

# ACTA GEOLOGICA HISPANICA

INSTITUTO NACIONAL DE GEOLOGIA

(CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS)

Año VII - N.º 3

Mayo - Junio de 1972

Depósito legal: B. 6661-1966

## Sistema automático de programas para la resolución de estructuras cristalinas centrosimétricas

por J. L. BRIANSÓ, C. MIRAVITLLES, F. PLANA y M. FONT-ALTABA \*

### RESUMEN

En este trabajo, se presenta un sistema automatizado de programas para la resolución de estructuras cristalinas centrosimétricas. La procedencia de estos programas es varia, habiendo sido adaptados y puestos a punto por los autores del presente trabajo.

La eficacia del sistema, se ha demostrado en la resolución de varias estructuras, tres de las cuales se publican a continuación de este trabajo.

### RÉSUMÉ

On présente un système automatique de programmes pour la résolution complète de structures cristallines centrosymétriques. Les programmes ont été adaptés et mis à point dans notre laboratoire par les auteurs de la communication.

Avec ce système automatique nous avons résolu plusieurs structures, trois des quelles nous présentons à la suite de ce travail.

### INTRODUCCIÓN

El cálculo que lleva aparejado la resolución de una estructura cristalina, es extraordinariamente complejo y laborioso. Es por este motivo por lo cual, apoyados en el gran desarrollo de la informática en estos últimos años, se emplean masivamente los ordenadores electrónicos en este tipo de investigación.

La resolución de una estructura, ha de realizarse por etapas sucesivas, con programas específicos en cada una de ellas. Es pues de vital importancia llegar a automatizar al máximo esta secuencia.

En nuestro laboratorio, hemos puesto a punto un sistema de programas (16 en conjunto) que nos per-

mite de forma automática realizar los cálculos para la resolución de una estructura cristalina centrosimétrica.

El conjunto de estos programas puede considerarse dividido en cuatro grupos. El primero está formado por los que calculan las intensidades medidas a partir de diagramas de Weissenberg o de difractómetro automático, realizando a su vez las correcciones de escala, absorción, estadística de Wilson y cálculo de los factores de estructura normalizados. ( $E_{hkl}$ .)

El segundo grupo, lo integran los programas de Adición Simbólica, L.S.A.M. 0, 1, 2 de G. GERMAIN, P. MAIN y M. M. WOOLFSON. Dichos programas son la clave del sistema, ya que permiten solucionar el problema de las fases.

El tercer grupo está formado por los programas que realizan la síntesis tridimensional de Fourier y el afinamiento de las coordenadas atómicas.

El cuarto y último conjunto, consta de una serie que permite diversos cálculos, una vez establecida la estructura cristalina. Entre ellos: cálculo de distancias y ángulos, plano medio de la molécula, dibujo de la estructura...

### DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

#### *Primer conjunto*

Los programas que integran este primer grupo son:

1. Programa de lectura de cinta perforada con los datos obtenidos a partir de un difractómetro automático. Está escrito en FORTRAN IV, para una IBM

\* Sección de Cristalografía del Instituto "Jaime Almera" del C. S. I. C.

1130 con 8 K, por F. PLANA y F. LACASTA. Realiza las correcciones de Lorentz-polarización y test para establecer la calidad de los  $I_{hkl}$ .

2. Programa que ordena a los planos reticulares por orden de frecuencia de variación de sus índices. Escrito en FORTRAN IV, para IBM 360/30, original de J. P. DECLERQ (Lovaina).

3. NRC-2. Programa que genera una cinta magnética con los factores de estructura e interpola las curvas de difusión atómica, calculando el valor de la difusión en cada plano reticular. Pertenece a la Serie de F. R. AHMED del National Research of Canada. Todos los programas de esta misma serie están escritos en FORTRAN IV, requiriendo su mayor parte 128 K, de memoria.

4. SAP 1 (Del NRC-4) Symbolic Addition Procedure. Realiza la estadística de Wilson para el cálculo de B y K.

5. SAP 2 GP. Calcula los  $E_{hkl}$ , los ordena y perfora.

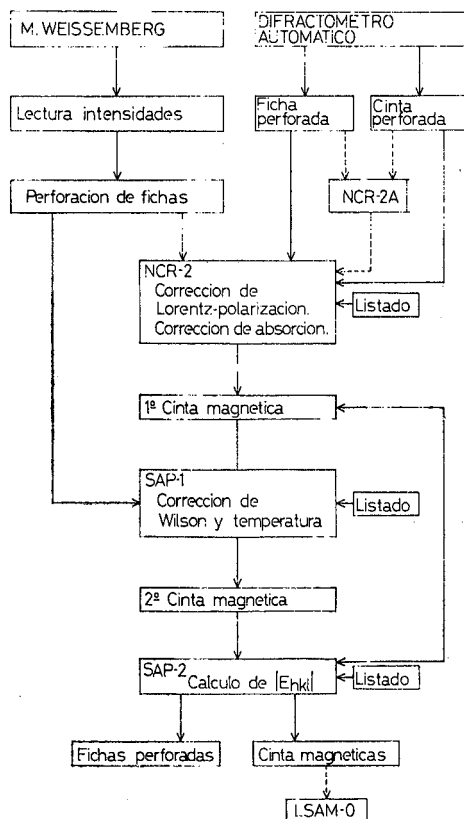


Fig. 1

En la figura 1, puede verse el organigrama del funcionamiento de estos programas.

#### Segundo conjunto

Está formado por tres programas: LSAM 0, LSAM 1 y LSAM 2 (Logic Symbolic Addition Method). Es un método automático de Multisolución

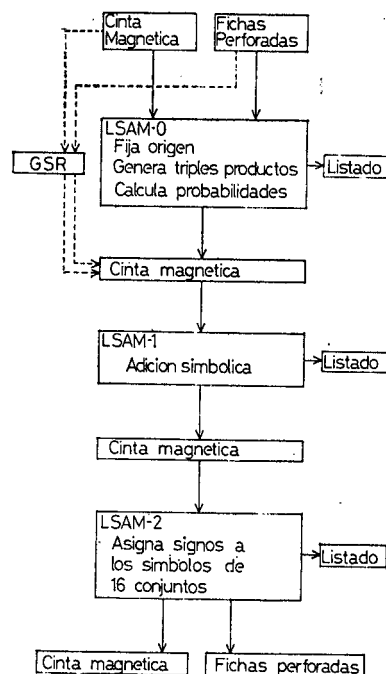


Fig. 2

para la asignación de las fases en cristales centrosimétricos. Están escritos en FORTRAN IV, para un ordenador de 128 K.

La Adición Simbólica permite únicamente la obtención de una sola solución, es decir, de un solo conjunto de signos, ya que los valores absolutos de los símbolos que intervienen en dicho proceso son fijados "a priori". Sin embargo puede convertirse la Adición Simbólica en un proceso de multisolución,

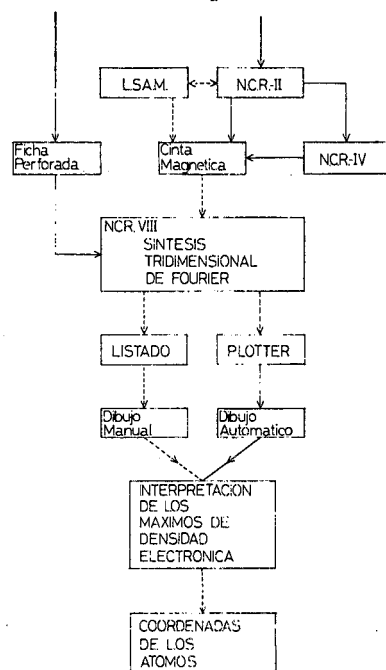


Fig. 3

si no se fijan los valores de los símbolos durante el desarrollo del método, de modo que sólo se obtenga como resultado una combinación de signos, cuyos valores pueden ser asignados opcionalmente. Las ventajas que este proceso comporta son evidentes puesto que es mucho más probable obtener el conjunto de

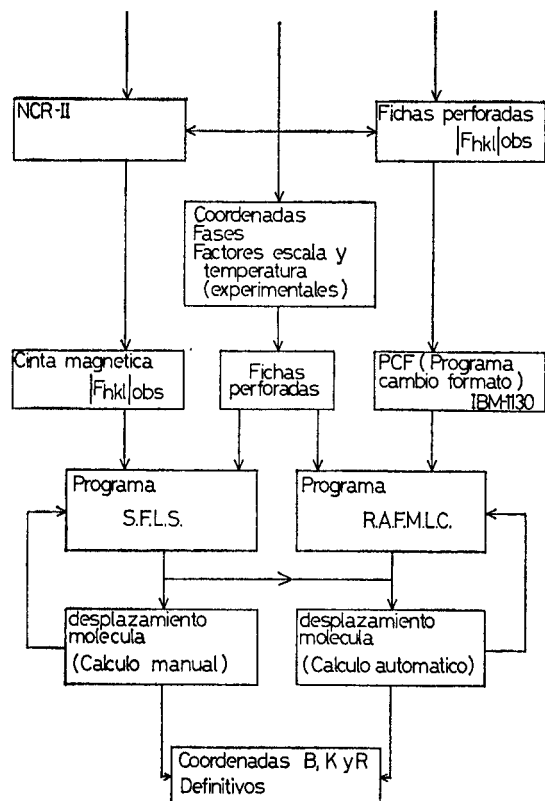


Fig. 4

signos verdaderos si se tiene mayor número de resultados probables.

1. El LSAM 0, calcula los triples productos de las relaciones entre los signos según la expresión de Sayre y su probabilidad, según la fórmula de COCHRAN y WOOLFSON.

2. El LSAM 1, calcula y fija el origen desarrollando por Adición Simbólica los signos de las reflexiones restantes. Igualmente calcula las relaciones entre los signos.

3. El LSAM 2, resuelve dichas relaciones calculando los diferentes conjuntos de símbolos para los signos. Finalmente calcula los criterios de aceptación de dichos conjuntos.

En la figura 2, damos el organigrama del funcionamiento de este conjunto.

### Tercer conjunto

Consta de los siguientes programas:

1. NRC-8 (FOURIER). Calcula la síntesis tri-

dimensional de Patterson, Fourier y de Diferencias. Es válido para todos los grupos espaciales.

2. J. B. FOURIER. Es una modificación del anterior, adaptado a la síntesis de Fourier que utiliza como coeficientes de la serie los  $\pm E_{hkl}$ .

3. NRC-10. S.F.L.S. "Automático". (Structure Factor least Squares.) Es una versión automatizada por J. P. PUTZEYS (Lovaina) del programa de la serie de F. R. AHMED.

Este programa calcula:

- a) Factores de estructura ( $F_o$ ).
- b) Afina las coordenadas, calcula y afina los  $B_{iso}$  y  $B_{ij}$  y el factor de ocupación ( $n$ ), mediante un proceso de mínimos cuadrados.
- c) Estima las desviaciones estándar de las coordenadas de los átomos.

En las figuras 3 y 4 se presentan los organigramas de este tercer conjunto.

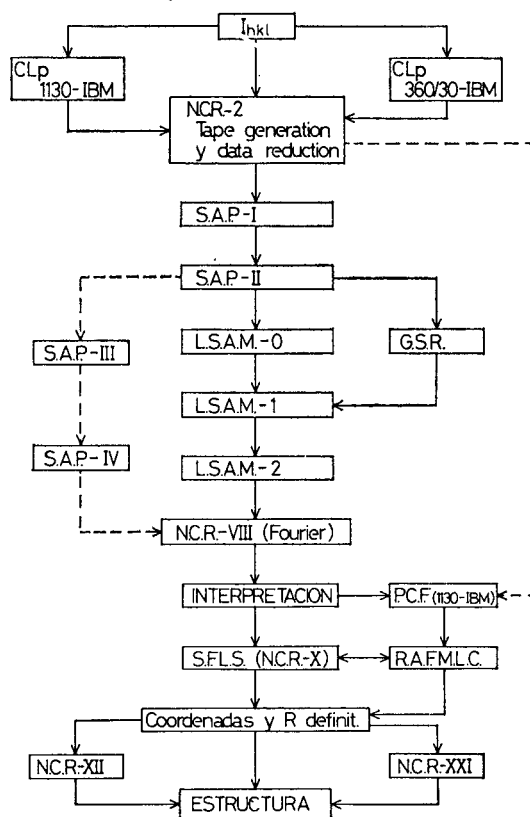


Fig 5

### Cuarto conjunto

En esta sección hemos incluido una serie de programas complementarios a la resolución de una estructura cristalina. Está integrada por:

1. NRC-12 (Bond Scan), calcula las distancias y ángulos entre los átomos de una estructura ya establecida.

2. DANFIG. Modificación simplificada del ORTEP. Permite calcular las distancias y ángulos de una estructura y marcar las posiciones de los átomos sirviéndose de la impresora del ordenador.

3. NRC-22. (Mean Plane), calcula el plano medio de la molécula dando la ecuación de dicho plano, así como las desviaciones de los átomos.

4. NRC-23. Lista en formato estándar las  $F_{obs}$  y las  $F_{cal}$ .

5. ORTEP. Original de C. K. JOHNSON del Oak Ridge National Laboratory Tenn (USA). Dicho programa, mediante un Plotter, nos dibuja en perspectiva y también estereoscópicamente una estructura con sus elipsoides de agitación térmica.

En la figura 5, presentamos el organigrama resumen de la marcha de todo el sistema.

NOTA: Los autores del trabajo agradecen al Centro Ordenador Municipal de Barcelona (C.O.M.), las facilidades dadas para utilizar sus ordenadores y a los Sres. Fernández de Castro y Garriga la ayuda prestada en la puesta a punto del sistema automático de programas.

#### BIBLIOGRAFÍA

- AHMED, F. R. (1969): *Crystallographic Programs for a IBM 360 System*.  
BRIANSÓ, J. L. (1972): Tesis Doctoral. Barcelona.  
GERMAIN, G. MAIN, P. and WOOLFSON, M. M. (1968): *Acta Crystallographica*, B 24, 91.  
GERMAIN, G. MAIN, P. and WOOLFSON, M. M. (1970): *Acta Crystallographica*, B 26, 274.  
JOHNSON, C. K. (1965): ORTEP. O.R.N.L. 3794 Oak Ridge National Laboratory. Tenn., U.S.A.  
MIRAVITLES, C. (1972): Tesis Doctoral. Barcelona.