

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial**



“Elucidación estructural mediante difracción de rayos X de polvo. Aplicación a di- $\mu$ -hidroxobis[(2-(2-piridil)fenil- $K^2$ -N, $C^1$ )paladio(II)]”.

**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**Miguel Muñoz Gutiérrez**

**CARTAGENA, 2008**

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial**



“Elucidación estructural mediante difracción de rayos X de polvo. Aplicación a di- $\mu$ -hidroxobis[(2-(2-piridil)fenil- $K^2$ -N, $C^1$ )paladio(II)]”.

**Titulación:** Ingeniería Técnica Industrial  
**Intensificación:** Química Industrial  
**Alumno/a:** Miguel Muñoz Gutiérrez  
**Director/a/s:** José Pérez Pérez  
José Miguel Galiana García

Cartagena, de Abril de 2008

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**  
**Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial**



“Elucidación estructural mediante difracción de rayos X de polvo. Aplicación a di- $\mu$ -hidroxobis[(2-(2-piridil)fenil- $K^2$ -N,C<sup>1</sup>)paladio(II)]”.

**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**Miguel Muñoz Gutiérrez**

**CARTAGENA, 2008**

“Elucidación estructural mediante difracción de rayos X de polvo. Aplicación a di- $\mu$ -hidroxobis[(2-(2-piridil)fenil- $K^2$ -N,C<sup>1</sup>)paladio(II)]”.

Memoria presentada en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de la Universidad Politécnica de Cartagena para optar al grado de Ingeniero Técnico Industrial en la especialidad de Química Industrial.

**Miguel Muñoz Gutiérrez**



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Departamento de Ingeniería Minera, Geológica  
y Cartográfica

**D. José Pérez Pérez**, profesor de la Universidad Politécnica de Cartagena, en el Área de Química Inorgánica, como director del Proyecto Fin de Carrera titulado **“Elucidación estructural mediante difracción de rayos X de polvo. Aplicación a di- $\mu$ -hidroxobis[(2-(2-piridil)fenil- $K^2$ -N,C<sup>1</sup>)paladio(II)]”**

**HACE CONSTAR:**

Que el mencionado Proyecto, ha sido realizado por el alumno **D. Miguel Muñoz Gutiérrez**, en el Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica, Área de Química Inorgánica.

Fdo: José Pérez Pérez.  
Cartagena, Abril de 2008

# AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. José Pérez Pérez, director de este proyecto, no sólo por la dedicación dada a este proyecto, sino también por su gran ayuda, la amistad y el trato personal que he recibido de él.

A todos los miembros del Área de Química Inorgánica del Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica de la UPCT.

A mis padres, Pepe y Magda, por su gran comprensión, paciencia y apoyo que he recibido de ellos durante este proyecto como en todos los años de carrera.

Así como a mi hermana Lola y a toda mi familia, por apoyarme siempre a seguir adelante.

A mis compañeras de laboratorio M<sup>a</sup> José y Ana por la ayuda recibida de ellas, así como por los buenos ratos pasados en el laboratorio.

A Dori y Pablo por todos los momentos vividos juntos en la universidad así como fuera de ella.

A mis “compañeros” y amigos de Agrónomos Paloma, Laura, Pablito, Hermosa, Isa, Asensi, Alex, Ainhoa, Bolu, Gloria, Paula, etc, que no siendo de su titulación me hicieron sentir uno más.

A Mayte, Lourdes, Mery, Naira, Isidro y Vicente por todos esos buenos momentos juntos. Y sobre todo a Fredy, Jorge e Hilario por estar ahí.

A todos vosotros, gracias por todo lo vivido, disfrutado y aprendido, como por todo lo que aún nos queda por compartir.

# **INDICE**

# INDICE

## CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR POLVO CRISTALINO.....	2
I.1.1. Condición general de difracción.....	3
I.1.2. Construcción geométrica de la difracción de polvo.....	4
I.1.3. Difractómetro de polvo.....	6
I.2. RESOLUCION DE ESTRUCTURAS POR DIFRACCION DE RAYOS X EN MUESTRAS POLICRISTALINAS.....	10
I.3. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	16

## CAPITULO II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.1. SÍNTESIS DE DI- $\mu$ -HIDROXO-BIS[(2-(2-PIRIDIL)FENIL-K <sup>2</sup> -N,C <sup>1</sup> )PALADIO(II)].....	17
II.2. OBTENCIÓN DE DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	18
II.3. INDEXADO.....	19
II.3.1. DETERMINACIÓN DE LA POSICIÓN DE PICOS.....	22
II.3.2. INDEXADO CON CRYSFIRE.....	26
II.3.2.1. Indexado mediante LZON.....	33
II.3.2.2. Indexado mediante TREOR.....	35
II.3.2.3. Indexado mediante DICVOL.....	37
II.4. DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL.....	40
II.4.1. DETRMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL MEDIANTE CHEKCELL.....	42
II.4.2. EL GRUPO ESPACIAL P2 <sub>1</sub> /n.....	57



<b>II.5. AJUSTE DE PERFIL MEDIANTE EL MÉTODO LE BAIL.....</b>	<b>61</b>
<b>II.5.1. FUNCIONES PARA AJUSTE DE LA FORMA DE PICOS.....</b>	<b>62</b>
<b>II.5.2. CRITERIOS DE AJUSTE.....</b>	<b>64</b>
<b>II.5.3. AJUSTE DE LE BAIL MEDIANTE EL PROGRAMA</b>	
<b>FULLPROF.....</b>	<b>65</b>
<b>II.5.3.1. Creación del archivo pcr mediante WinPLOTTR.....</b>	<b>68</b>
<b>II.5.3.2. Metodología de ajuste de perfil mediante FULLPROF.....</b>	<b>90</b>

### **CAPITULO III. CONCLUSIONES**

<b>Conclusiones.....</b>	<b>105</b>
--------------------------	------------

# **I. INTRODUCCIÓN**

El conocimiento de la estructura de materiales tanto moleculares como no-moleculares es uno de los objetivos fundamentales de la química y es esencial para una apropiada comprensión de las propiedades físicas y químicas. En nuestro caso este hecho es clave dado el creciente interés en la síntesis y caracterización de complejos dinucleares de Pd (II) con puente hidroxilo ( $\text{di } \mu\text{-OH}$ ) debido a su utilización en procesos catalíticos y también como precursor en la síntesis de otros complejos de paladio mediante reacciones ácido-base sencillas.

El problema en la determinación estructural, y cuya resolución da sentido a este trabajo, es que este tipo de precursores son extremadamente insolubles y el tamaño de los cristales obtenidos en su síntesis es demasiado pequeño para poder estudiarlo por el método convencional de difracción de monocristal.

La metodología seguida en el presente trabajo para resolver la estructura cristalina consiste en la toma de datos usando la geometría de Bragg-Brentano en reflexión, análisis de los picos e indexado para obtener los parámetros de celda y el grupo espacial, ajuste del perfil y extracción de intensidades, uso de métodos Monte Carlo para obtener un modelo parcial y finalmente aplicación del método de Rietveld junto con el uso de síntesis de la diferencia de Fourier para completar y refinar la estructura.

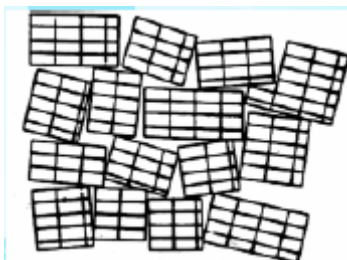
## I.1 LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR POLVO POLICRISTALINO

Para la explicación del fenómeno de la difracción de los rayos X por monocristales y policristales se utiliza el formalismo teórico denominado “teoría cinemática”.

Las condiciones para la aplicación de la teoría cinemática son las siguientes:

- Los haces de rayos X viajan dentro del cristal a la velocidad de la luz.
- Los haces dispersados no se vuelven a dispersar dentro del cristal.
- No existe una absorción apreciable ni del haz incidente ni de los haces dispersados.

Para entender estas condiciones, es necesario recordar que el cristal (grano) se encuentra constituido por pequeñas subunidades llamados “dominios coherentes de difracción” (subgranos, cristalitos) que son los pequeños volúmenes donde es posible aplicar la operación de simetría de traslación dentro del mismo; la orientación espacial entre dominios vecinos difiere levemente. Esto es lo que se denomina “estructura de mosaico”(Figura 1.), en la que los cristales se consideran “idealmente imperfectos”



**Fig1.** Dominios coherentes de difracción

El concepto de monocristal y policristal es relativo a la técnica que se utiliza para su estudio y depende de la zona excitada en el experimento. Por ejemplo, para un microscopio de transmisión que puede iluminar áreas del orden de  $1\ \mu$ , un material con cristales de  $10\ \mu$  se comportará como monocristales a los efectos de obtener patrones de difracción de electrones, mientras que este mismo material al ser estudiado en un experimento de difracción de rayos X donde la zona iluminada tenga dimensiones de milímetros se comportará como un policristal.

El concepto de polvo es una idealización del policristal cuando no existen efectos de orientación preferente de sus cristalitos. Una muestra reducida a polvo impalpable constituye el ejemplo idóneo de este concepto, pero también lo es una muestra masiva que al cristalizar (o en un proceso de compactación) esta compuesta por un gran número de cristales dispuestos al azar.

### **I.1.1 La condición general de difracción**

Según la ley de Bragg la difracción de rayos X puede ser vista como un proceso que tiene una similitud con el fenómeno de reflexión de los planos atómicos del cristal. Los planos cristalinos son iluminados con un ángulo de incidencia  $\theta$  y los rayos X son dispersados con un ángulo de reflexión también igual a  $\theta$ . Los rayos incidente y difractado están en el mismo plano que la normal a los planos del cristal. Bragg razonó que habría una interferencia constructiva únicamente cuando la diferencia de camino entre los rayos difractados a partir de planos paralelos en el cristal equivaliese a un número entero de longitudes de onda.

Cuando los planos en el cristal están separados una distancia  $d$ , se debe cumplir la condición, tal como puede ser deducido de la figura 2.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

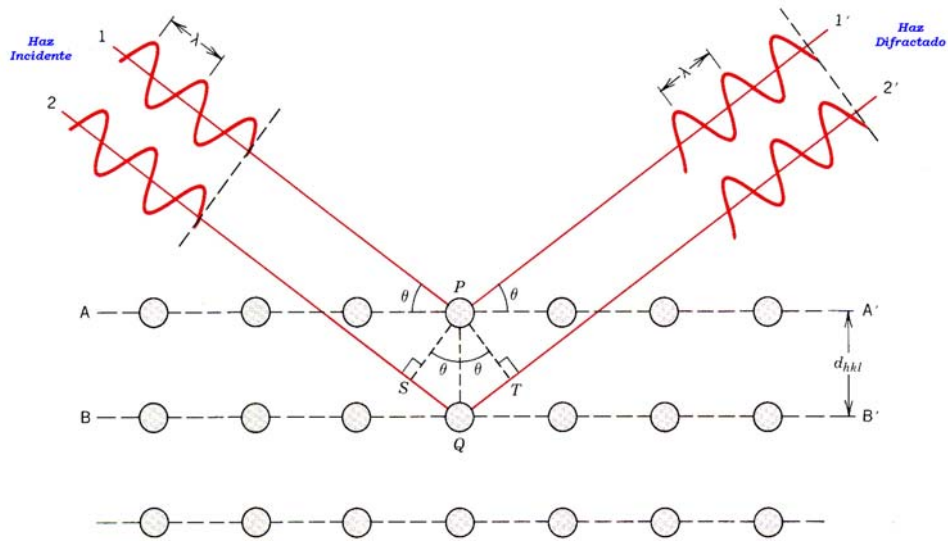
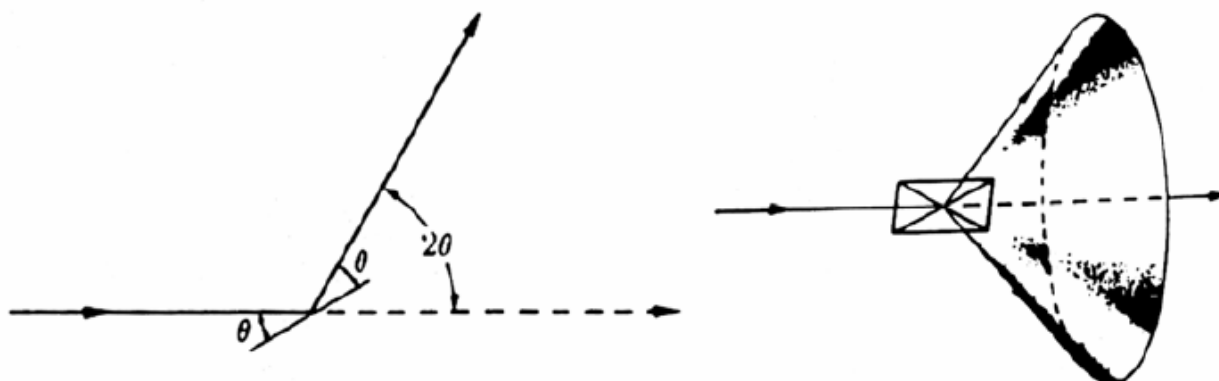


Fig. 2

### I.1.2 Construcción geométrica de la difracción de polvo

Supongamos que tenemos un monocristal que rotamos manteniendo fija la dirección del haz incidente con respecto al plano de difracción (ángulo  $\theta$ ). Esto ocasionará que el haz difractado describa una rotación similar, debido a los diferentes planos (hkl) de la familia, a una trayectoria que forma un cono en el espacio, tal como se aprecia en la figura 3.

**Fig. 3**

En el caso de un policristal podemos usar la idea anterior teniendo en cuenta que en el policristal tenemos un número muy grande de pequeños cristalitas con todas las orientaciones posibles, es decir, existirán cristalitas con las orientaciones equivalentes a las rotaciones que imaginamos anteriormente para un monocristal. El resultado es análogo, es decir, se produce (sin necesidad de rotarlo) un cono de difracción para los planos (hkl).

Si el policristal posee múltiples cristalitas en todas las orientaciones posibles, cada una de ellas conteniendo diversas familias de planos cristalográficos, se puede prever que siempre existirá un cristalito en condiciones de difracción para un plano (hkl) dado. Así cada familia de planos dará lugar a un cono de difracción y tendremos por tanto un conjunto de conos de ejes paralelos, cada uno de ellos con ángulo  $2\theta$  diferente. (Ver figura 4)

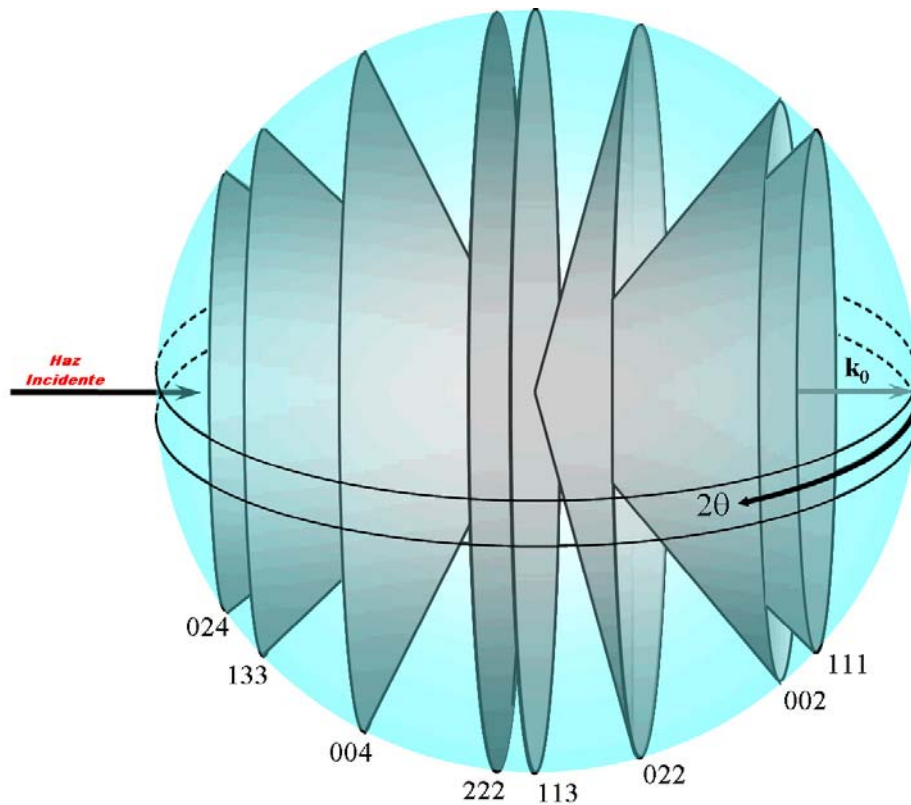


Fig. 4

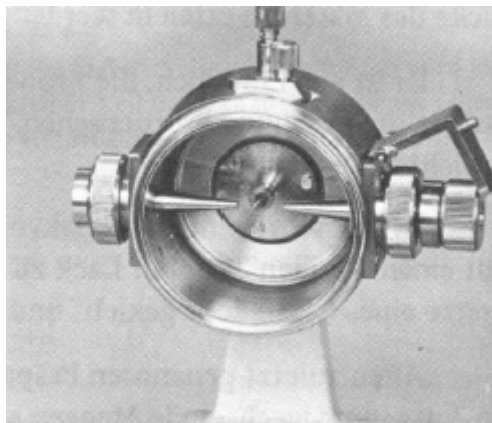
### I.1.3 El difractómetro de polvo.

Para el estudio de la difracción de rayos X producida por muestras de polvo se utilizan fundamentalmente dos tipos de equipos, aquellos cuyo sistema de detección es de forma fotográfica conocidos como cámaras de difracción y aquellos cuyo sistema de detección es mediante transductores que convierten fotones en pulsos de corriente y se denominan difractómetros.

#### Cámaras

En las cámaras (Figura 5) la muestra, con un diámetro de entre 0.5 -1mm., se coloca en el centro de dicha cámara en frente del colimador de rayos X. Esta cámara que es de forma cilíndrica tiene en la superficie interior una película fotográfica sensible a los rayos X.





**Fig. 5**

Tras un tiempo de exposición que dependerá del tipo de material, se procede al revelado fotográfico de la película.

En la película aparecen los anillos de difracción típicos, en la cual podemos medir la distancia entre dichos anillos y así determinar las distancias interplanares. La medida de las intensidades se realiza por estimación visual o usando un microdensitómetro.

Actualmente las cámaras se usan cuando la cantidad de muestra es muy pequeña, ya que permite trabajar con volúmenes de muestra de hasta  $1\text{mm}^3$ .

### **Difractómetros**

Las principales unidades que componen un difractómetro son las siguientes:

- Goniómetro y componentes de la óptica.
- Unidad de procesamiento de los fotones. Detectores, amplificadores, etc..
- Unidad de producción de los rayos X. Fuente de alto voltaje, tubo de rayos X, etc
- Unidad de control del movimiento del goniómetro.

En los difractómetros modernos todo está controlador por un ordenador.

El funcionamiento en líneas generales es el siguiente:

La radiación producida por el tubo de rayos X es colimada e incide sobre la muestra. Los cristalitas de la muestra que estén en condición de difracción producen la difracción de los rayos X (conos de difracción).

Durante el proceso puede haber diferentes tipos de movimiento del porta-muestra, brazo del detector y brazo del tubo de rayos X, dentro de la geometría denominada de Bragg-Brentano las geometrías más comunes son:

- Geometría  $2\theta - \theta$  : el brazo del detector y el porta muestra se mueven de forma acoplada, cuando el brazo se mueve un ángulo  $2\theta$ , el porta muestra se mueve un ángulo  $\theta$ .
- Geometría  $\theta - \theta$  : en este caso el porta muestra queda fijo y se mueven el brazo del detector y el brazo del tubo de rayos X.

La óptica del difractómetro hace referencia a los distintos componentes que se colocan en los brazos del goniómetro incluido el tubo de rayos X con el objetivo de controlar el camino de los haces durante el fenómeno de la difracción.

Existe un compromiso entre dos aspectos importantes en el difractómetro que son la resolución y la intensidad, ambos tienen comportamiento inverso y el favorecer uno u otro depende de la óptica.

Se distinguen dos direcciones en el difractómetro, la del eje  $\theta - 2\theta$  conocida como dirección axial y la del plano del difractómetro conocida como plano ecuatorial. El objetivo de los diferentes componentes de la óptica es la controlar la divergencia de los haces, es decir, la divergencia axial ( $\delta$  o  $\Delta$ ) y la divergencia ecuatorial ( $\gamma$ ).

Entre los componentes de la óptica tenemos:

- **El foco:** puede ser puntual o lineal dependiendo de las aplicaciones, en los difractómetros convencionales el foco es lineal.
- **Rejilla de iluminación (divergence slit):** controla el área de muestra irradiada.
- **Rejilla antidispersante (antiscatter slit):** controla que no lleguen al detector dispersiones que no pertenezcan al máximo.
- **Rejilla del detector (receiving slit):** controla el ancho angular en el plano del círculo de focalización por el que llegan los fotones al detector.
- **Rejilla Soller (Soller slit):** sistema de laminillas paralelas que disminuye al máximo la divergencia axial.

La figura 6 muestra una imagen de un difractómetro de polvo moderno como el usado en este trabajo (Bruker D8 Advance). En la figura 7 se puede ver un esquema con el camino seguido por los rayos X y los componentes que intervienen en el difractómetro.



**Fig. 6**

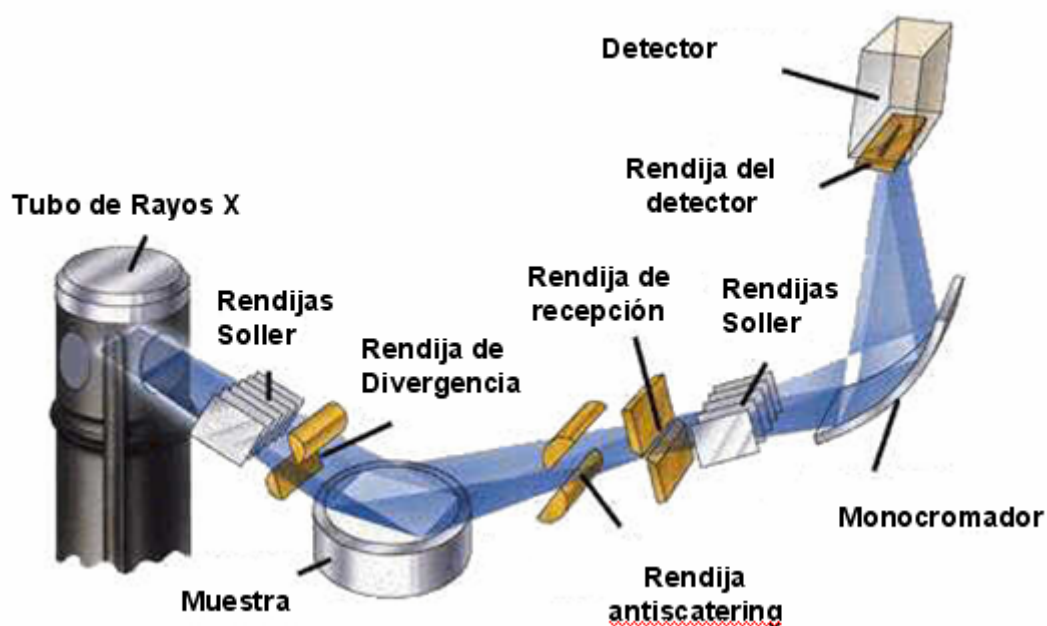


Fig. 7

## I.2 RESOLUCIÓN DE ESTRUCTURAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MUESTRAS POLICRISTALINAS

El gran interés en los métodos de difracción de polvo en los últimos 35 años viene determinado por una serie de factores, siendo el más importante el desarrollo del método de Rietveld a finales de los años 60 [1]. Aunque las aplicaciones iniciales implicaban el uso de neutrones, hubo un gran impulso entre finales de los años 70 e inicios de los 80 con la extensión del método de Rietveld a datos de rayos X de laboratorio [2, 3] y datos de rayos X de sincrotrón [4]. Los avances instrumentales junto con el desarrollo de software fueron los que propiciaron ese gran impulso que hemos comentado.

La posibilidad del uso de la difracción de polvo para el estudio de materiales fue reconocida muy poco después de que Laue y Von Knipping descubrieran los rayos X en 1910. Así Hull en 1917 describió la construcción de un difractor de polvo muy simple el cual fue usado para obtener los patrones de materiales como el diamante, el grafito y el hierro.

Los primeros intentos sistemáticos de determinar estructuras desconocidas usando datos de difracción de polvo tienen lugar a finales de los años 40 con los trabajos de Zachariasen sobre haluros y oxohaluros de uranio. Y aunque se puede decir que la metodología en esta época se basaba en métodos de ensayo y error ya se observa la tendencia a relacionar las intensidades integradas con las posiciones de los centros de difracción, lo cual sentó las bases de las aproximaciones sistemáticas que se desarrollaron durante décadas posteriores.

Hay al menos dos artículos en los años 60 que describen intentos sistemáticos de resolver estructuras a partir de datos de difracción de polvo usando las herramientas de la cristalografía moderna, es decir, los métodos directos y el método de Patterson. En un admirable artículo de Zachariasen y Ellinger [5], la estructura monoclinica del plutonio- $\beta$  fue resuelta en el grupo espacial  $I 2/m$  usando métodos directos de forma manual (hay que resaltar la gran tarea realizada ya que hay 7 átomos de plutonio en la unidad asimétrica). Un aspecto interesante en este trabajo fue el ingenioso uso de la expansión térmica anisotrópica para descifrar las intensidades individuales de Bragg, de reflexiones solapadas, a partir de patrones tomados a diferentes temperaturas. El tratamiento de las reflexiones solapadas sigue siendo en la actualidad un gran reto en la resolución de estructuras por difracción de polvo.

La gran diferencia entre estos estudios de las épocas iniciales y los estudios realizados hoy día, está en la etapa de refinamiento de la estructura, usando el método de mínimos cuadrados.

El desarrollo del método de mínimos cuadrados para refinar estructuras cristalográficas tuvo lugar en los años 60 gracias a la creciente disponibilidad de ordenadores, se desarrollaron códigos para refinar datos de monocristal e incluso se adaptaron para datos de difracción de polvo con la posibilidad de manipular grupos de reflexiones solapadas. Todos estos métodos de trabajo de la era pre-Rietveld funcionaban con estructuras inorgánicas y compuestos no-estequiométricos de muy alta simetría, pero no eran factibles con estructuras de más baja simetría, problema que fue solventado con el método de refinamiento de Rietveld.

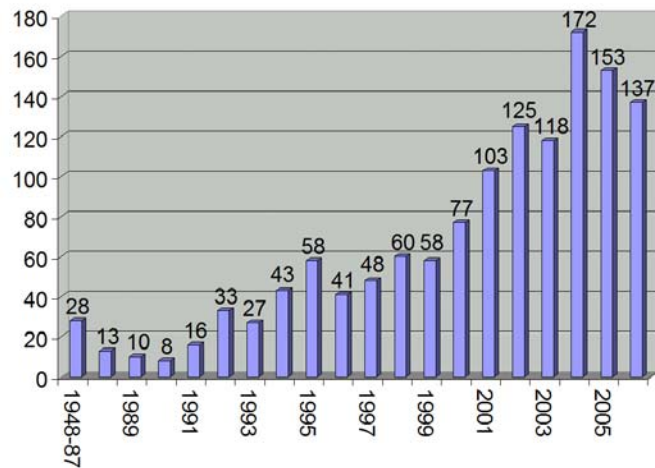
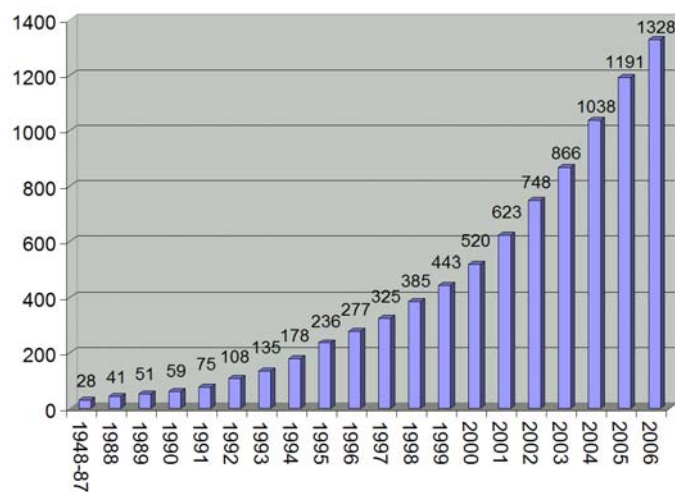
En respuesta a la necesidad de desarrollar mejores procedimientos para obtener información estructural de los datos de difracción de polvo, Rietveld a finales de los años 60 propuso un método para analizar los patrones de difracción más complejos derivados de estructuras de baja simetría, mediante un ajuste del patrón de difracción. El refinamiento por mínimos cuadrados minimiza la diferencia entre el perfil observado y el calculado. El método de Rietveld inicialmente fue aplicado a datos de difracción de neutrones de longitud de onda constante, en el que la forma de los picos de Bragg se aproximaban por funciones gaussianas. Seguidamente el método se extendió a datos de difracción de rayos X de laboratorio. La forma de los picos observados con la difracción de rayos X es más compleja que en el caso de los neutrones, pero el problema fue resuelto empleando otras funciones para la forma de los picos, tales como la función Lorentziana o la pseudo-Voigt.

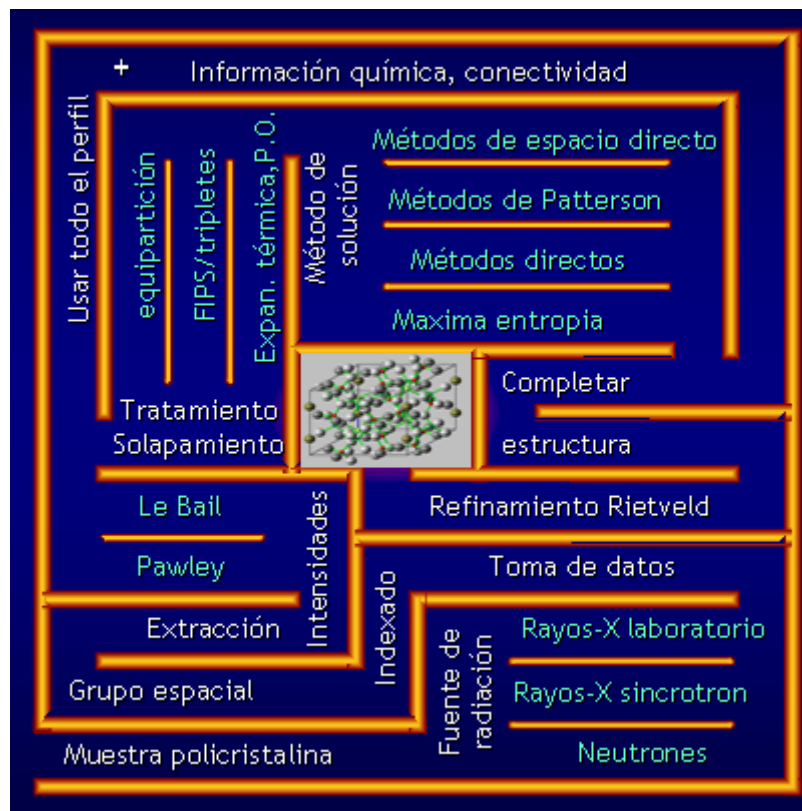
El método de Rietveld es una herramienta poderosa pero está limitado por el mismo factor que afecta en general a todos los métodos usados en difracción de polvo: la pérdida de información que conlleva la compresión de un patrón tridimensional en uno unidimensional. Hay que subrayar también que el método de Rietveld aún siendo una herramienta excelente para refinar estructuras, necesita de un buen modelo inicial para que el refinamiento converja de forma eficiente, por tanto, no se trata de un método de resolución estructural.

El estado del arte actual en cuanto a resolución de estructuras desconocidas usando datos de difracción de polvo podemos descomponerlo en líneas generales en las siguientes etapas:

1. Determinación de la celda unidad.
2. Descomposición del patrón en intensidades integradas.
3. Determinación del grupo espacial a partir de las ausencias sistemáticas.
4. Resolución del problema de la fase.
5. Refinamiento del modelo estructural por el método de Rietveld.

En las figuras 8 y 9 se pueden ver los gráfico de la evolución de las estructuras publicadas a lo largo de los años resueltas por métodos de difracción de polvo y el histograma acumulativo, respectivamente; consecuencia como ya hemos indicado del desarrollo computacional de nuevas estrategias de resolución.

**Fig. 8****Fig. 9**

**EL LABERINTO METODOLÓGICO****Fig. 10**

El proceso de determinación de la estructura de un compuesto policristalino puede ser visto como un proceso de búsqueda del mejor camino a través de un laberinto (Figura 10). Aunque hay muchos caminos que conducen al centro (es decir, a la estructura final) no todos son apropiados ante un problema dado.

Tal como se desprende de la figura, todo empieza y depende de la muestra. Es determinante conseguir la mejor muestra policristalina posible. Todas las etapas que siguen en el proceso de determinación estructural dependen de la calidad de los datos y éstos, a su vez dependen de la calidad de la muestra.

La primera elección que hemos de hacer para encontrar un camino a través del laberinto es la selección del tipo de radiación a usar. Una vez decidido el tipo de radiación, hemos de planificar los parámetros de la toma de datos tales como, el rango angular, el paso angular y tiempo de conteo.



Sea cual sea el camino elegido, la primera fase en el análisis de los datos es el indexado del patrón de difracción y la obtención de los parámetros de celda. Ni que decir tiene que si la celda es errónea cualquier esfuerzo invertido en las subsiguientes etapas será inútil.

Una vez tenemos determinada la celda unidad, debemos determinar el grupo espacial. Esta etapa también es crítica y a menudo difícil. En la mayoría de casos hay que investigar varios grupos espaciales.

Conocidos los parámetros de celda y el grupo espacial ya podemos determinar las posiciones teóricas de las reflexiones. La intensidad difractada asociada con cada reflexión puede extraerse a través de un proceso de ajuste del patrón de difracción, para este proceso existen dos métodos, el método de Pawley y el método de Le Bail, cuyas diferencias estriban en el tipo de parámetros que se refinan durante el proceso de ajuste del perfil de difracción.

Las reflexiones que están demasiado cerca como para ser consideradas independientes, es decir, reflexiones solapadas, hay que tenerlas en cuenta para darles un tratamiento específico. El tratamiento más simple es la equipartición de la intensidad total entre todas las reflexiones contribuyentes. También se han desarrollado otros métodos para obtener mejores estimaciones de las intensidades relativas de reflexiones solapadas, como es el caso de datos tomados a diferentes temperaturas para compuestos que presentan una expansión térmica anisotrópica, o el caso de diferentes orientaciones preferentes para un mismo material, lo cual puede suministrar información adicional sobre las intensidades relativas de reflexiones solapadas.

Sea cual sea el método aplicado, tendremos finalmente un conjunto de datos (valores  $hkl$  e intensidades) semejante al caso de monocristal. Únicamente en este punto es donde realmente se inicia el proceso de determinación de la estructura.

Los métodos disponibles actualmente se pueden agrupar en tres categorías principales:

a) adaptaciones de las técnicas empleadas en monocristal, b) métodos en el espacio directo que explotan el conocimiento químico previo (conectividad conocida), c) métodos híbridos de los dos anteriores.

La etapa final en el laberinto de la determinación estructural es el completado de la estructura (es decir, se supone que ya tenemos un modelo parcial y por tanto es

necesario completarlo encontrando los átomos que faltan vía análisis de Fourier, etc.) y el refinamiento de los parámetros estructurales usando el método de Rietveld.

### I.3 OBJETIVOS DEL PROYECTO

El plan de trabajo a seguir teniendo en cuenta todo lo descrito anteriormente pretende alcanzar los siguientes objetivos:

1. Establecer la metodología de trabajo para elucidación estructural mediante difracción de Rayos X de polvo.
2. Aplicar esa metodología para las siguientes etapas en el proceso de elucidación estructural del compuesto di- $\mu$ -hidroxo-bis[(2-(2-piridil)fenil- $\kappa^2$ -N,C<sup>1</sup>)paladio(II)]:
  - a) Toma de datos usando la geometría de Bragg-Brentano en reflexión.
  - b) Análisis de los picos e indexado para obtener los parámetros de celda.
  - c) Determinación del grupo espacial.
  - d) Ajuste de perfil mediante el método de Le Bail.

[1] Rietveld, H.M.(1969). *J. Appl. Crystallogr.*,2 ,65-71.

[2] Malmros G, Thomas JQ (1977). *J. Appl. Crys* 10:7-11.

[3] Young RA, Mackie PE, Von Dreele RB (1977). *J. Appl. Crys* 10:262-269.

[4] Cox DE, Hastings JB, Thomlinson W, Prewitt CT (1983). *Nucl Instrum Methods* 208:573-578.

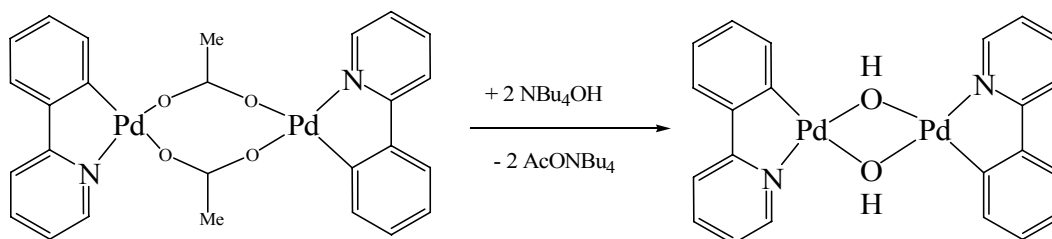
[5] Zachariasen, W. H. and Ellinger, F. H. (1963). *Acta Crystallogr.*, 16, 369-75.

## **II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se describen detalladamente las diferentes etapas de las que consta el proceso de elucidación estructural mediante difracción de rayos X de muestras policristalinas. El proceso se describe ilustrándolo con la aplicación al caso del complejo di- $\mu$ -hidroxo-bis [(2-(2-piridil) fenil- $\kappa^2$ -N, C<sup>1</sup>) paladio (II)].

## II.1 SÍNTESIS DE DI- $\mu$ -HIDROXO-BIS[(2-(2-PIRIDIL)FENIL- $\kappa^2$ -N,C<sup>1</sup>)PALADIO(II)].

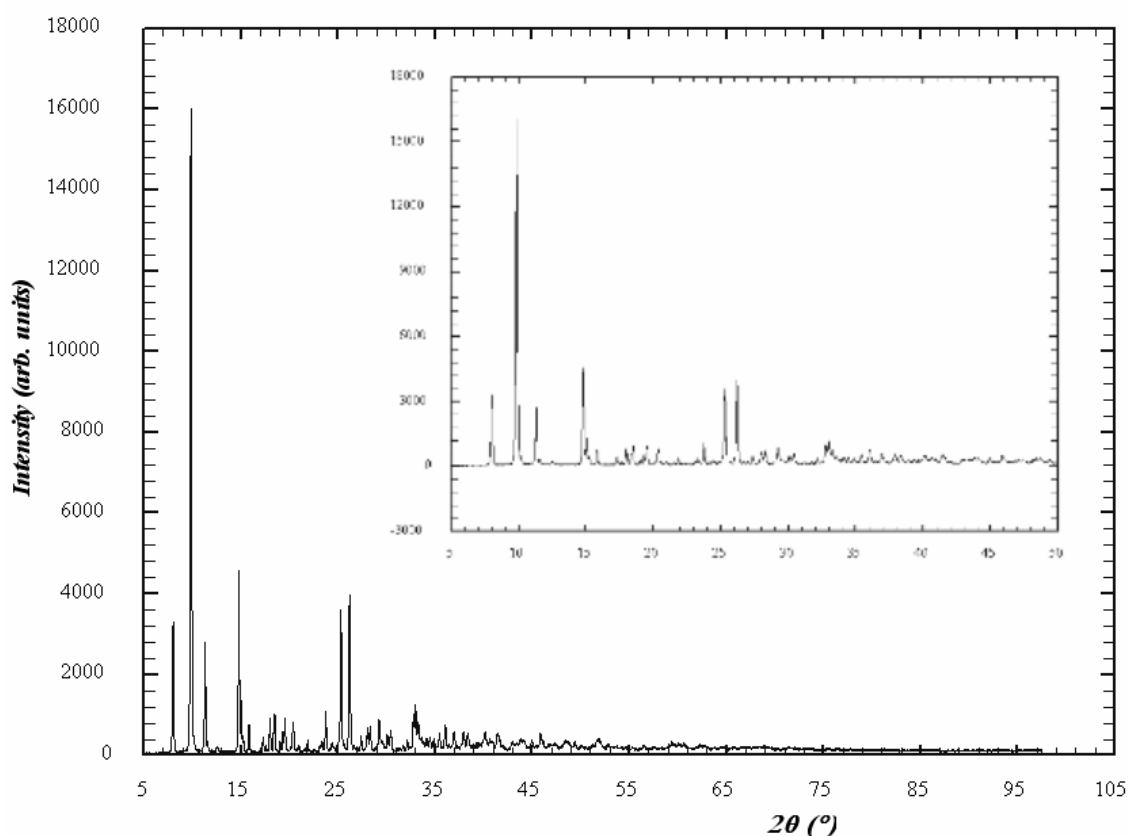
Este compuesto se obtiene tratando una disolución de [ $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})(\text{Phpy})$ ]<sub>2</sub> (0.5 mmol) en acetona (20 mL) con un exceso de disolución acuosa de NBu<sub>4</sub>OH al 20%. Transcurrida una hora de agitación a temperatura ambiente se obtiene un sólido amarillo, la suspensión resultante se concentra hasta la quinta parte del volumen inicial. Una vez concentrado lo introducimos durante unos minutos al congelador para favorecer su precipitación. La adición de agua completa la precipitación del complejo, se filtra, se lava con agua y finalmente se seca al aire (rendimiento: 90%).



## II.2 OBTENCIÓN DE DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

El patrón de difracción de rayos X del compuesto estudiado se obtuvo mediante un difractómetro Bruker D8 en modo reflexión utilizando la geometría Bragg-Brentano y la configuración  $\theta$ - $\theta$  con objeto de mantener la muestra en posición horizontal. Se utilizó un portamuestras de silicio de bajo fondo, de manera que la cantidad de muestra utilizada fue aproximadamente de 0.2 a 0.5 gramos.

El difractómetro mencionado está equipado con un monocromador secundario de grafito y para la toma de datos se utilizaron rendijas de divergencia y de dispersión de 2 mm. Los datos se tomaron a temperatura ambiente usando la radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) en el rango de  $2\theta$  comprendido entre  $5$  y  $100^\circ$ , la anchura de paso fue  $0.02^\circ$  y el tiempo por paso de 30 segundos. La siguiente figura muestra el difractograma experimental obtenido utilizando las condiciones descritas.



### di- $\mu$ -hidroxo-bis [(2-(2-piridil) fenil- $\kappa^2$ -N, C1) paladio (II)]

### II.3 INDEXADO.

El espaciado interplanar en una estructura cristalina se relaciona con el ángulo de difracción mediante la ley de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Para el indexado, la cantidad  $1 / d_{hkl}^2$  o  $10^4 / d_{hkl}^2$  se designa a menudo como  $Q_{hkl}$ , este parámetro es directamente proporcional a  $\sin^2 \theta$ .

Las posiciones de los picos, o de manera equivalente los valores de  $Q$  se relacionan con los parámetros de red y los índices de Miller de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Q_{hkl} = h^2 a_{11} + k^2 a_{22} + l^2 a_{33} + hka_{12} + kla_{23} + hla_{13}$$

Los parámetros  $a_{ij}$  están relacionados con la celda recíproca y por tanto, también con los parámetros de la celda directa. El número de parámetros  $a_{ij}$  que hay que determinar varía entre 1 y 6 dependiendo de la simetría. Esta relación constituye la base de los programas de indexado, tal como se recoge en la siguiente tabla.

Simetría	Forma Cuadrática
Cúbica	$Q = (h^2 + k^2 + l^2) a_{11}$
Tetragonal	$Q = (h^2 + k^2) a_{11} + l^2 a_{33}$
Hexagonal	$Q = (h^2 + hk + k^2) a_{11} + l^2 a_{33}$
Ortorrómbica	$Q = h^2 a_{11} + k^2 a_{22} + l^2 a_{33}$
Monoclínica	$Q = h^2 a_{11} + k^2 a_{22} + l^2 a_{33} + hl a_{13}$
Triclínica	$Q = h^2 a_{11} + k^2 a_{22} + l^2 a_{33} + hka_{12} + kla_{23} + hla_{13}$

En el proceso de indexado para cada valor de  $Q$  observado necesitamos encontrar tres índices  $hkl$  para los cuales se cumpla (en el caso triclinico general):

$$Q_{obs} - \Delta < h^2 a_{11} + k^2 a_{22} + l^2 a_{33} + hka_{12} + kla_{23} + hla_{13} < Q_{obs} + \Delta$$

donde  $\Delta$  representa la incertidumbre en el valor de  $Q$ .

Las condiciones impuestas en la ecuación anterior son necesarias pero no suficientes para un indexado con sentido físico. Esto puede entenderse fácilmente teniendo en cuenta que cualquier patrón de difracción puede indexarse formalmente con una celda cúbica con una arista del orden de  $10^5 \text{ \AA}$ , entonces se pueden encontrar valores de h,k,l muy elevados que satisfacen la ecuación anterior. Obviamente, esto no tiene sentido físico puesto que los picos de ángulo bajo de un difractograma deben tener índices que sean números enteros bajos. Por tanto, independientemente del método de indexado es necesario un criterio sencillo para evaluar la validez física del resultado. Para ello se utilizan fundamentalmente:

- i) La figura de mérito  $M_{20}$  propuesta por P.M de Wolf [1] definida por la siguiente expresión:

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \cdot \langle Q \rangle \cdot N_{20}}$$

donde  $N_{20}$  es el número de valores de Q calculados hasta  $Q_{20}$  que es el valor de Q para la vigésima línea observada e indexada,  $\langle Q \rangle$  es la discrepancia promedio en Q para esas 20 líneas. **Hay pocas excepciones de la regla que establece que si los 20 primeros picos son indexados y  $M_{20} > 10$  el indexado es correcto.**

- ii) La figura de mérito F definida por Smith y Snyder [2]:

$$F_N = \frac{1}{\langle \Delta 2\theta \rangle} \cdot \frac{N}{N(\theta_g)}$$

donde  $N(\theta_g)$  es el número de valores diferentes de Q calculados hasta  $\theta_g$ , que es el valor de  $\theta$  seleccionado como límite,  $\langle \Delta 2\theta \rangle$  es la discrepancia en  $2\theta$  para el número de líneas observadas, N, por debajo de  $\theta_g$ .

En el proceso de indexado es conveniente recordar los siguientes aspectos:

- a) La principal situación en la que falla la figura de mérito de Wolff es en el caso de un lado de celda mucho más corto que los otros dos.
- b) Algunas redes con diferentes (aunque relacionadas) celdas reducidas pueden producir patrones de difracción idénticos. Esto sólo ocurre en celdas con simetría ortorrómbica o superior.
- c) El éxito del proceso de indexado está estrechamente relacionado con la exactitud en la posición de los picos, por tanto es altamente recomendable el uso de un estándar interno en el proceso de toma de datos.
- d) En el proceso de indexado no deben utilizarse más de las primeras 20-25 líneas debido a que los errores en la posición de los picos son más frecuentes y mayores en la región de ángulo alto.
- e) El indexado es un problema matemático sólo parcialmente. La información química y estructural contenida en el difractograma también es importante. Los programas de indexado permiten descartar uno o dos picos si no pueden indexarse porque pueden existir impurezas en la muestra, una línea no indexada debe chequearse cuidadosamente desde un punto de vista químico.

Los programas de indexado más utilizados son LZON [3], DICVOL91 [4] y TREOR90 [5]. Dado que la influencia de la calidad de los datos es diferente sobre cada programa, la mejor estrategia para el indexado es el uso de diversos programas de indexado y comparar los resultados ofrecidos por cada uno de ellos.

[1] de Wolf, P.M. (1968) *J. Appl. Crystallogr.*, 1, 108-113.

[2] Smith, G.S. y Snyder, R.L. (1979) *J. Appl. Crystallogr.*, 12, 60-65.

[3] Shirley, R., Louër, D. *Acta Cryst.*, A34, (1978), S382.

[4] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 1991, 24, 987.

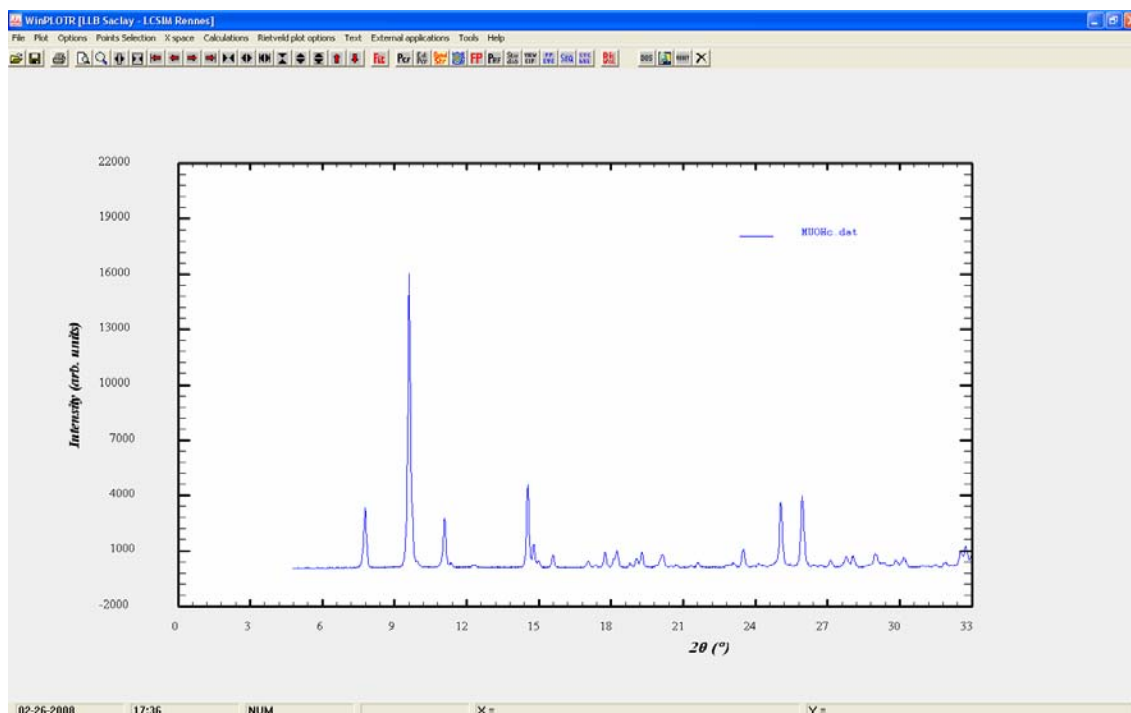
[5] P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, 1985, 18, 367.



### II.3.1 DETERMINACIÓN DE LA POSICIÓN DE PICOS.

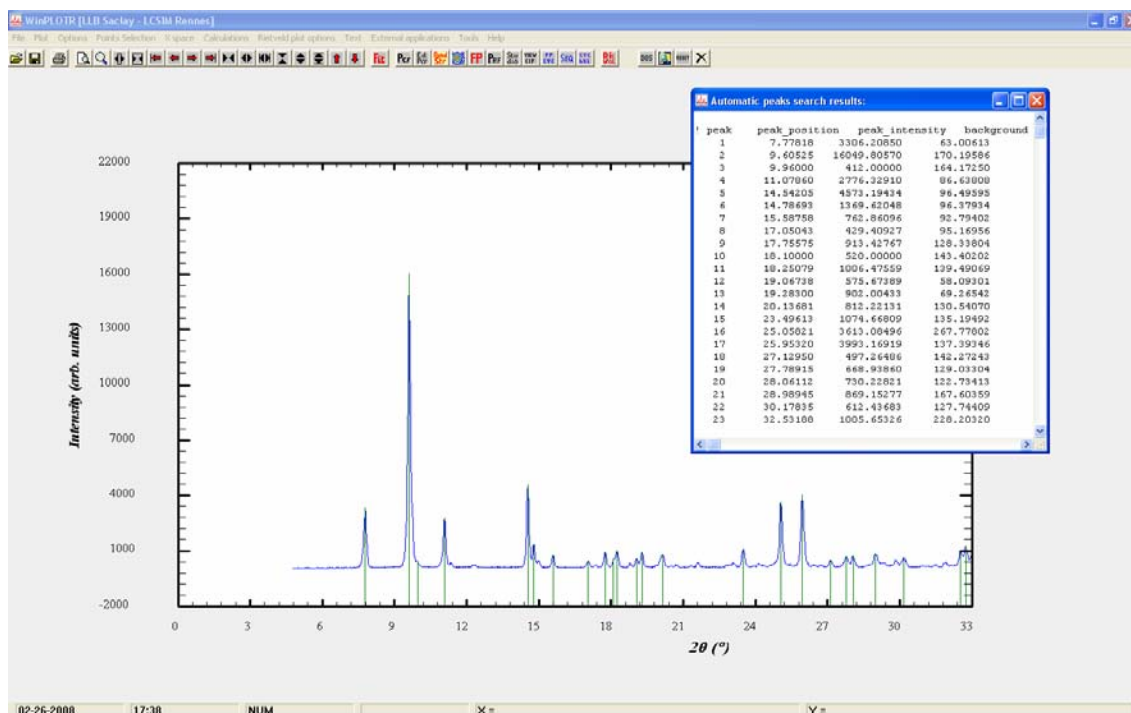
La determinación de la posición de los picos en el difractograma del complejo estudiado en este proyecto se realizó utilizando el programa WinPLOTR [6] mediante el siguiente procedimiento:

Se abre el programa WinPLOTR y desde él se abre el difractograma que se desea estudiar, en nuestro caso es el archivo MuOHc.dat. Para ello nos vamos a “File”, dentro de éste “Open pattern file” y elegimos “INSTRM=0: Free F (Ti, step, Tf)” entonces buscamos nuestro archivo de extensión (.dat) y nos aparece:



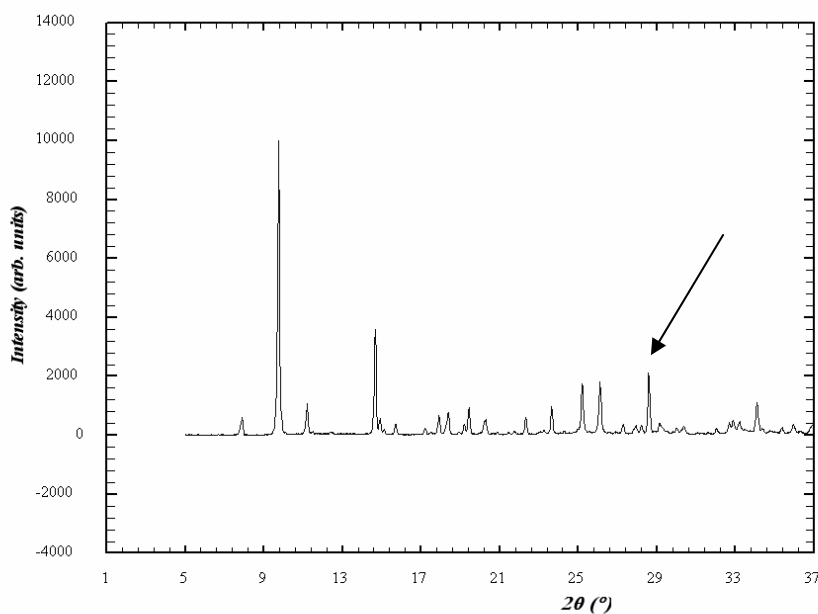
Para la búsqueda de los picos con el programa se ha de hacer:

En “Points selection”, elegimos “Automatic point search”, obteniendo una tabla, donde la primera columna “peak position” es la que nos dice la posición de los picos. En el difractograma aparece una línea verde marcando cada uno de los picos que ha encontrado.

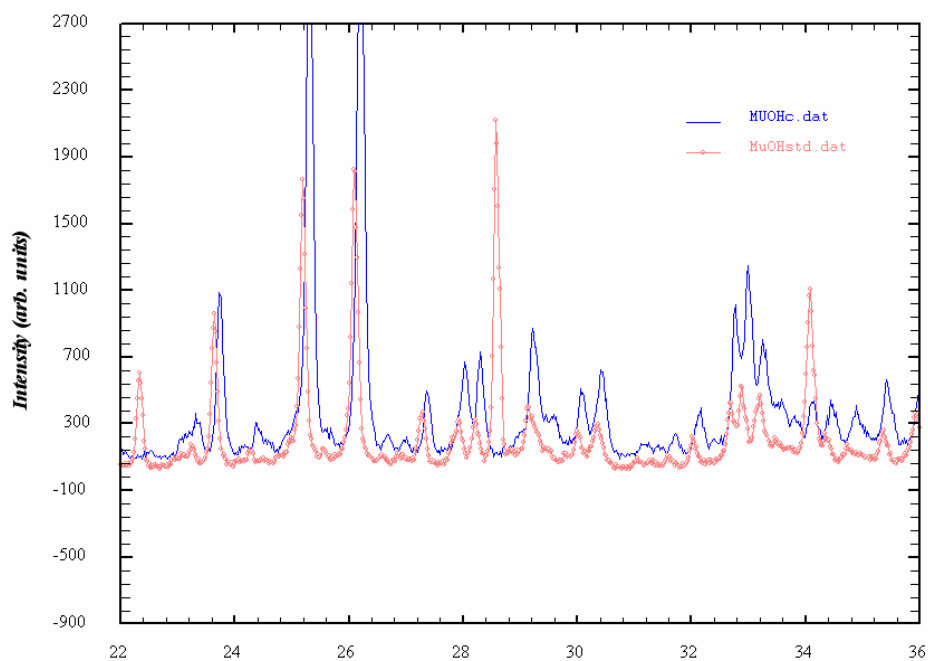


Además nosotros también hicimos una búsqueda manual de los picos, es decir, fuimos buscando los picos y anotando su posición en el eje de las X.

También se realizó una corrección de la posición de los picos utilizando una toma de datos en la que a la muestra de complejo de Pd se añadió como estándar silicio (Material de Referencia® 640c). En la siguiente figura se muestra el difractograma de la muestra de complejo conteniendo el estándar. El estándar de silicio tiene picos de difracción perfectamente definidos a ángulos  $2\theta = 28.4409, 47.3003, 56.1193, 69.1261, 76.3718, 88.0247$  y  $94.9463$ , utilizando como radiación la  $K\alpha$  del cobre; en la figura se señala la posición del primero de estos picos.



Para corregir el difractograma mediante el estándar, primero vimos en el MuOHstd.dat la posición del pico de silicio que sabemos que debía estar en  $2\theta = 28.44^\circ$  y nosotros lo teníamos a  $2\theta = 28.57^\circ$ , por tanto había un desplazamiento hacia la derecha de  $0.13^\circ$ . Esto lo hicimos con el programa WinPLOTR. Superpusimos el MuOHc.dat que es el archivo donde tenemos los picos, sobre el MuOHstd.dat.



Una vez que tenemos superpuestas ambas gráficas, buscamos el pico de silicio que sólo aparece en el MuOHstd.dat, entonces buscamos un pico del MuOHstd.dat y vemos dónde se encuentra en el MuOHc.dat. Por ejemplo elegimos el pico  $27.90^\circ$  del MuOHstd.dat y este pico se encuentra en  $28.01$  en el MuOHc.dat, por tanto existe un desplazamiento de los picos de MuOHc.dat frente a los MuOHstd.dat de  $0.11^\circ$  hacia la derecha. Entonces para saber la posición que realmente ocuparían dichos picos del MuOHc.dat, serían los  $0.11^\circ + 0.13^\circ$  (que lleva ya el MuOHstd.dat) obteniendo un desplazamiento total para el MuOHc.dat de  $0.24^\circ$  hacia la derecha.

Siguiendo el procedimiento anterior se obtuvo el siguiente conjunto de picos que se empleó para llevar a cabo el indexado.

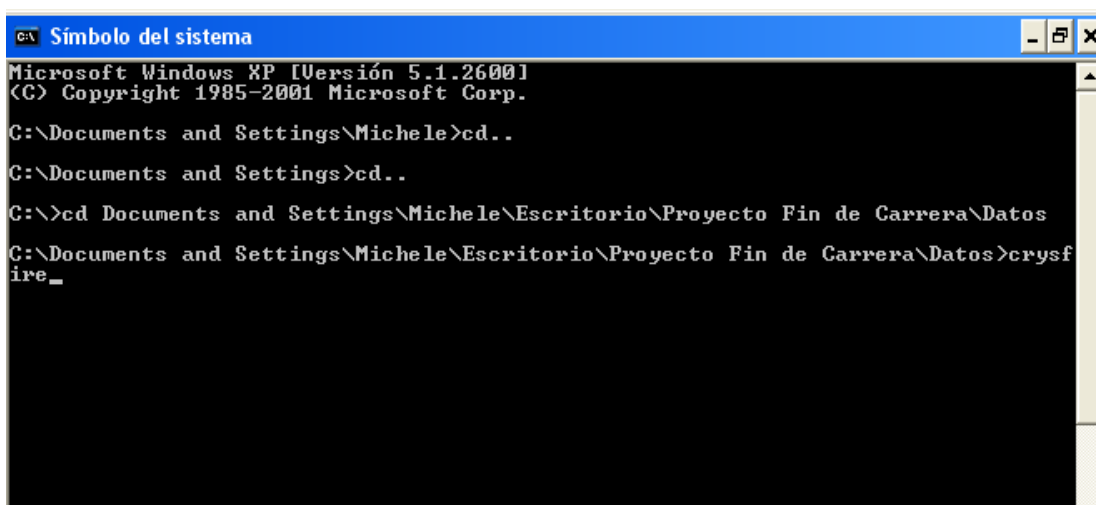
PICOS UTILIZADOS ( $2\theta$ )		
7.769	17.767	24.840
9.596	18.230	25.050
9.745	18.781	25.410
9.937	19.052	25.961
11.065	19.279	27.115
11.345	20.066	27.770
14.532	20.162	28.076
14.795	21.606	28.985
14.978	23.118	29.081
15.573	23.486	29.352
17.067	24.150	29.640
17.365	24.639	29.868

[6] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal *Materials Science Forum, Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7), vols 378-381 (2001) pp. 118-12.*

### II.3.2 INDEXADO CON CRYSFIRE.

Para realizar el indexado se utilizaron los programas LZON, TREOR y DICVOL utilizando los siguientes procedimientos.

Estos programas de indexado se utilizan dentro del paquete de software CRYSFIRE [7]. Para utilizarlo, abrimos el modo MS2 y nos situamos en el directorio de trabajo, donde se almacenarán los archivos que genere el programa. El comando que hay que escribir para ejecutar el programa es "crysfire"



```
Símbolo del sistema
Microsoft Windows XP [Versión 5.1.2600]
(C) Copyright 1985-2001 Microsoft Corp.
C:\Documents and Settings\Michele>cd..
C:\Documents and Settings>cd..
C:\>cd Documents and Settings\Michele\Escritorio\Proyecto Fin de Carrera\Datos
C:\Documents and Settings\Michele\Escritorio\Proyecto Fin de Carrera\Datos>crysf
ire_
```

De esta manera se inicia el programa.

```

C:\ Símbolo del sistema - crysfire

** Crysfire 2004 Interactive Powder-Indexing Support System **

Licensing information:

Crysfire 2004 - 16/32-bit versions (evaluation/test)
Free use for academic and other non-profit work on non-commercial computers

132-bit printer <PR> and directory change <CD,DR> commands not yet supported

Crysfire assists users to find possible solutions to the powder-indexing
problem, in the form of complete or partial unit cells. Because this is
a complex problem in heuristics and induction which does not permit solutions
to be identified with certainty (until they are confirmed by structure
determination), any trial cells that are reported can only be suggestions,
and the final responsibility for any decisions must lie with the user.

It is a condition for using Crysfire that, as user, you understand and accept
this situation, and also that you accept your Crysfire licensing conditions
(see the accompanying text file Licence.txt).

To run Crysfire, type Y and press ENTER if you accept the above conditions: Y

```

Lo primero que debemos hacer es aceptar las condiciones del programa, para ello escribimos “Y” y aceptamos.

Lo siguiente que debemos escribir es “N”, que hace referencia a N-32 bits y aceptamos.

```

C:\ Símbolo del sistema - crysfire

132-bit printer <PR> and directory change <CD,DR> commands not yet supported

Crysfire assists users to find possible solutions to the powder-indexing
problem, in the form of complete or partial unit cells. Because this is
a complex problem in heuristics and induction which does not permit solutions
to be identified with certainty (until they are confirmed by structure
determination), any trial cells that are reported can only be suggestions,
and the final responsibility for any decisions must lie with the user.

It is a condition for using Crysfire that, as user, you understand and accept
this situation, and also that you accept your Crysfire licensing conditions
(see the accompanying text file Licence.txt).

To run Crysfire, type Y and press ENTER if you accept the above conditions: Y

Launching Crysfire 2004
Home directory = C:\CRYSFIRE
Data directory = C:\DOCUME~1\MICHELE\ESCRIT~1\PROYEC~1\DATOS

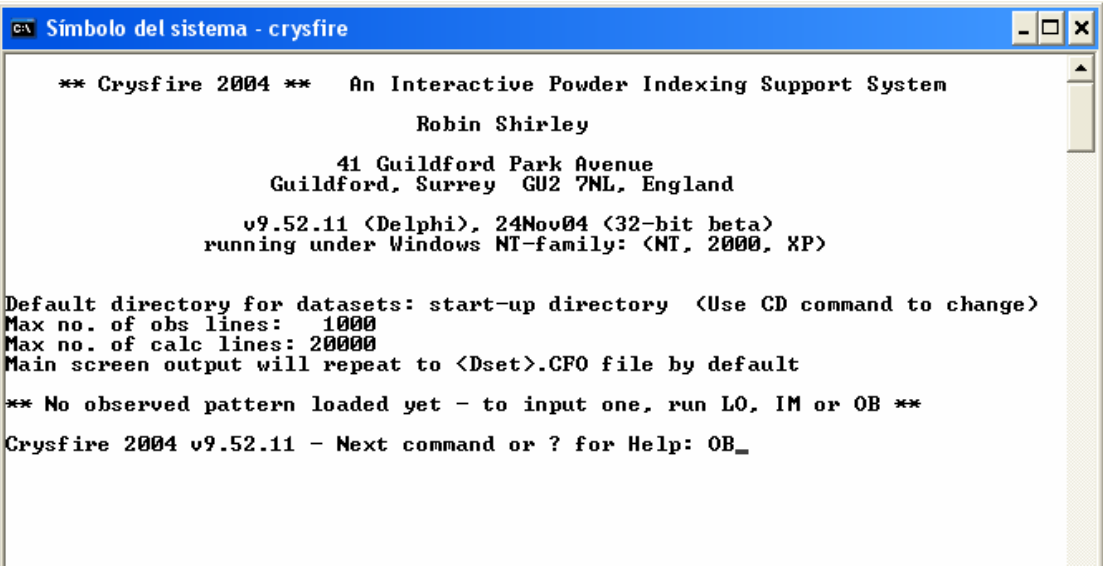
Please choose between the new 32-bit Crysfire (up to 1000 obs lines and
20000 calc lines, currently still in console text mode), or the classic
16-bit version (works under MS-DOS and all versions of MS Windows, but
limited to 150 obs lines and 4000 calc lines).
Pressing ENTER will select the 32-bit version (default).

Do you want to use the 16-bit version <Y=16bit, N=32bit: default N>
N
32-bit version selected, running under WinXP or other NT-family <Q2id_ver=_04>

Presione una tecla para continuar . . .

```

A continuación presionamos cualquier tecla para continuar hasta que llegamos a una pantalla donde debemos elegir el comando “OB” (para introducir posiciones de picos observadas) y le damos a “Enter”.



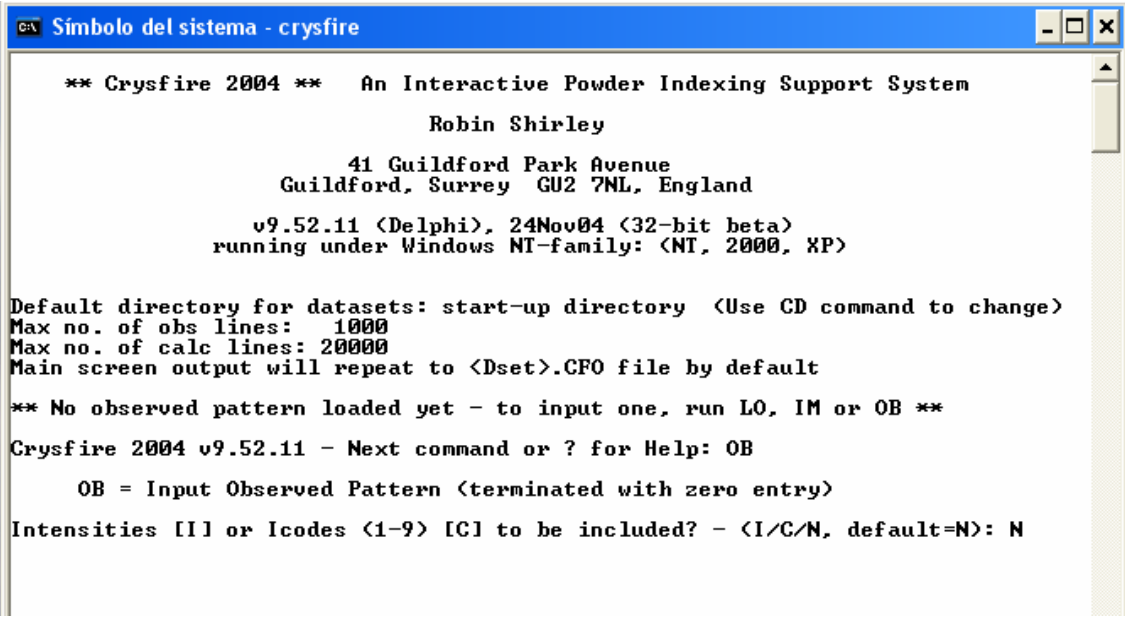
```
GA Símbolo del sistema - cryfire

** Crysfire 2004 **  An Interactive Powder Indexing Support System
                    Robin Shirley
                    41 Guildford Park Avenue
                    Guildford, Surrey GU2 7NL, England
                    v9.52.11 (Delphi), 24Nov04 (32-bit beta)
                    running under Windows NT-family: (NT, 2000, XP)

Default directory for datasets: start-up directory (Use CD command to change)
Max no. of obs lines: 1000
Max no. of calc lines: 20000
Main screen output will repeat to <Dset>.CFO file by default

** No observed pattern loaded yet - to input one, run LO, IM or OB **
Crysfire 2004 v9.52.11 - Next command or ? for Help: OB_
```

Ahora, ante la siguiente pregunta ponemos “N” (no utilizamos las intensidades de los picos).



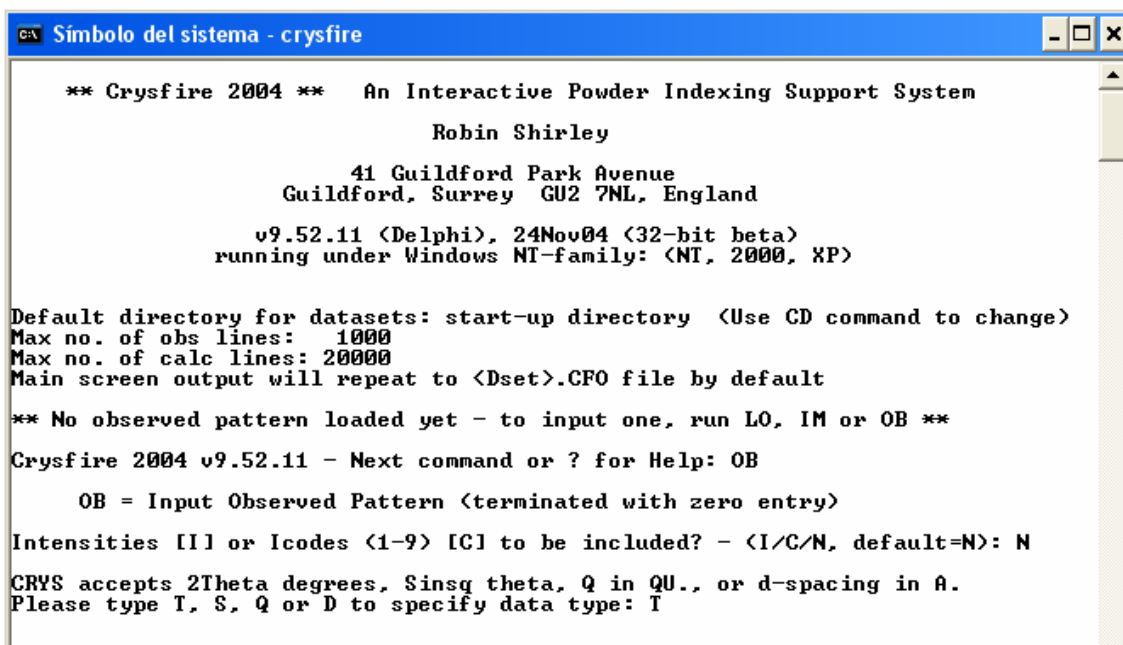
```
C:\ Símbolo del sistema - cryfire

** Crysfire 2004 **  An Interactive Powder Indexing Support System
                    Robin Shirley
                    41 Guildford Park Avenue
                    Guildford, Surrey GU2 7NL, England
                    v9.52.11 (Delphi), 24Nov04 (32-bit beta)
                    running under Windows NT-family: (NT, 2000, XP)

Default directory for datasets: start-up directory (Use CD command to change)
Max no. of obs lines: 1000
Max no. of calc lines: 20000
Main screen output will repeat to <Dset>.CFO file by default

** No observed pattern loaded yet - to input one, run LO, IM or OB **
Crysfire 2004 v9.52.11 - Next command or ? for Help: OB
                    OB = Input Observed Pattern (terminated with zero entry)
Intensities [I] or Icodes <1-9> [C] to be included? - (I/C/N, default=N): N
```

La siguiente pregunta del programa se refiere al tipo de datos que vamos a utilizar para indexar, introducimos la “T” dado que las posiciones de los picos las tenemos en forma de ángulos  $2\theta$  y aceptamos.



```

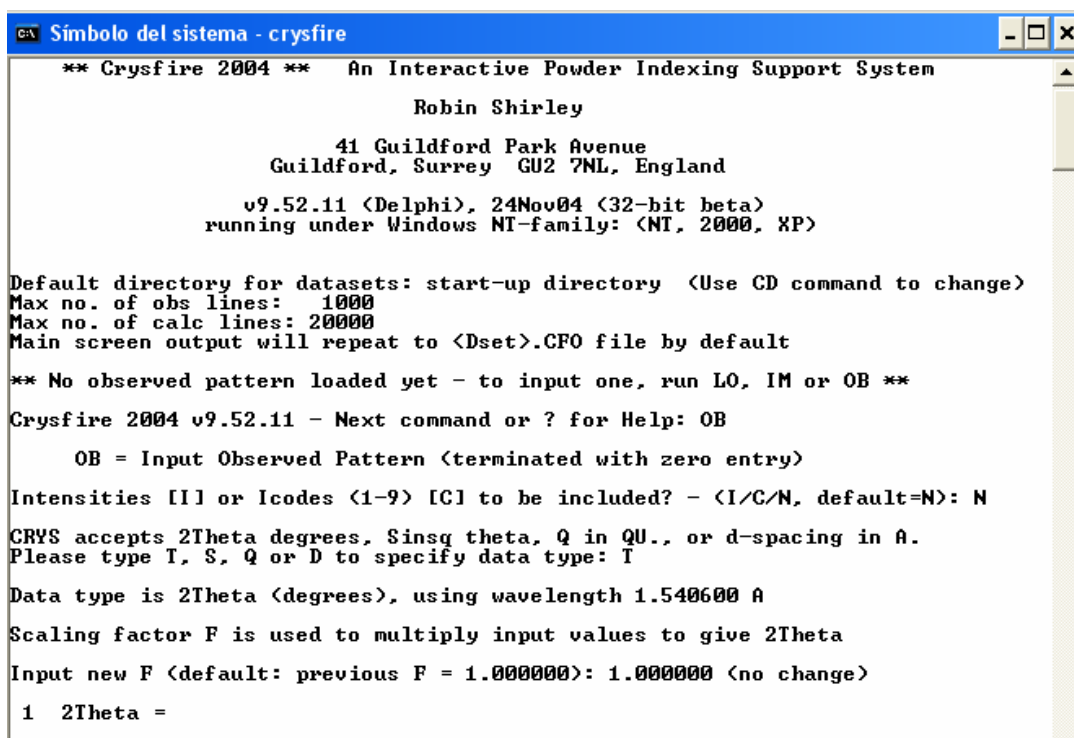
C:\ Símbolo del sistema - crysfire

** Crysfire 2004 **  An Interactive Powder Indexing Support System
                        Robin Shirley
                        41 Guildford Park Avenue
                        Guildford, Surrey GU2 7NL, England
                        v9.52.11 (Delphi), 24Nov04 (32-bit beta)
                        running under Windows NT-family: (NT, 2000, XP)

Default directory for datasets: start-up directory (Use CD command to change)
Max no. of obs lines: 1000
Max no. of calc lines: 20000
Main screen output will repeat to <Dset>.CF0 file by default

** No observed pattern loaded yet - to input one, run LO, IM or OB **
Crysfire 2004 v9.52.11 - Next command or ? for Help: OB
      OB = Input Observed Pattern (terminated with zero entry)
Intensities [I] or Icodes <1-9> [C] to be included? - <I/C/N, default=N>: N
CRY5 accepts 2Theta degrees, Sinq theta, Q in QU., or d-spacing in A.
Please type I, S, Q or D to specify data type: I
  
```

Volvemos a presionar “Enter” y a continuación debemos introducir todos nuestros picos para poder indexarlos.



```

C:\ Símbolo del sistema - crysfire

** Crysfire 2004 **  An Interactive Powder Indexing Support System
                        Robin Shirley
                        41 Guildford Park Avenue
                        Guildford, Surrey GU2 7NL, England
                        v9.52.11 (Delphi), 24Nov04 (32-bit beta)
                        running under Windows NT-family: (NT, 2000, XP)

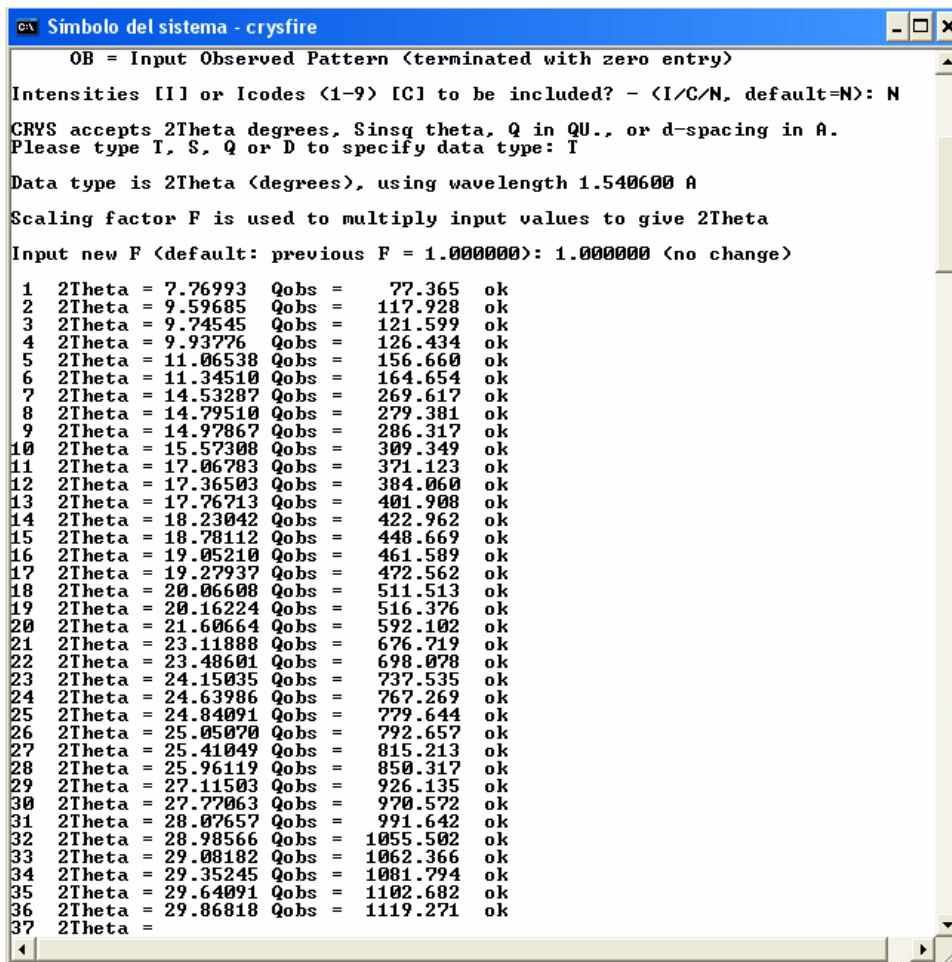
Default directory for datasets: start-up directory (Use CD command to change)
Max no. of obs lines: 1000
Max no. of calc lines: 20000
Main screen output will repeat to <Dset>.CF0 file by default

** No observed pattern loaded yet - to input one, run LO, IM or OB **
Crysfire 2004 v9.52.11 - Next command or ? for Help: OB
      OB = Input Observed Pattern (terminated with zero entry)
Intensities [I] or Icodes <1-9> [C] to be included? - <I/C/N, default=N>: N
CRY5 accepts 2Theta degrees, Sinq theta, Q in QU., or d-spacing in A.
Please type I, S, Q or D to specify data type: I

Data type is 2Theta (degrees), using wavelength 1.540600 A
Scaling factor F is used to multiply input values to give 2Theta
Input new F (default: previous F = 1.000000): 1.000000 (no change)
1 2Theta =
  
```



Introducimos los picos. Cuando hemos tecleado el ángulo del último pico, para no introducir más, debemos pulsar "enter".



```

Simbolo del sistema - crysfire
OB = Input Observed Pattern (terminated with zero entry)
Intensities [I] or Icodes (1-9) [C] to be included? - (I/C/N, default=N): N
CRYST accepts 2Theta degrees, Sinq theta, Q in QU., or d-spacing in A.
Please type I, S, Q or D to specify data type: I
Data type is 2Theta (degrees), using wavelength 1.540600 A
Scaling factor F is used to multiply input values to give 2Theta
Input new F (default: previous F = 1.000000): 1.000000 (no change)
1 2Theta = 7.76993 Qobs = 77.365 ok
2 2Theta = 9.59685 Qobs = 117.928 ok
3 2Theta = 9.74545 Qobs = 121.599 ok
4 2Theta = 9.93776 Qobs = 126.434 ok
5 2Theta = 11.06538 Qobs = 156.660 ok
6 2Theta = 11.34510 Qobs = 164.654 ok
7 2Theta = 14.53287 Qobs = 269.617 ok
8 2Theta = 14.79510 Qobs = 279.381 ok
9 2Theta = 14.97867 Qobs = 286.317 ok
10 2Theta = 15.57308 Qobs = 309.349 ok
11 2Theta = 17.06783 Qobs = 371.123 ok
12 2Theta = 17.36503 Qobs = 384.060 ok
13 2Theta = 17.76713 Qobs = 401.908 ok
14 2Theta = 18.23042 Qobs = 422.962 ok
15 2Theta = 18.78112 Qobs = 448.669 ok
16 2Theta = 19.05210 Qobs = 461.589 ok
17 2Theta = 19.27937 Qobs = 472.562 ok
18 2Theta = 20.06608 Qobs = 511.513 ok
19 2Theta = 20.16224 Qobs = 516.376 ok
20 2Theta = 21.60664 Qobs = 592.102 ok
21 2Theta = 23.11888 Qobs = 676.719 ok
22 2Theta = 23.48601 Qobs = 698.078 ok
23 2Theta = 24.15035 Qobs = 737.535 ok
24 2Theta = 24.63986 Qobs = 767.269 ok
25 2Theta = 24.84091 Qobs = 779.644 ok
26 2Theta = 25.05070 Qobs = 792.657 ok
27 2Theta = 25.41049 Qobs = 815.213 ok
28 2Theta = 25.96119 Qobs = 850.317 ok
29 2Theta = 27.11503 Qobs = 926.135 ok
30 2Theta = 27.77063 Qobs = 970.572 ok
31 2Theta = 28.07657 Qobs = 991.642 ok
32 2Theta = 28.98566 Qobs = 1055.502 ok
33 2Theta = 29.08182 Qobs = 1062.366 ok
34 2Theta = 29.35245 Qobs = 1081.794 ok
35 2Theta = 29.64091 Qobs = 1102.682 ok
36 2Theta = 29.86818 Qobs = 1119.271 ok
37 2Theta =

```

A lo siguiente que nos pide el programa introducimos "Y" y aceptamos. A continuación ponemos un nombre al archivo que nos va a generar en el directorio en el que estamos trabajando.

```

Simbolo del sistema - crysfire
Data type is 2Theta (degrees), using wavelength 1.540600 A
Scaling factor F is used to multiply input values to give 2Theta
Input new F (default: previous F = 1.000000): 1.000000 (no change)

 1  2Theta = 7.76993  Qobs =   77.365  ok
 2  2Theta = 9.59685  Qobs =  117.928  ok
 3  2Theta = 9.74545  Qobs =  121.599  ok
 4  2Theta = 9.93776  Qobs =  126.434  ok
 5  2Theta = 11.06538 Qobs =  156.660  ok
 6  2Theta = 11.34510 Qobs =  164.654  ok
 7  2Theta = 14.53287 Qobs =  269.617  ok
 8  2Theta = 14.79510 Qobs =  279.381  ok
 9  2Theta = 14.97867 Qobs =  286.317  ok
10  2Theta = 15.57308 Qobs =  309.349  ok
11  2Theta = 17.06783 Qobs =  371.123  ok
12  2Theta = 17.36503 Qobs =  384.060  ok
13  2Theta = 17.76713 Qobs =  401.908  ok
14  2Theta = 18.23042 Qobs =  422.962  ok
15  2Theta = 18.78112 Qobs =  448.669  ok
16  2Theta = 19.05210 Qobs =  461.589  ok
17  2Theta = 19.27937 Qobs =  472.562  ok
18  2Theta = 20.06608 Qobs =  511.513  ok
19  2Theta = 20.16224 Qobs =  516.376  ok
20  2Theta = 21.60664 Qobs =  592.102  ok
21  2Theta = 23.11888 Qobs =  676.719  ok
22  2Theta = 23.48601 Qobs =  698.078  ok
23  2Theta = 24.15035 Qobs =  737.535  ok
24  2Theta = 24.63986 Qobs =  767.269  ok
25  2Theta = 24.84091 Qobs =  779.644  ok
26  2Theta = 25.05070 Qobs =  792.657  ok
27  2Theta = 25.41049 Qobs =  815.213  ok
28  2Theta = 25.96119 Qobs =  850.317  ok
29  2Theta = 27.11503 Qobs =  926.135  ok
30  2Theta = 27.77063 Qobs =  970.572  ok
31  2Theta = 28.07657 Qobs =  991.642  ok
32  2Theta = 28.98566 Qobs = 1055.502  ok
33  2Theta = 29.08182 Qobs = 1062.366  ok
34  2Theta = 29.35245 Qobs = 1081.794  ok
35  2Theta = 29.64091 Qobs = 1102.682  ok
36  2Theta = 29.86818 Qobs = 1119.271  ok
37  2Theta =

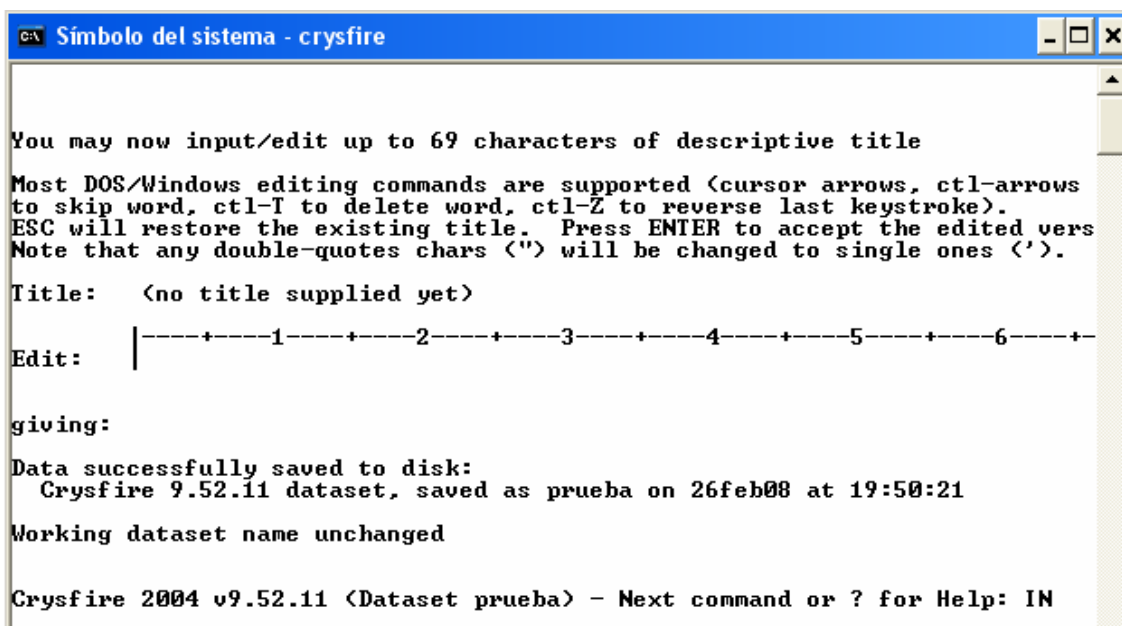
End of Pattern: 36 observed lines

Do you want to clear any cell parameters, etc. from a previous dataset?
(Y/N, default=Y): Y

What is the working name for this new dataset (1 to 8 chars): prueba

```

Le damos varias veces a “Enter” hasta llegar a una pregunta donde debemos introducir “IN” que hace referencia al indexado.



```

C:\> Símbolo del sistema - crysfire

You may now input/edit up to 69 characters of descriptive title

Most DOS/Windows editing commands are supported (cursor arrows, ctl-arrows
to skip word, ctl-T to delete word, ctl-Z to reverse last keystroke).
ESC will restore the existing title. Press ENTER to accept the edited vers
Note that any double-quotes chars (<")> will be changed to single ones (<'>).

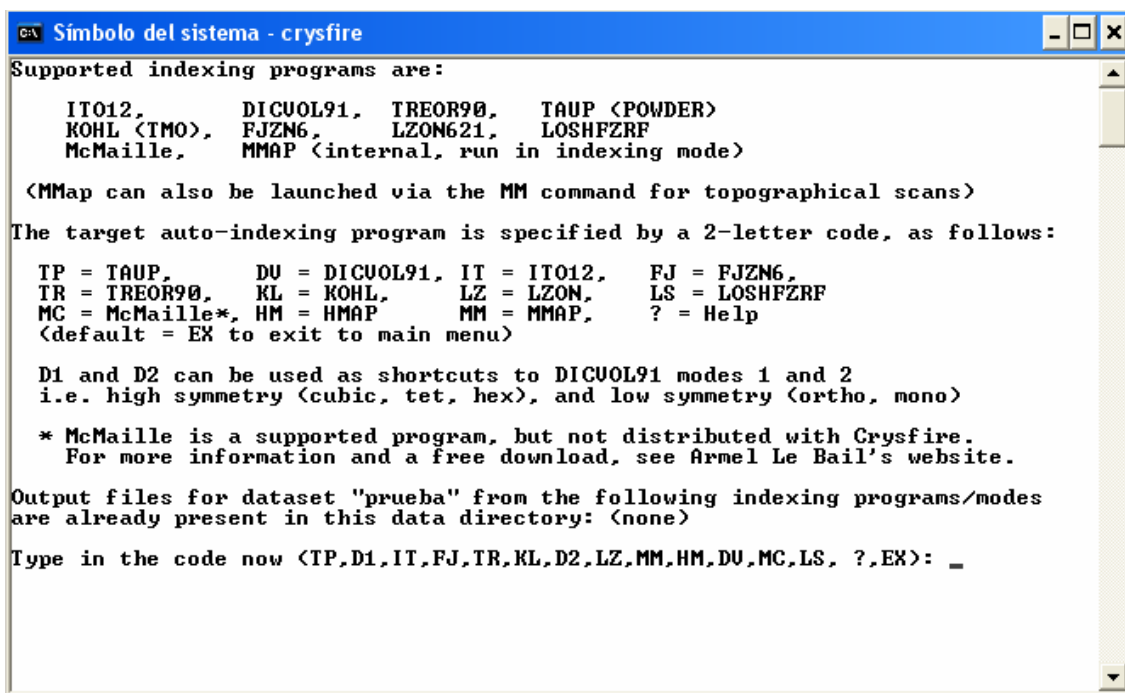
Title:  <no title supplied yet>

Edit:   |-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----+
        |
giving:
Data successfully saved to disk:
  Crysfire 9.52.11 dataset, saved as prueba on 26feb08 at 19:50:21
Working dataset name unchanged

Crysfire 2004 v9.52.11 <Dataset prueba> - Next command or ? for Help: IN

```

Una vez escrito “IN” y aceptado, llegamos a un punto donde hemos de elegir cuales de los programas para indexar queremos utilizar.



```

C:\> Símbolo del sistema - crysfire

Supported indexing programs are:

  IT012,      DICUOL91,  TREOR90,   TAUP (POWDER)
  KOHL (TMO), FJZN6,    LZON621,  LOSHFZRF
  McMaille,  MMAP (internal, run in indexing mode)

<MMMap can also be launched via the MM command for topographical scans>

The target auto-indexing program is specified by a 2-letter code, as follows:

TP = TAUP,    DU = DICUOL91,  IT = IT012,   FJ = FJZN6,
TR = TREOR90, KL = KOHL,    LZ = LZON,    LS = LOSHFZRF
MC = McMaille*, HM = HMAP,    MM = MMAP,    ? = Help
<default = EX to exit to main menu>

D1 and D2 can be used as shortcuts to DICUOL91 modes 1 and 2
i.e. high symmetry (cubic, tet, hex), and low symmetry (ortho, mono)

* McMaille is a supported program, but not distributed with Crysfire.
  For more information and a free download, see Arnel Le Bail's website.

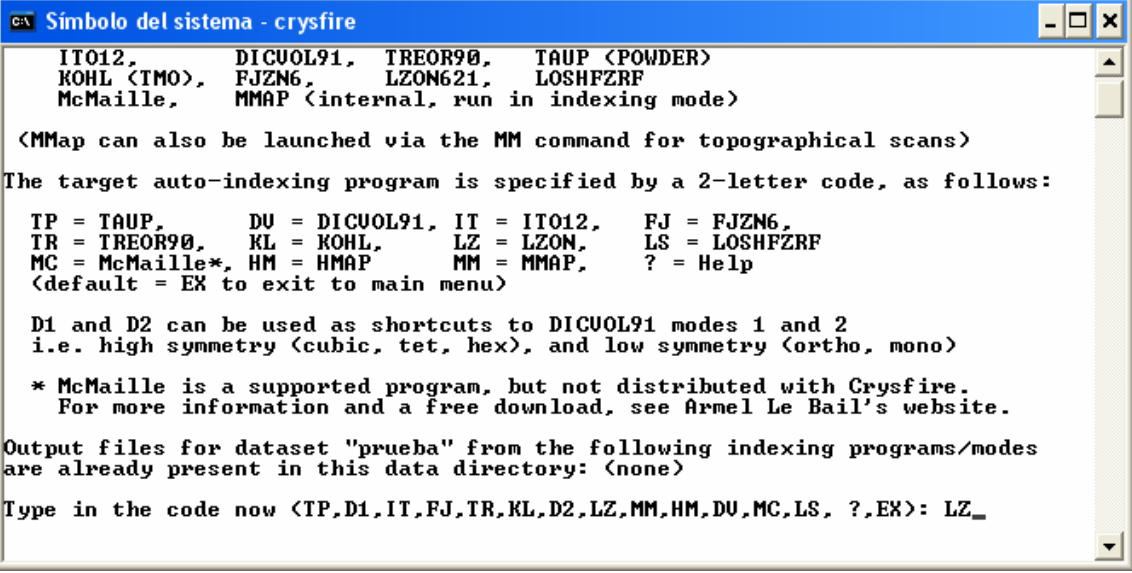
Output files for dataset "prueba" from the following indexing programs/modes
are already present in this data directory: (none)

Type in the code now <TP,D1,IT,FJ,TR,KL,D2,LZ,MM,HM,DU,MC,LS,?,EX>: _

```

### II.3.2.1 Indexado mediante LZON.

Una vez que hemos llegado al punto donde elegir el programa para indexar, para utilizar el LZON, debemos introducir “LZ” y aceptar.



```

Símbolo del sistema - crysfire
IT012,      DICUOL91,  TREOR90,   TAUP <POWDER>
KOHL <TMO>, FJZN6,      LZON621,  LOSHFZRF
McMaille,  MMAP <internal, run in indexing mode>

<MMMap can also be launched via the MM command for topographical scans>
The target auto-indexing program is specified by a 2-letter code, as follows:

TP = TAUP,      DU = DICUOL91,  IT = IT012,   FJ = FJZN6,
TR = TREOR90,  KL = KOHL,      LZ = LZON,    LS = LOSHFZRF
MC = McMaille*, HM = HMAP      MM = MMAP,     ? = Help
<default = EX to exit to main menu>

D1 and D2 can be used as shortcuts to DICUOL91 modes 1 and 2
i.e. high symmetry <cubic, tet, hex>, and low symmetry <ortho, mono>

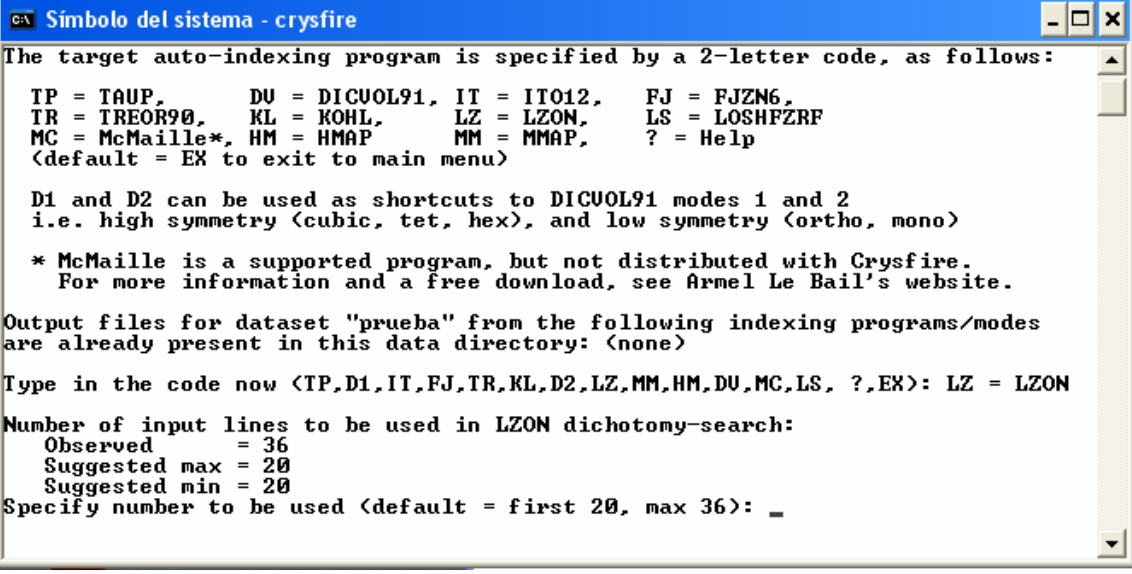
* McMaille is a supported program, but not distributed with Crysfire.
  For more information and a free download, see Arnel Le Bail's website.

Output files for dataset "prueba" from the following indexing programs/modes
are already present in this data directory: <none>

Type in the code now <TP,D1,IT,FJ,TR,KL,D2,LZ,MM,MM,DU,MC,LS,?.EX>: LZ_

```

Lo siguiente que nos pide es que especifiquemos el número de picos que vamos a utilizar, nosotros utilizaremos por defecto los 20 primeros como nos indica el programa, para ello simplemente le daremos a “Enter”.



```

Símbolo del sistema - crysfire
The target auto-indexing program is specified by a 2-letter code, as follows:

TP = TAUP,      DU = DICUOL91,  IT = IT012,   FJ = FJZN6,
TR = TREOR90,  KL = KOHL,      LZ = LZON,    LS = LOSHFZRF
MC = McMaille*, HM = HMAP      MM = MMAP,     ? = Help
<default = EX to exit to main menu>

D1 and D2 can be used as shortcuts to DICUOL91 modes 1 and 2
i.e. high symmetry <cubic, tet, hex>, and low symmetry <ortho, mono>

* McMaille is a supported program, but not distributed with Crysfire.
  For more information and a free download, see Arnel Le Bail's website.

Output files for dataset "prueba" from the following indexing programs/modes
are already present in this data directory: <none>

Type in the code now <TP,D1,IT,FJ,TR,KL,D2,LZ,MM,MM,DU,MC,LS,?.EX>: LZ = LZON

Number of input lines to be used in LZON dichotomy-search:
  Observed      = 36
  Suggested max = 20
  Suggested min = 20
Specify number to be used <default = first 20, max 36>: _

```

Y a continuación todo lo que nos va preguntando lo vamos aceptando sin escribir nada, hasta que el programa comience a indexar y en nuestra carpeta dirección vayan apareciendo los archivos que nos va generando.

```

c:\ Símbolo del sistema - crysfire
36 lines read as 2Theta angles in degrees
36 lines will be used for zone-finding and evaluating solutions
(the first 20 for dichotomy searches)
Use the Ishida & Watanabe PM criterion for zone evaluation
Zone search: 129 possible zones found and evaluated
Best 20 zones selected and refined: first 8 will be used as basis zones
Processing basis set 1 [Basis zone 1 with QObs< 2> as 0 0 1]
  2 solutions generated for this basis set: 0 with U > UOLMAX < 8000.00 >
  2 saved for refinement and evaluation (total now 2) [ .61 sec]
Processing basis set 2 [Basis zone 2 with QObs< 1> as 0 0 1]
  No indexing solution exists within the specified bounds [ .49 sec]
Processing basis set 3 [Basis zone 3 with QObs< 4> as 0 0 1]
  71 solutions generated for this basis set: 2 with U > UOLMAX < 8000.00 >
  69 saved for refinement and evaluation (total now 71) [ 4.12 sec]
Processing basis set 4 [Basis zone 4 with QObs< 4> as 0 0 1]
  No indexing solution exists within the specified bounds [ .49 sec]
Processing basis set 5 [Basis zone 5 with QObs< 1> as 0 0 1]

```

El programa acaba de indexar, pulsamos cualquier tecla para continuar y es entonces cuando comienza a generar los archivos que se van guardando en la carpeta.

```

c:\ Símbolo del sistema - crysfire

```

	Q<A>	Q<B>	Q<C>	Q<D>	Q<E>	Q<F>	Lines	Merit	grec	Latt
1	29.55	38.19	31.66	.00	22.03	.00	20	37.0	50215	B
2	41.23	29.53	44.10	17.87	7.99	-19.11	20	12.8	30067	P
3	77.45	29.77	140.74	6.09	5.33	-20.17	20	9.8	60003	P
4	38.29	29.52	69.81	22.00	18.37	-12.61	20	8.9	30038	P
5	31.72	29.53	69.86	21.97	8.91	22.07	19	18.9	51103	A
	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	U/U1		
1	19.720	16.182	19.051	90.000	111.112	90.000	5671.04	1.00		
2	16.441	19.965	15.782	106.579	99.981	72.063	4702.72	.83		
3	11.630	18.774	8.444	93.072	92.077	77.786	1798.84	.32		
4	16.924	19.551	12.689	106.568	103.539	76.020	3842.83	.68		
5	19.036	20.241	12.331	102.924	90.475	110.456	4319.36	.76		

```

End of LZON v6.23b run [26Feb08 at 23:01:08] - elapsed time: 58.33 sec
Run completed
The short output file will now be displayed in an editor.
This will be followed by an updated summary of all solutions so far
for this dataset, then by a Le Page reduced-cell analysis.
Presione una tecla para continuar . . .

```

El archivo más importante es el de extensión “sum” y nos da la siguiente tabla.

Picos Indexados	Figura Mérito	Volumen	Parám. a	Parám. b	Parám. c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
20	37.02	5671.045	19.7199	16.1816	19.0506	90.000	111.112	90.000
20	12.75	4702.105	16.4394	19.9641	15.7818	106.586	99.989	72.071
20	9.79	1798.839	11.6301	18.7742	8.4442	93.072	92.077	77.786
20	9.04	3842.857	16.9239	19.5514	12.6886	106.568	103.538	76.020
19	18.92	4319.365	19.0362	20.2414	12.3307	102.924	90.475	110.456
19	11.06	2384.915	12.6783	19.8600	10.5091	107.233	103.430	72.906
19	10.03	2606.333	12.8991	19.3527	11.4794	101.362	107.051	73.481
19	9.82	2589.660	12.4464	19.3574	11.4167	101.442	98.054	74.741
19	9.48	1367.381	12.0610	12.5766	10.9177	115.340	113.958	78.862
19	9.16	4059.673	18.7596	19.9336	11.5476	96.178	95.288	107.469
19	9.06	2417.707	13.0123	19.5507	10.6607	104.279	108.595	72.546
18	9.11	2324.061	12.7577	18.9605	10.2507	92.625	104.818	102.766
18	9.11	2324.059	12.7577	18.9605	10.2507	92.625	104.818	102.766
16	24.11	2628.370	12.4705	19.0625	11.5826	95.643	98.488	75.265

Como se observa, esta tabla contiene las soluciones obtenidas para el indexado, ordenadas según el número de picos indexados y el valor de figura de mérito.

### II.3.2.2 Indexado mediante TREOR.

Una vez que hemos llegado al punto donde elegir el programa para indexar, para utilizar el TREOR, debemos introducir “TR” y aceptar. Lo siguiente que nos pide es que especifiquemos el número de picos que vamos a utilizar, nosotros utilizaremos por defecto los 25 primeros como nos indica el programa, para ello simplemente le daremos a “Enter”.

```

c:\ Símbolo del sistema - crysfire
<MMap can also be launched via the MM command for topographical scans>
The target auto-indexing program is specified by a 2-letter code, as follows:
TP = TAUP,      DU = DICUOL91, IT = ITO12,   FJ = FJZN6,
TR = TREOR90,  KL = KOHL,   LZ = LZON,   LS = LOSHFZRF
MC = McMaille*, HM = HMAP    MM = MMAP,    ? = Help
<default = EX to exit to main menu>

D1 and D2 can be used as shortcuts to DICUOL91 modes 1 and 2
i.e. high symmetry (cubic, tet, hex), and low symmetry (ortho, mono)

* McMaille is a supported program, but not distributed with Crysfire.
  For more information and a free download, see Armel Le Bail's website.

Output files for dataset "prueba" from the following indexing programs/modes
are already present in this data directory: LZ,,,,,,

Type in the code now <TP,D1,IT,FJ,TR,KL,D2,LZ,MM,HM,DU,MC,LS, ?,EX>: TR = TREOR

Number of input lines to be used :
  Observed      = 36
  Suggested max = 25
  Suggested min = 10
Specify number to be used (default = first 25, max 36): _

```

Y a continuación todo lo que nos va preguntando lo vamos aceptando sin escribir nada, hasta que el programa comience a indexar y en nuestra carpeta dirección vayan apareciendo los archivos que nos va generando.

```

c:\ Símbolo del sistema - crysfire
TRLOG v2.1, R.Shirley, 17May02
Linkfile loaded
Title read from PRUEBA.TRO :
PRUEBA =
Solution 1: Mon_1, M20 = 32
Solution 1: Mon_1, M20 = 32 <Further refined>
  1 solutions processed
Stop - Program terminated.
Run completed
The short output file will now be displayed in an editor.
This will be followed by an updated summary of all solutions so far
for this dataset, then by a Le Page reduced-cell analysis.
Presione una tecla para continuar . . .

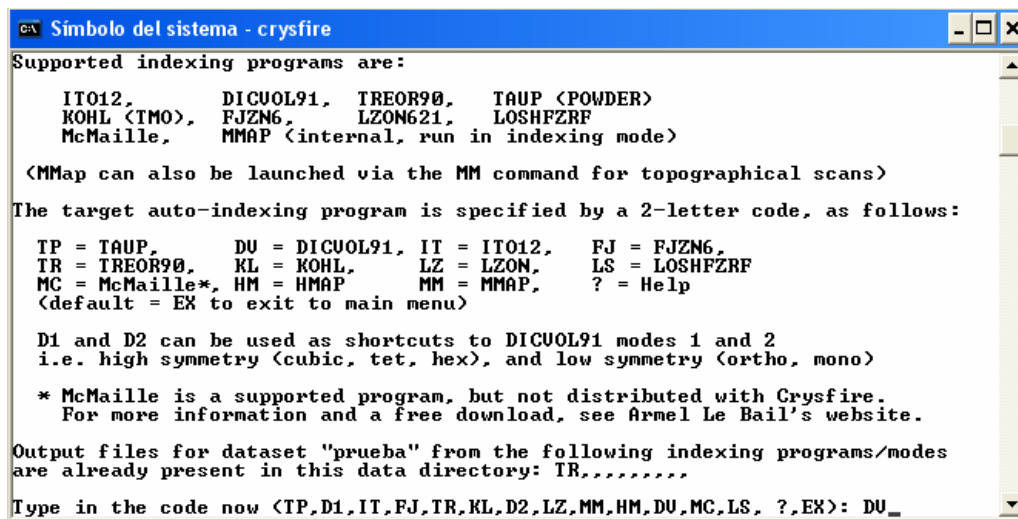
```

A partir de aquí el programa ya ha indexado y comienza a generar los archivos. El archivo más importante es el de extensión "sum" y nos da la siguiente tabla.

Picos Indexados	Figura Mérito	Volumen	Grupo Espacial	Parám. a	Parám. b	Parám. c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
20	32	2835.446	Mon_1	15.9870	16.1830	10.9670	90.000	92.103	90.000

### II.3.2.3 Indexado mediante DICVOL.

De manera análoga a los programas anteriores, una vez que hemos llegado al punto donde elegir el programa para indexar, para utilizar el DICVOL, debemos introducir “DV” y aceptar.



```

C:\> Símbolo del sistema - crysfire
Supported indexing programs are:
    ITO12,      DICVOL91,  TREOR90,  TAUP <POWDER>
    KOHL <TMO>, FJZNG6,  LZON621,  LOSHFZRF
    McMaille,  MMAP <internal, run in indexing mode>

<MMap can also be launched via the MM command for topographical scans>

The target auto-indexing program is specified by a 2-letter code, as follows:
    TP = TAUP,      DU = DICVOL91,  IT = ITO12,  FJ = FJZNG6,
    TR = TREOR90,  KL = KOHL,    LZ = LZON,   LS = LOSHFZRF
    MC = McMaille*, HM = HMAP,    MM = MMAP,   ? = Help
    <default = EX to exit to main menu>

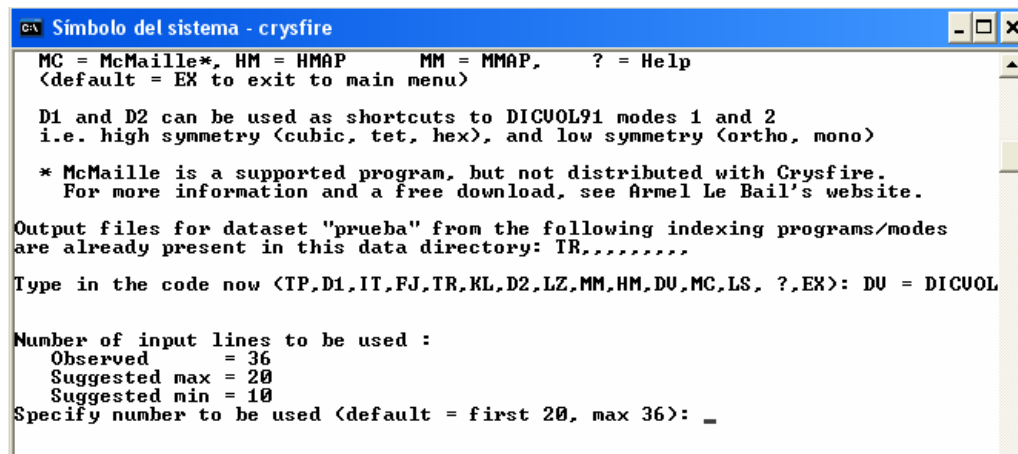
D1 and D2 can be used as shortcuts to DICVOL91 modes 1 and 2
i.e. high symmetry <cubic, tet, hex>, and low symmetry <ortho, mono>

* McMaille is a supported program, but not distributed with Crysfire.
  For more information and a free download, see Armel Le Bail's website.

Output files for dataset "prueba" from the following indexing programs/modes
are already present in this data directory: TR,,,,,,,,,

Type in the code now <TP,D1,IT,FJ,TR,KL,D2,LZ,MM,HM,DU,MC,LS, ?,EX>: DU_
  
```

Lo siguiente que nos pide es que especifiquemos el número de picos que vamos a utilizar, nosotros utilizaremos por defecto los 20 primeros como nos indica el programa, para ello simplemente le daremos a “Enter”.



```

C:\> Símbolo del sistema - crysfire
    MC = McMaille*, HM = HMAP,    MM = MMAP,   ? = Help
    <default = EX to exit to main menu>

D1 and D2 can be used as shortcuts to DICVOL91 modes 1 and 2
i.e. high symmetry <cubic, tet, hex>, and low symmetry <ortho, mono>

* McMaille is a supported program, but not distributed with Crysfire.
  For more information and a free download, see Armel Le Bail's website.

Output files for dataset "prueba" from the following indexing programs/modes
are already present in this data directory: TR,,,,,,,,,

Type in the code now <TP,D1,IT,FJ,TR,KL,D2,LZ,MM,HM,DU,MC,LS, ?,EX>: DU = DICVOL

Number of input lines to be used :
    Observed      = 36
    Suggested max = 20
    Suggested min = 10
Specify number to be used <default = first 20, max 36>: _
  
```

Y a continuación debemos elegir el tipo de grupo espacial que estamos buscando, señalamos la opción 2 dado que del resultado obtenido con los programas TREOR y LZON podemos deducir que se trata de una celda monoclinica. Además este tipo de compuestos suele cristalizar con simetría baja: triclinica y monoclinica preferentemente.



```

C:\> Símbolo del sistema - crysfire
Press ENTER to continue

With option 3, DICUOL can be made to search for triclinic solutions (only).
However, although the method used is no longer exhaustive, triclinic searches
can easily take more than an hour (expert DICUOL users can get better
performance than this by interrupting those searches which they judge not
to be making progress, and restarting with different steering parameters).
Note that if a search is interrupted with Ctrl-Break, the latest output buffer
will not be saved to disk.

Hence it's usually more effective to seek triclinic solutions with ITO, FJZN6,
TREOR90, KOHL or LZON before trying a triclinic search with DICUOL.

Press ENTER to continue

Please specify the crystal system(s) that DICUOL is to search:

  0) All systems down to monoclinic (not if hexagonal - see the notes above)
  1) High-symmetry only (cubic, tetragonal, hexagonal - suggested for 1st run)
  2) Orthorhombic & monoclinic only (suggested for 2nd run)
  3) Triclinic only

  R) Review the above notes from the beginning          X) Exit

Which mode (0,1,2,3,R,X, default=0): 2

```

Y ya vamos aceptando hasta que el programa comience a indexar.

Una vez que el programa termina de indexar, va creando los archivos correspondientes, donde el archivo más importante es el de extensión “sum”.

```

C:\> Símbolo del sistema - crysfire
ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL : 1622 748 112 28 5 0 0
VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
=====
          LOWER BOUND = 2800.00 A**3          HIGHER BOUND = 3200.00 A**3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg.  BETA MAX= 95.000 Deg.
=====> CELL VOLUME = 2836.0 A**3          M(20)= 38.2  F(20)= 99.6< .0039, 52)
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg.  BETA MAX=100.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg.  BETA MAX=105.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg.  BETA MAX=110.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg.  BETA MAX=115.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg.  BETA MAX=120.000 Deg.
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg.  BETA MAX=125.000 Deg.
=====> CELL VOLUME = 2836.2 A**3          M(20)= 37.1  F(20)= 96.2< .0040, 52)
=====> CELL VOLUME = 2835.8 A**3          M(20)= 36.2  F(20)= 94.1< .0041, 52)
=====> CELL VOLUME = 2836.5 A**3          M(20)= 37.5  F(20)= 98.6< .0039, 52)
ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=125.000 Deg.  BETA MAX=130.000 Deg.
=====> CELL VOLUME = 2836.0 A**3          M(20)= 37.9  F(20)= 99.2< .0039, 52)

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL : 1206 800 155 82 76 40 6
Stop - Program terminated.
Presione una tecla para continuar . . .

```

La tabla que nos genera este programa es:

Picos Indexados	Figura Mérito	Volumen	Grupo Espacial	Parám. a	Parám. b	Parám. c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
20	38.2	2836.046	Mon_1	15.9904	16.1801	10.9690	90.000	92.109	90.000
20	37.9	2835.991	Mon_5	19.7208	16.1799	10.9691	90.000	125.877	90.000
20	37.5	2836.519	Mon_4	19.0543	16.1799	10.9706	90.000	123.001	90.000
20	37.1	2836.148	Mon_2	19.0542	16.1821	10.9691	90.000	123.012	90.000
20	36.2	2835.816	Mon_3	19.0550	16.1807	10.9688	90.000	123.016	90.000

Como se observa en las figuras anteriores los programas TREOR y DICVOL logran el indexado de los 20 primeros picos con una figura de mérito elevada (un valor de M20 superior a 30) utilizando una celda monoclinica de volumen 2835 Å<sup>3</sup>. En el caso de LZON la mejor solución obtenida es una celda de volumen exactamente doble del obtenido con los otros dos programas, por lo que muy probablemente es una solución equivalente. En cualquier caso, queda justificada la metodología propuesta en este trabajo basada en la utilización de diferentes programas de indexado.

Finalmente, obtenemos la celda reducida que está considerada como una herramienta efectiva en la identificación y caracterización de materiales cristalinos [8] ya que describe de manera unívoca la red cristalina.

Con los datos anteriores se obtiene la celda reducida.

Cell	Latt	a	b	c	Alpha	Beta	Gamma	Uol
Input	P	15.957	16.181	10.981	90.00	92.10	90.00	2833.36
Reduced	P	10.981	15.957	16.181	90.00	90.00	92.10	2833.36
Convent	mP	10.981	16.181	15.957	90.00	92.10	90.00	2833.36

El programa que se utiliza para obtener la celda reducida es el LEPAGE. Aquí introducimos los valores de los parámetros “a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ” y nos da el valor de esa celda reducida. Es una celda equivalente a la que se esta buscando pero definida por otros parámetros.

[7] R. Shirley (1999) *CRYSFIRE*. Collaborative Computational Project, No 14 (CCP14), School of Human Sciences, University of Surrey

[8] C. Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*, IUCr-Oxford University Press, 1992 p.77.

## II.4 DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL.

Habitualmente, la determinación del grupo espacial a partir de datos de difracción de polvo se realiza manualmente mediante inspección de las reflexiones ausentes sistemáticamente. En el sistema monoclinico, por ejemplo, es relativamente fácil distinguir entre el pequeño número de opciones para el grupo espacial. No obstante, se debe tener en cuenta que las ausencias sistemáticas en un patrón de difracción sólo indican el símbolo de extinción [9] dejando a menudo, una pequeña ambigüedad sobre el grupo espacial exacto. Por ejemplo, las ausencias sistemáticas del grupo espacial  $P2_1$  (símbolo de extinción  $P-2_1-$ ) son las mismas que las del grupo  $P2_1/m$ , concretamente  $k = 2n + 1$  para las reflexiones  $0k0$ . Aunque, en principio, es posible distinguir entre grupos con las mismas ausencias sistemáticas evaluando las intensidades de las reflexiones, esto es difícil en difracción de polvo debido al elevado solapamiento de picos observado habitualmente.

El solapamiento de picos puede hacer difícil el proceso de determinación de ausencias sistemáticas. Para índices de Miller bajos (asociados con reflexiones de elevado espaciado) el problema no es grave incluso con datos de difracción de laboratorio de baja resolución. Sin embargo, para índices de Miller más altos (típicamente 5 o superiores) las reflexiones que pueden estar ausentes a menudo solapan con reflexiones que están presentes en todos los grupos espaciales. Esto significa que la decisión manual sobre un grupo espacial se realiza sobre la base de un pequeño número de reflexiones de bajo índice, la mayor parte de la información de un patrón de difracción es desaprovechada cuando se realiza una determinación visual del grupo espacial.

Para utilizar toda la información contenida en el patrón de difracción en la determinación del grupo espacial se utiliza el método del *refinamiento de perfil*. Este método consiste en ajustar el perfil de los datos de difracción usando los métodos de Le Bail o de Pawley y utilizar parámetros de ajuste tales como el factor  $R$  como test para la discriminación del grupo espacial, la bondad del ajuste será mejor para el grupo espacial correcto. No obstante, conviene tener en cuenta que el método de *refinamiento de perfil* en ocasiones no resuelve la determinación del grupo espacial. Esto se debe a que todos los grupos espaciales con condiciones de extinción que son un subconjunto de las condiciones para el grupo espacial correcto ajustan el difractograma con iguales o

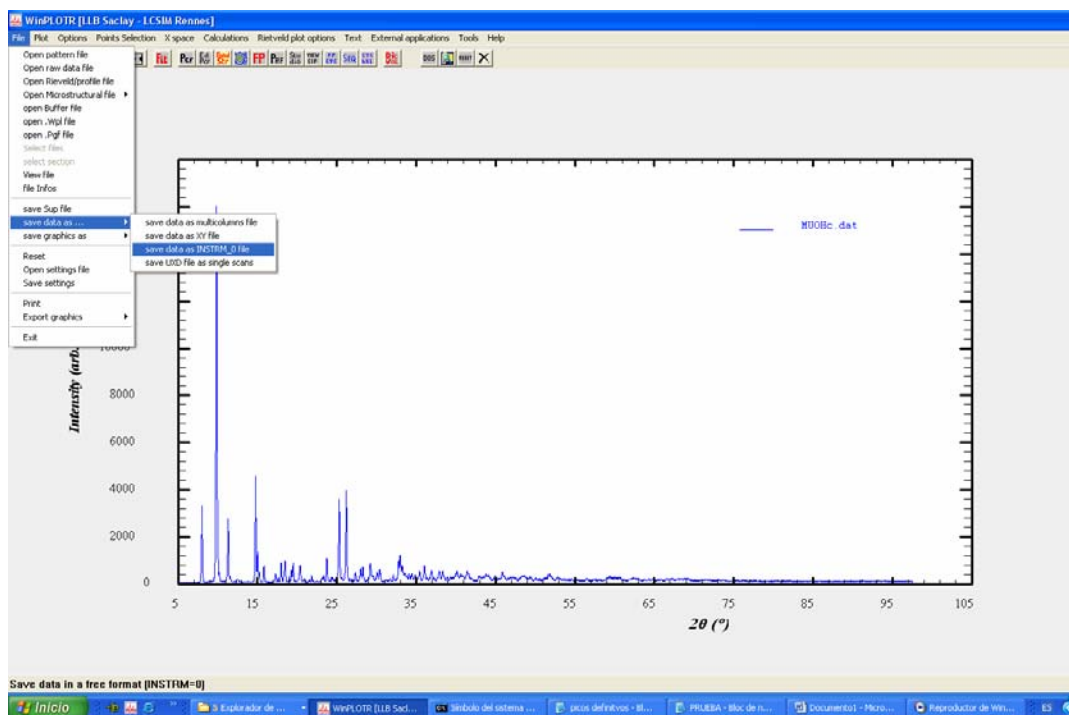
mejores parámetros de ajuste. En estos casos es necesario utilizar métodos más sofisticados, como los basados en la teoría de la probabilidad de Bayes que cuantifican el coste de relajación de las condiciones de extinción.

[9] Looijenga-Vos, A. and Buerger, M.J. (2002). *International tables for crystallography, Space group symmetry* (ed. T. Hahn), Vol. A, pp. 43-54. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht

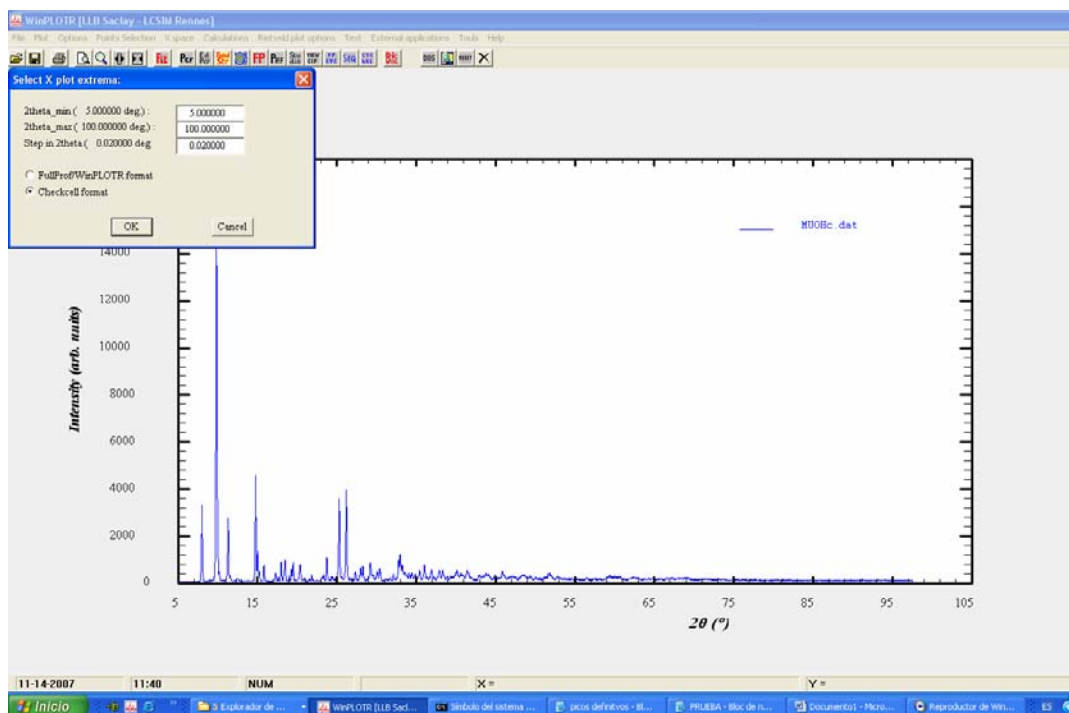
### II.4.1 DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL MEDIANTE CHEKCELL.

En el caso del difractograma estudiado en este proyecto, el programa utilizado para determinar el grupo espacial ha sido CHEKCELL [10] de acuerdo con el siguiente procedimiento:

Instalamos el programa en una carpeta que nombramos CHEKCELL y dentro de ésta, creamos una carpeta que llamamos “datos” donde se introducirán los valores del difractograma MuOHc, el archivo MuOHc.dat lo copiamos ahí, el cual abrimos con el programa WinPLOTR. Una vez que abrimos el archivo (dado que CHEKCELL necesita otro formato), con WinPLOTR lo guardamos con otra extensión, para ello lo primero que debemos hacer es, en “File” le damos a “save data as” y seleccionamos “save data as INSTRM\_Ofile”.



Luego nos aparece una ventana como esta, en la cual señalamos la opción “Chekcell format”.



Le damos a OK y nos guarda el nuevo archivo en la carpeta “datos” que creamos dentro de la capeta de Chekcell, donde habíamos copiado el archivo MuOHc y desde donde lo hemos abierto con WinPLOTR.

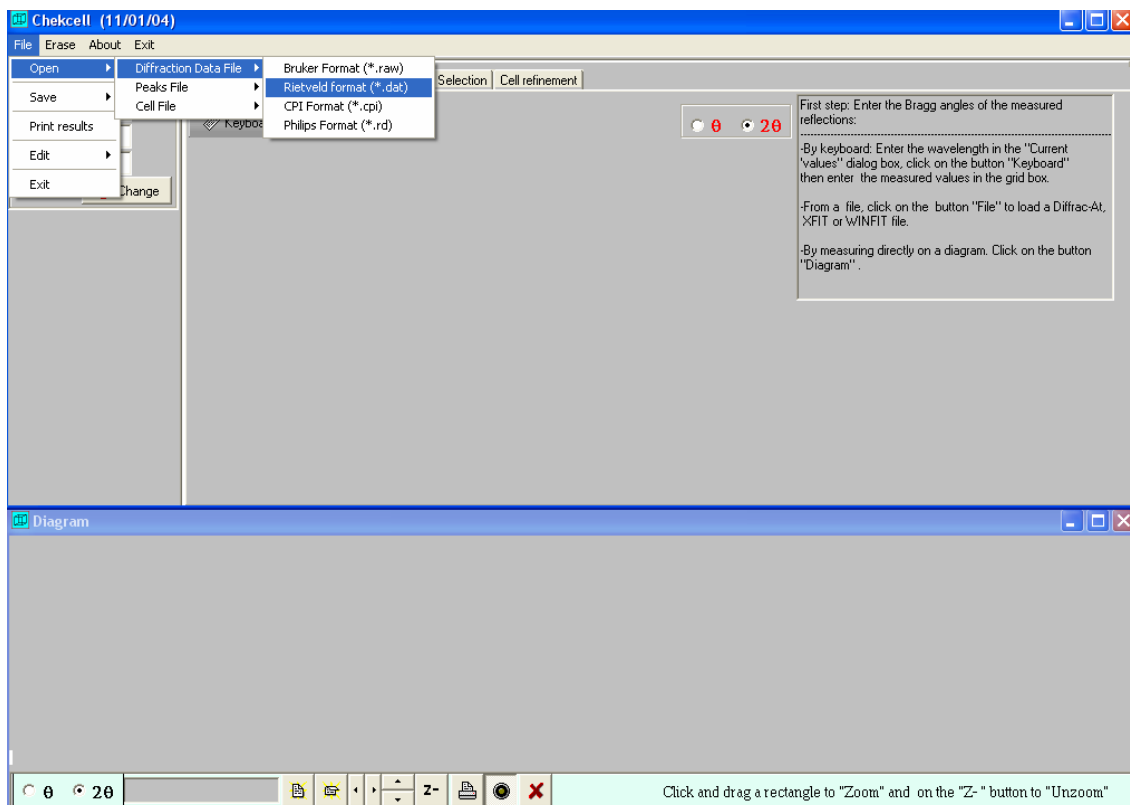
Ya hemos generado un nuevo archivo, el MUOHc\_INSTRM0.dat, este archivo de datos es el que utiliza el programa CHEKCELL.

Como los picos estaban desplazados, debemos aplicar la corrección de  $-0.24^\circ$  a todo el difractograma, para ello abrimos el archivo MUOHc\_INSTRM0.dat que acabamos de crear y lo corregimos.

2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ
4.76	0.020	99.76							
30	52	61	40	44	53	61	59		
57	69	55	43	51	51	60	59	45	56
58	45	47	53	57	63	72	58	55	46
67	66	54	47	58	84	61	45	55	53
40	58	52	49	42	47	52	52	54	56
61	65	65	51	61	44	43	65	58	50
45	55	55	67	57	49	57	54	63	55
42	58	57	64	57	67	57	71	69	48
49	51	80	59	65	51	54	51	57	58
62	65	79	60	78	73	72	61	51	63
50	77	69	64	61	55	77	49	77	70
66	68	73	64	52	59	61	53	81	74
76	75	80	62	79	62	70	75	87	69
63	80	67	95	94	82	111	108	113	149
195	226	294	378	509	707	934	1346	1758	2462
3119	3214	3088	2286	1615	1170	786	555	300	193
150	149	139	113	103	116	88	106	92	89
97	79	86	92	85	84	95	93	92	91
95	67	78	97	100	93	82	90	89	87
104	121	98	95	102	87	109	115	101	94
106	109	111	95	111	111	107	124	123	111
101	125	119	115	129	112	117	122	109	126
136	142	122	137	140	130	164	184	252	270
330	406	609	788	1042	1461	1984	3060	4482	6770
9945	13689	16021	15265	11781	8499	5946	4592	3953	3255
2428	1721	1226	911	628	505	406	430	479	467
412	379	299	257	206	171	164	150	142	147
121	120	142	115	127	110	113	116	132	137
120	107	118	95	118	114	126	143	107	130
95	110	118	105	120	118	119	123	121	119
132	137	139	157	171	203	251	269	347	414
563	721	1076	1486	2050	2581	2782	2495	2012	1401
900	631	421	313	236	244	273	275	335	338
297	303	255	172	141	127	138	126	113	105
109	96	97	114	104	107	100	97	108	136
90	94	112	95	111	100	98	115	97	113
121	111	115	117	108	118	82	109	107	94
127	138	186	184	206	215	209	195	215	204
204	196	166	136	117	121	116	102	129	94
100	97	103	107	95	100	93	103	88	89
105	102	81	83	93	104	93	95	95	86
87	91	87	101	104	114	86	100	100	99
98	91	95	99	110	108	95	116	102	100
112	96	93	103	103	86	89	90	100	121
107	96	99	100	86	92	94	104	94	95
90	102	95	101	108	91	109	108	101	86
108	99	90	87	110	116	96	104	108	97
111	116	112	108	109	119	145	123	148	208
218	312	390	587	877	1276	2144	3104	4205	4576
4369	3359	2286	1497	970	662	554	542	656	892
1137	1365	1304	1056	808	620	401	372	330	334
397	460	489	417	338	272	188	148	119	99
113	100	111	104	106	115	99	88	97	95
110	105	126	111	134	149	186	265	362	526
675	746	760	625	497	341	245	189	143	137
119	136	89	90	91	86	95	87	95	101
102	95	84	86	88	81	122	89	77	91
99	74	97	87	76	87	91	91	88	87
83	89	81	77	82	87	79	93	90	90
98	93	76	89	98	99	82	101	102	107

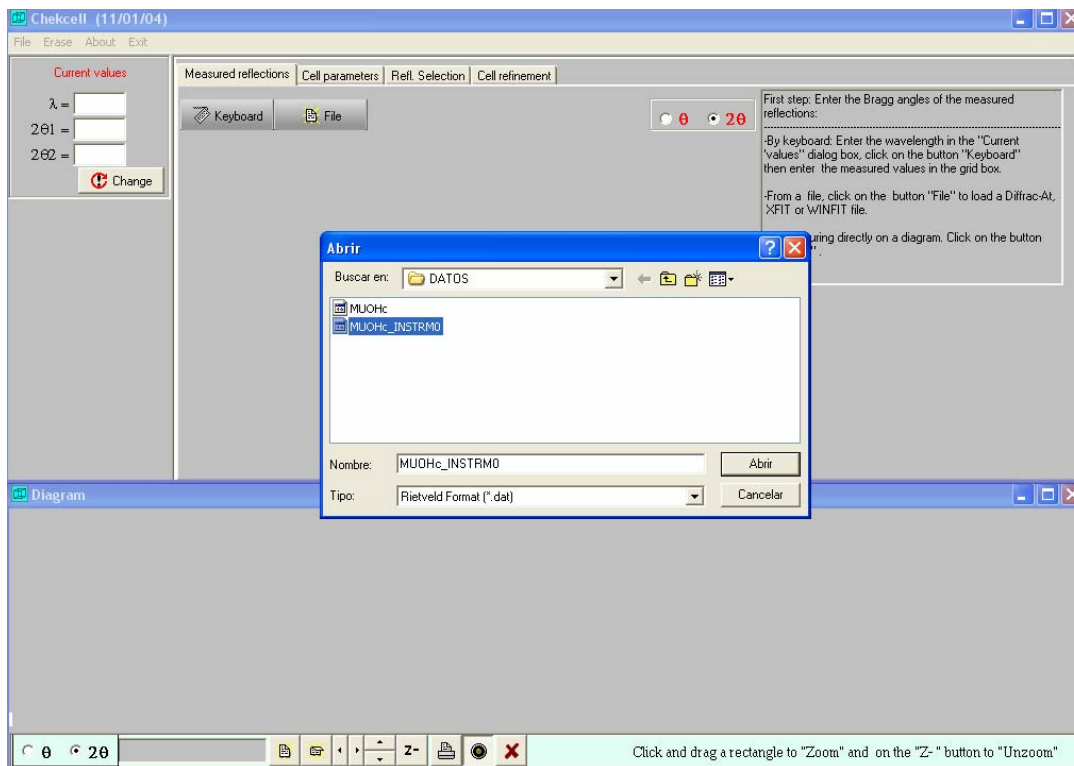
La estructura del archivo MUOHc\_INSTRM0.dat consiste en una línea con los valores de 2θ inicial, paso y 2θ final. Por tanto, para corregir el difractograma simplemente modificamos los valores de 2θ inicial y 2θ final. En nuestro caso la corrección es de -0.24°, por tanto los valores de 5.00 y 100.00 los sustituimos por 4.76 y 99.76 respectivamente.

Abrimos el programa CHEKCELL y en primer lugar debemos cargar el difractograma, esto se hace tal como se indica en la siguiente figura:

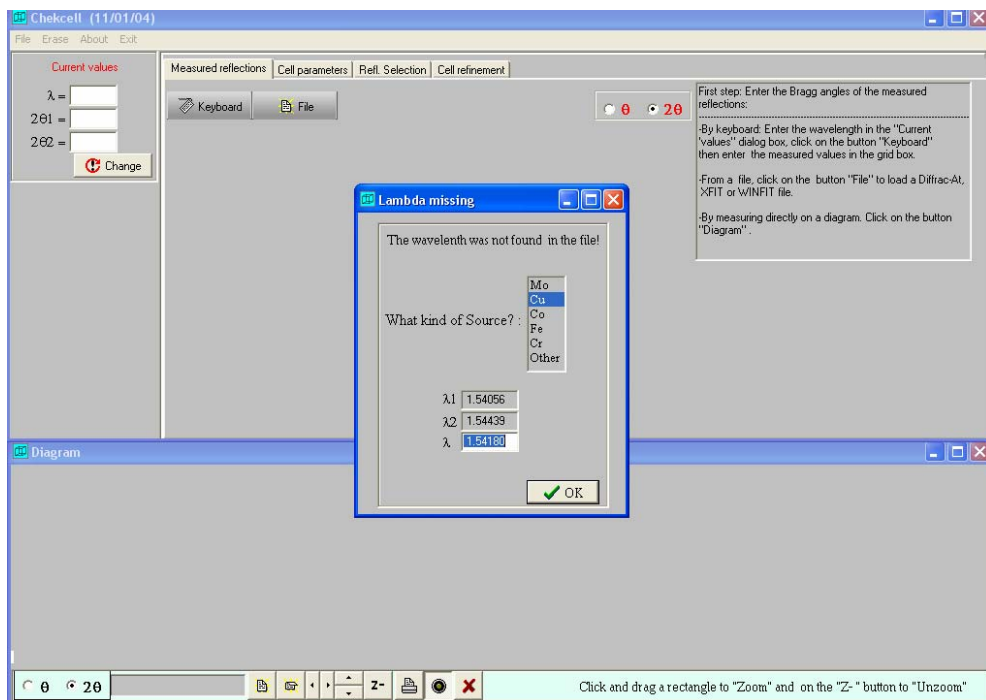




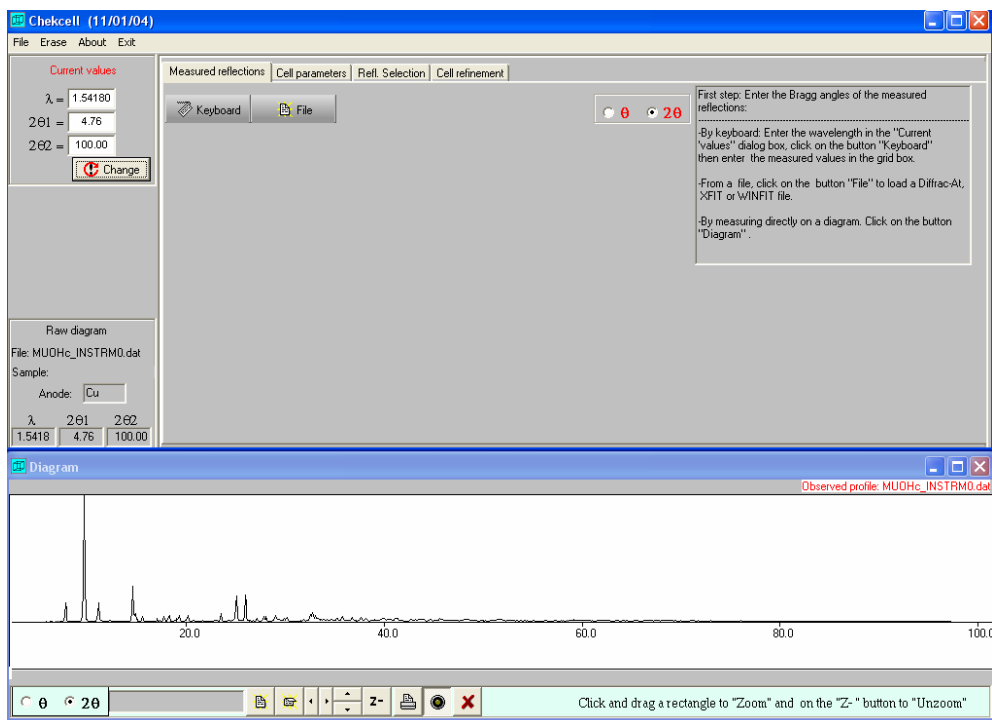
Seleccionamos “Open”, “Diffraction Data file” y seleccionamos “Rietveld format (\*.dat)”; de esta manera se nos abre una pantalla donde elegimos el archivo que creamos con WinPLOTR (MUOHc\_INSTRM0.dat)



A continuación obtenemos la siguiente pantalla donde debemos seleccionar la longitud de onda correcta, en nuestro caso el difractorómetro Bruker D8 utiliza como radiación la  $K\alpha_{1,2}$  del cobre, elegimos por tanto Cu (cobre) y aceptamos.

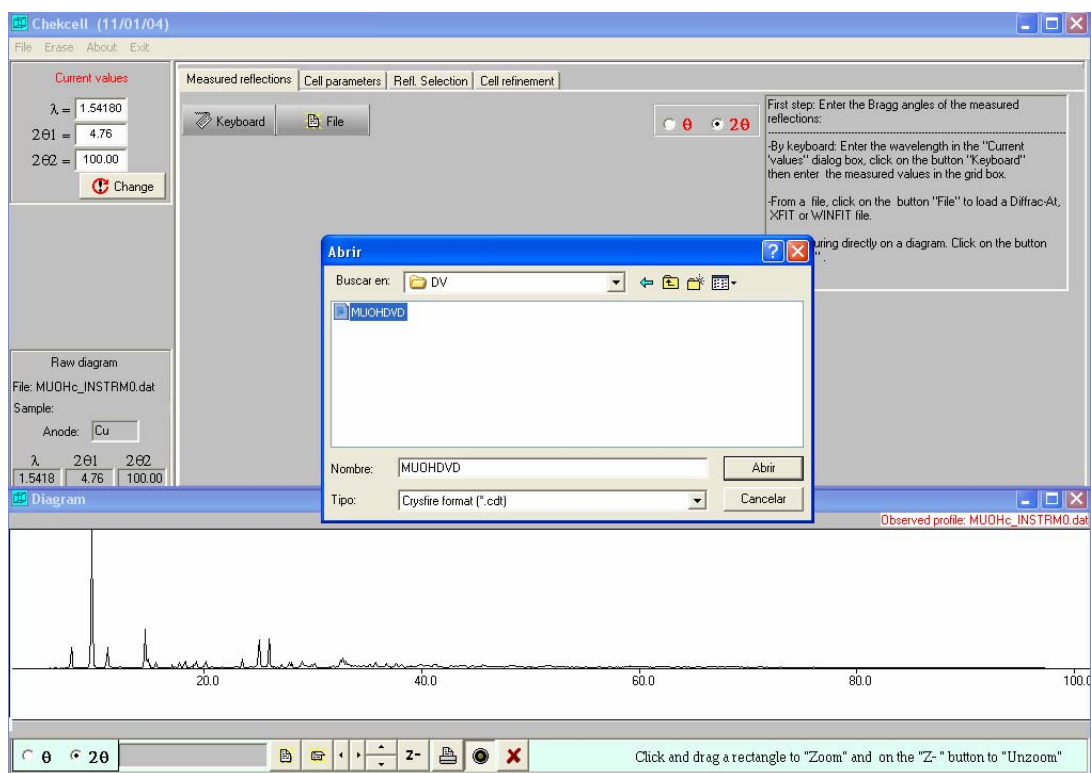


De esta manera ya tenemos cargado el difractograma en CHEKCELL.

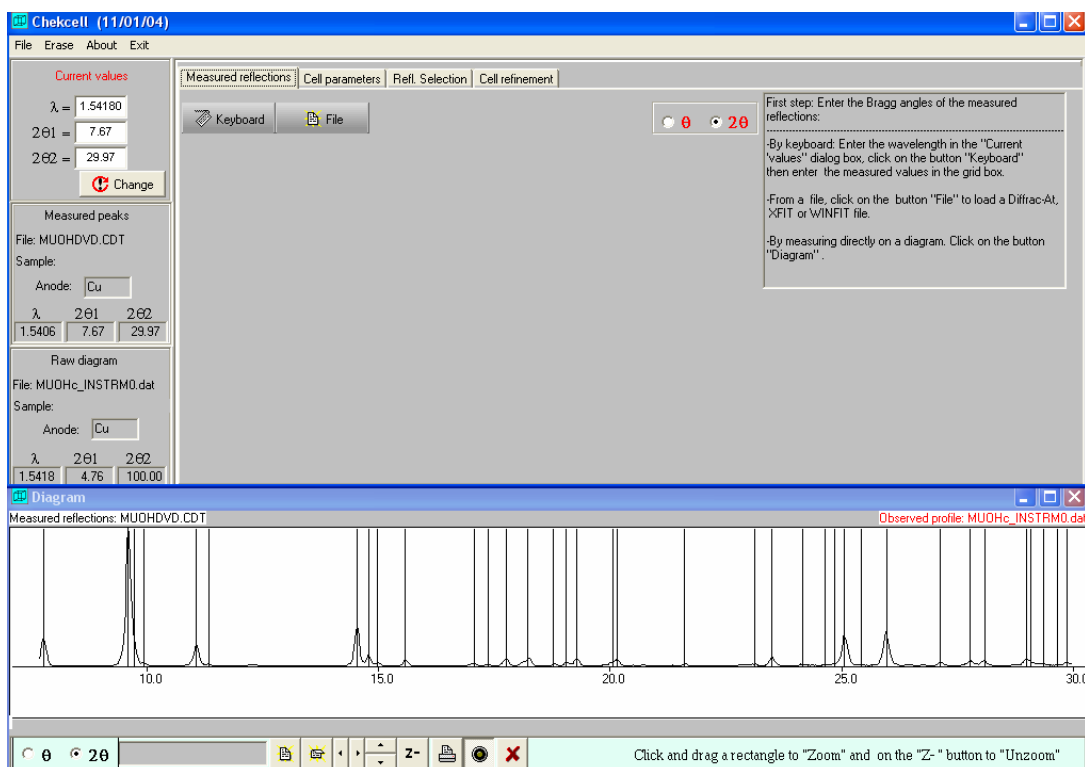




Buscamos el archivo de extensión cdt, en el ejemplo los vamos a hacer con el archivo de DICVOL. Una vez que lo encontramos en nuestra carpeta de nombre Dicvol, que creamos para guardar todos los archivos que nos genere Crysfire durante el indexado, seleccionamos el archivo cdt y le damos a aceptar.

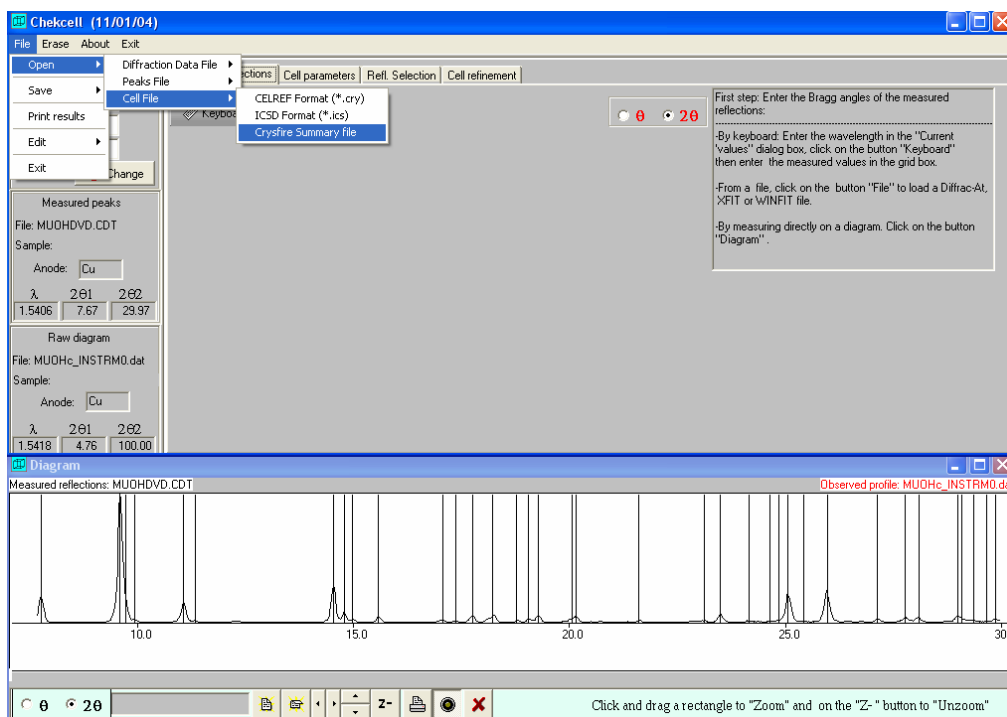


Una vez cargados, sobre el difractograma experimental aparecen líneas correspondientes a los picos utilizados en el indexado tal como aparece en la siguiente figura.

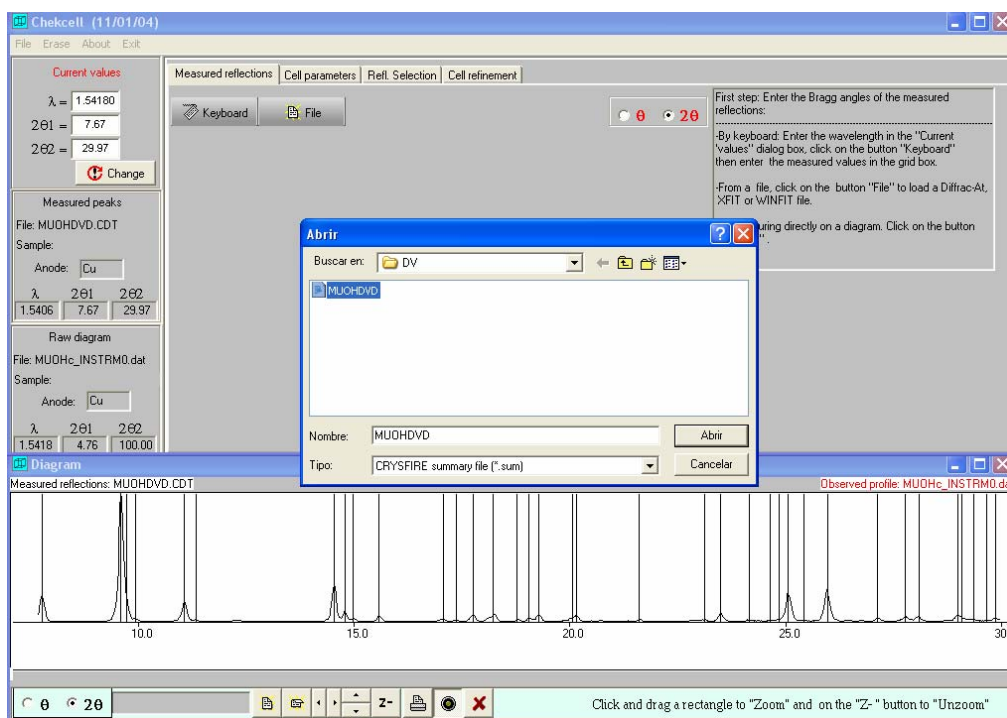


A continuación se introducen los parámetros de celda obtenidos en la etapa de indexado. Esto se hace utilizando el archivo \*.sum descrito en el apartado II.3.2 que contiene las mejores soluciones obtenidas en el indexado. En el caso de las soluciones encontradas con DICVOL se hace de la siguiente manera:

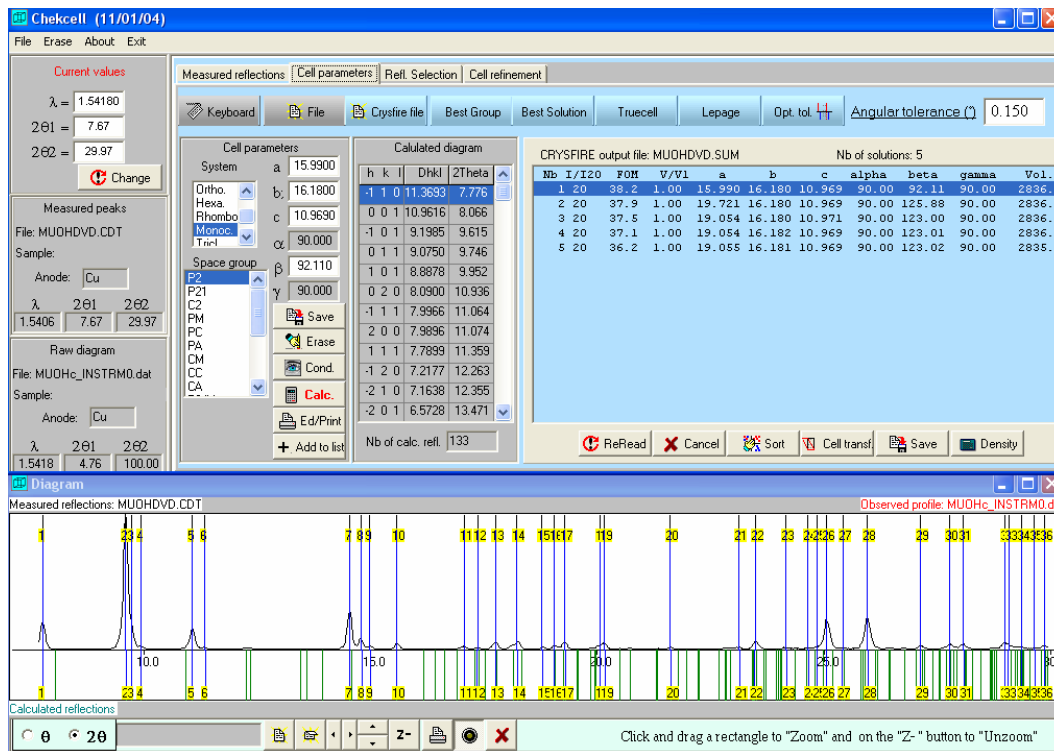
Se activa “Open”, seleccionamos “Cell file”, y ahí “Crysfire Summary file” tal como se muestra en la figura:



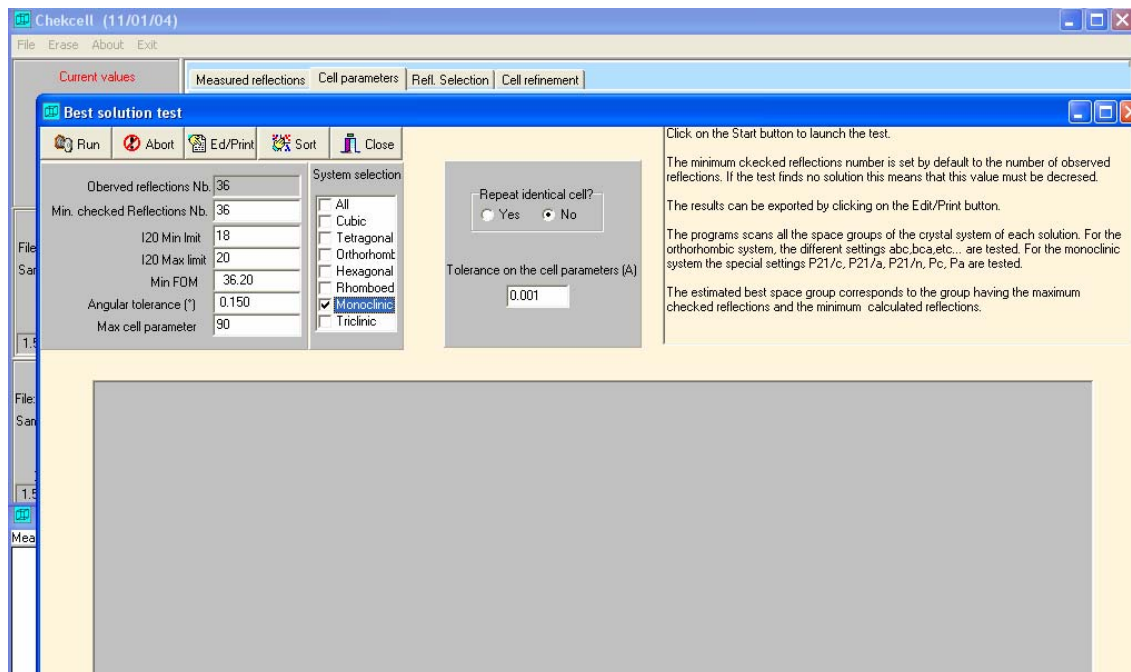
Aparece como antes, una ventana para cargar los valores. Si antes hemos cargado los picos de la carpeta Dicvol ahora los valores de parámetros de celda obtenidos también los cargamos desde esa carpeta. Buscamos el archivo de extensión sum.



Obteniéndose:



Para obtener el grupo espacial seleccionamos "Best Solution", activamos "monoclinic" puesto que en la etapa de indexado obtuvimos como mejor solución una celda monoclinica y finalmente "Run" tal como se muestra en la siguiente figura:



La solución que genera el programa es la siguiente:

Click on the Start button to launch the test.

The minimum checked reflections number is set by default to the number of observed reflections. If the test finds no solution this means that this value must be decreased.

The results can be exported by clicking on the Edit/Print button.

The programs scans all the space groups of the crystal system of each solution. For the orthorhombic system, the different settings abc, bca, etc., are tested. For the monoclinic system the special settings P21/c, P21/a, P21/n, Pc, Pa are tested.

The estimated best space group corresponds to the group having the maximum checked reflections and the minimum calculated reflections.

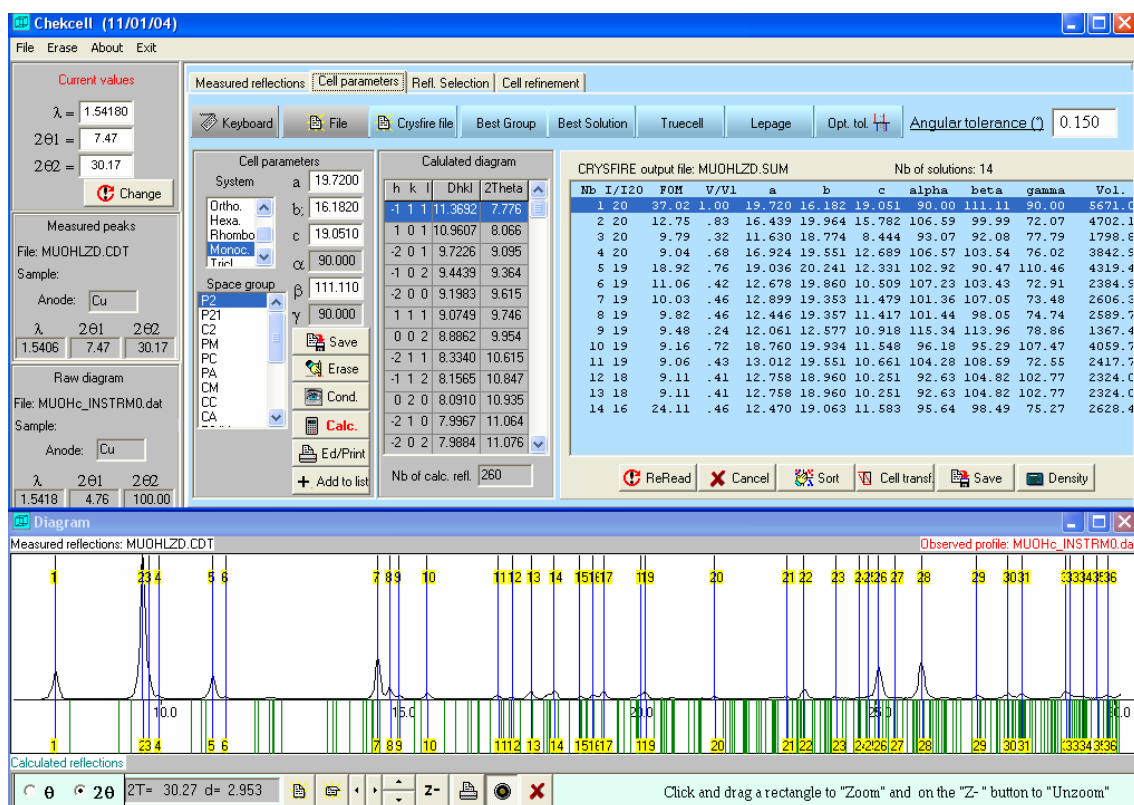
Sol.	I20	FOM	T/V1	a	b	c	alpha	beta	gamma	Vol.	Syst.	Sp.Group	Setting	Sigma	Checked	Calc.
1	20	38.2	1.00	15.990	16.180	10.969	90.00	92.11	90.00	2836.0	MONO	P2		0.03925	36	133
1	20	38.2	1.00	15.990	16.180	10.969	90.00	92.11	90.00	2836.0	MONO	P21		0.03925	36	131
1	20	38.2	1.00	15.990	16.180	10.969	90.00	92.11	90.00	2836.0	MONO	PM		0.03925	36	133
1	20	38.2	1.00	15.990	16.180	10.969	90.00	92.11	90.00	2836.0	MONO	P2/M		0.03925	36	133
1	20	38.2	1.00	15.990	16.180	10.969	90.00	92.11	90.00	2836.0	MONO	P21/M		0.03925	36	131
1	20	38.2	1.00	15.990	16.180	10.969	90.00	92.11	90.00	2836.0	MONO	P21/M		0.03925	36	117
2	20	37.9	1.00	19.721	16.180	10.969	90.00	125.88	90.00	2836.0	MONO	P2		0.03929	36	133
2	20	37.9	1.00	19.721	16.180	10.969	90.00	125.88	90.00	2836.0	MONO	P21		0.03929	36	131
2	20	37.9	1.00	19.721	16.180	10.969	90.00	125.88	90.00	2836.0	MONO	PM		0.03929	36	133
2	20	37.9	1.00	19.721	16.180	10.969	90.00	125.88	90.00	2836.0	MONO	P2/M		0.03929	36	133
2	20	37.9	1.00	19.721	16.180	10.969	90.00	125.88	90.00	2836.0	MONO	P21/M		0.03929	36	131
2	20	37.9	1.00	19.721	16.180	10.969	90.00	125.88	90.00	2836.0	MONO	P21/A		0.03929	36	117
3	20	37.5	1.00	19.054	16.180	10.971	90.00	123.00	90.00	2836.5	MONO	P2		0.03993	36	133
3	20	37.5	1.00	19.054	16.180	10.971	90.00	123.00	90.00	2836.5	MONO	P21		0.03993	36	131
3	20	37.5	1.00	19.054	16.180	10.971	90.00	123.00	90.00	2836.5	MONO	PM		0.03993	36	133
3	20	37.5	1.00	19.054	16.180	10.971	90.00	123.00	90.00	2836.5	MONO	P2/M		0.03993	36	133
3	20	37.5	1.00	19.054	16.180	10.971	90.00	123.00	90.00	2836.5	MONO	P21/M		0.03993	36	131
3	20	37.5	1.00	19.054	16.180	10.971	90.00	123.00	90.00	2836.5	MONO	P21/A		0.03993	36	117
4	20	37.1	1.00	19.054	16.182	10.969	90.00	123.01	90.00	2836.1	MONO	P2		0.03909	36	133
4	20	37.1	1.00	19.054	16.182	10.969	90.00	123.01	90.00	2836.1	MONO	P21		0.03909	36	131
4	20	37.1	1.00	19.054	16.182	10.969	90.00	123.01	90.00	2836.1	MONO	PM		0.03909	36	133
4	20	37.1	1.00	19.054	16.182	10.969	90.00	123.01	90.00	2836.1	MONO	P2/M		0.03909	36	133
4	20	37.1	1.00	19.054	16.182	10.969	90.00	123.01	90.00	2836.1	MONO	P21/M		0.03909	36	131
4	20	37.1	1.00	19.054	16.182	10.969	90.00	123.01	90.00	2836.1	MONO	P21/A		0.03909	36	117
Estimated best solution(s):																
1	20	38.2	1.00	15.990	16.180	10.969	90.00	92.11	90.00	2836.0	MONO	P21/N		0.03925	36	117
2	20	37.9	1.00	19.721	16.180	10.969	90.00	125.88	90.00	2836.0	MONO	P21/A		0.03929	36	117
3	20	37.5	1.00	19.054	16.180	10.971	90.00	123.00	90.00	2836.5	MONO	P21/A		0.03993	36	117
4	20	37.1	1.00	19.054	16.182	10.969	90.00	123.01	90.00	2836.1	MONO	P21/A		0.03909	36	117

Tal como se observa en la figura el programa ordena las mejores soluciones según el valor de la figura de mérito. Como se puede comprobar en este caso la mejor solución es el grupo espacial P21/n con una figura de mérito muy alta. En cualquier caso, siempre es necesario chequear la solución que ofrece el programa visualmente, CHEKCELL muestra la posición de las reflexiones calculadas para el grupo espacial seleccionado y el número de picos experimentales que coinciden con reflexiones teóricas.

El procedimiento que se ha ilustrado para el caso de DICVOL lo seguimos también para TREOR y LZON, la única diferencia es el conjunto de soluciones obtenidas para los parámetros de celda, en cada caso empleamos las obtenidas con el correspondiente programa de indexado.



Para LZON, cargamos el difractograma experimental, el archivo .cdt con el listado de posiciones de picos y el archivo \*.sum correspondiente a las posibles soluciones de indexado obtenidas con este programa de indexado.



Ejecutamos la opción "Best solution" de manera análoga a lo hecho para el caso de DICVOL y también en este caso el grupo espacial que propone el programa es el P21/n.

Sol.	I20	FOM	V/V1	a	b	c	alpha	beta	gamma	Vol.	Syst.	Sp. Group	Setting	Sigma	Checked	Calc.
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P2		0.03905	36	133
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P21		0.03905	36	131
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	PM		0.03905	36	133
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P2/M		0.03905	36	133
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P21/M		0.03905	36	131
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P21/N		0.03905	36	117

Estimated best solution(s):  
 1 20 32 1.00 15.987 16.183 10.967 90.00 92.10 90.00 2835.4 MONO P21/N 0.03905 36 117

Finalmente, para el caso de las soluciones de indexado encontradas mediante el programa TREOR el procedimiento es el mismo, sólo cambia el archivo \*.sum que debemos utilizar. En este caso empleamos las soluciones obtenidas con TREOR cargando el archivo \*.sum de la carpeta adecuada.

Nb	I/I20	FOM	V/V1	a	b	c	alpha	beta	gamma	Vol.
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4

También en este caso la solución propuesta por el programa es P21/n. La coincidencia en el resultado obtenido mediante diferentes programas de indexado es un buen indicador acerca de la validez de los parámetros de celda y del grupo espacial propuestos. No obstante es necesario chequear el resultado obtenido mediante un ajuste de perfil del difractograma experimental utilizando los parámetros propuestos.

Sol.	I20	FOM	V/V1	a	b	c	alpha	beta	gamma	Vol.	Syst.	Sp.Group	Setting	Sigma	Checked	Calc.
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P2		0.03905	36	133
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P21		0.03905	36	131
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	PM		0.03905	36	133
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P2/M		0.03905	36	133
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P21/M		0.03905	36	131
1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P21/N		0.03905	36	117

Estimated best solution(s):

1	20	32	1.00	15.987	16.183	10.967	90.00	92.10	90.00	2835.4	MONO	P21/N		0.03905	36	117
---	----	----	------	--------	--------	--------	-------	-------	-------	--------	------	-------	--	---------	----	-----

[10] Laugier, J. & Bochu, B. (2000). CHECKCELL: a Software Performing Automatic Cell/Space Group Determination. Collaborative Computational Project, Number 14 (CCP14), Laboratory of Materials and Physical Engineering, School of Physics, University of Grenoble, France.

## II.4.2 EL GRUPO ESPACIAL $P2_1/n$ .

Un grupo espacial cristalográfico es un conjunto de operaciones de simetría que convierten un objeto periódico tridimensional (por ejemplo un cristal) en él mismo. El número total de grupos espaciales es 230, fueron descritos por primera vez por los matemáticos Fedorov y Schoenflies a finales del siglo XIX. Surgen como consecuencia de combinar los 32 grupos puntuales posibles en estructuras cristalinas con las 14 redes de Bravais y con los elementos de simetría traslacional. Como consecuencia de la presencia de elementos de simetría, dentro de la celda unidad existen varios objetos equivalentes por simetría. La parte más pequeña de la celda unidad que genera toda la celda cuando se le aplican las operaciones de simetría recibe el nombre de **unidad asimétrica**.

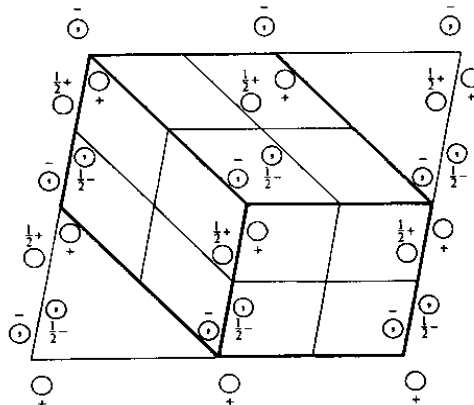
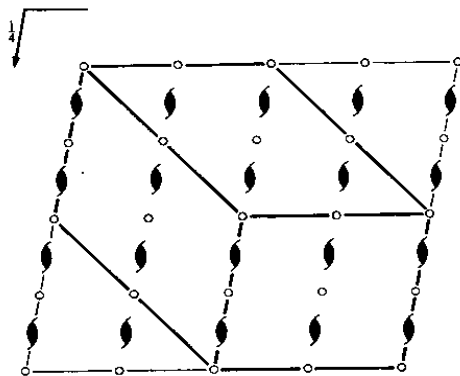
De acuerdo con la nomenclatura internacional (Hermann-Mauguin), el símbolo de cada grupo espacial consta de una letra mayúscula que indica el tipo de red (P, I, etc) seguido por un conjunto de caracteres que indican los elementos de simetría esenciales presentes. La descripción detallada de los 230 grupos espaciales (símbolos, diagramas, operaciones de simetría, etc) se recogen en el volumen A de las *Tablas Internacionales de Cristalografía*.

Para el conjunto de la Cambridge Structural Database (CSD) los cinco grupos espaciales más frecuentes son (en orden descendiente de frecuencia):  $P2_1/c$ ,  $P-1$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $P2_1$  y  $C2/c$  [11]. Estos cinco grupos engloban 81.7 % de las estructuras contenidas en la CSD; el grupo  $P2_1/c$  (grupo espacial número 14) aparece en el 36.6 % de las estructuras.

El grupo espacial encontrado en el estudio realizado fue el  $P2_1/n$ , tal como se describió en el apartado anterior. Este grupo espacial es el N° 14 con eje único el b y celda tipo 2 de acuerdo con las Tablas internacionales de Cristalografía (para esta estructura es posible elegir diferentes celdas unidad con grupo espacial  $P2_1/c$ ,  $P2_1/a$ , etc).

No. 14

UNIQUE AXIS *b*, DIFFERENT CELL CHOICES



CONTINUED

$P12_1/n1$

UNIQUE AXIS *b*, CELL CHOICE 2

Origin at  $\bar{1}$

Asymmetric unit  $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Generators selected (1);  $t(1,0,0)$ ;  $t(0,1,0)$ ;  $t(0,0,1)$ ; (2); (3)

Positions

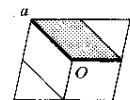
Multiplicity,  
Wyckoff letter,  
Site symmetry

Coordinates

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	(1) $x, y, z$	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
4 <i>e</i> 1				
2 <i>d</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
2 <i>c</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 0$		
2 <i>b</i> $\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		
2 <i>a</i> $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		

No. 14

$P2_1/c$



Reflection conditions

General:

$h0l : h + l = 2n$   
 $0k0 : k = 2n$   
 $h00 : h = 2n$   
 $00l : l = 2n$

Special: as above, plus

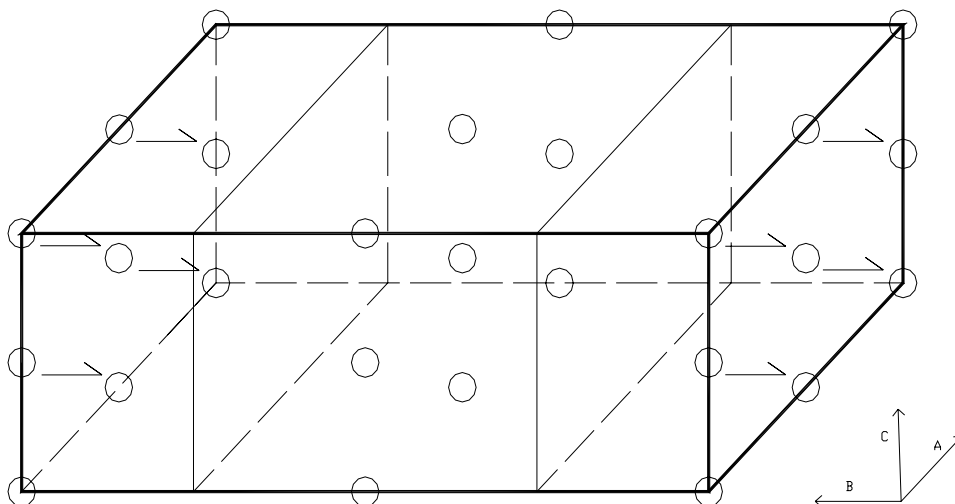
$hkl : h + k + l = 2n$

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

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

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

En la siguiente figura se representa la celda unidad con los elementos de simetría presentes.



Tal como aparece en la figura este grupo espacial se caracteriza por la presencia de los siguientes elementos de simetría:

a) Centros de inversión en las posiciones:

$$\begin{array}{ll} (\frac{1}{2}, \mathbf{0}, \mathbf{0}) & (\mathbf{0}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ (\frac{1}{2}, \mathbf{0}, \frac{1}{2}) & (\mathbf{0}, \frac{1}{2}, \mathbf{0}) \\ (\mathbf{0}, \mathbf{0}, \frac{1}{2}) & (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \mathbf{0}) \\ (\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}) & (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{array}$$

b) Ejes helicoidales de orden  $2_1$  paralelos al eje b

$$\begin{array}{ll} (\frac{1}{4}, \mathbf{0}, \frac{1}{4}) & (\frac{3}{4}, \mathbf{0}, \frac{1}{4}) \\ (\frac{3}{4}, \mathbf{0}, \frac{3}{4}) & (\frac{1}{4}, \mathbf{0}, \frac{3}{4}) \end{array}$$

c) Planos de deslizamiento de tipo n

Un plano de deslizamiento es un elemento de simetría que combina la reflexión con una traslación paralela al plano. En este caso la traslación se produce a lo largo de la diagonal de la cara definida por **a** y **c**, concretamente la mitad de la longitud de esa diagonal.  $\frac{(a+c)}{2}$ .

Existen dos planos de deslizamiento paralelos a la cara definida por **a** y **c**, que cortan al eje **b** a la distancia de  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$ .

La unidad asimétrica en este grupo espacial es la porción de celda definida por:  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq \frac{1}{4}$ ;  $0 \leq z \leq 1$ . Por tanto, la celda unidad contiene cuatro unidades asimétricas.

[11] J.W. Yao, J.C. Cole, E. Pidcock, F.H. Allen, J.A.K. Howard, W.D.S. Motherwell  
Acta Cryst. (2002) B58, 640-646

## II.5 AJUSTE DE PERFIL MEDIANTE EL MÉTODO DE LE BAIL

La siguiente etapa en el proceso de elucidación estructural mediante datos de difracción de rayos X de polvo es la "descomposición del patrón" o ajuste del perfil. Las dos técnicas más aplicadas para este propósito son las desarrolladas por Pawley [12] y Le Bail [13]. El objetivo de estas técnicas es ajustar el perfil de difracción experimental completo refinando las variables que lo describen: a) posiciones de los picos (las variables que determinan las posiciones de los picos son los parámetros de celda y el parámetro de desplazamiento del cero); b) la distribución de intensidad del background o fondo del difractograma; c) la anchura de los picos; d) la forma de los picos y e) la intensidad de los picos.

Respecto al apartado a), los parámetros de celda obtenidos en la etapa de indexado se emplean como valores iniciales pero los valores refinados tras el ajuste de perfil constituyen un conjunto de parámetros más exactos.

Es importante destacar que en esta etapa no se emplea ningún modelo estructural (excepto los parámetros de celda) y las intensidades (e) representan un conjunto de variables que son refinadas para obtener un ajuste óptimo del difractograma experimental sin hacer referencia a ningún modelo estructural. El objeto del ajuste de perfil no es determinar la estructura sino la obtención de valores fiables para las variables que describen las características del difractograma.

[12] G.S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, 14, 357.

[13] A. Le Bail, H. Duroy y J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, 1988, 23, 447.



### II.5.1 FUNCIONES PARA AJUSTE DE LA FORMA DE PICOS.

Se han desarrollado diversas funciones matemáticas para el ajuste de la forma de picos en los procesos de ajuste de perfil o refinamiento de Rietveld. En la actualidad son de uso extendido 4 funciones: Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt y Pearson VII, las expresiones correspondientes a cada una de ellas se recogen a continuación.

$$\text{Gaussiana} \quad G = I_0 \exp \left[ - \ln 2 \left( \frac{2\theta - 2\theta_0}{\omega} \right)^2 \right]$$

$$\text{Lorentziana} \quad L = I_0 \left[ 1 + \left( \frac{2\theta - 2\theta_0}{\omega} \right)^2 \right]^{-n} \quad n = 1; 1.5; 2$$

$$\text{Pseudo-Voigt} \quad V = \eta L + (1 - \eta)G \quad (0 \leq \eta \leq 1)$$

$$\text{Pearson VII} \quad P = I_0 \left[ 1 + \left( \frac{2\theta - 2\theta_0}{m a^2} \right)^2 \right]^{-m}$$

Parámetros :

$2\theta_0$  = posición de pico

$I_0$  = intensidad de pico

$\omega$  = FWHM/2

$m$  = parámetro de forma

De las funciones de forma recogidas, Pseudo-Voigt y Pearson VII producen los mejores ajustes entre perfiles calculados y observados puesto que ambos incorporan un parámetro de forma variable. Más concretamente, la función Pseudo-Voigt aplica una proporción variable de Lorentziana y Gaussiana puras mediante el parámetro  $\eta$ . Existen

varias modificaciones de la función tipo Lorentziana con exponentes -2 ó -1.5. La anchura a mitad de altura se describe mediante la fórmula de Cagliotti:

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Los factores más importantes que influyen en la forma de los picos son el tamaño de cristal y las microtensiones de la muestra. En general, un aumento del tamaño de cristal origina colas con forma lorentziana en el perfil de los picos mientras que las microtensiones generan contribuciones gaussianas. Los valores de FWHM se afectan significativamente por estos efectos.

Finalmente, cabe destacar que las posiciones atómicas o parámetros de celda obtenidos como resultado final no se afectan de manera apreciable por el tipo de función seleccionada. Por el contrario, los parámetros térmicos, a menudo se ven influenciados por la elección en la descripción del perfil, no obstante, estas cantidades deben manejarse con extrema precaución ya que no proporcionan una descripción fiable de la agitación térmica de los átomos en la celda.

## II.5.2 CRITERIOS DE AJUSTE.

Al final de un refinamiento es necesario chequear si los resultados son significativos y cumplen determinados criterios estándar. El mejor criterio global para el ajuste es, sin duda, la gráfica de diferencia entre los datos observados y los calculados.

Es habitual calcular indicadores de la "bondad de ajuste" conocidos como índices R, los más habituales se recogen a continuación.

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i}$$

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{\text{exp}} = 100 \left[ \frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

$$X_v^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2 = S^2$$

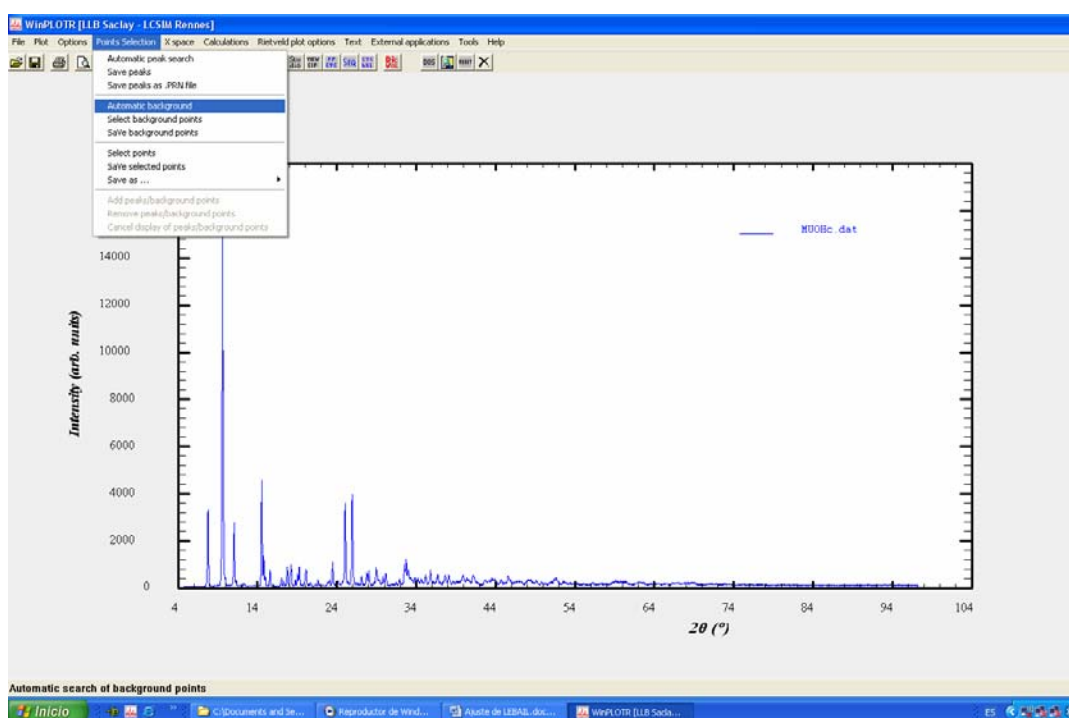
Entre los diferentes índices R utilizados para chequear la calidad del ajuste,  $R_{wp}$  es el indicador más significativo estadísticamente acerca del ajuste global, debido a que el numerador es el residuo que se minimiza en el procedimiento de mínimos cuadrados. Es necesario tener en cuenta que la influencia del background sobre los valores R es significativa, la contribución de un background alto aparece en el denominador de las expresiones de los índices R disminuyendo su valor.

### II.5.3 AJUSTE DE LE BAIL MEDIANTE EL PROGRAMA FULLPROF.

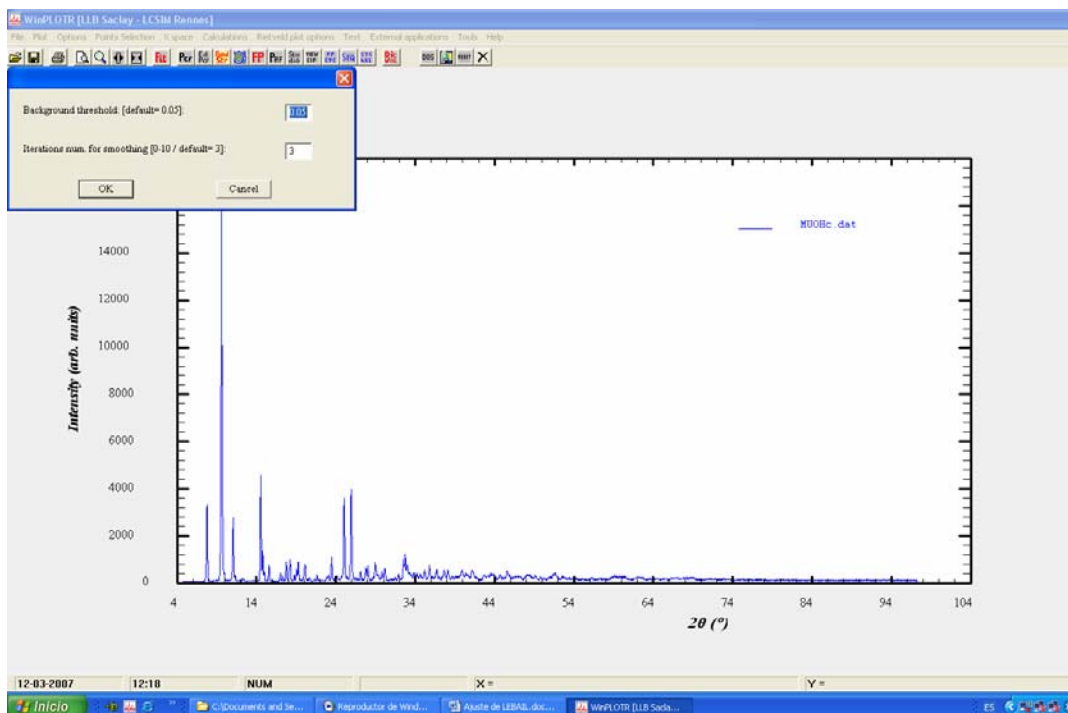
En la estructura estudiada en este proyecto el ajuste de Le Bail se realizó mediante el programa FULLPROF [14] de acuerdo con el siguiente procedimiento: Creamos una carpeta que llamamos Le Bail, donde copiamos el archivo MuOHc.dat, para abrirlo con WinPLOTR desde esa carpeta, y así todo lo que generemos a partir de ahora se guarde en esa dirección.

Abrimos WinPLOTR y abrimos el MuOHc.dat que acabamos de copiar.

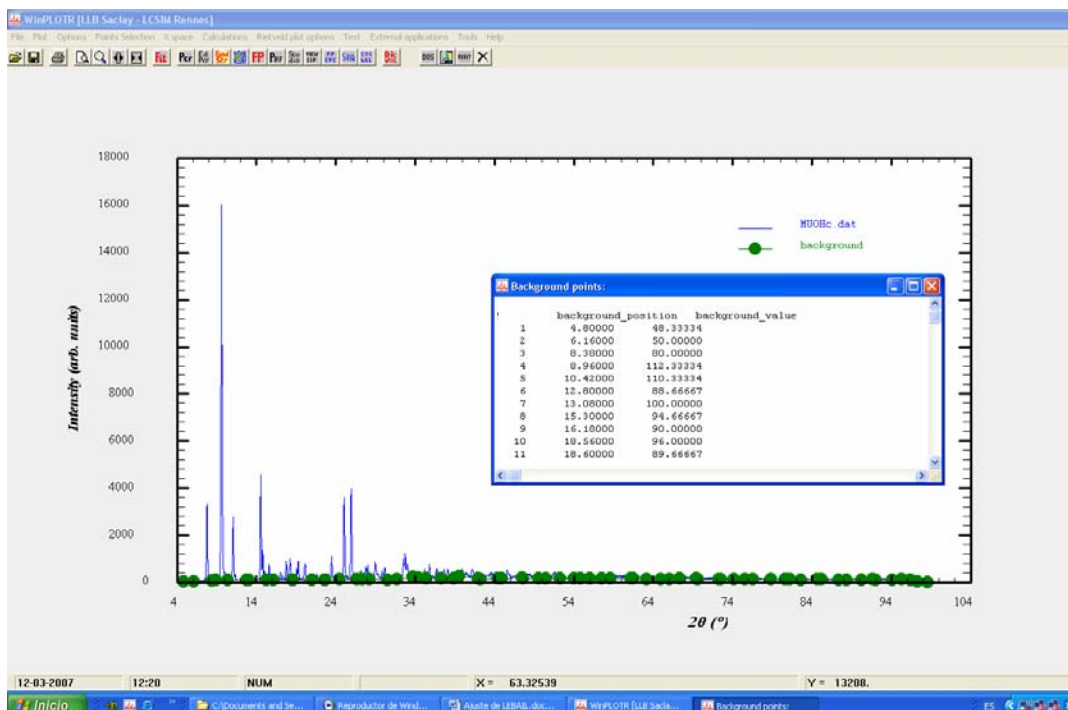
Lo primero que tenemos que hacer es crear un archivo con los datos del background, para ello en WinPLOTR, vamos a “Points Selection” y ahí seleccionamos “Automatic Background”



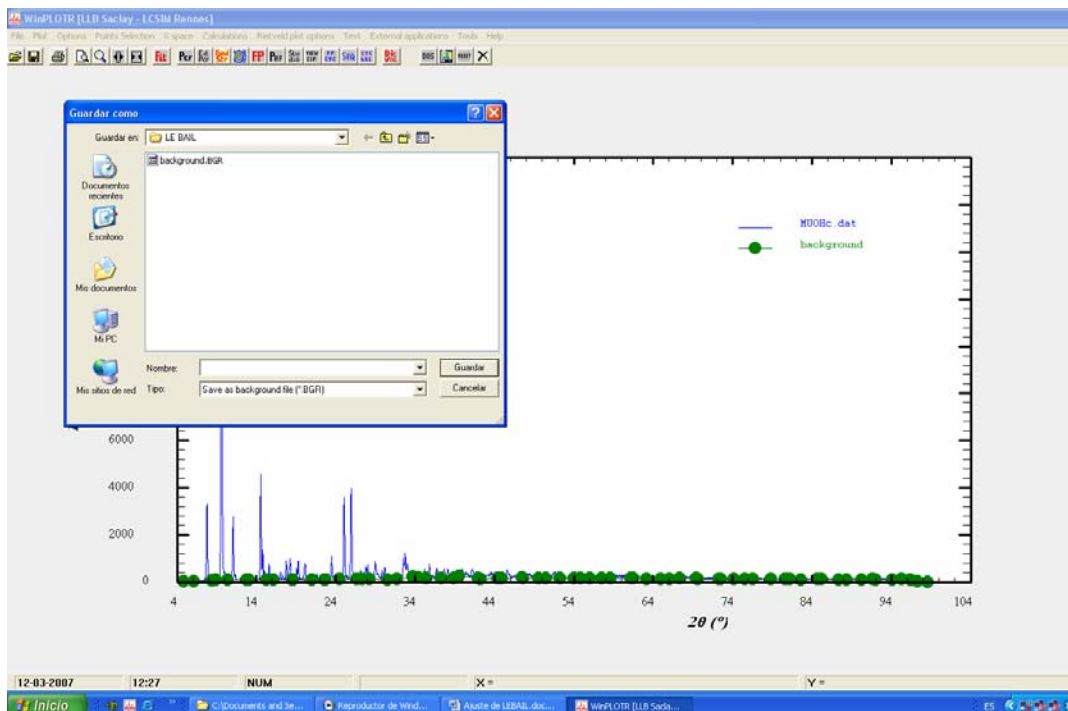
Nos aparece una pantalla, donde dejamos los valores por defecto y le damos a OK.



De esta forma obtenemos el siguiente resultado:

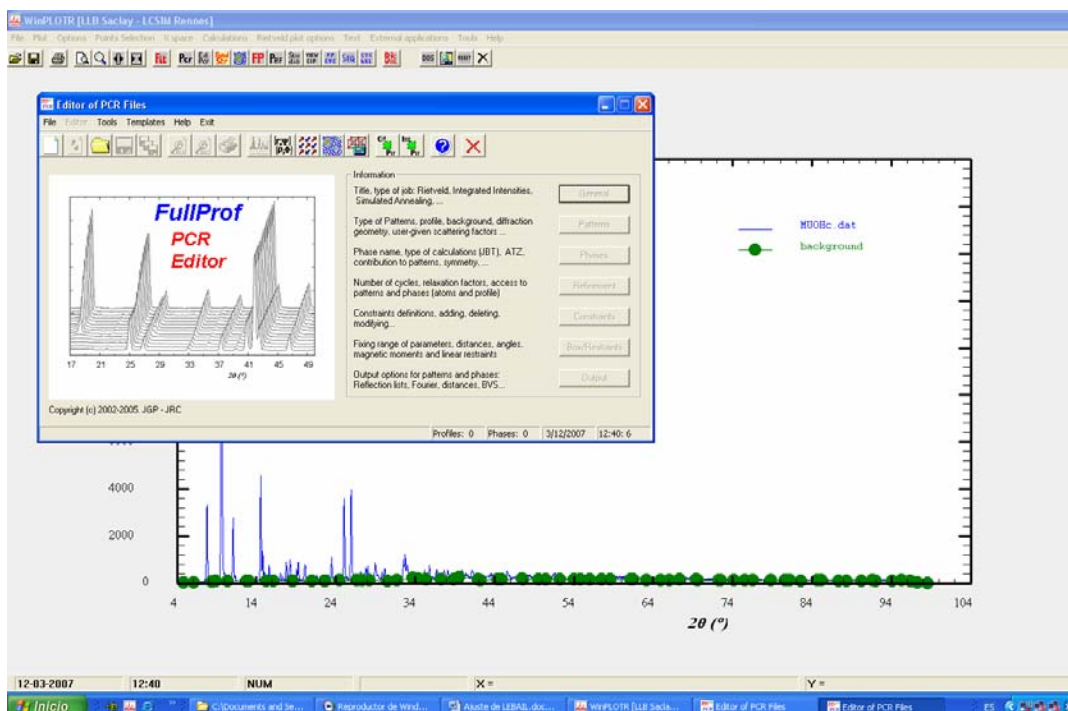


Ahora, salvamos el “background” que acabamos de crear, en “Points Selection” seleccionamos “Save Background points”. Nos preguntará si queremos salvar los puntos, le diremos que sí y a continuación nos abrirá nuestra carpeta Le Bail para que guardemos el background ahí. Le damos un nombre y guardamos, de esta forma nos crea un archivo .bgr con los datos del background.



### II.5.3.1 Creación del archivo pcr mediante WinPLOTR

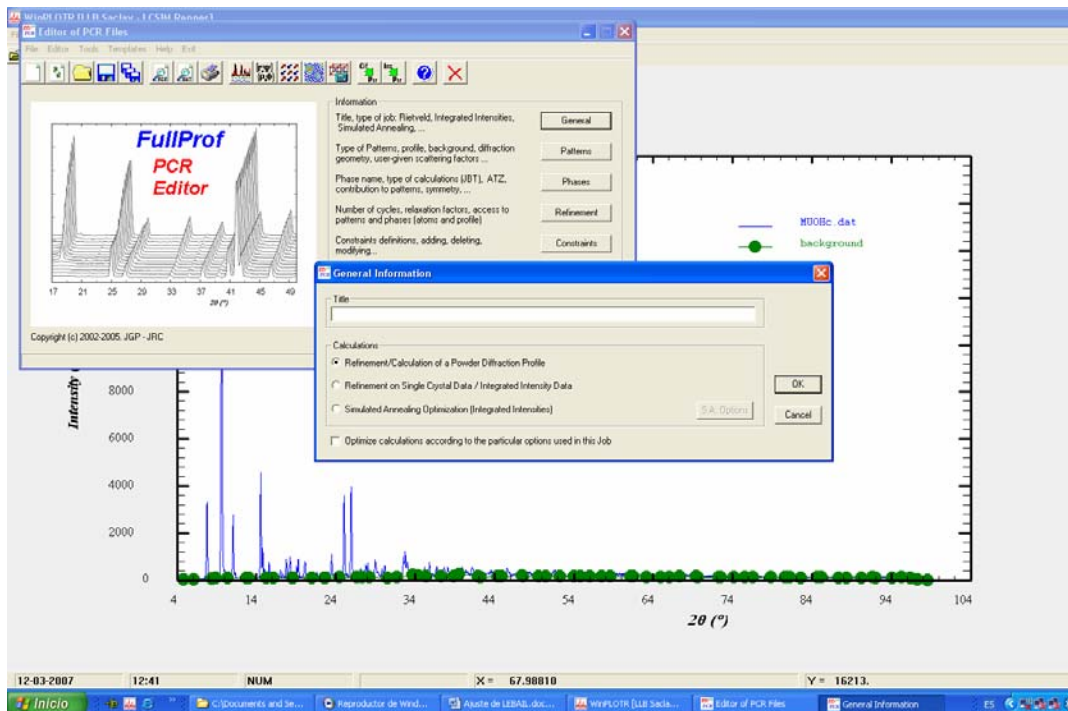
Full-Prof utiliza archivos de extensión (\*.pcr). Necesitamos editar un archivo así, para ello le damos al botón de editor de (\*.pcr), que también se encuentra en la pantalla principal de WinPLOTR, hay que pinchar en “Ed Pcr”.



Primero vamos a “File”, seleccionamos “New” para crear el archivo .pcr que contiene todas las instrucciones y datos que necesita FULLPROF para funcionar. En el archivo .pcr debemos rellenar los siguientes bloques de datos.

a) Datos genéricos.

Picamos sobre la pestaña “General”

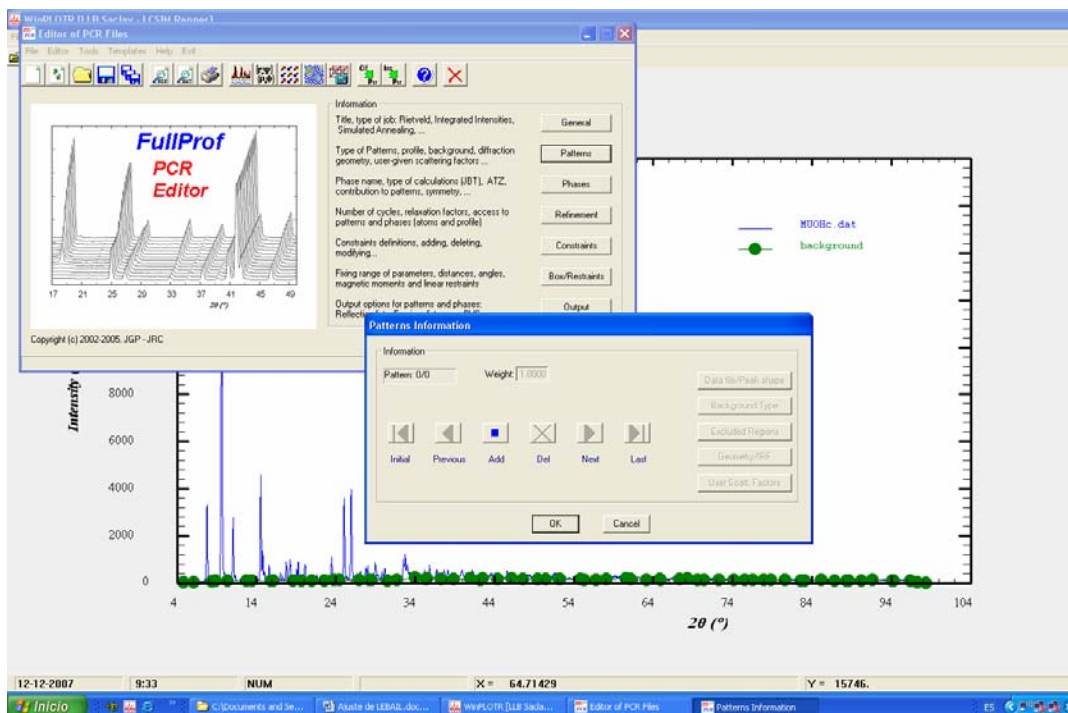


Le damos un título y señalamos la opción “Refinement/Calculation of a Powder Diffraction Profile” que es la que nos sale por defecto seleccionada.

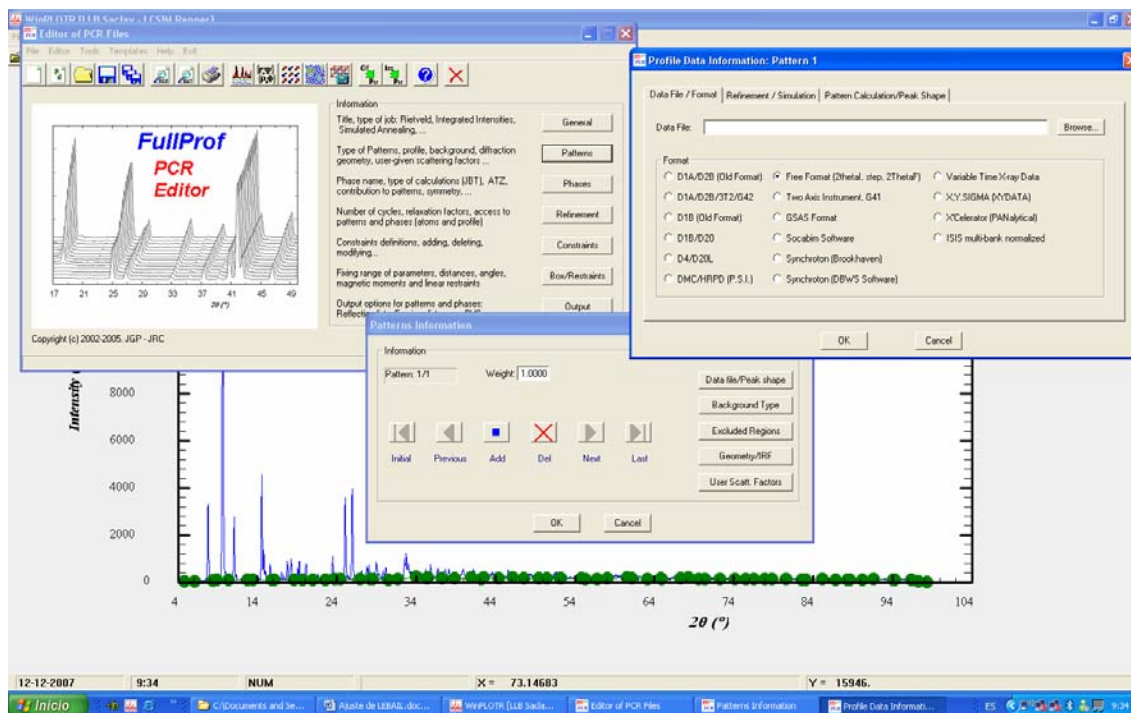


b) Datos del patrón de difracción de rayos X.

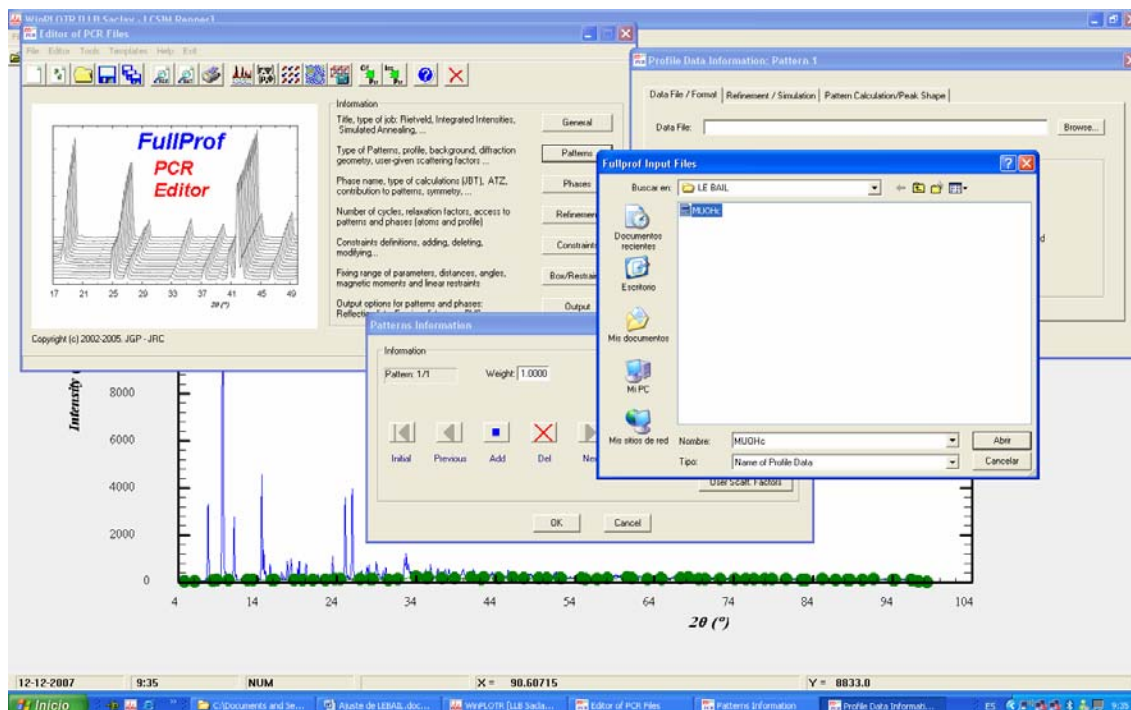
Vamos a la siguiente pestaña de la pantalla principal del editor de pcr, “Patterns”



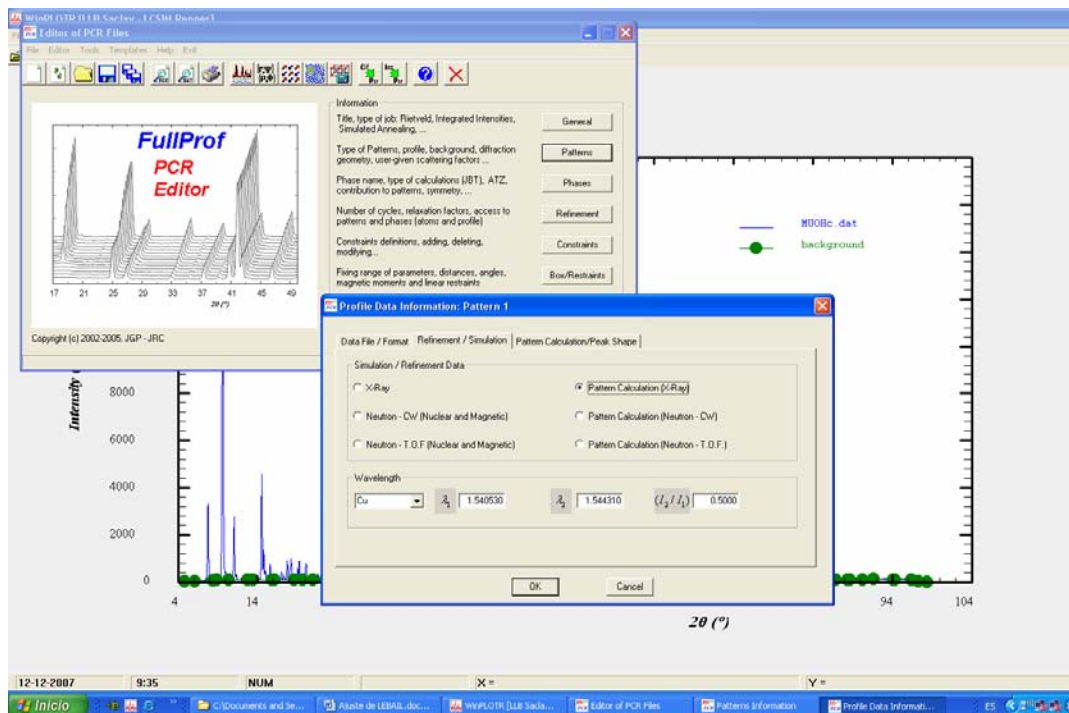
Señalamos “Add” y le damos a continuación a la pestaña de la izquierda que se llama “Data file/Peak shape” abriéndose una nueva ventana.



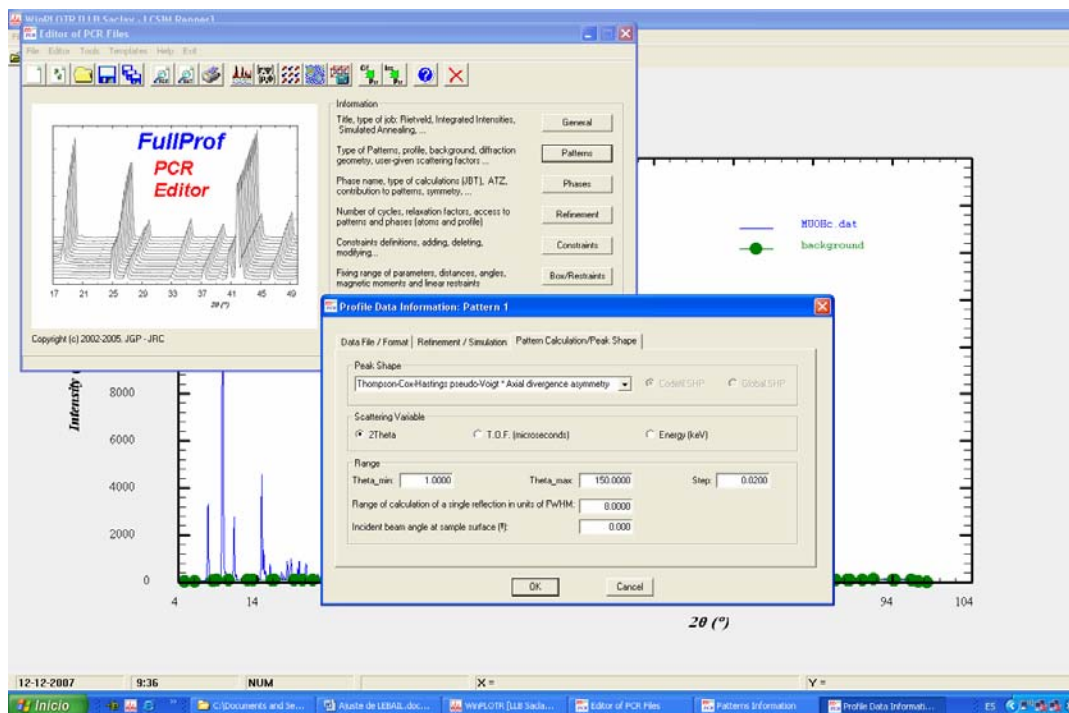
En esa nueva ventana pinchamos en “Browse” y adjuntamos el archivo MuOHc.dat que hemos copiado en nuestra carpeta Le Bail.



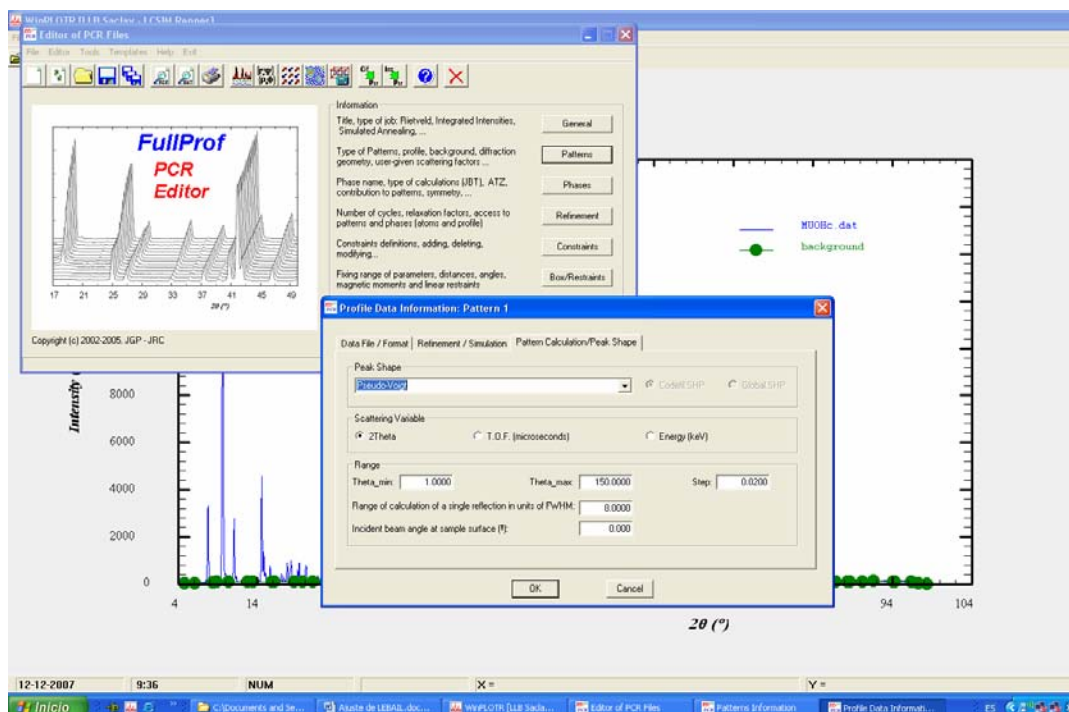
Una vez adjuntado, en esa misma ventana señalamos la opción de “Free format (2theta, step, 2ThetaF)” que nos viene ya por defecto señalada. Ahora nos vamos a la pestaña de “Refinement/Simulation” y seleccionamos la opción de “Pattern Calculation (X-Ray)”



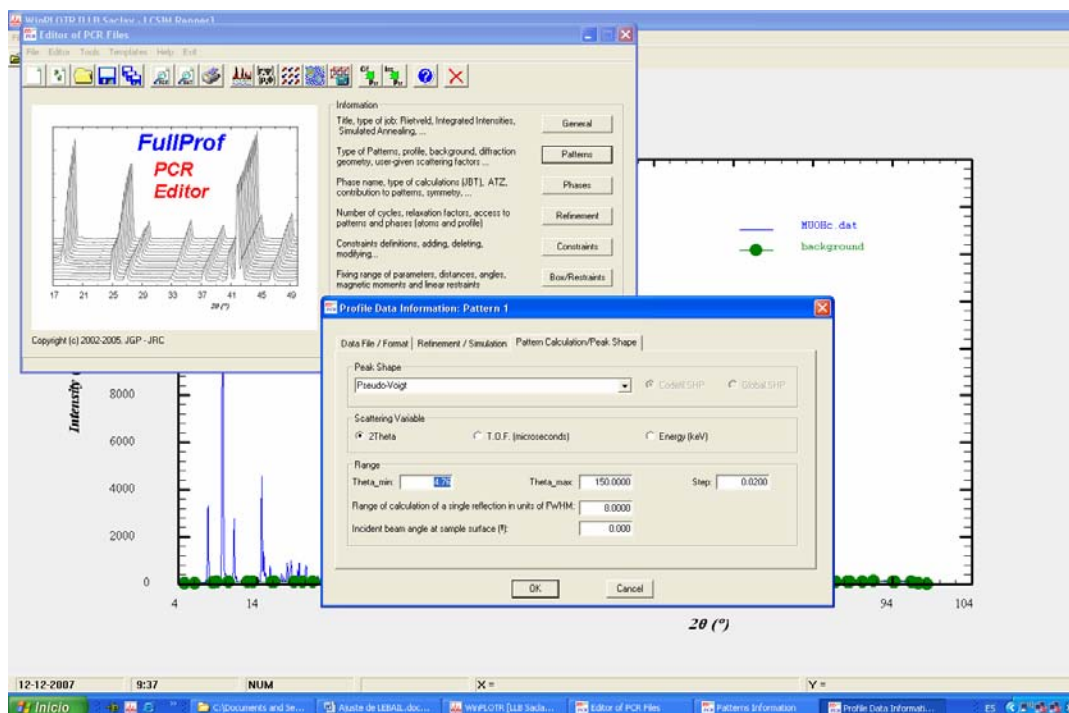
Vamos a la siguiente pestaña “Pattern Calculation/Peak Shape”



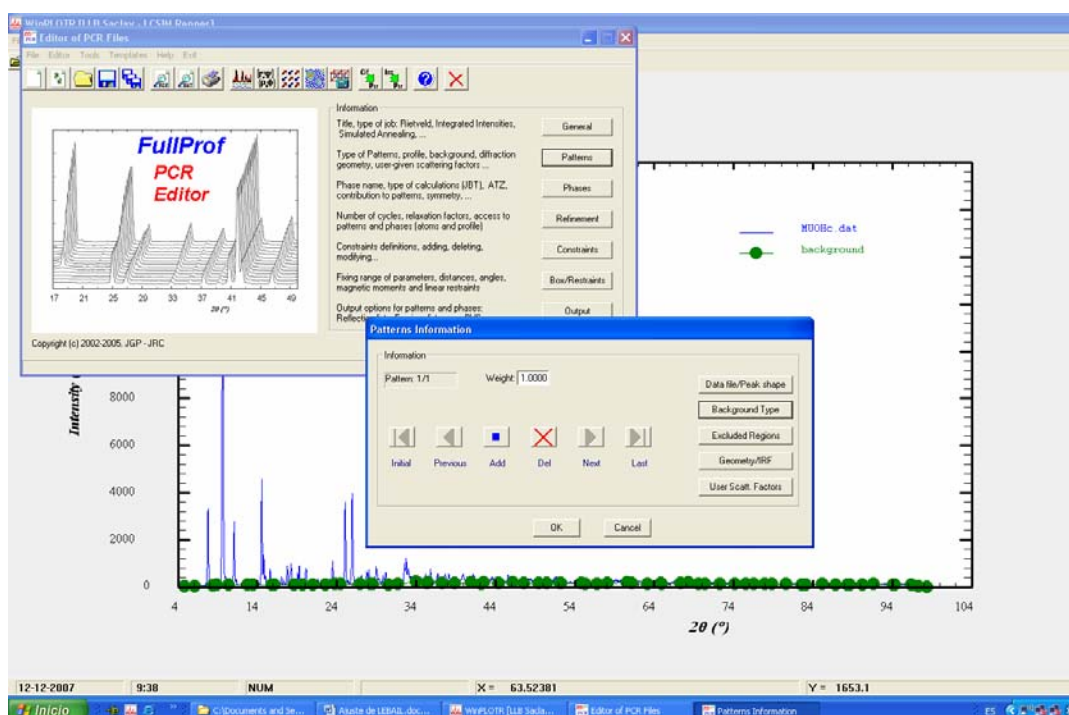
Aquí tenemos que seleccionar primero en “Peak Shape” la forma Pseudo Voigt.



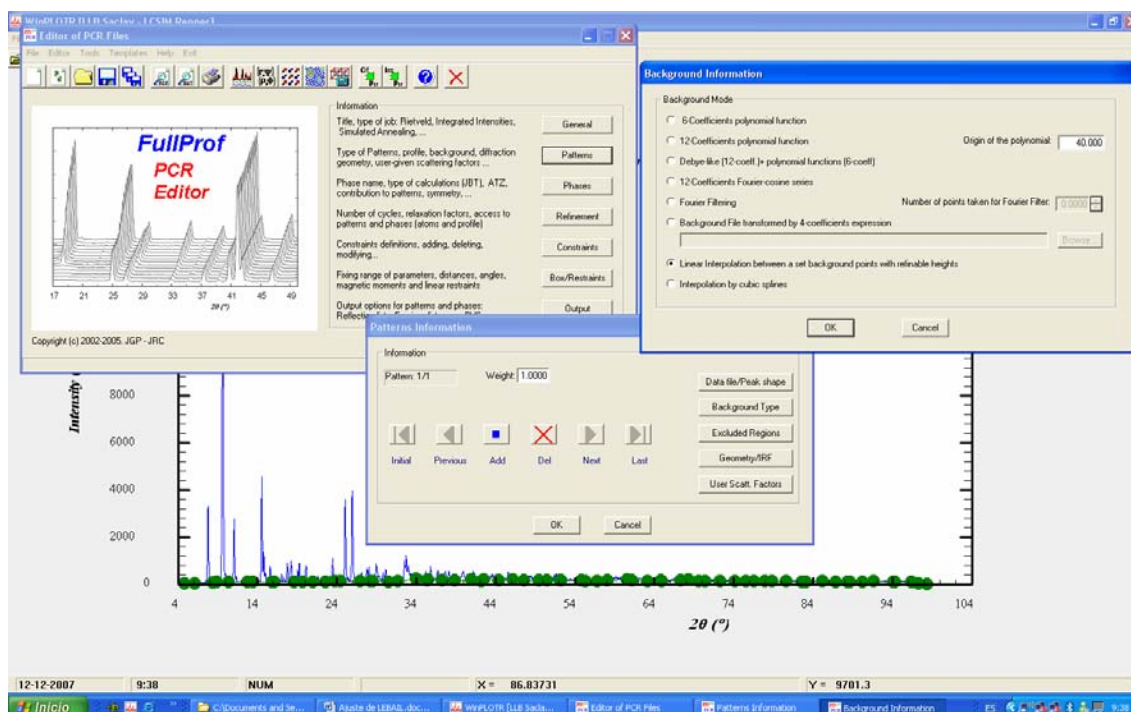
Ahora en “Range”, cambiamos el “Theta\_min” a 4.76, “Theta\_max” a 100 (aunque el programa lleva en las etiquetas Theta realmente se refiere al valor 2Theta), “step” a 0.02 y el “Range of calculation of single reflection in units of FWHM” a 15.



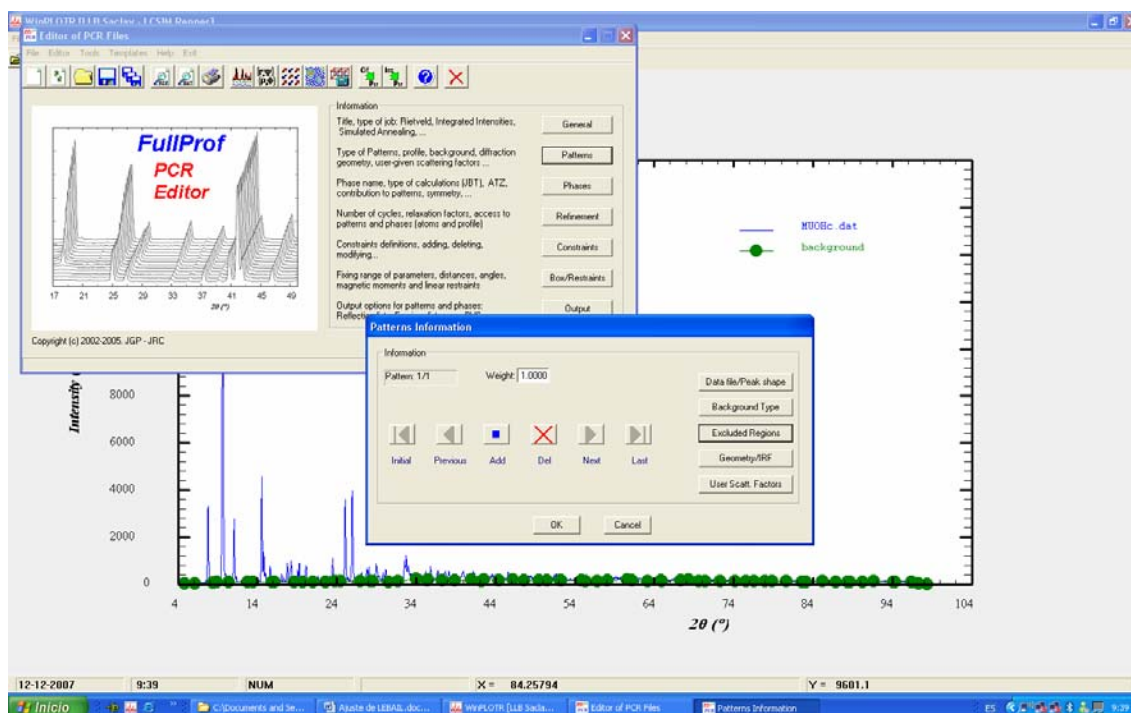
Aceptamos y nos vamos a “Background Type”, otra pestaña de “Patterns”.



Nos aparece esta ventana, donde señalamos la opción de “Linear Interpolation between a set background points with refinable heights“



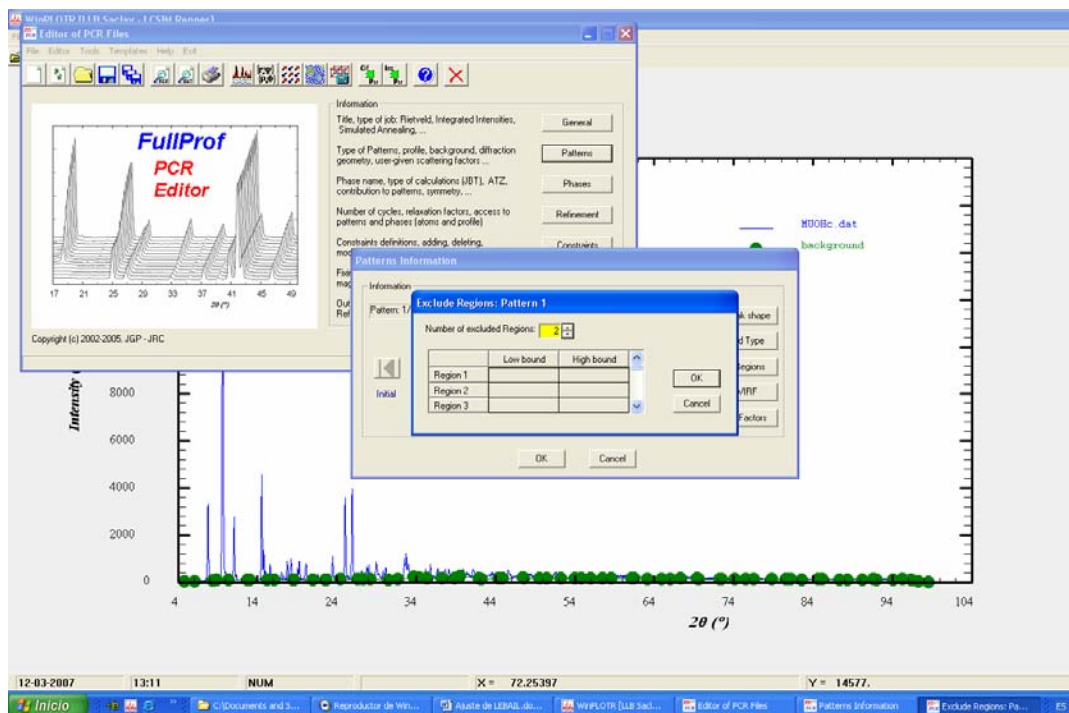
Aceptamos como siempre y ahora seleccionamos “Excluded Regions”, pestaña de “Patterns”.



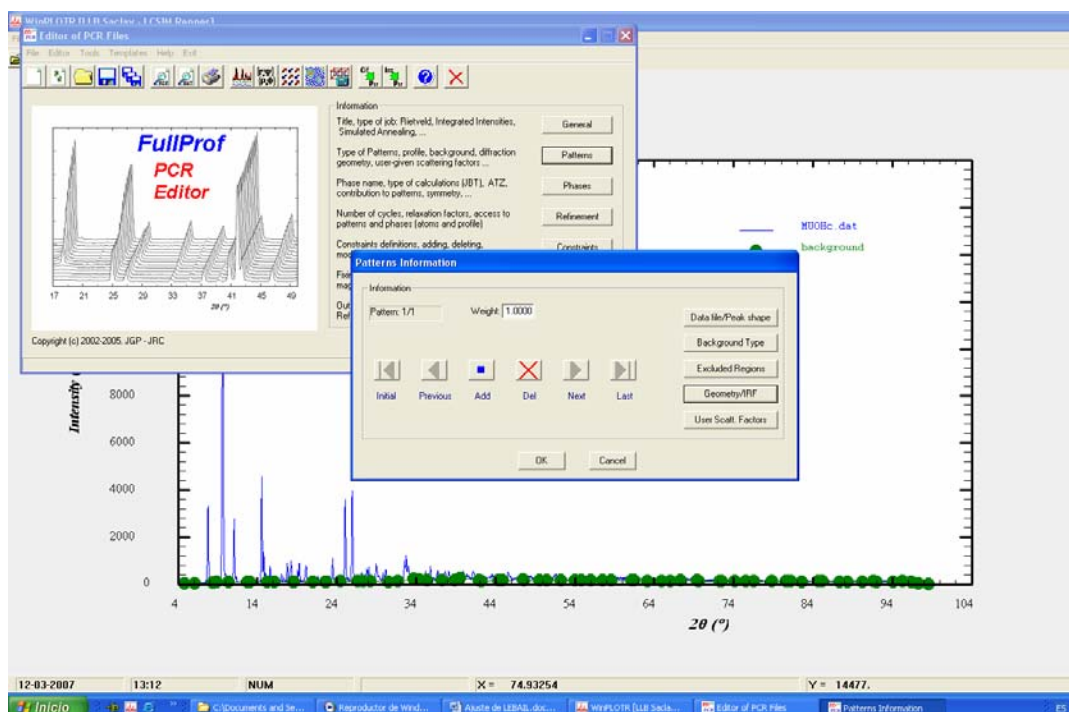
Aparece la siguiente ventana, en nuestro caso en “Number of Excluded Regions” le decimos que 2 e introducimos los siguientes rangos. A continuación le damos a OK.

**REG1.** 0-4.76

**REG2.** 99.76-180

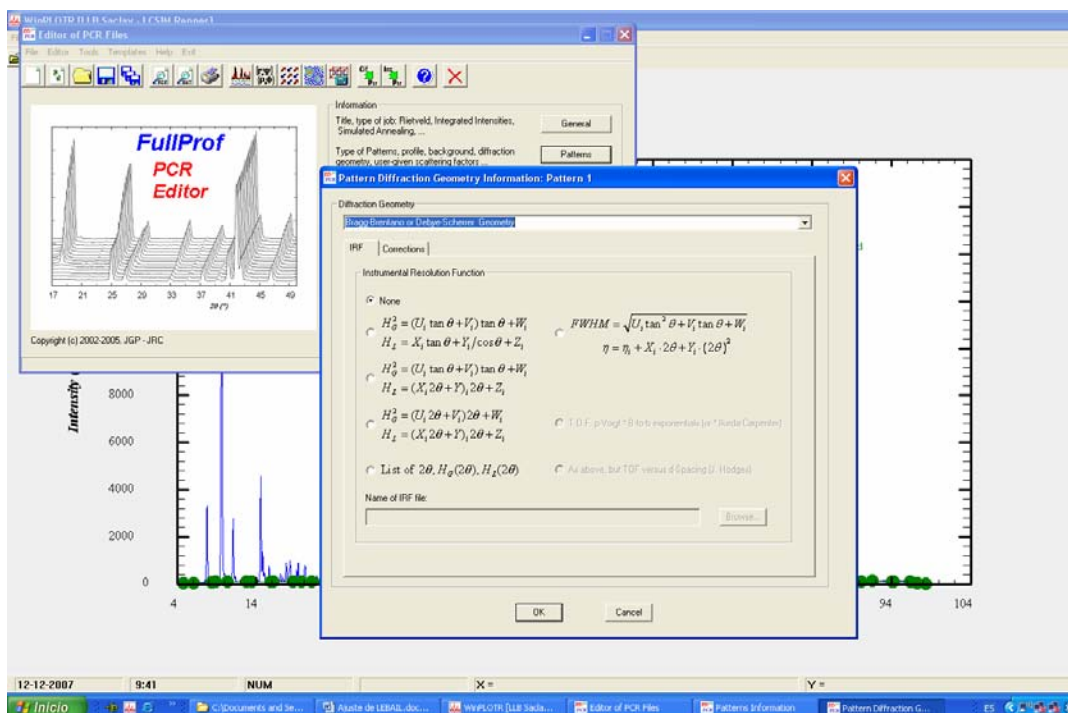


Vamos a “Geometry Diffraction”, otra pestaña del bloque “Patterns”.

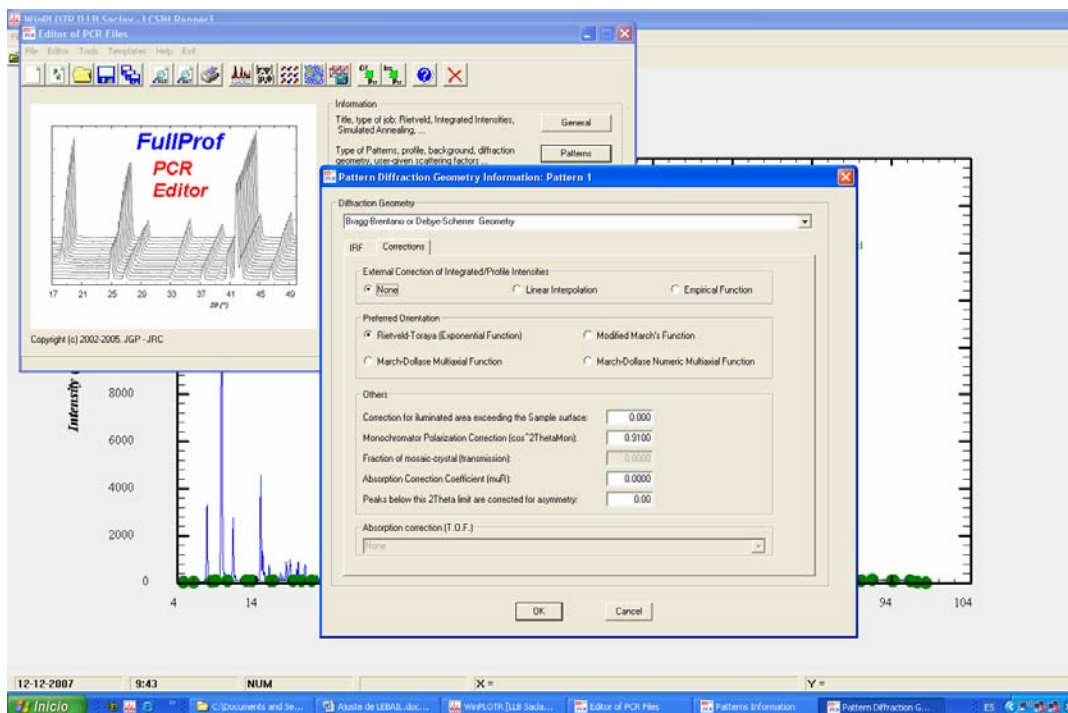


Nos aparece la siguiente ventana, en la pestaña de IRF dejamos señalada la opción que viene por defecto de “None”.





Vamos a la pestaña de “Corrections”.



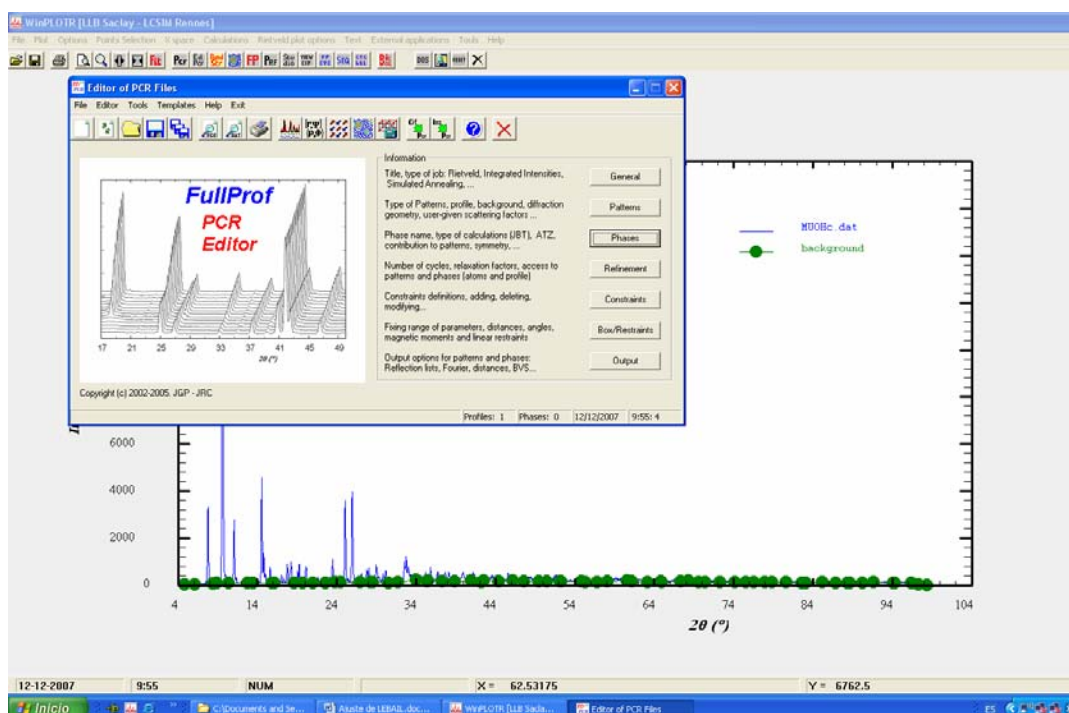
Aquí modificamos los siguientes parámetros.

1. External Correction of integrated/Profile Intensities. Le señalamos la opción “None”.
2. Preferred Orientation. Le señalamos la opción “Rietveld-Toraya”
3. Others. Para Monochromator Polarization Correction le damos el valor de 0.7998. En “Peak Below this 2theta limit are corrected for asymmetry” le damos el valor de 30.

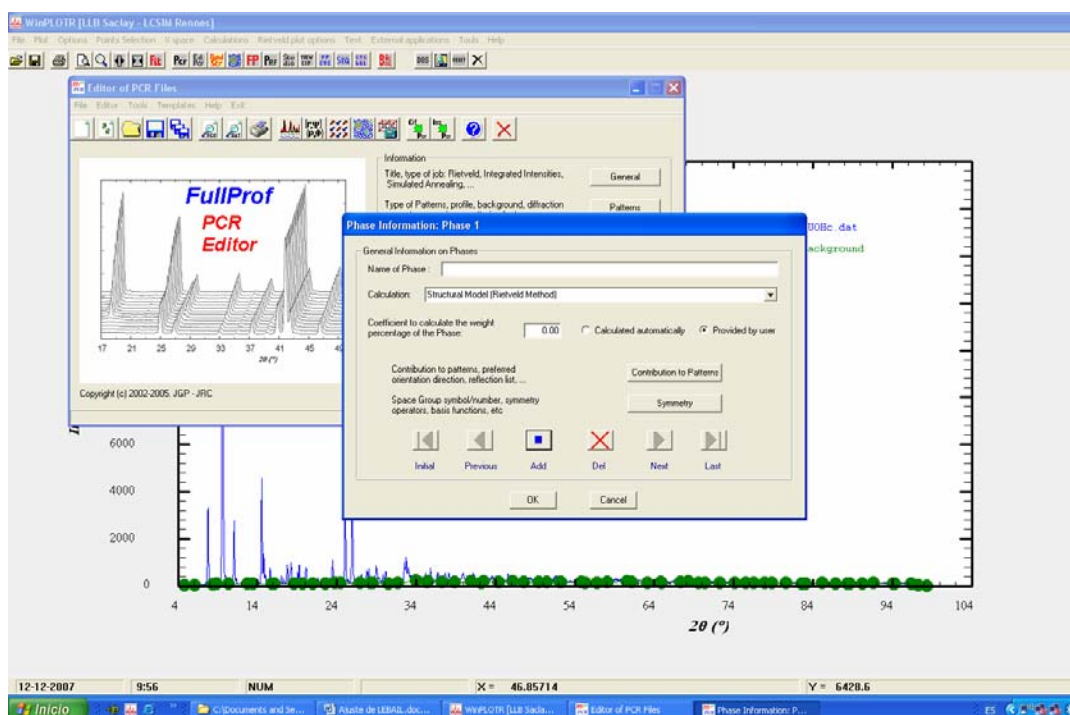
Picamos dos veces OK y de esta manera volvemos a la página principal del editor.

c) Datos acerca de las fases cristalinas

Nos vamos a “Phases”, pestaña de la página principal del editor.



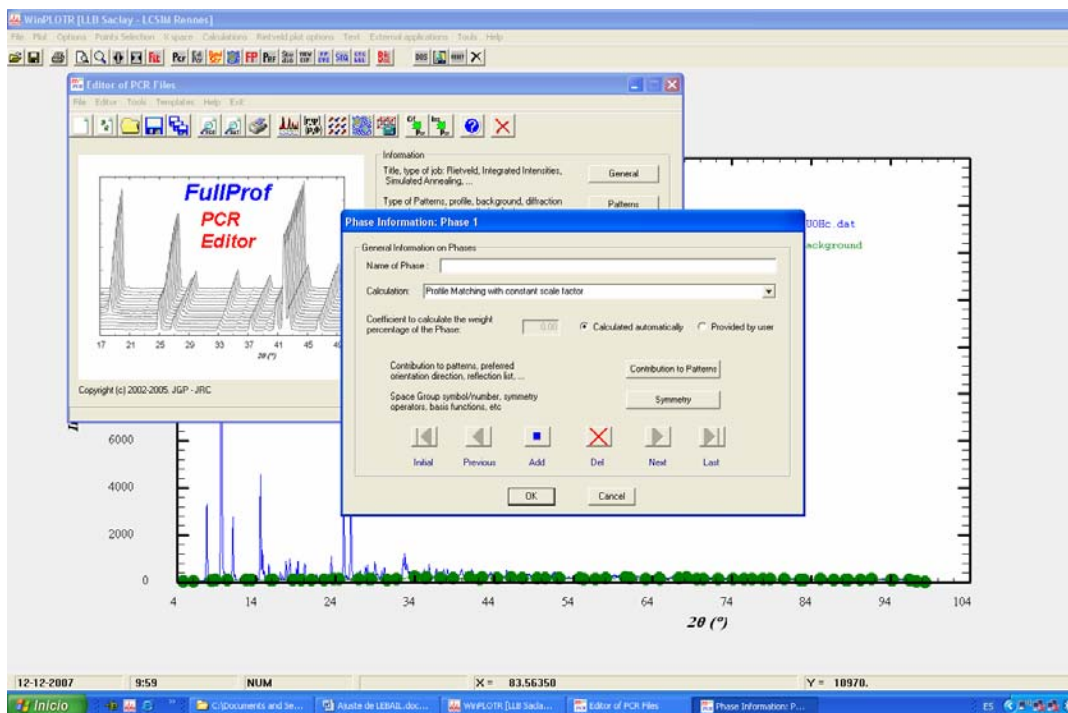
Nos aparece una nueva ventana donde seleccionamos “ADD”.



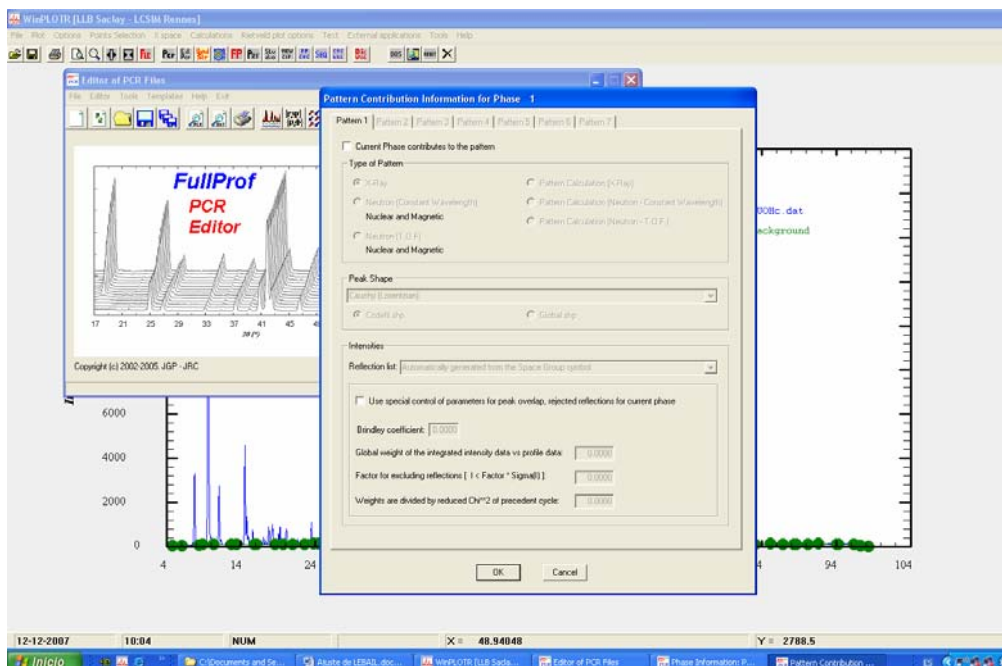
En “Name” introducimos un nombre, por ejemplo Phpy-Pd- $\mu$ OH

Para “Calculation” señalamos la opción de “Profile Matching with constant scale factor”.

En “Coeficient” marcamos la opción “Calculated Automatically”.

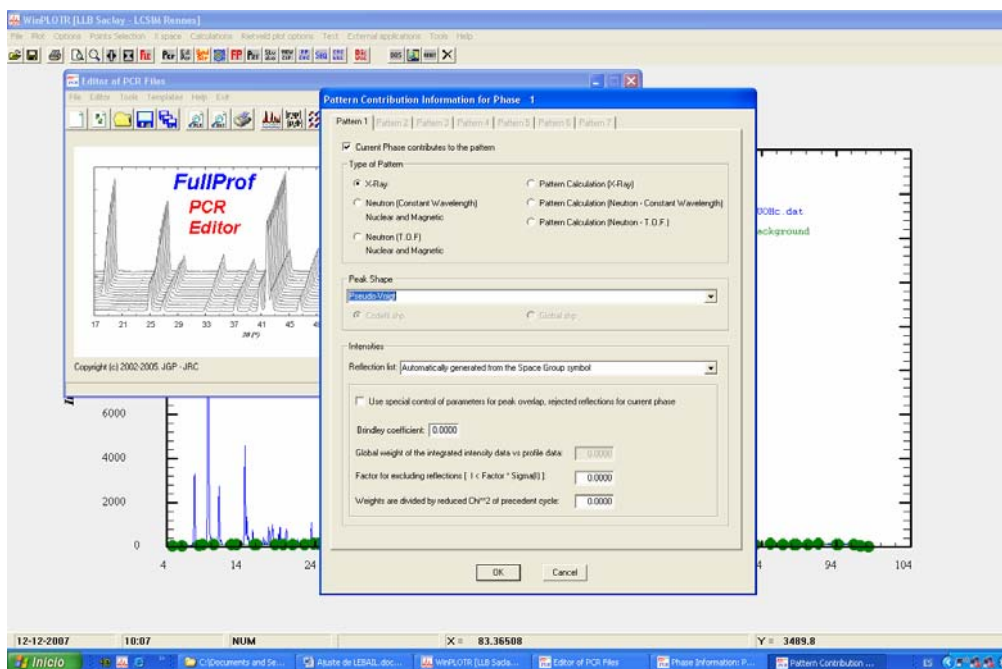


Una vez hecho lo anterior dentro de esa ventana señalamos la pestaña de “Contribution Patterns”



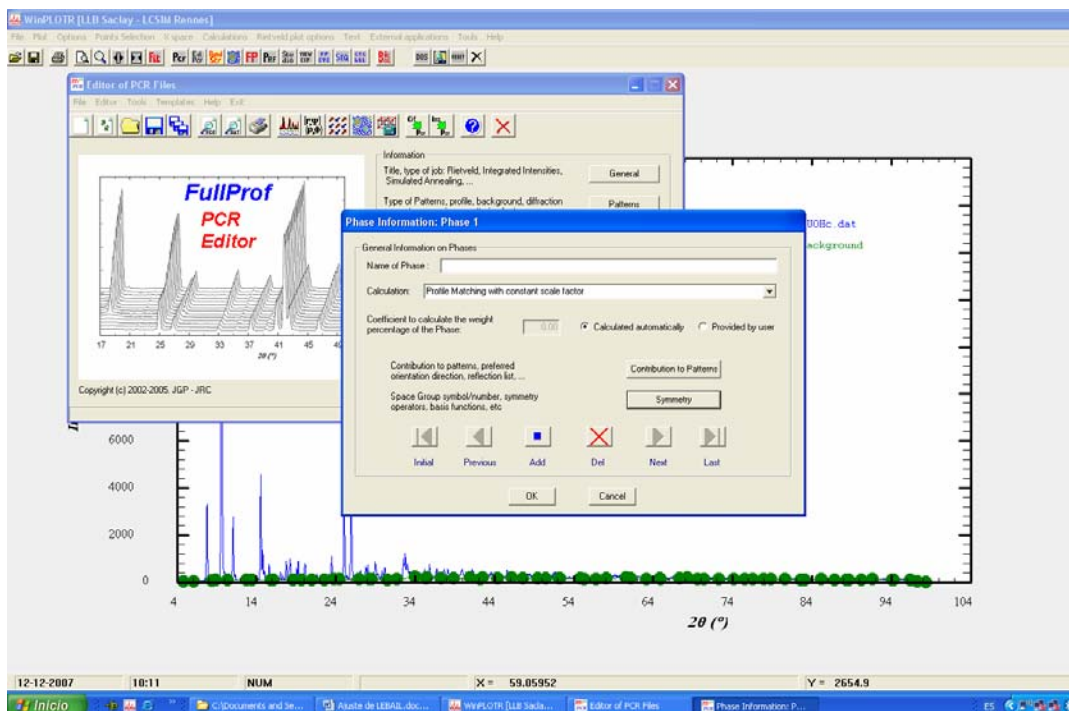
Aquí tenemos que poner lo siguiente:

1. Marcamos la casilla de “Current Phase contributes to the pattern”
2. En “Type pattern” la opción de “X-Ray”
3. En “Peak Shape” la opción “Pseudo-Voigt”

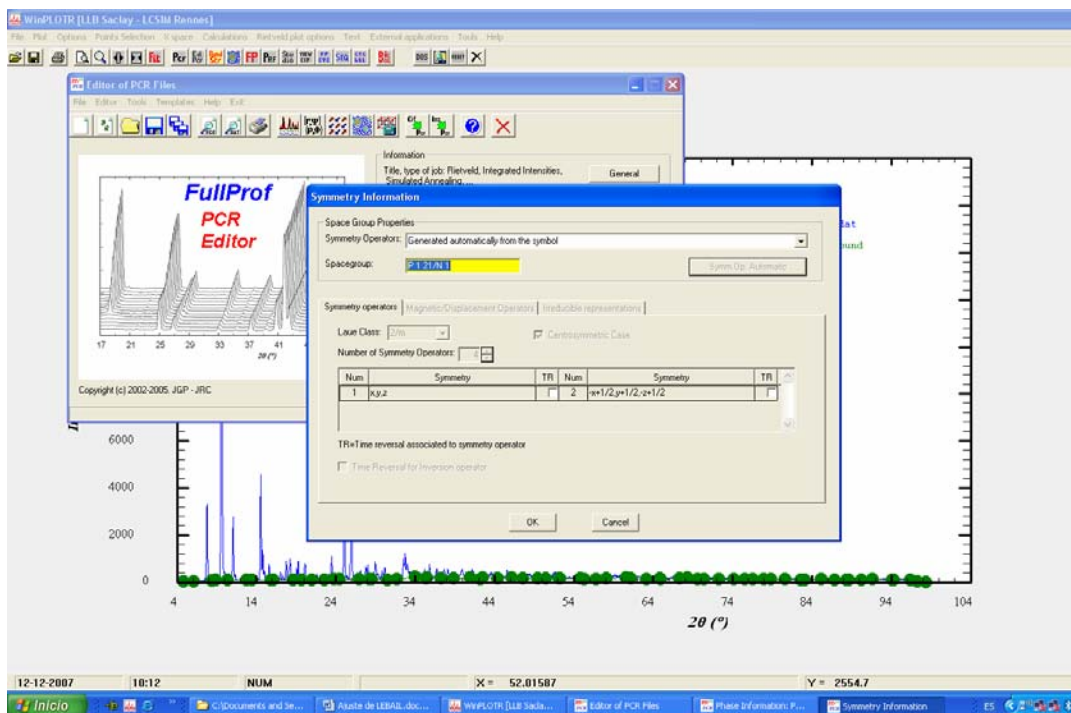


Le damos a OK.

Vamos a la pestaña “Simetry”, dentro de la ventana “Phases”.

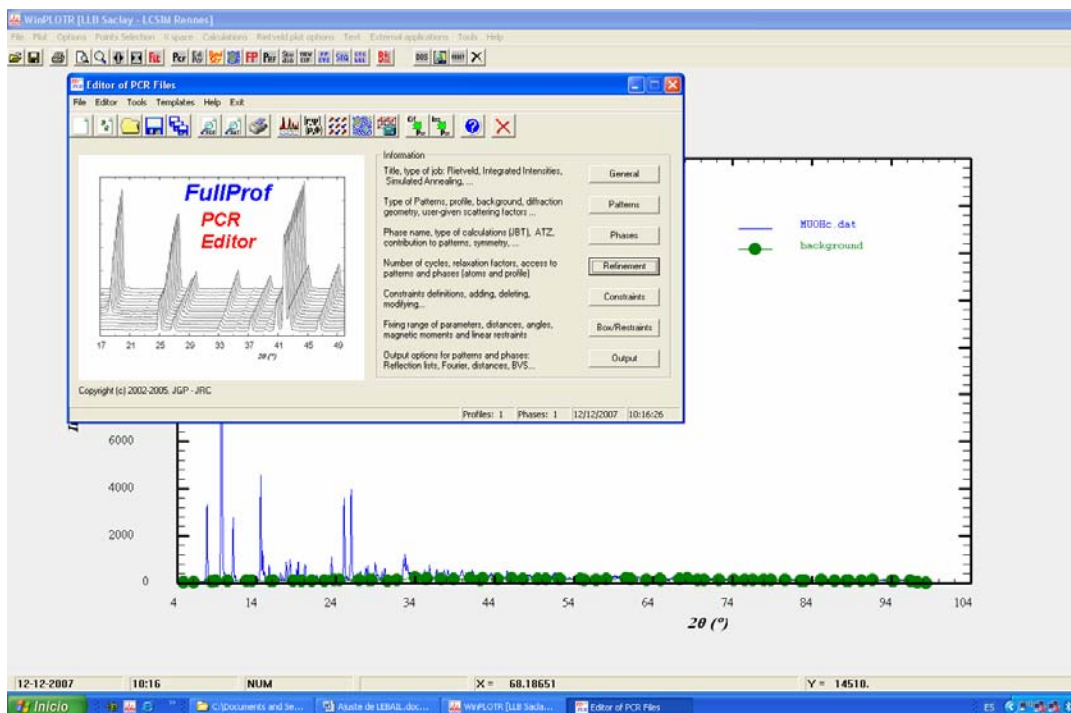


En la ventana que aparece cuando abrimos “Simetry”, en la opción de “Space group” le introducimos de esta manera el grupo espacial obtenido por Chekcell. (P 1 21/N 1) y le damos a la pestaña de “Symm.Op.Automatic”. Picamos dos veces "OK" y accedemos así a la ventana principal del editor.

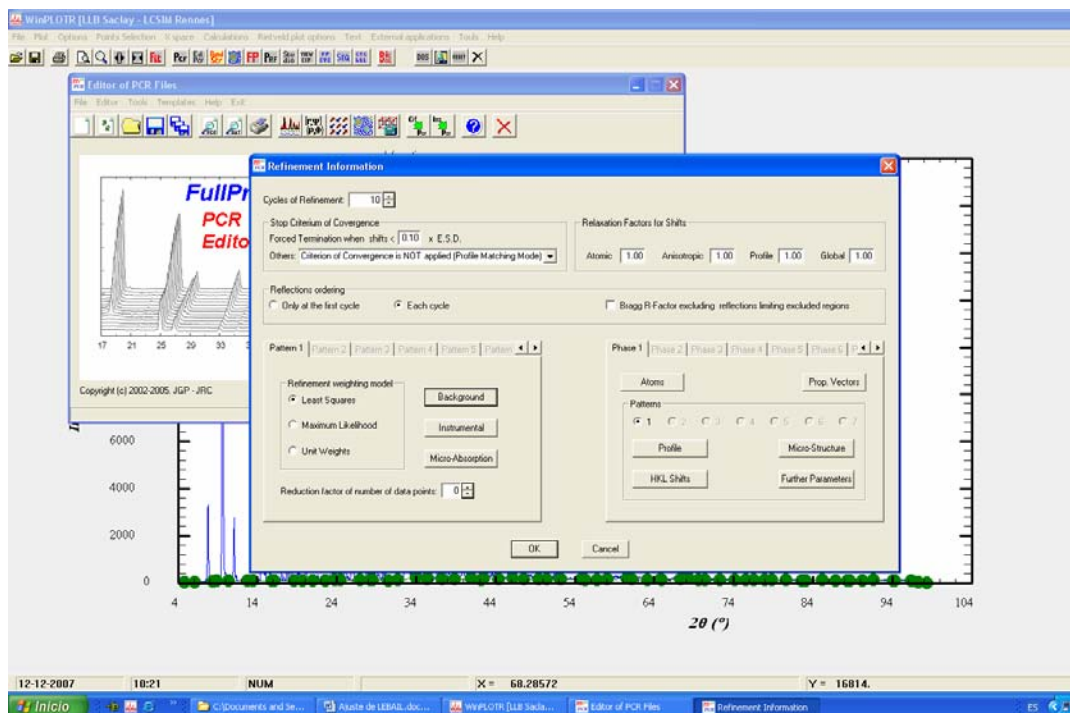


d) Datos sobre el refinamiento

Vamos a ahora a “Refinement” en la ventana principal del editor.



La ventana que nos debe aparecer es:



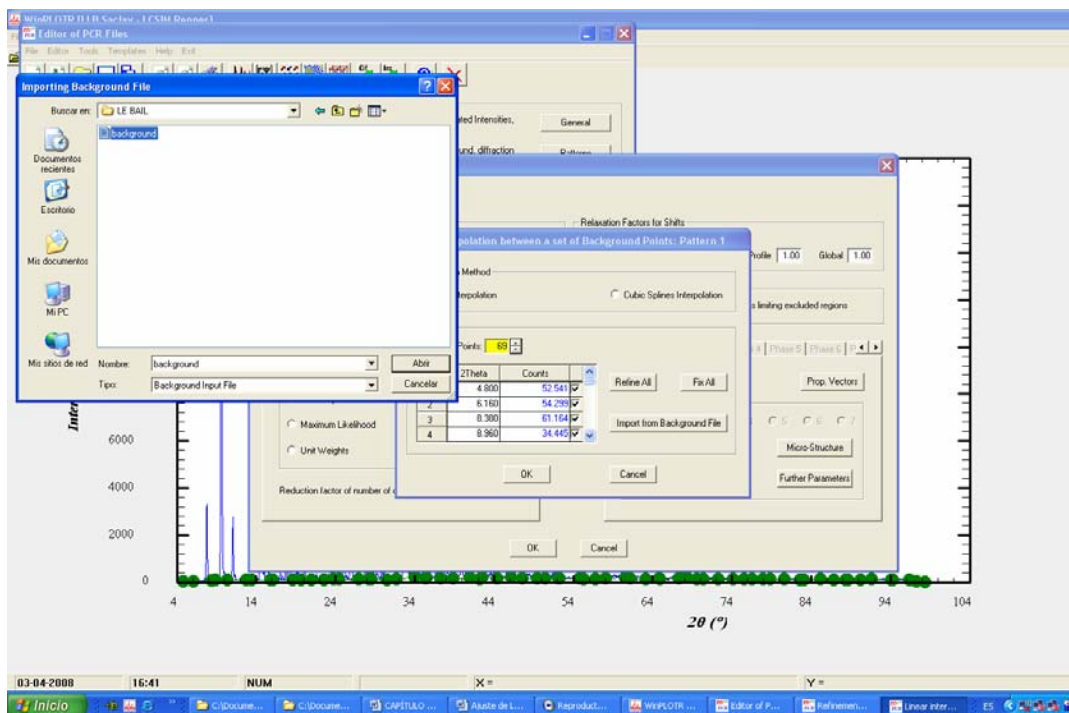
En “Cycles of Refinement” ponemos 10.

En “Others” buscamos la opción de “Criterion of convergence is not applied”

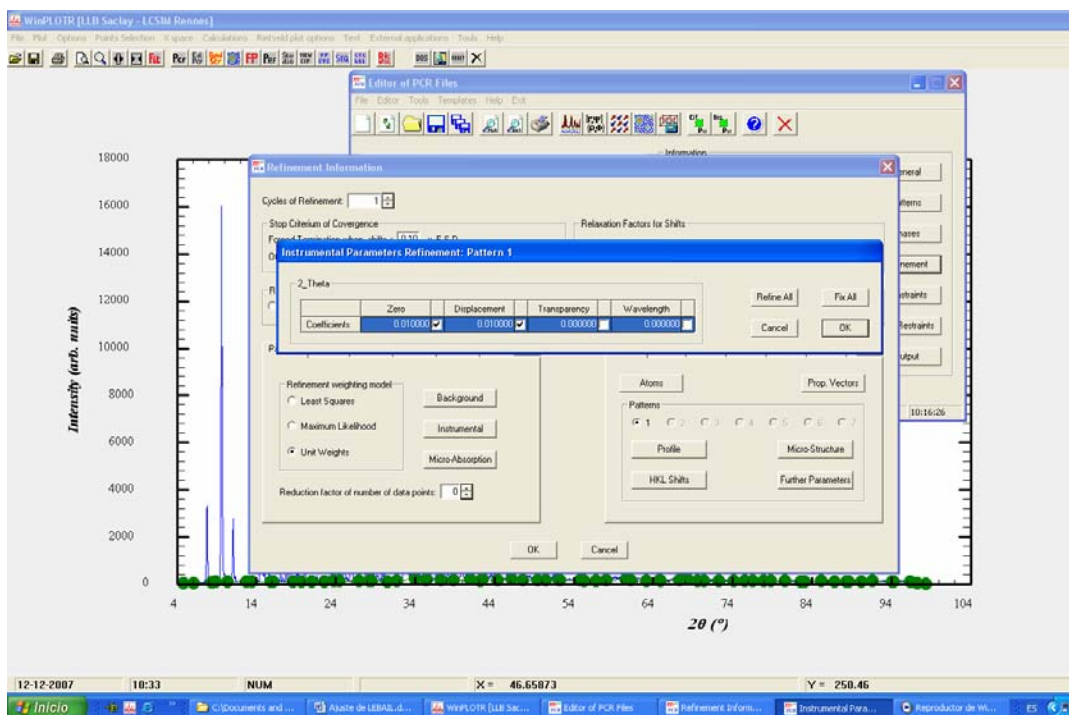
En “Reflections ordering” seleccionamos la opción “Each cycle”

Ahora en las pestañas que hay dentro de esa misma ventana seleccionamos, “background”, ahí le seleccionamos “import file” y buscamos el archivo de background que hemos generado antes.

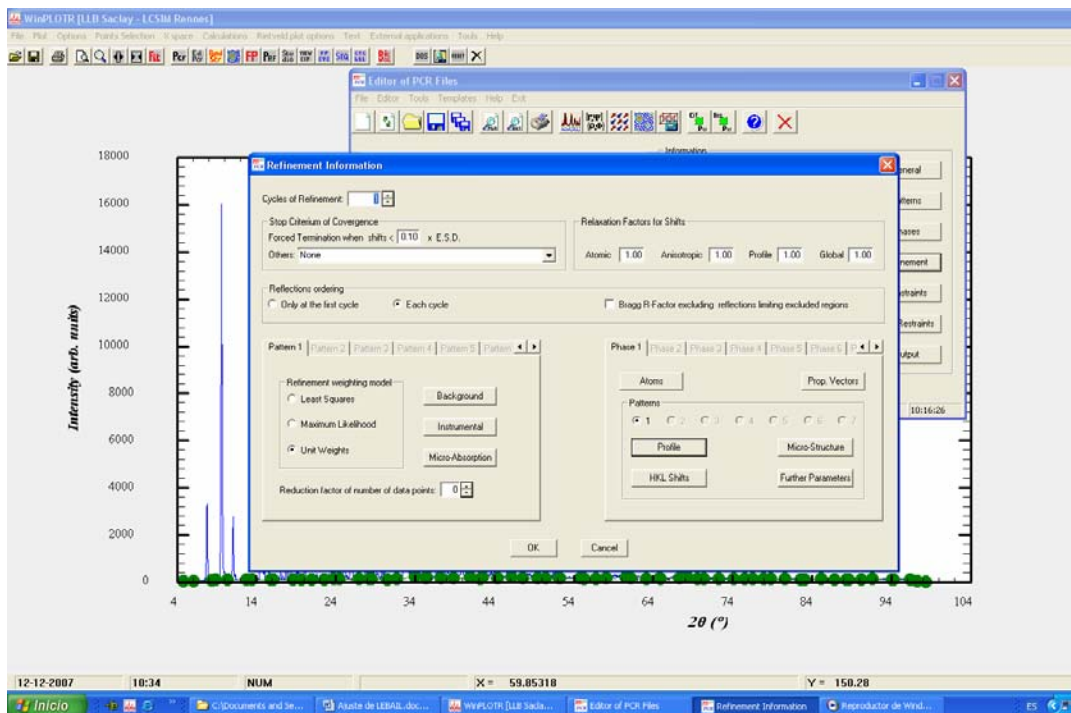




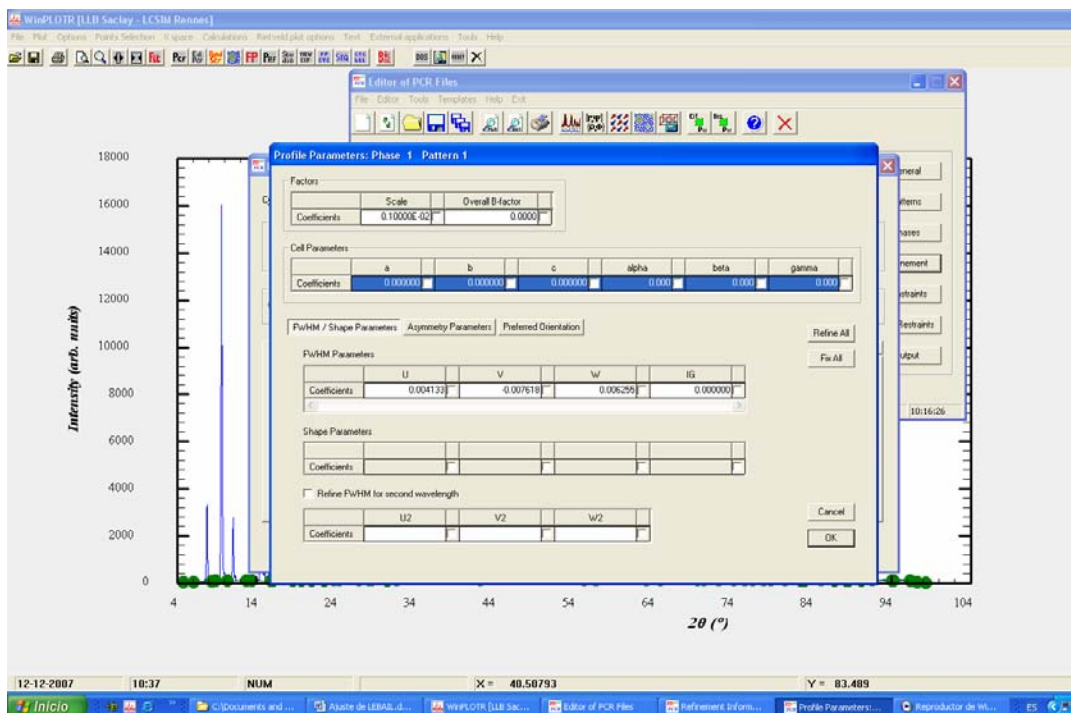
Una vez hecho esto picamos "OK", vamos a la pestaña "Instrumental" y aquí modificamos "Zero" con valor 0.01 y "Displacement" con valor 0.01.



Ahora vamos a la pestaña de "Profile", dentro de esta misma ventana.

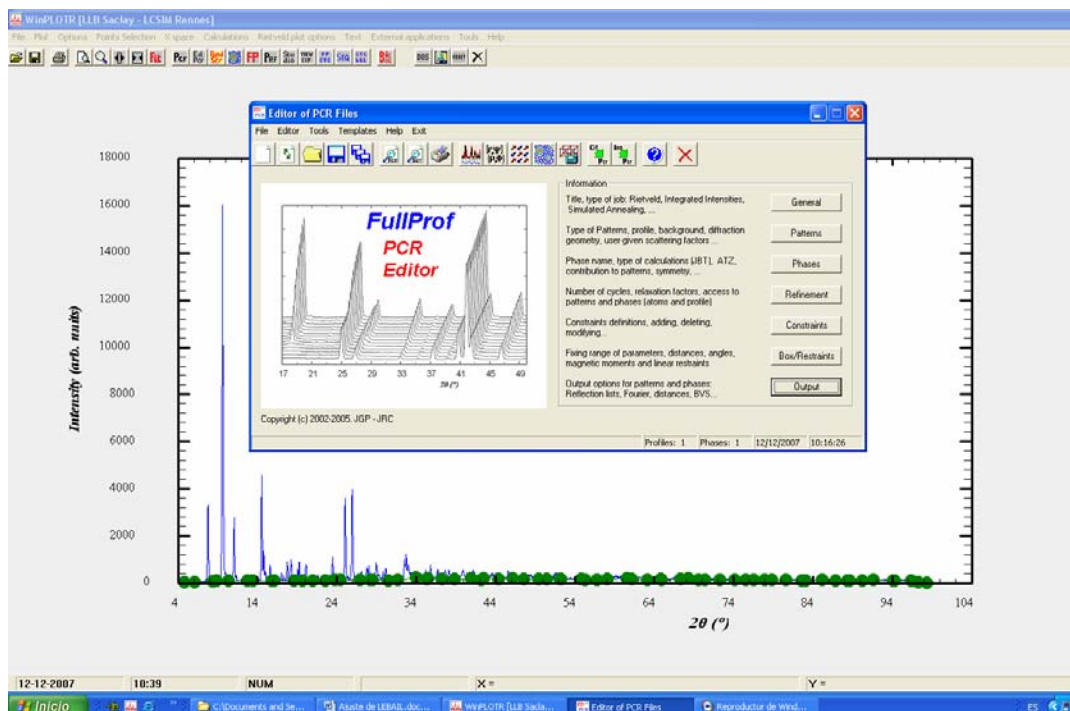


Una vez en la ventana que se nos abre en “Profile” introducimos los valores de los parámetros a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que obtuvimos cuando indexamos. Y le damos a OK.

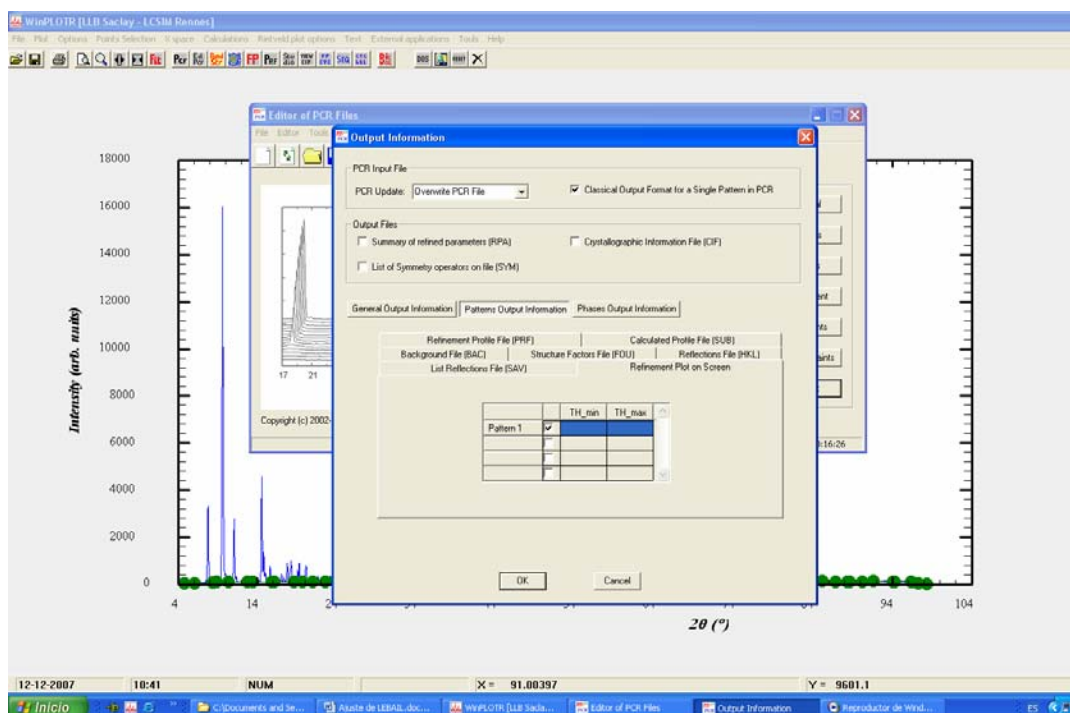


e) Datos acerca de la salida de resultados

Vamos ahora a la pestaña de “Output”, en la ventana principal del editor.



En la ventana que se nos abre, pinchamos en “Patterns Output”, de ahí en “Refinement plot of screen”.



Llegando a esta ventana donde en **TH-min.** pondremos 2.38 (la mitad de 4.76, el valor inicial de  $2\theta$ ) y en **TH-max.** pondremos 49.88 (la mitad del valor final de  $2\theta$ ).

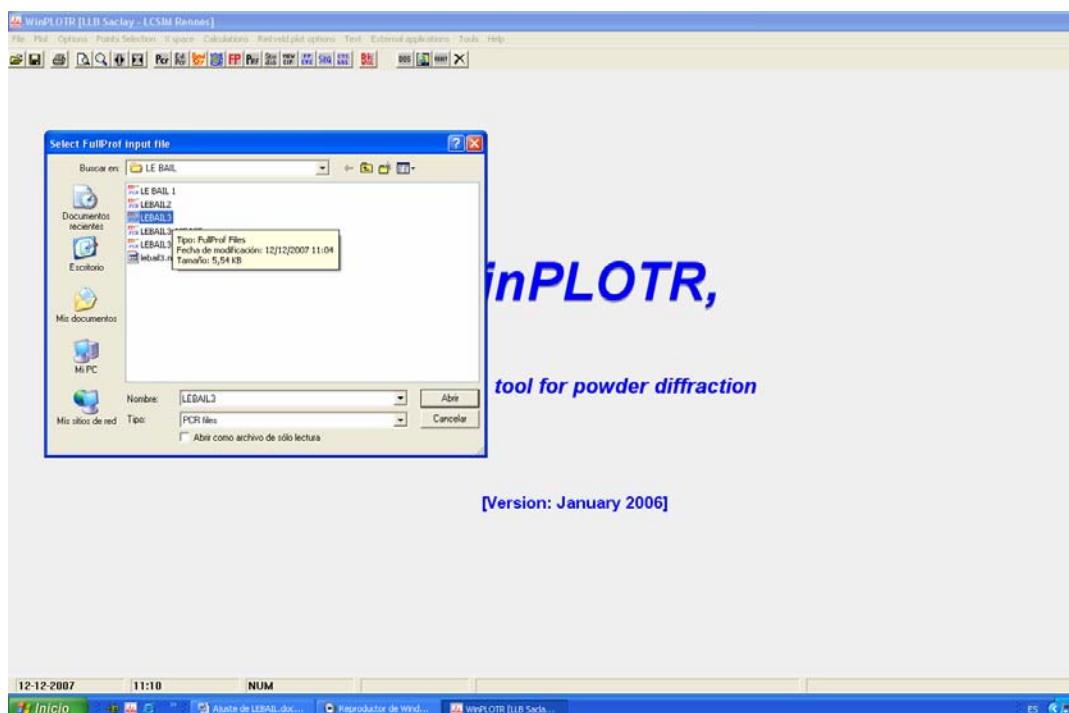
Una vez hecho esto, lo guardamos todo con todas las modificaciones que hemos ido haciendo, es conveniente guardar el archivo .pcr que hemos creado en la misma carpeta donde tenemos el archivo de datos. De esta forma ya tenemos el archivo necesario para ejecutar el programa FULLPROF.

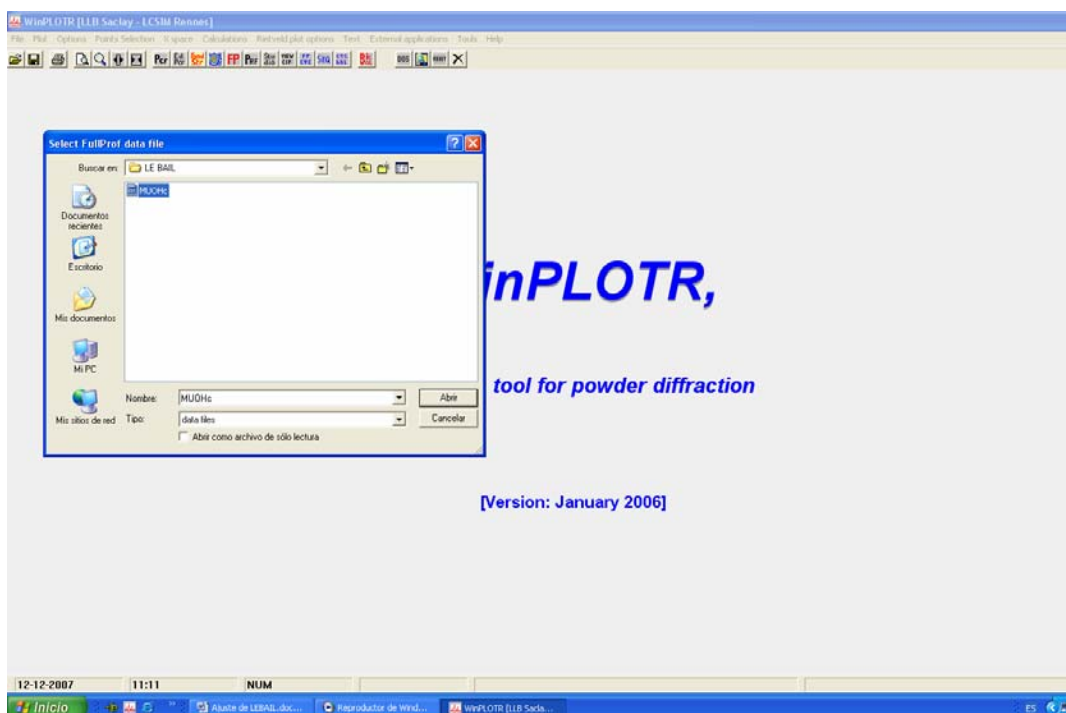
[14] Rodríguez-Carvajal, J. (2001). *FULLPROF*, V. 1.9c. LLB, CEA/Saclay, France.

### II.5.3.2 Metodología de ajuste de perfil mediante FULLPROF

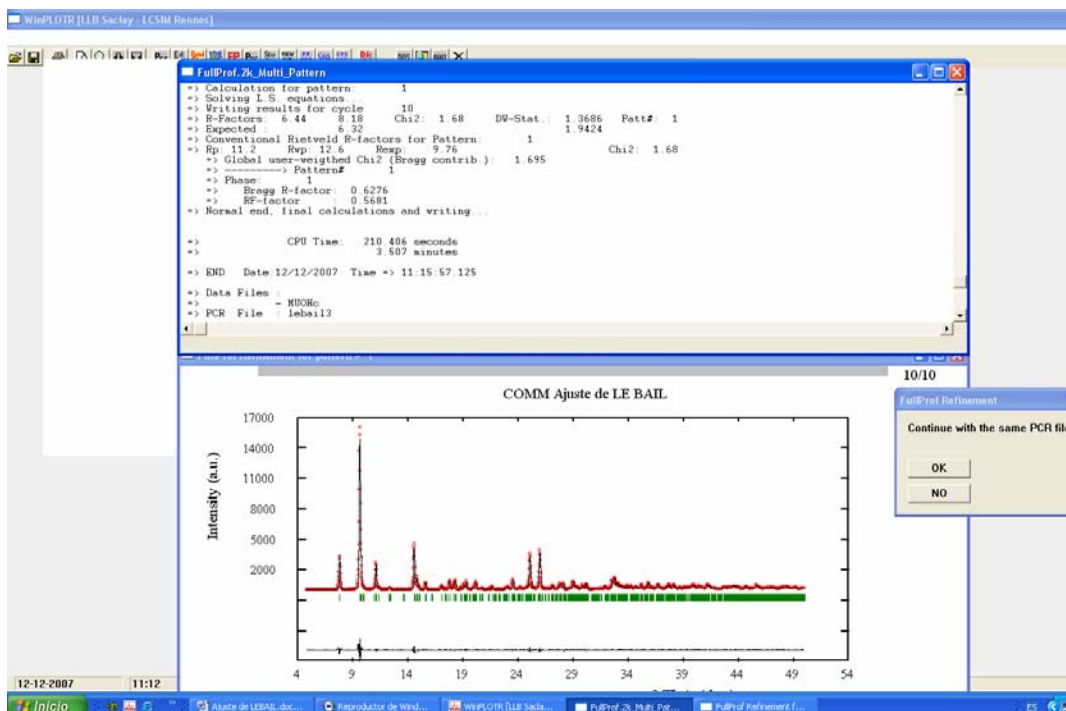
En el proceso de ajuste del perfil de difracción experimental juega un papel esencial el orden en el que se refinan las variables que lo describen. No se deben refinar todas las variables desde el principio de manera simultánea, deben liberarse progresivamente comprobando que el grado de ajuste va mejorando mediante los índices R definidos en el apartado II.5.2 (criterios de ajuste).

Para comenzar el refinamiento ejecutamos el programa FULLPROF picando sobre el icono **FP**, el programa nos pide el archivo de instrucciones .pcr que queremos utilizar (en nuestro caso le hemos llamado LeBail3.pcr) y después nos pide el archivo de datos (en nuestro caso MuOHc.dat).



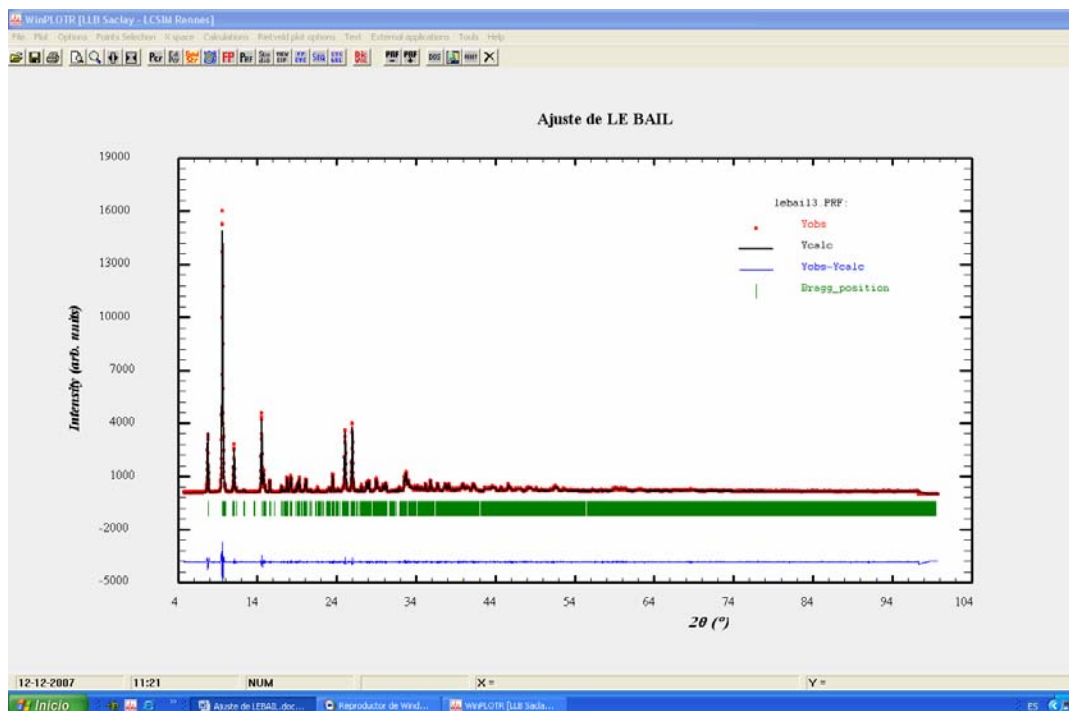


Aceptamos y el programa comienza el ajuste del difractograma. En la pantalla aparece el difractograma experimental, el calculado y la diferencia entre ambos en la parte inferior.



Para seguir el grado de ajuste del difractograma nos fijaremos en cuatro parámetros para el refinamiento:  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  y  $\chi^2$ .

En la ventana que nos pregunta acerca de continuar con el mismo archivo por decimos que no, y nos abre la ventana de abajo en WinPLOTR.



Aquí es muy importante para el refinamiento fijarse en la línea azul que es la diferencia entre la  $Y_{obs}$ - $Y_{calc}$ . Según vamos refinando esa línea debe de hacerse más pequeña.

Cuando el ajuste funciona de manera correcta, FULLPROF sobrescribe el archivo .pcr por uno nuevo con los parámetros ajustados; no obstante, es conveniente guardar una copia de seguridad del archivo .pcr de manera periódica.

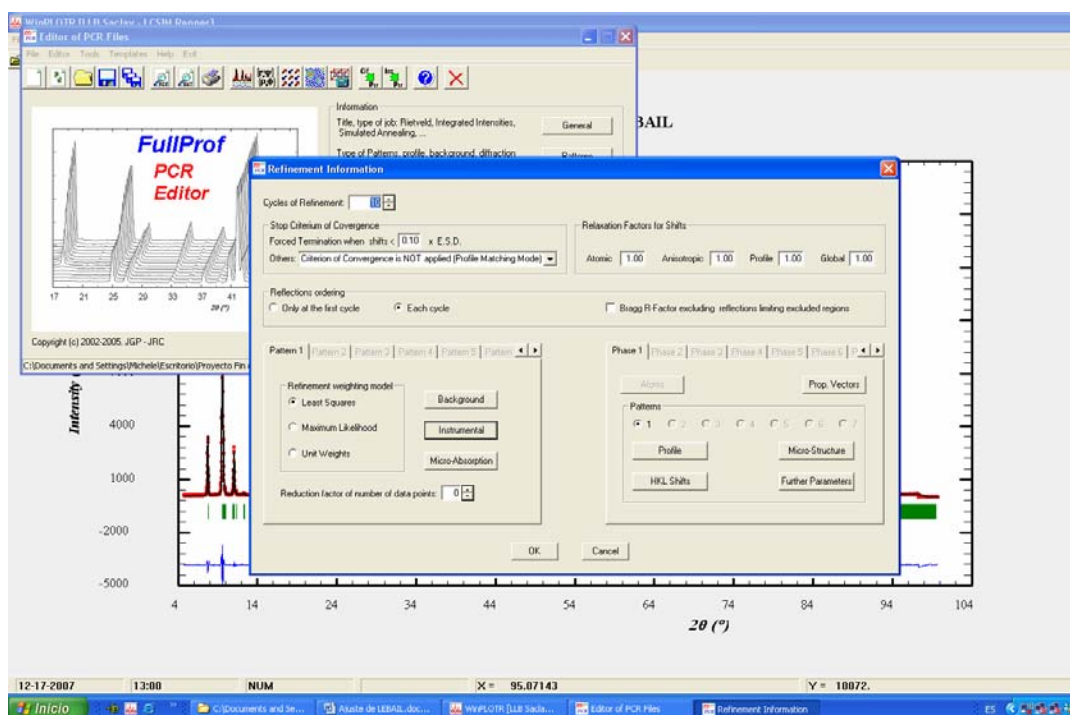
Para refinar vamos a liberar una serie de parámetros con el editor de (pcr) ajustándolos para reproducir el difractograma experimental.

Con cada parámetro que modifiquemos debemos de ir a Fullprof y ver si realmente disminuyen los parámetros Rp, Rwp, Rexp y Chi2. Si cualquier modificación no disminuye esos parámetros y por el contrario aumenta, no la incluiremos.

Vamos a refinar los siguientes parámetros, cero, parámetros de celda, background, desplazamiento, FWHM, transparencia, parámetro que ajusta la proporción de gaussiana y lorentziana en la forma de los picos siguiendo el orden y procedimiento que se describe a continuación.

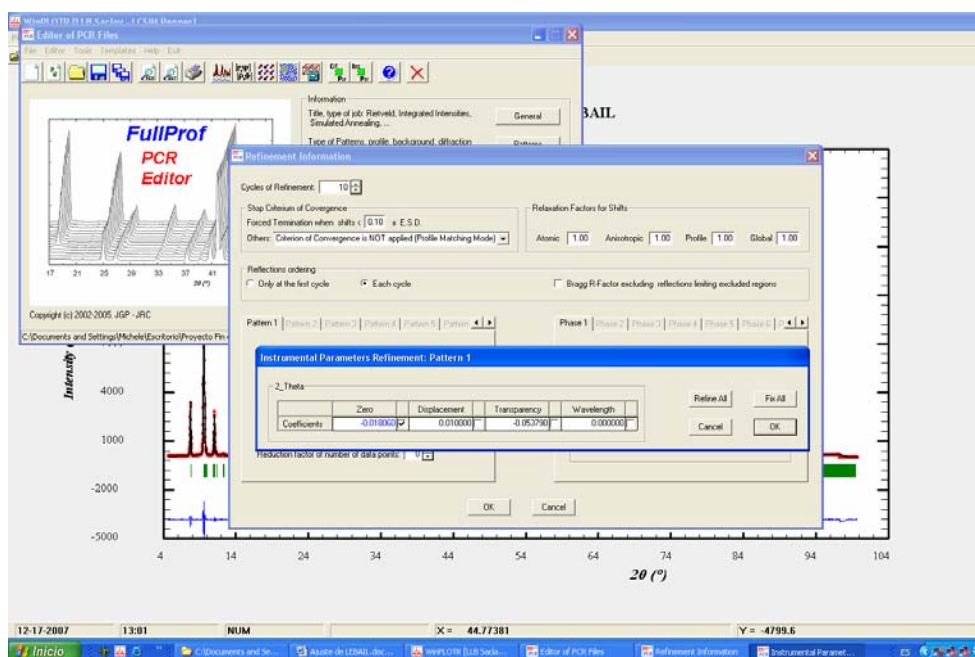
### 1. Desplazamiento del cero.

Abrimos el editor de pcr y abrimos el archivo LeBail3 que estamos utilizando para el ajuste. A continuación le damos a “Refinement” y dentro de “Refinement” vamos a “Instrumental”.





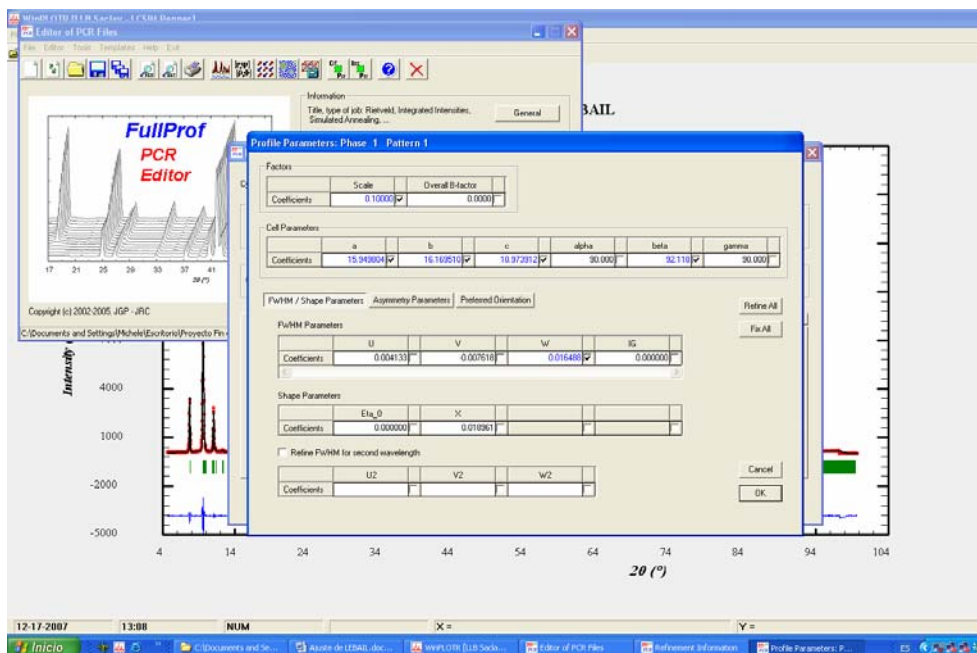
Nos aparece la siguiente ventana, donde marcamos el cero y salvamos la modificación. A continuación vamos a modo FULLPROF, es decir botón **FP** de WinPLOTR, y ejecutamos nuestro Leball3 para ver si los índices de ajuste disminuyen y ver si el refinamiento del cero es bueno.



Con el refinamiento del cero hay una disminución de los parámetros luego el refinamiento es bueno.

## 2. Parámetros de Celda.

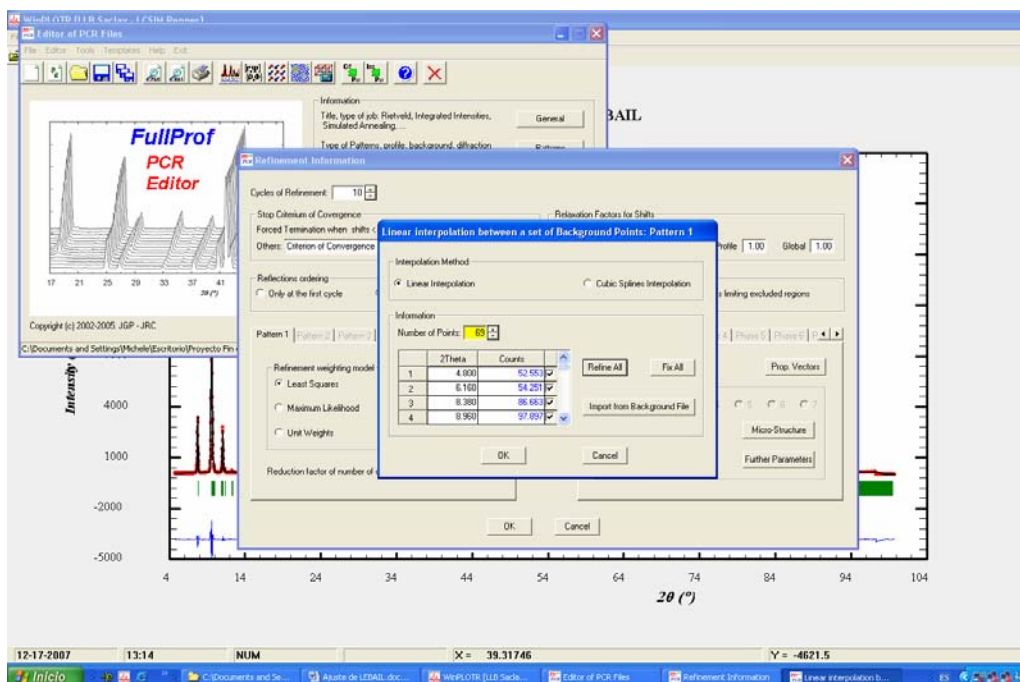
Dentro de “Refinement” vamos a “Profile” marcamos las casillas “a, b, c y  $\beta$ ”. ”En este caso, al ser una celda monoclinica los ángulos  $\alpha$  y  $\gamma$  son exactamente de  $90^\circ$  y no deben refinarse.



Salvamos y volvemos a ejecutar FULLPROF y vemos cómo va mejorando el diagrama y los parámetros, luego el refinamiento va siendo bueno.

### 3. Background.

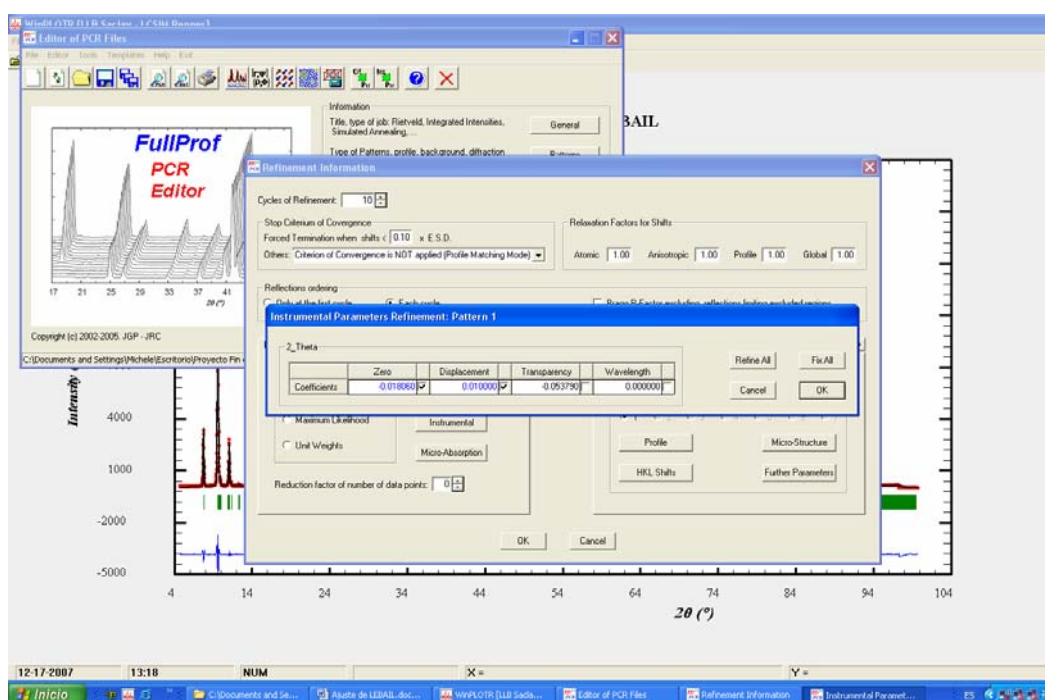
En “Refinement” vamos a “background” y marcamos la casilla de “Refine All”.



Guardamos y ejecutamos. Vemos que disminuyen los parámetros.

4. Displacement. Este parámetro hace referencia al desplazamiento de la superficie de la muestra respecto al eje del goniómetro.

En “Refinement” vamos a “Instrumental” y marcamos la casilla de “Displacement”.



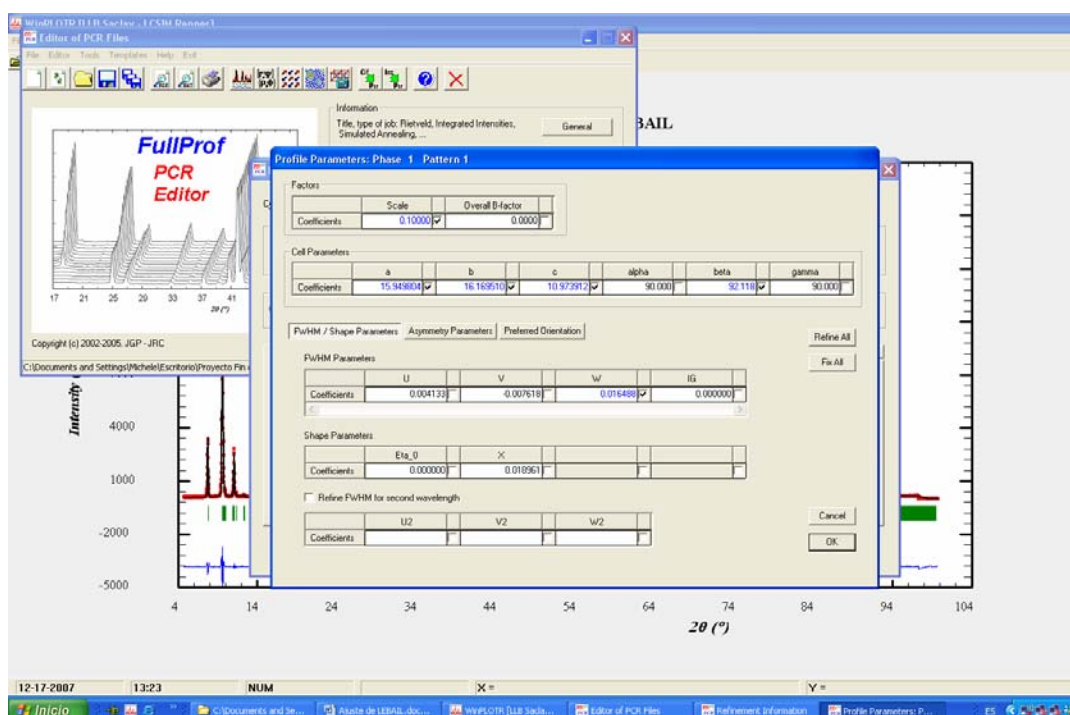
Salvamos y ejecutamos. En este caso no se observa una disminución en los índices de ajuste, por tanto, no refinaremos este parámetro.

5. Parámetros de anchura de pico. La anchura de pico en un diagrama de difracción de rayos X se describe mediante la "anchura total a mitad de altura" (FWHM) que en general es una función del ángulo  $\theta$ . Habitualmente se utiliza la fórmula de Cagliotti:

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

En esta etapa refinamos el parámetro  $W$ , posteriormente se optimizarán  $U$  y  $V$ .

En "Refinement" vamos a "Profile", ahí le damos a FWHM y dentro de esta activamos la  $W$ .

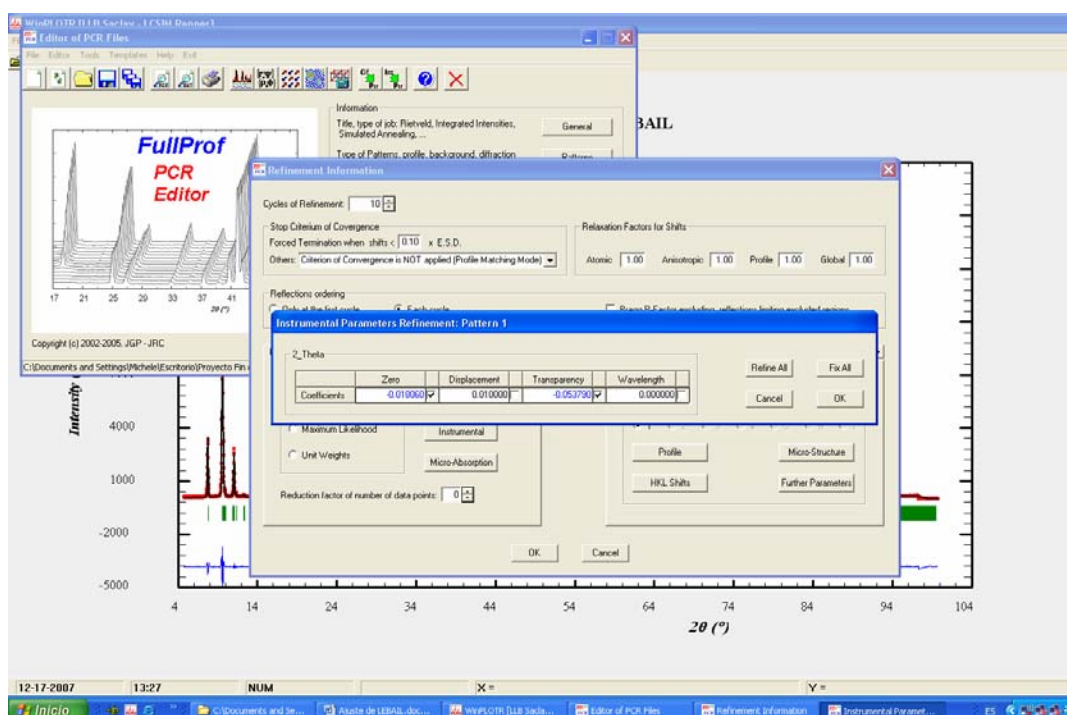


Guardamos y ejecutamos FULLPROF. Una vez que ejecutamos vemos que los parámetros vuelven a disminuir.

## 6. Transparencia.

En modo de reflexión los datos de difracción de rayos X son recogidos bajo el supuesto de que la muestra es "infinitamente densa", es decir, el haz de rayos X es absorbido completamente por la muestra. Esto no es estrictamente cierto y la "reflexión" se producirá también hasta una cierta profundidad en la muestra dependiendo del grado de absorción de la radiación.

Dentro de "Refinement" vamos a "Instrumental" y marcamos la casilla de "Transparency".

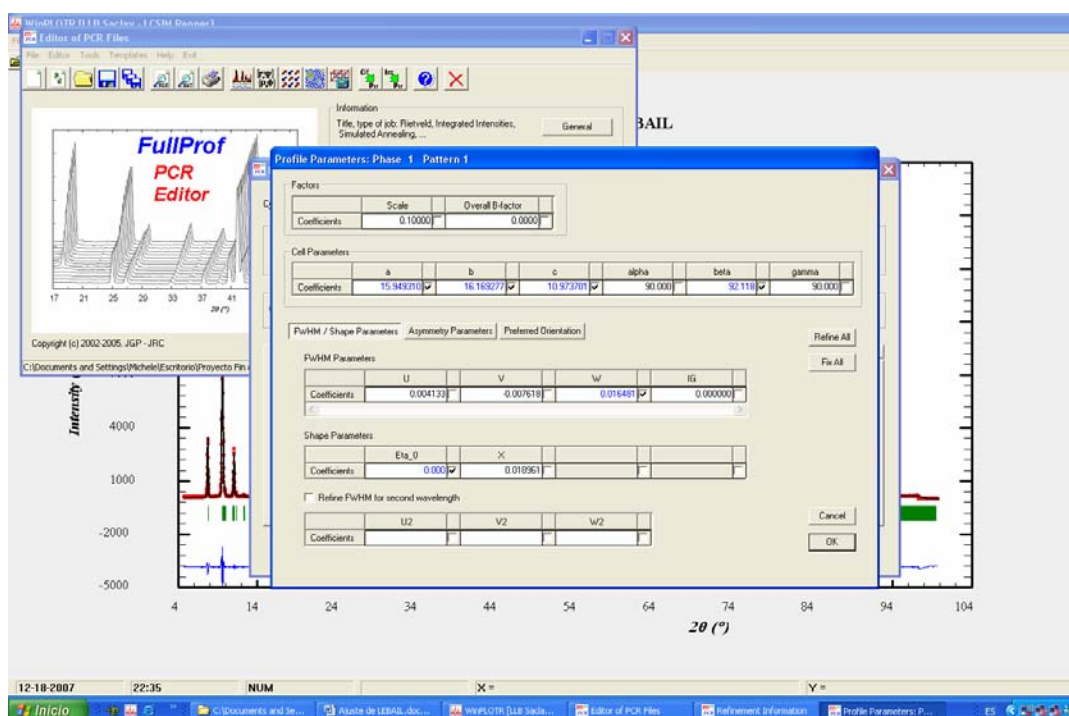


Salvamos y volvemos a ejecutar el archivo, y comprobamos que los parámetros vuelven a disminuir, luego se está completando el refinamiento.

7. Proporción de gaussiana y lorentziana en la función Pseudo-Voigt para el ajuste del perfil de pico. Esta proporción se ajusta mediante el parámetro  $\eta$  en la expresión:

$$\text{Pseudo-Voigt} \quad V = \eta L + (1 - \eta)G$$

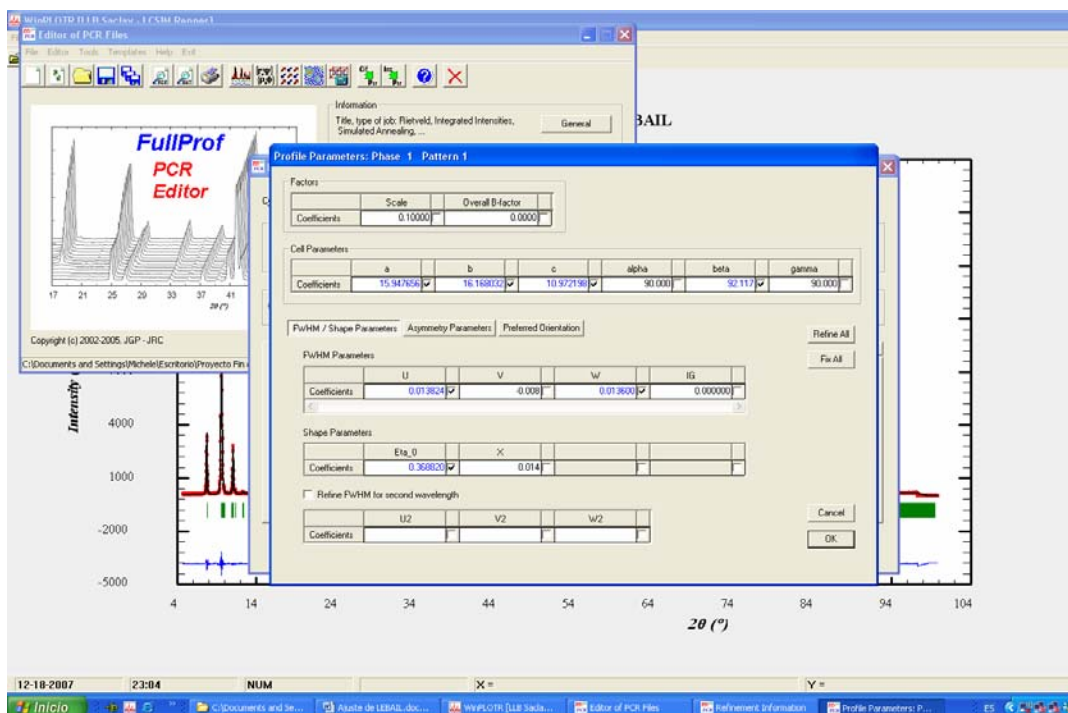
En “Refinement” vamos a “Profile” y dentro de esta en “Shape parameters” elegimos la casilla de “Eta”.



Salvamos y ejecutamos FULLPROF, y anotamos los valores obtenidos para los parámetros para comprobar si disminuyen. En efecto disminuyen, luego el refinamiento va siendo bueno.

## 8. Parámetro U.

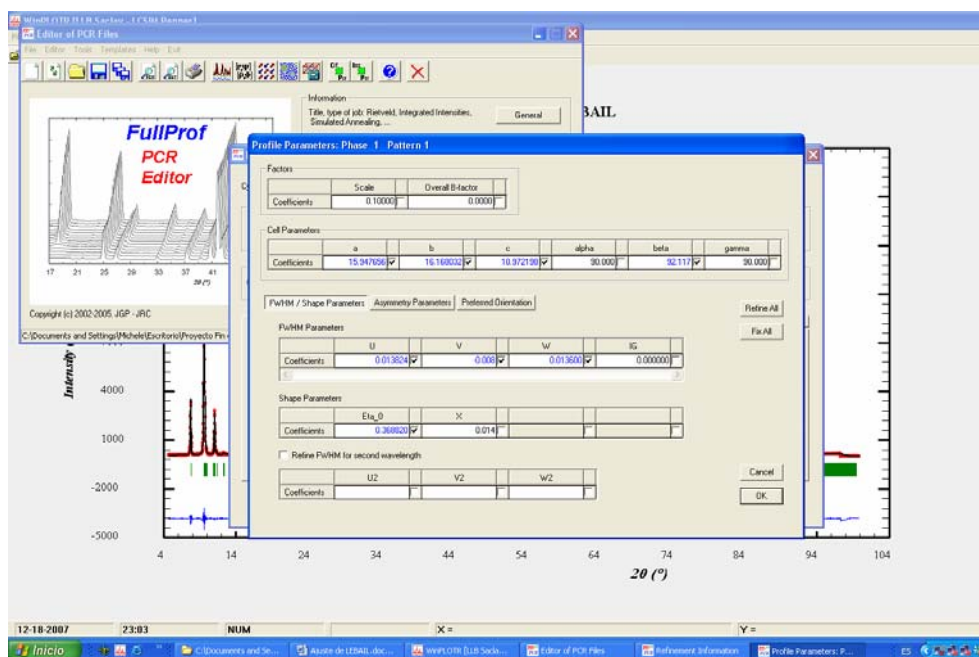
En “Refinement” vamos a “Profile” y dentro de “FWHM” marcamos la casilla de “U”.



Guardamos y ejecutamos FULLPROF. Y anotamos los valores de los parámetros.

## 9. Parámetro V.

En “Refinement” vamos a “Profile” y dentro de “FWHM” marcamos la casilla de “V”.

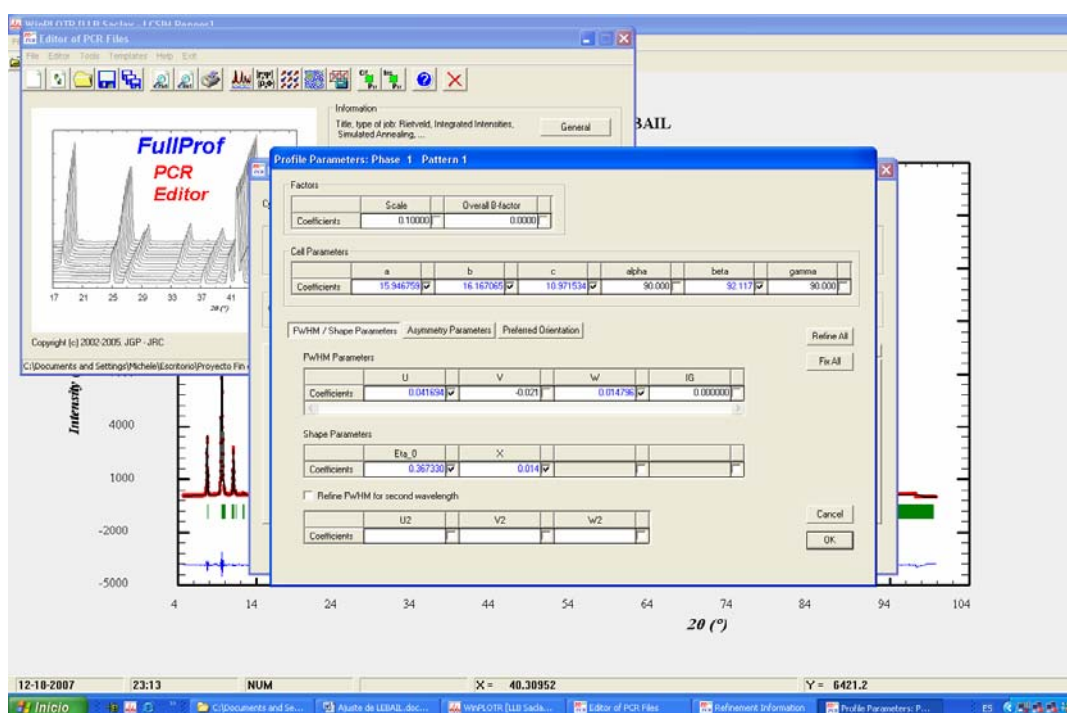


Guardamos y ejecutamos FULLPROF. Nos aumenta el parámetro Rp, luego no lo tenemos en cuenta.



10. Segundo parámetro de forma. Este parámetro permite que la proporción de las contribuciones gaussianas y lorentzianas a la forma del pico sea variable en función del ángulo  $\theta$ .

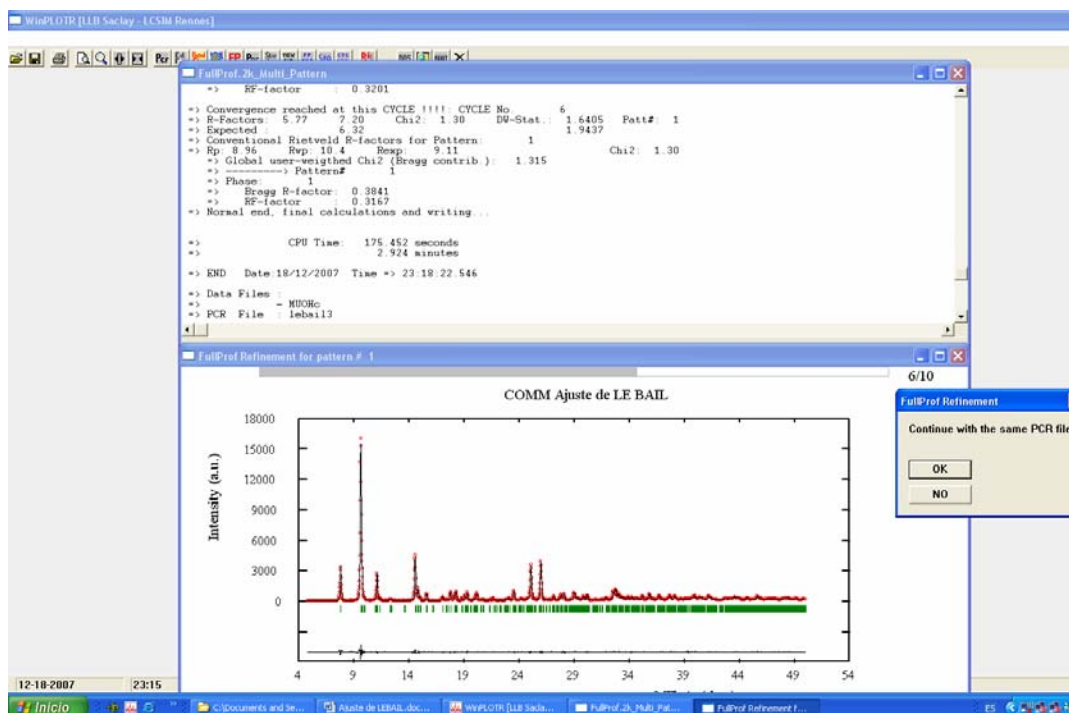
En “Refinement” vamos a “Profile” y dentro de esta en “Shape parameters” elegimos la casilla de “X”.



Como se ve la casilla V la hemos desmarcado, y hemos marcado la X. Guardamos y ejecutamos para ver si produce cambios en los parámetros.

Con este nos aumenta también el parámetro  $R_p$ , luego tampoco lo tendremos en cuenta.

Cuando ya ejecutamos FULLPROF como resultado total nos da lo siguiente, donde se puede observar que la diferencia entre la  $Y_{obs}$ - $Y_{cal}$  es prácticamente nula.



Y también podemos ver cómo han disminuido los parámetros.

La siguiente tabla muestra la evolución de los índices de ajuste a lo largo de todo el proceso de ajuste de perfil que hemos realizado.

	<b>Rp</b>	<b>Rwp</b>	<b>Rexp</b>	$\chi^2$
<b>Sin refinar</b>	52.8	62.9	10.91	33.2
<b>Cero</b>	28.2	33.6	10.90	9.47
<b>P. Celda</b>	26.9	32.2	10.90	8.70
<b>Background</b>	26	30.9	10.86	8.09
<b>FWHM (W)</b>	12.8	13.9	9.95	1.96
<b>Transparency</b>	11.5	12.9	9.82	1.73
<b>Shape (Eta)</b>	9.48	10.9	9.44	1.34
<b>FWHM (U)</b>	8.83	10.3	9.07	1.30
<b>FWHM (V)</b>	9.03	10.4	9.15	1.30
<b>Shape (X)</b>	8.96	10.4	9.11	1.30

En naranja se indica los que se han desechado después de observar que al ejecutar FULLPROF aumentaban los parámetros.

### **III. CONCLUSIONES**

En este proyecto se describe el procedimiento necesario para la obtención de datos de difracción de rayos X de muestras cristalinas adecuados para la elucidación estructural, una metodología para el indexado del difractograma, la determinación del grupo espacial así como el ajuste del perfil del difractograma utilizando el método de Le Bail. Las principales conclusiones establecidas son las siguientes.

1. Para la elucidación estructural mediante difracción de rayos X de polvo es necesario registrar un difractograma de elevada calidad. Para ello es necesario un barrido en un intervalo amplio de  $2\theta$ , un paso pequeño para lograr una elevada resolución y un elevado tiempo por paso para lograr una intensidad elevada. En el ejemplo estudiado en este proyecto los parámetros utilizados fueron  $5-100^\circ$ , un paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo por paso de 30 segundos. Además es muy recomendable el uso de un estándar interno (por ejemplo, silicio) para poder realizar una adecuada corrección de la posición de los picos.
2. Para el proceso de indexado utilizaremos las posiciones de entre 20 y 30 picos de ángulo bajo. La posición de los picos se puede determinar de forma automática (por ejemplo mediante el programa WINPLOTR) aunque es conveniente complementar la búsqueda automática de picos con una detallada inspección visual del difractograma. Para realizar el indexado es recomendable usar varios programas y comparar el resultado ofrecido por cada uno de ellos. El parámetro más utilizado para evaluar la validez de un indexado es la figura de mérito  $M_{20}$ .
3. En el caso del compuesto estudiado en este proyecto, di- $\mu$ -hidroxo-bis [(2-(2-piridil) fenil- $\kappa^2$ -N, C<sup>1</sup>) paladio (II)], para llevar a cabo el indexado se utilizaron los programas LZON, TREOR y DICVOL (integrados dentro del paquete CRYSFIRE). Los programas TREOR y DICVOL generan la misma solución monoclinica con una figura de mérito muy elevada ( $M_{20} > 30$ ):  $a = 15.99 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.18 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.97 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.11^\circ$ .

4. A partir de datos de difracción de rayos X de polvo, la determinación del grupo espacial se puede abordar combinando la información proporcionada por las ausencias sistemáticas con el resultado del ajuste del perfil del difractograma para cada uno de los posibles grupos espaciales.
5. En la estructura estudiada en este proyecto, el grupo espacial se determinó mediante el programa CHECKCELL, el resultado obtenido fue  $P2_1/n$ . Este programa permite estudiar las ausencias sistemáticas para los diversos grupos espaciales, comparar las posiciones calculadas (utilizando los parámetros de celda obtenidos en el indexado) para las reflexiones con las posiciones observadas para los picos de difracción así como la comparación con el difractograma experimental.
6. Finalmente, el grupo espacial propuesto se confirmó mediante un ajuste de perfil utilizando el método de Le Bail; de esta forma además, se refinaron las variables que definen el difractograma experimental. El programa utilizado para este ajuste fue FULLPROF.
7. Las variables refinadas en el ajuste de perfil realizado en este proyecto fueron las siguientes: desplazamiento del cero, parámetros de celda, background, parámetros de anchura de pico, transparencia y parámetros de forma de pico.
8. El mejor criterio para la validez del ajuste de perfil realizado es la diferencia entre el perfil observado y el calculado. Además, es posible utilizar diversos indicadores de ajuste como son los índices  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  y  $\chi^2$ . En nuestro caso los valores obtenidos al final del ajuste son muy bajos indicando un grado de ajuste muy elevado:  $R_p = 8.96$ ;  $R_{wp} = 10.4$ ;  $R_{exp} = 9.11$ ;  $\chi^2 = 1.30$ .