

Tesis de Posgrado

Aplicación de los métodos directos de asignación de fases a la resolución de dos estructuras no centrosimétricas

Baggio, Ricardo F.

1975

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Baggio, Ricardo F.. (1975). Aplicación de los métodos directos de asignación de fases a la resolución de dos estructuras no centrosimétricas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1489_Baggio.pdf

Cita tipo Chicago:

Baggio, Ricardo F.. "Aplicación de los métodos directos de asignación de fases a la resolución de dos estructuras no centrosimétricas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1975.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1489_Baggio.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

APLICACION DE LOS METODOS DIRECTOS DE ASIGNACION DE FASES
A LA RESOLUCION DE DOS ESTRUCTURAS NO CENTROSIMETRICAS

Ricardo F. Baggio

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN FISICA

DIRIGIDA POR

Sergio Baggio

1975

Reg. N.º 14/75

A mis padres

A mi esposa

A mis hijos

AGRADECIMIENTOS

A LAS INSTITUCIONES

Al Instituto Nacional de Farmacología y Bromatología, pues este trabajo se inició bajo la vigencia de una de sus becas.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, que financió parte de este trabajo con uno de sus subsidios.

La parte experimental de esta Tesis se realizó en los Departamentos de Físico-Química de la Facultad de Farmacia y Bioquímica, U.N.B.A., de Físico-Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, U.N.B.A., y de Radiaciones Atómicas y Moleculares, División Cristalografía y Físico-Química de Sólidos, C.N.E.A.

A su personal y autoridades, mi reconocimiento.

Los programas se procesaron en el Centro de Cómputos en Salud, a través de la Facultad de Farmacia y Bioquímica, y en el Centro Único de Procesamiento Electrónico de Datos (C.U.P.E.D.), del Ministerio de Bienestar Social, a través de la Comisión Nacional de Energía Atómica, entidades a las que agradezco su decisiva colaboración.

A LAS PERSONAS

Al Dr Sergio Baggio, director de este trabajo, hermano y amigo.

A los Drs E. Rúveda y O. Mascaretti, y Lic. E. Tosti, por el tiempo gentilmente dedicado a discusiones y comentarios.

A mis compañeros del Laboratorio de Cristalografía de la C.N.E.A., por su cordial apoyo.

A todos aquellos de quienes necesité alguna vez ayuda, y no vacilaron en dármela.

INDICE

Objeto de este trabajo	1
Introducción	2 - 11
Resolución del problema de las fases	12 - 16
Definición del origen	17 - 26
Parte experimental	27 - 39
Resolución de la estructura	40 - 42
Refinamiento de los modelos obtenidos	43 - 48
Consideraciones finales	49 - 50
Apéndice A : Cálculo de J	51
Apéndice B : Cálculo de $V(\alpha)$	52
Apéndice C : Programa PROVI2	53/1 - 53/3
Apéndice D : Programa BUSCA HIDROGENOS	54/1 - 54/4
Apéndice E : Programa Principal de Absorción	55/1 - 55/2
Subrutina SETHA	55/3 - 55/5
Apéndice F : Lista de factores de estructura de Papaverina	56/1 - 56/13
Apéndice G : Lista de factores de estructura de Quebrachamina	57/1 - 57/12
Indice de programas utilizados	58 - 59
Referencias	60 - 61

OBJETO DE ESTE TRABAJO

Hasta hace pocos años, la resolución de estructuras de mediana complejidad (20 a 40 átomos por unidad asimétrica), sin átomo pesado, cristalizadas en grupos espaciales no-centrosimétricos, era prácticamente imposible.

El posterior desarrollo de la teoría de los 'metodos directos de asignación de fases' por Cochran, Zachariasen, Sayre, Karle, Hauptman, Woolfson, etc., (1, ..., 25), logró que se pudieran estudiar con éxito no pocas moléculas de aquel tipo, aunque muchas otras se resistieron al análisis por las distintas implementaciones semi-empíricas del método.

Cada nueva estructura resuelta aportó algún tipo de información sobre las bondades y falencias de este enfoque del 'problema de las fases', mostrando, en general, que ciertos grupos espaciales eran dóciles al estudio (Por ejemplo el $P2_1^2 2_1 2_1$), con un alto porcentaje de éxitos en las investigaciones encaradas, mientras que otros (como el $P2_1$), solían llevar a situaciones sin salida.

De allí que se considerara doblemente interesante el estudio por métodos directos de dos estructuras no-centrosimétricas, cristalizadas en grupos espaciales no usuales: la Papaverina ($C_{20}H_{21}NO_4$, grupo espacial $Pna2_1$), y la Quebrachamina ($C_{19}H_{26}N_2$, grupo espacial $P2_1$). Por un lado se contaría con más información sobre la utilización de este formalismo para la solución de problemas estructurales, y paralelamente se conocería la estructura tridimensional de estos alcaloides, de los que solo existían, hasta el presente, datos por vía química.

INTRODUCCION

Cuando un frente de ondas electromagnéticas incide sobre una cierta distribución electrónica $\rho(\underline{x})$, cada carga elemental $\rho(\underline{x})dV$ actúa como centro dispersor, generando una onda esférica que se propaga en todas direcciones. La distribución de amplitudes dispersadas, resultado de la interferencia de esas ondas secundarias, viene dada por

$$A(\underline{s}) = K \int \rho(\underline{x}) \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}) dV_x \quad (1)$$

donde $\underline{s} = \frac{\underline{s} - \underline{s}_0}{\lambda}$

\underline{s} : vector unitario en la dirección de observación.

\underline{s}_0 : vector unitario en la dirección de incidencia.

λ : longitud de onda de la radiación.

K es un factor que mide la eficiencia de la conversión de radiación incidente en dispersada. Si se toma como unidad de éstas, la dispersada por un electrón clásico, en el origen, K vale 1, y $\rho(\underline{x})$ es simplemente el producto $\psi(\underline{x})\psi^*(\underline{x})$.

En este caso, $A(\underline{s})$ es la transformada de Fourier de $\rho(\underline{x})$, y \underline{s} representa el vector posición en el espacio transformado, o recíproco.

De acuerdo a esto, el análisis de las amplitudes difractadas por un cristal, se reduce a calcular la transformada de Fourier de la densidad electrónica en su interior, $\rho_c(\underline{x})$.

Densidad electrónica dentro del cristal.

La distribución de materia dentro de un sólido cristalino queda definida cuando se den los tres vectores \underline{a} , \underline{b} , y \underline{c} , con cuyas translaciones se construye la red; el contenido de una celda unitaria, definida por esas tres aristas, y un factor de forme del cristal, que determine su contorno.

Los tres vectores de translación \underline{a} , \underline{b} , y \underline{c} , definen una red infinita, tridimensional, expresable matemáticamente por

$$Z(\underline{x}) = \sum_p \sum_q \sum_r \delta(\underline{x} - \underline{x}_{pqr}) \quad (2)$$

con δ : la delta de Dirac, y $\underline{x}_{pqr} : p \underline{a} + q \underline{b} + r \underline{c}$

Siendo p , q , y r , enteros, \underline{x}_{pqr} es un nodo cualquiera de la red. La expresión (2) representa un arreglo infinito de funciones δ , centradas en esos nodos.

El carácter finito del cristal queda definido por una función de forma, $\mathcal{O}(\underline{x})$, que vale 1 dentro del cristal y 0 fuera del mismo. Con ello, la red sobre la que está edificado el cristal viene dada por

$$W(\underline{x}) = Z(\underline{x}) \cdot \mathcal{O}(\underline{x}) \quad (3)$$

Si sobre este esqueleto se quiere montar ahora la densidad electrónica de la celda unitaria, $\rho_U(\underline{x})$; de modo de obtener la densidad periódica del cristal $\rho_C(\underline{x})$, solo resta convolucionar $\rho_U(\underline{x})$ con $W(\underline{x})$ para tener

$$\rho_C(\underline{x}) = \rho_U(\underline{x}) * W(\underline{x}) = \rho_U(\underline{x}) * (Z(\underline{x}) \cdot \mathcal{O}(\underline{x})) \quad (4)$$

Para encontrar la distribución de amplitudes difractadas por un cristal será necesario hallar la transformada de Fourier de esta expresión y para ello, la de cada uno de los términos que intervienen en ella: $\rho_U(\underline{x})$, $Z(\underline{x})$ y $\mathcal{O}(\underline{x})$

En lo que sigue, representaremos el cálculo de la transformada de Fourier por el operador $\mathcal{F}[\]$.

a) Cálculo de $F(\underline{s}) = \mathcal{F}[\rho_U(\underline{x})]$

$$F(\underline{s}) = \int \rho_U(\underline{x}) \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}) dV_x \quad (5)$$

Con razonable aproximación puede suponerse

$$\rho_U(\underline{x}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\underline{x} - \underline{x}_i) \quad (6)$$

donde $\rho_i(\underline{x})$ es la densidad electrónica debida al átomo i ésimo, centrado en \underline{x}_i
Con ello

$$\begin{aligned}
 F(\underline{s}) &= \sum_{i=1}^N \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}_i) \int \rho_i(\underline{x}') \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}') dV_{\underline{x}'} \\
 &= \sum_{i=1}^N \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}_i) \cdot f_i(\underline{s})
 \end{aligned} \tag{7}$$

donde $\underline{x}' = \underline{x} - \underline{x}_i$

Al término $f(\underline{s})$ se lo conoce como 'factor de dispersión atómico', y se lo encuentra tabulado en la bibliografía, como función de \underline{s} para distintas especies atómicas, con distinto grado de ionicidad. (26,27,28)

$$b) \quad \tilde{Z}(\underline{s}) = \mathcal{F}[Z(\underline{x})]$$

$$\tilde{Z}(\underline{s}) = \int Z(\underline{x}) \cdot \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}) dV_{\underline{x}} \tag{8}$$

Reemplazando $Z(\underline{x})$ y manipulando algebraicamente resulta

$$\tilde{Z}(\underline{s}) = \int \left(\sum_p \sum_q \sum_r (\delta(\underline{x} - \underline{x}_{pqr}) \cdot \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x})) \right) dV_{\underline{x}} \tag{9}$$

$$= \sum_p \sum_q \sum_r \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}_{pqr}) \tag{10}$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{j=1}^3 \left[\sum_{p_j = -N}^N \exp(-2\pi i p_j \underline{s} \cdot \underline{a}_j) \right] \tag{11}$$

$$= \prod_{j=1}^3 \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin 2\pi N \underline{s} \cdot \underline{a}_j}{\sin 2\pi \underline{s} \cdot \underline{a}_j} \right) \tag{12}$$

Cada uno de estos límites puede ponerse, a menos de un factor, como una suma de distribuciones δ (30), centradas en posiciones \underline{s}_{h_j} tales que $\underline{s}_{h_j} \cdot \underline{a}_j = h_j$ (entero);

$$Z(\underline{s}) = K \prod_{j=1}^3 \sum_{h_j = -\infty}^{\infty} (\underline{s} - \underline{s}_{h_j}) = K \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\underline{s} - \underline{s}_{hkl}) \tag{13}$$

donde \underline{s}_{hkl} verifica las condiciones impuestas a los \underline{s}_{h_j} .

Para calcular K , integremos en un entorno de \underline{s}_{hkl} , las expresiones equivalentes $K \sum_{h,k,l} \delta(\underline{s} - \underline{s}_{hkl})$ y $\prod_{j=1}^3 \lim_{N \rightarrow \infty} (\sin(2\pi N \underline{s} \cdot \underline{a}_j) / \sin(2\pi \underline{s} \cdot \underline{a}_j))$. La primera integral es inmediata

$$V_{\underline{s}_{hkl}} K \sum_{h,k,l} \delta(\underline{s} - \underline{s}_{hkl}) dV_s = K \tag{14}$$

Para integrar la segunda expresión, conviene utilizar las variables definidas por $\underline{s}_j = \underline{s} \cdot \underline{a}_j$. Con esto, la expresión se reduce a

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{j=1}^3 (\sin(2\pi N s_j) / \sin(2\pi s_j)) J d^3 s_j \tag{15}$$

donde J , el jacobiano de la transformación, vale V^{-1} . (Apéndice A)

Igualando (14) y (15), resulta $K = 1/V$, y

$$\mathcal{Z}(\underline{s}) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\underline{s} - \underline{s}_{hkl}) \tag{16}$$

Red Recíproca.

Si referimos los vectores \underline{s} a una terna \underline{a}^* , \underline{b}^* , y \underline{c}^* , de modo que $\underline{s} = t \underline{a}^* + q \underline{b}^* + v \underline{c}^*$, las condiciones impuestas sobre \underline{s}_{hkl} se reducen al siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} t(\underline{a} \cdot \underline{a}^*) + q(\underline{a} \cdot \underline{b}^*) + v(\underline{a} \cdot \underline{c}^*) &= h \\ t(\underline{b} \cdot \underline{a}^*) + q(\underline{b} \cdot \underline{b}^*) + v(\underline{b} \cdot \underline{c}^*) &= k \\ t(\underline{c} \cdot \underline{a}^*) + q(\underline{c} \cdot \underline{b}^*) + v(\underline{c} \cdot \underline{c}^*) &= l \end{aligned} \tag{17}$$

h, k, l , : enteros.

Se puede elegir la terna \underline{a}^* , \underline{b}^* , \underline{c}^* , de modo de simplificar el sistema. En efecto: si se exige que la matriz de los productos escalares sea la matriz identidad, resulta $t = h$, $q = k$, $v = l$, y los \underline{a}_i^* , definidos por

$$\underline{a}_i^* \cdot \underline{a}_j = \delta_{ij} \tag{18}$$

Entonces, el conjunto de los \underline{s}_{hkl} definen una red de parámetros \underline{a}_i^* , ($i=1,3$), conocida como red recíproca, cuyas propiedades, (algunas de las cuales mencionaremos aquí) son básicas para la descripción del proceso de

difracción.

$$1) \quad \underline{a}^* = \frac{\underline{b} \times \underline{c}}{V} \quad ; \quad \underline{b}^* = \frac{\underline{c} \times \underline{a}}{V} \quad ; \quad \underline{c}^* = \frac{\underline{a} \times \underline{b}}{V} \quad (19)$$

En efecto, estas expresiones verifican $\underline{a}_i^* \cdot \underline{a}_j = \delta_{ij}$

$$2) \quad V^* = V^{-1} \quad (20)$$

con $V = (\underline{a} \underline{b} \underline{c})$ y $V^* = (\underline{a}^* \underline{b}^* \underline{c}^*)$

$$V^* = (\underline{a}^* \underline{b}^* \underline{c}^*) = (\underline{a}^* \times \underline{b}^*) \cdot \underline{c}^* = V^{-2} ((\underline{b} \times \underline{c}) \times (\underline{c} \times \underline{a})) \cdot \underline{c}$$

Desarrollando el triple producto vectorial, y eliminando términos, se llega a

$$V^* = V^{-1}$$

3) $\underline{a}_{hkl}^* = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*$ es normal al plano cristalográfico de índices de Miller (h, k, l) , y su norma es la inversa del espaciado.

El plano (h, k, l) es el que corta a los ejes cristalográficos en

$$\underline{v}_1 = \frac{\underline{a}}{h} \quad ; \quad \underline{v}_2 = \frac{\underline{b}}{k} \quad ; \quad \underline{v}_3 = \frac{\underline{c}}{l}$$

La normal al plano viene dada por

$$\underline{n} = (\underline{v}_2 - \underline{v}_1) \times (\underline{v}_3 - \underline{v}_1)$$

Desarrollando

$$\underline{n} = \frac{V}{hkL} \cdot (h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*)$$

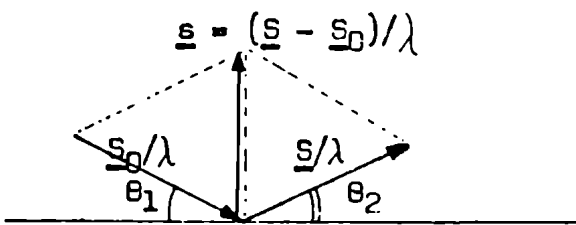
Por otro lado, la distancia interplanar será

$$d_{hkl} = \underline{v}_1 \cdot \hat{\underline{n}} = \underline{v}_1 \cdot \frac{h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*}{|h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*|} = \frac{1}{|h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*|} \quad (21)$$

4) Ley de Bragg.

Por lo demostrado en 3), $\underline{s}_{hkl} = \lambda^{-1}(h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*)$ es normal al plano (h, k, l)

En ese caso, $\theta_1 = \theta_2$ (Figura I). Esta es la condición de reflexión especular.



Además, $s_{hkl} = (2 \operatorname{sen}\theta) / \lambda$

pues $|\underline{s}| = |\frac{s}{\lambda}| = 1$

por lo que

$$2 d_{hkl} \operatorname{sen}\theta = \lambda \tag{22}$$

Figura I.

c) $\Sigma'_i(\underline{s}) = \mathcal{F}[\sigma(\underline{x})]$

$$\Sigma'_i(\underline{s}) = \int \sigma(\underline{x}) \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}) dV_x \tag{23}$$

Obviamente, una forma explícita para $\Sigma'_i(\underline{s})$ es posible sólo si se conoce en detalle la forma del cristal, $\sigma(\underline{x})$. Sin embargo existen ciertas propiedades generales para $\Sigma'_i(\underline{s})$ que sólo dependen del tamaño medio del cristal, independientemente de su forma.

Definamos por $V(\underline{x})$ a la expresión

$$V(\underline{x}) = \int \sigma(\underline{u}) \cdot \sigma(\underline{x} + \underline{u}) d\mathbf{u}^3 \tag{24}$$

Llamando $\sigma'(\underline{x})$ a $\sigma(-\underline{x})$, y $\underline{x} + \underline{u} = \underline{x}'$, resulta

$$\begin{aligned} V(\underline{x}) &= \int \sigma(\underline{x}') \cdot \sigma'(\underline{x} - \underline{x}') \\ &= \sigma(\underline{x}) * \sigma'(\underline{x}) \\ &= \sigma(\underline{x}) * \sigma(-\underline{x}) \end{aligned} \tag{25}$$

donde * indica, como es habitual, el producto de convolución. Hallando la transformada de Fourier de $V(\underline{x})$, resulta

$$\mathcal{F}[V(\underline{x})] = \mathcal{F}[\sigma(\underline{x})] \cdot \mathcal{F}[\sigma(-\underline{x})] = \Sigma'_i(\underline{s}) \cdot \Sigma'_i(\underline{s})^* = |\Sigma'_i(\underline{s})|^2 \tag{26}$$

es decir

$$V(\underline{x}) = \int \left| \sum'(\underline{s}) \right|^2 \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}) dV_{\underline{s}} \quad (27)$$

Para $\underline{x} = 0$ $V(0) = \int \left| \sum'(\underline{s}) \right|^2 dV_{\underline{s}} = U$ (28)
 U : volumen del cristal.

Por otro lado $\sum'(\underline{s}) = \int \sigma(\underline{x}) \exp(-2\pi i \underline{s} \cdot \underline{x}) dV_{\underline{x}}$ (29)

con $\underline{s} = 0$ $\sum'(0) = \int \sigma(\underline{x}) dV_{\underline{x}} = U$ (30)

y por lo tanto $\left| \sum'(0) \right|^2 = U^2$ (31)

Si reemplazamos ahora la función decreciente $\left| \sum'(\underline{s}) \right|^2$ por una constante igual a su valor en el origen, en un cierto volumen w tal que el producto $\left| \sum'(0) \right|^2 \cdot w$ sea igual a la integral (28), se tendrá en w una estimación del ancho medio de $\sum'(\underline{s})$ en el espacio recíproco.

Iguando ambas expresiones

$$\sum'(0)^2 \cdot w = U^2 \cdot w = U$$

de donde $w = U^{-1}$ (32)

Comparando con el volumen de una celda recíproca $V^* = V^{-1}$,

$$U = N \cdot V = N (V^*)^{-1}$$

N : número de celdas en el cristal.

Por lo tanto $w = V^* / N$ (33)

Con estos elementos puede calcularse cual será la distribución de amplitudes difractadas por un cristal finito.

De acuerdo a (1)

$$A(\underline{s}) = \mathcal{F}[\rho_c(\underline{x})] = \mathcal{F}[\rho_u(\underline{x}) * (z(\underline{x}) \cdot \sigma(\underline{x}))]$$

Por las propiedades de los operadores $\mathcal{F}[\]$ y $*$,

$$A(\underline{s}) = F(\underline{s}) \cdot (Z(\underline{s}) * \sum'(\underline{s})) \quad (34)$$

$$= F(\underline{s}) \cdot R(\underline{s}) \quad (35)$$

Analizemos en detalle el término $R(\underline{s})$

$$R(\underline{s}) = \left(\sum_h \sum_k \sum_L \sum_j' (\underline{s}) * \delta(\underline{s} - \underline{s}_{hkL}) \right) \cdot V^{-1} \quad (36)$$

$$= (1/V) \sum_h \sum_k \sum_L \sum_j' (\underline{s} - \underline{s}_{hkL}) \quad (37)$$

La representación de $R(\underline{s})$ en el espacio recíproco será un conjunto de funciones $\sum_j'(\underline{s})$ centradas en cada nodo de la red recíproca, y de ancho medio V^*/N . A medida que N aumenta, la zona no nula de $\sum_j'(\underline{s})$ se contrae, y para un cristal de dimensiones usuales (aproximadamente $.01 \text{ mm}^3$, del orden de 10^{20} celdas unitarias) $R(\underline{s})$ se asemejará a una distribución de deltas de Dirac.

Introduzcamos ahora el término faltante $F(\underline{s})$. Puesto que simplemente multiplica a $R(\underline{s})$, en la expresión de la amplitud difractada, su efecto neto, y por lo tanto el de la distribución de materia dentro de la celda unitaria, será modificar el valor de esa función de amplitud $R(\underline{s})$ en que está inmerso cada nodo. Eso define una red recíproca pasada, cuya exploración y registro sistemáticos son el objetivo fundamental de un montaje experimental de difracción.

En tales experiencias, lo que se registra es la intensidad total difractada alrededor de cada nodo. Matemáticamente esto corresponde a

$$I = \int_{\text{Nodo}} F(\underline{s})^2 \cdot R(\underline{s})^2 dV_s \quad (38)$$

En la zona donde $R(\underline{s})$ es no nula, $F(\underline{s})$ es prácticamente constante, e iguala $F(\underline{s}_{hkL})$, con lo que

$$I = \frac{F_{hkL}^2}{(V)^2} \int_{\text{Nodo}} \left| \sum_j' (\underline{s} - \underline{s}_{hkL}) \right|^2 dV_s \quad (39)$$

Pero esta última integral vale $U=N \cdot V$, con lo que

$$I = \frac{F_{hkL}^2 \cdot N}{V} \quad (40)$$

Resumiendo: la intensidad integral alrededor de cada nodo de la red recíproca es proporcional al cuadrado del factor de estructura, calculado en ese nodo.

F_{hkL} , como llamaremos de ahora en más a este valor de $F(\underline{s})$, admite un desarrollo de Fourier del tipo

$$F_{hkL} = \int \rho(x,y,z) \exp(-2\pi i(hx+ky+lz)) dV_x \quad (41)$$

$$\underline{x} = X\underline{a} + Y\underline{b} + Z\underline{c} \quad , \quad \underline{s} = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*$$

donde X , Y , Y , Z , son coordenadas fraccionarias con rango de variación entre 0 y 1.

Por otro lado, siendo $\rho(x,y,z)$ periódica, puede ponerse como una suma de Fourier, del tipo

$$\rho(x,y,z) = \sum_p \sum_q \sum_r A_{pqr} \exp(2\pi i(px+qy+rz)) \quad (42)$$

Reemplazando en (41), y recordando que $dV_x = V dx dy dz$,

$$F_{hkL} = V \sum_p \sum_q \sum_r A_{pqr} \int \exp 2\pi i(p-h)x \int \exp 2\pi i(q-k)y \int \exp 2\pi i(r-l) dz dx dy dz \quad (43)$$

Cada una de estas integrales define una delta de Kronecker

$$F_{hkL} = V A_{pqr} \delta_{ph} \delta_{qk} \delta_{rL} = V A_{hkL} \quad (44)$$

con lo que

$$\rho(x,y,z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l \Gamma_{hkL} \exp(-2\pi i(hx+ky+lz)) \quad (45)$$

El problema de determinar la estructura cristalina, o el equivalente de hallar $\rho(\underline{x})^{(\$)}$ en la celda unitaria, quedaría completamente resuelto de una manera rigurosa y totalmente general si se pudiera determinar F_{hkl} para todos los nodos de la red recíproca. Sin embargo, el análisis anterior muestra que los observables físicos por difracción son los módulos de F_{hkl} . La información de la fase de cada coeficiente de Fourier, en cambio, se pierde en el proceso de detección de intensidades, y su regeneración a través de los observables medidos, constituye el problema crucial de una determinación de estructuras.

(§): La expresión dada para $f_1(\underline{s})$ en (7), y todas las expresiones subsiguientes definidas en función de ella, ($F(\underline{s})$, ecuación (7); $\rho(\underline{x})$, ecuación (45)) son válidas para átomos en reposo. Para dar cuenta del movimiento debido a la agitación térmica, y su efecto en $f_1(\underline{s})$, es necesario introducir un factor de temperatura e^{-M_1} , con lo que $f_1'(\underline{s}) = f_1(\underline{s}) \cdot e^{-M_1}$.

En el modelo más rudimentario (agitación isotrópica), $M_1 = \frac{1}{2} B_1 \cdot |\underline{s}|^2$, y el efecto queda descrito por un solo parámetro por átomo interviniente. Una descripción más completa, en cambio, requiere de un "tensor de vibración", β_{1kl} , con 6 parámetros independientes, con el cual la expresión para M_1 pasa a ser $M_1 = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \beta_{1kl} h_k \cdot h_l$, $\beta_{1kl} = \beta_{1lk}$

RESOLUCION DEL PROBLEMA DE LAS FASES

Las primeras relaciones entre factores de estructura que permitieron encarar la resolución directa del problema de las fases, datan de 1948, y se deben a Harker y Kasper⁽⁸⁾. Estas relaciones, aplicables a estructuras centrosimétricas sencillas, se derivaron a partir del carácter no negativo de la densidad electrónica. Posteriormente, Karle y Hauptman⁽¹²⁾, en 1950, a partir de las mismas hipótesis derivaron un conjunto completo de inequaciones de complejidad creciente. Las tres primeras son

$$F_{000} \geq 0 \tag{46}$$

$$F_{000} \geq F_{hk1} \tag{47}$$

$$\left[F_{\underline{0}}^{-1} \right] \cdot \left| \begin{array}{cc} F_{\underline{0}} & F_{\underline{h}_1} \\ F_{\underline{h}_1} & F_{\underline{0}} \end{array} \right|^{\frac{1}{2}} \cdot \left| \begin{array}{cc} F_{\underline{0}} & F_{\underline{h}_2} \\ F_{\underline{h}_2} & F_{\underline{0}} \end{array} \right|^{\frac{1}{2}} \geq F_{\underline{h}_1 + \underline{h}_2} - \frac{F_{\underline{h}_1} \cdot F_{\underline{h}_2}}{F_{\underline{0}}} \tag{48}$$

con $\underline{0} = (000)$; $\underline{h}_1 = (h_1, k_1, l_1)$; $\underline{h}_2 = (h_2, k_2, l_2)$

Las desigualdades (46) y (47) establecen que F_{000} es no negativo, y mayor o igual que el módulo de cualquier otro factor de estructura. Esto resulta obvio a partir de la definición de F_{hk1} .

La tercera, en cambio, aporta un interesante punto de partida para la determinación de fases en estructuras sencillas tanto centrosimétricas como acéntricas. En efecto, (48) puede ponerse como

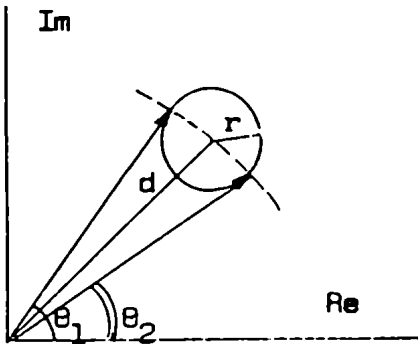
$$\left| F_{\underline{h}} - d(\underline{h}, \underline{k}) \right| \leq r(\underline{h}, \underline{k}) \tag{49}$$

donde $\underline{h} = \underline{h}_1 + \underline{h}_2$, $\underline{k} = \underline{h}_2$.

$$d(\underline{h}, \underline{k}) = F_{\underline{0}}^{-1} \cdot [F_{\underline{h}-\underline{k}} \cdot F_{\underline{k}}] \tag{50}$$

$$y \quad r(\underline{h}, \underline{k}) = \left| \begin{matrix} F_{\underline{0}} & F_{\underline{h}} \\ F_{\underline{h}} & F_{\underline{0}} \end{matrix} \right|^{\frac{1}{2}} \cdot \left| \begin{matrix} F_{\underline{0}} & F_{\underline{k}} \\ F_{\underline{k}} & F_{\underline{0}} \end{matrix} \right|^{\frac{1}{2}} \cdot [F_{\underline{0}}^{-1}] \quad (51)$$

Interpretada en el plano complejo, (49) implica que $F_{\underline{h}}$ está limitado a un círculo de radio $r(\underline{h}, \underline{k})$ y centro en $d(\underline{h}, \underline{k})$. Conocido su módulo



$F_{\underline{h}}$, su fase queda limitada entre los valores θ_1 y θ_2 . Este razonamiento, válido con \underline{k} arbitrario, pueda repetirse con otros \underline{k} , con lo que $F_{\underline{h}}$ deberá estar limitado por la intersección de todos los posibles círculos de radio $r(\underline{h}, \underline{k})$ y centro en $d(\underline{h}, \underline{k})$ (\underline{h} fijo y \underline{k} variable.) Si la estructura es muy sencilla, habrá términos con $F_{\underline{k}} \simeq F_{\underline{0}}$, por lo que $r(\underline{h}, \underline{k})$ será en general muy pequeño. La zona de intersección se reducirá entonces a la zona donde se encuentran los centros

Figura II.

$d(\underline{h}, \underline{k})$, y se podrá poner, con buena aproximación,

$$F_{\underline{h}} \propto \langle d(\underline{h}, \underline{k}) \rangle_k = \langle F_{\underline{h-k}} \cdot F_{\underline{k}} \rangle_k \quad (52)$$

(donde $\langle \rangle_k$ significa promediar vectorialmente sobre los \underline{k} tales que $F_{\underline{h-k}}$ y $F_{\underline{k}}$ son del orden de $F_{\underline{0}}$.)
 Como $F_{\underline{h}} = |F_{\underline{h}}| \exp(i\theta)$, de allí resulta

$$\theta_{\underline{h}} \simeq \langle \theta_{\underline{h-k}} + \theta_{\underline{k}} \rangle_k \quad (53)$$

Esta fórmula, conocida como relación \sum_2 , fue generada independientemente por Sayre⁽¹⁸⁾, y es el germen del desarrollo de los métodos directos para estructuras no centrosimétricas.

En 1955 Cochran⁽³⁾ encaró el estudio de la distribución de probabilidad para $\theta_{\underline{h}}$, dado un par $\theta_{\underline{h-k}}$ y $\theta_{\underline{k}}$, llegando a

$$P_{\underline{k}}(\theta_{\underline{h}}) \simeq \left[2\pi I_0(K) \right]^{-1} \exp(K \cos \psi) \quad (54)$$

donde
$$\psi = \theta_{\underline{h}} - \theta_{\underline{h-k}} - \theta_{\underline{k}} \quad (55)$$

$I_0(K)$: función de Bessel de orden 0.

$$y \quad K = K(\underline{h}, \underline{k}) = 2 \left(\sum_{i=1}^N z_i^3 \right) \left(\sum_{i=1}^N z_i^2 \right)^{-3/2} |E_{\underline{h}} \cdot E_{\underline{k}} \cdot E_{\underline{h-k}}| \quad (56)$$

Los $E_{\underline{h}}$ son los factores de estructura normalizados, definidos por

$$E_{\underline{h}} = F_{\underline{h}} / \left\langle F_{\underline{k}} \right\rangle_{\underline{k}}$$

donde el valor medio se toma sobre todas las reflexiones de $|\underline{a}|$ semejante.

Es evidente que (54) tiene un máximo cuando $\theta_{\underline{h}} = \theta_{\underline{k}} + \theta_{\underline{h-k}}$, o sea $\psi = 0$, y que cuanto más grande sean los $E_{\underline{h}}$ involucrados, tanto más aguda será la curva.

A partir de esta distribución, puede obtenerse la distribución conjunta debida a varios pares $\theta_{\underline{h}}, \theta_{\underline{h-k}}$, por simple producto de probabilidades.

$$P(\theta_{\underline{h}}) \simeq \prod_{\underline{k}} P_{\underline{k}}(\theta_{\underline{h}}) = A \exp \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos \psi \quad (57)$$

donde A es una constante de normalización, y nuevamente la suma sobre \underline{k} involucra sólo los términos con los mayores E .

El máximo de esta nueva $P(\theta_{\underline{h}})$ se obtiene, como es usual, derivando respecto de $\theta_{\underline{h}}$.

$$\frac{d P(\theta_{\underline{h}})}{d \theta_{\underline{h}}} = - A \exp \left[\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos \psi \right] \cdot \sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \text{sen } \psi = 0 \quad (58)$$

De allí resulta

$$\sum_{\underline{k}} E_{\underline{k}} \cdot E_{\underline{h-k}} \text{sen } \psi = 0 \quad (59)$$

Desarrollando el $\text{sen } \psi$

$$\sum_{\underline{k}} \sin \theta_{\underline{k}} \cdot \sum_{\underline{k}} \left| E_{\underline{k}} E_{\underline{h-k}} \right| \cos(\theta_{\underline{k}} + \theta_{\underline{h-k}}) - \cos \theta_{\underline{h}} \cdot \sum_{\underline{k}} \left| E_{\underline{k}} E_{\underline{h-k}} \right| \sin(\theta_{\underline{k}} + \theta_{\underline{h-k}}) = 0$$

y reordenando términos, se llega a la " fórmula de la tangente " :

$$\operatorname{tg} \theta_{\underline{h}} = \frac{\sum_{\underline{k}} \left| E_{\underline{k}} E_{\underline{h-k}} \right| \sin(\theta_{\underline{k}} + \theta_{\underline{h-k}})}{\sum_{\underline{k}} \left| E_{\underline{k}} E_{\underline{h-k}} \right| \cos(\theta_{\underline{k}} + \theta_{\underline{h-k}})} \tag{60}$$

A la luz de estos resultados, (51) pueda ponerse como

$$P(\theta_{\underline{h}}) = [2\pi I_0(\alpha)]^{-1} \exp \alpha (\cos(\theta_{\underline{h}} - \beta))$$

$$\text{con } \alpha^2 = \left(\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos(\theta_{\underline{k}} + \theta_{\underline{h-k}}) \right)^2 + \left(\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin(\theta_{\underline{k}} + \theta_{\underline{h-k}}) \right)^2 \tag{61}$$

$$\text{y } \beta = \operatorname{tg}^{-1} \left[\left(\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \sin(\theta_{\underline{k}} + \theta_{\underline{h-k}}) \right) / \left(\sum_{\underline{k}} K(\underline{h}, \underline{k}) \cos(\theta_{\underline{k}} + \theta_{\underline{h-k}}) \right) \right] \tag{62}$$

La confiabilidad de la fórmula (60) para la determinación de fases vendrá dada por un estudio de la varianza V de $\theta_{\underline{h}}$.

$$V = \left\langle (\theta_{\underline{h}} - \theta_{\underline{h}})^2 \right\rangle = \left\langle \theta_{\underline{h}}^2 \right\rangle - \left\langle \theta_{\underline{h}} \right\rangle^2 \tag{63}$$

El cálculo se realiza desarrollando $P(\theta_{\underline{h}})$ en serie de funciones de Bessel (Apéndice B). El resultado final $V(\alpha)$ está graficado en la figura III. Es de notar que valores de α mayores que 4.5 dan una varianza menor que 1/4 (del orden de 15°^2), por lo que las reflexiones generadas con estas

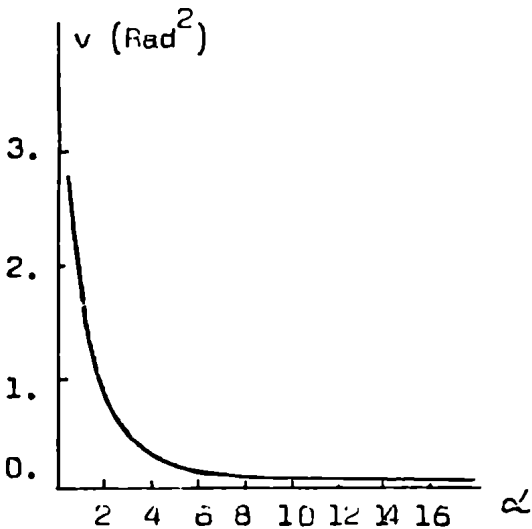


Figura III

características serán relativamente confiables. Esto define en forma natural un criterio de selectividad en la generación de fases. Sin embargo, el valor de α dado por (61) depende de los valores de las fases ya generados por la relación \sum_2 o por la fórmula de la tangente, por lo que el criterio de selectividad se reduciría a un criterio "a posteriori". Para salvar esta dificultad Germain et al. (31) estudiaron el

valor esperado para $\alpha_{\underline{h}}^2$, $\langle \alpha_{\underline{h}}^2 \rangle$, llegando a

$$\langle \alpha_{\underline{h}}^2 \rangle = \sum_{\underline{h}'} K(\underline{h}, \underline{h}')^2 + \sum_{\underline{h}'} \sum_{\underline{h}''} K(\underline{h}, \underline{h}') K(\underline{h}, \underline{h}'') \psi[K(\underline{h}, \underline{h}')] \psi[K(\underline{h}, \underline{h}'')] \quad (64)$$

donde $\psi(K) = I_1(K) / I_0(K)$, I_1 : función de Bessel de orden 1.

Esta expresión sólo depende de los módulos de los E's, por lo que puede usarse como medida "a priori" de la bondad de una relación \sum_2 .

La aplicación de estos resultados a la determinación de fases de un conjunto de E's conocidos es relativamente obvia: con un conjunto inicial de fases asignadas, se generen las de las reflexiones vinculadas con éstas por la relación \sum_2 , $\underline{h} = \underline{k} + (\underline{h}-\underline{k})$, con una medida de la confiabilidad de esa determinación dada "a priori" por la varianza $V(\alpha)$, o más directamente, por α mismo. Incorporando las nuevas reflexiones generadas al conjunto de partida, se reinicia el ciclo, hasta que las fases de todos los factores de estructura disponibles hayan sido generadas.

DEFINICION DE ORIGEN

Si se supone que existe un origen absoluto en la celda, referido al cual los factores de estructura tienen la expresión

$$\left(F_{\underline{h}} \right)_{\underline{0}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp \left(2\pi i (\underline{h} \cdot \underline{r}_j) \right), \quad (65)$$

desplazando aquél en un vector \underline{R} , éstos cambiarán a

$$\left(F_{\underline{h}} \right)_{\underline{R}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp \left(2\pi i (\underline{h} \cdot (\underline{r}_j - \underline{R})) \right) = \left(F_{\underline{h}} \right)_{\underline{0}} \exp i\Delta\theta \quad (66)$$

$$(67)$$

$$\Delta\theta = 2\pi \underline{h} \cdot \underline{R}$$

El efecto neto del cambio de origen es modificar la fase absoluta de los factores de estructura, en un valor $2\pi \underline{h} \cdot \underline{R}$ y dejando sus módulos invariantes. Razonando en forma inversa, asignar fases arbitrarias a un grupo selecto de tales factores de estructura, corresponderá a determinar un cierto origen de referencia, distinto del absoluto, pero igualmente válido para la descripción de la estructura.

Analicemos el caso más simple, grupo espacial P1, donde no existen restricciones de ningún tipo para \underline{R} excepto la obvia de que se halle dentro de la celda unitaria.

Llamemos $\theta_0(\underline{h})$ a las fases referidas a ese supuesto origen absoluto, y sea $\underline{h}_1 = (h_1, k_1, l_1)$ un factor de estructura al que se le asigna la fase arbitraria $\theta(\underline{h}_1)$.

De acuerdo a (67) valdrá

$$2\pi \underline{h}_1 \cdot \underline{R} = \theta(\underline{h}_1) - \theta_0(\underline{h}_1) \quad (68)$$

para algún cierto vector \underline{R} .

Esta restricción sobre \underline{R} no le determina unívocamente, por lo que pueden aún elegirse a voluntad las fases de otros dos factores de estructura,

$\theta(\underline{h}_2)$ y $\theta(\underline{h}_3)$, con lo que

$$\begin{aligned} h_1^R x + k_1^R y + l_1^R z & \doteq \psi_1 \\ h_2^R x + k_2^R y + l_2^R z & \doteq \psi_2 \\ h_3^R x + k_3^R y + l_3^R z & \doteq \psi_3 \end{aligned} \quad (69)$$

$$\psi_i = \left[\theta(\underline{h}_i) - \theta_0(\underline{h}_i) \right] / 2\pi.$$

Como los términos de la derecha son fases, medidas en ciclos ($0 \leq \psi < 1$), las igualdades deben ser entendidas como congruencia, módulo 1 razón por la cual se ha introducido el símbolo \doteq .

Si los índices de las reflexiones elegidas son tales que la matriz resulte no singular, el sistema tendrá solución cualesquiera sean los valores $\theta(\underline{h})$ tomados (ya que no existe restricción alguna sobre \underline{R}).

Resumiendo: para este grupo, la elección de las fases de tres reflexiones generales podrá hacerse arbitrariamente, y su efecto será solamente determinar el origen desde el cual se describirá la estructura.

Para los grupos espaciales con otros elementos de simetría, existen limitaciones para la elección de los posibles orígenes, precisamente impuestas por esos elementos de simetría.

Aquí analizaremos en detalle sólo dos grupos (aquellos con los que trataremos en el presente trabajo). El tratamiento general de este problema fue desarrollado por Karle y Hauptman⁽¹¹⁾.

1) Grupo $P2_1$:

$$\begin{aligned} \text{Restricciones para la elección de origen}^{(26)} \quad & x : 0, \frac{1}{2} \\ & y : \text{sin restricciones.} \\ & z : 0, \frac{1}{2} \quad (70) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Posiciones equivalentes con esos orígenes:} \quad & (x, y, z) \\ & (\bar{x}, \frac{1}{2}-y, \bar{z}) \quad (71) \end{aligned}$$

Descrito desde un origen permitido, el factor de estructura tiene la forma

$$\begin{aligned} F\left(\frac{\underline{h}}{N/2}\right) &= \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) = \\ &= \sum_{j=1}^N f_j \left(\exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) + \exp(2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}'_j) \right) \quad (72) \end{aligned}$$

donde se han separado los sumandos correspondientes a posiciones equivalentes (\underline{r}'_j es la posición equivalente, por simetría, de \underline{r}_j). Desarrollando, extrayendo factores comunes y agrupando, queda

$$F(\underline{h}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos(2\pi \cdot (hx + Lz + \frac{k}{4})) \cdot \exp(2\pi i (ky - \frac{k}{4})) \quad (73)$$

Analizando esta expresión se ve que las reflexiones con

$h = L = 0, \quad k = 2n+1$, tienen factor de estructura sistemáticamente nulo. Estas son las extinciones sistemáticas del grupo espacial.

Además, las reflexiones con $k = 0$ tendrán factores de estructura reales, con fase 0 ó π . A éstas las llamaremos reflexiones con fases especiales, o simplemente reflexiones especiales, del grupo espacial. Una característica útil de estas reflexiones es que las fases ψ_i definidas en (69), necesariamente valen 0 ó $\frac{1}{2}$, por ser $(1/2\pi)$ de la diferencia entre dos fases restringidas a valores 0 ó π .

En lo que sigue, nos encontraremos a menudo con parámetros limitados a valores 0 ó $\frac{1}{2}$, por lo que convendrá identificarlos de alguna manera. Lo haremos con un asterisco como supraíndice; según esto, los ψ_i correspondientes a reflexiones especiales, se escribirán como ψ_i^* . (74)

Planteemos ahora el sistema de ecuaciones (69) para este caso.

$$h_1 x^* + k_1 y + L_1 z^* = \psi_1 \quad (73a)$$

$$h_2 x^* + k_2 y + L_2 z^* = \psi_2 \quad (73b)$$

$$h_3 x^* + k_3 y + L_3 z^* = \psi_3 \quad (73c)$$

Las condiciones a imponer sobre los índices h_i para que el sistema sea resoluble son más restrictivos que en el caso del grupo P1.

Para verlo basta sumar las tres ecuaciones (75).

$$(h_1 + h_2 + h_3) \cdot x^* + (k_1 + k_2 + k_3) \cdot y + (L_1 + L_2 + L_3) \cdot z^* = (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3)$$

Si los paréntesis que multiplican a x^* y z^* son pares, estos términos son idénticamente congruentes con cero. Lo mismo ocurre con el término en y si el paréntesis respectivo es nulo, por lo que sólo en el caso que la suma de paridades sea distinta de $(p0p)$, el sistema es no singular.

Tampoco podrá elegirse una reflexión del tipo (pOp) para asignarle que fase arbitraria, ya para ellas

$$\underline{h} \cdot \underline{R} = (2\pi)^{-1} \Delta \theta = 0 \quad (76)$$

Esto implica que estas fases son invariantes ante translaciones de origen y, por lo tanto, no le son asignables valores arbitrarios $\theta(\underline{h}_1)$.

Analizaremos ahora que valores pueden asignarse a las fases $\theta(\underline{h}_1)$.

El hecho de que exista una variable sobre la que no hay restricciones, (la coordenada y), asegura que se puede elegir el valor de una fase general ($k \neq 0$) $\theta(\underline{h}_1)$, pues esto corresponde simplemente a fijar un valor de y entre los infinitos posibles en la celda. Con esto, el valor de φ_1 también será arbitrario, aunque en el rango $0 \leq \varphi_1 < 1$.

Las dos ecuaciones restantes (correspondientes a la 2º y 3º reflexiones a asignar) quedan de la forma

$$h_2 x^* + L_2 z^* = \varphi_2 - k_2 y \quad (77a)$$

$$h_3 x^* + L_3 z^* = \varphi_3 - k_3 y \quad (77b)$$

Siendo los 'h' y 'L' enteros, y x^* y z^* restringidos, los términos de la izquierda son congruentes con 0 ó $\frac{1}{2}$. Para que el sistema sea resoluble, deberán también serlo los términos de la derecha.

Esto último no es trivial con fases generales, pues $\theta_0(\underline{h}_1)$ es desconocido a priori. Solamente por azar podrá elegirse $\theta(\underline{h}_1)$ adecuadamente, de modo de satisfacer aquella condición.

Sin embargo, la situación se simplifica si se toman, para las ecuaciones (77) reflexiones con fases especiales (del tipo (HOL)).

En efecto, en este caso $k_1 \equiv 0$, y los φ_1 valen 0 ó $\frac{1}{2}$, independientemente de la elección arbitraria (dentro de los dos valores posibles) que se haga para $\theta(\underline{h}_1)$. En este caso, (77a) y (77b) se reducen a

$$h_2 x^* + L_2 z^* = \varphi_2^* \quad (78a)$$

$$h_3 x^* + L_3 z^* = \varphi_3^* \quad (78b)$$

Ahora sí, cualesquiera sean los $(h,0,L)$ elegidos (que verifiquen la condición de compatibilidad : h y L no simultáneamente pares), existirán valores de x^* y z^* que resuelvan el sistema, o lo que es equivalente, se tendrá el origen de la celda unívocamente definido.

2) Grupo $Pna2_1$:

Restricciones para la elección de origen	$x : 0, \frac{1}{2}$	(79)
	$y : 0, \frac{1}{2}$	
	$z : \text{sin restricción}$	
Posiciones equivalentes, con esos orígenes	(x, y, z)	(80)
	$(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z)$	
	$(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z)$	
	$(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z)$	

Descrito desde un origen permitido, y por un manipuleo semejante al del caso anterior, el factor de estructura tiene la forma

$$F(\underline{h}) = 4 \cdot \sum_{j=1}^{N/4} f_j \exp\left(2\pi i \left(1z + \frac{L}{4}\right)\right) \cdot \cos\left(hx - \frac{h+k+L}{4}\right) \cdot \cos\left(ky - \frac{h+k}{4}\right) \quad (81)$$

Analizando la expresión de $F(\underline{h})$ dada en (81), se ve que es nula con

$$\begin{aligned} h = 0 ; k + L = 2n+1. \\ k = 0 ; h = 2n+1. \\ h = k = 0 ; L = 2n+1. \\ h = L = 0 ; k = 2n+1. \\ k = L = 0 ; h = 2n+1. \end{aligned} \quad (82)$$

lo que define las extinsiones sistemáticas.

Además, cuando $L = 0$, los factores de estructura resultan reales, con fases 0 ó π . Estas son las reflexiones con fases especiales del grupo.

Una simple inspección de las restricciones impuestas a los posibles

orígenes en el grupo $Pna2_1$, muestra que son totalmente equivalentes a las del $P2_1$, con el simple cambio de y por z .

Por lo tanto valdrán, con la salvedad mencionada, las mismas conclusiones, a saber:

- Las reflexiones que definen el origen deben tener suma de paridades distintas de $(pp0)$.
- Ninguna de ellas puede ser del tipo $(pp0)$.
- Se podrá fijar arbitrariamente el valor de una fase general $(L \neq 0)$, con lo que se fijará la coordenada z del origen. Las dos restantes deberán ser reflexiones con fases especiales $(L = 0)$ a las que se les dará valores 0 ó π .

En los grupos espaciales no-centrosimétricos queda aún un grado extra de libertad. Corresponde al hecho que, descripta la estructura desde dos sistemas de referencia no superponibles, (como podrían serlo una terna derecha y una izquierda), los factores de estructura resultan, en principio, iguales aunque con fases opuestas. Esto se desprende de la ecuación (65), cambiando

$$r_j \quad \text{por} \quad -r_j$$

Resulta entonces evidente que, al reconstruir la estructura a partir de los $\left| F_h \right|$, habrá dos soluciones igualmente válidas del problema: las imágenes especulares descriptas por ambas ternas. Para inclinarse por una u otra bastará restringir el rango de valores que se permita tomar a una fase dada. Al limitar dicho rango de variación al intervalo $0 \leq \theta \leq \pi$, por ejemplo, se estará forzando uno de los sistemas de referencia, aunque sin saber a priori cual.

Esto último no tiene mayor importancia cuando el grupo espacial contiene elementos de simetría que permitan la coexistencia de formas enantiomórfas de una misma molécula, pues en este caso cristaliza el racemato, y no tiene sentido hablar de estructura absoluta, ya que estarán presentes ambas. Este es el caso de la gran mayoría de las moléculas orgánicas que en solución carecen de actividad óptica (Papaverina).

En cambio, las especies formadas por uno solo de los enantiómeros (reconocibles por su actividad óptica) deberán cristalizar en grupos espaciales que imposibiliten la presencia del racemato. Estos son aquellos grupos sin planos de simetría, como el $P1$, $P2_1$, $P2_12_12_1$. (Quebrachemina)

En este caso, la restricción arbitraria en el rango de una fase a un par de cuadrantes, puede llevar a obtener la estructura descrita desde una terna inversa, o lo que es equivalente, a la enantiomorfa de la verdadera.

Con datos de intensidades completos, de muy alta precisión, y preferentemente con un átomo pesado en la estructura, puede establecerse en la etapa de refinamiento del modelo, si se ha obtenido el enantiomorfo correcto, o su imagen especular. Las condiciones necesarias, sin embargo, son raramente alcanzables con métodos fotográficos.

Diagrama de convergencia y factores de mérito.

Se han visto ya las limitaciones sobre los índices y las fases de las reflexiones que definen el origen, y el sistema de referencia. Sin embargo, entre las muchas que verifican las condiciones impuestas, hay ciertos conjuntos de reflexiones iniciales que por aplicación de la fórmula de la tangente llevan a la resolución de la estructura, mientras que otros generan soluciones espúreas. La razón de esto último debe buscarse en las primeras etapas del proceso de generación. Allí, la fórmula de la tangente es menos poderosa, y una relación \sum_2 débil, que genere una fase incorrecta, puede propagarse rápidamente, falseando todos los resultados. Resulta entonces de suma importancia que las primeras vinculaciones entre fases sean de la máxima confiabilidad. Ya hemos visto que una medida a priori de esta confiabilidad la daba el parámetro α , definido a través de las funciones de Bessel $I_0(K)$ e $I_1(K)$. Utilizando este concepto, Germain, Main y Woolfson⁽³¹⁾, desarrollaron una sistemática para la obtención de las reflexiones más confiables para el conjunto inicial. El procedimiento es conceptualmente sencillo: dado el conjunto de reflexiones de mayor E, que serán las conectadas por los tripletes de mayor $K(h, h')$, se supone a cada una generada por todas las que con ella verifican la relación \sum_2 , y a partir de esto se calcula el $\langle \alpha_{\underline{h}}^2 \rangle$ asociado, por medio de (64).

El mínimo de estos valores señala la reflexión más débilmente conectada, por lo que es retirada del conjunto. Con las restantes se repite el proceso.

Obviamente, éste converge hacia las reflexiones de mejor interacción mutua.

Sin embargo, el proceso de selección debe hacerse cautelosamente, considerando, antes de eliminar una reflexión, si las restantes son adecuadas para definir origen y sistema de referencia. Caso contrario, se elimina la inmediatamente siguiente, y se conserva aquella para tener el origen correctamente definido. Este algoritmo ha sido sistematizado en un programa en FORTRAN IV, CONVERGE, gentilmente cedido por los autores del método. (31)

La experiencia indica que 3 reflexiones (las que arbitrariamente pueden elegirse para fijar origen) es un número exiguo para el conjunto inicial, y con ellas el método de la tangente rara vez converge a la solución correcta. Es necesario entonces incrementar el número de fases de partida.

Una forma es recurrir a ciertas reflexiones especiales, a las que relaciones del tipo de las de Harker y Kasper⁽⁸⁾ pueden asignar fases con una probabilidad muy alta. Sin embargo, la existencia de tales fases no es usual, y depende de la particular distribución de factores de estructura.

La segunda fuente, y más corriente en la implementación del método, consiste en tomar del diagrama de convergencia, las dos o tres reflexiones inmediatamente siguientes a las que definen origen, y asignarles fases que cubran razonablemente todas las posibilidades. Cada valor asignado define un nuevo conjunto de partida que, a través del algoritmo de la tangente generará una estructura (real o espúrea). El problema radica en saber, con un mínimo de esfuerzo computacional, cual de éstas es la correcta. Para dar criterios de plausibilidad en este sentido, se han desarrollado varios factores de mérito, que, en mayor o menor grado, facilitan la tarea.

Del análisis precedente se desprende que un factor de mérito utilizable sería $Z = \sum_{\underline{h}} \alpha_{\underline{h}}$. Obviamente, un valor alto de Z implicaría fases mejor determinadas que para otro Z menor. Para darle a este coeficiente un sentido absoluto, se lo suele referir al valor que darían a Z los $\langle \alpha_{\underline{h}}^2 \rangle$ esperados, y los $\langle \alpha_{\underline{h}}^2 \rangle$ correspondientes a fases elegidas al azar, por medio de la relación

$$ABSFORM = \frac{Z - Z_{\text{azar}}}{Z_{\text{esp}} - Z_{\text{azar}}} \quad (83)$$

Se ve de aquí que para fases mal conectadas (poca consistencia interna) $Z \approx Z_{\text{azar}}$ y por lo tanto $ABSFORM \approx 0$. Para fases con Z cercano al

teórico, en cambio, $ABSFCM \approx 1$.

Los rangos de aplicabilidad de estos factores son aún una cosa espinosa, pero en general hay consenso en aceptar como muy poco probable que estructuras correctas den factores menores que 0.8, por ejemplo. En este sentido permitiría desechar los peores conjuntos de fases, reduciendo el número final a analizar.

El segundo factor de mérito, descrito por primera vez por Cochran y Douglas⁽⁴⁾, se define como

$$\Psi_0 = \sum_{\underline{h}} \left(\sum_{\underline{h}'} E_{\underline{h}'} E_{\underline{h}-\underline{h}'} \right) \quad (84)$$

Los términos de la sumatoria interna (\underline{h}' y $\underline{h}-\underline{h}'$) son aquellos con fases conocidas, y los externos (\underline{h}) son aquellos con factores de estructura normalizados cercano a cero.

Si la relación \sum_2 es correcta, cada suma interior deberá representar el valor $E_{\underline{h}}$ (del orden de cero), por lo que la suma exterior deberá ser un valor pequeño.

El tercer factor de mérito, R , es un residuo cristalográfico, o factor de discrepancia para la ecuación

$$E_{\underline{h}} = C \left\langle E_{\underline{h}'} E_{\underline{h}-\underline{h}'} \right\rangle_{\underline{h}'} \quad (85)$$

donde C es un factor de escala definido por

$$C = \frac{\sum_{\underline{h}} |E_{\underline{h}}|}{\sum_{\underline{h}} \left| \left\langle E_{\underline{h}'} E_{\underline{h}-\underline{h}'} \right\rangle \right|} \quad (86)$$

Obviamente, R debe ser mínimo para el conjunto correcto de fases.

La experiencia indica que los factores de mérito deben usarse en el sentido de descalificar los conjuntos de fases menos favorables. Sin embargo, y a falta de un criterio mejor, se los suele utilizar para establecer un orden de méritos entre los restantes. Se comienza entonces el análisis sistemático de éstos con el estudio de los mapas de densidad electrónica de los mejor calificados, y se va bajando en el orden de méritos hasta hallar un modelo plausible para la estructura.

Esta última etapa es eminentemente de ensayo y error, y obviamente representa el punto flojo del método, donde la experiencia personal previa en el

estudio de los distintos grupos espaciales es importante.

PARTE EXPERIMENTAL

Buscando moléculas que se adaptaran al plan de trabajos previsto, (estructuras no-centrosimétricas, preferentemente sin átomo pesado), se encaró el análisis cristalográfico de una serie de alcaloides. El resultado de estos estudios previos se resume a continuación.

Narceína ($C_{23}H_{27}NO_8 \cdot 3H_2O$)

Base libre triclinica. Por re cristalización de solución acuosa se obtuvieron ramilletes de cristales muy finos, en forma de agujas, desarrollados a partir de un núcleo central. Fue imposible hacer crecer cristales de tamaño adecuado para difracción, por lo que se encaró la obtención de derivados. De ellos, solo el clor-hidrato cristalizó razonablemente, de una solución de ClH(aq) dando prismas amarillos, bien desarrollados, pertenecientes al sistema triclinico.

Como se pretendían grupos espaciales con elementos de simetría translacionales, se prefirió, de momento, dejarlos de lado.

Narcotina ($C_{22}H_{23}NO_7$)

A pesar de dar buenos cristales por re cristalización de solución acuosa, los datos cristalográficos previos indicaron la presencia de dos moléculas en la unidad asimétrica. Desde el punto de vista estructural, esto corresponde a la resolución de una molécula doblemente compleja (60 átomos distintos de hidrógeno) en el límite de las posibilidades actuales de los métodos directos.

Frangulanina ($C_{28}H_{44}N_4O_4$) y Armepavina ($C_{19}H_{23}NO_3$)

Sólo se pudieron obtener cristales de sus derivados iodados, en la forma de iodo-metilatos.

Papaverina ($C_{20}H_{21}NO_4$)

Se obtuvieron excelentes cristales por re cristalización en agua, con una molécula por unidad asimétrica. Se encontraron discrepancias con la asignación previa de grupo espacial informada en la literatura.

Quebrachamina (C₁₉ H₂₆ N₂)

A partir de una solución saturada, con metanol como solvente, se tuvieron cristales razonables. Medidas de densidad indicaron la presencia de una sola molécula independiente,

A la luz de estos resultados, se decidió encarar el estudio estructural por difracción de rayos x, de estos dos últimos compuestos.

Obtención de cristales y datos cristalográficos previos.Papaverina

Peso Molecular: 339.38

Composición: C 70.78 %

H 6.24 %

N 4.13 %

O 18.85 %

Punto de fusión: 147°C

Se la encuentra naturalmente en el opio, de cuyas aguas madres fue aislada en 1848. La síntesis, debida a Pictet et al.⁽³⁸⁾ data de 1909, y

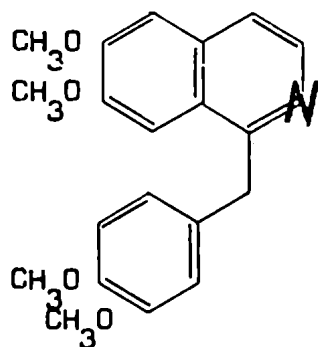


Figura IV. Papaverina.

la estructura química, obtenida por métodos de degradación oxidativa, por la escuela de Goldschmidt⁽³³⁾ se muestra en la figura IV. Para este trabajo se utilizó la droga de que se dispone comercialmente, y previa purificación por recristalización rápida, se encaró la obtención de cristales aptos para un estudio por difracción.

Se usó como solvente agua, y por evaporación lenta de una solución saturada se consiguieron cristales grandes, incoloros, con forma de aguja .

La gran mayoría presentaba imperfecciones más o menos serias, en especial cavidades con oclusiones de aguas madres, por lo que fue necesario hacer una selección bajo microscopio. Se separaron aquellos que presentaban nítidas direcciones de extinción al ser vistos con luz polarizada. De estos últimos, los más pequeños se utilizaron para medir la densidad del compuesto, por el método de flotación, en una solución de CO_3K_2 .

Se tuvo especial cuidado en centrifugar la muestra por un lapso prudencial, de modo de poder asegurar que la densidad del compuesto coincidiera con la de la solución con la que se lo contrastaba.

Las mediciones se efectuaron en un picnómetro de 10 ml, calibrado al efecto con tres líquidos diferentes (pureza P.A.), resultando

$$D_m = 1.30(1) \text{ g/cm}^3, \quad T = 23^\circ\text{C}$$

La dispersión de las distintas medidas efectuadas fue menor que 0.005 g/cm^3 .

Este valor de la densidad compara satisfactoriamente con el valor calculado teóricamente, a partir de los datos de celda y peso molecular.

$$D_x = 1.299 \text{ g/cm}^3$$

Tan buen acuerdo sugería la ausencia de moléculas de solvente de cristalización, lo que fue confirmado por los resultados finales.

Los datos preliminares de celda y grupo espacial se obtuvieron con una cámara Weissenberg integradora, marca Nonius, y una cámara de Precesión, también Nonius. Con la primera se tomaron diagramas de oscilación y secciones de Weissenberg a lo largo del eje de la aguja (eje c según nuestra posterior asignación).

La simetría de las intensidades difractadas correspondía al sistema ortorrómbico, y las extinciones sistemáticas observadas

$$\text{Nivel 0} \quad (0k0) : k = 2n+1 ; (h00) : h = 2n+1$$

$$\text{Nivel 1} \quad (0k1) : k = 2n ; (h01) : h = 2n+1$$

$$\text{Nivel 2} \quad (0k2) : k = 2n+1 ; (h02) : h = 2n+1$$

pueden resumirse como

$$(OKL) : k + L = 2n+1$$

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

Estas ausencias, si bien no definen unívocamente un grupo espacial, limita las posibilidades a 2 de los 59 grupos ortorrómbicos posibles:

- 1) $Pna2_1$ (Nº 33), no-centrosimétrico, de 4 posiciones equivalentes por celda.
- 2) $Pnma$ (Nº 62), centrosimétrico, de 8 posiciones por celda.

La medición de densidades ya había confirmado la presencia de 4 moléculas en la celda unidad, por lo que el grupo centrosimétrico resultaba posible solamente si la molécula ocupaba posiciones especiales, que redujeran la multiplicidad de 8 a 4.

Sólo había dos formas en que esto pudiera ocurrir:

- a) Que la molécula tuviera un centro de simetría que coincidiera con uno del grupo espacial (Imposible, si la información estructural obtenida hasta ese momento por métodos degradativos fuera correcta)
- b) Que la molécula fuese totalmente plana, y contenida en uno de los planos de simetría del grupo espacial. Si bien no existía ningún impedimento a priori, pues los anillos de que está compuesta la molécula debían ser planos, la hipótesis resultaba improbable, fundamentalmente por razones de empaquetamiento.

Por todo ello se tomó como grupo espacial más probable el $Pna2_1$. Esta hipótesis fue posteriormente confirmada por la distribución estadística de los factores de estructura normalizados, y en última instancia, por la resolución de la estructura.

La medición de datos de celda se hizo sobre diagramas de Precesión, tomados con el mismo cristal que después se utilizaría para la recolección de datos de intensidades. La radiación usada fue $Cu (K \alpha)$, ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), filtrada con Ni.

De la sección hOL, los parámetros recíprocos obtenidos fueron

$$a^* = 0.03410 \text{ \AA}^{-1}$$

$$c^* = 0.15910 \text{ \AA}^{-1}$$

De la sección OkL, resultó

$$b^* = 0.10581 \text{ \AA}^{-1}$$

$$c^* = 0.15930 \text{ \AA}^{-1}$$

con una dispersión promedio de 1 en 1000.

Estos datos permitieron calcular la celda definitiva como

$$a = 29.50(3) \text{ \AA}$$

$$b = 9.36(2) \text{ \AA}$$

$$c = 6.28(1) \text{ \AA}$$

$$V = 1735.7(6) \text{ \AA}^3$$

$$D_m = 1.30(1) \text{ g/cm}^3$$

$$D_x = 1.299 \text{ g/cm}^3$$

Cabe destacar que el estudio cristalográfico preliminar había sido anteriormente realizado por van Hulle et al.⁽³⁴⁾ Sin embargo, el grupo espacial que asignaron ($P2_12_12_1$) es incompatible con las extinciones sistemáticas halladas en este trabajo.

En todos los casos, los parámetros de celda informados discrepan con los aquí presentados en más de 5 desviaciones standard.

Quebrachamina

Peso Molecular: 282.41
 Composición: C 80.80 %
 H 9.28 %
 N 9.92 %
 Punto de fusión: 145-147°C

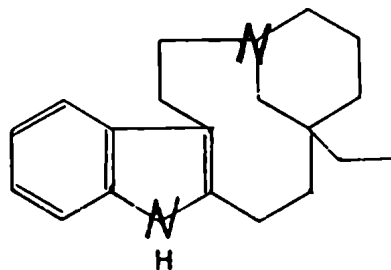


Figura V. Quebrachamina.

Se la encuentra naturalmente en el quebracho blanco (Aspidosperma) y de allí fue aislada por Hesse en 1882⁽³⁶⁾. La estructura química (Figura V) hallada por métodos degradativos por Witkop⁽³⁷⁾ data de 1957, y la síntesis de la forma dl (ópticamente no activa), fue hecha por Stork y Dolfini, en 1953.⁽³⁸⁾

El material utilizado en este trabajo fue extraído de la corteza de *Aspidosperma*, y cedido gentilmente por el Dr E. Ruveda.

Se obtuvieron cristales apropiados por evaporación lenta de una solución saturada con metanol como solvente. El análisis óptico no mostró anomalías en las agujas incoloras así formadas.

Las medidas de densidad se realizaron por el método ya descrito, resultando

$$D_m = 1.114(5) \text{ g/cm}^3, \quad T = 21^\circ\text{C}$$

El valor calculado, suponiendo dos moléculas en la celda unitaria,

$$D_x = 1.108 \text{ g/cm}^3$$

está en excelente acuerdo con aquél.

Los diagramas previos de difracción mostraron una simetría monoclinica, con eje único a lo largo de la dirección de la aguja.

La actividad óptica del compuesto en solución, exigía un grupo espacial que permitiera la existencia de sólo uno de los dos enantiómeros posibles. Esto, unido a que las únicas extinciones sistemáticas registradas fueron las reflexiones del tipo

$$(0k0) : \quad k = 2n+1,$$

permitió asignar con toda seguridad el grupo espacial como $P2_1$, no-centrosimétrico, de dos posiciones equivalentes en la celda.

Los parámetros de red se obtuvieron de diagramas de Precesión, tomados con radiación de Mo ($K \alpha$), ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), filtrada con Zr.

Los ejes recíprocos obtenidos fueron

Sección	0kL	*	=	0.1410	\AA^{-1}
		b			
		*	=	0.1210	\AA^{-1}
		c			

Sección	hk0	*	=	0.1410	\AA^{-1}
		b			
		*	=	0.0665	\AA^{-1}
		a			

La dispersión estimada fue de 1 en 1000.

El ángulo β se midió como diferencia de las lecturas del dial de la cámara de Precisión, correspondientes al centrado de las secciones OKL y HKO. Resultó

$$\beta^* = 74.25(10)^\circ$$

Con estos parámetros, los valores directos correspondientes resultaron

$$\begin{aligned} a &= 15.01(2) \text{ \AA} \\ b &= 7.10(1) \text{ \AA} \\ c &= 8.25(1) \text{ \AA} \\ \beta &= 105.75(10)^\circ \\ V &= 846.2(4) \text{ \AA}^3 \\ D_m &= 1.114(5) \text{ g/cm}^3 \\ D_x &= 1.108 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Obtención y medida de los diagramas de intensidades

Los diagramas de intensidades se obtuvieron en todos los casos, en cámaras de Weissenberg, con los métodos de equi-inclinación y técnica de película múltiple⁽³⁹⁾.

La película utilizada fue la Strukturix D10, de Agfa-Gevaert, cuyo bajo coeficiente de absorción para la radiación usada (Cu K α), hizo necesario, en algunos casos, la utilización de hasta 8 placas simultáneamente (Papaverina, niveles 0 , 1 y 2). En esas condiciones se pudo registrar todo el rango de intensidades (con una relación de 1000 a 1 entre la más intensa y la más débil) sin inconvenientes.

Para correlacionar los datos tomados en distintos niveles de Weissenberg se tomaron, con los mismos cristales utilizados previamente, y en cámara de Precisión, niveles cruzados integrados , con radiación de Mo K α . No pudiéndose utilizar aquí la técnica de película múltiple, por un problema de focalización de la cámara, se tomaron, para cada nivel, diagramas con exposiciones progresivas (con una relación entre tiempos de 4 : 1 entre placas consecutivas, para

permitir una cómoda correlación entre películas, al medir con densitómetro).

En los casos donde se usó película múltiple, las placas de cada nivel se revelaron simultáneamente, en cubetas verticales diseñadas y construídas al efecto.

Se respetaron escrupulosamente las condiciones de trabajo propuestas por el fabricante de las drogas empleadas:

Revelado	5 minutos	(Revelador D.19b , de Kodak)
Fijado	15 minutos	(Fijador F.5 , de Kodak)
Lavado final	60 minutos	
T :	20 ± 0.5 °C.	

Con esto se aseguró que la zona lineal de la curva de respuesta de la película se hallara, en todos los casos, entre los valores previstos de ennegrecimiento de la placa.

Los detalles particulares de la recolección de datos de cada compuesto se dan a continuación.

Papaverina

Los puntos netos, bien definidos de los diagramas previos, sugirieron la posibilidad de hacer medidas de intensidades en placas no integradas, por comparación visual directa con una escala calibrada . Para ello se tomaron 7 niveles perpendiculares al eje c (HK0 hasta HK6), no integrados, con un régimen de trabajo en el tubo de rayos x de 35 Kv, 20 mA, constante a lo largo de la experiencia.

La exposición de los primeros 5 niveles (HK0 hasta HK4) fue de 96 horas cada uno, reduciéndose después en los dos restantes a 66 y 45 horas, respectivamente, para explorar la red recíproca hasta valores de $\sin \theta / \lambda$, comparables entre niveles.

La medición de intonsidades se realizó, como estaba previsto, por comparación visual con una escala calibrada de 15 puntos preparada al efecto, con el mismo cristal utilizado en la toma de datos.

Para construirla se utilizó película AA, de Kodak, de muy bajo fondo, y la progresión aritmética de intensidades se logró controlando cronométricamente las exposiciones en la relación natural 1 : 2 : 3 : ... : 15.

El criterio seguido para la recolección de datos fue el de medir en cada placa todos los puntos de intensidad comparable a los de la escala, aprovechando la consiguiente superposición entre placas consecutivas para optimizar el cálculo del factor entre placas.

Este cálculo, así como la posterior conversión de los datos a placa única, se realizó con un programa en FORTRAN IV, PROVI2, preparado para ese fin. (Apéndice C)

Se midieron en total 1319 reflexiones independientes de intensidad no nula (70 % del total de puntos accesibles con radiación de Cu K_{α}), que a su vez generaron por simetría un total de 4610.

Quebrachemina

Aquí, el aspecto de las reflexiones no integradas, era mucho más difuso que en el caso de Papaverina, debido quizá a un mayor efecto mosaico en el cristal. Por ello se prefirió tomar diagramas integrados, en las dos dimensiones permitidas por la cámara. Se registraron en total 6 niveles, normales al eje b , con exposiciones de 120 horas cada uno, a un régimen de trabajo similar al del caso anterior.

La medición de intensidades se realizó con un microdensitómetro manual, del tipo del descrito por Smit y Wibenga⁽⁴⁰⁾, con una lectura del máximo y dos del fondo, para cada punto.

A partir de esas lecturas de transmisión, la intensidad se obtuvo por la relación

$$I \propto \log \frac{\text{Transmisión del fondo}}{\text{Transmisión del punto}} \quad (87)$$

Para esta época se tuvo acceso a una calculadora de escritorio Hewlett-Packard, modelo 9100, programable, por lo que los cálculos implícitos en la fórmula (87), así como los programados en PROVI2, se efectuaron manualmente.

Se midieron en total 1244 reflexiones independientes (aproximadamente el 65 % del total accesible con Cu K α), de las cuales 128 se consideraron no observadas, y se les asignó factor de estructura nulo.

A los datos así obtenidos, se les efectuaron las correcciones geométricas usuales, por los efectos de polarización de la radiación dispersada (factor de polarización) , y por la reducción a tiempo unitario de los distintos tiempos en que los nodos de la red recíproca permanecen en posición de reflexión (factor de Lorentz). Ambas correcciones se realizaron con programas standard con que se contaba en el laboratorio.

Para Papaverina, además, se consideró de interés ensayar una corrección por absorción de la muestra. Esta corrección, que da cuenta de la atenuación de los haces directo y difractados al atravesar el cristal, depende críticamente de la geometría del mismo, por lo que hubo que determinar ésta bajo microscopio. Las medidas se hicieron con un ocular calibrado, y para la determinación de ángulos se utilizó un goniómetro de dos limbos. El modelo final

se muestra en la figura VI.

El coeficiente de absorción lineal se calculó como

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \left[\frac{\mu}{\rho} \right]_i \cdot n_i \quad (88)$$

donde n_i es la fracción molar del elemento i ésimo, y $\left[\frac{\mu}{\rho} \right]_i$ es su coeficiente de absorción lineal para la radiación usada.

Con esto, $\left[\frac{\mu}{\rho} \right] = 5.72 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Con $D_m = 1.30 \text{ g/cm}^3$, resultó $\mu = 7.43 \text{ cm}^{-1}$

Para poder efectuar la corrección se debió

adaptar un programa existente (GNABS : General Absorption Program) a las condiciones de este trabajo (equi-inclinación). Para ello se modificó el programa principal, y se agregó una subrutina (SETHA : Apéndice E). Ambas partes fueron exhaustivamente probadas antes de su utilización.

Corregidos por este efecto los datos de intensidades, las diferencias mostraron ser, en todos los casos, inferiores al 8 % .

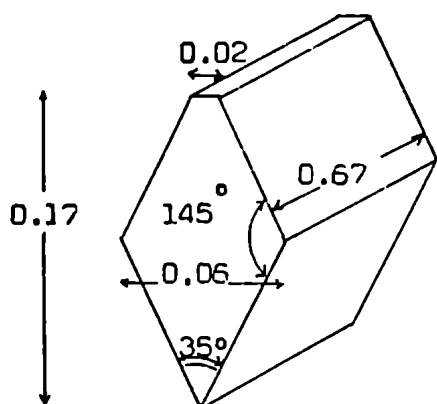


Figura VI. Cristal de Papaverina
(medidas en mm.)

Un análisis del esfuerzo invertido y la mejora en los resultados obtenidos en Papaverina, indujeron a desestimar esta corrección para Guebrachamina, donde las correcciones hubieran sido, se estimó, aún menores ($\left[\frac{\mu}{\rho}\right] = 4.42 \text{ cm}^2/\text{g}$; $\mu = 5.01 \text{ cm}^{-1}$).

Una vez corregidos los datos de intensidades, se llevaron los distintos niveles a escala única, comparando reflexiones equivalentes medidas en niveles cruzados y haciendo un ajuste por cuadrados mínimos de las diferencias (Hamilton, Rolletty Sparks (41)).

Esto permitió hacer una estimación de los errores con que se determinaron las intensidades. Para ambos compuestos, la desviación media fue del orden del 10 %, con lo que se tiene, para los factores de estructuras derivados de aquéllas, una incerteza promedio del 5 %.

Por último, y utilizando el método de Wilson (42), se calculó el factor de temperatura promedio de cada estructura, así como el factor que llevara los datos a escala absoluta.

Para ello se hizo un ajuste por cuadrados mínimos de la relación:

$$E = \log \frac{\left\langle \sum_m^R \alpha \sum_n^N n f^2(s) \right\rangle_q}{\left\langle \sum_m^R |F_0|^2 \right\rangle_q} = A_0 + A_1 \left\langle \sin^2 \theta \right\rangle_q \quad (89)$$

El promedio se toma sobre volúmenes iguales en la red recíproca.

R : N° de reflexiones en cada tramo.

m : multiplicidad de cada reflexión.

α : factor que da cuenta de las ausencias sistemáticas.

n : N° de átomos de una dada especie atómica (caracterizada por $f(s)$)

N : N° de distintas especies atómicas.

En esas condiciones, el factor de vibración térmica promedio viene dado por $B = \frac{A_1 \cdot \lambda^2}{2}$, y el factor de escala, como $K = \exp(A_0 / 2)$

Los resultados obtenidos, así como los valores hallados para B y K se encuentran en las Figuras VII y VIII.

Figure VII. PAPAVERINA : Gráfico de Wilson

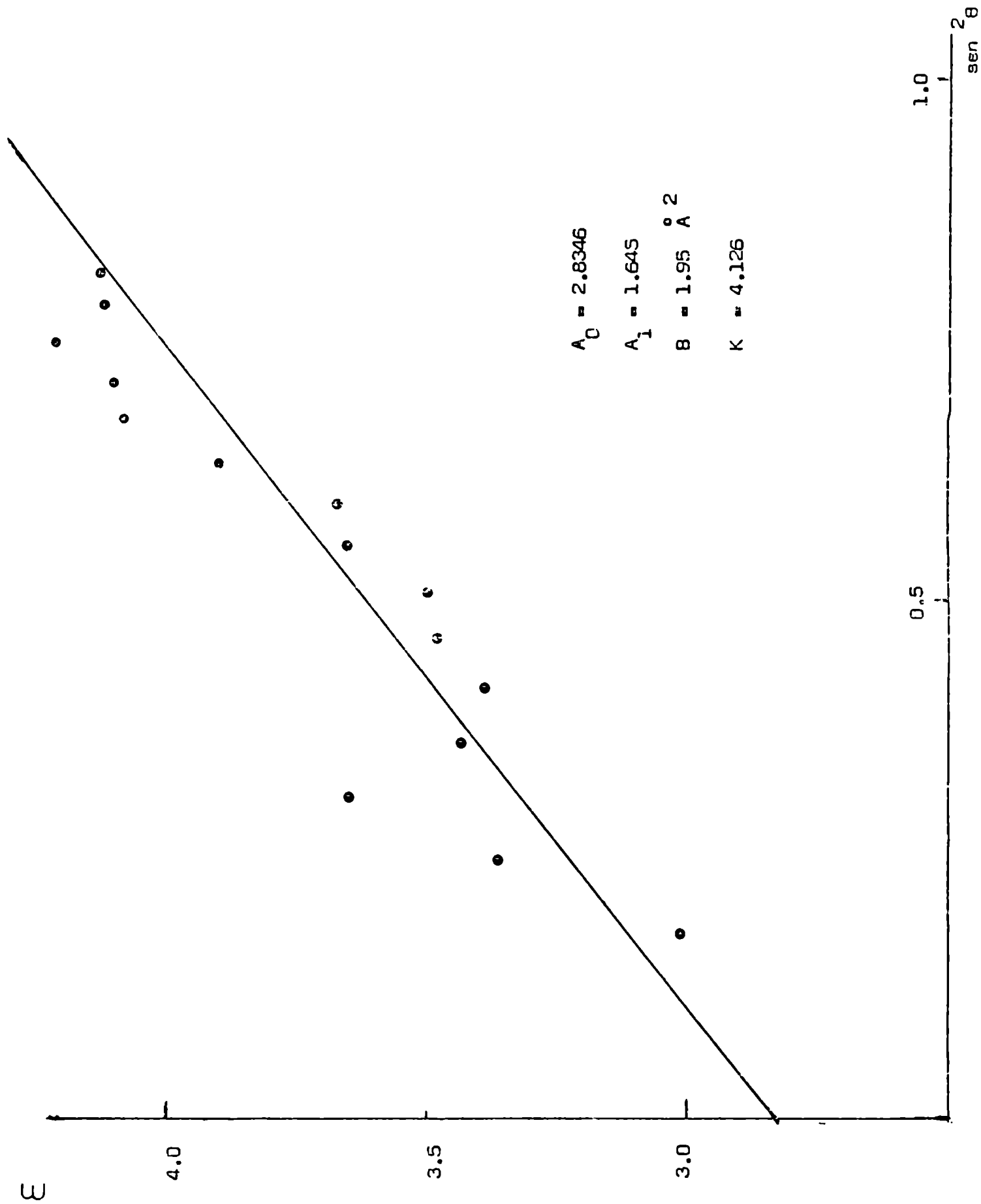
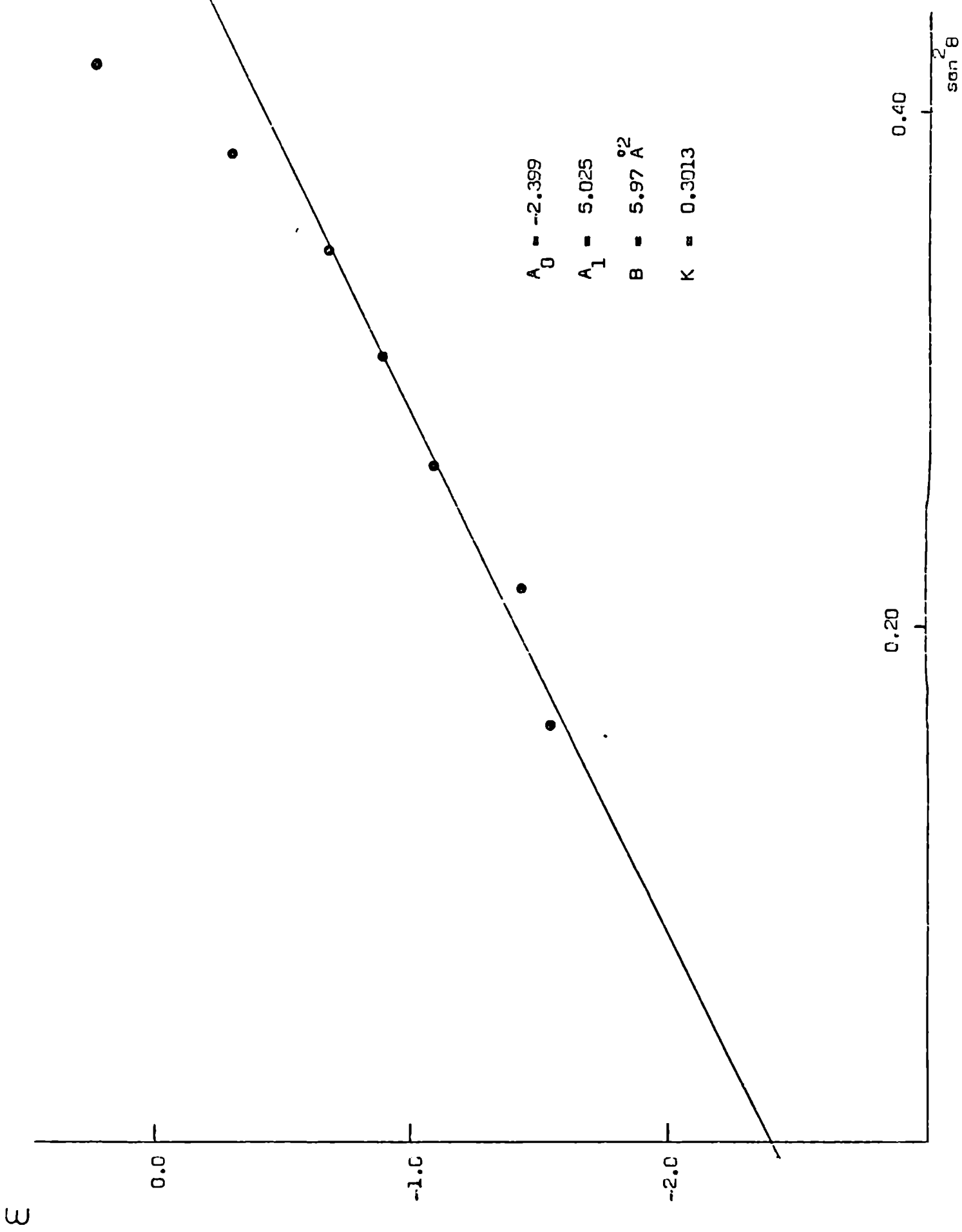


Figura VIII. CUBERACHAMINA : Gráfico de Wilson.



Con estos parámetros se calcularon los factores de estructura normalizados, por medio de la relación

$$E_h = \left[\frac{K}{\sum n f^2(s)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot F_h \quad (90)$$

La teoría predice, para estos factores de estructura, una distribución estadística independiente de la complejidad de la estructura, y dependiente solamente del carácter de centrosimétrica o acéntrica de ésta. (43)

En la Tabla I se encuentran tabulados los valores teóricos, así como los experimentales correspondientes a Papaverina y Quebrachamina. El acuerdo con los parámetros correspondientes a una estructura no-centrosimétrica, es muy bueno.

Parámetro	Teórico (Cent.)	Teórico (No Cent.)	Experimental (Papaverina)	Experimental (Quebracham.)
E	0.798	0.896	0.883	0.893
E ²	1.000	1.000	0.989	0.968
E ² - 1	0.968	0.735	0.723	0.659
E > 3	0.27%	0.01%	0.15%	0.09%
E > 2.5	1.24%	0.19%	0.45%	0.26%
E > 2	4.55%	1.83%	1.72%	1.46%
E > 1.8	7.19%	3.92%	3.81%	3.00%
E > 1.6	10.96%	7.73%	6.88%	6.26%
E > 1.4	16.15%	14.09%	13.23%	11.92%
E > 1.2	23.01%	23.69%	23.35%	19.47%
E > 1.0	31.73%	36.79%	35.43%	33.70%

Tabla I. Valores medios y distribución de los factores de estructura normalizados,

Los factores de estructura resultantes se ordenaron de acuerdo a los valores de E obtenidos, y con las 200 reflexiones de mayor E, se encaró la resolución de cada una de las estructuras.

Como paso previo al diagrama de convergencia, se hallaron todas las relaciones \sum_2 en que entraba cada reflexión, clasificándoles de acuerdo al número y confiabilidad (a priori) de éstas.

Con estos resultados se establecieron los diagramas de convergencia, por medio del programa CONVERGE, con lo que se estuvo en condiciones de definir los conjuntos de fases iniciales para la aplicación de la fórmula de la tangente.

RESOLUCION DE LA ESTRUCTURA

Papaverina:

En el grupo espacial $Pna2_1$, conviene fijar origen con una reflexión general y dos especiales. Esto pudo hacerse sin ninguna dificultad a partir del diagrama de convergencia producido por CONVERGE.

H	K	L	E	Fase	Las reflexiones elegidas y las fases asignadas se muestran en la Tabla II.
23	8	1	1.83	0°	Además, las dos siguientes de mejor interacción, y que se incluyeron en el conjunto inicial, fueron las reflexiones
21	5	0	2.02	0°	$a = (22, 6, 0)$ y $b = (22, 1, 3)$
20	7	0	2.88	0°	A la primera, especial, (que no podía elegirse para definir origen por ser del

Tabla II. PAPAVERINA. (Def. de origen) A la primera, especial, (que no podía elegirse para definir origen por ser del tipo invariante (pp0)), se le asignaron valores 0 y π ; mientras que a la segunda, general, los valores $\pi/4$ y $3\pi/4$. Esto último corresponde a definir el sistema de referencia, pues restringe el valor de una fase general al intervalo $0 \leq \phi \leq \pi$ (§).

Con cada una de las 4 combinaciones posibles de fases iniciales, y aplicando la fórmula de la tangente implementada en el programa FASTAN⁽³¹⁾, se generaron las fases del resto de las reflexiones de alto E. Cada una de estas determinaciones estuvo caracterizada por los factores de mérito descritos anteriormente. El conjunto inicial con $a = \pi$, y $b = 3\pi/4$, dió la mejor consistencia interna (máximo ABSFCM, mínimo χ^2_0), y fue el primero en analizarse por medio de una síntesis de Fourier con las fases obtenidas para las 198 reflexiones de más alto E.

El mapa obtenido fue singularmente limpio, y entre los primeros 30 picos aparecieron 25 adecuadamente conectados a distancias de enlace, que se asignaron a otros tantos (la totalidad) átomos distintos de hidrógeno.

(§) : Con los valores asignados a las fases de partida, necesariamente alguna, entre todas las combinaciones posibles, se aproximará al conjunto correcto con un error menor que $\pi/3$, lo que usualmente es suficiente para que el método converja.

De ellos, 24 resultaron a la postre correctos, mientras que el vigésimoquinto, asignado a un carbono terminal, mostró ser un pico espúreo, siendo corregido en las primeras etapas del refinamiento.

Quebrachemina:

También en este grupo espacial, la definición de origen se facilita con la elección de una reflexión general y dos especiales.

De las obtenidas en el diagrama de convergencia, se seleccionaron la (2, 0, 3) ; la (11, 0, $\bar{3}$) y la (6, 1, 5), a las que se les asignó arbitrariamente fases cero. (Tabla III)

H	K	L	E	Fase
2	0	3	2.47	0°
11	0	$\bar{3}$	2.43	0°
6	1	5	1.84	0°

La experiencia previa que se tenía con el grupo $P2_1$ indicaba que era necesario un conjunto fuerte de partida para generar las fases correctas. Por ello se incluyeron 3 reflexiones adicionales en el grupo inicial: dos generales, $a = (10, 4, 2)$ y

Tabla III. QUEBRACHAMINA. (Def. de Orig.) $b = (2, 1, \bar{2})$, y una especial, $c = (13, 0, 0)$.

Las fases asignadas fueron

$$\text{Para } a : \begin{matrix} + & \pi/4 \\ - & 3\pi/4 \end{matrix}$$

$$\text{Para } b : \begin{matrix} \pi/4 \\ 3\pi/4 \end{matrix}$$

$$\text{Para } c : \begin{matrix} 0 \\ \pi \end{matrix}$$

La restricción de que b se halle en el 1° ó 2° cuadrante, corresponde, en este grupo espacial, a definir enantiomorfo.

Los 16 conjuntos de fases generaron, por el algoritmo de la tangente, otros tantos conjuntos de fases que se analizaron de acuerdo a los factores de mérito característicos. Se notó, como tendencia general, que los parámetros ABSFOM y ψ_0 eran consistentes entre sí, mientras que el residuo R discrepaba en cuanto a la calificación de un dado conjunto. Así, grupos de fases con ABSFOM alto y ψ_0 pequeño, que por esto deberían ser supuestamente fiables, llevaban asociados un residuo R alto que, según lo visto anteriormente, caracterizaría a los conjuntos menos favorables.

Se tuvo entonces una segregación natural en dos grupos: los confiables por el criterio de la consistencia interna, y los que lo eran por el del

residuo R .

Se comenzó el análisis sistemático del 1º grupo con las síntesis de Fourier de sus dos conjuntos mejor caracterizados. En ninguna de ellas pudo reconocerse parte alguna de la molécula, por lo que se prefirió pasar al 2º grupo.

La primera síntesis de Fourier realizada, con las 200 reflexiones de mayor E (correspondiente al conjunto generado por $a = 3\pi/4$, $b = \pi/4$, y $c = 0$) mostró entre los primeros picos, buena parte de la estructura, donde eran fácilmente reconocibles los grupos planos (el anillo bencénico y el pirrol). El resto se obtuvo por sucesivas síntesis de Fourier. Posteriormente, se comprobó que los picos faltantes también estaban en la Fourier original, aunque con intensidades mucho menores, y confundidos con el fondo.

REFINAMIENTO DE LOS MODELOS OBTENIDOS

Los parámetros obtenidos en las síntesis de Fourier, conjuntamente con los factores de temperatura isotrópicos y factores de escala, fueron refinados por el método de cuadrados mínimos, matriz completa, hasta convergencia (5). En las primeras etapas se utilizaron factores de peso w_{hkl} unitarios, con los cuales los factores de discrepancia

$$R = \frac{\left[|F_o| - |F_c| \right]^2}{F_o^2}$$

obtenidos fueron $R = 11.9$ para Papaverina y $R = 10.8$ para Quebrachamina.

Tratándose en ambos casos de grupos espaciales donde una coordenada no queda fija por simetría, (z para el $Pna2_1$; y para el $P2_1$) se mantuvo sin refinar la correspondiente coordenada de un átomo relativamente pesado, de modo de evitar el problema de origen flotante, y por consiguiente, de singularidades en la matriz normal. (64).

Estos átomos fueron O(1) en Papaverina y N(1) en Quebrachamina.

(5):

El método consiste en minimizar la función

$$R = \sum_h \sum_k \sum_l w_{hkl} \left[|F_o| - |F_c| \right]^2$$

donde F_o :factor de estructura medido.

F_c :factor de estructura calculado con los parámetros

w_{hkl} factor de peso.

Es sabido que si R es función lineal de los parámetros a refinar, el problema se reduce a resolver un sistema de ecuaciones lineales, de orden n (n : número de parámetros). Obviamente, F_c , y por lo tanto R , no verifica estas condiciones, pero si el modelo propuesto está razonablemente cerca de la estructura correcta, tendrá sentido hacer una linealización, con un desarrollo a primer orden en los P_i

$$R = R_0 + \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial R}{\partial P_i} \right]_0 \Delta P_i + \dots$$

con lo que R pasa a ser función lineal de los P_j y el método (ya no más exacto), se transforma en un método iterativo, por aproximaciones sucesivas.

El refinamiento se prosiguió con factores de temperatura anisotrópicos, de la forma $\sum_i \sum_j h_i h_j \beta_{ij}$, pero previamente, y para evitar la interacción de éstos con los factores de escala individuales de cada nivel, ⁽⁴⁴⁾ se llevaron los datos a escala única y se siguió refinando con un único factor de escala, general. Además se cambió el esquema de pesos por uno dependiente tanto de F como de $\sin \theta/\lambda$, que fue variado de ciclo en ciclo de modo de mantener el valor medio de R^* constante, en rangos de $|F|$ y $\sin \theta/\lambda$. ⁽⁴⁴⁾

En las últimas etapas del proceso, estos fueron

$$\text{Papaverina: } \sigma^2 = 1/w = (2. + 0.27 F^2) \cdot (0.5 - 0.5 s^2)$$

$$\text{Quebrachamina: } \sigma^2 = 1/w = (0.48 + 0.38 F - 0.03 F^2) \cdot (0.84 - 0.95 s^2) /$$

$$/ (1.05 - \exp (-1.5 s^2))$$

con $s = (\sin \theta/\lambda)$

Por último, se introdujeron en el cálculo de factores de estructura, los átomos de hidrógeno que estuvieran unívocamente determinados por la distribución de los restantes átomos (9 en Papaverina, 19 en Quebrachamina).

Para calcular las posiciones más probables de aquellos, se desarrolló un programa en FORTRAN IV (BUSCAH : Apéndice D). Las distancias C-H y N-H se tomaron como 1.07 y 1.02 Å, respectivamente.

Con esta inclusión, el factor de discrepancia final fue $R = 10.1$ para Papaverina y $R = 9.7$ para Quebrachamina.

A esta altura se realizaron sendas síntesis de Fourier de Diferencias, incluyendo solamente reflexiones con $\sin \theta/\lambda \leq 0.35$, para que los átomos de hidrógeno tuvieran cierto peso. (Para $\sin \theta/\lambda > 0.35$, el factor de dispersión de H es prácticamente nulo.)

No se observaron picos mayores que $0.3 \text{ e}/\text{Å}^3$, por lo que resultó evidente que los modelos eran correctos, y que ninguna molécula de solvente de cristalización había sido desestimada.

Además, en el mapa de Papaverina, 6 picos de los más altos pudieron asignarse a átomos de H correspondientes a los grupos metoxilos ($-\text{OCH}_3$) terminales.

Los datos numéricos obtenidos a partir de los modelos refinados, (coordenadas atómicas finales, y distancias y ángulos interatómicos) se presentan en las Tablas IV, V, y VI para Papaverina, y VII, VIII, y IX para Quebrachamina.

Los detalles particulares de cada estructura, y la discusión de los resultados, se dan a continuación.

Papaverina:

Los valores medios para los distintos tipos de enlaces están en excelente acuerdo con los valores medios medidos en otras estructuras similares⁽³⁵⁾ (Tabla X). Los ángulos planos en los anillos, así como el del grupo metileno que los conecta son los esperados, dentro de la desviación standard del cálculo.

Los grupos isoquinolínico y verátrico son planares, y ningún átomo se aparta en más de 3 desviaciones standard, del plano medio calculado por cuadrados mínimos. Las ecuaciones de estos planos, así como las desviaciones, se informan en la Tabla XI.

Confirmando lo discutido previamente, a pesar de estar formada por grupos planos, la molécula dista mucho de serlo. En efecto, el ángulo dihédrico determinado por los planos medios es de 80.5° , es decir son casi normales.

Esto se debe a que el carácter plano de la molécula está impedido estéricamente por la interacción entre átomos de hidrógeno. Para minimizar este efecto, la molécula adopta una conformación tal que el plano determinado por las uniones C(8) - C(20) y C(8) - C(9) forma un ángulo dihédrico de 67.3° con el grupo isoquinolínico, y de 62.3° con el grupo verátrico.

Esta disposición puede verse claramente en las figuras IXa, donde se muestra una proyección de la molécula a lo largo del eje c , junto con la numeración usada para los átomos en este trabajo, y IXb, donde se ha proyectado la molécula sobre el plano medio del grupo isoquinolínico.

Las interacciones entre moléculas son típicas interacciones de van der Waals, pues en todos los casos las distancias entre átomos de distintas moléculas son mayores que la suma de los respectivos radios de van der Waals. La menor de esas distancias es de $3.29 \overset{\circ}{\text{Å}}$, entre un C(3) y un O(2), cuyos radios aceptados⁽⁴⁵⁾ son 1.8 y $1.4 \overset{\circ}{\text{Å}}$, respectivamente.

Table IV. PAPAVERINA : Coordenadas atómicas fraccionarias ($\times 10^4$) y factores de temperatura anisotrópicos ($\times 10^4$) (\$), para átomos distintos de hidrógeno. Entre paréntesis, las desviaciones standard, en unidades de la última cifra significativa informada.

Atomo	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C(1)	4575(2)	1670(6)	-1000(0)	12(1)	136(13)	379(35)	5(5)	-20(8)	15(22)
O(2)	5262(2)	3010(6)	1738(12)	9(1)	134(12)	255(33)	0(4)	7(7)	-8(18)
O(3)	3775(2)	8944(6)	1623(11)	11(1)	120(11)	212(34)	2(4)	6(7)	-16(20)
O(4)	3384(2)	9924(5)	-1774(13)	9(1)	66(10)	202(30)	10(4)	10(6)	6(18)
N	2871(2)	3324(7)	- 837(15)	10(1)	87(14)	273(45)	- 4(5)	- 1(9)	12(25)
C(1)	4524(3)	830(11)	-2445(22)	17(2)	167(21)	207(69)	-11(8)	10(12)	42(41)
C(2)	545(4)	1407(12)	3281(24)	11(2)	215(22)	405(65)	0(8)	7(12)	-62(33)
C(3)	4040(4)	8483(10)	3323(19)	17(2)	181(23)	183(47)	-16(8)	5(10)	- 7(32)
C(4)	3169(3)	10501(10)	-3642(20)	15(2)	115(19)	217(52)	- 2(7)	18(10)	-35(32)
C(5)	4810(3)	3135(8)	1917(15)	10(2)	129(16)	231(48)	- 6(5)	- 5(9)	-35(26)
C(6)	4533(2)	2442(8)	443(15)	10(1)	59(15)	169(43)	0(5)	8(8)	33(24)
C(7)	4076(2)	2548(8)	526(16)	12(1)	113(15)	203(24)	-14(5)	8(8)	-23(21)
C(8)	3352(3)	3489(8)	2249(16)	10(1)	125(15)	205(40)	0(5)	6(8)	-45(24)
C(9)	3354(2)	3370(7)	2161(15)	12(1)	62(13)	203(38)	- 2(5)	-17(7)	2(23)
C(10)	4131(3)	4026(9)	3649(18)	13(2)	111(19)	265(53)	- 6(6)	-12(10)	20(28)
C(11)	4604(3)	3970(9)	3533(18)	13(2)	174(17)	152(52)	-17(6)	8(10)	-10(27)
C(12)	2650(3)	3696(8)	-2551(18)	7(1)	55(13)	219(46)	8(5)	- 1(8)	23(27)
C(13)	2691(2)	5286(7)	-3143(16)	5(1)	126(9)	115(47)	0(5)	16(8)	23(28)
C(14)	3189(2)	5671(9)	- 143(15)	7(1)	119(17)	159(41)	- 4(5)	8(7)	-30(25)
C(15)	3021(2)	7649(9)	-2476(17)	9(1)	112(17)	112(42)	-10(5)	12(8)	17(29)
C(16)	3297(3)	8521(8)	-1285(17)	7(1)	94(17)	222(49)	- 1(5)	- 2(8)	2(30)
C(17)	3511(2)	7999(8)	540(15)	5(1)	100(17)	123(36)	5(5)	10(7)	-33(25)
C(18)	3454(2)	6594(8)	1131(15)	5(1)	62(14)	190(43)	9(5)	1(7)	12(26)
C(19)	2961(3)	6202(9)	-1947(17)	7(1)	121(20)	129(41)	- 2(5)	4(9)	35(28)
C(20)	3127(2)	4180(9)	330(16)	6(1)	97(16)	252(48)	4(5)	-14(8)	- 7(28)

(5): El factor de temperatura anisotrópico está definido como $\exp(-\{B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl\})$

Tabla V. PAPAVERINA : Posiciones calculadas para algunos átomos de hidrógeno ($\times 10^3$).

(Entre paréntesis se consigna el átomo al cual va unido cada uno de ellos.)

Atomo	x/a	y/b	z/c
H1(C(8))	321	243	242
H2(C(8))	326	411	364
H(C(7))	368	202	- 65
H(C(10))	397	461	493
H(C(11))	481	454	470
H(C(12))	245	319	-350
H(C(13))	251	565	-452
H(C(15))	285	808	-305
H(C(16))	355	575	200
H1(C(1))	430	11	-159
H2(C(1))	470	21	-342
H1(C(3))	427	765	273
H2(C(3))	424	938	393
H1(C(4))	287	988	-405
H2(C(4))	340	1047	-498

Tabla VI. PAPAVERINA : Distancias y ángulos interatómicos.

(Entre paréntesis, las desviaciones standard, en términos de la última cifra significativa.)

a) Distancias. (En Å)

O(1) -C(1)	1.411(13)	O(2) -C(2)	1.389(15)	O(2) -C(5)	1.344(9)
O(3) -C(3)	1.391(14)	O(3) -C(17)	1.361(13)	O(4) -C(4)	1.439(15)
O(4) -C(16)	1.373(13)	C(5) -C(6)	1.395(12)	C(5) -C(11)	1.418(13)
C(6) -C(7)	1.354(18)	C(7) -C(9)	1.493(12)	C(8) -C(9)	1.487(10)
C(8) -C(20)	1.520(16)	C(9) -C(10)	1.386(13)	C(12) -C(13)	1.356(16)
C(13) -C(19)	1.391(16)	C(14) -C(20)	1.439(16)	C(15) -C(16)	1.374(16)
C(16) -C(17)	1.397(18)	C(17) -C(18)	1.377(16)	C(18) -C(14)	1.413(16)
C(19) -C(14)	1.408(18)	C(19) -C(15)	1.406(16)	N -C(12)	1.354(7)
N -C(20)	1.323(15)				

b) Angulos. (En grados)

C(1) -O(1) -C(6)	116.7(7)	C(2) -O(2) -C(5)	120.2(8)
C(3) -O(3) -C(17)	120.3(8)	C(4) -O(4) -C(16)	117.3(9)
C(12) -N -C(20)	117.6(1.0)	O(2) -C(4) -C(6)	119.1(7)
O(2) -C(5) -C(11)	122.3(8)	C(6) -C(5) -C(11)	118.6(8)
O(1) -C(6) -C(5)	112.5(7)	O(1) -C(6) -C(7)	126.1(7)
C(5) -C(6) -C(7)	121.4(8)	C(6) -C(7) -C(9)	121.6(8)
C(9) -C(8) -C(20)	115.9(8)	C(7) -C(9) -C(8)	121.4(7)
C(7) -C(9) -C(10)	116.7(7)	C(8) -C(9) -C(10)	122.0(7)
C(9) -C(10) -C(11)	122.5(8)	C(5) -C(11) -C(10)	119.1(8)
N -C(12) -C(13)	124.5(1.1)	C(12) -C(13) -C(19)	118.8(1.1)
C(13) -C(19) -C(15)	122.6(1.1)	C(13) -C(19) -C(14)	119.4(1.1)
C(15) -C(19) -C(14)	118.0(1.1)	O(4) -C(16) -C(15)	124.9(1.0)
O(4) -C(16) -C(17)	115.7(1.0)	C(15) -C(16) -C(17)	120.4(1.1)
O(3) -C(17) -C(16)	116.2(1.1)	O(3) -C(17) -C(10)	123.8(1.8)
C(16) -C(17) -C(18)	120.0(1.1)	C(17) -C(18) -C(14)	119.9(1.1)
C(19) -C(14) -C(18)	120.3(1.1)	C(19) -C(14) -C(20)	116.6(1.0)
C(18) -C(14) -C(20)	123.1(1.1)	N -C(20) -C(8)	115.5(1.0)
N -C(20) -C(14)	123.1(1.1)	C(8) -C(20) -C(14)	121.4(1.1)

Tabla VII. QUEBRACHAMINA : Coordenadas atómicas fraccionarias ($\times 10^4$) y factores de temperatura anisotrópicos ($\times 10^4$) (\$) para átomos distintos de hidrógeno. Entre paréntesis, las desviaciones standard, en unidades de la última cifra significativa informada.

Atomo	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
N(1)	2080(4)	7011(0)	1481(7)	34(4)	70(27)	113(8)	12(11)	26(5)	13(10)
N(2)	4752(4)	5687(13)	675(8)	35(5)	131(33)	137(10)	3(17)	28(6)	-14(13)
C(1)	5312(6)	6700(13)	2133(9)	36(5)	30(23)	130(11)	11(14)	30(6)	9(15)
C(2)	2917(5)	6848(14)	177(9)	34(5)	30(26)	142(11)	17(14)	40(7)	8(15)
C(3)	6159(5)	6261(16)	3033(12)	37(5)	154(46)	184(14)	- 2(16)	35(8)	12(20)
C(4)	4201(5)	8121(14)	2599(9)	37(5)	84(36)	134(11)	0(14)	37(7)	3(14)
C(5)	1532(5)	7121(16)	- 267(10)	35(5)	220(42)	161(12)	-29(15)	36(7)	-37(17)
C(6)	1590(6)	5899(16)	2439(10)	35(5)	79(40)	160(13)	41(15)	55(7)	13(15)
C(7)	6078(6)	8785(16)	4559(10)	42(5)	189(49)	118(11)	6(18)	20(7)	20(16)
C(8)	3211(6)	6189(16)	-1343(10)	46(6)	169(43)	145(12)	-10(16)	55(8)	-47(17)
C(9)	5133(6)	9236(16)	4025(9)	50(6)	148(42)	122(11)	- 5(18)	37(7)	16(17)
C(10)	2454(6)	8780(14)	2244(11)	45(6)	23(39)	200(13)	23(16)	46(8)	- 4(17)
C(11)	6576(5)	7301(15)	4493(9)	34(5)	165(38)	140(11)	8(15)	22(5)	17(15)
C(12)	3924(5)	8263(12)	1340(8)	37(5)	42(34)	119(9)	7(14)	36(6)	-14(12)
C(13)	1480(6)	3875(16)	1637(10)	45(5)	172(47)	162(13)	6(17)	29(7)	23(19)
C(14)	1544(5)	5265(14)	-1144(9)	34(4)	156(39)	118(10)	9(14)	18(6)	17(16)
C(15)	1077(5)	3924(17)	- 202(11)	35(5)	192(47)	176(13)	10(16)	34(7)	0(19)
C(16)	749(9)	3715(24)	-4011(12)	87(9)	416(75)	146(13)	-26(29)	21(9)	6(24)
C(17)	2551(5)	4607(13)	-1007(9)	33(4)	109(36)	128(10)	16(14)	19(6)	12(14)
C(18)	582(7)	5473(19)	-2978(9)	52(6)	334(53)	108(11)	5(20)	4(8)	- 3(18)
C(19)	3157(5)	9596(12)	1394(10)	41(5)	26(35)	159(11)	8(15)	35(6)	-27(14)

(\$): El factor de temperatura anisotrópico está definido como: $\exp(-B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)$

Tabla VIII. QUEBRACHAMINA : Posiciones calculadas para algunos átomos de hidrógeno, ($\times 10^3$)

(Entre paréntesis, se consigna el átomo al cual va unido cada uno de ellos.)

Átomo	x/a	y/b	z/c
H(C(9))	426	40	443
H(C(7))	636	957	609
H(C(11))	721	707	518
H(C(3))	651	512	266
H(N)	490	474	5
H1(C(8))	349	566	-228
H2(C(8))	287	745	-186
H1(C(17))	279	402	22
H2(C(17))	292	349	-192
H1(C(19))	342	1095	207
H2(C(19))	257	1001	11
H1(C(10))	193	983	209
H2(C(10))	273	856	356
H1(C(5))	176	821	- 96
H2(C(5))	91	745	- 24
H1(C(6))	93	650	226
H2(C(6))	189	580	374
H1(C(13))	208	323	193
H2(C(13))	110	307	233
H1(C(15))	112	241	- 68
H2(C(15))	44	42	- 45
H1(C(18))	128	638	-368
H2(C(18))	42	614	-290

Tabla IX. QUEBRACHAMINA : Distancias y ángulos interatómicos.

(Entra paréntesis, las desviaciones standard, en términos de la última cifra significativa.)

a) Distancias. (En Å)

N(1) -C(5)	1.455(10)	N(1) -C(6)	1.455(11)	N(1) -C(10)	1.448(10)
N(2) -C(1)	1.392(10)	N(2) -C(2)	1.388(12)	C(1) -C(3)	1.384(13)
C(1) -C(4)	1.383(13)	C(2) -C(8)	1.481(12)	C(2) -C(12)	1.385(12)
C(3) -C(11)	1.364(13)	C(4) -C(9)	1.405(12)	C(4) -C(12)	1.442(11)
C(5) -C(14)	1.533(14)	C(5) -C(13)	1.533(13)	C(7) -C(9)	1.393(12)
C(7) -C(11)	1.404(14)	C(8) -C(17)	1.571(14)	C(10) -C(19)	1.535(12)
C(12) -C(19)	1.560(12)	C(13) -C(15)	1.511(12)	C(14) -C(15)	1.560(13)
C(14) -C(17)	1.557(12)	C(14) -C(18)	1.526(11)	C(16) -C(18)	1.498(19)

b) Angulos (En grados)

C(5) -N(1) -C(6)	109.6(6)	C(5) -N(1) -C(10)	115.6(6)
C(6) -N(1) -C(10)	115.6(6)	C(1) -N(2) -C(2)	109.7(7)
N(2) -C(1) -C(3)	131.2(8)	N(2) -C(1) -C(4)	107.0(7)
C(3) -C(1) -C(4)	121.6(8)	N(2) -C(2) -C(8)	118.4(8)
N(2) -C(2) -C(12)	103.3(7)	C(8) -C(2) -C(12)	133.2(8)
C(1) -C(3) -C(11)	118.3(9)	C(1) -C(4) -C(9)	120.9(8)
C(1) -C(4) -C(12)	103.4(7)	C(9) -C(4) -C(12)	130.5(8)
N(1) -C(5) -C(14)	110.6(7)	N(1) -C(6) -C(13)	107.6(7)
C(9) -C(7) -C(11)	121.7(9)	C(2) -C(8) -C(17)	114.7(8)
C(4) -C(9) -C(7)	116.5(8)	N(1) -C(10) -C(19)	111.1(7)
C(3) -C(11) -C(7)	120.8(9)	C(2) -C(12) -C(4)	106.5(7)
C(2) -C(12) -C(19)	127.8(7)	C(4) -C(12) -C(19)	125.6(7)
C(6) -C(13) -C(15)	113.9(8)	C(5) -C(14) -C(15)	105.6(7)
C(5) -C(14) -C(17)	111.4(7)	C(5) -C(14) -C(18)	108.5(7)
C(15) -C(14) -C(17)	109.0(7)	C(15) -C(14) -C(16)	110.8(7)
C(17) -C(14) -C(16)	111.4(7)	C(13) -C(15) -C(14)	112.9(8)
C(8) -C(17) -C(14)	114.8(7)	C(14) -C(18) -C(16)	117.7(9)
C(10) -C(19) -C(12)	113.7(7)		

Tabla X. PAPAVERINA : Valores medios para los distintos tipos de enlace. (En Å)

Enlace	Papaverina	Ref. (35)
C(sp ²)-C(sp ²)	1.397 (15)	1.395(3)
C(sp ²)-C(sp ³)	1.503 (17)	1.53(1)
C(sp ²)-N	1.338 (16)	1.352(5)
C(sp ²)-O	1.359 (12)	1.36(1)
C(sp ³)-O	1.407 (15)	1.43(1)

Tabla XI. PAPAVERINA : Ecuaciones de los planos medios, y apartamientos de los átomos de los grupos planos respecto de aquellos (En Å).

Plano 1:

$$0.0304 X + 0.8045 Y - 0.5931 z = 2.0765$$

determinado por

C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10), C(11), O(1) y O(2).

C(5) : 0.001(8)	C(10) : -0.034(10)
C(6) : 0.034(8)	C(11) : 0.009(9)
C(7) : 0.003(8)	O(1) : -0.010(5)
C(8) : 0.013(8)	O(2) : 0.014(6)
C(9) : 0.001(7)	C(1) : -0.134(6)
	C(2) : 0.095(8)

Plano 2:

$$0.7912 X - 0.2411 Y - 0.5621 z = 6.2207$$

determinado por

N, C(12), C(13), C(14), C(15), C(16), C(17), C(18), C(19), C(20), C(8), O(3) y O(4)

N : 0.025(9)	C(18) : 0.046(11)
C(12) : -0.009(11)	C(19) : -0.022(11)
C(13) : -0.023(11)	C(20) : 0.018(10)
C(14) : -0.007(11)	C(8) : 0.021(8)
C(15) : -0.022(11)	O(3) : -0.002(6)
C(16) : 0.005(12)	O(4) : -0.054(4)
C(17) : -0.022(11)	C(3) : 0.120(9)
	C(5) : 0.092(7)

Figura IXa. PAPAVERINA : Proyección de la molécula a lo largo del eje c , mostrando la numeración usada para los átomos.

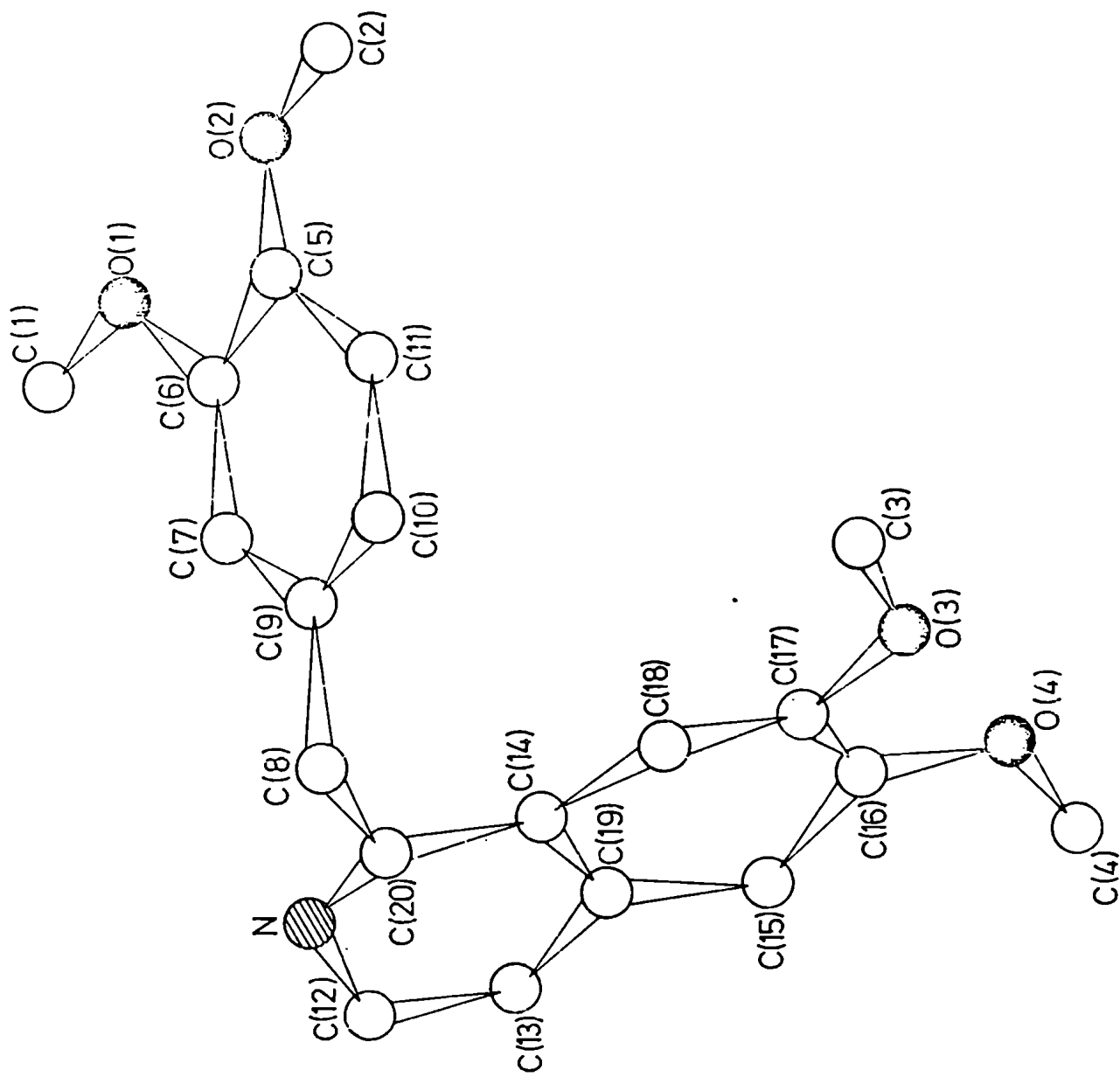
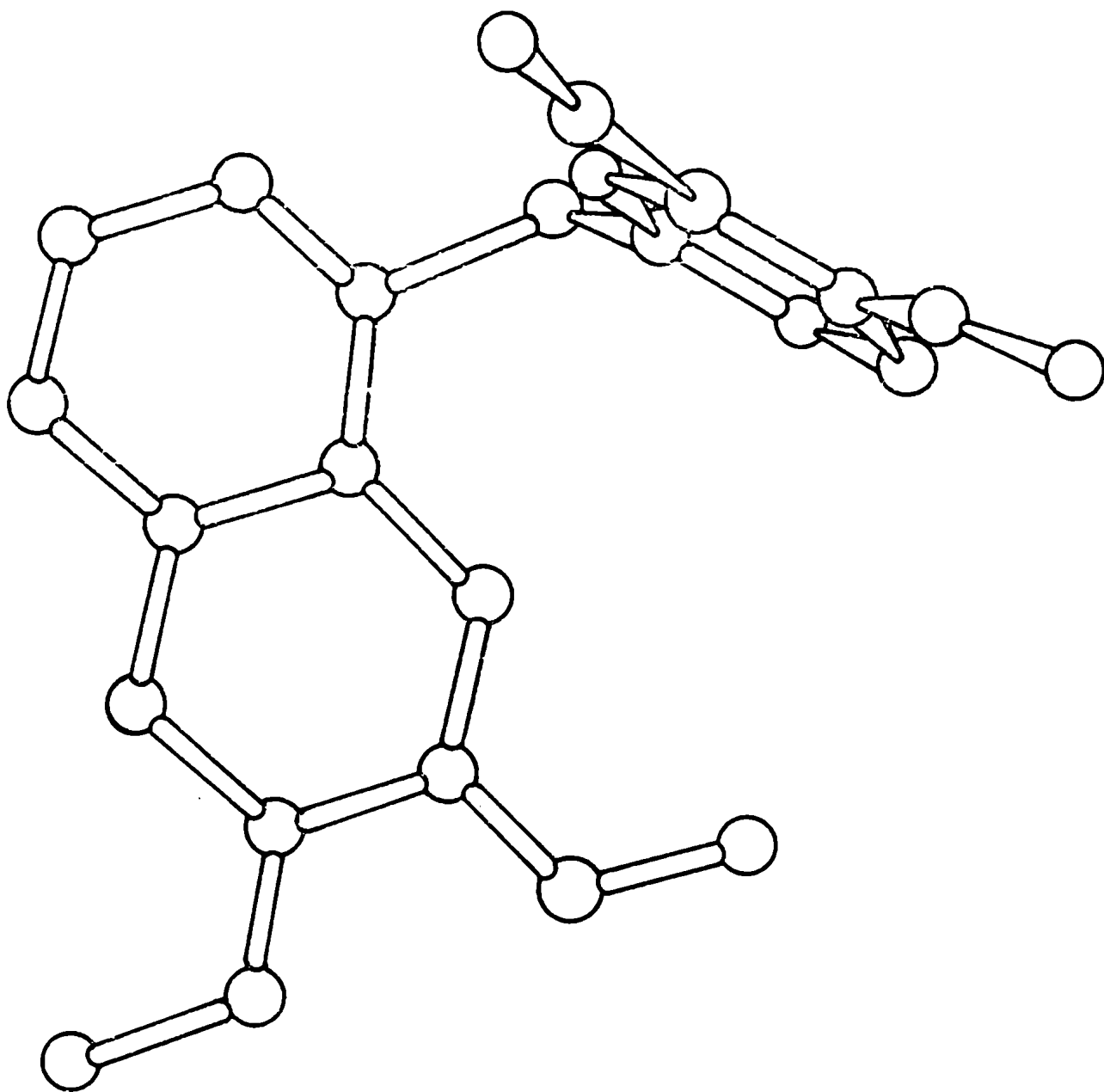


Figura IXb. PAPAVERINA : Proyección de la molécula sobre el plano medio definido por el grupo isoquinolínico.



En las figuras X y XI se muestran sendas proyecciones esquemáticas de la celda unitaria, a lo largo de los ejes b y c, respectivamente, mostrando el empaquetamiento molecular. En el Apéndice F se da una lista de las reflexiones medidas, juntamente con los factores de estructura calculados con el modelo refinado, y las fases correspondientes.

Quebrachamina:

También aquí los valores medios de distancias y ángulos interatómicos obtenidos promediando uniones equivalentes, son normales (Tabla XII). Las desviaciones respecto de los valores usualmente aceptados son no significativas (menores que tres desviaciones standard) así como tampoco lo son las de los átomos del grupo indólico respecto del plano medio respectivo, calculado por cuadrados mínimos (Tabla XIII). El anillo piperidínico presenta una conformación normal, tipo silla.

La figura XII muestra una proyección de la celda unitaria a lo largo del eje b, donde se muestra la numeración usada.

Una característica interesante de la molécula es que presenta un anillo de 11 átomos, 10 de los cuales son carbonos y el restante, nitrógeno (N(1)).

Alrededor de las distintas configuraciones posibles de este anillo, (o de anillos semejantes en alcaloides estrechamente relacionados con Quebrachamina) se tejieron distintas hipótesis, fundamentalmente a través de estudios conformacionales y cinéticos.

Así Mokry et al, estudiando la cinética de iodometilación (\$) de Vincaminorina (figura XIII) y Vincaminoreína (figura XIV), dos alcaloides que difieren de Quebrachamina sólo en algunos sustituyentes, hallaron velocidades de reacción muy bajas, que hicieron pensar en un impedimento estérico para la

(§):

La reacción de iodometilación de un nitrógeno terciario puede esquematizarse como sigue:

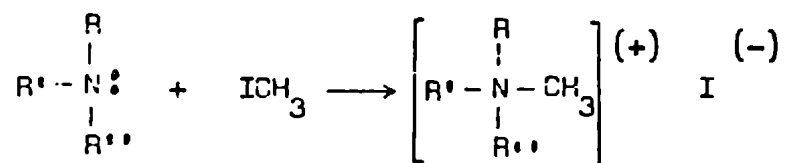


Tabla XII. QUEBRACHAMINA : Valores medios para los distintos tipos de enlace (\AA).

Enlace	Quebrachamina	Ref. (35)
C(sp ³)-C(sp ³)	1.535(9)	1.541(3)
C(sp ²)-C(sp ²)	1.389(8)	1.395(3)
C(sp ²)-N(sp ²)	1.390(11)	1.352(5)
C(sp ³)-N(sp ³)	1.453(10)	1.472(5)
C(sp ²)-C(sp ³)	1.491(11)	1.53(1)

Tabla XIII. QUEBRACHAMINA : Ecuación del plano medio, y apartamientos de los átomos del grupo plano respecto de aquél (En \AA)

Plano

$$0.5412 X + 0.5401 Y - 0.5453 Z = 6.1736$$

determinado por

N(2), C(1), C(2), C(3), C(4), C(7), C(8), C(9), C(11), C(12), y C(19).

N(2)	: -0.012(8)	C(1)	: 0.004(8)
C(2)	: 0.023(9)	C(3)	: -0.001(10)
C(4)	: -0.024(9)	C(7)	: 0.008(10)
C(8)	: -0.003(10)	C(9)	: 0.003(9)
C(11)	: -0.004(9)	C(12)	: 0.025(8)
C(19)	: -0.015(8)		

Figura X. PAPAVERINA : Proyección de la celda a lo largo del eje b .

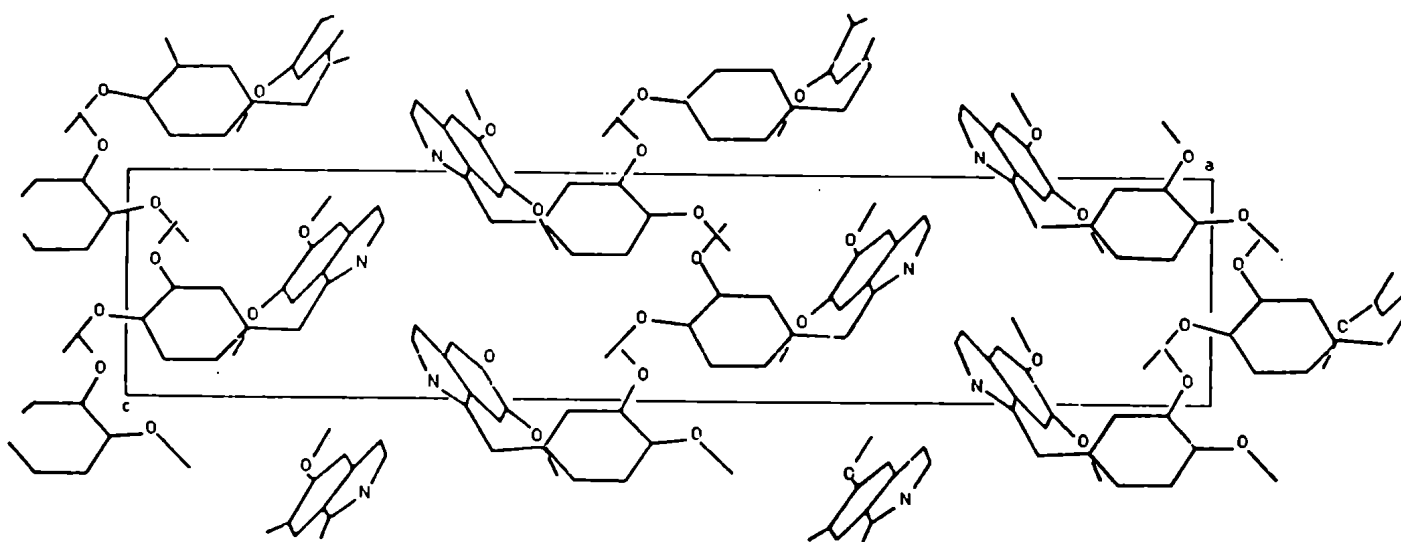


Figura XI. PAPAVERINA : Proyección de la celda a lo largo del eje a .

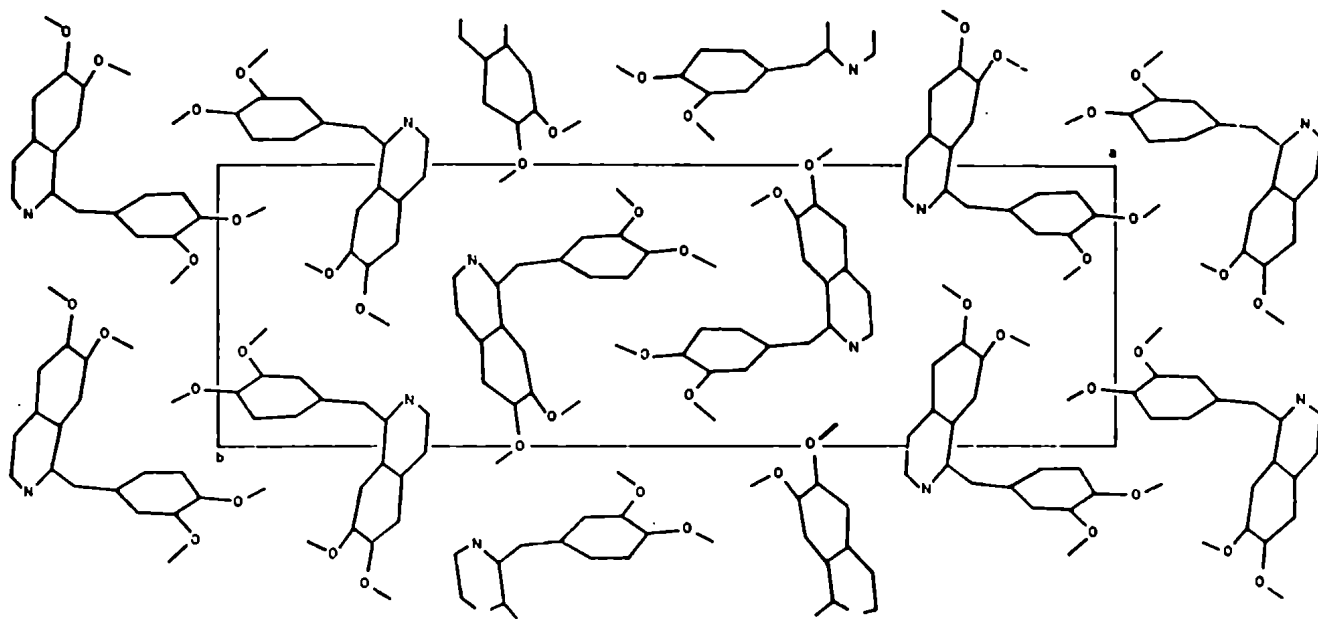
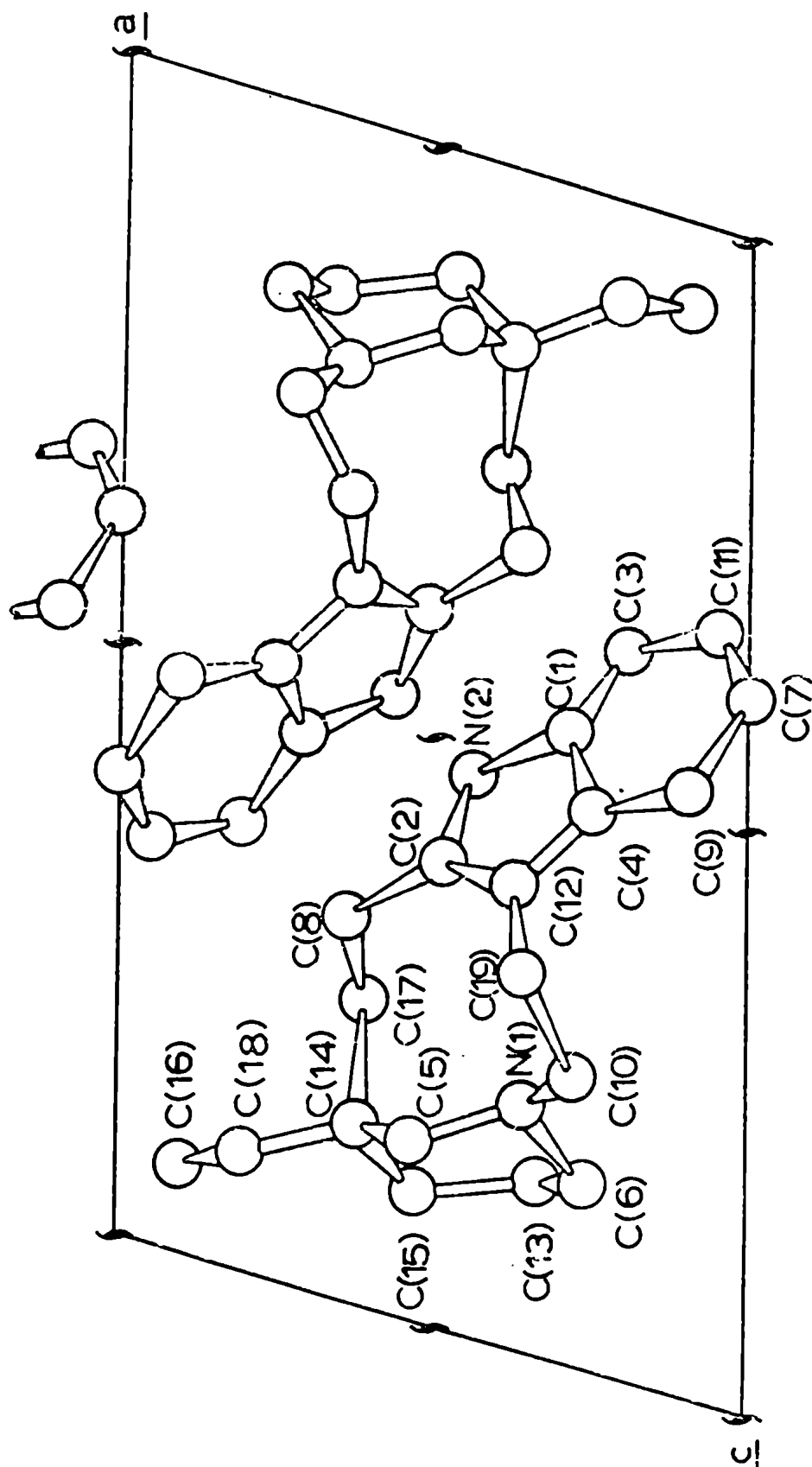


Figura XII. QUEBRACHAMINA : Proyección de la celda unitaria a lo largo del eje b , mostrando la numeración usada para los átomos.



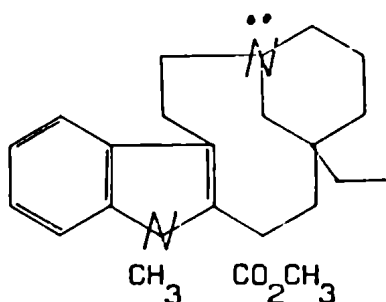


Figura XIII. Vincaminorina.

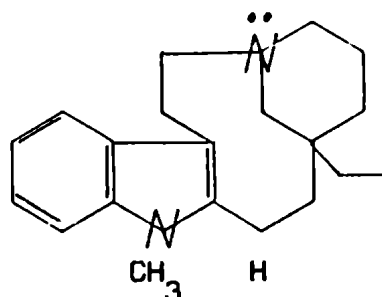


Figura XIV. Vincaminoreina.

aproximación del grupo metilo al par de electrones no compartidos del nitrógeno terciario⁽⁴⁶⁾.

Esta hipótesis fue totalmente confirmada por los resultados del presente trabajo: el átomo N(1) está ubicado en Quebrachamina de manera tal que el par de electrones apunta hacia el interior del ciclo, siendo apantallado por el puente indólico (C(8) y C(17)) y justificando que sólo en condiciones muy severas de reacción, que alteren la conformación normal de la molécula, pueda el grupo metilo acceder a ellos, y formar el iodometilato.

Por otro lado, existen alcaloides estrechamente vinculados con Quebrachamina que en condiciones muy suaves reaccionan con ioduro de metilo para dar el derivado iodado. Uno de ellos es la Cleavamina (figura XV), cuya estructura en la forma de iodometilato, se conoce desde hace tiempo⁽⁴⁷⁾.

Si se comparan ambas estructuras (Quebrachamina, figura XVI, y Iodometilato de Cleavamina, figura XVII), proyectadas sobre el grupo indólico, resulta evidente la distinta geometría alrededor del átomo de nitrógeno: mientras en Quebrachamina el par de electrones apunta hacia una zona fuertemente protegida por otros átomos del ciclo, en el iodometilato de Cleavamina el grupo metilo apunta hacia afuera. Esto puede indicar que, o bien la base libre tiene una estructura distinta a la de Quebrachamina, con el par de electrones no compartidos del nitrógeno terciario dirigidos hacia afuera (lo que explicaría la facilidad de la metilación), o bien en Cleavamina el ciclo es mucho menos rígido y puede cambiar fácilmente de conformación. Cualquiera sea la respuesta, el doble enlace en el anillo tetrahidro-piridínico debe jugar un rol importante.

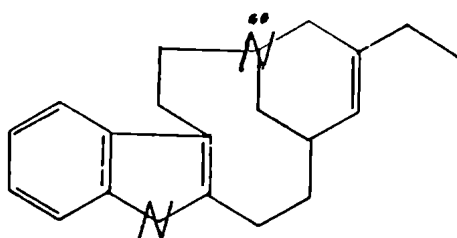


Figura XV. Cleavamina .

El empaquetamiento molecular está determinado en Quebrachamina, por interacciones del tipo van der Waals, no habiendo contactos intermoleculares menores que 3.5 \AA .

En el Apéndice G se informan las reflexiones medidas Junto con los factores de estructura observados se presentan los calculados usando el modelo final, y las correspondientes fases.

Figura XVI. QUEBRACHAMINA : Proyección de la molécula sobre el plano medio definido por el grupo indólico.

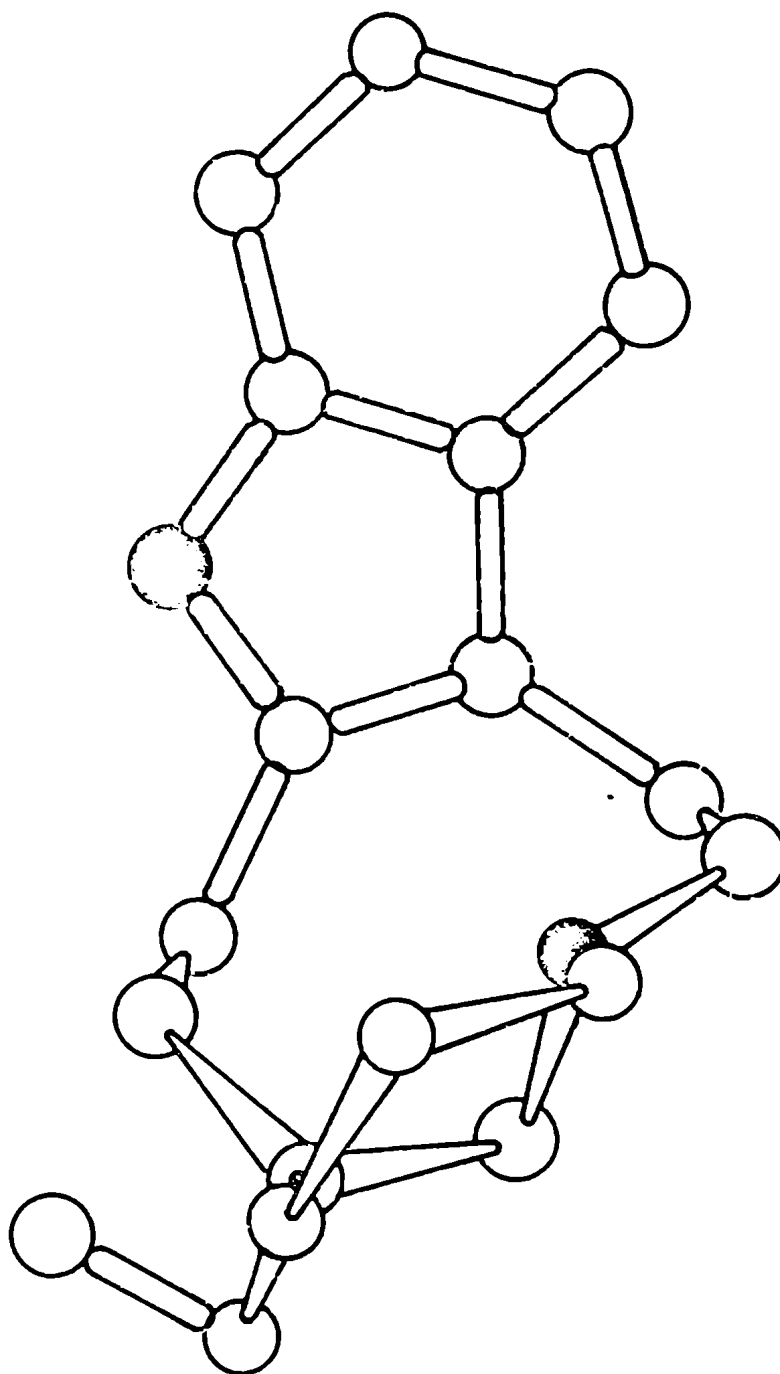
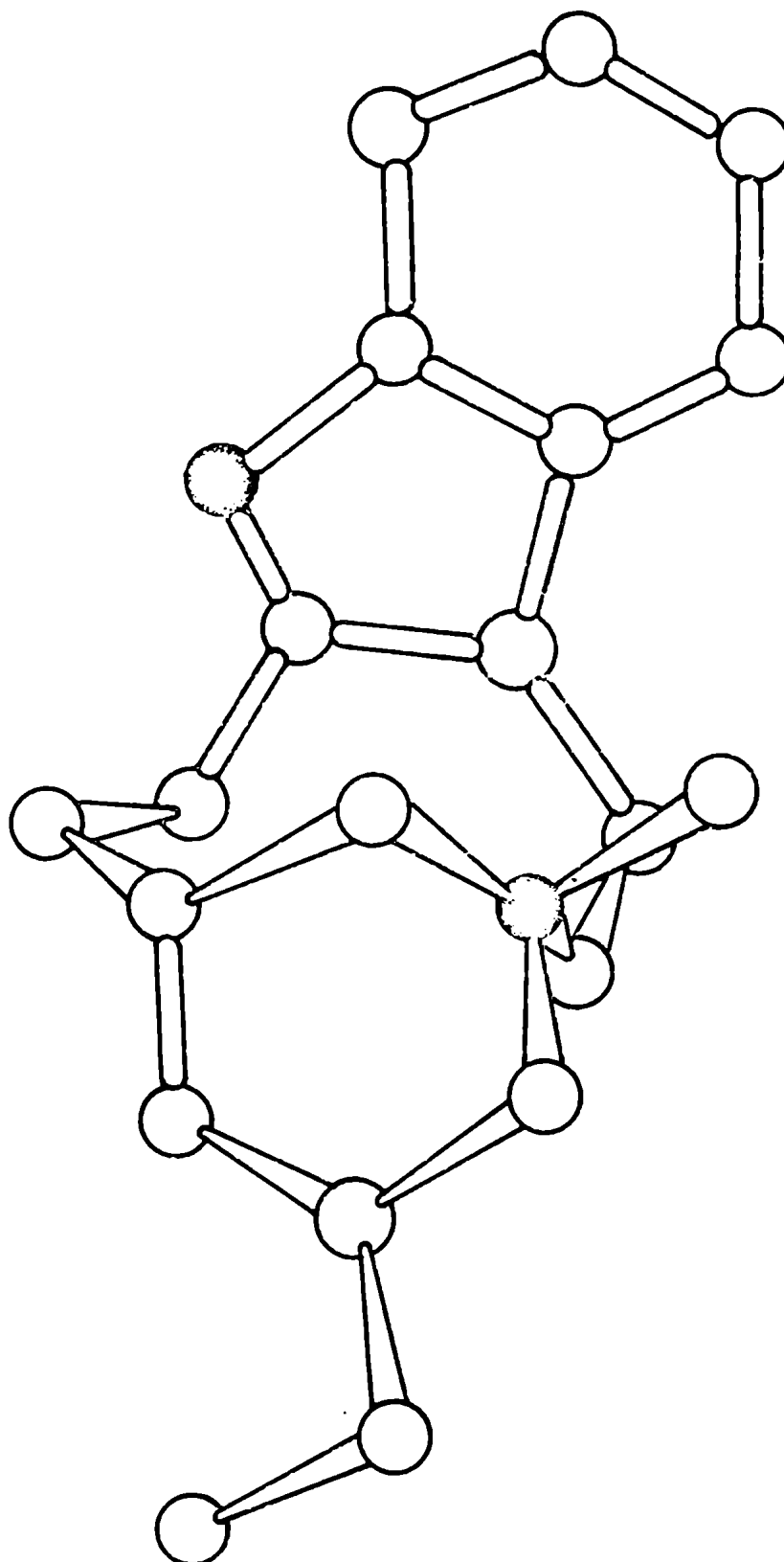


Figura XVII. CLEAVAMINA (Iodo-metilato) : Proyección de la molécula sobre el plano medio definido por el grupo indólico.



CONSIDERACIONES FINALES

Desde el punto de vista estructural, el presente trabajo permitió conocer en detalle las características geométricas de los alcaloides propuestos.

En Papaverina, compuesto farmacológicamente muy estudiado por sus propiedades antiespasmolíticas, el conocimiento del ángulo dihédrico entre los grupos isoquinolínico y verátrico, así como su orientación relativa, terminó de describir exhaustivamente la molécula. Se confirmó el carácter estrictamente planar de los ciclos componentes. Las distancias y ángulos interatómicos hallados son los normales en este tipo de compuestos.

La Quebrachamina es una molécula más complicada, y con mayor número de variables desde el punto de vista estructural. Es la primera base libre del grupo de las Aspidospermas que se estudia por difracción, y los resultados obtenidos permitieron extraer interesantes conclusiones sobre el ciclo de 11 átomos presente en esta familia de compuestos.

La conformación hallada para aquél presenta importantes diferencias con su similar en Cleavamina, estudiada en forma de iodometilato. Sin embargo, la presencia de un metilo adicional sobre el nitrógeno terciario del ciclo de ésta última, podría ser la causa de la diferencia de conformación observada.

Los datos estructurales obtenidos están en un todo de acuerdo con los datos cinéticos y permite justificar plenamente la dificultad observada en la iodometilación de Quebrachamina.

Desde el punto de vista de la aplicación de los métodos directos con esta implementación, los resultados obtenidos no son nuevos ni sorprendentes. Es más, confirman conclusiones obtenidas por diversos autores en otros varios trabajos previos de estructuras, en relación a que el método conduce a la solución correcta en la mayoría de los casos, pero la búsqueda de ésta entre las muchas generadas, no es tarea fácil ni económica.

Entre otras cosas, se volvió a observar que en el grupo espacial $P2_1$ las soluciones espúreas consisten de distintos fragmentos desplazados de la molécula, pero correspondientes a los dos enantiomorfos.

Evidentemente, esto corresponde a no haber discriminado adecuadamente uno de ellos en las primeras etapas del refinamiento de fases. En efecto, el único método para hacerlo es el ya mencionado de restringir la fase de una reflexión general al rango $0 \leq \theta \leq \pi$. Sin embargo, si la reflexión elegida tiene, con el modelo propuesto, fase cercana a 0 o π , la fase correspondiente al enantiomorfo ($\theta' = -\theta$) coincidirá prácticamente con aquella, por lo que la discriminación buscada será ilusoria.

En este sentido, es significativo que el conjunto correcto de fases en Quebrachamina discriminara enantiomorfo con la reflexión $(2, 1, \bar{2})$, cuya fase final, una vez refinado el modelo es de 92° (Prácticamente el máximo alejamiento que se puede tener entre 0 y π .)

Es de notar que para este grupo, el factor de mérito más discriminativo fue el residuo R, definido por Karle y Hauptman⁽¹³⁾.

En lo que respecta al grupo espacial $Pna2_1$, prácticamente no hubo tropiezos en la resolución de la estructura. Los factores de mérito mostraron ser consistentes entre sí, y la definición de sistema de referencia se hizo sin problemas con una fase cercana a π ($(2, 1, 3)$, $\theta = 159^\circ$).

De todo esto resulta claro que los factores de mérito descriptos son mucho menos independientes de la estructura y del grupo espacial que lo que sería deseable para su uso sistemático como discriminadores.

Parece natural, entonces, creer que la evolución normal del método será en el sentido de perfeccionar aquéllos, y aun desarrollar otros nuevos, para obviar esa dificultad.

APENDICE A

Para integrar las expresiones equivalentes

$$K \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\underline{s} - \underline{s}_{hkl}) \quad \text{y} \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^3 \left[(\text{sen } 2\pi N \underline{s} \cdot \underline{a}_i) / (\text{sen } 2\pi \underline{s} \cdot \underline{a}_i) \right]$$

elijamos para el espacio S una terna paralela a los \underline{a}_i , de modo que las variables sean $\underline{s} \cdot \hat{\underline{a}}_i$ y el elemento de volumen $dV_s = (\hat{\underline{a}} \hat{\underline{b}} \hat{\underline{c}})^{-1} ds_1 ds_2 ds_3$ donde $\hat{\underline{a}}$, $\hat{\underline{b}}$, y $\hat{\underline{c}}$ representan los vectores unitarios en las direcciones de los ejes y $(\hat{\underline{a}} \hat{\underline{b}} \hat{\underline{c}})$, su producto mixto.

Integrando la suma de deltas, queda

$$K \int \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\underline{s} - \underline{s}_{hkl}) dV_s = K$$

La integral de la expresión de la derecha da, en cambio,

$$\begin{aligned} & \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{i=1}^3 (\text{sen } 2\pi N \underline{s} \cdot \underline{a}_i) / (\text{sen } 2\pi \underline{s} \cdot \underline{a}_i) dV_s = \\ & = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{i=1}^3 (\text{sen } 2\pi N |\underline{a}_i| s_i) / (\text{sen } 2\pi |\underline{a}_i| s_i) \frac{d^3 s_i}{(\hat{\underline{a}} \hat{\underline{b}} \hat{\underline{c}})} \quad s_i = \underline{s} \cdot \hat{\underline{a}}_i \\ & = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \prod_{i=1}^3 (\text{sen } 2\pi N s'_i) / (\text{sen } 2\pi s'_i) \frac{d^3 s'_i}{|\underline{a}| |\underline{b}| |\underline{c}| (\hat{\underline{a}} \hat{\underline{b}} \hat{\underline{c}})} \end{aligned}$$

V

de donde el Jacobiano de la transformación de coordenadas vale $J = 1/V$

APENDICE B

A partir de la expresión

$$P(\theta_h) = [2\pi I_0(\alpha)]^{-1} \exp[\alpha (\cos(\theta_h - \beta))]$$

se pretende hallar la varianza definida como $v = \langle (\theta_h - \langle \theta_h \rangle)^2 \rangle = \langle \theta_h^2 \rangle - \langle \theta_h \rangle^2$

Analizamos en primer lugar

$$\langle \theta_h^2 \rangle = [2\pi I_0(\alpha)]^{-1} \int_{\beta-\pi}^{\beta+\pi} \theta_h^2 \exp[\alpha \cos(\theta_h - \beta)] d\theta_h$$

con $x = \theta_h - \beta$, queda

$$\langle \theta_h^2 \rangle = [2\pi I_0(\alpha)]^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} (x+\beta)^2 \exp(\alpha \cos x) dx$$

Desarrollando el cuadrado, y teniendo en cuenta que $\beta = \langle \theta_h \rangle$

$$\langle \theta_h^2 \rangle = [2\pi I_0(\alpha)]^{-1} \left[\int_{-\pi}^{\pi} x^2 \exp(\alpha \cos x) dx + 2\langle \theta_h \rangle \int_{-\pi}^{\pi} x \exp(\alpha \cos x) dx + \langle \theta_h \rangle^2 \int_{-\pi}^{\pi} \exp(\alpha \cos x) dx \right]$$

pasando términos queda

$$\langle \theta_h^2 \rangle - \langle \theta_h \rangle^2 = [2\pi I_0(\alpha)]^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 \exp(\alpha \cos x) dx$$

La teoría de las funciones de Bessel permite desarrollar la exponencial como una serie del tipo

$$\exp(\alpha \cos x) = I_0(\alpha) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} I_{2n}(\alpha) \cos 2nx + 2 \sum_{n=0}^{\infty} I_{2n+1}(\alpha) \cos(2n+1)x$$

Integrando término a término, resulta para la varianza un desarrollo en serie que converge rápidamente para valores usuales de α :

$$v = \frac{\pi^2}{3} + I_0(\alpha)^{-1} \cdot \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n}(\alpha)}{n^2} + 4 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_{2n+1}(\alpha)}{(2n+1)^2} \right]$$

APENDICE C

Programa PROVI2 (En FORTRAN IV)

Calcula el mejor factor entre placas, para un máximo de 7 películas, tomadas en geometría Weissenberg.

Repite este cálculo para todos los niveles, y promedia todos los resultados ajustando por cuadrados mínimos la relación lineal

$$F_j = \frac{F_0}{\cos u_j}$$

donde u_j es el ángulo de equi-inclinación.

Con esto define los nuevos factores entre placas F_j' , y lleva todos los datos a primera placa, con una estimación de los errores cometidos.

La entrada consiste en las intensidades leídas y las placas correspondientes. La salida, en tarjetas perforadas o cinta magnética, es compatible con la entrada del programa L.P.; cada registro contiene los índices de la reflexión, junto con la intensidad corregida.

Sigue un listado del programa.

```

C
C   PROVI2
C
C   PROGRAMA PARA DETERMINAR INTENSIDADES MEDIDAS VISUALMENTE
C
C   DIMENSIONADO HASTA UN MAXIMO DE 7 (SIETE) PLACAS
      INTEGER IH(300), IK(300), IL(300), IAPR
      REAL F(200,14), FACT(14), INTENS(14), VECTOR(300), Y(10), X(10), CCNT(10
*) , ANGI(10), DISP(10), FCTOR(10), DELTY(10)
      READ(5,200) TAPP, IOUPT, IPUNCH
700  FORMAT (3F2)
      REWIND TAPP
      IF (IOUPT.NE.43) REWIND IOUPT
      MARK=0
      RAD=2.14159/180.
      READ(5,201) (ANG(I), I=1,10)
701  FORMAT (10F5.2)
96   READ(5,07) ILEV
97   FORMAT (I2)
      WRITE (TAPP) ILEV
      IF (ILEV+1) 08,08,95
95   ILEV=ILEV+1
      U=0
1    N=N+1
      READ(10,100) IH(N), IK(N), IL(N), (F(N,J), J=1,14)
100  FORMAT (3I2,1X,14F5.0)
      WRITE (TAPP) IH(N), IK(N), IL(N), (F(N,J), J=1,14)
      IF (IH(N).EQ.0) GO TO 2
      GO TO 1
2    CONTINUE
      N=N-1
      FACT=0.
      COUNT=0.
      DO 3 K=1,N
      DO 3 J=1,12
      IF (F(K,J).EQ.0.) GO TO 3
      IF (F(K,J+2).EQ.0.) GO TO 3
      COUNT=COUNT+1.
      L=COUNT
      VECTOR(L)=F(K,J)/F(K,J+2)
      FACTOR=FACT(L+VECTOR(L))
3    CONTINUE
      FACTOR=FACTOR/COUNT
      Y(ILEV)=FACTOR
      CNT(ILEV)=COUNT
      X(ILEV)=1./((COS(ANG(ILEV)*RAD)))
      DISP=0.
      DO 222 J=1,I
222  DISP=DISP+ABS(FACTOR-VECTOR(J))
      DISP=DISP/(COUNT*FACTOR)
      DISP(ILEV)=DISP*100.
      GO TO 05
98   CONTINUE
      MARK=0.
      ARAJ=0.
      DO 300 J=1, ILEV
      APTB=APTB+CNT(J)*Y(J)
      ARAJ=ARAJ+CNT(J)*X(J)
300  CONTINUE

```

```

A=APRIB/A3AJ
DAUX=0.
DO 301 J=1, ILEV
  FCTOR(J)=A*X(J)
  DELTY(J)=ABS(FCTOR(J)-Y(J))
301  DAUX=DAUX+DELTY(J)*CONT(J)
  DAUX=DAUX*100./APRIB
  WRITE(6,1000) A, DAUX, ILEV
1000  FORMAT (//, ' PARA UNA RELACION FUNCIONAL Y = A * X , CONDE Y ES
* EL FACTOR ENTRE PLACAS, Y X LA INVERSA DE COS(MU), A=', F10.
*5,/, 'CALCULADA POR CUAD. MINIMOS CON UNA DISP.=', F10.5, '(PORCENTU
*AL). EN UNA RECTA CON ', I5, ' PUNTOS')
  REWIND TAPE
01  READ(TAPE) ILEVEL
  IF (ILEVEL+1) GO,00,02
02  WRITE (6,124) ILEVEL
124  FORMAT (I1,1X, ' NIVEL ',I2)
  ILEV=ILEVEL+1
  FCTOR= FCTOR(ILEV)
  DAUX2=DELTY(ILEV)*100./FCTOR(ILEV)
  WRITE (6,1001) Y(ILEV),DISP(ILEV),FCTOR(ILEV),DAUX2,CONT(ILEV)
1001  FORMAT (//, 'FACTOR PROMEDIO DEL NIVEL.....',F10.5,/,
* 'DISPERSION DEL PROMEDIO.....',F10.5,/,
* 'FACTOR POR CUAD. MINIMOS.....',F10.5,/,
* 'DIFERENCIA PORCENTUAL.....',F10.5,/,
* 'NUMERO DE PARES DE PUNTOS.....',F10.5,/)
  DO 4 J=1,13,2
  FACT(J)= FCTOR*((J-1)/2)
  J12=(J+1)/2
  WRITE (6,424) J12,FACT(J)
424  FORMAT ( //,1X, ' FACTOR ENTRE PLACA (1) Y PLACA(',I2,') = ',
* F10.3)
  4  CONTINUE
  WRITE (6,101)
101  FORMAT (///, ' F K L IPROM IALFA1 DISPI IALFA2 DISP2 PLAC
*A 1 PLAC 2 PLACA 3 PLACA 4 PLACA 5 PLACA 6 PLAC
*A 7 ',///)
  N=0
1003  N=N+1
  READ (TAPE) IH(N),IK(N),IL(N),(F(N,J),J=1,14)
  IF (IH(N).EQ.00) GO TO 1004
  GO TO 1003
1004  CONTINUE
  N=N-1
  DO 5 K=1,N
  COUNT1=0.
  COUNT2=0.
  ACUM1=0.
  ACUM2=0.
  F0BSQ1=0.
  F0BSQ2=0.
  F0BSQ=0.
  DO 6 J=1,13,2
  INTENS(J)=0.
  INTENS(J+1)=0.
  IF (F(K,J).EQ.0.) GO TO 7
  COUNT1=COUNT1+1.
  INTENS(J)=F(K,J)*FACT(J)
  ACUM1=ACUM1+INTENS(J)
  7  IF (F(K,J+1).EQ.0.) GO TO 6

```

```

COUNT2=COUNT2+1.
INTENS(J+1)=F(K,J+1)*FACT(J)
ACUM2=ACUM2+INTENS(J+1)
6 CONTINUE
IF(COUNT1.EQ.0.) COUNT1=1.
IF(COUNT2.EQ.0.) COUNT2=1.
FOBSQ1=ACUM1/COUNT1
FOBSQ2=ACUM2/COUNT2
FOBSQ=FOBSQ1+FOBSQ2
DISP1=0.
DISP2=0.
DO 9 J=1,12,2
IF (F(K,J).EQ.0.) GO TO 9
DISP1=DISP1+ABS(FOBSQ1-INTENS(J))
9 IF(F(K,J+1).EQ.0.) GO TO 8
DISP2=DISP2+ABS(FOBSQ2-INTENS(J+1))
8 CONTINUE
DISP1=DISP1*100./(COUNT1)
DISP2=DISP2*100./(COUNT2)
IF(FOBSQ1.NE.0.) DISP1=DISP1/FOBSQ1
IF(FOBSQ2.NE.0.) DISP2=DISP2/FOBSQ2
WRITE (6,111) IH(K),IK(K),IL(K),FOBSQ,FOBSQ1,DISP1,FOBSQ2,DISP2,(I
#INTENS(J),J=1,14)
111 FORMAT (1X,3I3,5(1X,F5.0),5X,7(1X,2F5.0))
IF (IPUNCH) F,5,113
113 WRITE (IOUTPUT,112) IH(K),IK(K),IL(K),FOBSQ
112 FORMAT (3I3,F11.2)
5 CONTINUE
IF(IPUNCH.NE.0) WRITE (IOUTPUT,112) MARK,MARK,MARK,FCBSC
GO TO 31
IF (IOUTPUT.NE.43) REWIND IOUTPUT
REWIND TAPE
CALL EXIT
END

```

APENDICE D

Programa BUSCAH (En FORTRAN IV)

Calcula las posiciones más probables para el, o los átomos de hidrógeno, unidos a un dado átomo de coordinación tetrahédrica (sp^3), o planar (sp^2), en celda ortogonal o monoclinica.

Los datos de entrada son los datos de celda, las coordenadas del átomo central, y las de los átomos vecinos a él coordinados.

La salida consiste en las coordenadas fraccionarias más probables para el, o los átomos de hidrógeno unidos al átomo central, en tarjetas perforadas compatibles con la entrada del programa SFLSQ.

Sigue un listado del programa.

```

C
C   BUSCAH
C
C   PROGRAMA BUSCA H , SOBRE CARBONO, EN CELDA ORTOGONAL O MONOCLINICA
C
C
C   SECUENCIA DE DATOS LEIDOS
C
C   CELD(I), I=1, 3 (7X, 3F7.3)           LADOS DE CELDA
C   BETA (7X, 57.3)                       ANGULO MONOCLINICO
C   INDEX (I2), DISTH(F10.5)              INDICADOR DEL CALCULO, SEGUN SIGUE
C   INDEX=4                               HIBRIDIZACION SP3, TETRAEDRICA, 3 (TRES) H (ROTACION
C                                       LTRRF)
C   INDEX=3                               HIBRIDIZACION SP2, PLANAR, 2H COPLANARES
C   INDEX=2                               HIBRIDIZACION SP2, PLANAR, 1 H
C   INDEX=1                               HIBRIDIZACION SP3, TETRAEDRICA, 1 (UNO) H
C   INDEX=0                               HIBRIDIZACION SP3, TETRAEDRICA, 2 (DOS) H
C   INDEX=-1                              TERMINA EL CALCULO
C   A(I), I=1, 3 (7X, 3F7.3)              COORD. ATOMO CENTRAL
C   B(I), I=1, 3 (7X, 3F7.3)              COORD. ATOMO LATERAL
C   C(I), I=1, 3 (7X, 3F7.3)              COORD. ATOMO LATERAL
C   D(I), I=1, 3 (7X, 3F7.3)              COORD. ATOMO LATERAL (INDEX=1)
C
C   EL PROGRAMA ACEPTA LAS COORDENADAS QUE PERFORA EL SFLS
C
DIMENSION V1(3), V2(3), V3(3), X(3), Y(3), CELD(3)
COMMON A(3), B(3), C(3), D(3), H1(3), H2(3), WB(24, 3), BETA
DIMENSION W4(3)
DIMENSION Z(3)
REAL MV1, MV2, MV3, MX, MY, MZ
INTEGER PR, PF, WR
PR=5
WR=6
PF=7
N=24
BB=4.
II=1
READ(PR, 100) (CELD(I), I=1, 3)
WRITE (WR, 100) (CELD(I), I=1, 3)
READ(RR, 100) BETA
WRITE(WR, 100) BETA
100  FORMAT (7X, 5F7.3)
AA=0.0
AB=0.0
IBETA=1
IF(BETA.EQ.0.0.OR.BETA.EQ.90.0) IBETA=0
BETA=BETA*3.14159/180.
WRITE(WR, 32)
18  READ(PF, 200) INDEX, DISTH
200  FORMAT(I2, F10.5)
IF(DISTH.LT.0.1) DISTH=1.07
IF (INDEX.EQ.(-1)) CALL EXIT
READ(RR, 100) A
READ(RR, 100) B
IF(INDEX.LT.4) READ(RR, 100) C
IF (INDEX.EQ.1) READ (RR, 100) D
WRITE (WR, 200) INDEX, DISTH
WRITE (WR, 100) A
WRITE (WR, 100) B
IF(INDEX.LT.4) WRITE(WR, 100) C

```



```

IF (INDEX.EQ.1) WRITE(WR,100) D
WRITE(WR,31)
31  FORMAT(//)
DO 10 I=1,2
A(I)=A(I)*CELD(I)
IF (IBETA.EQ.1) A(I)=AORTOG(I,A(I),A(I))
B(I)=B(I)*CELD(I)
IF (IBETA.EQ.1) B(I)=AORTOG(I,B(I),B(I))
IF(INDEX.LT.4) C(I)=C(I)*CELD(I)
IF (IBETA.EQ.1.AND.INDEX.LT.4) C(I)=AORTOG(I,C(I),C(I))
IF (INDEX.EQ.1) D(I)=D(I)*CELD(I)
IF (IBETA.EQ.1.AND.INDEX.EQ.1) D(I)=AORTOG(I,D(I),D(I))
VI(I)=A(I)-B(I)
IF (INDEX.LT.4) V2(I)=A(I)-C(I)
IF (INDEX.EQ.1) V3(I)=A(I)-D(I)
10  CONTINUE
MV1=SQRT(V1(1)**2+V1(2)**2+V1(3)**2)
IF(INDEX.EQ.4) GO TO 27
MV2=SQRT(V2(1)**2+V2(2)**2+V2(3)**2)
IF (INDEX.EQ.1) GO TO 20
DO 11 I=1,2
V1(I)=V1(I)/MV1
V2(I)=V2(I)/MV2
X(I)=V1(I)+V2(I)
11  CONTINUE
MX=SQRT(X(1)**2+X(2)**2+X(3)**2)
IF (INDEX.EQ.2) GO TO 24
Y(1)=V1(2)*V2(3)-V1(3)*V2(2)
Y(2)=V1(3)*V2(1)-V1(1)*V2(3)
Y(3)=V1(1)*V2(2)-V1(2)*V2(1)
MY=SQRT(Y(1)**2+Y(2)**2+Y(3)**2)
IF (INDEX.EQ.3) GO TO 501
COSALF=V1(1)*V2(1)+V1(2)*V2(2)+V1(3)*V2(3)
SELS=SQRT(1.-COSALF**2)
ALFA=ATAN2(SELS,COSALF)
COSALF=COS(ALFA/2.)
DISC=COSALF**2+3.
COSBET=-COSALF+SQRT(DISC)
COSBET=COSBET/4.
SENBET=SQRT(1.-COSBET**2)
PX=DISC#COSBET
PY=DISC#SENBET
DO 12 I=1,2
X(I)=X(I)#PX/MX
Y(I)=Y(I)#PY/MY
H1(I)=A(I)+X(I)+Y(I)
H2(I)=A(I)+X(I)-Y(I)
IF (IBETA.EQ.1) H1(I)=AMONOC(I,H1(I),H1(I))
IF (IBETA.EQ.1) H2(I)=AMONOC(I,H2(I),H2(I))
12  CONTINUE
500  CONTINUE
DO 800 I=1,2
H1(I)=H1(I)/CELD(I)
H2(I)=H2(I)/CELD(I)
800  CONTINUE
30  FORMAT(I2,5X,4F7.4)
WRITE(PR,30)I,H1,H2
WRITE(WR,30)I,H1,H2
23  WRITE(PR,30)I,H2,H2
WRITE(WR,30)I,H2,H2

```

```

WRITE (WR,22)
33  FORMAT (//////)
    GO TO 18
501  CONTINUE
    Z(1)=V1(2)*Y(3)-V1(3)*Y(2)
    Z(2)=V1(2)*Y(1)-V1(1)*Y(3)
    Z(3)=V1(1)*Y(2)-V1(2)*Y(1)
    MZ=SQRT(Z(1)**2+Z(2)**2+Z(3)**2)
    DO 502 I=1,3
    H1(I)=A(I)+V1(I)*DISTH*0.50+Z(I)*0.866*DISTH/MZ
    H2(I)=A(I)+V1(I)*DISTH*0.50-Z(I)*0.866*DISTH/MZ
    IF (IBETA.EQ.1) H1(I)=AMONOC(I,H1(I),H1(I))
    IF (IBETA.EQ.1) H2(I)=AMONOC(I,H2(I),H2(I))
502  CONTINUE
    GO TO 500
20   MV3=SQRT(V3(1)**2+V3(2)**2+V3(3)**2)
    DO 21 I=1,3
21   X(I)=V1(I)/MV1 +V2(I)/MV2 +V3(I)/MV3
    MX=SQRT(X(1)**2+X(2)**2+X(3)**2)
    DO 22 I=1,3
    X(I)=X(I)*DISTH/MX
    H2(I)=A(I)+X(I)
    IF (IBETA.EQ.1) H2(I)=AMONOC(I,H2(I),H2(I))
22  CONTINUE
    DO 801 I=1,3
    H2(I)=H2(I)/CFLD(I)
801  CONTINUE
    GO TO 23
24  CONTINUE
    DO 25 I=1,3
    H2(I)=A(I)+(X(I)*DISTH)/MX
    IF (IBETA.EQ.1) H2(I)=AMONOC(I,H2(I),H2(I))
25  CONTINUE
    DO 802 I=1,3
    H2(I)=H2(I)/CFLD(I)
802  CONTINUE
    GO TO 23
27  CONTINUE
    DO 700 I=1,3
    V1(I)=V1(I)/MV1
700  WA(I)=.4333*DISTH*V1(I)
    IF (V1(3).NE.0.) GO TO 701
    IF (V1(2).NE.0.) GO TO 702
    IF (V1(1).NE.0.) GO TO 703
701  X(1)=1.
    X(2)=1.
    X(3)=-((V1(1)+V1(2))/V1(3))
    GO TO 704
702  X(1)=1.
    X(2)=-((V1(1)+V1(3))/V1(2))
    X(3)=1.
    GO TO 704
703  X(1)=-((V1(2)+V1(3))/V1(1))
    X(2)=1.
    X(3)=1.
704  MX=SQRT(X(1)**2+X(2)**2+X(3)**2)
    X(1)=X(1)/MX
    X(2)=X(2)/MX
    X(3)=X(3)/MX
    Y(1)=V1(2)*X(3)-V1(3)*X(2)

```

```

Y(2)=V1(3)*X(1)-V1(1)*X(3)
Y(3)=V1(1)*X(2)-V1(2)*X(1)
XN=N
DO 705 J=1,N
XJ=J
DO 705 I=1,3
ALFA=(XJ*6.28318)/XN
WB(J,I)=.942478*DISTH*(X(I)*COS(ALFA)+Y(I)*SIN(ALFA))
WB(J,I)=WB(J,I)+WA(I)+A(I)
705 IF (I.BETA.CC.1) WB(J,I)=AMCNOG(I,WB(J,I),WB(J,I))
DO 803 J=1,N
DO 803 I=1,3
WB(J,I)=WB(J,I)/CFLD(I)
803 CONTINUE
DO 706 J=1,N
706 WRITE(WF,30) J,(WB(J,I),I=1,3),BR
WRITE(WF,22)
GO TO 18
END
FUNCTION ADPTOG(I,X,AA)
COMMON A(3),B(3),C(3),D(3),H1(3),H2(3),WB(24,3),BETA
GO TO (10,20,30),I
10 ADPTOG=X/SIN(BETA)
RETURN
20 ADPTOG=X
RETURN
30 ADPTOG=X+AA/TAN(BETA)
RETURN
END
FUNCTION AMCNOG(I,X,AB)
COMMON A(3),B(3),C(3),D(3),H1(3),H2(3),WB(24,3),BETA
GO TO (10,20,30),I
10 AMCNOG=X/SIN(BETA)
RETURN
20 AMCNOG=X
RETURN
30 AMCNOG=X-AB*COS(BETA)
RETURN
END

```

APENDICE E

Programa Principal de Absorción y Subrutina SETHA (En FORTRAN IV)

El programa principal lee datos y controla las rutinas ABSRP1, ABSRP2 y SETHA. Maneja la información devuelta por ellas, e imprime y perfora, o graba, los resultados finales.

La entrada consiste en parámetros de celda, información sobre la posición inicial del cristal, y la matriz de conversión entre los ejes usados en la experiencia, y los índices internos del subprograma SETHA. También lee las reflexiones a corregir, con sus índices de Miller y factor de estructura medido.

La salida, por impresora y perforadora o cinta, es compatible con el programa DATA REDUCTION; cada registro contiene los índices de cada reflexión y el factor de estructura corregido.

La subrutina SETHA, llamada por el programa principal una vez por cada reflexión a corregir, calcula el ángulo que debe girar el cristal a partir de la posición inicial ψ_0 , para que el nodo (H,K,L) de la red recíproca cruce la esfera de Ewald y por lo tanto, esté en posición de reflexión.

Sigue un listado de ambos programas.

```

C
C
C   PROGRAMA GENERAL DE ABSORCION PARA FOTOGRAFIAS TOMADAS EN
C   GEOMETRIA WEISSENBERG.
C
C
COMMON/BUCK/ITER, INDSIN, SINTH
INTEGER PP, WP
COMMON/INPUT/ PR, WR
COMMON/Y/IFQUIN
COMMON/X/NI
COMMON/FIC/ANGC
REAL M(3,3)
DIMENSION FSC(15)
DIMENSION TITLE(20)
DIMENSION ANGC(25)
ITER=0
PR=5
WP=4
(MFG1)=0.
(MFG2)=0.
UPSIL1=0.
UPSIL2=0.
READ (PR,10) TITLE
WRITE (WP,11) TITLE
10  FORMAT (20A4)
11  FORMAT (1H1,20A4)
READ(PP,12)((M(I,J),I=1,3),J=1,3)
12  FORMAT (16F5.0)
WRITE(WP,120) ((M(I,J),I=1,3),J=1,3)
120  FORMAT(1H , 'M(1,1)=' ,F5.1, 'M(2,1)=' ,F5.1, 'M(3,1)=' ,F5.1, 'M(1,2)=' ,
*F5.1, 'M(2,2)=' ,F5.1, 'M(3,2)=' ,F5.1, 'M(1,3)=' ,F5.1, 'M(2,3)=' ,F5.1,
* 'M(3,3)=' ,F5.1)
READ (PP,13) AAST,BAST,CAST
13  FORMAT (3F10.5)
WRITE(WP,130) AAST,BAST,CAST
130  FORMAT(1H , 'AAST=' ,F10.7, 'BAST=' ,F10.7, 'CAST=' ,F10.7)
READ (PP,14) ALFA,BETA,GAMA
14  FORMAT (3F10.5)
WRITE(WP,140) ALFA,BETA,GAMA
140  FORMAT(1H , 'ALFA=' ,F10.5, 'BETA=' ,F10.5, 'GAMA=' ,F10.5)
READ(PP,15) XIUNO,FICERO,OND
15  FORMAT (3F10.5)
WRITE(WP,150) XIUNO,FICERO,OND
150  FORMAT(1H , 'XIUNO=' ,F10.5, 'FICERO=' ,F10.5, 'OND=' ,F10.5)
READ(PP,141) IR, IW
141  FORMAT (3I2)
READ (PP,33) (FSC(I),J=1,15)
33  FORMAT (15F5.2)
CALL ABSPP1
WRITE (WP,997)
897  FORMAT('          H      K      L      INT. QRS.      INT. CCRF.
*   TPNS          PHI      UPSILON')
IFQUIN=0
1002 IFQUIN=IFQUIN+1
IF (IFQUIN.GT.N1) GO TO 1006
XEQUIN=IFQUIN-1
1005 READ (PP,2) KEY
9   FORMAT (I2)
IF (KEY.NE.C) GO TO 1002

```

```

XT=XIUND*XFQUTN
CNU=ANGC(1EQUTN)
60  CONTINUE
   READ (19,102) IH,IK,IL,SINTH,YNTENS ,LX
103  FORMAT (3I5,F15.5,F10.3, 3EX,I2)
   IF (IH.LT.99) GOTQ2000
   WRITE(19,117) IH,IK,IL,SINTH,YNTENS,LX
   GOTQ 1005
2000  IF (LX.EQ.0) LX=1
   XFACT=1/SC(LX)
   YF (XFACT.EQ.0.) XFACT=).
   YNTENS=YNTENS*XFACT
   CALL SINTH (IH,IK,IL,AAST,BAST,CAST,ALFA,BETA,GAMA,M,CNU,XI,CND,FI
*CFR0,OMEG1,OMEG2,UPSIL1,UPSIL2)
   IF (KEY) 1002,1001,1000
1000  PHI=OMEG1
   UPSIL=UPSIL1
   GO TO 1003
1001  PHI=OMEG2
   UPSIL=UPSIL2
1003  CONTINUE
   IF (PHI.GT.6.28318) PHI=PHI-6.28318
   CALL TRNSP2(UPSIL,PHI,SINTH,TRNS)
   TRNS=SQRT(TRNS)
   YCORR=YNTENS/TRNS
   FACTOR=180./3.1415927
   PHI=PHI*FACTOR
   UPSIL=UPSIL*FACTOR
   WRITE(29,97) IH,IK,IL,YNTENS,YCORR,TRNS,PHI,UPSIL
97   FORMAT (5X,3I5,5(5X,F10.4))
   WRITE(19,117) IH,IK,IL,SINTH,YCORR,LX
117  FORMAT (3I5,F15.5,F10.5,3EX,I2)
   GO TO 40
1006  CALL EXIT
      END

```



```

7(10)=-7(9)
7(11)=(3.,2.)
7(12)=-7(11)
7(13)=(-1.,2.)
7(14)=-7(13)
7(15)=(2.,-1.)
7(16)=-7(15)
7(17)=(-1.,2.)
7(18)=-7(17)
7(19)=(3.,-1.)
7(20)=-7(19)
7(21)=(-3.,2.)
7(22)=-7(21)
7(23)=(2.,-2.)
7(24)=-7(23)
ZZ=CMPLX(A1T,A2T)

```

```
KCNT=-1
```

```

DO 121 I=1,24
MODUL(Y)=CAFST(Y(I))
Y(I)=77-7(I)

```

```
121 CONTINUE
```

```
DO 122 I=1,6
```

```

X(I)=(MODUL(4*I-3).LT.0.5).OR.(MODUL(4*I-2).LT.0.5)).OR.((MODUL(4
I*I-1).LT.0.5).OR.(MODUL(4*I).LT.0.5))

```

```
122 CONTINUE
```

```
X1=X(1)
```

```
X2=X(2)
```

```
X3=X(3)
```

```
X4=X(4)
```

```
X5=X(5)
```

```
X6=X(6)
```

```
IF (KCNT) 1,2,3
```

```
1 IF (X1) GAMAST=GAMA
```

```
IF (X2) GAMAST=BETA
```

```
IF (X3) GAMAST=ALFA
```

```
IF (X4) GAMAST=180.-GAMA
```

```
IF (X5) GAMAST=180.-BETA
```

```
IF (X6) GAMAST=180.-ALFA
```

```
ZZ=CMPLX(A2T,A3T)
```

```
KCNT=0
```

```
GO TO 4
```

```
2 IF (X1) BETAST=GAMA
```

```
IF (X2) BETAST=BETA
```

```
IF (X3) BETAST=ALFA
```

```
IF (X6) BETAST=180.-ALFA
```

```
IF (X5) BETAST=180.-BETA
```

```
IF (X4) BETAST=180.-GAMA
```

```
ZZ=CMPLX(A1T,A2T)
```

```
KCNT=1
```

```
GO TO 4
```

```
3 IF (X1) ALFAST=GAMA
```

```
IF (X2) ALFAST=BETA
```

```
IF (X3) ALFAST=ALFA
```

```
IF (X4) ALFAST=180.-GAMA
```

```
IF (X5) ALFAST=180.-BETA
```

```
IF (X6) ALFAST=180.-ALFA
```

```
TRANS=3.14159/180.
```

```
CA1X=1
```

```
CA2X=COS(TRANS*GAMAST)
```

```
CA3X=COS(TRANS*BETAST)
```



```

CA1Y=0
CA3Y=SIN(TRANS*BETA)
CA2Y=(COS(TRANS*ALFA)-CA2X*CA3X)/CA3Y
CA=COS(TRANS*ALFA)
CB=COS(TRANS*BETA)
CC=COS(TRANS*GAMA)
791 XH=IH
XK=IK
XL=IL
L1=M(1,1)*XH+M(1,2)*XK+M(1,3)*XL
L2=M(2,1)*XH+M(2,2)*XK+M(2,3)*XL
L3=M(3,1)*XH+M(3,2)*XK+M(3,3)*XL
67 DAST=SIGMA(IH,IK,IL,AAS,BAS,CAS,CA,CB,CC,CND)
RSIGMA=SQRT(DAST)
SINTH=RSIGMA/2.
DD=DAST-XI*XI
D=SQRT(DD)
ARGUM1=D/(2.*CNU)
XTX=SQRT(1.-ARGUM1**2)
TTT=ARGUM1/XTX
W1=ATAN(TTT)
W2=3.14159-W1
DASTY=L2*A2*CA2Y+L3*A3*CA3Y
DASTX=L1*A1+L2*A2*(A2X+L3*A3*CA3X)
FI=ATAN2(DASTY,DASTX)
FIJUNO=TRANS*FI*ERO
OMEG1=W1+FI+FIJUNO
OMEG2=W2+FI+FIJUNO
UPSTL1=2.*W1
UPSTL2=-UPSTL1
333 RETURN
END

```

```

FUNCTION SIGMA(J,K,L,A,B,C,CA,CB,CC,AMDA)
C FUNCION QUE CALCULA R RECIP, DEPENDIENTE DE LAMDA
X=J
Y=K
Z=L
SIGMA=X*X+A*A+Y*Y+B*B+Z*Z*C*C
SIGMA=SIGMA+2.*(X*Y*A*B*CC+X*Z*A*C*CB+Y*Z*B*C*CA)
SIGMA=SIGMA*(AMDA**2)
RETURN
END

```

APENDICE F

Lista de factores de estructura de Papaverina

Para cada reflexión se informan los índices de Miller (H,K,L) , el factor de estructura observado (Fo) , el factor de estructura calculado con el modelo final (Fc), y las fases correspondientes.

FACTORES DE ESTRUCTURA DE PAPAVERINA

(C H N O)

20 21 4

PAGINA 1

H	K	L	10*FD	10*FC	FASE	H	K	L	10*FD	10*FC	FASE
6	0	0	782	864	360.	4	2	0	98	132	180.
8	0	0	634	638	180.	5	2	0	497	458	180.
10	0	0	74	80	180.	7	2	0	600	767	180.
12	0	0	103	81	180.	8	2	0	177	187	180.
14	0	0	636	585	180.	9	2	0	157	200	180.
16	0	0	404	493	180.	10	2	0	189	203	180.
18	0	0	32	12	0.	11	2	0	79	60	360.
20	0	0	93	95	180.	12	2	0	268	296	360.
22	0	0	93	121	180.	13	2	0	173	162	360.
28	0	0	293	277	180.	14	2	0	83	84	180.
30	0	0	95	85	180.	16	2	0	303	304	360.
34	0	0	107	97	360.	17	2	0	125	140	180.
36	0	0	70	80	180.	18	2	0	212	219	360.
1	1	0	162	127	0.	19	2	0	112	117	0.
2	1	0	102	68	180.	20	2	0	154	149	180.
4	1	0	686	716	360.	21	2	0	120	148	180.
5	1	0	461	527	360.	22	2	0	213	207	360.
6	1	0	432	450	0.	23	2	0	86	106	180.
7	1	0	686	683	180.	25	2	0	78	89	360.
8	1	0	160	171	180.	26	2	0	125	132	360.
9	1	0	308	348	360.	27	2	0	70	81	360.
10	1	0	229	251	360.	30	2	0	46	52	0.
11	1	0	119	120	180.	31	2	0	51	55	360.
12	1	0	236	249	360.	33	2	0	91	46	360.
14	1	0	181	195	360.	1	3	0	448	450	180.
15	1	0	77	63	180.	2	3	0	35	38	180.
16	1	0	219	193	180.	3	3	0	237	237	360.
17	1	0	38	23	180.	4	3	0	96	91	180.
18	1	0	64	63	0.	5	3	0	339	398	180.
19	1	0	129	144	180.	6	3	0	427	461	360.
21	1	0	183	185	0.	8	3	0	176	203	360.
22	1	0	89	78	180.	9	3	0	207	238	360.
23	1	0	89	67	180.	10	3	0	55	57	180.
24	1	0	145	175	360.	11	3	0	121	120	360.
27	1	0	70	66	360.	12	3	0	75	65	360.
28	1	0	57	63	360.	14	3	0	92	74	360.
30	1	0	47	48	360.	15	3	0	75	62	360.
31	1	0	37	36	180.	16	3	0	102	90	360.
33	1	0	33	29	360.	17	3	0	119	117	360.
36	1	0	100	96	180.	18	3	0	35	42	180.
0	2	0	552	452	180.	19	3	0	220	246	180.
1	2	0	769	789	360.	20	3	0	177	194	180.
2	2	0	783	749	180.	21	3	0	193	215	360.
3	2	0	199	223	0.	22	3	0	75	83	360.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
24	3	C	139	146	180.	22	5	0	50	62	0.
25	3	0	101	108	180.	24	5	0	123	140	360.
26	3	0	82	80	180.	25	5	0	69	83	180.
27	3	0	57	51	360.	26	5	0	67	62	0.
28	3	0	56	59	360.	27	5	0	42	39	180.
0	4	0	569	536	180.	0	6	0	139	145	360.
1	4	0	461	415	180.	1	6	0	157	177	180.
3	4	0	351	323	360.	3	6	0	41	43	180.
4	4	0	96	94	360.	5	6	0	97	92	180.
5	4	0	207	246	360.	6	6	0	281	304	360.
6	4	0	67	63	0.	7	6	0	43	36	360.
7	4	0	50	44	0.	8	6	0	228	245	360.
8	4	0	78	97	180.	9	6	0	100	96	180.
9	4	0	306	298	0.	10	6	0	115	109	180.
10	4	0	56	52	180.	11	6	0	37	29	180.
11	4	0	61	96	360.	12	6	0	179	162	0.
12	4	0	175	169	360.	13	6	0	193	213	180.
13	4	0	72	82	360.	14	6	0	112	132	0.
14	4	0	74	79	360.	15	6	0	162	160	0.
15	4	0	96	76	360.	16	6	0	236	288	180.
16	4	0	64	65	180.	17	6	0	40	40	360.
17	4	0	130	118	0.	18	6	0	204	190	0.
18	4	0	85	85	180.	19	6	0	118	124	180.
19	4	0	80	73	180.	20	6	0	97	108	180.
20	4	0	86	88	0.	21	6	0	245	255	0.
21	4	0	48	42	180.	22	6	0	301	319	180.
22	4	0	59	49	360.	23	6	0	26	20	180.
23	4	0	93	99	180.	24	6	0	38	41	180.
24	4	0	88	101	180.	26	6	0	88	83	180.
25	4	0	87	80	180.	1	7	0	52	63	180.
26	4	0	40	42	360.	2	7	0	52	51	180.
27	4	0	55	46	360.	3	7	0	64	60	180.
29	4	0	101	93	180.	4	7	0	153	146	180.
31	4	0	61	60	180.	5	7	0	46	52	180.
33	4	0	47	52	360.	6	7	0	46	52	180.
34	4	0	45	47	180.	7	7	0	72	92	180.
35	4	0	33	35	180.	8	7	0	69	68	180.
2	5	C	173	188	360.	9	7	0	61	44	0.
3	5	0	331	363	360.	10	7	0	122	133	360.
4	5	0	211	233	360.	11	7	0	221	234	180.
5	5	0	201	196	180.	12	7	0	164	201	360.
6	5	0	91	77	180.	14	7	0	215	227	180.
7	5	0	140	149	360.	15	7	0	135	151	360.
8	5	0	52	78	360.	16	7	0	205	192	360.
9	5	0	297	312	360.	18	7	0	125	120	360.
10	5	0	303	333	180.	19	7	0	188	166	360.
11	5	0	177	168	180.	20	7	0	233	232	360.
13	5	0	131	142	180.	21	7	0	50	50	360.
14	5	0	103	90	180.	22	7	0	80	59	180.
16	5	0	101	113	180.	23	7	0	48	51	180.
17	5	0	85	86	0.	25	7	0	98	97	360.
18	5	0	160	188	180.	28	7	0	57	55	180.
19	5	0	40	37	180.	0	8	0	56	64	360.
20	5	0	117	118	180.	1	8	0	69	71	180.
21	5	0	205	199	180.	2	8	0	63	63	180.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
4	8	0	80	80	180.	20	1	1	89	87	285.
5	8	0	40	40	180.	21	1	1	42	54	340.
6	8	0	133	136	180.	22	1	1	127	113	357.
7	8	0	40	32	0.	23	1	1	166	173	233.
8	8	0	49	48	180.	24	1	1	69	70	216.
9	8	0	40	39	180.	25	1	1	52	68	321.
10	8	0	49	49	180.	26	1	1	130	136	295.
16	8	0	44	35	180.	27	1	1	57	54	77.
17	8	0	137	119	180.	28	1	1	65	72	329.
18	8	0	101	71	360.	29	1	1	136	119	306.
19	8	0	102	90	360.	30	1	1	82	60	181.
20	8	0	112	110	360.	31	1	1	78	82	119.
21	8	0	45	43	360.	32	1	1	90	79	3.
23	8	0	78	77	180.	33	1	1	80	86	329.
24	8	0	144	137	360.	34	1	1	60	56	266.
25	8	0	118	110	360.	35	1	1	93	68	191.
27	8	0	95	106	180.	36	1	1	76	101	161.
1	9	0	57	51	180.	2	2	1	606	584	133.
3	9	0	162	176	360.	3	2	1	482	563	241.
4	9	0	80	82	360.	4	2	1	321	322	58.
6	9	0	100	72	180.	5	2	1	249	255	53.
7	9	0	102	101	180.	6	2	1	232	234	40.
4	0	1	1271	1002	40.	7	2	1	125	117	94.
8	0	1	500	513	261.	8	2	1	139	114	198.
10	0	1	146	173	161.	9	2	1	150	147	115.
12	0	1	197	179	351.	10	2	1	267	272	42.
14	0	1	109	69	130.	11	2	1	54	50	262.
18	0	1	114	82	139.	12	2	1	298	290	337.
20	0	1	174	184	269.	13	2	1	411	499	355.
22	0	1	107	96	216.	14	2	1	268	317	151.
24	0	1	82	60	330.	15	2	1	136	119	60.
28	0	1	220	214	339.	16	2	1	305	287	6.
32	0	1	139	116	105.	17	2	1	156	150	65.
34	0	1	145	146	334.	18	2	1	197	183	270.
36	0	1	43	59	112.	19	2	1	68	61	342.
0	1	1	1096	759	156.	20	2	1	59	58	186.
1	1	1	337	272	297.	21	2	1	130	125	310.
2	1	1	700	555	115.	22	2	1	104	95	143.
3	1	1	760	668	35.	24	2	1	73	57	114.
4	1	1	657	642	111.	26	2	1	74	71	135.
5	1	1	533	542	156.	27	2	1	81	82	24.
6	1	1	484	518	222.	28	2	1	72	80	156.
7	1	1	1027	936	341.	29	2	1	84	87	7.
8	1	1	383	444	6.	0	3	1	671	800	295.
9	1	1	487	554	89.	1	3	1	194	171	47.
10	1	1	431	459	115.	2	3	1	343	335	285.
11	1	1	257	287	195.	3	3	1	153	163	268.
12	1	1	235	227	289.	4	3	1	149	117	59.
13	1	1	365	394	14.	5	3	1	156	127	9.
14	1	1	284	264	330.	6	3	1	78	45	60.
15	1	1	183	169	80.	7	3	1	267	263	268.
16	1	1	191	171	279.	8	3	1	238	233	44.
17	1	1	183	179	212.	9	3	1	272	267	234.
18	1	1	127	112	296.	10	3	1	98	76	321.
19	1	1	59	50	105.	11	3	1	97	94	260.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
12	3	1	229	200	164.	4	5	1	156	159	222.
13	3	1	292	296	226.	5	5	1	273	288	201.
14	3	1	240	238	119.	6	5	1	207	196	316.
15	3	1	112	95	92.	7	5	1	268	274	111.
16	3	1	132	139	32.	8	5	1	135	131	206.
17	3	1	193	197	261.	9	5	1	54	56	73.
18	3	1	79	65	194.	10	5	1	199	211	244.
19	3	1	154	142	180.	11	5	1	110	82	302.
20	3	1	68	65	133.	12	5	1	40	33	94.
21	3	1	130	129	83.	13	5	1	87	90	94.
22	3	1	89	89	263.	14	5	1	115	96	173.
23	3	1	33	21	277.	16	5	1	118	133	357.
24	3	1	135	144	242.	17	5	1	112	90	37.
25	3	1	75	72	48.	18	5	1	132	140	18.
26	3	1	66	75	84.	19	5	1	124	150	353.
27	3	1	80	87	140.	20	5	1	145	141	116.
28	3	1	64	76	156.	21	5	1	126	152	15.
31	3	1	48	39	174.	22	5	1	85	61	128.
1	4	1	188	195	340.	23	5	1	91	98	133.
2	4	1	374	431	177.	24	5	1	86	88	37.
3	4	1	351	360	7.	25	5	1	121	110	278.
4	4	1	379	407	292.	26	5	1	94	75	132.
5	4	1	95	58	219.	27	5	1	74	61	340.
6	4	1	310	341	17.	28	5	1	108	94	302.
7	4	1	336	341	9.	29	5	1	86	71	180.
8	4	1	151	124	153.	32	5	1	51	50	189.
9	4	1	148	132	356.	1	6	1	115	115	82.
10	4	1	159	152	84.	2	6	1	70	78	211.
11	4	1	69	43	35.	3	6	1	127	118	178.
12	4	1	152	145	160.	4	6	1	97	97	121.
13	4	1	80	73	295.	5	6	1	174	174	160.
14	4	1	148	138	223.	6	6	1	63	66	200.
15	4	1	170	149	169.	7	6	1	84	63	184.
16	4	1	74	57	49.	8	6	1	141	159	244.
17	4	1	128	136	134.	9	6	1	47	33	217.
18	4	1	168	200	86.	10	6	1	74	73	270.
19	4	1	66	68	216.	11	6	1	68	45	308.
20	4	1	116	134	98.	12	6	1	123	110	75.
21	4	1	134	155	158.	13	6	1	140	145	154.
22	4	1	69	73	336.	14	6	1	164	181	246.
23	4	1	208	189	204.	15	6	1	152	155	345.
24	4	1	115	140	336.	16	6	1	91	88	266.
25	4	1	85	94	160.	17	6	1	130	142	249.
26	4	1	65	65	244.	18	6	1	62	64	96.
27	4	1	78	64	187.	19	6	1	161	166	3.
28	4	1	75	76	198.	20	6	1	156	176	277.
29	4	1	81	67	264.	21	6	1	46	55	91.
30	4	1	97	93	354.	22	6	1	150	148	271.
31	4	1	79	76	98.	23	6	1	104	96	319.
32	4	1	76	69	205.	24	6	1	101	98	130.
33	4	1	43	31	262.	25	6	1	113	98	359.
0	5	1	80	47	161.	27	6	1	39	38	167.
1	5	1	233	254	24.	28	6	1	36	37	51.
2	5	1	131	114	25.	0	7	1	53	48	145.
3	5	1	145	114	217.	1	7	1	61	67	30.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
2	7	1	43	39	93.	10	9	1	55	57	340.
2	7	1	93	94	304.	11	9	1	44	41	198.
4	7	1	118	126	91.	1	10	1	43	47	12.
5	7	1	213	227	199.	4	10	1	70	66	87.
6	7	1	70	66	298.	6	10	1	72	67	70.
7	7	1	139	148	52.	7	10	1	46	57	63.
8	7	1	234	270	155.	11	10	1	27	33	44.
9	7	1	168	193	329.	12	10	1	37	41	17.
10	7	1	138	142	40.	13	10	1	36	47	129.
11	7	1	123	113	186.	14	10	1	75	71	156.
12	7	1	118	118	263.	15	10	1	34	46	238.
13	7	1	173	184	45.	16	10	1	54	58	328.
14	7	1	74	74	34.	0	11	1	83	69	274.
15	7	1	137	124	296.	2	11	1	55	40	226.
16	7	1	62	63	206.	3	11	1	63	55	36.
17	7	1	110	102	131.	4	11	1	34	39	173.
18	7	1	112	122	188.	5	11	1	24	29	332.
19	7	1	136	140	33.	2	0	2	271	190	273.
20	7	1	182	193	326.	4	0	2	275	238	221.
21	7	1	99	65	279.	6	0	2	211	185	60.
22	7	1	99	90	292.	8	0	2	593	576	110.
23	7	1	110	119	158.	10	0	2	207	180	307.
24	7	1	53	67	27.	12	0	2	127	185	318.
26	7	1	40	36	227.	14	0	2	94	105	322.
27	7	1	33	25	233.	16	0	2	211	217	77.
28	7	1	30	47	3.	18	0	2	138	173	208.
1	8	1	56	55	321.	20	0	2	115	93	329.
2	8	1	46	51	221.	22	0	2	226	220	5.
3	8	1	33	23	247.	24	0	2	196	220	247.
4	8	1	145	164	327.	26	0	2	224	212	105.
5	8	1	57	38	115.	28	0	2	253	213	350.
7	8	1	128	117	298.	30	0	2	218	203	208.
9	8	1	88	96	183.	32	0	2	175	148	32.
12	8	1	74	53	9.	34	0	2	42	38	158.
14	8	1	33	34	169.	36	0	2	71	83	232.
15	8	1	32	34	303.	1	1	2	120	72	1.
16	8	1	90	59	113.	2	1	2	163	155	344.
17	8	1	105	95	155.	3	1	2	275	238	185.
18	8	1	43	48	101.	4	1	2	174	174	357.
19	8	1	30	37	37.	5	1	2	174	131	92.
20	8	1	65	56	181.	6	1	2	453	414	353.
21	8	1	63	49	222.	7	1	2	313	340	83.
22	8	1	76	69	163.	8	1	2	401	400	222.
23	8	1	125	120	49.	9	1	2	313	325	205.
24	8	1	67	62	348.	10	1	2	467	529	277.
26	8	1	74	88	240.	11	1	2	290	295	15.
0	9	1	117	90	159.	12	1	2	235	236	19.
1	9	1	152	153	120.	13	1	2	337	377	124.
2	9	1	119	105	24.	14	1	2	252	258	218.
4	9	1	52	58	315.	15	1	2	320	321	286.
5	9	1	65	61	289.	16	1	2	327	304	306.
6	9	1	98	93	266.	17	1	2	46	50	4.
7	9	1	32	47	58.	18	1	2	153	138	162.
8	9	1	45	48	21.	20	1	2	79	69	185.
9	9	1	78	92	187.	21	1	2	114	90	294.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
22	1	2	101	80	98.	10	3	2	194	185	286.
23	1	2	188	199	304.	11	3	2	311	310	271.
24	1	2	165	153	76.	12	3	2	106	81	116.
25	1	2	68	58	201.	13	3	2	127	115	104.
26	1	2	118	100	64.	14	3	2	35	30	198.
27	1	2	82	81	334.	15	3	2	261	267	123.
28	1	2	106	89	215.	16	3	2	185	154	16.
29	1	2	65	49	206.	17	3	2	87	71	84.
30	1	2	103	83	134.	18	3	2	75	76	38.
31	1	2	88	68	78.	19	3	2	183	173	89.
32	1	2	79	75	73.	20	3	2	130	133	33.
33	1	2	88	83	311.	21	3	2	155	154	138.
34	1	2	64	60	265.	22	3	2	68	75	84.
35	1	2	101	94	178.	23	3	2	170	166	136.
0	2	2	341	274	249.	24	3	2	37	43	212.
1	2	2	287	242	225.	25	3	2	119	106	83.
2	2	2	364	342	263.	26	3	2	140	124	243.
3	2	2	130	127	163.	28	3	2	49	56	291.
4	2	2	238	222	63.	30	3	2	32	31	143.
5	2	2	210	221	353.	31	3	2	34	45	182.
6	2	2	312	277	328.	0	4	2	423	446	51.
7	2	2	254	289	339.	1	4	2	25	23	343.
8	2	2	144	101	176.	2	4	2	225	263	47.
9	2	2	307	292	125.	3	4	2	111	125	318.
10	2	2	448	431	33.	4	4	2	347	343	111.
11	2	2	291	268	86.	5	4	2	168	133	300.
12	2	2	162	149	257.	6	4	2	318	328	217.
13	2	2	381	375	210.	7	4	2	50	51	290.
14	2	2	168	139	176.	8	4	2	222	250	291.
15	2	2	182	187	289.	9	4	2	95	94	247.
16	2	2	281	305	46.	10	4	2	162	147	124.
17	2	2	253	263	87.	11	4	2	131	113	20.
18	2	2	168	151	165.	12	4	2	103	90	212.
19	2	2	213	236	143.	13	4	2	161	130	296.
20	2	2	169	144	226.	14	4	2	88	102	224.
21	2	2	159	142	68.	15	4	2	112	76	196.
22	2	2	125	130	140.	16	4	2	153	165	258.
23	2	2	74	56	20.	17	4	2	77	74	281.
24	2	2	94	84	212.	18	4	2	121	132	318.
25	2	2	43	38	282.	19	4	2	30	32	4.
26	2	2	43	39	225.	20	4	2	89	79	27.
27	2	2	47	53	148.	21	4	2	57	67	5.
28	2	2	36	48	48.	22	4	2	152	153	65.
29	2	2	40	47	329.	23	4	2	65	74	286.
31	2	2	36	46	231.	24	4	2	80	81	7.
33	2	2	66	50	288.	26	4	2	122	114	257.
1	3	2	490	523	329.	27	4	2	108	92	330.
2	3	2	184	160	217.	29	4	2	37	40	189.
3	3	2	281	260	261.	30	4	2	24	23	110.
4	3	2	463	458	242.	31	4	2	27	29	336.
5	3	2	195	208	329.	32	4	2	61	74	236.
6	3	2	359	362	151.	1	5	2	440	452	115.
7	3	2	464	468	310.	2	5	2	160	174	27.
8	3	2	186	140	96.	3	5	2	98	115	147.
9	3	2	162	191	174.	4	5	2	64	67	249.

H	K	L	10*FD	10*FC	FASE	H	K	L	10*FD	10*FC	FASE
6	5	2	121	114	119.	4	7	2	29	38	79.
7	5	2	197	202	147.	5	7	2	101	73	193.
8	5	2	89	93	91.	6	7	2	146	153	293.
9	5	2	52	31	57.	7	7	2	154	159	49.
10	5	2	68	48	67.	8	7	2	21	23	146.
11	5	2	27	14	303.	9	7	2	121	119	270.
12	5	2	48	46	86.	10	7	2	87	91	309.
13	5	2	153	158	333.	11	7	2	97	100	134.
14	5	2	86	71	5.	12	7	2	143	144	147.
15	5	2	147	145	272.	13	7	2	151	156	33.
16	5	2	127	127	120.	14	7	2	145	132	333.
17	5	2	71	63	234.	15	7	2	132	130	253.
18	5	2	71	49	255.	16	7	2	112	88	230.
19	5	2	111	135	320.	17	7	2	117	114	167.
20	5	2	31	36	260.	18	7	2	116	91	67.
21	5	2	102	103	275.	19	7	2	59	50	41.
22	5	2	43	46	1.	21	7	2	48	39	189.
24	5	2	76	87	188.	22	7	2	47	64	242.
25	5	2	120	116	33.	0	8	2	146	167	223.
26	5	2	100	86	329.	1	8	2	158	161	265.
27	5	2	114	106	227.	2	8	2	203	215	7.
28	5	2	76	76	64.	3	8	2	137	131	140.
29	5	2	91	90	331.	4	8	2	30	29	12.
30	5	2	53	56	217.	5	8	2	163	191	57.
31	5	2	51	45	31.	6	8	2	150	155	237.
0	6	2	249	262	224.	7	8	2	53	59	168.
1	6	2	107	117	315.	8	8	2	68	75	40.
2	6	2	79	62	135.	9	8	2	43	41	112.
3	6	2	99	57	57.	10	8	2	43	40	100.
4	6	2	140	134	12.	11	8	2	43	56	76.
5	6	2	47	43	274.	12	8	2	52	58	244.
6	6	2	86	90	206.	13	8	2	95	78	164.
7	6	2	125	123	194.	16	8	2	40	47	155.
8	6	2	76	78	50.	17	8	2	48	49	57.
9	6	2	171	150	350.	19	8	2	37	33	268.
10	6	2	83	71	254.	21	8	2	49	42	208.
11	6	2	112	109	240.	22	8	2	38	49	72.
12	6	2	145	152	172.	1	9	2	118	94	289.
13	6	2	98	83	50.	2	9	2	153	139	60.
14	6	2	157	171	13.	4	9	2	59	54	43.
15	6	2	88	98	61.	5	9	2	89	87	134.
17	6	2	79	81	220.	6	9	2	59	54	5.
18	6	2	82	84	227.	7	9	2	106	99	324.
19	6	2	53	69	287.	8	9	2	29	31	101.
20	6	2	53	49	31.	10	9	2	40	36	284.
21	6	2	52	60	176.	11	9	2	40	40	35.
22	6	2	46	43	204.	12	9	2	27	35	138.
23	6	2	28	25	56.	13	9	2	38	34	147.
24	6	2	59	47	318.	18	9	2	89	84	223.
25	6	2	65	66	156.	0	10	2	63	67	199.
26	6	2	114	106	80.	2	10	2	65	39	156.
29	6	2	42	47	115.	4	10	2	80	70	147.
1	7	2	112	103	105.	6	10	2	26	31	25.
2	7	2	156	146	164.	7	10	2	36	39	231.
3	7	2	212	224	293.	8	10	2	44	50	96.

H	K	L	10*FD	10*FC	FASE	H	K	L	10*FD	10*FC	FASE
9	10	2	24	37	286.	3	2	3	241	216	145.
12	10	2	32	39	279.	4	2	3	227	197	77.
13	10	2	67	65	306.	5	2	3	116	80	287.
4	11	2	57	50	238.	6	2	3	178	170	292.
5	11	2	61	44	76.	7	2	3	330	330	269.
6	11	2	40	43	163.	8	2	3	169	141	88.
2	0	3	181	229	16.	9	2	3	133	126	238.
4	0	3	250	271	298.	10	2	3	168	146	12.
6	0	3	375	403	285.	11	2	3	64	72	190.
8	0	3	254	250	109.	12	2	3	97	82	283.
10	0	3	131	128	139.	13	2	3	115	84	92.
12	0	3	315	340	212.	14	2	3	92	108	34.
14	0	3	150	123	234.	15	2	3	108	65	81.
16	0	3	39	36	135.	16	2	3	74	76	145.
18	0	3	203	211	177.	17	2	3	246	251	274.
20	0	3	420	554	121.	18	2	3	237	243	302.
22	0	3	268	240	341.	19	2	3	265	310	27.
24	0	3	130	143	234.	20	2	3	104	122	36.
26	0	3	235	216	62.	21	2	3	262	280	124.
28	0	3	154	137	322.	22	2	3	113	98	204.
30	0	3	55	48	183.	23	2	3	63	64	350.
34	0	3	81	71	308.	25	2	3	65	62	26.
0	1	3	387	363	13.	26	2	3	64	52	101.
1	1	3	326	326	290.	27	2	3	69	42	163.
2	1	3	276	259	227.	28	2	3	60	55	241.
3	1	3	144	127	186.	0	3	3	467	417	118.
4	1	3	184	172	268.	1	3	3	326	292	291.
5	1	3	156	129	41.	2	3	3	161	111	30.
6	1	3	400	426	341.	3	3	3	74	69	194.
7	1	3	144	123	284.	4	3	3	134	115	201.
8	1	3	288	278	295.	5	3	3	175	157	121.
9	1	3	143	118	256.	6	3	3	208	169	118.
10	1	3	184	147	322.	7	3	3	102	110	162.
11	1	3	111	80	72.	8	3	3	61	44	16.
12	1	3	178	158	212.	9	3	3	101	103	154.
13	1	3	229	200	314.	10	3	3	50	37	27.
14	1	3	177	152	12.	11	3	3	215	187	67.
15	1	3	112	86	59.	12	3	3	129	135	281.
16	1	3	176	180	125.	13	3	3	136	151	168.
17	1	3	108	88	10.	14	3	3	28	39	323.
18	1	3	112	103	120.	15	3	3	105	89	245.
19	1	3	89	93	254.	16	3	3	67	55	150.
20	1	3	125	125	87.	17	3	3	138	148	106.
21	1	3	192	207	110.	18	3	3	136	126	304.
22	1	3	283	319	158.	19	3	3	32	29	340.
23	1	3	78	61	20.	20	3	3	56	47	266.
24	1	3	177	178	111.	21	3	3	146	162	280.
25	1	3	56	73	153.	22	3	3	98	82	256.
26	1	3	51	42	75.	23	3	3	57	48	263.
27	1	3	59	68	296.	24	3	3	56	66	28.
28	1	3	30	31	261.	26	3	3	49	66	155.
29	1	3	71	62	158.	27	3	3	90	83	263.
30	1	3	39	52	167.	28	3	3	40	30	288.
33	1	3	36	33	239.	29	3	3	82	71	11.
2	2	3	137	125	120.	1	4	3	121	102	135.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
2	4	3	181	199	317.	7	6	3	114	127	118.
3	4	3	296	346	49.	8	6	3	145	184	66.
4	4	3	62	37	185.	9	6	3	89	104	7.
5	4	3	111	105	138.	10	6	3	181	183	242.
6	4	3	36	41	283.	11	6	3	94	84	197.
7	4	3	58	57	17.	12	6	3	146	151	151.
8	4	3	98	44	7.	13	6	3	46	49	65.
10	4	3	178	177	265.	14	6	3	74	71	83.
11	4	3	105	97	176.	15	6	3	66	86	120.
12	4	3	121	108	17.	16	6	3	74	77	287.
13	4	3	91	82	273.	17	6	3	57	66	53.
14	4	3	131	124	73.	19	6	3	79	83	141.
15	4	3	62	64	325.	21	6	3	43	38	286.
16	4	3	55	32	83.	22	6	3	30	31	348.
17	4	3	105	119	229.	23	6	3	29	30	62.
18	4	3	94	85	233.	24	6	3	27	36	143.
20	4	3	82	111	317.	25	6	3	26	35	100.
21	4	3	115	116	309.	26	6	3	64	64	163.
23	4	3	39	51	204.	0	7	3	321	412	317.
25	4	3	31	25	121.	1	7	3	32	34	55.
26	4	3	52	45	295.	2	7	3	105	108	287.
28	4	3	71	45	144.	3	7	3	74	61	86.
0	5	3	230	283	169.	4	7	3	32	30	314.
1	5	3	183	193	164.	5	7	3	88	68	75.
2	5	3	170	175	138.	6	7	3	46	66	111.
3	5	3	161	164	62.	7	7	3	73	64	357.
4	5	3	75	69	301.	8	7	3	66	76	301.
5	5	3	113	73	301.	9	7	3	70	96	315.
6	5	3	28	28	242.	10	7	3	66	70	228.
7	5	3	101	71	276.	11	7	3	105	99	107.
8	5	3	46	43	131.	12	7	3	105	96	77.
9	5	3	63	49	338.	14	7	3	56	64	121.
10	5	3	104	113	84.	16	7	3	122	116	159.
11	5	3	61	74	97.	17	7	3	54	29	75.
12	5	3	54	47	24.	18	7	3	43	51	67.
13	5	3	45	23	335.	19	7	3	73	61	229.
14	5	3	60	76	276.	22	7	3	49	32	337.
15	5	3	103	113	248.	1	8	3	65	68	350.
16	5	3	115	136	338.	2	8	3	130	125	60.
17	5	3	62	69	95.	3	8	3	199	205	155.
18	5	3	66	67	236.	4	8	3	190	165	275.
19	5	3	57	45	341.	5	8	3	86	64	295.
20	5	3	33	43	132.	6	8	3	122	94	9.
21	5	3	56	72	252.	7	8	3	46	36	112.
22	5	3	55	49	2.	8	8	3	89	99	140.
23	5	3	44	51	89.	10	8	3	114	89	305.
27	5	3	58	56	127.	11	8	3	44	41	281.
29	5	3	85	89	98.	12	8	3	44	58	16.
30	5	3	66	87	343.	13	8	3	53	55	334.
1	6	3	119	157	253.	15	8	3	72	61	129.
2	6	3	269	297	132.	0	9	3	93	82	81.
3	6	3	174	195	335.	1	9	3	82	81	295.
4	6	3	102	92	235.	2	9	3	75	75	141.
5	6	3	151	176	256.	3	9	3	92	84	253.
6	6	3	214	226	149.	5	9	3	80	70	36.

H	K	L	10*FD	10*FC	FASE	H	K	L	10*FU	10*FC	FASE
6	9	3	113	86	78.	13	2	4	202	211	73.
7	9	3	108	89	165.	14	2	4	53	48	250.
8	9	3	41	50	219.	15	2	4	88	80	39.
9	9	3	50	43	243.	16	2	4	51	44	227.
13	9	3	57	37	250.	17	2	4	58	63	23.
16	9	3	58	50	323.	19	2	4	107	124	290.
4	0	4	262	278	286.	20	2	4	90	116	242.
6	0	4	77	73	214.	21	2	4	161	162	315.
8	0	4	377	385	256.	22	2	4	172	171	273.
10	0	4	158	133	284.	23	2	4	95	119	76.
12	0	4	174	159	117.	24	2	4	74	54	162.
14	0	4	73	84	120.	25	2	4	179	183	211.
16	0	4	190	214	342.	26	2	4	42	58	227.
18	0	4	45	32	338.	27	2	4	57	57	326.
20	0	4	266	366	75.	29	2	4	54	44	176.
22	0	4	120	137	56.	1	3	4	70	72	105.
24	0	4	123	104	135.	2	3	4	45	44	30.
26	0	4	82	94	25.	3	3	4	64	64	112.
1	1	4	78	71	322.	4	3	4	169	143	231.
2	1	4	204	184	327.	5	3	4	63	66	344.
3	1	4	330	312	161.	6	3	4	135	107	250.
4	1	4	203	201	81.	7	3	4	84	81	142.
5	1	4	159	155	337.	8	3	4	58	50	136.
6	1	4	158	157	177.	9	3	4	132	138	134.
7	1	4	116	96	322.	10	3	4	114	95	28.
8	1	4	118	98	5.	11	3	4	75	63	123.
9	1	4	47	41	13.	12	3	4	70	87	197.
11	1	4	182	166	7.	13	3	4	50	51	291.
12	1	4	105	107	155.	14	3	4	72	75	215.
13	1	4	194	216	253.	15	3	4	68	90	346.
14	1	4	99	97	313.	17	3	4	108	129	219.
15	1	4	174	196	104.	18	3	4	105	129	75.
16	1	4	204	237	206.	19	3	4	38	40	358.
17	1	4	167	183	355.	20	3	4	77	66	326.
18	1	4	63	59	66.	21	3	4	103	92	332.
19	1	4	129	138	200.	22	3	4	85	69	2.
20	1	4	162	192	289.	24	3	4	89	77	197.
21	1	4	65	67	138.	25	3	4	65	67	271.
22	1	4	62	62	269.	26	3	4	78	68	308.
23	1	4	46	43	148.	27	3	4	67	74	24.
24	1	4	37	39	115.	28	3	4	66	80	97.
25	1	4	52	48	165.	0	4	4	169	189	40.
0	2	4	64	63	164.	1	4	4	140	118	125.
1	2	4	100	83	275.	2	4	4	107	97	7.
2	2	4	83	73	53.	3	4	4	200	214	213.
3	2	4	161	132	165.	4	4	4	156	192	250.
4	2	4	131	136	49.	6	4	4	68	68	89.
5	2	4	69	62	143.	7	4	4	110	97	149.
6	2	4	226	226	83.	8	4	4	95	87	122.
7	2	4	131	99	69.	9	4	4	150	155	218.
8	2	4	51	47	7.	10	4	4	83	65	307.
9	2	4	156	130	3.	11	4	4	25	25	182.
10	2	4	68	63	141.	12	4	4	52	58	138.
11	2	4	84	78	258.	13	4	4	37	33	167.
12	2	4	23	26	347.	15	4	4	66	73	248.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
16	4	4	61	64	210.	18	7	4	86	80	153
18	4	4	72	85	129.	0	8	4	136	148	86
19	4	4	77	82	81.	3	8	4	102	105	349
20	4	4	42	46	327.	4	8	4	69	80	40
23	4	4	53	53	27.	5	8	4	36	30	127
24	4	4	84	82	44.	6	8	4	36	26	151
1	5	4	226	253	278.	7	8	4	54	49	283
2	5	4	253	265	131.	8	8	4	43	47	274
3	5	4	183	192	38.	9	8	4	61	52	10
4	5	4	178	205	10.	10	8	4	49	43	71
5	5	4	149	140	231.	1	9	4	57	52	156
6	5	4	139	119	68.	2	0	5	118	149	296
7	5	4	58	64	265.	4	0	5	136	135	139
8	5	4	76	75	240.	6	0	5	40	26	90
9	5	4	63	57	196.	8	0	5	209	206	357
10	5	4	116	144	17.	10	0	5	197	194	135
11	5	4	67	71	87.	12	0	5	86	103	272
12	5	4	82	67	131.	14	0	5	174	199	67
14	5	4	61	57	116.	16	0	5	78	59	144
15	5	4	55	55	152.	18	0	5	49	42	267
16	5	4	97	93	336.	20	0	5	49	57	336
17	5	4	88	81	136.	0	1	5	89	105	115
18	5	4	72	65	230.	1	1	5	70	53	166
19	5	4	37	47	2.	2	1	5	87	94	57
21	5	4	50	50	105.	3	1	5	113	95	318
23	5	4	76	75	43.	4	1	5	186	173	330
24	5	4	67	48	49.	5	1	5	47	40	2
0	6	4	203	210	214.	6	1	5	97	75	58
1	6	4	159	171	78.	7	1	5	120	118	220
2	6	4	97	102	316.	8	1	5	68	62	48
3	6	4	76	61	352.	9	1	5	133	97	86
4	6	4	139	160	238.	10	1	5	159	168	203
5	6	4	64	60	255.	11	1	5	151	149	322
6	6	4	107	104	153.	12	1	5	113	107	83
7	6	4	65	53	39.	13	1	5	94	102	221
8	6	4	116	111	7.	14	1	5	104	108	311
10	6	4	84	88	276.	15	1	5	96	98	147
11	6	4	73	76	355.	16	1	5	85	102	207
12	6	4	77	74	99.	17	1	5	76	85	298
13	6	4	47	41	293.	20	1	5	49	52	195
14	6	4	57	48	72.	21	1	5	28	27	351
16	6	4	37	39	72.	1	2	5	149	144	48
20	6	4	41	40	144.	2	2	5	128	135	241
1	7	4	54	60	13.	3	2	5	150	132	37
2	7	4	156	170	274.	4	2	5	225	225	160
3	7	4	131	109	80.	5	2	5	87	75	223
4	7	4	47	49	290.	6	2	5	59	47	323
5	7	4	58	43	124.	7	2	5	222	222	124.
6	7	4	66	51	131.	8	2	5	125	120	231
8	7	4	66	48	288.	9	2	5	163	181	10
10	7	4	38	49	211.	10	2	5	123	99	120
11	7	4	84	70	256.	11	2	5	91	76	200
12	7	4	52	59	286.	12	2	5	60	64	303
15	7	4	75	74	139.	13	2	5	47	40	152
16	7	4	24	29	3.	14	2	5	48	38	225

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
15	2	5	69	81	262.	17	5	5	38	38	263.
16	2	5	49	55	326.	18	5	5	65	65	313.
17	2	5	28	39	194.	19	5	5	51	46	243.
18	2	5	70	65	36.	21	5	5	70	63	198.
19	2	5	70	90	224.	22	5	5	62	62	156.
0	3	5	122	95	326.	2	6	5	84	87	31.
1	3	5	119	127	104.	4	6	5	58	68	223.
2	3	5	102	79	342.	5	6	5	112	106	31.
3	3	5	133	112	149.	6	6	5	87	76	92.
4	3	5	131	123	350.	8	6	5	70	72	347.
5	3	5	54	34	357.	9	6	5	70	52	121.
6	3	5	159	177	197.	10	6	5	28	22	335.
7	3	5	50	38	104.	11	6	5	49	63	332.
8	3	5	80	92	183.	0	7	5	93	100	55.
9	3	5	53	59	28.	3	7	5	59	54	312.
10	3	5	47	44	190.	4	0	6	36	47	175.
11	3	5	67	69	158.	6	0	6	40	47	308.
12	3	5	52	63	112.	8	0	6	53	49	82.
13	3	5	106	130	115.	10	0	6	35	38	304.
15	3	5	71	75	357.	12	0	6	46	41	49.
16	3	5	112	95	193.	14	0	6	120	123	224.
1	4	5	127	109	276.	16	0	6	48	59	294.
2	4	5	124	152	6.	1	1	6	64	66	67.
3	4	5	112	131	200.	2	1	6	135	146	127.
4	4	5	145	139	11.	3	1	6	109	116	356.
5	4	5	93	106	225.	4	1	6	110	85	134.
6	4	5	27	25	133.	5	1	6	86	81	355.
7	4	5	134	147	304.	6	1	6	91	66	111.
8	4	5	86	83	260.	7	1	6	85	77	202.
9	4	5	28	28	108.	8	1	6	49	44	329.
10	4	5	90	97	30.	9	1	6	49	40	143.
11	4	5	57	55	231.	10	1	6	70	79	157.
12	4	5	41	50	158.	12	1	6	66	83	107.
13	4	5	107	106	34.	13	1	6	55	63	198.
14	4	5	122	122	321.	15	1	6	45	51	289.
15	4	5	58	56	132.	16	1	6	64	62	356.
16	4	5	57	51	184.	0	2	6	247	230	320.
18	4	5	74	64	150.	1	2	6	215	202	108.
20	4	5	80	83	195.	2	2	6	166	157	201.
21	4	5	68	65	100.	3	2	6	156	162	13.
0	5	5	133	124	202.	4	2	6	78	76	136.
1	5	5	119	113	112.	5	2	6	96	91	267.
2	5	5	28	33	356.	6	2	6	96	96	311.
3	5	5	63	71	237.	7	2	6	127	114	107.
4	5	5	139	158	114.	8	2	6	66	57	162.
5	5	5	128	149	355.	9	2	6	71	65	316.
6	5	5	70	85	250.	13	2	6	64	64	56.
7	5	5	64	76	115.	14	2	6	48	43	79.
8	5	5	129	133	355.	1	3	6	41	46	178.
9	5	5	87	79	247.	2	3	6	100	99	158.
10	5	5	71	55	158.	3	3	6	128	132	228.
12	5	5	112	105	284.	4	3	6	112	115	325.
13	5	5	82	72	353.	5	3	6	91	97	135.
14	5	5	81	74	62.	7	3	6	56	66	172.
16	5	5	48	49	161.	9	3	6	106	111	319.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
13	3	6	76	79	66.	8	4	6	49	40	19.
14	3	6	46	49	338.	9	4	6	113	102	284.
1	4	6	31	33	295.	10	4	6	92	92	183.
2	4	6	45	50	167.	11	4	6	46	47	60.
3	4	6	55	55	330.	12	4	6	64	84	325.
4	4	6	64	64	23.	13	4	6	64	77	173.
5	4	6	75	70	87.	1	7	6	77	71	184.
6	4	6	65	74	306.	3	7	6	77	74	347.
7	4	6	51	55	69.	6	7	6	74	69	222.

APENDICE G

Lista de factores de estructura de Quabrachamina

Para cada reflexión se informan los índices de Miller (H,K,L) , el factor de estructura observado (Fo) , el factor de estructura calculado con el modelo final (Fc), y las fases correspondientes.

FACTORES DE ESTRUCTURA DE QUEBRACHAMINA

(C H N)
19 26 2

PAGINA 1

H	K	L	10*FD	10*FC	FASE	H	K	L	10*FD	10*FC	FASE
1	0	-9	38	42	0.	6	0	-5	73	71	180.
2	0	-9	56	59	180.	7	0	-5	0	21	0.
3	0	-9	51	47	0.	9	0	-5	118	107	0.
4	0	-9	40	38	180.	10	0	-5	128	125	180.
5	0	-9	48	41	0.	11	0	-5	0	10	180.
6	0	-9	44	30	0.	12	0	-5	58	59	180.
10	0	-9	91	106	180.	14	0	-5	47	45	0.
11	0	-9	57	59	0.	1	0	-4	229	222	180.
1	0	-8	0	15	0.	2	0	-4	125	103	180.
2	0	-8	93	92	180.	3	0	-4	0	38	180.
3	0	-8	29	30	180.	4	0	-4	0	69	180.
4	0	-8	74	81	180.	5	0	-4	149	155	0.
5	0	-8	29	24	0.	6	0	-4	161	149	180.
6	0	-8	54	48	0.	7	0	-4	212	226	0.
7	0	-8	50	41	0.	9	0	-4	0	11	180.
9	0	-8	45	47	180.	10	0	-4	103	104	180.
10	0	-8	44	33	0.	11	0	-4	133	125	0.
11	0	-8	0	30	180.	12	0	-4	44	41	180.
1	0	-7	0	29	0.	13	0	-4	58	58	0.
2	0	-7	29	30	180.	14	0	-4	142	135	180.
3	0	-7	0	9	0.	1	0	-3	119	108	180.
4	0	-7	111	113	180.	2	0	-3	0	23	0.
5	0	-7	51	47	0.	3	0	-3	0	0	180.
6	0	-7	36	31	0.	4	0	-3	135	135	180.
7	0	-7	0	15	180.	5	0	-3	0	53	180.
9	0	-7	0	15	0.	6	0	-3	0	44	180.
10	0	-7	85	89	0.	7	0	-3	43	53	180.
11	0	-7	66	65	180.	8	0	-3	63	69	0.
1	0	-6	101	90	0.	9	0	-3	163	173	180.
2	0	-6	136	120	180.	10	0	-3	49	38	0.
3	0	-6	81	78	0.	11	0	-3	268	317	0.
4	0	-6	135	128	180.	12	0	-3	0	13	180.
5	0	-6	77	77	0.	13	0	-3	100	101	180.
6	0	-6	47	37	180.	14	0	-3	0	8	180.
7	0	-6	0	0	0.	16	0	-3	36	32	0.
9	0	-6	57	59	0.	1	0	-2	166	137	0.
10	0	-6	123	129	0.	2	0	-2	0	2	180.
11	0	-6	134	134	180.	3	0	-2	419	452	0.
12	0	-6	66	59	180.	4	0	-2	234	238	180.
1	0	-5	0	29	180.	5	0	-2	0	26	0.
2	0	-5	33	38	0.	6	0	-2	110	107	0.
3	0	-5	140	131	180.	7	0	-2	0	16	0.
4	0	-5	37	27	0.	8	0	-2	108	110	180.
5	0	-5	0	21	0.	9	0	-2	98	94	180.

H	K	L	10*FD	10*FC	FASE	H	K	L	10*FD	10*FC	FASE
10	0	-2	0	17	0.	0	0	2	0	24	180.
11	0	-2	121	131	0.	1	0	2	246	254	180.
12	0	-2	0	81	180.	2	0	2	178	183	0.
13	0	-2	39	47	180.	3	0	2	112	99	180.
14	0	-2	29	36	180.	4	0	2	116	112	180.
15	0	-2	55	58	0.	5	0	2	0	3	0.
16	0	-2	0	4	0.	6	0	2	146	151	180.
1	0	-1	0	220	0.	7	0	2	0	33	0.
2	0	-1	225	197	180.	8	0	2	121	131	0.
3	0	-1	468	578	180.	9	0	2	0	7	0.
4	0	-1	302	345	180.	10	0	2	63	56	0.
5	0	-1	0	50	180.	11	0	2	99	116	180.
6	0	-1	135	137	0.	12	0	2	54	54	0.
7	0	-1	202	240	0.	0	0	3	192	183	180.
8	0	-1	97	104	0.	1	0	3	338	344	0.
9	0	-1	48	24	180.	2	0	3	441	499	0.
10	0	-1	43	37	0.	3	0	3	127	118	180.
11	0	-1	39	42	180.	4	0	3	0	36	180.
12	0	-1	59	78	180.	5	0	3	135	143	180.
13	0	-1	63	67	0.	6	0	3	139	143	180.
14	0	-1	0	67	180.	7	0	3	0	4	0.
15	0	-1	0	38	0.	8	0	3	87	94	0.
16	0	-1	0	19	180.	9	0	3	43	45	0.
1	0	0	0	375	180.	10	0	3	45	38	0.
2	0	0	0	123	180.	11	0	3	55	57	180.
3	0	0	343	412	180.	0	0	4	0	9	0.
4	0	0	268	308	180.	1	0	4	148	131	0.
5	0	0	213	227	180.	2	0	4	305	322	0.
6	0	0	171	174	0.	3	0	4	79	83	180.
7	0	0	142	133	180.	4	0	4	65	82	180.
8	0	0	209	219	0.	5	0	4	79	77	180.
9	0	0	137	135	180.	6	0	4	0	2	0.
10	0	0	24	19	0.	7	0	4	91	107	180.
11	0	0	62	54	180.	8	0	4	133	143	0.
12	0	0	47	44	0.	9	0	4	46	40	180.
13	0	0	126	142	0.	10	0	4	42	41	0.
14	0	0	103	109	180.	0	0	5	0	0	0.
15	0	0	60	52	0.	1	0	5	107	111	0.
16	0	0	63	66	180.	2	0	5	77	69	0.
17	0	0	55	48	180.	3	0	5	83	69	180.
0	0	1	0	612	0.	4	0	5	60	60	0.
1	0	1	0	7	180.	5	0	5	96	95	180.
2	0	1	308	344	180.	6	0	5	64	65	0.
3	0	1	0	33	180.	7	0	5	0	21	180.
4	0	1	237	253	0.	8	0	5	36	32	180.
5	0	1	0	9	180.	0	0	6	0	1	0.
6	0	1	0	3	0.	1	0	6	19	24	180.
7	0	1	111	106	0.	2	0	6	49	43	180.
8	0	1	30	25	180.	3	0	6	99	78	0.
9	0	1	0	3	180.	4	0	6	138	149	180.
10	0	1	40	43	180.	5	0	6	108	115	0.
11	0	1	75	69	180.	6	0	6	55	41	180.
12	0	1	61	55	0.	7	0	6	55	54	0.
13	0	1	72	68	0.	8	0	6	0	12	180.
14	0	1	29	31	180.	0	0	7	89	94	0.

H	K	L	10*FD	10*FC	FASE	H	K	L	10*FD	10*FC	FASE
1	0	7	21	31	0.	2	1	-5	160	143	175.
2	0	7	47	49	180.	3	1	-5	46	46	220.
3	0	7	62	54	0.	4	1	-5	65	55	233.
4	0	7	58	57	180.	5	1	-5	96	78	11.
5	0	7	49	37	180.	6	1	-5	71	63	64.
7	0	7	26	22	180.	7	1	-5	118	115	169.
8	0	7	35	31	180.	8	1	-5	107	107	327.
0	0	8	74	70	0.	9	1	-5	28	20	149.
1	0	8	44	36	180.	10	1	-5	77	71	10.
1	1	-9	35	34	75.	11	1	-5	85	82	248.
2	1	-9	18	20	311.	12	1	-5	66	67	143.
3	1	-9	18	16	15.	13	1	-5	99	94	106.
5	1	-9	61	62	148.	14	1	-5	101	100	334.
6	1	-9	45	44	330.	15	1	-5	0	39	172.
7	1	-9	31	24	181.	1	1	-4	159	147	262.
8	1	-9	55	54	329.	2	1	-4	145	141	57.
10	1	-9	52	57	219.	3	1	-4	69	57	269.
11	1	-9	59	61	101.	4	1	-4	40	47	82.
1	1	-8	59	55	342.	5	1	-4	139	133	74.
2	1	-8	77	78	236.	6	1	-4	48	46	201.
3	1	-8	0	8	45.	7	1	-4	56	48	182.
5	1	-8	133	136	121.	8	1	-4	82	77	273.
6	1	-8	86	79	312.	9	1	-4	173	175	21.
7	1	-8	79	80	30.	10	1	-4	137	125	174.
8	1	-8	0	19	301.	11	1	-4	105	115	220.
9	1	-8	41	32	322.	12	1	-4	50	39	265.
10	1	-8	101	98	204.	13	1	-4	42	36	69.
11	1	-8	27	30	81.	14	1	-4	82	83	304.
1	1	-7	92	89	320.	15	1	-4	77	79	40.
2	1	-7	82	80	257.	16	1	-4	80	73	160.
3	1	-7	64	56	189.	17	1	-4	78	73	65.
5	1	-7	48	44	204.	1	1	-3	54	44	223.
6	1	-7	76	69	28.	2	1	-3	57	53	143.
7	1	-7	37	31	336.	3	1	-3	72	74	255.
8	1	-7	85	74	74.	4	1	-3	0	8	50.
9	1	-7	101	102	197.	5	1	-3	96	95	226.
10	1	-7	69	64	231.	6	1	-3	0	15	104.
11	1	-7	64	58	359.	7	1	-3	156	162	328.
13	1	-7	51	53	36.	8	1	-3	154	168	54.
15	1	-7	48	40	135.	9	1	-3	139	139	58.
1	1	-6	0	19	299.	10	1	-3	144	147	162.
2	1	-6	78	67	185.	11	1	-3	68	71	202.
3	1	-6	34	24	302.	12	1	-3	72	75	252.
4	1	-6	44	35	211.	13	1	-3	128	130	308.
5	1	-6	100	101	351.	14	1	-3	0	25	111.
6	1	-6	89	90	7.	15	1	-3	0	27	58.
7	1	-6	107	107	97.	16	1	-3	43	34	77.
8	1	-6	36	31	254.	1	1	-2	124	121	238.
9	1	-6	100	97	162.	2	1	-2	589	650	92.
10	1	-6	72	68	301.	3	1	-2	401	465	292.
11	1	-6	57	52	254.	4	1	-2	310	353	146.
13	1	-6	79	83	118.	5	1	-2	294	330	231.
14	1	-6	56	60	315.	6	1	-2	150	151	351.
15	1	-6	0	41	92.	7	1	-2	104	88	331.
1	1	-5	113	91	343.	8	1	-2	93	105	51.

H	K	L	10*FU	10*FC	FASE	H	K	L	10*FU	10*FC	FASE
9	1	-2	107	102	272.	15	1	1	48	48	339.
10	1	-2	163	186	140.	16	1	1	35	35	34.
11	1	-2	57	59	278.	0	1	2	91	79	85.
12	1	-2	27	19	62.	1	1	2	246	237	220.
13	1	-2	87	88	248.	2	1	2	120	113	258.
14	1	-2	111	116	48.	3	1	2	171	187	96.
15	1	-2	58	57	120.	4	1	2	62	40	241.
16	1	-2	66	61	313.	5	1	2	75	65	329.
1	1	-1	582	757	344.	6	1	2	104	117	181.
2	1	-1	391	429	187.	7	1	2	111	126	90.
3	1	-1	311	359	344.	8	1	2	103	107	18.
4	1	-1	232	268	186.	9	1	2	70	84	305.
5	1	-1	270	331	126.	10	1	2	19	33	25.
6	1	-1	248	302	46.	11	1	2	88	91	276.
7	1	-1	190	224	6.	12	1	2	106	112	136.
8	1	-1	91	73	193.	13	1	2	37	34	212.
9	1	-1	152	174	287.	0	1	3	222	220	77.
10	1	-1	104	98	198.	1	1	3	94	59	93.
11	1	-1	63	67	85.	2	1	3	93	88	284.
12	1	-1	106	113	225.	3	1	3	209	216	336.
13	1	-1	0	5	129.	4	1	3	179	178	233.
14	1	-1	63	59	56.	5	1	3	104	99	246.
15	1	-1	0	13	195.	6	1	3	153	155	139.
16	1	-1	74	69	337.	7	1	3	75	72	126.
1	1	0	0	487	297.	8	1	3	83	85	63.
2	1	0	436	541	277.	9	1	3	88	94	345.
3	1	0	309	349	240.	10	1	3	42	37	274.
4	1	0	226	257	155.	11	1	3	55	55	240.
5	1	0	56	66	96.	12	1	3	30	27	164.
6	1	0	139	153	75.	0	1	4	73	72	193.
7	1	0	63	66	8.	1	1	4	232	226	112.
8	1	0	79	77	345.	2	1	4	141	136	353.
9	1	0	87	76	235.	3	1	4	154	144	280.
10	1	0	49	59	82.	4	1	4	105	90	250.
11	1	0	38	40	34.	5	1	4	71	62	66.
12	1	0	95	97	160.	6	1	4	84	77	225.
13	1	0	61	60	299.	7	1	4	109	104	68.
14	1	0	0	16	0.	8	1	4	66	69	333.
15	1	0	52	50	287.	9	1	4	91	89	78.
16	1	0	0	15	350.	10	1	4	37	38	245.
0	1	1	472	583	29.	11	1	4	57	52	207.
1	1	1	159	153	299.	12	1	4	29	29	176.
2	1	1	249	300	230.	0	1	5	114	109	324.
3	1	1	201	205	82.	1	1	5	122	116	117.
4	1	1	181	201	66.	2	1	5	0	14	73.
5	1	1	141	163	251.	3	1	5	43	88	242.
6	1	1	114	109	357.	4	1	5	0	15	173.
7	1	1	111	118	198.	5	1	5	127	132	154.
8	1	1	92	86	352.	6	1	5	127	126	327.
9	1	1	57	62	234.	7	1	5	68	71	208.
10	1	1	37	33	126.	8	1	5	96	87	17.
11	1	1	34	33	1.	9	1	5	30	26	69.
12	1	1	122	128	153.	0	1	6	95	92	267.
13	1	1	54	54	338.	1	1	6	41	42	48.
14	1	1	48	49	225.	2	1	6	51	44	1.

H	K	L	10*FD	10*FC	FASE	H	K	L	10*FD	10*FC	FASE
3	1	6	0	39	190.	6	2	-6	55	46	249.
4	1	6	63	59	21.	7	2	-6	103	89	258.
5	1	6	71	74	132.	8	2	-6	0	10	229.
6	1	6	43	36	283.	9	2	-6	93	85	344.
0	1	7	88	83	249.	10	2	-6	35	35	171.
1	1	7	37	32	49.	11	2	-6	65	57	80.
2	1	7	72	73	232.	12	2	-6	50	52	238.
3	1	7	80	70	6.	13	2	-6	40	36	122.
4	1	7	61	60	210.	14	2	-6	0	17	32.
5	1	7	29	24	0.	16	2	-6	42	53	61.
0	1	8	20	26	80.	1	2	-5	50	45	340.
1	1	8	57	53	321.	2	2	-5	88	89	336.
2	1	8	57	50	104.	3	2	-5	156	149	83.
0	1	9	17	21	25.	4	2	-5	52	37	168.
1	2	-9	31	32	336.	5	2	-5	46	33	161.
2	2	-9	46	51	101.	6	2	-5	92	85	319.
3	2	-9	23	26	177.	7	2	-5	59	64	108.
4	2	-9	61	68	309.	8	2	-5	81	71	108.
5	2	-9	23	20	258.	9	2	-5	76	67	304.
6	2	-9	64	69	121.	10	2	-5	39	35	355.
7	2	-9	40	43	310.	11	2	-5	49	39	171.
9	2	-9	40	45	264.	12	2	-5	81	81	254.
11	2	-9	49	56	187.	13	2	-5	71	83	136.
1	2	-8	58	58	83.	14	2	-5	20	28	29.
2	2	-8	51	47	251.	15	2	-5	39	38	17.
3	2	-8	0	11	188.	16	2	-5	37	37	3.
4	2	-8	0	21	303.	17	2	-5	30	31	232.
5	2	-8	75	70	117.	1	2	-4	49	30	66.
6	2	-8	59	54	76.	2	2	-4	66	44	52.
7	2	-8	39	44	70.	3	2	-4	55	45	276.
8	2	-8	120	119	290.	4	2	-4	158	155	225.
9	2	-8	19	28	43.	5	2	-4	152	142	19.
10	2	-8	57	65	241.	6	2	-4	112	107	226.
11	2	-8	71	71	172.	7	2	-4	101	94	106.
12	2	-8	51	57	47.	8	2	-4	34	32	226.
14	2	-8	36	49	22.	9	2	-4	51	59	305.
1	2	-7	63	60	3.	10	2	-4	69	61	332.
2	2	-7	130	127	277.	11	2	-4	77	71	12.
3	2	-7	69	58	90.	12	2	-4	71	77	189.
4	2	-7	29	32	244.	13	2	-4	123	129	125.
5	2	-7	129	128	129.	14	2	-4	29	31	336.
6	2	-7	58	52	231.	15	2	-4	0	10	353.
7	2	-7	67	72	335.	16	2	-4	0	31	273.
8	2	-7	50	39	232.	17	2	-4	0	18	320.
9	2	-7	100	97	349.	1	2	-3	83	69	200.
10	2	-7	54	58	125.	2	2	-3	30	20	227.
11	2	-7	44	40	127.	3	2	-3	159	154	65.
12	2	-7	33	26	128.	4	2	-3	310	318	310.
13	2	-7	18	36	29.	5	2	-3	426	496	95.
14	2	-7	39	41	222.	6	2	-3	177	159	233.
1	2	-6	79	63	30.	7	2	-3	91	78	152.
2	2	-6	133	132	338.	8	2	-3	139	130	204.
3	2	-6	155	156	66.	9	2	-3	71	79	318.
4	2	-6	171	168	122.	10	2	-3	148	150	305.
5	2	-6	85	79	242.	11	2	-3	99	101	52.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
12	2	-3	47	47	231.	15	2	0	40	43	171.
13	2	-3	142	155	110.	16	2	0	48	47	312.
14	2	-3	90	89	263.	0	2	1	178	161	85.
15	2	-3	45	44	24.	1	2	1	48	46	344.
16	2	-3	54	46	209.	2	2	1	52	32	240.
17	2	-3	38	31	21.	3	2	1	144	159	1.
1	2	-2	293	322	211.	4	2	1	107	97	78.
2	2	-2	143	141	331.	5	2	1	89	76	202.
3	2	-2	142	124	246.	6	2	1	122	112	16.
4	2	-2	369	409	18.	7	2	1	114	119	234.
5	2	-2	92	86	112.	8	2	1	51	55	216.
6	2	-2	233	236	146.	9	2	1	52	42	351.
7	2	-2	91	84	300.	10	2	1	85	91	166.
8	2	-2	44	44	227.	11	2	1	42	40	356.
9	2	-2	46	18	115.	12	2	1	68	68	310.
10	2	-2	94	92	283.	13	2	1	79	79	102.
11	2	-2	44	50	357.	14	2	1	35	29	128.
12	2	-2	133	151	120.	0	2	2	151	125	240.
13	2	-2	19	30	292.	1	2	2	20	19	177.
14	2	-2	0	6	116.	2	2	2	158	144	330.
15	2	-2	0	27	46.	3	2	2	148	166	175.
16	2	-2	34	26	222.	4	2	2	253	260	53.
17	2	-2	58	48	7.	5	2	2	110	94	217.
18	2	-2	46	40	221.	6	2	2	117	118	354.
1	2	-1	477	443	257.	7	2	2	130	135	140.
2	2	-1	398	436	118.	8	2	2	71	75	47.
3	2	-1	196	200	304.	9	2	2	25	29	282.
4	2	-1	155	160	9.	10	2	2	50	50	312.
5	2	-1	234	237	161.	11	2	2	82	81	249.
6	2	-1	144	132	87.	12	2	2	50	39	247.
7	2	-1	139	133	343.	13	2	2	35	32	141.
8	2	-1	38	40	283.	14	2	2	40	37	114.
9	2	-1	148	156	289.	0	2	3	140	126	81.
10	2	-1	79	66	164.	1	2	3	148	129	271.
11	2	-1	70	70	242.	2	2	3	68	72	350.
12	2	-1	79	73	55.	3	2	3	78	75	203.
13	2	-1	48	51	148.	4	2	3	97	96	250.
14	2	-1	20	21	295.	5	2	3	86	79	303.
15	2	-1	81	78	101.	6	2	3	16	25	233.
16	2	-1	44	43	279.	7	2	3	125	139	155.
0	2	0	0	33	298.	8	2	3	189	204	72.
1	2	0	85	148	315.	9	2	3	160	171	293.
2	2	0	0	42	161.	10	2	3	75	74	71.
3	2	0	0	32	238.	11	2	3	70	77	286.
4	2	0	122	121	310.	12	2	3	54	40	157.
5	2	0	184	208	159.	13	2	3	44	41	156.
6	2	0	207	232	85.	0	2	4	139	140	163.
7	2	0	89	82	349.	1	2	4	143	124	346.
8	2	0	104	102	270.	2	2	4	105	93	121.
9	2	0	32	31	103.	3	2	4	60	49	13.
10	2	0	45	42	212.	4	2	4	58	56	346.
11	2	0	26	32	80.	5	2	4	51	56	345.
12	2	0	69	70	321.	6	2	4	112	101	138.
13	2	0	40	36	82.	7	2	4	55	54	190.
14	2	0	35	26	152.	8	2	4	40	40	168.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
9	2	4	98	97	291.	3	3	-7	65	72	256.
10	2	4	66	57	323.	4	3	-7	89	90	8.
12	2	4	33	26	114.	5	3	-7	56	55	164.
0	2	5	134	127	214.	6	3	-7	25	19	317.
1	2	5	173	171	233.	7	3	-7	102	101	98.
2	2	5	0	15	106.	8	3	-7	64	54	296.
3	2	5	62	47	295.	9	3	-7	71	59	176.
4	2	5	92	84	346.	10	3	-7	19	25	330.
5	2	5	156	143	71.	11	3	-7	38	40	178.
6	2	5	35	26	116.	12	3	-7	51	59	14.
7	2	5	50	47	141.	1	3	-6	200	198	117.
8	2	5	41	34	258.	2	3	-6	97	97	247.
9	2	5	28	21	241.	3	3	-6	37	38	311.
0	2	6	79	62	178.	4	3	-6	97	100	319.
1	2	6	99	77	226.	5	3	-6	113	125	353.
2	2	6	66	54	147.	6	3	-6	60	69	195.
3	2	6	75	65	288.	7	3	-6	59	52	14.
4	2	6	55	46	9.	8	3	-6	58	45	186.
5	2	6	56	56	148.	9	3	-6	54	84	133.
6	2	6	35	30	322.	10	3	-6	54	49	301.
7	2	6	39	33	285.	11	3	-6	25	33	70.
0	2	7	0	22	177.	12	3	-6	20	18	244.
1	2	7	50	40	112.	1	3	-5	163	155	119.
2	2	7	35	30	295.	2	3	-5	64	62	161.
3	2	7	64	52	79.	3	3	-5	79	66	335.
4	2	7	19	25	298.	4	3	-5	56	52	114.
5	2	7	42	48	137.	5	3	-5	80	73	276.
6	2	7	36	33	306.	6	3	-5	129	99	41.
0	2	8	42	45	268.	7	3	-5	161	157	219.
1	2	8	53	48	77.	8	3	-5	91	73	60.
2	2	8	68	65	227.	9	3	-5	40	36	36.
3	2	8	42	39	346.	10	3	-5	71	60	302.
6	2	8	28	34	24.	11	3	-5	20	25	274.
0	2	9	26	26	97.	12	3	-5	25	25	344.
1	2	9	20	16	320.	1	3	-4	73	68	14.
2	2	9	35	38	183.	2	3	-4	109	101	360.
2	3	-9	10	20	55.	3	3	-4	63	57	178.
3	3	-9	10	14	323.	4	3	-4	16	19	227.
4	3	-9	24	29	32.	5	3	-4	142	141	291.
5	3	-9	26	31	229.	6	3	-4	175	178	103.
7	3	-9	25	24	176.	7	3	-4	151	157	270.
8	3	-9	29	31	63.	8	3	-4	144	134	112.
9	3	-9	31	38	282.	9	3	-4	87	79	59.
11	3	-9	30	32	137.	10	3	-4	63	56	281.
2	3	-8	0	14	157.	11	3	-4	53	56	205.
3	3	-8	30	32	187.	12	3	-4	45	52	341.
4	3	-8	42	40	59.	13	3	-4	29	24	195.
5	3	-8	57	56	261.	1	3	-3	29	22	63.
6	3	-8	51	51	135.	2	3	-3	155	146	143.
7	3	-8	29	29	5.	3	3	-3	159	138	60.
8	3	-8	58	63	348.	4	3	-3	291	290	215.
9	3	-8	49	47	256.	5	3	-3	257	222	5.
11	3	-8	49	62	149.	6	3	-3	117	100	307.
12	3	-8	31	29	115.	7	3	-3	74	60	289.
2	3	-7	61	55	200.	8	3	-3	23	26	124.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
9	3	-3	79	78	86.	10	3	1	76	78	155.
10	3	-3	57	65	190.	11	3	1	79	82	40.
11	3	-3	19	14	14.	12	3	1	63	59	208.
12	3	-3	65	57	302.	13	3	1	41	47	11.
13	3	-3	59	64	113.	14	3	1	28	27	165.
1	3	-2	121	105	177.	15	3	1	23	19	156.
2	3	-2	134	135	184.	0	3	2	119	133	104.
3	3	-2	365	348	109.	1	3	2	258	230	130.
4	3	-2	192	182	251.	2	3	2	206	201	226.
5	3	-2	127	119	45.	3	3	2	61	43	79.
6	3	-2	106	90	311.	4	3	2	66	55	19.
7	3	-2	131	121	315.	5	3	2	84	62	160.
8	3	-2	120	107	160.	6	3	2	21	18	150.
9	3	-2	66	58	109.	7	3	2	118	105	333.
10	3	-2	67	61	298.	8	3	2	68	61	233.
11	3	-2	89	90	90.	9	3	2	76	70	43.
12	3	-2	86	73	256.	10	3	2	87	98	255.
13	3	-2	0	53	101.	11	3	2	76	68	58.
1	3	-1	51	59	119.	12	3	2	43	51	298.
2	3	-1	171	136	163.	13	3	2	65	65	134.
3	3	-1	99	121	51.	14	3	2	59	61	155.
4	3	-1	120	138	142.	0	3	3	65	64	32.
5	3	-1	166	144	307.	1	3	3	152	130	203.
6	3	-1	110	75	270.	2	3	3	225	220	340.
7	3	-1	106	90	23.	3	3	3	114	99	158.
8	3	-1	93	91	192.	4	3	3	90	62	71.
9	3	-1	115	93	322.	5	3	3	63	56	162.
10	3	-1	63	60	120.	6	3	3	0	16	29.
11	3	-1	0	48	10.	7	3	3	66	70	209.
12	3	-1	106	106	160.	8	3	3	50	67	70.
13	3	-1	0	28	283.	9	3	3	47	46	116.
1	3	0	72	68	92.	10	3	3	61	59	286.
2	3	0	86	119	112.	11	3	3	52	48	310.
3	3	0	127	112	178.	0	3	4	101	84	358.
4	3	0	149	144	34.	1	3	4	76	49	151.
5	3	0	151	135	250.	2	3	4	60	56	335.
6	3	0	132	108	152.	3	3	4	176	150	115.
7	3	0	196	153	11.	4	3	4	136	96	234.
8	3	0	89	76	156.	5	3	4	94	86	333.
9	3	0	161	151	264.	6	3	4	78	84	338.
10	3	0	115	117	58.	7	3	4	88	99	260.
11	3	0	72	71	173.	8	3	4	115	120	93.
12	3	0	0	19	338.	9	3	4	29	24	333.
13	3	0	61	57	309.	10	3	4	35	43	191.
14	3	0	0	14	75.	11	3	4	19	21	182.
0	3	1	144	150	59.	0	3	5	148	109	337.
1	3	1	183	198	134.	1	3	5	37	29	51.
2	3	1	168	173	202.	2	3	5	143	120	130.
3	3	1	94	108	291.	3	3	5	196	195	144.
4	3	1	82	67	351.	4	3	5	44	38	241.
5	3	1	117	98	316.	5	3	5	32	33	328.
6	3	1	81	71	159.	6	3	5	63	74	348.
7	3	1	116	100	30.	7	3	5	52	54	247.
8	3	1	59	61	275.	8	3	5	45	49	45.
9	3	1	58	54	183.	0	3	6	114	109	344.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
1	3	6	38	39	195.	5	4	-5	90	86	10.
2	3	6	63	61	103.	6	4	-5	117	112	274.
3	3	6	63	73	177.	7	4	-5	157	168	113.
4	3	6	52	44	335.	8	4	-5	116	119	290.
5	3	6	20	13	55.	9	4	-5	109	97	112.
6	3	6	0	13	324.	10	4	-5	50	46	306.
0	3	7	38	44	141.	11	4	-5	0	18	36.
1	3	7	0	5	209.	12	4	-5	35	32	236.
2	3	7	50	41	118.	13	4	-5	39	33	251.
3	3	7	24	17	273.	1	4	-4	42	42	63.
4	3	7	35	33	356.	2	4	-4	24	26	351.
5	3	7	22	23	129.	3	4	-4	128	124	289.
6	3	7	27	23	287.	4	4	-4	101	108	83.
1	3	8	0	22	89.	5	4	-4	121	135	208.
2	3	8	38	46	314.	6	4	-4	124	112	29.
3	3	8	30	30	135.	7	4	-4	96	85	204.
4	3	8	18	18	106.	8	4	-4	0	25	223.
5	3	8	35	36	164.	9	4	-4	72	63	62.
1	3	9	21	54	348.	10	4	-4	35	34	36.
1	4	-8	45	51	312.	11	4	-4	45	37	208.
3	4	-8	42	44	181.	12	4	-4	41	30	13.
4	4	-8	46	45	339.	13	4	-4	64	63	243.
6	4	-8	30	20	27.	14	4	-4	62	53	28.
8	4	-8	40	32	131.	1	4	-3	25	11	46.
10	4	-8	37	36	259.	2	4	-3	82	92	309.
1	4	-7	19	28	256.	3	4	-3	59	58	212.
2	4	-7	40	46	91.	4	4	-3	161	161	74.
3	4	-7	34	31	193.	5	4	-3	64	51	327.
4	4	-7	28	24	95.	6	4	-3	0	32	81.
5	4	-7	60	53	286.	7	4	-3	115	131	286.
6	4	-7	39	38	305.	8	4	-3	77	78	262.
7	4	-7	69	65	149.	9	4	-3	139	153	126.
8	4	-7	51	43	41.	10	4	-3	0	11	347.
9	4	-7	42	35	289.	11	4	-3	53	55	168.
10	4	-7	41	40	136.	12	4	-3	35	30	12.
11	4	-7	25	25	203.	13	4	-3	54	49	345.
12	4	-7	44	40	69.	14	4	-3	0	13	321.
13	4	-7	35	36	293.	1	4	-2	78	72	237.
1	4	-6	35	26	94.	2	4	-2	173	177	188.
2	4	-6	82	82	58.	3	4	-2	120	111	142.
3	4	-6	58	48	89.	4	4	-2	146	150	46.
4	4	-6	75	73	3.	5	4	-2	62	60	83.
5	4	-6	29	34	215.	6	4	-2	68	64	338.
6	4	-6	107	117	269.	7	4	-2	138	147	312.
7	4	-6	94	96	110.	8	4	-2	61	61	209.
8	4	-6	57	65	216.	9	4	-2	145	163	136.
9	4	-6	35	36	58.	10	4	-2	65	62	252.
10	4	-6	35	28	210.	11	4	-2	0	14	55.
11	4	-6	39	29	94.	12	4	-2	72	81	340.
12	4	-6	46	47	354.	13	4	-2	35	38	27.
13	4	-6	44	40	272.	14	4	-2	0	8	110.
1	4	-5	182	191	134.	1	4	-1	100	106	250.
2	4	-5	89	80	326.	2	4	-1	139	146	168.
3	4	-5	119	127	28.	3	4	-1	62	68	63.
4	4	-5	76	69	194.	4	4	-1	97	97	312.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
5	4	-1	102	96	19.	1	4	3	42	41	152.
6	4	-1	0	14	269.	2	4	3	52	50	196.
7	4	-1	71	66	8.	3	4	3	0	28	282.
8	4	-1	61	61	180.	4	4	3	81	85	133.
9	4	-1	170	191	145.	5	4	3	90	90	269.
10	4	-1	109	108	271.	6	4	3	0	10	72.
11	4	-1	68	80	30.	7	4	3	59	50	11.
12	4	-1	40	43	267.	8	4	3	40	35	298.
13	4	-1	46	47	58.	9	4	3	50	52	66.
14	4	-1	0	31	293.	10	4	3	41	40	163.
0	4	0	0	248	206.	11	4	3	34	26	134.
1	4	0	71	82	28.	12	4	3	27	28	295.
2	4	0	138	152	129.	0	4	4	74	62	157.
3	4	0	64	61	303.	1	4	4	40	27	192.
4	4	0	74	65	308.	2	4	4	82	84	313.
5	4	0	32	29	279.	3	4	4	46	35	35.
6	4	0	71	63	6.	4	4	4	105	105	101.
7	4	0	27	28	24.	5	4	4	58	68	283.
8	4	0	73	74	170.	6	4	4	40	29	93.
9	4	0	52	57	322.	7	4	4	54	53	294.
10	4	0	33	36	165.	8	4	4	61	52	211.
11	4	0	28	22	70.	0	4	5	126	117	248.
12	4	0	41	29	36.	1	4	5	0	19	266.
13	4	0	50	47	182.	2	4	5	124	121	259.
14	4	0	52	54	360.	3	4	5	78	84	78.
0	4	1	54	64	280.	4	4	5	54	51	95.
1	4	1	102	104	326.	5	4	5	50	43	31.
2	4	1	176	200	64.	7	4	5	62	72	292.
3	4	1	99	108	234.	8	4	5	33	32	146.
4	4	1	118	130	121.	0	4	6	67	67	262.
5	4	1	117	119	300.	1	4	6	35	35	318.
6	4	1	120	128	122.	2	4	6	61	56	253.
7	4	1	69	63	251.	3	4	6	65	68	147.
8	4	1	54	59	19.	4	4	6	56	52	26.
9	4	1	102	106	262.	5	4	6	0	21	197.
10	4	1	67	77	92.	7	4	6	47	45	267.
11	4	1	67	70	193.	8	4	6	33	33	108.
12	4	1	50	40	84.	0	4	7	44	36	330.
13	4	1	72	72	310.	1	4	7	33	30	147.
14	4	1	33	37	57.	4	4	7	39	37	326.
0	4	2	159	160	301.	5	4	7	28	19	96.
1	4	2	65	53	50.	0	4	8	16	11	188.
2	4	2	37	39	118.	1	4	8	31	34	138.
3	4	2	82	80	310.	2	5	-8	29	23	279.
4	4	2	105	113	128.	7	5	-8	32	36	298.
5	4	2	70	75	306.	8	5	-8	23	22	5.
6	4	2	62	50	7.	2	5	-7	45	43	351.
7	4	2	80	75	116.	3	5	-7	37	37	212.
8	4	2	89	99	320.	4	5	-7	46	59	44.
9	4	2	56	52	10.	7	5	-7	0	20	210.
10	4	2	139	145	167.	8	5	-7	0	29	12.
11	4	2	0	23	148.	10	5	-7	62	64	45.
12	4	2	49	41	262.	11	5	-7	38	46	230.
13	4	2	47	30	305.	1	5	-6	45	45	292.
0	4	3	36	32	76.	2	5	-6	50	58	140.

H	K	L	10*FU	10*FC	FASE	H	K	L	10*FU	10*FC	FASE
3	5	-6	20	26	312.	9	5	-2	55	53	134.
4	5	-6	54	59	43.	10	5	-2	77	77	83.
5	5	-6	35	32	219.	11	5	-2	41	31	96.
6	5	-6	61	49	266.	12	5	-2	0	21	127.
7	5	-6	66	60	251.	13	5	-2	0	31	268.
8	5	-6	106	106	112.	14	5	-2	0	24	307.
9	5	-6	98	94	319.	1	5	-1	48	54	242.
10	5	-6	69	75	112.	2	5	-1	114	122	337.
11	5	-6	36	36	269.	3	5	-1	81	77	127.
1	5	-5	0	10	210.	4	5	-1	134	141	97.
2	5	-5	64	61	79.	5	5	-1	25	22	127.
3	5	-5	89	84	111.	6	5	-1	173	200	221.
4	5	-5	83	77	299.	7	5	-1	93	88	333.
5	5	-5	29	17	108.	8	5	-1	85	80	275.
6	5	-5	104	105	256.	9	5	-1	79	85	91.
7	5	-5	58	57	64.	10	5	-1	40	38	51.
8	5	-5	29	31	152.	11	5	-1	29	35	57.
9	5	-5	35	32	25.	12	5	-1	29	25	165.
10	5	-5	28	27	310.	13	5	-1	28	31	313.
11	5	-5	48	44	188.	14	5	-1	0	20	201.
12	5	-5	43	37	55.	1	5	0	19	19	33.
1	5	-4	82	79	77.	2	5	0	99	107	332.
2	5	-4	64	58	115.	3	5	0	134	157	57.
3	5	-4	72	59	21.	4	5	0	37	35	109.
4	5	-4	153	164	227.	5	5	0	72	59	181.
5	5	-4	54	35	60.	6	5	0	128	147	246.
6	5	-4	66	59	313.	7	5	0	122	124	64.
7	5	-4	94	108	112.	8	5	0	67	67	273.
8	5	-4	54	51	271.	9	5	0	39	42	126.
9	5	-4	0	19	18.	10	5	0	40	42	249.
10	5	-4	0	7	201.	11	5	0	41	50	67.
11	5	-4	0	16	22.	12	5	0	45	44	245.
12	5	-4	45	42	79.	13	5	0	62	64	108.
1	5	-3	104	102	340.	14	5	0	59	58	315.
2	5	-3	121	131	83.	0	5	1	61	59	152.
3	5	-3	104	99	271.	1	5	1	72	66	290.
4	5	-3	90	81	210.	2	5	1	43	45	112.
5	5	-3	124	117	49.	3	5	1	48	47	311.
6	5	-3	44	33	64.	4	5	1	36	35	306.
7	5	-3	32	24	242.	5	5	1	71	73	165.
8	5	-3	127	120	246.	6	5	1	30	23	226.
9	5	-3	53	43	207.	7	5	1	133	143	32.
10	5	-3	61	69	76.	8	5	1	77	88	180.
11	5	-3	0	19	182.	9	5	1	88	94	301.
12	5	-3	61	73	70.	10	5	1	0	7	341.
13	5	-3	40	43	291.	11	5	1	50	44	151.
14	5	-3	32	42	337.	12	5	1	28	28	55.
1	5	-2	70	58	157.	13	5	1	42	42	123.
2	5	-2	134	133	317.	0	5	2	62	52	55.
3	5	-2	89	89	176.	1	5	2	0	14	272.
4	5	-2	94	95	102.	2	5	2	33	35	124.
5	5	-2	130	129	54.	3	5	2	76	76	297.
6	5	-2	0	15	10.	4	5	2	45	30	62.
7	5	-2	115	119	257.	5	5	2	40	33	167.
8	5	-2	101	116	294.	6	5	2	62	62	99.

H	K	L	10*FO	10*FC	FASE	H	K	L	10*FO	10*FC	FASE
7	5	2	0	24	218.	6	5	4	0	31	147.
8	5	2	0	25	242.	7	5	4	29	33	218.
9	5	2	71	72	284.	8	5	4	28	17	282.
10	5	2	29	21	327.	10	5	4	35	31	213.
12	5	2	55	59	88.	0	5	5	35	34	148.
0	5	3	102	100	350.	1	5	5	0	13	245.
1	5	3	81	81	216.	2	5	5	62	60	60.
2	5	3	75	82	85.	3	5	5	54	59	251.
3	5	3	96	85	282.	4	5	5	46	52	109.
4	5	3	110	102	14.	5	5	5	45	56	349.
5	5	3	106	103	128.	6	5	5	27	26	140.
6	5	3	49	47	315.	7	5	5	0	3	288.
7	5	3	83	86	152.	8	5	5	30	35	283.
8	5	3	46	47	273.	0	5	6	40	43	222.
9	5	3	28	33	334.	1	5	6	49	42	20.
10	5	3	0	14	239.	2	5	6	0	36	317.
12	5	3	42	48	54.	3	5	6	38	41	200.
0	5	4	103	96	105.	4	5	6	32	41	115.
1	5	4	62	61	264.	5	5	6	36	32	334.
2	5	4	84	70	91.	6	5	6	33	32	125.
3	5	4	49	48	279.	7	5	6	26	30	255.
4	5	4	45	42	16.	2	5	7	38	43	348.
5	5	4	0	17	354.	5	5	7	30	16	276.

INDICE DE PROGRAMAS UTILIZADOS EN EL TRABAJO

PROVIZ

Baggio,R.F. (Cálculo de factor entre placas, ajuste por cuadrados mínimos, y reducción de datos a 1° placa.)

LORENTZ-POLARIZACION

Baggio,S. y Amzel,M. (Corrección de datos de Weissenberg y Precesión por el factor de Lorentz y Polarización.)

GNABS

Prewitt,Ch. y Burnham,Ch. (Programa original)

Baggio,R.F. (Adaptación) (Corrección de datos fotográficos tomados en geometría Weissenberg, por efecto de absorción de la muestra.)

DATA REDUCTION, DP I , y DP II.

Pippy,M.E. y Ahmed,F.R. (Programas originales)

Baggio,R.F. (Adaptación) (Cálculo de Factores de Estructura Normalizados, y su distribución estadística.)

MULTAN

Germain,G., Main,P. y Woolfson,M.M. (Cuerpo de programas para Métodos Directos, compuesto por los sub-programas SIGMA1 , CONVERGE y FASTAN.)

FORDAP

Zalkin,A. y Foxman,B. (Síntesis de Fourier Tridimensional)

SFLSOS

Prewitt,Ch y Foxman,B. (Refinamiento por cuadrados mínimos, matriz completa.)

SCAN OF BONDS AND ANGLES

Pippy,M.E. y Ahmed,F.R. (Cálculo de distancias y ángulos interatómicos.)

MEAN PLANE

Pippy, M.E. y Ahmed, F.R. (Cálculo de la ecuación del plano medio definido por un grupo de átomos.)

BUSCA HIDROGENOS

Beggio, R.F. (Cálculo de las posiciones de átomos de hidrógeno, determinadas por simetría.)

CBM
Beggio

REFERENCIAS

- (1) COCHRAN, W., (1952). Acta Cryst., 9, 60-67.
- (2) ————— (1953). Acta Cryst., 6, 810-11.
- (3) ————— (1955). Acta Cryst., 8, 472-8.
- (4) COCHRAN, W., & DOUGLAS, A.S., (1955). Proc. R. Soc. A 227, 485-500.
- (5) COCHRAN, W., & WOOLFSON, M.M., (1955). Acta Cryst., 6, 1-12.
- (6) GERMAIN, G., & WOOLFSON, M.M., (1958). Acta Cryst., 624, 91-6.
- (7) KLUG, A., (1958). Acta Cryst., 11, 515-43.
- (8) HARKER, D., & KASPER, J.S., (1948). Acta Cryst., 1, 70-5.
- (9) HAUPTMAN, H., (1954). Acta Cryst., 17, 1421-33.
- (10) HAUPTMAN, H., & KARLE, J., (1953). "Solution of the phase problem I. The centrosymmetric crystal." ADA Monograph, N° 3.
(Wilmington: The Letter Shop.)
- (11) ————— (1953). Acta Cryst., 9, 45-51.
- (12) KARLE, J., & HAUPTMAN, H., (1953). Acta Cryst., 9, 101-7.
- (13) ————— (1953). Acta Cryst., 9, 635-51.
- (14) ————— (1957). Acta Cryst., 10, 515-24.
- (15) ————— (1958). Acta Cryst., 11, 264-9.
- (16) KARLE, J., & KARLE, I., (1955). Acta Cryst., 21, 849-68.
- (17) SAYRE, D.H., (1952). Acta Cryst., 5, 60-5.
- (18) ZACHARIASEN, W.H., (1952). Acta Cryst., 5, 69-73.
- (19) TSOUCARIS, G., (1959). C. R. Acad. Sci., Paris, 269, serie B, 875-77.
- (20) WOOLFSON, M.M., (1954). Acta Cryst., 7, 61-7.
- (21) ————— (1955). Acta Cryst., 9, 974.
- (22) ————— (1957). Acta Cryst., 10, 116-20.
- (23) ————— (1958). Acta Cryst., 11, 4-5.
- (24) ————— (1961). "Direct methods in crystallography".
(Oxford: Oxford University Press.)
- (25) ————— (1971). Reports on Progress on Physics, 34, N° 5, 370-434.
- (26) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY. Vol III., (1952).
(Birmingham: Kynoch Press.)

- (27) CROMER, D.T., & WALKER, J.D., (1952). *Acta Cryst.*, 5, 114.
- (28) JAMES, R.W., (1946). "The optical principles of the diffraction of x-rays."
(London: G. Bell & sons.)
- (29) DAUBEN, C.H., & TEMPLETON, D.H., (1955). *Acta Cryst.*, 8, 841-4.
- (30) MESSIAH, A., (1959). "Mécanique Quantique", *Appendice A*.
(Paris: Dunod.)
- (31) GERMAIN, G., MAIN, P., & WOOLFSON, M.M., (1970). *Acta Cryst.*, 926, 274-25.
- (32) PICTET, & GAMES, (1909). *Comp. Rend.* 149, 210.
- (33) MANSKE, R.H.F., (editor), (1954). "The alkaloids."
(Nueva York: Academic Press.)
- (34) van HULLE, A., ABELINCKX, A., & DEBYER, W., (1933). *Acta Cryst.*, 6, 634.
- (35) CHEMICAL SOCIETY SPECIAL PUBLICATION NO 11, (1953).
(London: Chemical Society.)
- (36) HESSE, (1932). *Ann.* 211, 249.
- (37) WYKOFF, B., (1937). *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1400.
- (38) STORK, G., & DOLFINI, J.E., (1933). *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2072.
- (39) BUEHRER, M.J., (1960). "Crystal structure analysis."
(Nueva York: John Wiley & sons.)
- (40) SMITS, D.W., & WISEMBA, E.H., (1953). *J. Sci. Ind.*, 41, 2074.
- (41) HAMILTON, W.C., ROLLET, J.S., & SPARKS, R.A., (1935). *Acta Cryst.*, 16, 129-30.
- (42) WILSON, A.J.C., (1942). *Nature*, 151, 152.
- (43) HANIC, F., (1936). *Acta Cryst.*, 11, 332.
- (44) CRUICKSHANK, D.W.J., (1964). "The equations of structure refinement"
(Glasgow.)
- (45) KITAIGORODSKII, A.I., (1961). "Organic crystallography."
(Nueva York: Consultants Bureau.)
- (46) MOHR, J., KOPPEL, I., SHARMA, H., & CHENG, H.J., (1964). *Chem. & Ind.*, 48, 1988-89.
- (47) CAMERMAN, N., & TROTTER, J., (1964). *Acta Cryst.*, 12, 104-91.