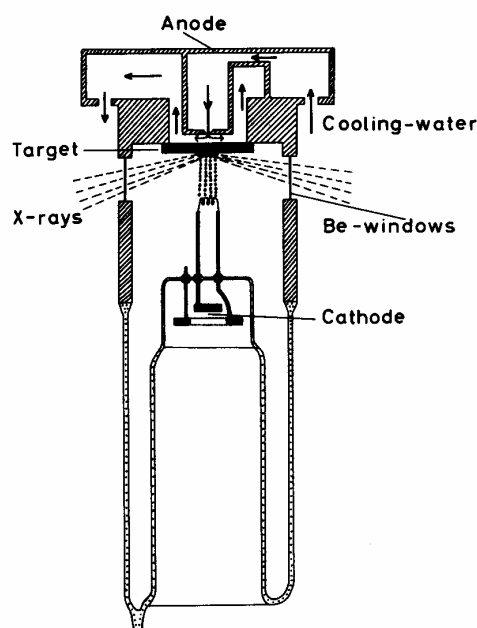

TEMA 4: ASPECTOS PRÁCTICOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

I. RECOGIDA DE DATOS Y FIJACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL

En el laboratorio, la radiación se obtiene mediante los tubos de rayos X, que son una versión mejorada del tubo Coolidge. Un tubo de rayos X es un recipiente de vidrio en el que se ha hecho el vacío en su interior. Con la ayuda de una fuente de baja tensión, se hace circular una corriente a través de un filamento consiguiéndose su incandescencia. Este filamento, llamado cátodo, emite electrones por el efecto termoiónico, los cuales son acelerados hacia un ánodo mediante una diferencia de potencial elevada establecida entre el cátodo y el ánodo.

El filamento está alojado en una cavidad metálica, llamada focalizador, que se encuentran cargada negativamente con el fin de compensar la repulsión mutua de los electrones y evitar la dispersión del haz de electrones, concentrándolo. Cuando los electrones se desprenden del filamento incandescente, forman una nube electrónica negativa alrededor del cátodo antes de ser acelerados hacia el ánodo.

El ánodo es el electrodo positivo del tubo. Actúa como conductor eléctrico; recibe el haz de electrones procedente del filamento y permite su paso a través de cables al generador de alta tensión. También proporciona soporte mecánico al blanco donde se producen los rayos-X y es conductor de calor para contribuir eficazmente a la disipación de la gran cantidad de energía térmica generada cuando el haz de electrones incide sobre el blanco (aproximadamente el 99% de la energía cinética de los electrones se invierte en producir calor).

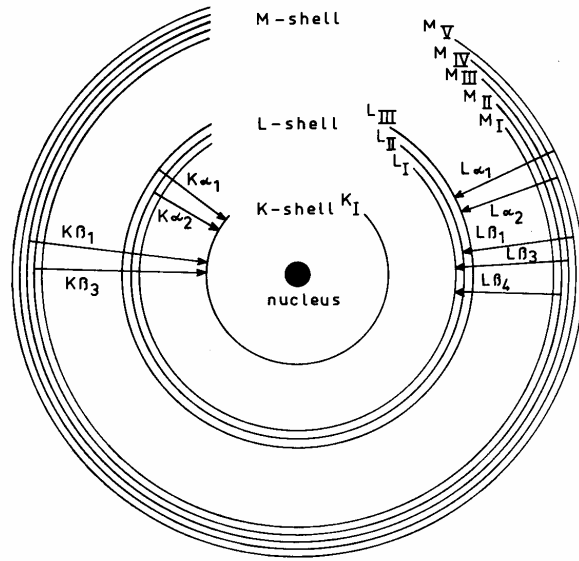


Supongamos que la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo es 50 kV, los electrones emitidos desde el filamento adquieren una energía cinética de 50 keV. Cuando llegan al ánodo estos electrones, que son muy energéticos, colisionan con los átomos que forman el ánodo. En estos choques se pueden desplazar electrones de las capas profundas de los átomos del material del ánodo, generando estados excitados. La posterior desexcitación de estos átomos da lugar a la emisión de los **rayos X característicos** de ese material. La nomenclatura usada para designar las líneas espectrales de emisión se define de la siguiente manera (notación de Siegbahn):

Una letra mayúscula indica la capa a la que llega el electrón (capa aceptora): K si se trata de la capa que corresponde al número cuántico principal $n=1$, L para $n=2$, M para $n=3$, etc. Una letra griega para indicar la capa de procedencia del electrón (capa dono-

ra): α si es la inmediatamente superior, β si es la siguiente, etc. Un número natural, escrito como subíndice, para el posible desdoble debido al número cuántico azimutal l .

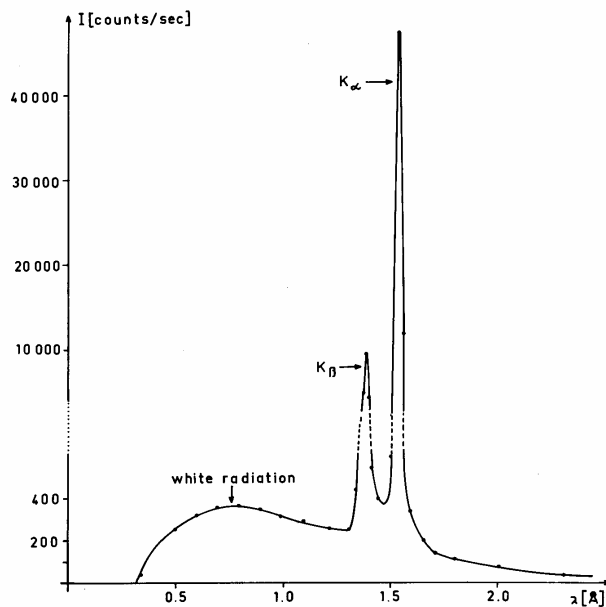
La radiación característica más importante en nuestro trabajo la forman las líneas $K\alpha$ (el doblete $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$) y la $K\beta$ (realmente se tiene el doblete $K\beta_1$ y $K\beta_3$ pero en la práctica no es apreciable la segunda componente).



Otra posibilidad es que los electrones interaccionen con los núcleos, sufran una dispersión (cambio de dirección) acompañada por la emisión de energía electromagnética en forma de fotones. Esta energía se toma de la energía cinética del electrón y se denomina **radiación de frenado o blanca**. La mayor parte de los electrones pierde su energía gradualmente en interacciones con numerosos núcleos, emitiendo radiación de frenado que cubre desde energías muy bajas hasta un máximo que es la energía cinética adquirida por los electrones.

En la figura se muestra el espectro de emisión que resulta de la superposición de un espectro discreto de los rayos X característicos y de un espectro continuo que corresponde a la radiación de frenado.

Puesto que la mayoría de las técnicas de difracción de rayos X precisan de radiación monocromática, se han desarrollado técnicas para eliminar la mayor parte de las impurezas espectrales manteniendo en lo posible la intensidad del haz. Para la reducción de la anchura espectral de una radiación se utilizan varias técnicas: el filtrado β y el cristal monocromador



El Filtrado β consiste en la supresión diferencial de la radiación $K\beta$ y en general de la radiación de longitud de onda más corta, por filtrado del haz saliente mediante la interposición de una lámina delgada, construida con el elemento de número atómico una unidad menor o dos que el material del ánodo. Por ejemplo, para radiación producida por ánodos de molibdeno ($Z = 42$) se utiliza como filtro el circonio ($Z = 40$) o niobio ($Z = 41$) y para la producida por ánodos de cobre ($Z = 29$) se utiliza níquel ($Z = 28$). El filtrado se basa en la existencia de una discontinuidad específica de la absorción, cuando ésta se representa como función de la longitud de onda,

conocida como umbral de absorción K

Con el **crystal monocromador** la selección de una determinada longitud de onda en este método se efectúa mediante el uso de la ley de Bragg. Cuando una radiación heterocromática incide en un cristal se difractan haces a diferentes ángulos dependiendo de su longitud de onda λ y siguiendo la ley de Bragg, por lo que elegir un ángulo de difracción es seleccionar una longitud de onda. Los cristales usados para monocromación deben ser estables a la radiación X porque sus tiempos de exposición a ella son muy grandes. Es aconsejable que el cristal presente una reflexión intensa a ángulos pequeños para reducir al máximo la pérdida de intensidad del haz. Los materiales más utilizados en la actualidad son grafito y cuarzo.

Sin embargo, el uso de cristales monocromadores presenta varias desventajas: la gran atenuación que sufre el haz, la necesidad de su alineación y la polarización de la radiación monocromatizada, con la consiguiente reducción de intensidad y el aumento de complejidad del factor de polarización en la corrección del mismo nombre. No obstante, es el método más empleado en la actualidad.

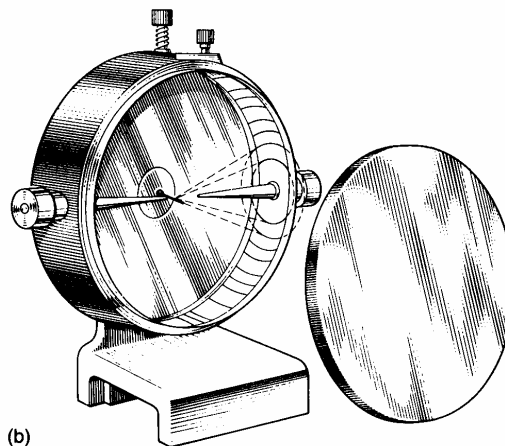
Experimentación.

Los experimentos de difracción se llevan a cabo en unos instrumentos automatizados denominados genéricamente difractómetros. Según el tipo de muestra estos se dividen en dos grandes apartados: **difractómetros de polvo cristalino** y **difractómetros de monocristal**.

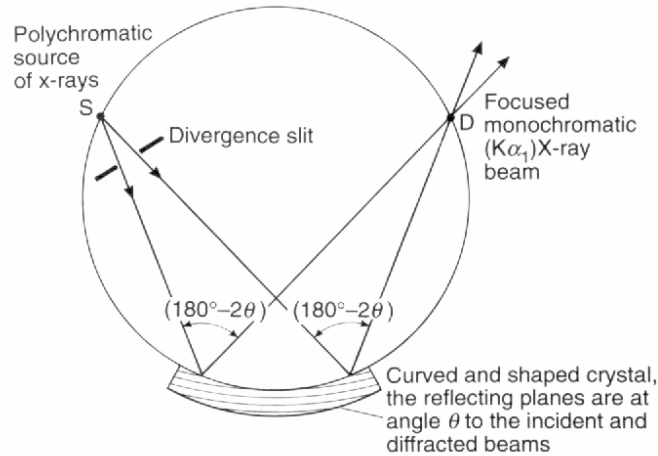
En los primeros se pueden llevar a cabo estudios sobre una gran variedad de materiales en forma policristalina. Estas técnicas fueron desarrolladas por Debye y Scherrer, por una parte, e independientemente por Hull, en el periodo 1914-1919. El experimento consiste en variar θ utilizando radiación monocromática a λ fija. Así obtenemos difracción cuando tenemos un número suficientemente grande de cristalitas o microcristales orientados al azar.

Todos los planos (h, k, l), con distancias interplanares d_{hkl} , que cumplen la ecuación de Bragg producen intensidad en un cono que forma un ángulo 2θ con el haz incidente.

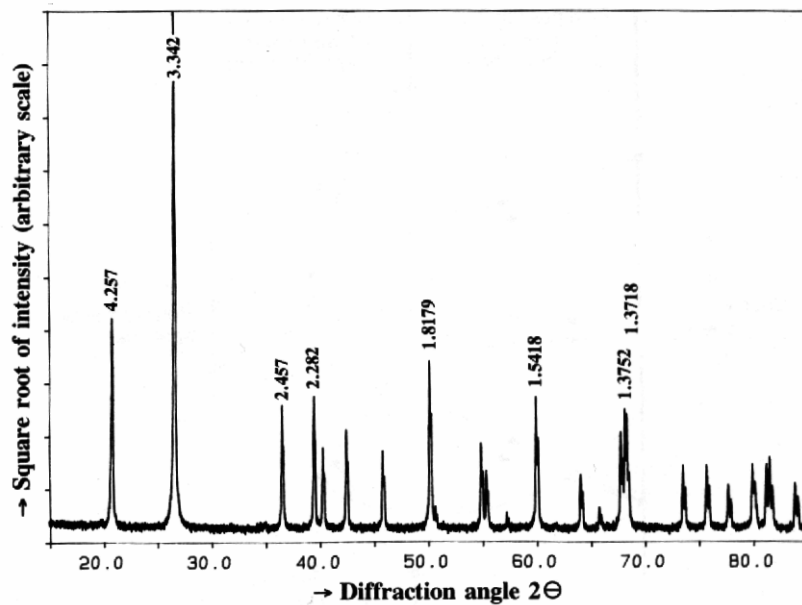
La geometría de difracción se muestra en la siguiente figura y las características de la cámara Debye-Scherrer se muestran en las siguientes. Generalmente los actuales difractómetros de polvo cristalino utilizan la denominada geometría simétrica o Bragg-Brentano.



En esta geometría la superficie de la muestra forma ángulos iguales con el haz incidente y el haz difractado. Con este sencillo principio que se basa en un teorema de Euclides ‘todos los ángulos con vértice sobre una circunferencia y que abarcan el mismo arco son iguales’. Esta es la misma geometría con la que se usan los cristales monocromadores como se muestra en la figura siguiente,



El difractograma del cuarzo, SiO_2 , obtenido con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) se muestra en la siguiente figura,



Los difractogramas son verdaderas huellas dactilares de las sustancias policristalinas que pueden usarse para su identificación como sustancias puras o como componentes de una mezcla. Es posible llevar a cabo tanto análisis cualitativo y como cuantitativo.

Los máximos de difracción de las sustancias puras policristalinas investigadas se recogen en la base de datos PDF-2 (Powder Diffraction File), de la que hemos extraído la información correspondiente al cuarzo.

33-1161



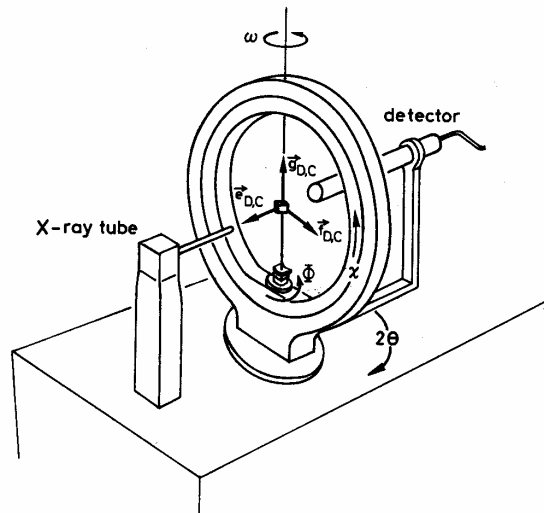
SiO ₂		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Silicon Oxide	Quartz, syn	4.257	22	100	1.1532	1	311
		3.342	100	101	1.1405	<1	204
		2.457	8	110	1.1143	<1	303
		2.282	8	102	1.0813	2	312
Rad. CuKα ₁ λ 1.540598 Filter Mono. d-sp Diff.		2.237	4	111	1.0635	<1	400
Cut off Int. Diffractometer I/I ₀ 3.6		2.127	6	200	1.0476	1	105
Ref. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 61 (1981)		1.9792	4	201	1.0438	<1	401
Sys. Hexagonal S.G. P3 ₂ 21 (154)		1.8179	14	112	1.0347	<1	214
a 4.9133(2)	b c 5.4053(4) A C 1.1001	1.8021	<1	003	1.0150	1	223
α	β γ Z 3 mp	1.6719	4	202	0.9898	1	402
Ref. Ibid.		1.6591	2	103	0.9873	1	313
D _x 2.65 D _m 2.66 SS/FOM F ₃₀ = 77(.0126,31)		1.6082	<1	210	0.9783	<1	304
εα nωβ 1.544 εγ 1.553 Sign + 2V		1.5418	9	211	0.9762	1	320
Ref. Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 24 (1954)		1.4536	1	113	0.9636	<1	205
Color Colorless		1.4189	<1	300			
Pattern at 25 C. Sample from the Glass Section at the National Bureau of Standards; ground single-crystals of optical quality. O ₂ Si type. Quartz group. Silicon used as internal standard. PSC: hP9. To replace 5-490. Plus 6 reflections to 0.9089.		1.3820	6	212			
		1.3752	7	203			
		1.3718	8	301			
		1.2880	2	104			
		1.2558	2	302			
		1.2285	1	220			
		1.1999	2	213			
		1.1978	1	221			
		1.1843	3	114			
		1.1804	3	310			

Actualmente es posible obtener información sobre la estructura molecular a partir de un difractograma de polvo cristalino de una sustancia pura. El procedimiento, que consiste en ajustar el diagrama experimental al producido por un modelo molecular, se denomina **método Rietveld** y constituye una alternativa a los métodos de monocristal cuando no disponemos de cristales únicos. El método Rietveld es también de gran importancia en análisis cuantitativo de fases cristalinas multicomponente cuando se conoce la estructura cristalina de los componentes individuales.

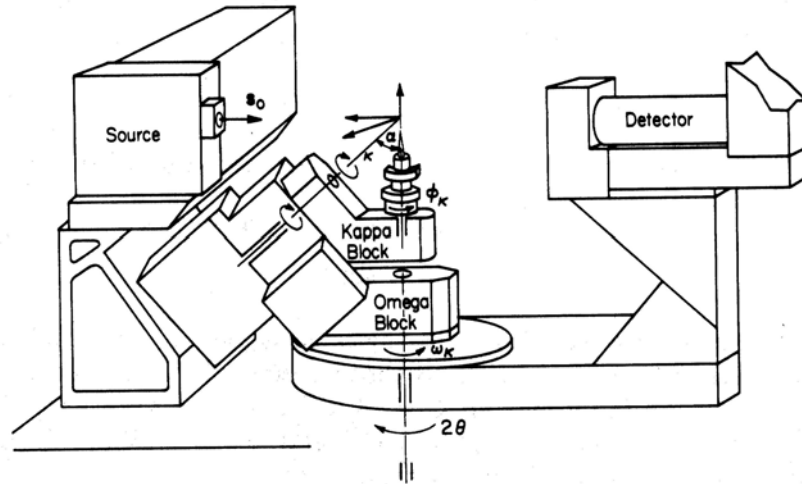
Los métodos de monocristal requieren generalmente la utilización de un difractor de cuatro círculos. Estos difractómetros constan de un goniómetro que suele estar basado en la geometría Euler, o en la geometría Kappa, un generador de alto voltaje, un tubo de rayos X, detector y ordenador de control y adquisición de datos.

En la siguiente figura pueden observarse un esquemas de difractómetros construidos con ambas geometrías:

Geometría Euleriana.



Geometría Kappa:



La recogida de datos se lleva a cabo girando el cristal hasta alcanzar la posición de reflexión. En esta posición el detector se coloca a un ángulo 2θ y se recoge la intensidad difractada. La medida de intensidad se lleva a cabo mientras se gira el cristal (ω) para atravesar la esfera de reflexión, generalmente mientras el detector gira a velocidad doble. Este es el procedimiento denominado ω - 2θ .

Previamente a la medida de datos de intensidad es necesario **determinar las dimensiones de la celda unidad** y su simetría, es decir, **el grupo espacial** a que pertenece el cristal.

Este es un procedimiento se lleva a cabo a partir de la búsqueda de un número reducido de vectores del espacio recíproco encontrados mediante una búsqueda al azar a través del espacio recíproco. Estos se refieren a una base vectorial de volumen mínimo en el espacio real (la celda unidad). A partir de esta celda inicial se investiga la posibilidad de obtener una red centrada.

Todas estas operaciones requieren el dominio de la simetría espacial y se llevan a cabo con la ayuda de programas adecuados, que llevan a cabo las operaciones matemáticas y las decisiones rutinarias. Una vez determinadas las dimensiones de la celda unidad, la determinación del grupo espacial se hace con la ayuda de las ausencias sistemáticas,

Ausencias sistemáticas.

Los elementos de simetría espacial provocan la anulación del factor de estructura, y por tanto la ausencia de intensidad en ciertas reflexiones. Esta cualidad permite que mediante el análisis de las intensidades difractadas podamos inferir en gran parte de los casos el grupo espacial de nuestro cristal. Hemos visto en el tema anterior, la expresión del factor de estructura:

$$F(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{R}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

En el caso de existencia de elementos de translación, esta expresión del factor de estructura puede simplificarse y es fácil determinar el conjunto de reflexiones cuya intensidad es nula. Por ejemplo en el grupo espacial $P2_1$, el eje helicoidal de orden dos genera partiendo de un átomo en la posición (x, y, z) , otro en la posición en $(-x, y+\frac{1}{2}, -z)$. Esto permite describir el factor de estructura como sigue:

$$\begin{aligned} F(h, k, l) &= \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] = \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp\left\{2\pi i\left[-hx_j + k\left(y_j + \frac{1}{2}\right) - lz_j\right]\right\} = \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(-hx_j + ky_j - lz_j)] \exp \pi i k \end{aligned}$$

Consideremos ahora las reflexiones del tipo $(0, k, 0)$, para estas reflexiones el factor de estructura vale:

$$\begin{aligned} F(0, k, 0) &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp(2\pi iky_j) + \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp \exp(2\pi iky_j) \exp \pi i k = \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp(2\pi iky_j) (1 + \exp \pi i k) = \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp(2\pi iky_j) [1 + (-1)^k] = \\ &= \begin{cases} 0 & \text{si } k \text{ es impar} \\ 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp(2\pi iky_j) & \text{si } k \text{ es par} \end{cases} \end{aligned}$$

El factor de estructura, y por tanto la intensidad se anulan para reflexiones del tipo $(0k0)$ cuyo k sea impar. El análisis de este tipo de reflexiones nos permite identificar la existencia del eje helicoidal y determinar, en algunos casos, el grupo espacial de simetría inequívocamente.

También nos permite saber si existe centrado; por ejemplo en el caso de centrado en cuerpo (I), el factor de estructura vale:

$$\begin{aligned} F(h, k, l) &= \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] = \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp\left\{2\pi i\left[h\left(x_j + \frac{1}{2}\right) + k\left(y_j + \frac{1}{2}\right) + l\left(z_j + \frac{1}{2}\right)\right]\right\} = \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[\pi i(h + k + l)] = \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \{1 + \exp[\pi i(h + k + l)]\} = \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] [1 + (-1)^{(h+k+l)}] \end{aligned}$$

$$F(h, k, l) = \begin{cases} 0 & \text{si } h+k+l \text{ es impar} \\ 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] & \text{si } h+k+l \text{ es par} \end{cases}$$

La siguiente tabla resume las condiciones de ausencia sistemática debida a elementos transnacionales

Symmetry Element	Affected Reflection	Condition for Systematic Absence of Reflection
2-fold screw (2_1)	$h00$	$h = 2n + 1 = \text{odd}$
4-fold screw (4_2)	$0k0$	$k = 2n + 1$
6-fold screw (6_3)	$00l$	$l = 2n + 1$
3-fold screw ($3_1, 3_2$)	$00l$	$l = 3n + 1, 3n + 2,$
6-fold screw ($6_2, 6_4$)	$00l$	i.e., not evenly divisible by 3
4-fold screw ($4_1, 4_3$) along a	$h00$	$h = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$
b	$0k0$	$k = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$
c	$00l$	$l = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$
6-fold screw ($6_1, 6_5$) along c^a	$00l$	$l = 6n + 1, 2, 3, 4, \text{ or } 5$
Glide plane perpendicular to a		
Translation $b/2$ (b glide)	$0kl$	$k = 2n + 1$
$c/2$ (c glide)		$l = 2n + 1$
$b/2 + c/2$ (n glide)		$k = l = 2n + 1$
$b/4 + c/4$ (d glide)		$k + l = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$
Glide plane perpendicular to b		
Translation $a/2$ (a glide)	$h0l$	$h = 2n + 1$
$c/2$ (c glide)		$l = 2n + 1$
$a/2 + c/2$ (n glide)		$h + l = 2n + 1$
$a/4 + c/4$ (d glide)		$h + l = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$
Glide plane perpendicular to c		
Translation $a/2$ (a glide)	$hk0$	$h = 2n + 1$
$b/2$ (b glide)		$k = 2n + 1$
$a/2 + b/2$ (n glide)		$h + k = 2n + 1$
$a/4 + b/4$ (d glide)		$h + k = 4n + 1, 2, \text{ or } 3$
A-centered lattice (A)	hkl	$k + l = 2n + 1$
B-centered line (B)		$h + l = 2n + 1$
C-centered lattice (C)		$h + k = 2n + 1$
Face-centered lattice (F)		$h + k = 2n + 1$
		$h + l = 2n + 1$
		$k + l = 2n + 1$
		i.e., h, k, l not all even or all odd
Body-centered lattice (I)		$h + k + l = 2n + 1$

*Note that in the crystal classes in which 3- and 6-fold screws occur as cell axes, these are conventionally assigned to be c , so only the $00l$ reflections need be considered.

En ciertos casos es posible determinar inequívocamente el grupo espacial del cristal analizando sus ausencias sistemáticas. En otros, sin embargo, el análisis de la ausencias sistemáticas solo nos permite reducir nuestras posibilidades, generalmente la elección queda reducida a dos grupos espaciales compatibles con las ausencias sistemáticas. En este caso la decisión final dependerá de la resolución y refinamiento estructural.

Una vez determinada la celdilla unidad y el grupo espacial de nuestro cristal el proceso de medida experimental de reflexiones es una tarea automatizada que puede durar varios días, durante los que se recoge la intensidad de cada reflexión accesible. Toda esta in-

formación se almacena en un fichero del disco del ordenador de control para su procesamiento posterior antes de abordar el proceso de resolución y refinamiento estructural.

Actualmente existen dispositivos de detección bidimensionales que permiten reducir el periodo de adquisición de datos de intensidad a unas pocas horas. Estos dispositivos, de los que forman parte los CCD (Charge Coupled Device) y los IP (Image Plates) entre otros, sustituyen a los detectores monodimensionales en los difractómetros más modernos.

II. REDUCCIÓN DE DATOS

Se denomina **reducción de datos** al proceso de obtención de los módulos de los factores de estructura de cada reflexión a partir de las intensidades de éstas.

Hasta el momento, relacionábamos la intensidad experimental para una reflexión con su factor de estructura a través de la siguiente relación de proporcionalidad:

$$I(h, k, l) \propto F(h, k, l) F^*(h, k, l)$$

Vamos a desglosar y discutir cada una de las constantes de proporcionalidad que convierten esa expresión en una igualdad. Tras un análisis riguroso del fenómeno de difracción en muestras cristalinas se puede escribir:

$$I(h, k, l) = t^2 L p A F(h, k, l) F^*(h, k, l)$$

donde t^2 es el **factor de escala**, L es el **factor de Lorentz**, p es el **factor de polarización** y A es la constante de proporcionalidad debida a la **corrección de absorción**. Las expresiones para estas correcciones L y p son dependientes de la geometría y el método de medida de las reflexiones.

Corrección de Lorentz.

Este factor recibe ese nombre, porque H. A. Lorentz lo explicaba en sus clases a los estudiantes de la Universidad de Leiden.

Si el patrón de difracción consiste en un número infinito de celdillas unidad, el máximo de difracción es infinitamente estrecho. En esas circunstancias ideales, los puntos de la red recíproca son infinitamente pequeños. Cuando el número de celdillas es finito, los máximos de difracción tienen una anchura finita y, por tanto, los nodos de la red recíproca no son puntuales sino que poseen un volumen no despreciable. **El factor de Lorentz** tiene en cuenta que la intensidad del haz difractado es proporcional al tiempo que el nodo del espacio recíproco emplea en atravesar la esfera de reflexión. Este tiempo que un nodo está en una posición de difracción depende de dos factores: la posición del nodo y la velocidad con la que atraviesa la esfera de reflexión. Por eso, la forma más habitual del factor de Lorentz se desglosa en dos factores, el primero debido a la posición y el segundo a la velocidad. Este tiempo es inversamente proporcional a la velocidad del nodo, asumiendo una velocidad de giro del cristal constante.

El factor de Lorentz se puede hallar a través de la expresión:

$$\frac{1}{L} = \lambda \frac{v_r}{\omega}$$

Donde ω es la velocidad angular a la que se rota el cristal (que debe ser constante) y v_r es la componente de la velocidad lineal del nodo de la red recíproca, proyectada a lo largo del radio de la esfera de reflexión.

Vamos a realizar el cálculo del factor de Lorentz, para el caso de nuestro difractor automático de cuatro círculos. La velocidad lineal de un nodo P de la red recíproca es:

$$v = \omega |\mathbf{h}|$$

y su componente normal (su proyección sobre el radio de la esfera de reflexión) vale:

$$v_r = \omega |\mathbf{h}| \cos \theta$$

Aplicando la ley de Bragg, $|\mathbf{h}| = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda}$, la componente normal de la velocidad adopta, entonces, el valor:

$$v_r = \omega \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \cos \theta$$

Y el recíproco del factor de Lorentz se reduce a:

$$\frac{1}{L} = \lambda \frac{\omega \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \cos \theta}{\omega} = 2 \operatorname{sen} \theta \cos \theta = \operatorname{sen} 2\theta$$

El factor de Lorentz en difractómetros es $L = \frac{1}{\operatorname{sen} 2\theta}$.

Corrección de polarización.

El **factor de polarización** corrige la pérdida de intensidad sufrida por un haz al polarizarse parcialmente cuando se refleja en un plano.

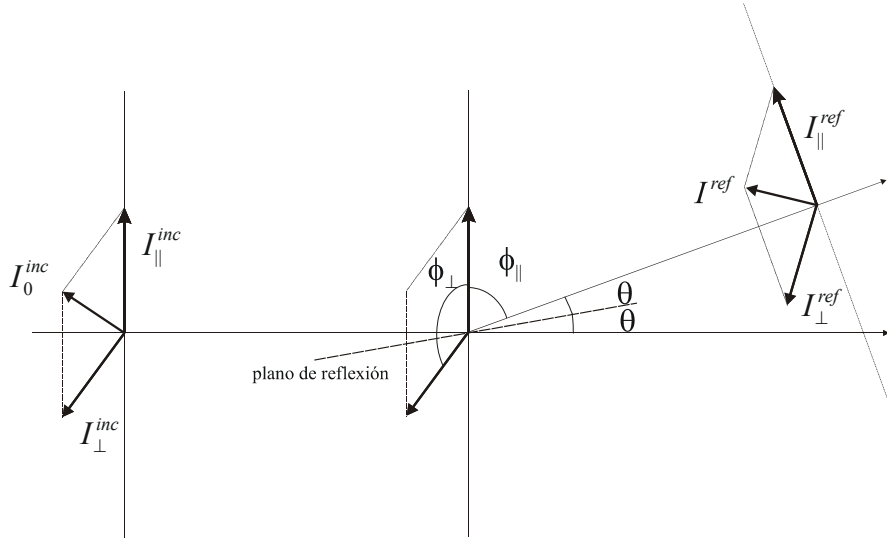
Para hallar el factor de polarización, supongamos que un haz de rayos-X incide sobre un plano del cristal. Vamos a desglosar el vector eléctrico en sus dos componentes perpendicular y paralela al plano que forman el haz incidente y el haz reflejado. Las intensidades asociadas a cada componente son iguales y su suma es igual a la intensidad total incidente, I_0^{inc} :

$$I_{\perp}^{inc} = I_{\parallel}^{inc} = \frac{1}{2} I_0^{inc}$$

Las intensidades de la radiación reflejada toman los siguientes valores:

$$I_{\perp}^{ref} = I_{\perp}^{inc} \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \text{sen}^2 \phi_{\perp} = \frac{1}{2} I_0^{inc} \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \text{sen}^2 \phi_{\perp} = \frac{1}{2} I_0^{inc} K \text{sen}^2 \phi_{\perp}$$

$$I_{\parallel}^{ref} = I_{\parallel}^{inc} \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \text{sen}^2 \phi_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0^{inc} \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \text{sen}^2 \phi_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0^{inc} K \text{sen}^2 \phi_{\parallel}$$



Como se observa en la figura, los ángulos ϕ_{\perp} y ϕ_{\parallel} valen 90° y $90^\circ - 2\theta$, respectivamente. La intensidad del haz reflejado es:

$$I^{ref} = I_{\perp}^{ref} + I_{\parallel}^{ref} = \frac{1}{2} I_0^{inc} K + \frac{1}{2} I_0^{inc} K \cos^2 2\theta = I_0^{inc} K \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 2\theta \right)$$

El factor de polarización vale, por tanto:

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

La expresión del factor se complica si tenemos en cuenta que el haz primario proviene también de se reflejado por el monocromador. La corrección de Lorentz y de polarización se suelen aplicar conjuntamente a las intensidades observadas. El factor de Lorentz-polarización aplicado es:

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

Corrección de absorción.

La **corrección de absorción** es necesaria para eliminar la dependencia que la intensidad

tiene del camino recorrido a través del cristal. La atenuación por absorción viene dada por la expresión

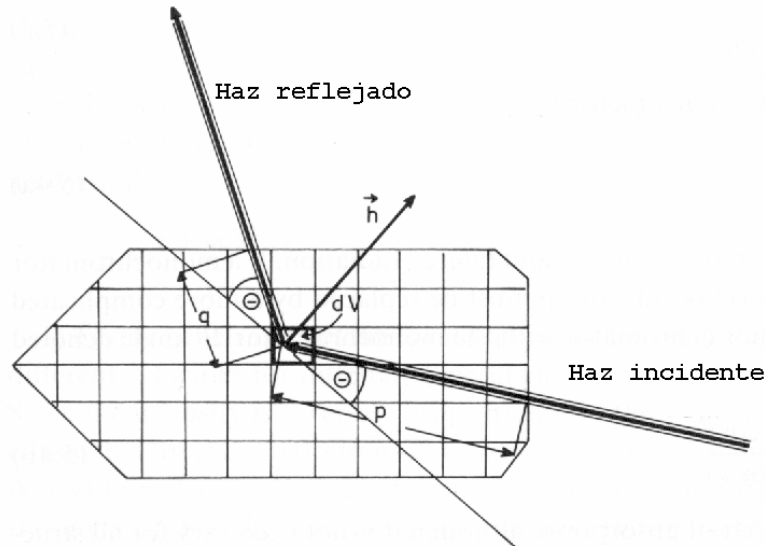
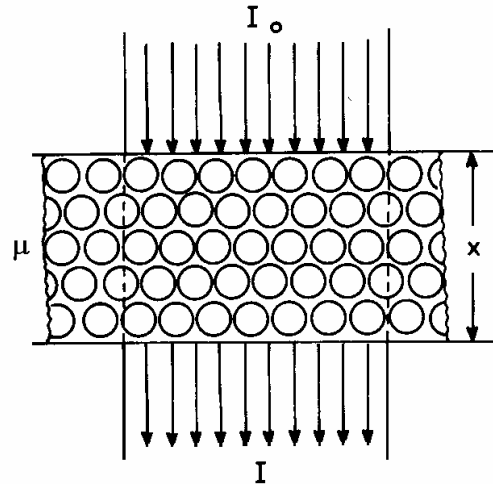
$$I = I_0 e^{-\mu x} = AI_0$$

donde I_0 es la intensidad del haz incidente, I es la intensidad del haz emergente, μ es el coeficiente lineal de absorción de la sustancia atravesada y x es la longitud del camino recorrido por el rayo.

Esta corrección no siempre se aplica, por su dificultad para evaluarla como veremos a continuación o porque la muestra no contiene átomos con coeficientes altos de absorción. Para un cristal de forma arbitraria trasapado por un haz de rayos-X, el factor de absorción es:

$$A = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu x} dV = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(p+q)} dV$$

p y q dependen de la forma externa del cristal. La dificultad reside en relacionar las formas exteriores del cristal con una determinada reflexión o plano cristalográfico.



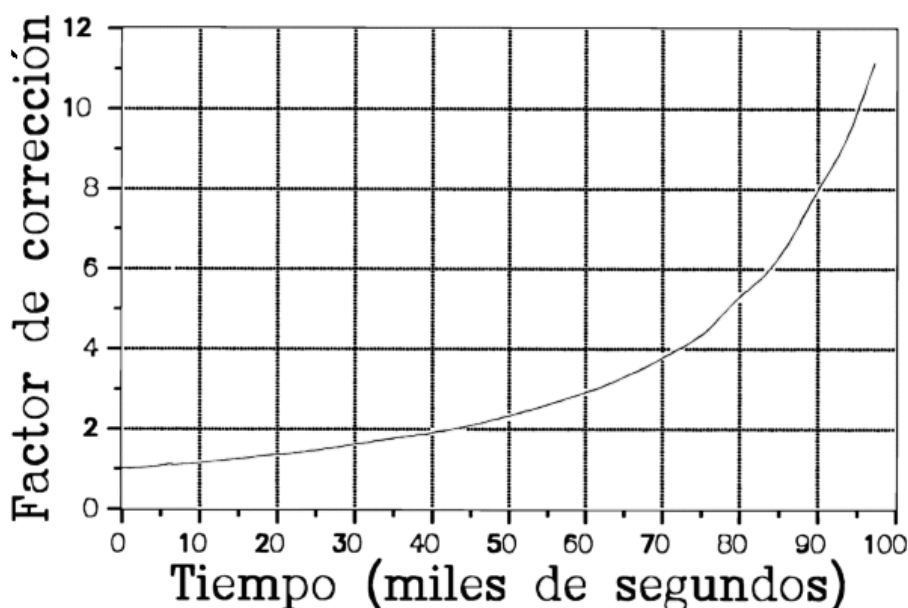
Corrección de deriva.

La intensidad de una reflexión no debería ser función del tiempo salvo pequeñas imprecisiones debidas al ruido de fondo o a otros factores que conciernen más a la parte instrumental que a la muestra cristalina. Sin embargo, es habitual observar una pérdida de intensidad a lo largo de la recolección de datos. Este hecho es fácil de constatar mediante la medida repetidas veces de una misma reflexión a intervalos regulares de tiempo.

El origen de este fenómeno es la combinación de varios factores: inestabilidad intrínse-

ca de la propia sustancia en examen, la degradación de la perfección cristalina, la reducción del orden a corto o largo rango, factores físicos (como la pérdida de disolvente, ganancia de humedad, etc.) y factores químicos (reacciones en el cristal). Esta naturaleza múltiple tiene como resultado una variación compleja de la intensidad con el tiempo e impide la posibilidad de encontrar un modelo satisfactorio para toda la casuística posible.

La radiación incidente es absorbida por los fenómenos de dispersión elástica, dispersión Compton y efecto fotoeléctrico. Estos fenómenos dan lugar a la formación de radicales e iones y a un aumento de la temperatura de medio cristalino que son los responsables del deterioro debido a la radiación. Existen evidencias que sugieren que el descenso en intensidad difractada por una determinada reflexión es aproximadamente proporcional al total de dosis de radiación recibida y que este deterioro no sólo es función de la dosis de radiación recibida sino también del tiempo transcurrido desde la irradiación.



Una práctica habitual, antes de la llegada de los detectores bidimensionales, era elegir tres o cuatro reflexiones intensas de referencia (reflexiones de control) y medir sus intensidades cada cierto tiempo (por ejemplo cada hora). Se evaluaba el decaimiento para cada reflexión de referencia como el cociente de la intensidad inicial ($t = 0$) entre la intensidad medida en un tiempo t :

$$D(t) = \frac{I_{hkl}^*(0)}{I_{hkl}^*(t)}$$

El superíndice $*$ indica que se trata de una reflexión de control de intensidad. Se hacía un promedio \bar{D} entre todo el grupo de referencia. Era posible construir una función temporal, factor de **corrección de deriva**, que aplicado a cada reflexión estimaba la intensidad que tendría si no hubiese habido deterioro en el cristal.

Factor de escala.

Al comienzo de esta sección indicábamos que la intensidad de una reflexión podía ex-

presarse mediante la igualdad:

$$I(h, k, l) = t^2 L p A F(h, k, l) F^*(h, k, l)$$

Hemos calculado todos los factores excepto el factor de escala. A continuación nos vamos a apoyar en argumentos estadísticos para, aun desconociendo incluso los contenidos de la celdilla unidad, obtener el factor de escala y el factor de temperatura global. Esto no va a permitir trabajar con factores de estructura en una escala aproximadamente absoluta y tener una estimación de los efectos del movimiento térmico de los átomos.

Conviene antes ilustrar antes las tres escalas donde trabajamos:

	<i>Experimental</i>	<i>Escala relativa</i>	<i>Escala absoluta</i>
Intensidad	I observada	I relativa	I absoluta
Factor de estructura	F observada	F relativa	F absoluta

La intensidad observada es la que se obtiene del experimento. Al dividir ésta intensidad observada entre los factores de Lorentz y polarización (y de absorción si es posible calcularlo) obtenemos la intensidad relativa. Una vez conocido el factor de escala es posible obtener la intensidad absoluta como cociente de la intensidad relativa y el factor de escala. Los módulos de los factores de estructura se obtienen a través de la raíz cuadrada de sus respectivas intensidades. Resumiendo:

$$I_{obs} = L p A I_{rel} = L p A t^2 I_{abs}$$

El siguiente algoritmo para la estimación del factor de escala y un factor de temperatura global fue dado a conocer por A. J. C. Wilson en 1942.

Si asumimos que los n átomos que están en nuestra celdilla unidad están distribuidos al azar en su interior se puede demostrar que la intensidad absoluta promedio viene dada por:

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{j=1}^n f_j^2$$

pero los factores de dispersión atómica varían con $\sin \theta / \lambda$ y el factor de temperatura como ya conocemos:

$$f_j(\mathbf{R}) = f_j^0(\mathbf{R}) \cdot \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

por lo que:

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{j=1}^n f_j^2 = \sum_{j=1}^n (f_j^0)^2 \cdot \exp\left(-2B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Si se considera un factor de temperatura global B , podemos extraer el término exponencial fuera del sumatorio y escribir:

$$\bar{I}_{abs} = \exp\left(-2B \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right) \sum_{j=1}^n (f_j^0)^2$$

La intensidad absoluta se puede expresar como el producto del factor de escala por la intensidad relativa:

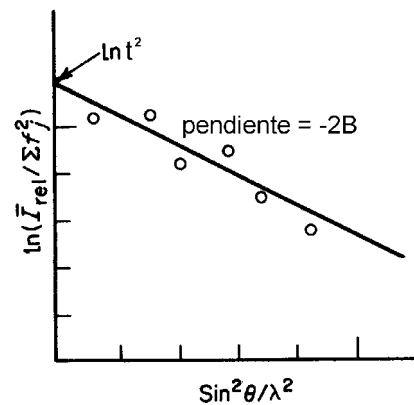
$$\frac{\bar{I}_{rel}}{t^2} = \exp\left(-2B \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right) \sum_{j=1}^n (f_j^0)^2$$

reagrupando términos

$$\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{j=1}^n (f_j^0)^2} = t^2 \exp\left(-2B \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

tomando logaritmos a ambos lados:

$$\ln\left(\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{j=1}^n (f_j^0)^2}\right) = \ln(t^2) - 2B \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2}$$



Con un ajuste lineal de mínimos cuadrados de

$$\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{j=1}^n (f_j^0)^2} \text{ frente a } \frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda^2} \text{ se obtiene como}$$

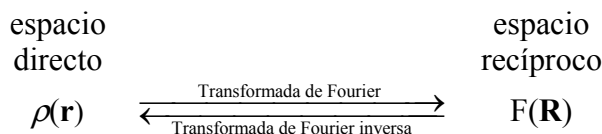
ordenada en el origen $\ln(t^2)$ y como pendiente $-2B$.

La precisión de los valores hallados es tan solo de $\pm 15\%$ pero suficiente para los estudios preliminares.

III. LA RESOLUCIÓN DE LA ESTRUCTURA.

El problema de la fase

El problema de la fase ya ha sido tratado en el tema anterior. Recordemos que la densidad electrónica y los factores de estructura están relacionados a través de la transformada de Fourier según el esquema siguiente:



Si la densidad electrónica es conocida siempre es posible calcular su patrón de difracción a través de:

$$F(\mathbf{R}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{R}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})$$

Sin embargo, el experimento de difracción no proporciona información temporal, se pierde toda la información correspondiente a las fases; no es posible, por tanto, inferir las posiciones atómicas mediante:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} F(\mathbf{R}) \exp(-2\pi i \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} |F(\mathbf{R})| \exp[-2\pi i (\mathbf{R} \cdot \mathbf{r} - \alpha_{\mathbf{R}})]$$

puesto que las magnitudes $\alpha_{\mathbf{R}}$ no son asequibles experimentalmente.

El proceso de la resolución de una estructura cristalina consta en este estadio de tres etapas bien diferenciadas.

- **El modelo de las fases** (phasing model): Estimación por métodos diversos de un conjunto de fases iniciales asociado a un modelo estructural incompleto, lo suficientemente correcto para poder usar la síntesis de Fourier.
- **La expansión del modelo**: construcción mediante sucesivas síntesis de Fourier acompañadas de información química de la molécula completa.
- **El refinamiento del modelo**: se refinan las posiciones y los factores térmicos atómicos mediante técnicas de mínimos cuadrados para obtener un mejor ajuste entre factores de estructura calculados y factores de estructura observados.

Métodos de intento-error.

Las primeras estructuras se obtienen por **métodos de prueba y error**, que consiste en la formulación de un modelo estructural de prueba o estructura de prueba:

$$\left\{ \text{átomo } j \text{ en la posición } \mathbf{r}_j(x_j, y_j, z_j) \right\} \quad \text{con } j = 1 \dots n$$

Con este modelo podemos calcular los factores de estructura:

$$F_c(h, k, l) = \sum_{j=1}^n f_j(h, k, l) \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Los módulos así calculados se pueden comparar con los factores de estructura experimentales $F_o(h, k, l)$. Para ello se define el residual o índice de desacuerdo:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o(h, k, l)| - |F_c(h, k, l)| \right|}{\sum_{hkl} |F_o(h, k, l)|}$$

La estructura de prueba es mas correcta cuanto menor es el residual. Con la mejor estructura de prueba tenemos, podemos comenzar la etapa de expansión del modelo:

$$\begin{array}{ll} \text{modelo} & \rightarrow |F_c(h, k, l)| \text{ y } \phi_c(h, k, l) \\ \text{experimento} & \rightarrow |F_o(h, k, l)| \end{array}$$

Mediante la aplicación de la transformada de Fourier inversa discreta podemos obtener un mapa de densidad electrónica que mejora nuestro modelo.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_o(h, k, l)| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz - \phi_c(h, k, l))]$$

Este método es solo aplicable en estructuras muy simples o mediante la aplicación de procedimientos automatizados que permiten llevar a cabo un gran número de pruebas.

Métodos de Patterson

La función de Patterson se define como la transformada de Fourier inversa del cuadrado del módulo del factor de estructura:

$$P(\mathbf{u}) = \int_{V^*} |F(\mathbf{R})|^2 \exp[-2\pi i(\mathbf{R} \cdot \mathbf{u})] d\mathbf{R}$$

Esta integral puede ser entendida como una convolución de la densidad electrónica consigo misma:

$$P(\mathbf{u}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} - \mathbf{u}) d\mathbf{v}$$

y puede ser aproximada por la siguiente suma:

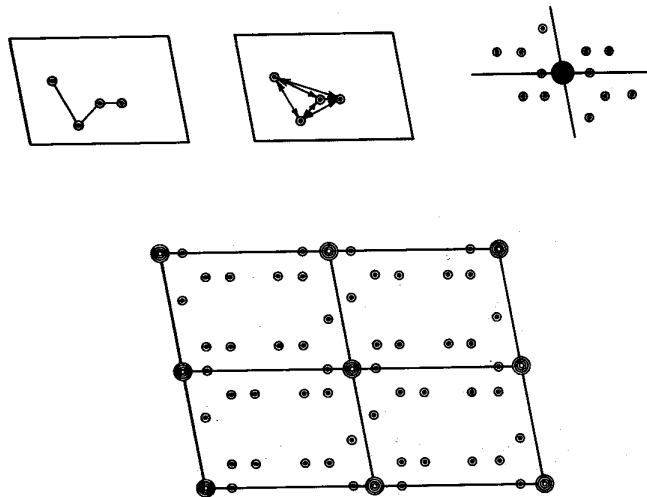
$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} |F(\mathbf{R})|^2 \exp[2\pi i(\mathbf{R} \cdot \mathbf{u})]$$

La función de Patterson presenta las siguientes características:

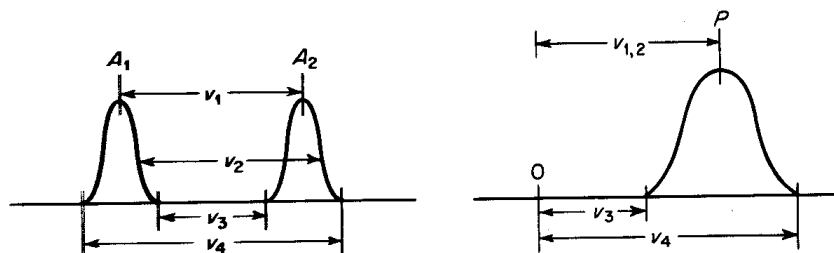
- Alcanzará valores máximos para valores de vectores interatómicos. El producto $\rho(x, y, z)\rho(x-u, y-v, z-w)$ es máximo cuando hay átomos en las posiciones (x, y, z) y $(x-u, y-v, z-w)$.
- El valor de la función de Patterson en un punto será proporcional al producto de las densidades electrónicas consideradas. El pico del origen será proporcional al sumatorio del cuadrado del número atómico extendido a todos los átomos de la

$$\text{celdilla: } P(0,0,0) \propto \sum_{j=1}^n Z_j^2$$

- La función de Patterson siempre es centrosimétrica, aunque el grupo espacial del cristal no lo sea.
- El tipo de red (P, C, F, I,...) es la del grupo espacial original.
- El grupo espacial del mapa de Patterson se deduce a partir del grupo espacial original sustituyendo todos los elementos de simetría trasnacional por sus correspondientes elementos no traslacionales y añadiendo el centro de simetría si no está ya presente.
- Una molécula que contenga n átomos en la celdilla unidad, el mapa de Patterson mostrará n^2 picos correspondientes a los posibles vectores interatómicos entre cada uno de ellos. De esos, n picos estarán en el origen donde se concentran los vectores interatómicos nulos procedentes de la relación de un átomo consigo mismo. Los restantes $n^2 - n$ picos se distribuyen por la celdilla unidad, que mantiene las dimensiones de la original por lo que los picos están más densamente repartidos que los máximos de la densidad electrónica.



Este solapamiento se acentúa por la mayor anchura intrínseca de los picos de Patterson frente a los picos de densidad electrónica.



Ambos factores hacen imposible interpretar los mapas de Fourier con un número

moderado de átomos. Es posible, no obstante estrechar los picos del mapa de Patterson reduciendo su solapamiento. El proceso es un artificio matemático basado en la conversión de átomos reales a átomos puntuales.

También es posible quitar el inmenso pico en el origen sustrayendo a los factores de estructura absolutos el valor promedio de $|F_{abs}|^2$ (ya utilizado para el gráfico de Wilson en la sección factor de escala):

$$|F'_{hkl}|^2 = |F_{hkl}|^2 - \sum_{j=1}^n f_j^2$$

Aunque los elementos de simetría del grupo espacial no aparecen como tales necesariamente reflejados en el mapa de Patterson, dejan formas de concentración de picos. A estas concentraciones se les llama planos y líneas Harker y corresponden a regiones de valores inusualmente altos para ciertas regiones del espacio recíproco.

Estos planos o líneas Harker se corresponden a los vectores entre átomos relacionados a través de una operación de simetría. Por ejemplo, si mi cristal pertenece al grupo espacial $P 2_1$ (tiene un eje helicoidal de orden dos paralelo a b), cada átomo en la posición (x, y, z) genera otro átomo equivalente en la posición (-x, y+1/2, -z). Los vectores interatómicos entre un átomo y su equivalente son de la forma (2x, 1/2, 2z), es decir están contenidos por el plano y = 1/2. En ese plano hay una acumulación de picos, una cantidad al menos la mitad del número de átomos de la celdilla unidad.

De una manera similar se puede comprobar que la existencia de un plano de simetría genera una acumulación de picos en una línea. Por ejemplo un plano de simetría perpendicular al vector a genera una línea de ecuaciones y = 0 y z = 0. En general los ejes de simetría generan planos Harker y los planos de simetría generan líneas Harker. Es más difícil extraer información de una línea Harker porque la información en ella acumulada está muy comprimida. Algunas secciones Harker son las siguientes:

2-Fold axis $\parallel a, b, c$	0vw; u0w; uv0
2-Fold screw $\parallel a, b, c$	$\frac{1}{2} u w; u \frac{1}{2} w; u v \frac{1}{2}$
m plane $\perp a, b, c,$	u00; 0v0; 00w
a glide $\perp b, c$	$\frac{1}{2} v 0; \frac{1}{2} 0 w$
b glide $\perp a, c$	$u \frac{1}{2} 0; 0 \frac{1}{2} w$
c glide $\perp a, b$	$u 0 \frac{1}{2}; 0 v \frac{1}{2}$

Caso práctico: determinación, a través del estudio del mapa de Patterson, de la posición del átomo pesado del compuesto $C_{21}H_{24}N_2O_6W$.

Este compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico y su grupo espacial es $P 2_1 2_1 2_1$. Las posiciones equivalentes de este grupo son: [1] (x, y, z), [2] (-x+1/2, -y, z+1/2), [3] (x+1/2, -y+1/2, -z) y [4] (-x, y+1/2, -z+1/2). Con un programa de resolución obtenemos los picos de más elevados del mapa de Patterson:

Super-sharp Patterson
Maximum = 999.10, minimum = -72.82

	X	Y	Z	Weight	Peak	Length
1	0.0000	0.0000	0.0000	8.	999.	0.00
2	0.4587	0.5000	0.1323	4.	274.	8.69
3	0.0411	0.3882	0.5000	4.	272.	10.08
4	0.5000	0.1123	0.3676	2.	220.	7.81
5	0.0000	0.0000	0.1198	4.	56.	2.02
6	0.0000	0.0427	0.0624	2.	45.	1.21
7	0.2081	0.0667	0.0000	2.	44.	2.09

Construimos todas las secciones Harker a partir de sus posiciones equivalentes:

	(x, y, z)	(-x+1/2, -y, z+1/2)	(x+1/2, -y+1/2, -z)	(-x, y+1/2, -z+1/2)
(x, y, z)	(0, 0, 0)	(1/2±2x, 2y, 1/2)	(1/2, 1/2±2y, 2z)	(2x, 1/2, 1/2±2z)
(-x+1/2, -y, z+1/2)	(1/2-2x, -2y, 1/2)	(0, 0, 0)	(-2x, 1/2, 1/2±2z)	(1/2, 1/2-2y, +2z)
(x+1/2, -y+1/2, -z)	(1/2, 1/2-2y, -2z)	(2x, 1/2, 1/2-2z)	(0, 0, 0)	(1/2±2x, 2y, 1/2)
(-x, y+1/2, -z+1/2)	(-2x, 1/2, 1/2-2z)	(1/2, 1/2±2y, -2z)	(1/2-2x, -2y, 1/2)	(0, 0, 0)

Los vectores de la parte superior a la diagonal están relacionados por el centro de inversión con los de la parte inferior. Las secciones Harker quedan resumidas en:

$$H_1 = (1/2 \pm 2x, \pm 2y, 1/2) \quad H_2 = (\pm 2x, 1/2, 1/2 \pm 2z) \quad H_3 = (1/2, 1/2 \pm 2y, \pm 2z)$$

La precisión del método no nos permite trabajar con más de dos cifras decimales. Expresamos los picos con esa precisión y los asociamos con su sección Harker

$$H_1 = (1/2 \pm 2x, \pm 2y, 1/2) = (0.04, 0.39, 0.50) = P_3$$

$$H_2 = (\pm 2x, 1/2, 1/2 \pm 2z) = (0.46, 0.50, 0.13) = P_2$$

$$H_3 = (1/2, 1/2 \pm 2y, \pm 2z) = (0.50, 0.11, 0.37) = P_4$$

De la primera igualdad obtenemos:

$$\left. \begin{array}{l} 1/2 \pm 2x = 0.04 \\ \pm 2y = 0.39 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} x = \pm 0.23 \\ y = \pm 0.195 \end{cases}$$

De la segunda:

$$\left. \begin{array}{l} \pm 2x = 0.46 \\ 1/2 \pm 2z = 0.13 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} x = \pm 0.23 \\ z = \pm 0.185 \end{cases}$$

La tercera nos sirve de comprobación:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} \pm 2y = 0.11 \\ \pm 2z = 0.37 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} y = \pm 0.195 \\ z = \pm 0.185 \end{cases}$$

El átomo de wolframio está aproximadamente en la posición (0.23, 0.0.195, 0.185). La duplicidad de signos es debida a que en el grupo espacial $P 2_1 2_1 2_1$ es posible elegir entre ocho orígenes distintos: (0, 0, 0), (0, 0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, 0), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), y ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

Métodos directos.

Se desarrollan alrededor de 1950 y por su ello reciben el premio Nobel de Química Jerome Karle y Herbert Hauptman, en 1985. Los **métodos directos** son la estimación *ab initio* de los valores de las fases a partir de los valores de los módulos de los factores de estructura.

El número total de observaciones (intensidades de las reflexiones) excede con mucho el número de parámetros (coordenadas y factores de temperatura de los átomos) a determinar por lo que no todos los factores de estructura son independientes. Los valores de los módulos de los factores de estructura condicionan, de alguna manera, los valores de las fases.

Las desigualdades que vamos a deducir son consecuencia de las propiedades que posee la función densidad electrónica. La densidad electrónica debe ser una magnitud real y no negativa distribuida en las inmediaciones de los núcleos atómicos.

Vamos a partir de la expresión del factor de estructura:

$$F(\mathbf{R}) = \int_{\mathbf{v}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{v} = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{R}) \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})$$

Particularizamos para una estructura centrosimétrica:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{R}) &= \sum_{j=1}^n f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) = \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) + \sum_{j=1}^{n/2} f_j \exp[2\pi i(-\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})] = \\ &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j \left\{ \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) + \exp[2\pi i(-\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})] \right\} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) \end{aligned}$$

$F(\mathbf{R})$ es una magnitud real si consideramos f_j real (es decir, despreciando la dispersión anómala). La fase de $F(\mathbf{R})$ se reduce a su signo. En las deducciones posteriores vamos a utilizar $F(\mathbf{0})$ y $F(2\mathbf{R})$ por lo que vamos a ver que expresiones adoptan:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{0}) &= 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{0}) = 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \\ F(2\mathbf{R}) &= 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot 2\mathbf{R}) \end{aligned}$$

Se parte de la desigualdad de Cauchy-Schwarz:

$$\left| \sum_{j=1}^L a_j b_j \right|^2 \leq \left(\sum_{j=1}^L |a_j|^2 \right) \left(\sum_{j=1}^L |b_j|^2 \right)$$

donde a_j y b_j pueden ser reales o complejos. Apliquemos la **desigualdad de Cauchy-Schwarz** a la expresión del factor de estructura para una estructura centrosimétrica:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{R}) &= 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) = \sum_{j=1}^{n/2} 2f_j \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) = \sum_{j=1}^{n/2} \underbrace{(2f_j)^{1/2}}_{a_j} \underbrace{(2f_j)^{1/2} \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R})}_{b_j} \\ |F(\mathbf{R})|^2 &\leq \sum_{j=1}^{n/2} \left| (2f_j)^{1/2} \right|^2 \sum_{j=1}^{n/2} \left| (2f_j)^{1/2} \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) \right|^2 = \left(\sum_{j=1}^{n/2} 2f_j \right) \left[\sum_{j=1}^{n/2} 2f_j \cos^2(2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) \right] = \\ &= \left(2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \right) \left[2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos^2(2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{R}) \right] = \left(2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \right) \left\{ 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \left[\frac{1 + \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot 2\mathbf{R})}{2} \right] \right\} = \\ &= \left(2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \right) \left[2 \sum_{j=1}^{n/2} \frac{1}{2} f_j + 2 \sum_{j=1}^{n/2} \frac{1}{2} f_j \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot 2\mathbf{R}) \right] = \\ &= \left(2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \right) \frac{1}{2} \left[2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j + 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos(2\pi \mathbf{r}_j \cdot 2\mathbf{R}) \right] = F(\mathbf{0}) \left\{ \frac{1}{2} [F(\mathbf{0}) + F(2\mathbf{R})] \right\} \\ |F(\mathbf{R})|^2 &\leq F(\mathbf{0}) \left\{ \frac{1}{2} [F(\mathbf{0}) + F(2\mathbf{R})] \right\} \end{aligned}$$

En una notación menos compacta:

$$|F(h, k, l)|^2 \leq F(0, 0, 0) \left\{ \frac{1}{2} [F(0, 0, 0) + F(2h, 2k, 2l)] \right\}$$

Resumiendo hemos encontrado una relación que liga el factor de estructura de la reflexión $F(2h, 2k, 2l)$ con la intensidad de la reflexión (h, k, l) .

Generalmente se trabaja con **factores de estructura unitarios** $U(h, k, l)$:

$$U(h, k, l) = \frac{F(h, k, l)}{F(0, 0, 0)}$$

reduciéndose la expresión obtenida a:

$$|U(h, k, l)|^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{U(2h, 2k, 2l)}{2}$$

Para entender la información que se puede extraer de esta desigualdad, veamos un ejemplo práctico. Supongamos que tenemos dos reflexiones (h, k, l) y $(2h, 2k, 2l)$ cu-

Los valores del módulo de U son grandes, pongamos que ambos valen 0.6. Entonces la desigualdad anterior solo se satisface si $U(2h, 2k, 2l) = +0.6$. En efecto:

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} U(h,k,l)=\pm 0.6 \\ U(2h,2k,2l)=0.6 \end{array} & \begin{array}{c} U(h,k,l)=\pm 0.6 \\ U(2h,2k,2l)=-0.6 \end{array} \\
 \underbrace{(\pm 0.6)^2}_{0.36} \leq \underbrace{\frac{1}{2} + \frac{0.6}{2}}_{0.8} & \underbrace{(\pm 0.6)^2}_{0.36} \not\leq \underbrace{\frac{1}{2} + \frac{-0.6}{2}}_{0.3}
 \end{array}$$

Sin embargo de estas desigualdades solo se puede extraer información para un número limitado de reflexiones. Si por ejemplo ambas reflexiones, por el contrario, poseen valores pequeños de sus módulos de factor de estructura unitario (por ejemplo 0.2), la desigualdad se verifica tanto para el valor positivo como el negativo de $U(2h, 2k, 2l)$:

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} U(h,k,l)=\pm 0.2 \\ U(2h,2k,2l)=0.2 \end{array} & \begin{array}{c} U(h,k,l)=\pm 0.2 \\ U(2h,2k,2l)=-0.2 \end{array} \\
 \underbrace{(\pm 0.2)^2}_{0.04} \leq \underbrace{\frac{1}{2} + \frac{0.2}{2}}_{0.6} & \underbrace{(\pm 0.2)^2}_{0.04} \leq \underbrace{\frac{1}{2} + \frac{-0.2}{2}}_{0.4}
 \end{array}$$

Aunque se pueden deducir otras desigualdades para diferentes elementos de simetría, su uso práctico estaría muy limitado porque las reflexiones con valores grandes de U son muy raras e su número es insuficiente para determinar un conjunto de fases de partida. Sin embargo, fueron el germen para el inicio de fructíferas investigaciones en este campo de los métodos directos.

La teoría de los métodos directos es bastante compleja y cae fuera del alcance de esta exposición elemental. Baste decir que actualmente los métodos directos permiten resolver la mayoría de las muestras cristalinas si su tamaño es razonablemente pequeño (menor de cien átomos en la unidad asimétrica)

Dispersión anómala.

Hasta ahora hemos considerado el factor de dispersión atómico como una magnitud real. También es conocido que a la difusión elástica acompaña una difusión inelástica que es el efecto responsable del efecto de dispersión anómala.

Estas contribuciones se añaden al factor de difusión:

$$f_{ano}(\mathbf{R}) = f(\mathbf{R}) - \Delta f' + i\Delta f'' = f(\mathbf{R}) + if''$$

El efecto de dispersión anómala es la invalidación de la ley de Friedel. Cuando es acusado nos permite determinar la **configuración absoluta** de los compuestos quirales debido a la diferencia de módulo y fase entre las reflexiones (h, k, l) y $(-h, -k, -l)$, que se denomina par de Friedel.

La primera determinación de una configuración absoluta, por medidas de dispersión anómala, fue llevada a cabo por Bijvoet en 1951. Bijvoet, en su laboratorio de Utrech

(Holanda), determinó las configuraciones absolutas del ácido tartárico usando radiación de Zr. El método Bijvoet consiste en compara las diferencias entre pares de factores de estructura, (h, k, l) y $(-h, -k, -l)$, o par de Friedel. Estas diferencias nos permiten calcular el coeficiente de Bijvoet, B:

$$\left. \begin{aligned} \Delta F_c &= \sum_{h,k,l} \left(|F_c(h,k,l)| - |F_c(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})| \right) \\ \Delta F_o &= \sum_{h,k,l} \left(|F_o(h,k,l)| - |F_o(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})| \right) \end{aligned} \right\} \underset{\substack{\text{Parámetro} \\ \text{de Bijvoet (1951)}}}{B} = \frac{\Delta F_c}{\Delta F_o} = \begin{cases} > 0 & \text{Correcta} \\ < 0 & \text{Inversa} \end{cases}$$

Cuando obtenemos la configuración invertida hemos de invertir la configuración de nuestro modelo estructural; cambiar nuestro modelo por su imagen especular. Para conseguir esto basta con aplicar un plano de simetría o la inversión.

Actualmente existen otros métodos que funcionan añadiendo un parámetro, en el factor de difusión, al proceso de refinamiento por mínimos cuadrados.

$$f_{ano} = f(R) + i\eta f^* \quad \underset{\substack{\text{Parámetro} \\ \text{de Rogers (1981)}}}{\eta} = \begin{cases} +1 & \text{Correcta} \\ -1 & \text{Inversa} \end{cases}$$

Un parámetro similar, el más utilizado actualmente, fue introducido por H. Flack en 1985.

$$|F(\mathbf{h}, \chi)|^2 = (1 - \chi)|F(\mathbf{h})|^2 + \chi|F(-\mathbf{h})|^2 \quad \underset{\substack{\text{Parámetro} \\ \text{de Flack (1985)}}}{\chi} = \begin{cases} 0 & \text{Correcta} \\ +1 & \text{Inversa} \end{cases}$$

IV. REFINAMIENTO ESTRUCTURAL.

Una vez obtenidas unas fases aproximadas hemos de encontrar el modelo estructural que mejor se ajuste a nuestros datos experimentales. A este proceso se le denomina refinamiento. En general el modelo inicial de fases proporciona un modelo incompleto que suele completarse mediante el proceso iterativo de síntesis de Fourier. Este proceso concluye cuando se han determinado todas las posiciones aproximadas de los átomos distintos de hidrógeno presentes en la estructura. Este proceso se suele llevar a cabo mediante distintas variantes de la síntesis de Fourier.

Una vez completo el modelo estructural se lleva a cabo un refinamiento por ajuste de mínimos cuadrados a los factores de estructura o intensidades experimentales. La aplicación del proceso de Síntesis de Fourier y de Mínimos Cuadrados necesita del cálculo de factores de estructura con el mejor modelo estructural.

Síntesis de Fourier.

La expresión general de la síntesis de Fourier corresponde a la fórmula general:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}}^{\infty} |F_o(\mathbf{R})| \text{Exp} \left\{ -2\pi i \left[(\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}) - \phi_c(\mathbf{R}) \right] \right\}$$

Alternativamente esta expresión se puede escribir,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}}^{\infty} F'_o(\mathbf{R}) \text{Exp} \left\{ -2\pi i (\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}) \right\}$$

$$F'_o(\mathbf{R}) = |F_o(\mathbf{R})| \text{Exp} (i\phi_c(\mathbf{R}))$$

La transformada de Fourier se lleva a cabo con distintos coeficientes dependiendo de la etapa de refinamiento estructural y de la completitud del modelo. Entre otros coeficientes merecen destacarse: Patterson, Síntesis Fo, Síntesis 2Fo-Fc, Síntesis Fo-Fc.

La síntesis realizada con este último coeficiente se denomina **síntesis de diferencias** de Fourier que se utiliza en la localización de átomos ligeros, fundamentalmente átomos de hidrógeno. Se emplea con modelos muy completos durante el proceso de refinamiento.

Estos mapas de densidad electrónica se calculan sobre una rejilla de puntos en tres dimensiones. Para determinar las posiciones atómicas es necesario localizar los máximos del mapa e integrar la función en el entorno del máximo.

Refinamiento por Mínimos Cuadrados.

El proceso de síntesis sucesivas de Fourier permite el ajuste del modelo a los datos experimentales. Este proceso presenta algunos inconvenientes y por ello suele sustituirse por un refinamiento por mínimos cuadrados de los factores de estructura o intensidades observadas frente a los parámetros del modelo.

La síntesis de Fourier es un proceso lento debido fundamentalmente al error de terminación de series (las sumas se extienden hasta infinito, pero nuestros datos son limitados) y la dificultad de introducir modelos estructurales complejos como los factores térmicos anisotrópicos.

El proceso de mínimos cuadrados consiste en minimizar la función diferencia:

$$D = \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{R}) \left[|F_o(\mathbf{R})| - t |F_c(\mathbf{R})| \right]^2 \quad \text{con } w(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sigma^2 [|F_o(\mathbf{R})| + w F_o(\mathbf{R})]}$$

Para minimizar esta expresión debemos obtener las derivadas respecto de los parámetros, p_j , de que depende el modelo estructural con el que esta calculado Fc. Fo el dato experimental.

$$\frac{\partial D}{\partial p_j} = \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{R}) \underbrace{\Delta |F(\mathbf{R})|}_{|F_o(\mathbf{R})| - t |F_c(\mathbf{R})|} \frac{\partial |tF_c(\mathbf{R})|}{\partial p_j} = 0; \quad j = 1, 2, \dots, n$$

$F_c(p_1, p_2, \dots, p_n)$ es una función trascendente y, por tanto, conduce en general a un sistema de ecuaciones que no tiene solución analítica. La forma de obtener un sistema de ecuaciones lineal consiste en linealizar la función aproximándola mediante su desarrollo en serie, alrededor de un valor de los parámetros.

Tenemos pues un sistema de ecuaciones lineales. En cada ciclo de refinamiento obtenemos un nuevo conjunto de parámetros que describen mejor nuestro modelo. Se obtiene un nuevo conjunto de parámetros que son el punto de partida para un nuevo ciclo de refinamiento. El refinamiento se continúa hasta convergencia, es decir cuando no hay variación en los parámetros. La calidad del ajuste se mide mediante los índices de desacuerdo

$$R = \frac{\sum_{\mathbf{H}} \|F_o/t\| - \|F_c\|}{\sum_{\mathbf{H}} \|F_o/t\|} \quad R_w = \frac{\sum_{\mathbf{H}} w^{\frac{1}{2}} \|F_o/t\| - \|F_c\|}{\sum_{\mathbf{H}} w^{\frac{1}{2}} \|F_o/t\|} \quad S = \left[\frac{\sum_{\mathbf{H}} w \left(\|F_o/t\| - \|F_c\| \right)^2}{NR - NP} \right]^{\frac{1}{2}}$$

residual residual pesado goodness of fit

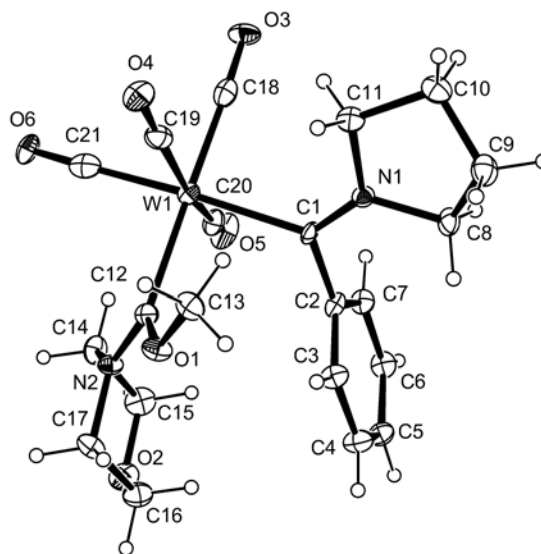
Resultados.

Los resultados del refinamiento son los parámetros estructurales que mejor se ajustan a los datos experimentales de difracción. Los más importantes desde el punto de vista estructural son dos:

- Las coordenadas fraccionarias de todos los átomos en la unidad asimétrica.
- Los parámetros de agitación térmica para posición atómica.

Todas estas magnitudes van acompañadas de un error o desviación estándar. Con esta información podemos llevar a cabo cálculos geométricos y obtener sin dificultad:

- Distancias de enlace.
- Ángulos de enlace.
- Ángulos de torsión.
- Ajuste de planos moleculares por mínimos cuadrados.
- Interacciones Inter e Intramoleculares.
- Puentes de hidrógeno.
- Empaquetamientos moleculares.
- Análisis de la conformación de los anillos.
- Determinación de configuraciones absolutas.



Enviar comentarios y errores a aap@sauron.quimica.uniovi.es