

Perchè si usano i raggi X ?

Per "vedere" gli atomi, dobbiamo usare una radiazione con una lunghezza d'onda dell'ordine di Å ( $1 \times 10^{-8}$  cm)

lunghezza legame C-C =  $1,54 \text{ \AA}$  ( $1,54 \times 10^{-8}$  cm)

Nello spettro elettromagnetico :

$\lambda$  luce visibile = 400 - 700 nm

$\lambda$  raggi X = 0.1 - 100 Å

I raggi X usati nella diffrazione hanno lunghezza d'onda confrontabile alle lunghezze di legame nelle molecole e allo spacing degli atomi nei cristalli (ca. 1-2 Å)

$\lambda$  dei RX negli esperimenti di diffrazione = 0.7 - 1.8 Å.

2

novembre 1895  
 Wilhelm Conrad Roentgen scopre i raggi X

**I guerra mondiale**

Marie Curie con l'uso di unità mobili attrezzate, le cosiddette "petit Curie", effettua indagini radiologiche dando assistenza ai soldati feriti.

3

Max von Laue suggerisce che un cristallo è un reticolo naturale per i raggi X (1911). I RX escono diffratti dal cristallo secondo direzioni ben definite.

Ciò indica:

- Il cristallo ha una struttura periodica regolare
- La distanza fra atomi o ioni  $\approx \lambda$  dei RX.

4

W. H. Bragg e figlio W.L. Bragg determinano la struttura di NaCl usando una radiazione monocromatica (1913)

5

K. Lonsdale determina la struttura del benzene (1929)

Impaccamento di molecole di benzene nel cristallo.

6

**...le più belle fotografie a raggi X mai scattate**



**Rosalind Franklin (1920-1958)**, biofisica, ha dato un contributo fondamentale per la comprensione della struttura molecolare del DNA. Le immagini di diffrazione furono utilizzate da Crick e Watson per formulare l'ipotesi sulla struttura a doppia elica

7

**L'attuale comprensione e concezione della natura della materia nel mondo in cui viviamo è fortemente basata sulle conoscenze apportate dalla cristallografia**

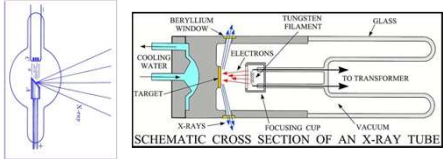
Con questa motivazione e a testimonianza del valore scientifico l' UNESCO ha dichiarato il

**2014**  
**Anno Internazionale della Cristallografia**



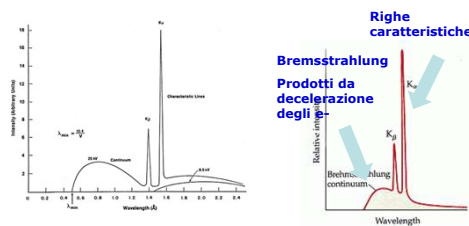
8

Sorgente convenzionale RX



Resa dell'ordine dell'1% (alta dissipazione energetica in calore)

9

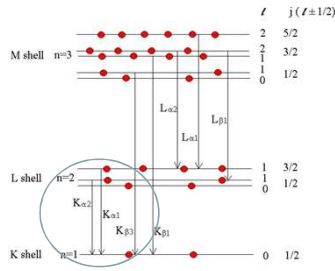


Lo spettro dei raggi X presenta pochi picchi di alta intensità caratteristici del metallo di cui è costituito l'anodo

$MoK\alpha = 0.7107 \text{ \AA}$   
 $CuK\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$

10

Transizioni che danno origine ai RX

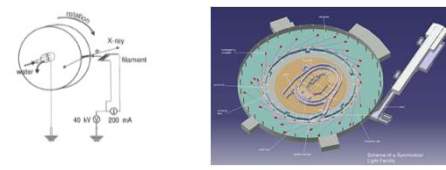


linee K    linee L

Spettro di raggi X emessi da  $e^-$  che riempiono le vacanze nello shell K

11

Altre sorgenti RX

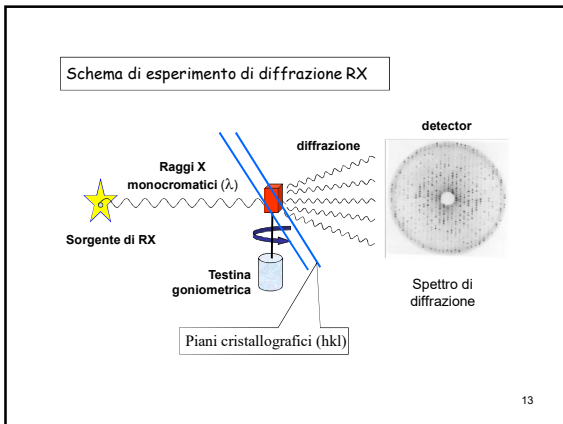


**Anodo rotante**  
radiazione più intensa

**Il sincrotrone** fornisce una radiazione ad altissima intensità.

- elevati costi di costruzione e manutenzione
- poche sorgenti disponibili nel mondo.

12



**Scelta della radiazione** Una radiazione di Mo (rispetto a Cu) fornisce uno spettro di diffrazione con spot più ravvicinati

**Radiazione di Mo**

- alta penetrazione, basso assorbimento
- è preferita per **alte risoluzioni**  $\sin \theta/\lambda < 0.6 \text{ \AA}$

**Radiazione di Cu** è usata

- in biocristallografia (parametri di cella grandi)
- determinazione della configurazione assoluta di un composto e per composti che contengono atomi con  $Z < 10$  (molecole organiche).
- spettri di diffrazione di polveri

15

**Monocromatore**

-**Filtri**: sono usati elementi in cui  $Z_{\text{Filtro}} = Z_{\text{Target}} - 1$

lo spigolo di assorbimento è usato per eliminare le radiazioni dell'elemento successivo, es. Ni è usato per eliminare la Cu-K $\beta$ , Zr per la Mo-K $\beta$

- **Cristalli di grafite o silicio**

16

**Detector**

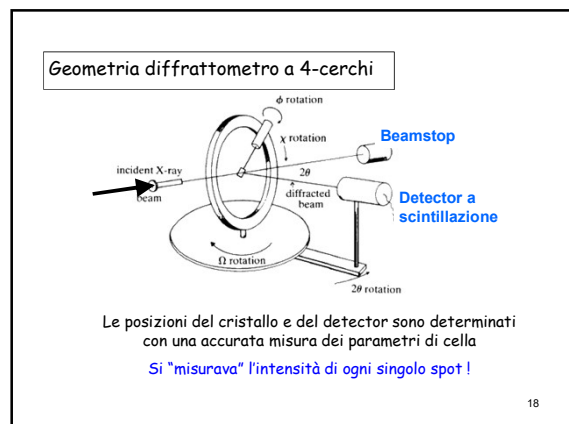
**Lastre fotografiche, ormai obsolete.**

**Detector a scintillazione.** Teoricamente ottimi detector che forniscono misure con basso rumore di fondo. **Piccola superficie attiva.**

**Image plate (IP).** Grande superficie attiva, sufficiente risoluzione spaziale, e attendibili. **Lettura lenta.**

**CCD (Charged Coupled Devices).** Molto veloci, piccola superficie attiva, costosi. Largamente usati sulle linee di sincrotrone.

17



### Scelta e montaggio del cristallo

Intensità di diffrazione  $I_{hkl}$  aumenta con le dimensioni ma...

- Un grosso cristallo assorbe sia la radiazione diffratta che incidente
- Il cristallo deve essere completamente immerso nella radiazione

collimatore Na RX Cristallo 0.1-0.3 mm colla  
Si fibra vetro  
testina goniometrica  
loop

19

Come possiamo ottenere la struttura molecolare dallo spettro di diffrazione?

Attraverso il calcolo delle ampiezze e delle fasi dei raggi diffratti!

20

### Analogie tra il microscopio ...

**Microscopio:** La luce diffusa è focalizzata dalle lenti dell'obiettivo per fornire un'immagine ingrandita dell'oggetto

21

### ... e la diffrazione dei RX

**Diffrazione RX.** Lo spettro di diffrazione deve essere registrato elettronicamente: **non** si possono costruire lenti che possano focalizzare i RX!

22

### DIFFRAZIONE

La diffrazione è un fenomeno che avviene tutte le volte che la luce incontra un *ostacolo o un'apertura di dimensioni paragonabili alla sua  $\lambda$* .

L'effetto è quello di allargare il fascio di luce originario dando origine a figure di interferenza caratterizzate da una serie di massimi di intensità luminosa decrescente.

23

Interferenza distruttiva (i fronti d'onda non si sovrappongono e generano una diminuzione di intensità luminosa)

Interferenza costruttiva (i fronti d'onda si sovrappongono e generano un aumento di intensità luminosa)

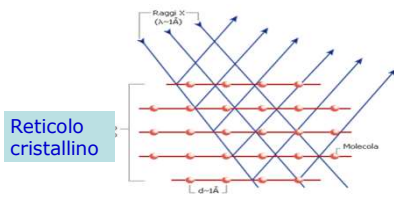
Fronte d'onda

Sorgente di luce

Le fenditure diventano sorgenti di onde elementari, generando complessivamente un fronte d'onda sferico

24

Per ottenere fenomeni di interferenza con i RX si utilizza un reticolo di diffrazione con spaziature paragonabili alla  $\lambda$  della radiazione (dell'ordine di 1 Å).

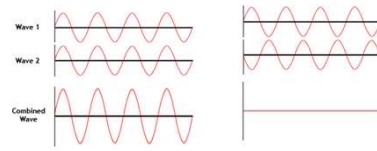


Reticolo cristallino

25

Gli elettroni sono le particelle atomiche responsabili della diffrazione dei RX. Gli elettroni si comportano come sorgenti secondarie di radiazione in tutte le direzioni.

L'intensità dei raggi diffratti è il risultato della combinazione delle onde diffuse da atomi differenti per dare origine

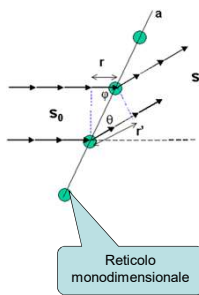


Interferenza costruttiva

Interferenza distruttiva

26

Diffrazione dei RX - Interpretazione di Laue

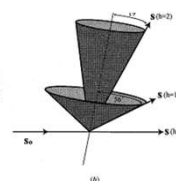


radiazione incidente ( $s_0$ )  
onda diffratta ( $s$ )

Avremo interferenza costruttiva se:  
 $r' - r = a \cos(\theta) - a \cos(\varphi) = h \lambda$   
 $h = \text{numero intero.}$   
 In termini vettoriali possiamo scrivere:  
 $\vec{r}' - \vec{r} = \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h \lambda$

Reticolo monodimensionale

27



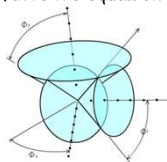
I raggi diffratti giacciono su coni, detti di Laue, ciascuno di essi associati ad un preciso indice h.  
 $a (\cos(\theta) - \cos(\varphi)) = h \lambda$   
 $\cos(\theta) - \cos(\varphi)$  al massimo = 2,  
 si ottiene :  $h = 2a / \lambda$

- Al diminuire del valore della  $\lambda$ , sono possibili più condizioni di interferenza costruttiva.
- All'aumentare della periodicità del reticolo sono possibili più condizioni di interferenza costruttiva.

28

In 3D devono essere soddisfatte tre equazioni: condizioni di Laue

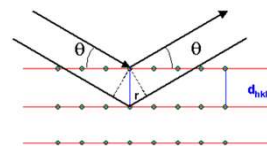
$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h \lambda$   
 $\vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = k \lambda$   
 $\vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = l \lambda$



- Si ha diffrazione solo nelle direzioni determinate dai punti di intersezione comuni a TRE coni, centrati lungo a, b e c (quindi l'immagine di diffrazione è costituita da punti);
- Ogni raggio diffratto sarà caratterizzato da una direzione e da una terna di numeri interi (h, k, l) che indicano l'ordine del cono di diffrazione di Laue

29

Diffrazione dei RX - Interpretazione di Bragg



$d_{hkl}$  = spacing tra i piani reticolari  
 $\lambda$  = lunghezza d'onda della radiazione  
 $\theta$  = angolo di incidenza, di diffrazione

Le onde diffratte sono in fase se  
 $r + r' = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = \text{diff cammino ottico} = n\lambda$

diffrazione RX = riflessione RX

30

Legge di Bragg

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

$$2 d_{nh \ nk \ nl} \sin\theta = \lambda$$

31

Legge di Bragg  
Più grande l'angolo  $\theta$ ,  
minore la spaziatura  
tra i piani

Phase difference  $360^\circ$  by Bragg's Law

Intensity maximum

Intensity less

Intensity zero

32

Nota!

Onde diffratte da nodi dello stesso piano sono in fase.

L'intensità della radiazione diffratta è

→ grande quando gli atomi giacciono sui piani o vicino a questi

→ piccola se gli atomi sono distribuiti lontano dai piani

33

Diffrazione dei RX - Interpretazione di Ewald

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  = vettori reticolo diretto  
 $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  = vettori reticolo reciproco

Definito da:

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1$$

Reticolo reciproco

34

Per reticoli rombico, tetragonale e cubico ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )

$$\vec{a}^* = 1/a, \quad \vec{b}^* = 1/b, \quad \vec{c}^* = 1/c$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$$

35

Volume cella reciproca  $V^* = 1/V$  (volume cella unitaria)

Il reticolo reciproco presenta lo stesso sistema cristallino del reticolo diretto!

...tuttavia il reciproco di un reticolo F è I, e *viceversa*.

I ruoli dei reticoli diretto e reciproco sono intercambiabili, nel senso che il **reciproco del reticolo reciproco** è il reticolo reale

Qualsiasi vettore nello spazio reciproco sarà una combinazione lineare dei vettori di base  $\vec{a}^*, \vec{b}^*$  e  $\vec{c}^*$ , secondo:

$$\vec{r}^* = \vec{d}^*_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

36

- **Indici Miller (hkl)**
  - ➔ nello spazio **diretto** = famiglia di piani paralleli,
  - ➔ nello spazio **reciproco** = componenti del vettore  $\mathbf{d}^*_{hkl}$  ad essi associato.

Questo vettore è **normale** alla famiglia di piani (hkl).  
 Se h, k, l sono interi primi fra loro vale la relazione  
 $d_{hkl}^* = K / d_{hkl}$  ove K= costante, usualmente  $\lambda$

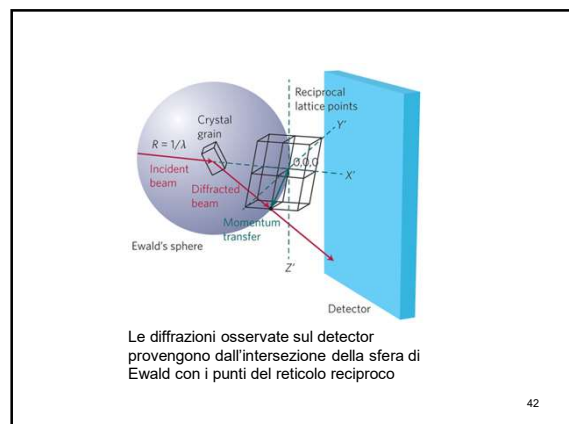
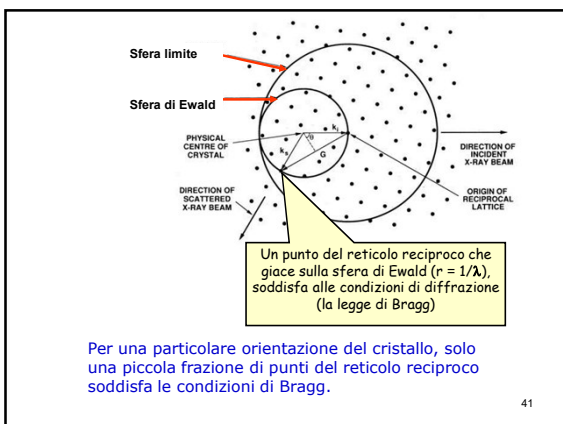
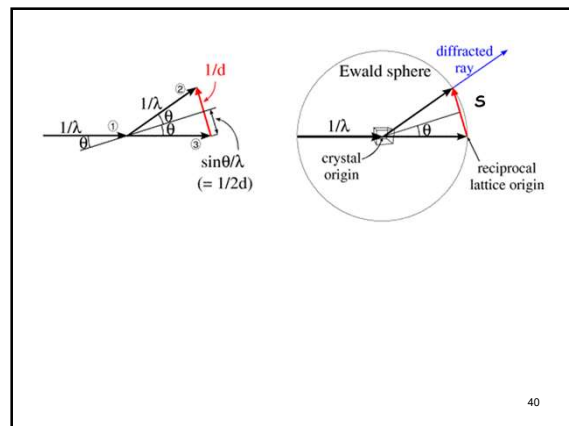
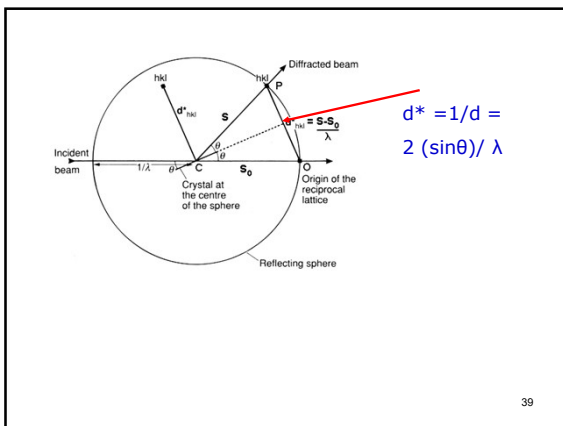
$d_{hkl}^*$  in  $\text{\AA}^{-1}$

37

La **sfera di Ewald** fu introdotto nel 1912 per spiegare la geometria di diffrazione in termini di "reticolo reciproco"

Ewald separò l'origine dello spazio diretto e reciproco posizionando il cristallo al centro di una sfera di raggio  $1/\lambda$ .  
 L'origine dello spazio reciproco sulla superficie della sfera dove il raggio incidente  $\mathbf{S}_0$  esce dalla sfera

38



**Spazio diretto**

Punto del reticolo  
 $\vec{r}_{xyz} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$

piani (hkl) separati da  $\vec{d}_{hkl}$

**Reticolo reciproco**

Punto del reticolo reciproco  
 $\vec{S} = \vec{d}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

Vettore di scattering (diffusione)  
 $\vec{S} = \vec{d}_{hkl}^*$

↔

$\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ , vettore normale ai piani (hkl)

$|\vec{S}| = d_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$

Il vettore differenza ( $\vec{S} - \vec{S}_0$ ) tra l'onda incidente ( $\vec{S}_0$ ) e quella diffratta ( $\vec{S}$ ) è parallelo al vettore del reticolo reciproco  $\vec{d}_{hkl}^*$ .

Se  $\vec{S}$  e  $\vec{S}_0$  vettori unitari, allora  $|\vec{d}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$   
 $|\vec{S} - \vec{S}_0| = 2 \sin\theta$

$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta = |\vec{S} - \vec{S}_0| / d_{hkl}^*$   
 $\lambda d_{hkl}^* = |\vec{S} - \vec{S}_0|$

la legge di Bragg diviene:  
 $|\vec{S} - \vec{S}_0| / \lambda = d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$

ci indica quale piano (di indici hkl) è in diffrazione

RETICOLO RECIPROCO

RETICOLO DIRETTO

Piani (1,2)

length=1/d<sub>1,2</sub>

RETICOLO RECIPROCO

RETICOLO DIRETTO

Piani (2,2)

length=1/d<sub>2,2</sub>

plot reticolo reciproco "pesato" (intensità proporzionali alla grandezza della macchia)

Different sets of planes in the crystal give rise to different diffraction spots.

Circles of constant theta (resolution)

Il pattern di diffrazione fornisce una rappresentazione del reticolo reciproco. Quindi il reticolo reciproco non è un concetto di fantasia, o astratto.

L' ampiezza della radiazione diffratta è diverso da zero solo in corrispondenza ai punti del reticolo reciproco. Questi possono essere indicizzati (hkl) sulla base della cella elementare.

Spettro di diffrazione da un cristallo di proteina



Numero di riflessioni  $N$  che possono essere raccolte con radiazione monocromatica  $\lambda$

$$N = \frac{\text{Volume della sfera limite } (r = 2/\lambda)}{\text{Volume cella reciproca } (V^*)}$$

$$N = \text{Volume della sfera limite} \cdot \text{Volume cella unitaria}$$

$$N = \frac{4}{3} \pi \frac{8}{\lambda^3} n$$

$n = 1$  (cella primitiva P),  $= 2$  (I, C),  $= 4$  (F)

$V = 1000 \text{ \AA}^3$ ,  $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ,  $N = 1700$  ( $\lambda$  Mo)

$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $N = 280$  ( $\lambda$  Cu)

49

Una lunghezza d'onda  $\lambda$  più corta permette di raccogliere un numero più grande di riflessi ad alta **risoluzione**,  $d$ .

Dalla relazione di Bragg,  
 $d_{\min} = \lambda / (2 \sin \theta_{\max}) \geq \lambda / 2$

(max risoluzione teorica)

Per radiazione al Mo ( $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ), si osservano diffrazioni fino a  $\theta = \text{ca } 30^\circ$ , per cui

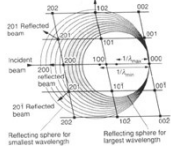
$$2d \sin 30^\circ = \lambda$$

$d$  (risoluzione max) =  $\lambda$

50

Come si possono osservare le diffrazioni da piani, i cui vettori reciproci non giacciono sulla sfera di Ewald?

- ruotando il cristallo (quindi il reticolo reale) in modo che altri nodi del reticolo reciproco possano attraversare la sfera di Ewald (metodo di Bragg,  $\lambda$  monocromatica);
- modificando il raggio della sfera di Ewald (metodo di Laue, radiazione bianca). Il cristallo non viene mosso;
- utilizzando polvere microcristallina... statisticamente ci sarà un cristallino orientato che soddisfi la legge di Bragg.



51

**Figura di diffrazione:** serie di macchie disposte in un particolare arrangemento che dipende dalla natura del cristallo.

E' l'ordine spaziale 3D che permette di ottenere figure di diffrazione definite.

**Informazioni che si ottengono da un esperimento di diffrazione:**

- L'angolo di scattering,  $\theta$ , ( $2\theta$ ) usato per derivare la grandezza e le dimensioni della cella unitaria.
- L'intensità, ammontare della radiazione diffusa usata per ottenere le posizioni e i tipo degli atomi in cella.

52

Gli atomi interagiscono con i raggi X.  
 i neutroni non hanno carica e non hanno effetto sulla radiazione

$$m_p/m_e = \text{ca. } 1/1837$$

$$I_e/I_p \propto (1837)^2 = 410^6$$

I protoni diffondono la radiazione almeno un milione di volte meno efficacemente degli elettroni.

La diffrazione fornisce la distribuzione elettronica del cristallo e quindi permette di stimare la posizione dei nuclei.

53

Dati sperimentali:

Miller hkl	I	$\alpha(I)$
0 0 3	1.20	1.40
0 0 4	3042.80	154.00
0 0 5	0.90	2.30
0 0 6	401.10	0.20
0 0 7	-0.50	2.50
0 0 8	4284.40	200.40
0 0 9	0.50	5.40
0 0 10	2763.90	131.50
0 0 11	-2.20	4.00
0 0 12	1632.90	77.90
.....		
-6 3 8	291.30	15.40
6 -3 -8	286.40	15.40
-6 3 9	118.90	8.40
6 -3 -9	103.90	6.70
-6 3 10	34.60	3.30
6 -3 -10	33.10	3.90
.....		

-Parametri cella unitaria  
 -Gruppo spaziale  
 -Tipo di atomi

↓

Determinazione struttura: localizzazione degli atomi in cella

54

**Rappresentazione grafica sovrapposizione di onde.**

Utile per la comprensione di base, ma praticamente impossibile da trattare in sistemi complessi in più dimensioni.

55

**Onde: rappresentazione algebrica**

Possono essere rappresentate da funzioni trigonometriche

$$X_1 = c_1 \cos(\phi + \alpha_1)$$

$$X_2 = c_2 \cos(\phi + \alpha_2)$$

$c_i$  sono le ampiezze di ciascun'onda;  
 $x_i$  i valori 'spostamento' punto per punto,  
 $\alpha_i$  le fasi relative e  $\phi$  (uguale per ogni onda), è un valore proporzionale al tempo (per un'onda che si propaga).

56

La sovrapposizione di onde genera un'onda (risultante) caratterizzata da spostamento

$$X_r = X_1 + X_2 = c_1 \cos(\phi + \alpha_1) + c_2 \cos(\phi + \alpha_2)$$

*Onde di medesima  $\lambda$ , frequenza e ampiezza, la risultante avrà stessa frequenza e*

fase  $\alpha_r$       $\tan \alpha_r = c_r \sin \alpha_r / c_r \cos \alpha_r$   
 $= \sum_j c_j \sin \alpha_j / \sum_j c_j \cos \alpha_j$

$$c_r = [(c_r \cos \alpha_r)^2 + (c_r \sin \alpha_r)^2]^{1/2} =$$

$$[(\sum_j c_j \cos \alpha_j)^2 + (\sum_j c_j \sin \alpha_j)^2]^{1/2}$$

57

**Onde: rappresentazione vettoriale**

nel piano xy, è possibile sommare onde come se fossero **vettori** di lunghezza  $c_i$  e fase (angolo con l'asse x)  $\alpha_i$ ;

Le componenti lungo x ed y sono:

$$A_i = c_i \cos \alpha_i \quad B_i = c_i \sin \alpha_i$$

L'onda risultante è caratterizzata dalla **somma di vettori** ed è equivalente alla descrizione algebrica precedente.

58

**Rappresentazione esponenziale con numeri complessi**

Nel piano complesso (di Argand) un vettore di componenti A (su asse reale) e B (su asse immaginario) è descritto da un punto P

**numero complesso P:**  
 $P = (A, B)$      coppia ordinata di numeri reali o:  
 $P = A + iB$

Il complesso coniugato  $P^*$  è il numero

$$P^* = A - iB$$

Il modulo di P,  $|P|$  è un valore reale dato da

$$|P| = [PP^*]^{1/2} = [(A + iB)(A - iB)]^{1/2}$$

$$= [A^2 - i^2B^2]^{1/2} = [A^2 + B^2]^{1/2}$$

59

$$P = A + iB$$

Oppure in notazione *esponenziale*:

$$P = |P| e^{i\alpha}$$

dove  $\alpha$  è l'angolo di fase  
 $\tan \alpha = B/A$

(dalla relazione di Eulero  $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ )

Siano :

$$A = C_r \cos \alpha_r = \sum_j C_j \cos \alpha_j$$

$$B = C_r \sin \alpha_r = \sum_j C_j \sin \alpha_j$$

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

60

**l'onda risultante**

$$A + iB = C_r \cos \alpha_r + iC_r \sin \alpha_r = C_r e^{i\alpha_r}$$

è la somma di diverse onde tipo  $C_j e^{i\alpha_j}$

$$C_r e^{i\alpha_r} = \sum_j C_j e^{i\alpha_j}$$

...è una somma di numeri complessi !

61

*L'intensità di un' onda è definita come il quadrato dell'ampiezza*

Intensità  $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$

*L'intensità di un' onda è una misura del flusso di energia che passa attraverso un'area unitaria di fronte d'onda*

62

Qual' è il dato sperimentale ?

Intensità  $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$

**$F_{hkl}$  = fattore di struttura**, dipende dalla struttura cristallina oltre che dagli indici  $hkl$ .  
 E' un numero complesso, caratterizzato un'ampiezza ed una fase !

$$I_{hkl} = |F_{hkl}| \times |F_{hkl}|^*$$

$|F_{hkl}|$  = **ampiezza** del fattore di struttura

$|F_{hkl}|$  = ampiezza onda diffusa da tutti atomi in cella  
 ampiezza diffusa da un e<sup>-</sup>

63

**Determinazione struttura cristallina**

1. Misura della posizione angolare e dell'intensità diffratta nello spazio.
2. Determinazione delle dimensioni della cella cristallina (dedotta dalle posizioni dei picchi di diffrazione nello spazio reciproco)
3. Determinazione della posizione degli atomi nella cella a partire dalla misura delle intensità  $I_{hkl}$  di tutti i riflessi.

64

La densità elettronica  $\rho(x,y,z)$  in ogni punto della cella elementare può essere calcolata attraverso una **sintesi Fourier**.

La  $\rho(x,y,z)$  sarà alta in prossimità degli atomi

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \vec{F}_{hkl} \exp [-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

↑                      ↑  
 in e/Å<sup>3</sup>              **vettore:**  
                                  modulo, fase

La relazione può essere riscritta:

65

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos[2\pi (hx + ky + lz) - \phi_{hkl}]$$

Ampezza =  $\sim \sqrt{I_{hkl}}$                       Fase

I dati sperimentali forniscono  $|F_{hkl}|$  non la fase  $\phi_{hkl}$

PS: La fase per una riflessione di Bragg è legata alla scelta dell'origine della cella

66

Ciascun fattore di struttura può essere visto come un contributo alla descrizione della densità elettronica.

*L'ampiezza del fattore di struttura* fornisce l'indicazione di quanto gli elettroni sono concentrati sui piani di diffrazione.

La fase indica dove si trovano queste concentrazioni di atomi.

67

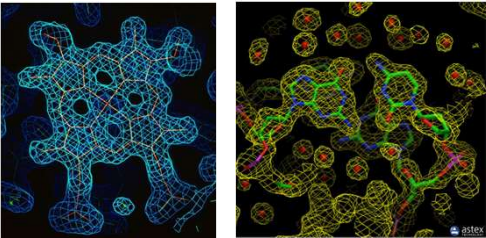
La somma su tutta la sfera nello spazio reciproco è sostituita da una somma su metà sfera omettendo il termine origine

$$\rho(x,y,z) = \frac{F_{000}}{V} + 2 \sum_{h \geq 0} \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos[2\pi (hx + ky + lz) - \phi_{hkl}]$$

...per gruppi spaziali centrosimmetrici

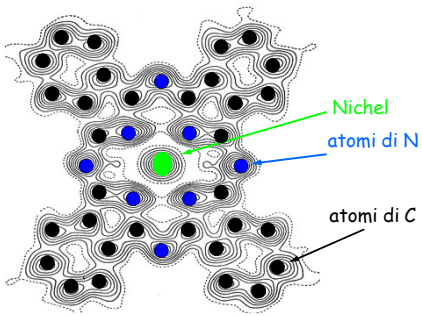
$$\rho(x,y,z) = \frac{F_{000}}{V} + 2 \sum_{h \geq 0} \sum_k \sum_l (+1 \text{ o } -1) |F_{hkl}| \cos[2\pi (hx + ky + lz)]$$

68



Mappe di densità elettronica al computer

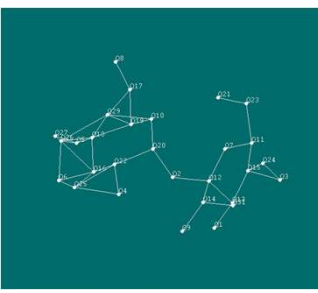
69



Nichel  
atomi di N  
atomi di C

densità elettronica della Ni-fulvalene e sua struttura molecolare (1937)

70



Massimi di densità elettronica indicanti le posizioni atomiche

71

La trasformata di Fourier è una procedura matematica

$$X(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cdot e^{-j 2\pi f t} dt$$

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(f) \cdot e^{+j 2\pi f t} df$$

72

La trasformata di Fourier è una procedura matematica usata in cristallografia per mettere in relazione o convertire

fattori struttura  $F_{hkl}(\theta)$  ↔ densità elettronica  $\rho(x,y,z)$

$$F_{hkl}(\theta) = \int \rho(x,y,z) \exp(2\pi i \varphi_{hkl}) dV$$
spazio reciproco

$$\rho(x,y,z) = 1/V \sum_{hkl} F_{hkl} \exp(-2\pi i \varphi_{hkl})$$
spazio reale

$F_{hkl}(\text{elettroni}), V(\text{\AA}^3) \rightarrow \rho (e/\text{\AA}^3)$

73

Fattore di struttura,  $F_{hkl}$   
rappresentazione vettoriale nel piano complesso (similmente alla rappresentazione di un'onda)

$F_{hkl} = A_{hkl} \cos \varphi_{hkl} + i B \sin \varphi_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i \varphi_{hkl})$

(relazione di Eulero  $\exp(i \varphi) = \cos \varphi + i \sin \varphi$ )  
fase di  $F_{hkl}$   $\varphi_{hkl} = \tan^{-1}(B/A)$

74

$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i \varphi_{hkl}) = A_{hkl} \cos \varphi_{hkl} + i B \sin \varphi_{hkl}$

$F_{hkl}$  è espresso come una sommatoria dei contributi degli atomi in cella

$F_{hkl}$  è il vettore somma dei contributi atomici

- modulo  $|F_{hkl}|$
- fase  $\varphi_{hkl}$

$F_{hkl}(\theta) = \sum_j f_j(\theta) \exp(2\pi i \varphi_{hkl})$   $j = \text{atomi in cella}$

Proprietà elettronica degli atomi (fattore atomico di scattering)

Proprietà strutturale

75

$F_{hkl}(\theta) = \sum_j f_j(\theta) \exp(2\pi i \varphi_{hkl})$

$f_j = \text{fattore atomico di scattering}$

Il fattore di struttura,  $F_{hkl}$ , è la trasformata di Fourier della densità elettronica  $\rho(x,y,z)$ .

Il fattore atomico di scattering,  $f_j$ , è la trasformata di Fourier della densità elettronica atomica  $\rho^{(at)}$

$|F_{hkl}| = \frac{\text{ampiezza onda diffusa da tutti atomi in cella}}{\text{ampiezza diffusa da un } e^-}$

fattore di scattering atomico  $f = \frac{\text{ampiezza diffusa da un atomo}}{\text{ampiezza diffusa da un singolo elettrone}}$

76

$f_j$  (in elettroni) decresce all' aumentare dell' angolo di scattering

Ad angolo di diffrazione nullo ( $\theta = 0$ ), tutte le onde diffuse sono in fase, ed  $f = \text{numero di elettroni nell'atomo } (Z)$

Atomi o ioni grossi hanno grossa dipendenza angolare di  $f$

77

Fattore di struttura di un cristallo di CsCl

due atomi nell'unità asimmetrica:

- 1) Cl, in posizione 0, 0, 0
- 2) Cs, in posizione 1/2, 1/2, 1/2

Il fattore di struttura per un certo riflesso hkl è dato da:

$$F_{hkl} = f_{Cl}(\theta) \exp[2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)] + f_{Cs}(\theta) \exp[2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})] = f_{Cl}(\theta) + f_{Cs}(\theta) \exp[\pi i(h+k+l)]$$

78

Se  $h+k+l$  è un intero pari,  $F_{hkl} = f_{Cl} + f_{Cs}$

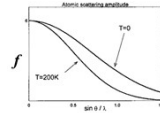
Se  $h+k+l$  è un intero dispari  $F_{hkl} = f_{Cl} - f_{Cs}$

In ambedue i casi i valori  $F_{hkl}$  sono valori **reali** (componente immaginaria nulla): questo è valido ogni qualvolta la **struttura ha un centro di simmetria** all'origine della cella!

79

**Parametri atomici vibrazionali**

Gli atomi sono in movimento nello stato solido anche a  $T = 0$  K e l'agitazione termica riduce la diffusione atomica



il fattore di scattering per un atomo  $j$  è corretto da :

$$f_j = f_{j0} \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

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

$B$  o  $U$  = parametro termico

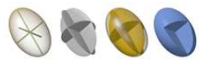
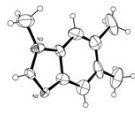
$\langle U^2 \rangle$  = spostamento quadratico medio dell'atomo

80

**Parametri atomici termici**

moto isotropo = 1 parametro  
 $\exp(-B \sin^2 / \lambda^2) = \exp(-8\pi^2 \langle U^2 \rangle \sin^2 / \lambda^2)$

Moto anisotropo (6 parametri) è una migliore approssimazione  
 $\exp(-2\pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + hka^* b^* U_{12} + hla^* c^* U_{13} + klb^* c^* U_{23}))$

Rappresentazione ORTEP del  $Me_3$ -benzimidazolo (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot)

81

**Simmetria nello spazio reciproco (pattern di diffrazione)**

**Legge di Friedel**  $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$

L'intensità di diffrazione dai piani  $hkl$  e  $-h-k-l$  è uguale.

La distribuzione delle intensità da un cristallo, **centrico od anche acentrico**, è sempre **centrosimmetrica** !

82

**Verifica:**

Per un solo atomo in cella, calcoliamo  $I_{+h+k+l}$  e  $I_{-h-k-l}$

$$I_{+h+k+l} = F_{+h+k+l} F_{+h+k+l}^* = f \exp[2\pi i(hu + kv + lw)] f \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)]$$

$$= f \exp[2\pi i(hu + kv + lw)] f \exp[2\pi i(-hu - kv - lw)]$$

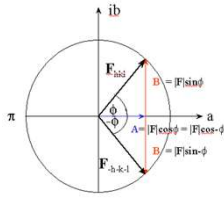
$$I_{-h-k-l} = F_{-h-k-l} F_{-h-k-l}^* = f \exp[2\pi i(-hu - kv - lw)] f \exp[-2\pi i(-hu - kv - lw)]$$

$$= f \exp[2\pi i(-hu - kv - lw)] f \exp[2\pi i(hu + kv + lw)]$$

83

**Fattore di struttura - Legge di Friedel**

$$F_{(hkl)} = \sum_{atoms} f_{(j)} \cdot (\cos \varphi_{hkl} + i \sin \varphi_{hkl})$$

$$F_{(-h-k-l)} = \sum_{atoms} f_{(j)} \cdot (\cos(-\varphi_{hkl}) + i \sin(-\varphi_{hkl})) = \sum_{atoms} f_{(j)} \cdot (\cos \varphi_{hkl} + i \sin(-\varphi_{hkl}))$$


$F_{hkl} = F_{-h-k-l}$   
 $I_{hkl} = I_{-h-k-l}$

84

Un set completo di dati di intensità comprende 8 misure per ciascuna serie (tripletta) hkl

hkl, -hkl, h-kl, hk-l, -h-k-l, h-k-l, -h-k-l

Riflessi equivalenti : Alcune riflessioni sono equivalenti per la simmetria cristallografica (gruppo spaziale)

La matrice S, che trasforma un punto di coordinate x,y,z nell'equivalente x',y',z', nello spazio reciproco trasforma un vettore hkl nell'equivalente h'k'l'

Perciò le riflessioni hkl e h'k'l' avranno la stessa intensità.

85

Cristallo monoclino, P2 (asse binario parallelo a b)

posizioni generali : x,y,z e -x, y, -z

$$F_{hkl} = \sum_{N/2} f \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] + \sum_{N/2} f \exp [2\pi i (h(-x) + ky + l(-z))]$$

$$F_{-hk-l} = \sum_{N/2} f \exp [2\pi i (-hx + ky -lz)] + \sum_{N/2} f \exp [2\pi i (-h(-x) + ky -l(-z))]$$

$$I_{hkl} = I_{-hk-l}$$

86

Cristallo monoclino, Pm (piano perpendicolare a b)

posizioni generali x,y,z e x,-y,z

$$F_{hkl} = \sum_{N/2} f \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] + \sum_{N/2} f \exp [2\pi i (hx + k(-y) + lz )]$$

$$F_{h-k-l} = \sum_{N/2} f \exp [2\pi i (hx - ky + lz)] + \sum_{N/2} f \exp [2\pi i (hx - k(-y) + lz)]$$

$$I_{hkl} = I_{h-k-l}$$

87

L'equivalenza delle riflessioni vale anche quando l'operazione implica delle traslazioni, come gli asse screw.

$$I_{hkl} = I_{-hk-l}$$

posizioni generali x,y,z e -x,y+1/2,-z

88

**RELAZIONI DI EQUIVALENZA PER GRUPPI LAUE**

Monoclino Rombico

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad I(hkl) = I(\bar{h}kl) = I(h\bar{k}l) = I(hk\bar{l})$$

(+ relazioni legge di Friedel)

Se per caso un cristallo monoclino presenta  $\beta = 90^\circ$ , (e quindi ambiguità con una cella rombica), la simmetria di Laue nello spettro RX di diffrazione mostrerà:

$$I_{hkl} \neq I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

89

Simmetria nello spazio reciproco (pattern di diffrazione)

Le assenze sistematiche (estinzioni) rivelano il reticolo di Bravais

reticoli Bravais	Riflessi
P cella primitiva	nessuna restrizione
C cella basi centrate	$h+k = 2n$
A " "	$k+l = 2n$
B " "	$h+l = 2n$
F cella facce centrate	$h+k, h+l, k+l = 2n$
I cella corpo centrato	$h+k+l = 2n$

90

**Cella primitiva**      **Cella centrata**

Le intensità diffratte dai piani Q sono fuori fase rispetto a quelle provenienti dai piani P, dando origine a interferenza distruttiva

91

**Le assenze sistematiche (estinzioni) rivelano gli elementi di simmetria con traslazione**

**Riflessioni**      **Elementi di simmetria**

**h00, h = 2n**      asse  $z_1 \parallel a$   
**0k0, k = 2n**      asse  $z_1 \parallel b$   
**00l, l = 3n**      asse  $z_1 \ 3_2 \ 6_2 \ 6_4 \parallel c$   
**00l, l = 4n**      asse  $z_1 \ 4_3 \parallel c$

...

**h0l, l = 2n**    piano glide  $\perp$  asse b, traslazione lungo c  
**Okh, k = 2n**    piano glide  $\perp$  asse a, traslazione lungo b  
**hOl, h+l=2n**    piano glide  $\perp$  asse b, di tipo n

...

La tabulazione delle assenze sistematiche (estinzioni) ci permette di assegnare il gruppo spaziale

92

**Fattore di struttura:**

$$F_{hkl}(\theta) = \sum_j f_j(\theta) \exp(2\pi i \phi_{hklj})$$

$j = \text{atomi in cella}$

93

Cella con piano glide perpendicolare a b e traslazione lungo c.

$h0l, l = 2n$

$$F_{hkl} = f \exp[2\pi i (hx + ky + lz)] + f \exp[2\pi i (hx - ky + lz + 1/2)]$$

Riflessioni con  $k = 0$ :

$$F_{h0l} = f \exp[2\pi i (hx + lz)] + f \exp[2\pi i (hx + lz + 1/2)]$$

$$F_{h0l} = f \exp[2\pi i (hx + lz)] + f \exp[2\pi i (hx + lz)] \exp(\pi i l)$$

$$F_{h0l} = f \exp[2\pi i (hx + lz)] [1 + \exp(\pi i l)]$$

Se l è dispari  $(2n+1)$ ,  $\exp(\pi i l) = -1$ , perciò  $F_{h0l} = 0$

94

CONTINUED      No. 14       $P2_1/c$

Generators selected: (1), (4), (6), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14)

Position	Coordinates	Substitution
1	0, 0, 0	0, 0, 0
2	0, 0, 1/2	0, 0, 1/2
3	1/2, 0, 0	1/2, 0, 0
4	1/2, 0, 1/2	1/2, 0, 1/2

**Assenze sistematiche**

95

Group	Cond. Op.	All	Odd	Cut1	Cut2	Cut3	<I/ΣI>	Op.	No.
000	$h=2n+1$	3	1	1	1	1	28.6	5	1
0k0	$k=2n+1$	57	32	2	0	0	0.4	.21	2
00l	$l=2n+1$	6	3	1	0	0	1.5	.21	3
0kl	$h=2n+1, b..$	513	263	216	198	177	19.9		4
0kl	$l=2n+1, c..$	246	231	212	198	24.6			5
0kl	$k+l=2n+1, c..$	265	215	232	177	21.7			6
00l	$h=2n+1, a..$	95	49	27	24	22	15.7		7
<b>h0l</b>	<b><math>l=2n+1</math></b>	<b>47</b>	<b>6</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1.2</b>	<b>.c.</b>	<b>8</b>	<b>8</b>

-----  
 P2<sub>1</sub>/c      14      yes      2/a

-----  
 ----->>> Selected space group = P 2<sub>1</sub>/c

96



Group	Cond.	Op.	All	Odd	Cut1	Cut2	Cut3	<I/σI>	Op.	No.
h00	h=2n+1		5	0	0	0	0	0.0	21..	1
0k0	k=2n+1		6	0	0	0	0	0.0	.21.	2
00l	l=2n+1	..21	6	4	4	4	2	15.0		3
0kl	k=2n+1		45	0	0	0	0	0.0	b..	4
Ok1	h=2n+1	0..	19	17	15	4		9.5		5
Ok1	k=2n+1	0..	19	17	15	4		9.5		6
h0l	h=2n+1		85	0	0	0	0	0.0	.a.	7
h0l	h=2n+1	..c.	39		35	26	11	8.8		8
h0l	h=2n+1	..b.	39		35	26	11	8.8		9
hko	h=2n+1	..a	100	44	42	38	23	11.6		10
hko	h=2n+1	..b	44	42	38	23		11.6		11
hk0	h=k=2n+1		0	0	0	0	0	0.0	..m	12
hkl	h=k=2n+1	A..	652	536	427	232		9.4		13
hkl	h=k=2n+1	..B.	652	536	427	232		9.4		14
hkl	h=k=2n+1		0	0	0	0	0	0.0	c	15
hkl	h=k=2n+1	I	650	555	438	223		9.6		16
hkl	h=k=2n+1	odd/even F	652	536	427	232		9.4		17
h20	h=4n+1	4l..	3	3	3	1		11.3		18
h40	h=4n+1	4l..	3	3	3	3		15.2		19
00l	l=4n+1	..4l	6	6	6	4		14.0		20
Ok1	h=4n+1	d..	32	29	27	13		11.2		21
h2l	h=4n+1	..d.	64	55	43	19		9.1		22
hko	h=k=4n+1	..d	51	48	43	27		12.1		23

Candidate space groups :										
H-M symbol	Centric	Lattice class	M	R(int)	N(obs)	CSD	ICSD	CPDM		
C 2	5	chiral	2/m	4	0.045	1186	1622	116	4.569	
C m	8	no	2/m	4	0.045	1186	116	72	4.930	
C 2/m	12	yes	2/m	8	0.045	1186	1001	977	4.616	


Si possono avere indicazioni sul gruppo spaziale dal calcolo di densità di un composto

$$d = \frac{Z M / N_A}{V}$$

Z numero di molecole in cella  
 C2, Cm                      Z = 4 posizioni equivalenti  
 C2/m                         Z = 8 posizioni equivalenti

$$d = \frac{Z M 10 / N_A}{V}$$

Z= num molecole in cella,  
 M= peso molecolare g/mole  
 N<sub>A</sub>= 6.023  
 V= volume in Å<sup>3</sup>  
 d= Kg/m<sup>3</sup> o g/cm<sup>3</sup>



**Densità di un cristallo si determina con un picnometro**

M1 = peso picnometro vuoto  
 M2 = peso picnometro riempito con liquido avente la stessa densità del cristallo

$$d = (M2 - M1) / \text{Volume}$$

Si utilizzano miscele di liquidi organici es Bromoformio 2.89 g/cm<sub>3</sub>

La misura delle I<sub>hkl</sub> permette di calcolare il modulo di |F<sub>HKL</sub>|, *non la sua fase*

Determinare la struttura significa assegnare la fase ad ogni riflesso di cui si è misurata I<sub>hkl</sub>

Nota la struttura e' possibile calcolare F<sub>HKL</sub> in modulo e fase (F<sub>hkl</sub> calc)

Si raccoglie un numero di intensità I<sub>hkl</sub> (1000-100000), per poi risolvere la struttura (risolvendo il **problema della fase**) per molecole di 10-200 atomi circa.

Nota la struttura e' possibile calcolare F<sub>HKL</sub> in modulo e fase

**Fattore di struttura «calcolato»**

Note le coordinate frazionarie x<sub>j</sub>, y<sub>j</sub>, z<sub>j</sub> degli atomi in cella è possibile calcolare l'ampiezza dell'onda diffusa dai piani hkl,

$$F_{hkl \text{ calc}} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

↑  
Fattore atomico di scattering

x<sub>j</sub>, y<sub>j</sub>, z<sub>j</sub> coord atomiche

Il calcolo del fattore di struttura viene eseguita anche con la localizzazione di un numero limitato di atomi.

Il fattore di struttura **calcolato** sarà confrontato con quello sperimentale (osservato):

$$F_{hkl \text{ calc}} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) = |F_{hkl} |_{\text{oss}} \exp (i\phi_{hkl})$$

↑                      ↑  
modulo                      fase

$F_{hkl} \text{ calc} \longleftrightarrow F_{hkl} \text{ oss}$

La precisione di un modello strutturale è valutata confrontando i moduli di F

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

R = fattore di disaccordo  
Questa differenza sarà tanto più marcata per un modello errato o incompleto

103

**Fattore di disaccordo R**  
un indice che fornisce una misura "bruta" sulla correttezza di una struttura e sulla qualità dei dati

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|)}{\sum_{hkl} |F_{\text{obs}}|} \quad \text{"buona struttura"} R = 0.02 - 0.06 \text{ (2-6 \%)}$$

R-pesato: 
$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} W_{hkl} (F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{[\sum_{hkl} W_{hkl} (F_{\text{obs}})^2]^2}} \quad \text{ca} = 3R$$

Goodness of fit: 
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} W_{hkl} (F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{m - n}} \quad \text{ca} = 1.0$$
  
m = N° riflessioni, n = N° parametri da affinare

104

La determinazione strutturale è costituita da successive analisi Fourier (calcolo della ρ): ad ogni passaggio sono confrontati i moduli di F<sub>hkl</sub> calcolati e osservati

La 1ª Fourier permette di localizzare alcuni atomi  
... affinamento minimi quadrati

$F_{hkl} \text{ oss} \longleftrightarrow F_{hkl} \text{ calc}$

La 2ª Fourier: localizzazione di altri atomi  
(... affinamento minimi quadrati)

$F_{hkl} \text{ oss} \longleftrightarrow F_{hkl} \text{ calc}$   
etc.

105

In realtà... una volta localizzato un certo numero di atomi si procede con una

**Sintesi Fourier differenzia**

Una sintesi Fourier differenzia permette di localizzare atomi mancanti combinando le ampiezze sperimentali con fasi derivate da una soluzione parziale della struttura

$$\Delta\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_{hkl}|_{\text{obs}} - |F_{hkl}|_{\text{calc}}) \exp(-2\pi i \phi_{hkl})$$

106

**ESEMPIO:** struttura dell'ossalato di potassio

Packing cristallino di KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> che mostra il legame H tra gli ioni HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> e le interazioni catione-anione:

**Calcolo della densità elettronica (1ª Fourier)**  
...sono stati localizzati lo ione K<sup>+</sup> e i quattro atomi di O

107

**1a ΔF map**

atomi C non inclusi

**2a ΔF map**

Picco dell' atomo di H

**•In una mappa di Fourier Differenzia, se il modello introdotto è approssimativamente corretto:**  
Picchi positivi corrispondono a "atomi mancanti" o ad atomi con Z basso

108

### Affinamento con il metodo dei minimi quadrati

E' il metodo usato per «fittare» le coordinate atomiche e altri parametri con le intensità sperimentali.

La funzione che viene minimizzata è :

$$\sum_{hkl} w_{hkl} [(F_{hkl|obs}) - (F_{hkl|calc})]^2 = \min$$

oppure utilizzando le  $I_{hkl}$  (poiché i dati sperimentali forniscono le intensità) :

$$\sum_{hkl} w_{hkl} [(I_{hkl|obs}) - (I_{hkl|calc})]^2 = \min$$



**Peso associato a ciascun riflesso**

Nel caso più semplice:  $w(hkl) = 1/\sigma^2(F(hkl))$

109

### Il programma di affinamento più usato

**SHELX** è un set di programmi per la determinazione delle strutture cristalline di piccole molecole e di macromolecole dalla diffrazione di raggi X o di neutroni.

Questi eseguibili non richiedono librerie o file aggiuntivi e sono compatibili con tutte le versioni moderne di Linux, Windows e MacOSX.

**George Michael Sheldrick (Univ. Gottingen)**  
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A*64, 112–122

110

Nel processo di affinamento i parametri  $p_j$  da affinare sono:

- le coordinate atomiche frazionarie  $x, y, z$  (alcune di queste sono fissate dalla simmetria)
- 6 parametri che descrivono il moto termico anisotropo (1 parametro per atomi isotropi)
- fattore di scala  $k$  tale che  $|F_c|$  sia approssimato da  $k |F_o|$

Numero di parametri da affinare =  $9N + 1$

$N$  = Numero di atomi anisotropi nell' unità asimmetrica

Il rapporto osservazioni/parametri deve essere almeno 6 - 10

111

### Struttura del complesso: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Br}_2$

- 26 atomi, di cui 15 idrogeni (atomi H isotropi)
- Numero di parametri:  $11 \times 9 + 15 \times 4 + 1 = 160$
- Per avere sufficiente accuratezza, servono tipicamente dai 6 ai 10 dati sperimentali per parametro, ovvero: circa 1600 riflessi osservati (con  $|F_o| \neq 0$ )

**Matematicamente:**  
occorre trovare il minimo (assoluto, non relativo!) di una funzione  $Q$  di 160 variabili reali!

112

Per favorire il processo di convergenza dei minimi quadrati o per imporre particolari condizioni geometriche, è possibile **condizionare il processo di affinamento** limitando il numero o il campo di variabilità dei parametri

#### Constraint:

Es:

Per un atomo in su un asse binario lungo  $y$ ,  $x$  e  $z$  sono **fisse**, p.es. a 0, 0.25 o 0.50 (a seconda del gruppo spaziale e dell'origine scelta)

Per sei atomi di un fenile, si può **imporre** che la sua simmetria sia  $D_6h$

#### Restraint:

Osservazione sperimentale aggiuntiva, es: distanze tra atomi; angoli di legame.

113

### Risoluzione della struttura

La fase dei fattori di struttura possono essere ottenuti:

- ▷ Metodi "trial and error"
- ▷ Funzione Patterson (metodo dell' **atomo pesante**)
- ▷ Metodi diretti

.....

La struttura completa è ottenuta attraverso successive sintesi Fourier

Nei gruppi spaziali centrosimmetrici :

$$\phi_{hkl} = 0^\circ \text{ o } 180^\circ, \text{ e } |F_{hkl}| \text{ o } -|F_{hkl}|$$

114

Passi logici per la **formulazione di un modello** strutturale completo sono:

- Formulazione di un modello, anche parziale, approssimato (Metodi Diretti, Funzione di Patterson, etc.)
- Espansione del modello a trovare gli atomi mancanti od eventuali errori nella sua formulazione.
- Miglioramento e finalizzazione del modello (Affinamento)

115

### Biocristallografia

a) Sostituzioni Molecolari (**Molecular Replacement**)

Prerequisito: proteina a struttura nota (depositata nel PDB) omologa in struttura/sequenza alla proteina cristallizzata a struttura da determinare modello

b) metodo delle **Sostituzioni Isomorfe** (Atomi Pesanti)

Alla proteina si legano «atomi pesanti» (Z molto superiore a quello di C,O,N,S). Tipicamente Hg, Pt, U

116

### Il metodo Patterson

permette di avviare la determinazione della struttura in funzione dei dati sperimentali, i quadrati dei fattori osservati  $|F_{hkl}|^2$

Una mappa Patterson è una **sintesi Fourier** (analoga a quella per il calcolo della densità) avente per coefficienti  $|F_{hkl}|^2$  e tutte le fasi zero

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp[-2\pi i (hu + kv + lw)]$$

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos [2\pi (hu + kv + lw)]$$

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp[-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos[2\pi (hx + ky + lz) - \phi_{hkl}]$$

117

- Il risultato è una **mappa di vettori interatomici**
- le intensità dei picchi sono proporzionali al prodotto  $Z_1 Z_2$  dei numeri atomici dei due diffusori.

Da un punto di vista matematico la funzione Patterson è la convoluzione della densità elettronica in tutti i punti (x, y, z) della cella con quelli a (x+u, y+v, z+w)

$$P(u,v,w) = \int_V \rho(x,y,z) \rho(x+u,y+v,z+w) dV$$

118

spazio diretto  
N atomi in cella

mappa Patterson  
N(N-1) picchi, esclusa l'origine

La simmetria della funzione Patterson è la stessa della simmetria Laue del cristallo

119

### metodo dell'atomo pesante

L'angolo di fase del fattore di struttura ( $\alpha_{hkl}$ ) deriva dal contributo di molti atomi

L'angolo di fase del fattore di struttura ( $\alpha_{hkl}$ ) giace vicino all'angolo di fase dell'atomo pesante  $\alpha_M$

$$\frac{\sum Z_m^2}{\sum Z^2} = 1$$

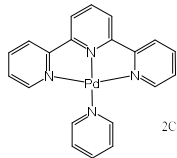
120

- ❑ identificazione **posizione atomi pesanti** nella cella cristallina
- ❑ calcolo fasi approssimate  $\phi_{hkl}$
- ❑ calcolo di una densità elettronica iniziale

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos[2\pi (hx + ky + lz) - \phi_{hkl}]$$

L'analisi della mappa Patterson risulta difficile in presenza di una distribuzione piuttosto omogenea di densità elettronica, generata da **atomi di numero atomico simile**.

121



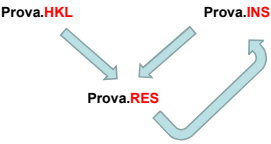
2ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

Triclino P-1

**Cella:**  
8.0740 8.4530 18.5220 92.623 96.286 115.467

122

**I file di lavoro:**



123

**File di lavoro:**

**File Prova.INS**

```
TITL  Prova in P-1
CELL  0.71073  8.0740  8.4530  18.5220  92.623  96.286  115.467
ZERR  2.00  0.0020  0.0020  0.0040  0.020  0.010  0.020
LATT  1
SFAC  C  H  PD  N  CL  O
UNIT  40  32  2  8  4  16

.....

HKLF  4
END
```

124

**File Prova.HKL**

HKL	I	$\sigma(I)$
9 -7 -13	2.30	2.60
9 -7 -14	0.00	0.90
-9 8 1	12.80	2.10
-9 8 2	2.50	1.60
-9 8 3	56.60	5.30
9 -8 -3	31.10	4.00
-9 8 5	29.20	3.10
9 -8 -5	8.40	3.30
-9 8 6	-0.60	2.00
9 -8 -6	1.00	2.60
-9 8 7	0.30	1.40
9 -8 -7	0.30	1.40
-9 8 8	0.30	1.40
9 -8 -8	1.00	3.10
-9 8 9	20.20	4.20

funzione Patterson

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp[-2\pi i (hu + kv + lw)]$$

125

**Esempio**, gruppo spaziale triclino P-1

- posizioni equivalenti : x, y, z; -x, -y, -z
- vettore tra questi atomi  
 $[x-(-x), y-(-y), z-(-z)] = (2x, 2y, 2z)$
- Sulla mappa Patterson il vettore giace a  
 $P(u,v,w) = 2x, 2y, 2z$

	x, y, z	-x, -y, -z
x, y, z	0, 0, 0	2x, 2y, 2z
-x, -y, -z		0, 0, 0

126

X	Y	Z	Weight	Peak	Sigma	Length	
1	0.0000	0.0000	0.0000	2.	999.	88.97	0.00
2	<b>0.2695</b>	<b>0.8774</b>	<b>0.4679</b>	1.	<b>351.</b>	31.26	8.92
3	0.0030	0.3230	0.1698	1.	168.	14.93	4.06
4	0.7276	0.8005	0.3617	1.	156.	13.92	7.32
5	0.8400	0.2999	0.1236	1.	152.	13.55	4.03
6	0.4310	0.5720	0.3446	1.	144.	12.79	8.60
7	0.1416	0.9728	0.0872	1.	120.	10.71	1.95
8	0.0478	0.9590	0.0485	1.	82.	7.33	1.07
9	0.5969	0.1534	0.4477	1.	75.	6.70	9.47
10	0.7354	0.8405	0.0192	1.	68.	6.09	2.06
11	0.9211	0.9435	0.0422	1.	67.	5.93	1.06
12	0.3605	0.9567	0.5026	1.	66.	5.84	10.00

Interpretazione della mappa Patterson

- Il picco più intenso (u, v, w) giace a (0.27, 0.877, 0.47)
- Uguagliando (0.27, 0.877, 0.47) a (2x, 2y, 2z) le coordinate dell'atomo pesante risultano:

**x = 0.135, y = 0.44, z = 0.23**

File Prova.INS

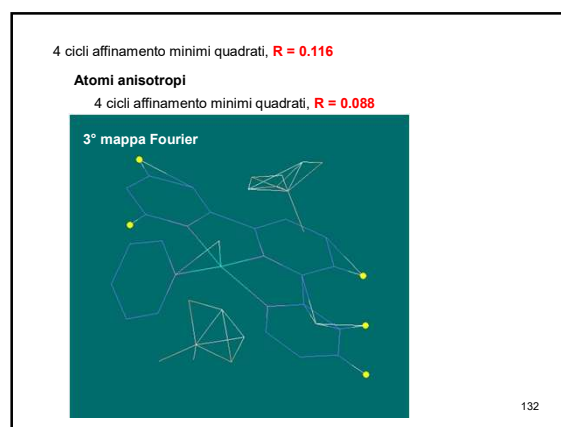
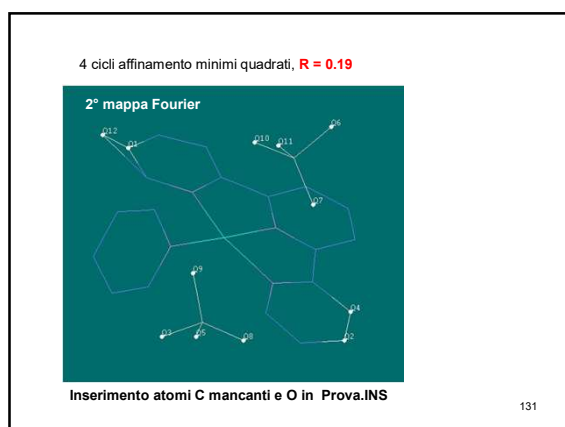
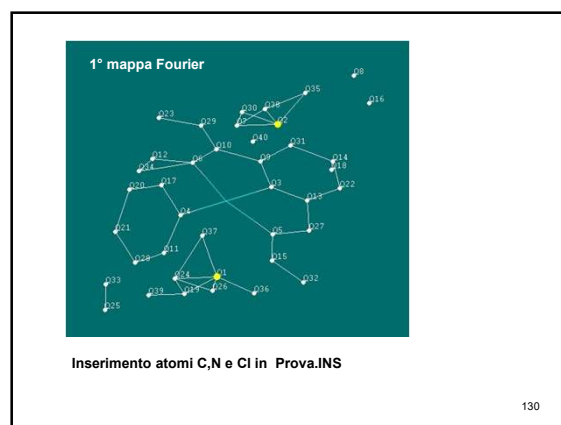
```
TITL Prova 1 IN p-1
CELL 0.71073 8.0740 8.4530 18.5220 92.623 96.286 115.467
ZERR 2.00 0.0020 0.0020 0.0040 0.020 0.010 0.020
LATT 1
SFAC C H PD N CL O
UNIT 40 32 2 8 4 16

Pd 3 0.135 0.44 0.23 11.000 0.05
HKLF 4
END
```

4 cicli affinamento minimi quadrati, **R = 0.428**

```
TITL bugarcic 1 IN p-1
CELL 0.71073 8.0740 8.4530 18.5220 92.623 96.286 115.467
ZERR 2.00 0.0020 0.0020 0.0040 0.020 0.010 0.020
LATT 1
SFAC C H PD N CL O
UNIT 40 32 2 8 4 16

FMAP 2
BOND
WGHT 0.20000
L.S. 4
FVAR 0.55653
Pd 3 0.134823 0.439344 0.233963 11.00000 0.05258
```



**Inserimento atomi H in posizione geometrica**  
 4 cicli affinamento minimi quadrati, **R = 0.080**

133

**Esempio, gruppo spaziale triclino P-1, 2 atomi pesanti**

- Posizioni:  $x_1, y_1, z_1; -x_1, -y_1, -z_1; x_2, y_2, z_2; -x_2, -y_2, -z_2$

	$x_1, y_1, z_1$	$-x_1, -y_1, -z_1$	$x_2, y_2, z_2$	$-x_2, -y_2, -z_2$
$x_1, y_1, z_1$	0,0,0	$2x_1,$ $2y_1,$ $2z_1$	$x_1-x_2,$ $y_1-y_2,$ $z_1-z_2$	$x_1+x_2,$ $y_1+y_2,$ $z_1+z_2$
$-x_1, -y_1, -z_1$		0,0,0	$-(x_1+x_2),$ $-(y_1+y_2),$ $-(z_1+z_2)$	$-(x_1-x_2),$ $-(y_1-y_2),$ $-(z_1-z_2)$
$x_2, y_2, z_2$			0,0,0	$2x_2,$ $2y_2,$ $2z_2$
$-x_2, -y_2, -z_2$				0,0,0

134

**Esempio, gruppi spaziali monoclini P 2<sub>1</sub> e P 2<sub>1</sub>/m**  
**Stesse assenze sistematiche, Ok0, k=2n**

Possono essere discriminati con l'analisi della mappa Patterson

**P 2<sub>1</sub> (N°4) non centrico**

- posizioni equivalenti:  $x, y, z; -x, y+1/2, -z$
- il vettore tra questi atomi  
 $x-(-x), y-(y+1/2), z-(-z) = (2x, 1/2, 2z)$
- Sulla mappa **Patterson** il vettore giace a  
**P (u, 0.50, w) sezione di Harker**

	$x, y, z$	$-x, y+1/2, -z$
$x, y, z$	0, 0, 0	$2x, 1/2, 2z$
$-x, y+1/2, -z$	$-2x, 1/2, -2z$	0, 0, 0

135

**P 2<sub>1</sub>/m (N°6) centrico**

- posizioni equivalenti:  $x, y, z; x, -y+1/2, z; -x, -y, -z; -x, y+1/2, -z$
- I vettori tra questi atomi  
**(2x, 2y, 2z; 0, 2y+1/2, 0; 2x, 1/2, 2z)**
- Sulla mappa **Patterson** i vettori si trovano su  
**P (u, v, w; 0, v+0.50, 0; u, 0.50, w)**  
**linea di Harker, sezione di Harker**

	$x, y, z$	$x, -y+1/2, z$	$-x, -y, -z$	$-x, y+1/2, -z$
$x, y, z$	0, 0, 0	$0, 2y+1/2, 0$	$2x, 2y, 2z$	$2x, 1/2, 2z$
$x, -y+1/2, z$		0, 0, 0	$2x, 1/2, 2z$	$2x, 2y, 2z$
$-x, -y, -z$			0, 0, 0	$0, -2y+1/2, 0$
$-x, y+1/2, -z$				0, 0, 0


136

La risoluzione completa della struttura si ottiene con successive mappe Fourier (o meglio con mappe Fourier differenza)

$$\Delta\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} (|F_{hkl}|_{obs} - |F_{hkl}|_{calc}) \exp(-2\pi i \phi_{hkl})$$

137

**Metodi diretti**



Indicano quei metodi che si prefiggono di derivare le fasi direttamente dai moduli dei fattori  $|F_{hkl}|$  di struttura per mezzo di **relazioni probabilistiche**.

Possono essere definiti metodi "ab initio".

Le fasi sono derivate dall'ampiezza dei fattori di struttura

**Proprietà della densità elettronica:**

- La densità elettronica  $\rho(x,y,z)$  è sempre **positiva**
- Ad essa contribuiscono **atomi discreti** (La mappa della densità elettronica presenta alti valori in prossimità delle posizioni atomiche e zero altrove).

138

**Fattori di struttura normalizzati,  $E_{hkl}$**

Sono derivati dividendo ciascun  $F_{hkl}$  con una funzione che elimina la caduta dell'intensità con l'aumento di  $\sin\theta/\lambda$

$$|E_{hkl}| = |F_{hkl}| / (\epsilon \sum_j f_j^2)^{1/2}$$

dove  $f_j$  = fattore atomico di scattering  
 $= f_j^0 \exp -B (\sin^2 \theta / \lambda^2)$

$\epsilon$  è un fattore peso (= 1), che tiene conto di certe classi di riflessi (es. h0l) aventi un gran numero di intensità da mediare

I fattori  $E_{hkl}$  così calcolati è come se derivassero da una struttura composta da atomi puntiformi a riposo.

I picchi nella mappa Fourier usando  $E_{hkl}$  sono più alti ed esaltati, perciò più facili da identificare.

139

Metodi diretti - Relazione di Sayre

$$E_H = k \sum E_{H'} E_{H-H'}$$

$$E_H = k \sum |E_{H'}| |E_{H-H'}| \exp[-2\pi i(\phi_{H'} + \phi_{H-H'})]$$

$H = hkl, H' = h'k'l'$

$$\Phi_H \approx \Phi_{H'} + \Phi_{H-H'}$$

140

$P_1(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{|E|^2}{2}\right)$

$P_1(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2)$

valori medi  $\langle |E| \rangle$

struttura centrosimmetrica =  $(2/\pi)^{1/2} = 0.798$

NON-centrosimmetrica =  $(\pi/4)^{1/2} = 0.866$

La distribuzione teorica dei fattori  $|E|$  è ottenuta assumendo una distribuzione casuale di atomi uguali nella cella unitaria.

141

L'analisi dei fattori  $E_{hkl}$  permette di derivare la presenza del centro di simmetria nel gruppo spaziale

	Valori teorici		Sperimentali
	Non-centrosim	Centrosim	
$\langle  E  \rangle$	0.866	0.798	0.819
$\langle E^2 \rangle$	1.000	1.000	1.000
$\langle E^3 \rangle$	1.329	1.596	1.595
$\langle E^4 \rangle$	2.000	3.000	3.084
$\langle E^5 \rangle$	3.323	6.383	6.900
$\langle E^6 \rangle$	6.000	15.000	17.298
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.736	0.968	0.939
$\langle (E^2 - 1)^2 \rangle$	1.0	2.0	2.084
$\langle (E^2 - 1)^3 \rangle$	2.0	8.0	10.045

Nell'esempio l'analisi statistica degli  $E$  suggerisce che la struttura è centrosimmetrica

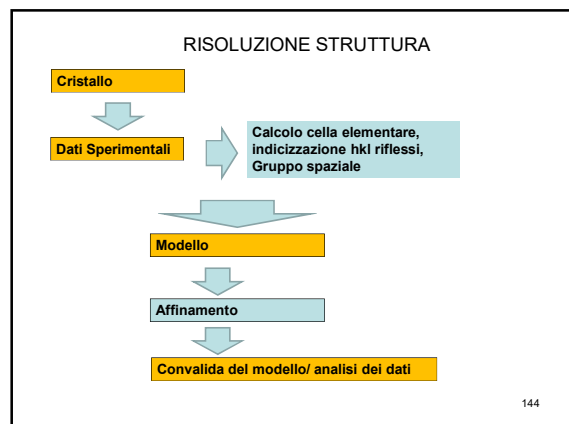
142

metodi diretti - procedura

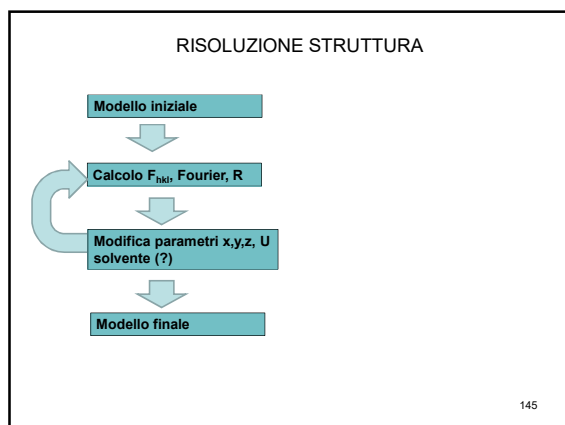
- Scelta dei fattori di struttura  $|E_{hkl}|$  con valori alti ( $|E_{hkl}| = 1.2-1.6$ )
- Scelta di un set di 3 riflessi che definiscono l'origine
- Ricerca di riflessioni che soddisfino relazioni probabilistiche (relazione  $\Sigma_2$ )
- Calcolo delle probabilità per ottenere un set consistente di fasi
- Dagli  $E_{hkl}$  con le fasi più probabili si calcola una mappa per una struttura iniziale.

Vengono derivate molte soluzioni:  
 la fase vera è determinata attraverso una figura di merito.

143







**Analisi dei dati strutturali**

**La determinazione strutturale fornisce:**

- geometria molecolare (lunghezze e angoli di legame, di torsione, etc.)
- conformazione, configurazione, planarità di gruppi (es., fenili)
- moti atomici termici
- contatti stretti (legami H)
- packing delle molecole
- etc.

**CIF file**

**Crystallographic Information File** contiene i parametri atomici, lunghezze e angoli di legame, angoli di torsione, assieme a una lista di altri dati cristallografici.

S.R. Hall, F.H. Allen, I.D. Brown, *Acta Cryst.* **A47**, 655-685, 1991

146

**Tabella dei dati cristallografici e dettagli di affinamento**

Identification code	test	
Empirical formula	$C_{14}H_{20}CN_2O_2Pd$	
Formula weight	410.23	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	orthorhombic, $P2_12_12_1$	
Unit cell dimensions	a = 8.196(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 12.104(4) Å $\beta = 90^\circ$ c = 18.004(4) Å $\gamma = 90^\circ$	
Volume	1786.1(10) Å <sup>3</sup>	$d = \frac{Z \cdot M(\text{g/mol})}{V(\text{Å}^3) \cdot N_A}$ <b><math>N_A = 6.022</math></b>
Z	4	
Calculated density	1.526 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.196 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	840	
Theta range for data collection	3.00 - 28.37°	
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected / unique	12730 / 4317	[R(int) = 0.0420]
Data [I > 2σ(I)] parameters	4171 / 191	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.063	
R indices [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0304$ , $wR_2 = 0.0810$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0322$ , $wR_2 = 0.0819$	
Absolute structure parameter	0.01(3)	
Extinction coefficient	0.077(4)	
Largest diff. peak and hole	0.517, -0.367 e Å <sup>-3</sup>	

147

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}$$

**Definisce la bontà dei riflessi equivalenti**

**Esempio GS Rombico:**

Un set completo di dati di intensità comprende 8 misure per ciascuna serie (tripletta) hkl  
**tutte uguali**

hkl, -hkl, h-kl, hk-l, -h-kl, -hk-l, h-k-l, -h-k-l

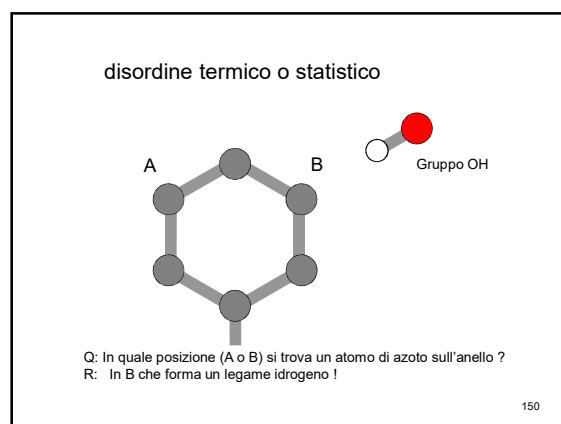
148

L'affinamento fa uso di

**constraint** implica una uguaglianza matematica  $x = y$ ;

**restraint** implica un'uguaglianza entro un errore sperimentale:  
 $d_{C-H} \approx 1.05 \text{ Å}$  or  $d_{C-H} = 1.05 \pm 0.02 \text{ Å}$

149



**Disordine di posizione**

F1, F2, F3  
= occupazione X

F1a, F2a, F3a  
= occupazione 1-X

**Disordine di posizione in uno ione perclorato**

151

**Tabelle cristallografiche**

**Table 1. Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters for sucrose**

x	y	z	U(eq)	
O(1A)	6086(3)	5303(2)	3288(2)	26(1)
O(2A)	2528(3)	4415(3)	2709(2)	35(1)

**Table 2. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for sucrose**

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
O(1A)	33(1)	22(1)	22(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
O(2A)	33(1)	38(1)	35(1)	-3(1)	10(1)	-1(1)

**Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sucrose**

O(1A)-C(1A)	1.430(3)
O(1A)-C(2)	1.439(3)
O(2A)-C(2A)	1.425(4)
C(1A)-O(1A)-C(2)	113.78(19)
C(1A)-O(5A)-C(5A)	115.5(2)

**Table 4. Torsion angles [deg] for sucrose.**

C(5A)-O(5A)-C(1A)-O(1A)	67.8(3)
C(5A)-O(5A)-C(1A)-C(2A)	-54.5(3)

Le coordinate cristallografiche sono **coordinate frazionarie!**

$x = X/a, y = Y/b, z = Z/c$   
 $x = 1/2, y = 1/2, z = 1/2 \rightarrow$  centro della cella

152

**Risoluzione (Å)**

usualmente espressa in termini dello spacing tra i piani (Å) risoluzione,  $d = \lambda / 2\sin\theta$

$\lambda$  (Mo-K $\alpha$  radiation) = 0.7107 Å  
 $\theta = 30^\circ$   
 $\sin\theta = 1/2$   
 $d = \text{ca. } \lambda$

5.5

2.5

*Risoluzione a confronto della mappa di densità elettronica*

1.5

0.8 Å

153

**...conversione delle intensità  $I_{hkl}$  nei  $|F_{hkl}|$**

Intensità  $I_{hkl} = k Lp Abs g |F_{hkl}|^2$

- k** fattore di scala  $F_o \leftrightarrow F_c$
- L**, **fattore di Lorentz**: tiene conto del diverso tempo che ciascun riflesso di Bragg rimane in posizione di diffrazione sulla sfera di Ewald :  $L = 1/\sin^2\theta$
- p**, **Polarizzazione**: Lo scattering causa una parziale polarizzazione del raggio e perciò una riduzione della intensità.

E' funzione dell'angolo di Bragg:  $p = (1+\cos^2\theta)/2$

**I fattori di Lorentz-polarizzazione dipendono dalla geometria della diffrazione (tipo di esperimento).**

154

- Abs, Assorbimento**, Correzione per l'assorbimento del raggio da parte del cristallo :  
 è il reciproco della trasmissione.  
 $T = 1/Abs = I/I_o = \exp(-\mu t)$   
 $\mu$  (in cm<sup>-1</sup>) = coefficiente di assorbimento lineare, t (cm) = spessore.  
 E' determinato dalle dimensioni del cristallo o da metodi empirici
- g, Estinzione**

**Primaria:** riflessioni multiple da parte del raggio incidente

**Secondaria:** il raggio diffratto da un piano non è disponibile a un secondo piano

155

Il fenomeno dell'estinzione è ridotto in un cristallo con una certa mosaicità e idealmente un cristallo imperfetto è più utile di uno perfetto!

**Cristallo perfetto**

**Cristallo reale**

Si usano relazioni empiriche  
 $k [1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$   
 che sono un compromesso per correggere sia l'estinzione primaria sia quella secondaria  
 (k = fattore di scala)

156

### Determinazione della configurazione assoluta

Nei gruppi spaziali centro-simmetrici la legge di Friedel è sempre valida!

$$I(hkl) = I(-h-k-l)$$

La distribuzione delle intensità nel pattern di diffrazione è centrosimmetrica!

157

Per strutture non centrosimmetriche...  
dispersione anomala

Quando la  $\lambda$  dei raggi X incidenti è vicino uno spigolo di assorbimento di uno degli atomi costituenti, il fattore di scattering è un numero complesso

$$f_A = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

$f'$  e  $f''$  sono dipendenti dalla  $\lambda$ .

158

$|F_{hkl}| \neq |F_{-h,-k,-l}|$   
 $\phi(F) \neq \phi(-F)$

$f_0$  e la parte reale  $\Delta f'$  del fattore anomalo di scattering sono collineari,  $i\Delta f''$  è sfasato di  $90^\circ$ .

L'effetto della dispersione anomala (rilevante per atomi pesanti) è usato per determinare la configurazione assoluta (R,S) delle molecole:  
Vengono affinate le strutture dei due enantiomeri: La configurazione corretta è quella che fornisce il fattore disaccordo R minore

159

### Database Cristallografici

**CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center):** determinazioni strutturali ottenute da diffrazione raggi X o neutroni (composti organici o organometallici).

La maggior parte dei dati deriva da analisi su cristallo singolo.

160

Schema frammento per ricerca nella banca dati cristallografica **CCDC**

161

### Risultati della ricerca nella banca dati cristallografica CCDC

CTPYRD				CLICKOR			
Reference:	S.M. Kelly, C.E. Pflager, G.A. Baker, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 117, 277 (1995)	Reference:	F. Bille, R. Pappas, F. M. Hermann, K. von E. Doering, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 117, 277 (1995)				
Formula:	$C_{20}H_{16}Cl_2N_4O_2$	Formula:	$C_{20}H_{16}N_4O_2$				
Compound Name:	1,3-bis(2,2,2-trifluoroethyl)pyrrole	Compound Name:	1,3-bis(2,2,2-trifluoroethyl)pyrrole				
Space Group:	P1	Space Group:	P1				
Space Group No.:	1	Space Group No.:	1				
R-Factor (%)	0.02	R-Factor (%)	0.04				

162

Risultati della ricerca nella banca dati cristallografica **CCDC**

**CTPYPD**

→ **Reference:** G.M.Intile, C.E.Pfluger, W.A.Baker Junior (1973)  
*Cryst.Struct.Commun.*, 2,217

→ **Formula:**  $2(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{Pd}_1)^+\cdot\text{Cl}_4\text{Pd}_1^{2-}$

→ **Compound Name:** bis(Chloro-(2,2',2''-terpyridine-N,N',N'')-palladium(ii)) tetrachloro-palladate(ii)

→ **Space Group:** P1      **Cell:**    *a* 10.810(7)    *b* 8.166(5)    *c* 9.034(6)  
**Space Group No.:** 1      ( $\text{\AA}$ )<sup>3</sup>     $\alpha$  96.20(10)     $\beta$  93.80(10)     $\gamma$  90.70(10)

→ **R-Factor (%):** 9.80      **Temperature(K):** 295      **Density(g/cm<sup>3</sup>):** 2.096

163

**Database Cristallografici**

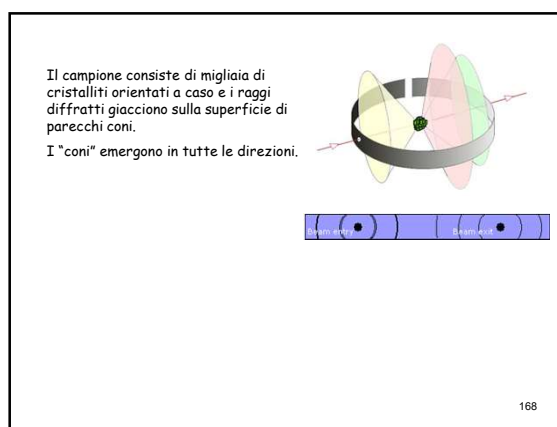
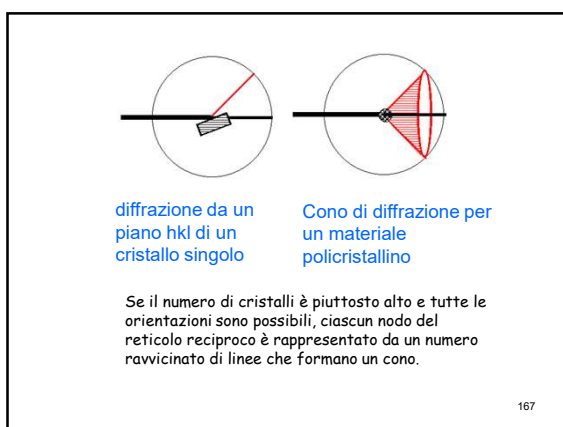
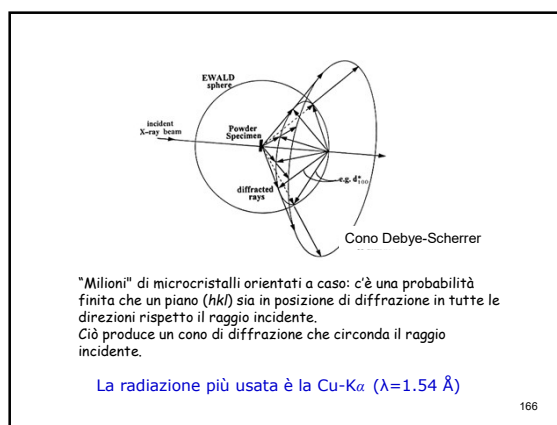
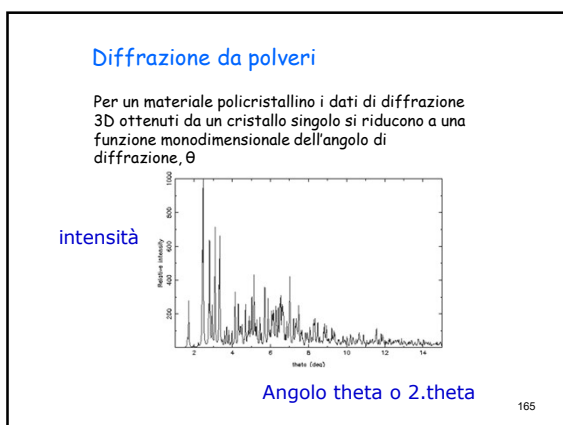
**CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center):** determinazioni strutturali ottenute da diffrazione raggi X o neutroni (composti organici o organometallici).

**PDB (Protein Data Bank):** bancadati elettronica di strutture di proteine.

**ICSD (Inorganic Crystal Structure Database):** dati da polveri o cristallo singolo di materiali inorganici (esclusi metalli e leghe).

**PDF (Powder Diffraction File):** dati di pattern di diffrazione da raggi X di polveri. Utile per l'identificazione di materiali.

164



Camera Debye-Sherrer

Film usato per registrare il pattern di diffrazione.

$$\theta(^{\circ}) = \frac{S180}{2R\pi}$$

Usualmente  $2R=180/\pi$ ,  $\theta(^{\circ}) = S(\text{mm})$

169

A ciascun nodo del reticolo reciproco nel pattern da polveri è associato un cono

170

Spettro di polveri ottenuto da luce di sincrotrone su detector CCD

171

**Geometria Bragg-Brentano** Il campione è sempre in una posizione focalizzata, e mentre si varia l'orientazione del campione e l'angolo del detector.

Questo accoppiamento migliora la separazione dei picchi

172

XRD Pattern of NaCl Powder

173

Per un cristallo cubico:

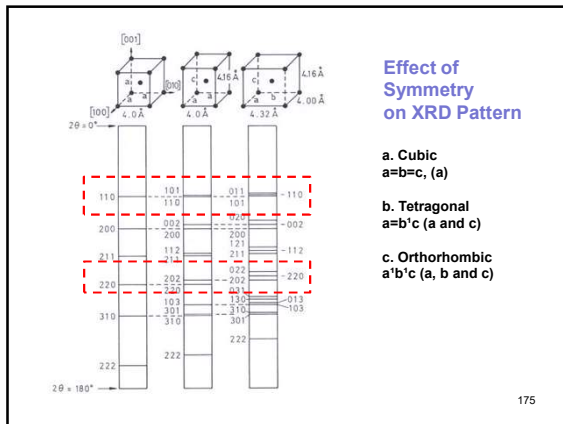
$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2}$$

FCC,  $(h^2+k^2+l^2) =$

3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, ...

HKL 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422, ...

174



**La figura di diffrazione da polveri porta informazioni su**

- caratterizzazione materiale
- periodicità con cui le celle elementari sono ordinate nel reticolo cristallino
- modo in cui gli atomi sono disposti nella cella elementare
- morfologia (**dimensione**, difetti, forma) **dei cristalliti** componenti il campione

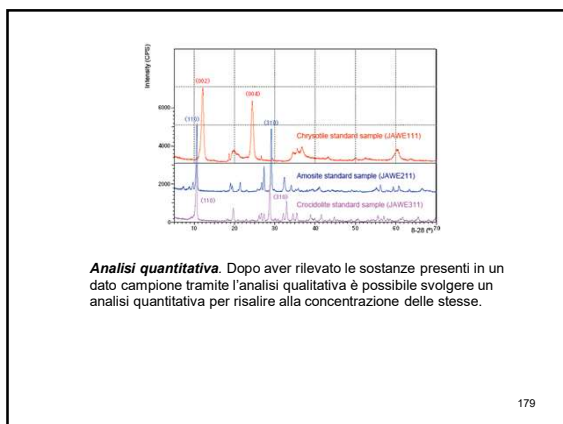
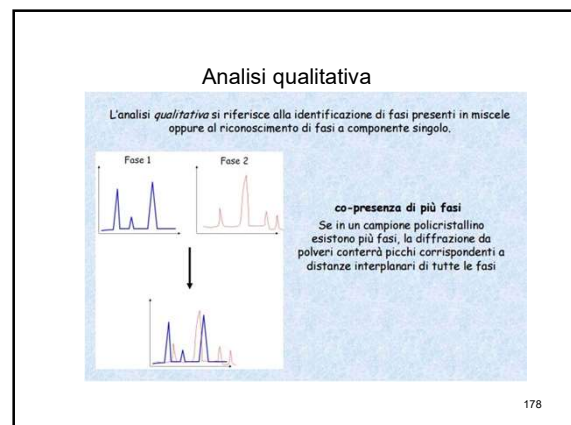
176

**Analisi qualitativa.**

- ogni composto chimico capace di assumere forma cristallina da luogo ad una figura (pattern) di diffrazione differente da quello di altre sostanze;
- in una miscela di differenti componenti cristallini ciascun componente da luogo al proprio pattern di diffrazione indipendente dagli altri.

**Analisi quantitativa.** Dopo aver rilevato le sostanze presenti in un dato campione tramite l'analisi qualitativa è possibile svolgere un'analisi quantitativa per risalire alla concentrazione delle stesse.

177



**La forma del picco**

È influenzata dai seguenti fattori :

**STRUMENTALI:** divergenza del raggio incidente e/o del raggio diffratto; risoluzione del rivelatore e modalità di scansione del picco; dimensioni del campione.

**DEL CAMPIONE:** mosaicità delle particelle cristalline e loro dimensione, oppure possibili deformazioni (stress ecc.). Per quanto riguarda la dimensione delle particelle, vale la relazione di DebyeScherrer:

$$W = \frac{K \lambda}{D \cos \theta} \frac{180}{\pi}$$

**D** è la dimensione media particelle

180