

# Sistema automático para determinar estructuras cristalinas por difracción de rayos-X

por XAVIER SOLANS y CARLOS MIRAVITLLES

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona.  
U.E.I. de Rayos-X y Estructuras Cristalinas, Instituto «Jaime Almera» del C.S.I.C., Egipcias, 5 Barcelona-2

## RESUMEN

Se desarrolla en este trabajo un sistema de cálculo para la determinación de estructuras cristalinas por difracción de rayos-X. Las características de este sistema son: Incorporar los métodos y las técnicas más recientes. Obtener la máxima velocidad de ejecución posible. Obtener la total automatización del proceso. Y conseguir la mínima ocupación de memoria posible.

## ABSTRACT

A computer system for crystal structure determination from X-ray diffraction data has been carried out. The main features of this system are: To incorporate the present methods and techniques and to obtain the maximum process speed, the total automation and the possible minimum core memory.

## INTRODUCCIÓN

Briansó, et al. (1972) desarrollaron un sistema automático de programas para resolución de estructuras centrosimétricas, que se basaba en los programas CINTA, LSAM y la cadena de programas NRC de Ahmed. Pero en el tiempo transcurrido desde que se desarrolló dicho método han aparecido nuevas técnicas y métodos de resolución, así como han surgido nuevas necesidades de cálculo, que se han incorporado al sistema que aquí se describe. Otras causas que nos han inducido a modificar el sistema anterior han sido los siguientes: Obtener mayor velocidad de cálculo, menor ocupación de memoria y mayor nivel de automatización para facilitar el uso de las técnicas de multiprogramación y teleproceso.

## EL PROCESO DE DETERMINACIÓN DE UNA ESTRUCTURA CRISTALINA

La descripción de la teoría del proceso de determinación de una estructura cristalina, así como de los programas de cálculo que se utilizan, escapan de la intención de este trabajo, y pueden conocerse a partir de los trabajos de Miravittles, et al. (1976, 1978) y en las referencias que en ellos se citan.

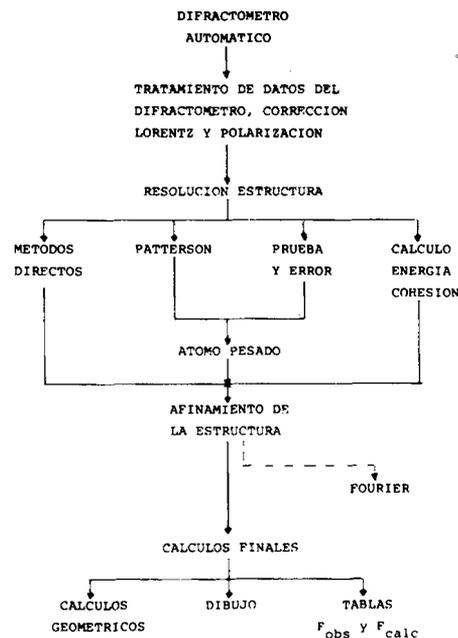


Fig. 1.- Proceso de determinación de una estructura cristalina.

El proceso de determinación de una estructura cristalina ha sido esquematizado en la figura 1 y consiste en:

- Medición experimental de los parámetros de la red y de las intensidades de difracción, que se efectúa en el difractor automático.
- Correlación en las intensidades de aquellos factores que dependen del método de medición (factores de Lorentz y polarización) y determinación de la simetría de la red.
- Resolución de la estructura, lo cual se puede efectuar por los siguientes métodos: Métodos directos de multisolución, método de Patterson, método de prueba y error, método de minimización de la energía de cohesión y método del átomo pesado (para una descripción de dichos métodos véase Woolfson (1970) y Solans (1977)).

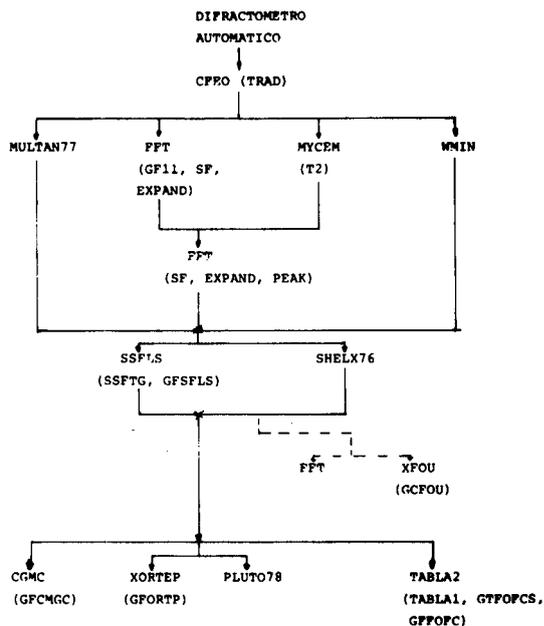


Fig. 2.- Programas de ordenador en el proceso de determinación de una estructura cristalina (entre paréntesis programas auxiliares).

d) Afinamiento de la estructura obtenida en el apartado anterior por minimización de la función  $w |F_{hkl}^{obs} - F_{hkl}^{calc}|^2$  en donde  $w$  es una función de peso.

e) En ciertos casos, puede ser necesario efectuar síntesis de Fourier o de diferencias, por no haberse obtenido la posición de todos los átomos.

f) Obtenida la estructura cristalina es preciso para estudiarla, determinar las distancias y ángulos de enlace, los ángulos de torsión, planos medios de la molécula o fragmentos de ella, y distancias y ángulos intermoleculares, así como dibujar la estructura cristalina, etc.

## PROGRAMAS PARA DETERMINAR UNA ESTRUCTURA CRISTALINA

En la figura 2 se muestra un esquema de los programas para resolución de una estructura cristalina, entre paréntesis se han colocado los programas auxiliares para cada proceso. A continuación se efectúa la descripción de dichos programas teniendo en cuenta la secuencia del proceso.

A. *Tratamiento de datos del difractómetro* (Fig. 3). Según el lenguaje en que el mini-ordenador del difractómetro automático genere la cinta magnética de salida de datos; es preciso ejecutar el programa TRAD (Solans, 1977) para obtener una cinta escrita en EBCDIC. (Sólo los difractómetros que utilizan un mini-ordenador Digital pueden escribir directamente la cinta magnética en EBCDIC.)

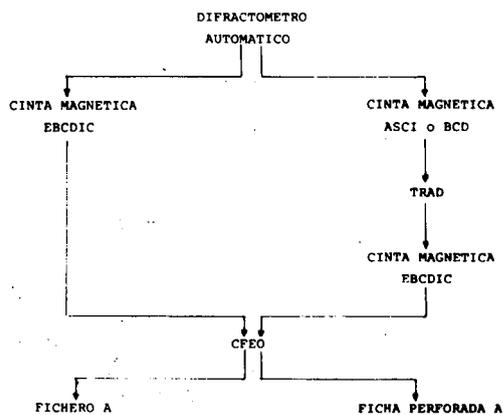


Fig. 3.- Esquema de funcionamiento en el tratamiento de datos del difractómetro.

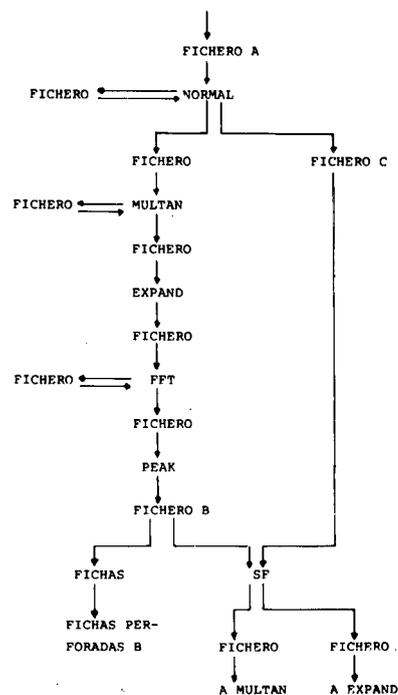


Fig. 4.- Esquema de funcionamiento en la resolución por el método MULTAN.

CFEO (Solans, 1977): A partir del número de contajes medidos por el difractómetro automático para cada plano (hkl), de los parámetros de la red, y de las condiciones de trabajo del difractómetro, este programa calcula las intensidades de difracción y los factores de estructura con sus desviaciones standard. También efectúa una serie de estadísticas según las extinciones para poder determinar el grupo especial de la red de la estructura cristalina.

Los factores de estructura para cada reflexión son almacenados en el fichero A (puede ser una cinta magnética, o un fichero en disco o en fichas perforadas) para su posterior tratamiento.

## B. Determinación de la estructura

B.1) Por métodos directos de multisolución. Este sistema utiliza la cadena de programas MULTAN77 de Main. et al. (1977). En la figura 4 se muestra un esquema de este proceso. los programas son:

**NORMAL:** Efectúa la normalización de los factores de estructura, calcula diferentes estadísticas de los  $F_{hkl}$  y genera el fichero C para su posterior utilización.

**MULTAN:** Determina los diferentes conjuntos de fases para los  $F_{hkl}$ .

**EXPAND:** Genera todas las reflexiones  $F_{hkl}$  contenidas en la esfera de Ewald.

**FFT:** Efectúa la síntesis de Fourier.

**PEAK:** Determina los máximos de la síntesis de Fourier, calcula las distancias y ángulos entre estos máximos e interpreta dicha síntesis de Fourier.

**SF:** Calcula los factores de estructura a partir de las coordenadas obtenidas en el programa PEAK (fichero B), dicho cálculo se efectúa ya sea para afinar las fases de los factores de estructura por la fórmula de las tangentes, con el programa MULTAN o para efectuar una nueva síntesis de Fourier, con los programas EXPAND y FFT.

**FICHAS** (Solans, 1977): Convierte el fichero B en fichas perforadas.

B.2) Patterson: Se sigue el mismo proceso que para efectuar la síntesis de Fourier (véase a continuación).

B.3) Prueba y error: Se utilizan dos programas MYCEM y el T2 (Solans, 1977), el primero genera una molécula conocidas las distancias, ángulos y ángulos de torsión entre los átomos, el segundo determina la posición de una molécula dentro de la celda elemental por el cálculo de máximas distancias intermoleculares.

B.4) Cálculo de la energía de cohesión: Se utiliza el programa WMIN de Busing (1970), el cual minimiza la energía de cohesión en función de la posición de los átomos. La dificultad de este método reside en su bajo rendimiento, debido al excesivo gasto de tiempo de ordenador y a su poca precisión en la determinación de las coordenadas atómicas. (Para una descripción más detallada de este método, Solans, 1977.)

B.5) Átomo pesado: Se sigue el mismo proceso que para efectuar la síntesis de Fourier (véase a continuación).

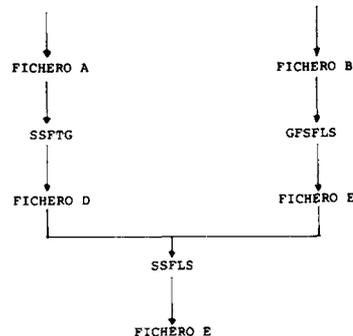


Fig. 5.- Esquema de funcionamiento en el proceso de afinamiento.

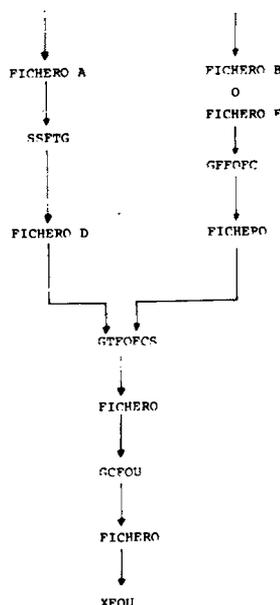


Fig. 6.- Esquema de funcionamiento en la síntesis de Fourier por el método XFOU.

## PROGRAMAS DE AFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

En el sistema que se ha desarrollado se puede efectuar el afinamiento de las estructuras cristalinas por dos métodos. El primero se describe en la figura 5 y tiene la ventaja de poseer una ocupación de memoria máxima de 80K. Se parte de los ficheros A y B, y tiene dos programas de preparación de ficheros, el SSFTG y el GFSFSL (Solans, 1977) y uno de afinamiento, el cual es una modificación del programa SFLS (Solans y Miravittles, 1974).

El segundo utiliza un programa con mayores posibilida-

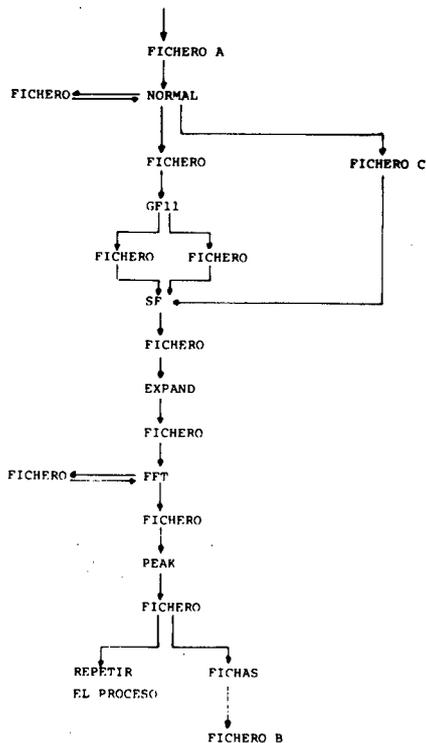


Fig. 7.- Esquema de funcionamiento en la síntesis de Fourier por el método FFT.

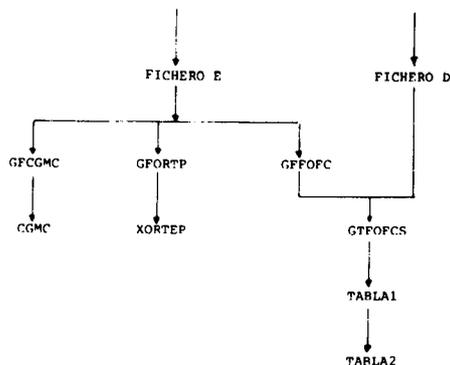


Fig. 8.- Esquema de funcionamiento de los cálculos finales.

des de cálculo, y se parte de los ficheros C y B. El programa es el SHELX76 (Sheldrick, 1976), el cual permite efectuar afinamientos con matriz completa, así como correcciones de dispersión.

### SÍNTESIS DE FOURIER

También este proceso se puede efectuar con dos métodos diferentes, y permite realizar los tres tipos de síntesis, a saber, síntesis de los factores de estructura observados, síntesis de diferencias y Patterson.

El primer método posee la ventaja que ocupa sólo 80K de memoria y ha sido esquematizado en la figura 6. Parte de los ficheros A y B o D y E, el proceso está formado por el programa GTFOFCS (Solans, 1977) que calcula los factores de estructura a partir de las coordenadas atómicas, los programas generadores de ficheros GFFOFC y GCFU (Solans, 1977) y un programa para efectuar la síntesis de Fourier, el XFOU (Solans, 1977).

El segundo método tiene la ventaja de ser mucho más rápido al utilizar el método de la «fast fourier transform» y de poseer un sistema de interpretación automático. Consiste en una serie de programas de generación de ficheros [NORMAL, ya descrito, GF14 (Solans, 1977)], un programa de cálculo de los factores de estructura a partir de las coordenadas atómicas (SF ya descrito) y los programas de síntesis de Fourier (EXPAND y FFT) (figura 7).

### CÁLCULOS FINALES

El método de procesamiento ha sido esquematizado en la figura 8.

- 1) Cálculo de las magnitudes geométricas de la estructura cristalina, lo cual se efectúa con un programa generador de fichero GFCGMC (Solans, 1977) y por el programa CGMC (Solans y Font-Altaba, 1975).
- 2) Dibujo de la estructura: Lo cual se puede efectuar por dos métodos diferentes, en el primero se utiliza el programa XORTEP, modificación del programa de Johnson (1965) ORTEP, poseyendo en este sistema 60K, y en el segundo se utiliza el programa PLUTO78 de Motherwell y Clegg (1978).
- 3) La impresión de las tablas de  $F_{hkl}$  y  $F_{hkl}^2$  se efectúa por los programas ya descritos GFFOFC y GTFOFCS, más un programa de generación de un fichero con la impresión (TABLA 1, Solans, 1977) y otro programa que efectúa ésta (TABLA 2, Solans, 1977).

### BIBLIOGRAFÍA

- BRIANSO, J. L.; MIRAVITLLES, C., PLANA, F., y FONT-ALTABA, M. (1972). *Acta Geol. Hisp.* 7(3): 73-76.
- BUSING, W. R. (1970) *Trans. Amer. Cryst. Assoc.*, 6: 57-71.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP, O.R.N.L., 3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G., y DECLERCO, J. P. (1977). MULTAN. *A system of computer programs for the automatic solutions of crystal structures from x-ray diffraction data.* Univ. of York, England, Louvain-la-Neuve, Belgique.
- MIRAVITLLES, C., BRIANSO, J. L., PLANA, F., SOLANS X., GALI, S., y FONT-ALTABA, M. (1976). *Circular Farmacéutica*, 252: 391-406.
- MIRAVITLLES, C., SOLANS, X., PLANA, F.; GALI, S., BRIANSO, J. L., y FONT-ALTABA, M. (1978). *Circular Farmacéutica*, 258: 49-70.
- MOTHERWELL, W. D. S. y CLEGG, W. (1978). *Pluto78. Program for plotting molecular and crystal structures.* Univ. of Cambridge, Inglaterra.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *Program for crystal structure determination.* Univ. of Cambridge, Inglaterra.
- SOLANS, X. (1977). Tesis Doctoral. Univ. de Barcelona, España.
- SOLANS, X. y FONT-ALTABA, M. (1975). *Acta Geol. Hisp.*, 10(3): 116-117.
- SOLANS, X. y MIRAVITLLES, C. (1974). *Acta Geol. Hisp.* 9(3): 107-108.
- WOOLFSON, M. M. (1972). *An introduction to x-ray crystallography.* Cambridge press. Cambridge.

Recibido, 18 julio, 1979