

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

Determinación de la Estructura Molecular de Compuestos
Cristalinos por Difracción de Rayos-X

por

Blas Eduardo Rivero

Trabajo de Tesis presentado como
parte de los requerimientos para
la graduación como Doctor en
Física.

1975

Asesor Científico: Dr. E. E. Castellano

Indice Temático

	Pag.
Introducción	4
Capítulo 1. Métodos Experimentales.	6
§1-1. Construcción de la red recíproca.	7
§1-2. Ley de Bragg en el espacio recíproco	9
§1-3. Geometría de recolección de datos11
§1-4. Fusión de datos Weissenberg26
§1-5. Correcciones geométricas ,38
§1-5a. Corrección de Lorentz38
§1-5b. Corrección por polarización43
Capí	
Capítulo 2. El Problema de Las Fases.45
§2-1. Introducción al Problema de las Fases46
§2-2. Desigualdades determinantaes de Karle y Hauptman48
Referencias52
Capítulo 3. Métodos de Resolución del Problema de las Fases53
§3a-1. Síntesis de Patterson54
Referencias57
§3a-2. Aplicación del método de Patterson.58
§3a-2-1. Resolución del compuesto $C_6N_3O_6S_3H_{15}$58
§3a-2-2. Resolución de la estructura60
§3a-2-3. Discusión de la estructura.61
§3a-3-1. Resolución del compuesto $C_{21}N_3O_6S_3H_{21}$72
§3a-3-2. Discusión de la estructura.77
§3b-1. Métodos Directos para el caso centrosimétr88	
§3b-2. Factor de Temp. isotrópico y escala Gener.89	
§3b-3. Factores de estructura normalizados.92
§3b-4. Σ_2 y sus probabáldades.93
§3b-5. Elección de origen. Semi-invariantes estructurales.94

Introducción

En 1952, con la brillante determinación de la estructura cristalina del ácido deoxiribonucleico (ADN) por Watson y Crick por métodos de difracción de Rayos-X, quedó definitivamente demostrada la importancia de esta técnica en ciencias que, como la biología, fueron prácticamente replanteadas a partir de este hecho fundamental. Estas técnicas no se aplican solo a la biología sino prácticamente a la mayoría de los problemas originados por los estudios de estado sólido. Incluimos en estos últimos, innumerables estudios químicos de compuestos orgánicos e inorgánicos dentro de los cuales cabe destacar los hechos en la rama de los semiconductores.

El estudio estructural de compuestos cristalinos está muy lejos, sin embargo, de ser un problema resuelto. Si bien se cuenta actualmente con técnicas relativamente estandarizadas para la determinación de pequeñas moléculas (hasta, digamos, cincuenta átomos excepto hidrógenos), las moléculas grandes, tales como las de los lípidos, fosfolípidos o proteínas, presentan todavía dificultades generalmente insalvables para su resolución. Esto no quiere decir que tales dificultades estén ya resueltas para las que dado en llamar pequeñas moléculas. Ciertos grupos espaciales o ciertos compuestos moleculares cuyas características estructurales no satisfacen las condiciones a priori sobre las que se basan los métodos de resolución, suelen ser causa de problemas insoslayables. Esto motiva el gran interés que aún actualmente despierta la resolución de estructuras moleculares de diversos tamaños.

En la presente Tesis se fija como objetivo el estudio de algunos de los métodos de resolución de estructuras conocidos junto con la implementación de técnicas sofisticadas de cálculo de los mismos dirigido a la resolución y discusión de tres compuestos orgánicos distintos. Estos compuestos cristalizan en grupos espaciales diferentes

pertenecientes a dos sistemas cristalinos diferentes, monoclinico y ortorrómbico, y fueron atacados con dos técnicas diferentes, el método de Patterson de átomo pesado y método directo centrosimétrico. La variedad de los problemas encarados se espera que conformen un espectro mas o menos ancho del cúmulo de problemas que presenta la determinación de estructuras cristalinas por difracción de rayos- λ .

Capítulo 1

Métodos Experimentales

1.-Métodos Experimentales.

51-1. Construcción de la red recíproca.

Escribiendo la ley de Bragg de la forma:

$$\text{sen } \theta = \frac{n \lambda}{2} \frac{1}{d} \quad (1-1)$$

es fácil ver que el seno de teta es inversamente proporcional a 'd', el espaciado interplanar de la red cristalina.

La interpretación de los espectros de difracción se simplifican si la relación inversa entre seno de teta y 'd' es reemplazada por una directa. Esto da origen a la red recíproca, basada en $1/d$, que varía directamente con el seno de teta.

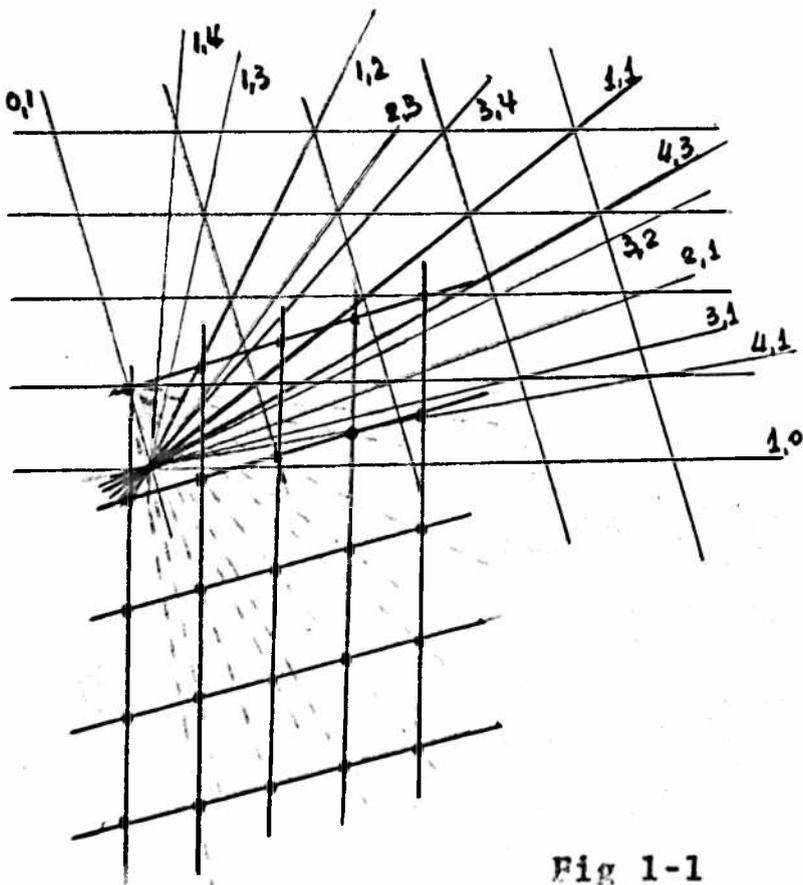


Fig 1-1

Consideremos las normales a todos los posibles planos de la red cristalina, red directa, (h,k,l) que irradian desde algún punto de red tomado como origen. Tomamos sobre las normales una distancia $1/d_{hkl}$ desde dicho origen, donde d_{hkl} es la distancia perpendicular entre planos sucesivos del conjunto (h,k,l) . El conjunto de puntos así determinados constituyen la red recíproca. Un ejemplo bidimensional del proceso se muestra en Fig. 1. De esta manera los puntos de la red recíproca se derivan de los planos de la red directa y sus índices corresponden a los de Miller. Esta red recíproca incluye, además, muchos puntos cuyos índices tienen factores comunes, como por ejemplo: 1,1,2; 2,2,4; 3,3,6; etc., los cuales pueden ser considerados como representación de familias de planos no todos los cuales contienen puntos de red, o, más fácilmente, diferentes órdenes de difracción del conjunto fundamental de planos. Así, en la ley de Bragg, el entero 'n' no necesita ser incluido directamente en forma explícita cuando la difracción es considerada en términos de la red recíproca. Esto es, la ley de Bragg puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} = \frac{n}{d} = \frac{1}{d/n} \quad (1-2)$$

Se definen parámetros de la red recíproca de la misma manera que los de la directa y se los distingue de ellos con un asterisco.

51-2. Ley de Bragg en el espacio recíproco.

Imaginemos un cristal en un haz de rayos-X de longitud de onda λ y consideremos la sección a^*c^* de su red recíproca. Ver Fig.1-2.

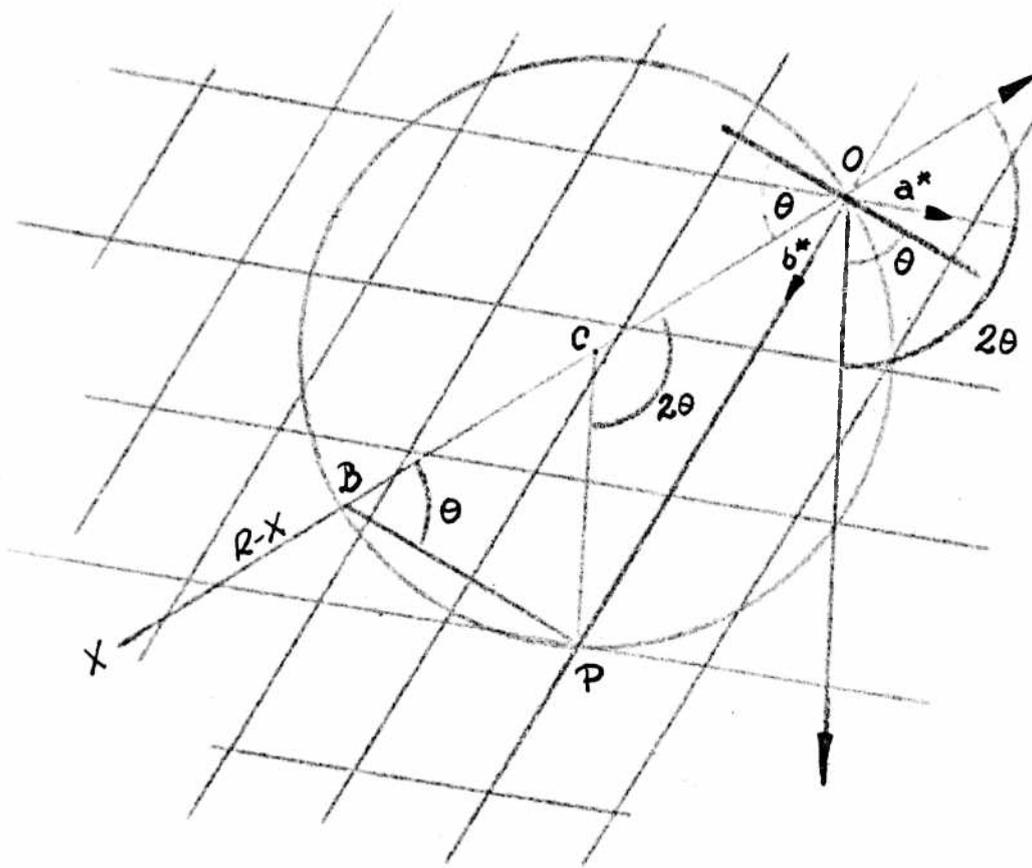


Fig.1-2

Suponiendo que el cristal se orienta tal que los rayos-X incidan paralelos al plano a^*c^* y pasando a través del origen O, se traza una circunferencia de radio $1/\lambda$ con su centro C sobre el haz de rayos incidentes (X-O) tal que ella contenga al origen O.

Consideremos ahora la propiedades de un punto recíproco como P sobre la circunferencia. El $\hat{O}BP$ es recto por estar inscripto en una semicircunferencia, entonces:

$$\text{sen } \hat{O}BP = \text{sen } \theta = \frac{OP}{OB} = \frac{OP}{2/\lambda} = \frac{OP}{2} \lambda \quad (1-3)$$

pero siendo que P es un punto de red recíproca, su distancia al origen es por definición $1/d_{hkl}$ y

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{ó} \quad 1.\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (1-4)$$

justamente la ley de Bragg para $n=1$.

Esta deducción es completamente general e implica que cuando un punto de red recíproca coincide con la esfera trazada del mismo modo, llamada esfera de reflexión, se satisface la ley de Bragg y ocurre una reflexión. El plano reflectante es perpendicular a OP, paralelo a BP, y forma un ángulo θ con BO. De esta manera el rayo difractado es paralelo a CP formando un ángulo 2θ con el incidente. Rotando la red alrededor de su origen, sucesivos puntos recíprocos interceptarán la superficie de la esfera y se observará la correspondiente reflexión.

Siendo que todos los puntos cuya distancia al origen sea menor que $2/\lambda$ puedan interceptar la esfera de reflexión, se puede definir otra esfera llamada límite, cuyo radio sea $2/\lambda$ y entonces el número máximo de reflexiones obtenibles será, aproximadamente:

$$N = \frac{(4/3) \cdot \pi \cdot (2/\lambda)^3}{\text{Vol. celda recíproca}} = \frac{33,6}{\lambda^3 \cdot V^*} \quad (1-5)$$

De esta manera un cambio en λ varía el número de puntos colectados por variación del radio de la esfera de reflexión. Un tratamiento alternativo equivalente es definir los parámetros recíprocos en unidades adimensionales de λ/d_{hkl} . El radio de la esfera de reflexión en estas unidades es unitario e independiente de λ y los que varía con λ son los parámetros recíprocos lineales a^*, b^*, c^* y el volumen recíproco V^* .

§1-3. Geometría de la recolección de datos.

Dos diferentes problemas deben ser considerados en la recolección de datos de difracción cristalográfica. El primero es la determinación de la geometría de difracción, a través de la cual podrán ser calculados los parámetros directos y recíprocos de la celda unidad, así como la simetría del grupo espacial. El segundo es el de la asignación de intensidades observadas a un buen número de puntos de la red recíproca lo cual puede finalmente llevarnos a la distribución electrónica en la celda unidad.

En la práctica, la recolección de datos requiere el montaje y movimientos de un cristal tal que planos de la red directa pasen sucesivamente por la condición de reflexión de Bragg. Este proceso debe ser acompañado por algún método de registro de intensidades de los rayos difractados, usualmente placas fotográficas o algún tipo de detector de radiación.

Para obtener rápida y fácilmente una vista general

de la geometría y de la sinotría de la red recíproca, así como de las intensidades relativas de un gran número de reflexiones, ningún método supera al fotográfico.

Muchas cámaras han sido construidas para tomar fotografías de la red recíproca, pero solo dos de ellas, Weissenberg y precesión de Buerger, han sido las más usadas.

La cámara de Weissenberg puede dar toda la información necesaria para una determinación de estructura cristalina y el principio de funcionamiento es muy sencillo. Si se monta un cristal tal que pueda rotar alrededor de un eje directo, tal como el c , por definición de red recíproca el plano recíproco a^*b^* es perpendicular al eje directo a , y por lo tanto al eje de rotación. Este plano contiene todas las reflexiones con $l=0$, y los planos con $l=1,2$, etc.

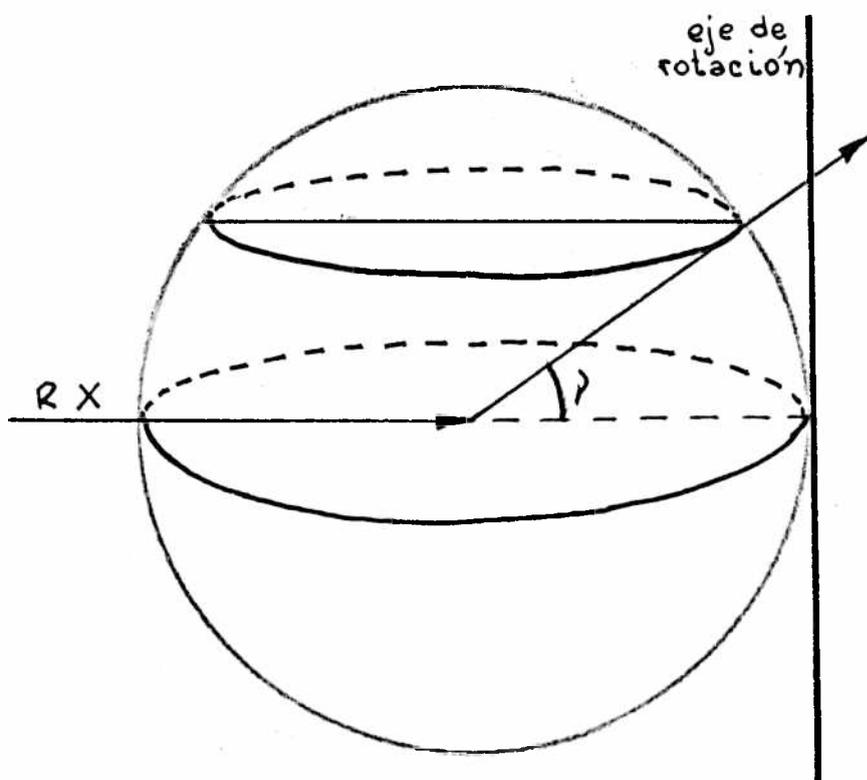


Fig.1-3

serán también perpendiculares al eje de rotación. Cuando el cristal rota, y la red recíproca con él, estos planos interceptan a la esfera de reflexión pasando por la condición de Bragg a lo largo de circunferencias. Ver Fig.1-3 y Fig.1-4.

Si se coloca una placa fotográfica cilíndrica cuyo

eje sea el de ro-
tación, se obtendrá
al desplegarla una
línea recta de pun-
tos de difracción
para cada valor de l .
Ver Fig.1-5.

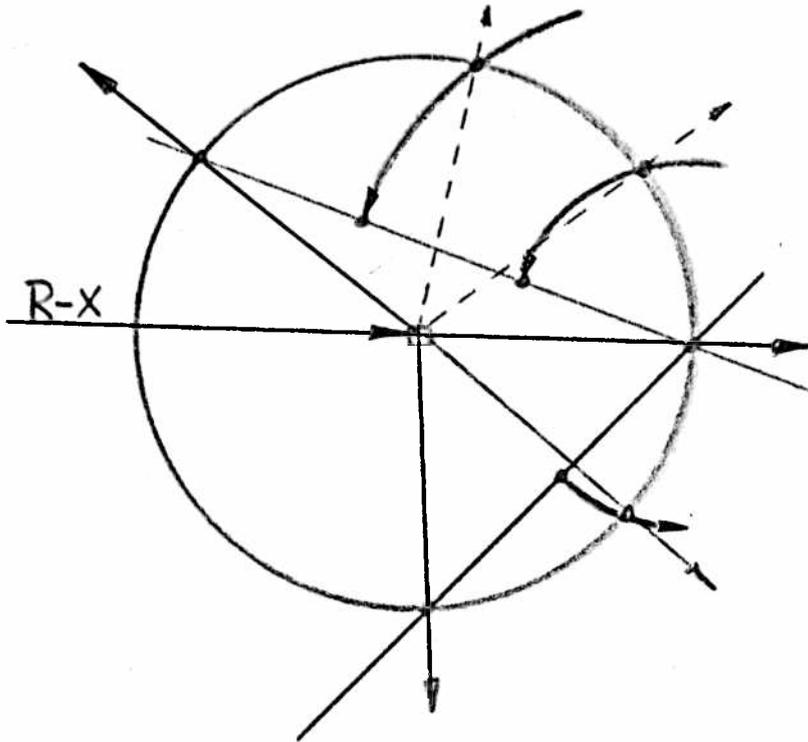


Fig.1-4

La aparición
de líneas rectas pa-
ra cada valor de l
muestra la buena a-
lineación del eje

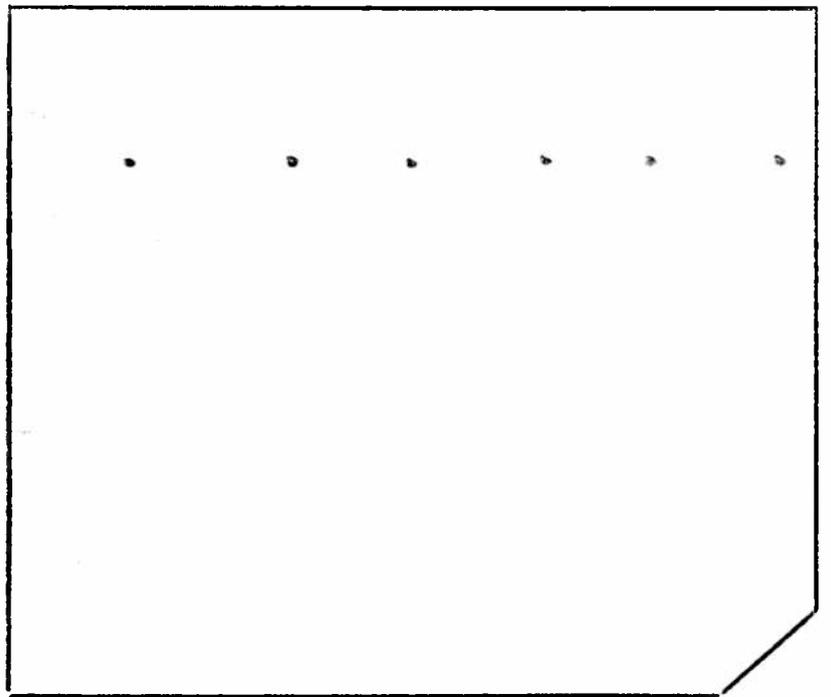
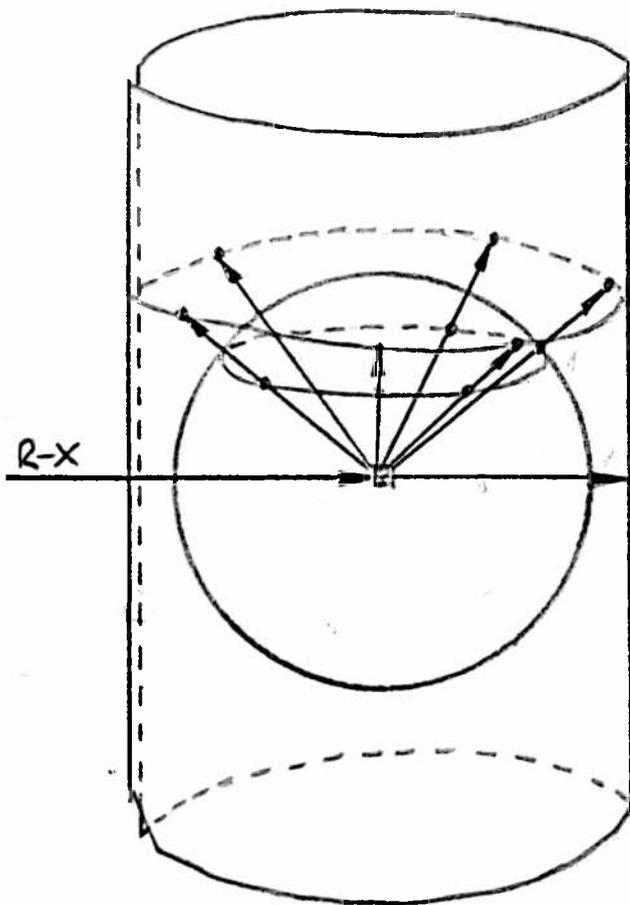


Fig.1-6

directo a con el eje de rotación, permitiendo además calcular el espaciado recíproco de los planos $l=cte.$ y abrir un primer juicio sobre la simetría de la red recíproca.

El cristal puede ser rotado 360° o hacerlo oscilar un ángulo menor.

La cámara de Weissenberg, que es usada también como de oscilación o rotación, tiene la posibilidad de desplazar la placa fotográfica a lo largo de su eje simultánea y sincronizadamente con la rotación del cristal.

Toda línea recta de puntos de la red recíproca que pase por el eje de rotación (línea central) como ser los ejes $h=0$ y $k=0$ en la capa cero ($l=0$), trazarán rectas obli-

cuas en la placa, líneas punteadas en Fig.1-6.

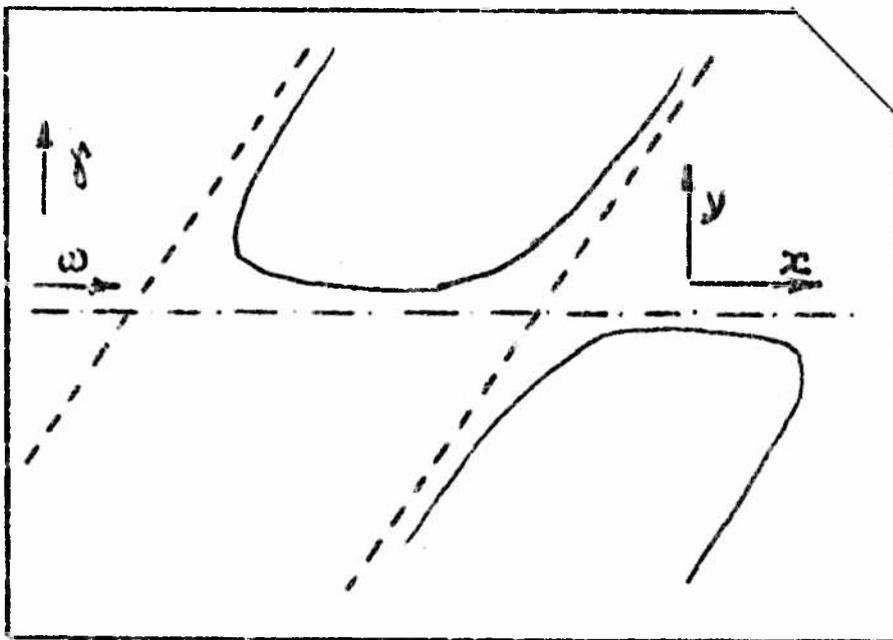


Fig.1-6

El radio del portaplacas y su velocidad de traslación son tales que la coordenada 'y' en milímetros en la placa es la medida, en $l=0$, del ángulo θ en grados y la coordenada 'x' en milímetros en la

la placa es la mitad de la medida en grados del ángulo de

rotación ω descrito por el cristal en el momento de la reflexión. De allí que la tangente de la recta punteada, en la Fig.1-5, sea igual a 2.

Con una pantalla en reposo, se limita la exposición de la placa a solo una capa, $l=cte..$ Una línea no central de puntos de la red recíproca producirá sobre la placa una sucesión de puntos ubicados sobre una curva o festón de la forma de la línea llena en la Fig.1-6. La ecuación que la curva satisface es:

$$\gamma_{h(k)}^1 = \omega \pm \text{arc.cos}(\cos \omega + (C_{a(b)}^1 \pm \Delta_{\theta(b)})) \quad (1-6)$$

donde:

$$C_{a(b)}^1 = \frac{l \cdot d_a(b)}{\cos u_1} \quad \text{y} \quad \Delta_{\theta(b)} = b^*(a^*) \cdot \text{sen } \gamma^*$$

con:

$$d_a(b) = c^* \sqrt{\text{sen}^2 \alpha \text{sen}^2 \beta \cdot \cos \beta} / a$$

Cuando el eje recíproco c^* no es paralelo al eje directo c , coincidente con el eje de rotación, los ejes $h=0$ y/o $k=0$ en capas superiores, $l \neq 0$, dejan de ser líneas centrales y suele ser difícil distinguirlos de las correspondientes a $h \neq 0$ y/o $k \neq 0$, dificultad que aparece cuando el cristal es triclinico o monoclinico montado sobre un eje de rotación que no es el único. Se hizo necesario para estos casos en-

contrar una manera precisa y rápida de individualizar los ejes recíprocos para cada capa y colocar índices correctamente a cada uno de los puntos de la placa. Se desarrolló entonces un programa para la computadora Heulett-Packard modelo 9810A con ploter Heulett-Packard modelo 9862A que graficara los festones para cada valor de l . El diagrama de flujo, así como el listado del programa se detallan al final de este párrafo.

Como la función γ es multivaluada debido al arco coseno, y la computadora solo trabaja en cuadrantes standards, fue necesario reducir en cada oportunidad la función trigonométrica inversa de la ecuación (1-6) a la zona del gráfico correspondiente a la realidad geométrica.

La secuencia de datos debe entrarse en el siguiente orden: C_a , \dagger , C_b , \dagger , γ^* , CONTINUE, Δa , \dagger , Δb , Δ , μ , CONTINUE. El primer festón que dibujará será el del eje 'k' ($h=0$), luego $h>0$ y por último $h<0$ para detenerse después a los efectos de cambiar el color de la tinta. Al oprimir nuevamente la tecla CONTINUE dibujará primero el eje 'h' ($k=0$), luego $k>0$ para terminar con $k<0$. En el caso de capa cero para cualquier sistema, o cualquier capa de sistemas superiores al monoclinico, C_a y C_b son nulos. Sin embargo es necesario que estos valores no sean entrados exactamente iguales a cero, sino que en estos casos se debe introducir un número muy pequeño tal como por ejemplo 10^{-6} .

El eje 'k' lo dibujará entre 0° y 180° y el eje 'h'

entre γ^* y $180^\circ + \gamma^*$. Si se desea invertir este orden solo es necesario intercambiar los subíndices a y b en los datos de entrada y reemplazar γ^* por $180^\circ - \gamma^*$.

Una típica superposición de un festoneado realizado por la computadora con las placas Weissenberg equi-inclinación correspondientes se muestra en Fig. 1-7.

Nombre del Programa: FESTONEO

Equipo Necesario: Computadora Hewlett-Packard Modelo 9810A

Registrador Hewlett-Packard Modelo 9862A

Bloque matemático

Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código
00	CLEAR	20	25	0	00	50	0	00
01	x+()	23	26	7	07	51	7	07
02	0	00	27	+	25	52	+	27
03	x+()	23	28	y+()	40	53	a	13
04	4	04	29	0	00	54	cos(x)	73
05	x+()	23	30	0	00	55	+	33
06	0	00	31	8	10	56	+	25
07	1	01	32	STOP	41	57	+	27
08	1	01	33	x+()	23	58	y	15
09	1	01	34	0	00	59	roll+	22
10	5	05	35	0	00	60	roll+	22
11	0	00	36	5	05	61	x>y	53
12	x+()	23	37	y+()	40	62	0	00
13	a	13	38	0	00	63	1	01
14	STOP	41	39	0	00	64	9	11
15	x+()	23	40	2	02	65	4	04
16	0	00	41	+	25	66	x+()	67
17	0	00	42	y+()	40	67	1	01
18	1	01	43	0	00	68	1	01
19	y+()	40	44	0	00	69	x=y	50
20	0	00	45	6	06	70	0	00
21	1	01	46	1	01	71	1	01
22	0	00	47	+	27	72	4	04
23	y+()	40	48	x+()	67	73	2	02
24	0	00	49	0	00	74	roll+	22

81-3

Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código
75	ARC	72	105	0	00	135	a	13
76	cos(x)	73	106	‡	27	136	GO TO	44
77	IF FLAG	43	107	x+()	67	137	0	00
78	0	00	108	4	04	138	0	00
79	2	02	109	x=y	50	139	4	04
80	3	03	110	0	00	140	6	06
81	8	10	111	1	01	141	0	00
82	†	27	112	5	05	142	1	01
83	a	13	113	0	00	143	x→()	23
84	+	33	114	‡	25	144	3	03
85	2	02	115	2	02	145	GO TO	44
86	7	07	116	0	00	146	0	00
87	0	00	117	x	36	147	0	00
88	†	27	118	a	13	148	7	07
89	x+()	67	119	†	27	149	4	04
90	0	00	120	b	14	150	‡	25
91	x=y	50	121	‡	33	151	y→()	40
92	0	00	122	1	01	152	0	00
93	4	04	123	8	10	153	0	00
94	8	10	124	x	36	154	9	11
95	7	07	125	‡	25	155	2	02
96	‡	25	126	FMT	42	156	0	00
97	1	01	127	‡	25	157	x	36
98	8	10	128	1	01	158	a	13
99	0	00	129	x→()	23	159	†	27
100	x y	52	130	4	04	160	b	14
101	0	00	131	†	27	161	+	33
102	1	01	132	1	01	162	1	01
103	3	03	133	x→()	23	163	8	10
104	2	02	134	-	34	164	x	36

Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código
165	●	25	195	↑	27	225	3	03
166	FMT	42	196	x+()	67	226	x=y	50
167	↑	27	197	0	00	227	0	00
168	x+()	67	198	1	01	228	3	03
169	0	00	199	1	01	229	9	11
170	0	00	200	x=x	50	230	6	06
171	9	11	201	0	00	231	GO TO	44
172	↑	27	202	2	02	232	0	00
173	↑	27	203	2	02	233	2	02
174	GO TO	44	204	0	00	234	0	00
175	0	00	205	1	01	235	5	05
176	1	01	206	x+()	23	236	0	00
177	1	01	207	+	33	237	0	00
178	4	04	208	a	13	238	↑	27
179	0	00	209	SET FLAG	54	239	a	13
180	1	01	210	GO TO	44	240	x=y	30
181	8	10	211	0	00	241	-	34
182	0	00	212	0	00	242	1	01
183	x+()	67	213	4	04	243	8	10
184	+	33	214	6	06	244	0	00
185	0	00	215	0	00	245	x<y	52
186	x+()	23	216	0	00	246	0	00
187	a	13	217	0	00	247	2	02
188	GO TO	44	218	0	00	248	6	06
189	0	00	219	0	00	249	9	11
190	0	00	220	0	00	250	2	02
191	4	04	221	↑	27	251	0	00
192	6	06	222	x+()	67	252	x	36
193	0	00	223	0	00	253	a	13
194	1	01	224	0	00	254	↑	27

Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código
255	b	14	285	x=y	50	305	+	33
256	+	33	286	0	00	316	0	00
257	1	01	287	3	03	317	x+()	23
258	8	10	288	4	04	318	a	13
259	x	36	289	3	03	319	+	25
260	+	25	290	x+()	67	320	y+()	40
261	FMT	42	291	2	02	321	7	07
262	+	25	292	+	27	322	+	27
263	GO TO	44	293	x+()	67	323	0	00
264	0	00	294	5	05	324	x+()	23
265	2	02	295	cos(x)	73	325	0	00
266	0	00	296	÷	35	326	0	00
267	5	05	297	x+()	67	327	4	04
268	0	00	298	7	07	328	GO TO	44
269	1	01	299	+	33	329	0	00
270	+	27	300	+	27	330	0	00
271	x+()	67	301	+	28	331	4	04
272	1	01	302	y	15	332	6	06
273	1	01	303	1	01	333	0	00
274	x=y	50	304	.	21	334	1	01
275	0	00	305	5	05	335	x+()	23
276	3	03	306	x<y	52	336	1	01
277	4	04	307	0	00	337	1	01
278	3	03	308	3	03	338	x+()	67
279	2	02	309	3	03	339	1	01
280	7	07	310	4	04	340	0	00
281	0	00	311	1	01	341	x+()	23
282	+	27	312	5	05	342	7	07
283	x+()	67	313	0	00	343	x+()	67
284	0	00	314	x+()	67	344	2	02

Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código
345	±	27	375	x+()	67	405	+	33
346	x+()	67	376	1	01	406	y+()	40
347	5	05	377	1	01	407	a	13
348	cos(x)	35	378	x=y	50	408	0	00
349	+	35	379	0	00	409	x+()	23
350	x+()	67	380	1	01	410	4	04
351	7	07	381	8	10	411	x+()	23
352	x±y	30	382	0	00	412	1	01
353	-	34	383	1	01	413	1	01
354	+	27	384	5	05	414	GO TO	44
355	+	25	385	0	00	415	0	00
356	y+()	40	386	x+()	67	416	0	00
357	7	07	387	+	33	417	4	04
358	y	15	388	0	00	418	6	06
359	1	01	389	x+()	23	419	0	00
360	.	21	390	a	13	420	0	00
361	5	05	391	GO TO	44	421	0	00
362	x<y	52	392	0	00	422	0	00
363	0	00	393	0	00	423	0	00
364	4	04	394	4	04	424	0	00
365	2	02	395	6	06	425	FMT	42
366	5	05	396	2	02	426	+	27
367	0	00	397	7	07	427	STOP	41
368	x+()	23	398	0	00	428	0	00
369	4	04	399	x+()	23	429	x+()	23
370	x+()	23	400	0	00	430	4	04
371	3	03	401	+	27	431	x+()	23
372	+	27	402	1	01	432	1	01
373	1	01	403	5	05	433	1	01
374	+	27	404	0	00	434	x+()	23

Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código	Sent N°	Tecla	Código
435	0	00	450	0	00	466	0	00
436	x+()	67	451	x+()	67	467	4	04
437	1	01	452	0	00	468	6	06
438	x+()	23	453	0	00	486	0	00
439	b	14	454	6	06	487	+	25
440	x+()	67	455	x+()	23	488	3	03
441	0	00	456	0	00	489	6	06
442	8	10	457	0	00	490	0	00
443	x+()	23	458	2	02	491	-	34
444	0	00	459	1	01	492	+	27
445	0	00	460	5	05	493	GO TO	44
446	7	07	461	0	00	494	0	00
447	x+()	23	462	x+()	23	495	0	00
448	0	00	463	a	13	496	9	11
449	1	01	464	GO TO	44	497	6	06
			465	0	00	498	END	46

Nota: Un programa mas detallado, con posiciones de memoria y visión por pasos de las memorias operativas, se encuentra en el Laboratorio de Rayos-X del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

81-3

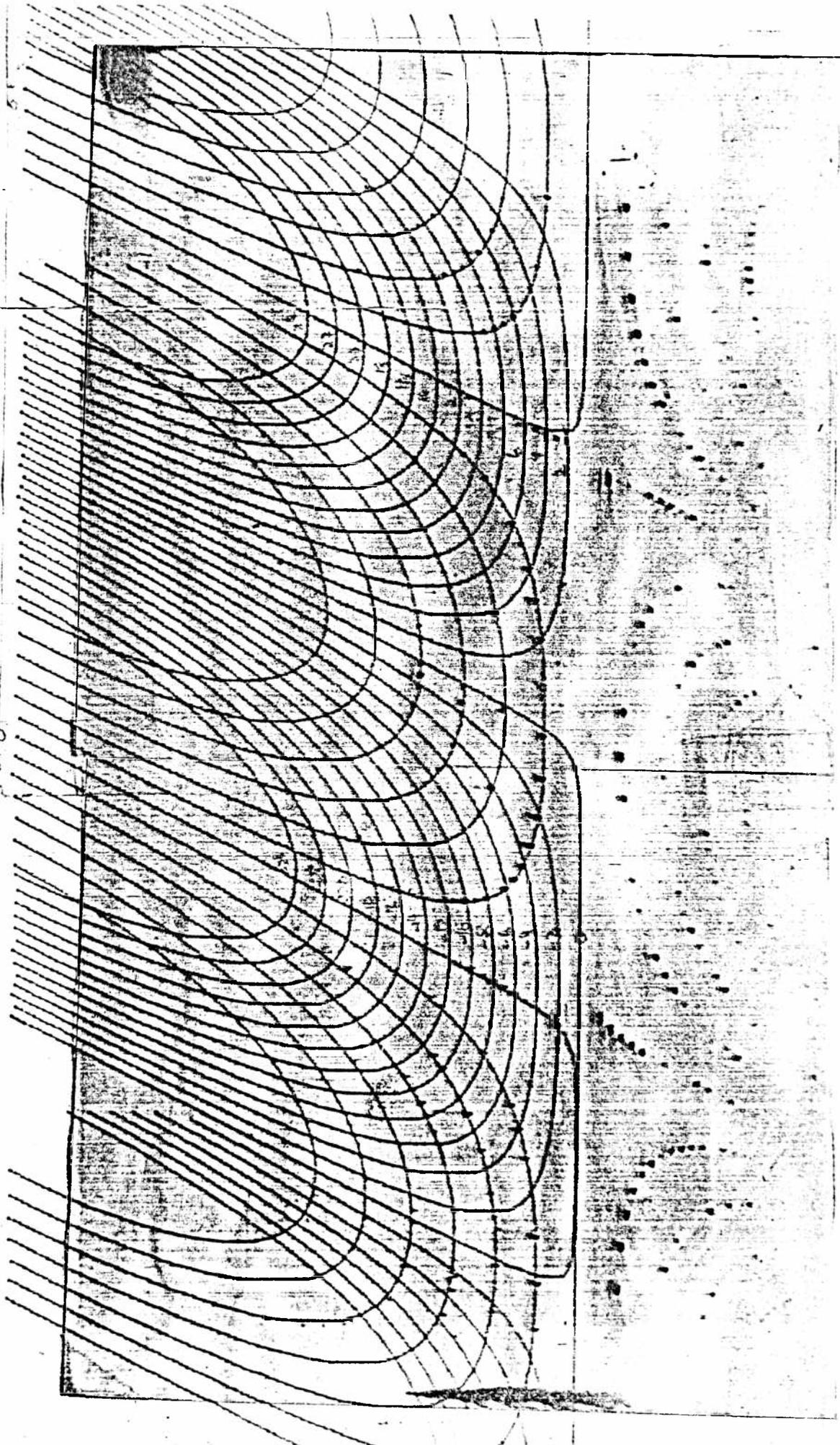


Fig. 1-7

51-4. Fusión de datos Weissenberg.

Una vez determinadas las intensidades relativas de los máximos de difracción de un conjunto de cinco o seis placas expuestas superpuestas, es necesario contar con un programa inicial que permita reducir a primera placa las intensidades, permutar los índices y cambiarle los signos si fuera necesario, promediar las reflexiones repetidas o equivalentes, excluir las correspondientes a $\text{sen}\theta > 1$ o cuyo promedio difiere mucho de una de ellas y ordenar las reflexiones de acuerdo a sus índices finales de una manera conveniente para los programas siguientes del proceso. Todos estos requisitos fueron satisfechos hasta el sistema tetragonal inclusive por el programa FUNDABA realizado sobre la base de un programa anterior, y el listado se detalla al final del párrafo.

Datos de entrada:

Las tarjetas a ser entradas como datos del programa son:

1°) Celda Unidad (FORMAT 10K,6F10.8,F10.5)

11-20	A	a	
21-30	B	b	
31-40	C	c	
41-50	ANGLE(1)	α	Parámetros de la celda unidad.
51-60	ANGLE(2)	β	
61-70	ANGLE(3)	γ	
71-80	XLAMDA	λ	Longitud de onda de los rayos X usados.

2°) Constantes (FORMAT 6I5,2F10.6)

1-5	NJ	Número de capas incluyendo la cero.
6-10	NPLAC	Número de placas para cada pñapa.
11-15	NSIS	Parámetro indicador de sistema cristalino (a).
16-20	IS1	Orden y signos de los índices en las reflexiones de entrada (b).
21-25	IS2	
26-30	IS3	
31-40	ERRORM	Error máximo aceptado entre cada reflexión y el promedio de ella con sus idénticas y/o sus equivalentes.

- (a) =0 Triclínico,
 =1 Monoclínico eje único b.
 =2 Monoclínico eje único c.
 =3 Ortorrómbico o Tetragonal con planos conteniendo al eje cuádruple.
 =4 Tetragonal sin planos conteniendo al eje cuádruple

(b) Ej: Si en las tarjetas de reflexiones los índices aparecen en el orden k, l, h para ordenarlos correctamente los parámetros deben ser: IS1=-2; IS2=3; IS3=1.

3°) Angulos de equi-inclinación (FORMAT 10F8.4)

1-8	TETA(1)	Angulo de equi-inclinación de capa 1.
9-16	TETA(2)	" " " " " " " " 2.
.	.	.
.	.	.
73-80	TETA(10)	Angulo de equi-inclinación de capa 10.

Nota: Si NJ es mayor que 11 completar con el mismo formato en tarjetas sucesivas.

4°) Reflexiones (FORMATO 3I5,7X,6F5.2).

1-5	IAUX1	
6-10	IAUX2	Indices de Miller.
11-15	IAUX3	
23-27	XINTEN(1)	Intensidades de las reflexiones
28-32	XINTEN(2)	en las distintas placas comenzando
33-37	XINTEN(3)	por la mas intensa y terminando en
38-42	XINTEN(4)	la mas débil con valor 500 si está
43-47	XINTEN(5)	fotográficamente saturada y 0 si
48-52	XINTEN(6)	no se observa. En esta lista no
		deben figurar reflexiones sis-
		temáticamente ausentes.

5°) Reflexión falsa (FORMAT 3I5,7X,6F5.2).

1-5	99
6-10	99
11-15	99

Listado del programa de Reducción de Datos Weissenberg.

```

C   REDUCCION DE DATOS WEISSENBERG           (FUNDABA1)
C
  DIMENSION SECTET(10),COSTET(10),TETA(10),XINTEN(6)
  DIMENSION ANGLE(3),ANGLER(3),SINANG(3),COSANG(3)
  DIMENSION IHX(4),IKX(4),ILX(4),NUM(4),F(4),IHH(3)
  DIMENSION Q(3,3),XINTF(2000),IHKLA(2000),IHKLB(4000)
  DIMENSION IHKLM(4000),XINTFI(4000),XINT(6,2000)
  INTEGER SINSAL
  EQUIVALENCE (IHH(1),IH),(IHH(2),IK),(IHH(3),IL)
  EQUIVALENCE (XINT(1,1),IHKLB(1)),(XINT(5,467),IHKLM(1))
  EQUIVALENCE (XINT(3,934),XINTFI(1))
  NREAD = 5
  SINSAL = 8
  NCOLUM = 5
  NFILAS = 80
C
C***LEE CELDA UNIDAD Y LONGITUD DE ONDA*****
C
  READ(NREAD,11) A,B,C,(ANGLE(J),J=1,3),XLAMDA
11  FORMAT(10X,3F10.3,3F10.2,F10.5)
  WRITE(6,28) A,B,C,(ANGLE(J),J=1,3)
28  FORMAT(1H1,30X,23H PARAMETROS DE LA CELDA///17X,1HA,
19X,1HB,9X,1HC,7X,4HALFA,6X,4HBETA,6X,4HGAMA//10X,
26F10.3///)
C
C***LEE NUMERO DE CAPAS Y DE PLACAS,SISTEMA CRISTALINO,
C   ORDEN Y SIGNOS DE INDICES Y MAXIMO ERROR*****
C
  READ(NREAD,12) NJ,NPLAC,NSIST,IS1,IS2,IS3,ERRORM
12  FORMAT(6I5,2F10.6)
  IS1MOD = IABS(IS1)
  IS2MOD = IABS(IS2)
  IS3MOD = IABS(IS3)
  MPLAC = NPLAC-1
  MSIST = NSIST-1
  RAD = 1.745329E-2
  DO 107 L=1,3
  ANGLER(L) = ANGLE(L) * RAD
  DUMMY = ANGLER(L)
  COSANG(L) = COS(DUMMY)
107 SINANG(L) = SIN(DUMMY)
  COSA = COSANG(1)
  COSB = COSANG(2)
  COSG = COSANG(3)
  SINA = SINANG(1)
  SINB = SINANG(2)
  SING = SINANG(3)
  V=A*B*C*SQRT(1.-COSA*COSA-COSB*COSB-COSG*COSG+2.*
1COSA*COSB*COSG)
  WRITE(6,21) V
21  FORMAT(10X,22HVOLUMEN DE LA CELDA = ,F10.3/////////)

```

```

VS = 1./V
XLAMDA = XLAMDA / 2.
AS = B*C*SINA*VS*XLAMDA
BS = C*A*SINB*VS*XLAMDA
CS = A*D*SING*VS*XLAMDA
Q(1,1) = AS * AS
Q(1,2) = AS*BS*(COSA*COSE-COSG)/(SINA*SINB)
Q(1,3) = AS*CS*(COSA*COSE-COSB)/(SINA*SING)
Q(2,2) = BS*BS
Q(2,3) = BS*CS*(COSB*COSE-COSA)/(SINB*SING)
Q(3,3) = CS*CS
Q(2,1) = Q(1,2)
Q(3,1) = Q(1,3)
Q(3,2) = Q(2,3)

```

C
C****LEE ANGULOS MUS PARA LAS DISTINTAS CAPAS*****
C

```

READ(NREAD,1)(TETA(J),J=2,NJ)
1 FORMAT(10F8.4)
TETA(1) = 0
DO 2 L=1,NJ
TETAR = TETA(L) * RAD
COSTET(L) = COS(TETAR)
2 SECTET(L) = 1./COSTET(L)
RACCUM = 0
NCOUNT = 0
NREFLE = 0
IFLAGS = 0
NWRONG = 0

```

C
C****LEE INDICES CON SUS INTENSIDADES*****
C

```

5 READ(NREAD,10)IAUX1,IAUX2,IAUX3,(XINTEN(I),I=1,NPLAC)
10 FORMAT(3I5,7X,6F5.2)
IF(IABS(IAUX1).EQ.99) GO TO 100

```

C
C****ORDENA H,K,L Y LES COLOCA SU CORRECTO SIGNO*****
C

```

IHH(IS1MOD) = IAUX1*ISIGN(1,IS1)
IHH(IS2MOD) = IAUX2*ISIGN(1,IS2)
IHH(IS3MOD) = IAUX3*ISIGN(1,IS3)
IF(IH.GE.0) GO TO 6
IH = -IH
IK = -IK
IL = -IL
6 GO TO(25,22,22,23,26),MSIST
22 IF(IH.GE.0.AND.IK.GE.0.AND.IL.GE.0) GO TO 25
IF(MSIST.EQ.2) GO TO 17
LSIST = IHH(MSIST-1)
GO TO 29
17 LSIST = IHH(MSIST+1)
29 IF(IH.NE.0.OR.LSIST.GE.0) GO TO 4
IK = -IK
IL = -IL

```

```

4 IF(IHH(MSIST).GE.0) GO TO 25
  IHH(MSIST) = -IHH(MSIST)
  GO TO 25
23 DO 24 I=2,3
  IHH(I) = IABS(IHH(I))
24 CONTINUE
  GO TO 25
26 IF(IK.GE.0) GO TO 27
  IHABS = IABS(IK)
  IK = IABS(IH)
  IH = IHABS
27 IL = IABS(IL)
C
C***CALCULA EL SENO CUADRADO DE TETA Y ELIMINA REFLE-
C XION SI MAYOR QUE 1*****
C
25 SINSQ = 0
  DO 500 I=1,3
  DO 501 J=1,3
501 SINSQ = SINSQ + Q(I,J) * IHH(I) * IHH(J)
500 CONTINUE
  IF(SINSQ.LT.1.0) GO TO 66
  IF(IFLAG5.EQ.0) WRITE(6,502)
502 FORMAT(10X,27HREFLECCIONES FUERA DE RANGO//24X,
  1IHH,4X,1HK,4X,1HL,15X,5HSINSQ//)
  IFLAG5 = 1
  NWRONG = NWRONG + 1
  WRITE(6,503) NWRONG,IHH,SINSQ
503 FORMAT(12X,15,3X,315,10X,F10.6)
  GO TO 5
66 NREFLE = NREFLE + 1
  LMOD = IABS(IHH(IS3MOD)) + 1
  IHKLA(NREFLE) = 1000000 * IH+1000 * IK+IL+200200
  DO 504 JJ=1,NPLAC
  XINT(JJ,NREFLE) = XINTEN(JJ)
504 CONTINUE
C
C***CALCULA EL FACTOR DE ABSORCION Y LO IMPRIME*****
C
  IF(XINTEN(1).EQ.0) GO TO 5
  DO 20 L=1,NPLAC
C
C***ESTA SENTENCIA ES PARA LIMITAR EL RANGO DE INTENSI-
C DADES CON QUE SE CALCULA EL COEFICIENTE DE ABSORCION
C
  IF(XINTEN(L).GT.30) GO TO 20
  IF(XINTEN(L).LT.10) GO TO 5
C
  LL = L+1
  DO 30 N=LL,NPLAC
  IF(XINTEN(N).LT.5) GO TO 5
  FINDEX = N-1
  EXPO1 = COSTET(LMOD) / FINDEX
  R = (XINTEN(L) / XINTEN(N)) ** EXPO1

```

```

RACCUM = RACCUM + R
NCOUNT = NCOUNT + 1
30 CONTINUE
20 CONTINUE
GO TO 5
100 COUNT = NCOUNT
NTR = NREFLE
RMEDIO = RACCUM / COUNT
WRITE(6,111) NCOUNT
111 FORMAT(10X,19HNUMERO DE PUNTOS = ,I6/)
WRITE(6,110) RMEDIO,NTR
110 FORMAT(10X,20HCONSTANTE DEL FILM =,F10.5//10X,
124HNUMERO DE REFLECCIONES =,I10/////////)

```

C
C***REDUCE LAS INTENSIDADES A LA PRIMERA PLACA*****
C

```

DO 200 I=1,NTR
ACC = 0
KCOUNT = 0
JCOUNT = 0
CALL UNPACK(IHKLA(I),IH,IK,IL,200)
LMOD = IABS(IHH(IS3MOD)) + 1
IF(XINT(1,I).EQ.0) GO TO 198
233 DO 300 J=1,NPLAC
IF(XINT(J,I).LE.0) GO TO 330
230 IF(XINT(J,I).GE.500) GO TO 300
ACC = ACC+XINT(J,I) * RMEDIO ** (SECTET(LMOD)**(J-1))
KCOUNT = KCOUNT + 1
300 CONTINUE
330 XINTF(I) = ACC / KCOUNT
GO TO 200
198 XINTF(I) = 0
200 CONTINUE
N = 0
DO 400 I=1,NTR
IHKLE(I+N) = IHKLA(I)
XINTF(I+N) = XINTF(I)
CALL UNPACK(IHKLA(I),IH,IK,IL,200)
IHP = IH
IKP = IABS(IK)
ILP = IABS(IL)
IHKLM(I+N) = IH*1000000+IKP*1000+ILP+200200
IF(NSIST.NE.4.OR.IH.EQ.0) GO TO 400
N = N+1
XINTFI(I+N) = XINTF(I)
IAUXIL = -IH
IH = IK
IK = IAUXIL
IL = -IL
IHKLM(I+N) = IKP*1000000+IHP*1000+ILP+200200
IHKLE(I+N) = IH*1000000+IK*1000+IL+200200
400 CONTINUE
NTR = NTR+N
CALL SORT(IHKLE,XINTFI,IHKLM,NTR)

```

C
 C****PROMEDIA LAS REFLEXIONES DUPLICADAS(OEQUIVALENTES
 C REDUCIDAS AL MISMO CUADRANTE) Y LAS ELIMINA SI EL
 C ERROR ES EXCESIVO (MAYOR QUE ERRORM)*****
 C

```

LNN = 1
KJI = 0
INDICA = 0
DO 213 J=1,NTR
IF(J.LT.LNN) GO TO 213
XINTS = XINTFI(J)
211 IF((LNN.GE.NTR).OR.(IHKLB(LNN).NE.IHKLB(LNN+1)))
1GO TO 212
LNN = LNN+1
XINTS = XINTS+XINTFI(LNN)
GO TO 211
212 LNN = LNN+1
XINTP = XINTS/(LNN-J)
LN = LNN
2211 IF(LN.LE.J) GO TO 2212
LN = LN-1
IF(XINTP.EQ.0) GO TO 2212
ERROR = ABS((XINTFI(LN)-XINTP)/XINTP)
IF(ERROR.LT.ERRORM) GO TO 2211
IF(INDICA.EQ.0) WRITE(6,4444) ERRORM
4444 FORMAT(10X,'REFLECCIONES EQUIVALENTES CON ERROR
1RELATIVO MAYOR QUE',F5.3//2X,'H',3X,'K',3X,'L',
213(5X,'INT')//)
INDICA = 1
CALL UNPACK(IHKLB(J),IH,IK,IL,200)
I1 = LNN-1
WRITE(6,4445)IH,IK,IL,(XINTFI(N),N=J,I1)
4445 FORMAT(3I8,13F8.2)
GO TO 213
2212 KJI = KJI+1
XINTRI(KJI) = XINTP
IHKLB(KJI) = IHKLB(J)
IHKLM(KJI) = IHKLM(J)
213 CONTINUE
NTR = KJI
CALL SORT(IHKLM,XINTFI,IHKLB,NTR)

```

C
 C****ORDENA LAS REFLEXIONES CON IGUALES INDICES EN
 C MODULO ASI +++,-+,,+--,++- *****
 C

```

KX = 0
DO 1005 J=1,NTR
IF(J.LE.KX) GO TO 1005
KCOUNT = 1
57 KX = KX+1
IF((KX.GE.NTR).OR.(IHKLM(KX).NE.IHKLM(KX+1)))
1GO TO 9107
KCOUNT = KCOUNT+1
GO TO 57

```

```

9107 IF(KCOUT.EQ.1) GO TO 1005
      DO 177 I=J,KX
      CALL UNPACK(IHKLB(I),IH,IK,IL,200)
      SIG = -1
      IF(IK.GE.0).OR.(IL.GE.0)) SIG = 1
      IHX(I-J+1) = SIG * IH
      IKX(I-J+1) = SIG * IK
      ILX(I-J+1) = SIG * IL
      F(I-J+1) = XINTFI(I)
177  CONTINUE
      DO 108 N=1,4
108  NUM(N) = 0
      DO 109 N=1,KCOUNT
      NPIF = 1
      IF(IHX(N).LT.0) NPIF = 2
      IF(IKX(N).LT.0) NPIF = 3
      IF(ILX(N).LT.0) NPIF = 4
109  NUM(NPIF) = N
      M = 0
      DO 9502 N=1,4
      NAUX = NUM(N)
      IF(NAUX.EQ.0) GO TO 9502
      IF(IHX(NAUX).GE.0) GO TO 9111
      IHX(NAUX) = -IHX(NAUX)
      IKX(NAUX) = -IKX(NAUX)
      ILX(NAUX) = -ILX(NAUX)
9111 IHKLB(M+J)=IHX(NAUX)*1000000+IKX(NAUX)*1000+
      1ILX(NAUX)+200200
      XINTFI(M+J) = F(NAUX)
      M = M+1
9502 CONTINUE
1005 CONTINUE

```

C
C***SENTENCIAS DE SALIDA*****

```

C
1200 DO 1000 I=1,NTR
      IFLAG = 0
      IF(XINTFI(I).EQ.0) IFLAG = 1
202  CALL UNPACK(IHKLB(I),IH,IK,IL,200)
      IF(NSIST.NE.4) GO TO 205
      IF(IL.LT.0) IL = -IL
      IH = -IH
      IK = -IK
205  WRITE(SINSAL) IH,IFLAG,XINTFI(I)
1000 CONTINUE
      IH = 99
      IK = 99
      IL = 99
      IFLAG1 = 0
      FLAG2 = 0
      WRITE(SINSAL) IH,IFLAG1,FLAG2
      NUMPAG = NFILAS*NCOLUM

```

```

C
C****CALCULA EL NUMERO DE PAGINAS COMPLETAS*****
C
      MM = NTR/NUMPAG
      DO 5000 I=1,MM
      WRITE(6,1001) I
1001  FORMAT(1H1,115X,6HPAGINA,I3)
      WRITE (6,1002)
1002  FORMAT(5(3X,'H',3X,'K',3X,'L',6X,'INT.',3X)/)
      NN1 = 0
      DO 1003 L=1,NFILAS
      CALL PRINT(NN1,NCOLUM,NFILAS,NUMPAG,I,L,IHKLB,
1XINTFI)
1003  CONTINUE
5000  CONTINUE
C
C****CALCULA EL NUMERO DE FILAS COMPLETAS EN LA PAGINA
C      INCOMPLETA*****
C
      NRESID = NTR-MM*NUMPAG
      NN=NRESID/NCOLUM
      IFLAG = 0
C
C****CALCULA EL NUMERO DE COLUMNAS DE LA FILA INCOMPLETA
C
      NN1 = NRESID-NCOLUM*NN
      IF(NN1EQ.0)      IFLAG=1
      MM1 = MM+1
      WRITE(6,1001) MM1
      WRITE(6,1002)
      DO 2001 LN=1,NN
      CALL PRINT(NN1,NCOLUM,NN,NUMPAG,MM1,LN,IHKLB,XINTFI)
2001  CONTINUE
      IF(IFLAG.EQ.0)      GO TO 3001
      LN = LN+1
      CALL PRINT(NN1,NN1,NN,NUMPAG,MM1,LN,IHKLB,XINTFI)
3001  WRITE(6,3002) NTR
3002  FORMAT(/////10X,'TOTAL DE REGISTROS EN TABLA Y
1CINTA = ',I5)
      CALL EXIT
      END

SUBROUTINE UNPACK(LIST,IH,IK,IL,IBIAS)
      IH = LIST/1000000
      NAUS = LIST-IH * 1000000
      IK = (NAUS/1000) - IBIAS
      IL = NAUS = (IK + IBIAS) * 1000 - IBIAS
      RETURN
      END

```

```

SUBROUTINE PRINT(NN1,NNN,NN2,NUMPAG,I,L,IHKLA,XINTF)
DIMENSION IHHH(5),IKKK(5),ILLL(5)
DIMENSION IHKLA(1),XINTF(1),DUMMY1(5),DUMMY2(5)
DATA BLA?AST/' ','*' /
N3 = 0
DO 500 J=1,NNN
K = (J-1)*NN2 + (I-1)*NUMPAG + L + N3
IF(J.LE.NN1) N3 = N3+1
CALL UNPACK (IHKLA(K),IH,IK,IL,200)
IHHH(J) = IH
IKKK(J) = IK
ILLL(J) = IL
FLAG = AST
IF(XINTF(K).NE.0) FLAG = BLA
DUMMY1(J) = FLAG
DUMMY2(J) = XINTF(K)
500 CONTINUE
WRITE(6,300) (IHH(J),IKKK(J),ILLL(J),DUMMY1(J),
1DUMMY2(J),J=1,NNN)
300 FORMAT(5(3I4,1X,A1,FS.2,3X))
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE SORT (LIST1,LIST2,LIST3,N)

```

```

C
C****SORTEADO DE ACUERDO A H K L*****
C

```

```

DIMENSION LIST1(N),LIST2(N),LIST3(N)
NA = 1
MINH = 0
NZ = NA+N-1
1 JH = 1000000*MINH
KMIN = 400
NB = NA - 1
DO 10 NC=NA,NZ
IF(LIST1(NC)/1000000).NE.MINH) GO TO 10
NB = NB+1
NTEMP = LIST1(NB)
LIST1(NB)= LIST1(NC)
LIST1(NC)= NTEMP
TEMP = LIST2(NB)
LIST2(NB) = LIST2(NC)
LIST2(NC) = TEMP
NTEMP = LIST3(NB)
LIST3(NB) = LIST3(NC)
LIST3(NC) = NTEMP
K = (LIST1(NB) - JH)/1000
IF(K.LT.KMIN) KMIN = K
10 CONTINUE
IF(KMIN.EQ.400) GO TO 600
20 K = 1000 * KMIN

```

```

LMIN = 400
ND = NA - 1
DO 30 NC=NA,NB
IF(((LIST1(NC)-JH)/1000).NE.KMIN) GO TO 30
ND = ND+1
NTEMP = LIST1 (ND)
LIST1(ND) = LIST1(NC)
LIST1(NC) = NTEMP
TEMP = LIST2(ND)
LIST2(ND) = LIST2(NC)
LIST2(NC) = TEMP
NTEMP = LIST3(ND)
LIST3(ND) = LIST3(NC)
LIST3(NC) = NTEMP
L = LIST1(ND)-JH-K
IF(L.LT.LMIN) LMIN = L
30 CONTINUE
IF(LMIN.EQ 400) GO TO 50
NF = NA-1
40 DO 45 NC=NA,ND
IF((LIST1(NC)-JH-K).NE.LMIN) GO TO 45
NF = NF+1
NTEMP = LIST1(NF)
LIST1(NF) = LIST1(NC)
LIST1(NC) = NTEMP
TEMP = LIST2(NF)
LIST2(NF) = LIST2(NC)
LIST2(NC) = TEMP
NTEMP = LIST3(NF)
LIST3(NF) = LIST3(NC)
LIST3(NC) = NTEMP
45 CONTINUE
NA = NF
LMIN = LMIN + 1
IF(ND-NA) 60, 48, 40
48 NA = NA+1
50 KMIN = KMIN+1
IF(NB-NA) 60, 55, 20
55 NA = NA+1
60 MINH = MINH+1
IF(NZ.GE.NA) GO TO 1
RETURN
END

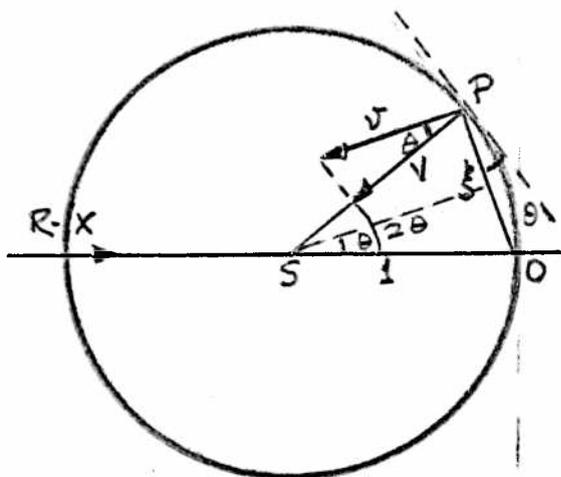
```

§1-5. Correcciones Geométricas.

§1-5a. Corrección de Lorentz.

Debido a que no todos los puntos de la red recíproca atraviesan la esfera de reflexión con el mismo ángulo ni con la misma velocidad, (ver Fig. 1-4), es necesario corregir las intensidades para llevarlas a una misma escala ya que el tiempo de exposición de las placas es distinto para cada una de ellas.

En el nivel cero, Ver Fig. 1-8, se ve que:



$$\frac{\xi}{2} = \text{sen}\theta \quad (1-7)$$

Multiplicando ambos miembros por $2\cos\theta$:

Fig. 1-8

$$\xi \cos\theta = 2\text{sen}\theta \cos\theta = \text{sen}2\theta \quad (1-8)$$

Siendo que el cristal, así como su red recíproca, rotan a velocidad angular constante ω , la velocidad v de un punto P a una distancia ξ del eje de rotación es:

$$v = \omega \cdot \xi$$

y la componente normal a la esfera:

(Ver Fig. 1-9)

$$V = \omega \xi \cos \theta \eta \quad (1-12)$$

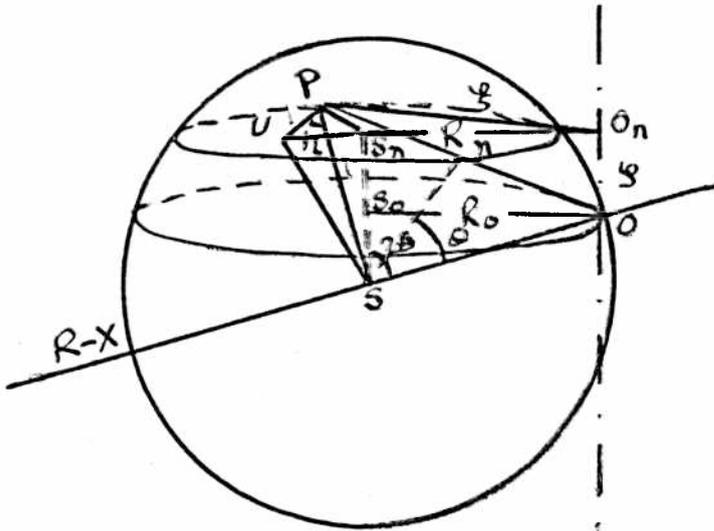


Fig. 1-9

donde η es el ángulo entre PS y PU.

En el triángulo PUS_n rectángulo en U, ver Fig. 1-10 (vista polar),

puede verse que:

$$\cos \eta = q \quad (1-13)$$

que sustituida en

(1-12) resulta:

$$V = \omega \xi \cdot q \quad (1-14)$$

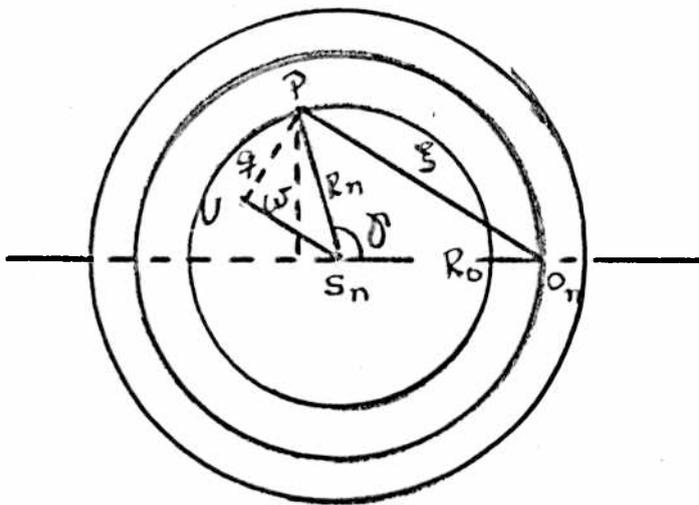


Fig. 1-10

Los dos últimos factores de la fórmula (1-14) dan exactamente el doble del área A del triángulo PS_nO_n , o sea:

$$\frac{1}{L} = \frac{V}{\omega} = 2A \quad (1-16)$$

utilizando (1-15).

El area de un triángulo conocidos sus tres lados es:

$$A = \sqrt{s(s-a)(s-b)(s-c)} \quad (1-17)$$

donde
$$S = \frac{1}{2} (a+b+c) \quad (1-18)$$

En nuestro caso particular los lados del triángulo son:
(Ver Fig. 1-11, vista ecuatorial)

$$R_n = \cos v \quad ; \quad R_o = \cos \mu \quad ; \quad \xi \quad (1-19)$$

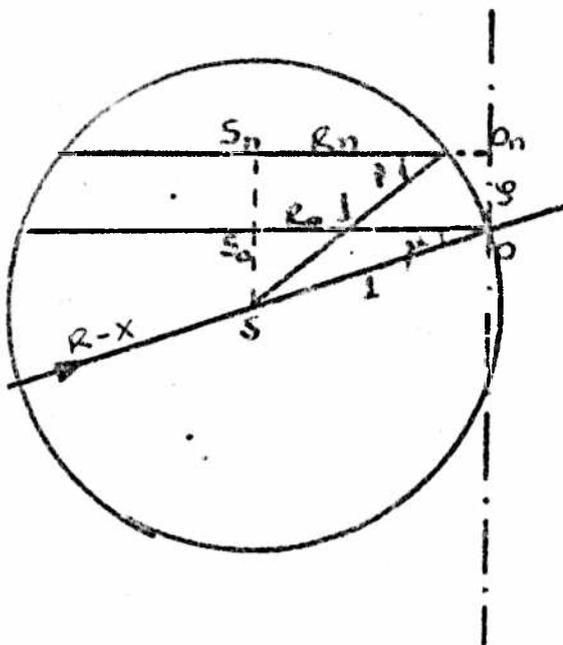


Fig. 1-11

Sustituyendo (1-17), (1-18), y (1-19) en (1-16) y que para el caso particular de cámara Weissenberg utilizada en el montaje de equi-inclinación $\cos \mu = \cos v$ resulta:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{2} \sqrt{(\xi + 2\cos \mu)(-\xi + 2\cos \mu)\xi^2} = \frac{\xi}{2} \sqrt{4\cos^2 \mu - \xi^2} \quad (1-20)$$

La expresión (1-20) nos da el factor de corrección de Lorentz en términos de la coordenada de la red recí-

§1-5a

proca ξ y el ángulo de equi-inclinación μ .

En el triángulo isósceles PSO, ver Fig. 1-9,:

$$PO = 2 \operatorname{sen} \theta$$

y en el triángulo rectángulo POO_n

$$\zeta^2 + \xi^2 = (PO)^2 = 4 \operatorname{sen}^2 \theta \quad (1-21)$$

Como en Fig. 1-11

$$\zeta = \operatorname{sen} \nu - \operatorname{sen} \mu$$

y en equi-inclinación $\mu = -\nu$

$$\operatorname{sen} \mu = -\operatorname{sen} \nu \quad \text{y} \quad \zeta = -2 \operatorname{sen} \mu \quad (1-22)$$

de (1-22) en (1-21):

$$\xi^2 = 4(\operatorname{sen}^2 \theta - \operatorname{sen}^2 \mu) \quad (1-23)$$

esta última fórmula reemplazada en (1-20)

$$L = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\operatorname{sen}^2 \theta - \operatorname{sen}^2 \mu} \sqrt{\cos^2 \mu - \operatorname{sen}^2 \theta + \operatorname{sen}^2 \mu}} = \frac{1}{2 \sqrt{\cos^2 \mu - \cos^2 \theta} \sqrt{1 - \operatorname{sen}^2 \mu}}$$

$$L = \frac{1}{2 \cos \theta \sqrt{\cos^2 \mu - \cos^2 \theta}} \quad (1-24)$$

§ 1-5b.

La fórmula (1-24) nos permite calcular el factor de corrección de Lorentz conociendo los ángulos de difracción θ y de equi-inclinación μ de cada reflexión que son los datos que se disponen mas frecuentemente.

§1-5b. Corrección por polarización.

El factor de corrección por polarización proviene de la naturaleza del haz de rayos-X, y de la forma en que varía la eficiencia de reflexión con el ángulo de difracción.

El haz de rayos-X, incidente no está polarizado, o sea que, el vector eléctrico de la onda electromagnética asociada con el fotón puede tomar cualquier dirección normal a la dirección de propagación. Cada uno de estos vectores puede ser descompuesto en componentes paralelas y perpendiculares al plano de incidencia que debido a la orientación al azar de E deben corresponder a ondas de la misma intensidad. La componente perpendicular es reflejada en un porcentaje que solo depende de la densidad electrónica de la superficie reflectante. En cambio, la componente perpendicular depende también del ángulo θ de reflexión como $\cos^2 2\theta$ y entonces decrece de $2\theta=0$ a $2\theta=90^\circ$. Por estos motivos el haz reflejado está parcialmente polarizado con una intensidad mayor para la componente perpendicular.

Debido a la igualdad de las intensidades de las componentes del haz incidente, y a que el factor $\cos^2 2\theta$

§1-5b

solo afecta a la componente paralela, el factor de polarización resultante es:

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1-25)$$

De esta manera las intensidades corregidas por los factores de Lorentz y polarización se calculan con:

$$I_{hkl}^{corr.} = \frac{K I_{hkl}}{L_p} \quad (1-26)$$

donde la constante K depende de la forma del cristal, la intensidad del haz incidente y algunas constantes fundamentales.

Capítulo 2

Introducción al Problema de las Fases

2°) Introducción al Problema de Las Fases.

§2-1. La densidad de carga $P(\bar{r})$ en la celda unidad está dada por:

$$\rho(\bar{r}) = \sum_{\underline{h}} F(\underline{h}) e^{2\pi i \underline{h} \bar{r}} \quad (2-1)$$

de esta expresión se ve que es inmediato el calculo de la densidad de carga si son dados los factores de estructura en un rango de resolución adecuado (por ejemplo: esfera de cobre). Sin embargo experimentalmente solo es posible determinar el módulo de la variable compleja $F(\underline{h})$. La fase del complejo no puede ser medida experimentalmente. Esta restricción, que imposibilita efectuar la suma (2-1), se conoce como el problema de las fases en cristalografía. Este problema puede ser atacado, sin embargo, cuando se tiene en cuenta el hecho de que el conocimiento de un gran número de módulos de factores de estructura plantea un problema algebraico sobredeterminado. En efecto, si tenemos en cuenta que:

$$F(\underline{h}) = \sum_j f_j e^{-2\pi i \underline{h} \bar{r}_j} \quad (2-2)$$

y la multiplicamos por su complejo conjugado se obtiene:

$$F(\underline{h}) \cdot F(\underline{h})^* = |F(\underline{h})|^2 = \sum_1 \sum_n f_1 f_n e^{-2\pi i \underline{h} (\bar{r}_1 - \bar{r}_n)} \quad (2-3)$$

Eligiendo $3N$ ecuaciones (N =número de átomos en la celda unidad) independientes (2-3), las coordenadas \bar{r} quedan en principio determinadas. La sobredeterminación, o simplemente el sistema de ecuaciones algebraicas mencionado, sugiere que debe existir alguna interdependencia entre fases y módulos de factores de estructura.

Históricamente, la primer relación que mostró explícitamente tal dependencia fue el método de la función de Patterson (Capitulo 3º - Parte a) en el que el conjunto de distancias interatómicas es construido a partir de los módulos de los factores de estructura únicamente. Este método es un ataque al problema que calificaremos de indirecto en contraste con estudios posteriores en los que las fases son estimadas directamente a partir de funciones explícitas de los módulos. La primera tentativa a la resolución del problema de las fases por " métodos directos " fue el de las desigualdades de Harker y Kasper⁽¹⁾ (1948). Como solo dos años después Karle y Hauptman⁽²⁾ desarrollaron un método más general que contiene a Harker y Kasper como caso particular, describiremos sólo este último y brevemente. Pondremos además especial énfasis en este método porque el mismo tiene las siguientes propiedades:

a) Se basa sobre la propiedad de positividad de la función densidad de carga que es el hecho físico común a todos los métodos directos conocidos, b) contiene a todas las desigualdades que pueden encontrarse entre factores de estructura y c) Cuando las formas definidas positivas de Karle y

Hauptman son interpretados como coeficientes de correlación entre factores de estructura, es posible derivar distribuciones probabilísticas multivariadas que contienen a la gran mayoría de los métodos probabilísticos utilizados como métodos directos⁽³⁾ ⁽⁴⁾.

2-2. Desigualdades determinantaes de Karle y Hauptman.

La condición necesaria y suficiente para que $\rho(\vec{r})$ sea mayor o igual que cero implica que la matriz de Karle y Hauptman (KH) de la forma cuadrática:

$$(F(\underline{h}_1) \ F(\underline{h}_2) \ \dots \ F(\underline{h}_n)) \quad (KH) \quad \begin{pmatrix} F(\underline{h}_1) \\ F(\underline{h}_2) \\ \cdot \\ \cdot \\ F(\underline{h}_n) \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

es definida positiva. El determinante de la matriz de Karle y Hauptman es:

$$|KH| = \begin{vmatrix} F(0) & F(\underline{h}_1 - \underline{h}_2) & \cdot & \cdot & F(\underline{h}_1 - \underline{h}_n) \\ F(\underline{h}_2 - \underline{h}_1) & F(0) & \cdot & \cdot & F(\underline{h}_2 - \underline{h}_n) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ F(\underline{h}_n - \underline{h}_1) & F(\underline{h}_n - \underline{h}_2) & \cdot & \cdot & F(0) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (2-5)$$

Esta inecuación es independiente de 'n'. Cuando n=0 se observa que resulta la relación trivial $F(0) \geq 0$. Si n=1 se obtiene $|F(\underline{h})| \geq F(0)$ y la relación para n=2 es:

$$\left| F(\underline{h}_1 + \underline{h}_2) - \frac{F(\underline{h}_1)F(\underline{h}_2)}{F(0)} \right| \leq \frac{\left| \begin{array}{cc} F(0) & F(\underline{h}_1) \\ F(\underline{h}_1) & F(0) \end{array} \right|^{1/2} \left| \begin{array}{cc} F(0) & F(\underline{h}_2) \\ F(\underline{h}_2) & F(0) \end{array} \right|^{1/2}}{F(0)} \quad (2-6)$$

Las primeras dos desigualdades establecen que $F(0)$ es no negativo y que la magnitud de cualquier factor de estructura es menor que $F(0)$. Para el caso de cristales con pequeño número de átomos la relación (2-6) provee una base para la determinación de fases en cristales centro y no centrosimétricos. Para visualizar este hecho reescribimos (2-6) en la forma:

$$|F(\underline{h}) - \delta| \leq r, \quad (2-7)$$

donde:

$$\delta = \delta(\underline{h}, \underline{k}) = F(\underline{h}-\underline{k})F(\underline{k})/F(0), \quad (2-8)$$

$$r = \frac{\left| \begin{array}{cc} F(0) & F^*(\underline{h}-\underline{k}) \\ F(\underline{h}-\underline{k}) & F(0) \end{array} \right|^{1/2} \left| \begin{array}{cc} F(0) & F^*(\underline{k}) \\ F(\underline{k}) & F(0) \end{array} \right|^{1/2}}{F(0)} \quad (2-9)$$

y $\underline{h} = \underline{h}_1 + \underline{h}_2$ y $\underline{k} = \underline{h}_2$. Esta ecuación implica que el número complejo $F(\underline{h})$ está acotado por un círculo en el plano

complejo cuyo centro es δ y cuyo radio es r . Si el módulo

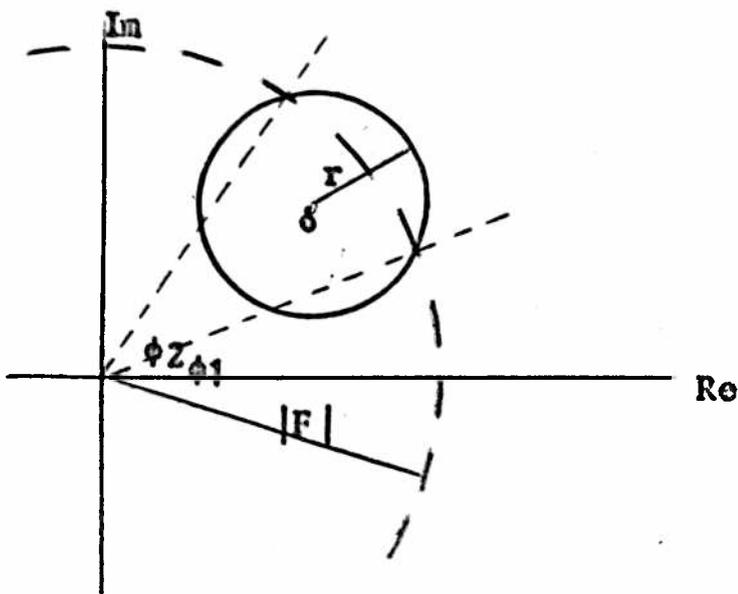


Fig. (2-1)

lo de $F(\underline{h})$ es dado, la fase de $F(\underline{h})$ estará acotada por los valores ϕ_1 y ϕ_2 marcados en la Fig. (2-1).

Cuanto mas grandes sean los valores de $|F(\underline{k})|$ y de $|F(\underline{h}-\underline{k})|$ menor será ' r ' y mas próximo estará $F(\underline{h})$ del número complejo δ .

Puesto que el vector \underline{k} puede ser variado arbitrariamente, muchas relaciones del tipo F(2-7) existen. Se infiere entonces que $F(\underline{h})$ debería ser proporcional a un promedio de los varios δ obtenidos de relaciones con factores de estructuras con módulos grandes cuando se varía \underline{k} , es decir,

$$F(\underline{h}) \propto \langle F(\underline{k})F(\underline{h}-\underline{k}) \rangle_{\underline{k}} \quad (2-10)$$

Si consideramos los valores de $F(\underline{h})$ mas grandes y escribimos:

$$F(\underline{h}) = |F(\underline{h})| e^{i\phi(\underline{h})} \quad (2-11)$$

concluimos que aproximadamente:

$$\phi(\underline{h}) = \langle \phi(\underline{k}) \phi(\underline{h}-\underline{k}) \rangle_k \quad (2-12)$$

Para el caso centrosimétrico, la fórmula (2-12) está directamente relacionada con la fórmula Σ_2 , Hauptman y Karle (1953)⁽⁵⁾, y con la fórmula de Sayre⁽⁶⁾, Cochran⁽⁷⁾ y Zachariasen⁽⁸⁾, encontradas independientemente en 1952. Fue Sayre el primero que demostró la importancia práctica de esa relación aunque fueron Hauptman y Karle (1953)⁽⁵⁾ los que enfatizaron su carácter esencialmente probabilístico. La probabilidad del signo de $F(\underline{h})$ cuando se conocen varios pares $F(\underline{k})F(\underline{h}-\underline{k})$, está dada por la fórmula de la tangente hiperbólica de Woolfson (1954)⁽⁹⁾ y Cochran y Woolfson (1955)⁽¹⁰⁾.

$$\Sigma_2 \equiv sE(\underline{h}) = s \sum_k E(\underline{k})E(\underline{h}-\underline{k}) \quad (2-13)$$

$$P_+(E(\underline{h})) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tanh} \sqrt{\sigma_3^2/\sigma_2^2} \sum_k E(\underline{k})E(\underline{h}-\underline{k}) \quad (2-14)$$

donde E son los factores de estructura normalizados (ver Cap.3-Parte b). La relación Σ_2 con su probabilidad asociada (2-14) son la base para la resolución de estructuras centrosimétricas.

Si bien el estudio del problema de las fases es mucho mas ambicioso en sus objetivos, puesto que encara la resolución del caso general no-centrosimétrico, no se necesita, para los objetivos del presente trabajo, una mayor

extensión en la descripción del problema. Una descripción de fórmulas probabilísticas obtenidas para todos los grupos espaciales centro y no-centrosimétricos a partir de formas definidas positivas del tipo de Karle y Hauptman y Goetkop (1950) puede ser encontrada en el trabajo de Castellano, Podjarny y Navaza (1973)⁽⁴⁾.

Referencias:

- (¹) Harker, D. and Kasper, J.S. (1948). Acta Cryst. 1, 70.
 (²) Karle, J. and Hauptman, H. (1950). Acta Cryst. 3, 181.
 (³) Tsoucaris, G. (1970). Acta Cryst. A26, 492-499.
 (⁴) Castellano, E.E., Podjarny, A.D. and Navaza, J. (1973).
 Acta Cryst. A29, 609-615.
 (⁶) Hauptman, H. and Karle, J. (1953). Solution of the Phase Problem. I. The Centrosymmetric Crystal. A.C.A. Monografía N°3. Pittsburgh: Polycrystal Book Serv.
 (⁶) Sayre, D. (1952). Acta Cryst. 5, 60.
 (⁷) Zachariasen, W.H. (1952) Acta Cryst. 5, 68.
 (⁸) Cochran, W. (1952) Acta Cryst. 5, 65.
 (⁹) Woolfson, M.H. (1954) Acta Cryst. 7, 61.
 (¹⁰) Cochran, W. and Woolfson, M.H. (1955). Acta Cryst. 8, 1.

Capítulo 3

Métodos de resolución del Problema de las Fases

§3a-1

8°) Métodos de Resolución del Problema de Las Fases.

§3a.1). Síntesis de Patterson.

Patterson, en 1934¹, sugiere como una nueva herramienta para la resolución de estructuras la función:

$$P(\bar{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} |F(\underline{h})|^2 e^{-2\pi i \underline{h} \cdot \bar{r}} \quad (3a-1)$$

donde:

$$\bar{r} = x\bar{a} + y\bar{b} + z\bar{c}$$

es un punto en el espacio directo expresado en función de los parámetros de la celda y:

$$\underline{h} = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*$$

es un punto del espacio recíproco expresado en función de los parámetros de la red recíproca.

Utilizando la ley de Friedel sabemos que:

$$|F(\underline{h})|^2 = |F(\bar{\underline{h}})|^2$$

lo que permite afirmar que la función de Patterson es una función real y puede reducirse a la expresión:

$$P(\bar{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} |F(\underline{h})|^2 \cos 2\pi i(\underline{h} \cdot \bar{r}) \quad (3a-2)$$

ya que, teóricamente, $F(\underline{h})$ y $|F(\underline{h})|^2$ solo toman valores en los vértices de la red recíproca.

§3a-1

La transformada de Fourier de $(1/V)F(\underline{h})$ es $\rho(\bar{\underline{r}})$ y la de $(1/V)F(\bar{\underline{h}})$ es $\rho(-\bar{\underline{r}})$. Como la transformada del producto de dos funciones es la convolución de las transformadas podemos escribir:

$$\int_V \rho(\bar{\underline{u}}) \rho(-(\bar{\underline{r}}-\bar{\underline{u}})) dV = \frac{1}{V^2} \sum_{\underline{h}} F(\underline{h}) F(\bar{\underline{h}}) e^{-2\pi i \underline{h} \cdot \bar{\underline{r}}} \quad (3a-3)$$

y como $F(\underline{h})$ es complejo conjugado de $F(\bar{\underline{h}})$ es:

$$F(\underline{h}) \cdot F(\bar{\underline{h}}) = |F(\underline{h})|^2 \quad (3a-4)$$

y:

$$P(\bar{\underline{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} |F(\underline{h})|^2 e^{-2\pi i \underline{h} \cdot \bar{\underline{r}}} = V \int_V \rho(\bar{\underline{u}}) \rho(\bar{\underline{u}}-\bar{\underline{r}}) d\bar{\underline{r}} \quad (3a-5)$$

pero siendo que de (3a-2) $P(\bar{\underline{r}})$ es una función centrosimétrica podemos cambiar $\bar{\underline{r}}$ por $-\bar{\underline{r}}$ y resulta:

$$P(\bar{\underline{r}}) = V \int_V \rho(\bar{\underline{u}}) \rho(\bar{\underline{u}}+\bar{\underline{r}}) d\bar{\underline{r}} \quad (3a-6)$$

Esta última expresión nos permite dar una interpretación física de los máximos de la función de Patterson. Efectivamente, cuando el desplazamiento en $\bar{\underline{r}}$ de ρ superponga uno o mas máximos de $\rho(\bar{\underline{u}})$ con uno o mas máximos de $\rho(\bar{\underline{u}}+\bar{\underline{r}})$, la integral también tendrá un máximo. Esto es equivalente a decir que la función de Patterson $P(\bar{\underline{r}})$ tomará valores máximos para valores de $\bar{\underline{r}}$ iguales al vector que separa

§3a-1

regiones de alta densidad de carga en la celda unidad. Si hay varias regiones de alta densidad separadas por el mismo vector \vec{r} la función de Patterson tomará mayor valor. Es así como esta función será una distribución de picos debidos a todos los pares de átomos en la celda unidad. Si estos picos no se superponen, o lo hacen débilmente, $P(\vec{r})$ mostrará la posición de todos los vectores interatómicos en la celda. Pero si el número de átomos en la celda es grande (mayor que diez), como el ancho de los picos es el doble que el de los de un mapa de Fourier, la superposición parcial o total de muchos de ellos hace muy dificultosa la resolución de un mapa de Patterson o sea conocer las coordenadas de todos o parte de los átomos contenidos en la celda unidad.

Sin embargo, cuando algunos pocos átomos en la celda se diferencian del resto en tener un peso atómico muy superior, los máximos correspondientes a los vectores entre ellos son diferenciables de los restantes y es posible determinar las coordenadas de estos átomos pesados que por tener una importante fracción del total de los electrónes en la celda determinan las fases de un gran número de factores de estructura.

Suele suceder que, realizado un mapa de Fourier tridimensional con los módulos de los factores de estructuras experimentales y con las fases determinadas por el método de Patterson, no permite extraer de él todas las coordenadas de los átomos restantes de la celda unidad,

no obstante alguno de ellos suele agregarse a los pesados determinados anteriormente y con ello ir mejorando sucesivos mapas de Fourier.

Referencias;

(¹) Patterson, A.L., Z. Krist., A90, 517 (1935).

63a-2-1

63a-2. Aplicación del método de Patterson.

63a-2-1. Resolución del compuesto $C_6N_3O_3S_3H_{15}$.

Placas fotográficas de capa $l=0$ tomadas con cámara Weissenberg en montaje equi-inclinación con radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y capa $k=0$ de precesión con radiación $K\alpha$ del molibdeno ($\lambda=0,71 \text{ \AA}$) permitieron determinar las dimensiones y ángulos de la celda unidad. La densidad del cristal fué determinada por el método de flotación. Los datos obtenidos fueron:

Formula compacta: $S_3O_3N_3C_6H_{15}$.

$a = 15,36 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 14,55 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$

$c = 5,74 \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

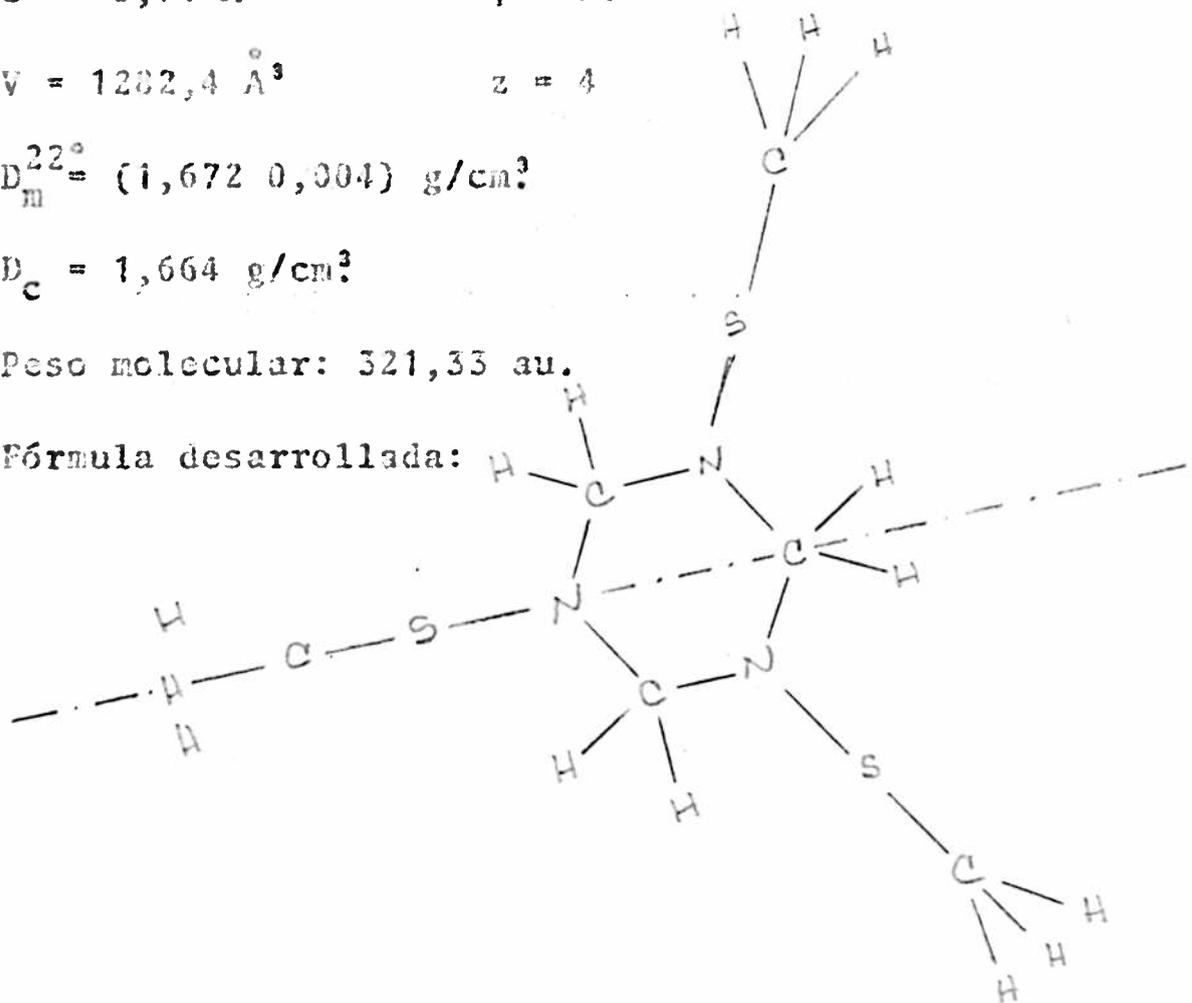
$V = 1282,4 \text{ \AA}^3$ $z = 4$

$D_m^{22^\circ} = (1,672 \text{ } 0,004) \text{ g/cm}^3$

$D_c = 1,664 \text{ g/cm}^3$

Peso molecular: 321,33 au.

Fórmula desarrollada:



Fueron observadas las presencias sistemáticas que se detallan:

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

$$0kl : (k=2n)$$

$$h0l : l=2n; (h=2n)$$

$$hk0 : (h+k=2n)$$

$$h00 : (h=2n)$$

$$0k0 : (k=2n)$$

$$00l : (l=2n)$$

Estas condiciones coinciden exactamente con el grupo N° 56 de Internationals Tables, $Cmc2_1$, que tiene ocho posiciones generales por lo que la molécula debe estar en posición especial de simetría puntual m que coincide con el posible plano de simetría de la molécula indicado con líneas de punto en el esquema de la fórmula desarrollada de la molécula.

Fueron estimadas las intensidades de los máximos de difracción de rayos-X colectándolas en placas fotográficas superpuestas expuestas en cámara Weissenberg en montaje equi-inclinación comparándolas visualmente con una escala fotográfica debida a exposiciones a tiempo variable de una sola reflexión.

De las 578 reflexiones independientes obtenidas, 40% del total obtenibles dentro de la esfera de cobre, 264 resultaron de intensidades inferiores al mínimo medible (inobservables) por lo cual les fue asignada una intensidad fracción de él.

13a-2-2

Las intensidades fueron corregidas por Lorentz y polarización pero no por absorción o extinción.

5a-2-2. Resolución de la estructura.

Un mapa tridimensional de Patterson (ver 531-1) dio como resultado las coordenadas aproximadas de los dos Azufres así como la confirmación del grupo espacial determinado por las extinciones sistemáticas. Uno de los Azufres se encontraba sobre el plano de simetría. Con estas coordenadas se calcularon las fases de los factores de estructura suponiendo que están solo determinadas por los átomos de Azufre. Con estas fases y los módulos de los factores de estructura medidos se realizó un mapa tridimensional de Fourier del que surgieron las coordenadas de los átomos restantes excepto hidrógenos.

Estas coordenadas, parámetros individuales de temperatura isotropicos y escala fueron refinados por cuadrados mínimos con matriz de bloques diagonales de 4x4 en cinco ciclos obteniendose un R de 0,136. (ver Cap 4°). Introduciendo parámetros de temperatura anisotrópicos con la aproximación de bloques diagonales de 9x9 en ocho ciclos mas de refinamiento se obtuvo un R de 0,1182.

La colocación de los hidrógenos, cuyas coordenadas fueron determinadas por un mapa tridimensional de diferencias de Fourier, redujo, luego de un refinamiento anisotrópico de todos los parámetros menos los de los

3a-2-3

Hidrógenos, el factor R a un valor de 0,1142.

Los parámetros atómicos finales con sus desviaciones estandard, así como los factores de estructura calculados con ellos y los observados se reproducen en Tabla 3a-1. De la misma manera el análisis de errores se da en Tabla 3a-2. Un esquema de la molécula con las distancias y ángulos finales puede verse en Fig. 3a-1 y su proyección estereoscópica en Fig. 3a-2.(Apend.II)

3a-2-3. Discusión de la estructura.

El anillo central presenta configuración "silla". Los tres átomos de Azufre se encuentran en posición "cis" respecto del anillo central. Se calculó la distancia de cada Nitrógeno al plano determinado por los dos Carbonos y el Azufre adyacentes, observando que estaba dentro de la desviación estandard; esto evidenció una hibridización sp^2 de los Nitrogenos. La ecuación de cada uno de los planos y las distancias de los Nitrógenos a ellos fué calculado por computadora.

Las distancias interatómicas en el anillo central son normales, así como las distancias Nitrógeno-Azufre. Existe una apreciable disminución de las distancias Azufre-Oxígeno, como así también en la distancia Azufre (2)-Carbono(3) (Para las distancias normales promedio ver Internationals Tables. Vol13).

La suma de los ángulos con vértice en los Nitrógenos es aproximadamente 360° ; lo que corrobora la planaridad de dichos Nitrógenos con sus ligandos. Sin em-

53a-2-3

bargo, el ángulo del anillo con vértice en el Nitrógeno (1) es prácticamente "tetraédrico", mientras que el ángulo con vértice en el Nitrógeno(2) es casi "bencénico". Como consecuencia de esto, el Carbono(1) se encuentra mas alejado que el Carbono(2) y el Carbono(20) del plano determinado por los tres Nitrógenos. Debido a la disminución del ángulo con vértice en el Carbono (2), los ángulos diedros formados por los planos Azufre(2)-Carbono(2)-Carbono(20) y Azufre(1)-Carbono(1)-Carbono(2) con el Carbono(1)-Carbono(2)-Carbono(20) son notablemente distintos: 48,5° y 34,1° respectivamente.

H	K	L	INDR	SIN SQ	F OBS	F CALC	A OBS	B OBS	A CALC	B CALC
11	15	1	0	0.9847	8.07	10.40	-2.33	-2.33	-2.33	-2.33
12	15	0	0	0.4153	84.05	110.11	26.06	26.06	26.06	26.06
12	15	0	0	0.5847	21.78	28.84	-7.06	-7.06	-7.06	-7.06
12	15	0	0	0.4153	31.13	27.55	3.58	3.58	3.58	3.58
12	15	0	0	0.5847	17.33	21.87	-4.54	-4.54	-4.54	-4.54
12	15	0	0	0.4153	33.77	17.80	15.97	15.97	15.97	15.97
12	15	0	0	0.5847	15.26	26.41	-11.15	-11.15	-11.15	-11.15
12	15	0	0	0.4153	40.92	48.87	-7.95	-7.95	-7.95	-7.95
12	15	0	0	0.5847	13.46	13.91	-0.45	-0.45	-0.45	-0.45
12	15	0	0	0.4153	57.10	71.51	-14.41	-14.41	-14.41	-14.41
12	15	0	0	0.5847	18.84	13.36	5.48	5.48	5.48	5.48
12	15	0	0	0.4153	21.75	32.83	-11.08	-11.08	-11.08	-11.08
12	15	0	0	0.5847	33.48	27.53	5.95	5.95	5.95	5.95
12	15	0	0	0.4153	19.67	12.43	7.24	7.24	7.24	7.24
12	15	0	0	0.5847	32.33	36.87	-4.54	-4.54	-4.54	-4.54
12	15	0	0	0.4153	18.16	18.94	-0.78	-0.78	-0.78	-0.78
12	15	0	0	0.5847	22.15	17.17	4.98	4.98	4.98	4.98
12	15	0	0	0.4153	27.22	24.77	2.45	2.45	2.45	2.45
12	15	0	0	0.5847	34.99	34.09	0.90	0.90	0.90	0.90
12	15	0	0	0.4153	14.70	14.70	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	47.94	47.94	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	21.32	21.32	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	15.19	21.32	-6.13	-6.13	-6.13	-6.13
12	15	0	0	0.4153	12.32	17.15	-4.83	-4.83	-4.83	-4.83
12	15	0	0	0.5847	8.45	6.52	1.93	1.93	1.93	1.93
12	15	0	0	0.4153	17.14	4.39	12.75	12.75	12.75	12.75
12	15	0	0	0.5847	15.67	27.44	-11.77	-11.77	-11.77	-11.77
12	15	0	0	0.4153	13.48	14.16	-0.68	-0.68	-0.68	-0.68
12	15	0	0	0.5847	19.67	12.43	7.24	7.24	7.24	7.24
12	15	0	0	0.4153	12.43	13.11	-0.68	-0.68	-0.68	-0.68
12	15	0	0	0.5847	13.33	14.93	-1.60	-1.60	-1.60	-1.60
12	15	0	0	0.4153	11.30	6.46	4.84	4.84	4.84	4.84
12	15	0	0	0.5847	7.70	16.99	-9.29	-9.29	-9.29	-9.29
12	15	0	0	0.4153	10.54	11.65	-1.11	-1.11	-1.11	-1.11
12	15	0	0	0.5847	24.11	29.79	-5.68	-5.68	-5.68	-5.68
12	15	0	0	0.4153	17.88	17.88	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	5.63	17.88	-12.25	-12.25	-12.25	-12.25
12	15	0	0	0.4153	4.73	6.73	-2.00	-2.00	-2.00	-2.00
12	15	0	0	0.5847	31.35	31.35	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	27.55	27.55	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	13.47	8.86	4.61	4.61	4.61	4.61
12	15	0	0	0.4153	9.99	21.44	-11.45	-11.45	-11.45	-11.45
12	15	0	0	0.5847	1.40	5.47	-4.07	-4.07	-4.07	-4.07
12	15	0	0	0.4153	37.83	46.73	-8.90	-8.90	-8.90	-8.90
12	15	0	0	0.5847	18.26	24.11	-5.85	-5.85	-5.85	-5.85
12	15	0	0	0.4153	2.13	2.13	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	18.23	9.01	9.22	9.22	9.22	9.22
12	15	0	0	0.4153	49.55	51.21	-1.66	-1.66	-1.66	-1.66
12	15	0	0	0.5847	21.94	25.43	-3.49	-3.49	-3.49	-3.49
12	15	0	0	0.4153	12.47	13.55	-1.08	-1.08	-1.08	-1.08
12	15	0	0	0.5847	9.17	15.14	-5.97	-5.97	-5.97	-5.97
12	15	0	0	0.4153	49.69	27.37	22.32	22.32	22.32	22.32
12	15	0	0	0.5847	16.53	24.84	-8.31	-8.31	-8.31	-8.31
12	15	0	0	0.4153	21.14	24.34	-3.20	-3.20	-3.20	-3.20
12	15	0	0	0.5847	8.11	24.36	-16.25	-16.25	-16.25	-16.25
12	15	0	0	0.4153	17.00	32.13	-15.13	-15.13	-15.13	-15.13
12	15	0	0	0.5847	21.09	29.06	-7.97	-7.97	-7.97	-7.97
12	15	0	0	0.4153	16.68	22.68	-6.00	-6.00	-6.00	-6.00
12	15	0	0	0.5847	15.48	22.68	-7.20	-7.20	-7.20	-7.20
12	15	0	0	0.4153	7.86	9.94	-2.08	-2.08	-2.08	-2.08
12	15	0	0	0.5847	11.14	8.46	2.68	2.68	2.68	2.68
12	15	0	0	0.4153	11.14	20.05	-9.91	-9.91	-9.91	-9.91
12	15	0	0	0.5847	7.79	9.71	-1.92	-1.92	-1.92	-1.92
12	15	0	0	0.4153	11.01	21.70	-10.69	-10.69	-10.69	-10.69
12	15	0	0	0.5847	8.20	15.47	-7.27	-7.27	-7.27	-7.27
12	15	0	0	0.4153	16.25	16.25	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.25	27.97	-11.72	-11.72	-11.72	-11.72
12	15	0	0	0.4153	15.22	12.49	2.73	2.73	2.73	2.73
12	15	0	0	0.5847	18.40	24.47	-6.07	-6.07	-6.07	-6.07
12	15	0	0	0.4153	15.44	8.41	7.03	7.03	7.03	7.03
12	15	0	0	0.5847	12.77	22.21	-9.44	-9.44	-9.44	-9.44
12	15	0	0	0.4153	12.77	3.45	9.32	9.32	9.32	9.32
12	15	0	0	0.5847	15.14	35.65	-20.51	-20.51	-20.51	-20.51
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	17.77	13.63	4.14	4.14	4.14	4.14
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	17.77	13.63	4.14	4.14	4.14	4.14
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.4153	16.53	16.53	0.00	0.00	0.00	0.00
12	15	0	0	0.5847	16.53	16.53	0.00			

SINSQ/SINSQM	INDEX	N	F OBS	F CALC	DELTA	M DELTASQ	WDEL2	R
0.0	0	55	2806.26	2910.37	438.34	29667.61	43.62	0.156
0.1	1	78	3690.02	3584.33	500.86	41089.59	27.33	0.136
0.2	2	73	3082.42	2934.04	340.65	17778.08	22.06	0.111
0.3	3	49	1925.57	1910.44	193.60	9663.14	17.03	0.101
0.4	4	59	1730.74	1725.87	193.84	6620.30	13.16	0.112
0.5		314	13234.58	13064.66	1667.58	104813.88	7751.95	0.126
0.6								
0.7								
0.8								
0.9								
0.0	*							

AGREEMENT SUMMARY ERROR - ESQUEMA DE PESOS = 2

314 OBSERVED REFLECTIONS, R ASSUMED = 0.100

CATEGORY	(DELTA/FOBS LESS THAN 2.R; OR DELTAF LESS THAN 2.FTHR)	(DELTA/FOBS LESS THAN 3.R; OR DELTAF LESS THAN 3.FTHR)	(DELTA/FOBS LESS THAN 4.R; OR DELTAF LESS THAN 4.FTHR)	(DELTA/FOBS MORE THAN 4.R; OR DELTAF MORE THAN 4.FTHR)	NUMBER
1	337.25	314.40	256.77	171.46	254
2	247.19	229.83	209.22	179.13	40
3	195.38	204.82	178.13	139.85	10
4	166.26	198.13	192.85	333.48	10

FOBS (MIN) = 10.99 AND FOBS (MAX) = 124.16

0 UNOBSERVED REFLECTIONS

CATEGORY	(FCALC LESS THAN 1.0 FTHR)	(FCALC LESS THAN 1.6 FTHR)	(FCALC LESS THAN 2.0 FTHR)	(FCALC MORE THAN 2.0 FTHR)	NUMBER
1	36581.12	21992.07	13245.26	11673.93	0
2	17146.54	1798.85	1624.54	227.49	0
3	3807.37	359.48	2491.37	255.90	0
4	255.90	22.52	11.67	0.45	0

FCALC (MAX) = 56.23

Tabla 5a-2

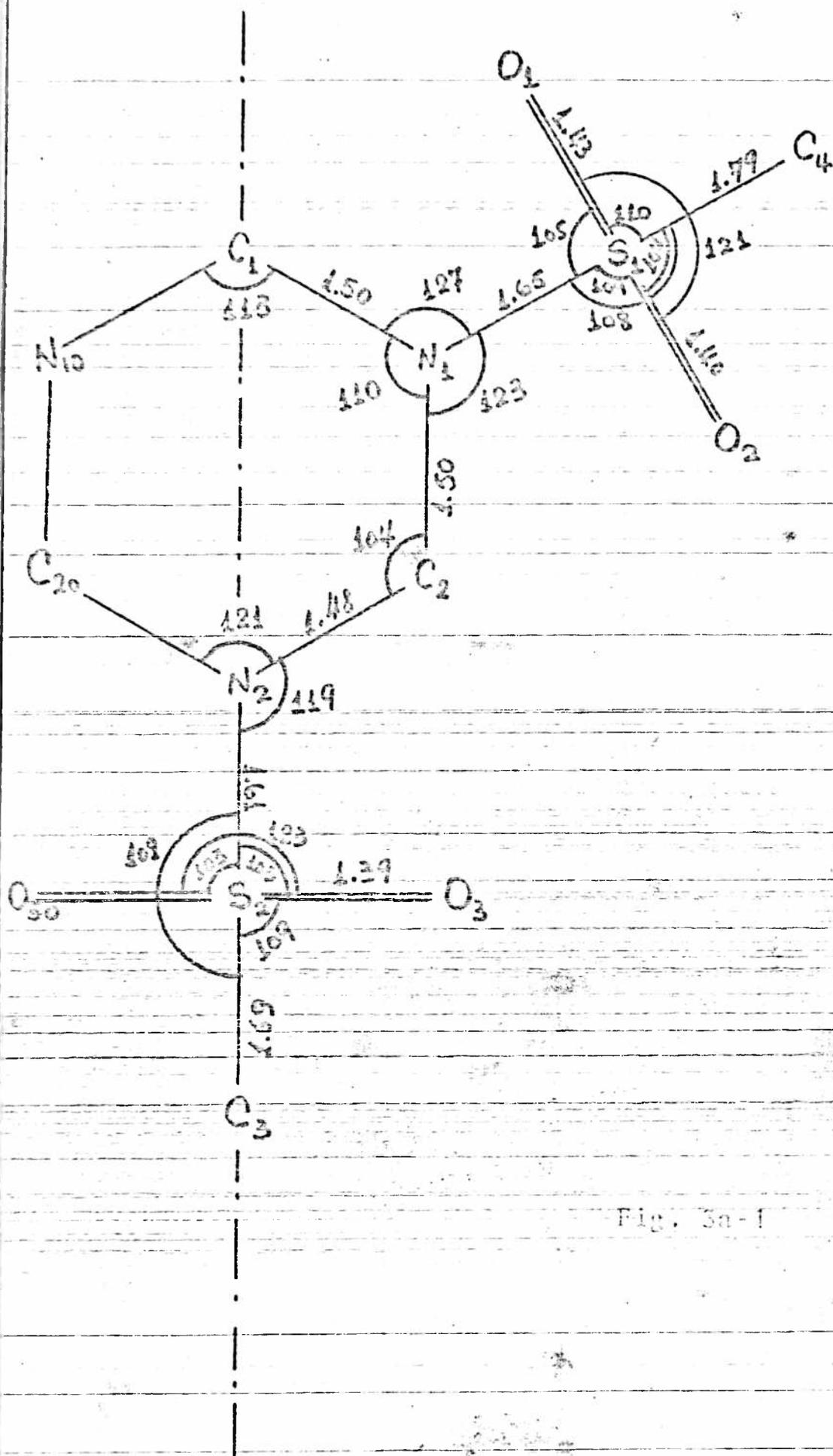


Fig. 3a-1

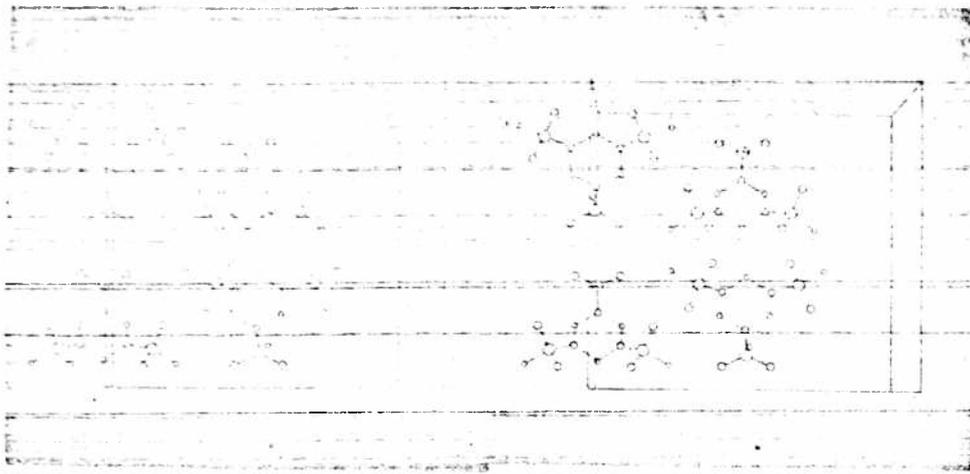


Fig. 3a-2

1-3-1. Resolución del compuesto $C_{21}N_3O_6S_3H_{21}$.

Las dimensiones de la celda unidad fueron determinadas de medidas sobre placa impresionada en cámara Weissenbor en montaje equi-inclinación de capa cero ($l=0$) obtenida con radiación $K\alpha$ del Cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y plano $h=0$ de precesión con radiación $K\alpha$ del Molibdeno ($\lambda=0,71 \text{ \AA}$). La densidad del cristal fué determinada por el método de flotación y se obtuvieron los siguientes datos:

Fórmula Compacta: $C_{21}N_3O_6S_3H_{21}$.

Peso molecular: 507,61 au.

Sistema Cristalino: Ortorrómico.

Parámetros de la celda:

$$a = 11,36 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 16,48 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$$

$$c = 12,41 \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$$

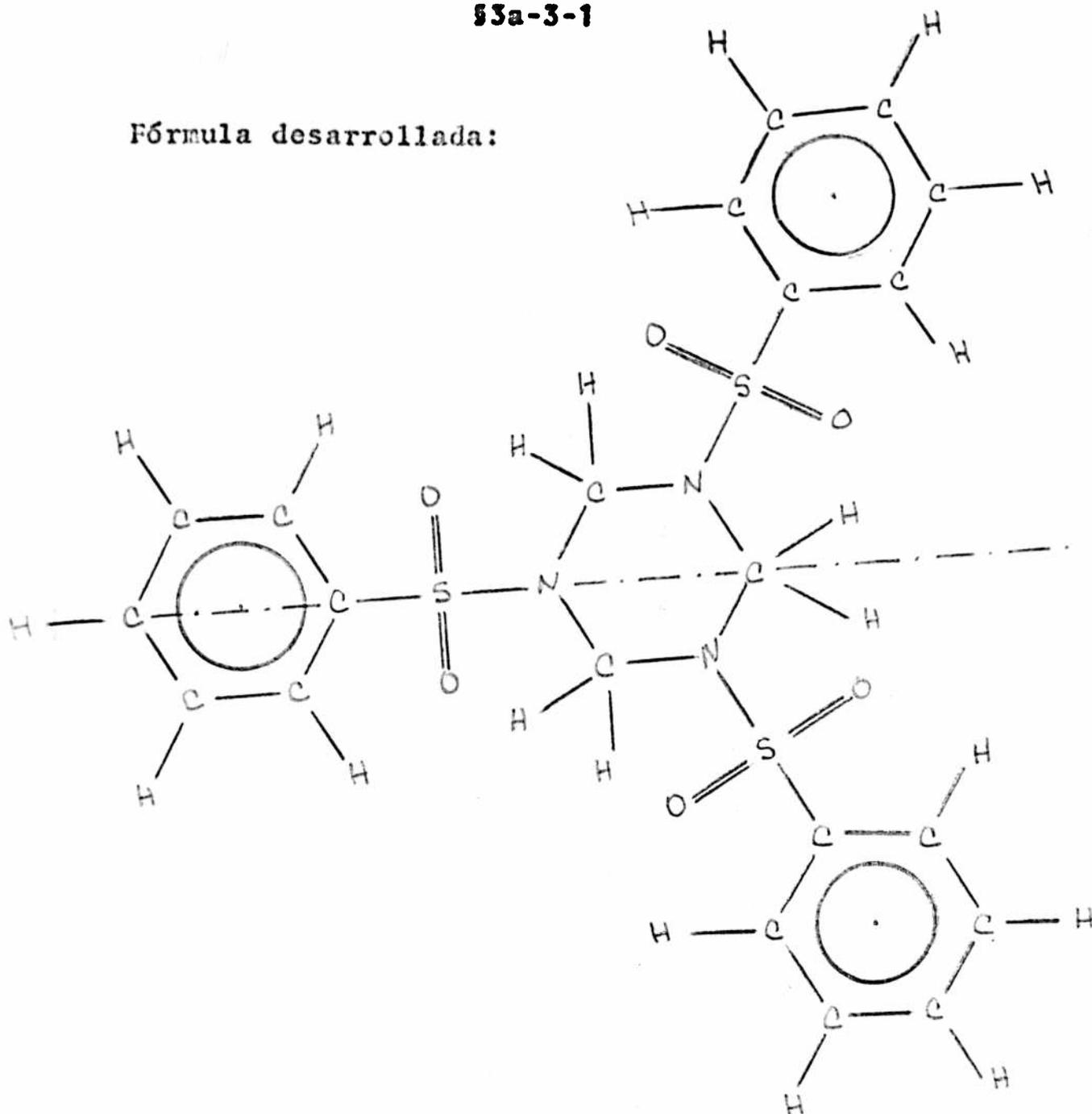
$$V = 2323 \text{ \AA}^3 \quad z = 4$$

$$D_m^{22^\circ} = (1,448 \text{ } 0,002) \text{ g/cm}^3.$$

$$D_c = 1,451 \text{ g/cm}^3.$$

83a-3-1

Fórmula desarrollada:



Fueron observadas presencias sistemáticas según el siguiente detalle:

hkl : sin condiciones.

hk0 : $h+k=2n$.

h0l : sin condiciones.

0kl : $l=2n$.

h00 : $(h=2n)$.

0k0 : $(k=2n)$.

00l : $(l=2n)$.

53a-3-1

Si en estas condiciones se hacen rotaciones se puede hacer coincidir con dos grupos: $Pna2_1$ (N°33 de Internationals Tables) y $Pnma$ (N°62).

En el primero, $Pna2_1$, se debe rotar ciclicamente los ejes de la siguiente manera:

$$h \rightarrow k \quad ; \quad k \rightarrow l \quad ; \quad l \rightarrow h$$

con lo que los nuevos parámetros serían:

$$\begin{array}{ll} a = 16,48 \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 12,41 \text{ \AA} & \beta = 90^\circ \\ c = 11,36 \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

y la molécula debería estar en posición general con cuatro moléculas por celda unidad.

Para el segundo, $Pnma$, se debe intercambiar h con l o sea:

$$h \rightarrow l \quad ; \quad k \rightarrow k \quad ; \quad l \rightarrow h$$

de tal manera que los parámetros resultarían:

$$\begin{array}{ll} a = 12,41 \text{ \AA} & \alpha = 90^\circ \\ b = 16,48 \text{ \AA} & \beta = 90^\circ \\ c = 11,36 \text{ \AA} & \gamma = 90^\circ \end{array}$$

En este grupo la molécula tendría que estar en posición especial ya que existen ocho posiciones generales y de acuerdo a la densidad y los parámetros de la celda solo

hay cuatro moléculas por celda unidad. La similitud estructural con el $C_6N_3O_6S_3H_{15}$ ya resuelto y ubicado en posición especial de simetría puntual m indujo a intentar la resolución de la estructura en el grupo espacial Pnma.

Debido a que la molécula no es posible ubicarla en un centro de simetría o eje doble se la puso en un plano que coincide con la no existencia de condiciones de extinción extras (ver International Tables Vol 1).

Fueron medidas las intensidades de difracción de rayos-X de placas fotográficas múltiples impresionadas en cámara Weissenberg en montaje equi-inclinación por comparación visual con una escala realizada por exposiciones a tiempo variable de una sola reflexión. De las 1226 reflexiones observadas, 468 del total obtenibles dentro de la esfera de Cobre, 462 reflexiones resultaron con intensidades inferiores al mínimo medible (inobservables), por lo que se les adjudicó un valor fracción de él.

Estas intensidades fueron corregidas por el factor de Lorentz y polarización pero no por absorción o extinción.

Un mapa tridimensional de Patterson permitió determinar las coordenadas aproximadas de los dos Azufres independientes y confirmó el grupo espacial de simetría del cristal. Con estas coordenadas se calcularon los signos de los factores de estructura preponderantemente

§3a-3-1

determinados por los Azufres. Con estos signos aplicados a los factores de estructura medidos se realizó un mapa tridimensional de Fourier del cual fueron extraídas todas las coordenadas de los átomos restantes excepto los Hidrógenos.

Estas coordenadas, parámetros individuales de temperatura isotrópicos, y escala se refinaron por cuadrados mínimos con matriz de bloques diagonales de 4x4 en siete ciclos obteniéndose un R de 0,1354.

Introduciendo parámetros de temperatura anisotrópicos con la aproximación de bloques diagonales de 9x9, el refinamiento, después de cinco ciclos, llegó a un R de 0,1119.

Es conveniente hacer notar que el refinamiento de los parámetros ubicados en posición especial, tanto en este compuesto como en el anterior, (sobre el plano de simetría), debe limitarse a aquellos que no están **fijos** por dicha ubicación cristalográficamente privilegiada (Ej: si los átomos están contenidos en un plano de simetría perpendicular al eje y , la coordenada y y así como los elementos diagonales B_{12} y B_{23} no deben ser refinados) y tener en cuenta que los elementos no diagonales B_{12} y B_{23} , en el caso del ejemplo, deben ser iguales a cero.

La colocación de los Hidrógenos bencénicos, realizada con un programa desarrollado a tal efecto (ver Apéndice), no produjo una reducción apreciable del indi-

ce R confirmando la no localización de éilos predicha por el espectro de absorción de infrarrojo.

Los parámetros atómicos finales y sus desviaciones estandard, así como los factores de estructura calculados con éilos y los observados experimentalmente se dan en Tabla 3a-3 y el análisis de errores en Tabla 3a-4. Se agrega además, en Fig. 3a-3, una fórmula desarrollada de la molécula con los ángulos entre ligadiras y las distancias interatómicas y una proyección estereoscópica en Fig. 3a-4. (Ap. II)

3a-3-2. Discusión de la estructura.

El anillo central presenta configuración "silla". Dos de los átomos de Azufre se encuentran en posición "cis" y el otro en "trans". Se calculó la distancia de cada Nitrógeno al plano determinado por los Carbonos y el Azufre adyacente, y se observó un valor nétamente superior a la desviación estandard, lo que pone de manifiesto una parcial hibridización sp^3 de los Nitrógenos.

Las distancias interatómicas en el anillo central son normales, así como las distancias Nitrógeno-Azufre. En los anillos bencénicos, las distancias son las medias, excepto las Carbono(3)-Carbono(8) y Carbono(3)-Carbono(4). Las distancias Azufre-Carbono son todas normales, a diferencia de lo que sucede en la estructura anteriormente resuelta en que una de ellas es anormalmente corta.

Los ángulos del vértice en los Nitrógenos toman valores intermedios entre el ángulo tetraédrico (108°) y el ángulo bencénico (120°), lo que ratifica la parcial hibridización sp^3 de los Nitrógenos.

§3a-3-2

Los anillos bencénicos ligados a los Azufres en posición "cis" presentan una deformación puesta de manifiesto por el apartamiento de los ángulos con vértice en Carbono(3) y Carbono(4) de los valores normales, así como las distancias Carbono(3)-Carbono(8) y Carbono(3) y Carbono(4). El anillo bencénico, ligado al Azufre en posición "trans" tiene sus ángulos con vértice en Carbono(9) y Carbono(12) apreciablemente superiores a los valores normales.

STATION NO	W/A	Y/A	W/P
1100	0.33	1.17	1.17
1101	0.33	1.17	1.17
1102	0.33	1.17	1.17
1103	0.33	1.17	1.17
1104	0.33	1.17	1.17
1105	0.33	1.17	1.17
1106	0.33	1.17	1.17
1107	0.33	1.17	1.17
1108	0.33	1.17	1.17
1109	0.33	1.17	1.17
1110	0.33	1.17	1.17
1111	0.33	1.17	1.17
1112	0.33	1.17	1.17
1113	0.33	1.17	1.17
1114	0.33	1.17	1.17
1115	0.33	1.17	1.17
1116	0.33	1.17	1.17
1117	0.33	1.17	1.17
1118	0.33	1.17	1.17
1119	0.33	1.17	1.17
1120	0.33	1.17	1.17
1121	0.33	1.17	1.17
1122	0.33	1.17	1.17
1123	0.33	1.17	1.17
1124	0.33	1.17	1.17
1125	0.33	1.17	1.17
1126	0.33	1.17	1.17
1127	0.33	1.17	1.17
1128	0.33	1.17	1.17
1129	0.33	1.17	1.17
1130	0.33	1.17	1.17
1131	0.33	1.17	1.17
1132	0.33	1.17	1.17
1133	0.33	1.17	1.17
1134	0.33	1.17	1.17
1135	0.33	1.17	1.17
1136	0.33	1.17	1.17
1137	0.33	1.17	1.17
1138	0.33	1.17	1.17
1139	0.33	1.17	1.17
1140	0.33	1.17	1.17
1141	0.33	1.17	1.17
1142	0.33	1.17	1.17
1143	0.33	1.17	1.17
1144	0.33	1.17	1.17
1145	0.33	1.17	1.17
1146	0.33	1.17	1.17
1147	0.33	1.17	1.17
1148	0.33	1.17	1.17
1149	0.33	1.17	1.17
1150	0.33	1.17	1.17
1151	0.33	1.17	1.17
1152	0.33	1.17	1.17
1153	0.33	1.17	1.17
1154	0.33	1.17	1.17
1155	0.33	1.17	1.17
1156	0.33	1.17	1.17
1157	0.33	1.17	1.17
1158	0.33	1.17	1.17
1159	0.33	1.17	1.17
1160	0.33	1.17	1.17
1161	0.33	1.17	1.17
1162	0.33	1.17	1.17
1163	0.33	1.17	1.17
1164	0.33	1.17	1.17
1165	0.33	1.17	1.17
1166	0.33	1.17	1.17
1167	0.33	1.17	1.17
1168	0.33	1.17	1.17
1169	0.33	1.17	1.17
1170	0.33	1.17	1.17
1171	0.33	1.17	1.17
1172	0.33	1.17	1.17
1173	0.33	1.17	1.17
1174	0.33	1.17	1.17
1175	0.33	1.17	1.17
1176	0.33	1.17	1.17
1177	0.33	1.17	1.17
1178	0.33	1.17	1.17
1179	0.33	1.17	1.17
1180	0.33	1.17	1.17
1181	0.33	1.17	1.17
1182	0.33	1.17	1.17
1183	0.33	1.17	1.17
1184	0.33	1.17	1.17
1185	0.33	1.17	1.17
1186	0.33	1.17	1.17
1187	0.33	1.17	1.17
1188	0.33	1.17	1.17
1189	0.33	1.17	1.17
1190	0.33	1.17	1.17
1191	0.33	1.17	1.17
1192	0.33	1.17	1.17
1193	0.33	1.17	1.17
1194	0.33	1.17	1.17
1195	0.33	1.17	1.17
1196	0.33	1.17	1.17
1197	0.33	1.17	1.17
1198	0.33	1.17	1.17
1199	0.33	1.17	1.17
1200	0.33	1.17	1.17

Tabla 3a-5 (Continuación)

A		B		C		D		E		F		G		H		I		J		K		L		M		N		O		P		Q		R		S		T		U		V		W		X		Y		Z																																																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

Tabla 3a-3 (Continuación)

FR	AGREEMENT	ANALYSIS	ERROR	TRISH	ALGUNS	REFL.	ELIMINADAS	18/07/74	SUM	SUM	SUM	SUM
4	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
8	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
16	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
20	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
24	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
28	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
32	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
36	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
40	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
44	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
48	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
52	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
56	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
60	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
64	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
68	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
72	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
76	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
80	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
84	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
88	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
92	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
96	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
100	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
104	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
108	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
112	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
116	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
120	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
124	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
128	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
132	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
136	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
140	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S

Tabla 3a-4

INDEX	F OBS	F CALC	DELTA	M DELTASO	NUMBER	
45	3119.89	3344.07	454.11	52016.82	0.146	
61	2820.86	3091.49	502.32	50908.59	0.173	
77	4705.50	4945.23	513.55	116.54	0.114	
77	2795.42	2505.64	412.04	45695.34	0.147	
117	3793.66	3209.08	683.53	140.29	0.180	
95	2312.54	2061.71	453.38	153.64	0.173	
75	2771.52	2770.62	0.51	152.74	0.125	
82	1944.85	1989.07	266.13	13152.56	0.143	
50	2589.85	1552.17	336.50	76805.27	0.125	
50	1336.93	1233.63	191.09	8156.99	0.143	
TOTALS	N 764	F OBS 27670.19	F CALC 29762.37	DELTA 4129.19	M DELTASO 387422.88	0.149

AGREEMENT SUMMARY ERROR - TRISE ALGUNAS REFL. ELIMINADAS 18/07/74.

764 OBSERVED REFLECTIONS CATEGORY	ASSUMED #	DELTA	NUMBER
1 (DELTA/FORS LESS THAN 2.0; OR DELTA/F LESS THAN 3.0; OR DELTA/F LESS THAN 4.0; OR DELTA/F MORE THAN 1.0; FTFR)	0.100	1.0	519
2 (DELTA/FORS LESS THAN 2.0; OR DELTA/F LESS THAN 3.0; OR DELTA/F LESS THAN 4.0; OR DELTA/F MORE THAN 1.0; FTFR)		2.0	113
3 (DELTA/FORS LESS THAN 2.0; OR DELTA/F LESS THAN 3.0; OR DELTA/F LESS THAN 4.0; OR DELTA/F MORE THAN 1.0; FTFR)		3.0	151
4 (DELTA/FORS LESS THAN 2.0; OR DELTA/F LESS THAN 3.0; OR DELTA/F LESS THAN 4.0; OR DELTA/F MORE THAN 1.0; FTFR)		4.0	66

FORS(MIN) = 5.28 AND FORS(MAX) = 159.49

UNOBSERVED REFLECTIONS CATEGORY	NUMBER
1 (FCALC LESS THAN 2.0; FTFR)	0
2 (FCALC LESS THAN 3.0; FTFR)	0
3 (FCALC LESS THAN 4.0; FTFR)	0
4 (FCALC MORE THAN 4.0; FTFR)	0

FCALC(MAX) = 97.84

Tabla 3a-4 (Continuación)

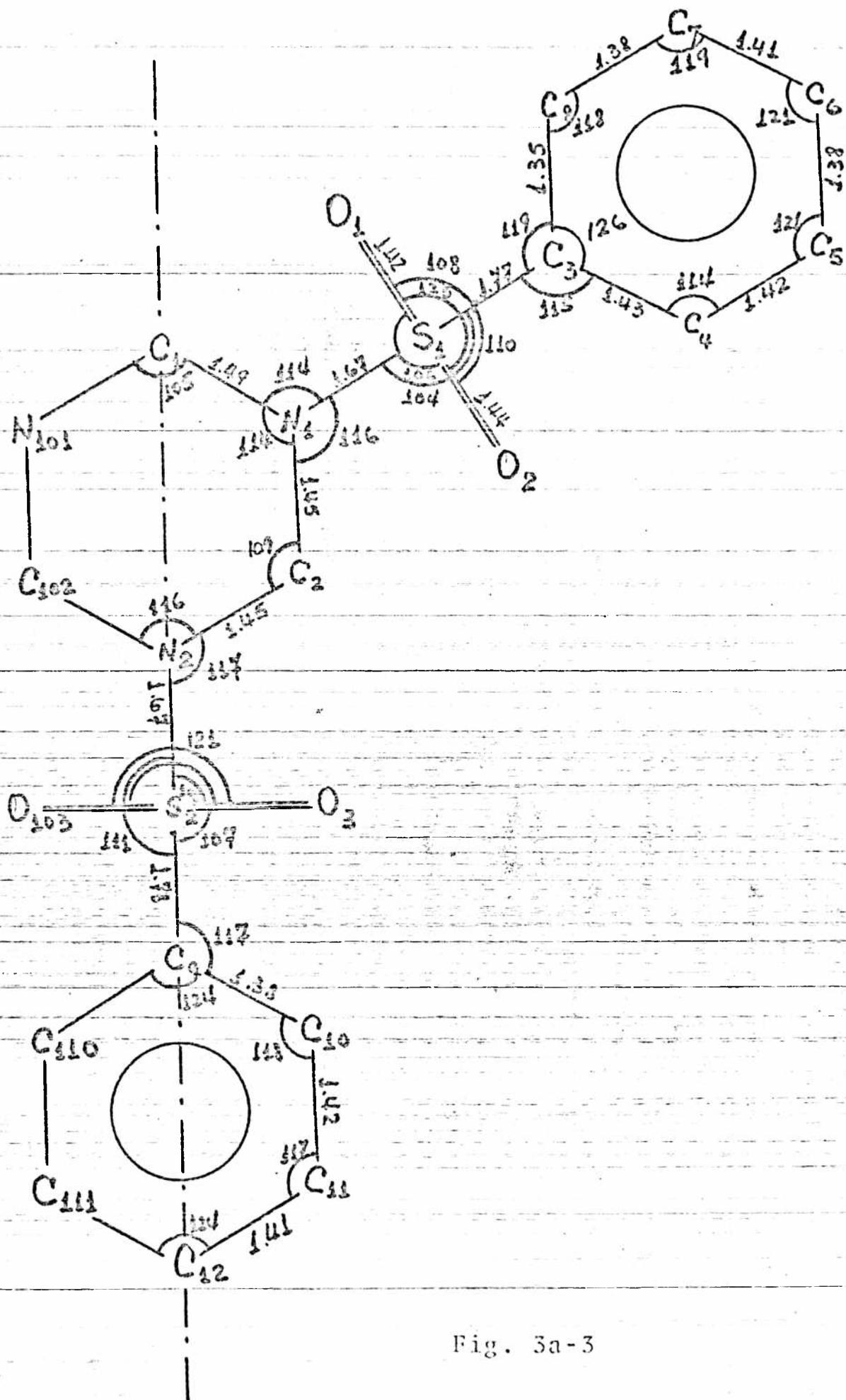


Fig. 3a-3

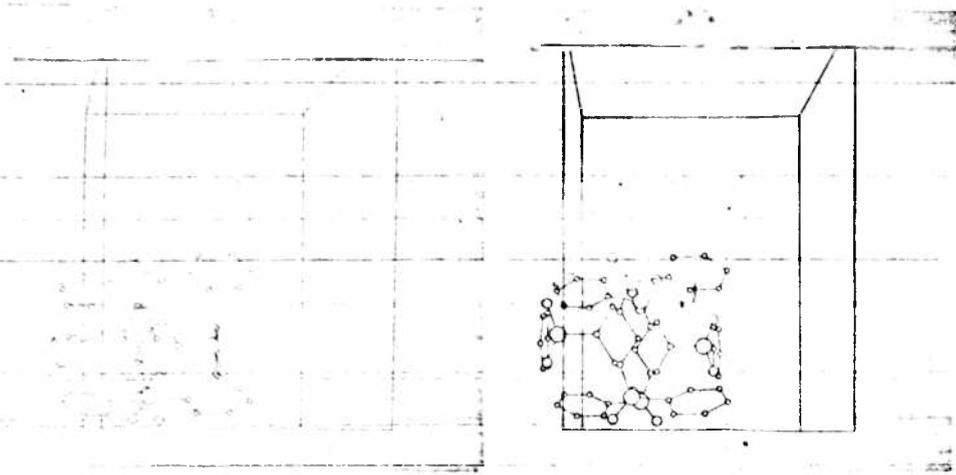


Fig. 3a-4

§3b-1. b) Métodos Directos para el Caso Centrosimétrico.

El uso de métodos estadísticos para determinar las fases de los factores de estructura de estructuras centrosimétricas ha sido delineado por Hauptman y Karle (1953)⁽¹⁾. De este método, que envuelve las relaciones Σ_2 que resumidamente pueden expresarse:

$$sE_h = s \sum_k E_k E_{h-k} \quad (3b-1)$$

donde E_h es el factor de estructura normalizado de la reflexión h , surge la más práctica de la mayoría de las soluciones estructurales. El uso de símbolos en este método para definir fases tentativas permite manejar un gran número de soluciones distintas simultáneamente, usando símbolos en un primer paso y luego tentando signos (+) o (-) para cada uno. Este procedimiento, llamado de 'Adición Simbólica', comprende cuatro operaciones básicas que son:

- Cálculo del factor de temperatura isotrópica y escala generales.
- Cálculo de los factores de estructura normalizados.
- Individualización de las ternas de reflexiones que tienen índices que satisfacen Σ_2 .
- Cálculo de las probabilidades de cada "producto triple".
- Elección de reflexiones de origen.
- Asignación de símbolos y aplicación sucesiva de la relación Σ_2 .

-Estimación de los signos simbólicos y nueva aplicación de Σ_2 introduciendo E's de menor módulo.

§b-2. Factor de temperatura isotrópico y escala generales.

Las curvas de los factores de dispersión normales en función de $\text{sen}\theta/\lambda$ se calculan sobre la base de la distribución de cargas en el átomo estacionario, pero en realidad, los átomos en los cristales están vibrando en un mayor o menor grado alrededor de su posición de equilibrio. La magnitud de esta vibración depende de la temperatura, la masa del átomo y la firmeza de las fuerzas con que está ligado al resto del cristal. En general, un aumento de temperatura, incrementa la vibración. El efecto de este mayor movimiento térmico es el de distribuir la cáscara de electrones del átomo en un volumen mayor y de esta manera hacer que el poder de dispersión del átomo real decaiga más rápidamente que el del ideal, modelo estacionario.

Se ha mostrado, teórica y experimentalmente, que el cambio en el poder de dispersión está dado por la expresión:

$$e^{-B(\text{sen}^2\theta/\lambda^2)} \quad (3b-2)$$

donde B está relacionado con la amplitud cuadrada media (\bar{u}^2) de la vibración atómica por:

$$B = 8 \pi^2 \bar{u}^2 \quad (3b-3)$$

§3b-2

De esta manera, el factor de dispersión para una átomo normal resulta:

$$f = f_0 e^{-B \sin^2 \theta / \lambda} \quad (3b-4)$$

Podemos definir una intensidad media observada de la siguiente manera:

$$\bar{I}_{rel} = \langle I \rangle \quad (3b-5)$$

así como una intensidad media teórica:

$$\bar{I}_{abs} = \langle F(\bar{h}) \cdot F^*(\bar{h}) \rangle \quad (3b-6)$$

teniendo en cuenta que:

$$F(\bar{h}) = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i (\bar{h} \cdot \bar{r}_j)} \quad (3b-7)$$

con (3b-5) y (3b-6) resulta:

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{j=1}^N f_j^2 + \langle 2 \sum_{j=1}^N \sum_{k>j}^N f_j f_k \cos 2\pi i (\bar{h} \cdot \bar{r}_{jk}) \rangle \quad (3b-8)$$

Si suponemos los átomos distribuidos al azar dentro de la celda como una buena aproximación, el segundo término del segundo miembro es nulo y la (3b-8) se reduce a:

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (3b-9)$$

§3b-2

Si este último argumento no es aproximadamente válido, aparecerá discrepancias de los datos experimentales con las predicciones teóricas.

Idealmente, la razón entre \bar{I}_{abs} e \bar{I}_{rel} nos dará el factor de escala requerido para llevar las intensidades medidas a una escala absoluta. Sin embargo, esto no es tan sencillo porque los f_j no son constantes sino que dependen de $\text{sen}\theta/\lambda$. Esta variación es obviada subdividiendo el espacio recíproco en cáscaras concéntricas tal que pueda despreciarse dentro de cada una la dependencia de \bar{I}_{abs} con $\text{sen}\theta/\lambda$.

El segundo y mas serio problema es que los f 's en la ecuación (3b-9) vienen dados por (3b-4) de la cual se desconocen los B 's y que combinadas nos dan:

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{j=1}^N f_{0j}^2 e^{-2B_j \text{sen}^2 \theta / \lambda^2} \quad (3b-10)$$

Si ahora suponemos los B 's iguales para todos los átomos:

$$\bar{I}_{abs} = e^{-2B \text{sen}^2 \theta / \lambda^2} \sum_{j=1}^N f_{0j}^2 = \sigma_2 e^{-2B \text{sen}^2 \theta / \lambda^2} \quad (3b-11)$$

donde: $\sigma_2 = \sum_{j=1}^N f_{0j}^2$

aplicando logaritmos a ambos miembros:

$$\ln \frac{\bar{I}_{rel}}{\sigma_2} = \ln K - \frac{2B \text{sen}^2 \theta}{\lambda^2} = \ln K - \frac{B}{2} |\tilde{h}|^2 \quad (3b-12)$$

ya que: $|\bar{h}| = \frac{2 \operatorname{sen}\theta}{\lambda}$

Graficando $\ln(\bar{I}_{\text{rel}}/\sigma_2)$ en función de $\operatorname{sen}^2\theta$ según la ecuación (5b-12), interpolando con una recta se pueden deducir K y B.

1b-3. Factores de Estructura Normalizados.

Los factores de estructura normalizados se calculan por medio de la expresión:

$$|E_{\bar{h}}| = \left(\frac{\kappa(s)}{a \sum_N n f^2 \xi(s)} \right)^{1/2} \cdot |F_{\bar{h}}| \quad (1) \quad (3b-13)$$

donde: $\xi(s) = e^{(\Lambda_0 + \Lambda_1 s^2 \lambda^2)}$ y $s = \operatorname{sen}\theta/\lambda$

siendo 'a' un factor a tener en cuenta para extinciones sistemáticas, N el número de tipos de átomos en la celda unidad, n el número de átomos en cada tipo y Λ_0 y Λ_1 los coeficientes de regresión lineal obtenidos de calcular numéricamente

$$\kappa(s) = \frac{\sum_{s_{j-1} < s < s_j} \sigma_2(s)}{\sum_{s_{j-1} < s < s_j} I_0(s)} \quad j=1, 2, \dots, p \quad (3b-14)$$

donde $s = \operatorname{sen}\theta/\lambda$

para 'p' cáscaras concéntricas de la esfera de reflexión .

La distribución y estadística de los módulos de

53b-4

los factores de estructura normalizados deben ser calculadas ya que provee una conveniente manera de elegir el mínimo módulo a ser introducido en el proceso de adición simbólica y da una confirmación extra del grupo cristalino elegido. La comparación de los valores teóricos de acuerdo con Karle, Dragonette y Brenner⁽²⁾ es:

	Centrosim.	No-centrosim.
$\langle E \rangle$	0,798	0,826
$\langle E ^2 \rangle$	1,000	1,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,968	0,736
$ E > 3$	0,3%	0,1%
$ E > 2$	5,0%	1,8%
$ E > 1$	32,0%	37,0%

3b-4. Σ_2 y sus Probabilidades.

Es necesario a esta altura del proceso encontrar el conjunto de reflexiones que satisfacen relaciones del tipo Σ_2 (ver fórmula (3b-1)) y ordenarlas en grupos que contengan la misma reflexión.

En 1966, Karle, J. y Karle, I.L.⁽³⁾, demuestran que el criterio de aceptación de los signos tentativos es de vital importancia para el éxito de la determinación de signos. Un error en los pasos iniciales puede fácilmente llevar a un mal conjunto de signos. El procedimiento sugerido en el trabajo de los Karle ha sido adoptado e implica el uso de:

$$\sqrt{\sigma_3^2 / \sigma_2^3} \cdot E_h \cdot \prod_k E_k \cdot E_{h-k} \quad (3b-14)$$

3b-5

con la cual son calculadas las probabilidades del signo de E_h por medio de la expresión:

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tanh} \sqrt{\frac{\sigma_3^2}{\sigma_2^2}} |E_h| \sum_k E_k \cdot E_{h-k} \quad (3b-15)$$

3b-5. Elección de Origen. Semi-invariantes estructurales.

De la expresión general del factor de estructura:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3b-16)$$

se puede ver que su fase depende del origen de coordenadas donde se refieren las posiciones de los átomos. En general este origen queda determinado al fijar convenientemente las fases de algunas reflexiones.

En el caso centrosimétrico, para que los factores de estructura sean reales el origen de coordenadas debe ser uno de los ocho centros de simetría de la celda unidad. En general, estos ocho centros no son todos equivalentes, siendo que pueden estar diferentemente ubicados respecto de los restantes elementos de simetría. Orígenes no equivalentes están relacionados con diferente forma funcional para los factores de estructura. Entonces, una elección de la forma funcional, cuando existen orígenes no equivalentes, limita el número de orígenes permitidos. Puede haber uno, dos, cuatro u ocho clases de orígenes equivalentes. Es entonces necesario asignar valores a tres, dos, una o

§3b-5

ninguna fases apropiadas, respectivamente, para especificar el origen.

Los semi-invariantes estructurales $(^4), (^5), (^6)$ son combinaciones lineales de fases cuyos valores están determinados por las intensidades observadas, una vez que se ha elegido la forma funcional de los factores de estructura.

Los vectores y módulos semi-invariantes caracterizan la naturaleza de los índices de las combinaciones lineales de fases que forman los semi-invariantes estructurales. Las componentes del vector indican cuales combinaciones de índices deben ser consideradas en cada caso y el correspondiente módulo describe la relación matemática que deben satisfacer los índices. Esta relación establece que la dada combinación de índices h_i debe ser divisible por el módulo w_i o sea $h_i \equiv 0 \pmod{w_i}$. Como caso particular pueden ser semi-invariantes fases individuales. La información necesaria para especificar el origen para los grupos centrosimétricos no centrados asignando valores de fases apropiadas está resumido en tabla (3b-1) al final del párrafo.

Usemos como ejemplo el grupo espacial $P2_1/c$, correspondiente a la Ftalimida, que pertenece al grupo 1P en el cual solo las fases con índices todos pares son semi-invariantes (p e i, en tabla (3b-1), denotan par e impar respectivamente). La suma de cualquier par de fases pertenecientes a dos grupos de paridad que no

sea el ppp evidentemente no es un semi-invariante por lo que puedo fijarle el valor a una de ellas por ejemplo a ppi. Ahora si la suma de dos fases que pertenezcan a los pares (pip;pii),(ipp;ipi) y (iip;iii) me dan ppi por lo que si fijo el valor de una de ellas, por ejemplo la pip queda determinada la de paridad pii y si fijo el valor de la ipp queda fijo el da la ipi. Como la iip es suma de la pip mas ipp y la iii de ppi, pip e ipp no es necesario fijar otra fase para que todas ellas queden con valor determinado por lo que solo se necesita fijar el valor de tres fases con paridades, por ejemplo, pip,ppi e ipp.

En principio, especificando el valor de tres fases con índices tales que ninguna combinación lineal de ellas sea un semi-invariante estructural, todas las fases remanentes están entonces determinadas formando apropiados semi-invariantes basados en estas especificaciones iniciales. En la práctica no solo los criterios de paridad deben ser aplicados en la elección de fases de origen, sino también consideraciones adicionales como estar asociadas con módulos grandes y tener mucha interacción con el resto de las reflexiones.

Tipo	1P	2P	3P ₁	3P ₂		
Grupo Espacial	P1 P2/m P2 ₁ /m P2 ₁ /c P2 ₁ /c Pmmm Pnnn Pccn Pban Pmma Pnna	Pmma Pcca Pbam Pccn Pbcm Pnnm Pmnn Pbcn Pbca Pnna	P4/m P4 ₂ /m P4 ₂ /n P4 ₂ /n P4 ₂ /mmm P4/mcc P4/nbm P4/nnc P4/nbm P4/mnc	P4/nmm P4/ncc P4 ₂ /mnc P4 ₂ /mcm P4 ₂ /nbc P4 ₂ /nnc P4 ₂ /nbc P4 ₂ /nnc P4 ₂ /nnc P4 ₂ /nnc	P3 P3 ₁ m P3 ₁ c P3 ₁ m P3c1 P6/m P6 ₃ /m P6 ₃ /mmm P6 ₃ /mcm P6 ₃ /mcc P6 ₃ /mnc	R3 R3m R3c Pn3 Pn3 Pa3 Pm3m Pn3n Pn3m Pn3n
Vector \vec{h} semi-invariante asociado con $\phi_{\vec{h}}$	(h, k, 1,)	(h+k, 1)	(1)	(h+k+1)		
Módulos Semi-invariantes	(2, 2, 2)	(2, 2)	(2)	(2)		
Fases Semi-invariantes	ϕ_{ppp}	ϕ_{ppp} ϕ_{iip}	ϕ_{ppp} ϕ_{ipp} ϕ_{pip} ϕ_{iip}	ϕ_{ppp} ϕ_{iip} ϕ_{ipi} ϕ_{pii}		
Número de fases linealmente semi-independientes necesarias para fijar la forma funcional del factor de estructura	3	2	1	1		

Tabla 3b-1

Signos Simbólicos.

Cuando dos reflexiones de un triplete que satisfacen una relación Σ_2 (5b-1) están signados, el signo de la tercera reflexión se calcula como el producto de los dos signos conocidos y otro sumando se agrega a la expresión (5b-14) correspondiente a esa reflexión y a ese signo. Si esta expresión, para una dada reflexión, sobrepasa un cierto valor aceptable, por ejemplo 5, que indicaría, según (5b-15), una probabilidad teórica de 0,99995 de ser correcto, la reflexión pasa a tomar parte del conjunto signado.

Cuando el proceso se detiene por no encontrar más tripletes Σ_2 , se elige una reflexión con muchas interacciones y de módulo grande, se la considera signada haciéndole corresponder un signo simbólico a ser determinado, generalmente 'A', y el proceso se reinicia con las relaciones Σ_2 que contienen la nueva reflexión y las ya signadas en procesos anteriores. Nuevos símbolos se adjudican, no más de cinco o seis en general, hasta conseguir que la mayoría de las reflexiones con módulos de los factores de estructura normalizados grandes estén signadas en función o no de los símbolos.

A esta altura se intenta evaluar los signos de los símbolos comparando las sumas acumuladas para cada reflexión. Si hay indicaciones consistentes para muchas reflexiones que uno de los símbolos o producto de símbolos es equivalente a uno de los signos entonces el signo real del

símbolo o del producto de símbolos queda determinado.

Con este conjunto base de reflexiones de altos $|E|$, y aplicando nuevamente la relación E_2 con un límite menor para la expresión (3b-14), se señalan reflexiones con módulos un poco menores. Con este conjunto final de factores de estructura normalizados signados se calcula una distribución de carga o mapa tridimensional de Fourier que, si los signos son correctos en su mayoría, revelará las coordenadas de algunos o todos los átomos en la unidad asimétrica.

Referencias:

- (¹) Hauptman, H. and Karle, J. (1953) A.C.A. Monografía N°3
(Ver Ref. (⁵) Cap. 2, pag. 52).
- (²) Karle, I.L., Dragonette, K.S. and Brenner, S.A. (1965)
Acta Cryst. 19, 713.
- (³) Karle, J. and Karle, I.L. (1966) Acta Cryst. 21, 849.
- (⁴) Hauptman, H. and Karle, J. (1956) Acta Cryst. 9, 45.
- (⁵) Hauptman, H. and Karle, J. (1959) Acta Cryst. 12, 93.
- (⁶) Karle, J. and Hauptman, H. (1961) Acta Cryst. 14, 217.

7-1. Aplicación a la Resolución de la Ftalimida.

Las dimensiones de la celda unidad de la Ftalimida fueron determinadas de medidas sobre una placa colectada en cámara Weissenberg en montaje equi-inclinación de capa cero ($l=0$), obtenida con radiación $K\alpha$ del Cobre ($\lambda=1,54\text{\AA}$).

La densidad del cristal fue determinada por el método de flotación. Los datos obtenidos fueron:

Ftalimida, $C_8O_2N H_5$.

Peso Molecular: 147 una.

Monoclínico.

$a = 22,91 \text{\AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$b = 7,73 \text{\AA}$

$\beta = 91,33^\circ$

$c = 3,81 \text{\AA}$

$\gamma = 90^\circ$

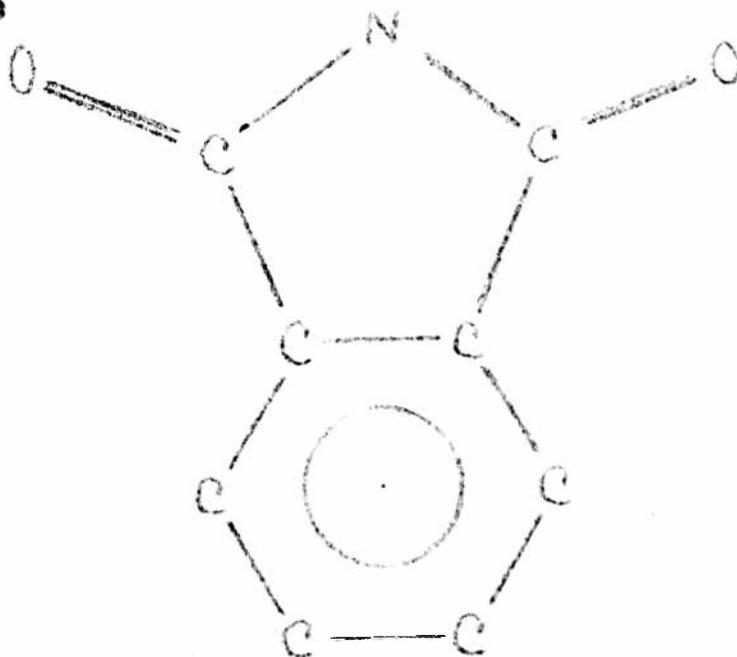
$V = 674,55 \text{\AA}^3$

$z = 4$

$D_m = (1,452 \pm 0,004) \text{ g/cm}^3$

$D_c = 1,448 \text{ g/cm}^3$

Fórmula desarrollada:



53b-7-2

Fueron observadas presencias sistemáticas para:

hkl : Sin condiciones.

hk0 : $h+k=2n$.

h0l : Sin condiciones.

0kl : Sin condiciones.

h00 : $(h=2n)$.

0k0 : $(h=2n)$.

00l : $l=2n$.

Puesto que la celda unidad contiene cuatro moléculas el grupo espacial es $P2_1/n$, que no figura en "International Tables" pero que no es mas que otra orientación del grupo $P2_1/b$.

Fueron estimadas las intensidades de Rayos-X de fotografías múltiples tomadas en cámara Weissenberg en montaje equi-inclinación, por comparación visual de una serie de exposiciones a tiempo variable de una sola reflexión. De la 1126 reflexiones independientes obtenidas, 73% del total obtenibles dentro de la esfera de Cobre, 399 reflexiones resultaron con intensidades inferiores al mínimo medible (inobservables), y se les asignó una fracción de él.

Las intensidades fueron corregidas por los factores de Lorentz y Polarización pero no por absorción o extinción.

53-7-2. Resolución de la estructura.

La estructura fue resuelta usando métodos directos con un programa desarrollado por el Doctor E. E. Castellano sobre la base de uno realizado por el Doctor J. Hodder.

Una escala aproximada y un factor de temperatura isotrópico promedio fueron hallados por el método de Wilson (1942) (13).

Utilizando 339 reflexiones con $|E| > 1$ fueron encontrados 3662 productos triples con probabilidad mayor que 0,88 (argumento de la tangente hiperbólica mayor que 1). Se partió solo con las tres reflexiones de origen que fijan la forma funcional de los factores de estructura para aplicar el método de 'Adición Simbólica'. Fue necesario utilizar tres signos simbólicos, en función de los cuales se determinaron los signos de 162 reflexiones con una probabilidad superior a 0,996, correspondiente a un argumento de la tangente hiperbólica de 3. De las ocho soluciones posibles una fue seleccionada por generar menor cantidad de inconsistencias y, simultáneamente, corresponder a la mayor cantidad de indicaciones señalando dichos signos.

Con este conjunto inicial de fases, bajando la probabilidad mínima a 0,88, correspondiente a un argumento de la tangente hiperbólica de 1, fueron calculadas las fases de otras 104 reflexiones. Con estos 279 E's signados se computó un mapa tridimensional de Fourier que develó las coordenadas aproximadas de todos los átomos de la unidad asimétrica excepto Hidrógenos.

Las coordenadas, parámetros individuales de Temperatura isotrópicos y escala fueron refinados inicialmente por cuadrados mínimos con matriz de bloques diagonales de 4x4 en 10 ciclos, y luego, introduciendo parámetros de

temperatura anisotrópicos, con la aproximación de bloques diagonales de 9x9 y en 10 ciclos, con lo cual se llegó a un factor R de 0,139.

Se colocaron los cinco Hidrógenos en posiciones simétricas respecto de los átomos cercanos (Ver Apéndice I) y con 7 nuevos ciclos de refinamiento anisotrópico de todos los parámetros menos los de los Hidrógenos se obtuvo un factor final R de 0,128.

Los parámetros atómicos finales y sus desviaciones estándar así como los factores de estructura calculados con ellos y los observados experimentalmente se dan en Tablas (3b-2) y (3b-3) y el análisis de errores en Tabla (3b-4). Se agrega además, en Fig. (3b-1), una fórmula desarrollada de la molécula con los ángulos entre ligaduras y las distancias interatómicas, y una proyección estereoscópica en Fig. (3b-2) (Ver Apéndice II).

§3-7-3. Discusión de la Estructura.

Se calculó el plano medio de todos los átomos de la molécula observándose que todas las distancias de los átomos al plano eran inferiores a las desviaciones estándar correspondientes, lo que indica una pronunciada planaridad de la molécula y explica, cualitativamente, la discrepancia de la estadística de los factores de estructura normalizados respecto de las predicciones teóricas.

Las distancias Carbono(4)-Carbono(6), Carbono(7)-Carbono(8), Carbono(4)-Carbono(7) y Carbono(1)-Carbono(2)

son normales y se nota una interacción entre los dos anillos que acerca el Carbono(4) al Carbono(2) y el Carbono(7) al Carbono(1) reduciendo las distancias Carbono(4)-Carbono(3), Carbono(3)-Carbono(2), Carbono(7)-Carbono(5) y Carbono(5)-Carbono(1) como así los ángulos con vértice en Carbono(3) y Carbono(5), y aumentando los con vértice en Carbono(1), Carbono(2), Carbono(4) y Carbono(7).

La notable diferencia entre las distancias del Nitrógeno(1) con los Carbonos (6) y (8) así como entre Oxígeno(1)-Carbono(6) y Oxígeno(2)-Carbono(8) es debida a un puente Hidrógeno existente entre el átomo Oxígeno(2) y un Carbono del ciclo bencénico de otra molécula obtenida de la primera por el plano con deslizamiento diagonal.

Referencias:

(¹)Wilson, A.J.C. (1942) Nature. 150, 151

S.I.B. NRO	SIMAX	SIG. AY	Z/C	L1	L2	L3	L4	L5
1	.00221	.78201	.02470	.00034	.01007	.02606	.03011	.00463
2	.00041	.00150	.00554	.00058	.00105	.01124	.00987	.00001
3	.00052	.00127	.00372	.00044	.00835	.01184	.01174	.00002
4	.00045	.00111	.00334	.00036	.00104	.01114	.00957	.00004
5	.00040	.00106	.00316	.00036	.00100	.00951	.00900	.00004
6	.00070	.00187	.00416	.00036	.00100	.00951	.00900	.00004
7	.00077	.00203	.00450	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
8	.00070	.00178	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
9	.00074	.00183	.00427	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
10	.00076	.00183	.00427	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
11	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
12	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
13	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
14	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
15	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
16	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
17	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
18	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
19	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004
20	.00067	.00173	.00416	.00039	.00107	.00951	.00900	.00004

COORDENADAS DE HIDROGENOS

SIMB NRO	X/A	Y/B	Z/C
3	.05932	1.03150	.09370
4	.22657	.31237	.18657
5	.13063	.27228	.03160
6	.05534	.24115	.03192
8	.23036	.03501	.11944

Tabla 3b-2

H	K	I	INIC	SIN SQ	F OBS	F CALC
17	0	2	1	C.5320	0.0	0.0
17	0	1	0	C.7122	0.0	0.0
17	0	1	0	C.3847	15.42	15.42
17	0	1	0	C.1729	0.54	11.52
17	0	1	0	C.8115	0.0	-1.09
17	0	1	0	C.7223	0.0	3.54
17	0	1	0	C.1675	-13.71	-12.10
17	0	1	0	C.8139	-0.25	-2.41
17	0	1	0	C.6226	4.07	11.95
17	0	1	0	C.5418	4.54	-6.43
17	0	1	0	C.5203	2.54	6.78
17	0	1	0	C.7518	0.0	1.9
17	0	1	0	C.1688	0.0	-2.77
17	0	1	0	C.8222	-15.43	-13.14
17	0	1	0	C.6217	0.0	10.43
17	0	1	0	C.6915	0.0	-7.21
17	0	1	0	C.6703	-0.46	-7.33
17	0	1	0	C.8017	0.0	2.29
17	0	1	0	C.8865	-13.27	-11.97
17	0	1	0	C.8221	0.0	0.11
17	0	1	0	C.8221	11.77	7.96
17	0	1	0	C.7464	-0.47	1.54
17	0	1	0	C.8213	-4.84	1.86
17	0	1	0	C.8700	12.64	12.14
17	0	1	0	C.7137	6.60	5.94
17	0	1	0	C.7234	9.35	5.31
17	0	1	0	C.7234	0.0	-3.17
17	0	1	0	C.8110	0.0	5.29
17	0	1	0	C.7448	-0.17	-0.43
17	0	1	0	C.8511	0.0	-0.43
17	0	1	0	C.6224	0.0	0.0
17	0	1	0	C.7234	0.0	1.53
17	0	1	0	C.7234	0.0	0.6
17	0	1	0	C.4123	0.0	-1.72
17	0	1	0	C.7234	0.0	-1.29
17	0	1	0	C.7234	0.0	3.59
17	0	1	0	C.4828	-14.78	-13.47
17	0	1	0	C.5525	11.17	11.25
17	0	1	0	C.5525	0.0	-5.68
17	0	1	0	C.7325	0.0	2.84
17	0	1	0	C.4828	0.0	-1.71
17	0	1	0	C.5525	-3.57	-4.83
17	0	1	0	C.4828	0.0	4.83
17	0	1	0	C.4828	0.0	-1.19
17	0	1	0	C.5228	0.0	12.5
17	0	1	0	C.7234	0.0	7.8
17	0	1	0	C.7234	-11.42	-10.21
17	0	1	0	C.9115	0.0	-0.31
17	0	1	0	C.6157	0.0	-0.65
17	0	1	0	C.8029	5.23	7.49
17	0	1	0	C.6224	5.18	5.20
17	0	1	0	C.7234	5.37	6.47
17	0	1	0	C.7234	2.73	9.86
17	0	1	0	C.7234	0.0	2.45
17	0	1	0	C.7234	0.0	0.0
17	0	1	0	C.7234	-24.45	-2.31
17	0	1	0	C.7234	-2.71	-4.69
17	0	1	0	C.7234	0.0	1.58
17	0	1	0	C.7234	2.73	2.73
17	0	1	0	C.7234	0.0	-1.46
17	0	1	0	C.7234	-17.00	-17.42
17	0	1	0	C.7234	0.0	10.27
17	0	1	0	C.7234	0.0	-1.34
17	0	1	0	C.7234	0.0	-2.13
17	0	1	0	C.7234	0.0	-2.03
17	0	1	0	C.7234	0.0	7.13
17	0	1	0	C.7234	0.0	10.69
17	0	1	0	C.7234	0.0	0.25
17	0	1	0	C.7234	0.0	-0.46
17	0	1	0	C.7234	11.77	11.77
17	0	1	0	C.7234	0.0	10.15
17	0	1	0	C.7234	0.0	-2.92
17	0	1	0	C.7234	0.0	0.0
17	0	1	0	C.7234	0.0	-1.26
17	0	1	0	C.7234	0.0	-17.43
17	0	1	0	C.7234	0.0	-6.43
17	0	1	0	C.7234	0.0	-1.16
17	0	1	0	C.7234	0.0	2.45
17	0	1	0	C.7234	0.0	-3.75
17	0	1	0	C.7234	0.0	0.81
17	0	1	0	C.7234	0.0	-0.51
17	0	1	0	C.7234	0.0	-0.60
17	0	1	0	C.7234	-4.66	-7.56
17	0	1	0	C.7234	1.71	-3.59
17	0	1	0	C.7234	0.0	1.86
17	0	1	0	C.7234	0.0	1.65
17	0	1	0	C.7234	8.12	9.15
17	0	1	0	C.7234	8.12	9.38
17	0	1	0	C.7234	18.00	12.38
17	0	1	0	C.7234	10.14	12.38
17	0	1	0	C.7234	0.0	0.0
17	0	1	0	C.7234	-3.46	-4.63
17	0	1	0	C.7234	0.15	0.33
17	0	1	0	C.7234	8.59	7.72
17	0	1	0	C.7234	0.0	1.71
17	0	1	0	C.7234	0.0	0.0
17	0	1	0	C.7234	-10.25	-11.15
17	0	1	0	C.7234	0.0	0.0
17	0	1	0	C.7234	0.0	2.56
17	0	1	0	C.7234	3.25	6.90
17	0	1	0	C.7234	-2.83	9.20
17	0	1	0	C.7234	7.87	-8.19
17	0	1	0	C.7234	0.0	-0.52
17	0	1	0	C.7234	-2.28	-8.83
17	0	1	0	C.7234	3.63	5.95
17	0	1	0	C.7234	-2.05	-6.14
17	0	1	0	C.7234	0.0	-8.31
17	0	1	0	C.7234	0.0	-2.09
17	0	1	0	C.7234	-1.24	1.20
17	0	1	0	C.7234	0.0	-1.09
17	0	1	0	C.7234	0.0	1.10
17	0	1	0	C.7234	0.0	-0.01
17	0	1	0	C.7234	0.0	-0.07
17	0	1	0	C.7234	0.0	-0.05
17	0	1	0	C.7234	0.0	-0.78

Tabla 3b-3 (Continuación)

SINSO/SINSQM	36	1000	987	169	5922	59	0	1859
0	1	1129	974	175	3120	12	0	1159
0	2	1116	963	162	2249	87	0	1163
0	3	1099	948	149	2907	56	0	1143
0	4	1097	937	136	1183	33	0	1136
0	5	1091	921	124	1693	69	0	1194
0	6	1079	904	114	645	75	0	1194
0	7	1075	891	105	329	95	0	1279
0	8	1071	879	92	178	220	0	279
0	9	1067	867	81	178	220	0	467
INDEX								
0	120	1746	1614	246	3249	35	0	140
1	226	2929	2789	439	8287	27	0	150
2	178	1471	1512	277	2939	81	0	188
3	159	1763	1726	357	1088	70	0	205
TOTALS	682	6915	6641	1120	15563	57	0	162

AGREEMENT SUMMARY

682 OBSERVED REFLECTIONS, R ASSUMED = 0.100

CATEGORY (DELTA/FORS LESS THAN 2.0) 1 405

(DELTA/FORS LESS THAN 3.0) 2 121

(DELTA/FORS LESS THAN 4.0) 3 175

(DELTA/FORS MORE THAN 4.0) 4 81

FORS(MIN) = 2.41 AND FORS(MAX) = 70.69

0 UNOBSERVED REFLECTIONS

CATEGORY (FCALC LESS THAN 1.0) 1 0

(FCALC LESS THAN 1.5) 2 0

(FCALC LESS THAN 2.0) 3 0

(FCALC MORE THAN 2.0) 4 0

FCALC(MAX) = 32.09

ALYSIS

N DELTASC 15563.30

M DELT2 4473.57

R 0.162

NUMBER

405

121

175

81

NUMBER

0

0

0

Tabla 3b-4 (Continuación)

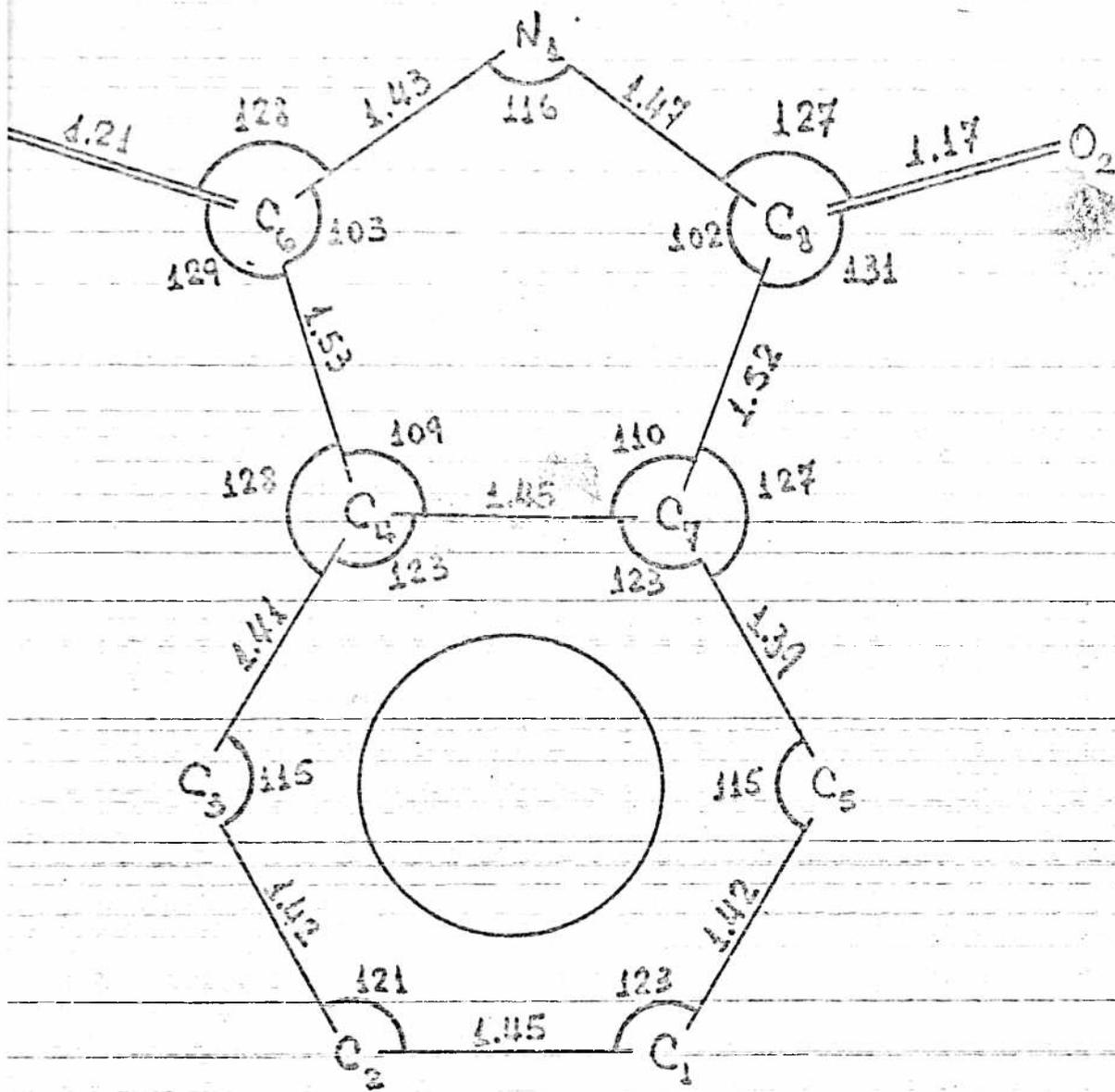


Fig. 5b-1

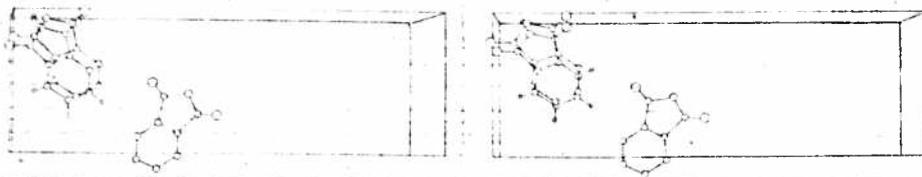


Fig. 3b-2

Capítulo 4

Ajuste de Parámetros Atómicos

4.-Ajuste de Parámetros Atómicos.

4-1. Método de Cuadrados Mínimos.

Supongamos tener un conjunto de factores de estructura observados (F_o) y otro de coordenadas atómicas y factores de temperatura isotrópicos aproximados. Los factores de estructura calculados (F_c) vendrán dados por:

$$(F_c)_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(-B \cdot \text{sen}^2 \theta / \lambda^2) \cdot \exp\{2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad (4-1)$$

donde no se tienen en cuenta las simetrías para no complicar la expresión.

Los parámetros correctos para el átomo j pueden ser expresados como $(B_j + \Delta B_j; x_j + \Delta x_j; y_j + \Delta y_j; z_j + \Delta z_j)$ donde B_j, x_j, y_j, z_j son los parámetros del modelo tentativo o aproximado.

Entonces podemos escribir:

$$(F_o)_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp\{-(B_j + \Delta B_j) \cdot \text{sen}^2 \theta / \lambda^2\} \cdot \exp\{2\pi(h(x_j + \Delta x_j) + k(y_j + \Delta y_j) + l(z_j + \Delta z_j))\} \quad (4-2)$$

Si los errores en los parámetros pueden suponerse pequeños puede escribirse:

$$|F_o|_{hkl} - |F_c|_{hkl} = \Delta |(F)_{hkl}| \quad (4-3)$$

$$y \quad \Delta |F_{hkl}| = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial z_j} \Delta z_j \right\} \quad (4-4)$$

Una ecuación de este tipo puede ser producida para cada reflexión y, en general, se tendrán muchas más ecuaciones que incógnitas. Como ellas son lineales en las correcciones a ser aplicadas en los parámetros, el sistema sobredeterminado puede resolverse con el criterio adicional de mínimos cuadrados. Esta solución es tal que cuando los parámetros son cambiados por los corregidos, la cantidad

$$R_s = \sum_{hkl} \left(|F_o|_{hkl} - |F_c|_{hkl} \right)^2 \quad (4-5)$$

sea un mínimo, donde F_c hkl es el factor de estructura calculado con los parámetros corregidos. Desarrollando en serie de Taylor e ignorando términos de orden mayor que el primero:

$$|F_c|_{hkl} = |F_o|_{hkl} + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial |F_o|_{hkl}}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial |F_o|_{hkl}}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial |F_o|_{hkl}}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial |F_o|_{hkl}}{\partial z_j} \Delta z_j \right) \quad (4-6)$$

y restando de $|F_o|_{hkl}$

$$|F_o|_{hkl} - |F_c|_{hkl} = |F_{hk1}| - \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial B_j} \Delta B_j + \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial x_j} \Delta x_j + \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial y_j} \Delta y_j + \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial z_j} \Delta z_j \right) \quad (4-7)$$

Entonces R_g es la suma para todas las reflexiones de los cuadrados de las diferencias del miembro izquierdo y derecho de la ecuación (4-2). Siendo que el valor del módulo de F_o está afectado de errores experimentales, el valor de ΔF puede ser dominado por ellos y no ser muy útil para indicar el corrimiento de los parámetros atómicos. Para compensar este inconveniente es posible pesar cada ecuación de acuerdo a la confiabilidad de cada cantidad ΔF . Muchos esquemas de pesos han sido propuestos, la mayoría de ellos basados en el valor del módulo de F_o . Uno de ellos, propuesto por Hughes¹ (1941), toma $w = \text{cte.}$ para $|F_o| < F_{lim}$ y $w = 1/|F_o|^2$ para $|F_o| > F_{lim}$ donde F_{lim} es algún límite superior de $|F_o|$ elegido convenientemente. Otro esquema de pesado sugerido por Cruickshank & otros² (1961) es $w = (a + |F_o| + c|F_o|^2)^{-1}$ donde $a = 2F_{min}$ y $c = 2/F_{max}$, donde F_{min} y F_{max} son, respectivamente, los valores mínimo y máximo de $|F_o|$.

Luego de haber elegido un razonable esquema de pesos, cada ecuación debe ser multiplicada por el peso correspondiente para solucionar el conjunto de las ecuaciones modifi-

casas por cuadrados mínimos. La cantidad que deberá ahora ser minimizada es:

$$R_{sw} = \sum_{hkl} (|F_o|_{hkl} - |F_c|_{hkl})^2 \cdot w_{hkl} \quad (4-8)$$

y las ecuaciones normales que es necesario resolver para ello son:

$$\sum_{hkl} w_{hkl} \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial p_j} = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial x_k} \Delta x_k + \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial y_k} \Delta y_k + \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial z_k} \Delta z_k + \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial B_k} \Delta B_k \right) = \sum_{hkl} w_{hkl} \Delta |F_{hkl}| \frac{\partial |F_c|_{hkl}}{\partial p_j} \quad (4-9)$$

donde p_j es cada uno de los parámetros de posición y de vibración de cada átomo.

Debido a la aproximación hecha en las formulas (4-6) donde se desprecian términos de orden superior, no se obtiene en un primer proceso los corrimientos que minimizan R_{sw} sino que es necesario iterar el procedimiento de cuadrados mínimos hasta obtener la convergencia.

Solo una breve descripción será hecha del procedimiento para hallar una solución con el método de mínimos cuadrados de un conjunto de ecuaciones. En general se tendrán m ecuaciones lineales con n incógnitas ($m > n$) que pueden ser escritas:

$$\begin{array}{ccccccc}
 a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\
 a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\
 a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + \dots + a_{3n}x_n = b_3 \\
 \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + a_{m3}x_3 + \dots + a_{mn}x_n = b_m
 \end{array} \tag{4-10}$$

y que pueden ser escritas en forma matricial de la siguiente forma:

$$\underline{A} \cdot \underline{x} = \underline{b} \tag{4-11}$$

donde \underline{A} es:

$$\left[\begin{array}{cccccc}
 a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{1n} \\
 a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{2n} \\
 a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{3n} \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \cdot & \cdot & \cdot & a_{mn}
 \end{array} \right]$$

y \underline{x} y \underline{b} son vectores columnas:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \quad y \quad \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_m \end{pmatrix}$$

Llamemos $d_i = a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + a_{i3}x_3 + \dots + a_{in}x_n - b_i$. El método exige minimizar

$$R = \sum_{i=1}^m d_i^2 \quad (4-12)$$

para lo cual la condición de mínimo es: $\frac{\partial R}{\partial x_j} = 0$, o sea:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial R}{\partial x_j} = \sum_{i=1}^m d_i a_{ij} = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n a_{ik} x_k a_{ij} - \sum_{i=1}^m b_i a_{ij} = 0$$

o también:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n a_{ik} x_k a_{ij} = \sum_{i=1}^m b_i a_{ij} \quad (4-13)$$

que son las ecuaciones normales para los n valores de j que minimizan R dado por (4-12). Matricialmente:

$$\underline{A}^{\dagger} \underline{A} \underline{x} = \underline{A}^{\dagger} \underline{b} \quad (4-14)$$

cuya solución es:

$$\underline{x} = (\underline{A}^{\dagger} \underline{A})^{-1} \underline{A}^{\dagger} \underline{b} \quad (4-15)$$

Si cada ecuación (4-10) debe ser pesada con $\sqrt{w_i}$, la función que se debe minimizar es entonces:

$$R = \sum_{i=1}^n w_i d_i^2 \quad (4-16)$$

y la condición de mínimo:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial R}{\partial x_j} = \sum_{i=1}^n w_i a_{ij} d_i = 0$$

o sea:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n w_i a_{ij} a_{ik} x_k = \sum_{i=1}^n w_i a_{ij} b_i \quad (4-17)$$

sistema éste, de ecuaciones normales a resolver, que para nuestro caso se reduce fácilmente a la (4-9) con solo cambiar

$$i \rightarrow hkl \quad ; \quad a_{ij} \rightarrow \frac{\partial |F_{hkl}|}{\partial p_j} \quad ; \quad b_i \rightarrow \Delta |F_{hkl}|$$

Cuando el compuesto contiene muchos átomos, el número de elementos de la matriz $(\underline{A}^{\dagger} \underline{A})^{-1} \underline{A}^{\dagger}$ de las ecuaciones normales puede resultar excesivo para la memoria de ciertas computadoras y es necesario reducir este número suponiendo

nulos algunos de ellos y uno de los criterios frecuentemente usados es el de despreciar la correlación entre parámetros correspondientes a distintos átomos. Esta simplificación, llamada de bloques diagonales, trae aparejada una mas lenta convergencia al valor mínimo de R_{sw} y alguna veces, una tendencia a divergir de δ_1 .

§4-2. Factor de agitación térmica.

Suponiendo que f^0 es el factor de dispersión atómico a temperatura cero, y que la corrección por vibración térmica es multiplicativa:

$$f_T(hkl) = f_T^0(hkl) \cdot q_T(hkl) \quad (4-18)$$

que para vibración isotrópica es:

$$q_T(hkl) = \exp\{-B_T \sin^2 \theta / \lambda^2\} \quad (4-19)$$

y para vibración anisotrópica:

$$q_T(hkl) = \exp\{-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk)\} \quad (4-20)$$

El factor de temperatura B_T puede expresarse en términos de la amplitud cuadrática media de vibración U como:

$$B_T = 8\pi^2 U_T = 8\pi^2 \overline{u_T^2} \quad (A) \quad (4-21)$$

La relación correspondiente en el caso de vibración anisotrópica es:

$$\begin{aligned}
 B_{11} &= 2\pi^2 a^2 U_{11} & ; & & B_{22} &= 2\pi^2 b^2 U_{22} & ; & & B_{33} &= 2\pi^2 c^2 U_{33} \\
 B_{23} &= 4\pi^2 b^2 c^2 U_{23} & ; & & B_{13} &= 4\pi^2 a^2 c^2 U_{13} & ; & & B_{12} &= 4\pi^2 a^2 b^2 U_{12}
 \end{aligned}
 \tag{4-22}$$

En el caso isotrópico, los bloques diagonales son de 4x4, las tres coordenadas espaciales y el factor de temperatura isotrópico B. En el caso anisotrópico los bloques son de 6x6, las tres coordenadas espaciales y las seis componentes del tensor simétrico de corrección térmica, B_{ij} .

14-8. Factor de Escala.

Debido a que los factores de estructura observados están en una escala absoluta aproximada un apropiado factor de escala inverso, G, para el módulo de los factores de estructura calculados debe ser refinada y la función de minimización resulta:

$$R_{sw} = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_o|_{hkl} - G|F_c|_{hkl})^2 = \sum_{hkl} w_{hkl} d_{hkl}^2 \tag{4-23}$$

Una vez completado el ciclo de refinamiento el $|F_c|$ puede ser liberado del factor de escala y el $|F_o|$ puesto en la escala conveniente. En cualquier ciclo de refinamiento se puede dar un valor inicial de la escala arbitrario, por ejemplo 1, pues de la lineal dependencia de los d_{hkl} con la escala surge que los términos de orden superior al primero en el

desarrollo (4-6) son nulos y las ecuaciones normales (4-9) son válidas aún para grandes cambios de escala, suponiendo pequeños los cambios de los restantes parámetros.

Rollet(1970)⁸ ha discutido las aproximaciones diagonales que pueden ser usadas cuando los cálculos de la matriz normal completa son impracticables. Solo es conveniente recalcar que la estimación del cambio de escala desde un bloque de 1x1 es totalmente inconveniente. Este proceso llevaría a un gran valor de escala inversa G acompañado por altos valores de los parámetros de vibración debido al hecho de despre- ciar la correlación entre estos dos parámetros que es siem- pre de valor elevado. Debido entonces, a esta alta correla- ción de la escala y los parámetros de vibración, la correc- ción a ésta deberá ser determinada a traves de un bloque dia- gonal de 2x2 para ella y un factor general isotrópico de vi- bración, posiblemente falso. Teniendo en cuenta que:

$$\frac{\partial G|Fc|}{\partial G} = |Fc| \quad ; \quad \frac{\partial G|Fc|}{\partial B} = -G|Fc|\text{sen}^2\theta/\lambda^2$$

las ecuaciones normales para este refinamiento de G y B son:

$$\sum w \left(\frac{\partial G|Fc|}{\partial G} \right)^2 \Delta G + \sum w \frac{\partial G|Fc|}{\partial G} \frac{\partial G|Fc|}{\partial B} \Delta B = \sum w \Delta F \frac{\partial G|Fc|}{\partial G}$$

$$\sum w \frac{\partial G|Fc|}{\partial G} \frac{\partial G|Fc|}{\partial B} \Delta G + \sum w \left(\frac{\partial G|Fc|}{\partial B} \right)^2 \Delta B = \sum w \Delta F \frac{\partial G|Fc|}{\partial B}$$

o sea:

$$\sum (w|Fc|) \Delta G - \sum (wG|Fc|^2 \sin^2 \theta / \lambda^2) \Delta B = \sum (w \Delta F |Fc|)$$

$$- \sum (wG|Fc|^2 \sin^2 \theta / \lambda^2) \Delta G + \sum (w \sin^2 \theta G^2 |Fc|^2 / \lambda^2) \Delta B = - \sum w \Delta F \sin^2 \theta G |Fc|$$

Este sistema es del tipo:

$$a_{11} \Delta G + a_{12} \Delta B = b_1$$

$$a_{12} \Delta G + a_{22} \Delta B = b_2$$

de donde

$$\Delta B = \frac{b_2 a_{11} - b_1 a_{12}}{a_{11} a_{22} - a_{12}^2}$$

Si despreciamos la correlación entre G y B

$$a_{12} = 0 \quad \text{y} \quad \Delta B' = b_2 / a_{22}$$

Shoenaker propone corregir el error cometido en el desprecio de la correlación de G con los B_T sumando a la corrección de cada uno de ellos

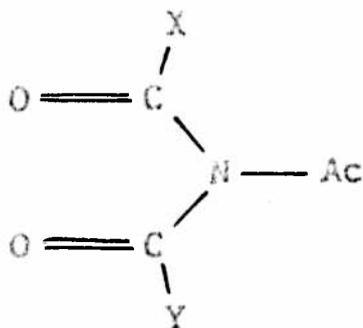
$$\Delta B_T = \Delta B - \Delta B'$$

Referencias:

- (¹) Hughes, E. W., J. Am. Chem. Soc., 63, 1737 (1941).
- (²) Cruickshank, D. W., Pilling, D. E., Bujose, A., Lovell, F. M. and Truter, M. R. (1961), Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis, p 32. Oxford: Pergamon Press.
- (³) Rollet, J. S. (1970) Crystallographic Computing, Copenhagen, Munksgaard.
- (⁴) Shomaker, V. and Trueblood, K. N. (1968) Acta Cryst., B24, 63.

Discusión y Análisis de los Resultados.

Se resolvieron tres estructuras originales, $S_3O_6N_3$, C_6H_{15} , $S_3O_6N_3C_{21}H_{21}$ y $O_2N C_8H_5$, utilizando técnicas de difracción de rayos-X y se implementaron sistemas de cálculo para varias etapas de estas determinaciones estructurales. Los dos primeros compuestos conforman un plan de estudio de las características de las triazinas relacionadas con las posiciones 'cis' y 'trans' de cada uno de los azufres. La estructura cristalina de la tercera, llamada Frialimida, es parte de un estudio mas general encarado conjuntamente por el grupo de Química Orgánica del Departamento de Química encabezado por el Doctor O.O.Crazi y la Doctora R.A. Corral y por el de Rayos-X del Departamento de Física, ambos de la Facultad de Ciencias Exactas de esta Universidad. En este estudio se intenta explicar la diferente reactividad del grupo acetoilo en compuestos del tipo:



En el caso de la Acetil-Ftalimida (estructura no resuelta) se investiga si el grupo Acetilo introduce modificaciones en el grupo de la Ftalimida.

En la parte de cálculo, sin duda necesario, se desarrollaron cuatro programas, Festoneo, Fundaba, Colocación de hidrógenos y Proyección estereoscópica, y se corrigieron, adaptaron y ampliaron otros en el transcurso del período de ejecución de la presente Tesis.

A-I

APENDICE I

Colocación de Hidrógenos Bencénicos.

La imposibilidad, en muchos casos, de poder determinar las coordenadas de los Hidrógenos de una estructura por medio de un mapa tridimensional de diferencias de Fourier debido a que los máximos correspondientes a ellos son enmascarados por el ruido de fondo, y llevados por la necesidad de tener en cuenta su existencia en la densidad de carga es frecuentemente utilizada la posibilidad de colocarlos en una posición químicamente correcta y verificar luego la veracidad de la suposición refinando nuevamente la estructura observando la convergencia a un menor valor del índice R.

Para el caso de los hidrógenos de los anillos bencénicos se realizó un programa en FORTRAN IV cuyo listado se detalla al final de este apéndice, que calcula las coordenadas de los hidrógenos suponiéndolos en el plano del anillo, a una distancia variable a disponer de su ligante y equidistante de los dos átomos adyacentes del anillo. En la mayoría de los casos en que fué usado este método trajo como resultado, en los refinamientos posteriores, un mejor ajuste de los factores de estructura, observándose además que el anillo se cierra tomando las ligaduras magnitudes mas cercanas a las esperadas.

A-I

Programa de Colocación de Hidrógenos Bencénicos.

C****LOCALIZACION DE HIDROGENOS EN HIBRIDOS SP2*****

C

```

DIMENSION TITULO(20),BISO(70),NSYM(70)
DIMENSION T(3,3),NTYPE(70)
DIMENSION TI(3,3),XX(3),X(5,70),XHI(3),XH(3)
READ 200,TITULO
PRINT 210,TITULO
200 FORMAT(20A4)
210 FORMAT(1H2,25X,20A4//)
READ 100,A,B,C,ALFA,BETA,GAMMA,XLAMBA
100 FORMAT(10X,3F10.3,3F10.3,F10.5)
AUX = 3.1416/180.
ALFAR = ALFA * AUX
BETAR = BETA * AUX
GAMMAR = GAMMA * AUX
V = A*B*C*SQRT(1.-(COS(ALFAR))**2-(COS(BETAR))**2-
1(COS(GAMMAR))**2+2.*COS(ALFAR)*COS(BETAR)*COS(GAMMAR))
T(1,1) = A
T(1,2) = B*COS(GAMMAR)
T(1,3) = C*COS(BETAR)
T(2,1) = 0
T(2,2) = B*SIN(GAMMAR)
T(2,3) = C*(COS(ALFAR)-COS(BETAR)*COS(GAMMAR))/
1SIN(GAMMAR)
T(3,1) = 0
T(3,2) = 0
T(3,3) = V/(A*B*SIN(GAMMAR))
D = T(1,1) * T(2,2) * T(3,3)
TI(1,1) = T(2,2)*T(3,3)/D
TI(2,1) = 0
TI(3,1) = 0
TI(1,2) = -T(1,2) * T(3,3)/D
TI(2,2) = T(1,1) * T(3,3)/D
TI(3,2) = 0
TI(1,3) = (T(1,2)*T(2,3)-T(2,2)*T(1,3))/D
TI(2,3) = -T(1,1)*T(2,3)/D
TI(3,3) = T(1,1) * T(2,2)/D
OCUP = 1.
READ 110,NATOM,NHY,DIST,ISOOAN,NPAR
110 FORMAT(2I5,F10.3,2I5)
PRINT 77
77 FORMAT(26X,'COORDENADAS EN ANGSTROMS'//)
DO 1000 I=1,NATOMS
READ 1001,NSYM(I),TIPEX,NTIPEX,XX,BISO(I),NTARJ
NTYPE(I) = NTIPEX
1001 FORMAT(8X,I2,A4,I4,4(2X,F8.5),I5/)
IF(NTARJ) 2120,2120,2110
2110 READ 1002
1002 FORMAT(10X)
2120 DO 2000 M=1,3
X(M,I) = 0

```

A-I

```

DO2100 N=1,3
2100 X(M,I) = X(M,I)+XX(N) * T(M,N)
2000 CONTINUE
PRINT 78,(X(M,I),M=1,3),I
78 FORMAT(10X,3F10.3,I5)
1000 CONTINUE
DO 3000 J=1,NHY
READ 3001,N1,N2,N3
3001 FORMAT(3I5)
X4 = (X(1,N1)+X(1,N2))/2.
Y4 = (X(2,N1)+X(2,N2))/2.
Z4 = (X(3,N1)+X(3,N2))/2.
D34 = SQRT((X4-X(1,N3))**2+(Y4-X(2,N3))**2+
1(Z4-X(3,N3))**2)
COSDX = (X4-X(1,N3))/D34
COSDY = (Y4-X(2,N3))/D34
COSDZ = (Z4-X(3,N3))/D34
XH(1) = X(1,N3)-DIST * COSDX
XH(2) = X(2,N3)-DIST * COSDY
XH(3) = X(3,N3)-DIST * COSDZ
DO 5000 M=1,3
XHI(M) = 0
DO 5100 N=1,3
5100 XHI(M) = XHI(M)+XH(N) * TI(M,N)
5000 CONTINUE
PRINT 3003,(XHI(M),M=1,3),N1,N2,N3
3003 FORMAT(/10X,'XHI = ',F8.5,'YHI = ',F8.5,'ZHI = ',F8.5,3I5)
PUNCH 775,NSYM(N3),NTYPE(N3),XHY,BISO(N3),ISO0AN,
1NPAR,OCUP
775 FORMAT(8X,I2,5X,'H',I4,3(2X,F8.5),F10.3,2I5,F5.2)
PUNCH 775,NSYM(N3),NTYPE(N3)
3000 CONTINUE
CALL EXIT
END

```

A-II

APENDICE II

Proyección estereoscópica.

Debido a que una vez resuelta y refinada una estructura cristalina, es conveniente visualizar su configuración así como el entorno que envuelve a cada molécula en forma tridimensional se realizó un programa en FORTRAN IV para el cálculo de las coordenadas de las proyecciones desde dos puntos distintos (ojos), de cada átomo de una molécula y sus adyacentes. El listado del programa se detalla al final de este apéndice y sus resultados en las proyecciones estereoscópicas de cada estructura resuelta en esta Tesis.

```

C
C****PROYECCION ESTEREOSCOPICA*****
C
      DIMENSION TSYN(3,10),T(3,3),X(3),XP(3),XX(3)
      DIMENSION R(3,3,10),NT(6),RNT(6)
      DIMENSION TITULO(20),TYPE(2)
      READ 200,TITULO
      PRINT 2100,TITULO
200  FORMAT(20A4)
2100  FORMAT(1H2,25X,20A4//)
      READ 100,A,B,C,ALFA,BETA,GAMMA,XLAMBDA
100  FORMAT(10X,3F10.3,3F10.2,F10.5)
      AUX = 3.1416/180.
      ALFAR = ALFA * AUX
      BETAR = BETA * AUX
      GAMMAR = GAMMA * AUX
      V=A*B*C*SQRT(1.-(COS(ALFAR))**2-(COS(BETAR))**2-
1(COS(GAMMAR))**2+2.*COS(ALFAR)*COS(BETAR)*COS(GAMMAR))
      T(1,1) = A
      T(1,2) = B*COS(GAMMAR)
      T(1,3) = C*COS(BETAR)
      T(2,1) = 0
      T(2,2) = B*SIN(GAMMAR)
      T(2,3) = C*(COS(ALFAR)-COS(BETAR)*COS(GAMMAR))/SIN(GAMMAR)
      T(3,1) = 0
      T(3,2) = 0
      T(3,3) = V/(A*B*SIN(GAMMAR))
      READ 110,NATOM,NCENT,NMAT,PARX,PARZ
110  FORMAT(3I5,2F10.5)

```

A-II

```

IF(NMAT) 115,115,1025
1025 DO 1030 NN=1,NMAT
READ 140,((R(M,N,NN),N=1,3),M=1,3),(NT(J),J=1,6)
DO 1026 J=1,6
1026 RNT(J) = NT(J)
TSYM(1,NN) = RNT(1)/RNT(2)
TSYM(2,NN) = RTN(3)/RTN(4)
TSYM(3,NN) = RTN(5)/RTN(6)
1030 CONTINUE
115 DO 1000 J=1,NATOM
READ 120,TYPE,(XX(I),I=1,3)
PRIN 220,TYPE,(XX(I),I=1,3)
DO 1150 N=1,3
1150 X(N) = XX(N)
NCENTP = NCENT
IND = 0
K = 0
600 K = K + 1
800 DO 2000 M=1,3
XP(M) = 0
DO 2100 N=1,3
2100 XP(M) = XP(M)+XX(N)*T(M,N)
2000 CONTINUE
XA = PARZ*(PARX-XP(1))/(XP(3)-PARZ)+PARX
XB = PARZ*(PARX+XP(1))/(PARZ-XP(3))-PARX
Y = PARZ*XP(2)/(PARZ -XP(3))
IND = IND+1
PRINT,130,ind,XA,Y,XB,Y,IND
IF(NCENTP) 1020,1020,1010
1010 XX(1) = 0.-XX(1)
XX(2) = 0.-XX(2)
XX(3) = 0.-XX(3)
NCENTP = NCENTP - 1
GO TO 800
1020 IF(NMAT-N+1) 1000,1000,1040
1040 DO 1050 L=1,3
1050 XX(L) = X(1)*R(L,1,K)+X(2)*R(L,2,K)+X(3)*R(L,3,K)+
1TSYM(LK)
GO TO 600
1000 CONTINUE
220 FORMAT(//12X,2A4,6X,'X = ',F8.5,'Y = ',F8.5,
1'Z = ',F8.5/)
120 FORMAT(12X,2A4,3(2X,F8.5)/)
130 FORMAT(/40X,I2,5X,'XA = ',F6.2,5X,'YA = ',F6.2,10X,
1'XB = ',F6.2,5X,'YB = ',F6.2,15)
140 FORMAT(20X,9(I2,1X),2X,3(I2,1X,11))
150 FORMAT(30X,'PROYECCIONES DE LOS VERTICES DE LA CELDA',
1//10X,'A',10X,'D',10X,'C'/)
160 FORMAT(3(10X,11),7X,'XA = ',F6.3,5X,'YA = ',F6.3,
1'XB = ',F6.3,5X,'YB = ',F6.3)
PRINT 6666
6666 FORMAT(///40X,'CELDA UNIDAD',//)

```

A-II

```
IND = 0
DO 6000 I=1,2
XI = I
XX(1) = XI - 1.
DO 6001 J=1,2
XJ = J
XX(2) = XJ-1.
DO 6002 E=1,2
XE = E
XX(3) = XE-1.
DO 7000 M=1,3
XP(M) = 0
DO 7100 N=1,3
7100 XP(N) = XP(M)+XX(N)*T(N,N)
7000 CONTINUE
XA = PARZ*(PARX-XP(1))/(XP(3)-PARZ)+PARX
XB = PARZ*(PARX+XP(1))/(PARZ-XP(3))-PARX
Y = PARZ*XP(2)/(PARZ-XP(3))
IND = IND+1
PRINT 130,IND,XA,Y,XB,Y,IND
6002 CONTINUE
6001 CONTINUE
6000 CONTINUE
CALL EXIT
END
```