

## Determinazione della struttura cristallina e molecolare tramite diffrazione da cristallo singolo

- Scelta del campione.
- Raccolta di un numero limitato di riflessi per la determinazione della cella unitaria.
- Eventuale trasformazione degli assi per evidenziare una più alta simmetria.
- Raccolta dati di intensità per tutte le terne (hkl) 'accessibili': criteri di raccolta e di integrazione.
- Processo di riduzione dati su scala 'assoluta'.
- Analisi della simmetria di diffrazione (Laue).
- Determinazione del gruppo spaziale (spesso non univoca!).
- Determinazione del fattore di scala e del  $B_{iso}$  medio.
- Scelta del metodo di risoluzione.
- Formulazione di un modello strutturale di partenza.
- Mappa di Fourier differenza.
- Affinamento ai minimi quadrati.
- Valutazione dei criteri di convergenza.
- Analisi dei parametri geometrici (distanze, angoli, torsioni) e dei contatti intermolecolari.
- Interpretazione chimica: stechiometria, connettività, isomeria, tautomeria, risonanza e coniugazione, stereochimica, interazioni deboli ( $\pi$ - $\pi$ ; legami ad idrogeno; dipolo-dipolo, etc.).
- Pubblicazione dei risultati e loro disseminazione in banche dati cristallografiche.

## Scelta del campione

- Monocristallo (senza buchi, cavità, rotture, striature,...)
- Dimensioni: min. 20  $\mu\text{m}$ , max 300  $\mu\text{m}$ .
- Forma: possibilmente isotropo (sferico?); facce taglienti.
- Controlli Ottici: Microscopici, Luce polarizzata, Omogeneità
- Controlli Fisici: Densità, Magnetismo; Spettroscopia IR, UV, NMR; Analisi Chimica CHN.
- Montaggio su testina goniometrica (Colla, Fibra, Piceina, Capillare).
- Orientazione e centratura al diffrattometro.

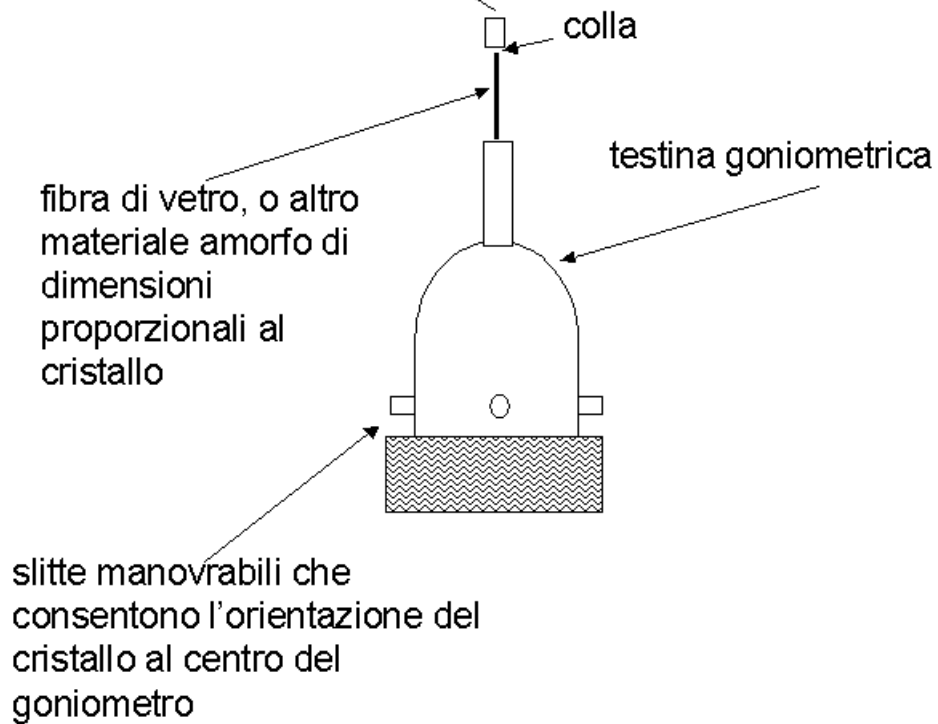
Preparare un cristallo per effettuare un esperimento di diffrazione significa in primo luogo ottenere il composto chimico (mediante sintesi nella maggior parte dei casi). Inoltre, bisogna poter crescere cristalli di dimensioni e qualità adeguate all'esperimento da condurre. Per un normale esperimento di diffrazione da raggi X con strumentazione da laboratorio universitario, il cristallo deve avere una forma più *isotropa* possibile (cioè più vicina possibile ad una sfera, per minimizzare gli effetti dell'assorbimento) ed avere dimensione lineare massima di ca. 0.5 mm (poiché il fascio incidente collimato ha spesso questa sezione). Dal momento che la **brillanza** delle sorgenti usualmente impiegate (tubi a raggi X) non è elevatissima, dimensioni lineari inferiori a 0.1 mm sono consigliabili solo in presenza di ottima qualità (cioè ottima diffrazione) della specie cristallina prescelta.

La crescita del cristallo avviene spesso da una soluzione. I molti metodi possibili, quali diffusione di un secondo solvente, applicazione di un gradiente termico, lenta evaporazione del solvente, sono atti a diminuire la solubilità della specie chimica desiderata, che quindi precipita in forma solida e, se le condizioni sono opportune, cristallina.

Vi è anche possibilità di ottenere cristalli direttamente dal materiale allo stato fuso, ma riuscire a crescere monocristalli adeguati ad esperimenti di diffrazione può essere difficile.

La qualità del cristallo deve essere controllata prima di iniziare l'esperimento di diffrazione. Di solito si impiega l'analisi con microscopio, talvolta con luce polarizzata, che può evidenziare la presenza di difetti estesi, geminazioni ecc.

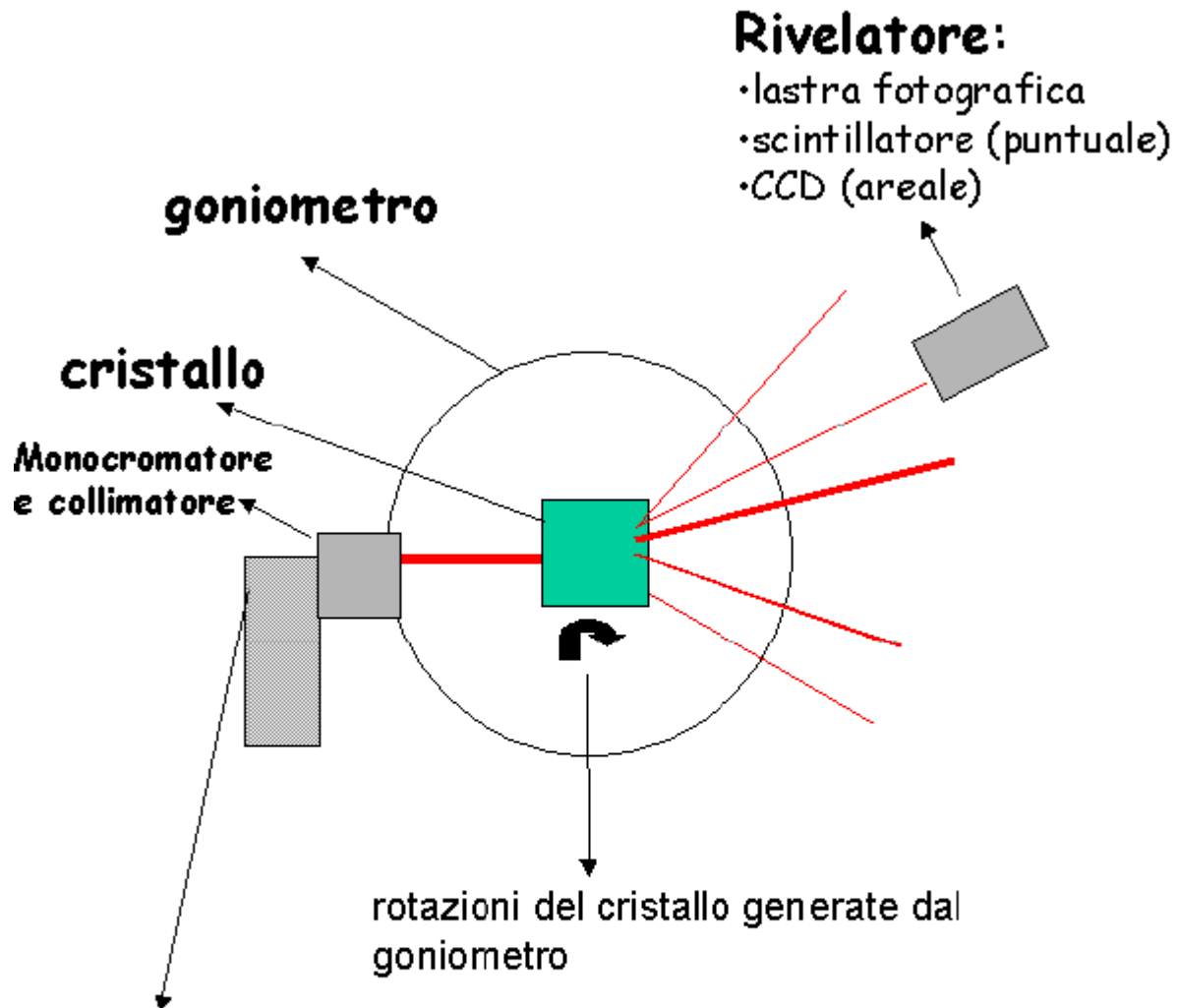
cristallo di dimensioni adeguate (0.1-0.3 mm di lato), ricordando che sia intensità diffratta che assorbimento dipendono dal volume



Testina goniometrica

# Diffrattometri per cristallo singolo

L'esperimento di diffrazione su cristallo singolo viene effettuato con uno strumento chiamato diffrattometro, composto da: a) un tubo a raggi X, che fornisce la radiazione, in seguito monocromatizzata e collimata; b) un goniometro atto a posizionare cristallo e rivelatore in condizioni che consentano la diffrazione; c) da un rivelatore di radiazione X, che permette la misurazione delle intensità diffratte:



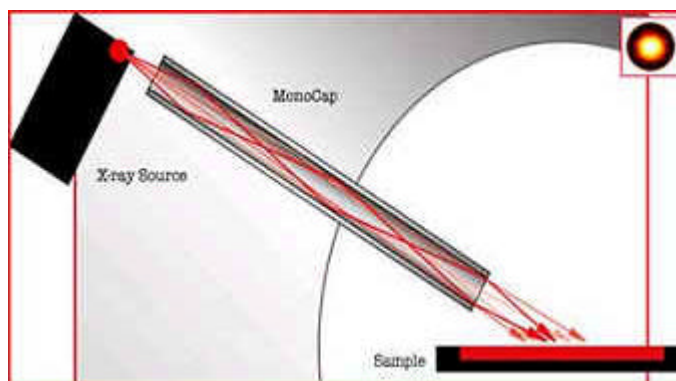
## Sorgenti:

- tubo a raggi X (elettroni accelerati su un anodo metallico (Cu, Mo, Cr, Co, Ag ecc.) da cui dipende  $\lambda$ )
- radiazione da sincrotrone (prodotta dall'accelerazione di elettroni in un anello)



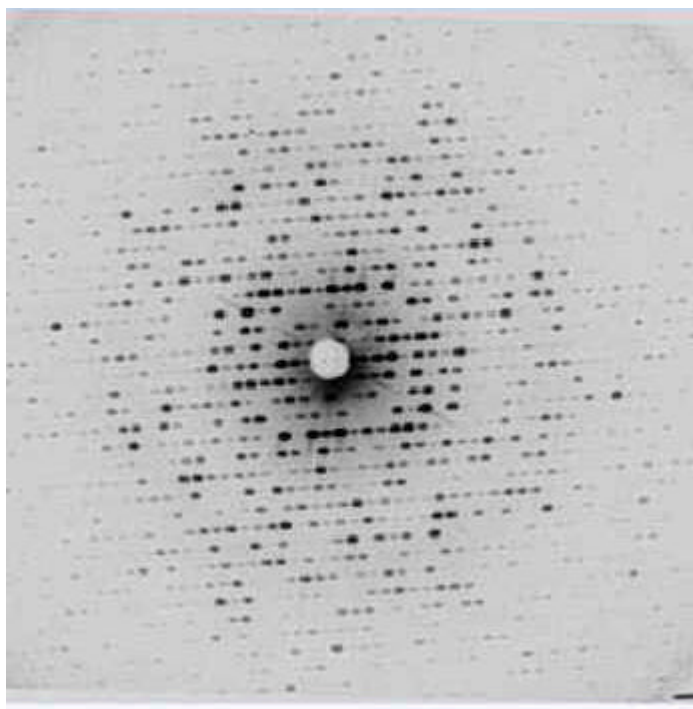
Il cristallo viene posto al centro del goniometro in modo da essere colpito dal fascio incidente. Viene posizionato su una testina goniometrica, che consente di muoverlo in precise posizioni senza farlo uscire dal fascio stesso.

La collimazione del raggio incidente avviene attraverso opportuni strumenti; i più moderni collimatori, mediante riflessioni multiple, concentrano l'intensità fuoriuscita dal tubo verso il centro del goniometro.



## Collimatori

Il rivelatore è una parte essenziale, in quanto l'esperimento di diffrazione necessita di una accurata misura dell'intensità diffratta dal cristallo. Storicamente si sono impiegate lastre fotografiche per la misura delle intensità diffratte. Questa tecnica possiede elevata accuratezza risolutiva, ma scarsa accuratezza nella misura dell'intensità



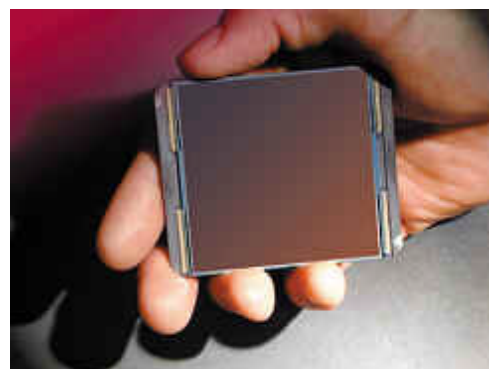
lastra fotografica

In tempi più moderni (a partire dagli anni '70) si sono impiegati diffrattometri automatici dotati di rivelatori a scintillazione, ossia strumenti in grado di rivelare l'intensità prodotta dalla radiazione X, misurandone il potere ionizzante. Questi strumenti forniscono un'accurata misura delle intensità e delle posizioni, ma hanno il difetto di poter acquisire una sola intensità diffratta alla volta (in pratica la misura è di tipo seriale, mentre quella di una lastra è di tipo simultaneo o parallelo). Per tale motivo questi strumenti sono particolarmente lenti.



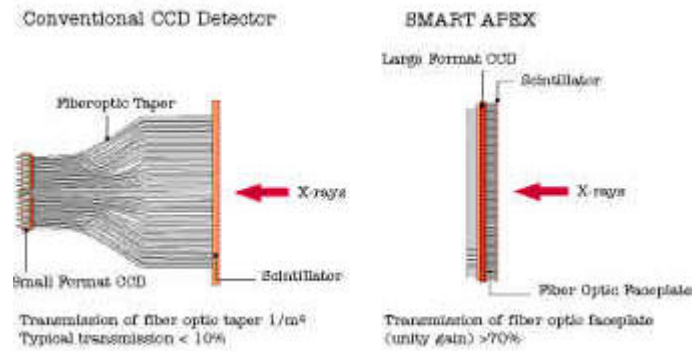
detector a scintillazione

Infine, da alcuni anni sono impiegati strumenti che rappresentano l'evoluzione "fotografica" delle lastre, ossia camere a CCD (Charge Coupled Device). Questi strumenti garantiscono la stessa "simultaneità" di una lastra, con una migliore misura delle intensità diffratte. Peccano in potere risolutivo, a causa delle dimensioni (e dei costi di produzione!) dei chip.



detector bidimensionale

La radiazione X viene assorbita prima da uno schermo di 'fosfori', che "traduce" il segnale X in segnale di luce visibile, poi immagazzinata sul rivelatore a CCD, da cui è possibile leggere l'immagine (fotografia) digitalizzata della diffrazione.





# Determinazione della cella elementare

Una volta posizionato il cristallo al centro del goniometro che costituisce il diffrattometro, si deve determinare l'orientazione del cristallo e la sua metrica, ossia il tipo di reticolo cristallino che possiede e le dimensioni della cella unitaria. A tal fine, vengono raccolte alcune lastre, oppure, se si impiegano rivelatori puntuali, alcune intensità diffratte singolarmente. Successivamente, si identificano i picchi di diffrazione, distinguendoli dal rumore di fondo, si determinano i vettori reciproci e quindi la cella del reticolo reciproco, trasformata infine nel reticolo diretto (o **reale**).

Ciascuna intensità diffratta acquisita può dunque essere **indicizzata**, ossia le può essere assegnata una precisa terna di indici di Miller: questa terna rappresenta il piano reticolare che ha prodotto quel raggio diffratto (e di cui si conosce facilmente la spaziatura, sapendo a quale angolo di diffrazione è apparso tale riflesso).

Angoli del diffrattometro:

- $\theta, \chi, \omega$       Geometria Euleriana
- $\theta, \phi, \chi, \omega$       Geometria Kappa (CAD4)

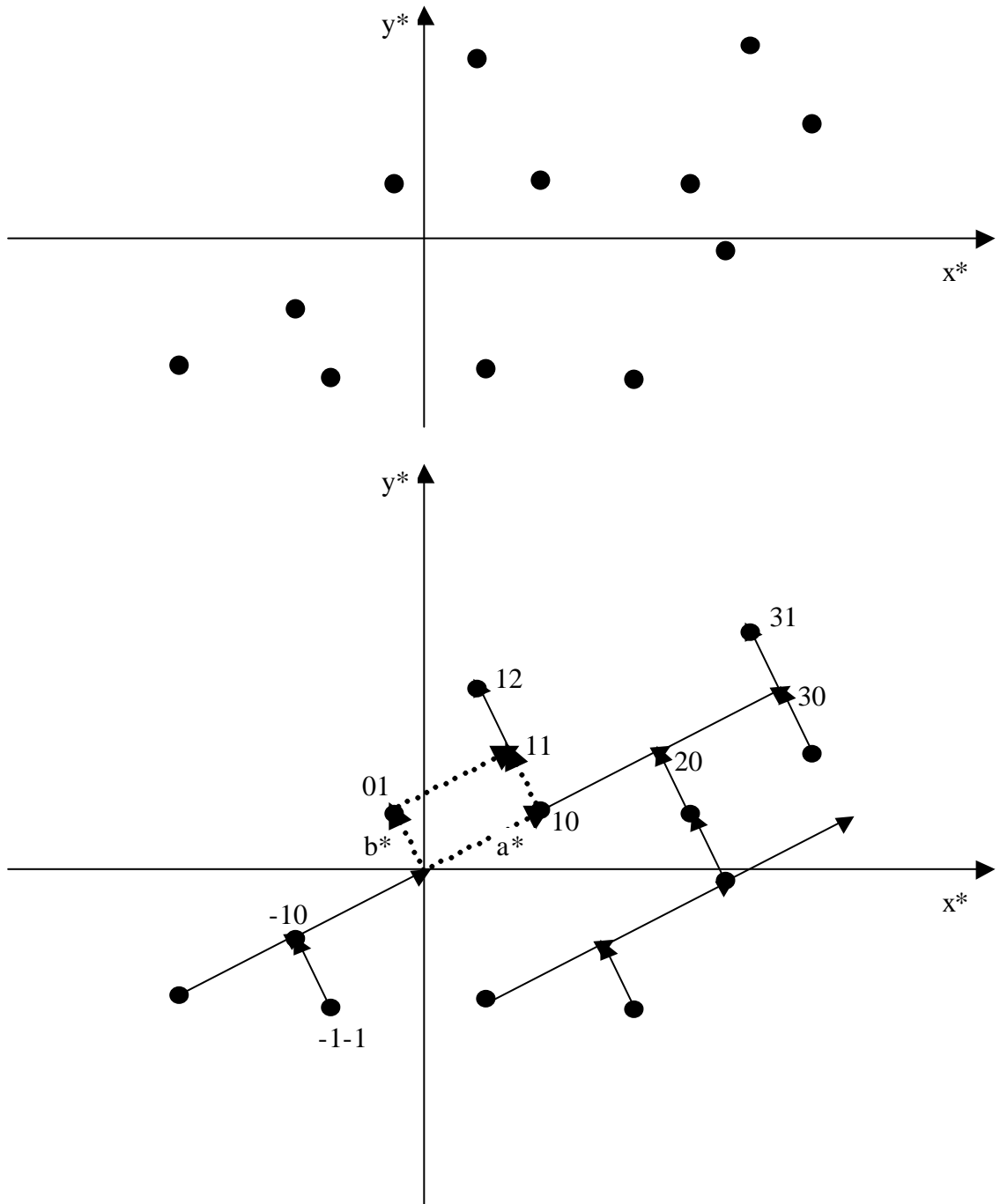
Dati  $\theta, \phi, \chi, \omega$  sperimentali, esistono relazioni complesse di trigonometria sferica che danno:

$x^*, y^*, z^*$  coordinate dei riflessi nello spazio reciproco.

Con venti (o più) riflessi e con le relative posizioni angolari è possibile **indicizzare**, ovvero assegnare una terna di numeri interi  $hkl$  ad ogni riflesso ed individuare una cella di lati  $a, b, c$  ed angoli  $\alpha, \beta, \gamma$ .

# Processo logico di Indicizzazione (2D)

- Si individuano le posizioni  $x^*, y^*$  nello spazio reciproco.
- Si determinano, per  $N$  picchi, tutti gli  $N(N-1)$  vettori differenza
- Si vanno ad individuare le frequenze dei vettori: quelli più frequenti sono, probabilmente, da associare a vettori reciproci di base, o a multipli di essi.



# La cella trovata è quella corretta?

- Test su più cristalli della stessa specie
- Stima del volume molecolare - Regola di Kempster - Lipson

Per i composti ORGANICI, ogni atomo  $\neq$  H occupa  $18 \pm 2 \text{ \AA}^3$ .  
(questo vale per  $\text{CH}_2$ , OH, NH, SH, etc.)

Da cui:  $V_{\text{cella}} \sim Z \cdot 18 \cdot N_{\text{atomi} \neq \text{H}}$  EQ. A

Questa regola vale anche per molti composti di coordinazione ed organometallici !

Eventuali deviazioni indicano la presenza di:

1. legami particolarmente forti (multipli)
2. presenza di molecole di solvente occluse
3. presenza di atomi particolarmente grossi (metalli?)
4. contatti *intermolecolari* atipici

- Stima della densità del cristallo  
(confronto valori teorico e sperimentale)

$$\text{PM} \cdot Z = \rho \cdot V \cdot N$$
$$[\text{PM} \cdot Z] = [\text{g mole}^{-1}]; \quad [N] = [\text{mole}^{-1}]; \quad [V] = 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Se  $V$  è dato in  $\text{\AA}^3$  e PM in uma:  $\text{PM} \cdot Z = \rho \cdot V_{\text{cella}} \cdot 0.6023$   
EQ. B

Combinando EQ. A ed EQ B:

$$\text{PM} \cdot Z = \rho \cdot 18 \cdot Z \cdot N_{\text{atomi} \neq \text{H}} \cdot 0.6023$$

$$\rho = \text{PM} / N_{\text{atomi} \neq \text{H}} \cdot 0.09 \text{ g mole}^{-1}.$$

# Raccolta delle intensità diffratte

Si progetta una certa sequenza di scansioni in modo da portare il maggior numero di nodi del reticolo reciproco sulla superficie della sfera di Ewald, cioè in condizioni tali per cui i piani ad essi associati soddisfano la legge di Bragg. Il tempo dedicato alla raccolta dovrà essere proporzionale alla qualità della diffrazione del cristallo (tanto più deboli sono i picchi di diffrazione, tanto più lenta dovrà essere l'acquisizione dei dati).

Inoltre, si deve considerare la stabilità del cristallo, sia in aria che sotto l'azione della radiazione incidente. In questi casi, si può ovviare accorciando i tempi di scansione (a scapito naturalmente della qualità dei dati raccolti) oppure ponendo il cristallo in un ambiente protetto (ad esempio all'interno di un capillare sigillato, oppure in un flusso di azoto freddo).

Altro fattore da considerare è la simmetria puntuale (oppure di Laue) del cristallo, che implica equivalenza tra alcuni riflessi. Questo potrebbe essere sfruttato nel designare la strategia di raccolta dei dati (escludendo dalla raccolta intensità equivalenti e, quindi, "risparmiando" tempo).

$$\text{Legge di Bragg} \quad \lambda = 2d \sin \theta$$

Sfera limite ( di raggio  $2/\lambda \text{ \AA}^{-1}$ ) = nel formalismo di Ewald, porzione dello spazio reciproco accessibile con radiazione di lunghezza d'onda  $\lambda$ .

$$V_{(\text{sfera limite})} = 4/3 \pi (2/\lambda)^3 \text{ \AA}^{-3} \quad V^* = 1/V \sim (1/a)^3 \text{ \AA}^{-3}$$

Quante celle reciproche ci sono nella sfera limite?  
[Ovvero, quante terne hkl distinte posso misurare?]

$$N_{\text{cell}} = V_{(\text{sfera limite})} / V^* = V_{(\text{sfera limite})} * V = 32/3 \pi / \lambda^3 * V$$

Per  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $V = 1000 \text{ \AA}^3$ ,  $N_{\text{cell}} = \mathbf{93300 !}$

$$\text{Per } 2\theta < 50^\circ, d^* = 1.19 \text{ \AA}^{-1}, V_{(50^\circ)} = 4/3 \pi (d^*)^3 = 7.04 \text{ \AA}^{-3}$$

$$N_{\text{cell}} = V_{(50^\circ)} * V = \mathbf{7000}$$

# Integrazione e correzione delle intensità diffratte: Riduzione Dati

Le intensità raccolte vengono "integrate" con appositi programmi che trasformano i segnali del rivelatore in una certa intensità totale associata ad un picco.

Le intensità vengono poi corrette per effetti di assorbimento, decadimento del cristallo, polarizzazione, fattore di Lorentz, estinzione, ecc.

Infine un set di intensità raccolte viene immagazzinato in un opportuno file con le seguenti informazioni:

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>F<sup>2</sup></b>	<b>S(F<sup>2</sup>)</b>	<b>q</b>
				(incertezza sul fattore di struttura)	(eventualmente informazioni angolari)

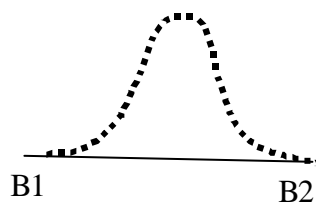
Spesso si associa a questo file il nome Struttura.hkl, per indicare che contiene la lista dei riflessi misurati e le intensità associate.

Come si misurano le intensità diffratte?

- Nota la cella e la sua orientazione, si scandisce col rivelatore una piccola porzione (tipicamente ca. 1°) intorno alla posizione teorica di ogni riflesso hkl.

$$I(hkl) = \sum y_i - (B1+B2)$$

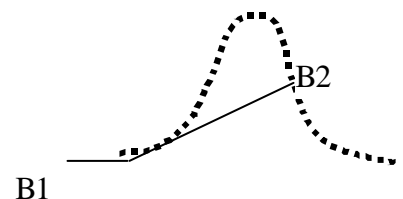
$y_i$  = intensità nei punti i-esimo



Se il fondo è molto asimmetrico (cristallo centrato male):

$$B1 < 2B2 \text{ o } B1 > 2B2$$

$$I(hkl) = \sum y_i - (B_{min})$$



$I(hkl) = \text{INTENSITA}'$   
**INTEGRATE NETTE**

# Teoria Cinematica della diffrazione di Raggi X:

$$I(hkl) = e^4/m^2c^4 \mathbf{I} \mathbf{WV}^2 I_0 \text{LPTED} |F_{hkl}|^2 = k_1 * k_2 * I_0 \text{LPTED} |F_{hkl}|^2$$

COME SI VALUTANO L, P, T, E e D ?

➤ **L = fattore di Lorentz** = dipende dalla geometria di diffrazione  
*H.Lipson, 1959, Int. Tables for X-ray Crystallography, 237-240*

➤ **P = fattore di polarizzazione**

filtro  $P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$

*Thomson*

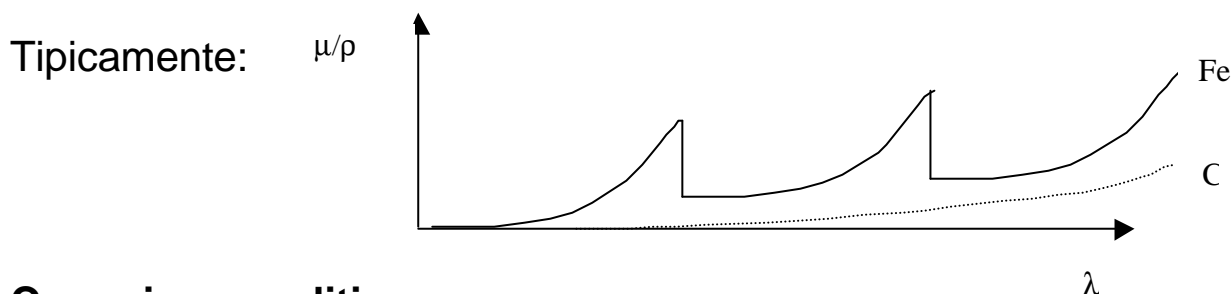
monocromatore  $P = [1 + \cos^2 2\theta |\cos^n 2\theta_m|] / [1 + |\cos^n 2\theta_m|]$   
 (o più complesse) n tra 1 e 2

➤ **T = fattore di assorbimento:**  $I/I_0 = e^{-\mu x}$

$\mu$  = coefficiente di assorbimento lineare =  $\rho \sum_i \chi_i \mu_{m,i}$

$\mu_m$  = coefficiente di assorbimento di massa  $(\mu/\rho)_{el.X}$

Entrambi sono funzioni dell'energia della radiazione (o  $\lambda$ )!



**Correzione analitica:**

$$T = 1/V \int e^{-\mu(p+q)} dv \quad p, q \text{ cammini ottici (} \int \text{ esteso sul volume del cristallo)}$$

**Correzione semiempirica** da curve di trasmissione  $I(\psi)/I_{\max}(\psi)$  in condizioni geometriche specifiche, a  $\chi = 90^\circ$  ( $\psi$ -scan):

$$T(hkl) = \frac{1}{4}[T(\psi_{\text{inc}}) - T(\psi_{\text{rif}})],$$

*A.C.T.North et al., 1968*

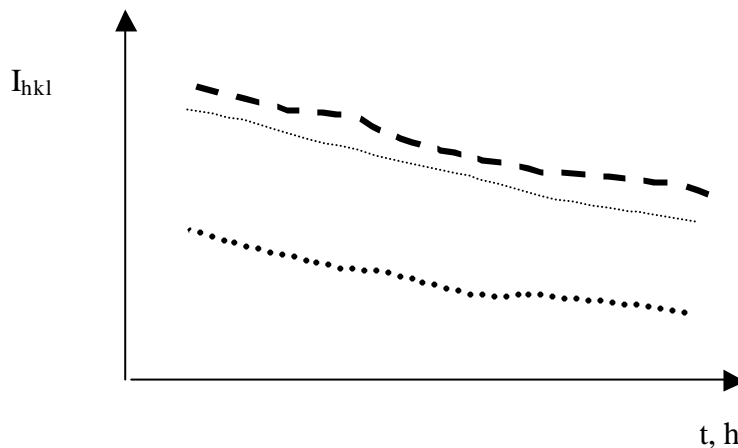
**Correzione empirica:**

- Da set di dati ridondanti (confronto dei diversi equivalenti, raccolte da area-detector) SADABS, G.S. Sheldrick, 1996.
- Dall'analisi dei residui dopo affinamento modello isotropo, DIFABS, Walker & Stuart, 1983.

**D = fattore di decadimento,**

da decomposizione, sublimazione, radiation damage, etc.

Per un certo riflesso intenso, sia  $R(t) = I(t)/I(0)$  il rapporto di intensità misurate al tempo  $t$  e all'inizio della raccolta. Tipicamente  $R \leq 1$ .



Generalmente, nel tempo si misurano alcuni riflessi di riferimento, per avere una curva  $R(t)$  meglio definita.

$$D(t) = 1/R(t) \approx 1$$

**E = fattore di estinzione** (secondaria):

Ci sono diversi modelli. Il più comune è:  $E(hkl) = 1 / (1 - gI_{hkl})^{-1}$

Dove  $g$  (affinabile) vale tipicamente  $10^{-5} - 10^{-8}$  !

In pratica si comporta come un assorbimento solo per riflessi forti.

Noti LPTED, si possono applicare correzioni strumentali che permettono di calcolare Intensità NETTE

$$I_{NET(hkl)} = I(hkl) / LPTED = k |F_{hkl}|^2$$

e, associati, i valori  $s(I_{NET})$ , da cui  $s(F^2)$

A meno di un fattore  $k$  ignoto, si possono così calcolare  $|F|$ ,  $\sigma(|F|)$   
 $\sigma(F^2) = 2F\sigma(F)$ , da cui  $\sigma(F) = 1/2F \sigma(F^2)$

Sono così disponibili tabelle (file) di  $hkl$ ,  $F^2$ ,  $\sigma(F^2)$

Struttura.hkl

Sono così disponibili tabelle (file) di  $hkl$ ,  $|F|$ ,  $\sigma(F)$

Struttura.fobs

# Determinazione della classe di Laue

La classe di Laue di un cristallo è la simmetria che possiede il suo reticolo di diffrazione (che non contiene altro che i nodi, di intensità variabile). Le intensità dei nodi del reticolo reciproco, messe in relazione da un certo operatore di simmetria della classe di appartenenza, sono equivalenti (al limite dell'errore di misurazione e della validità della legge di Friedel).

Nella classe di Laue  $-1$ , gli unici riflessi equivalenti sono quelli messi in relazione da un centro di simmetria:

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

In un reticolo monoclinico (classe di Laue  $2/m$ ) sono altresì da considerare le relazioni di simmetria dell'asse binario e del piano di riflessione:

$$|F_{-h-k-l}|^2 = |F_{hkl}|^2 = |F_{-hk-l}|^2 = |F_{h-kl}|^2$$

In generale, per stabilire se una certa classe di Laue è effettivamente presente oppure no, si considerano le medie tra un certo numero di riflessi equivalenti (in quella classe). Il fattore  $R_{media}$  così determinato deve essere sufficientemente piccolo, poiché è rappresentativo delle differenze osservate tra riflessi equivalenti:

$$R_{media} = \frac{\sum_{hkl} \sum_i^{equivalenti} |F_{medio} - F_i|^2}{\sum_{hkl} F_{medio}^2}$$



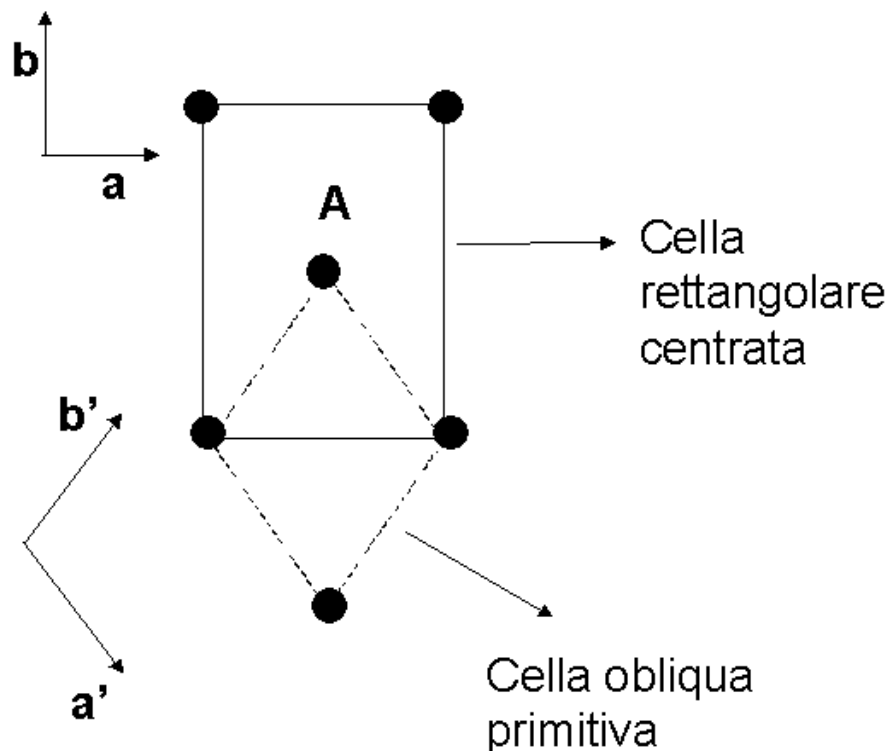
# Determinazione del gruppo spaziale

Prima di poter affrontare il problema di risolvere una struttura cristallina, si pone quello di riconoscerne il gruppo spaziale, ossia di attribuire uno dei 230 gruppi spaziali ad un cristallo dalla sola analisi delle intensità da esso diffratte.

Tale attribuzione può non essere univoca, e talvolta è definitiva solo se conduce ad una soluzione plausibile della struttura cristallina.

Per determinare il gruppo spaziale, si sfrutta il fatto che alcune intensità, ossia riflessi associati a determinati piani  $hkl$ , risultano nulle, o meglio *assenti*, a causa della simmetria del cristallo. Le **assenze sistematiche** avvengono in conseguenza dell' "architettura" del cristallo, in particolare se esistono elementi di simmetria che abbiano componente traslazionale (centrature di reticolo, piani di scorrimento o assi di roto-traslazione).

Per meglio riconoscere il motivo per cui si manifestano le assenze sistematiche, consideriamo un reticolo planare rettangolare centrato:



Come sappiamo, esso può essere descritto sia da una cella rettangolare (centrata), sia da una obliqua (primitiva). Entrambe rappresentano la stessa distribuzione di nodi reticolari. Esistono, dunque, due reticoli reciproci, che devono però presentare una relazione di equivalenza. Poiché la cella rettangolare centrata ha area doppia di quella obliqua primitiva, la cella reciproca corrispondente avrà il doppio dei nodi, e quindi si perderebbe la relazione di equivalenza, a meno di non supporre che una metà degli stessi abbia in effetti intensità nulla e dunque rappresenti assenze sistematiche.

Per capire quali sono le condizioni che generano l'assenza sistematica, basta ragionare sulla descrizione del nodo reticolare *A* (centro del reticolo per la cella rettangolare, nodo semplice per la cella obliqua). Esso ha coordinate  $1/2 \mathbf{a} + 1/2 \mathbf{b}$  (rispetto alla cella rettangolare) oppure  $1 \mathbf{b}'$  (rispetto alla cella obliqua). Poiché i nodi reticolari delle celle reciproche si trasformano come i vettori della cella unitaria diretta, la coppia *hk* (rispetto alla cella reciproca rettangolare) e quella *HK* (rispetto a quella primitiva) avranno la seguente relazione:

$$K = 1/2 h + 1/2 k$$

quindi

$$h + k = 2 K$$

In altre parole, la somma degli indici *h* e *k*, nella cella rettangolare, non è qualsiasi, bensì deve essere un numero pari ( $2 K$ , poiché *K* è intero). Metà dei nodi reciproci della cella rettangolare non soddisfano tale relazione e quindi, per questioni di "architettura" del cristallo, dovranno produrre intensità diffratte nulle. Si può giungere alla medesima conclusione basandosi direttamente sul calcolo del fattore di struttura.

Tale ragionamento è estendibile in tre dimensioni, anche se le condizioni imposte alla somma di indici cambiano a seconda del tipo di centratura:

centratura **C**: *h+k* deve fornire un numero pari

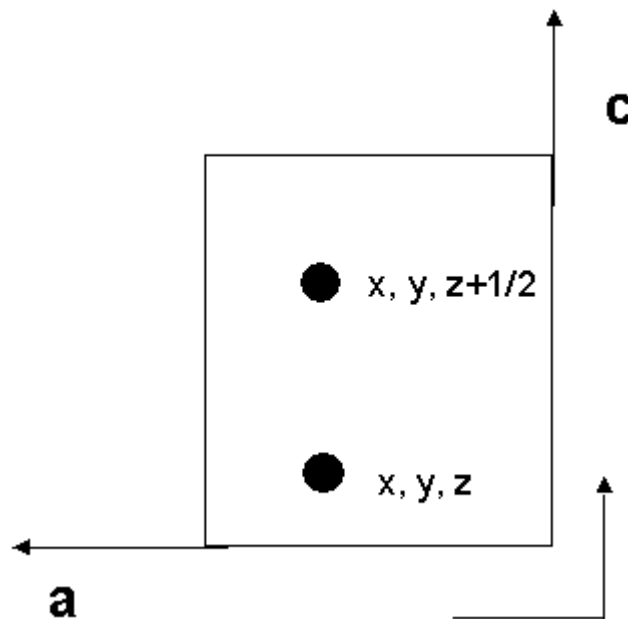
centratura **A**: *k+l* pari

centratura **B**: *h+l* pari

centratura **F**: (simultaneamente vere le tre condizioni A, B e C)

centratura **I**: *h+k+l* pari

Anche gli elementi di rotazione e riflessione che abbiano componenti traslazionali danno luogo a relazioni che implicano riflessi assenti.



Supponiamo di avere una cella con piano di riflessione perpendicolare a **b** con scorrimento lungo l'asse **c**. Supponendo di avere solo due atomi nella cella, messi in relazione dal piano in questione, il fattore di struttura avrà formula:

$$F_{hkl} = f \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] + f \exp[2\pi i(hx + ky + lz + l/2)]$$

Per i riflessi con  $k = 0$ , si avrà

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f \exp[2\pi i(hx + lz)] + f \exp[2\pi i(hx + lz + l/2)] = \\ &= f \exp[2\pi i(hx + lz)] + f \exp[2\pi i(hx + lz)] \exp(\pi i l) = \\ &= f \exp[2\pi i(hx + lz)] [1 + \exp(\pi i l)] \end{aligned}$$

Se  $l$  è dispari,  $\exp(\pi i l) = -1$ , quindi  $F_{hkl} = 0$

Pertanto la condizione imposta da un piano  $c$  è:  
per riflessi con indici  $h0l$ ,  $l$  deve essere pari.

In generale, ciascun piano di scorrimento impone simili condizioni (che dipendono dal tipo di piano e dalla sua orientazione):

### Condizioni per piani di scorrimento:

Elemento di simmetria	Simbolo	Classe	Condizione di PRESENZA
Glide parallelo a (001)	a	hk0	$h=2n$
	b		$k=2n$
	n		$h+k=2n$
	d		$h+k=4n$
Glide parallelo a (100)	b	0kl	$k=2n$
	c		$l=2n$
	n		$k+l=2n$
	d		$k+l=4n$
Glide parallelo a (010)	a	h0l	$h=2n$
	c		$l=2n$
	n		$h+l=2n$
	d		$h+l=4n$
Glide parallelo a (110)	c	hhl	$l=2n$
	b		$h=2n$
	n		$h+k=2n$
	d		$2h+l=4n$

### Condizioni per assi di rototraslazione:

Elemento di simmetria	Simbolo	Classe	Condizione di PRESENZA
Screw parallelo a <b>c</b>		00l	$l=2n$
			$l=3n$
			$l=4n$
			$l=6n$
Screw parallelo a <b>a</b>		h00	$l=2n$
			$l=4n$
Screw parallelo a <b>b</b>		0k0	$l=2n$
			$l=4n$
Screw parallelo a (110]	2 <sub>1</sub>	hh0	$l=2n$

# Valutazione del fattore di scala e $\langle B_{iso} \rangle$ Statistica di Wilson

Siano note le liste  $hkl$  e  $|F_{hkl}|$ , a meno di un fattore di scala ignoto...

Per ogni  $|F_{hkl}|$  (per semplicità  $|F(\mathbf{h})|$ ), si calcoli

$$|U(\mathbf{h})| = |F(\mathbf{h})| / \sum_j f_j,$$

**Fattore di Struttura Unitario**

e

$$|E(\mathbf{h})| = |F(\mathbf{h})| / \langle |F|^2 \rangle^{1/2}$$

**Fattore di Struttura Normalizzato**

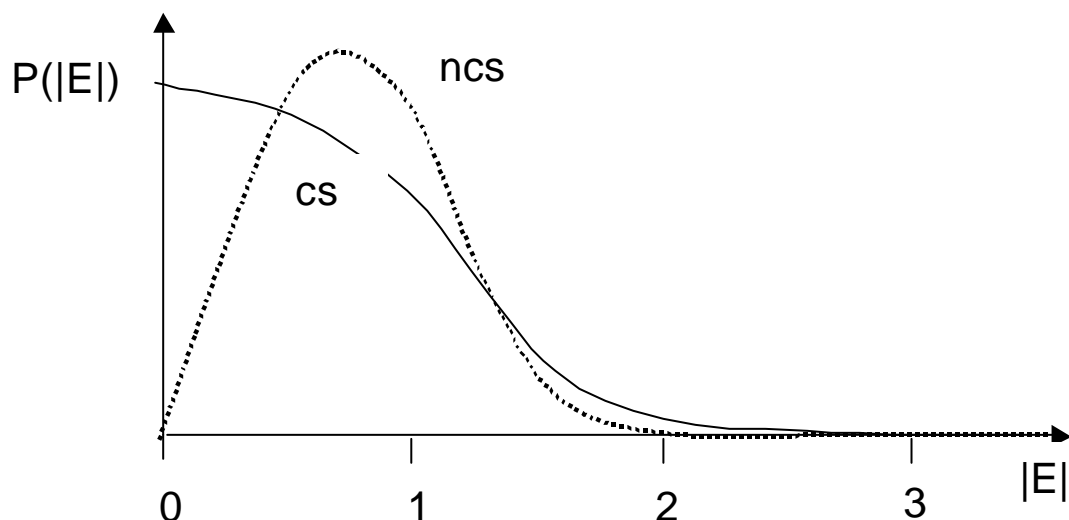
**N.B.** Bisogna assumere, anche se ignoto, un contenuto totale di atomi in cella (tipo e numero!).

Per una struttura centrosimmetrica casuale vale la distribuzione:

$$P_{cs}(|E|) = (2/\pi)^{1/2} \exp(-|E|^2/2)$$

Per una struttura **non**-centrosimmetrica casuale vale invece:

$$P_{ncs}(|E|) = 2 |E| \exp(-|E|^2)$$



Da dati sperimentali (Fundamentals of Crystallography, p.417)  
 'p-carbocyphenylazoxycyanide-dimethyl sulphoxide' = AZOS

	Teorico Centrico	Teorico Acentrico	Sperimentale AZOS
$\langle  E ^2 \rangle$	1.000	1.000	1.000
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	0.968	0.736	0.942
$\langle  E  \rangle$	0.798	0.886	0.797
% $ E  > 1.0$	31.7	36.8	32.7
% $ E  > 2.0$	4.6	1.8	3.8
% $ E  > 3.0$	0.3	0.01	0.4

Se assumiamo un parametro termico isotropo uguale per ogni atomo (B) e ci ricordiamo che gli  $|F(\mathbf{h})|$  sono noti a meno di una  $K'$

$$|F(\mathbf{h})|_{\text{obs}}^2 = K' |^0F(\mathbf{h})|^2 \exp(-2 B \sin^2\theta/\lambda^2) = K' |^0F(\mathbf{h})|^2 \exp(-2 B s^2)$$

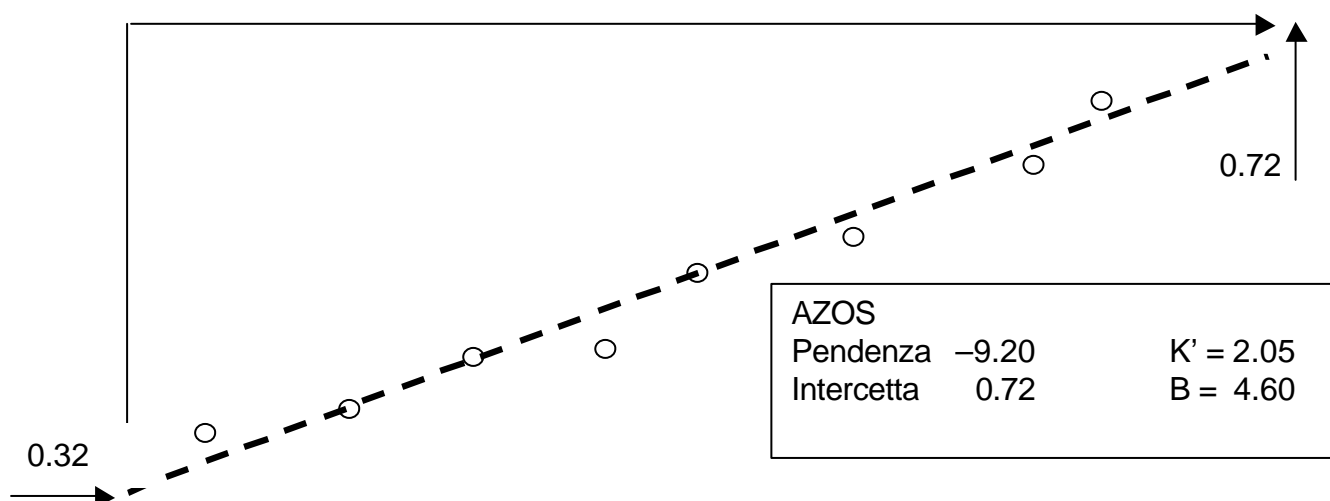
Raggruppando per 'gusci' di  $s = \sin\theta/\lambda$  e mediando i  $|F(\mathbf{h})|_{\text{obs}}^2$  :

$$\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle_s = K' \langle |^0F(\mathbf{h})|^2 \rangle \exp(-2 B \langle s^2 \rangle), \quad \text{da cui:}$$

$$\ln [ \langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle_s / \langle |^0F(\mathbf{h})|^2 \rangle ] = \ln K' - 2B \langle s^2 \rangle, \quad \text{o anche}$$

$$\ln [ \langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle_s / \sum_j |f_j|^2 ] = \ln \langle I \rangle / \Sigma = \ln K' - 2B \langle s^2 \rangle$$

Wilson plot  $\ln \langle I \rangle / \Sigma$  vs.  $s^2$



## Trasformata e trasformata inversa

Come già discusso, tra il reticolo cristallino (reticolo diretto) ed il reticolo reciproco esiste una precisa relazione,. Analogamente, tra la distribuzione della densità elettronica e la figura di diffrazione esiste una relazione matematica, più precisamente la trasformata di Fourier. Così , il fattore di diffusione atomico di un atomo A si ottiene trasformando la densità elettronica atomica:

$$f_A(S) = \int_V \rho_A(\mathbf{r}) \frac{\sin(2Sr)}{2Sr} dr$$

Più genericamente il fattore di struttura di una dato riflesso è ottenuto dalla distribuzione di densità elettronica di tutta la cella unitaria:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} = A_{hkl} \cos \varphi_{hkl} + iB_{hkl} \sin \varphi_{hkl}$$

$$F_{hkl}(\mathcal{G}) = \sum_{a \subset \text{cella}} f_a(\theta) \exp(2\pi i \varphi_a) =$$

$$\sum_{a \subset \text{cella}} \int \rho_a(r) \exp(2\pi i \varphi_a) dr$$

$$F_{hkl}(\mathcal{G}) = \int \rho_{\text{cella}}(r) \exp(2\pi i \varphi_{hkl}) dr$$

Così come è possibile ricostruire il reticolo diretto conoscendo il reticolo inverso, si è tentati di pensare che basti applicare la trasformata inversa per ottenere la distribuzione di densità elettronica.

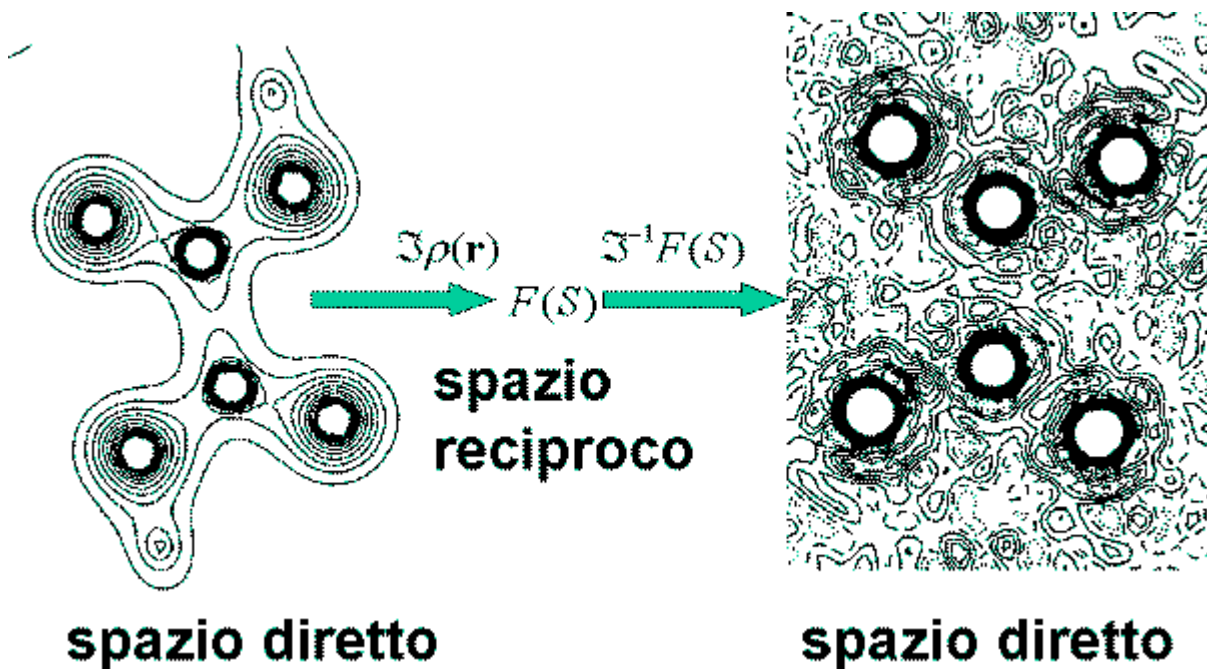
$$\rho_{cella}(\mathbf{r}) \div \int F(S) \exp(-2\pi i \varphi(S))$$

Poiché le intensità reciproche sono "distribuite" in modo discreto, l'integrale è semplificabile con una semplice somma

$$\rho_{cella}(\mathbf{r}) \div \sum_{hkl} F_{hkl} \exp(-2\pi i \varphi_{hkl})$$

Purtroppo, al fine di effettuare tale trasformazione, è necessario conoscere la fase di ciascun riflesso, e questa informazione è perduta nella misura delle intensità di diffrazione (che ci forniscono, dopo correzione opportuna, solamente il modulo del fattore di struttura).

Inoltre, poiché le intensità diffratte sono distribuite su un numero infinito di nodi reticolari (di cui solo un ristretto numero è accessibile) la semplice operazione di inversione (anche a patto di conoscere la fase) riprodurrebbe una immagine molto perturbata. Si veda ad esempio cosa accade con l'acido ossalico in questo esempio:



Si deve pertanto pensare ad un diverso approccio per risolvere il problema di ricostruire la struttura a partire dalle intensità di diffrazione.



# Risoluzione strutturale

Determinazione delle posizioni atomiche dei nuclei di tutti gli atomi presenti in cella, ovvero di tutti gli atomi dell'unità indipendente e degli elementi di simmetria spaziali.

- Da raggi X, si osserva l'interazione della radiazione incidente con la **densità elettronica**, che, a parte per H ed He, è **baricentrata** in prossimità del nucleo.
- E' necessario formulare un modello iniziale, tale che sia 'corretta' la posizione del 50 % della 'densità elettronica al quadrato'.
- Ciò porta tipicamente a fattori  $R < 30\%$ .

Struttura dell'acido salicilico:  $C_7H_6O_3$

$Z(C) = 6$ ;  $Z(H) = 1$ ;  $Z(O) = 8$

$$\sum_j f_j^2 \approx \sum_j Z_j^2 = 7 \times 6^2 + 6 \times 1^2 + 3 \times 8^2 = 450 e^2$$

Bisogna individuare almeno  $230 e^2$ :

- $6 \times 36 = 216$  anello aromatico  $C_6$
- $6 \times 36 + O = 280$   $C_6O$

Ovvero, per molecole organiche, è necessario localizzare circa metà degli atomi diversi da H!

Per dimetilpirazolato di rame(ii):  $C_{10}H_{14}CuN_4$

$Z(C) = 6$ ;  $Z(H) = 1$ ;  $Z(Cu) = 29$ ;  $Z(N) = 7$

$$\sum_j Z_j^2 = 10 \times 6^2 + 14 \times 1^2 + 29^2 + 4 \times 7^2 = 1411 e^2$$

Bisogna individuare almeno  $700 e^2$ :

- $29^2 = 841$  basta localizzare 1 atomo di Cu!

Ovvero, per complessi di transizione, può essere sufficiente individuare il metallo, o i metalli, se più di uno!

(attenzione a Br, I etc.!!)

# Strategie di risoluzione: definizione di un modello parziale

- Per semplici sistemi ionici: considerazioni steriche, di simmetria, di coordinazione, o trial and error (prima struttura 'risolta' NaCl, *Bragg & Bragg*).
- Per sistemi con grosse analogie strutturali (minerali): isomorfismo, discesa di simmetria, regole stereochemiche, etc. (simile al caso precedente).
- Per composti di coordinazione molecolari 'semplici' ( $N_{\text{metalli}} < 6$ ), funzione di Patterson.
- Per composti puramente organici:  
metodi 'trial and error',  
metodi diretti (statistici),  
metodi 'real space': Scavengers, Monte Carlo, Simulated Annealing, Algoritmi Genetici, etc.
- Per Proteine:  
Isomorphous replacement (diversi derivati con metalli pesanti)  
Tecniche di diffusione anomala.
- Per composti intermetallici complessi:  
metodi diretti e tecniche real space.

## Tecniche “real space”

Per composti ‘semplici’, come composti intermetallici o composti molecolari rigidi.

Intermetallici: spesso danno strutture altamente correlate, in cui le coordinate atomiche sono molto ‘simili’ e cambia solo la distribuzione delle specie atomiche nei diversi siti cristallografici.

In questo caso, si può formulare un modello (parziale o totale) paragonando tipi strutturali, simmetrie, centrature di reticolo, contenuto di cella e relazioni tra gli assi di cella.

Composti molecolari rigidi: se sono note le ‘regole’ di impaccamento stereochimico, o se le dimensioni della cella sono particolarmente ‘significative’, il modello di partenza può essere facilmente baricentrato ed orientato in cella.

L'utilizzo di diverse banche dati ed il calcolo automatizzato permettono di fornire semplici modelli in modo indipendente dalle ‘intensità osservate’, che vanno poi confrontate con quelle ‘calcolate’.

Nel caso le regole stereochimiche non fossero ‘completamente’ note, o nel caso di molecole non rigide, ma flessibili e soggette a conformazioni e configurazioni (ancora) ignote, le tecniche ‘real space’ possono ancora fornire un modello parziale, grazie a tecniche di calcolo numerico ed algoritmi numerici avanzati.

## Tecniche Scavenger:

Sia da localizzare 1 frammento poliatomico **rigido** in cella, definito dalle coordinate interne di N atomi. Il problema si riduce a trovare la combinazione corretta di 6 parametri (xyz del baricentro; Rx,Ry,Rz tre rotazioni – *non commutative*).

Al variare di x,y,z (in step tipici di 0.2 Å) e Rx,Ry,Rz (in step tipici di 20°), si calcolano le intensità del modello così derivato, e si confrontano con quelle osservate (fattore di accordo R).

R è una variabile reale funzione di 6 variabili reali. Si prende poi il minimo assoluto dell'ipersuperficie di R che, se inferiore al 30%, può essere 'promettente'.

Per una cella  $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ , si tratta di calcolare  $50 \times 50 \times 50 = 125.000$  'posizioni' xyz.

Per ciascuna posizione xyz, si calcolano  $18 \times 18 \times 18 = 5832$  'orientazioni', per un totale di 729.000.000 di modelli.

E' possibile 'ridurre' questo numero

- aumentando lo step in xyz, o in RzRyRx (col rischio di perdere 'soluzioni').
- Individuando la parte indipendente della cella (frazione della cella totale) o utilizzando i cosiddetti gruppi di Cheshire;
- Calcolando distanze intermolecolari volta per volta, in presenza degli operatori di simmetria, per eliminare modelli che si sovrappongono, etc.

Se poi definiamo un modello con 2 o più frammenti indipendenti (catione + anione) il calcolo rischia di diventare 'impossibile'.

Più recentemente si sono introdotte tecniche 'real space' che permettono di variare anche gradi di libertà interni, tipicamente torsioni. In pratica si aggiungono nuovi parametri variabili [ $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots$ ] che appesantiscono il calcolo.

Per velocizzare il processo di calcolo, si sono introdotti nuovi algoritmi **non esaustivi**:

Siano  $(x,y,z,R_x,R_y,R_z, \phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N)$  le variabili del problema geometrico = vettore **P**:

**Monte Carlo**: Varia [con 'mosse'] in modo casuale gruppi di variabili 'di partenza' (eventualmente soggette a vincoli), calcola addensamenti di valori R piccoli nella mappa  $R(\mathbf{P})$  e ne cerca il minimo (o i minimi).

**Simulated Annealing**: Spesso associato al metodo Monte Carlo, permette di accettare 'mosse' perdenti (che innalzano R), con una certa tolleranza o probabilità I valori di tolleranza, alti all'inizio del processo, vengono gradualmente diminuiti e il sistema 'raffreddato' (tolleranza = temperatura). Si riescono a passare 'colline' dell'ipersuperficie R.

**Algoritmi Genetici**: il vettore **P** di partenza viene diviso in 2 o più sottoinsiemi (i geni):

p.es. :  $G1(x,y,z); G2(R_x,R_y,R_z); G3(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N)$

Un **individuo** è caratterizzato da N geni [e dal vettore **P** e da  $R(\mathbf{P})$ ]

I geni soffrono, in modo periodico, di **mutazioni** (uno o più valori vengono casualmente modificati)

Periodicamente, diversi individui (quelli con R 'basso' < 50%) vengono accoppiati, generando M figli con geni mischiati.

Questa è la *prima generazione* di individui. Alcuni non saranno adatti a sopravvivere (alto R), alcuni continueranno la specie.

Gli individui che sopravvivono sono soggetti a mutazioni ed incroci, a fornire diverse generazioni (di solito sempre più numerose).

Ad un certo punto dobbiamo decidere se il *migliore dei pronipoti* è un buon modello di partenza: geometrie, contatti intramolecolari, R, Fourier differenza, etc.

# Funzione di Patterson P(u)

Data  $\rho(\mathbf{r})$ , funzione reale di tre variabili reali  $x, y, z$ , si calcoli:

$$P(\mathbf{u}) = \text{autoconvoluzione di } \rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}+\mathbf{u}) d\mathbf{r}$$

$$\text{Ma: } T[\rho(\mathbf{r})] = F(\mathbf{h}) = |F(\mathbf{h})|e^{+i\phi} \text{ e } T[\rho(-\mathbf{r})] = F(\mathbf{h})^* = |F(\mathbf{h})|e^{-i\phi}$$

$$T[\rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})]T[\rho(-\mathbf{r})] \text{ (proprietà delle Trasformate di Fourier)}$$

$$T[P(\mathbf{u})] = |F(\mathbf{h})|e^{+i\phi}|F(\mathbf{h})|e^{-i\phi} = |F(\mathbf{h})|^2$$

$$\text{Quindi la Trasformata di Fourier di } P(\mathbf{u}) \text{ è } T[P(\mathbf{u})] = |F(\mathbf{r}^*)|^2$$

e vice versa, ovvero l'antitrasformata di  $F^2$  è  $P(\mathbf{u})$

$$P(\mathbf{u}) = T^{-1}[|F(\mathbf{r}^*)|^2] = \int_V |F(\mathbf{r}^*)|^2 \exp(-2\pi i \mathbf{r}^* \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{r}^*$$

Dato che la funzione  $F$  è diversa da 0 solo nei nodi del reticolo reciproco, allora  $P(\mathbf{u}) = 1/V \sum_h |F(\mathbf{h})|^2 \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u})$

Inoltre, per la legge di Friedel,  $|F(\mathbf{h})| = |F(-\mathbf{h})|$ , da cui:

$$P(\mathbf{u}) = 1/V \sum_h |F(\mathbf{h})|^2 \cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \text{ e } P(\mathbf{u}) = P(-\mathbf{u})$$

La Funzione di Patterson è **sempre** centrosimmetrica, mentre la densità elettronica  $\rho(\mathbf{r})$  può esserlo o non esserlo!

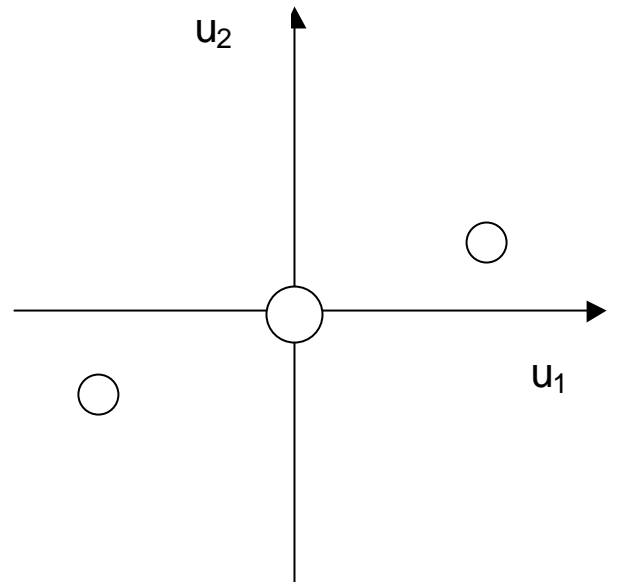
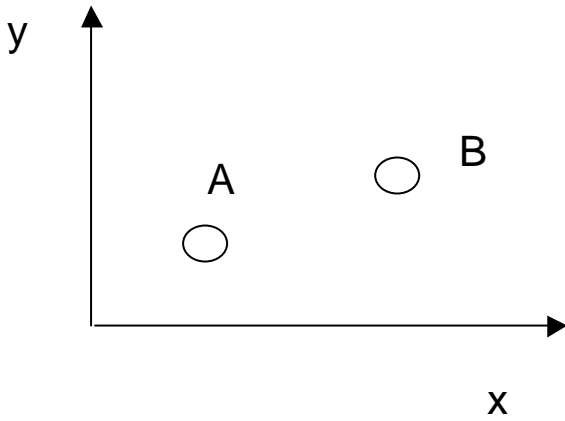
N.B. La Funzione di Patterson è definita nello spazio REALE!

N.B. La Funzione di Patterson è calcolabile dai soli  $F^2$ , in assenza delle fasi e di un modello di partenza.. ovvero è sempre nota (una volta misurati tutti i riflessi entro un certo limite in  $\theta$ ).

N.B. La Funzione di Patterson è la Trasformata di Fourier delle Intensità (corrette!): si passa dal reciproco (Intensità diffratte) al reale (picchi Patterson).

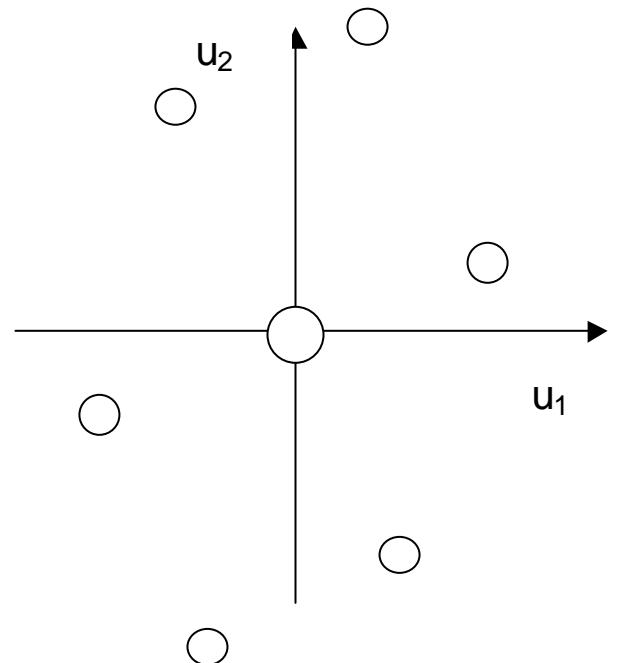
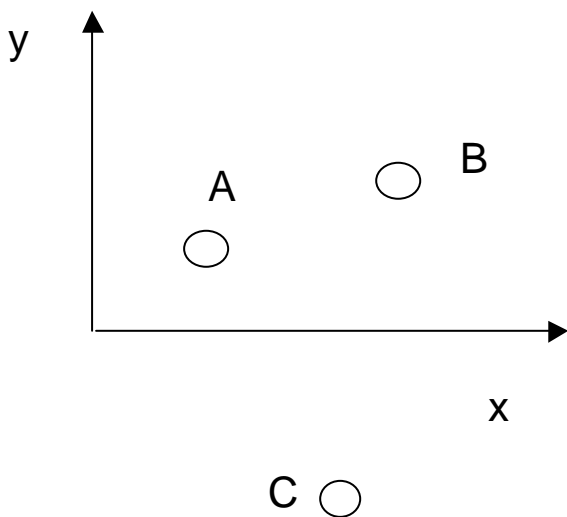
### Esercizio #1.

Calcolare come due atomi vedono se stessi, mettendosi ciascuno, alternativamente, all'origine di un sistema di riferimento.



### Esercizio #2.

Calcolare come tre atomi vedono se stessi, mettendosi ciascuno, alternativamente, all'origine di un sistema di riferimento.



### Esercizio #3.

Calcolare come quattro atomi a) coplanari e b) **non** coplanari, vedono se stessi, mettendosi ciascuno, alternativamente, all'origine di un sistema di riferimento.

Provare i casi speciali del quadrato, del rettangolo e del tetraedro.

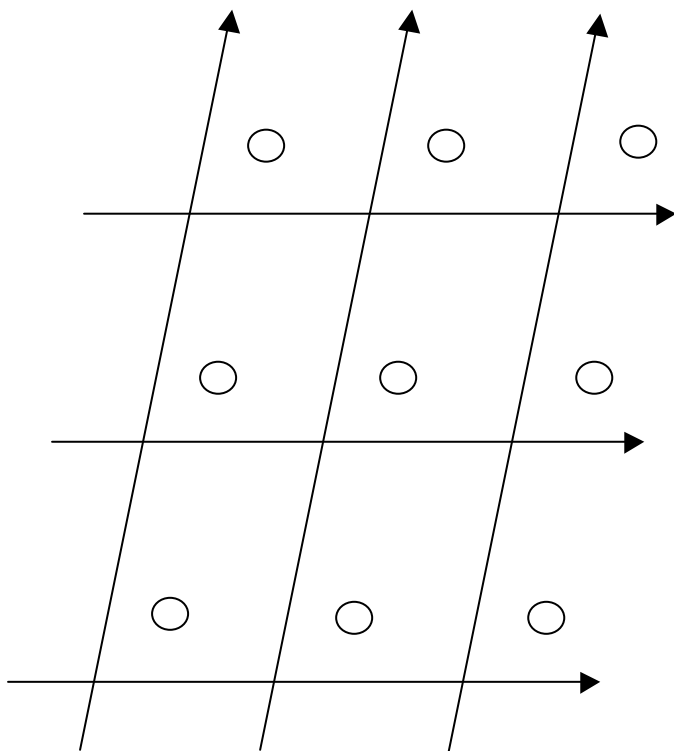
### Esercizio #4.

Calcolare come sei atomi a) coplanari e b) **non** coplanari, vedono se stessi, mettendosi ciascuno, alternativamente, all'origine di un sistema di riferimento.

Provare i casi speciali dell'esagono e dell'ottaedro.

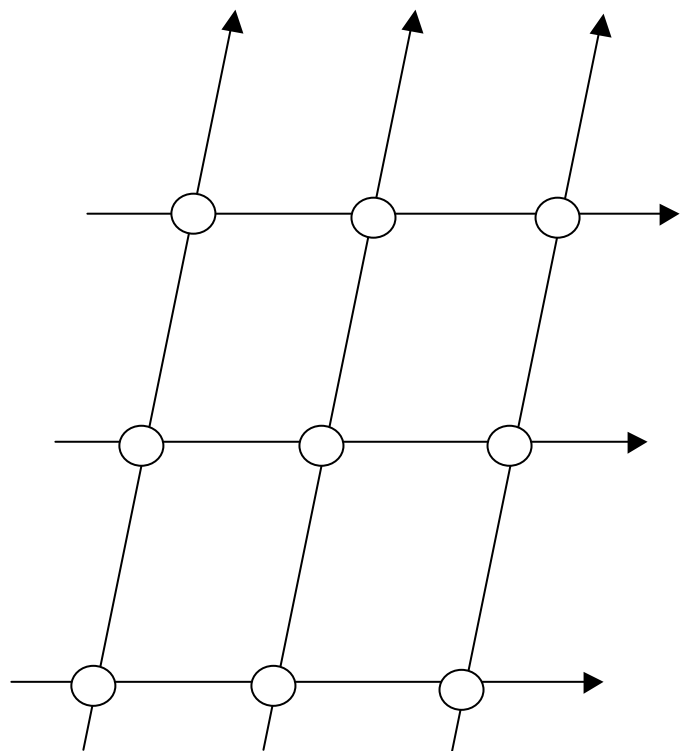
### Esercizio #5.

Calcolare come un atomo vede se stesso se messo in un reticolo obliquo p1, mettendo se stesso ed i suoi simmetrici per traslazione, alternativamente, all'origine di un sistema di riferimento.



Gruppo planare p1

Atomo in  $x,y$   
(+ simmetrici)  
**Atomo in  $x,y,z$**   
(+ simmetrici)



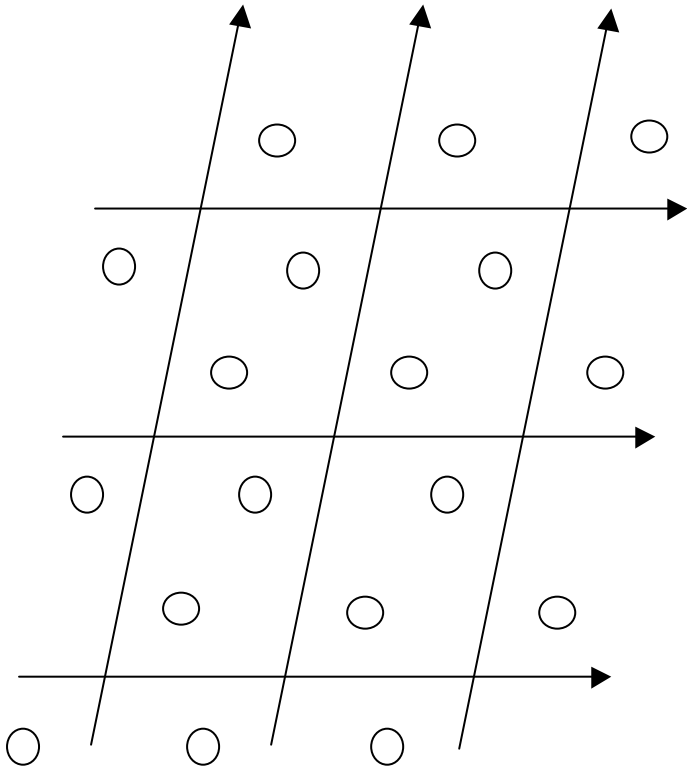
Gruppo planare p-1

Picco Patterson in  $0,0$   
(+ simmetrici)  
**Picco Patterson in  $0,0,0$**   
(+ simmetrici)



### Esercizio #6.

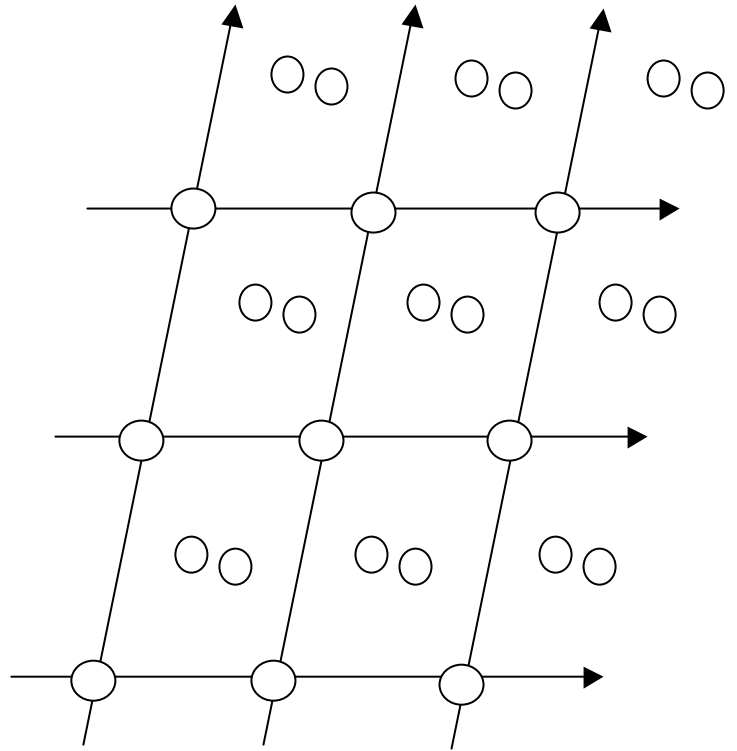
Calcolare come un atomo vede se stesso se messo in un reticolo obliquo  $p-1$ , mettendo se stesso ed i suoi simmetrici per centrosimmetria e traslazione, alternativamente, all'origine di un sistema di riferimento.



Gruppo planare  $p-1$

Atomi in  $x,y$  e  $-x,-y$   
(+ simmetrici)

**Atomi in  $x,y,z$  e  $-x,-y,-z$   
(+ simmetrici)**



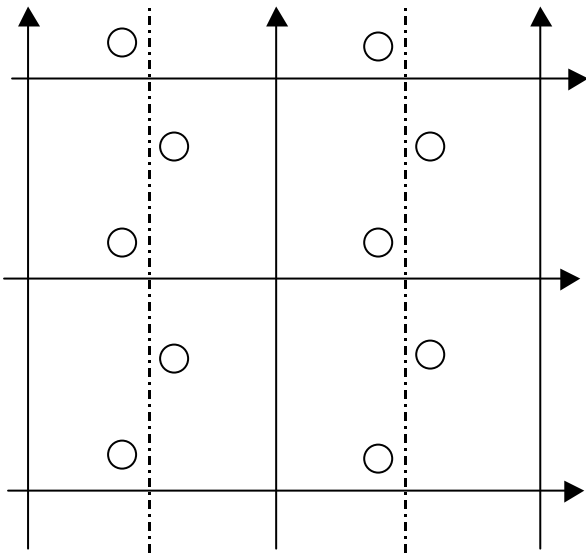
Gruppo planare  $p-1$

Picchi Patterson in  $0,0$   
e  $2x,2y$  (+ simmetrici)

**Picchi Patterson in  $0,0,0$   
e  $2x,2y,2z$  (+ simmetrici)**

Esercizio #7.

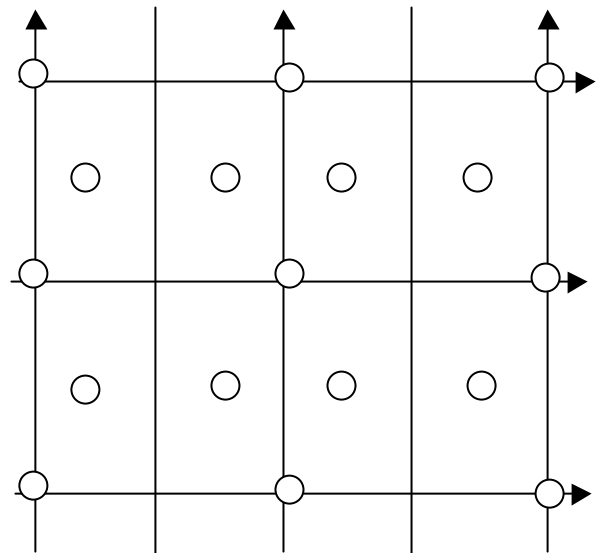
Calcolare come un atomo vede se stesso se messo in un reticolo retto pg, mettendo se stesso ed i suoi simmetrici per traslazione, alternativamente, all'origine di un sistema di riferimento.



Gruppo planare: pg

(si perdono informazioni di 'traslazione':  $g > m$ ;  $2_1 > 2$ ;  $3_1, 3_2 > 3$ , etc.)

Atomi in  $x, y$ , e  $-x, 1/2 + y$ ,  
(+ simmetrici)



Gruppo planare: pm

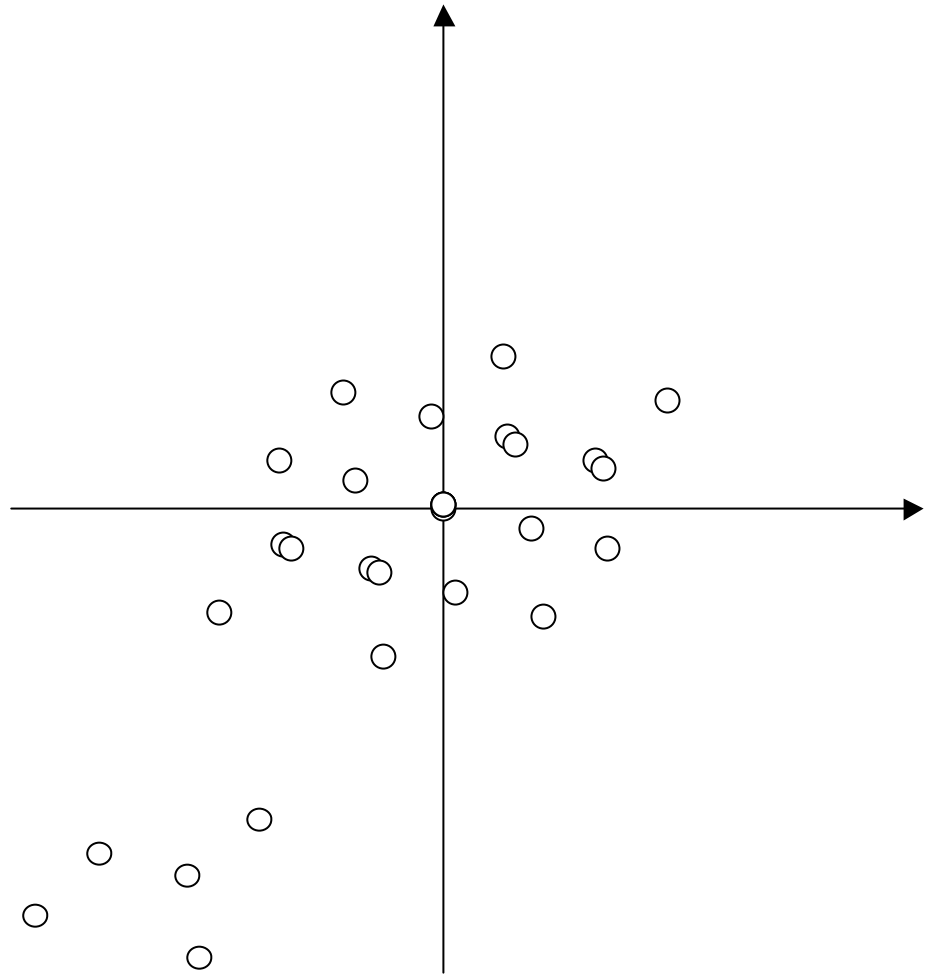
Picchi Patterson in  $0, 0, 0$   
e  $2x, 1/2$  (+ simmetrici)

(qualunque sia la  $y$  di un atomo in pg, la Patterson, grazie all'operazione di traslazione  $1/2 y$  avrà sempre dei picchi a  $y = 1/2$ ; vedi sezioni Harker). **La Patterson contiene informazioni sulla natura del gruppo spaziale reale del cristallo!**

Gruppo Patterson = Gruppo di simmetria a cui si aggiunge il centro di simmetria (se non c'è) e tutti gli eventuali elementi con traslazione vengono convertiti in elementi di simmetria semplici.

**Gli esercizi qui sopra dovrebbero illustrare come da una funzione matematica discreta ( $\mathbf{r}(\mathbf{r})$ , periodica o no) si possa calcolare la Patterson (anch'essa discreta ed, ev., periodica). E' possibile il contrario? Se sì, ammette soluzioni univoche?**

Sia data la funzione  $P(\mathbf{u})$ :



**2-metil-but-2-ene**

La figura all'origine dà informazioni sulla natura dell'oggetto molecolare: distanze interatomiche corte:

Lontano dall'origine ci saranno due tipi di informazioni:

➤ Sezioni Harker relative a elementi di simmetria **con** traslazione:

asse  $2_1$  // ad **a**: (**b,c**)       $(1/2, v, w)$ ;  $(u, \frac{1}{2}w)$ ;  $(u,v,1/2)$

glide  $a \perp \mathbf{b}$  (**c**)       $(1/2, v, 0)$ ;  $(1/2, 0, w)$

glide  $b \perp \mathbf{a}$  (**c**)       $(u, 1/2, 0)$ ;  $(0, 1/2, w)$

glide  $c \perp \mathbf{a}$  (**b**)       $(u, 0, 1/2)$ ;  $(0, v, \frac{1}{2})$

➤ Sezioni Harker relative a elementi di simmetria **senza** traslazione:

asse  $2$  // ad **a**: (**b,c**)       $(0, v, w)$ ;  $(u, 0, w)$ ;  $(u,v,0)$

mirrorm  $\perp \mathbf{a}$  (**b,c**)       $(u, 0, 0)$ ;  $(0, v, 0)$ ;  $(0, 0, w)$

➤ Immagine di centrosimmetria ( $2x, 2y, 2z$ )

La 'risoluzione di una struttura via mappa di Patterson si effettua:

- Calcolando la mappa periodica e discreta nel gruppo spaziale Patterson (che dovrebbe essere noto!)
- Individuando un certo numero di picchi caratterizzati da  $u,v,w$ ;
- Se pensiamo di dover individuare  $N$  atomi in cella ( $N/Z$  sono gli indipendenti), dobbiamo interpretare almeno  $N^2$  picchi;
- Di questi,  $N$  coincidono sull'origine e gli altri  $N(N-1)$  no: saranno 'vicini all'origine'; sezioni Harker, immagini di centrosimmetria o 'altro'. I picchi da disegnare ed interpretare sono tipicamente 'almeno'  $2N^2$ ; o  $2N^2/Z$  se disegno solo la parte indipendente del gruppo Patterson.
- Devo tener conto dei picchi, della loro posizione ed intensità se ho atomi disuguali ( $Z_1$  e  $Z_2$ ), l'altezza di un picco sarà proporzionale a  $mZ_1Z_2$ , dove  $m$  è la molteplicità o frequenza con cui un picco viene generato!
- All'origine ho sempre un picco di intensità  $\sum_j Z_j^2$  !

## Metodi diretti

Sono chiamati in questo modo poiché la soluzione del problema della fase viene ottenuta da relazioni dirette tra i moduli dei fattori di struttura.

Storicamente tali metodi si sono sviluppati negli anni '50, combinando analisi statistiche sulle intensità dei riflessi. Per esempio, basandosi sull'assunzione che la densità elettronica non può mai avere valore negativo e che essa si concentra prevalentemente in zone di massimi (corrispondenti alle zone nucleari), è stata ricavata la cosiddetta relazione di Sayre:

$$F_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} F_{h'k'l'} F_{h-h', k-k', l-l'}$$

Karle e Hauptman, poi vincitori del premio Nobel per la Chimica, ricondussero la relazione tra i fattori di struttura ad una relazione di tripletto valida per le fasi nel caso di strutture centrosimmetriche:

$$\varphi_{hkl} \approx \varphi_{h'k'l'} \varphi_{h-h', k-k', l-l'}$$

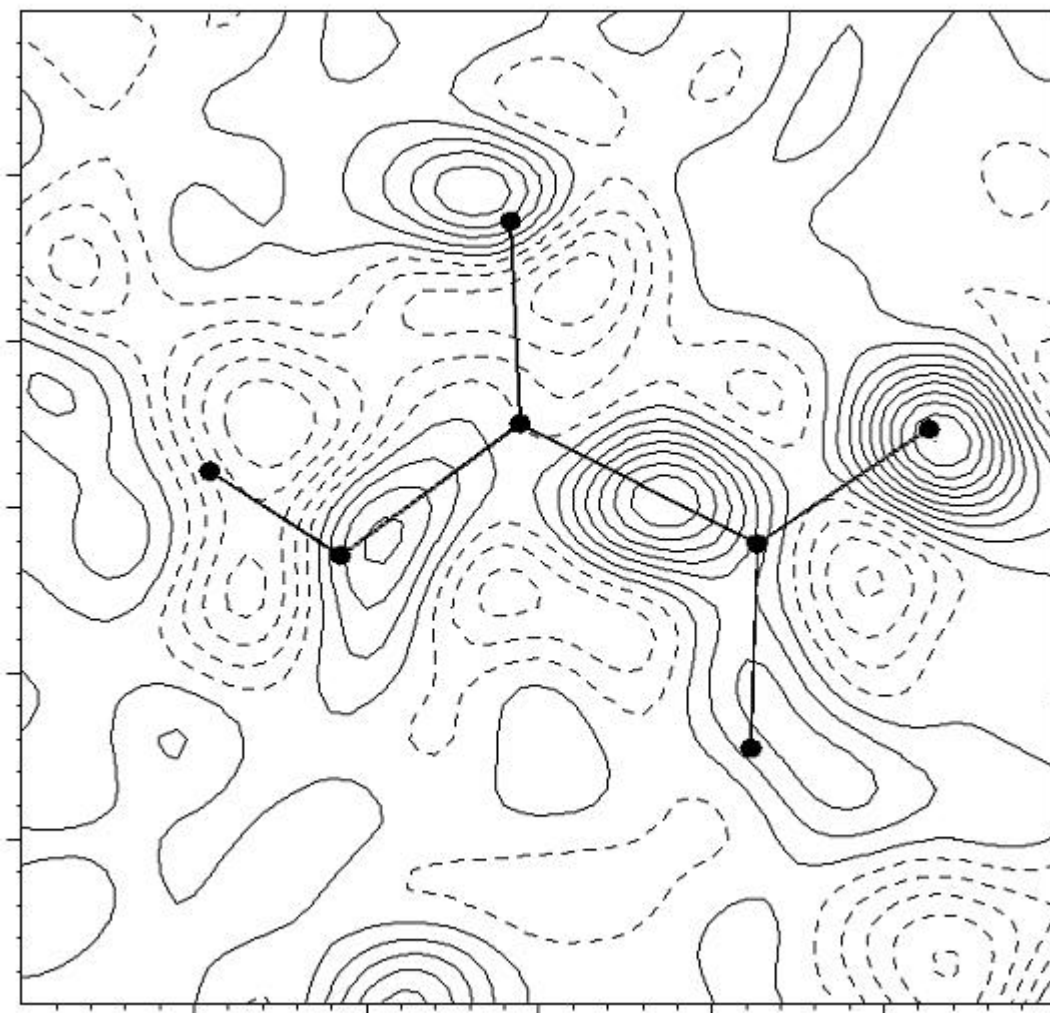
Nel tempo si sono riconosciute altre relazioni simili che, se applicate contemporaneamente, consentono di stimare con una certa accuratezza la fase di alcuni riflessi e quindi di abbozzare una preliminare risoluzione della struttura, mediante una sintesi "parziale" (cioè con un ristretto numero di riflessi). Applicando cicli successivi, si possono ottenere tutte le fasi (o almeno quelle dei riflessi più intensi).

## Affinamento della struttura

Come abbiamo visto, è possibile ricostruire la posizione degli atomi di una struttura cristallina applicando uno dei metodi di risoluzione e poi procedendo tramite trasformata inversa fino al completamento della struttura. Dopo aver individuato tutti gli atomi, la trasformata:

$$\rho_{\text{cella}}(\mathbf{r}) \div \sum_{hkl} (F_{\text{osservato}} - F_{\text{calcolato}})_{hkl} \exp(-2\pi i \varphi_{hkl})$$

fornisce solo quei **dettagli della densità che deviano dal modello** adottato, ad esempio i dettagli dovuti al moto termico degli atomi e quelli relativi al legame chimico:



Tuttavia, posizionare gli atomi solo in funzione dei massimi determinati dalle mappe di densità elettronica, può non essere ideale, soprattutto se si considera l'effetto del troncamento delle serie. Pertanto si sono sviluppati metodi di affinamento dei

parametri descrittivi di un certo modello strutturale, che consentono di "migliorare" le coordinate atomiche (oppure i loro parametri termici) attraverso il confronto tra i fattori di struttura calcolati e quelli osservati. La procedura di minimizzazione delle differenze tra  $(F_{hkl})_{\text{calc}}$  e  $(F_{hkl})_{\text{osserv}}$  si effettua tramite il metodo dei minimi quadrati. I parametri strutturali vengono modificati fino a quando non si ottiene la minima differenza tra osservazione e calcolo. Il modo di visualizzare tale differenza è il calcolo del fattore R (che può essere calcolato sui moduli dei fattori di struttura, oppure sui moduli quadrati):

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} |F_o - F_c|^2}{\sum_{hkl} F_o}$$

$$R_2 = \frac{\sum_{hkl} |F_o^2 - F_c^2|^2}{\sum_{hkl} F_o^2}$$

Quali sono i parametri strutturali che vengono fatti variare?

A ciascun atomo si assegna una terna di coordinate frazionarie (x, y, z; eventualmente alcune di esse possono essere vincolate dalla simmetria di sito), un parametro termico isotropo, oppure una serie di parametri (6) che descrivono l'anisotropia del moto atomico.

Talvolta si affina anche l'occupazione percentuale di diverse specie atomiche in un particolare sito cristallografico. Inoltre si deve associare un parametro di scala che consente di equiparare le intensità misurate con quelle calcolate.

File di istruzioni per AFFINAMENTO di un modello: Struttura.ins

TITL Titolo/commento

(Qualsiasi testo)

CELL 0.71073 14.5610 9.6740 24.4630 90.000 91.560 90.000

(Lambda + cella)

ZERR 4.00 0.0050 0.0050 0.0050 0.000 0.020 0.000

(Z, sigma di cella)

LATT 1

(Reticolo 1 = P; valori negativi: non centrosimmetrico)

SYMM 1/2 + X, 1/2 - Y, 1/2 + Z

(Operazioni di simmetria di gruppo - solo generatori)

SFAC AG P N C H

(Specie chimiche presenti)

UNIT 4 8 8 156 132

(Contenuto atomico in cella o sua stima)

MERG 2

(Media riflessi equivalenti)

BOND

(Fornisce la lista dei legami intramolecolari)

L.S. 3

(Affina con 3 cicli ai minimi quadrati)

FMAP 2

(Calcola una mappa di Fourier differenza)

PLAN -10

(Determina i 10 picchi più intensi nella mappa Fourier e li disegna su un plot con distanze ed angoli))

WGHT 1

(Peso statistico ai riflessi)

FVAR 1.24012

(Costante di scala - va sempre affinata!)

AT1 1 0.10 0.33 0.22 11.00000 0.05

AT2 1 0.00 0.37 0.31 11.00000 0.05

AT3 2 0.05 0.39 0.13 11.00000 0.05

(3 atomi nel modello di partenza:

NOME, SPECIE CHIMICA, x,y,z, occupanza 100% fissa, Uiso, non B!)

HKLF 3

(I dati sono forniti in 'struttura.hkl' in formato hkl Fo s(Fo)