del cristal tengan una distribución periódica hace, como veremos a continuación, que los diagramas de difracción sean discretos y más fáciles de analizar.

Condiciones de Laue

Como ya se mostró en la *sección 2.1.1*, un cristal se puede considerar como el empaquetamiento tridimensional de sus celdas unidad, definidas por sus vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} . Cada celda, por definición, es idéntica a las demás, es decir, contiene la misma distribución de átomos. Además, tomada una celda como referencia, la posición del resto de las celdas queda caracterizada por la ecuación (2.2).

Aplicando nociones básicas de difracción, sabemos que si hacemos incidir una onda plana sobre el cristal, esta será difundida por los átomos de la red, que al tener distribución periódica causarán un patrón de difracción que se puede calcular analíticamente. Llamemos \mathbf{k}_0 al vector de onda de la onda incidente, $k_0 = \frac{1}{\lambda}$ (nótese que el factor 2π se excluye en la notación cristalográfica), y \mathbf{k} al vector de onda de la onda difractada. Se define el *vector de difracción* \mathbf{K} :

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad (2.14)$$

Sin entrar en más detalles (para un análisis más exhaustivo, véanse las páginas 151-154 y el

Apéndice 3.A de la referencia[3]), se tiene que, como consecuencia de la periodicidad del cristal, la amplitud difractada es distinta de cero sólo si \mathbf{K} coincide con un vector de la red recíproca. Dicho de otro modo:

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}^* \quad (2.15)$$

es la condición que tiene que cumplir el vector de difracción \mathbf{K} para que la intensidad observada sea distinta de cero.

Multiplicando esta expresión escalarmente por los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , se obtienen las *ecuaciones de Laue*:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{K} &= h \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{K} &= k \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{K} &= \ell \end{aligned} \quad (2.16)$$

Condiciones han de cumplirse simultáneamente para que se observe cierta intensidad difractada.

Hacia la ley de Bragg:

Si tomamos módulos en la ecuación (2.15) y añadimos las ecuaciones $|h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + \ell\mathbf{c}^*| = \frac{1}{d}$ y $|\mathbf{K}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ (véase página 154 de la referencia [3] para más detalles), se obtiene la famosa Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.17)$$

que nos da una indicación geométrica de en qué dirección se difractarán los haces.

La relación entre las ecuaciones de Laue y la de Bragg se puede describir del siguiente modo: *Un máximo de difracción de las ecuaciones de Laue dado por el vector de difracción \mathbf{K} puede representarse geoméricamente por una reflexión de Bragg por la familia de planos de la red directa perpendiculares a \mathbf{K} [1].*

La esfera de Ewald

Se trata de una construcción geométrica que da una interpretación gráfica sencilla de los conceptos de difracción vistos hasta ahora. Dibujemos en el espacio recíproco el vector \mathbf{k}_0 de tal manera que su origen coincida con el origen del espacio recíproco. Si dibujamos una esfera centrada en el extremo de este vector \mathbf{k}_0 (por tanto, de radio k_0), se satisfará la condición de Laue cada vez que un punto de la red recíproca caiga sobre la superficie de la esfera. Esta esfera recibe el nombre de *esfera de Ewald*. La Figura 2.5 ofrece ayuda visual para entender este hecho.

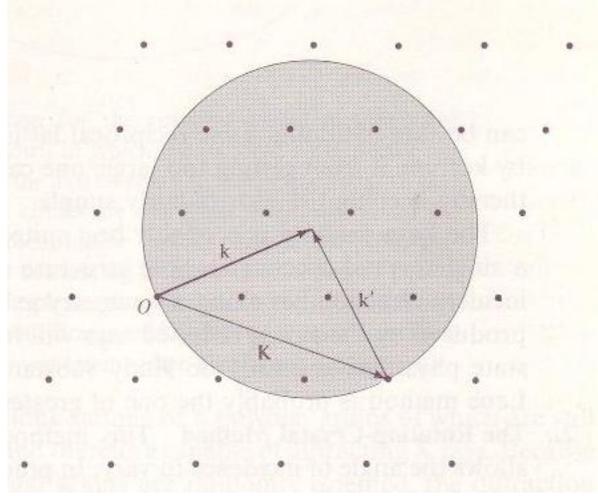


Fig. 2.5: Una red recíproca dada con los elementos de la construcción geométrica de Ewald: los vectores \mathbf{k} , \mathbf{k}' y \mathbf{K} y la esfera de Ewald.

La Ley de Bragg, ecuación (2.17), da un límite para las reflexiones accesibles, ya que si $\frac{n\lambda}{2d} > 1$ esa reflexión no sucederá para ningún valor del ángulo de Bragg. Utilizando el argumento geométrico de Ewald se concluye que sólo los puntos de la red recíproca que se hallen en el interior de una esfera de radio $2/\lambda$ con centro en el origen podrán ser difractados. A esta esfera se le da el nombre de *esfera limitante*.

Factor de estructura

El modo de llegar a las ecuaciones de Laue ha quedado antes en el aire. Para obtenerlas sería necesario calcular la contribución de cada celda unidad al diagrama de difracción total teniendo en cuenta los fenómenos de interferencia que se producen entre ellas. Como todas las celdas son, por definición, idénticas, cada una de ellas dispersará una misma cantidad de radiación. Llamamos a esta cantidad el *factor de estructura*, $F(\mathbf{K})$, que dependerá de cómo estén distribuidos los átomos en el interior de cada celda.

Siguiendo estas directrices, la amplitud difractada por el cristal se escribe del siguiente modo:

$$G(\mathbf{K}) = F(\mathbf{K}) \sum_{\text{celdas unidad}} e^{2\pi i \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{K}} \quad (2.18)$$

donde el vector \mathbf{R}_n es el mismo de la ecuación (2.2) y da la posición de cada celda unidad dentro del cristal.

Como se ha dicho, las ecuaciones de Laue se obtienen a partir de la ecuación (2.18). No obstante, lo que ahora nos interesa es la información contenida en el factor de estructura, $F(\mathbf{K})$, que jugará un papel crucial en la apariencia de los diagramas de difracción.

Según lo dicho hasta ahora, una definición correcta del factor de estructura sería la siguiente:

la amplitud difractada por el conjunto de átomos contenidos en la celda unidad. Se puede calcular esta cantidad de forma una totalmente análoga a la de la ecuación (2.18), pero teniendo en cuenta esta vez el fenómeno de interferencia entre las ondas difractadas por cada átomo, y no el de las celdas. Otorgando a cada átomo de la celda un *factor de forma* $f_i(\mathbf{K})$ (precisamente una cantidad análoga a lo que era en la ecuación (2.18) el factor de estructura), el factor de estructura se escribe del siguiente modo:

$$F(\mathbf{K}) = \sum_{\text{átomos en la celda}} f_i(\mathbf{K}) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (2.19)$$

donde \mathbf{r}_i representa las posiciones de cada átomo en el interior de una celda: $\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c}$.

Se puede ver todo esto de forma más precisa recordando que la imagen de difracción de un objeto es su transformada de Fourier. Vemos así que la ecuación (2.18) representa la transformada de Fourier del cristal, que la (2.19) representa la transformada de Fourier de la celda y que el factor de forma es la transformada de Fourier de cada átomo.

Para ciertas disposiciones de los átomos en la celda unidad, el sumatorio de (2.19) se anulará y, por tanto, siguiendo la ecuación (2.18), también lo hará la intensidad del diagrama de difracción en esa dirección. Pongamos un ejemplo: Si escogemos una celda *centrada en el cuerpo*¹, los átomos están distribuidos por pares de coordenadas (x, y, z) y $(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$, posiciones de las que dará cuenta el vector \mathbf{r}_i . Utilizando las ecuaciones de Laue (ecuación (2.16)) para realizar el producto escalar $\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i$, el factor de estructura se escribirá del siguiente modo:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{K}) &= \sum_i f_i(\mathbf{K}) \left\{ e^{2\pi i [hx_i + ky_i + lz_i]} + e^{2\pi i [h(x_i + \frac{1}{2}) + k(y_i + \frac{1}{2}) + \ell(z_i + \frac{1}{2})]} \right\} \\ &= \sum_i f_i(\mathbf{K}) e^{2\pi i [hx_i + ky_i + lz_i]} \left\{ 1 + e^{\pi i (h+k+\ell)} \right\} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Tenemos, pues, que aquellas reflexiones cuyos índices (h, k, ℓ) cumplan la regla

$$h + k + \ell = 2n + 1 \quad (2.21)$$

llevarán a un factor de estructura nulo, $F(\mathbf{K}) = 0$, y por tanto, no habrá intensidad en esa dirección. Dicho de otro modo, habrá máximos de intensidad en las direcciones:

$$h + k + \ell = 2n \quad (2.22)$$

A las reglas de la ecuación (2.21) se les da el nombre de *ausencias sistemáticas*, y a las segundas, las de la ecuación (2.22), *reglas de presencia*. A pesar de que lo comentaremos con

¹Una celda centrada en el cuerpo o *centrada I* es una celda unidad no primitiva que se construye del siguiente modo: se escoge una celda unidad primitiva de modo tal que en cada vértice haya un átomo, y se le añade un átomo del mismo tipo en el centro de la celda tridimensional.

mayor profundidad en la sección 2.3.1, podemos adelantar que en la Figura 2.9 se ven dos claros ejemplos del diagrama de difracción de una estructura con celda unidad no primitiva con otro tipo de centrado: el centrado en las caras F .

No obstante, para entender estas imágenes completamente, son necesarios un par de conceptos más: las *reflexiones satélites* y los *twins*:

Reflexiones satélites

Hasta ahora sólo hemos considerado cristales con simetría traslacional tridimensional perfecta. Sin embargo, se conocen gran cantidad de sistemas que pueden ser considerados como materiales ordenados con una distorsión periódica, cuya longitud de onda podría, o no, ser conmensurable respecto a la periodicidad de la estructura que ha sufrido la distorsión. Esta distorsión es la causante de que en los diagramas de difracción aparezcan las llamadas *reflexiones satélites*, distribuidas regularmente alrededor de las reflexiones principales y, por norma general, más débiles que éstas. Por ejemplo, los puntos débiles que se observan en las Figuras 2.9a y 2.9b provienen de reflexiones satélites, mientras que las reflexiones más fuertes son debidas a las denominadas *reflexiones principales*, cuya distribución se correspondería con la de la estructura de partida sin distorsionar.

2.1.5. Twins

Tal y como se adelantó en la *Introducción*, la especialidad del programa que se presenta será el tratamiento gráfico de los diagramas de difracción de cristales con varios dominios, también llamados *twins*. Veremos, a continuación, qué características tienen estos cristales y cómo se ven reflejadas en un diagrama de difracción.

Los cristales polidominio o twins son agregados regulares formados por dos o más dominios de la misma especie que se juntan con una orientación relativa determinada. Desde un punto de vista geométrico, se caracterizan por las llamadas *reglas de twin*, operaciones de simetría que relacionan un dominio con los demás del cristal. Existe una importante restricción que limita las posibles reglas de twin: Todos los dominios tienen el mismo grupo espacial, y no pueden estar relacionados entre sí por elementos de simetría pertenecientes a su grupo.

Para ilustrar estas ideas, la Figura 2.6 muestra un ejemplo de cristal de dos dominios. En este caso, la ley de twin que los relaciona es una rotación de un ángulo dado alrededor de un eje perpendicular al plano en el que el cristal está dibujado. Nótese que la rotación no pertenece al grupo de elementos de simetría de las celdas.

Es frecuente que las reglas de twin sean o bien una rotación respecto de un eje o bien una reflexión respecto de un plano. Cualquiera que sea el operador de simetría que relacione los dominios, se podrá representar por una matriz de dimensión 3×3 , tal y como vimos en la sección

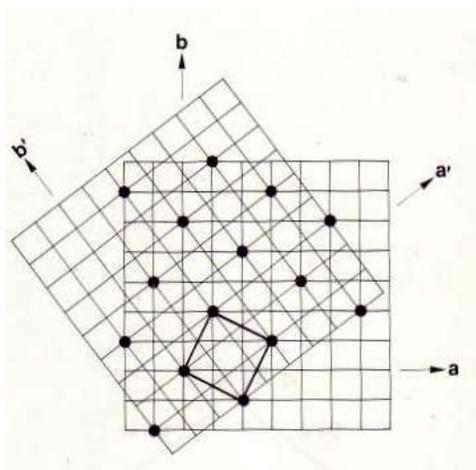


Fig. 2.6: Representación de un cristal de dos dominios bidimensional. La regla twin que relaciona los dos dominios es la rotación que llevaría a coincidir la pareja de vectores (\mathbf{a}, \mathbf{b}) con los vectores $(\mathbf{a}', \mathbf{b}')$

2.1.2.

El volumen que ocupa cada dominio se representa por la *fracción de twin*, un número entre 0 y 1 (siendo igual a 1 si el dominio ocupa todo el cristal y 0 si no existe tal dominio). De esta definición se sigue que la suma de las fracciones twins de todos los dominios debe ser igual a 1.

Si clasificamos este tipo de cristales por cómo se ha producido la separación en dominios, hay tres tipos de twins: Los de *crecimiento* (producido cuando el cristal se forma), los de *deformación* (generados como una forma de disipar algún tipo de fuerza exterior producida) y los de *transformación* (producidos por transiciones de fase, normalmente debidas a cambios de temperatura).

Cabe destacar una característica de los twins de transformación, ya que en la sección 2.3 se tratará con uno que pertenece a esta clase: En ciertas transiciones de fase se pierden elementos de simetría al bajar la temperatura. Lo interesante de este caso es que las posibles reglas de twin están completamente determinadas por los elementos de simetría perdidos.

En lo que respecta al diagrama de difracción de un cristal polidominio, lo que sucede es lo siguiente: Los diagramas de difracción debidos a los distintos dominios se superponen, y esta superposición aumenta ficticiamente la simetría del diagrama de difracción: No sólo están presentes los elementos de simetría correspondientes a los dominios, sino que también se observan otros elementos de simetría que corresponden a las leyes de twin. Este hecho puede llevar a conclusiones erróneas sobre la naturaleza de los cristales.

Como ya se ha dicho en repetidas ocasiones, el programa que se presenta en esta memoria es útil precisamente para evitar juicios precipitados de ese tipo: ayuda a determinar qué reflexiones corresponden a elementos de simetría propios del cristal y cuáles son debidas a las reglas de twin.

2.2. *TwinPlot*: El programa

Como ya se ha recalado en no pocas ocasiones, el programa informático en el que se basa el presente trabajo busca simular diagramas de difracción de cristales polidominio. En esta sección se presenta el programa de forma general, detallando qué datos del cristal requiere el programa para efectuar sus cálculos y qué información devuelve tras los mismos, dando una idea del potencial del programa en el ámbito de la Cristalografía.

El programa consta de dos ventanas (llamadas *notebooks* en el lenguaje *Mathematica*): *TwinPlot: Input Window* y *TwinPlot: Output Window*. Como sus propios nombres indican, en la primera se solicita la información necesaria para realizar la computación, mientras que en la segunda se muestra el resultado de la misma.

2.2.1. *TwinPlot*: Input Window

La Figura 2.7 muestra una visión global de esta ventana. El programa solicita que el usuario inserte los siguientes datos:

- 1 **Los parámetros de la celda:** Son las dimensiones y orientaciones de los vectores de la celda unidad de los que se habló en la *sección 2.1.1*. Las distancias se piden en Ångströms (Å) y los ángulos en grados (°). En el ejemplo de la Figura 2.7, $a = b = c = 10\text{Å}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, con lo que estaríamos ante una celda cúbica.
- 2 **Vectores de onda y máximo orden de satélites:** Se trata de los vectores que definen la posición de las reflexiones satélites en el diagrama de difracción. Si el orden escogido es 3 y la reflexión satélite se escoge en la dirección (0,0.2,0.3) de la red recíproca, tal y como se ve en la Figura 2.7, entonces se dibujarán tres reflexiones satélites en esa dirección. Aparecerán en los puntos: (0,0.2,0.3), (0,0.4,0.6) y (0,0.6,0.9), a cada cual menos intenso. El programa comprueba tres cosas sobre estos vectores de onda: que no estén repetidos, que no estén relacionados entre sí por un centro de inversión y que no coincidan con un vector de la red. El vector de onda que no cumpla alguna de las tres condiciones es eliminado de la computación.
- 3 **Matrices de los twins:** Son las operaciones de simetría que relacionan la orientación relativa de los dominios, esto es: las leyes de twin. El programa da la opción de escribir estas matrices en la base más conveniente (a_i^*, b_i^*, c_i^*), pudiendo luego introducir una matriz de cambio de base entre esta base y la utilizada por el usuario. En la Figura 2.7 se observa la matriz correspondiente a un plano de reflexión perpendicular a la dirección \mathbf{a}^* .

El programa elimina las matrices identidad (no generarían ninguna reflexión adicional) y las operaciones repetidas. Además, si aplicando el operador de simetría un número finito

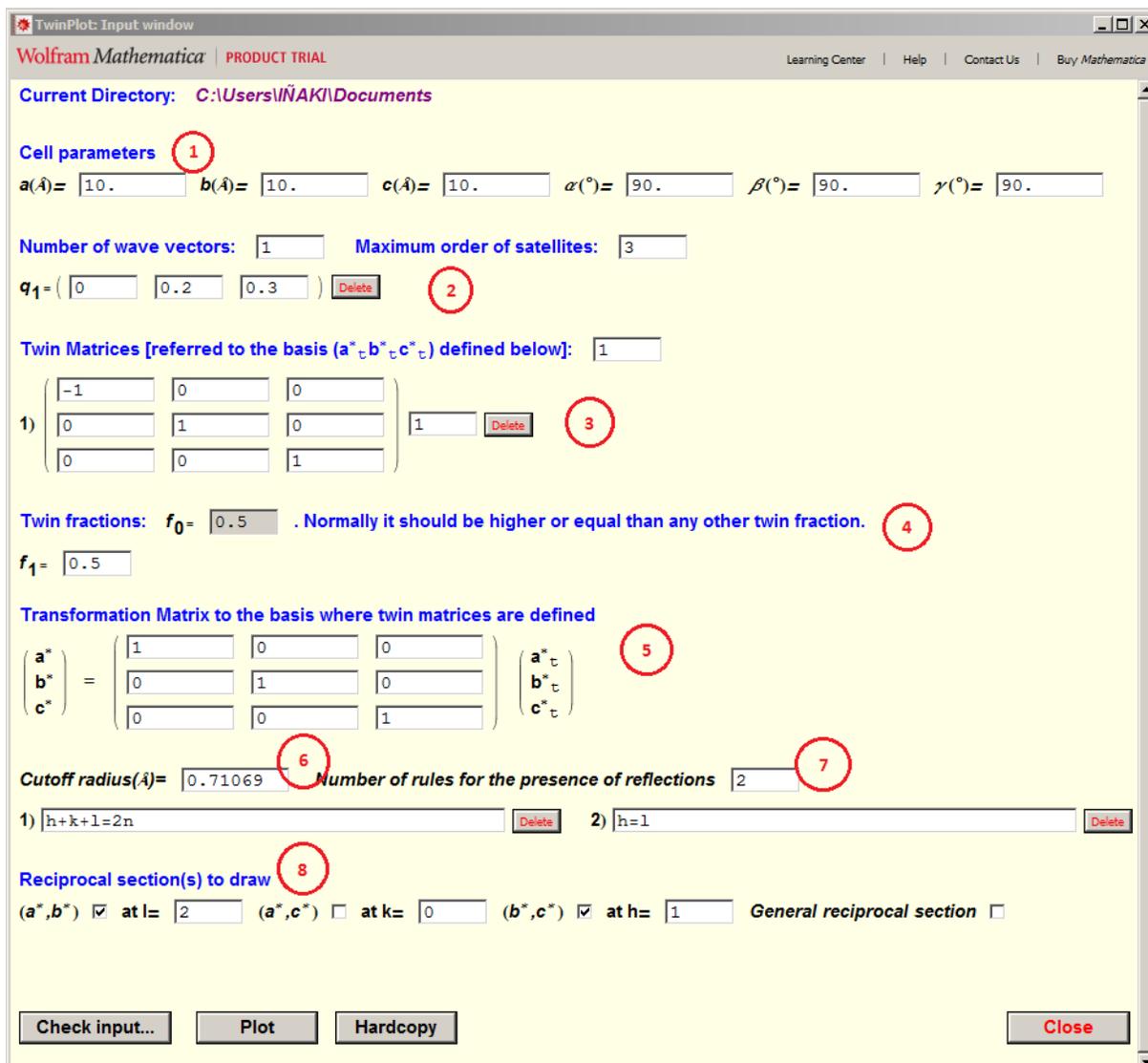


Fig. 2.7: Visión general de la ventana TwinPlot: Input Window.

de veces no se obtiene la matriz identidad, entonces se avisa de que la operación no parece una operación de simetría. Este hecho se debe a que cualquier rotación o reflexión, aplicada suficientes veces, devuelve cualquier objeto a su orientación inicial.

- 4 **Fracciones de los twins:** El programa dibujará las reflexiones correspondientes a cada dominio del cristal con una intensidad proporcional a su fracción twin. Emite un aviso si alguna fracción twin es nula. El ejemplo muestra una fracción de twin de 0.5 para ambos dominios.
- 5 **Matriz de transformación a la base en la que están definidas las matrices de los twins:** Matriz de cambio de base útil cuando la ley de twin no tiene una forma sencilla en la base introducida por el usuario.
- 6 **Radio de Cutoff:** Es el radio de la esfera limitante visto en la sección 2.1.4, es decir, el recíproco de esta cantidad limita el número de reflexiones accesibles: Cuanto menor sea el *Cutoff radius*, más reflexiones serán accesibles.
- 7 **Reglas para la presencia de las reflexiones:** Es el mismo concepto del que se habló en la *sección 2.1.4*: Siempre que las reflexiones cumplan estas condiciones aparecerán en el diagrama de difracción. En el ejemplo de la Figura 2.7 vemos dos reglas de presencia: $h + k + \ell = 2n$ y $h = \ell$. Estas reglas están escritas de forma correcta según el criterio escogido en el programa. No obstante, se busca la mayor flexibilidad posible en su sintaxis y se realiza un gran número de verificaciones sobre estas normas que se listan a continuación: Las reglas se pueden escribir tanto en mayúsculas como en minúsculas. Hay que utilizar las letras del alfabeto h, k, ℓ para referirse a los índices de Miller y $n, m1, m2, m3, \dots$ para denotar los diversos números enteros. Es preferible escribir sólo una regla de presencia por cada casilla, no obstante, todas aquellas separadas por el símbolo ‘;’ serán divididas en varias reglas. Por último, es necesario escribir los índices de Miller en el lado izquierdo de la igualdad y la parte correspondiente a los números enteros en el derecho, además, la sintaxis del tipo $h = \ell$ se acepta sin problemas.
- 8 **Secciones recíprocas a dibujar:** Esta opción permite decidir qué planos del espacio recíproco serán dibujados. Vemos que en el ejemplo se han seleccionado dos secciones: una paralela a (a^*, b^*) en $\ell = 2$ y otra paralela a (b^*, c^*) en $h = 1$. Además, se da la opción de que el usuario escoja una sección recíproca de su elección, que será definida por dos vectores directores del plano y un origen del espacio recíproco. Se verifica que estos vectores no cumplan alguna de las siguientes propiedades: sea nulo, ambos vectores sean iguales, o sean paralelos. Además, comprueba si los vectores pertenecen a la red recíproca o no. En caso de no hacerlo, se emite un aviso diciendo que el resultado podría ser confuso.

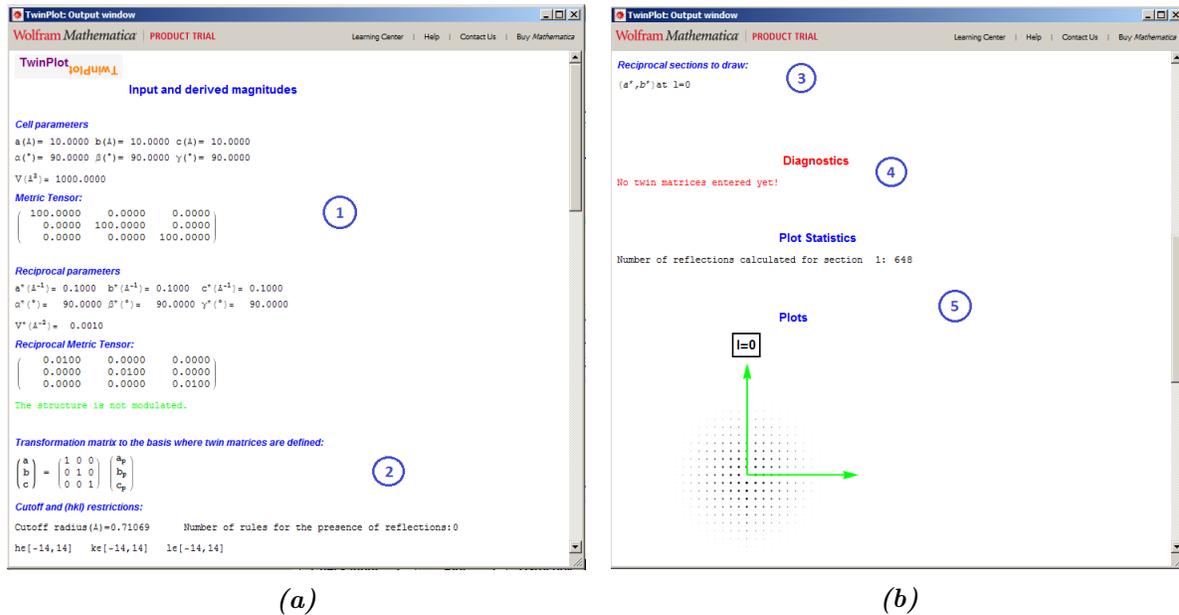


Fig. 2.8: Visión general de la TwinPlot:Output Window.

2.2.2. TwinPlot: Output Window

En las Figuras 2.8a y 2.8b se muestra la visión general de esta ventana, en la que el programa devuelve datos generales del cristal y las imágenes de los diagramas de difracción.

- 1 **Parámetros de la red directa y recíproca:** Se dan tanto las magnitudes que el usuario inserta en la *TwinPlot: Input Window*, como algunos cálculos derivados: El volumen de la celda descrita por los tres vectores de la base, el tensor métrico, los parámetros de la red recíproca y el tensor métrico recíproco, conceptos vistos en la *sección 2.1.1*.
- 2 **Restricciones de (h, k, ℓ) :** Se indican los valores extremales de los índices de Miller, correspondientes al radio de Cutoff que el usuario inserta en la *TwinPlot: Input Window*. En caso de que el usuario hubiera dado alguna regla para la presencia de reflexiones, aparecería en este punto.
- 3 **Secciones recíprocas que serán dibujadas:** La sección a representar escogida por el usuario. En el ejemplo de la Figura 2.8 se ha escogido representar la sección (a^*, b^*) en $\ell = 0$.
- 4 **Diagnóstico:** De haber cualquier tipo de problema con los parámetros dados por el usuario, los mensajes de error o advertencia aparecerían aquí.
- 5 **Gráficos:** Primero se da el número de puntos calculados para cada sección, y a continuación se presentan los diagramas de difracción teóricos de las secciones que se ha pedido dibujar,

debidamente rotuladas con un título. Las flechas representan las direcciones de los vectores de la red recíproca que estén en ese plano. A modo de ejemplo, como en la Figura 2.8 se dibuja la sección $\ell = 0$, los vectores que aparecen señalados por las flechas son \mathbf{a}^* (la horizontal) y \mathbf{b}^* (la vertical). Los puntos aparecen difuminados a medida que se alejan del centro, con una especie de factor Debye-Waller (factor que describe la atenuación en diagramas de difracción por rayos X y que es debido a la agitación térmica de los átomos de la red). Además, como en la difracción por rayos-X no se observa el haz directo, se ha eliminado el punto $(0, 0, 0)$ de la representación.

Si el cristal fuera polidominio, las reflexiones debidas a cada dominio se verían de un color distinto. Esta es una de las herramientas más útiles que ofrece el programa, ya que permite distinguir de qué dominio viene cada haz difractado. En el caso de que dos o más reflexiones coincidieran en un mismo punto, los colores se mezclarían.

2.3. Aplicaciones de *TwinPlot* a casos reales

En esta sección se tratará de mostrar todo el potencial del programa como herramienta gráfica en la interpretación de los diagramas de difracción. Para ello, se analizarán dos compuestos, el $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ el $\text{FeC}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_6$ con datos obtenidos de dos artículos citados en la bibliografía.

2.3.1. $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$

Este ejemplo de uso del programa está basado en el artículo [2] de la bibliografía. En él se discute el tipo de estructura que presenta el material cristalino $\text{K}_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

Este compuesto es uno de los muchos que cristaliza en la estructura cúbica ideal centrada en las caras F de la elpasolita (perovskita ordenada). No obstante, esta estructura cúbica ideal sólo se observa cuando el cristal se encuentra a temperaturas altas. A temperaturas más bajas el cristal pierde elementos de simetría y deja de ser una estructura cúbica. Los datos que proporciona el artículo son los siguientes: hay tres fases distintas. La primera, a la que llamaremos fase γ , existe por encima de una temperatura $T_2 = 522\text{K}$ y posee la estructura cúbica antes mencionada. La segunda, la fase β , existe entre las temperaturas T_1 y T_2 , siendo $T_1 = 436\text{K}$. Por último, la fase α existe por debajo de T_1 .

Según se dice en el artículo, hasta el momento en que éste se publica existen ideas contradictorias sobre cuál es la estructura del material en la fase α . Sirva la siguiente lista para dar una idea del grado de confusión existente: Pausewang y Rüdorff lo clasifican como ortorrómbico o monoclinico, sin haber detectado reflexiones satélites. Más adelante, Péraudeau *et al.* descubren las reflexiones satélites y proponen una supercelda para poder indexar todos los picos del diagrama de difracción con índices de Miller enteros. Según su criterio, se trata de una estructura tetragonal. El asunto se complica aún más cuando Ravez *et al.* y Abraham *et al.* estudian la fase β y a partir de ahí deducen que la estructura más probable de la fase α debe ser o bien trigonal o bien tricínica. Por último, Ye *et al.* informan de que sus observaciones de las fases α y β sólo parecen ser consistentes con una estructura trigonal.

Dada la confusión reinante, los autores del artículo consideran necesario efectuar un experimento conjunto de difracción por rayos X y electrones para intentar resolver cuál es la estructura correcta. De entre todos los diagramas de difracción que obtuvieron con esas nuevas medidas, los de mayor interés para el presente trabajo son los que se presentan en las Figuras 2.9b y 2.9a. En lo que sigue, en vez de continuar la discusión sobre cuál es el tipo de estructura real del cristal, comentaremos sólo qué ayuda aporta el programa en estos casos, centrándonos en las citadas figuras.

Lo primero que llama la atención de los diagramas de difracción es la diferencia de intensidad (o de tamaño) entre unos puntos y otros. Tal y como se explica en la *sección 2.1.4*, los puntos

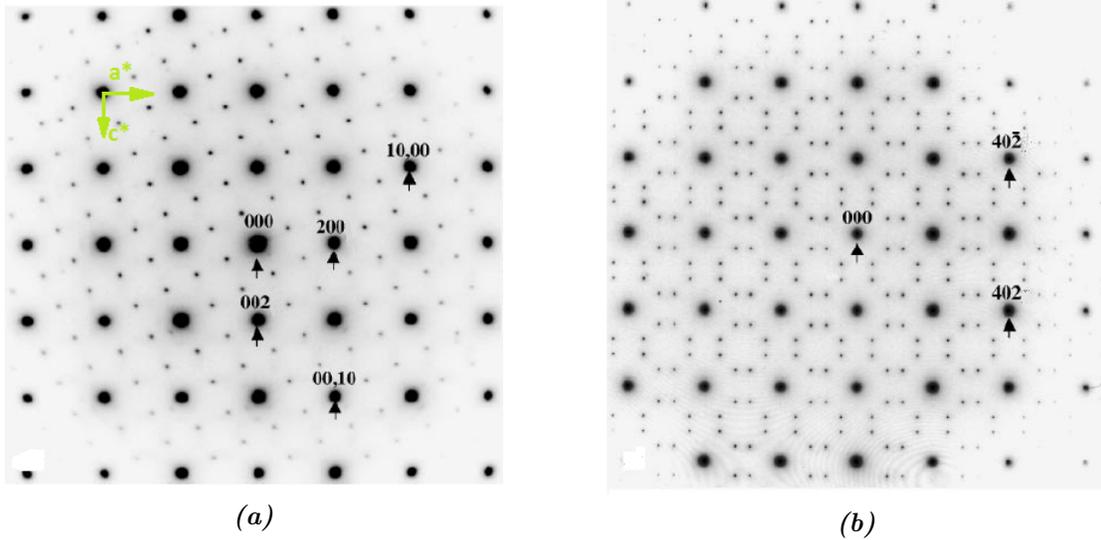


Fig. 2.9: Diagramas de difracción experimentales. **(a)** Diagrama de difracción del plano $k = 0$. La presencia de satélites en las posiciones $G_p \pm \frac{J}{5} \langle 420 \rangle^*$ se hace evidente en esta imagen, donde G_p son las reflexiones más intensas. La base escogida se denota con los vectores \mathbf{a}^* y \mathbf{c}^* . Nótese que se trata de una base que enfatiza la estructura cúbica centrada en las caras de la fase de mayor simetría γ . **(b)** Diagrama de difracción de dos dominios del mismo compuesto en la misma dirección $k = 0$ del espacio recíproco.

menos intensos son reflexiones satélites. Si llamamos G_p a la red de puntos que conforman las reflexiones principales (las más intensas), entonces, según la base escogida en la Figura 2.9a, las reflexiones satélites están situadas en los puntos $G_p \pm \frac{J}{5} \langle 420 \rangle^*$ de la red recíproca, donde J es un entero.

Ahora bien, a pesar de que ambas imágenes representan el diagrama de difracción en una misma dirección (el plano $k = 0$), son sustancialmente diferentes. ¿Por qué? Con toda probabilidad, porque en la Figura 2.9b se ven reflexiones debidas a más de un dominio, mientras que en la Figura 2.9a aparecen sólo las de un dominio. El programa *TwinPlot* nos ayudará a decidir cuál es la ley de twin que relaciona ambos diagramas de difracción.

Lo primero que haremos será representar los puntos de mayor intensidad del diagrama de difracción. Estos puntos provienen de reflexiones de Bragg debidas a la estructura subyacente, la de la fase γ . En esta fase, la estructura del cristal es cúbica centrada en el cuerpo F . Las ausencias sistemáticas de estas estructuras son las siguientes: $h + k = 2n + 1$, $h + \ell = 2n + 1$ y $k + \ell = 2n + 1$. Dicho de otro modo, las reglas de presencia para las reflexiones son $h + k = 2n$, $h + \ell = 2n$ y $k + \ell = 2n$. (Esto explica esa elección de la base de las Figuras 2.9a y 2.9b.)

Enumero los datos que hay que introducir en el programa, siguiendo el orden que marca la ventana *TwinPlot: Input Window*:

1. **Parámetros de celda:** Serán $a = b = c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, caso de las celdas cúbicas.
2. **Reflexiones satélites y matrices de twin:** Las introduciremos en el siguiente paso.

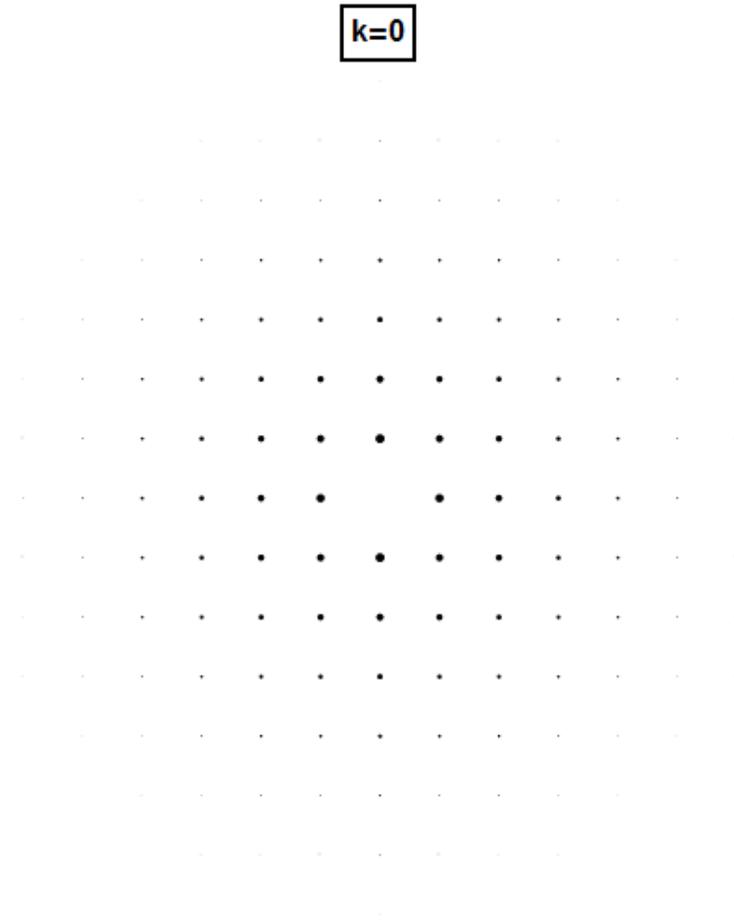


Fig. 2.10: Primer paso. Imagen que da el programa para una estructura cúbica centrada en las caras F .

- 3. **Reglas para la presencia de las reflexiones:** Hay que introducir las tres mencionadas:
 $h + k = 2n$, $h + \ell = 2n$ y $k + \ell = 2n$.
- 4. **Secciones recíprocas a dibujar:** Escogemos la sección $k = 0$.

La imagen que devuelve el programa se muestra en la Figura 2.10.

Lo siguiente que haremos será introducir las reflexiones satélites. Como se ha comentado antes, estas reflexiones están situadas en los puntos $G_p \pm \frac{j}{5} \langle 420 \rangle^*$ de la red recíproca. Tenemos dos maneras de suministrar esta información al programa. Una sería escoger cuatro vectores de onda, a orden 1, y especificar una a una las posiciones de todos los satélites, es decir: $q_1 = (0.8, 0, 0.4)$, $q_2 = (1.6, 0, 0.8)$, $q_3 = (2.4, 0, 1.2)$ y $q_4 = (3.2, 0, 1.6)$. La otra consistiría en escribir sólo el primer vector de onda, q_1 , y dejar que el máximo orden sea 4. Por construcción, las reflexiones satélites producidas por ambos diagramas aparecen exactamente en las mismas posiciones, y sólo se diferencian en la menor intensidad de las reflexiones de menor orden. Como las reflexiones

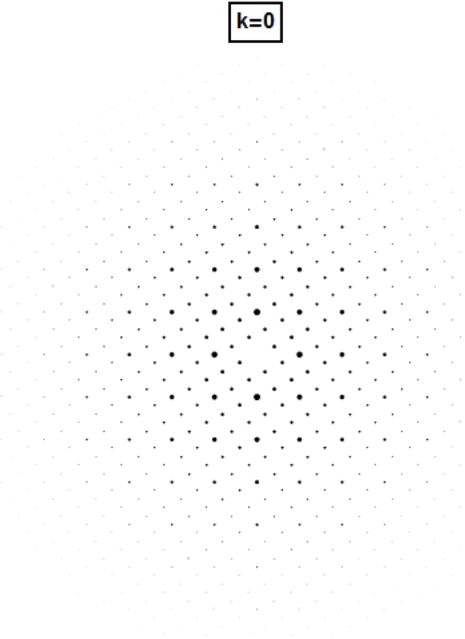


Fig. 2.11: Segundo paso. Diagrama de difracción realizado con *TwinPlot* del plano $k = 0$ producido por una celda cúbica de centrado F con satélites en direcciones $G_p \pm \frac{J}{5} \langle 420 \rangle^*$ de la red recíproca. Esta simulación corresponde al diagrama de la Figura 2.9a.

satélites originales (ver Figura 2.9a) son parecidas en intensidad, la primera opción dará una simulación más ajustada a la realidad. El resultado se puede ver en la imagen 2.11.

Ya tenemos la simulación que nos da *TwinPlot* para el diagrama de difracción de la Figura 2.9a. El último paso para conseguir simular la Figura 2.9b será tener en cuenta la presencia de un dominio más. Es en este punto en el que el programa se vuelve realmente útil, ya que las imágenes producidas hasta ahora son fácilmente inteligibles sin ayuda gráfica.

Por inspección de las Figuras 2.9a y 2.9b podemos deducir que la operación de simetría que las relaciona puede ser un plano perpendicular al eje \mathbf{a}^* . Si utilizamos el programa *TwinPlot* para verificarlo, no tenemos más que añadir la ley de twin correspondiente, es decir:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Y asignarle una fracción de twin no negativa (en la simulación que se presenta aquí se ha escogido una fracción de 0.5).

El resultado de la computación es el esperado, tal y como se puede ver en la Figura 2.12. En esta imagen, los puntos rojos corresponden a las reflexiones debidas al nuevo dominio, mientras que los puntos negros corresponden a reflexiones debidas al dominio principal.

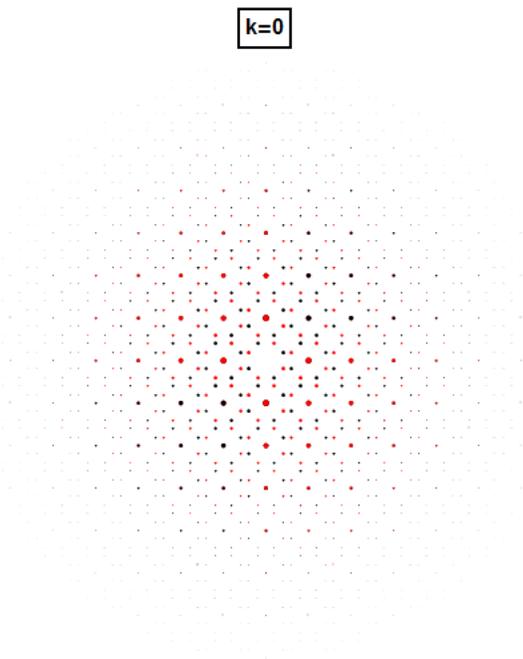


Fig. 2.12: Tercer y último paso. Diagrama de difracción realizado con *TwinPlot* del plano $k = 0$ producido por una celda cúbica de centrado F con satélites en direcciones $G_p \pm \frac{j}{5} \langle 420 \rangle^*$ y una operación de twin de un plano de reflexión perpendicular al eje \mathbf{a}^* . Esta simulación corresponde al diagrama de la Figura 2.9b.

A continuación se presenta otra aplicación del programa a un caso real. No deja de ser otro ejemplo más o menos sencillo, pero algo más difícil de comprender a simple vista.

2.3.2. $\text{FeC}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_6$

El diagrama de difracción de la Figura 2.13, que comentaremos en este apartado, es el resultado de una serie de experimentos que se detallan en el artículo [4] de la referencia.

Las mediciones se realizaron por difracción de rayos X, y hay una cosa clara: al menos dos dominios coexisten. La Tabla 2.1 muestra los datos experimentales obtenidos para este compuesto.

a (Å)	14.026(2)
b (Å)	20.318(3)
c (Å)	10.9270(15)
α	90 °
β	91.966(14) °
γ	90°
Fracción twin	0.52

Tabla 2.1: Datos experimentales del compuesto.

Como el ángulo β es mayor que 90° , su recíproco, β^* será menor que 90° . El valor exacto se puede calcular de la definición de los vectores de la red recíproca (ecuación (2.3)), pero ya que el programa lo resuelve, utilicémoslo. La *TwinPlot: Output Window* nos devuelve el siguiente resultado: el ángulo β^* toma un valor $\beta^* = 88.034$. Este es el ángulo entre los vectores \mathbf{a}^* y \mathbf{c}^* de la red recíproca, tal y como se observa en las Figuras 2.2 y 2.14.

Observando y comparando las Figuras 2.13 y 2.14 podemos imaginar cuál es la operación de simetría (ley de twin) con que se obtendrían los puntos restantes: un eje de rotación de 180° alrededor de un eje perpendicular a \mathbf{a}^* , casi coincidente con \mathbf{c}^* . Este eje se representa en la Figura 2.14 por una línea de color grisáceo.

Por tanto, a diferencia del caso anterior, la base en la que se describe el twin no es la base cristalográfica: la matriz que representa la ley de twin tendrá una representación muy sencilla en una base ortogonal que no es la cristalográfica. Tendremos que utilizar la opción que da el programa para definir un cambio de base respecto a la base en la que está definida la operación de twin.

Vayamos por partes. Denotemos con el subíndice t los vectores de la base ortogonal. La ley de twin se escribe así en esa base:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

ya que invierte los ejes \mathbf{a}_t^* y \mathbf{b}_t^* , dejando \mathbf{c}_t^* invariante.

Si llamamos δ al ángulo entre el eje respecto del que realizamos el giro, \mathbf{c}_t^* , y el vector \mathbf{c}^* de la base cristalográfica, la matriz que relaciona ambas bases es la siguiente:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{c^* \sin \delta}{a_t^*} & 0 & \frac{c^* \cos \delta}{c_t^*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_t^* \\ \mathbf{b}_t^* \\ \mathbf{c}_t^* \end{pmatrix}$$

Introduciendo estos datos convenientemente en el programa, la imagen que se obtiene se presenta en la Figura 2.15. Como en el caso anterior, el color rojo representa el nuevo dominio introducido. Una vez más, conseguimos simular el diagrama de difracción de un cristal utilizando el programa *TwinPlot* y como en el caso anterior, la ayuda que ofrece sirve para entender mejor el diagrama de difracción.

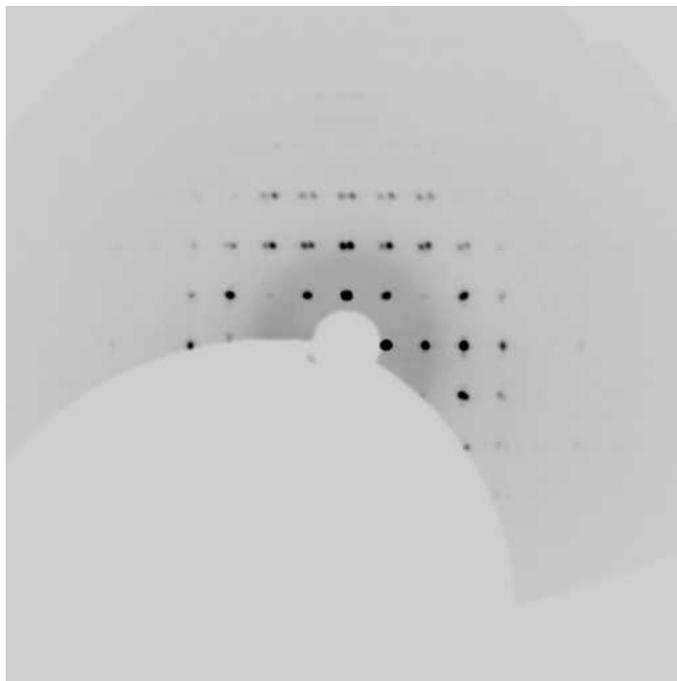


Fig. 2.13: Imagen experimental del diagrama de difracción del plano recíproco ($h0l$) del compuesto.

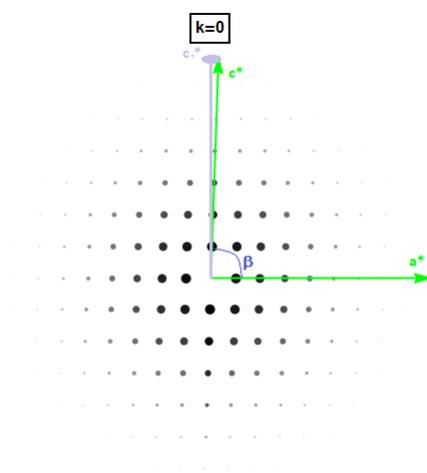


Fig. 2.14: Simulación con TwinPlot del diagrama de difracción del dominio principal en el mismo plano recíproco ($h0l$). Los vectores verdes muestran la dirección de los ejes recíprocos a^* y c^* . La línea grisácea es el eje respecto al que hay que realizar el giro de la ley de twin.

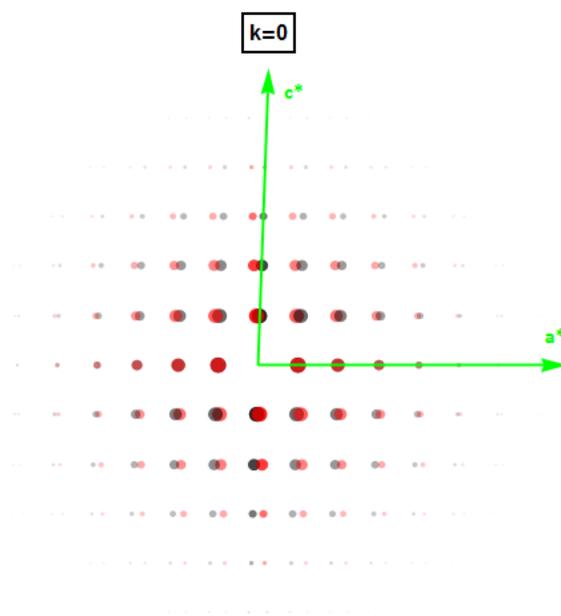


Fig. 2.15: Simulación con TwinPlot del diagrama de difracción del mismo plano recíproco (h_0l). La diferencia de colores muestra qué reflexiones corresponden a cada dominio. Los vectores muestran la dirección de los ejes recíprocos a^* y c^* .

Capítulo 3

Conclusiones

El objetivo principal se ha logrado satisfactoriamente: se ha desarrollado el programa *Twin-Plot* en el lenguaje *Mathematica* y, como se demuestra en la sección 2.3, ha resultado ser una herramienta útil para interpretar diagramas de difracción de cristales polidominio. El cumplimiento de este objetivo básico ha venido acompañado, necesariamente, de otros no mencionados anteriormente, pero parecidos en importancia: se ha conseguido dominar a un nivel aceptable el lenguaje de programación *Mathematica* y se ha profundizado teóricamente en varias áreas de la Cristalografía.

No obstante, como en todo trabajo que se precie, aún quedan cosas por hacer. Hay varios aspectos del programa que podrían mejorarse en aras de un servicio más completo para el usuario. Como mejoras a introducir a corto plazo, mencionaría las siguientes: se podría ofrecer la posibilidad de escoger qué tipo de diagrama de difracción (rayos X o electrones) se va a simular, representando en cada caso sus características. También se podría rotular cada vector del espacio recíproco con un nombre que indicara su dirección. Asimismo, se podría ofrecer una forma de guardar la imagen simulada y no sólo el fichero PDF con todos los datos sobre el cristal. Además, no estaría mal que el usuario pudiera interactuar con la imagen creada para, por ejemplo, poder cambiar las dimensiones a su antojo. Cabe que decir que se intentó implementar una herramienta para poder aumentar la imagen (lo que se conoce como *zoom*), pero no se consiguió que la interacción con el usuario fuera rápida.

A medio o largo plazo hay algunas ideas que se pueden sumar. A modo de ejemplo, podría ser interesante que se dibujara la esfera de Ewald y se señalara por dónde la cortan los planos recíprocos que se pretende dibujar. Tampoco estaría mal que, en lugar de simular mediante una función la atenuación en la intensidad de los puntos a medida que se alejan del origen, se calcularan las intensidades de cada punto directamente del factor de estructura de la celda. Como objetivo final, se podría tener en mente la implementación de esta herramienta gráfica en el BCS (Bilbao Crystallographic Server).

Bibliografía

- [1] **Ashcroft NW and Mermin ND** *Solid State Physics*, International Edition, chapt. 4-7, p. 64-129.
- [2] **Brink FJ, Withers RL, Friese K, Madariaga G and Norén L**, Electron diffraction and XRPD study of superlattice ordering in the elpasolite-related oxyfluoride $K_3MoO_3F_3$. *J. Solid State Chem.* **163**, 267-274 (2002)
- [3] **Carlo Giacovazzo**, *Fundamentals of Crystallography*, IUCr Texts on Crystallography, Oxford University Press, chap. 1-3, p. 1-228
- [4] **De la Pinta N, Fidalgo L, Madariaga G, Lezama L and Cortés R** Guest driven structural correlations in DPDS [Di(4-pyridyl)disulfide]-based coordination polymers. *Cryst. Growth Des.* **12**, 5069-5078 (2012)
- [5] Manual del programa *Mathematica*