DETERMINACIÓN PRECISA DE LOS PARÁMETROS CRISTALOGRÁFICOS DE LA BEZOFUROÍNA CON AUXILIO DE UN PROGRAMA EN FORTRAN IO-H.

O. Durruthy
F. Fajardo
R. Pomes

Facultad de Física-Matemática
Universidad de Oriente, Santiago de Cuba

ABSTRACT

In the present work the powder method is used in a difractometer for the precise parameter determinations of benzofuroin ($C_{12}H_{10}O_3$) unit cell.

The crystallography data are: a = 10,672 ± 0,003A° ; b = 16,521 ± 0,004 A°; c = 5,586 ± 0,001A°; γ = 110,45 ± 0,03°; V = 922,81A°^{3} and space group $P2_1/c$.

These crystallography data are obtained using a program in FORTRAN 10-H form monoclinic systems which is described in work.

RESUMEN

En el presente trabajo se determinan de forma precisa los parámetros cristalográficos de la celda elemental de la benzofuroina ($C_{12}H_{10}O_3$), teniéndose: a = 10,672 ± 0,003A° ; b = 16,521 ± 0,004A° ; c = 5,586 ± 0,001A° ; γ = 110,45 ± 0,03° ; V = 922,81 A^{o3} y grupo espacial $P2_1/c$.

El procesamiento de los datos fue realizado con auxilio de un programa escrito en FORTRAN 10-H, confeccionado especialmente para este tipo de trabajo.

INTRODUCCIÓN

La exactitud en la determinación de las distancias interplanares en el análisis de fases generalmente no supera el 0,1%. Cuando nos referimos a determinaciones precisas nos estamos refiriendo a aquellas determinaciones cuya exactitud es superior en 2 ó 3 órdenes. Por eso lo normal es que la exactitud en las determinaciones precisas en el momento actual requiere de un error en las distancias interplanares de 0,01% y en algunos casos se observan trabajos donde esta precisión es de 0,001% /1/.

En el momento actual el número de trabajos dedicados a las determinaciones precisas de los parámetros cristalográficos y al análisis de los errores ha crecido extraordinariamente, lo

cual obliga a afirmar que ha surgido una nueva línea dentro de las investigaciones usando difracción de rayos X denominada precisamente, "determinación precisa de los parámetros cristalográficos".

Un gran número de trabajos en la línea antes mencionada, demuestra que pequeñas desviaciones de los parámetros, que se observan en un material, generalmente están relacionadas con la presencia de centésimas e incluso milésimas de por ciento de impurezas isomórficas en los cristales que se investigan. Esto presenta gran interés para las investigaciones mineralógicas producto de que el contenido de impurezas estructurales está íntimamente relacionado con las condiciones de cristalización (de temperatura, de velocidad de crecimiento, de presión, de composición química del medio, etc.) y por ello es una señal importante cuando se estudia el polimorfismo estructural que caracteriza las condiciones de formación de las muestras investigadas.

Además la introducción de impurezas ejerce su influencia en las propiedades de los cristales y provoca que en ellos surjan tensiones internas, que en ocasiones provocan defectos que llegan a ser visibles o dislocaciones. Por otro lado el estudio de la introducción de impurezas en forma no adecuada está relacionada con la variación de las condiciones del crecimiento, siendo esto de interés para el estudio tanto de cristales sintéticos como naturales /1/.

Una gran significación tiene la determinación precisa de

los parámetros de la celda elemental cuando se estudian metales y aleaciones /2,3 y 4/ y aquí prácticamente el método de polvos resulta insustituible.

Todo ésto, unido a que el método de polvos se utiliza hoy ampliamente en el análisis de materiales, y que además de los metales y aleaciones para los materiales de construcción, para los materiales cerámicos es único. Esto nos ha llevado a desarrollar en nuestro grupo de investigación la metódica de las determinaciones precisas de los parámetros de la celda elemental y su cálculo mediante el uso de un programa escrito en FORTRAN 10-H en forma automática.

DESARROLLO DEL TEMA

Para la determinación exacta de los parámetros de la celda elemental es imprescindible una selección cuidadosa y adecuada de los máximos de difracción sus índices de Miller /5/.

Esta cuestión ha sido analizada para redes cristalinas de diferentes singonia /6-11/.

La exactitud en la determinación de los parámetros de la celda elemental dependen de las relaciones entre los índices de las reflexiones.

Las recomendaciones para la selección de los mismos se dan en la tabla No. 1, tomada del trabajo de Afonina, Filatov y Frank-kamenetskii /12/.

Los errores en la determinación de los parámetros se calcularon mediante las fórmulas que aparecen a continuación tomadas de /10 y 12/.

$$\Delta a = a\left(\left|\frac{\Delta a^*}{a^*}\right| + \left|ctg\alpha^*\Delta\alpha^* - \frac{\varphi_1^*}{\mu^*}\Delta\alpha^*\right| + \left|\frac{\varphi_2^*}{\mu^{*2}}\Delta\beta^*\right| + \left|\frac{\varphi_3^*}{\mu^{*2}}\Delta\gamma^*\right|\right) \qquad (1)$$

y

$$\Delta\alpha = cosec\,\alpha\left(\left|\frac{\Delta\alpha^* sen\alpha^*}{sen\beta^* sen\gamma^*}\right| + \frac{|\Delta\beta^*\varphi_3^*| + |\Delta\gamma^*\varphi_2^*|}{sen^2\beta^* sen^2\gamma^*}\right) \qquad (2)$$

pudiéndose por analogía escribir las ecuaciones que determinan los errores para b, c, β y γ.

En (1) y (2):

$$\Delta a^* = \left|\frac{\Delta A}{2a^*}\right| \qquad (3)$$

$$\Delta\alpha^* = \left|ctg\alpha^*\left(\left|\frac{\Delta D}{D}\right| + \left|\frac{\Delta B}{B}\right| + \left|\frac{\Delta C}{2C}\right|\right)\right| \qquad (4)$$

Lo cual puede ser escrito por analogía para b^*, c^*, β^* y γ^*.

En (3) y (4):

$$\Delta A = \left|\sum_{\substack{i\neq j\neq s\neq \\ t\neq u\neq v \\ 1}}^{6} \Delta\left(1/d_i^2\right)\right| \left|\begin{matrix} K_j^2 l_j^2 & K_j l_j & h_j l_j & h_j K_j \\ K_s^2 l_s^2 & K_s l_s & h_s l_s & h_s K_s \\ K_t^2 l_t^2 & K_t l_t & h_t l_t & h_t K_t \\ K_u^2 l_u^2 & K_u l_u & h_u l_u & h_u K_u \\ K_v^2 l_v^2 & K_v l_v & h_v l_v & h_v K_v \end{matrix}\right|^{2} \Big/ \left|\Delta\right|^{1/2} \qquad (5)$$

En (5):

En (5)

$$\Delta = \begin{vmatrix} h_1^2 & K_1^2 & \ell_1^2 & K_1\ell_1 & h_1\ell_1 & h_1K_1 \\ h_2^2 & K_2^2 & \ell_2^2 & K_2\ell_2 & h_2\ell_2 & h_2K_2 \\ h_3^2 & K_3^2 & \ell_3^2 & K_3\ell_3 & h_3\ell_3 & h_3K_3 \\ h_4^2 & K_4^2 & \ell_4^2 & K_4\ell_4 & h_4\ell_4 & h_4K_4 \\ h_5^2 & K_5^2 & \ell_5^2 & K_5\ell_5 & h_5\ell_5 & h_5K_5 \\ h_6^2 & K_6^2 & \ell_6^2 & K_6\ell_6 & h_6\ell_6 & h_6K_6 \end{vmatrix}$$

Es evidente que en forma análoga pueden escribirse las expresiones para B, C, D, E y F. Aquí a^*, b^*, c^*, α^*, β^*, γ^* son los parámetros de la red inversa y $A = a^{*2}$; $B = b^{*2}$; $C = c^{*2}$; $D = 2b^*c^*\cos\alpha^*$; $E = 2a^*c^*\cos\beta^*$ y $F = 2a^*b^*\cos\gamma^*$; $\mu^* = (1-\cos^2\alpha^* - \cos^2\beta^* - \cos^2\gamma^* + 2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*)^{1/2}$; $\varphi_1^* = \sin\alpha^*(\cos\alpha^* - \cos\beta^*\cos\gamma^*)$; (y análogamente para φ_2^* y φ_3^*) ; $\Delta\sqrt{d_i^2} = 4\sin 2\theta\Delta\theta/\lambda^2$.

Es evidente que el resto de las singonias son casos particulares de la triclínica.

Es conveniente el uso de algoritmos programados que permitan el cálculo exacto de los parámetros /13/ aunque la utilización del cálculo electrónico a pesar que acelera y automatiza el procedimiento de cálculo no elimina las dificultades del mismo /14/

También la tarea de la determinación precisa de los parámetros de la celda elemental obliga a tener en consideración los errores sistemáticos y casuales tales como: la absorción /15,16/, la refracción /17/, la variación de la temperatura /1/, la dispersión horizontal y vertical del haz incidente

/1/, errores casuales /18/, así como los particulares del trabajo con el difractómetro /19/.

Teniendo en cuenta lo antes expuesto, pasemos a describir los pasos seguidos en nuestro trabajo:

La benzofuroina de fórmula química $C_{12}H_{10}O_3$, utilizada fue sintetizada de acuerdo con el método propuesto por Hartman y Dicken /20/. Posteriormente se obtuvo un patrón de difracción de la misma en el difractómetro siguiendo el método de los polvos. Una vez que se obtuvo el patrón de difracción se procedió a la asignación de los índices a las reflexiones obtenidas, para esto se siguió el criterio adoptado por Fajardo, Durruthy y Pomes /21/ por la semejanza que también presenta la benzofuroina con la furoina.

El diagrama totalmente enumerado fue sometido al criterio de Wulf / 21 /, para comprobar la confiabilidad en las asignaciones de los índices a las reflexiones, arrojando el mismo resultado satisfactorio. Con el diagrama de polvo correctamente enumerado se procede al cálculo preciso de los parámetros de la celda elemental y sus errores correspondientes. Esto se realiza con el auxilio de un programa en FORTRAN 10-H confeccionado por nosotros especialmente para este tipo de cálculo. El mismo utiliza como datos de entrada los índices de Miller h,k,ℓ de cuatro reflexiones, los valores de $\theta_{hk\ell}$ correspondientes a esas reflexiones y un conjunto de constantes que permiten realizar el cálculo preciso de los parámetros directos y recíprocos de la celda elemental y errores respecti-

vos para el caso de la singonía monoclínica.

Las líneas seleccionadas para el cálculo se escogieron de acuerdo con el criterio dado por /12/.

El programa también puede ser utilizado para la comprobación de la correcta asignación de los índices a las reflexiones del diagrama de polvo. Un criterio empleado por los autores en este sentido fue seleccionar tres de las reflexiones más confiables como fijas a la hora de introducir los datos y efectuar una sucesión de cálculos introduciendo como cuarta línea la que se desea comprobar su correcta asignación. Si a la línea se le ha asignado correctamente sus índices $hk\ell$, los valores de los parámetros directos y recíprocos de la celda elemental no deben de cambiar sensiblemente. Este criterio empleado por los autores no excluye la posibilidad del empleo de programa de otros; de hecho, nosotros hemos empleado el programa con otros criterios en ocasiones.

El diagrama de polvo para la benzofuroina fue obtenido en un rango de $2\theta = 110^{\circ}$ con radiación de cobre filtrada, obteniéndose un total de 24 reflexiones las cuales fueron enumeradas totalmente (ver tabla No. 2). El diagrama enumerado fue sometido al criterio de Wulf, dando como resultado $M = 17$, indicando esto que la asignación de los índices al patrón es satisfactorio.

Para el cálculo preciso de los parámetros y sus errores se seleccionaron las reflexiones 200, 040, 111 y la $14\bar{1}$, obteniéndose los siguientes resultados: $a = 10{,}672 \pm 0{,}003A^{\circ}$;

$b = 16{,}521 \pm 0{,}004A^{\circ}$; $c = 5{,}586 \pm 0{,}001A^{\circ}$; $\gamma = 110{,}45 \pm 0{,}03^{\circ}$.

El tiempo de máquina empleado en el cálculo fue de 17 segundos. Se anexa el listado del programa.

CONCLUSIONES

El programa utilizado para el cálculo preciso de los parámetros de la celda elemental y sus errores que se emplea en trabajo es adecuado, brindando el mismo una economía de tiempo y una precisión como la que se requieren para este tipo de trabajo.

Se caracterizó cristalográficamente la benzofuroina ($C_{12}H_{10}O_3$) teniendo: singonía monoclínica, grupo espacial $P2_1/c$ y parámetros cristalográficos $a = 10{,}672 \pm 0{,}003A^{\circ}$; $b = 16{,}521 \pm 0{,}004A^{\circ}$; $c = 5{,}586 \pm 0{,}001A^{\circ}$; $\gamma = 110{,}45 \pm 0{,}03^{\circ}$.

El método seguido para la asignación de índices recomendado por /21/ es correcto.

BIBLIOGRAFIA

1 Frank-Kamenietskii. Rukovodostvo po Rentgenovskomy issle dovaniu Mineralov. Leningrad, Nedra, 1975.

2 Fajardo F., Revista Científica de la Univ. de Ote., Serie Ciencias Naturales y Matemática, Año I, No. 2,3, 1977.

3 Fajardo F., Revista Científica de la Univ. de Ote., Serie Ciencias Naturales y Matemática, Año I, No. 2,5, 1977.

4 Lipson H., and Steeple H., Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns, McMillan, London, 1970.

5 Cernohorsky M., Ceskosl. Akad. Ved. Bruenski Zaklad Prace 31, 2, 1959.

6 Cernohorsky M., Czechol. J. Phys. B10, 225, 1960.

7 Zubenko V. V., Kristallografia, 13, 5, 776, 1968.

8 Ozol N. K., Aevich A. F., Arinch E., Izv. A. N. Latu/ SSP, 1, 2, 1962.

9 Zaslauskii A. I., Kristallografia, 13, 2, 232, 1968.

10 Filatov S. K., Frank-Kamenietskii, V. A., Kristallografia 14, 6, 976, 1969.

11 Filatov S.K., Frank-Kamenietskii, V.A., Kristall und Technik, 2, 4, 1967.

12 Afonina G. G., Filatov S. K., Frank-Kamenetskii V. A., Kristallografia 17, 1, 214, 1972.

13 Afonina, G. G., Kandidatskaia dissertatsia, Irkustk, 1973, SO ANSSSR. Int. Geojimii.

14 Vainschtein B. K., Sovremennaia Kristalografia, Izd. Nauka, Moskva, 1979.

15 Hadding A., Mins. Zentrall. Min. Geol. Paleont, 20, 631-636, 1920.

16 Straumanis M. E., Acta Cryst. 13, 10, 818, 1960.

17 Mirkin L. I., Spravochnik po Rentgenostrukturnova Analiza Polikristallov Izd. Fiz-Mat., Moskva, 1961.

18 Kassandrova O. N., Levedov V. V., Obrabotka Resultatev Nabliudenii Izd. Fiz-Mat., Moskva, 1970.

19 Jeiker D. M., Zevin L. S., Rentgenovkaia Difraktometria Izd. Fiz-Mat., Moskva, 1963.

20 Hartman W. W. and Dicken U.B., J. Am. Chem. Sec. V55, p 1228 (1933).

21 Fajardo F., Durruthy, Pomes R., Revista Cubana de Física (presentado para su publicación).

TABLA No. 2.- Patrón de difracción de la benzofuroina

h k l	d(calculado)	d(observado)	I/Ie (visual)
1 0 0	10,000	9,935	50
$\bar{1}$ 2 0	7,524	8,475	50
0 2 0	7,740	7,749	5
1 2 0	5,291	5,392	2
2 0 0	5,000	5,000	10
1 1 1	4,439	4,439	20
$\bar{1}$ 4 0	4,127	4,254	5
$\bar{1}$ 3 1	3,890	4,043	4
0 4 0	3,869	3,869	80
0 3 1	3,790	3,811	100
$\bar{2}$ 3 1	3,480	3,509	5
1 $\bar{4}$ 1	3,319	3,319	5
$\bar{3}$ 1 1	2,978	3,015	2
$\bar{3}$ 2 1	2,992	3,011	2
$\bar{3}$ 3 1	2,898	2,886	10
1 4 1	2,807	2,815	2
$\bar{1}$ 6 0	2,740	2,738	2
2 3 1	2,704	2,706	2
$\bar{4}$ 4 1	2,314	2,316	2
4 6 0	2,225	2,229	2
4 1 1	2,160	2,160	2
1 5 2	1,942	1,942	2
1 7 1	1,896	1,896	2
4 5 2	1,818	1,820	2

SINGONIA	PARÁMETROS						
	A	B	C	α	β	γ
TRICLÍNICA	$Kb^* \ll ha^* \gg lc^*$	$ha^* \ll Kb^* \gg lc^*$	$ha^* \ll lc^* \gg Kb^*$	Kl-Máximo con h-Mínimo y $Kb^* \approx lc^*$	hl-Máximo con K-Mínimo y $ha^* \approx lc^*$	hK-Máximo con l-Mínimo y $ha^* \approx Kb^*$
MONOCLÍNICA	idem	idem	idem	—	—	idem
RÓMBICA	"	"	"	—	—	—
TETRAGONAL	$(h^2+K^2)^{\frac{1}{2}} a^* \gg lc^*$		$(h^2+K^2)^{\frac{1}{2}} a^* \ll lc^*$	—	—	—
HEXAGONAL	$(h^2+hK+K^2)^{\frac{1}{2}} a^* \gg lc^*$		$(h^2+hK+K^2)^{\frac{1}{2}} a^* \ll lc^*$	—	—	—

TABLA I. RECOMENDACIONES DE SELECCIÓN DE LAS REFLEXIONES PARA LA DETERMINACIÓN PRECISA DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA ELEMENTAL.

Tabla 1