

# Krystalografia

Analiza wyników rentgenowskiej  
analizy strukturalnej i sposób  
ich prezentacji

# Opis geometrii

- Symetria:
  - kryształu: grupa przestrzenna
  - cząsteczki: grupa punktowa
- Parametry geometryczne
  - współrzędne ułamkowe atomów (ew. kartezjańskie)
  - elipsoidy termiczne atomów
  - długości wiązań, kontaktów
  - kąty walencyjne, torsyjne, dwuścienne
  - wiązania wodorowe
- Prezentacja graficzna
  - struktury kryształu (upakowanie w kryształach)
  - struktury cząsteczkowej

# Symetria cząsteczki

- Środek geometryczny cząsteczki jest punktem stałym wszystkich operacji symetrii. Wynika to z faktu, że te operacje w grupach skończonych są permutacjami. W sumie współrzędnych w poniższych wzorach zmienia się więc jedynie kolejność składników.
- Aby znaleźć grupę punktową symetrii cząsteczki wystarczy wyznaczyć współrzędne środka geometrycznego cząsteczki i z Tablic Międzynarodowych odczytać symetrię lokalną dla tego punktu.

$$x = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

$$y = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$$

$$z = \frac{\sum_{i=1}^N z_i}{N}$$

# Opis atomu

- Atom może znajdować się w **położeniu ogólnym** lub w **położeniu szczególnym**
- Położenie szczególne oznacza, że atom leży na elemencie symetrii i w związku z tym nie jest przez nią powielany
- **Drgania termiczne atomu** opisywane są poprzez wyznaczenie elipsoidy o długościach osi proporcjonalnych do amplitudy drgań w danym kierunku (displacement ellipsoids)
- Jeżeli badacz wstawi atom o zbyt dużej liczbie elektronów, wówczas obserwuje się przesadnie dużą elipsoidę. Jeżeli wstawiono atom lżejszy od prawidłowego osie elipsoidy będą nienormalnie małe lub otrzymamy ujemne wartości długości osi, elipsoida jest ujemnie określona (non-positive definite).
- Powiększone elipsoidy mogą również wynikać z faktycznie dużej amplitudy drgań (prawidłowo wstawionych) atomów w kryształach. Obniżenie temperatury zwykle powoduje zmniejszenie wyznaczonych elipsoid.

# Wyznaczanie elipsoid termicznych

- Intensywność refleksu zależy od wielu czynników.
- Czynnik struktury dany jest wzorem:

$$F(h) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h r_j}$$

- Atomowy czynnik rozpraszania  $f_j$  dla drgającego atomu (Debye 1914) dany jest wzorem  $f_j e^{-T_j}$

$$F(h) = \sum_{j=1}^N f_j e^{-T_j} e^{2\pi i h r_j}$$

$$T_{izo} = (B|h|^2)/4$$

$$T_{anizo} = 2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)$$

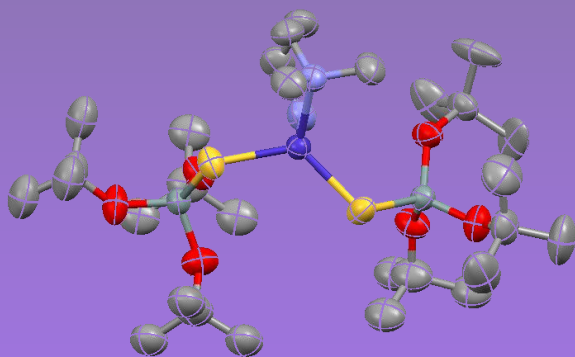
**W modelu anizotropowym** bryłą określającą obszar największego prawdopodobieństwa przebywania atomu jest **elipsoida trójosiowa**.

$U_{ii}$  oznaczają średnie kwadraty amplitud drgań wzdłuż danej osi.

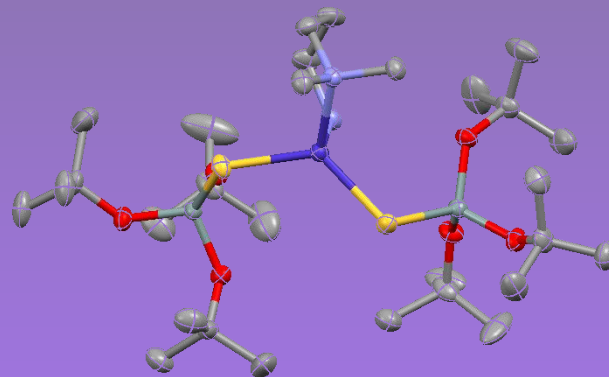
$U_{ij}$  ( $i \neq j$ ) definiują orientację elipsoidy.

Człon wykładniczy, uwzględniający drgania termiczne przyczynia się do dalszego tłumienia krzywej  $f(s)$  w miarę wzrostu  $s = \sin\theta/\lambda$ . W związku z tym **lepsze wyniki analizy strukturalnej** zapewnia pomiar natężeń **w niskich temperaturach**.

# Wpływ temperatury

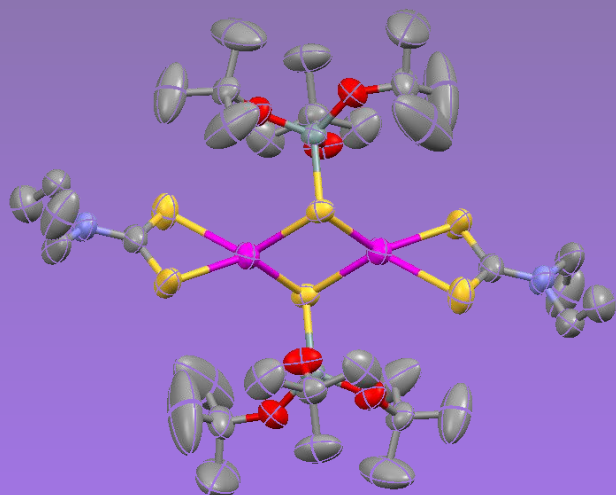


temperatura 298K

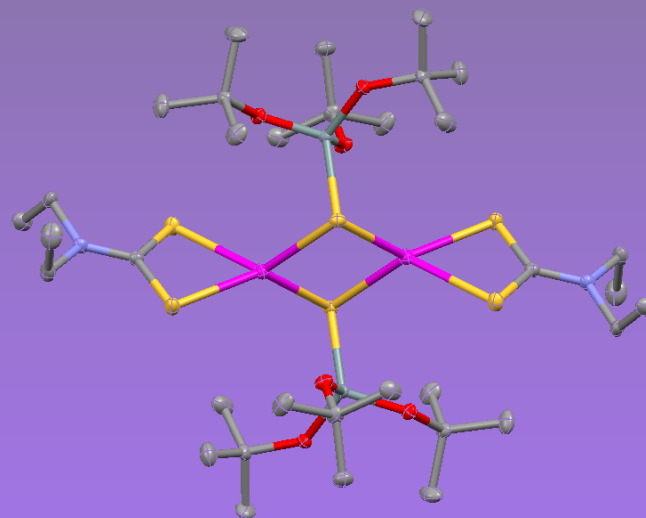


temperatura 120K

# Wpływ temperatury c.d.



temperatura 298K



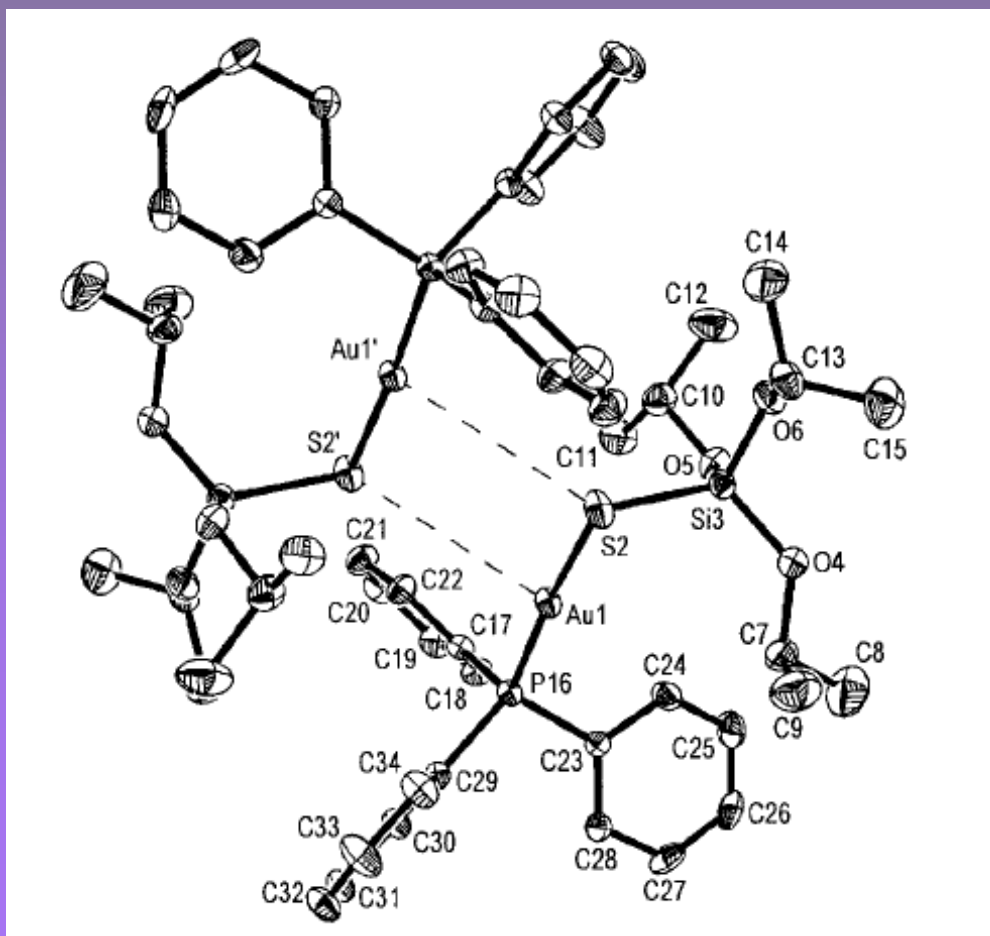
temperatura 100K

# Odległości między atomami

- W analizie strukturalnej stosuje się trzy rodzaje odległości międzyatomowych:
  - jeżeli atomy A i B tworzą wiązanie chemiczne, to ich odległość nazywamy **długością wiązania**
  - jeżeli A i B nie tworzą wiązania i należą do jednej cząsteczki, to ich odległość nazywamy **długością kontaktu wewnątrzcząsteczkowego**
  - jeżeli A i B nie tworzą wiązania i nie należą do jednej cząsteczki, to ich odległość nazywamy **długością kontaktu międzycząsteczkowego**



# Kontakty międzycząsteczkowe



# Opis wiązania wodorowego

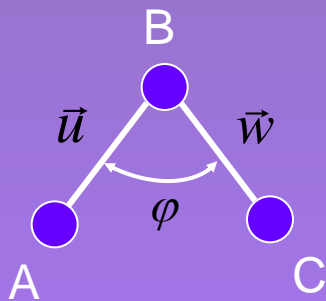
- Wyznaczanie pozycji atomu wodoru z pomiarów dyfrakcji promieni X jest obarczone dużą niepewnością. Pewniejsze jest położenie ciężkich atomów. W celu opisu wiązania wodorowego oprócz długości wiązania D–H i kontaktu H $\cdots$ A podaje się zwykle: odległość donor-akceptor oraz kąt D–H $\cdots$ A. Stosowane skróty: D – donor, A – akceptor.
- Aby wiązanie było efektywne kąt ten powinien być w granicach (110, 180°). Poniżej podano przykład tabeli z opisem wiązań wodorowych.

Hydrogen-bonding geometry (Å, °).

D–H $\cdots$ A	D–H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D–H $\cdots$ A
N1–H1A $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0.87(3)	2.41(3)	3.265(3)	167(3)
N1–H1B $\cdots$ N2	0.93(3)	2.09(3)	2.887(3)	144(3)
N1–H1C $\cdots$ S1	0.98(3)	2.39(3)	3.262(3)	169(3)
N2–H2A $\cdots$ O4 <sup>ii</sup>	0.87(3)	2.46(3)	3.239(3)	150(3)
O4–H4A $\cdots$ S1 <sup>iii</sup>	0.84(3)	2.48(3)	3.301(2)	167(3)
Symmetry codes: (i) $-x, -y, 1-z$ ; (ii) $x-1, y, z$ ; (iii) $1-x, -y, 1-z$				

# Kąty walencyjne

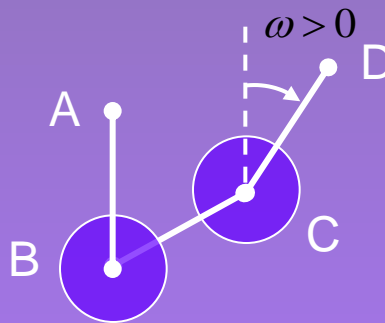
- Kąty walencyjne zwykle obliczamy pomiędzy trzema atomami tworzącymi wiązania:



$$\cos \varphi = \frac{\vec{u} \cdot \vec{w}}{|\vec{u}| |\vec{w}|}$$

# Kąty torsyjne i dwuściennie

- **Kąt torsyjny** definiujemy dla czterech atomów. Jest to kąt pomiędzy płaszczyzną przechodzącą przez punkty A, B, C a płaszczyzną przechodzącą przez punkty B, C, D.

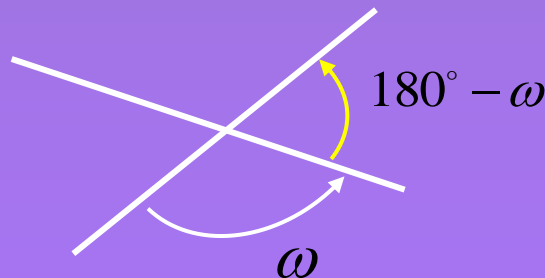


- **Kąt dwuścienny** jest to kąt pomiędzy dwoma płaszczyznami. Często są to płaszczyzny średnie wyznaczone przez 5, 6 lub więcej atomów (średnia płaszczyzna przechodząca przez pierścień fenylowy itp.)

# Właściwości kątów torsyjnych i dwuściennych

## ■ Uwagi:

- kąt torsyjny nie zależy od kierunku patrzenia, tzn. kąt A-B-C-D jest równy D-C-B-A (również znak)
- operacje symetrii o ujemnym wyznaczniku (inwersja, odbicie w płaszczyźnie) zmieniają znaki kątów torsyjnych na przeciwne
- przecięcie dwóch płaszczyzn generuje dwa kąty:  $\omega$  i  $(180^\circ - \omega)$ . Programy zwykle podają  $\omega < 90^\circ$ .



# Wskaźniki jakości wyznaczonej struktury

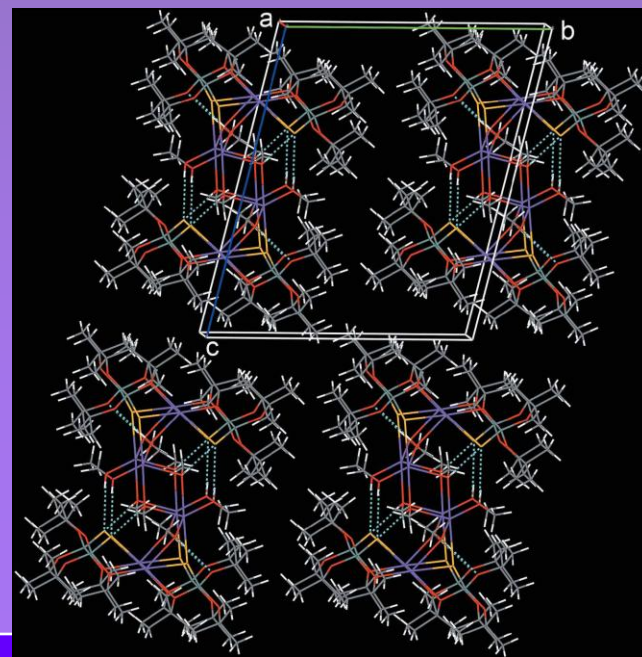
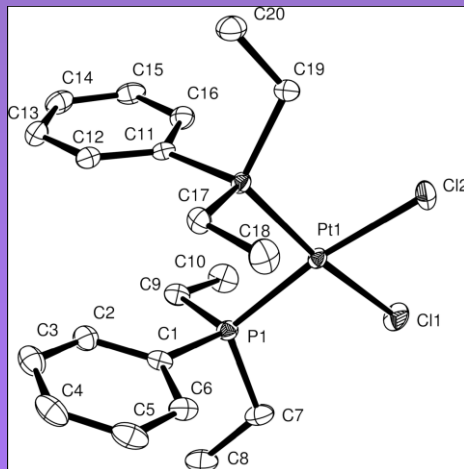
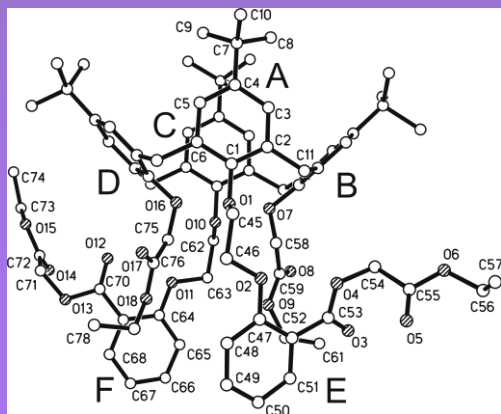
- Wskaźniki rozbieżności
  - $R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$  ( $< 0,10$ )
  - $wR2 = \Sigma(|F_o|^2 - |F_c|^2)| / \Sigma F_o^2$  ( $< 0,25$ )
- gooF (goodness of fit) = dobroć dopasowania map Fouriera - możliwie blisko jedynki (0,9-1,1)
- maksymalny pik i dołek w mapie różnicowej ( $< 1 \text{ eÅ}^{-3}$ )
- zakres kątów  $2\theta$  - większy świadczy o lepszej rozdzielczości pomiaru

# Poprawność rozwiązania

- Niska wartość  $R1 < 0.10$ ,  $wR2 < 0.28$
- reszkowa gęstość elektronowa  $< 1e/A^3$
- GooF bliski jedynki 1.0(2)
- brak dziur (voids) w strukturze
- elipsoidy termiczne - długości półosi  $< 0.4$  – duże elipsoidy mogą wynikać z błędnego wstawienia zbyt „ciężkiego” atomu
- kompleksowy test programem PLATON (A.L. Spek) – brak alertów typu A

# Rodzaje prezentacji graficznych

- Prezentacja struktury cząsteczkowej
  - atomy prezentowane izotropowo jako kulki
  - atomy reprezentowane jako elipsoidy trójosiowe
- Prezentacja upakowania cząsteczek w kryształach





# Podsumowanie

## Opis struktury powinien zawierać:

- Opis symetrii:
  - kryształu: grupa przestrzenna
  - cząsteczki: grupa punktowa
- Parametry geometryczne
  - współrzędne ułamkowe atomów (ew. kartezjańskie)
  - elipsoidy termiczne atomów
  - długości wiązań, kontaktów
  - kąty walencyjne, torsyjne, dwuścienne
  - wiązania wodorowe
- Prezentację graficzną
  - struktury kryształu (upakowanie w kryształach)
  - struktury cząsteczkowej, sposobu etykietowania atomów
- Parametry jakości pomiaru dyfrakcyjnego