



L'ESPERIMENTO DI
DIFFRAZIONE DA
CRISTALLO SINGOLO:

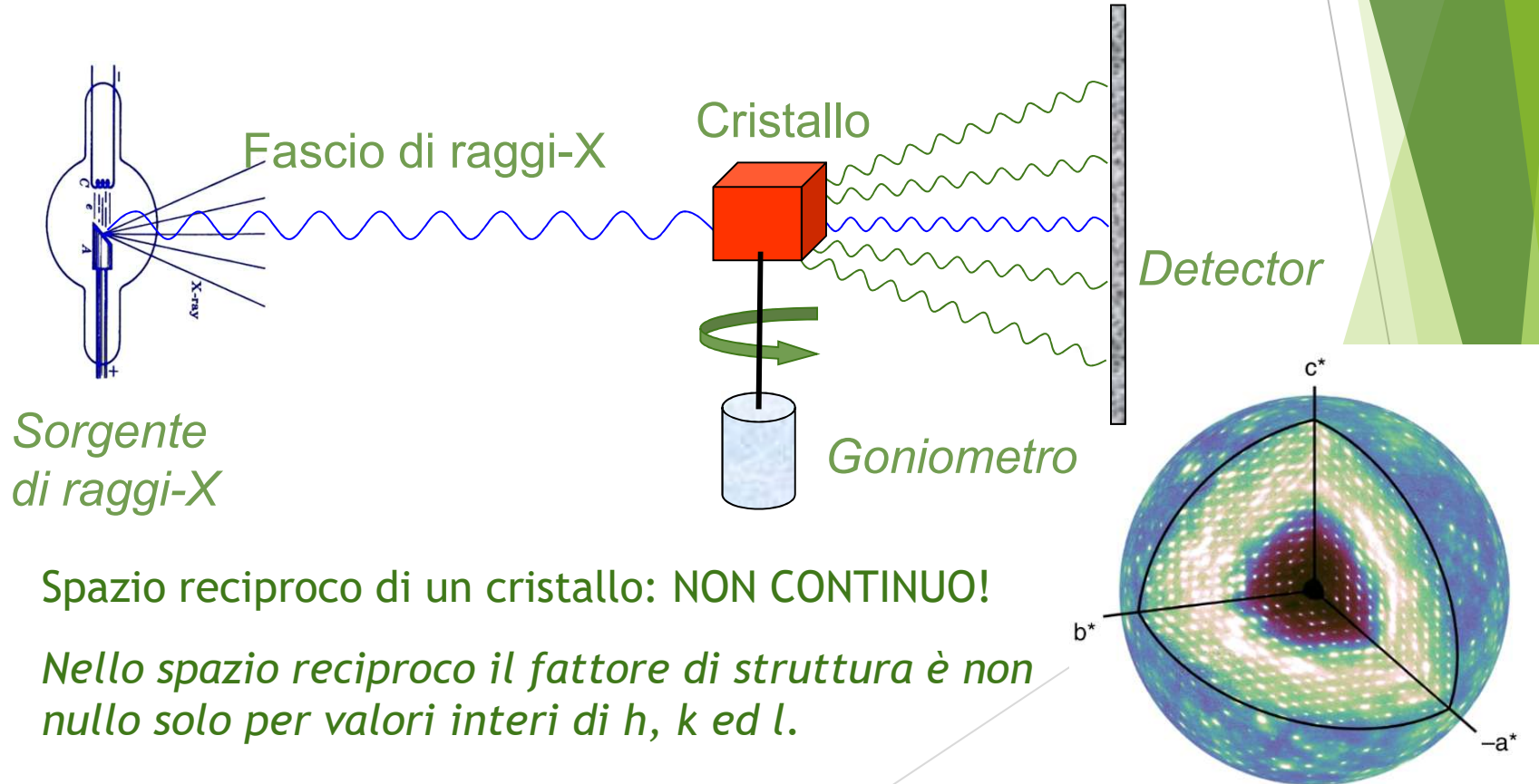
RACCOLTA E ANALISI
DEI DATI

Raccolta dei dati di diffrazione

Obiettivo: campionare lo spazio reciproco dei fattori di struttura F_{hkl} per poter ricostruire lo spazio reale della cella elementare

(+ *soluzione del problema della fase*)

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{R^*} \mathbf{F}_S \exp(-2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) = \text{FT}^{-1}[\mathbf{F}_S]$$



Spazio reciproco di un cristallo: **NON CONTINUO!**

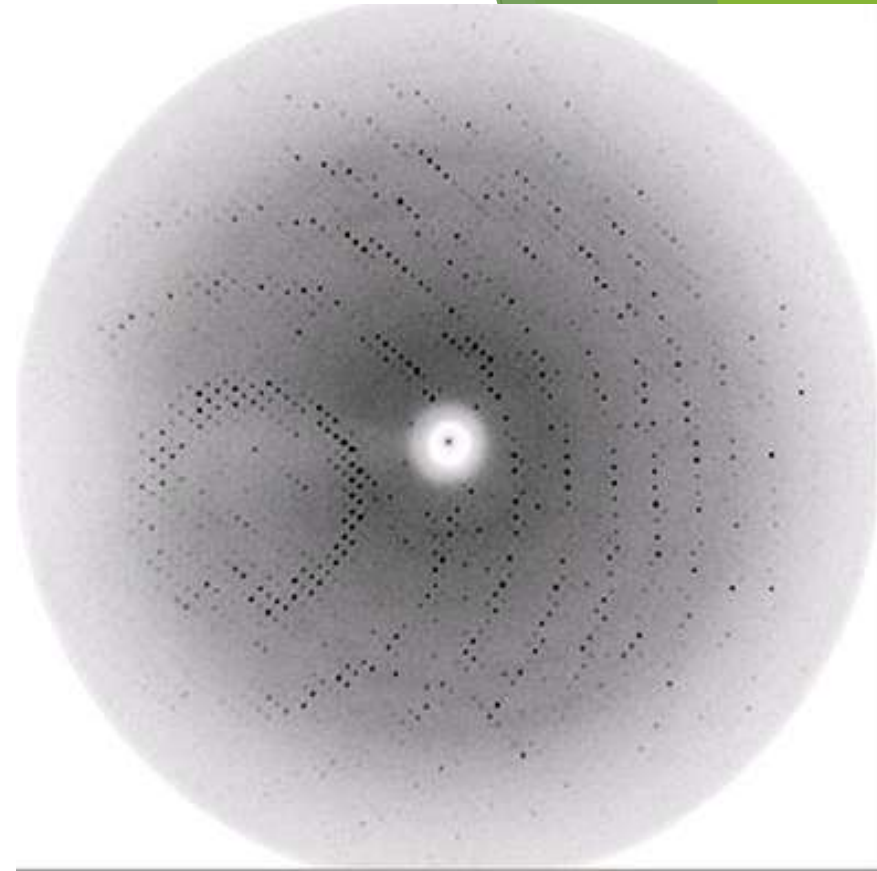
Nello spazio reciproco il fattore di struttura è non nullo solo per valori interi di h , k ed l .

Raccolta dei dati di diffrazione

Pattern di diffrazione

Posizione degli spot: dimensioni della cella elementare e geometria del reticolo

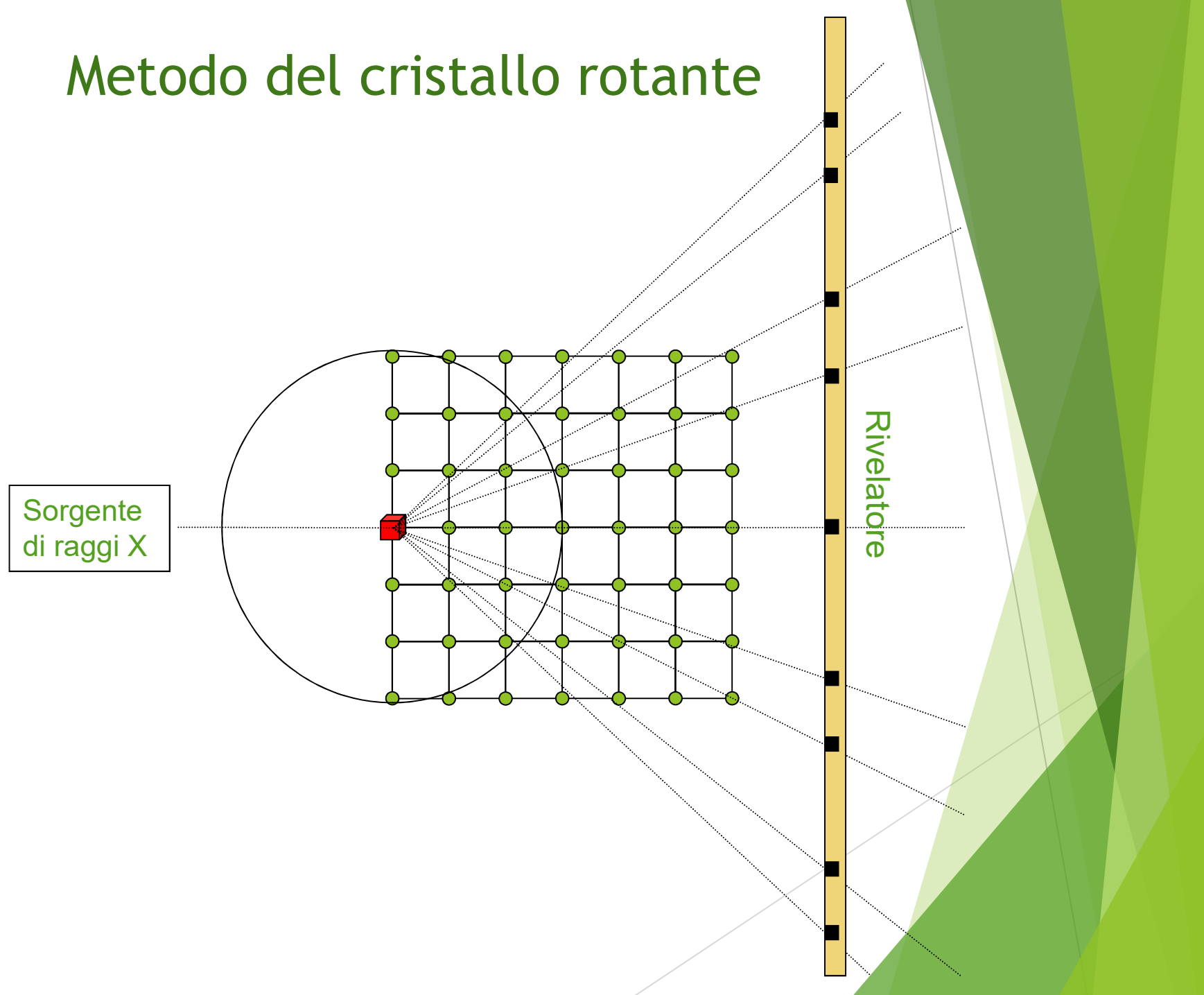
Intensità degli spot: atomi contenuti nella cella elementare e loro posizione



Metodi di raccolta dei dati:

1. Con luce policromatica (metodo Laue) si raccolgono riflessi da più nodi del reticolo reciproco nello stesso diffrattogramma
2. Con una luce monocromatica, è necessario ruotare il cristallo per ottenere informazioni da diversi nodi reticolari (metodo del cristallo rotante).

Metodo del cristallo rotante



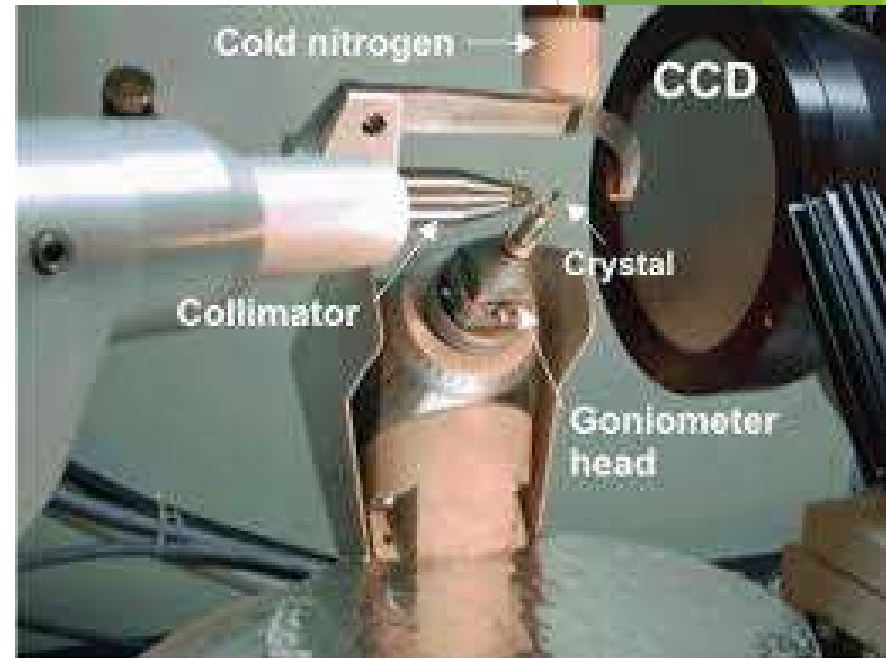
Metodo del cristallo rotante

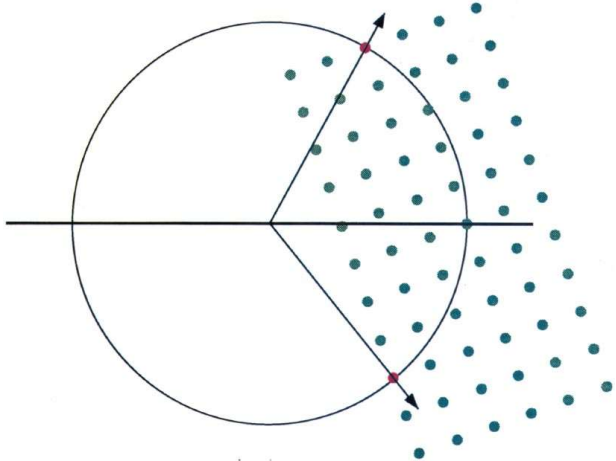
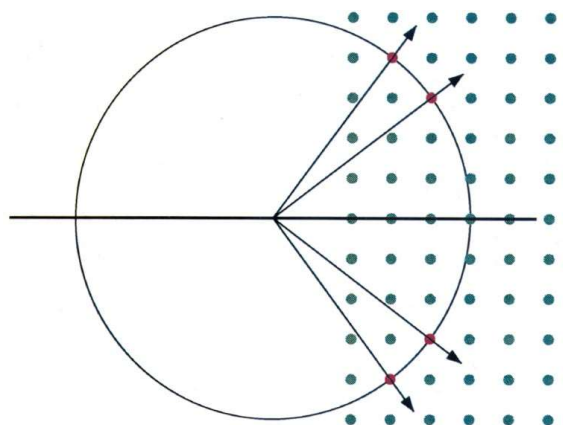
Metodo standard utilizzato per raccolte dati da cristallo singolo con radiazione monocromatica.

Rotazione attorno ad un asse fissato della **testina goniometrica** (asse φ), perpendicolare al fascio di raggi X incidenti.

Una immagine di diffrazione (diffrattogramma) viene registrata mentre il cristallo ruota di un angolo definito ($0.1-3^\circ$).

Il detector è generalmente perpendicolare al fascio di raggi X.

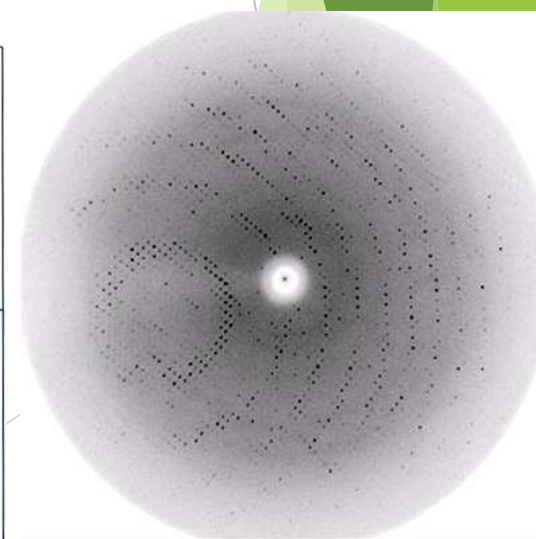
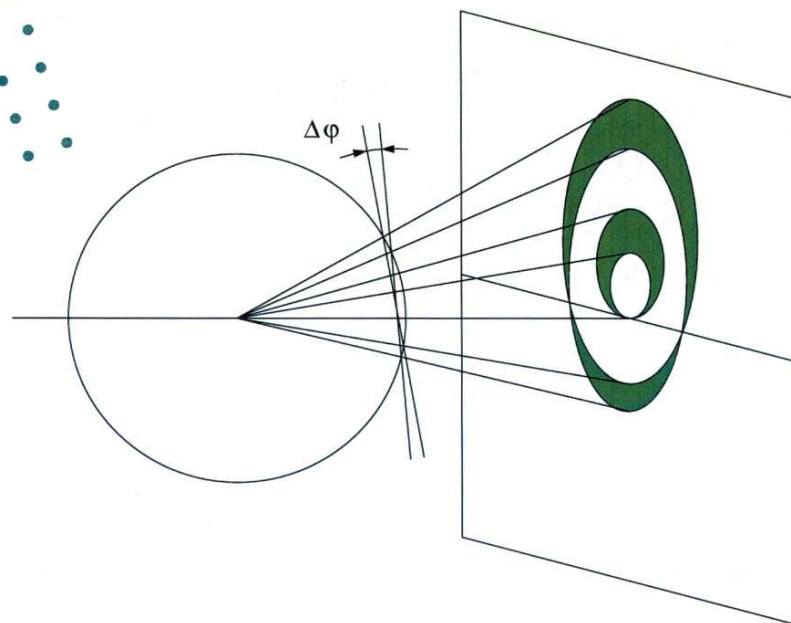




Riflessi sullo stesso piano del reticolo reciproco formano una «luna».

Durante la raccolta dati, il cristallo viene ruotato di un angolo $\Delta\varphi$ intorno ad un singolo asse (φ). Dopo questo intervallo di rotazione, l'immagine sul detector viene salvata. Si registra l'immagine successiva, ruotando di un altro angolo $\Delta\varphi$.

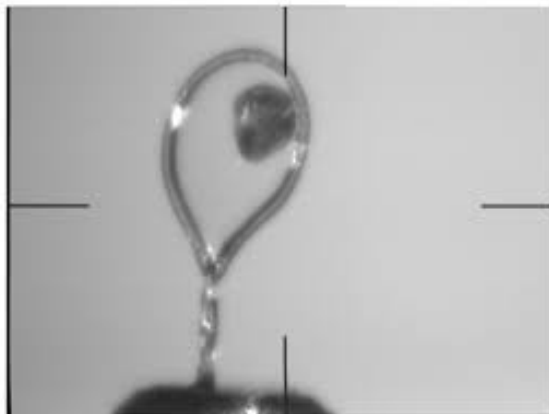
La raccolta dati è completa quando tutti i riflessi dell'unità asimmetrica del reticolo reciproco sono stati misurati.



Montaggio del cristallo

Il cristallo deve essere montato sulla testina goniometrica in modo che il fascio di raggi X lo attraversi durante tutta la raccolta dei dati cristallografici.

1. Il cristallo può essere incollato su un capillare, successivamente fissato sulla testina goniometrica;
2. Può essere inserito in un capillare di vetro, successivamente sigillato e fissato sul goniometro;
3. Il cristallo può essere raccolto dalla propria soluzione madre mediante un **loop di nylon**.

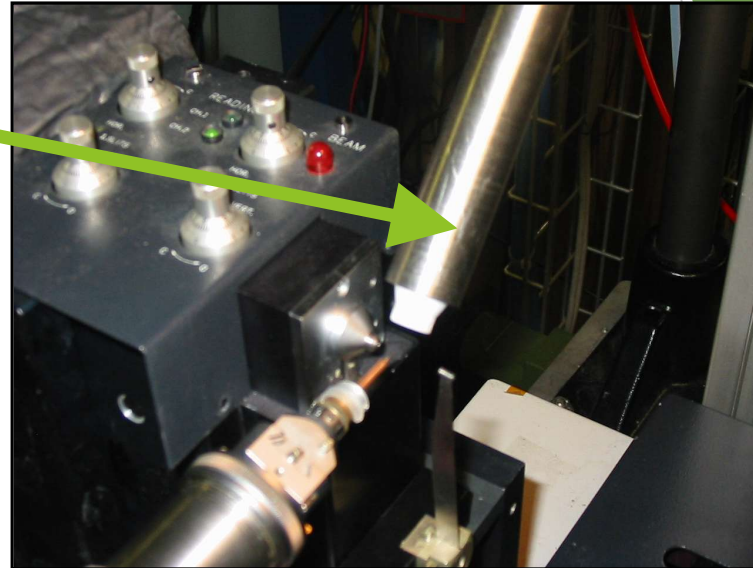


In questo modo il cristallo rimane nella propria soluzione madre (importante per cristalli contenenti solvente!!)

Criocristallografia

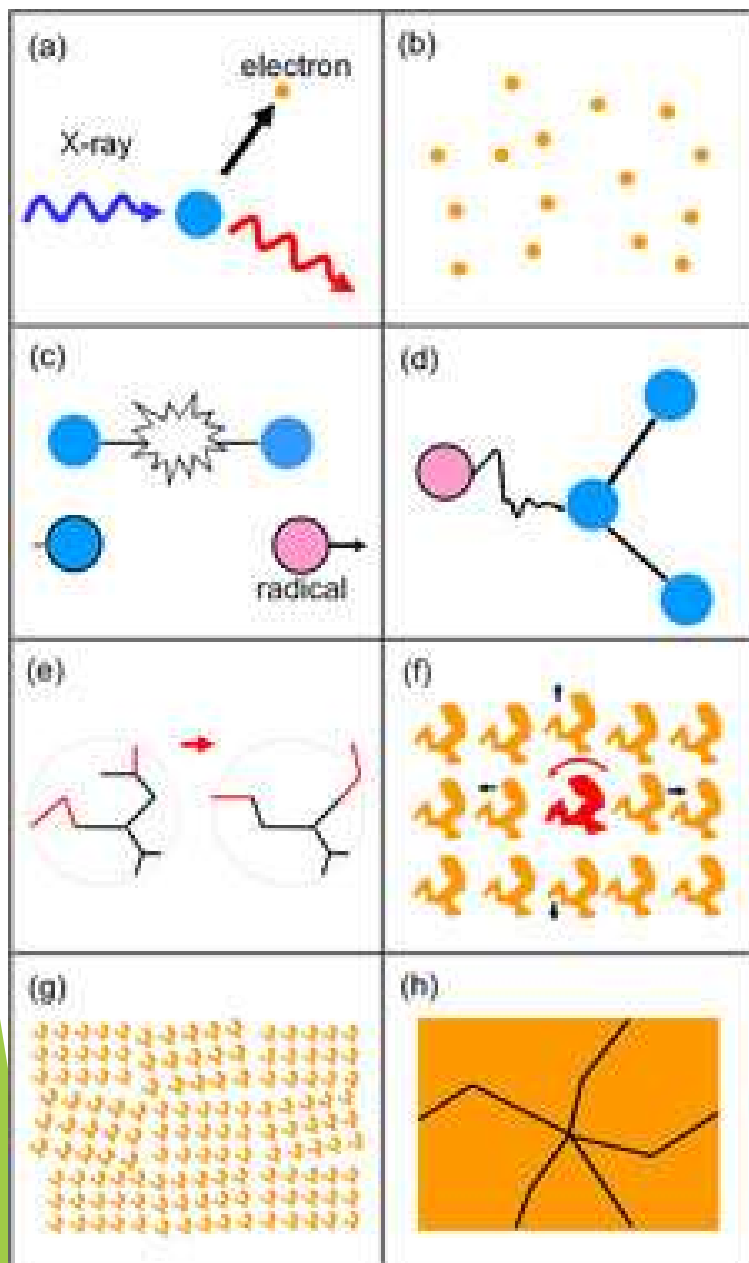
Congelamento con un flusso di azoto a bassa temperatura (100-150 K).

1. Mantiene il cristallo solidale con la testina goniometrica;
2. Mantiene il solvente nel loop;
3. Riduce il danno da radiazione (soprattutto con radiazione di sincrotrone);
4. Riduce il moto termico degli atomi.



Problema: cristallizzazione del solvente presente nel loop!

- Congelamento rapido (*flesh freezing*)
- Uso di crioprotettori



Danno da radiazione

Interazione tra radiazione e molecole del cristallo.

Rottura di legami, generazione di radicali ed elettroni secondari, effetti ossidanti (ad esempio: ossidazione di gruppi carbossilici a CO_2), ecc.

A causa di questi eventi, le molecole si riarrangiano, diminuendo l'ordine del cristallo.

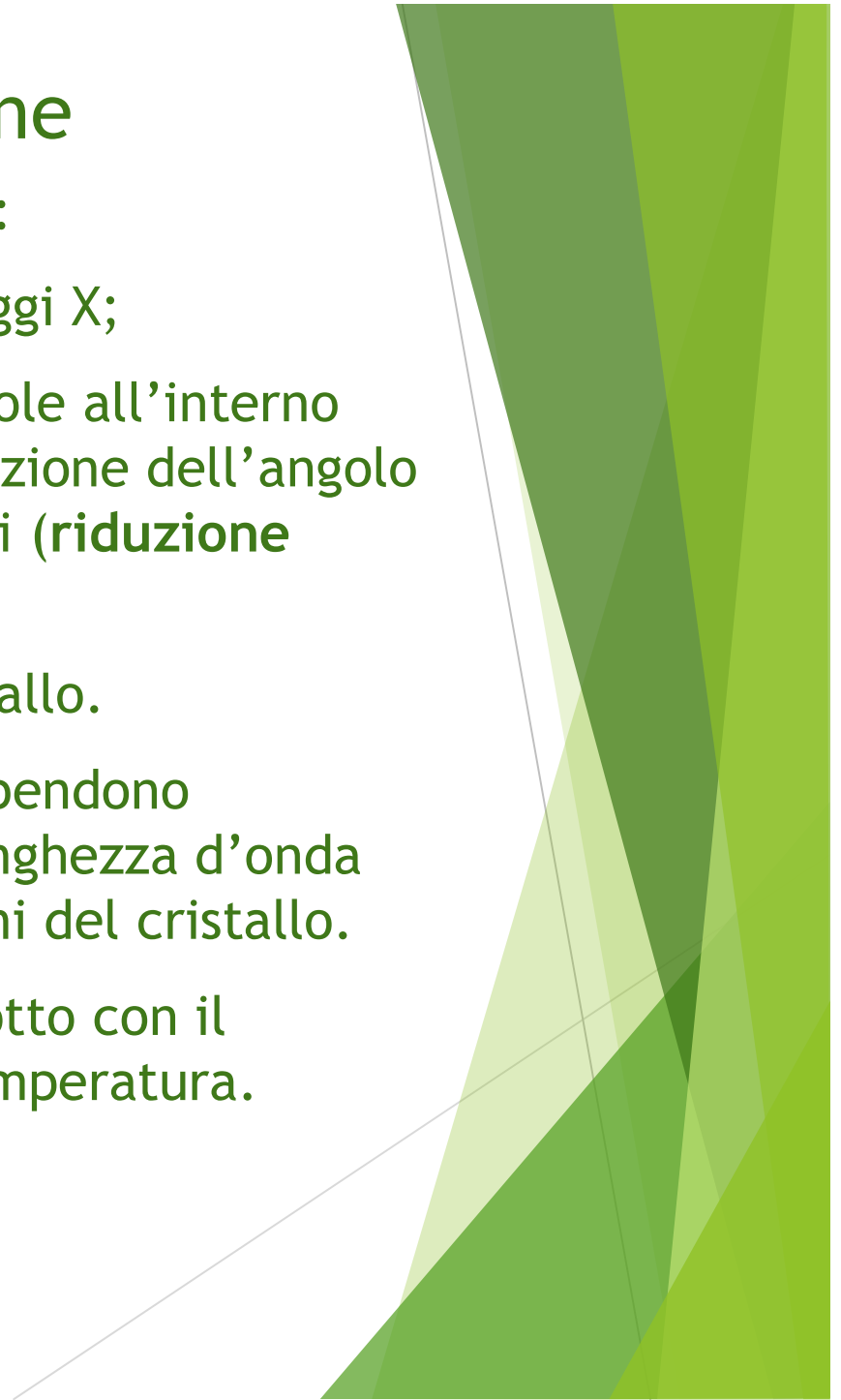
Danno da radiazione

Conseguenze del danno da radiazione:

1. Distruzione del cristallo sotto i raggi X;
2. Riduzione dell'ordine delle molecole all'interno del cristallo che porta ad una riduzione dell'angolo massimo a cui i raggi sono diffratti (**riduzione della risoluzione**).
3. Aumento della **mosaicità** del cristallo.

Gli effetti del danno da radiazione dipendono dall'intensità della sorgente, dalla lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati e dalle dimensioni del cristallo.

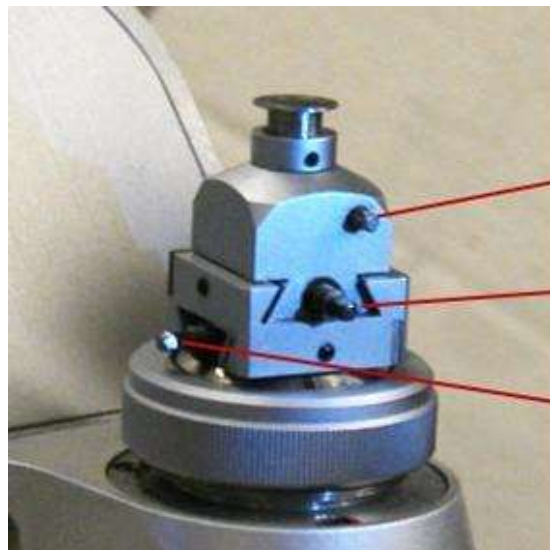
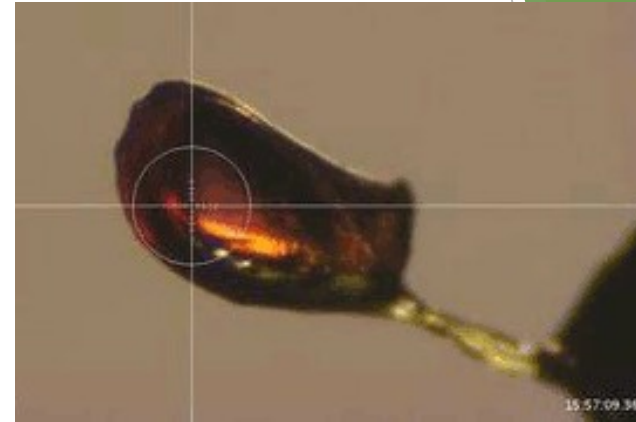
Il danno da radiazione può essere ridotto con il congelamento del cristallo a bassa temperatura.



Centratura del cristallo

Per mantenere il cristallo nello stesso punto (sotto i raggi X e ad una definita distanza dal detector) durante tutta la raccolta dei dati (rotazione).

Idealmente, il cristallo dovrebbe essere poco più piccolo del fascio di raggi X incidente, in modo da minimizzare il background.



UP / DOWN

SIDE-to-SIDE

SIDE-to-SIDE

Centratura manuale:
posizionamento al centro in
2 direzioni, una
perpendicolare all'altra.

Centratura automatica: ...
bastano 2 o 3 click!

Workflow



Obiettivi della raccolta dati

Risoluzione: d_{\min} , legata all'angolo θ massimo a cui i riflessi vengono raccolti, determina la minima spaziatura dei piani cristallografici per cui si ha informazione. In pratica, determina i dettagli visibili nelle mappe di densità elettronica.

Completezza: percentuale di riflessi unici (non relazionati da simmetria) che vengono misurati fino ad una certa risoluzione. Dipende anche dall'orientazione del cristallo rispetto a φ .

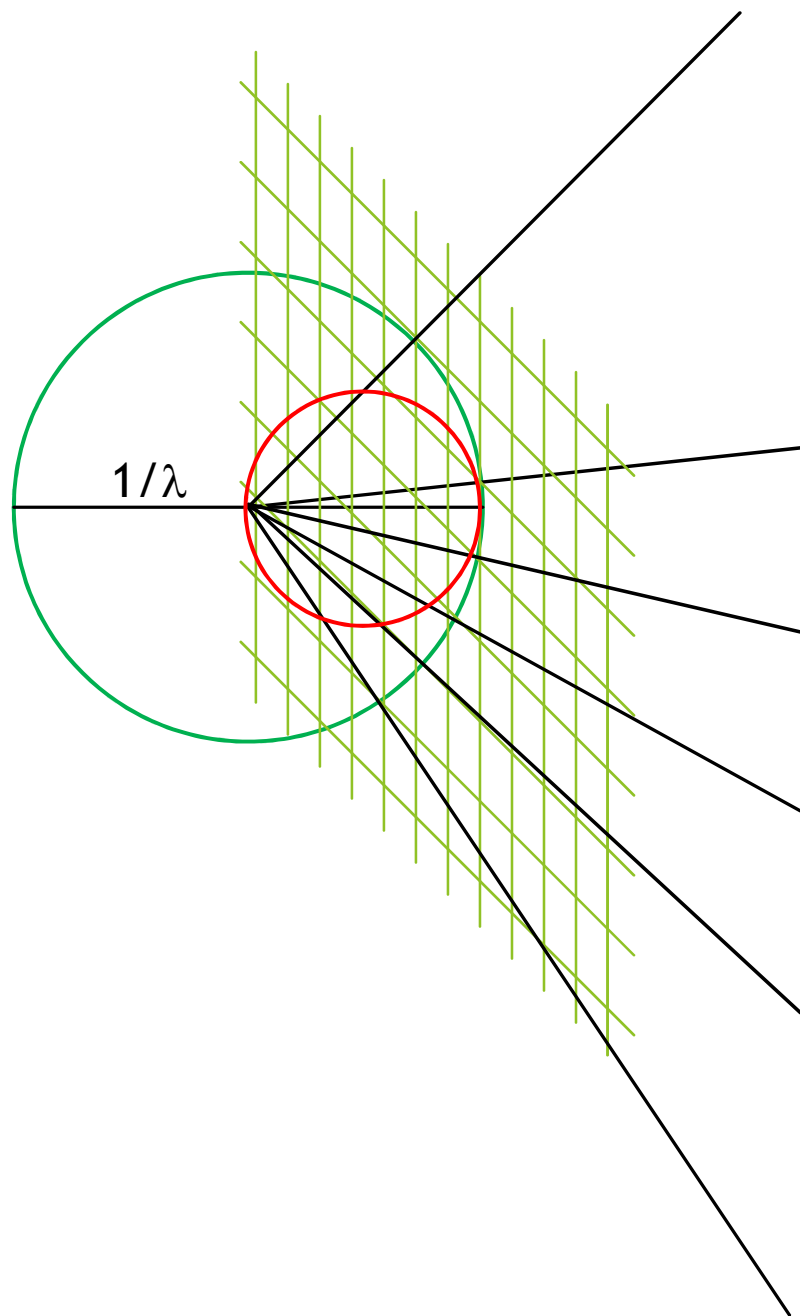
Ridondanza: valuta quante volte è stato misurato un singolo riflesso o riflessi a questo legati per simmetria. Un numero maggiore di misure aumenta la precisione del valore medio.

Rapporto segnale/rumore ($I_{hkl}/\sigma\langle I_{hkl} \rangle$): un alto valore di questo parametro aumenta la precisione della misura.

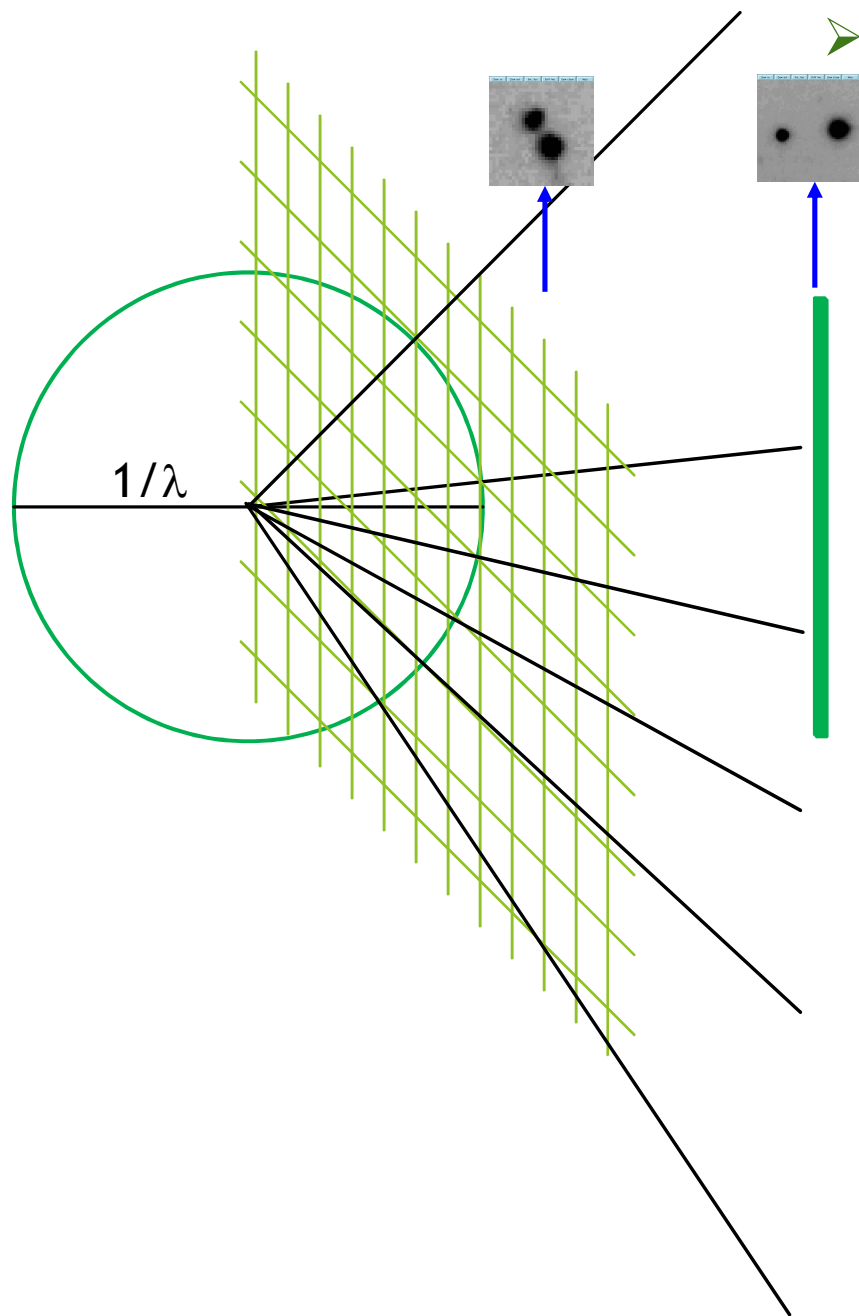
Parametri della raccolta dati

- Lunghezza d'onda
- Distanza del cristallo dal detector
- Angolo di rotazione $\Delta\varphi$
- Tempo di esposizione
- Angolo totale di rotazione





- **Lunghezza d'onda:** determina la dimensione della sfera di Ewald.
Un lunghezza d'onda maggiore riduce lo spazio del reticolo reciproco che può essere coperto.
Per celle elementari molto grandi, lunghezze d'onda minori causano sovrapposizione dei riflessi.



➤ **Distanza cristallo-detector:** è in relazione al massimo angolo θ che viene registrato sul detector.

Una distanza minore permette di registrare riflessi a più alta risoluzione.

Ma la risoluzione della raccolta dipende molto dalla qualità del cristallo!!

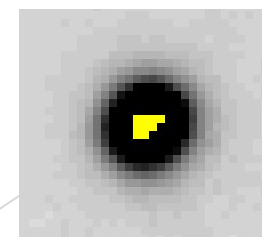
Una distanza maggiore permette di separare meglio i riflessi raccolti.

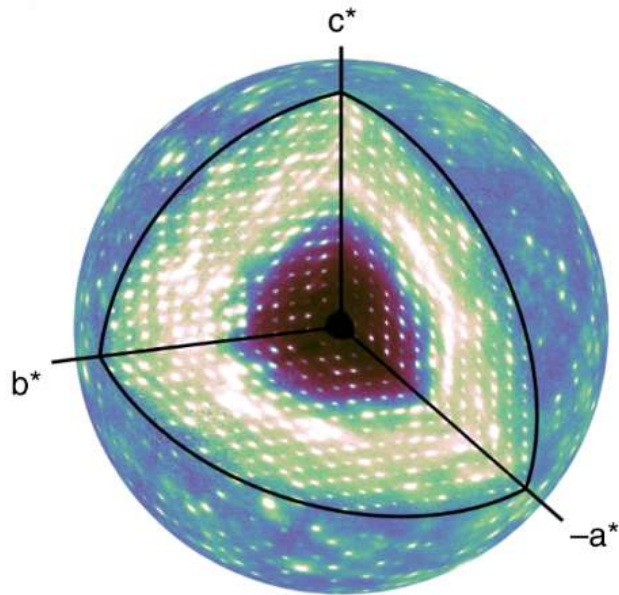
Parametri della raccolta dati

- Lunghezza d'onda
- Distanza del cristallo dal detector
- Angolo di rotazione $\Delta\varphi$

Sufficiente a misurare abbastanza riflessi in una singola immagine per poter ottimizzare i parametri dell'immagine; non eccessivo per non causare sovrapposizioni di riflessi sulla stessa immagine.
- Tempo di esposizione

Un tempo di esposizione maggiore permette di misurare il riflesso con accuratezza maggiore (maggiore $I_{hkl}/\sigma\langle I_{hkl}\rangle$). Tuttavia è necessario considerare (1) il danno da radiazione e (2) la presenza di pixel in «overload» sul detector.
- Angolo totale di rotazione





➤ **Angolo totale di rotazione:** fissato $\Delta\varphi$, dipende dal numero di immagini raccolte.

Deve consentire di misurare una alta percentuale di riflessi dell'unità asimmetrica dello spazio reciproco (completezza!).

Rotation range ($^\circ$) required to collect a complete data set in different crystal classes.

The direction of the spindle axis is given in parentheses; *ac* means any vector in the *ac* plane.

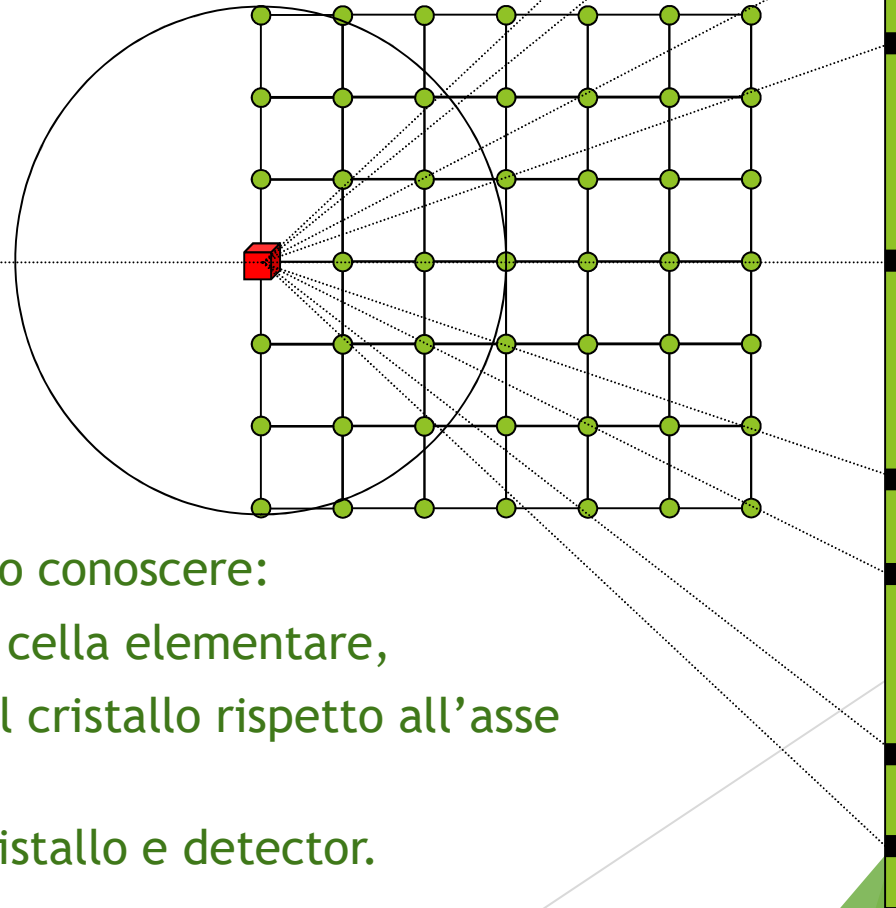
Point group	Native data	Anomalous data
1	180 (any)	180 + $2\theta_{\max}$ (any)
2	180 (<i>b</i>); 90 (<i>ac</i>)	180 (<i>b</i>); 180 + $2\theta_{\max}$ (<i>ac</i>)
222	90 (<i>ab</i> or <i>ac</i> or <i>bc</i>)	90 (<i>ab</i> or <i>ac</i> or <i>bc</i>)
4	90 (<i>c</i> or <i>ab</i>)	90 (<i>c</i>); 90 + θ_{\max} (<i>ab</i>)
422	45 (<i>c</i>); 90 (<i>ab</i>)	45 (<i>c</i>); 90 (<i>ab</i>)
3	60 (<i>c</i>); 90 (<i>ab</i>)	60 + $2\theta_{\max}$ (<i>c</i>); 90 + θ_{\max} (<i>ab</i>)
32	30 (<i>c</i>); 90 (<i>ab</i>)	30 + θ_{\max} (<i>c</i>); 90 (<i>ab</i>)
6	60 (<i>c</i>); 90 (<i>ab</i>)	60 (<i>c</i>); 90 + θ_{\max} (<i>ab</i>)
622	30 (<i>c</i>); 90 (<i>ab</i>)	30 (<i>c</i>); 90 (<i>ab</i>)
23	~60	~70
432	~35	~45

Dipende dalla simmetria del cristallo e dalla sua orientazione rispetto all'asse di rotazione!!

Indicizzazione

Identificazione degli indici di Miller dei piani cristallografici che hanno generato gli spot registrati

Sorgente dei raggi X



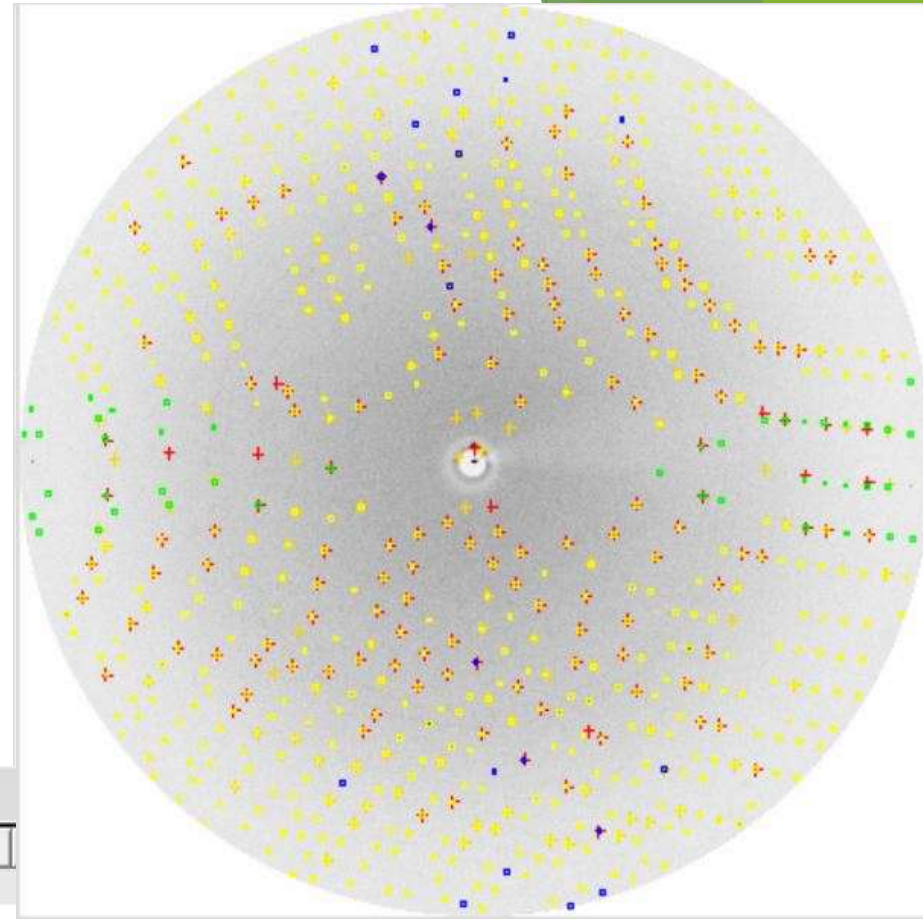
Per farlo è necessario conoscere:

- i parametri della cella elementare,
- l'orientazione del cristallo rispetto all'asse di rotazione,
- la distanza tra cristallo e detector.

Indicizzazione

Dalle prime ≈ 10 immagini di diffrazione:

- Individuazione degli spot
- Determinazione della cella elementare (massima simmetria, minima dimensione)
- Indicizzazione di tutti i riflessi
- Ottimizzazione dei parametri sperimentali



Lattice 1						
Solution	Lat.	Pen.	a	b	c	
1 (ref)	aP	0	58.6	58.6	62.1	
2 (ref)	aP	0	58.7	58.6	62.1	
3 (ref)	mC	1	101.6	58.6	62.1	90.0 123.0 90.0 0.11 250 0.47 (0.2)
4 (ref)	mC	1	101.6	58.6	62.1	90.0 123.0 90.0 0.11 250 0.47 (0.2)
5 (ref)	mC	2	101.4	58.6	62.1	90.0 123.0 90.0 0.09 245 0.48 (0.2)
6 (ref)	mC	2	101.4	58.6	62.1	90.0 123.0 90.0 0.09 245 0.48 (0.2)
7 (ref)	hR	4	58.6	58.6	156.4	90.0 90.0 120.0 0.12 255 0.48 (0.3)
8 (reg)	mC	59	101.4	58.6	62.0	90.0 122.9 90.0 - - -
9 (reg)	mC	59	101.4	58.6	62.0	90.0 122.9 90.0 - - -
10 (reg)	hR	59	60.4	60.4	144.8	90.0 90.0 120.0 - - -
11 (reg)	mC	59	85.3	85.3	58.5	90.0 133.3 90.0 - - -

Lattices:

Spacegroup: Prior cell:

Mosaicity:

Mosaicità

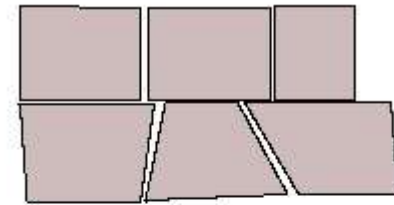
Un cristallo ideale è perfettamente ordinato e i nodi del suo reticolo reciproco sono punti adimensionali. In un cristallo reale, invece, esistono domini, tra loro parzialmente disallineati.

La mosaicità è definita come il grado di disallineamento dei piani cristallografici nei diversi domini del cristallo.

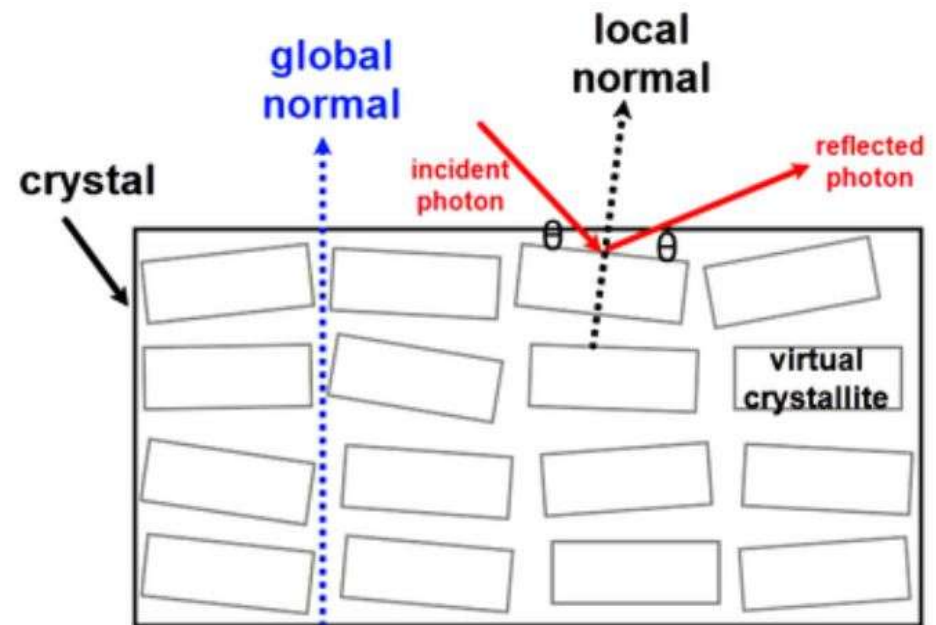
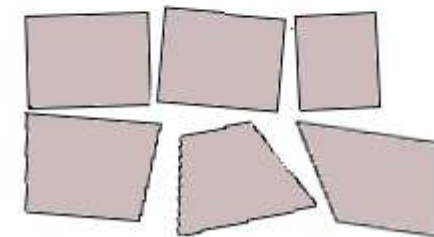
I domini vengono messi in diffrazione per angoli leggermente diversi, facendo aumentare le dimensioni dei nodi del reticolo reciproco.

Mosaicity

0.4°

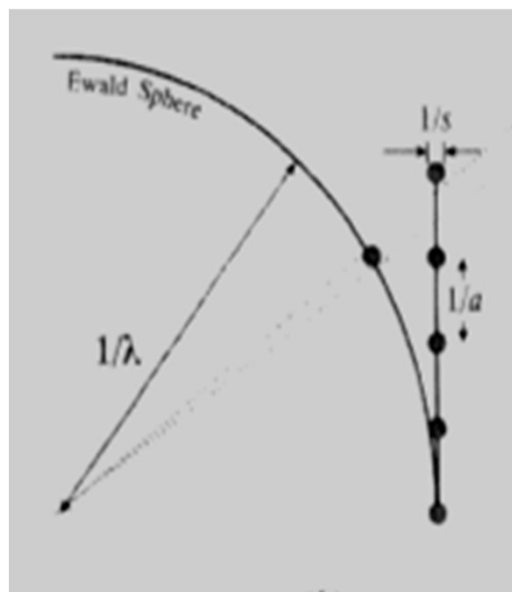


1.4°

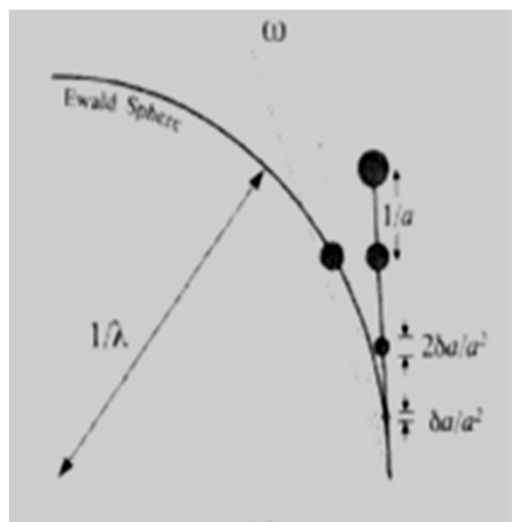


Diffrazione da un cristallo con mosaicità

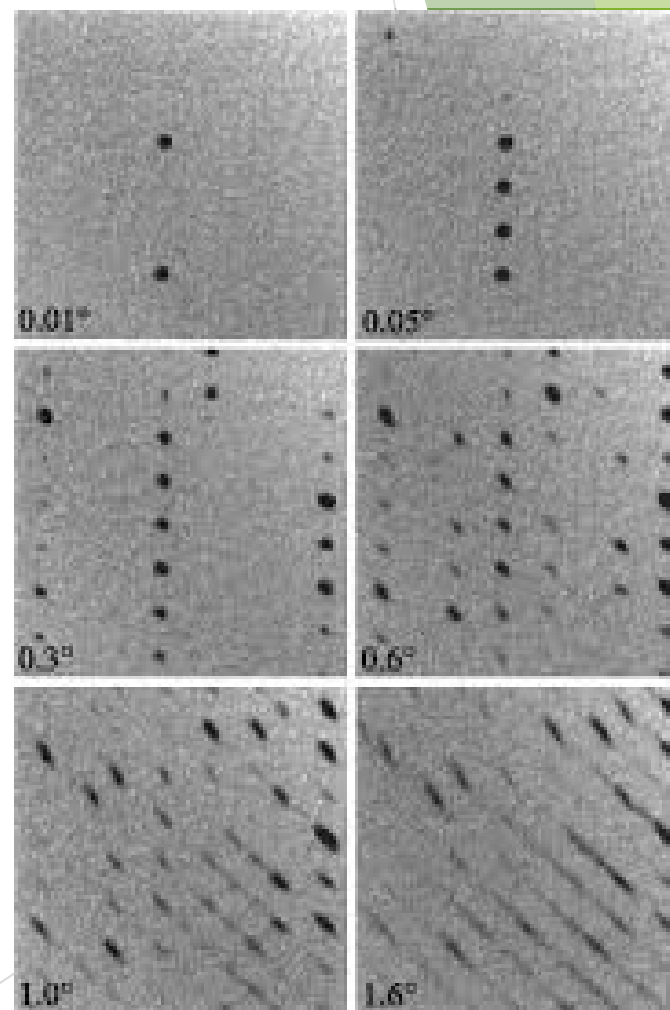
Condizione di diffrazione: il nodo del reticolo reciproco attraversa la sfera di Ewald



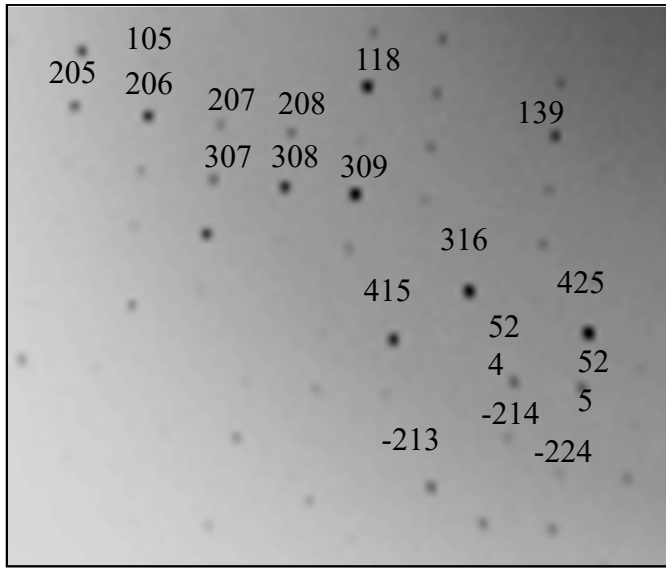
Nel caso di un cristallo con elevata mosaicità:



Diffrazione da un cristallo con elevata mosaicità:



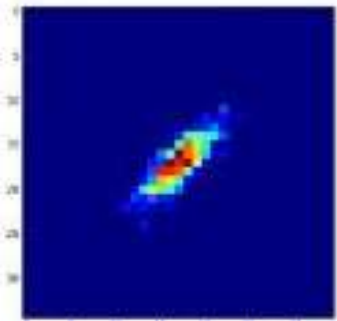
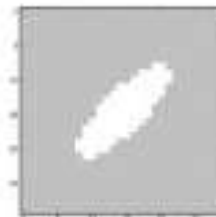
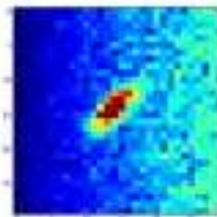
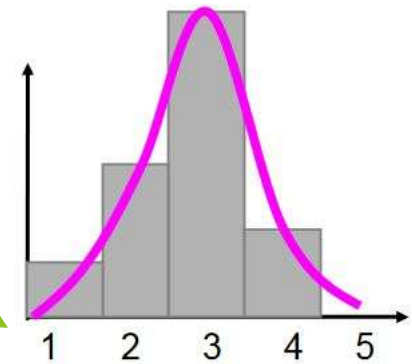
Integrazione



Dai riflessi indicizzati:

- Analisi del profilo dello spot e del suo background
- Fitting di una curva bidimensionale
- Integrazione e sottrazione del background

152	159	162	164	158	172	162	164	138	141
154	164	181	225	239	215	197	176	187	154
140	168	238	399	427	316	254	208	177	169
151	176	259	474	588	476	412	230	217	163
147	159	238	381	571	536	465	326	240	163
167	164	215	319	454	522	472	344	240	160
175	192	216	249	327	379	358	270	208	140
161	193	202	217	258	270	247	206	184	163
161	163	166	169	213	200	216	196	197	168



PGM51_XDS_correct-sx.hkl - Bl...

File Modifica Formato Visualizza ?

0	0	-2	439137.	12413.	1
0	0	2	437718.	12374.	1
0	0	-4	430513.	12172.	1
0	0	-4	414847.	11769.	1
0	0	4	387500.	10993.	1
0	0	-6	70306.	2046.94	1
0	0	-6	71179.	2033.29	-1
0	0	6	72980.	2087.88	1
0	0	6	71124.	2068.23	1
0	0	-8	18079.	545.851	1
0	0	-8	17997.	596.615	1
0	0	8	18548.	610.807	1
0	0	8	18226.	554.039	1
0	0	-10	37926.	1109.17	1
0	0	-10	38936.	1194.87	1
0	0	10	34891.	1027.84	1
0	0	10	37587.	1154.47	1
0	0	-12	37.55	122.980	1
0	0	-12	51.98	54.034	1
0	0	12	152.02	119.760	1
0	0	12	56.17	63.210	-1
0	0	-14	974.34	86.790	1
0	0	-14	964.52	136.899	1
0	0	14	1131.55	159.771	1
0	0	14	803.49	90.393	1
0	0	16	9121.17	384.989	1
0	0	-18	4133.73	253.111	1
0	0	-18	4310.59	183.952	1
0	0	18	4197.59	236.517	1
0	0	18	4189.95	192.740	1
0	0	-20	3570.41	229.312	1
0	0	-20	3902.83	175.382	1
0	0	20	3662.66	180.404	1
0	0	20	3475.98	214.683	1
0	1	1	51097.	1449.23	1

Linea 1, 100% Unix (LF) UTF-8

Intensità di diffrazione

h, k, l indici di Miller

I_{hkl} intensità di diffrazione

$\sigma(I_{hkl})$ deviazione standard della misura

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

Assenze sistematiche

La simmetria del pattern di diffrazione fornisce la classe Laue del cristallo (gruppo puntuale). Per determinare il gruppo spaziale è necessario analizzare anche le assenze sistematiche: riflessi che hanno sempre intensità molto bassa, vicina a zero.

Le Tavole Internazionali di Cristallografia forniscono un'analisi delle possibili assenze sistematiche e dei gruppi spaziali che ne derivano.

Ad esempio:

TETRAGONAL, Laue classes $4/m$ and $4/mmm$

Reflection conditions							Laue class							
							$4/m$			$4/mmm$ ($4/m\ 2/m\ 2/m$)				
							Point group							
							4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$\bar{4}2m$ $\bar{4}m2$	$4/mmm$	
hkl	$hk0$	$0kl$	hhl	$00l$	$0k0$	$hh0$	Extinction symbol							
					k		$P - - -$	$P4$ (75)	$P\bar{4}$ (81)	$P4/m$ (83)	$P422$ (89)	$P4mm$ (99)	$P\bar{4}2m$ (111)	$P4/mmm$ (123)
							$P-2_1-$				$P42_12$ (90)		$P\bar{4}m2$ (115)	
				l			$P4_2 - -$	$P4_2$ (77)		$P4_2/m$ (84)	$P4_222$ (93)		$P\bar{4}2_1m$ (113)	
				l	k		$P4_22_1-$				$P4_22_12$ (94)			
				$l = 4n$			$P4_1 - -$	$\{P4_1 (76)\}$ $\{P4_3 (78)\}^\dagger$			$\{P4_122 (91)\}$ $\{P4_322 (95)\}^\dagger$			
				$l = 4n$	k		$P4_12_1-$				$\{P4_12_12 (92)\}$ $\{P4_32_12 (96)\}^\dagger$			
			l	l			$P - - c$					$P4_2mc$ (105)	$P\bar{4}2c$ (112)	$P4_2/mmc$ (131)
			l	l	k		$P-2_1c$						$P\bar{4}2_1c$ (114)	
		k			k		$P - b -$					$P4bm$ (100)	$P\bar{4}b2$ (117)	$P4/mbm$ (127)
		k	l	l	k		$P - bc$					$P4_2bc$ (106)		$P4_2/mbc$ (135)
		l		l			$P - c -$					$P4_2cm$ (101)	$P\bar{4}c2$ (116)	$P4_2/mcm$ (132)

TETRAGONAL, Laue classes $4/m$ and $4/mmm$

Reflection conditions							Laue class							
							$4/m$			$4/mmm$ ($4/m$ $2/m$ $2/m$)				
hkl	$hk0$	$0kl$	hhl	$00l$	$0k0$	$hh0$	Point group							
							Extinction symbol	4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$\bar{4}2m$ $\bar{4}m2$	$4/mmm$
							$P---$	$P4$ (75)	$P\bar{4}$ (81)	$P4/m$ (83)	$P422$ (89)	$P4mm$ (99)	$P\bar{4}2m$ (111)	$P4/mmm$ (123)
					k		$P-2_1-$				$P42_12$ (90)		$P\bar{4}m2$ (115)	
				l			$P4_2--$	$P4_2$ (77)		$P4_2/m$ (84)	$P4_222$ (93)		$P\bar{4}2_1m$ (113)	
				l	k		$P4_22_1-$				$P4_22_12$ (94)			
				$l = 4n$			$P4_1--$	$\{P4_1(76)\}$			$\{P4_122(91)\}$			
				$l = 4n$	k			$\{P4_3(78)\}^\dagger$			$\{P4_322(95)\}^\dagger$			
				$l = 4n$			$P4_12_1-$				$\{P4_12_12(92)\}^\dagger$			
				l			$P--c$				$\{P4_32_12(96)\}^\dagger$			
				l	k		$P-2_1c$					$P4_2mc$ (105)	$P\bar{4}2c$ (112)	$P4_2/mmc$ (131)
		k		l	k		$P-b-$							
		k	l	l	k		$P-bc$							
		l		l			$P-c-$							
		l	l	l			$P-cc$							
		$k+l$		l	k		$P-n-$							
		$k+l$	l	l	k		$P-nc$							
$h+k$					k		$Pn--$			$P4/n$ (85)				
$h+k$				l	k		$P4_2/n--$			$P4_2/n$ (86)				
$h+k$			l	l	k		$Pn-c$							

1. Asse screw 2_1 lungo b
2. Asse screw 4_1 o 4_3 lungo c

1. Sistematica assenza di riflessi $0k0$ con $k = 2n+1$ (dispari)

2. Sistematica assenza di riflessi $00l$ con non multiplo di 4

0	0	6	-0.0783	0.3331	1
0	0	7	1.0234	0.3993	1
0	0	8	1720.30	34.47	1
0	0	9	1.7896	1.4854	1
0	0	10	-0.0409	0.4136	1
0	0	11	0.6631	0.4547	1
0	0	12	1076.91	21.66	1
0	0	13	1.2668	0.6038	1
0	0	14	0.3309	0.5556	1
0	0	15	0.1202	0.5820	1
0	0	16	514.85	0.6679	1
0	0	17	0.0707	0.6673	1
0	0	18	-0.7296	0.6856	1
0	0	19	-0.3101	0.7151	1
0	0	20	190.92	0.7951	1
0	0	21	0.6292	0.7126	1
0	0	22	0.0268	0.7811	1
0	0	23	0.0680	0.7936	1
0	0	24	26.634	1.132	1

TETRAGONAL, Laue classes $4/m$ and $4/mmm$

							Laue class							
							$4/mmm$ ($4/m$ $2/m$ $2/m$)							
							Space group							
hkl	$hk0$	$0kl$	hhl	$00l$	$0k0$	$hh0$	symbol	4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$\bar{4}2m$ $\bar{4}m2$	$4/mmm$
							$P----$	$P4$ (75)	$P\bar{4}$ (81)	$P4/m$ (83)	$P422$ (89)	$P4mm$ (99)	$P\bar{4}2m$ (111) $P\bar{4}m2$ (115) $P\bar{4}2_1m$ (113)	$P4/mmm$ (123)
					k		$P-2_1-$				$P42_12$ (90)			
				l			$P4_2--$	$P4_2$ (77)		$P4_2/m$ (84)	$P4_222$ (93)			
				l	k		$P4_22_1-$				$P4_22_12$ (94)			
				$l = 4n$			$P4_1--$	$\{P4_1(76)\}$ $\{P4_3(78)\}^\dagger$			$\{P4_122(91)\}$ $\{P4_322(95)\}^\dagger$			
				$l = 4n$	k		$P4_12_1-$				$\{P4_12_12(92)\}$ $\{P4_32_12(96)\}^\dagger$			
			l	l			$P---c$					$P4_2mc$ (105)	$P\bar{4}2c$ (112)	$P4_2/mmc$ (131)
			l	l	k		$P-2_1c$					$P4_2mb$ (100)	$P\bar{4}2_1c$ (114)	$P4_2/mmc$ (131)
		k			k		$P-b-$					$P4_2mb$ (100)	$P\bar{4}b2$ (117)	$P4_2/mmb$ (127)
		k	l	l	k		$P-bc$					$P4_2mb$ (106)		$P4_2/mbc$ (135)
		l		l			$P-c-$					$P4_2mc$ (101)	$P\bar{4}c2$ (116)	$P4_2/mcm$ (132)
		l	l	l			$P-cc$					$P4_2mc$ (103)		$P4_2/mcc$ (124)
		$k+l$		l	k		$P-n-$					$P4_2nm$ (102)	$P\bar{4}n2$ (118)	$P4_2/mnm$ (136)
		$k+l$	l	l	k		$P-nc$					$P4_2nc$ (104)		$P4_2/mnc$ (128)
$h+k$					k		$Pn--$							$P4_2/nmm$ (129)
$h+k$				l	k		$P4_2/n--$			$P4_2/n$ (86)				
$h+k$			l	l	k		$Pn-c$							$P4_2/nmc$ (137)

- 1. Asse screw 2_1 lungo b
- 2. Asse screw 4_1 o 4_3 lungo c

**Gruppi spaziali
possibili:
 $P4_12_12$ or $P4_32_12$**

In questo particolare caso non è possibile distinguere tra i due gruppi spaziali individuati, che sono tra loro enantiomorfi. Solo la soluzione della struttura permette in questo caso di distinguere il gruppo spaziale giusto.

Scalatura e *merging*

Scalatura: I dati di diffrazione possono essere utilizzati solo quando le intensità sono sulla stessa scala. Diversi fenomeni, quali l'intensità del fascio incidente, la sezione di cristallo attraversata dai raggi X incidenti, il danno da radiazione, lo scattering del background, possono alterare l'intensità degli spot di diffrazione.

E' necessario riportare le intensità sulla stessa scala!

Merging: Alcuni riflessi sono raccolti più volte e/o sono relazionati dalla simmetria dello spazio reciproco (inclusa la legge di Friedel). Queste intensità devono essere mediate assieme (generalmente introducendo anche un fattore di peso legato all'errore nella misura dell'intensità). Anche le coppie di Friedel sono mediate.



L'obiettivo è quello di ottenere una lista di riflessi non ridondante.

Qualità dei dati

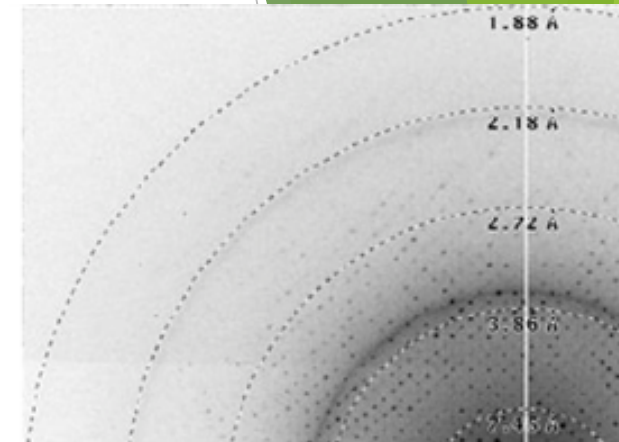
Rapporto segnale/rumore: in cristallografia questo rapporto è dato dalla media delle intensità divise per i rispettivi errori.

$$\langle |I|/\sigma(I) \rangle = \frac{1}{N} \sum_h \frac{|I_h|}{\sigma(I_h)}$$

dove N è il numero totale di riflessi nel dataset oppure il numero di riflessi in uno specifico intervallo di risoluzione.

Completezza: quanti riflessi dell'unità asimmetrica dello spazio reciproco sono stati misurati (entro una certa risoluzione)? La completezza può essere misurata anche all'interno di un singolo intervallo (*shell*) di risoluzione.

Se i riflessi mancanti hanno una distribuzione casuale, il problema è limitato. Se ci sono riflessi che sistematicamente non sono stati misurati, questi causano distorsioni che possono rendere difficile la soluzione della struttura.



Qualità dei dati

Ridondanza: numero medio di riflessi equivalenti per ciascun riflesso unico.

Un'elevata ridondanza migliora la precisione della misura.

R-merge: misura la concordanza tra riflessi misurati più volte o relazionati per simmetria:

$$R_{merge} = \frac{\sum_h \sum_{i=1}^N |I_{h,i} - \bar{I}_h|}{\sum_h \sum_{i=1}^N I_{h,i}}$$

con N numero di riflessi equivalenti.

Anche questo parametro può essere calcolato in ciascuna shell (intervallo) di risoluzione. Per l'alta risoluzione, generalmente i valori di R-merge sono più alti.

Coefficienti di correlazione, prendono in considerazione metà dei riflessi scelti a caso:

$$CC_{1/2} = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}}$$

Risoluzione

La risoluzione è il valore minimo di spaziatura tra i piani per cui si registra intensità di diffrazione:

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta_{max}}$$

ovvero è l'angolo massimo a cui si registrano spot di diffrazione sul detector.

Come si calcola il valore massimo di risoluzione a cui arriva un dataset? Fino a che punto i dati sono significativi?

Non c'è una regola comunemente accettata, ma in genere i dati sono considerati significativi fino all'intervallo di risoluzione in cui

$$\langle |I|/\sigma(I) \rangle > 2.0$$

Per una distribuzione statistica dei dati priva di altre fonti di errore, questo valore dovrebbe corrispondere a $R_{merge} \approx 40\%$ per la stessa shell di risoluzione.

Statistiche della raccolta dati

Table 1 Data collection and refinement statistics

KirBac3.1(S129R)

Data collection

Space group	$P42_12$
Cell dimensions $a = b, c$ (Å)	106.24, 89.80
Resolution (Å)	106.24–3.05 (3.21–3.05) ^a
R_{merge}	0.262 (0.945)
$I / \sigma I$	5.5 (2.0)
Completeness (%)	99.9 (99.8)
Redundancy	6.8 (6.9)

Dimensioni del
reticolo e
simmetria

(Qualche volta è indicata
anche la sorgente e la
lunghezza d'onda)

Intervallo di
risoluzione
dell'intera
raccolta dati (e
intervallo a più
alta risoluzione)

Valori statistici per
la valutazione della
qualità dei dati.

(Qualche volta è
indicato anche il
numero dei riflessi.)