

# Chimie Anorganica Moderna: Cuanto-chimie si cristalografie

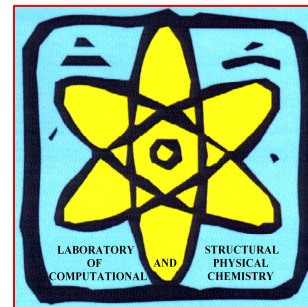
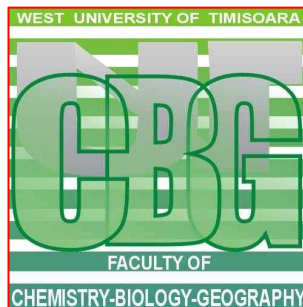
## L5: DETERMINAREA STRUCTURII

### 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](mailto:mvputz@cbg.uvt.ro) or [mv\\_putz@yahoo.com](mailto:mv_putz@yahoo.com) ;  
Web: <http://www.cbg.uvt.ro/mvputz>

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)



Primul pas constă în separarea densității totale în componentele  $\rho_j$  asociate atomilor „j”:

$$F(\vec{S}) = \int_{\text{SPATIUL CRISTALULUI}} dV \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) \rightarrow \sum_j \int_{\text{SPATIUL CRISTALULUI}} dV \rho_j(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r})$$

după care, se rescriu densitățile  $\rho_j$  în raport cu centrul  $r_j$  ai atomilor „j”, succesiv, astfel:

$$\int_{\text{SPATIUL CRISTALULUI}} dV \rho_j(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}) =$$

$$\int_{\text{SPATIUL CRISTALULUI}} dV \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp[2\pi i \vec{S} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)] \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) =$$

$$\exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) \int_{\text{SPATIUL CRISTALULUI}} dV_{\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_j} \rho_j(\vec{r}') \exp[2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}'] \equiv f_j(S) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j)$$

*factori de împrăștiere atomică*

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

definiția “continuă” a factorului atomic de împrăștiere

$$f\left(S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right) = \int_{\substack{\text{SPATIUL} \\ \text{CRISTALULUI}}} dV \rho(\vec{r}) \exp\left[2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}\right]$$

se parametrizează sub o forma discretă

Don, Cromer si Mann

$$f_{atom}^0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left[-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] + c$$

de unde, cunoscându-se cei nouă coeficienți  $a_i$ ,  $b_i$  și  $c$ , împreună cu lungimea de undă incidentă, se poate evalua factorul de împrăștiere atomic, pentru fiecare unghi de difracție.

## *dispersia anomală*

(sau așa numita absorbție de rezonanță)  
ce devine importantă în preajma muchiilor de absorbție  
(reprezentând limita difracției caracteristice)

$$f = f^0 + f' + if''$$

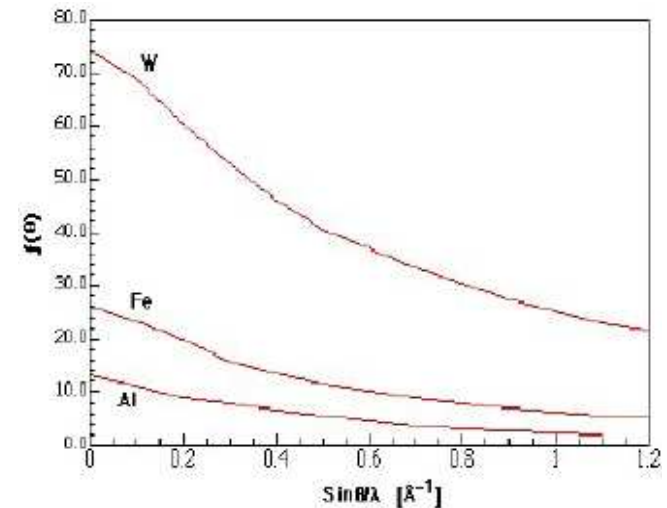
În plus, deși aflați într-o rețea, atomii nu sunt ficși ci manifestând o mișcare de vibrație în jurul pozițiilor lor de echilibru, pe seama temperaturii absolute la care se află cristalul. Astfel, împrăștierea razelor X se va considera la poziția mediată  $\langle u \rangle$  (în Å), în jurul centrului de vibrației al fiecărui atom, prin așa numitul *factor Deby-Waller*:

$$B = 8\pi^2 \langle u \rangle^2$$

cu rezultatul într-o accentuare a atenuării factorului de împrăștiere atomică, pentru unghiurile de reflexie mari, după legea:

$$f_B = f \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

cea ce motivează investigarea cristalelor la temperaturi joase (așa numitele procedee de răcire criogenică, „cryo-cooling” în Engleză).



Recent [Putz, 2003], pe baza cunoașterii factorilor de împrăștiere atomică s-a aplicat ecuația densității electronice și, respectiv s-au determinat hartile Fourier asociate:

$$\rho(\vec{x}) = \sum_{\vec{h}} \left| F(\vec{h}) \right| \exp(i\alpha_{\vec{h}}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}_j)$$

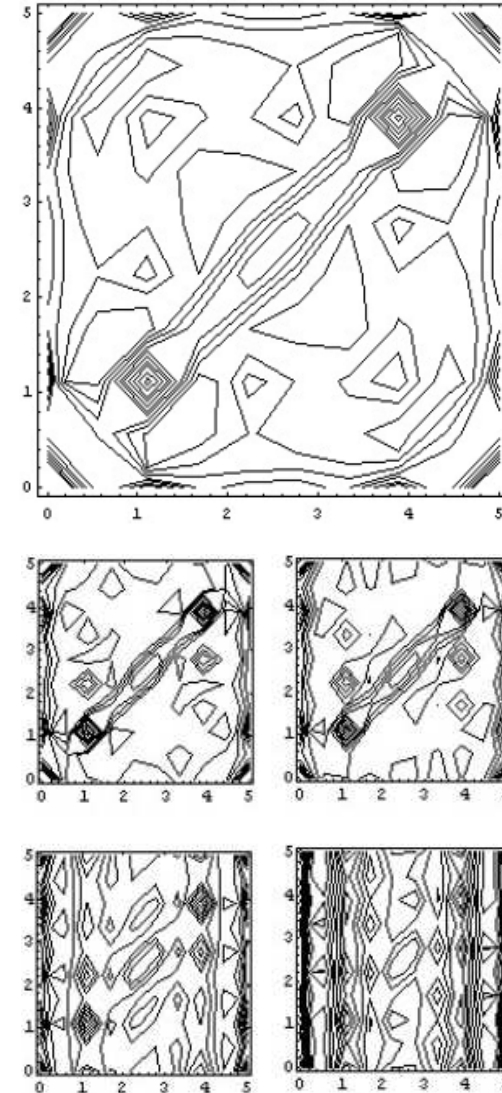
cu modulul și faza factorului de structură determinate cu formele generale:

$$\left| F(\vec{h}) \right| \cong \exp[F(\varepsilon)] \left| \sum_j f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}_j) \right|$$

$$\alpha_{\vec{h}} = \arccos \left\{ \frac{1 + F(\varepsilon) \sum_j f_j \cos(2\pi \vec{h} \cdot \vec{x}_j)}{\exp[F(\varepsilon)] \left| \sum_j f_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}_j) \right|} \right\}$$

incluzând și cazul cristalelor deformate elastic. Funcția  $F(\varepsilon)$  este responsabilă de înglobarea Efectelor de *deformație elastică a cristalului în raport cu parametrul de deformare  $\varepsilon$* .

**cazul deformării celulei unitate (de tip F-fcc) a cristalului de Si**



## procedura *fitării minimului pătratelor*

$W_{\vec{h}}$  ponderea unei estimări „ $h$ ” în factorul de structură

$\kappa$  fiind un parametru de scală

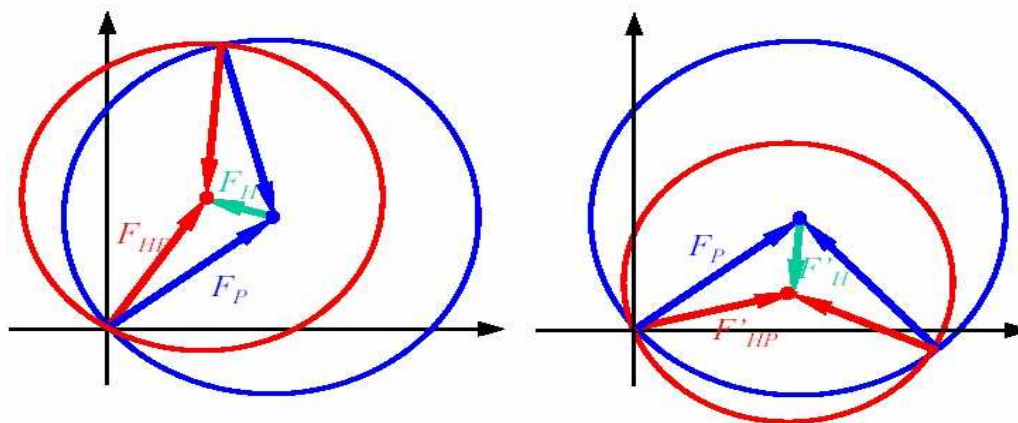
$$D = \sum_{\vec{h}} W_{\vec{h}} \left\{ \left| F_{\text{exp}}(\vec{h}) \right| - \left| \kappa F_{\text{calc}}(\vec{h}) \right| \right\}^2$$

## *funcție a lui Patterson:*

În acest scop, se folosește proprietatea de aditivitate a transformărilor Fourier și respectiv a factorilor de împrăștiere, rescriindu-se factorul de împrăștiere al cristalului probă ca diferența între factorul de împrăștiere corespunzător cristalului structurii isomorfe (posedând aceeași latice, dar cu bază -atomii sau grupurile de atomi constituenți-diferită) dopate cu atomi grei (puternic împrăștiatori de raze X), așa numita structură HP (“heavy parent”-cristalul probă greu, în sens de îmbogățit, în Engleză), și cel al structurii isomorfe formate exclusiv din atomi bogati in electroni (de tipul Hg, Pt, Au), așa numita structură H (“heavy”-cristal greu, în Engleza):

$$P(\vec{x}) = \sum_{\vec{h}} \left| F(\vec{h}) \right|^2 \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x})$$

$$F_P(\vec{h}) = F_{HP}(\vec{h}) - F_H(\vec{h})$$





Astfel, se poate scrie factorul de structură,  $F_{PH(calc)}$ , calculat pe baza considerării structurilor isomorfe derivate cu atomi grei, sub forma:

$$F_{HP(calc)} = |F_H| \exp(i\alpha_H) + |F_P| \exp(i\alpha_P)$$

ce poate fi inclus într-o procedură iterativă de minimizare a factorului  $D$

$$D = \sum_{\vec{h}} W_{\vec{h}} \left\{ \left| F_{HP \text{ exp}}(\vec{h}) \right| - \left| \kappa F_{HP \text{ calc}}(\vec{h}) \right| \right\}^2$$

densitatea, sau localizarea, electronică

$$\rho_{Model}(\vec{x}) = \sum_{\vec{h}} \left\{ \left| F_{P(calc)}(\vec{h}) \right| \exp\left[i\alpha_P(\vec{h})\right] \exp[-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}] \right\}$$

Validarea modelului obținut se poate face în diverse maniere. O metodă consacrată constă în evaluarea așa numitului *index rezidual*  $R$ , o măsură a erorii relative globale a factorului de structură calculat, față de cel observat:

$$R = \frac{1}{\sum_{\vec{h}} \left| F_{P(\text{exp})}(\vec{h}) \right|} \sum_{\vec{h}} \left\| \left| F_{P(\text{exp})}(\vec{h}) \right| - \left| F_{P(\text{calc})}(\vec{h}) \right| \right\|$$

Valori ale indicelui rezidual  $R \approx 0.25$  indică faptul că majoritatea atomilor s-au plasat corect într-un ordin de până la  $0.1 \text{ \AA}$ ; structurile organice de dimensiuni mici pot fi rafinate până la  $R < 0.05$ ; la proteine, indicele  $R$  este de obicei mare în primele faze ale determinării structurii, și începe să scadă pe măsură ce se iau în considerare efectele de solvent și de vibrație (termică).

### metoda hărților electronice hibride

diferență de densitate, sau sinteză a diferențelor hărților Fourier,

$$\Delta\rho(\vec{x}) = \sum_{\vec{h}} \left\{ \left| F_{PH(calc)}(\vec{h}) \right| - \left| F_{P(calc)}(\vec{h}) \right| \right\} \exp\left(i\alpha_{P,\vec{h}}\right) \exp\left(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}\right)$$

generând așa numita *densitate extrapolată*:

$$\rho_{Extra}(\vec{x}) = \sum_{\vec{h}} \left\{ \left| F_{PH(calc)}(\vec{h}) \right| \exp\left(i\alpha_{P,\vec{h}}\right) \right\} \exp\left(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}\right)$$

Astfel, se regăsește, în fapt, procedeul hărții electronice bias.



**Hărțile hibride pentru  
diferențele (A&B),  
omisiunile (C&D),  
și  
extrapolările (E&F)  
densităților  
cromoforului  
4-hidroxicinamil (sus)  
și  
a proteinei galbene  
foto-active  
ce o conține (jos),  
extrasă din bacteria  
foto-tropică  
*Ectothiorhodospira  
halophila*  
[Genick et al, 1997].**

