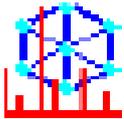


Klaus Brandenburg, Holger Putz



ENDEAVOUR

Solución de estructuras desde la difracción de polvo







ENDEAVOUR

Inicio Rápido

Versión 1.6





Inicio Rápido

Instalación

Endeavour puede instalarse en un PC que use el sistema operativo Windows 98 o posterior. Sencillamente, inserte el disco y tras unos segundos, el programa de auto arranque le dará la opción de pulsar el botón "Install Endeavour" púlselo y siga las instrucciones de la pantalla. Si no se inicia el auto arranque explore el disco y pulse sobre el icono de "Autoplay"

En la página 77 del manual encontrará más información sobre los requerimientos para instalar actualizaciones del programa y otro software relacionado.

Lo básico: Introducción de datos, Cálculo, Análisis del grupo espacial (RuS_2)

En esta sesión aprenderá a:

- Como colocar los datos requeridos para plantear la estructura.
- Como iniciar el cálculo de la estructura.
- Como usar o exportar el modelo estructural resultante.

Imagine que ha sintetizado un nuevo compuesto y mediante medidas de fluorescencia ha llegado a la conclusión de que la fórmula es RuS_2 . El patrón de fluorescencia de rayos X muestra unas pocas líneas intensas y tras el indexado y refinamiento de los parámetros de celda, se concluye que se trata de una estructura cúbica de valor $a = b = c = 5.6095 \text{ \AA}$ con ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. En vista a que muchas reflexiones se superponen, no se decide por asignar un grupo espacial en esta etapa. Para generar un modelo estructural desde el principio podemos usar **Endeavour**.

Por favor, inicie **Endeavour** mediante un doble clic sobre el icono correspondiente del escritorio, o seleccionando el programa desde la lista de programas de Windows. Fig. 1

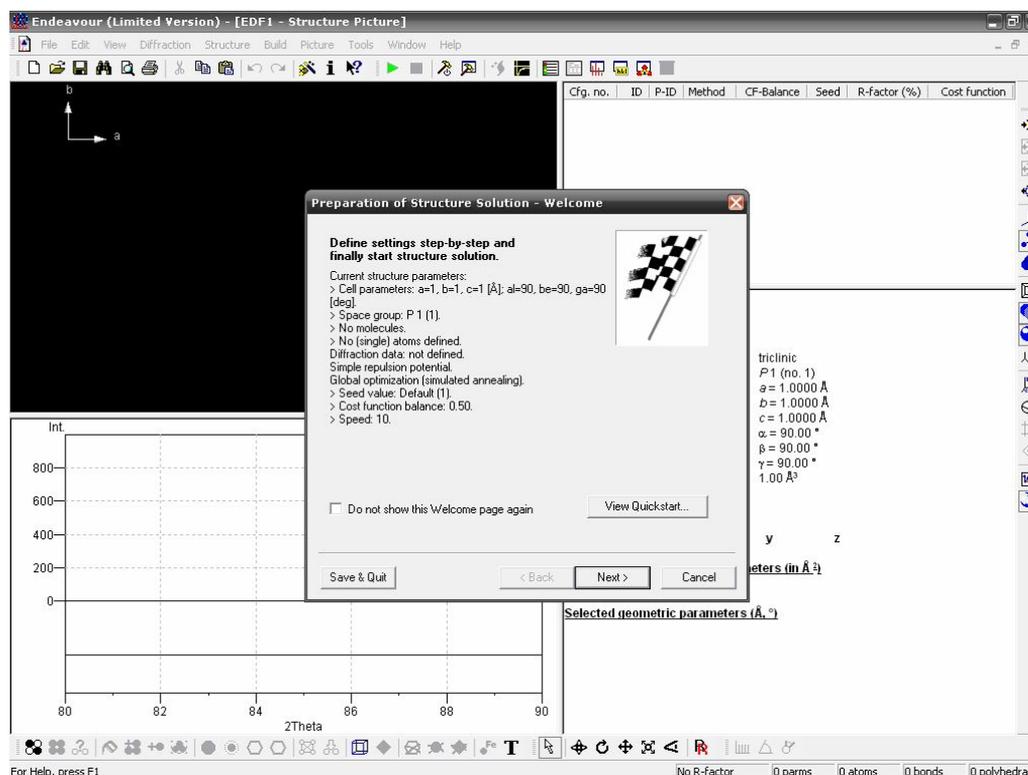


Fig. 1: Inicio en una sesión **Endeavour**



En el centro de las áreas de trabajo aparecerá el cuadro de diálogo de bienvenida al "asistente" denominado "Preparation of Structure Solution - Welcome" Fig. 2

El cuadro inicial muestra un resumen de los parámetros de celda apuntados para la estructura, grupo espacial supuesto, número de moléculas, número de átomos...etc.

Si no aparece este cuadro se puede activar desde el menú "File / New structure solution", desde el teclado usando la combinación **Ctrl.+N** o pulsando el botón de la barra de botones



Fig. 2: Al iniciar una sesión **Endeavour** mostrará el "Asistente" para la preparación de estructuras

Este asistente se permite la introducción ordenada de los datos necesarios para que el programa pueda iniciar el cálculo de la estructura en estudio. El asistente nos guiará en ocho etapas (*steps*); avanzar o retroceder entre las etapas es fácil a través de los botones "Next >" (siguiente) o "< Back" (anterior). Pulsemos la única opción disponible **Next >** para pasar a la primera etapa. Fig. 3

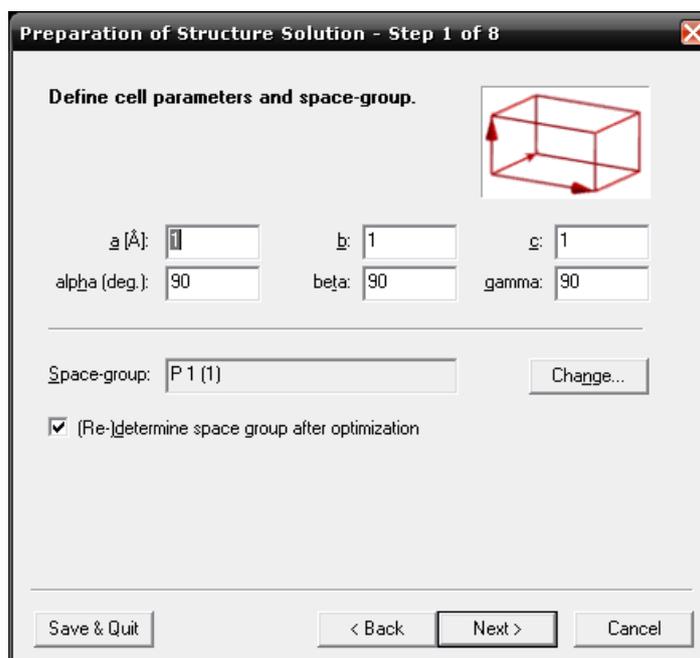


Fig. 3:– Etapa 1 de 8

En esta etapa:

- Introducimos el valor **5.6095** en los datos a, b, c que definen el tamaño de la celda unidad del compuesto. Saltaremos de casilla mediante la tecla **Tab**.
- Mantenga el valor de 90 ° para los tres ángulos de la celda. ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).



- En este ejemplo, dado que no podemos determinar el grupo espacial, mantendremos en la casilla **Space-group** seleccionado el grupo **P1[1]**.

Pasamos a la etapa 2 de 8

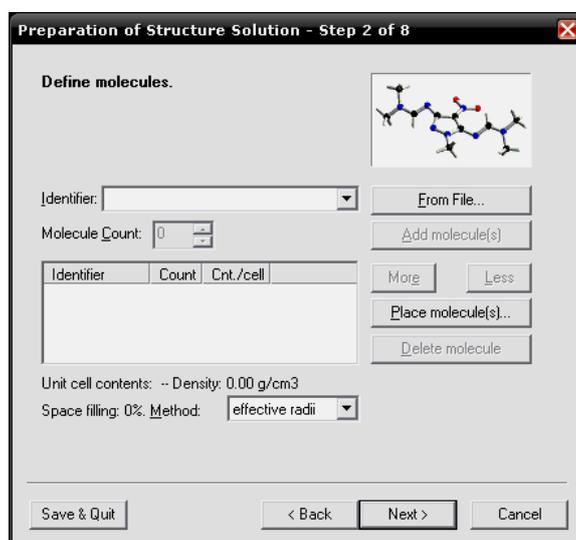


Fig.4 – Etapa 2 de 8

El cuadro de la Fig. 4 permite la entrada de datos de moléculas; nuestro compuesto está formado por átomos individuales o iones, no lo utilizaremos y pasaremos a la etapa siguiente Fig. 5

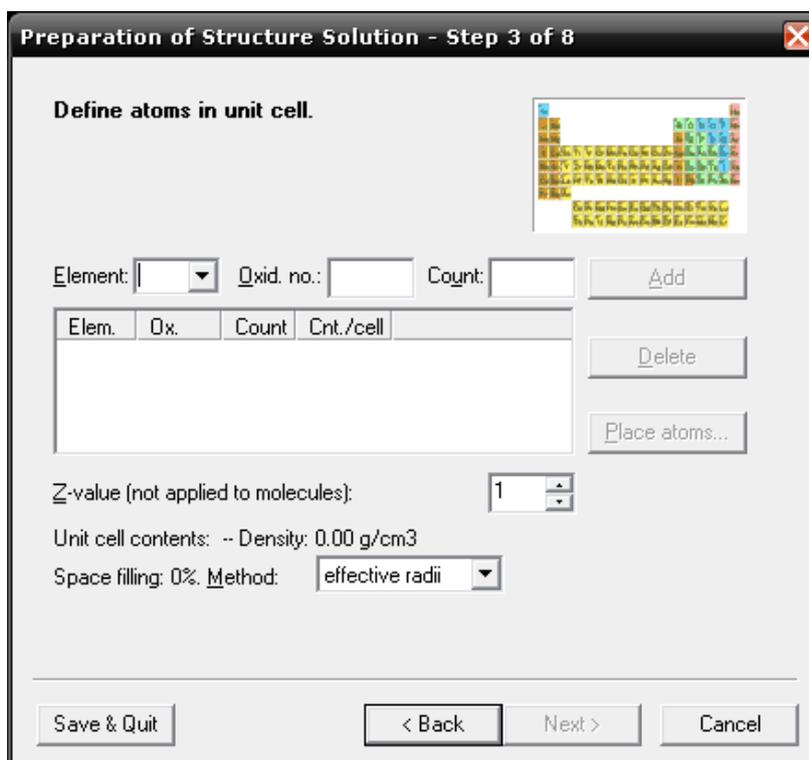


Fig. 5 – Etapa 3 de 8

Aquí es donde indicaremos el contenido de la celda unidad; es decir, si la fórmula de nuestro compuesto es **RuS₂** debemos indicar que tiene **un átomo de Ru** y **dos átomos de S** el número de oxidación de los átomos y el número de unidades formulares por celda unidad, Z.

El proceso puede seguirse en los pasos y las figuras 6, 7 y 8.



- En el campo “**Element:**” escribiremos **Ru**

Suponiendo que el compuesto es iónico, el estado de oxidación del Ru será de +4 (frente a los dos átomos de azufre (-2 x 2) por tanto

- En el campo “**Oxid no.:**” escribiremos **2**
- En el campo “**Count:**” escribiremos **1**
- Pulsamos “**Add**”

Elem.	Ox.	Count	Cnt./cell
Ru	+2.00	1	1

Fig. 6 – Un catión Ru^{+4} pertenece a la celda unidad

Ahora procedemos con el azufre

- En el campo “**Element:**” escribiremos **S**
- En el campo “**Oxid no.:**” escribiremos **-2**
- En el campo “**Count:**” escribiremos **2**

Después “**Add**”

Elem.	Ox.	Count	Cnt./cell
Ru	+2.00	1	1
S	-2.00	2	2

Fig. 7 – Dos aniones S^2 pertenecen a la celda unidad

A la hora de seleccionar el número de unidades formulars por unidad de celda, Z, **Endeavour** ofrece una variedad de posibles opciones; en este ejemplo el valor más correcto es 4.

- En el campo “**Z-value [Not applies to molecules]**” escribiremos **4**

El cuadro debe mostrar los valores siguientes

Elem.	Ox.	Count	Cnt./cell
Ru	+2.00	1	4
S	-2.00	2	8

Z-value (not applied to molecules): 4

Unit cell contents: Ru4 S8 -- Density: 6.22 g/cm3

Space filling: 134%. Method: effective radii

Fig. 8 – Un R^{4+} y dos S^2 de fórmula y una unidad formular pertenece a la celda unidad

Pasaremos a la etapa 4 de 8 (Fig. 9).

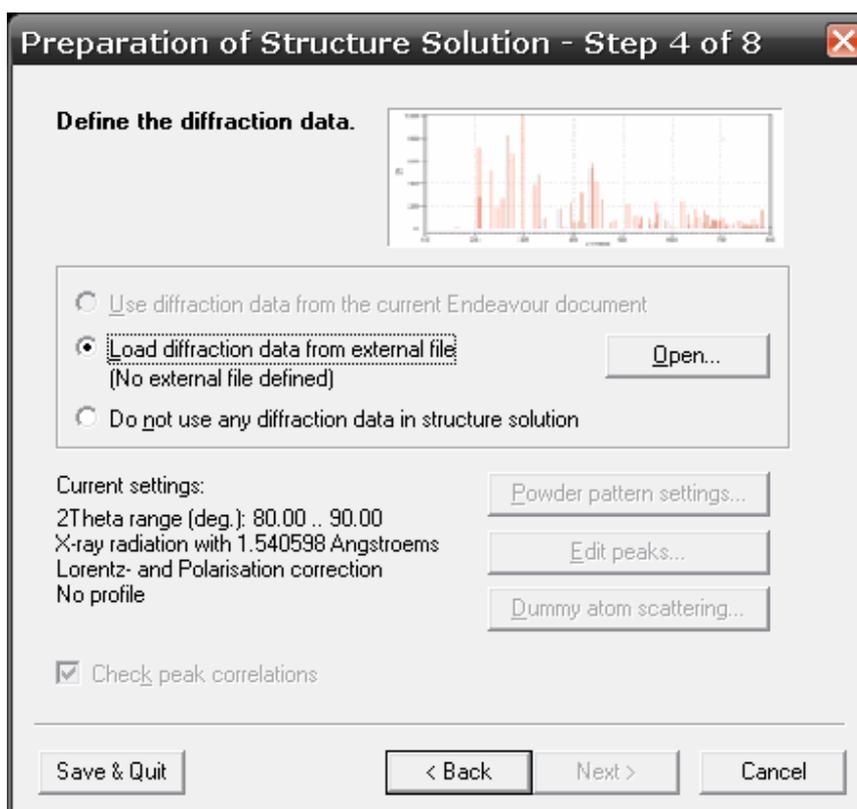


Fig. 9 – Etapa 4 de 8 para introducir los valores de difracción

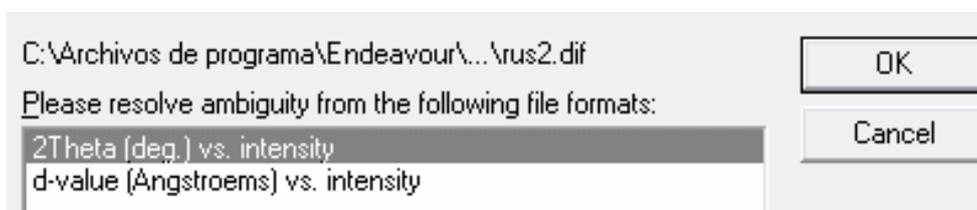
La etapa 4 permite introducir los valores de la difracción; lo primero que haremos es preparar los archivos que contienen los datos de difracción es decir, los que contienen los valores de intensidad y las posiciones 2θ de los picos (no el perfil o el step/scan). Estos datos los proporciona el software tras realizar la obtención del archivo fuente.

Se debe exportar y reformar el archivo fuente para que cada línea contenga primero el ángulo 2θ seguido del valor de intensidad del pico (no al revés).

Para este ejemplo hemos preparado el archivo **rus2.dif**¹ Por lo tanto aceptaremos cargar los datos desde un archivo externo teniendo seleccionado el botón **Load diffraction data from external file** pulsaremos **open...** y buscaremos el archivo en la ruta

C:\Archivos de programa \ Endeavour \ Examples \ RuS2\ **rus2.dif**²

Al aceptar aparecerá el cuadro de diálogo



Seleccionando la opción **2Theta[deg] vs intensity** pulsaremos OK, dando paso al cuadro de diálogo **“Powder Pattern Settings”** (Fig.10) que nos mostrará las condiciones experimentales de nuestra difracción y nos permite comprobarlas.

¹ Sutarno et al., Can. J. Chem. **45**, 1391 (1967)

² Si se quiere echar un vistazo a la disposición de los datos del archivo puede hacerse mediante un editor ASCII como el “Notepad” de Windows

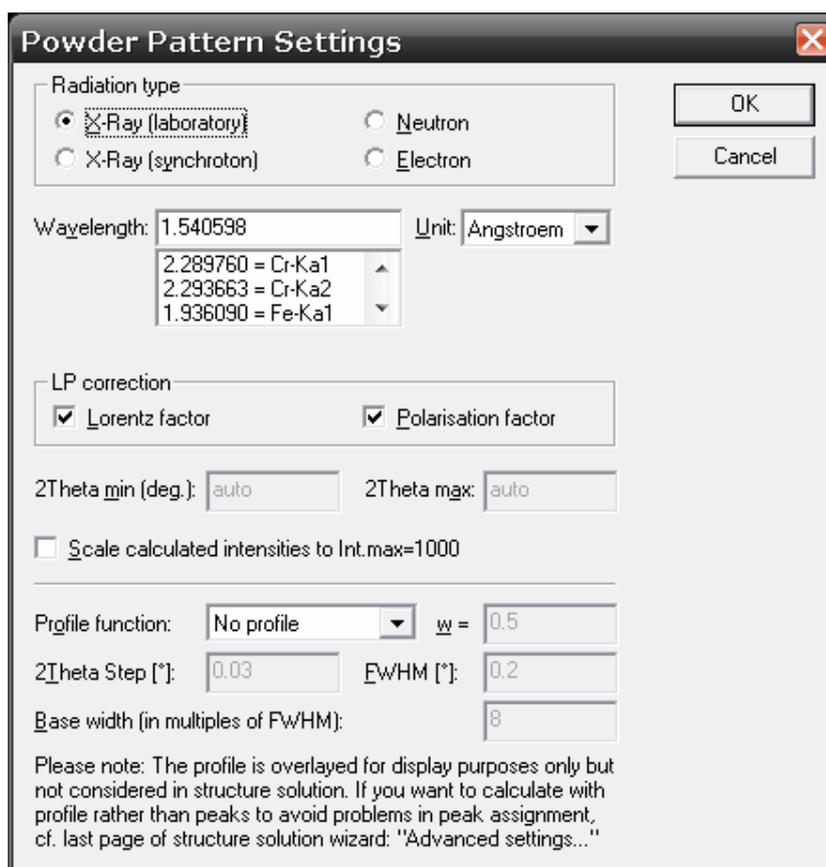


Fig. 10 – Condiciones experimentales de la difracción

Nuestras condiciones se resumirían así:

“Se ha usado un difractor del laboratorio y la longitud de onda de la radiación fue 1.540598 Å (Cu K α 1) Se aplicaron las correcciones de Lorentz y la corrección de polarización al calcular el patrón”

Tras comprobar esto pulsaremos **OK**.



Responderemos que **Sí**, para que el programa realice la corrección del punto cero

y responderá informando que la corrección ha sido de 0.01 [grados] aceptamos y volvemos al cuadro de la etapa cuarta; el nombre del archivo cargado aparecerá bajo la línea "Load diffraction data from external file" (Fig. 11)



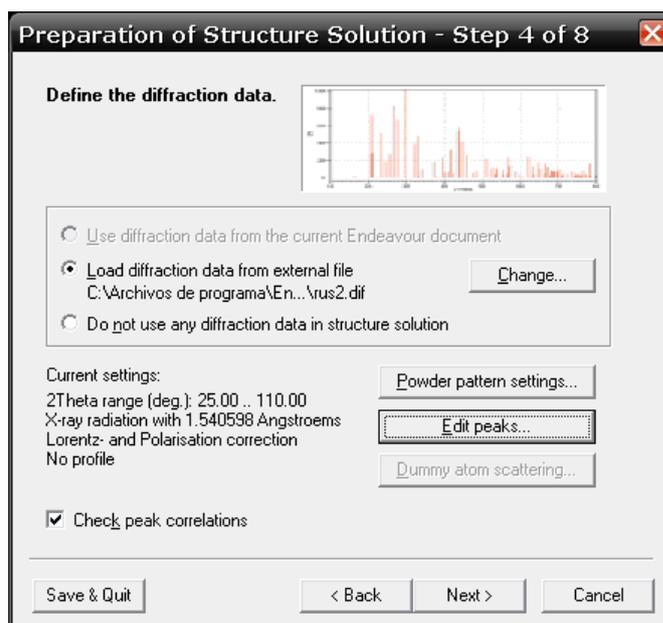


Fig. 11

Si quisiéramos variar los datos de la difracción, podemos acceder a ellos mediante.

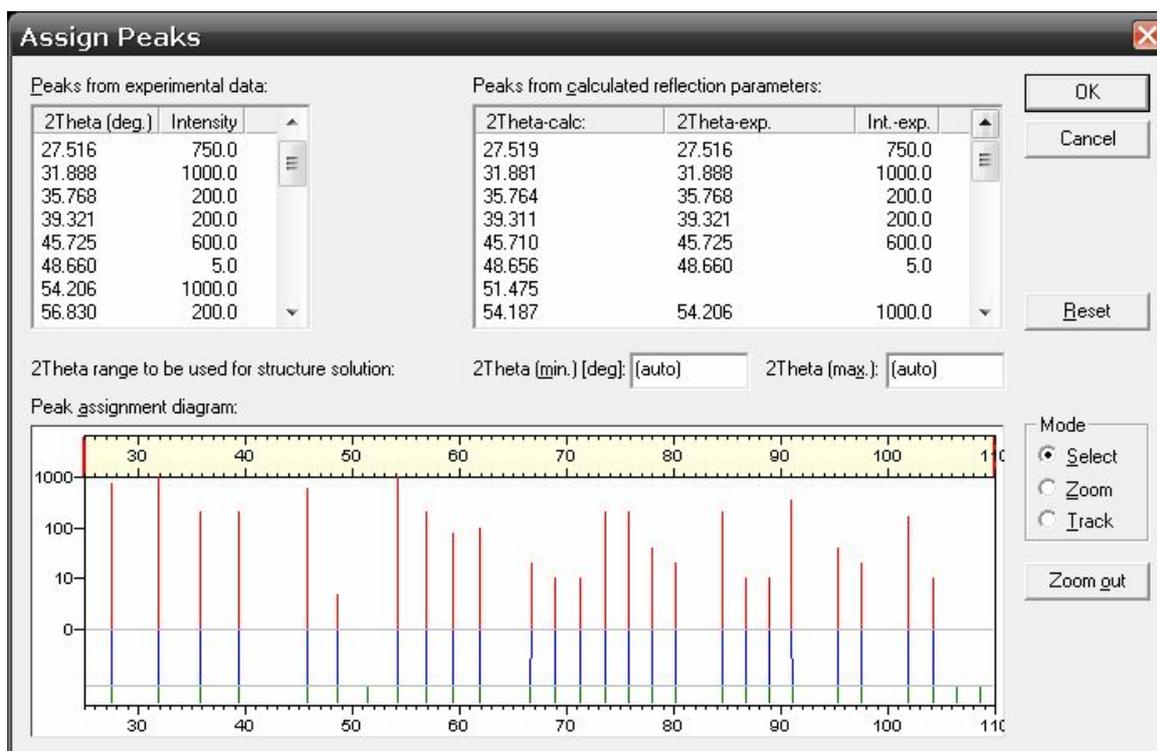
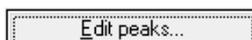


Fig 12. Aquí se podrían editar los datos de difracción y reasignar valores a los picos

Por el momento en este ejemplo, **no será necesario variar nada**; pulsaremos **OK**, volveremos al cuadro de la figura 11.

Mediante **Next** pasaremos de etapa



La Fig. 13 muestra la etapa 5. Por defecto está activada la opción de que la estructura se calcule automáticamente.

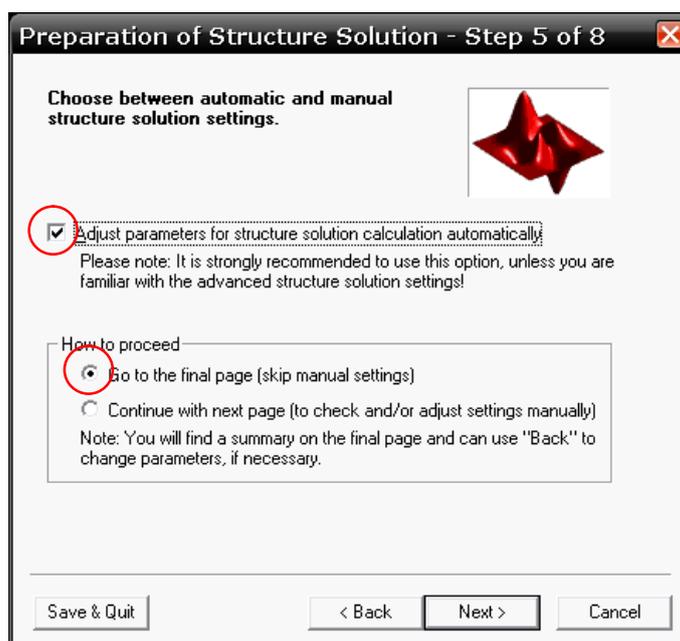


Fig. 13. ¿Le permite al programa establecer las condiciones de cálculo automáticamente?

Si dejamos todo el cálculo al programa, en el cuadro “How to proceed” deberá estar **activo el botón “Go to the final page [skip manual settings]”** ver figura 13. Pulsaremos Next para aceptar, lo que nos llevará al cuadro “Summary” Fig. 14

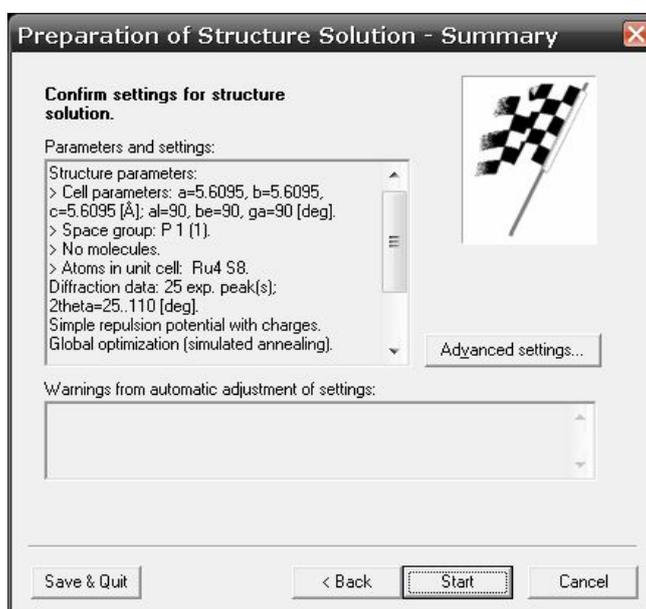


Fig. 14. Parecido a la pantalla de bienvenida, se puede comprobar los ajustes y parámetros introducidos.

Para que **Endeavour** comience el cálculo pulsaremos en **“Start”**

El cálculo completo tardará unos 10 minutos; por lo que podemos echar un vistazo a la interfase general del programa (Fig. 15). Por comodidad nuestra, hemos numerado cinco áreas en la figura.



- 1 Área de la estructura, aquí se podrá ver como lo átomos se sitúan en la estructura de la celda unidad, conforme avance el cálculo.
- 2 Es la llamada lista de configuraciones (“Configuration list”). Cada línea que aparezca en esta pantalla es una configuración calculada. Podremos ver todos los datos haciendo doble clic sobre una de ellas
- 3 Muestra el difractograma de polvo al azar del compuesto.
- 4 Datos cristalográficos de la estructura de nuestro compuesto.
- 5 La pantalla del asistente desaparece y podemos ver en su lugar esta pantalla, correspondiente al visor del progreso del cálculo.

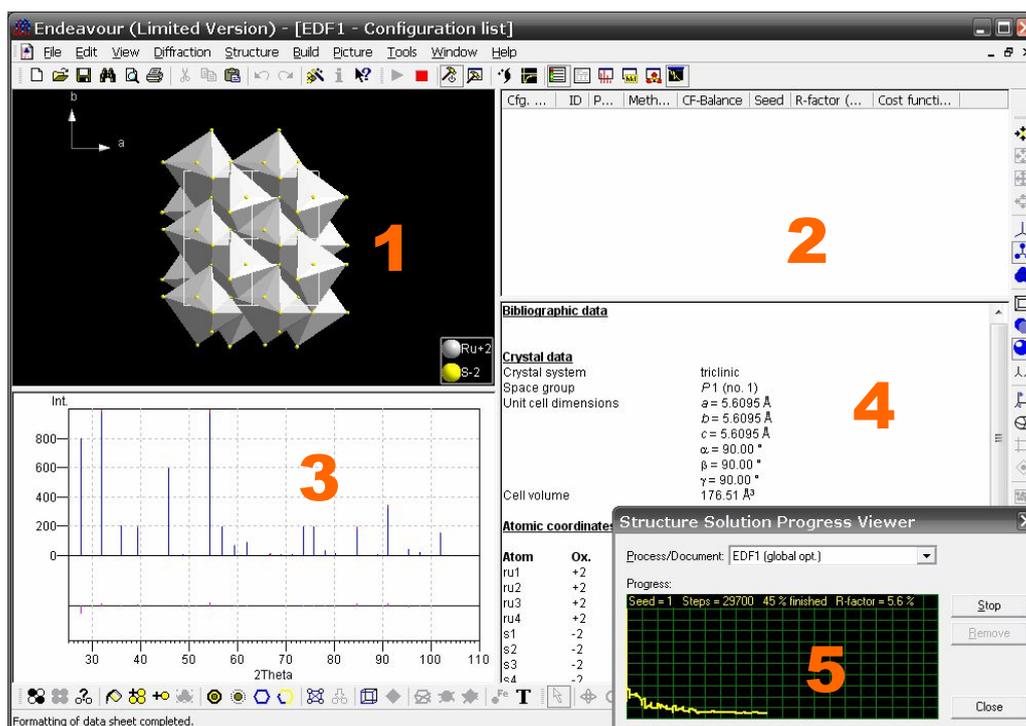
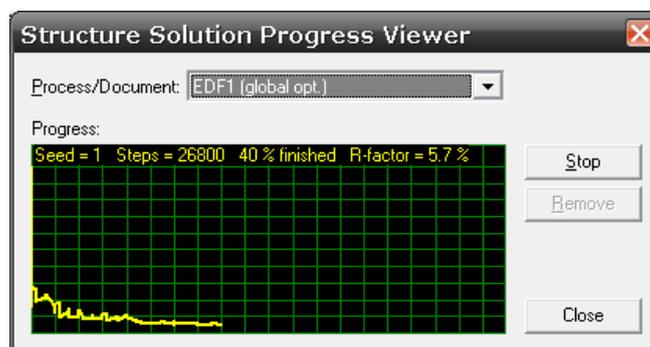


Fig. 15. Cálculo en progreso

Durante el cálculo podemos relajarnos y observar en el área de gráficos (1) los átomos moviéndose alrededor de la celda unidad, mientras el programa intenta obtener un valor óptimo para la función total planteada. Si observamos con cuidado podremos ver al Rutenio buscar su disposición cúbica, antes que los átomos de azufre debido a su mayor número de electrones.

En la ventana (5) del visor del progreso de cálculo veremos como el factor R disminuye y finalmente se acerca al límite de 4,2% en la mayoría de los cálculos.



Observará también que **Endeavour** no realiza un solo cálculo, sino cinco, cada uno comienza con una posición diferente y aleatoria de los átomos. Esto es debido a que la forma de obtener el valor



óptimo de la función es el llamado “simulated annealing”. En la práctica el resultado obtenido por este método depende del número de secuencias aleatorias aplicadas, **Endeavour** por defecto usará cinco cálculos con valores iniciales diferentes (también llamados “seed”).

Cuando los cinco cálculos finalizan **Endeavour** selecciona la estructura que suponga menor “coste” para la función, para ella intentará determinar el grupo espacial automáticamente, si tiene éxito (como en nuestro ejemplo) creará una nueva línea en la lista de configuraciones (en nuestro caso la sexta), la seleccionará y mostrará el dibujo y los datos cristalográficos calculados.

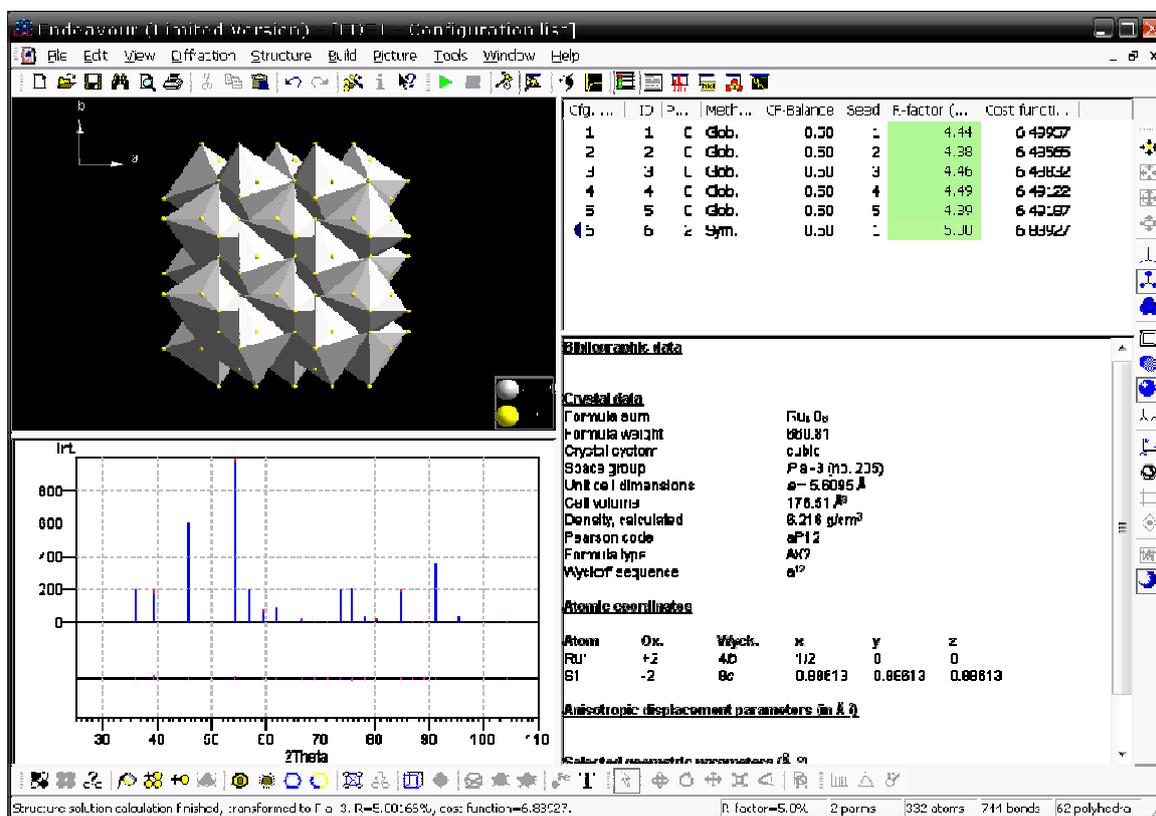


Fig. 16. Se obtiene el resultado final, las áreas de la interfase muestran todo lo referente a la línea 6 de la lista de configuraciones que ha sido sugerida como el resultado del cálculo.

En este momento la solución se ha completado y se ha determinado todos los datos necesarios para realizar un refinamiento Rietveld de la estructura planteada. Se puede exportar los datos y la figura en una variedad de formatos muy comunes por ejemplo (CIF o BMP), seleccionando “Guardar como...” desde el menú Archivo.

Además, si se quiere salvar o imprimir la hoja de datos, puede hacerse seleccionando la correspondiente orden del menú contextual que se desplegará, si se pulsa el botón derecho del ratón mientras el cursor se sitúa sobre dicha hoja.

Antes de finalizar tome nota de que:



- Resolver estructuras partiendo del difractograma de polvo al azar y usando el “direct space method” como lo hace **Endeavour**, supone un gran tiempo de cálculo. La solución demostrada aquí es un ejemplo muy fácil y rápido de resolver. Las estructuras que se suelen plantear a **Endeavour** pueden resolverse en horas o en unos pocos días. No se preocupe, durante el cálculo no se necesita la intervención del usuario, por lo que se puede realizar en fin de semana o durante la noche; se alegrará de volver un lunes y ver en su pantalla lo que se ha realizado durante todo el fin de semana.
- Aunque la solución de **Endeavour** parezca razonable y correcta desde todos los puntos de vista es necesario proceder a un refinamiento Rietveld. La convergencia de un refinado Rietveld a bajos valores del factor R será la prueba de que la estructura propuesta es correcta



CRYSTAL IMPACT GbR
Rathausgasse 30
D-53111 Bonn
Germany

☎: +49 (228) 981 36 43
☎: +49 (228) 981 36 44
E-mail: pcd-support@crystalimpact.com
<http://www.crystalimpact.com>