

UN METODO ALGEBRICO PARA EL CALCULO DE LOS SIGNOS DE LOS FACTORES DE
ESTRUCTURA EN RADIOCRISTALOGRAFIA.

Julio Garrido

Centro de Documentación Científica y Técnica. UNESCO. México, D. F.

(Recibido: Diciembre 15, 1951)

RESUMEN

On propose une méthode qui permet de calculer les signes des Facteurs de structure pour les rayons X dans le cas des cristaux centrosymétriques formés d'atomes du même pouvoir diffusant et dans le cas où l'on connaît les valeurs de $|F|$ pour n ordres successifs de réflexion sur un plan réticulaire (n étant le nombre d'atomes par maille).

La précision des mesures de $|F|$ obtenue avec les méthodes ordinaires rend cependant difficilement applicable la méthode dans les cas usuels.

La dificultad principal que existe para llegar a deducir directamente la estructura atómica de los cristales a partir de los datos de difracción de los rayos X estriba en la imposibilidad de determinar experimentalmente las fases de los factores de estructura $F(hkl)$ correspondientes a las diversas reflexiones de Bragg de los rayos X

sobre los planos reticulares del cristal. Las medidas experimentales no dan mas que los módulos de F y es a partir de estos valores que se debe deducir la estructura por procedimientos mas o menos complicados.

En el caso de existir un centro de simetria el problema de la fase queda reducido a determinar el signo correspondiente a cada uno de los valores de F medidos; para este caso Harker y Kasper¹ por una parte y Karle y Hauptmann² por otra, han deducido ciertas relaciones algébricas de desigualdad entre los diferentes factores de estructura y estas relaciones pueden servir en algunos casos para determinar los signos de un cierto número de factores F partiendo únicamente de los datos experimentales referentes al módulo.

Voy a indicar aquí unas relaciones de igualdad entre los valores de ciertos factores de estructura, relaciones que pueden deducirse por un sencillo método algébrico y que en ciertos casos han de ser de utilidad para la deducción de los signos de los $F(hkl)$.

El factor de estructura de un plano $h00$ para un cristal que posee n átomos en el paralelepipedo elemental viene dado por la expresión:

$$F(h00) = F_h = f_1 \exp. 2\pi i h x_1 + f_2 \exp. 2\pi i h x_2 + \dots + f_n \exp. 2\pi i h x_n$$

donde f_j es el factor atómico del átomo j y x_j es la coordenada de este átomo contada sobre la normal al plano $h00$ y en fracciones del espaciado de este plano.

Si suponemos $f_1 = f_2 = \dots = f_n$ y hacemos $\exp 2\pi i x_j = X_j$; el factor atómico unitario $\hat{F}_h \left(\hat{F} = \frac{F}{f} \right)$ será:

$$\hat{F}_h = X_1^h + X_2^h + \dots + X_n^h$$

\hat{F}_h es pues una suma de potencias de las incognitas X_1, X_2, \dots, X_n y podemos escribir una ecuación característica en forma de un polinomio de grado n cuyas soluciones sean estas incognitas

$$x^n + a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} + \dots + a_n = 0$$

La fórmula de Girard-Newton indica que entre los coeficientes de este polinomio y las sumas de potencias sucesivas de estas (o sea $\hat{F}_1, \hat{F}_2, \dots, \hat{F}_n$) existe la relación:

$$\hat{F}_n - a_1 \hat{F}_{n-1} + a_2 \hat{F}_{n-2} \dots + (-1)^{n-1} a_{n-1} \hat{F}_1 + (-1)^n n a_n = 0$$

y se puede calcular a_1 en función de \hat{F}_1 , a_2 en función de \hat{F}_1 y \hat{F}_2 , a_3 en función de \hat{F}_1, \hat{F}_2 y \hat{F}_3 etc... La fórmula general (Warning) es la siguiente:

$$a_n = (-1)^n \sum \frac{(-1)^{r_1+r_2+\dots+r_n}}{r_1! r_2! \dots r_n!} \left[\frac{\hat{F}_1}{1} \right]^{r_1} \left[\frac{\hat{F}_2}{2} \right]^{r_2} \dots \left[\frac{\hat{F}_n}{n} \right]^{r_n}$$

donde la suma está extendida a todos los sistemas de valores enteros no negativos de r_1, r_2, \dots, r_n para los cuales $r_1 + 2r_2 + \dots + nr_n = n$

Ott en un trabajo³ publicado en 1928 demostró que entre los coeficientes de la ecuación característica y la suma de las incógnitas X_1, X_2, \dots, X_n se puede establecer la relación:

$$a_n (X_1 + X_2 + \dots + X_n) + a_{n-1} = 0$$

o sea:
$$a_n \hat{F}_1 + a_{n-1} = 0$$

Si sustituimos a_n por su valor en función de $\hat{F}_1, \hat{F}_2, \dots, \hat{F}_n$ y a_{n-1} por su valor en función de $\hat{F}_1, \hat{F}_2, \dots, \hat{F}_{n-1}$ se tiene un polinomio que expresa una función de la forma: $\phi(\hat{F}_1, \hat{F}_2, \dots, \hat{F}_n) = 0$. Haciendo $\hat{F}_1 = \epsilon_1 |\hat{F}_1|$; $\hat{F}_2 = \epsilon_2 |\hat{F}_2|$ donde ϵ_1 es igual a $+1$ ó -1 resulta que el polinomio deducido anteriormente será una función de la forma:

$$\phi(|\hat{F}_1|, |\hat{F}_2|, \dots, |\hat{F}_n|, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n) = 0$$

donde las incógnitas serán $\epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_n$.

Ahora bien como sabemos que estas incógnitas valen $+1$ ó -1 se puede, pasando todos los términos que contengan una de ellas a un miembro y elevando al cuadrado, eliminar ésta y obtener un polinomio con una incógnita menos, la operación se puede repetir varias veces hasta lograr obtener una expresión con una sola incógnita que podrá calcularse conociendo $|\hat{F}_1|, |\hat{F}_2| \dots |\hat{F}_n|$ que son precisamente los datos experimentales. Remontando en la serie de polinomios utilizados para eliminar las incógnitas se puede deducir los valores de todas las incógnitas en función de los módulos de $F_1, F_2 \dots F_n$.

En el caso de $n = 2$ tendremos sencillamente:

$$a_2 \hat{F}_1 + a_1 = 0,$$

pero
$$a_2 = \frac{1}{2} (\hat{F}_1^2 - \hat{F}_2) \quad \text{y} \quad a_1 = -\hat{F}_1$$

o sea:
$$\frac{1}{2} \hat{F}_1^3 - \frac{1}{2} \hat{F}_2 \hat{F}_1 - \hat{F}_1 = 0$$

y sustituyendo
$$\hat{F}_1 = \epsilon_1 |\hat{F}_1| \quad \text{y} \quad \hat{F}_2 = \epsilon_2 |\hat{F}_2|$$

tendremos
$$\epsilon_1 (\frac{1}{2} |\hat{F}_1|^3 - |\hat{F}_1|) - \epsilon_1 \epsilon_2 \frac{1}{2} |\hat{F}_2| |\hat{F}_1| = 0,$$

de donde:
$$\epsilon_2 = \frac{|\hat{F}_1|^2 - 2}{|\hat{F}_2|} \quad (*)$$

Para una estructura con tres átomos en el paralelepipedo elemental se puede deducir la expresión.

$$A \epsilon_1 \epsilon_3 + B \epsilon_2 + C$$

donde
$$A = -\frac{1}{8} |\hat{F}_3| |\hat{F}_1|$$

$$B = \frac{1}{2} (|\hat{F}_1|^2 |\hat{F}_2| - |\hat{F}_2|)$$

(*) Hay que tener en cuenta que el signo de los F correspondientes a los órdenes impares no está determinado nada mas que si se ha fijado el origen de coordenadas (ver Stokes⁴).

$$C = \frac{1}{2} |F_1|^2 - \frac{1}{6} |F_1|^4$$

y las incógnitas ϵ_1, ϵ_2 y ϵ_3 vienen dadas por las expresiones:

$$\epsilon_1, \epsilon_3 = \frac{B^2 - A^2 - C^2}{2AC}$$

$$\epsilon_2 = \frac{A^2 - B^2 - C^2}{2BC}$$

Para $n = 4$ resultan las fórmulas:

$$A \epsilon_1 + B \epsilon_1 \epsilon_2 + C \epsilon_3 + D \epsilon_1 \epsilon_4 = 0 \quad y$$

$$A = \frac{1}{24} |F_1|^6 + 3 |F_2|^2 |F_1| - \frac{1}{6} |F_1|^3$$

$$B = -\frac{1}{4} |F_1|^3 |F_2| + \frac{1}{2} |F_1| |F_2|$$

$$C = \frac{1}{3} |F_1|^2 |F_3| - \frac{1}{3} |F_3|$$

$$D = -\frac{1}{4} |F_4| |F_1|$$

las expresiones que permiten calcular $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ y ϵ_4 son:

$$\epsilon_2 = [4ABD^2 + 4ABC^2 - 4A^3B - 4B^3A]^{-1} [A^4 + B^4 + C^4 + D^4 + 6A^2B^2 - 2A^2C^2 - 2B^2C^2 - 2D^2A^2 - 2D^2B^2 - 2C^2D^2]$$

$$\epsilon_4 = [4AC^2D + 4AB^2D - 4A^3D - 4AD^3]^{-1} [A^4 + B^4 + C^4 + D^4 + 6A^2D^2 - 2A^2C^2 - 2A^2B^2 - 2B^2C^2 - 2B^2D^2 - 2C^2D^2]$$

$$\epsilon_1, \epsilon_3 = [4AB^2C + 4ACD^2 - 4A^3C - 4AC^3]^{-1} [A^4 + B^4 + C^4 + D^4 + 6A^2C^2 - 2A^2B^2 - 2B^2C^2 - 2A^2D^2 - 2D^2B^2 - 2C^2D^2]$$

Para $n = 5$ el polinomio que sirve para determinar $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$ y ϵ_5 es de la forma:

$$A \epsilon_2 + B \epsilon_1 \epsilon_3 + C \epsilon_4 + D \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 + E \epsilon_1 \epsilon_5 + F = 0$$

donde:

$$A = \frac{1}{12} |F_1|^4 |F_2| - \frac{1}{4} |F_1|^2 |F_2|$$

$$B = -\frac{1}{16} |F_1|^3 |F_3| + \frac{1}{3} |F_1| |F_3|$$

$$C = \frac{1}{4} |F_1|^2 |F_4| - \frac{1}{4} |F_4|$$

$$D = \frac{1}{6} |F_1| |F_2| |F_3|$$

$$E = -\frac{1}{5} |F_1| |F_5|$$

$$F = -\frac{1}{120} |F_1|^6 - \frac{1}{8} |F_1|^2 |F_2|^2 + \frac{1}{24} |F_1|^4 - \frac{1}{8} |F_2|^2$$

Las expresiones para obtener $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$ y ϵ_5 en función de A, B, C, D, E y F son muy largas. La complicación de estas ecuaciones crece rápidamente con n y su resolución podrá llevarse a cabo solo utilizando procedimientos mecánicos de cálculo.

El método propuesto aquí es aplicable solamente a las estructuras formadas por átomos de igual o parecido poder difusor frente a los rayos X y a los planos de los cuales se ha medido los valores de $|F|$ para n ordenes sucesivos. n puede ser inferior al número de átomos del paralelepípedo elemental para los planos en los que por las condiciones simétricas del cristal se repiten los átomos equivalentes varias veces en su proyección sobre la normal al plano.

Hemos comprobado este método en varios casos prácticos pero el estudio de estos nos ha hecho ver que la precisión de las medidas de $|F|$ alcanzada por los métodos actuales de medida es rara vez suficiente para que las ecuaciones propuestas tengan un valor práctico en los casos ordinarios.

REFERENCIAS.

1. D.Harker y J.S.Kasper. Acta Cryst. 1, 70 (1948).
2. J.Karle y H.Hauptmann. Acta Cryst. 3, 180 (1950).
3. H.Ott. Z.Krystallogr. 69, 136 (1928).
4. A.R.Stokes. Nature, Lond. 161, 679 (1948).