

Chimie Anorganica Moderna: Cuanto-chimie si cristalografie

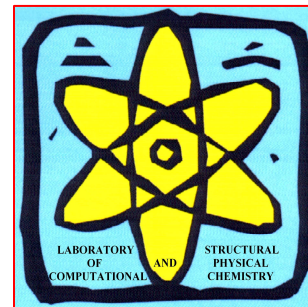
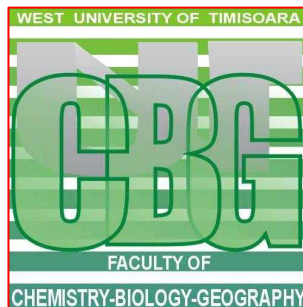
L4: FACTORUL DE STRUCTURĂ

Conf. Dr. Mihai V. PUTZ

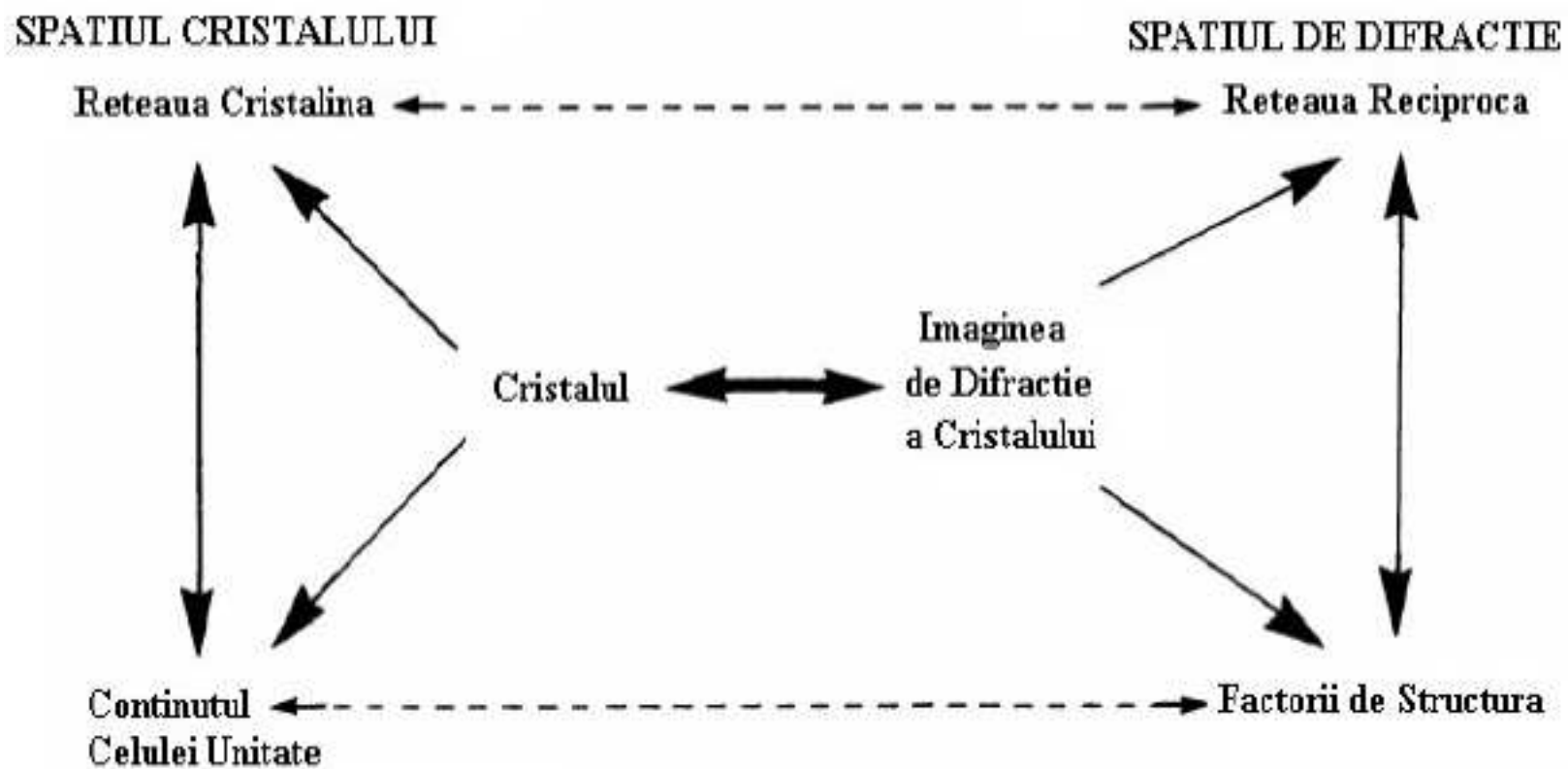
Chemistry Department, West University of Timisoara,
Pestalozzi Street No.16, Timisoara, RO-300115, Romania;
E-mails: mvputz@cbg.uvt.ro or mv_putz@yahoo.com ;
Web: <http://www.mvputz.iqstorm.ro>

Member of American Chemical Society
Member of European Society of Mathematical Chemistry

Editor in-Chief of *Int. J. Chem. Model.* (at NOVA Publishers)
Editor in-Chief of *Int. J. Environ. Sci.* (at SERIALS Publishers)
Guest Editor & Editor of *Int. J. Mol. Sci.* (at MDPI Organization)



Schematizarea legăturilor între caracteristicile spațiului real și cel de difracție.



Factorul de structură reprezintă *unda rezultată din difracția la nivelul celulei unitate*, fiind așadar exprimabilă printr-un număr complex, cu o amplitudine și o fază, fără unitate de măsură, însă având ca unități numerele de electroni. Acest aspect poate fi și mai bine ilustrat prin considerarea factorului de structură asociat difracției produse de un singur electron, având așadar amplitudinea $1e$, cu forma ondulatorie:

$$F(\vec{S}) = (1e) \exp\left(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}\right)$$

$$F(\vec{S}) = \sum_j \exp\left(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j\right)$$

$$F(\vec{S}) = \int_{\substack{\text{SPATIUL} \\ \text{CRISTALULUI}}} dV \rho(\vec{r}) \exp\left(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}\right)$$

$$\vec{S} \cdot \vec{r} = \left(h \vec{a}_1^* + k \vec{a}_2^* + l \vec{a}_3^*\right) \cdot \left(x \vec{a}_1 + y \vec{a}_2 + z \vec{a}_3\right) = hx + ky + lz \equiv \vec{h} \cdot \vec{x}$$

$$F(\vec{h}) = \int_{\substack{\text{CELULA} \\ \text{UNITATE}}} dV \rho(\vec{r}) \exp\left(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}\right)$$

Ecuatia densității electronice:

$$\rho(\vec{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F(\vec{h}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x})$$

$F(\vec{h} = \vec{0})$ are semnificația numărului de electroni din celula unitate

Demonstrația ecuației densității electronice

metoda elegantă a transformărilor Fourier succesive

$$G(\vec{h}) = \int_{\substack{\text{CELULA} \\ \text{UNITATE}}} dV_{\vec{h}} \left[\frac{1}{V_{\vec{h}'}} \sum_{\vec{h}'} F(\vec{h}') \exp(-2\pi i \vec{h}' \cdot \vec{x}) \right] \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x})$$

ce se poate rearanja prin gruparea exponențialelor,

$$G(\vec{h}) = \int_{\substack{\text{CELULA} \\ \text{UNITATE}}} dV_{\vec{h}} \sum_{\vec{h}'} \frac{1}{V_{\vec{h}'}} F(\vec{h}') \exp\left[2\pi i (\vec{h} - \vec{h}') \cdot \vec{x}\right]$$

și, în final, prin inversarea ordinii integralei cu însumarea:

$$G(\vec{h}) = \sum_{\vec{h}'} \frac{1}{V_{\vec{h}'}} F(\vec{h}') \int_{\substack{\text{CELULA} \\ \text{UNITATE}}} dV_{\vec{h}} \exp\left[2\pi i (\vec{h} - \vec{h}') \cdot \vec{x}\right]$$

Ultima integrală este identic nulă pentru toate diferențele $(\vec{h} - \vec{h}')$ nenule, în virtutea faptului că integrala luată la nivelul celulei unitate presupune variația coordonatelor fracționare x, y, z între -1 și 1 , și ținându-se cont că funcțiile trigonometrice periodice (*cosinus* - pentru partea reală și *sinus* - pentru partea imaginară a exponențialelor cu argumentele complexe nenule) se anulează când sunt mediate pe o perioadă. Astfel, se obține identitatea de demonstrat:

$$G(\vec{h}) = \sum_{\vec{h}'} \frac{1}{V_{\vec{h}'}} F(\vec{h}') V_{\vec{h}} \delta_{\vec{h}, \vec{h}'} = F(\vec{h})$$

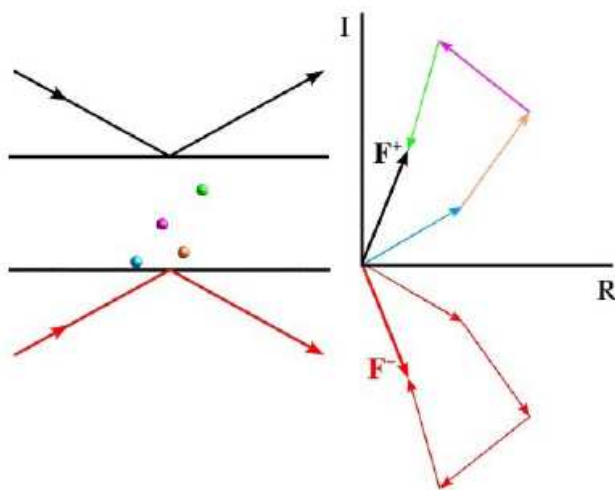
Demonstrația tocmai expusă a relevat încă un fapt important, anume ortogonalitatea termenului $\exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x})$ pe oricare altul cu un “vector” \vec{h}' (respectiv pentru un set de indici Miller) diferit:

$$\int_{\substack{\text{CELULA} \\ \text{UNITATE}}} dV_{\vec{h}} \exp\left[2\pi i (\vec{h} - \vec{h}') \cdot \vec{x}\right] = \delta_{\vec{h}, \vec{h}'}$$

Această proprietate permite „absența” cunoașterii unui factor de structură, fără a fi nevoie de a-i compensa lipsa în determinare prin modificarea celorlalți, constituindu-se astfel ca o observație deosebit de utilă pentru abordările teoretice ale interpretării spectrelor de raze X.

Cum poate fi densitatea electronică o marime reală când provine dintr-o sumă de numere complexe (factori de structură)?

Acest lucru se poate demonstra în contextul legii lui Friedel, ce asumă că toți electronii difractă razele X incidente cu aceeași fază relativă, altfel spus, reflexiile în planele Bragg fixate de seturile Miller h și $-h$ prezintă aceleași amplitudini dar faze opuse



În termenii factorilor de structură, legea Friedel se va scrie:

$$F(\vec{h}) = F^*(-\vec{h})$$

cu asterixul "*" indicând operația de „complex conjugat”.

$$F(\vec{h}) = |F(\vec{h})| \exp(i\alpha_{\vec{h}}) ; F(-\vec{h}) = |F(\vec{h})| \exp(-i\alpha_{\vec{h}})$$

$$\rho(\vec{x}) = \frac{F(0,0,0)}{V} + \frac{1}{V} \sum_{\substack{\text{SEMISFERA} \\ +\vec{h}}} \left[F(\vec{h}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}) + F(-\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}) \right]$$

$$\rho(\vec{x}) = \frac{F(0,0,0)}{V} + \frac{1}{V} \sum_{\substack{\vec{h} \\ \text{SEMISFERA} \\ +\vec{h}}} |F(\vec{h})| \left\{ \exp\left[i\left(\alpha_{\vec{h}} - 2\pi \vec{h} \cdot \vec{x}\right)\right] + \exp\left[-i\left(\alpha_{\vec{h}} - 2\pi \vec{h} \cdot \vec{x}\right)\right] \right\}$$

dezvoltarea Euler a exponențialelor

$$\rho(\vec{x}) = \frac{F(0,0,0)}{V} + \frac{1}{V} \sum_{\substack{\vec{h} \\ \text{SEMISFERA} \\ +\vec{h}}} |F(\vec{h})| \cos\left(\alpha_{\vec{h}} - 2\pi \vec{h} \cdot \vec{x}\right)$$

consfințind caracterul *real* al densității electronice

În orice caz, pe baza transformării Fourier ce leagă densitatea electronică (ca marime reală) și factorul de structură (ca mărime complexă), se formulează *teorema lui Parseval* ce stipulează cum valorile medii pătratice “de o parte și de alta” a transformării Fourier sunt proporționale, adică se poate scrie [Cantor & Schimmel, 1980]:

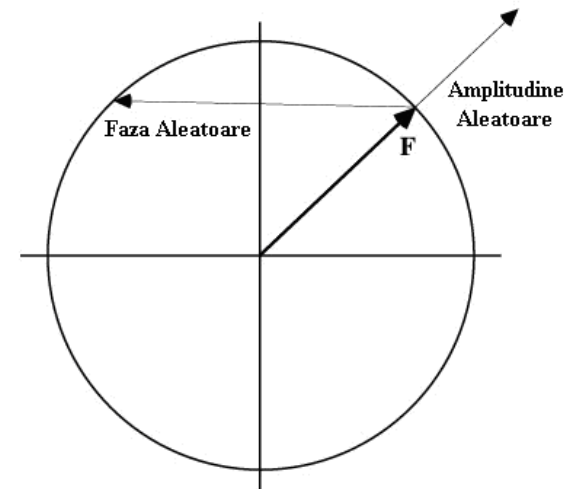
$$\int_{\substack{\text{CELULA} \\ \text{UNITATE}}} dV \rho(\vec{x})^2 = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} |F(\vec{h})|^2$$

$$rms(\rho) = \frac{1}{V} \sqrt{\sum_{\vec{h}} |F(\vec{h})|^2}$$

(rms = "root mean-square")

$$rms(\rho) \propto rms(|F|)$$

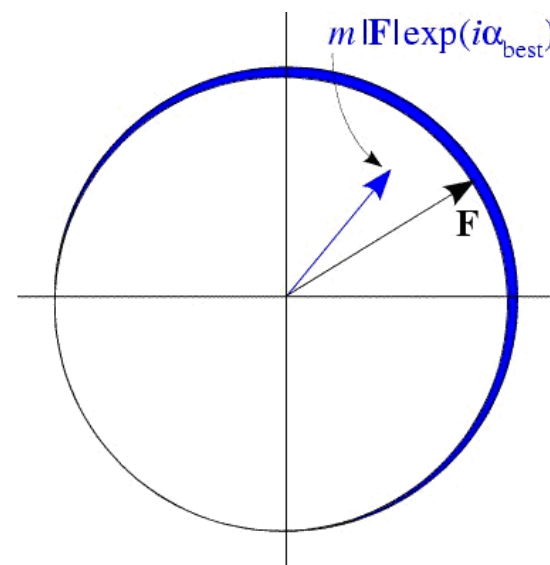
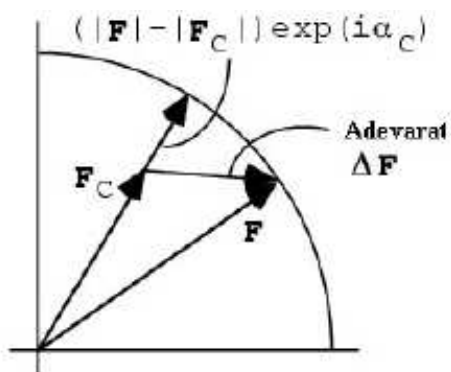
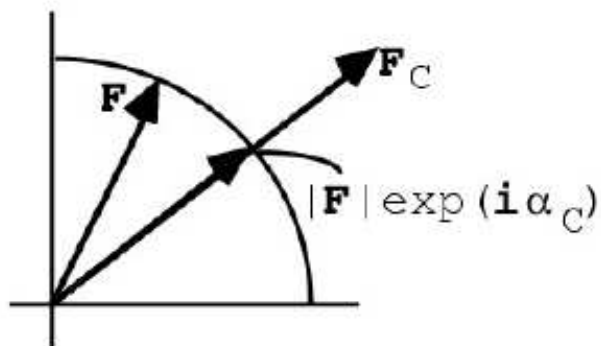
$$rms(\rho_1 - \rho_2) \propto rms(|F_1 - F_2|)$$



Și totuși, deși foarte importante, fazele sunt cele mai inaccesibile mărimi experimentale, constituindu-se în așa numita „Problema a Fazei” (cu „p” mare!). De ce această inaccesibilitate? Foarte simplu: dacă se scrie factorul de structură sub forma amplitudinii și a fazei asociate, de exemplu:

$$F = |F| \exp(i\alpha) \quad I = FF^* = |F|^2$$

metodă *bias*: factorul de structură adevărat este F , cel calculat din model este F_c (sub-indicele „C” se referă la „calculat”) – care, deși este indexat, furnizează faza calculată $\exp(i\alpha_c)$ ce prin combinare cu amplitudinea observată (măsurată) $|F|$ generează modelul *bias* (calcul + experiment) al factorului de structură *bias* $|F| \exp(i\alpha_c)$, fiind acesta mai aproape de cel real decât cel furnizat de modelul pur teoretic aplicat F_c . Alfel spus, se vor identifica proprietăți ale structurii aproape de cele reale, de exemplu: dacă în modelul calculat nu figurau anumiți atomi, aceștia vor apărea în *harta electronică bias* construită pe baza factorului de structură *bias*.



Când informația de fază este perfectă, figura de merit corespunde la $m=1$, și se reduce pe măsura creșterii ambiguității de atribuire a fazei, până la echi-probabilitatea fixată de $m=0$.

figură de merit m (de la „figure merit”- în Engleză)
faza cea mai bună („best phase”-în Engleză)

**Astfel,
se crează
diferența bias**

$$\Delta F_{bias} = (|F| - |F_C|) \exp(i\alpha_C)$$

versus diferența reală $\Delta F = F - F_C$ între care se poate face, mai departe, diferența doar pe direcția paralelă cu F_C , diferența pe direcția perpendiculară fiind pierdută, deoarece nu se poate cunoaște aprioric eroarea de fază admisă.

În orice caz, pentru stabilirea structurilor moleculare (prin cristalele moleculare asociate) experimentul pentru stabilirea imaginii de difracție este indispensabil, împreună cu o raționalizare optimă a factorilor de structură măsurați. Tehnici experimentale de difracție și raționalizarea interpretării lor în vederea determinării hașurilor electronice de localizare sunt expuse în secțiunile următoare.