

Krystalografia

Zarys teorii rozwiązywania struktur

Teoria rozwiązywania i udokładniania struktur

- Podstawowe zależności
- Sformułowanie i rozwiązywanie tzw. problemu fazowego
- Udokładnianie struktury
- Parametry jakości rozwiązania
- Konfiguracja absolutna

Schemat procesu wyznaczania struktury kryształów

- Pomiar natężeń refleksów I_{hkl}
- Przeliczenie ich na kwadraty czynników struktury $|F_{hkl}|^2$
- Znalezienie wstępnego (próbnej) rozwiązania - problem fazowy; $\rho(xyz)$ – funkcja F_{hkl}
- Udokładnianie współrzędnych atomów próbnej struktury dla uzyskania najlepszego dopasowania do obserwowanych $|F_{hkl}|^2$
- Wprowadzeniu poprawki do rozwiązania na podstawie odstępstw gęstości elektronowej wyznaczonej z dyfrakcji i obliczonej dla próbnej struktury - nowe atomy w maksimach gęstości elektronowej, powrót punkt wyżej, aż do uzyskania zbieżności

Nateżenie refleksów

- Intensywność refleksu zależy od zawartości komórki elementarnej

$$I_{hkl} \sim F_{hkl} F_{hkl}^*$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$F(\mathbf{h}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} dV$$

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{h}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j}$$

Znając współrzędne atomów x_j , y_j , z_j oraz ich czynniki rozpraszania f_j można obliczyć czynniki struktury dla wszystkich kombinacji liczb h , k , l . ($i^2 = -1$)

Czy możliwy jest proces odwrotny $F_{hkl} \rightarrow x, y, z$?

Gęstość elektronowa

- Dyfrakcja promieni rentgenowskich zachodzi na gęstości elektronowej
- Do jej wyznaczenia służy wzór na odwrotną transformację Fouriera:

$$\rho(x, y, z) = 1/V \sum_{h,k,l} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Funkcja gęstości w kryształach jest funkcją okresową, tzn. $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + m \mathbf{a}) = \rho(\mathbf{r} + n \mathbf{b}) = \rho(\mathbf{r} + p \mathbf{c})$, $\mathbf{r} = [x, y, z]$, liczby $m, n, p \in \mathbf{C}$, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ - stałe sieciowe

Czynniki struktury

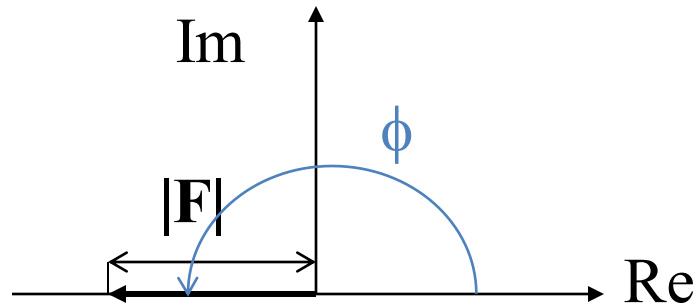
- Do obliczenia gęstości elektronowej potrzebujemy F_{hkl} a nie kwadratów modułu $F_{hkl}F_{hkl}^*$
- Czynniki struktury w przypadku ogólnym są liczbami zespolonymi
- W wyniku pomiaru intensywności mamy jedynie kwadrat modułu czynnika struktury:
$$FF^* = |F|(\cos \phi + i \sin \phi)|F|(\cos \phi - i \sin \phi) = |F|^2$$
- Czynniki struktury dla struktur centrosymetrycznych są liczbami **rzeczywistymi** dodatnimi lub ujemnymi

Problem fazowy

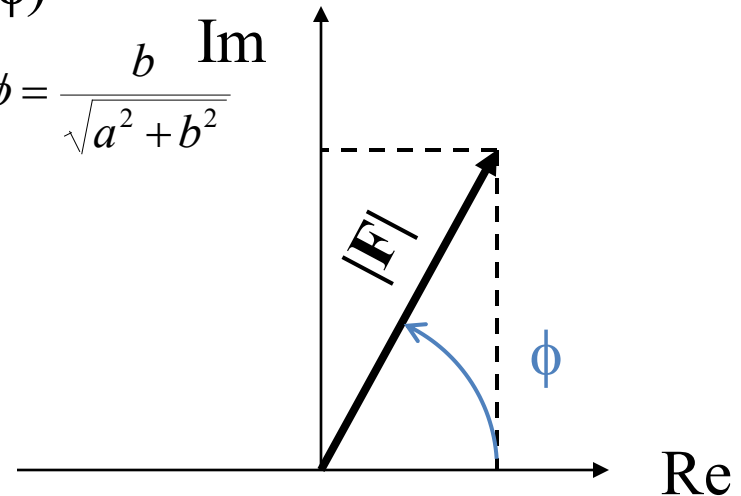
- Aby wyznaczyć gęstość elektronową musimy znać *tzw.* **fazy** ϕ czynników struktury

$$F = a + b i = |F|(\cos \phi + i \sin \phi)$$

$$|F| = \sqrt{a^2 + b^2}, \quad \cos \phi = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}}, \quad \sin \phi = \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}$$



struktury centrosymetryczne
 $\phi = 0$ lub 180° (liczby ujemne)



struktury niecentrosymetryczne
(faza czynnika sprzężonego $-\phi$)

Powtórka z liczb zespolonych.

Przykład liczbowy dla problemu fazy

- Dla jakich liczb kwadrat modułu wynosi 25?
 - rzeczywista dodatnia: $5 \cdot 5 = 25$
 - rzeczywista ujemna $-5 \cdot -5 = 25$
 - zespolona: $z = 3+4i$
 - $|z|^2 = z \cdot z^* : (3+4i)(3-4i) = 9 + 12i - 12i - 16i^2 = 9 + 16 = 25$
 - zespolona: $4+3i$
 - $(4+3i)(4-3i) = 16 + 12i - 12i - 9i^2 = 16 + 9 = 25$
 - każda liczba z postaci $z = 5(\cos \phi + i \sin \phi)$, ϕ – dowolne, np.
 - dla $\phi=0$: $z=5$,
 - dla $\phi=180^\circ$: $z=5\cos 180^\circ = -5$
 - dla $\phi=90^\circ$: $z=5(\cos 90^\circ + i \sin 90^\circ) = 5i$
 - dla $\phi=270^\circ$: $z=5(\cos 270^\circ + i \sin 270^\circ) = -5i$
- Dla rozwiązania struktury konieczna jest znajomość **fazy** liczby podnoszonej do kwadratu

Przykładowe pliki hkl (fcf)

Grupa $P2_1/c$ (centrosymetryczna)

loop_
_refln_index_h
_refln_index_k
_refln_index_l
_refln_F_meas
_refln_F_sigma
_refln_A_calc
_refln_B_calc

$$F = A + Bi$$

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2}$$

2	0	0	16.3700	0.3230	14.6547	0.0000
4	0	0	15.7620	0.3126	-16.6345	0.0000
6	0	0	19.7356	0.4128	-19.9400	0.0000
8	0	0	0.0000	3.0945	0.7028	0.0000
1	1	0	0.6008	1.6485	0.7486	0.0000
2	1	0	46.5577	0.2576	-44.1331	0.0000
3	1	0	15.4327	0.3055	14.1509	0.0000
4	1	0	11.8815	0.5557	-10.9895	0.0000
5	1	0	5.7849	0.6910	5.2152	0.0000
6	1	0	0.0000	2.3643	0.9475	0.0000
7	1	0	5.9078	0.7299	6.5946	0.0000
8	1	0	1.6547	2.5060	1.4333	0.0000
0	2	0	27.2241	0.3985	-28.0667	0.0000

Grupa $P2_1$

loop_
_refln_index_h
_refln_index_k
_refln_index_l
_refln_F_meas
_refln_F_sigma
_refln_A_calc
_refln_B_calc

1	0	0	45.7316	0.1591	47.6414	0.0000
2	0	0	19.6086	0.4304	-18.4221	0.0000
1	1	0	28.6720	0.2179	9.0592	-29.2504
2	1	0	11.6464	0.1496	-8.5301	8.3074
3	1	0	3.5455	0.3178	-4.5213	0.3155
4	1	0	15.0402	0.1579	-13.8344	1.7090
5	1	0	6.9838	0.1817	2.2484	-6.6215
6	1	0	14.2946	0.1892	-10.8687	10.2933
7	1	0	8.1362	0.4894	3.5225	-6.3347
8	1	0	5.9223	0.6343	-2.9178	2.5433
9	1	0	8.2159	0.4443	5.5250	3.4029
0	2	0	51.2603	1.0490	-31.4491	39.5924

zmierzone

obliczone

Struktury centrosymetryczne

- Czynniki struktury dla nich są liczbami rzeczywistymi. Problem fazy jest tutaj sprowadzony do znalezienia znaku liczby
- Każdemu atomowi (x, y, z) towarzyszy $(-x, -y, -z)$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{j=N} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = \sum_n^{n=N/2} (f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} + f_n e^{2\pi i(-hx_n - ky_n - lz_n)})$$

$$F_{hkl} = \sum_n^{n=N/2} f_n (\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)) + f_n (\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) - i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n))$$

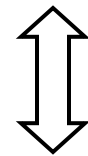
$$F_{hkl} = \sum_n^{n=N/2} 2f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

Schemat blokowy

Wzajemne relacje poszczególnych funkcji pokazuje schemat:

$$I(\mathbf{b}) \Leftrightarrow FF^*(\mathbf{b}) \begin{array}{c} \longleftarrow \\ \text{-----} \longrightarrow \end{array} F(\mathbf{b})$$

—————→
etap możliwy



-----→
etap wymagający
rozwiązania
problemu fazy

wektory:

$$\mathbf{b} = [h \ k \ l]$$

$$\mathbf{r} = [x \ y \ z]$$

$$\rho(\mathbf{r})$$

Metody bezpośrednie

- Gwałtowny rozwój krystalografii umożliwiło wprowadzenie w latach 60. (Hauptman, Karle) metod bezpośrednich, umożliwiających wyznaczanie struktur dla kryształów zawierających jedynie lekkie pierwiastki
- Metoda ta polega na zastosowaniu zależności *algebraicznych* pomiędzy fazami refleksów
- Np. znak czynników F_{hkl} i F_{-h-k-l} jest identyczny dla struktur centrosymetrycznych
- Instrukcja w programie shelx – TREF

Przykład wzorów używanych w metodach bezpośrednich

- Przypisanie znaku (S , *sign*) dla czynników struktur centrosymetrycznych odbywa się na podstawie równania Sayre'a i tzw. *relacji trypletowej*:

$$E(\mathbf{h}) = T \sum_{\mathbf{h}'} E(\mathbf{h}') E(\mathbf{h} - \mathbf{h}')$$

- > (E to tzw. znormalizowane czynniki struktury F)
 - > $S(\mathbf{h}_1) \approx S(\mathbf{h}_2)S(\mathbf{h}_3)$, jeżeli $\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2 + \mathbf{h}_3 = 0$
 - > Pomijamy słabsze refleksy(!), zależność powyższa jest często spełniana dla trzech silnych refleksów (>50%)
- Przykład: $S(F_{\mathbf{hkl}}) = S(F_{\mathbf{h}'\mathbf{k}'\mathbf{l}'}) \cdot S(F_{\mathbf{h}-\mathbf{h}',\mathbf{k}-\mathbf{k}',\mathbf{l}-\mathbf{l}'})$,
stąd dla refleksów o parzystych wskaźnikach czynnik F jest dodatni: $S(F_{2h, 2k, 2l}) = S(F_{\mathbf{hkl}}) \cdot S(F_{\mathbf{hkl}})$ jeśli $F_{\mathbf{hkl}}$ jest też silny

Ekspansja faz

- Proces znajdowania nowych faz na podstawie znanych (lub założonych) faz nazywamy *ekspansją faz*
- Przykład:
 - znając fazy refleksów \mathbf{h}_1 111 i \mathbf{h}_2 123
 - znajdujemy fazy: \mathbf{h}_3 (= - h_1 - h_2) $\bar{2}\bar{3}\bar{4}$
 - a także \mathbf{h}_4 (= - h_1 - h_1) $\bar{2}\bar{2}\bar{2}$ oraz \mathbf{h}_5 (=- h_2 - h_2) $\bar{2}\bar{4}\bar{6}$
 - ponieważ faza refleksu sprzężonego jest identyczna (180° i -180° oznacza to samo) ,
również $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{2}\bar{3}$, 234, 222 i 246
 - o ile moduły refleksów są duże, te nowe fazy mogą zostać ponownie użyte do relacji trypletowej

Inne metody

- Wcześniejszą metodą jest metoda Pattersona (shelx instrukcja PATT)
- Zwana jest metodą „ciężkiego atomu”
- Bazuje na funkcji Pattersona, która obrazuje wszystkie wektory międzyatomowe struktury
- Daje dobre wyniki, gdy jeden atom ma dużo elektronów (duże Z) w porównaniu z resztą atomów

$$Q = \frac{\sum_h Z_h^2}{\sum_l Z_l^2}, \quad Q > 1$$

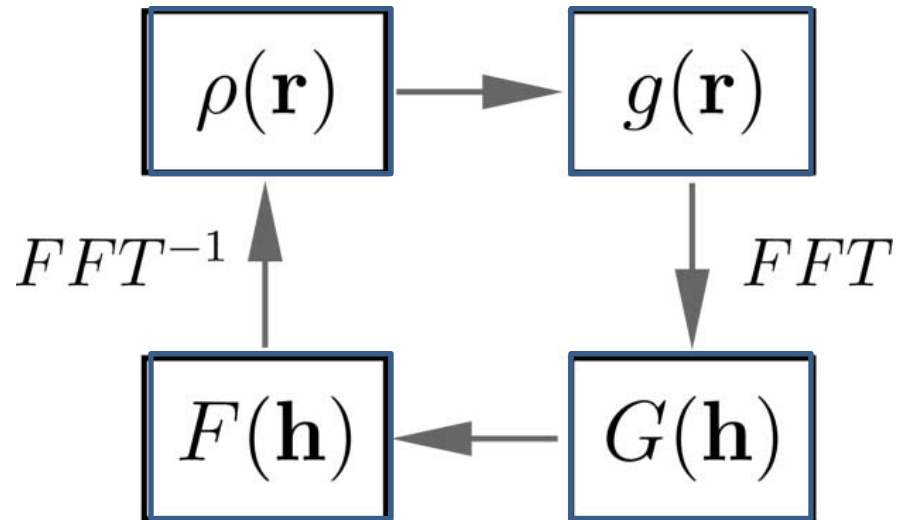
h- heavy, l - light

Inna metoda: Charge flipping

- Autorzy (Węgrzy) Research Institute for Solid State Physics and Optics of the Hungarian Academy of Sciences: Gábor Oszlányi, András Sütö, 2004
- Literatura – opis podstaw teoretycznych: Oszlányi & Sütö, *Acta Cryst.* (2008). A64, 123–134
- Implementacja:
 - FLIPPER in PLATON (Spek)
 - SUPERFLIP (Palatinus & Chapuis, 2007) in WinGx v. 1.80.03, zobacz: <http://superspace.epfl.ch/superflip/>
 - BayMEM , Jana2006 *etc.*

Zasada działania

- Schemat prowadzenia obliczeń:



- Wszystkie fazy początkowo wstawiamy losowo. Zakładamy progową gęstość elektronową δ (np. 0.6 – 0.8)

Zasada obliczeń

Gęstość elektronowa, ρ , obliczona z czynników struktury jest modyfikowana:

$$\rho_1 = \rho, \text{ jeśli } \rho > \delta$$

$$\rho_2 = \rho, \text{ jeśli } \rho < \delta$$

$$g = \rho_1 - \rho_2$$

Mając gęstość g obliczane są czynniki struktury G_{hkl} .
Konstruowane są nowe czynniki struktury poprzez dołączenie faz czynników G_{hkl} do zmierzonych modułów $|F_{hkl}|$. Na ich podstawie obliczamy nową gęstość elektronową ρ . Kończy to pojedynczą iterację.

Zobacz działający model: <http://escher.epfl.ch/flip/>

Znajdowanie rozwiązania początkowego

- Program SHELXS (George Sheldrick)
 - instrukcja PATT realizuje tzw. metodę ciężkiego atomu
 - instrukcja TREF stosuje metody bezpośrednie
- Pakiet WinGx (Luis Farrugia)
 - również FLIPPER - charge flipping
- Inne pakiety: jana2006, SIR-92, DIRDIF-2008 *itd.*

Udokładnianie

- Mając strukturę próbną ogląda się ją w programie graficznym i pozostawia tylko „dobre” atomy, tzn. mające sens fizyczny
- Program SHELXL stosuje metodę najmniejszych kwadratów do polepszenia rozwiązania
- Zmieniane są współrzędne atomów, tak aby obliczone z nich czynniki struktury $|F_{hkl}|^2$ możliwie mało różniły się od obserwowanych

Wyznaczanie struktury c.d.

- Po znalezieniu optymalnych współrzędnych atomów ze względu na dopasowanie do zbioru refleksów otrzymana atomowa mapa gęstości elektronowej jest porównywana z mapą obliczoną na podstawie czynników struktury powstałych przez dodanie obliczonych faz do obserwowanych modułów $|F_o|$
- W mapie różnicowej znajdujemy brakujące atomy i powtarzamy obliczenia aż do uzyskania zgodności obu map elektronowych (wynikającej z położenia atomów i obliczonej z czynników F)

Etapy udokładniania

- Ustalenie modelu z izotropowymi czynnikami temperaturowymi
- Izotropowe udokładnianie modelu (R ok. 10-15%)
- Anizotropowe udokładnianie ciężkich atomów R<10% (instrukcja ANIS)
- Dodanie atomów wodoru (*<Model><Add hydrogen>*), końcowe udokładnianie (R 3-5%)

Parametry jakości rozwiązania

- Wskaźniki rozbieżności
 - $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ($< 0,10$)
 - $wR2 = \Sigma(F_o^2 - F_c^2) / \Sigma F_o^2$ ($< 0,25$)
- $goof$ (goodness of fit) = dobroć dopasowania map Fouriera - możliwie blisko jedynki (0,9-1,1)
- maksymalny pik i dołek w mapie różnicowej gęstości elektronowej ($< 1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$)
- zakres kątów 2θ - większy świadczy o lepszej rozdzielczości pomiaru, minimum 50° dla MoK_α

Poprawność rozwiązania

- Niska wartość $R_1 < 0,10$, $wR^2 < 0,28$
- reszkowa gęstość elektronowa $< 1 e/\text{\AA}^3$
- GooF bliski jedynki 1,0(2)
- brak dziur (voids) w strukturze
- elipsoidy termiczne - długości półosi $< 0,4 \text{\AA}$ – duże elipsoidy mogą wynikać z błędnego wstawienia zbyt „ciężkiego” atomu
- kompleksowy test programem PLATON (A.L. Spek) – brak alertów typu A

Prawo Friedla i struktura absolutna

- Prawo Friedla

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$$

$$A_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$B_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

- czyli, ponieważ funkcja cos jest parzysta a sin nieparzysta:

$$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = A_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} + iB_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = A_{hkl} - iB_{hkl}$$

$$|F_{hkl}|^2 = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$$

w przypadku struktur bez centrum symetrii prawo to nie jest spełnione, o ile występuje dyspersja anomalna, i może służyć do wyznaczania konfiguracji absolutnej. Obliczany jest parametr Flacka x . Wynosi on zero dla poprawnie wyznaczonej struktury a jeden dla struktury o odwrotnej chiralności. $I(hkl) = (1-x)|F_{hkl}|^2 + x|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$.

Podsumowanie

- Do rozwiązania struktury konieczne jest rozwiązanie problemu fazowego
- współczesne algorytmy metod bezpośrednich oraz charge flipping umożliwiają znaleźć rozwiązanie automatycznie w przeszło 80% przypadków
- do oceny jakości rozwiązania struktury stosuje się kilka parametrów: wskaźniki rozbieżności R1, wR2, GooF *itp.*
- wyznaczenie konfiguracji absolutnej metodą dyfrakcji rentgenowskiej jest możliwe tylko w przypadku występowania atomów dających dyspersję anomalną