

12. Opis struktury na podstawie standardowego pliku CIF (crystal information file) przy wykorzystaniu dostępnych programów komputerowych oraz tablic z opisem symetrii.

Opracowanie: dr inż. Jarosław Chojnacki,
Politechnika Gdańska, Gdańsk 2008

Materiały: Pliki CIF z opublikowanymi strukturami, po jednej dla każdego studenta

Zadanie: Sporządzić opis struktury krystalicznej w sposób umożliwiający jak najpełniejsze wykorzystanie danych z dyfrakcyjnej analizy strukturalnej.

Opis struktury w czasopismach naukowych składa się na ogół z kilku bloków.

W pierwszym podawana jest tabelka podająca szczegóły techniczne pomiaru eksperymentu dyfrakcyjnego oraz dane na temat zastosowanych metod matematycznych i programów wykorzystanych do zbierania danych, ich przetworzenia w zbiór czynników struktury (redukcji danych), rozwiązania problemu fazowego oraz udokładnienia struktury. W przypadku zastosowania korekcji absorpcji należy również opisać sposób jej przeprowadzenia.

Kolejny blok zawiera podstawowe informacje krystalograficzne a więc dane na temat komórki elementarnej, jej wymiarów oraz układu krystalograficznego i grupy przestrzennej.

Dalej następuje opis upakowania cząsteczek w strukturze i wreszcie opis budowy poszczególnych cząsteczek z podaniem ich symetrii wewnętrznej (grupy punktowej), długości wiązań, wartości kątów walencyjnych i torsyjnych oraz ewentualnie parametrów wiązań wodorowych czy innych oddziaływań międzycząsteczkowych. W naszych ćwiczeniach skupimy się opisie symetrii oraz parametrów geometrycznych cząsteczek i ewentualnie na opisie wiązań wodorowych.

Podstawowe pojęcia w opisie geometrii cząsteczek:

długość wiązania – jest to odległość między dwoma atomami związanymi wiązaniem chemicznym

długość kontaktu – jest to odległość między atomami nie tworzącymi wiązania chemicznego. Mogą być kontakty wewnątrzcząsteczkowe oraz międzycząsteczkowe.

kąt walencyjny – kąt pomiędzy atomami A-B-C, związanymi wiązaniami chemicznymi

kąt torsyjny – kąt zdefiniowany dla 4 atomów. Jest to kąt pomiędzy wektorem normalnym do płaszczyzny przechodzącej przez atomy A-B-C a wektorem normalnym do płaszczyzny przechodzącej przez atomy B-C-D.

kąt dwuścienny – kąt zdefiniowany dla dwóch płaszczyzn. Jest to kąt pomiędzy wektorami normalnymi do tych płaszczyzn (np. między dwoma pierścieniami fenyłowymi itp.).

Większość tych wartości można odczytać z bezpośrednio z pliku CIF albo poprzez edycję tekstową pliku w dowolnym edytorze tekstu (WordPad, Notatnik, MSWord) albo poprzez uruchomienie programu graficznego Mercury, który w podstawowej wersji jest rozpowszechniany za darmo do celów edukacyjnych przez międzynarodową unię krystalograficzną IUCr na stronie <http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>. Program ten w zakładce Picking Mode: ma opcje - *Measure distance* / *Measure angle* / *Measure torsion*, które umożliwiają pomiar odległości między dwoma atomami, kąta walencyjnego między trzema oraz kąta torsyjnego między czterema zaznaczonymi atomami. Dodatkowo zakładka „More info” daje dostęp do informacji na temat współrzędnych krystalograficznych poszczególnych atomów, podaje operacje symetrii obowiązujące w danej grupie symetrii oraz umożliwia znalezienie

krótkich kontaktów pomiędzy atomami (np. z sąsiadujących w kryształach cząsteczek) oraz wiązań wodorowych.

Symetria własna cząsteczki. Najprościej ją określić poprzez odczytanie z pliku CIF współrzędnych krystalograficznych atomu centralnego i sprawdzenie symetrii lokalnej tego punktu w Tablicach Krystalograficznych Volume A lub poprzez użycie licencjonowanej wersji programu Mercury 2.0. Jeśli w cząsteczce nie ma atomu centralnego, to rozpatrujemy operacje symetrii działające na geometryczny środek cząsteczki. Zawsze rozpatrujemy tylko operacje nietranslacyjne, mające co najmniej jeden punkt stały - czyli osie obrotu zwykłe a nie śrubowe, płaszczyzny zwykłe a nie ślizgowe. Symetrię można też ocenić wizualnie patrząc na wygląd otoczenia środka cząsteczki w jakimś programie graficznym do wizualizacji struktur (np. Mercury) i znajdując dopuszczalne operacje symetrii. Warto pamiętać, że etykiety atomów, będących symetrycznie równoważnymi, są takie same; czasami różnią się określeniem symetrii podanym na końcu symbolu np. C12, C12_1, C12_2 lub C12, C12#1, C12#2 itp. Przykładowo: w grupie przestrzennej $P2_1/c$ jedynymi dopuszczalnymi grupami symetrii punktowej, zgodnymi z symetrią kryształu, są $\bar{1}$ i 1. Elementy 2_1 i c , jako zawierające translację, nie mogą występować w grupach punktowych.

Ocena jakości struktury.

Do oceny jakości struktury wykorzystuje się szereg wskaźników: R1, wR2, R_{int} itd.

Wskaźniki R1 i wR2 świadczą o jakości dopasowania czynników struktury obliczonych do zmierzonych (obserwowanych).

Wskaźnik rozbieżności R1 obliczany jest w oparciu o sumę modułów odchyłeń $|F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(obl)|$. Sumowanie obejmuje wszystkie zmierzone indeksy hkl .

$$R_1 = \frac{\sum ||F_{obs} - F_{obl}||}{\sum |F_{obs}|}$$

Jest on wyskalowany w taki sposób, że przyjmuje wartości od zera do jedynki. Mniejsza wartość wskaźnika rozbieżności R1 świadczy o lepszej zgodności struktury obliczonej z faktyczną. Jako akceptowalne przyjmuje się wartości poniżej 10% czyli poniżej 0,10.

Wskaźnik wR2 obliczany jest w oparciu o ważoną sumę kwadratów odchyłeń.

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{obl}^2)^2}{\sum (wF_{obs}^2)^2}}$$

Wagi w_i są odwrotnie proporcjonalne do błędów pomiaru danego F_i . Zwykle wR2 jest większy od R1, najczęściej około 3 razy.

Wskaźnik R_{int} świadczy o jakości pomiaru, ewentualnie jakości monokryształu. Jest on obliczany w oparciu o rozrzut wartości intensywności refleksów, które ze względu na symetrię są równoważne i powinny mieć jednakową wartość. Tak więc do obliczenia R_{int} zakładamy pewną grupę Lauego i testujemy zmierzone odstępstwa od tej idealnej symetrii. Dobry pomiar powinien również mieć wartość R_{int} poniżej 0,10, zwykle jest 2-5 razy mniejszy. Zwykle lepsze wartości uzyskuje się w niskich temperaturach pomiaru.

Należy zwrócić uwagę również na resztkową gęstość elektronową, która nie jest wyjaśniona przez obecność zakładanych atomów. Powinna ona wynosić poniżej 1 e/Å³. Podobnie ujemne wartości resztkowej gęstości elektronowej (dziura) powinny być poniżej tego progu, najlepiej w pobliżu maksimum resztkowej gęstości.

Zadania:

Na podstawie dostarczonego pliku CIF i przy pomocy Tablic Krystalograficznych oraz programu Mercury napisać opis struktury, podając w szczególności:

1. symbol grupy przestrzennej, układ krystalograficzny, obecność lub brak środka symetrii

2. liczbę cząsteczek w komórce elementarnej Z , symetrię własną cząsteczki związku (podając symbol grupy punktowej). Wymienić występujące elementy symetrii i podać ich położenie w komórce elementarnej.
3. ocenić jakość wyznaczonej struktury na podstawie podanych wskaźników.
4. długości wiązań do atomu centralnego i najbliższe kąty walencyjne. Trzy dowolnie wybrane kąty torsyjne.
5. dołączyć schematyczny rysunek struktury podający numerację atomów.