

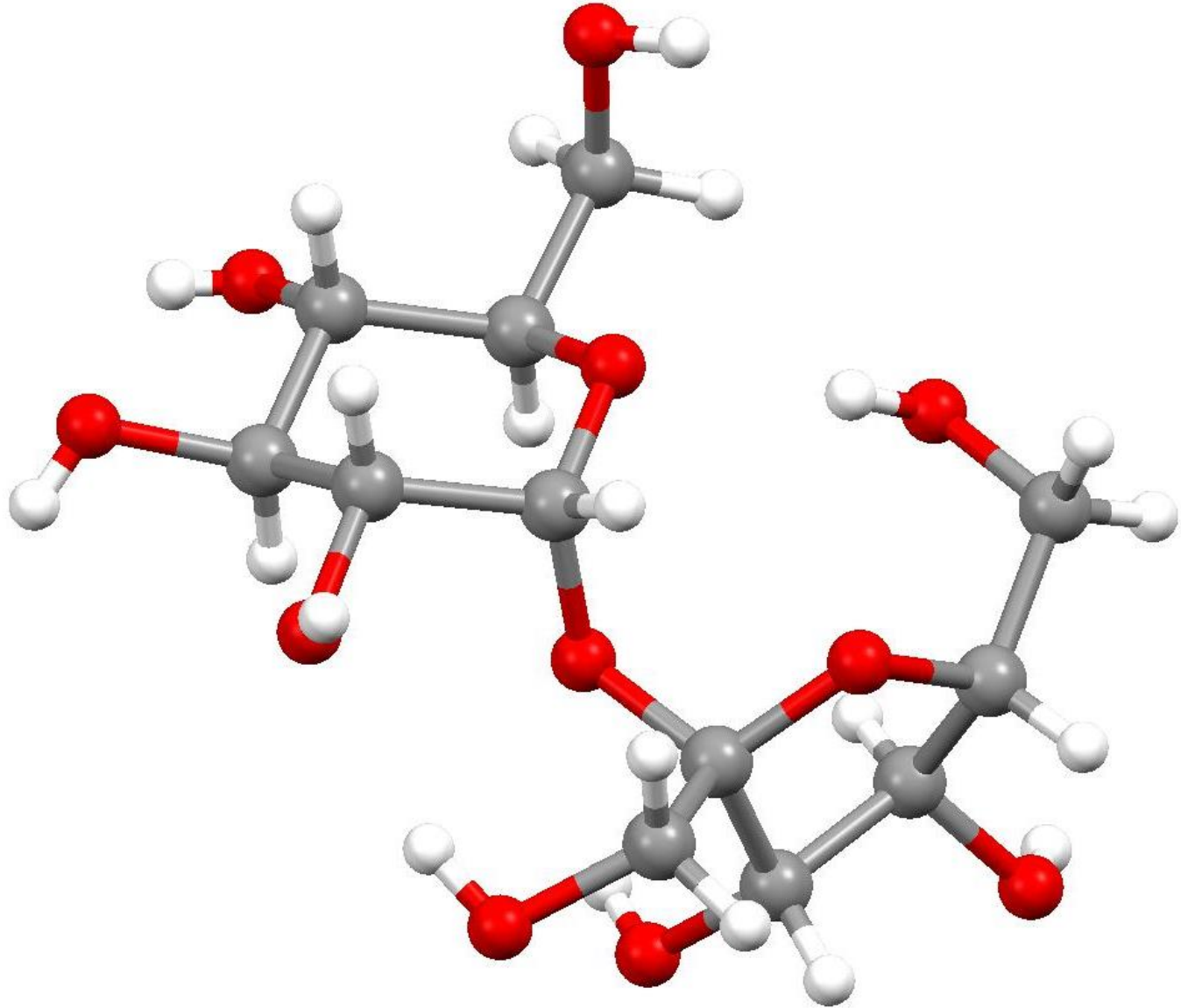
WSTĘP





Wzór:	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Masa molowa [g]:	342,30
Gęstość [g/ml]	1,587
Temperatura topnienia [°C]:	184
Układ krystalograficzny:	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1$

Sacharoza



α -, β - czy γ -glicyna?

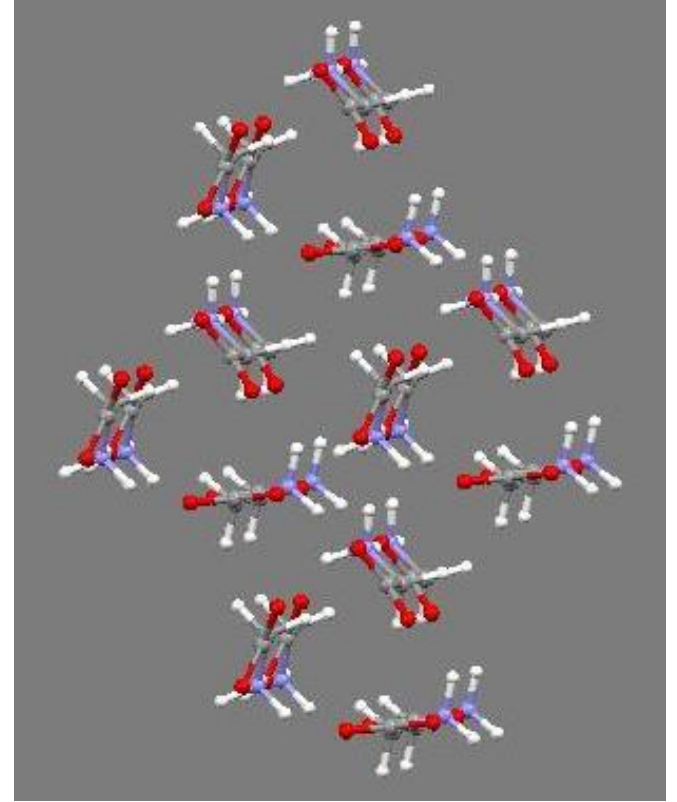
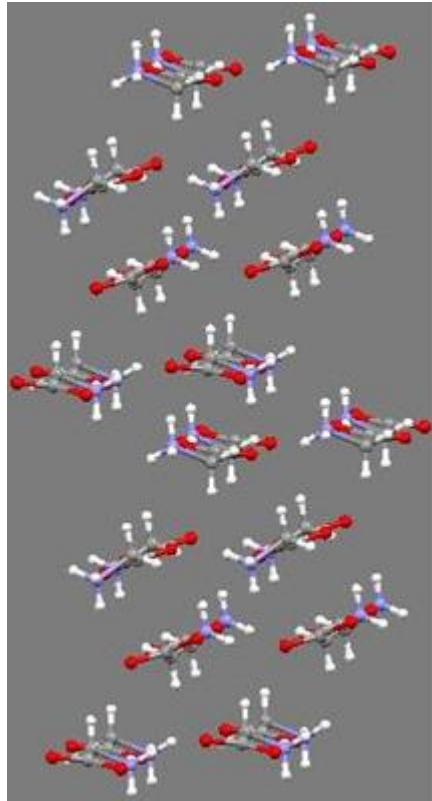
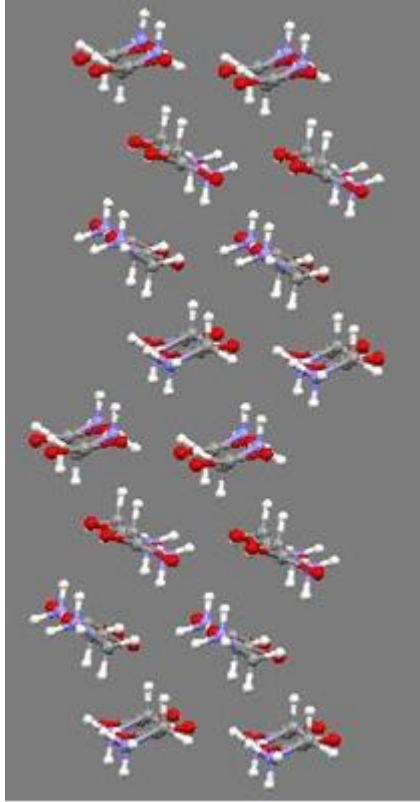


α -glicyna – kryształy jednoskośne, centrosymetryczne,
grupa przestrzenna $P2_1/n$

β -glicyna – kryształy jednoskośne, niecentrosymetryczne,
grupa przestrzenna $P2_1$

γ -glicyna – kryształy trygonalne, niecentrosymetryczne,
grupa przestrzenna $P3_1$

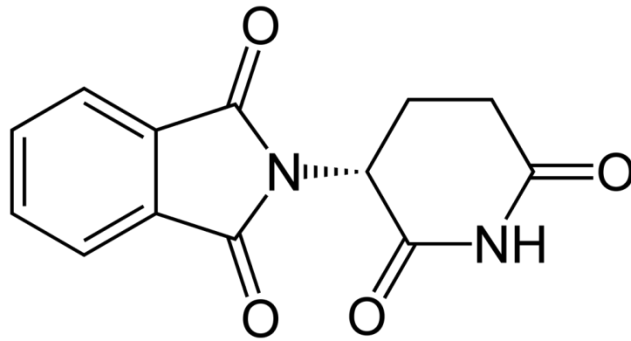
Stabilność kryształów określono w kolejności $\gamma > \alpha > \beta$.



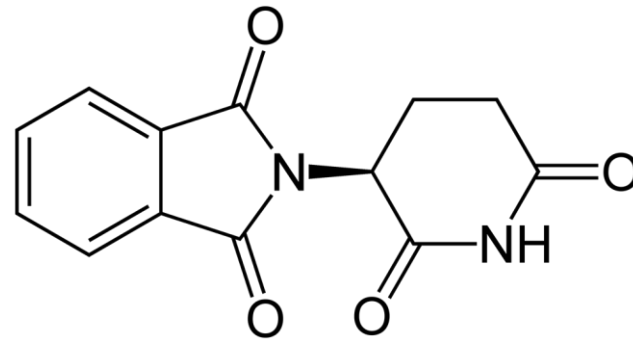
Talidomid (racemat)

Pierwszy producent: *Chemie Grünenthal* (RFN, 1953)

Zastosowanie: przeciwwymiotne, przeciwbólowe, usypiające i hipnotyczne.

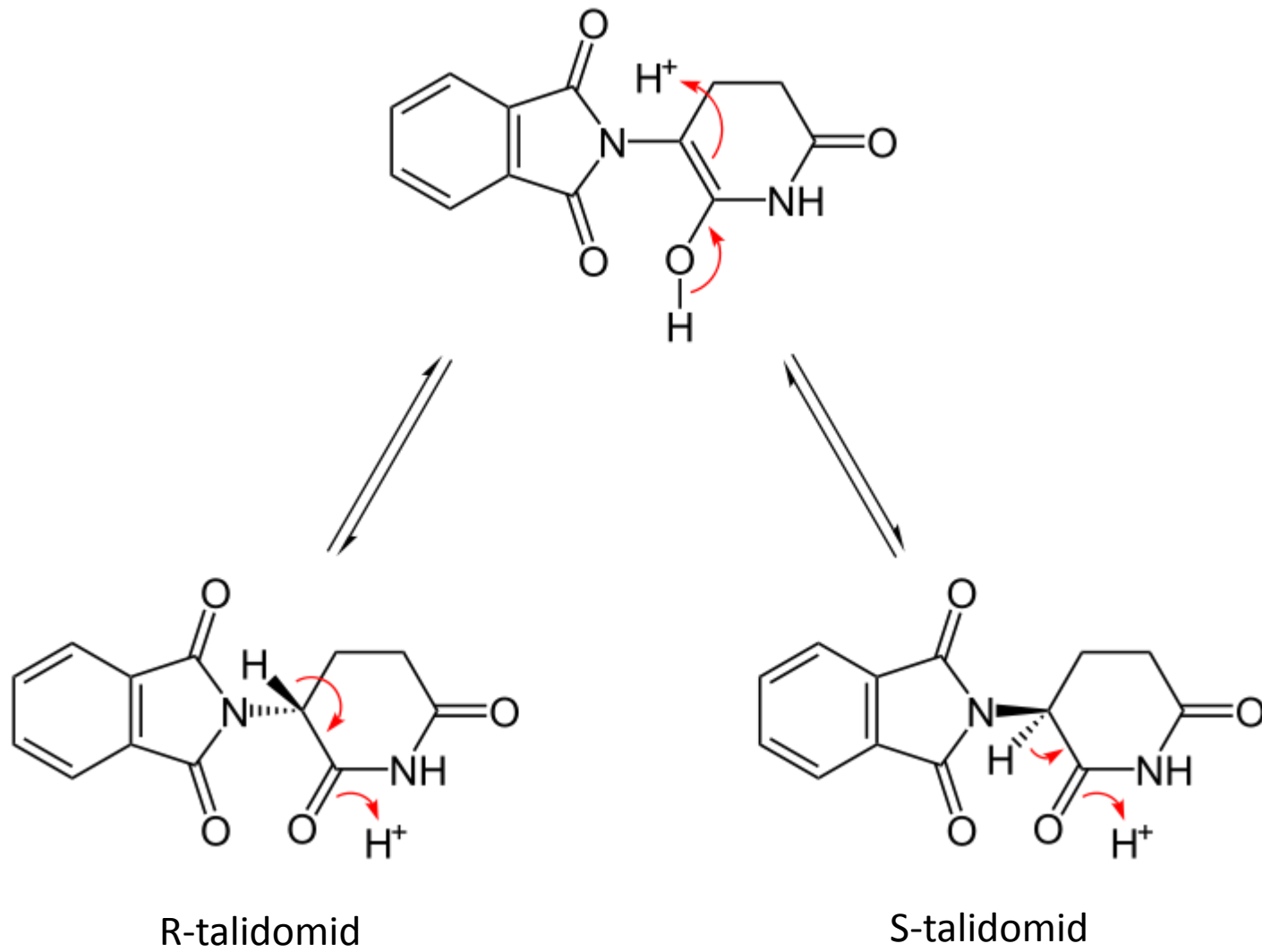


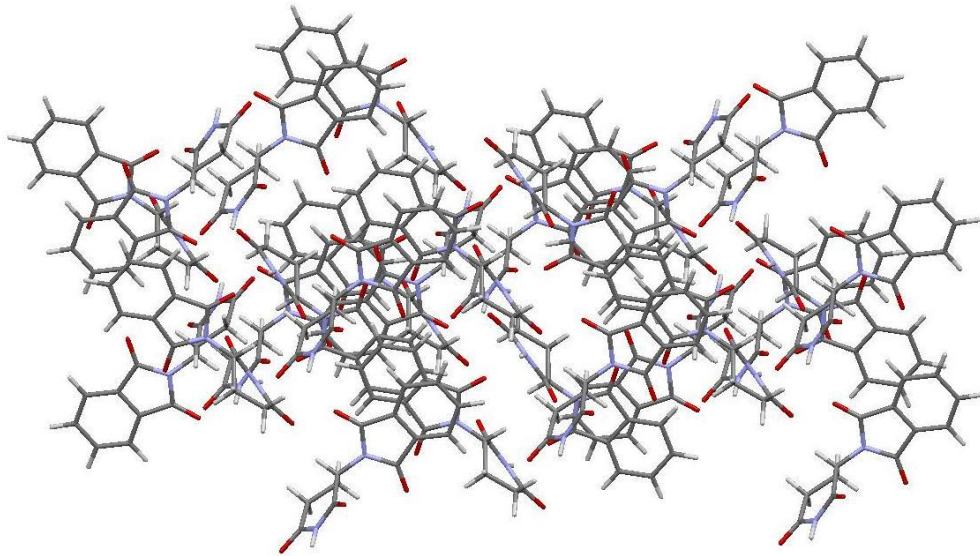
(R)



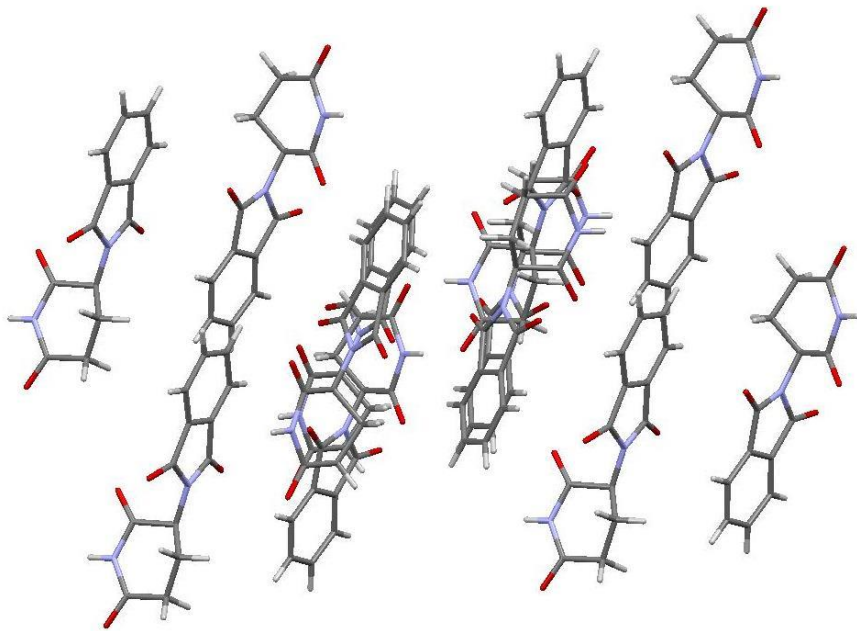
(S)

Achiralna forma talidomidu





RS-talidomid



S-talidomid



- Enancjomer R – działanie lecznicze
- Enancjomer S:
 - działanie teratogenne (na DNA płodu)
 - hamuje angiogenezę

Skutek działania leku: 12 tys. kalekich dzieci, 4 tys. zmarło przed ukończeniem 1. roku życia.

Polymorphism of N-(2,6-dioxo-3-piperidyl)phthalimide (thalidomide): Structural characterization of a second monoclinic racemic modification

Authors

[Authors and affiliations](#)

M. R. Caira, S. A. Botha, D. R. Flanagan

Regular Articles

Received: 23 June 1993

73

Downloads

5

Citations

Abstract


The X-ray crystal structure of the drug N-(2,6-dioxo-3-piperidyl)phthalimide (thalidomide), $C_{13}H_{10}N_2O_4$, obtained from 1:1 dimethylformamide-ethanol solution, is reported. This species is monoclinic, space group $C2/c$, with $a=20.679(5)$, $b=8.042(2)$, $c=14.162(5)$ Å, $\beta=102.86(3)^\circ$, $Z=8$, $R=0.051$ for 1674 unique reflections. crystal packing is determined by intermolecular N–H... O hydrogen bonding which is more extensive than that reported in the literature for a racemate of thalidomide crystallizing in space group $P2_1/n$. Comparison of the melting behavior and X-ray powder diffractograms of the two racemic polymorphs shows that they are distinctly different, allowing easy identification of these species. By comparing experimental X-ray powder patterns with those calculated from single crystal data, it was concluded that neither of these polymorphs undergoes a phase change on trituration.

Keywords



We use cookies to improve your experience with our site. [More information](#)

[Accept](#)

Evaluation of stability difference between asymmetric homochiral dimer in (S)-thalidomide crystal and symmetric heterochiral dimer in (RS)-thalidomide crystal

Toshiya Suzuki, Masahito Tanaka, Motoo Shiro, Norio Shibata, Tetsuya Osaka & Toru Asahi 

Pages 223-234 | Received 31 Dec 2009, Accepted 06 Jan 2010, Published online: 17 Mar 2010

 Download citation  <https://doi.org/10.1080/01411591003605986>

 Full Article

 Figures & data

 References

 Supplemental

 Citations

 Metrics

 Reprints & Permissions

Get access

Abstract

This article discusses differences in physicochemical properties such as solubility and melting point between (S)-thalidomide and (RS)-thalidomide based on crystal structures determined by X-ray diffraction experiments. Investigation of such differences is of great importance because thalidomide has attracted considerable attention again due to its wide-range bioactivity for intractable diseases. In this article, structures of hydrogen-bonded rings were compared between asymmetric homochiral dimers in (S)-thalidomide crystal and symmetric heterochiral dimers in (RS)-thalidomide crystal. The heterochiral dimer was evaluated to be more stable than the homochiral dimer by the energy calculations for hydrogen-bonded rings in those dimers. These results indicate that differences in physicochemical properties between enantiomeric and racemic thalidomides originate from the difference of structural stability between homochiral and heterochiral dimers.

Keywords: thalidomide, X-ray crystal structure analysis, hydrogen bond, homochiral dimer, heterochiral dimer, energy calculation

RENTGENOGRAFICZNA ANALIZA LEKÓW (KRYSTALOGRAFIA)

Leszek Z. Ciunik

e-mail: leszek.ciunik@chem.uni.wroc.pl

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

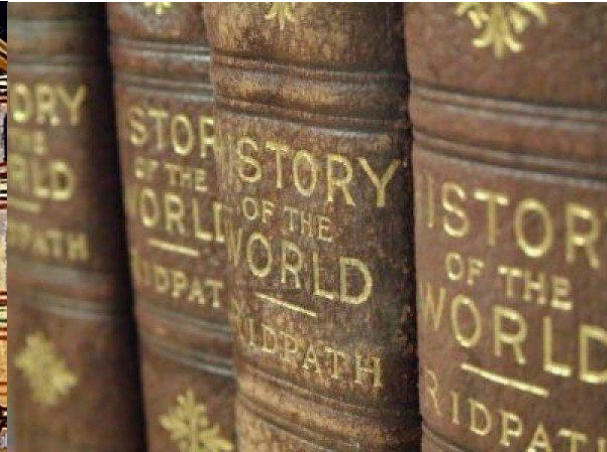
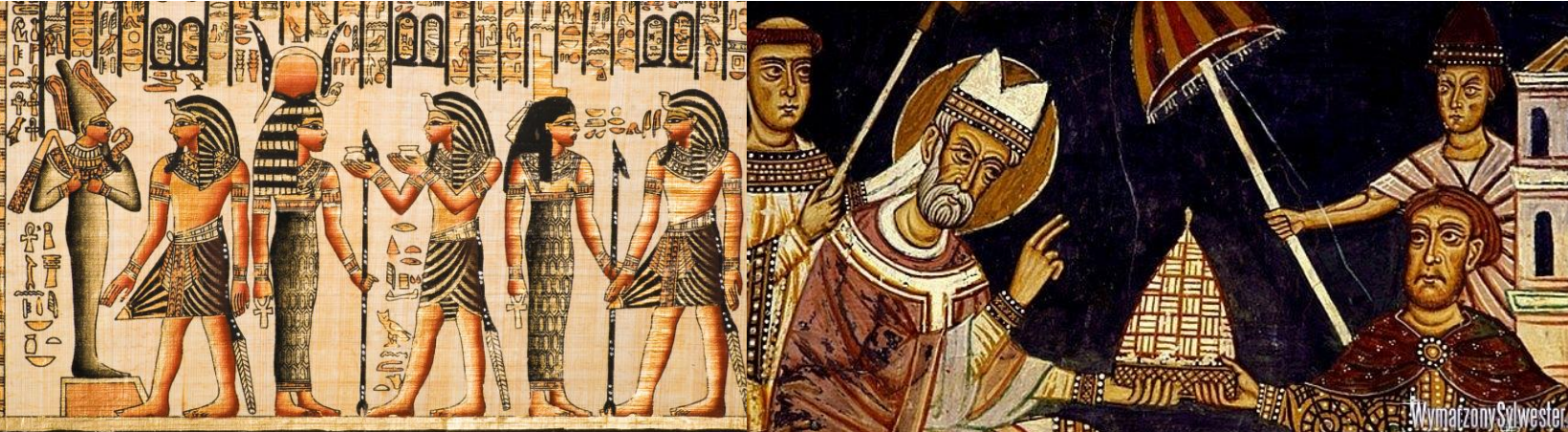
Wrocław 2019

*Wykład ten dedykuję pamięci mojego nauczyciela,
pierwszego krystalografa na Uniwersytecie Wrocławskim,
profesora Tadeusza Głowiaka.*

Leszek Zbigniew Ciunik

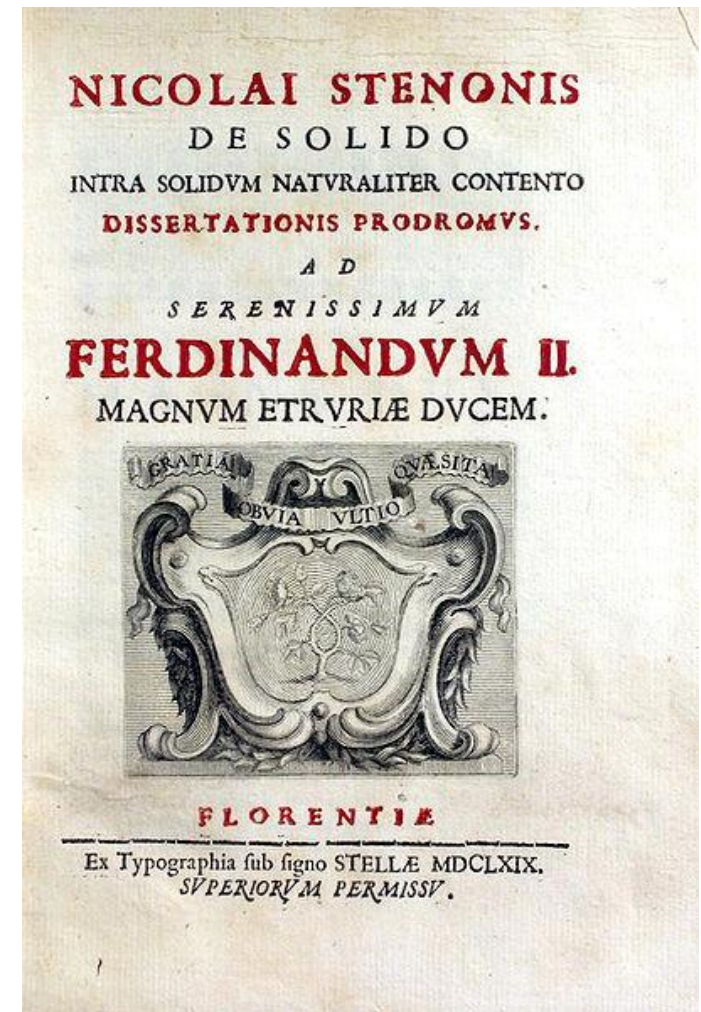


**Tadeusz Głowiak
(1935 - 2003)**



Krótki rys historyczny i niektóre najważniejsze osiągnięcia kryształografii

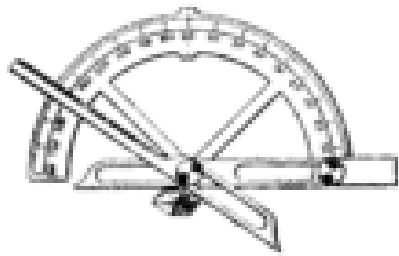




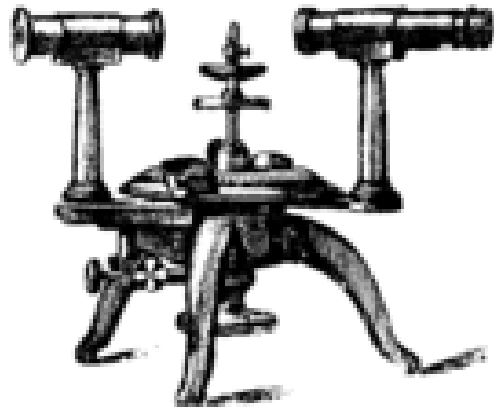
Mikołaj Stensen¹ (1638 – 1686)

Prawo stałości kątów: *różne kryształy tej samej substancji mają jednakowe kąty między odpowiednimi ścianami.*

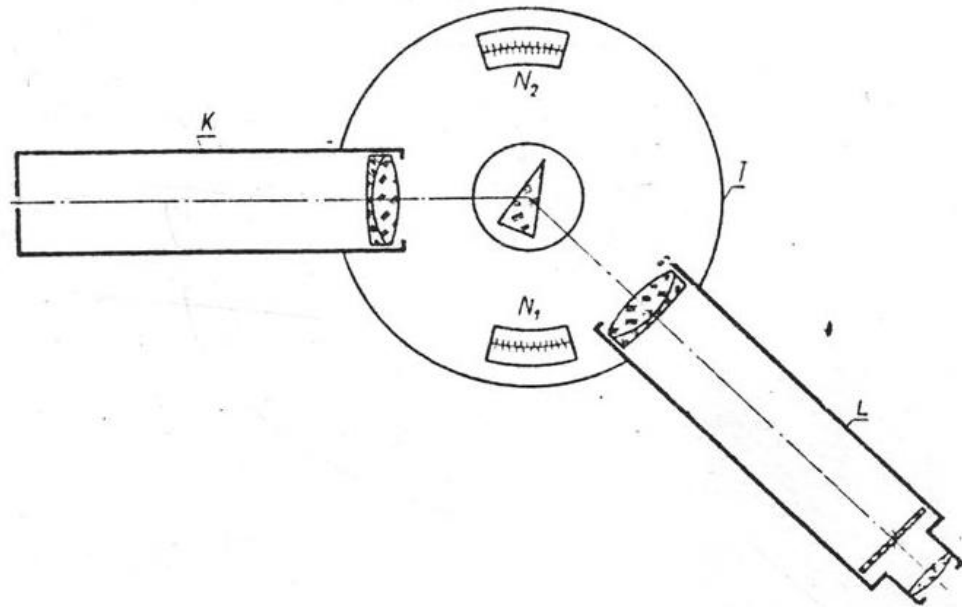
¹ duński anatom i geolog, biskup katolicki, uznany za błogosławionego przez Kościół katolicki.



1. Goniometr ręczny.

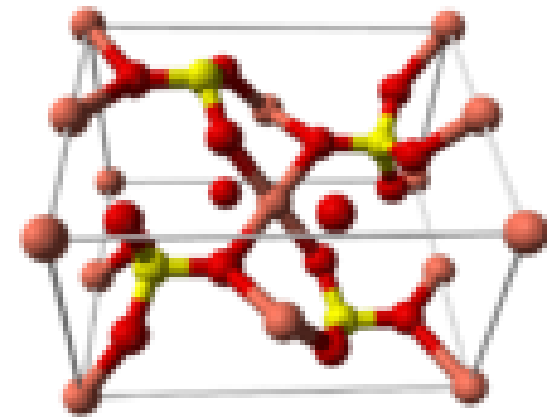
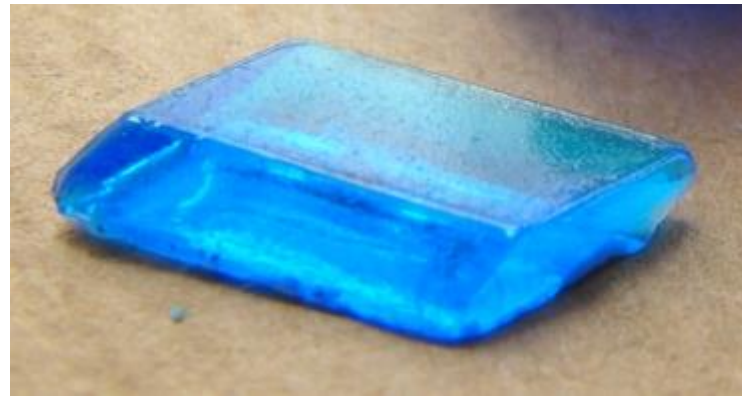


2. Goniometr Mitscherlicha.



Goniometr optyczny

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$





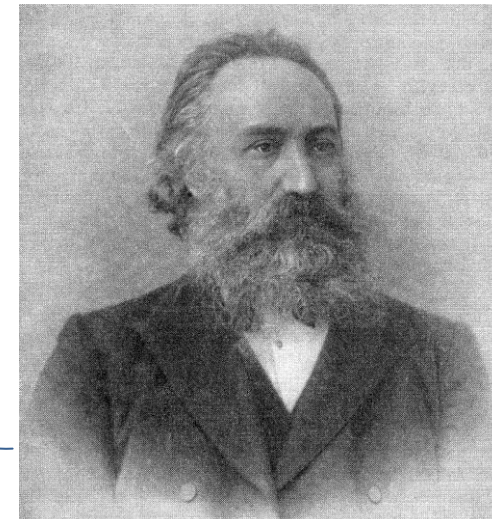
René-Just Haüy
(1743-1822)

W 1801 r odkrył prawa symetrii.

230 grup przestrzennych



Arthur Moritz Schoenflies
(1853-1928)



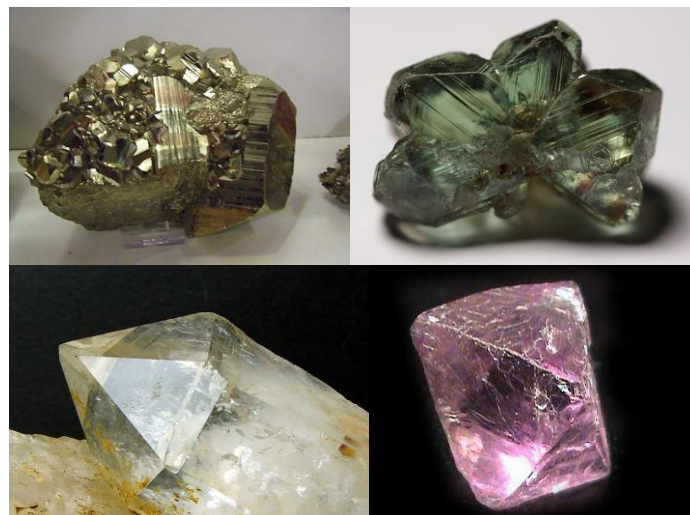
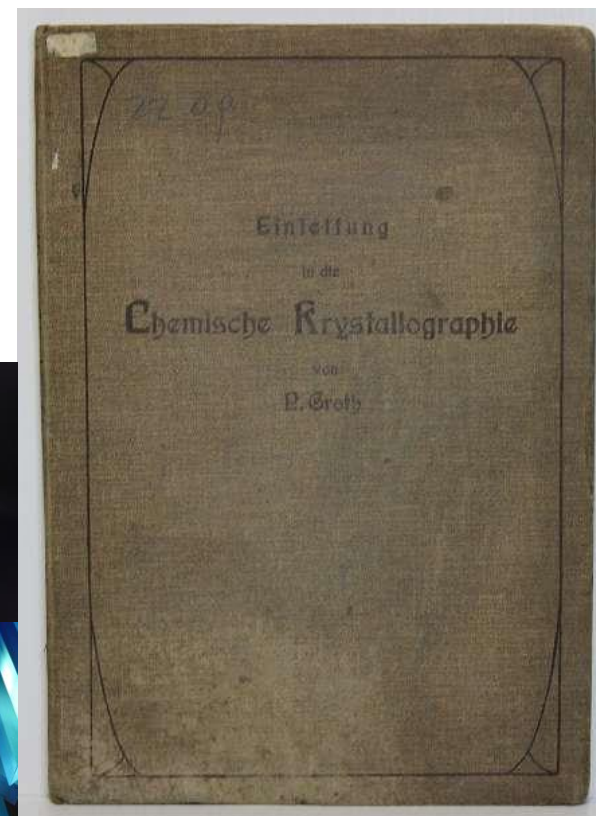
Jewgraf Stepanowicz Fiodorow
(1853-1919)

Paul Heinrich von Groth (1843 -1927)

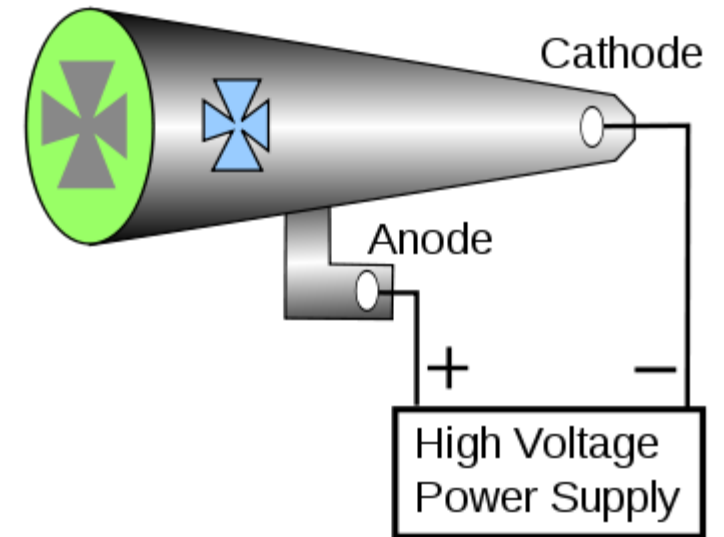
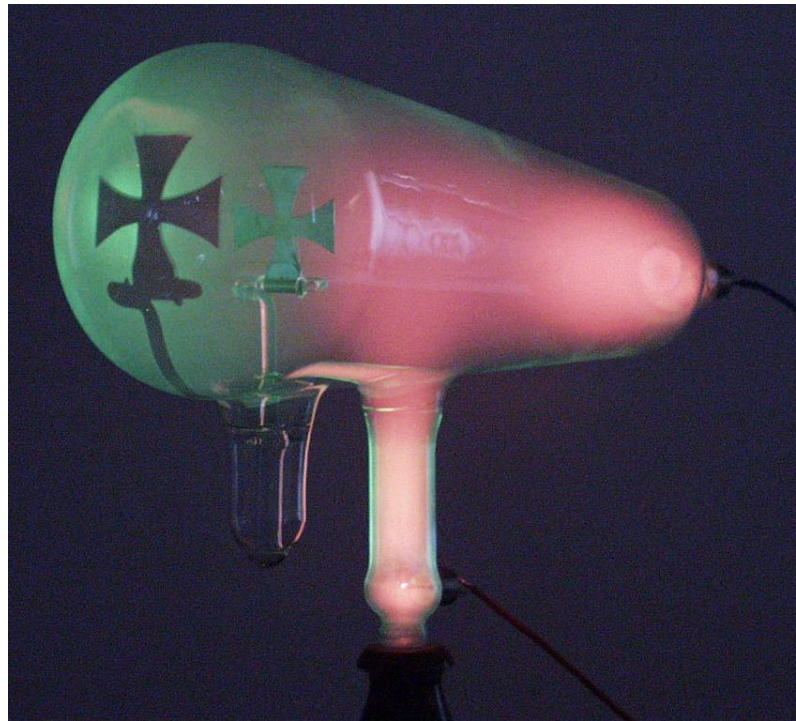


W dziele *Chemische Kristallographie* zawarł wyniki pomiarów goniometrycznych oraz opis właściwości fizycznych blisko 10 tysięcy substancji krystalicznych.

Opis każdego kryształu był jak odcisk palca (pełnił podobną rolę)



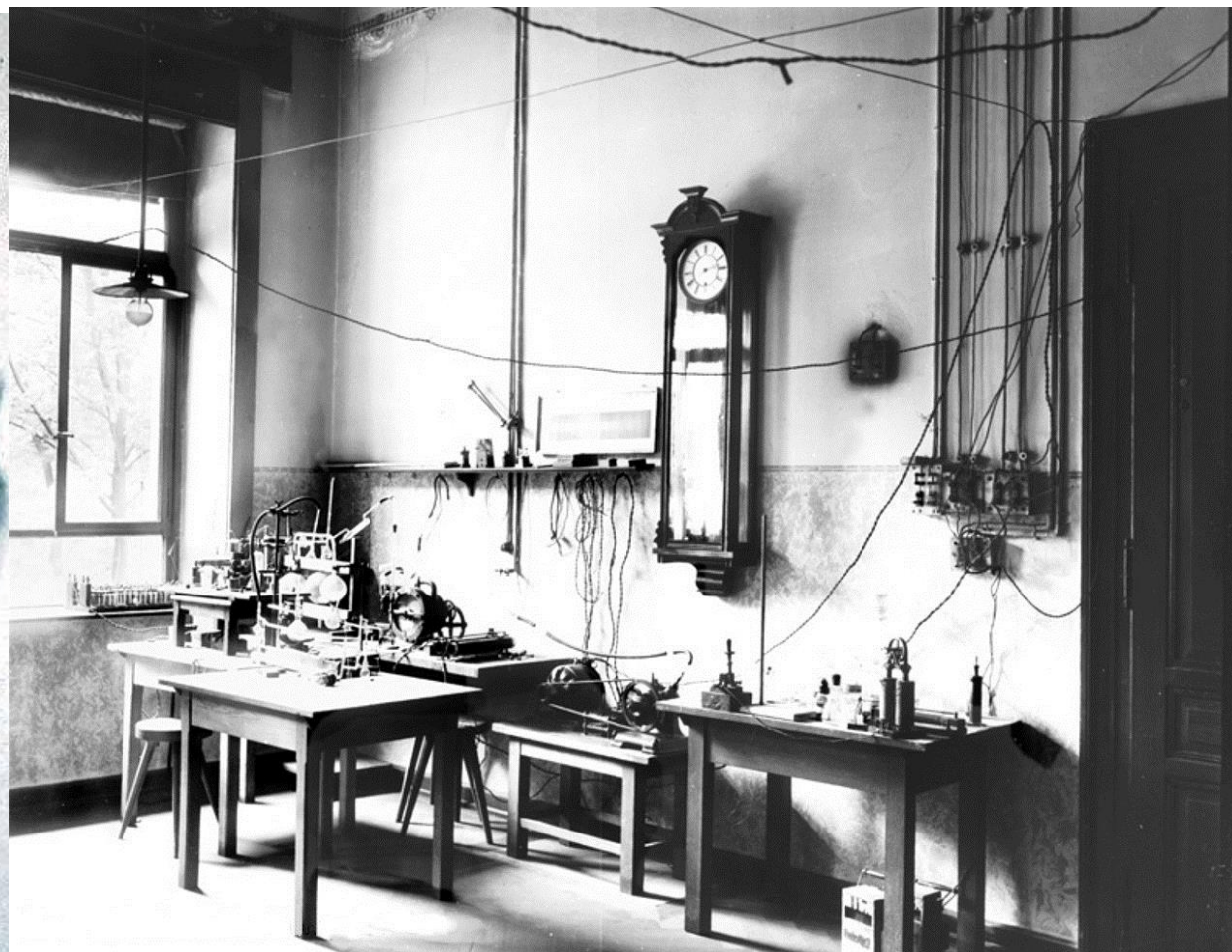
Wilhelm Conrad Röntgen Odkrycie promieni X 8 listopada 1895
(1845 -1923)



Lampa Crookesa z krzyżem maltańskim. Promienie katodowe biegną po liniach prostych, zatrzymuje je metal, z którego wykonany jest krzyż. Za pomocą magnesu można odchyłać wiązkę promieni.



22 grudnia 1895
Czas ekspozycji 15 min.



Uniwersytet w Würzburgu (1895–1900)



Pierwsza prezentacja odkrycia, 23 stycznia 1896



Ciekawostki z życia Röntgena

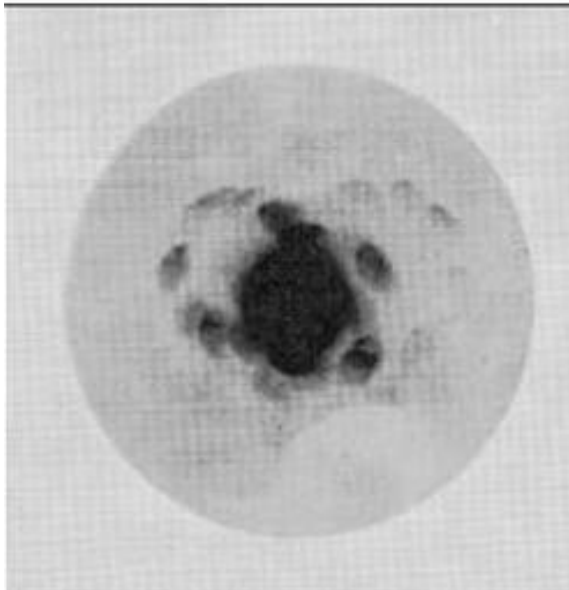
- ✚ Röntgen przez długie lata nie wierzył w istnienie elektronów (zaobserwowanych przez J.J. Thompsona w 1897 r). Zakazał nawet używać w swoim laboratorium na Uniwersytecie w Monachium do 1907 r. słowa „elektron”.
- ✚ Röntgen nie opatentował swojego wynalazku.
- ✚ Przyznaną mu w ramach Nagrody Nobla sumę 50 000 koron przeznaczył Uniwersytetowi w Würzburgu na dalsze badania naukowe.
- ✚ W życiu prywatnym intensywnie uprawiał turystykę. Wycieczki uwieczniał na fotografiach.
- ✚ Na jego życzenie, po śmierci wszystkie dokumenty oraz osobista korespondencja zostały spalone.



Odkrycie dyfrakcji promieni X, Max von Laue (1879-1960), Nobel 1914 (fizyka) za odkrycie zjawiska dyfrakcji promieni X na kryształach



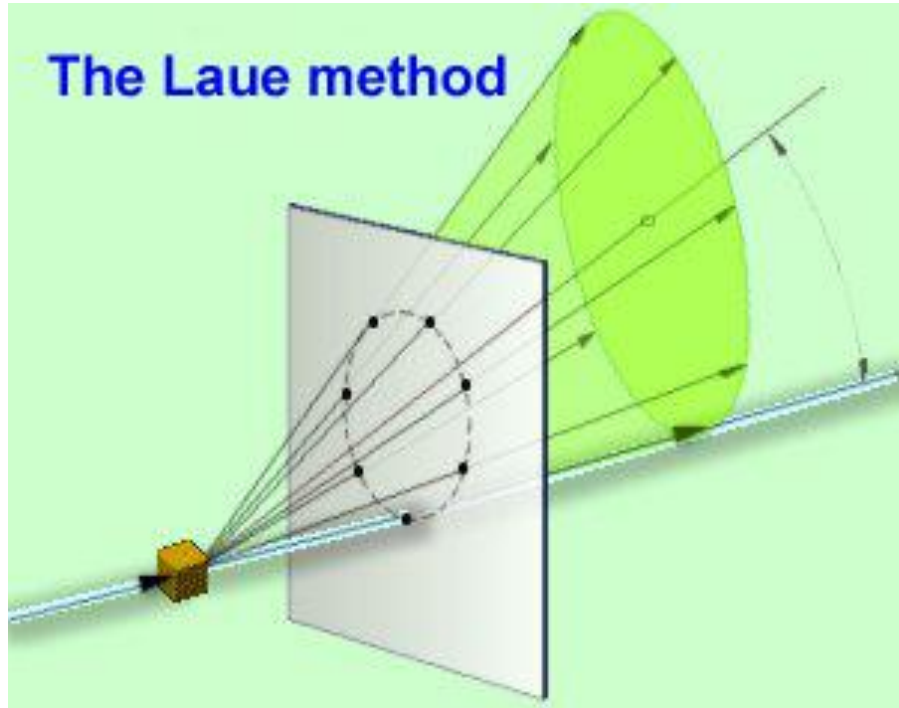
W 1912 r. Röntgen był dyrektorem Instytutu Fizyki Doświadczalnej w Monachium, Arnold Sommerfeld dyrektorem Fizyki Teoretycznej a von Groth dyrektorem Instytutu Mineralogii i Krystalografii. Wraz ze swoimi asystentami i studentami spotykali się po obiedzie na kawie w *Cafe Lutz* w Hofgarten. Dzięki pracom von Grotha rozumieli problemy krystalografii. W tym środowisku znalazł się młody von Laue, któremu szef, prof. Sommerfeld zaproponował zastosowanie promieni X do kryształów. Von Laue wraz Walterem Friedrichem i pracownikiem Röntgena – Pauliem Knippingiem wykonali pierwsze eksperymenty, które początkowo się nie powiodły ponieważ stosowano promieniowanie o zbyt małej intensywności. Zdesperowany Laue zaryzykował zwiększając napięcie generatora do maksymalnego i wtedy udało się zarejestrować pierwsze zdjęcie dyfrakcyjne kryształu.



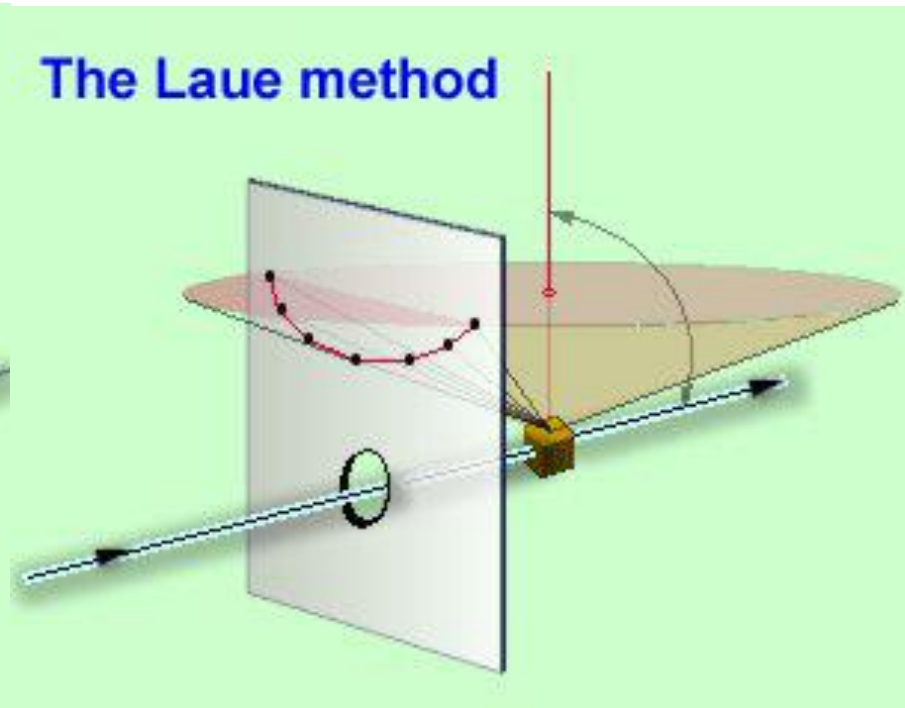
Pierwsze zdjęcie rtg kryształu



Cafe Lutz



Promienie przechodzące

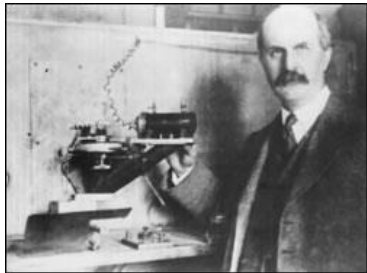


Promienie zwrotne

Współczesna kamera Lauego.



Bragowie



W.H. Bragg and his X-ray spectrometer at University College, London.



William Lawrence Bragg as a Cambridge student



Nagroda Nobla 1915

★★★★★★★★★★

Najważniejszą rzeczą w nauce nie jest ciągle zbieranie faktów lecz odkrywanie nowych dróg myślenia o nich.

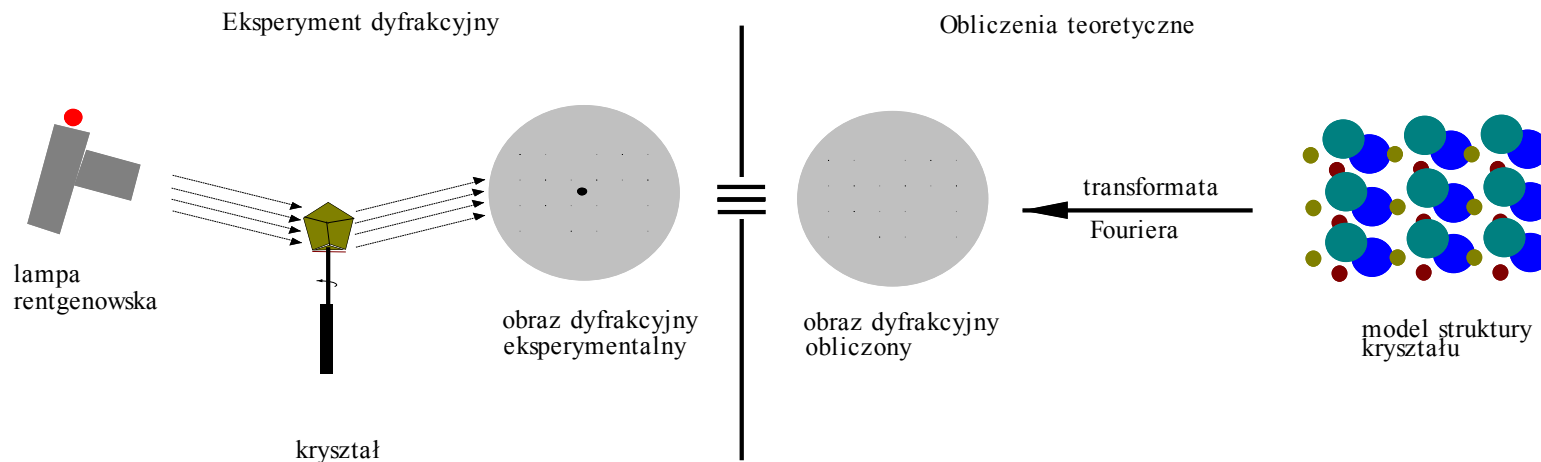
W.L. Bragg

★★★★★★★★★★

(1862-1942)

(1890-1971)

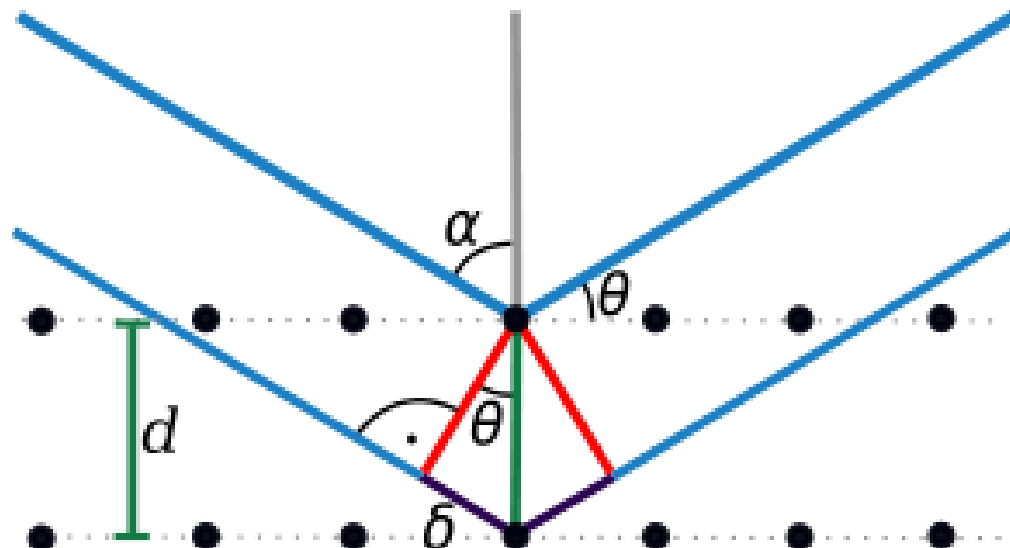
Określenia budowy kryształu NaCl przez W. L. Bragga (syna) i diamentu przez W. H. i W. L. Braggów (ojca i syna).



Wniosek: stopień dopasowania obrazu obliczonego do eksperymentalnego obrazu dyfrakcyjnego jest miarą jakości struktury krystalicznej. Stopień ten jest określany wskaźnikami rozbieżności R (R_1 , R_2 i innymi), które są liczbami ułamkowymi (lub %) obliczanymi w procesie rozwiązywania struktury krystalicznej. Im mniejszy wskaźnik R tym lepszy stopień dopasowania i lepsza struktura. Obecnie publikowane wyniki badań strukturalnych na ogół charakteryzują się wskaźnikami rozbieżności R_1 w zakresie 0,02 – 0,05 (2 – 5%).



Goniometr Braggów

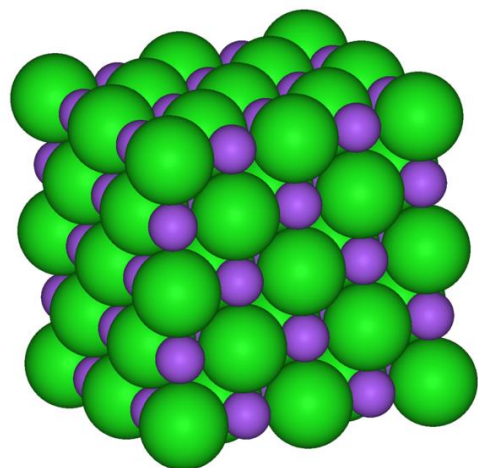


$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

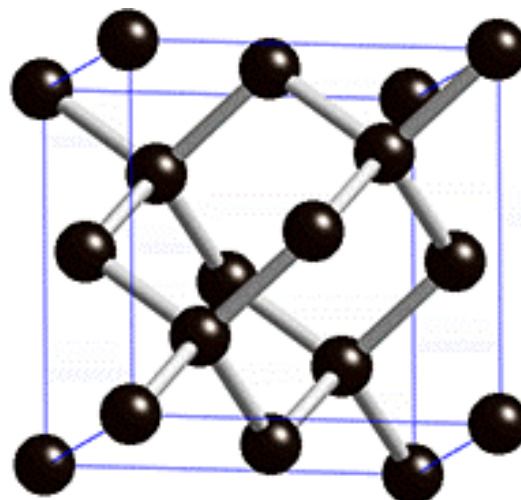
n – rząd dyfrakcji

λ – długość fali promieniowania

θ – kąt ugięcia wiązki dyfrakcyjnej



(a)



(b)



(c)

(a) Ułożenie jonów Na^+ i Cl^- w sieci krystalicznej, (b) struktura krystaliczna diamentu oraz (c) kryształ diamentu (<http://pl.wikipedia.org>)



1885 – 1953

UCHWAŁA

Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej

z dnia 7 grudnia 2012 r.

w sprawie ustanowienia roku 2013 Rokiem Jana Czochralskiego

W sześćdziesiątą rocznicę śmierci Jana Czochralskiego Sejm Rzeczypospolitej Polskiej postanawia oddać hołd jednemu z najwybitniejszych naukowców współczesnej techniki, którego przełomowe odkrycia przyczyniły się do światowego rozwoju nauki.

Odkryta przez niego metoda otrzymywania monokryształów, nazwana od jego nazwiska metodą Czochralskiego, wyprzedziła o kilkadziesiąt lat swoją epokę i umożliwiła rozwój elektroniki. Dziś wszelkie urządzenia elektroniczne zawierają układy scalone, diody i inne elementy z monokrystalicznego krzemu, otrzymywanego właśnie metodą Czochralskiego.

Wkład polskiego uczonego prof. Jana Czochralskiego w dziedzinę światowej nauki oraz techniki został doceniony przez uczonych świata, którzy zaczęli korzystać z jego najważniejszego wynalazku.

Wynalazku bez którego trudno byłoby funkcjonować w XXI wieku.

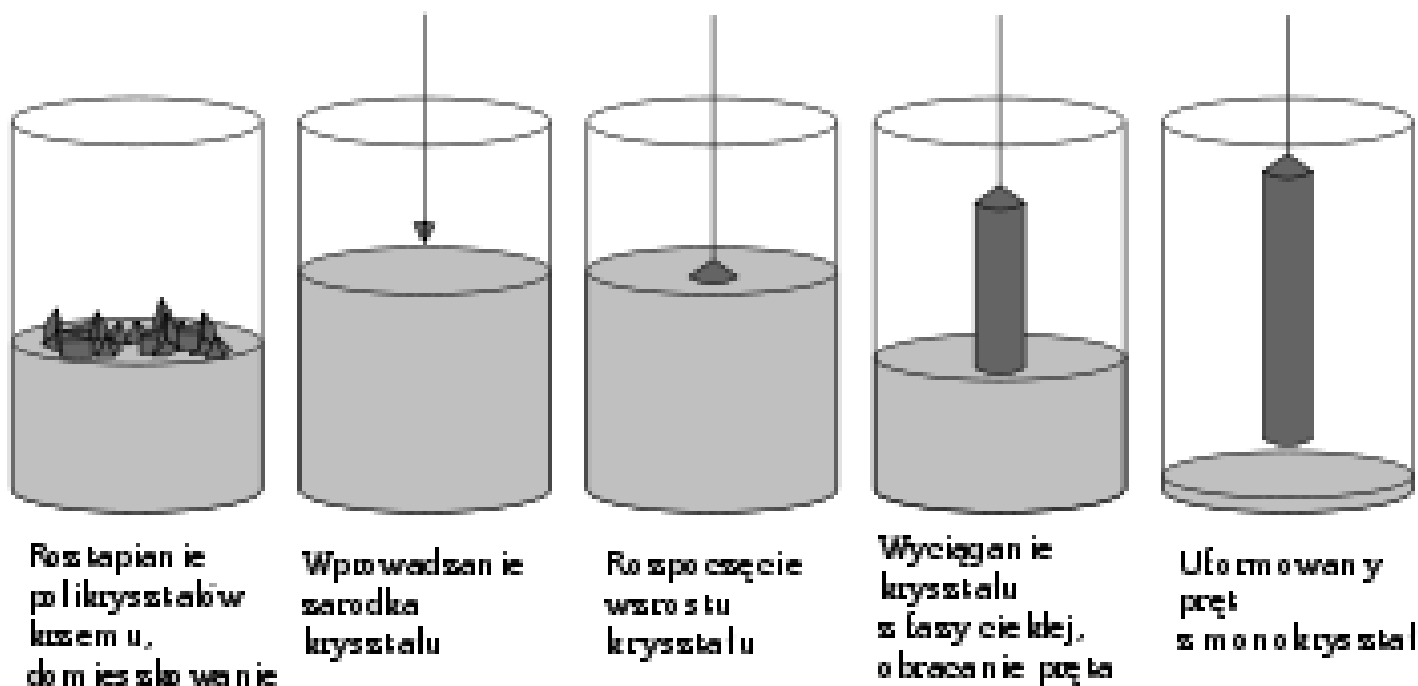
Sejm Rzeczypospolitej Polskiej ogłasza rok 2013 Rokiem Jana Czochralskiego.

MARSZAŁEK SEJMU, / – / Ewa Kopacz

Odkrycie Jana Czochralskiego

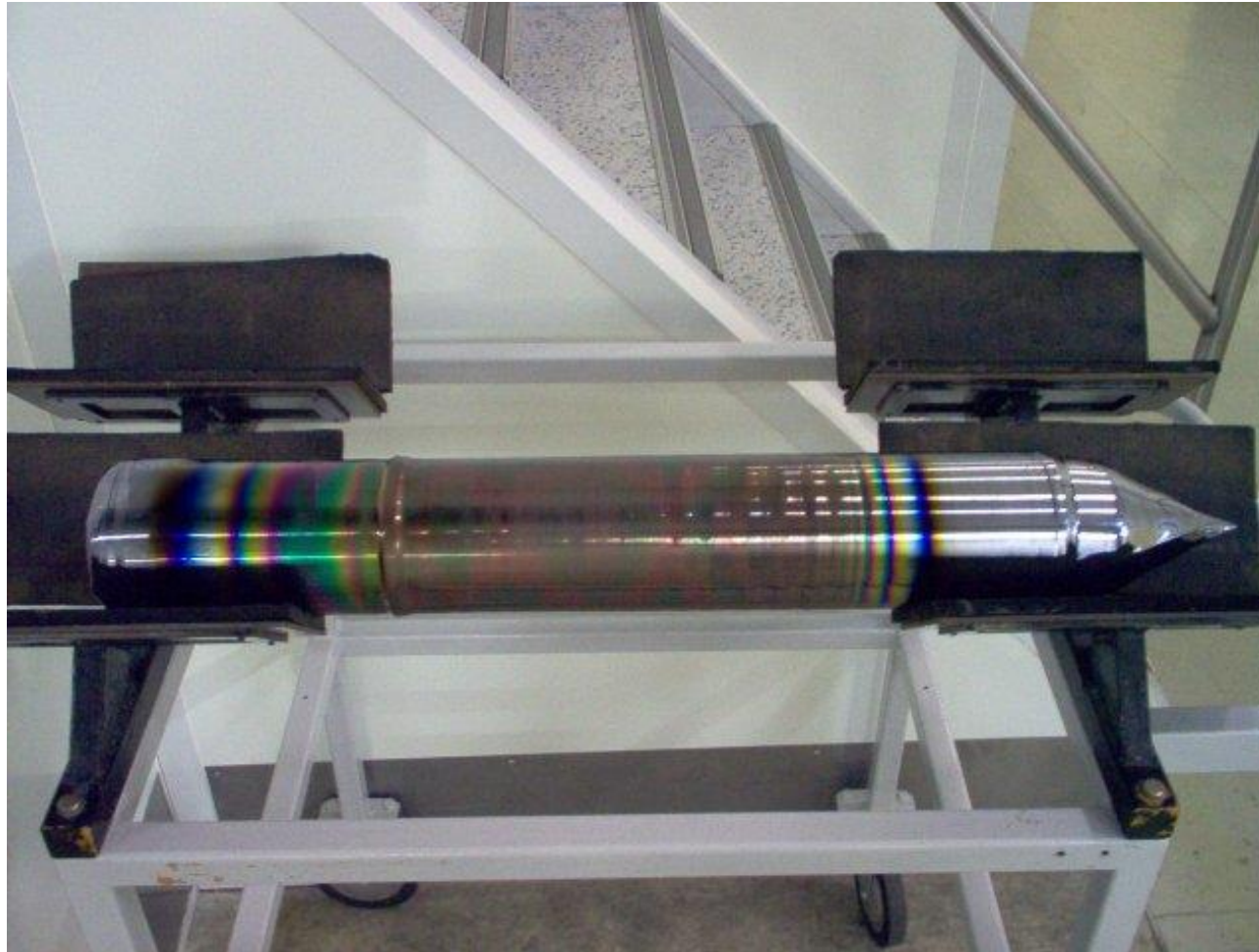
Pierwszy opis metody opublikowano w 1918 r. Praca ta omawia szczegóły techniczne metody oraz wyniki pierwszych eksperymentów, przeprowadzonych dla cyny, cynku i ołowiu.

Metoda Czochralskiego

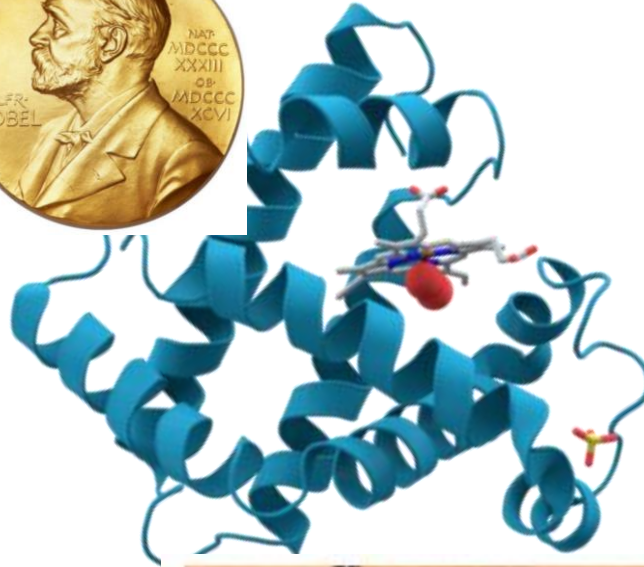


Kolejne etapy otrzymywania monokryształów (<http://pl.wikipedia.org>).

Metodę Czochralskiego na skalę przemysłową stosuje się do produkcji monokryształów krzemu, np. przy produkcji półprzewodników.



Monokryształ krzemu otrzymany metodą Czochralskiego (<http://pl.wikipedia.org>).



Mioglobina kaszalota

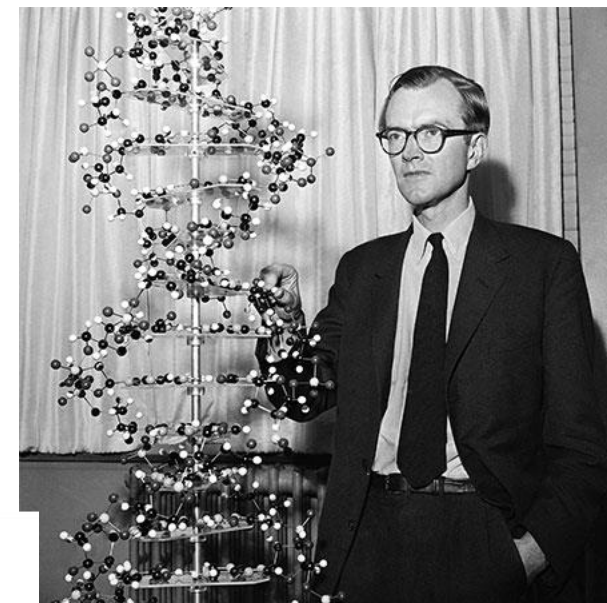
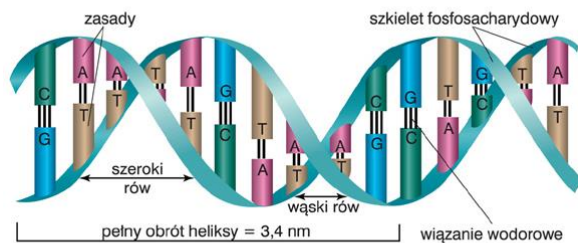


**Max Perutz John Kendrew
(1914-2002) (1917-1997)
Nagroda Nobla 1962**



Atomy szkieletu łańcucha polipeptydowego mioglobiny jako kolorowe klipsy w lesie stalowych prętów zamontowanych na podstawie ze sklejki. John Kendrew (na środku) wyjaśnia cechy mioglobiny uczestnikom na spotkaniu Międzynarodowej Unii Krystalograficznej w Cambridge w 1960 r.

Rosalind Elsie Franklin (1920-1958)

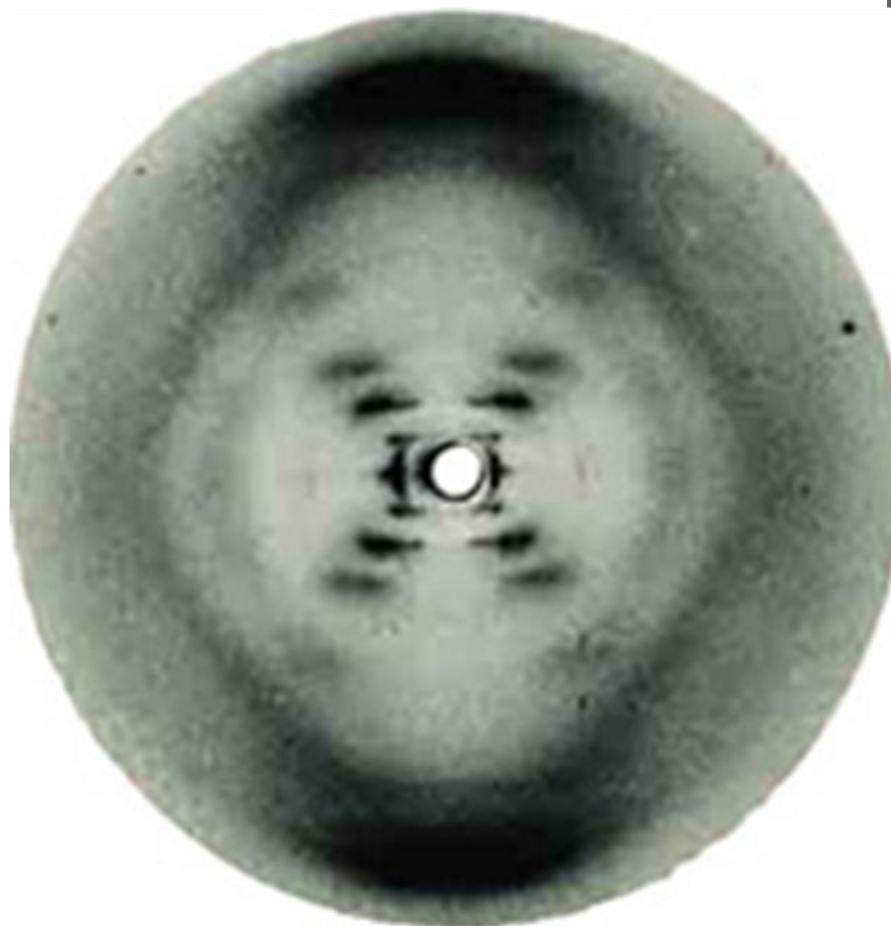


Maurice Wilkins (1916-2004)

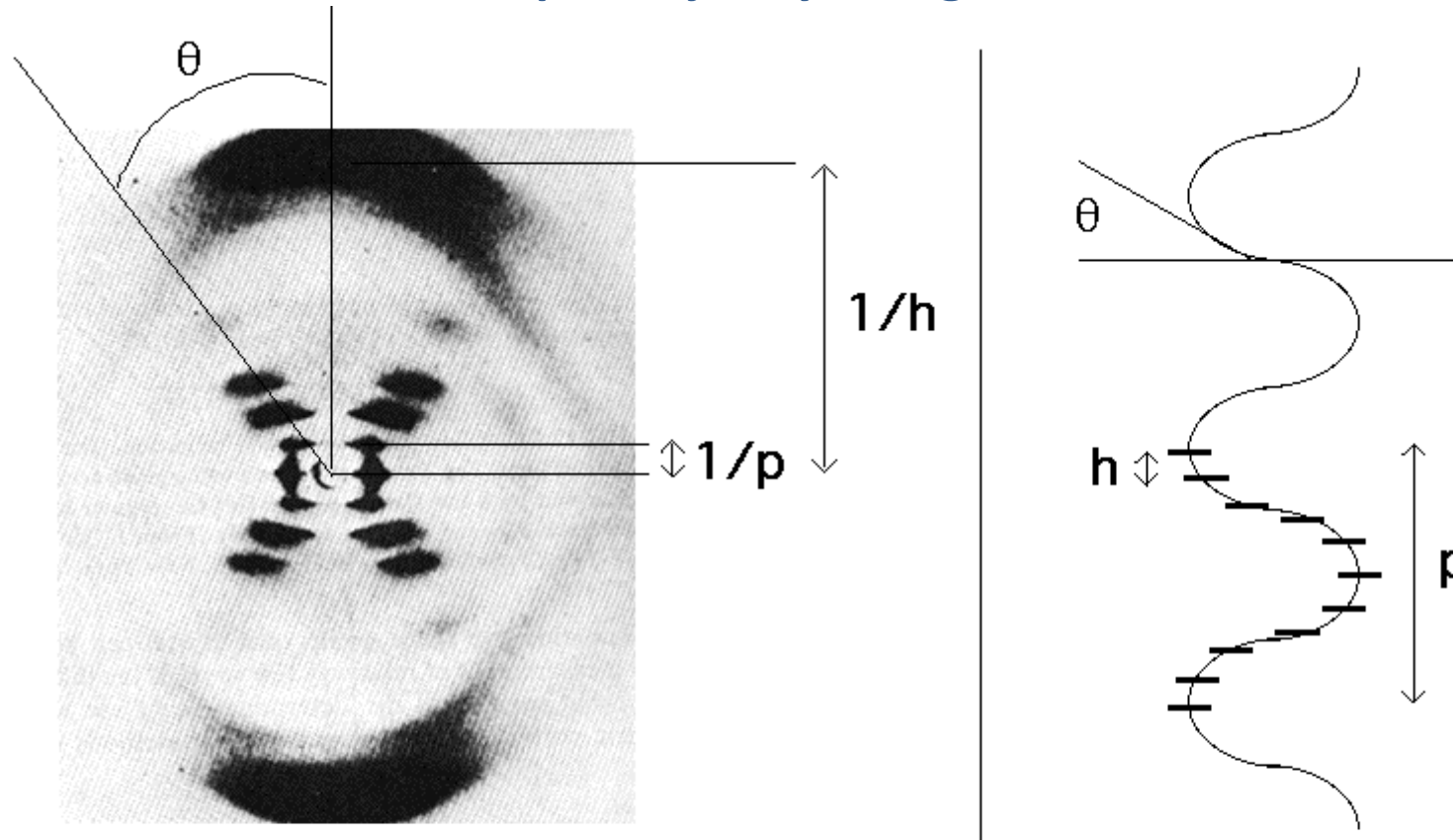
DNA zostało odkryte w roku 1869
przez Fryderyka Mieschera



(1844-1895)



Interpretacja krystalograficzna

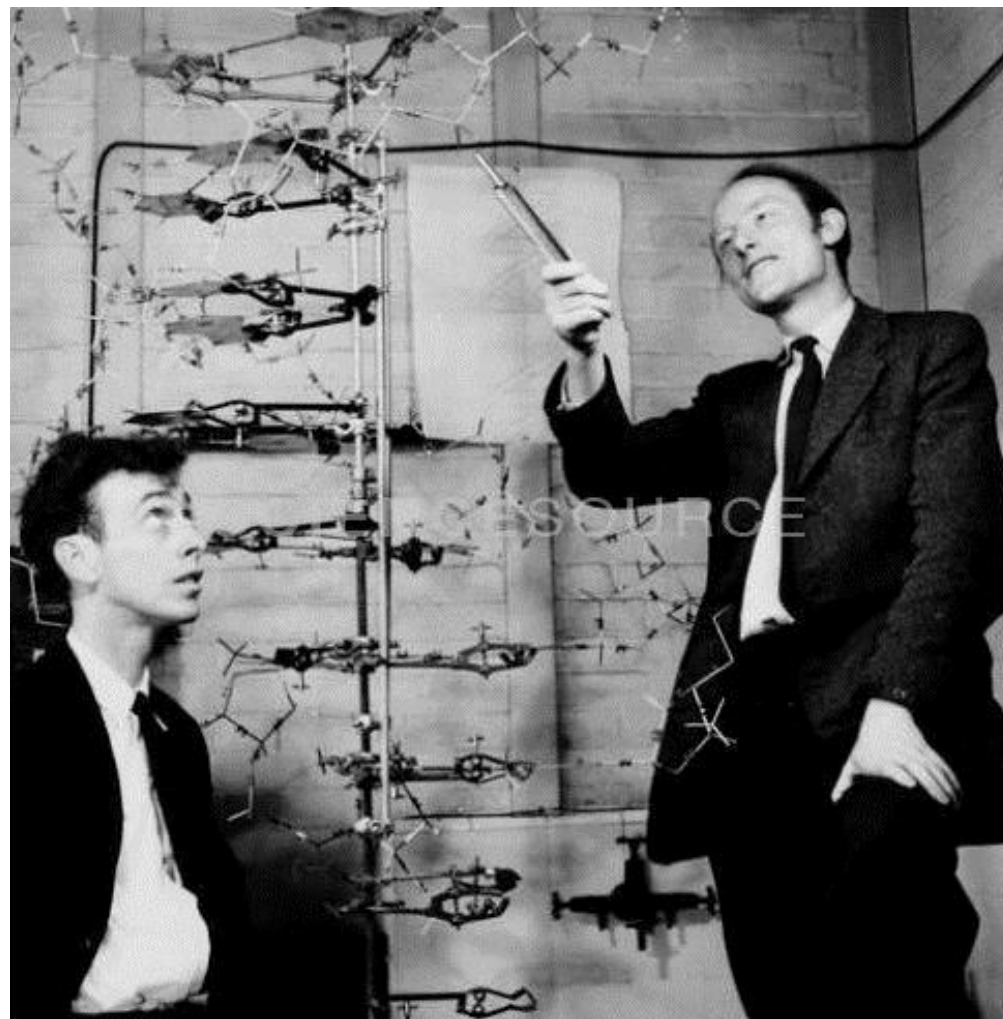


θ - tilt of helix (angle from perpendicular to long axis)

$h = 3.4 \text{ \AA}$ (Distance between bases)

$p = 34 \text{ \AA}$ (Distance for one complete turn of helix; Repeat unit of the helix)

Obecnie wiadomo, że skok helisy wynosi $35,4 \text{ \AA}$.



James Watson (1928-) i Francis Crick (1916-2004) – struktura B DNA
Nagroda Nobla 1962 (medycyna i fizjologia): Watson, Crick i Wilkins

Pragniemy zaproponować pewną strukturę soli kwasu deoksyrybonukleinowego (DNA). Struktura ta wykazuje nowe cechy mające istotne znaczenie dla biologii.

MOLECULAR STRUCTURE OF NUCLEIC ACIDS

A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid

WE wish to suggest a structure for the salt of deoxyribose nucleic acid (D.N.A.). This structure has novel features which are of considerable biological interest.

A structure for nucleic acid has already been proposed by Pauling and Corey¹. They kindly made their manuscript available to us in advance of publication. Their model consists of three intertwined chains, with the phosphates near the fibre axis, and the bases on the outside. In our opinion, this structure is unsatisfactory for two reasons: (1) We believe that the material which gives the X-ray diagrams is the salt, not the free acid. Without the acidic hydrogen atoms it is not clear what forces would hold the structure together, especially as the negatively charged phosphates near the axis will repel each other. (2) Some of the van der Waals distances appear to be too small.

Another three-chain structure has also been suggested by Fraser (in the press). In his model the phosphates are on the outside and the bases on the inside, linked together by hydrogen bonds. This structure as described is rather ill-defined, and for this reason we shall not comment on it.

We wish to put forward a radically different structure for the salt of deoxyribose nucleic acid. This structure has two helical chains each coiled round the same axis (see diagram). We have made the usual chemical assumptions, namely, that each chain consists of phosphate di-ester groups joining β -D-deoxyribofuranose residues with 3',5' linkages. The two chains (but not their bases) are related by a dyad perpendicular to the fibre axis. Both chains follow right-handed helices, but owing to the dyad the sequences of the atoms in the two chains run in opposite directions. Each gives a loosely resembles Furbberg's² model No. 1; that is, the bases are on the inside of the helix and the phosphates on the outside. The configuration of the sugar and the atoms near it is close to Furbberg's 'standard configuration', the sugar being roughly perpendicular to the attached base. There



This figure is purely diagrammatic. The two ribbons symbolize the two phosphate-sugar chains, and the horizontal rods the pairs of bases holding the chains together. The vertical line marks the fibre axis.

is a residue on each chain every 3.4 Å, in the z-direction. We have assumed an angle of 38° between adjacent residues in the same chain, so that the structure repeats after 10 residues on each chain, that is, after 34 Å. The distance of a phosphorus atom from the fibre axis is 10 Å. As the phosphates are on the outside, cations have easy access to them.

The structure is an open one, and its water content is rather high. At lower water contents we would expect the bases to tilt so that the structure could become more compact.

The novel feature of the structure is the manner in which the two chains are held together by the purine and pyrimidine bases. The planes of the bases are perpendicular to the fibre axis. They are joined together in pairs, a single base from one chain being hydrogen-bonded to a single base from the other chain, so that the two lie side by side with identical z-co-ordinates. One of the pair must be a purine and the other a pyrimidine for bonding to occur. The hydrogen bonds are made as follows: purine position 1 to pyrimidine position 1; purine position 6 to pyrimidine position 6.

If it is assumed that the bases only occur in the structure in the most plausible tautomeric forms (that is, with the keto rather than the enol configurations) it is found that only specific pairs of bases can bond together. These pairs are: adenine (purine) with thymine (pyrimidine), and guanine (purine) with cytosine (pyrimidine).

In other words, if an adenine forms one member of a pair, on either chain, then on these assumptions the other member must be thymine; similarly for guanine and cytosine. The sequence of bases on a single chain does not appear to be restricted in any way. However, if only specific pairs of bases can be formed, it follows that if the sequence of bases on one chain is given, then the sequence on the other chain is automatically determined.

It has been found experimentally^{3,4} that the ratio of the amounts of adenine to thymine, and the ratio of guanine to cytosine, are always very close to unity for deoxyribose nucleic acid.

It is probably impossible to build this structure with a ribose sugar in place of the deoxyribose, as the extra oxygen atom would make too close a van der Waals contact.

The previously published X-ray data^{5,6} on deoxyribose nucleic acid are insufficient for a rigorous test of our structure. So far as we can tell, it is roughly compatible with the experimental data, but it must be regarded as unproved until it has been checked against more exact results. Some of these are given in the following communications. We were not aware of the details of the results presented there when we devised our structure, which rests mainly though not entirely on published experimental data and stereochemical arguments.

It has not escaped our notice that the specific pairing we have postulated immediately suggests a possible copying mechanism for the genetic material.

Full details of the structure, including the conditions assumed in building it, together with a set of co-ordinates for the atoms, will be published elsewhere.

We are much indebted to Dr. Jerry Donohue for constant advice and criticism, especially on interatomic distances. We have also been stimulated by a knowledge of the general nature of the unpublished experimental results and ideas of Dr. M. H. F. Wilkins, Dr. R. E. Franklin and their co-workers at

King's College, London. One of us (J. D. W.) has been aided by a fellowship from the National Foundation for Infantile Paralysis.

J. D. WATSON
F. H. C. CRICK

Medical Research Council Unit for the Study of the Molecular Structure of Biological Systems, Cavendish Laboratory, Cambridge. April 2.

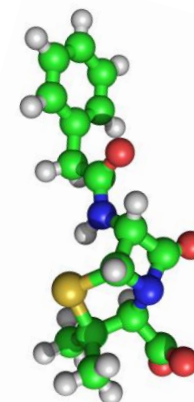
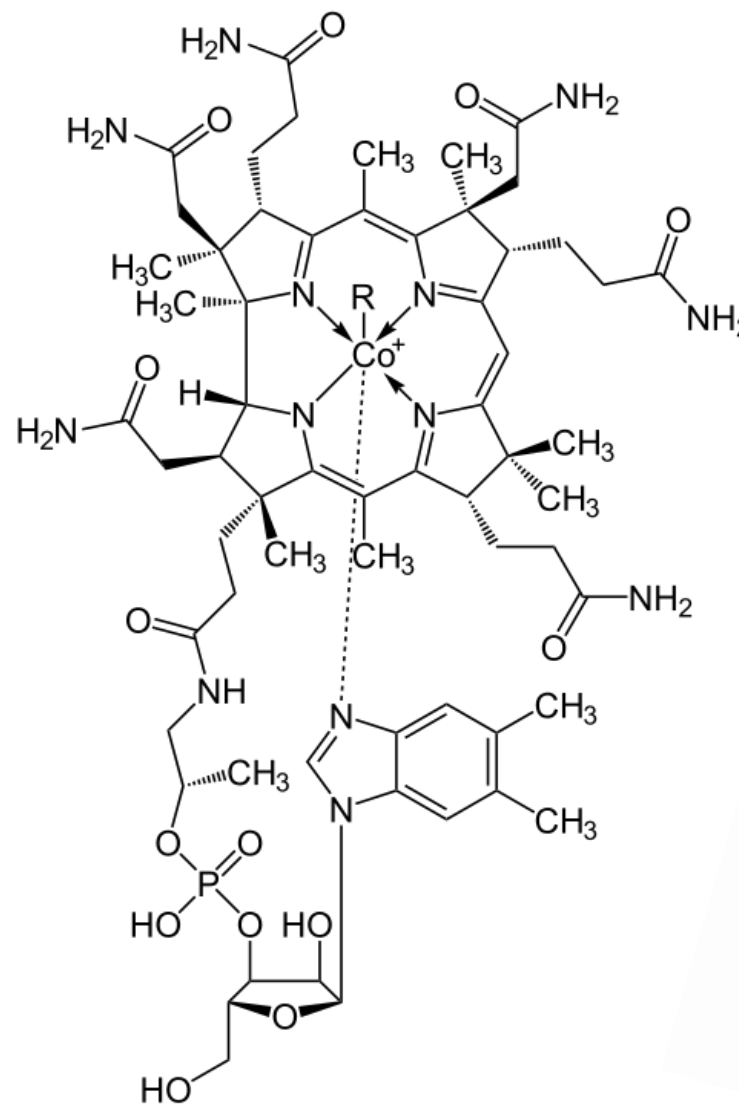
Pauling, L., and Corey, R. B., *Nature*, **171**, 348 (1952); *Proc. U.S. Nat. Acad. Sci.*, **37**, 54 (1952).
Furberg, S., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 624 (1952).
Chargaff, E., for references see Hammett, S., Jirawattanan, G., and Chargaff, E., *Biophys. J.*, **2**, 402 (1952).
Wyatt, G. B., *J. Gen. Physiol.*, **26**, 391 (1952).
Astbury, W. T., *Symp. Soc. Exp. Biol.*, **1**, Nucleic Acid, 66 (Camb. Univ. Press, 1947).
Wilkins, M. H. F., and Randall, J. T., *Biophys. J.*, **18**, 192 (1953).

Nie uszło naszej uwadze, że zaproponowane przez nas specyficzne parowanie [zasad] natychmiast sugeruje możliwy mechanizm kopiowania materiału genetycznego.



Wielką siłą analizy rentgenograficznej jako metody chemicznej analizy strukturalnej jest jej możliwość pokazania całkowicie nieoczekiwanych i zaskakujących struktur w sposób całkowicie pewny.

Sztokholm, 1964

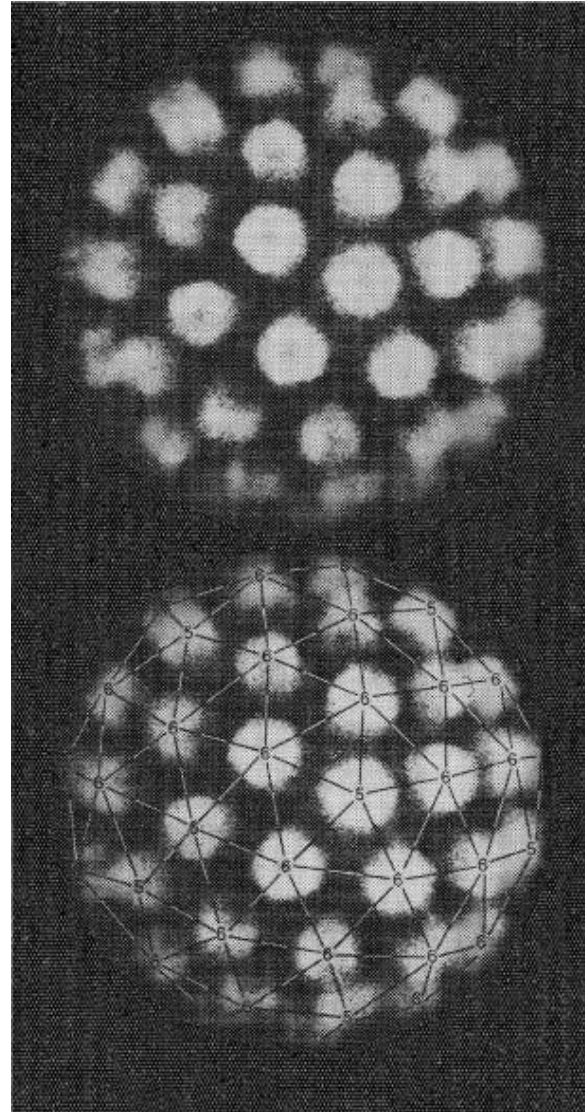


Prof. Dorothy Crowfoot Hodgkin (witamina B12, penicylina), Nagroda Nobla 1964

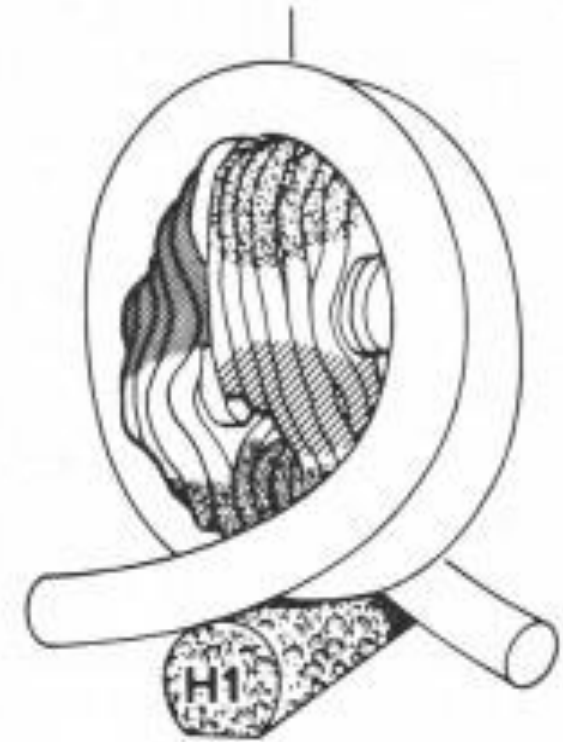




**Aaron Klug (1926-)
Nagroda Nobla 1982**



**wirus brodawek ludzkich
(dyfrakcja elektronów)**



**nukleosom
jednostka chromatyny**

Acta Cryst. (1948) 1, 70

Phases of Fourier Coefficients directly from Crystal Diffraction Data

BY D. HARKER AND J. S. KASPER

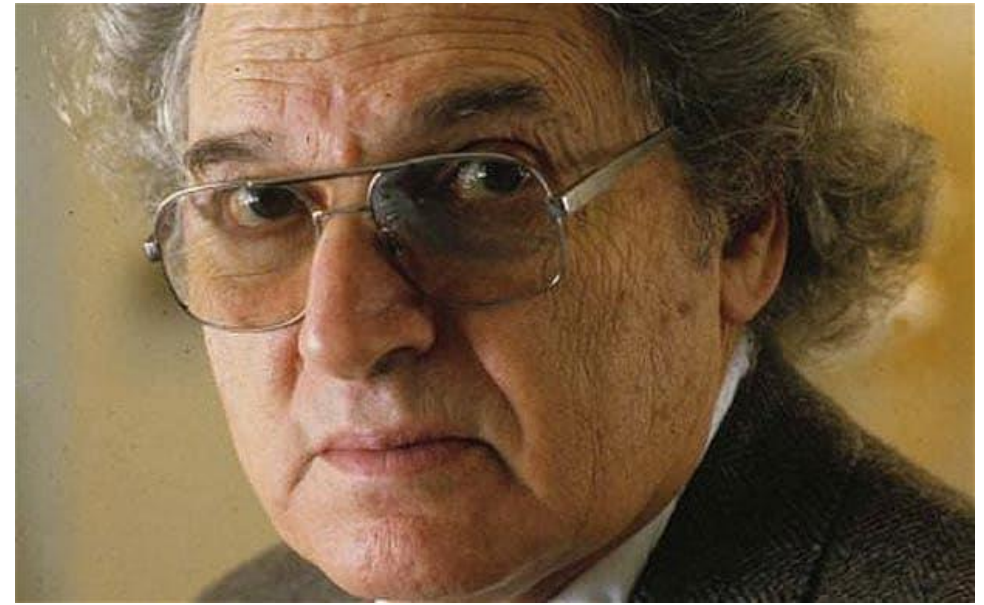
Research Laboratory, General Electric Co., Schenectady, N.Y., U.S.A.

(Received 1 November 1947)

It is shown that the application of Schwarz's and Cauchy's Inequalities to the formulas for calculating F_{hkl} from, respectively, the density of scattering matter and the atomic positions in a crystal leads to relations between the magnitudes of some F_{hkl} 's and the signs or phases of others. These relations are in the form of inequalities, which vary with the symmetry of the crystal under consideration. A table of the simplest inequalities applicable to crystals possessing each of the simple symmetry elements is included. Examples of the inequalities arising from the presence of combinations of symmetry elements are presented.

**David Harker
(1906-1991)**





Jerome i Isabella (Lugoski) Karle
(1918-2013) (1921-2016)

Herbert Hauptman (1917-2011)

Nagroda Nobla 1985 (JK i HH)

$$\operatorname{tg}\phi_H \approx \frac{\sum_H |E_K| |E_{H-K}| \sin(\phi_K - \phi_{H-K})}{\sum_H |E_K| |E_{H-K}| \cos(\phi_K - \phi_{H-K})}$$



tzw. wzór tangensowy

The Structure of Atoms from Diffraction Studies

H. HAUPTMAN AND J. KARLE
Naval Research Laboratory, Washington, D. C.
(Received October 31, 1949)

A method is given for obtaining the electron distribution in atoms from diffraction data which makes use of the fact that the distribution function is positive. The property of positiveness affords a basis for extrapolating the scattering data which are determined experimentally over only a finite range. This extrapolation is needed since the formula relating the electron distribution to the scattering function requires that the latter be known over an infinite range. A procedure for the extrapolation is given and the nature of the error is discussed.

Acta Cryst. (1956). **9**, 635

A Theory of Phase Determination for the Four Types of Non-Centrosymmetric Space Groups $1P222$, $2P22$, $3P_12$, $3P_22$

BY J. KARLE AND H. HAUPTMAN
U.S. Naval Research Laboratory, Washington 25, D.C., U.S.A.

(Received 19 September 1955)

Joint probability distributions and relevant expected values and variances are obtained for selected (but typical) non-centrosymmetric space groups belonging to the four types $1P222$, $2P22$, $3P_12$, $3P_22$. These lead to formulas for phase determination the analysis and interpretation of which constitute the major goal of this paper. The analysis is strongly dependent on the theory of invariants and seminvariants, and the agreement between this theory and certain consequences of the probability theory is noteworthy.

Acta Cryst. (1964). **17**, 392

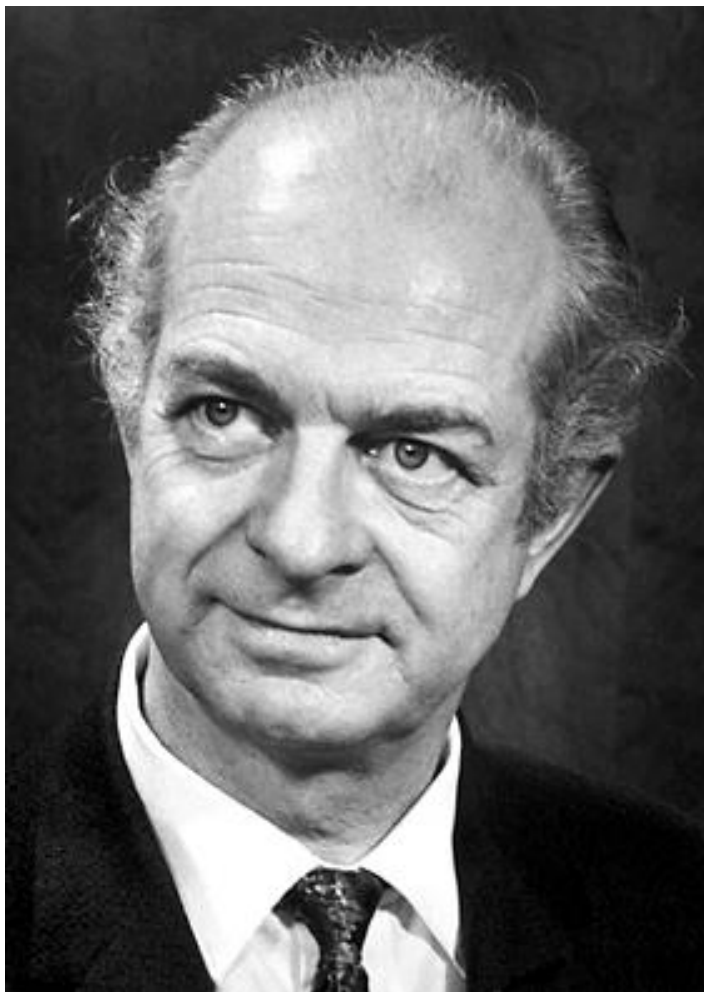
Positivity, Point Atoms, and Pattersons

BY J. KARLE AND H. HAUPTMAN
U.S. Naval Research Laboratory, Washington 25, D.C., U.S.A.

(Received 2 May 1963)

A procedure is given for improving the Patterson function on the basis that it is non-negative. In the course of the procedure it has been found possible to include other types of previous knowledge, e.g. $|F_{\mathbf{h}}|^2 \geq 0$, various kinds of statistical information, minimum interatomic distances, etc. Preliminary results are presented which show that Patterson maps are obtainable which are essentially non-negative and which show high resolution. A theoretical analysis is included which clarifies the observed results.

Associated with the improvement in the Patterson function is a corresponding extrapolation of the data beyond the observed range.



Linus Pauling
(1901-1994)

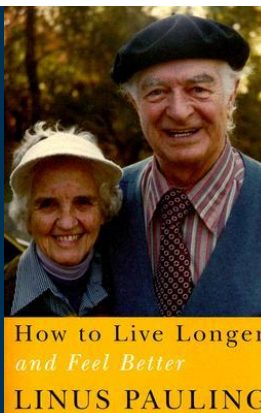
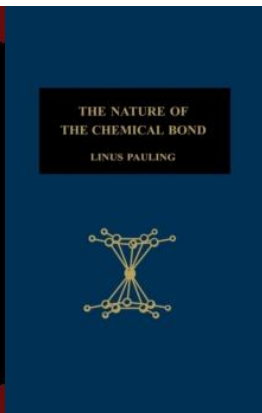
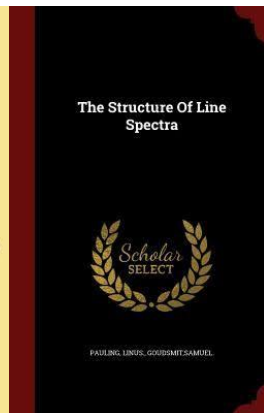
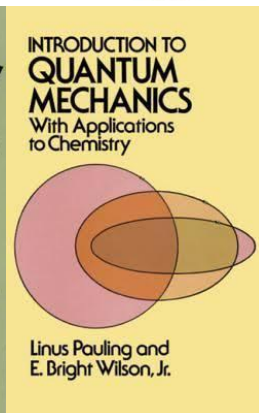
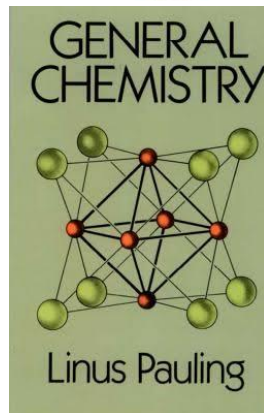
Nagroda Nobla 1954
(chemia)

Pokojowa Nagroda Nobla 1962

Doktorat (1925): "The Determination with X-rays of the Structure of Crystals"

Badał struktury związków nieorganicznych, organicznych, biologicznych (białek, kwasów nukleinowych). Stworzył tym podwaliny wielu współczesnych dyscyplin.

Wybitne osiągnięcia w zakresie teorii wiązań chemicznych i wiele innych.





Wykład na Uniwersytecie Wrocławskim (2007)

Prof. Robert Huber, Nagroda Nobla 1988 za struktury centrum reakcji fotosyntezy w cyjanobakterii (sinice)

nature.com > nature > articles > article

MENU ▾ **nature**
International journal of science

Altmetric: 8 Citations: 2630 [More detail >>](#)

Article

Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction centre of *Rhodospseudomonas viridis* at 3 Å resolution

J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber & H. Michel

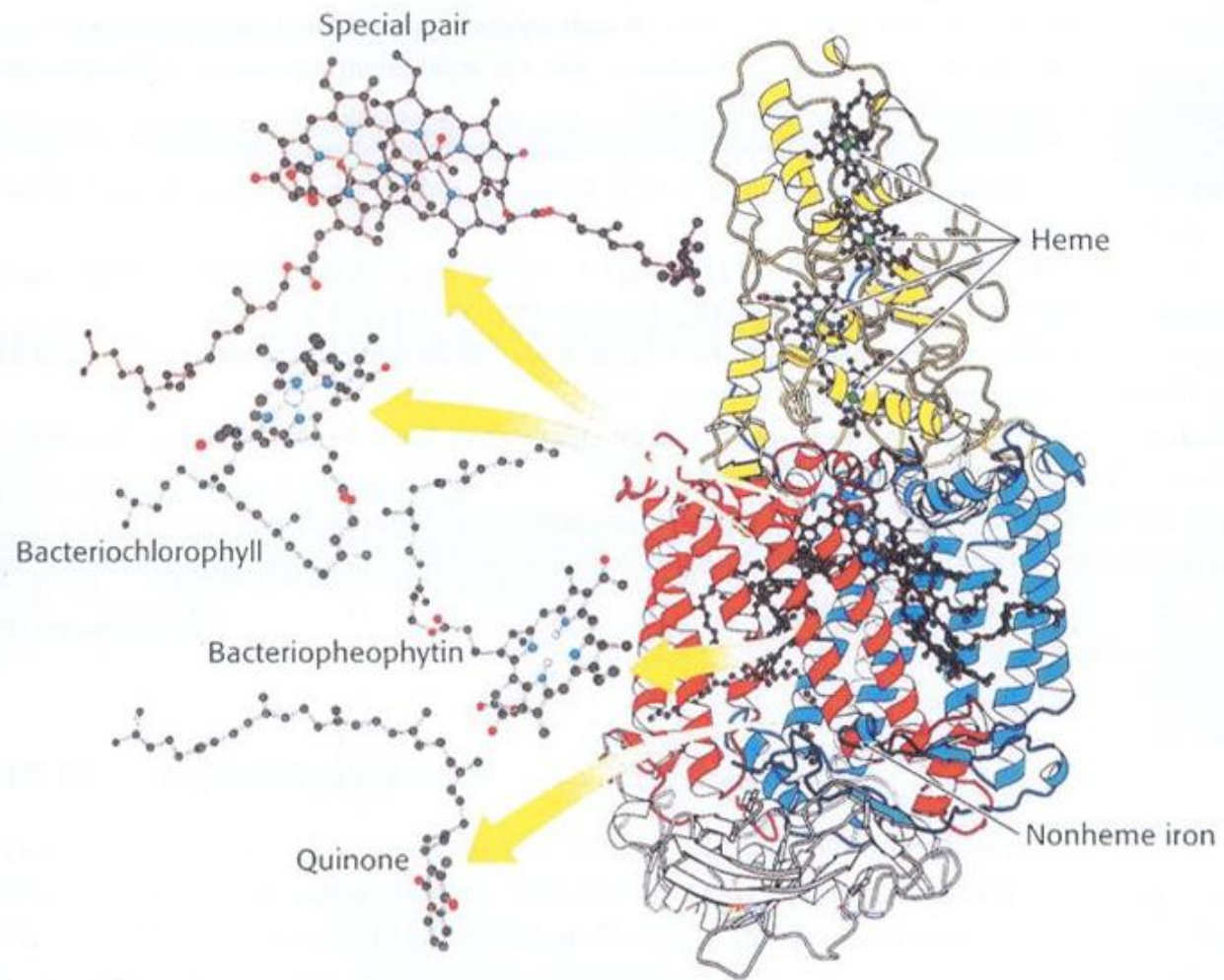
Nature **318**, 618–624 (19 December 1985)
doi:10.1038/318618a0
[Download Citation](#)

Received: 01 August 1985
Accepted: 17 October 1985
Published online: 19 December 1985

Abstract

The molecular structure of the photosynthetic reaction centre from *Rhodospseudomonas viridis* has been elucidated using X-ray crystallographic analysis. The central part of the complex consists of two subunits, L and M, each of which forms five membrane-spanning helices. We present the first description of the high-resolution structure of an integral membrane protein.

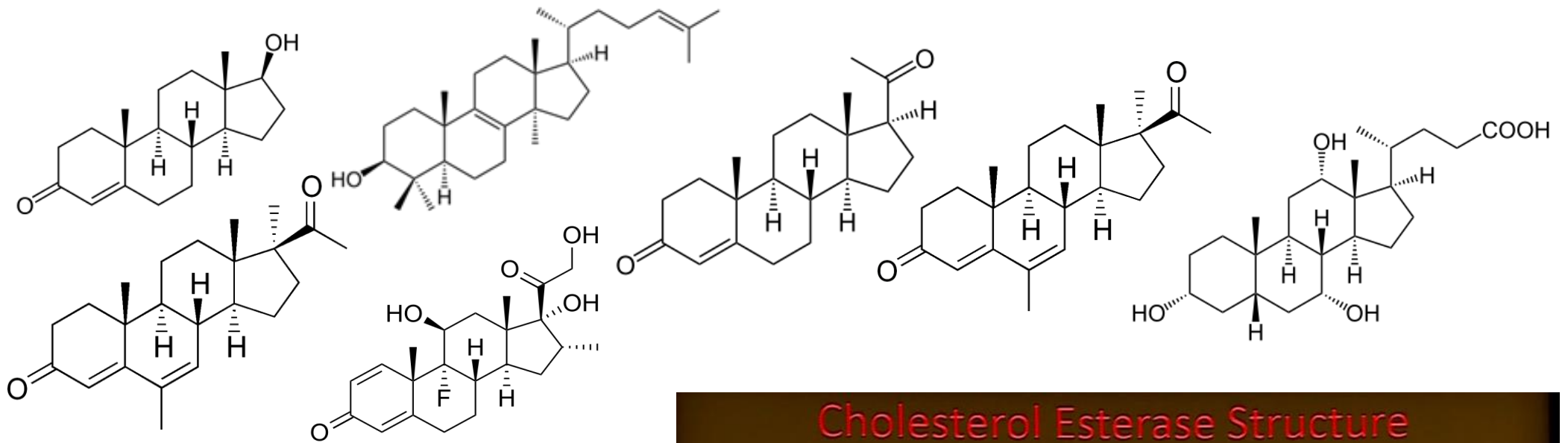




Centrum fotosyntezy bakterii *Rhodospseudomonas viridis*

Nobel Prizes involving X-ray crystallography (<https://www.iucr.org/people/nobel-prize>)

1. 2013 Chemistry	M. Karplus, M. Levitt and A. Warshel	<i>For the development of multiscale models for complex chemical systems</i>
2. 2012 Chemistry	R. J. Lefkowitz and B. K. Kobilka	<i>For studies of G-protein-coupled receptors</i>
3. 2011 Chemistry	D. Shechtman	<i>For the discovery of quasicrystals</i>
4. 2010 Physics	A. Geim and K. Novoselov	<i>For groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene</i>
5. 2009 Chemistry	V. Ramakrishnan, T. A. Steitz and A. E. Yonath	<i>Studies of the structure and function of the ribosome</i>
6. 2006 Chemistry	R. D. Kornberg	<i>Studies of the molecular basis of eukaryotic transcription</i>
7. 2003 Chemistry	P. Agre and R. MacKinnon	<i>Discoveries concerning channels in cell membranes</i>
8. 1997 Chemistry	P. D. Boyer, J. E. Walker and J. C. Skou	<i>Elucidation of the enzymatic mechanism underlying the synthesis of adenosine triphosphate (ATP) and discovery of an ion-transporting enzyme</i>
9. 1996 Chemistry	R. Curl, H. Kroto and R. Smalley	<i>Discovery of the fullerene form of carbon</i>
10. 1994 Physics	C. Shull and N. Brockhouse	<i>Neutron diffraction</i>
11. 1992 Physics	G. Charpak	<i>Discovery of the multi wire proportional chamber</i>
12. 1991 Physics	P.-G. de Gennes	<i>Methods of discovering order in simple systems can be applied to polymers and liquid crystals</i>
13. 1988 Chemistry	J. Deisenhofer, R. Huber and H. Michel	<i>For the determination of the three-dimensional structure of a photosynthetic reaction centre</i>
14. 1985 Chemistry	H. Hauptman and J. Karle	<i>Development of direct methods for the determination of crystal structures</i>
15. 1982 Chemistry	A. Klug	<i>Development of crystallographic electron microscopy and discovery of the structure of biologically important nucleic acid-protein complexes</i>
16. 1976 Chemistry	W. N. Lipscomb	<i>Structure of boranes</i>
17. 1972 Chemistry	C. B. Anfinsen	<i>Folding of protein chains</i>
18. 1964 Chemistry	D. Hodgkin	<i>Structure of many biochemical substances including Vitamin B12</i>
19. 1962 Physiology or Medicine	F. Crick, J. Watson and M. Wilkins	<i>The helical structure of DNA</i>
20. 1962 Chemistry	J. C. Kendrew and M. Perutz	<i>For their studies of the structures of globular proteins</i>
21. 1954 Chemistry	L. C. Pauling	<i>For his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances</i>
22. 1946 Chemistry	J. B. Sumner	<i>For his discovery that enzymes can be crystallised</i>
23. 1937 Physics	C. J. Davisson and G. Thompson	<i>Diffraction of electrons by crystals</i>
24. 1936 Chemistry	P. J. W. Debye	<i>For his contributions to our knowledge of molecular structure through his investigations on dipole moments and on the diffraction of X-rays and electrons in gases</i>
25. 1929 Physics	L.-V. de Broglie	<i>The wave nature of the electron</i>
26. 1917 Physics	C. G. Barkla	<i>Discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements</i>
27. 1915 Physics	W. H. Bragg and W. L. Bragg	<i>Use of X-rays to determine crystal structure</i>
28. 1914 Physics	M. Von Laue	<i>Diffraction of X-rays by crystals</i>
29. 1901 Physics	W. C. Röntgen	<i>Discovery of X-rays</i>



Dr William Duax (atlas sterydów)

Cholesterol Esterase Structure

complex and apo

- 534 AA in monomer
- Dimer in Asymmetric unit
- Detergent in the Active site

P1, N-glycosylated (N314, N351), about a 1000 water molecules

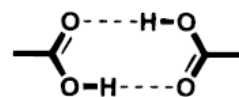
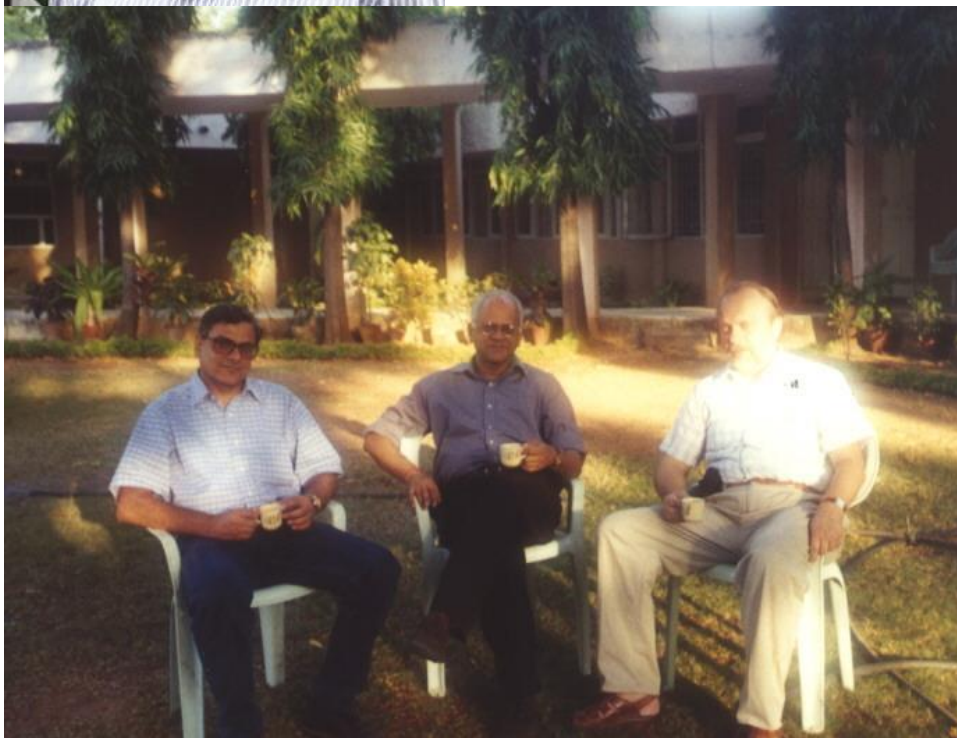
Acta Crystallogr., 2003, D59, 50-56.

Kryształ związku organicznego stanowi supermolekułę.

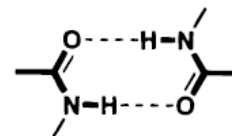
Synton – fragment "docelowej" cząsteczki, zawierający część atomów, wiązań i informacji stereochemicznej potrzebnych do otrzymania docelowej cząsteczki.



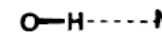
Gautam Desiraju



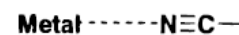
I



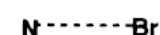
II



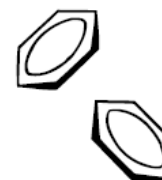
III



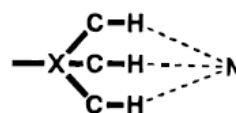
IV



V

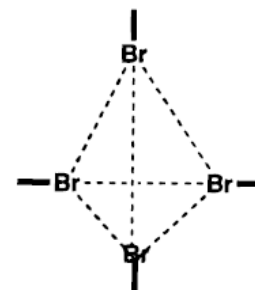


VI

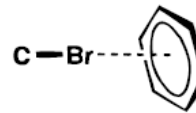


(X=C,N)

VII



VIII



IX

Pierwszy magnes molekularny

Tadeusz Lis



2042

Acta Cryst. (1980). B36, 2042–2046

Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a Dodecanuclear Mixed-Valence Manganese Carboxylate

By T. LIS

Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, 50-383 Wrocław, ul. Joliot-Curie 14, Poland

(Received 29 January 1980; accepted 17 March 1980)

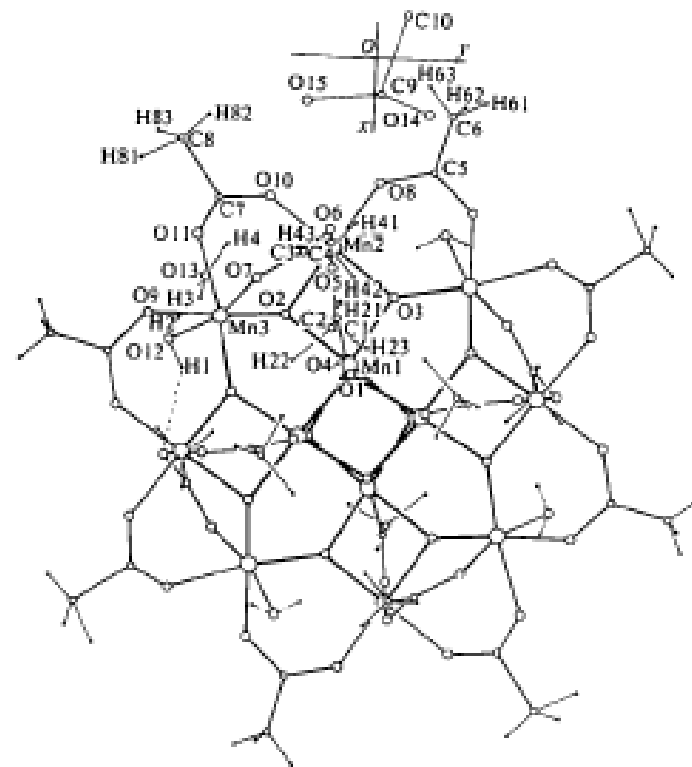
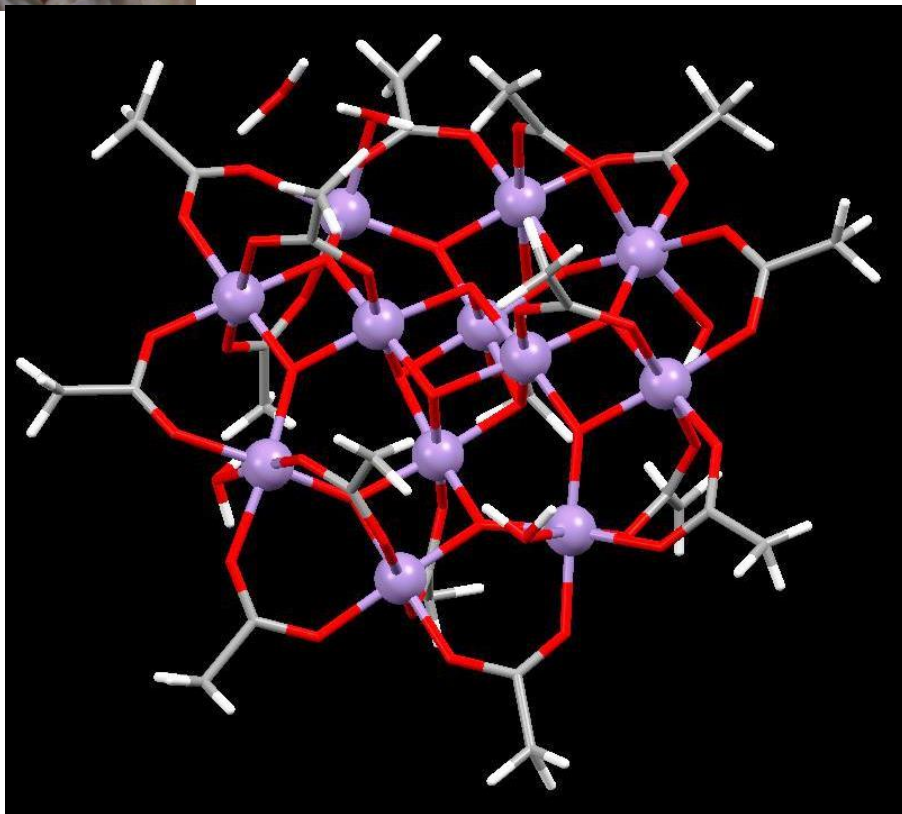
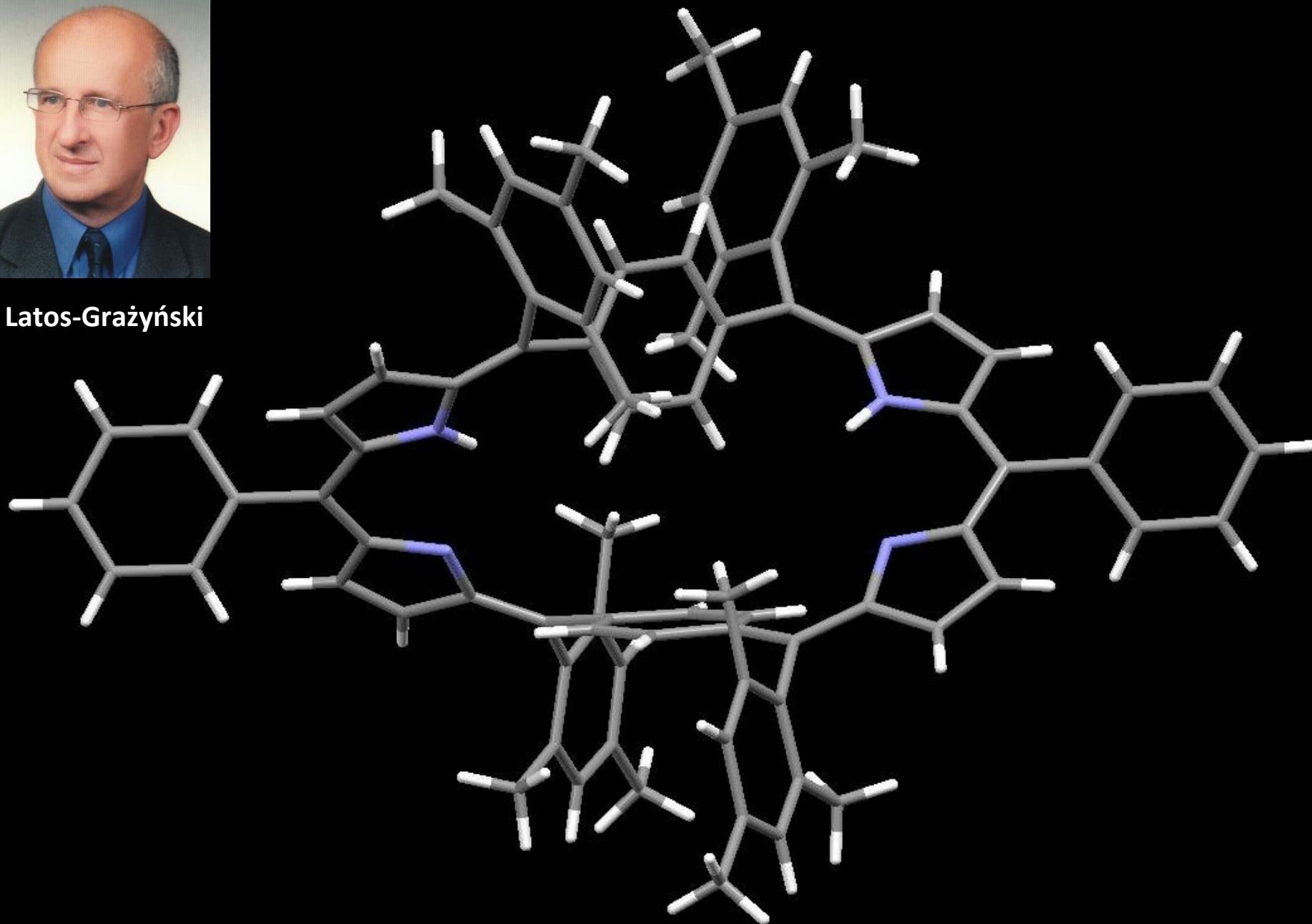
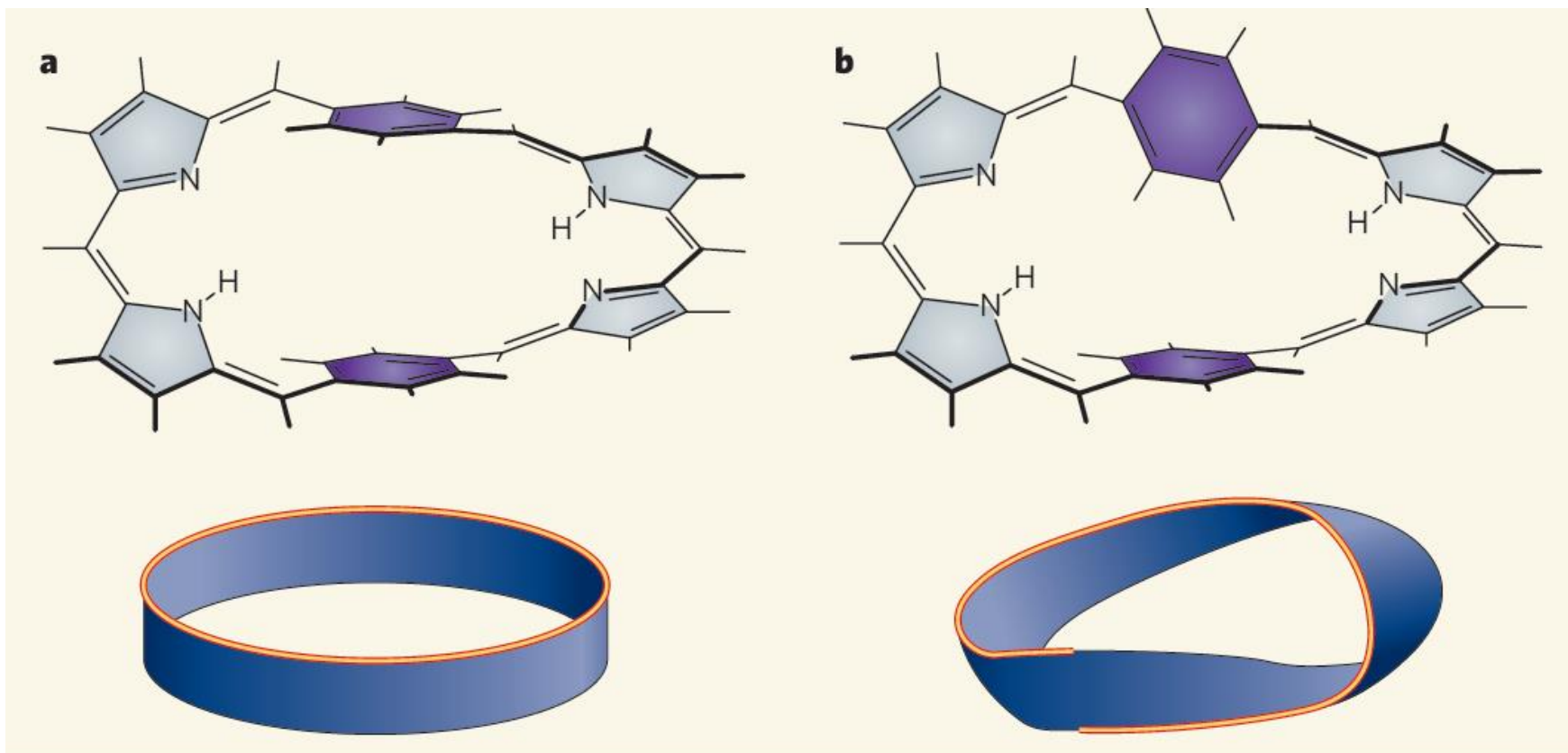


Fig. 1. The crystal structure of $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{O}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: projection on the (001) plane.



L. Latos-Grażyński





Autorzy otrzymali antyaromtyczny związek w rozpuszczalnikach niepolarnych (a), który przekształca się w związek aromatyczny (b) w rozpuszczalnikach polarnych, w których cząsteczka ma konformację wstęgi Möbiusa.

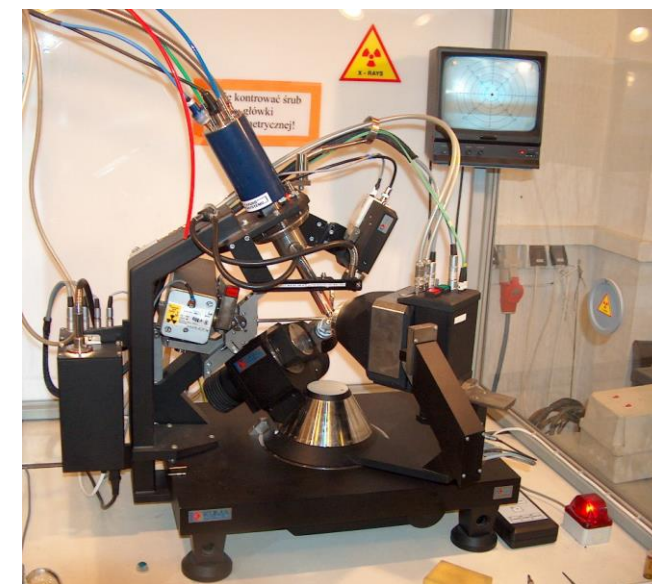
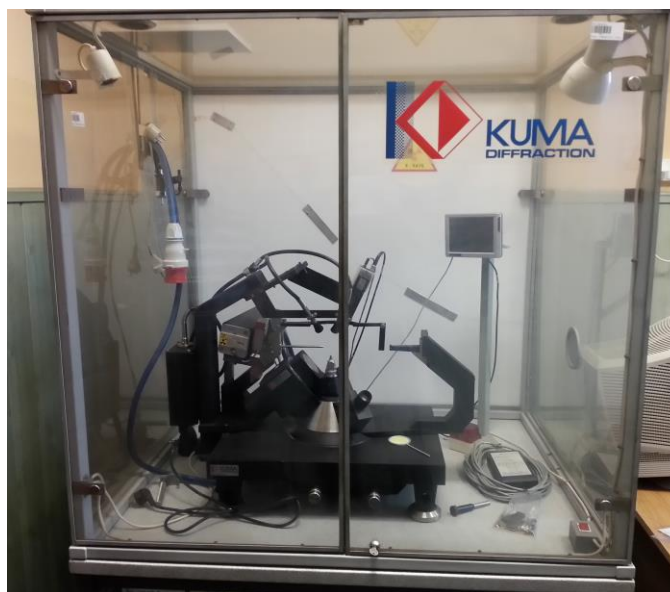
Opisał R. Herges, *Nature* **450** (2007) 36-37.

Stępień, M., Latos-Grażyński, L., Sprutta, N., Chwalisz, P. & Szterenber, L., *Angew. Chem. Int. Edn* **46** (2007) 7869–7873.

Dr Damian Kucharczyk i Prof. Janusz Lipkowski



KUMA Diffraction
Oxford Diffraction
Agilent Technologies Poland
Rigaku Oxford Diffraction



Strona główna

Prezydium

Struktura

Skład

Zakres działania i regulamin

Wydawnictwa

Historia Komitetu

Lista polskich krysztalografów

Polscy krysztalografowie w komisjach IUCr

Polskie laboratoria krysztalograficzne

Międzynarodowe, polskie i zagraniczne organizacje naukowe

Szkoły i konferencje

DIAMENTY 2016 - Wyróżnione polskie prace krysztalograficzne w 2016 r.

Strony edukacyjne

Międzynarodowy Rok Krysztalografii 2014

Kalendarium Roku Krysztalografii

Teksty o krysztalografii

Komitet Koordynacyjny IYCr2014 w Polsce

Kontakt

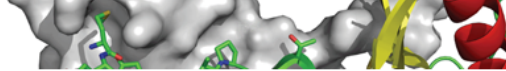
III Ogólnopolska Olimpiada Krysztalograficzna - 2018

II Ogólnopolska Olimpiada Krysztalograficzna - 2016

I Ogólnopolska Olimpiada Krysztalograficzna - 2014

Witamy w internetowej witrynie Komitetu Krysztalografii PAN





Welcome to the International Union of Crystallography

The IUCr is an International Scientific Union. Its objectives are to promote international cooperation in crystallography and to contribute to all aspects of crystallography, to promote international publication of crystallographic research, to facilitate standardization of methods, units, nomenclatures and symbols, and to form a focus for the relations of crystallography to other sciences.



Crystallography around the world

announcement

Alajos Kálmán 1935-2017

SHARE

On 26 December 2017, Professor Alajos Kálmán passed away at the age of 82 years. He began his career studying inorganic compounds and later investigated polymorphism in heterocyclic systems. He described morphotropism and elaborated the isostructurality index for organic compounds, discovering the importance of non-crystallographic rotations and translations. He was a visiting scientist and lecturer in several countries and received many honours and awards. Professor Kálmán was a member of the Executive Committee of the International Union of Crystallography between 1984 and 1990, and subsequently Vice President of the IUCr between 1990 and 1993. He served as a Co-editor for IUCr Journals between 1990 and 1999, and represented the IUCr in the European Physical Society between 1987 and 1993. Professor Kálmán was elected to be the Vice President of the Hungarian Chemical Society in 1990 and was President of the Society between 1996 and 2007. He will be greatly missed by his many friends and colleagues in the crystallographic community. A full obituary will be published in due course.

Posted 02 Jan 2018

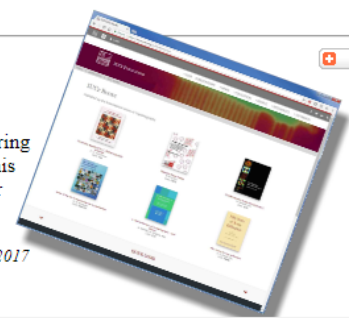


announcement

IUCr Publications

A new section of the IUCr website highlights IUCr publications, past and present. It provides a convenient interface for reaching online journals and *International Tables* content, and for ordering books published by the IUCr or in association with other publishers. We invite you to browse this new section, which appears in the new design that will be progressively applied across the IUCr website in the coming months.

Posted 02 Nov 2017



SHARE

announcement



24th IUCr Congress
Hyderabad, India
21-28 August 2017

Regional Associate meetings



ACA2018
Toronto, Canada
20-24 July 2018



AsCA2018
Auckland, New Zealand
2-5 December 2018



ECM31 Oviedo, Spain



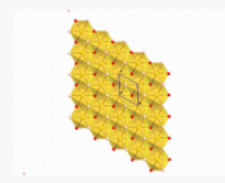
IUCr Crystal-growing competition 2017

IUCr-UNESCO OpenLabs

(next venues: Senegal, Costa Rica, Cote d'Ivoire)










IUPAP-IUCr LAAMP
(ICSU Grants Programme 2016-2019)

Structure of the day



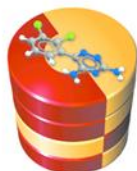
A mineral for Australia day – Brucite

Log in to your entry in

 A FOUNDATIONS ADVANCES CURRENT ISSUE SUBMIT	 B STRUCTURAL SCIENCE CRYSTAL ENGINEERING MATERIALS CURRENT ISSUE SUBMIT	 C STRUCTURAL CHEMISTRY CURRENT ISSUE SUBMIT
 D STRUCTURAL BIOLOGY CURRENT ISSUE SUBMIT	 E CRYSTALLOGRAPHIC COMMUNICATIONS CURRENT ISSUE SUBMIT	 F STRUCTURAL BIOLOGY COMMUNICATIONS CURRENT ISSUE SUBMIT
 JAC JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY CURRENT ISSUE SUBMIT	 JSR JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION CURRENT ISSUE SUBMIT	 IUCrJ IUCrJ CURRENT ISSUE SUBMIT

FEATURE ARTICLES

The Cambridge Structural Database



This paper is the definitive article describing the creation, maintenance, information content and availability of the Cambridge Structural Database (CSD), the world's repository of small molecule crystal structures.

Home

International Tables for Crystallography

ISBN: 978-0-470-68575-4 doi: 10.1107/9780955360206000001

This is the home page for **International Tables**, the definitive resource and reference work for crystallography. The series consists of the following volumes:



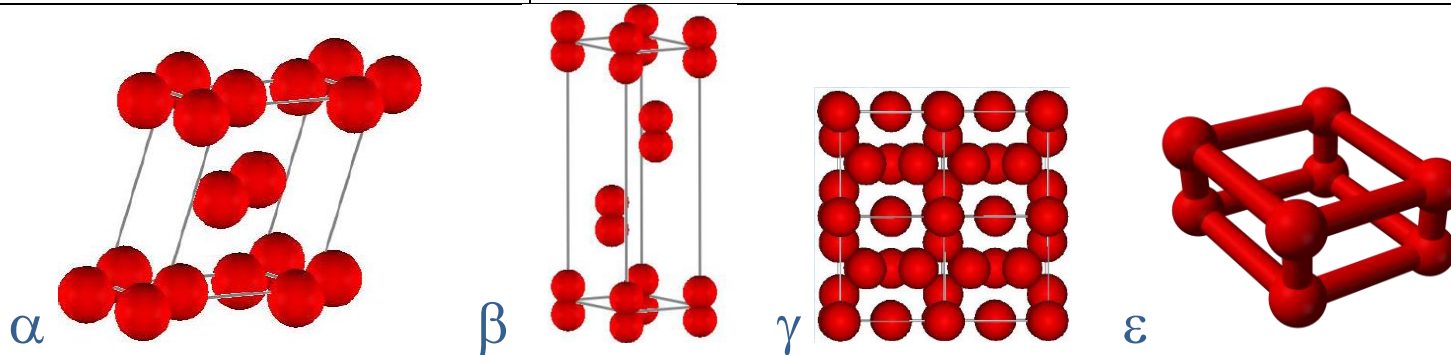
Guided tour

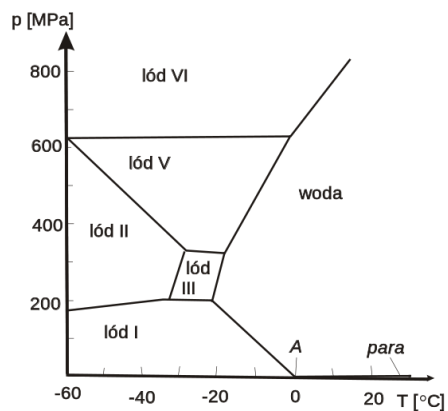
- Volume A** Space-group symmetry
2016 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
2006 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
 - Volume A1** Symmetry relations between space groups
2011 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
2006 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
 - Volume B** Reciprocal space
2010 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
2006 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
 - Volume C** Mathematical, physical and chemical tables
2006 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
 - Volume D** Physical properties of crystals
2013 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
2006 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
 - Volume E** Subperiodic groups
2010 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
2006 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
 - Volume F** Crystallography of biological macromolecules
2012 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
2006 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
 - Volume G** Definition and exchange of crystallographic data
2006 Edition | Contents | Sample pages | Indexes |
- Symmetry database**

Obiekty badań

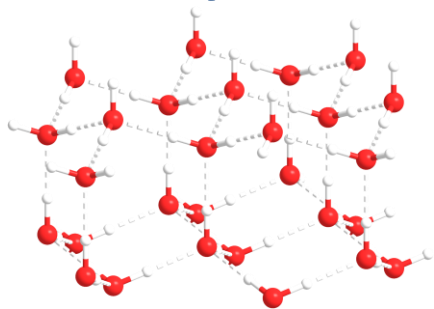
Tlen

Faza	Kolor	Warunki tworzenia
α	jasno błękitna	1 atm., <23,8K, kryształy jednoskośne
β	niebieskoróżowy	1 atm., <43,8K, kryszt. romboedryczne
γ	blado niebieski	1 atm., <54,36K, kryszt. regularne
δ	pomarańczowy	RT, 9GPa
ε	ciemno czerwony-czarny	RT, >10 GPa
ζ	metaliczny	>96 GPa

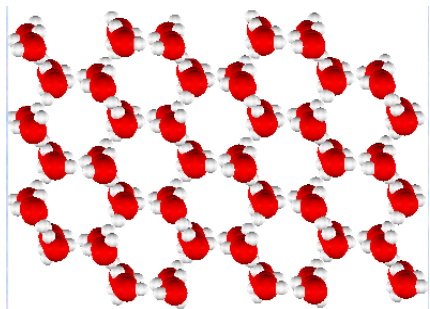




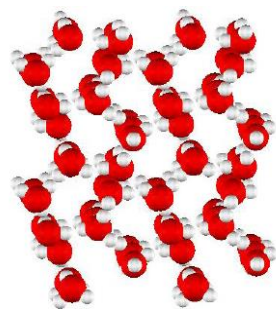
Odmiany lodu



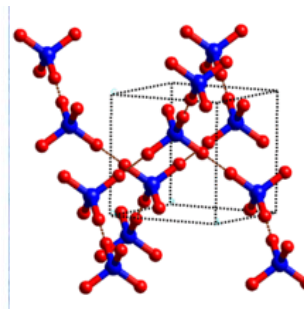
Lód I_h



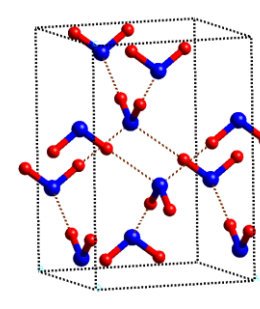
Lód II



Lód III



Lód VII



Lód VIII

Lód I_h – odmiana heksagonalna (najczęściej występująca odmiana), I_h 300 MPa, 198 K → II

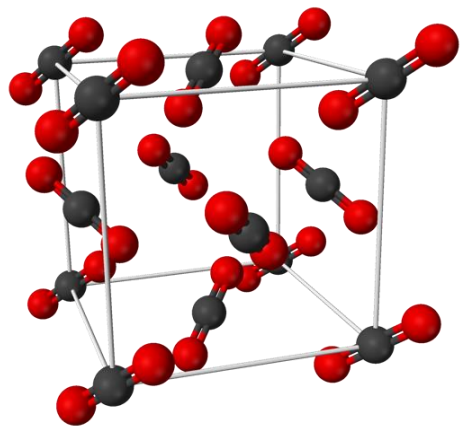
Lód II – odmiana trygonalna, trwała w zakresie 200-620 MPa i temp. poniżej -24,3 °C

Lód III – odmiana tetragonalna, trwała w zakresie 210-350 MPa i od -35 do -17°C, $d=1,16 \text{ g/cm}^3$

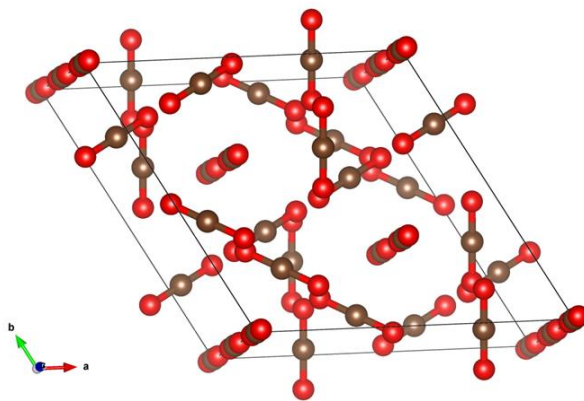
Lód VII – odmiana regularna, trwała w zakresie 2,1 – 62 GPa i powyżej 100 K

Lód VIII – odmiana tetragonalna, trwała w zakresie 1,5 – 62 GPa i niskich temp.

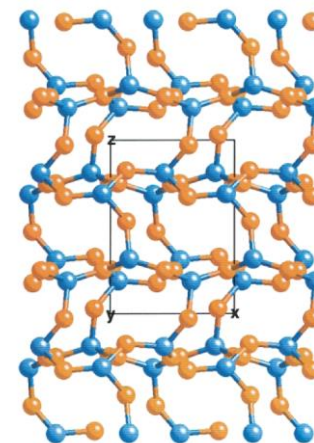
Suchy lód – CO₂



Faza I



Faza IV

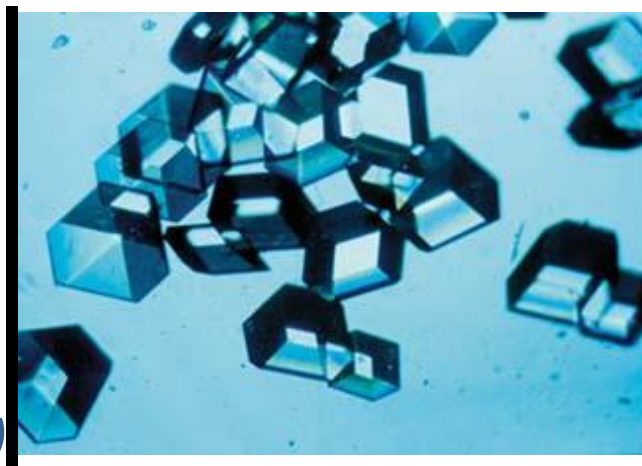


Faza V (rombowa)

Obecnie znamy budowę setek tysięcy kryształów: minerałów, metali, niemetalu, tlenków, kwasów, zasad, soli, skomplikowanych związków nieorganicznych (np. mieszanych tlenków, soli itp.), związków koordynacyjnych, związków organicznych, różnorodnych polimerów w tym białek i kwasów nukleinowych.



(a)

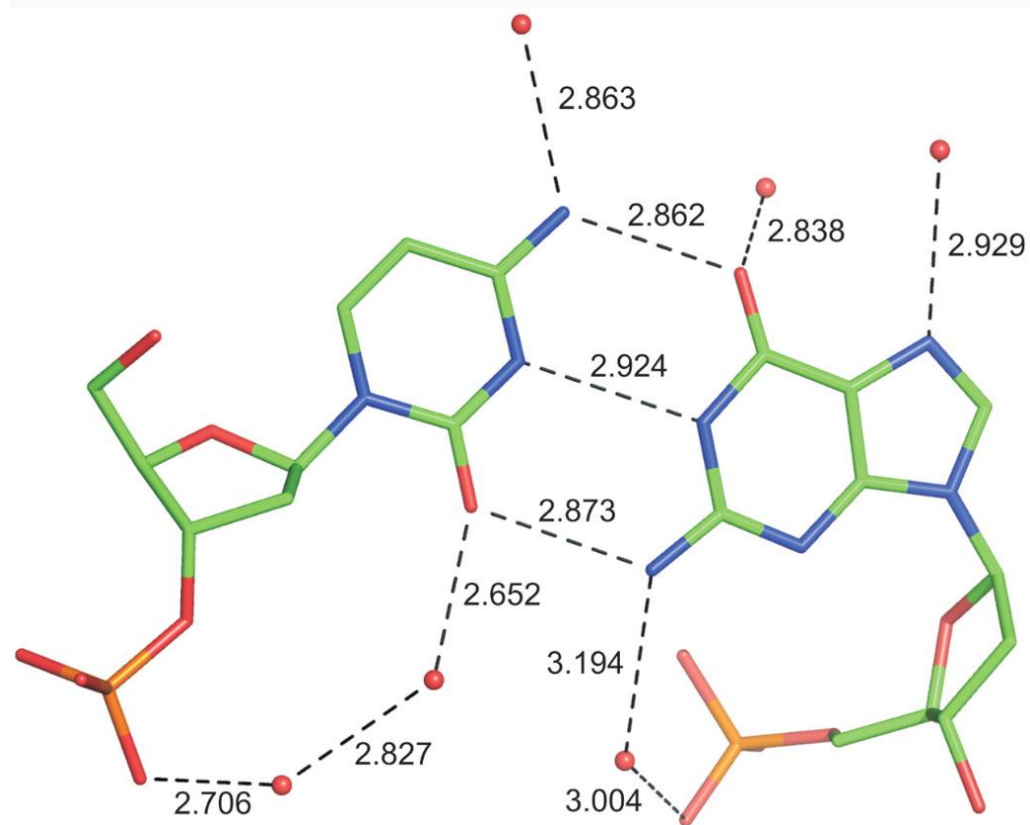


(b)



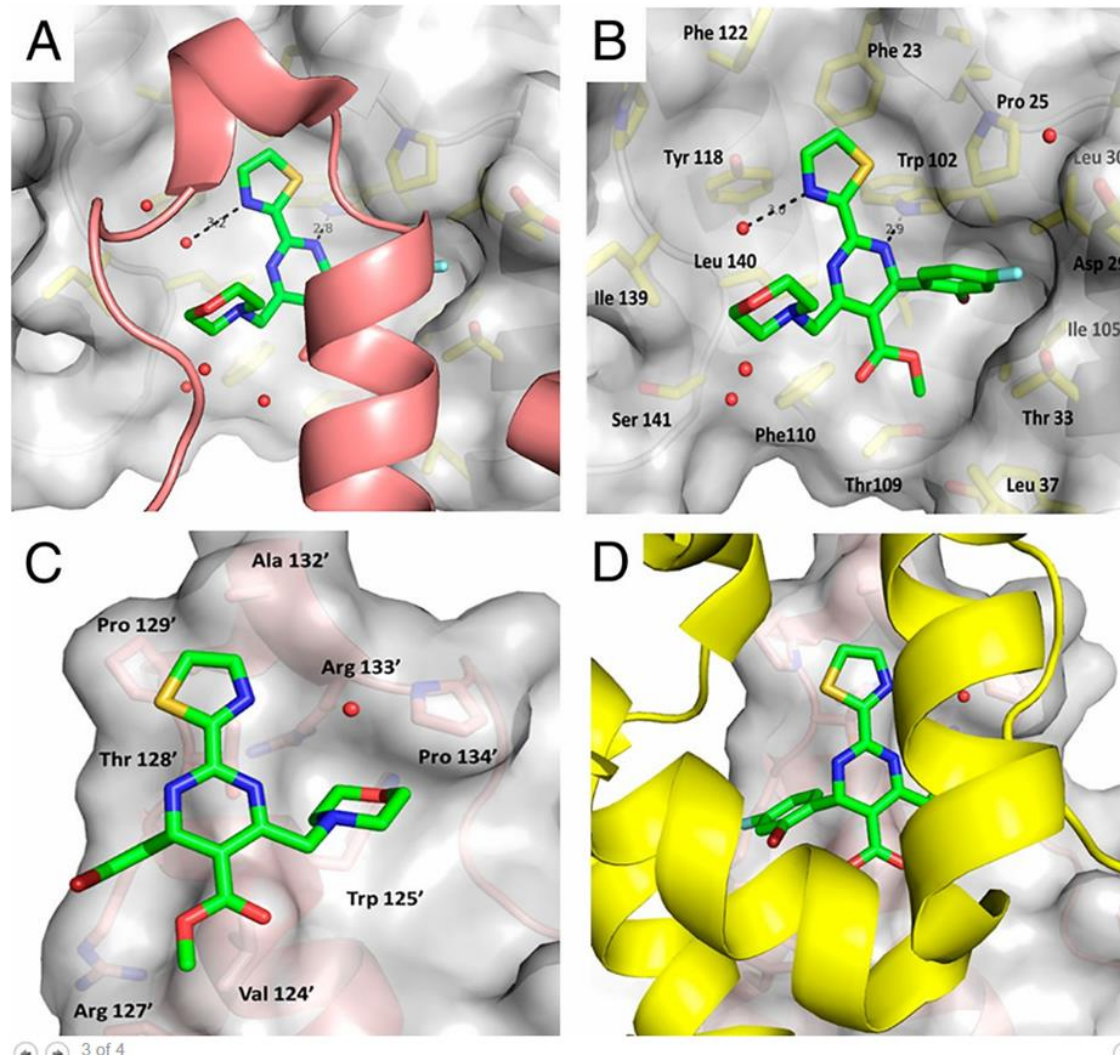
(c)

(a) Syntetyczny kryształ kwarcu, (b) kryształy insuliny,
(c) monstrualnej wielkości kryształ KH_2PO_4 (<http://pl.wikipedia.org>)



Między innymi: Anna Brzuszkiewicz (Pyra), *Duża regularność Z-DNA określona przez ultra wysokorozdzielczą strukturę krystaliczną określoną z rozdzielczością 0.55 Å*, *Nucleic Acids Research*, 39(14) 2011, 6238–6248.

Uwaga: Z-DNA posiada helisę lewoskrętną. Kryształy zbudowane z heksamerycznych podwójnych helis $d(CGCGCG)_2$.



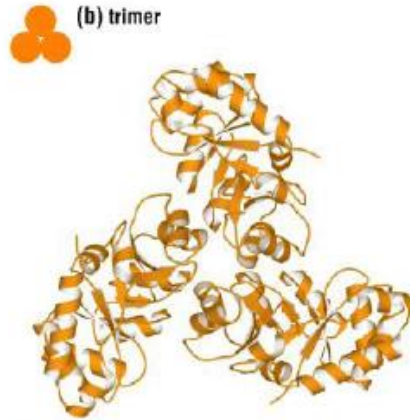
K. Klumpp et al (2015), *Wysokorozdzielcza struktura krystaliczna inhibitora replikacji wirusa zapalenia wątroby typu B (WZW B) przyłączonego do białkowego rdzenia wirusa*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 110(30):E2782–E2791. Badane białko jest heksamerem.

Przykłady struktur czwartorzędowych

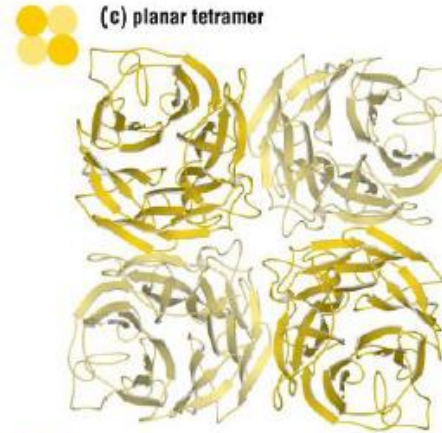
(a) dimer



(b) trimer



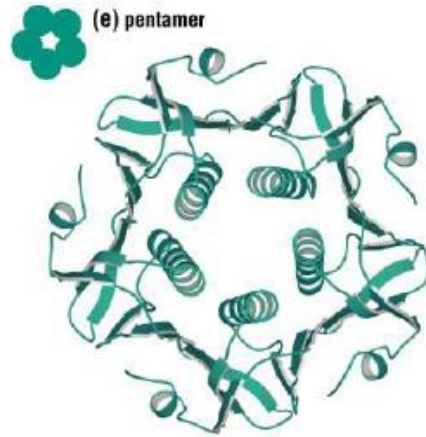
(c) planar tetramer



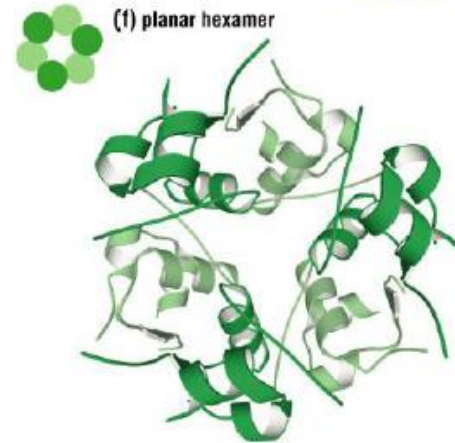
(d) tetramer



(e) pentamer

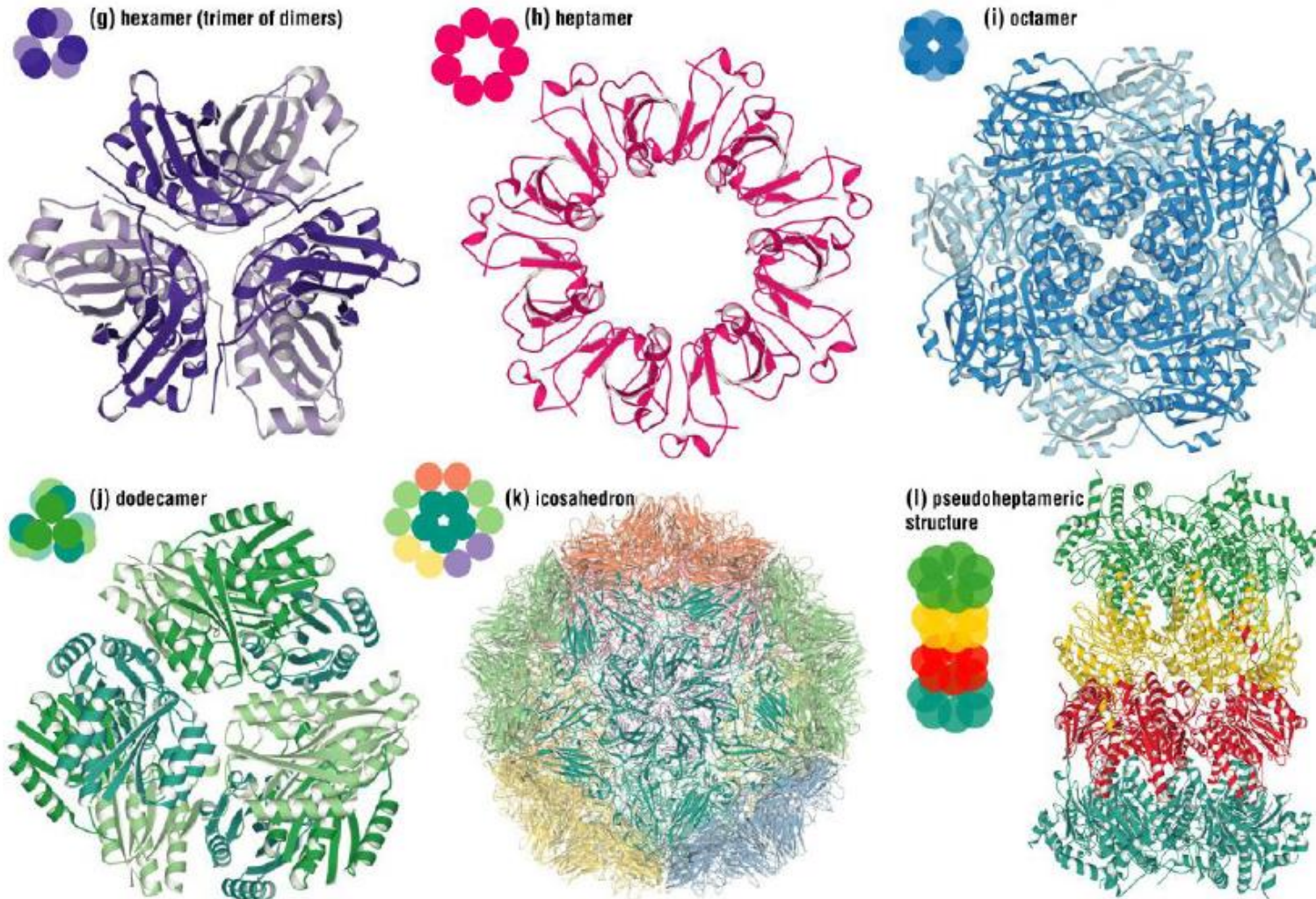


(f) planar hexamer



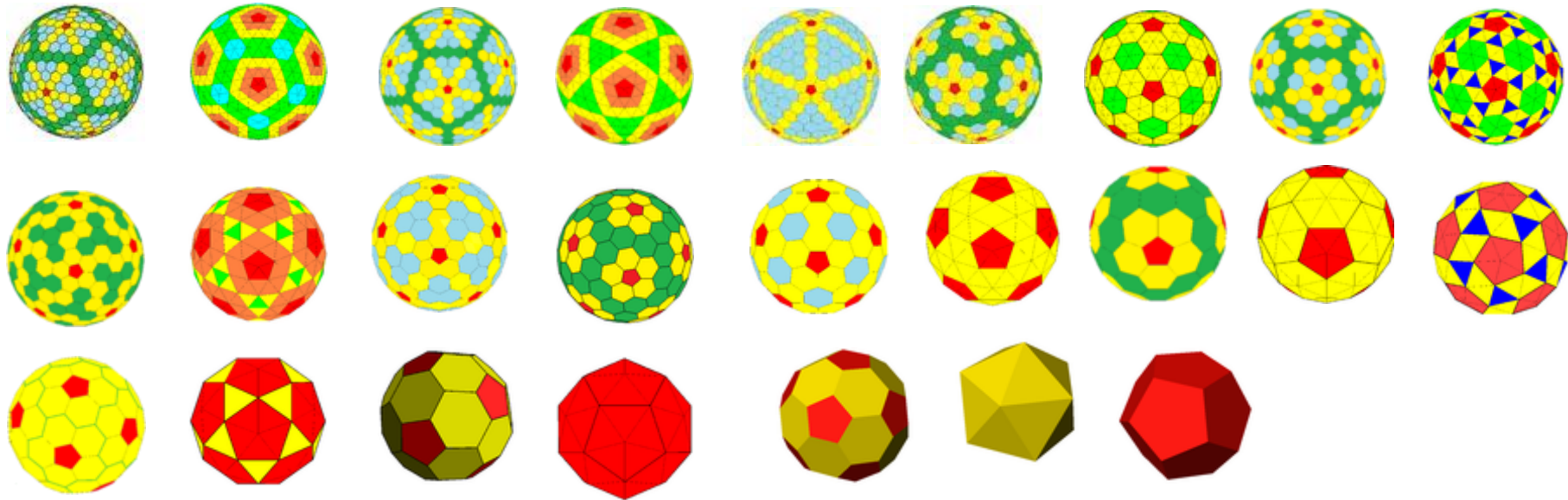
a) aminotransferaza D-aa, b) KDGP aldolaza, c) neuraminidaza,
d) dehydrogenaza laktanowa, e) toksyna cholery, f) insulina

Przykłady struktur czwartorzędowych



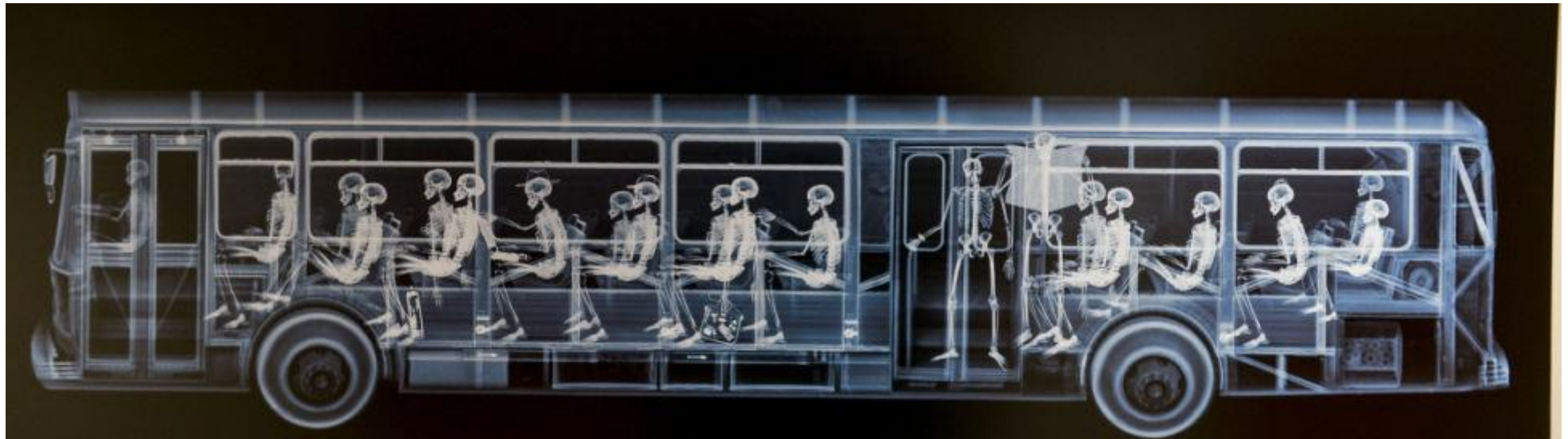
g) białko C syntezy kofaktora molibdenowego, h) GroES, i) dehydrataza galaktonianowa, j) dehydrataza 3-dehydrochinonu, k) rinowirus, l) proteasom

Typy wirusowych kapsydów





Otrzymywanie i właściwości promieni rentgenowskich



Fotograf Nick Veasey podarował zdjęcie (275 cm x 85 cm) Muzeum Politechniki Opolskiej i Lamp Rentgenowskich, ul. Prószkowska 76 (budynek 5, piętro III), 45 - 758 Opole

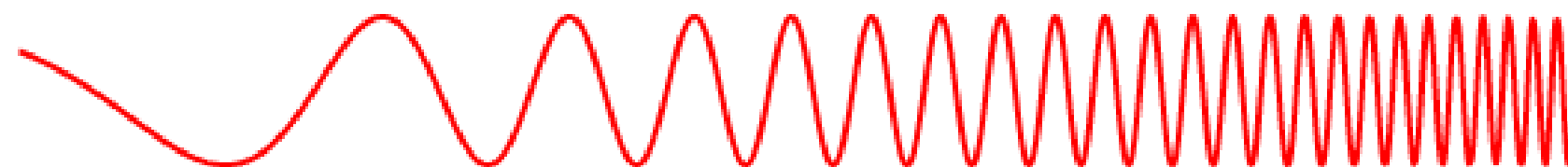
[24 sierpnia 2016 \(http://www.tvn24.pl\)](http://www.tvn24.pl)

Promieniowanie rentgenowskie

- powstaje w chwili gwałtownego zahamowania jakiejkolwiek pędzącej cząstki naładowanej,
- ma zakres długości fal od 0.001 do 500Å (12 MeV - 25 MeV), nakładając się od strony fal długich z falami nadfioletowymi, a od strony fal krótkich z promieniowaniem gamma.
- W krystalografii stosuje się promieniowanie w zakresie 0.5 - 2.5 Å.

Przenika atmosferę ziemską?

tak **nie** **tak** **nie**



Typ promieniowania
Długość fali (m)

radiowe
 10^3

mikrofale
 10^{-2}

podczerwień
 10^{-5}

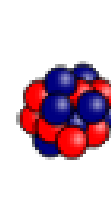
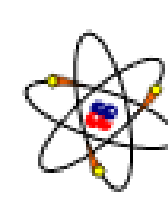
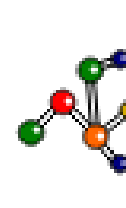
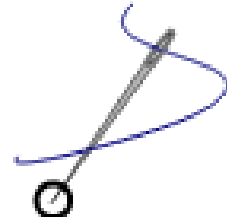
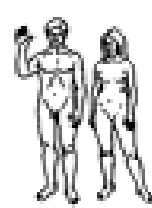
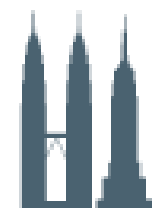
światło widzialne
 0.5×10^{-6}

ultrafiolet
 10^{-8}

rentgenowskie
 10^{-10}

gamma
 10^{-12}

Ciało o skali zbliżonej do długości fali



budynki

człowiek

motyl

ostrze igły

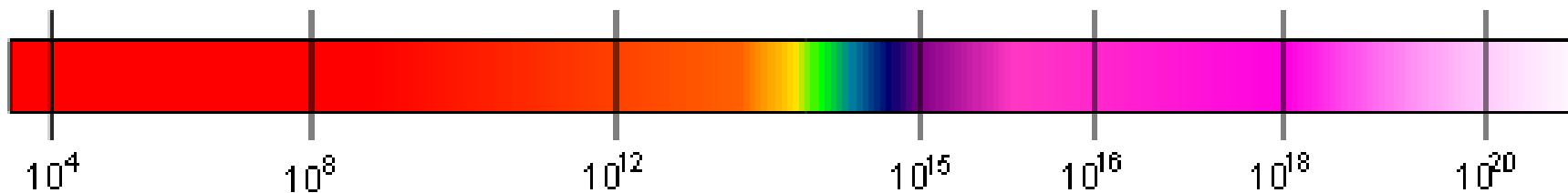
pierwotniaki

molekuły

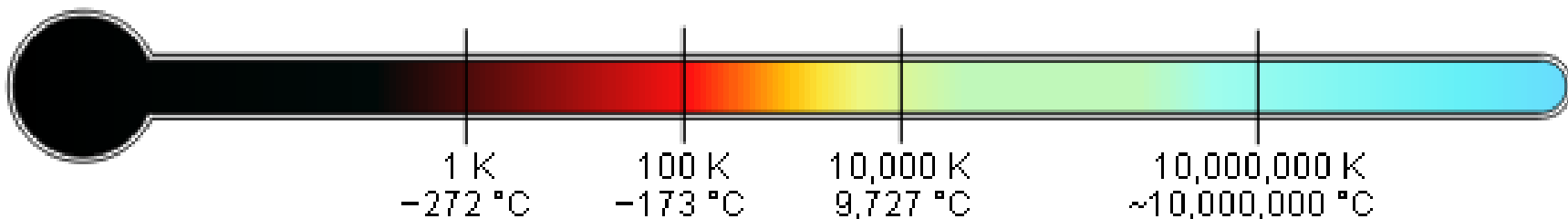
atomy

jądra atom

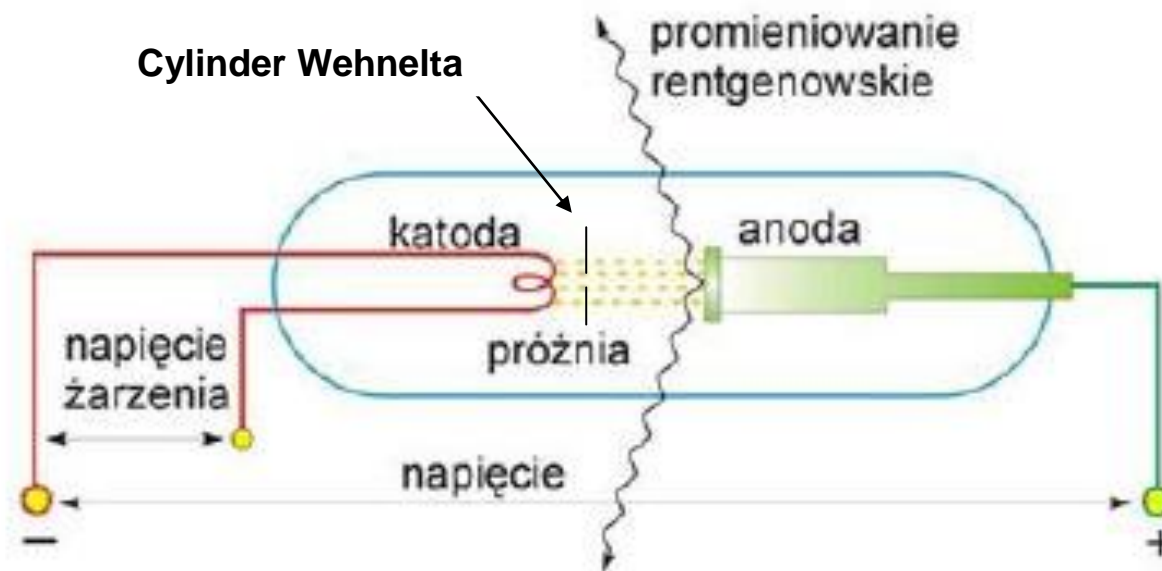
Częstotliwość (Hz)



Temperatura ciała, którego maksimum promieniowania jest w danej długości fali



Schemat budowy lampy rentgenowskiej



Emiterem elektronów jest katoda w postaci spirali z drutu wolframowego ogrzewana do temperatury 1500-2300°C.

Emitowane elektrony są ogniskowane przez cylinder Wehnelta, o ujemnym potencjale względem katody.

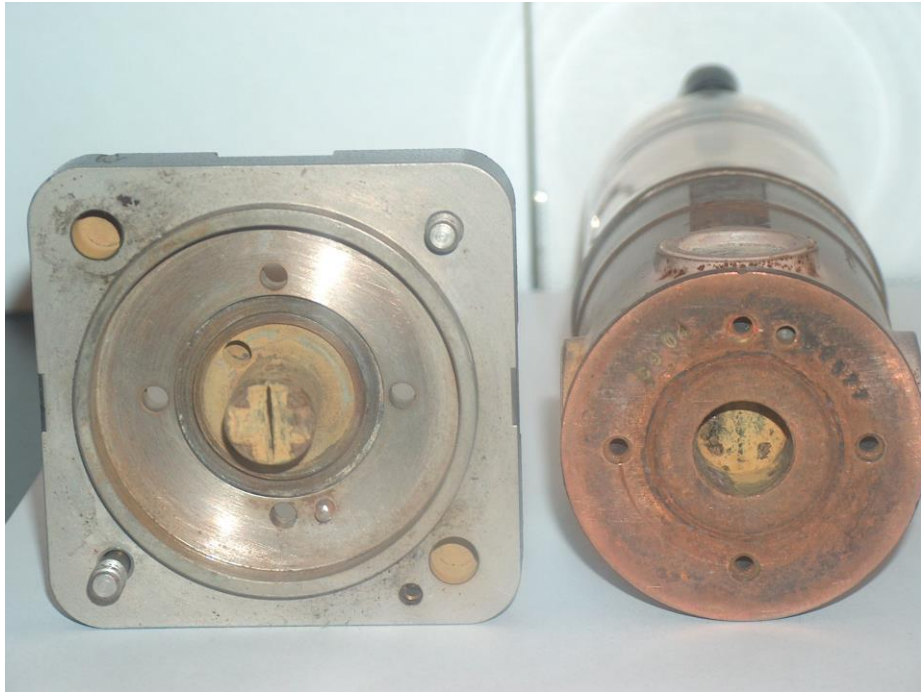
Pomiędzy katodą i anodą, na którą padają elektrony, jest napięcie, w zależności od konstrukcji lampy i rodzaju anody, rzędu 30 - 40 kV lub więcej.

Tylko nieznaczna część energii kinetycznej elektronów (0,1 - 3%) jest zamieniana na energię promieniowania rentgenowskiego. Większość energii zostaje zamieniona w ciepło, które musi być odprowadzone od anody.

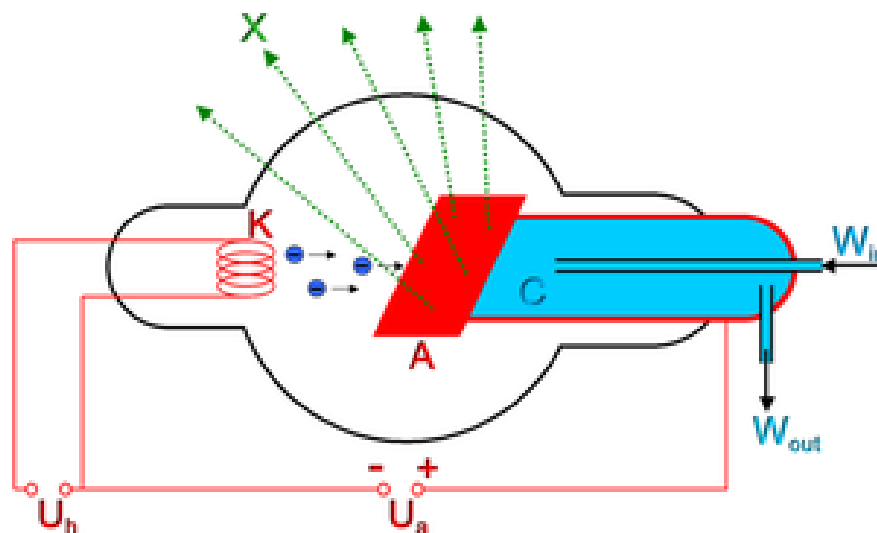
Są one wykonane z materiałów o niskiej absorpcji (beryl, aluminium, mika, szkło Lindemanna).

Aby zwiększyć wydajność lampy rentgenowskiej modeluje się w odpowiedni sposób włókno katody nadając mu kształt kołowy (tzw. ognisko kołowe o średnicy ok 5 mm), litery V (ognisko punktowe lub mikroognisko) lub spirali (ognisko prostokątne o wymiarach 1x10mm).





Generator – zasilanie lampy rentgenowskiej



Funkcje generatora promieniowania rentgenowskiego:

Prostownik prądu,

Transformator napięcia, $230\text{ V} \rightarrow 20\ 000 - 60\ 000\text{ V}$ (20-60 kV)

Stabilizator napięcia

Moc tradycyjnych lamp rtg – od 2 do 3 kW.



On a New Type of Rotating Anode X-Ray Tube

By A. TAYLOR

Research Department, English Electric Co. Ltd.*

* Now Head of the Physics Department, Mond Nickel Co. Ltd., Birmingham

*Communicated by Sir Lawrence Bragg; MS. received 11 December 1947
and in amended form 19 February 1948*

ABSTRACT. A brief account is given of the physical limitations which influence the power output of stationary and rotating anode x-ray tubes used in crystallographic work. Brief mention is made of various tubes which incorporate rotating vacuum seals in the anode assembly. An account is then given of the "Peristron"[†], a continuously water-cooled rotating anode x-ray tube which completely dispenses with the need of rotating vacuum seals. Incorporated in the tube is a novel type of cathode assembly which permits of rapid adjustment to the focus from outside the vacuum envelope.

§1. REQUIREMENTS AND LIMITATIONS ON X-RAY TUBES FOR CRYSTALLOGRAPHIC PURPOSES

IN registering x-ray diffraction patterns from crystalline and amorphous materials it is not uncommon to require exposure periods lasting many hours. Several factors play their part in determining the exposure time, only a few of which are under the control of the investigator. To a large extent the exposure time is controlled by the nature of the irradiated specimen and on the type of diffraction pattern required.

[†] From the Greek "peristrophe" (spinning round like a top) and "electron".

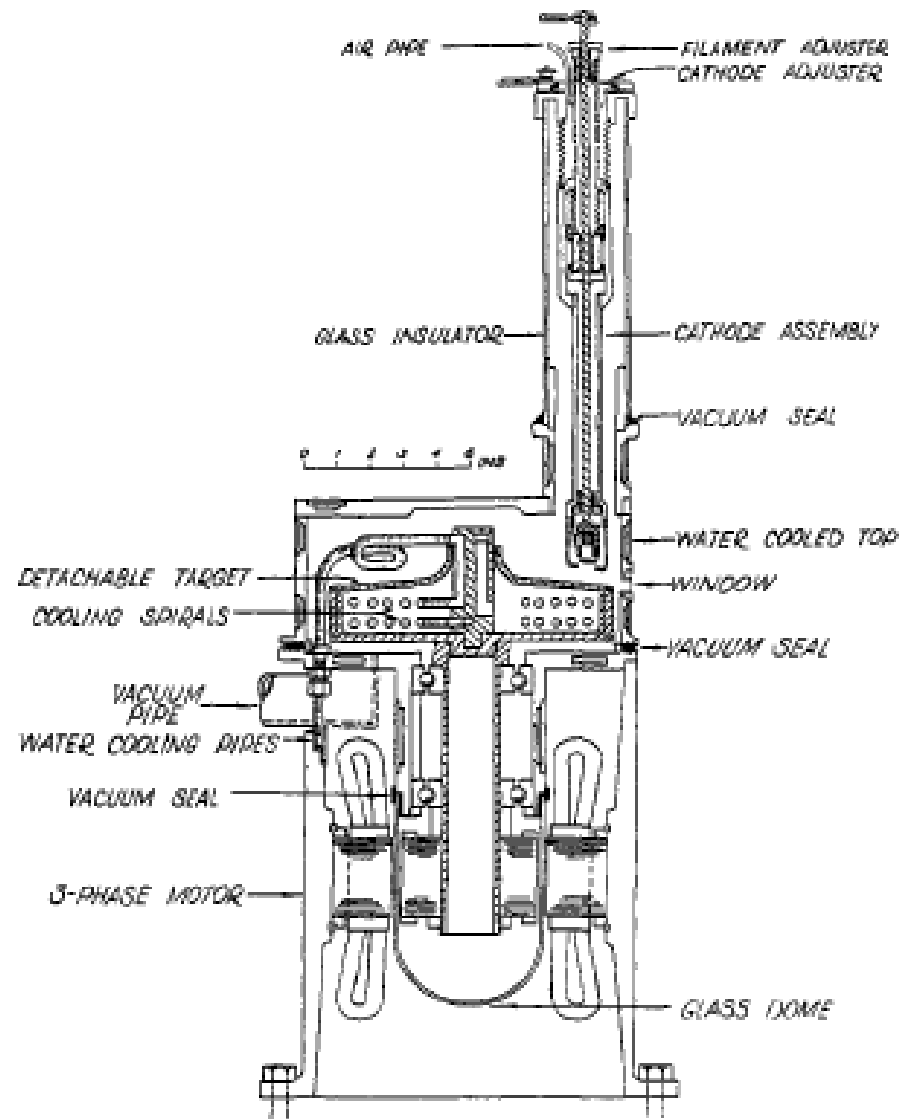


Figure 2 Section through x-ray tube.

Lampy dużej mocy – lampa z wirującą anodą Rigaku



X-RAY GENERATOR

- **Maximum Load:** 18kW
- **Tube Voltage:** 20-60 kV in 1 kV steps
- **Tube Current:** 10-300 mA in 2mA steps
- **Stability of High Voltage:** $\pm 0.03\%$ for a $\pm 10\%$ variation in line voltage and $\pm 2^{\circ}\text{C}$ change in TR.
- **Protective Circuits and Alarm Indicators:** Overload current, over kV, over filament current, over line current, target rotation monitor, cooling water, vacuum and TMP alarms.

Moc nominalna 18 kW (60 kV, 300 mA), ognisko lampy 0,1 x1 mm

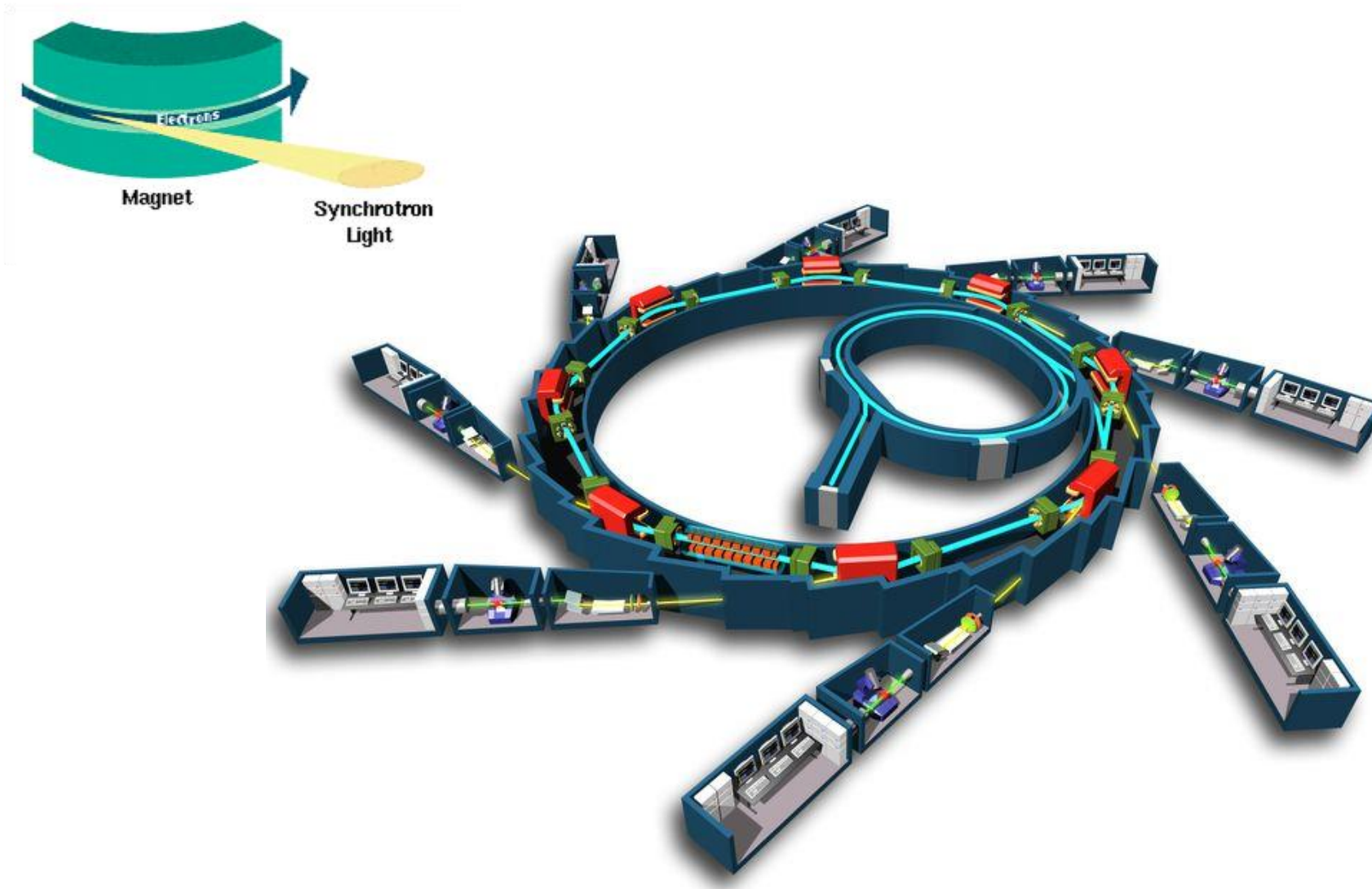
Promieniowanie synchrotronowe

Promieniowanie synchrotronowe zawiera typowe pasma podczerwone, widzialne, ultrafioletu oraz X. Energia promieniowania $10^6 - 10^7$ razy większa niż tradycyjnej lampy rtg.

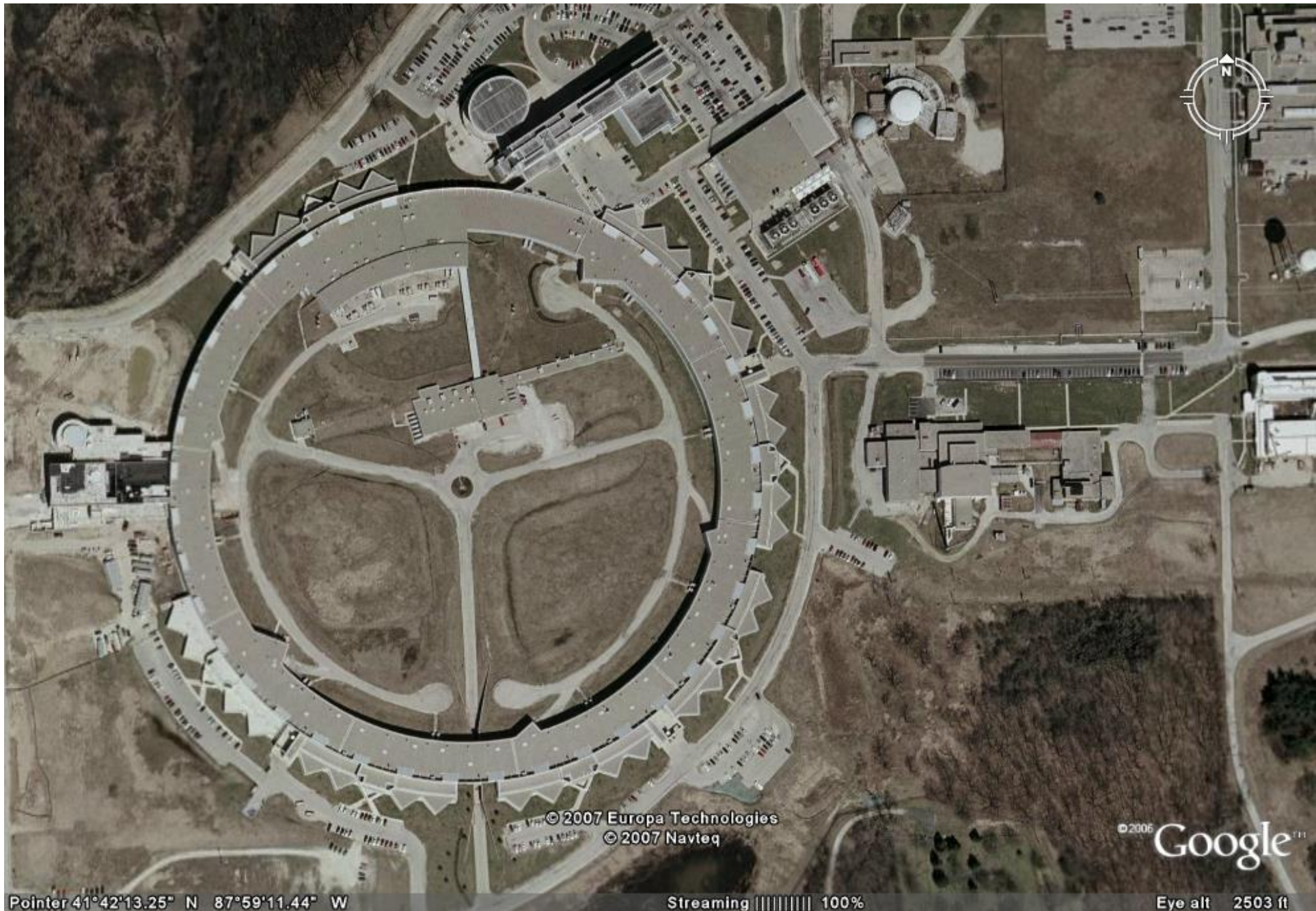
Niektóre cechy charakterystyczne promieniowania synchrotronowego:

wysoka jasność i intensywność	wiele rzędów wielkości większa niż w przypadku konwencjonalnych lamp rentgenowskich
wysoka kolimacja	mały kąt rozbieżności wiązki
niska emitancja	niewielki przekrój źródła światła i mały kąt przestrzenny
szeroki zakres energii fotonów	od kilku do kilku tysięcy elektronowoltów
wysoki stopień polaryzacji	liniowej lub eliptycznej
emisja w niewielkich przedziałach czasu	rzędu nanosekundy lub poniżej, czyli miliardowe części sekundy

Schemat synchrotronu



Synchrotron w Argonne, IL (USA)



Pointer 41°42'13.25" N 87°59'11.44" W

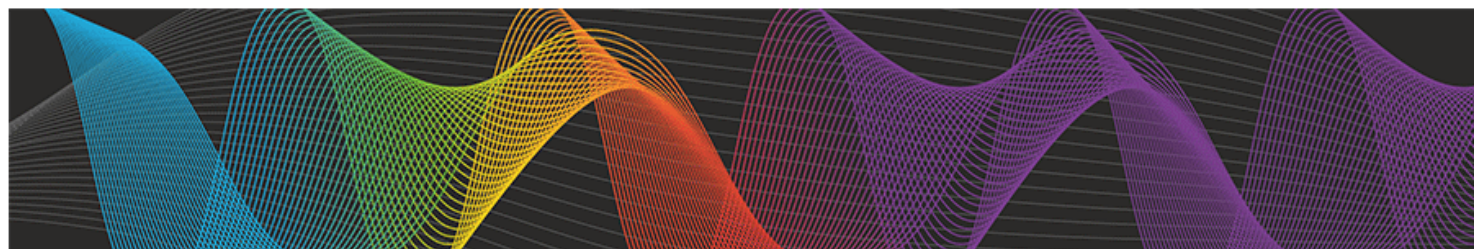
Streaming ||||| 100%

Eye alt 2503 ft

© 2007 Europa Technologies
© 2007 Navteq

© 2006 Google™





Synchrotron SOLARIS

Podstawowe
informacje

Parametry
synchrotronu

Linie badawcze

Przykłady badań

Ciekawostki,
liczby

Publikacje
naukowe zespołu

Zamówienia
publiczne

[Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronow...](#) » Synchrotron SOLARIS

Synchrotron Solaris



W Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego

SOLARIS znajduje się pierwszy w Polsce **synchrotron**, czyli multidyscyplinarne urządzenie badawcze, które otworzy nowe możliwości w wielu dziedzinach nauki takich jak: biologia, chemia, fizyka, inżynieria materiałowa, medycyna, farmakologia, geologia czy krytalografia.

Synchrotron SOLARIS to **najnowocześniejsze urządzenie** tego typu generujące promieniowanie elektromagnetyczne (od podczerwieni do promieniowania rentgenowskiego), którego unikalne właściwości pozwalają zajrzeć w głąb materii i dokonać precyzyjnych analiz.

Przy pomocy synchrotronu można wykonać badania, których nie da się przeprowadzić stosując inne źródła promieniowania elektromagnetycznego. Z tego powodu na synchrotron w Krakowie **czekają polscy naukowcy**, prowadzący swoje badania w zagranicznych ośrodkach.

O tym, jakie znaczenie dla rozwoju nauki ma promieniowanie synchrotronowe, może świadczyć fakt, iż za jego pomocą powstało kilka **przełomowych metod** diagnostycznych w medycynie. Dostęp do promieniowania synchrotronowego przyczynił się również do odkryć, za które przyznano trzy **nagrody Nobla**. Na świecie funkcjonuje około **60 synchrotronów**, które są także motorem rozwoju technologii informacyjnych i mają ogromny wpływ na innowacyjność oraz konkurencyjność gospodarek w tych krajach, w których działają.

Centrum SOLARIS będzie **otwarte dla wszystkich grup badawczych** nie tylko z Polski. Będzie to pierwsza w tej części Europy multidyscyplinarna infrastruktura badawcza działająca 24 godziny na dobę. Badania będą mogły się rozpocząć w 2018 r.

Solaris



Elektronografia - metoda badania budowy substancji oparta na dyfrakcji elektronów, wykorzystywana do analizowania struktury kryształów, warstw powierzchniowych, cieczy, cząstek itp. Do badań wykorzystuje się mikroskopy elektronowe.

Nagroda Nobla 1937



C. Davisson
(1881-1958)



G. Thomson
(1892-1975)

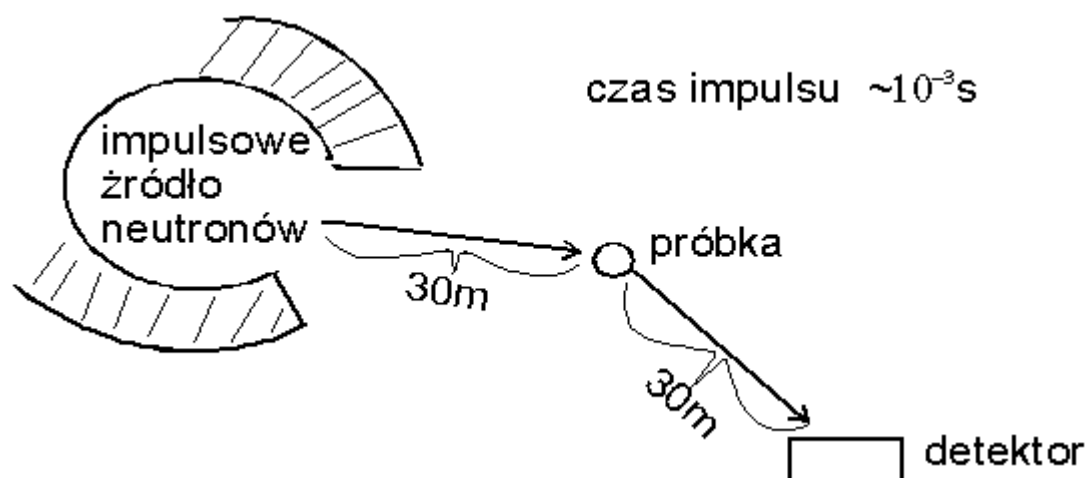
Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) –umożliwiający obserwację topografii badanego materiału. Służy do obserwacji i charakteryzacji materiałów organicznych i nieorganicznych w skali od nanometrycznej do mikrometrycznej.

Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) – rejestrowane są elektrony przechodzące przez próbkę. Próbką w takim mikroskopie musi być cienka płytka o grubości rzędu setek nanometrów. Przygotowanie takiej próbki jest trudne i znacznie ogranicza zastosowania mikroskopu.



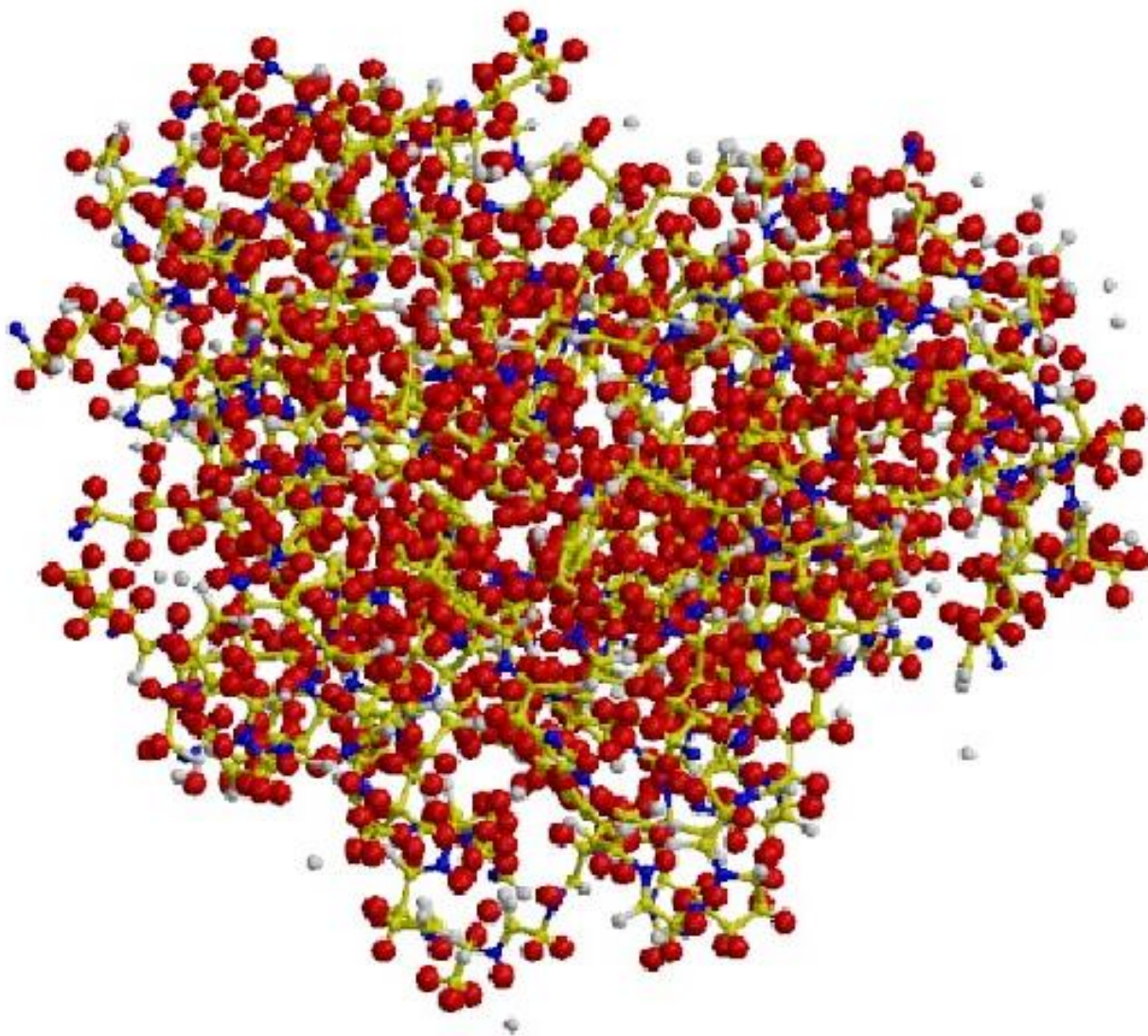
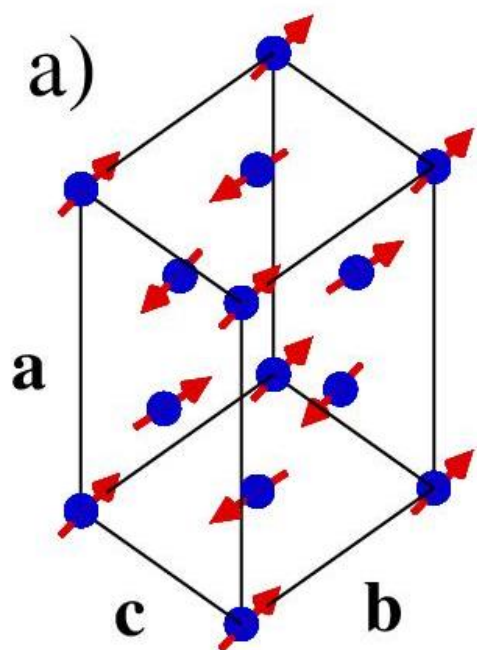
Elektrony są naładowanymi cząsteczkami i oddziałują z materią przez siły Coulomba. Padające elektrony odczuwają wpływ zarówno dodatnio naładowanych jąder atomowych, jak i otaczających elektronów.

Neutronografia.



Równanie fali De Broglie'a $\lambda = h/mv$ pokazuje relację pomiędzy długością fali a energią lub pędem cząstki. Wynika z niego, że dla neutronów o energii 0,09 eV ($v = 4000$ m/sek), λ wynosi ok. 1\AA , a więc jest porównywalna z typowymi odległościami międzyatomowymi. Te tzw. *neutrony termiczne* będą wykazywać właściwości optyczne.

Bardzo istotną właściwością neutronów jest posiadanie spinu a więc i momentu magnetycznego. To implikuje oddziaływanie momentów magnetycznych promieniowania neutronowego z jądrami naświetlanej próbki. Badania neutronograficzne służą do analizy strukturalnej związków magnetycznych, przy ich pomocy można bardzo dokładnie (dokładniej niż z użyciem promieni X) lokalizować w strukturach kryształów położenia atomów wodoru.



Tertiary structure of myoglobin determined by neutron diffraction

● nitrogen, ● carbon, ○ oxygen, ● hydrogen

''

Metody laserowe



FEL (Free Electron Laser)

Do dyfrakcji na kryształach zaczęto ostatnio stosować lasery na swobodnych elektronach. Są one obecnie najjaśniejszymi dostępnymi źródłami promieniowania rentgenowskiego; z promieniami X pojawiającymi się w **femtosekundowych** seriach. Intensywność wiązki jest tak wielka, że najmniejsze kryształy dają obrazy dyfrakcyjne o rozdzielczości atomowej. Tak małych kryształów nie można byłoby używać stosując inne źródła promieniowania. Z drugiej strony, intensywne źródło światła niszczy próbkę co wymaga użycia bardzo wielu kryształów. Ponieważ każdy „wstrzeliwany” w wiązkę kryształ jest losowo zorientowany, należy wykonać setki tysięcy pojedynczych obrazów dyfrakcyjnych w celu uzyskania kompletnego zestawu danych. Metoda ta, seryjna krystalografia femtosekundowa, **została wykorzystana do rozwiązania struktur krystalicznych wielu białek.**

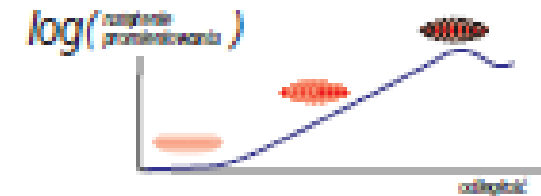
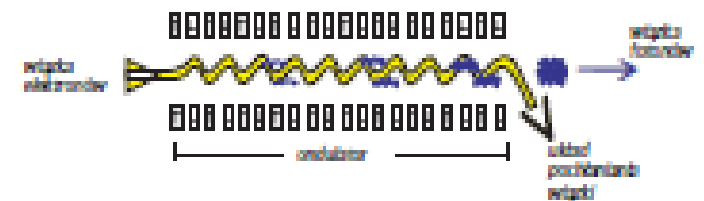
$$1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$$

Laser rentgenowski o bardzo dużej jasności

Projekt lasera na swobodnych elektronach (FEL — Free Electron Laser) opiera się na zasadzie wytwarzania promieniowania synchrotronowego przez wiązkę elektronową w długim undulatorze (patrz rysunek). Długość fali otrzymywanego promieniowania zależy od długości modułu undulatora i prędkości elektronów:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} (1 + K^2)$$

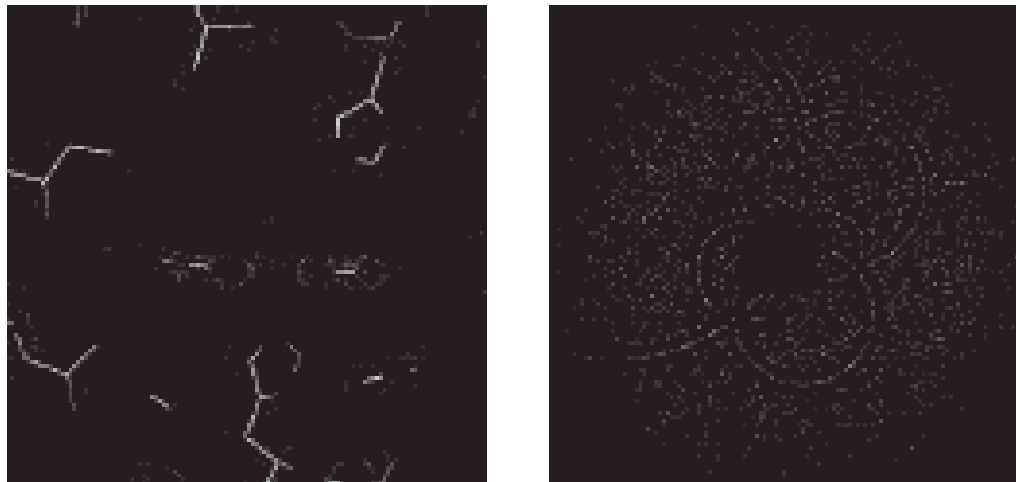
Uzyskuje się wykładniczy wzrost wymuszonego, spójnego promieniowania o wielkim natężeniu i regulowanej długości fali.



Laser na swobodnych elektronach z samowzmacniającą emisją spontaniczną (SASE)

Zastosowanie lasera rentgenowskiego (X-FEL)

- spektroskopia z czasową zdolnością rozdzielczą rzędu femtosekund,
- obrazowanie z „atomową” zdolnością rozdzielczą ze skalą czasową rzędu 1 fs,
- nieliniowe oddziaływanie promieniowania X z materią,
- dynamika powierzchni granicznych w skalach atomowych,
- optyka kwantowa z promieniowaniem o długości rzędu 1 Å (10^{-10} m).



Struktura krystaliczna (z lewej) i jej obraz dyfrakcji Lauego (z prawej). X-FEL umożliwia rejestrację takich obrazów w czasie około 100 fs, co pozwala na badanie szybkich zmian w strukturach kryształu.

Widmo promieniowania rentgenowskiego

Widmo ciągłe

Emisja promieniowania rentgenowskiego o energii $h\nu$ w lampie jest wynikiem zahamowania elektronu na anodzie ΔE

$$\Delta E = h\nu$$

gdzie h - stała Plancka, ν - częstość drgań.

Energia kinetyczna elektronu w polu o różnicy potencjałów V wynosi

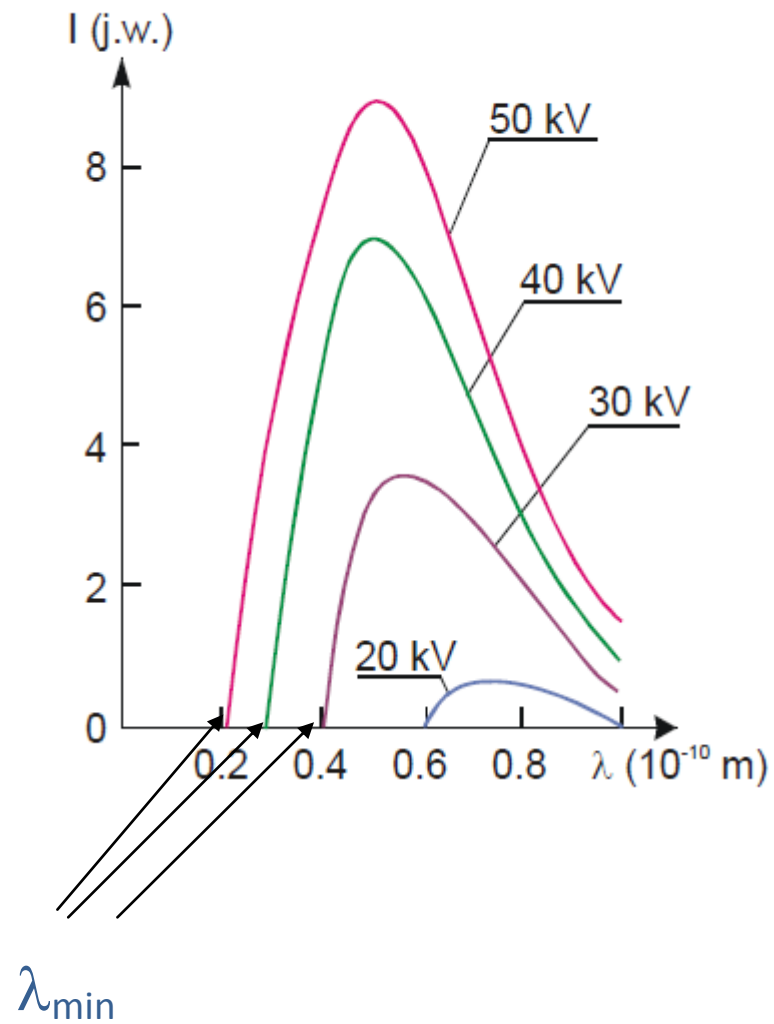
$$\frac{1}{2}mv^2 = Ve = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Stąd:

$$\lambda_{min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot V} = \frac{12,39}{V} \quad [\text{\AA}]$$

Wartość λ_{min} określa tzw. krótkofalową granicę widma ciągłego zależną od napięcia lampy.

Widmo ciągłe promieniowania rentgenowskiego.



Istotny wpływ na natężenie widma ciągłego ma napięcie przyłożone do lampy rentgenowskiej:

$$I = k \cdot i \cdot V^2 \cdot Z$$

gdzie I - natężenie promieniowania, k - stała, i - natężenie prądu anodowego, V - napięcie lampy rentgenowskiej, Z - liczba atomowa materiału anody.

Pytanie:

Lampa rtg o mocy 1 kW może pracować przy nastawach roboczych prądu:

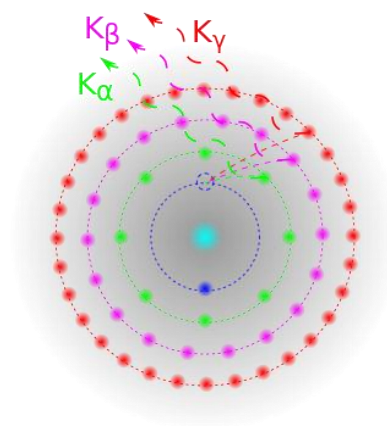
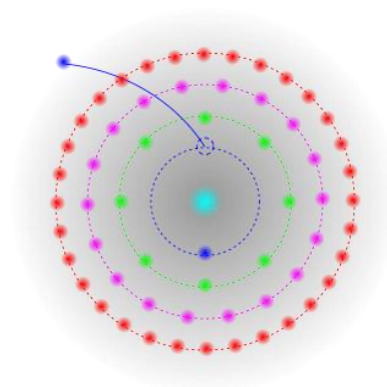
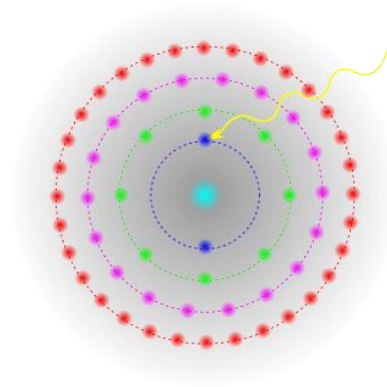
$i = 25 \text{ mA}$, $V = 40 \text{ kV}$ lub $i = 40 \text{ mA}$, $V = 25 \text{ kV}$. Które parametry prądowe dają większe natężenie promieniowania?

Widmo charakterystyczne

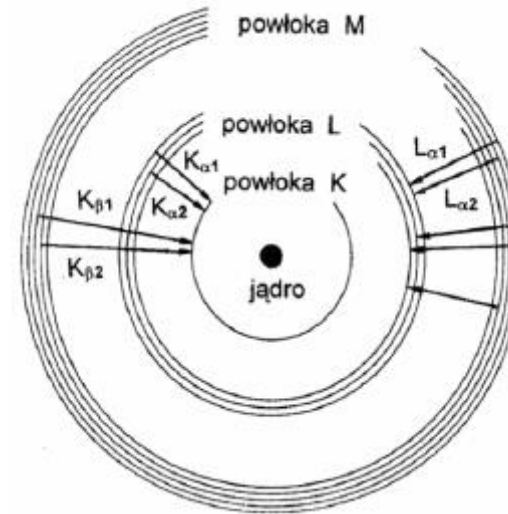
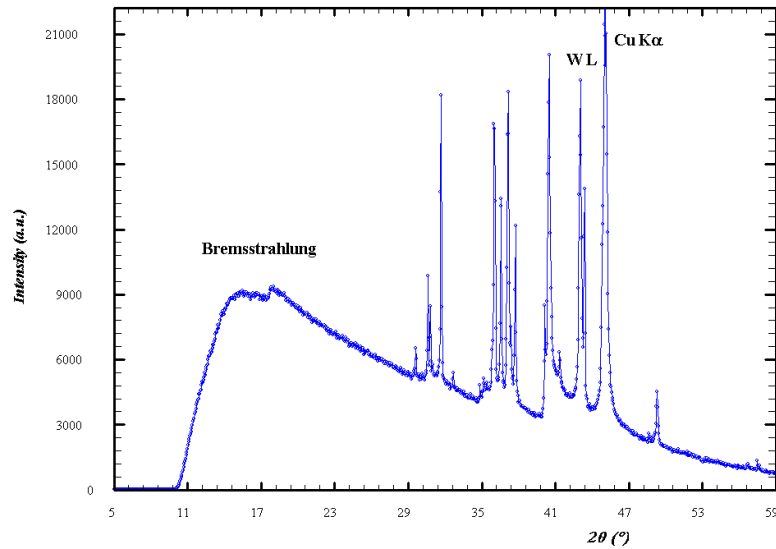
Potencjał wzbudzenia – różnica potencjałów przy których elektrony przyspieszane w lampie rtg mogą wybić elektrony z powłok atomów materiału anody.

Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie powstaje wskutek przeskoku z poziomu energetycznego wyższego na niższy wcześniej opróżniony. Różnica energii między poziomami zostaje wypromieniowana w postaci fotonu promieniowania rentgenowskiego.

Powstawanie widma charakterystycznego



WIDMO CHARAKTERYSTYCZNE Cu



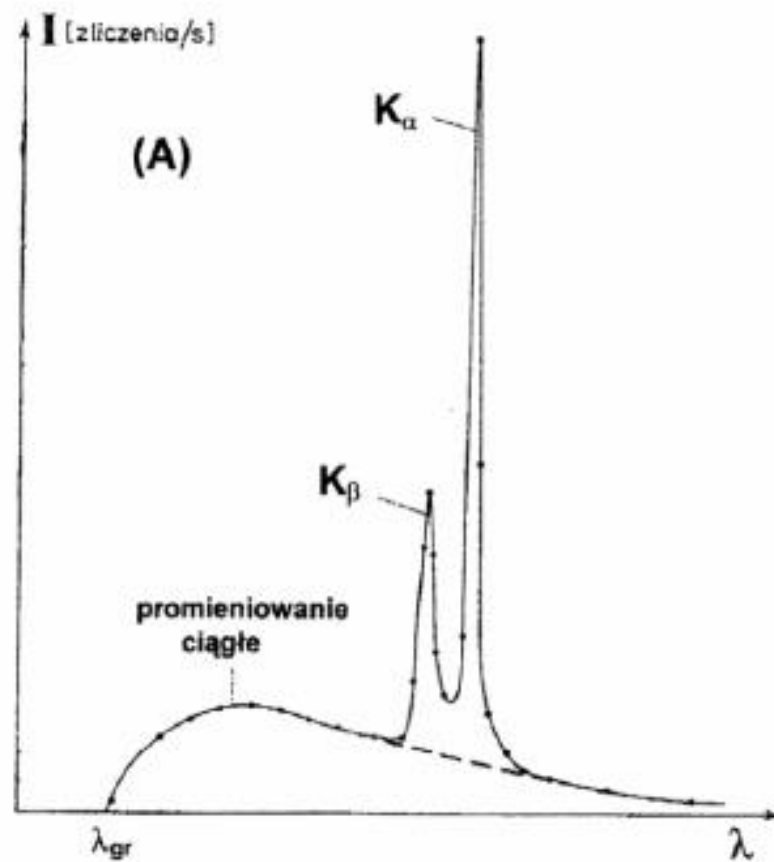
W lampach rentgenowskich są wykorzystywane przejścia odpowiadające za najbardziej intensywne promieniowanie rentgenowskie:

$K\alpha_1$ - przejście $L_{III} \rightarrow K$ ($I = 100$),

$K\alpha_2$ - przejście $L_{II} \rightarrow K$ ($I = 50$).

$K\beta$ - przejście $M_{II,III} \rightarrow K$ ($I = 20$).

Modelowe widmo charakterystyczne



Natężenie I linii widma charakterystycznego można przedstawić wzorem empirycznym

$$I = K(V - V_{\text{wzb}})^n \cdot i$$

gdzie i - natężenie prądu płynącego przez lampę, K - stała wyznaczona eksperymentalnie, n - wartość ok. 1.5 dla $V \approx 3V_{\text{wzb}}$. Optymalne napięcie robocze lampy, przy którym jest najkorzystniejszy stosunek natężeń widma charakterystycznego do ciągłego, wynosi ok $3-4V_{\text{wzb}}$.

Prawo Moseleya

Długości fal danej serii widmowej zależą od różnicy poziomów energetycznych materiału anody a więc są zależne od rodzaju pierwiastka. Określa tę zależność prawo Moseley'a (1913 r.):

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_p^2} \right)$$

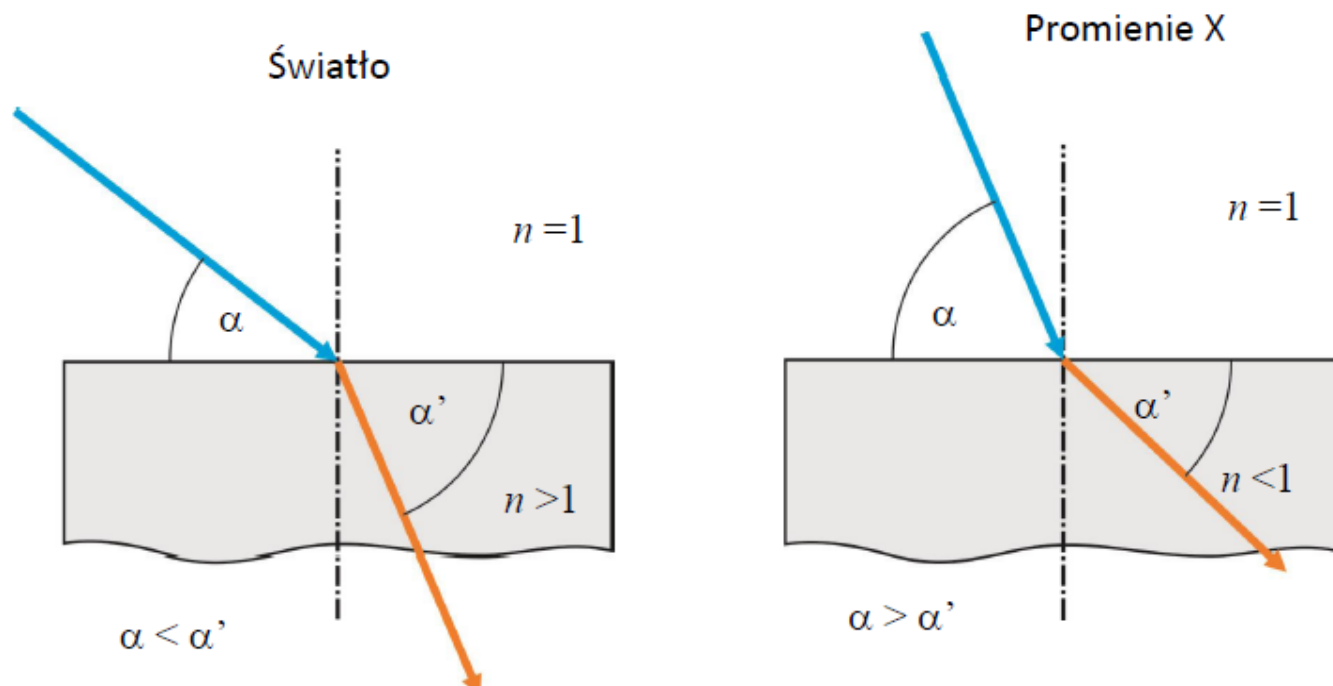
gdzie R - stała Rydberga (109737.3 cm^{-1}), Z - liczba atomowa, σ - stała ekranowania, dla serii K $\sigma = 1$, n_k - główna liczba kwantowa powłoki, na którą następuje przeskok elektronu, n_p - główna liczba kwantowa powłoki, z której następuje przeskok elektronu.

Charakterystyka oddziaływania promieniowania rtg z materią

Efekty optyczne

Załamanie (prawo Snelliusa, 1621 r.)

Promień padający biegnący w ośrodku pierwszym, pada na granicę ośrodków, po czym zmienia kierunek (załamuje się) i jako promień załamany biegnie w ośrodku drugim.



Promienie padający i załamany oraz prostopadła padania (normalna) leżą w jednej płaszczyźnie, a kąty spełniają zależność:

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} = n$$

gdzie:

n_1 – współczynnik załamania światła ośrodka pierwszego,

n_2 – współczynnik załamania światła ośrodka drugiego,

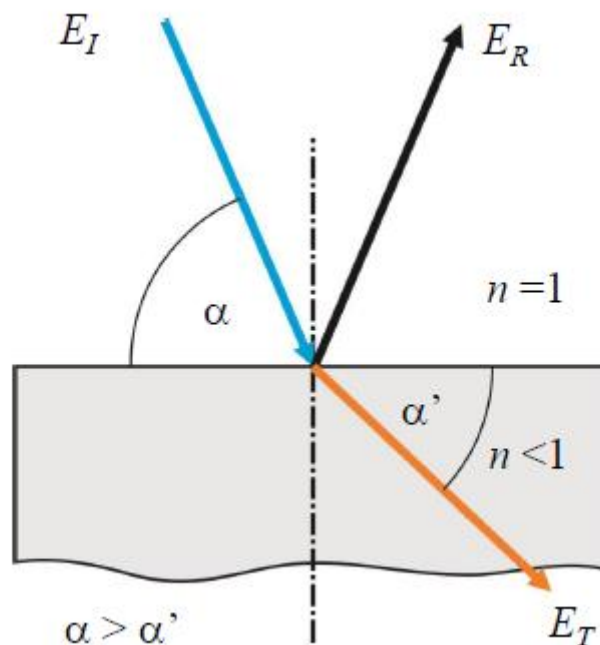
n – względny współczynnik załamania światła ośrodka drugiego względem pierwszego,

α_1 – kąt padania, kąt między promieniem padającym a normalną do powierzchni granicznej ośrodków,

α_2 – kąt załamania, kąt między promieniem załamanym a normalną.

**Efekty refrakcyjne dla promieni X są bardzo trudne do obserwacji
ponieważ $n \leq 1$ ($n_{rtg} = 0,9999997$)**

Odbicie promieni X od powierzchni

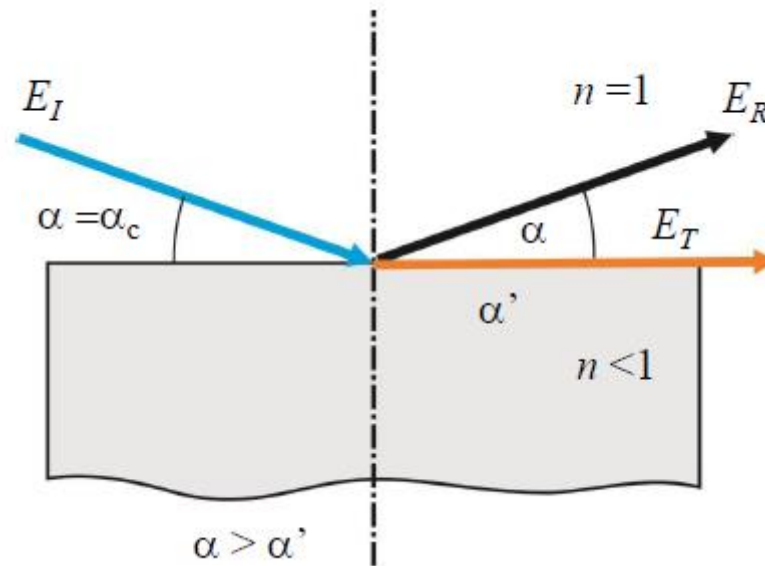


Gdy fala płaska E_I pada na granicę ośrodków powstaje fala odbita E_R i fala przechodząca E_T . Ponieważ współczynnik załamania dla promieni X jest bliski 1, $n \cong 1$, współczynnik odbicia normalnego jest znikomo mały, $\sim 10^{-12}$.

Wniosek: „normalne” lustro nie istnieje.

Całkowite zewnętrzne odbicie

Dla światła istnieje całkowite wewnętrzne odbicie.

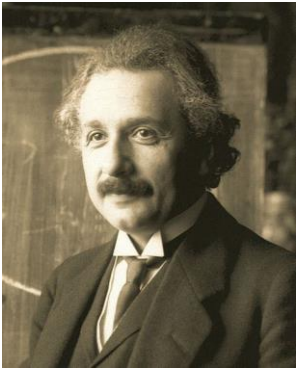


W przypadku promieni X dla których $n \cong 1$, istnieje kąt krytyczny $\alpha = \alpha_c$ (rzędu $0,1^\circ - 0,2^\circ$) dla którego głębokość wnikania promieniowania jest niezwykle mała (rzędu kilku nanometrów). Wiązka przechodząca E_T porusza się wzdłuż powierzchni.

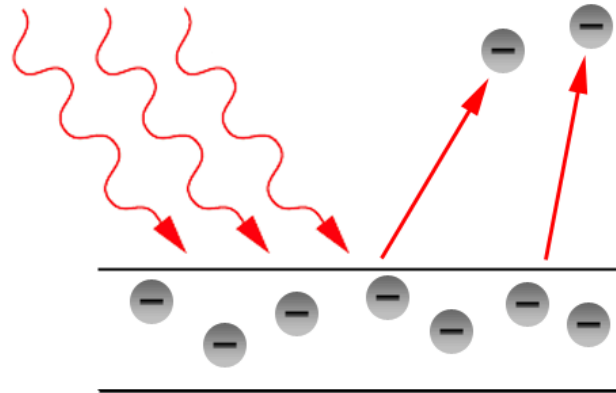
Oddziaływanie z materią

Efekt fotoelektryczny

(Albert Einstein, Nagroda Nobla 1921)



(1879 - 1955)



$$h\nu = W + E_k$$

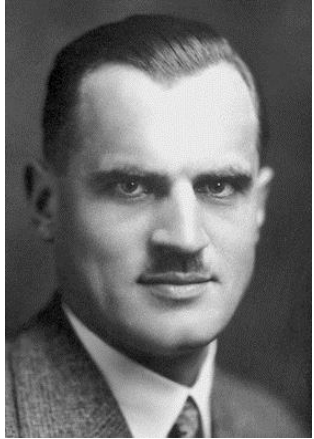
gdzie: h – stała Plancka; ν – częstotliwość padającego fotonu; W – praca wyjścia; E_k – maksymalna energia kinetyczna emitowanych elektronów.

E.F. może też powodować przejścia elektronowe, które mogą wywoływać emisję wtórną czyli FLUORESCENCJĘ.

Długość emitowanego światła jest dłuższa niż padającego (tzw. przesunięcie Stokesa).

Efekt Comptona

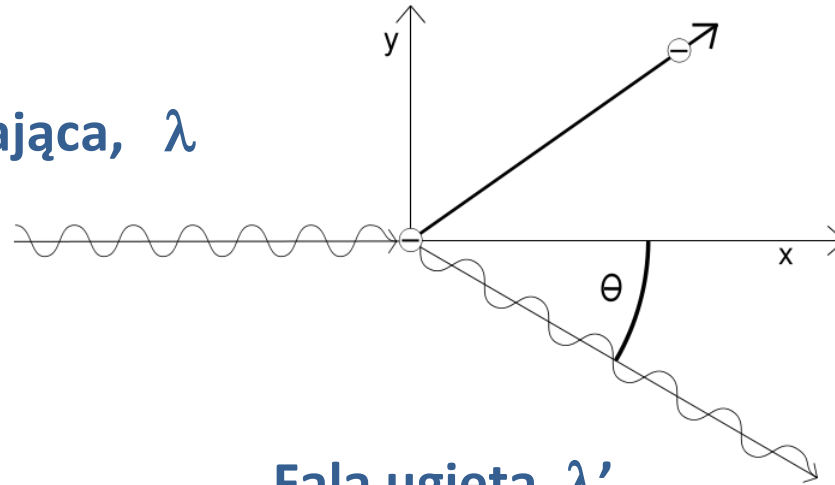
Artur H. Compton, Nagroda Nobla 1927



(1892 – 1962)



Fala padająca, λ



Fala ugięta, λ'

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta)$$

$$\lambda_c = h/m_e c = (2,4263102175 \pm 0,0000000033) \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

λ_c – stała (comptonowska długość fali elektronu)

$$\Delta\lambda_{max} = 0,0485 \text{ \AA} \quad \text{dla } \theta = 180^\circ$$

Wniosek dla CuK α :

$$\lambda_{min} = 1,54 \text{ \AA} \quad \leftrightarrow \quad \lambda_{max} = 1,59 \text{ \AA}$$

Rozpraszanie klasyczne

Poszczególne elektrony naświetlanego materiału traktuje się jako niezależne oscylatory, które pod wpływem fal elektromagnetycznych stają się źródłem promieniowania o tej samej długości fali, co promieniowanie padające. Ich wzajemne oddziaływanie może być przyczyną powstawania promieniowania interferencyjnego co ma najważniejsze znaczenie dla rentgenograficznej analizy strukturalnej.

Absorpcja i współczynnik absorpcji.

Prawo Lamberta-Beera: osłabienie natężenia jest proporcjonalne do natężenia wiązki pierwotnej, współczynnika osłabienia μ i przyrostu drogi dx :

$$-dI = I \cdot \mu \cdot dx$$

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

gdzie I - natężenie wiązki po przejściu, I_0 - natężenie wiązki pierwotnej, x - grubość warstwy absorbującej.

Współczynnik osłabienia zawiera dwie składowe:

$$\mu = \tau + \sigma$$

gdzie τ - współczynnik absorpcji właściwej, σ - współczynnik rozpraszania.

Po podzieleniu tego równania przez gęstość materiału ρ otrzymujemy charakterystyczny dla danego materiału masowy współczynnik osłabienia μ/ρ [cm^2/g]:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho}$$

gdzie τ/ρ - masowy współczynnik absorpcji, σ/ρ - masowy współczynnik rozpraszania. Przekształcając odpowiednio wzory można otrzymać:

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x} = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} m}$$

gdzie m - masa prześwietlonej substancji, jaką napotyka na swej drodze wiązka promieni o przekroju 1 cm^2 .

W praktyce masowy współczynnik rozpraszania σ/ρ pomija się i wtedy

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho}$$

Masowy współczynnik osłabienia μ/ρ w przypadku substancji wieloskładnikowej (np. związku chemicznego) jest określony wzorem:

$$\frac{\mu}{\rho} = C_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + C_2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \dots + C_n \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_n$$

gdzie C_1, C_2, \dots, C_n - udziały poszczególnych składników (pierwiastków),

$(\mu/\rho)_1, (\mu/\rho)_2, (\mu/\rho)_n$ - masowe współczynniki osłabienia poszczególnych składników.

Zadanie

Obliczyć straty promieniowania $\text{CuK}\alpha$ po przebyciu drogi 20 cm w powietrzu w warunkach normalnych.

Dane: gęstość powietrza $\rho_{\text{pow}} = 0,00129 \text{ g/cm}^3$, $x = 20 \text{ cm}$, $(\mu/\rho)_{\text{azot}} = 8,51 \text{ cm}^2/\text{g}$,
 $(\mu/\rho)_{\text{tlen}} = 12,7 \text{ cm}^2/\text{g}$, $(\mu/\rho)_{\text{argon}} = 113 \text{ cm}^2/\text{g}$, $C_{\text{azot}} = 0,756$, $C_{\text{tlen}} = 0,231$, $C_{\text{argon}} = 0,013$.

Zadanie

Obliczyć straty promieniowania $\text{CuK}\alpha$ po przebyciu drogi 20 cm w powietrzu w warunkach normalnych.

Dane: gęstość powietrza $\rho_{\text{pow}} = 0,00129 \text{ g/cm}^3$, $x = 20 \text{ cm}$, $(\mu/\rho)_{\text{azot}} = 8,51 \text{ cm}^2/\text{g}$,
 $(\mu/\rho)_{\text{tlen}} = 12,7 \text{ cm}^2/\text{g}$, $(\mu/\rho)_{\text{argon}} = 113 \text{ cm}^2/\text{g}$, $C_{\text{azot}} = 0,756$, $C_{\text{tlen}} = 0,231$, $C_{\text{argon}} = 0,013$.

Rozwiązanie:

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{pow}} = C_{\text{azot}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{azot}} + C_{\text{tlen}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{tlen}} + C_{\text{argon}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{argon}} = 10,83 [\text{g} \times \text{cm}^{-2}]$$

$$I = I_0 e^{-(10,83 \cdot 20 \cdot 0,00129)} = 0,756 I_0$$

Odpowiedź:

Straty promieniowania $\text{CuK}\alpha$ na drodze 20 cm wynoszą 24,6%.

Zadanie

Określić maksymalne osłabienie promieniowania rentgenowskiego przechodzącego przez kryształ o kształcie zbliżonym do prostopadłościanu i wymiarach $0,1 \times 0,3 \times 0,4$ mm dla

a) $\mu = 10 \text{ cm}^{-1}$, b) $\mu = 50 \text{ cm}^{-1}$.

Zadanie

Określić maksymalne osłabienie promieniowania rentgenowskiego przechodzącego przez kryształ o kształcie zbliżonym do prostopadłościanu i wymiarach $0,1 \times 0,3 \times 0,4$ mm dla

$$a) \mu = 10 \text{ cm}^{-1}, \quad b) \mu = 50 \text{ cm}^{-1}.$$

Rozwiązanie:

Aby rozwiązać zadanie należy znaleźć najkrótszą i najdłuższą drogę optyczną w kryształach. Najkrótsza jest dana w zadaniu, najdłuższa jest równa przekątnej przestrzennej i wynosi około 0,51 mm. Stosując wzór $I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$ łatwo obliczyć osłabienie promieniowania zależne od grubości kryształu (0,1:0,3:0,4:0,51 mm).

Dla $\mu = 10 \text{ cm}^{-1}$ osłabienie promieniowania wynosi odpowiednio

$$1 : 0,74 : 0,67 : 0,60$$

1

Zadanie

Określić maksymalne osłabienie promieniowania rentgenowskiego przechodzącego przez kryształ o kształcie zbliżonym do prostopadłościanu i wymiarach $0,1 \times 0,3 \times 0,4$ mm dla

a) $\mu = 10 \text{ cm}^{-1}$, b) $\mu = 50 \text{ cm}^{-1}$.

Rozwiązanie:

Aby rozwiązać zadanie należy znaleźć najkrótszą i najdłuższą drogę optyczną w kryształach. Najkrótsza jest dana w zadaniu, najdłuższa jest równa przekątnej przestrzennej i wynosi około 0,51 mm. Stosując wzór $I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$ łatwo obliczyć osłabienie promieniowania zależne od grubości kryształu (0,1:0,3:0,4:0,51 mm).

Dla $\mu = 10 \text{ cm}^{-1}$ osłabienie promieniowania wynosi odpowiednio

$$1:0,74:0,67:0,60$$

Dla $\mu = 50 \text{ cm}^{-1}$ odpowiednio

$$1:0,37:0,22:0,13$$

Zadanie

Określić maksymalne osłabienie promieniowania rentgenowskiego przechodzącego przez kryształ o kształcie zbliżonym do prostopadłościanu i wymiarach $0,1 \times 0,3 \times 0,4$ mm dla

$$a) \mu = 10 \text{ cm}^{-1}, \quad b) \mu = 50 \text{ cm}^{-1}.$$

Rozwiązanie:

Aby rozwiązać zadanie należy znaleźć najkrótszą i najdłuższą drogę optyczną w kryształach. Najkrótsza jest dana w zadaniu, najdłuższa jest równa przekątnej przestrzennej i wynosi około 0,51 mm. Stosując wzór $I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$ łatwo obliczyć osłabienie promieniowania zależne od grubości kryształu (0,1:0,3:0,4:0,51 mm).

Dla $\mu = 10 \text{ cm}^{-1}$ osłabienie promieniowania wynosi odpowiednio

$$1:0,74:0,67:0,60$$

Dla $\mu = 50 \text{ cm}^{-1}$ odpowiednio

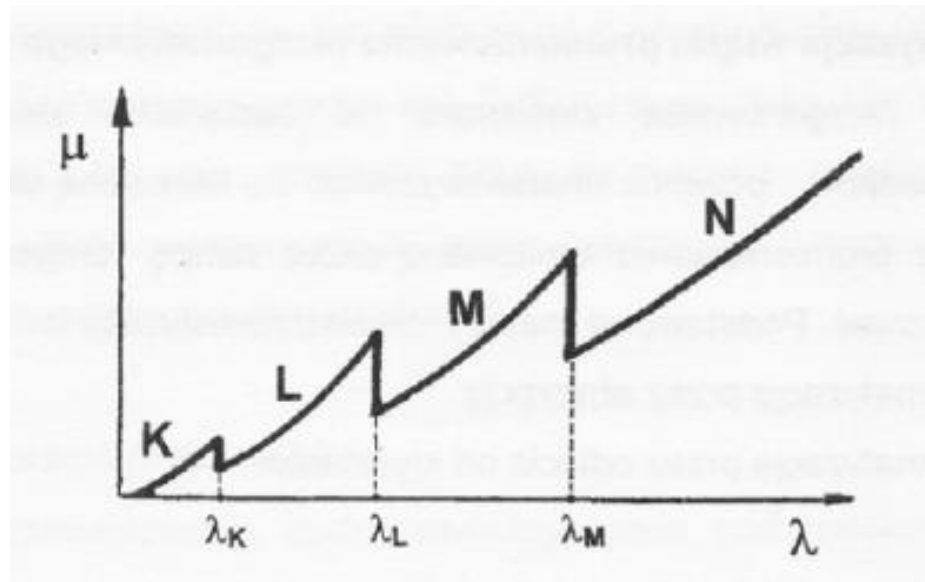
$$1:0,37:0,22:0,13$$

Wniosek: Najlepszym rozwiązaniem problemu absorpcji są kryształy o kształcie kulistym.

Masowy współczynnik absorpcji μ/ρ zależy od długości fali promieniowania rentgenowskiego zgodnie ze wzorem:

$$\mu/\rho = k\lambda^3 Z^3$$

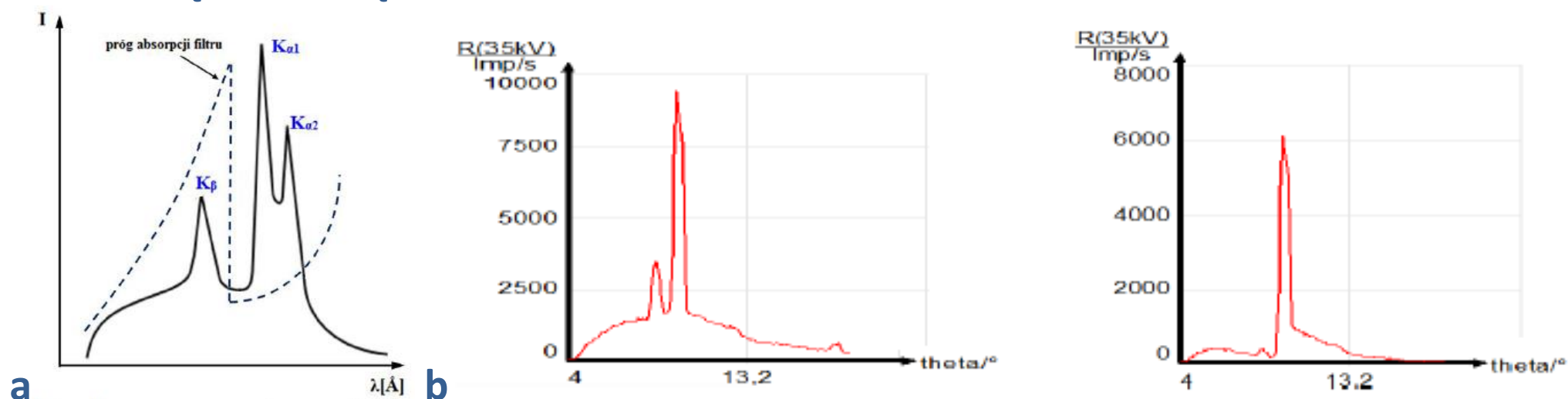
gdzie k - stała, Z - liczba atomowa, λ - długość promieniowania.



Wartości λ_K , λ_L , λ_M odpowiadają położeniom tzw. progów absorpcji. Progi absorpcji wykorzystuje się do monochromatyzacji promieniowania rentgenowskiego a zjawiska zachodzące w ich pobliżu dostarczyły rentgenowskiej analizie strukturalnej metody określania absolutnej konfiguracji związków chemicznych.

Monochromatyzacja promieniowania rtg.

Do celów badań strukturalnych stosuje się promieniowanie o znanej długości fali λ . W tym celu wykorzystuje się składowe $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$, które są najbardziej intensywne. Aby oddzielić je od składowej $K\beta$ stosuje się filtry lub monochromatory. Materiał filtru dobiera się tak, by próg absorpcji wypadł dokładnie pomiędzy składowymi $K\alpha$ i $K\beta$. Jeżeli materiał anody lampy rentgenowskiej ma liczbę atomową Z to filtr powinien mieć liczbę atomową $Z-1$.



Zasada działania filtra (a). Niefiltrowane i filtrowane (Zr) promieniowanie $MoK\alpha$ i $MoK\beta$ w funkcji kąta θ dla kryształu LiF.

Długości fal głównych linii serii K dla wybranych pierwiastków oraz filtry absorpcyjne.

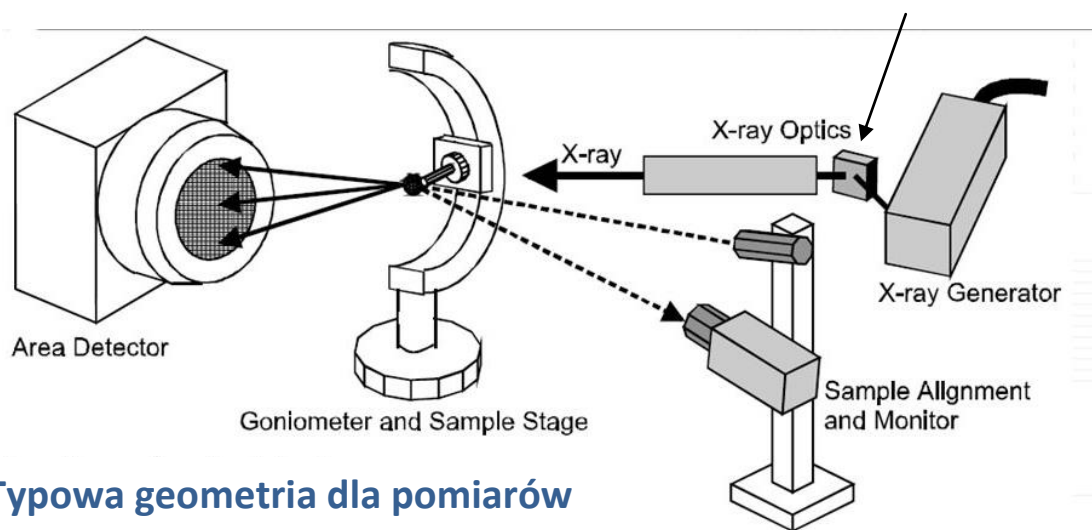
Anoda	Z	Długość fali [Å]			Material filtru	Z	Grubość filtru z folii [nm]
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}			
Cr	24	2.29351	2.22896	2.08480	V	23	0.016
Fe	26	1.93991	1.93597	1.75653	Mn	25	0.016
Co	27	1.79278	1.78892	1.62075	Fe	26	0.018
Cu	29	1.54433	1.54051	1.39217	Ni	28	0.021
Mo	42	0.71354	0.70926	0.63225	Zr	40	0.108

UKŁAD OKRESOWY PIERWIASTKÓW

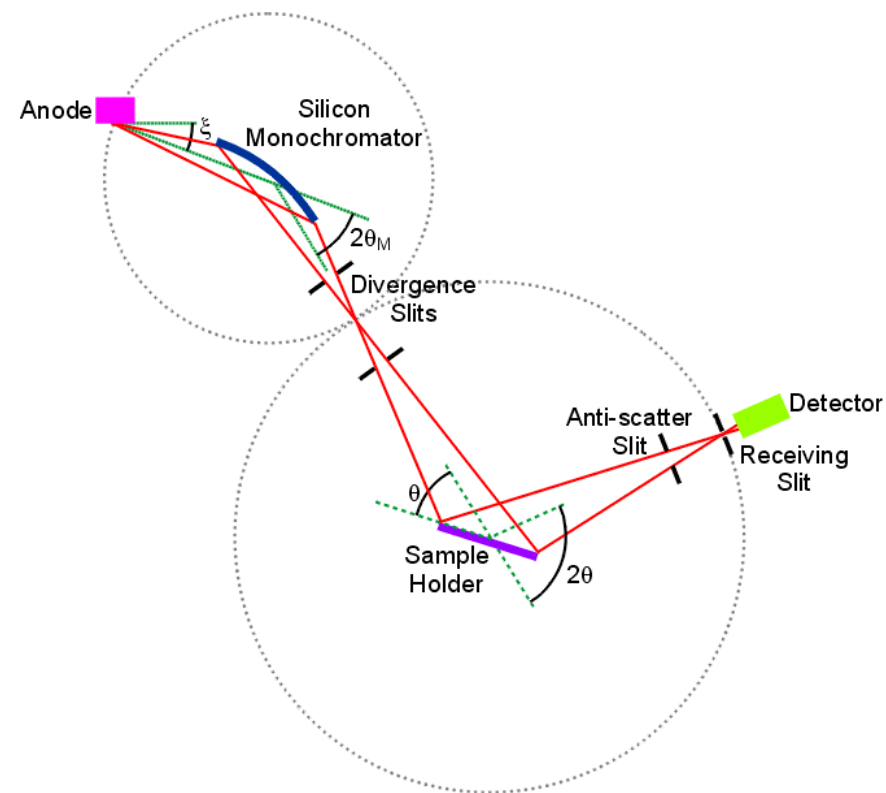
1 H Wodór 1,01																	2 He Hel 4,00
3 Li Lit 6,94	4 Be Beryl 9,01											5 B Bor 10,81	6 C Węgiel 12,01	7 N Azot 14,01	8 O Tlen 16,00	9 F Fluor 19,00	10 Ne Neon 20,18
11 Na Sód 23,00	12 Mg Magnez 24,31											13 Al Glin 26,98	14 Si Krzem 28,08	15 P Fosfor 30,97	16 S Siarka 32,07	17 Cl Chlor 35,45	18 Ar Argon 39,95
19 K Potas 39,10	20 Ca Wapń 40,08	21 Sc Scand 44,96	22 Ti Tytan 47,88	23 V Wanad 50,94	24 Cr Chrom 52,00	25 Mn Mangan 54,94	26 Fe Żelazo 55,85	27 Co Kobalt 58,93	28 Ni Nikiel 58,69	29 Cu Miedź 63,55	30 Zn Cynk 65,39	31 Ga Gal 69,72	32 Ge German 72,61	33 As Arsen 74,92	34 Se Siarka 78,96	35 Br Brom 79,90	36 Kr Krypton 83,80
37 Rb Rubid 85,47	38 Sr Stronc 87,62	39 Y Lantan 88,91	40 Zr Cyrk 91,22	41 Nb Niob 92,91	42 Mo Molibden 95,94	43 Tc Technet 97,91	44 Ru Ruten 101,07	45 Rh Rod 102,91	46 Pd Pallad 106,42	47 Ag Srebro 107,87	48 Cd Kadm 112,41	49 In Ind 114,82	50 Sn Cyna 118,71	51 Sb Antymon 121,76	52 Te Tellur 127,60	53 I Jod 126,90	54 Xe Ksenon 131,29
55 Cs Cez 132,91	56 Ba Bar 137,33	57 La Lantan 138,91	72 Hf Hafn 178,49	73 Ta Tantal 180,95	74 W Wolfram 183,84	75 Re Ren 186,21	76 Os Osm 190,23	77 Ir Iryd 192,22	78 Pt Platyna 195,08	79 Au Złoto 196,97	80 Hg Rtęć 200,59	81 Tl Tal 204,38	82 Pb Ołów 207,20	83 Bi Bizmut 208,98	84 Po Polon 208,98	85 At Astat 209,99	86 Rn Radon 222,02
87 Fr Franc 223,02	88 Ra Rad 226,03	89 Ac Aktyn 227,03	104 Rf Rutherford 261,11	105 Db Dubn 263,11	106 Sg Seaborg 265,12	107 Bh Bohr 264,10	108 Hs Has 269,10	109 Mt Meitner 268,10	110 Ds Darmstadt 281,10	111 Rg Roentgen 280	112 Cn Kopernik 285	113 Uut Ununtri 284	114 Fl Flerow 289	115 Uup Ununpent 289	116 Lv Livermor 293	117 Uus Ununsept 294	118 Uuo Ununoct 294
LANTANOWCE		58 Ce Cer 140,12	59 Pr Praseodym 140,91	60 Nd Neodym 144,24	61 Pm Promet 144,91	62 Sm Samar 150,36	63 Eu Europ 151,96	64 Gd Gadolin 157,25	65 Tb Terb 158,93	66 Dy Dysproz 162,50	67 Ho Holm 164,93	68 Er Erb 167,26	69 Tm Tul 168,93	70 Yb Ytterb 173,04	71 Lu Lutet 174,97		
AKTYNOWCE		90 Th Tor 232,04	91 Pa Protaktyn 231,04	92 U Uran 238,03	93 Np Neptan 237,05	94 Pu Pluton 244,06	95 Am Ameryk 243,06	96 Cm Kuri 247,07	97 Bk Berkel 247,07	98 Cf Kaliforn 251,08	99 Es Einstein 252,09	100 Fm Ferm 257,10	101 Md Mendelew 258,10	102 No Nobel 259,10	103 Lr Lawrenc 262,11		

Monochromatyzacja przez odbicie.

Inną metodą monochromatyzacji jest stosowanie płaskich monochromatorów krystalicznych lub ogniskujących monochromatorów krystalicznych (działanie podobne do lustra wklęsłego). Najczęściej stosowane są monochromatory grafitowe i krzemowe.



Typowa geometria dla pomiarów monokryształów





DZIENNIK USTAW RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

Warszawa, dnia 17 marca 2017 r.

Poz. 576

**OBWIESZCZENIE
MARSZAŁKA SEJMU RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ**

z dnia 10 marca 2017 r.

w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy – **Prawo atomowe**

Załącznik do obwieszczenia Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej
Polskiej z dnia 10 marca 2017 r. (poz. 576)

USTAWA

z dnia 29 listopada 2000 r.

Prawo atomowe¹⁾

Rozdział I

Przepisy ogólne

Art. 1. 1. Ustawa określa:

- 1) działalność w zakresie pokojowego wykorzystywania energii atomowej związanej z rzeczywistym i potencjalnym narażeniem na promieniowanie jonizujące od sztucznych źródeł promieniotwórczych, materiałów jądrowych, urządzeń wytwarzających promieniowanie jonizujące, odpadów promieniotwórczych i wypalonego paliwa jądrowego;
- 2) obowiązki kierownika jednostki organizacyjnej wykonującej tę działalność;
- 3) organy właściwe w sprawach bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej;
- 4) zasady odpowiedzialności cywilnej za szkody jądrowe;
- 5) zasady wypełniania zobowiązań międzynarodowych, w tym w ramach Unii Europejskiej, dotyczących bezpieczeństwa jądrowego, ochrony przed promieniowaniem jonizującym oraz zabezpieczeń materiałów jądrowych i kontroli technologii jądrowych.



znajdź w portalu... SZUKAJ

DLA MEDIÓW

- STRONA GŁÓWNA
- OGŁOSZENIA
- O NAS
- PRAWO
- DLA KLIENTÓW
- CO ROBIMY
- DO POBRANIA
- KONTAKT



JESTEŚ TUTAJ STRONA GŁÓWNA

Uwaga! Nowy adres PAA

- AKTUALNOŚCI
- WSZYSTKIE
- WYDARZENIA
- KOMUNIKATY
- RSS



Zdarzenie w elektrowni Równe na Ukrainie - brak zagrożenia
19-01-2018
Dzisiaj o godzinie 11.20 (czasu lokalnego) blok numer 2 elektrowni jądrowej Równe na Ukrainie został automatycznie wyłączony. Zdarzenie nie spowodowało żadnego zagrożenia.

[Czytaj całość »](#)

**CAŁODOBOWE
ZGŁASZANIE ZDARZEŃ
RADIACYJNYCH**

TELEFONY
22 19 430
22 621 02 56
783 920 151

FAX
22 621 27 83
22 621 02 63

E-MAIL

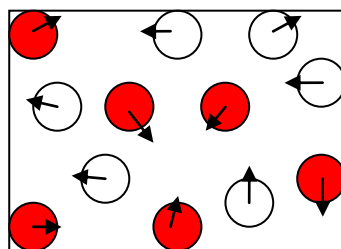
Nadzór PAA realizowany jest poprzez m.in.:

- udzielanie zezwoleń na wykonywanie tych działalności lub ich rejestrację,
- nadawanie uprawnień do zajmowania stanowisk istotnych z punktu widzenia bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej,
- kontrolę sposobu prowadzenia działalności, a w razie konieczności nakładanie sankcji.

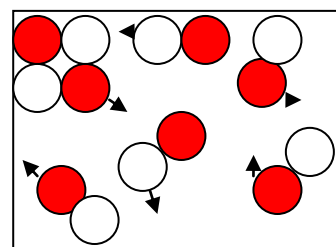
Nadzór nad wykorzystaniem aparatów rentgenowskich wykonywany jest przez państwowe Wojewódzkie Inspektoraty Sanitarne.

Wewnętrzny nadzór nad przestrzeganiem wymagań ochrony radiologicznej w jednostce organizacyjnej wykonującej działalność wymagającą zezwolenia sprawuje osoba, która posiada uprawnienia inspektora ochrony radiologicznej.

Pojęcia podstawowe

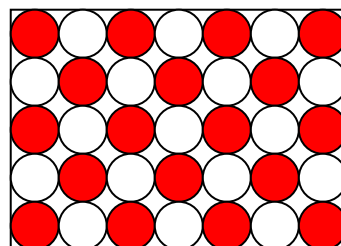


Faza gazowa

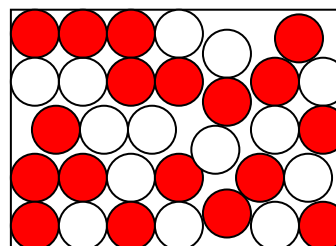


Faza ciekła

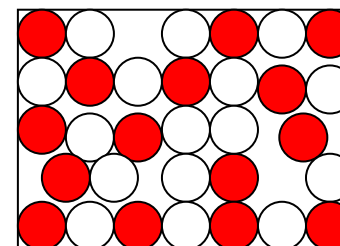
Faza stała



Postać krystaliczna



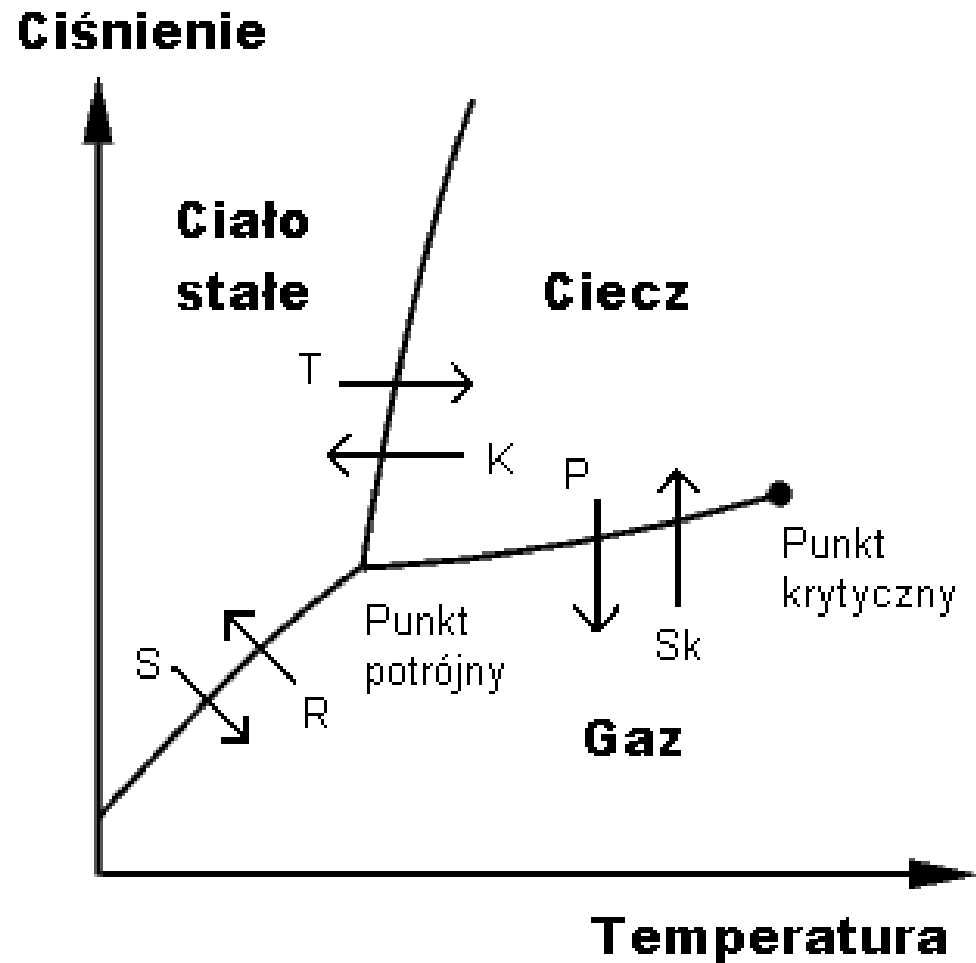
Postać szklista



Postać amorficzna

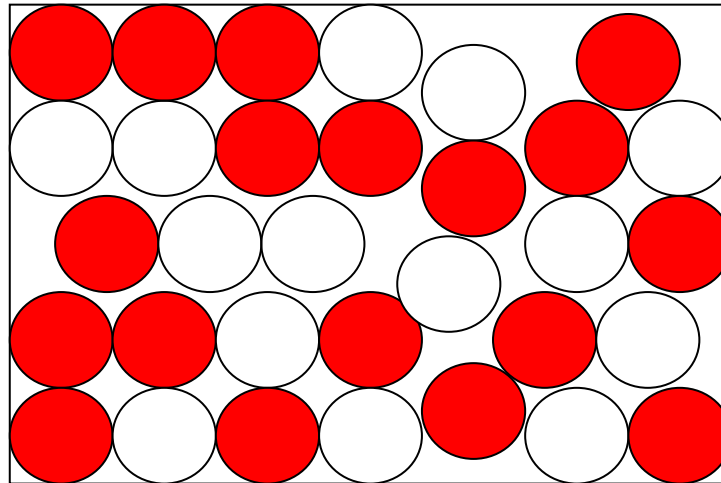
Stany skupienia materii.

Substancje otrzymane w postaci krystalicznej mają ściśle określony skład, właściwości chemiczne i fizyczne jak również charakterystyczny wygląd.



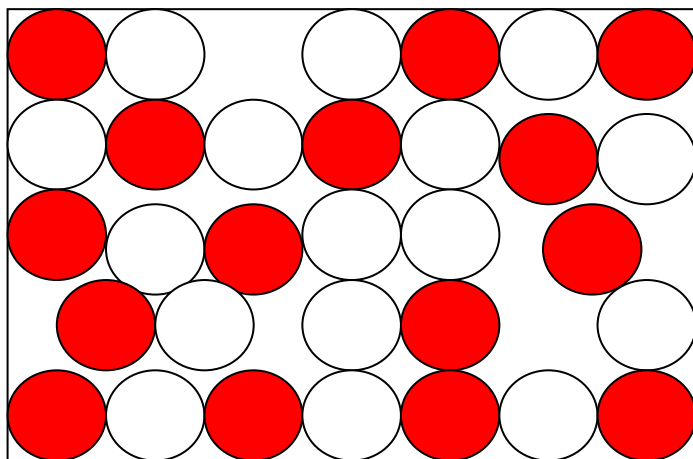
Wykres fazowy dla substancji występującej w trzech fazach skupienia (np. wody).
 Oznaczenia: S – sublimacja, R – resublimacja, T – topnienie, K – krzepnięcie, P –
 parowania lub wrzenie, Sk – skraplanie (<http://pl.wikipedia.org>)

Postać szklista: brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Jedyna forma uporządkowania ma charakter lokalny. Zagęszczenia materii tworzą niewielkie domeny o rozmiarach nie przekraczających dwu- lub trzykrotnie wymiarów pojedynczych molekuł.



Postać amorficzna (bezpostaciowa): budowa nieuporządkowana.

W postaci amorficznej występują często substancje posiadające możliwość krystalizacji lecz z różnych powodów, np. wielkości cząsteczek, zanieczyszczeń czy zbyt dużej szybkości chłodzenia (efekt przechłodzenia) tworzące w fazie stałej domeny amorficzne. Jako substancje częściowo amorficzne mogą występować niektóre metale i stopy, szkła, polimery, opale, bursztyny, szkliska wulkaniczne.



Amorficzne szklisko wulkaniczne (obsydian) (<http://pl.wikipedia.org>)

Cechy kryształów: charakterystyczny wygląd, właściwości jak kolor, twardość, temperatura topnienia, rozpuszczalność.

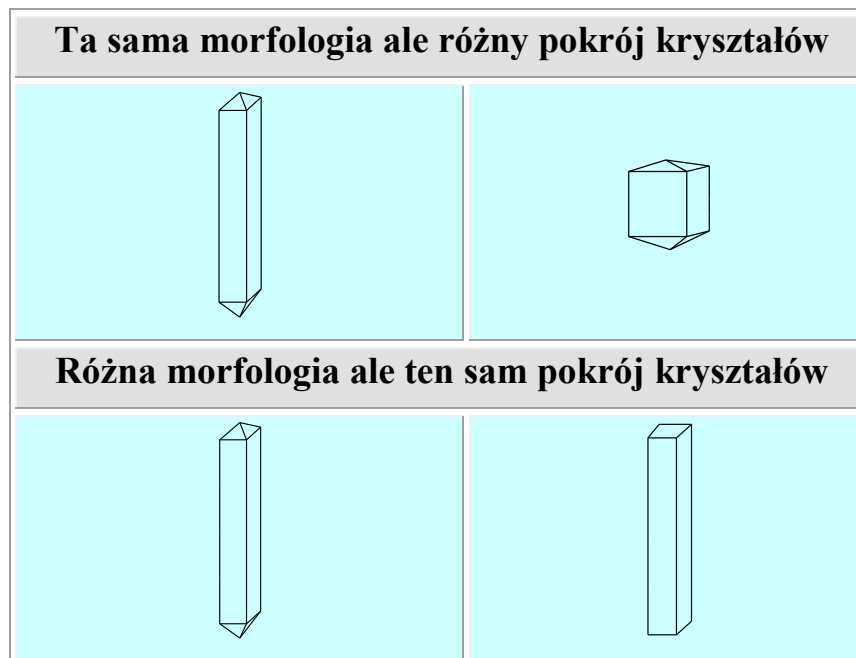


Kryształy (a) śniegu, (b) kwarcu, (c) miki, (d) azbestu (krokidolitu²), (e) granatu,³ (f) siarki rombowej i (g) pięciowodnego siarczanu miedzi (<http://pl.wikipedia.org>)

² Mineral z grupy amfiboli (<http://pl.wikipedia.org/wiki/Krokidolit>).

³ Spessartyn (z grupy granatów) $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$

Pojęcia morfologii i pokroju kryształów ilustrują poniższe rysunki.



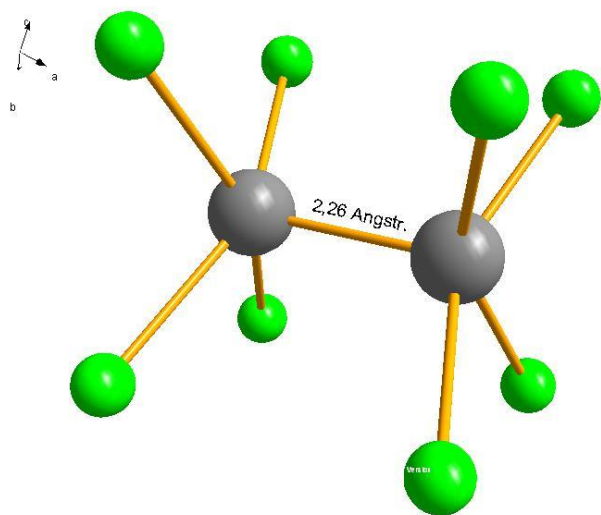
Ilustracja pojęć morfologii i pokroju kryształów.

Zadanie: opisz własnymi słowami pojęcia morfologii i pokroju kryształów.

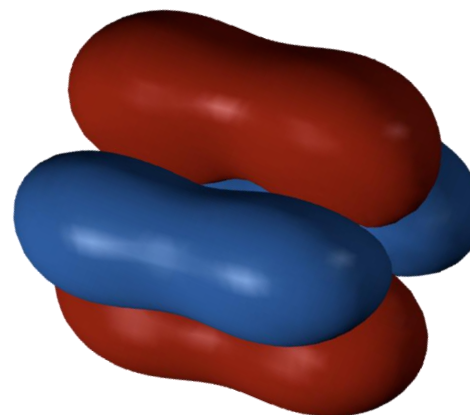
Krystalografia to dziedzina wiedzy zajmująca się morfologią i budową kryształów.

Krystalochemia to dziedzina wiedzy usytuowana pomiędzy krystalografią i chemią. Jej zastosowanie oparte jest na wykorzystywaniu wiedzy o budowie kryształów do celów chemicznych.

Przykład: struktura krystaliczna $K_2[Re_2Cl_8]$, F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 330-333. Odległość Re–Re = 2,26 Å oraz naprzeciwległe ułożenie ligandów chlorkowych doprowadziły do stwierdzenia występowania wiązania poczwórnego między atomami renu składającego się z jednego wiązania σ , dwóch π i jednego δ . Podobne wiązania mogą tworzyć inne metale, np. Cr, Mo, W.⁴



F. A. Cotton, C. B. Harris, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 330-333



Struktura jonu $[Re_2Cl_8]^{2-}$ oraz schemat wiązania δ utworzonych z orbitali d .⁵

⁴ F.A. Cotton,; R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford (Oxford) 1993.

⁵ <http://en.wikipedia.org>

Krytalofizyka to pokrewna dyscyplina wiedzy do krytalochemii, usytuowana pomiędzy krytalografią a fizyką. Jej celem jest wyjaśnienie właściwości fizycznych kryształów na bazie ich budowy.

Przykład: zjawisko dwójłomności w kryształach szpatu islandzkiego (kalcytu⁶) zaobserwowane w 1669 roku przez Erasmusa Bartholinusa doczekało się wyjaśnienia przez Augustyna J. Fresnela w pierwszej połowie XIX w. na gruncie krytalograficznym – odpowiada za nie obecność osi optycznej w kryształe.



Zjawisko dwójłomności kalcytu (<http://pl.wikipedia.org>)

⁶ Kalcyt to krytaliczna odmiana CaCO_3 . Inne odmiany polimorficzne węglanu wapnia to aragonit i wateryt.

Właściwości kryształów.

Wszelkie właściwości kryształów wynikają z ich budowy wewnętrznej. Jedną z najważniejszych cech kryształów jest anizotropia właściwości fizycznych: załamania światła w kryształach kalcytu, efekty optyczne kalcytu i rubinu, elektryczne i piezoelektryczne krzemu i innych kryształów, ferroelektryczne⁷ soli Seignette'a,⁸ ferromagnetyczne żelaza, efekty półprzewodnictwa (Ge, Si, GaAs, GaN⁹), aktywność laserowa granatów syntetycznych, np. YAG.¹⁰ Na rysunku poniżej niektóre z wymienionych kryształów.



Kryształy o zastosowaniach technicznych: (a) rubin,¹¹ (b) krzem, (c) GaN¹² oraz światło diody niebieskiej¹³ (d) granat Nd:YAG (<http://pl.wikipedia.org>, <http://en.wikipedia.org>)

⁷ Ferroelektryki wykazują spontaniczną polaryzację, której kierunek można zmienić przykładając zewnętrzne pole elektryczne.

⁸ Sól Seignette'a to winian sodowo-potasowy, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

⁹ R. Juza, H. Hahn, Über die Kristallstrukturen von Cu_3N , GaN und InN. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **239** (1938) 282.

¹⁰ YAG (Yttrium Aluminium Garnet, *ang.*) – syntetyczny granat itrowo-aluminiowy $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, stanowi imitację diamentu, domieszkowany jonami Nd^{3+} jest stosowany w laserach. Brak odpowiednika naturalnego.

¹¹ Rubin, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, twardość 9 (skala Mohsa), czerwony, wykazuje pleochroizm (barwy purpurowoczerwona-pomarańczowoczerwona), wykazują luminescencję. Zastosowanie: jubilerstwo, łożyska zegarkowe, lasery.

¹² GaN, właściwości: piezoelektryczne, piroelektryczne; zastosowanie: do produkcji diod luminescencyjnych, laserów, baterii słonecznych dla satelitów.

¹³ <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/blue-light-diodes.html>

Kryształ - ciało stałe zbudowane z atomów, jonów lub cząsteczek o uporządkowanej budowie.

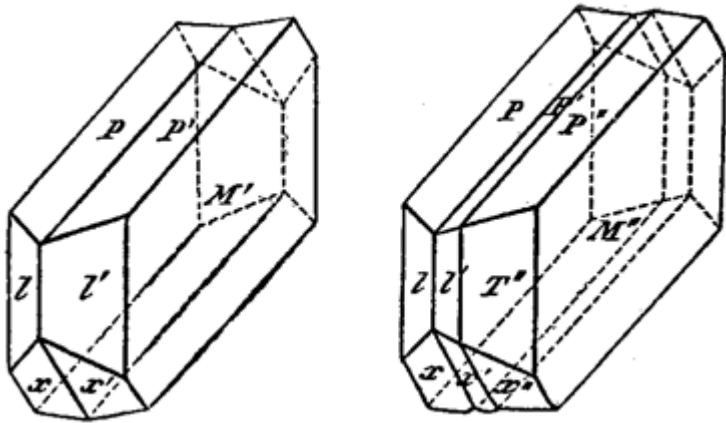
Komórka elementarna - podstawowy element objętości kryształu, równoległoscian, posiada charakterystyczny kształt, wielkość oraz zawartość.

Kryształ to gigantyczna układanka ($\sim 10^6$ - 10^7) komórek elementarnych.

Monokryształy, bliźniaki, polikryształy

Monokryształ – pojedyncze kryształy (kryształity) o jednolitej sieci krystalicznej.

Bliźniaki – regularne agregaty składające się z indywidualów krystalicznych tego samego rodzaju, które połączone są tak, że ich wzajemną orientację można opisać w ściśle określony sposób.



Polikryształy – pojedyncze kryształy (kryształity) o jednolitej sieci krystalicznej.

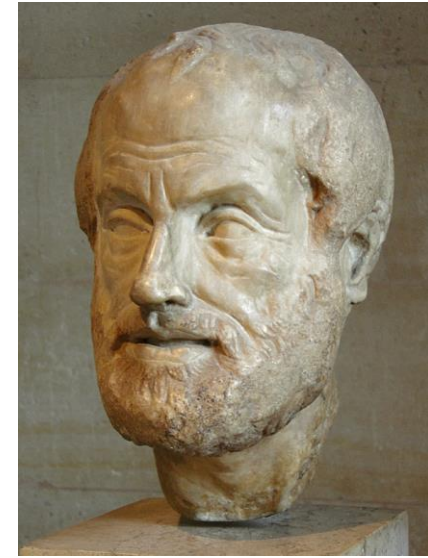
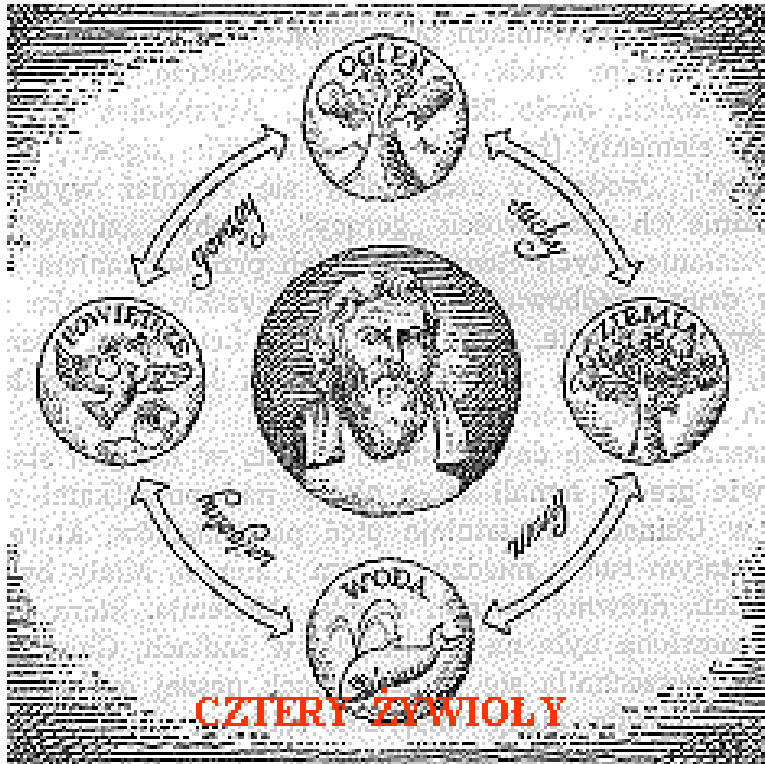


Kryształ pirytu z widoczną strukturą polikrystaliczną.

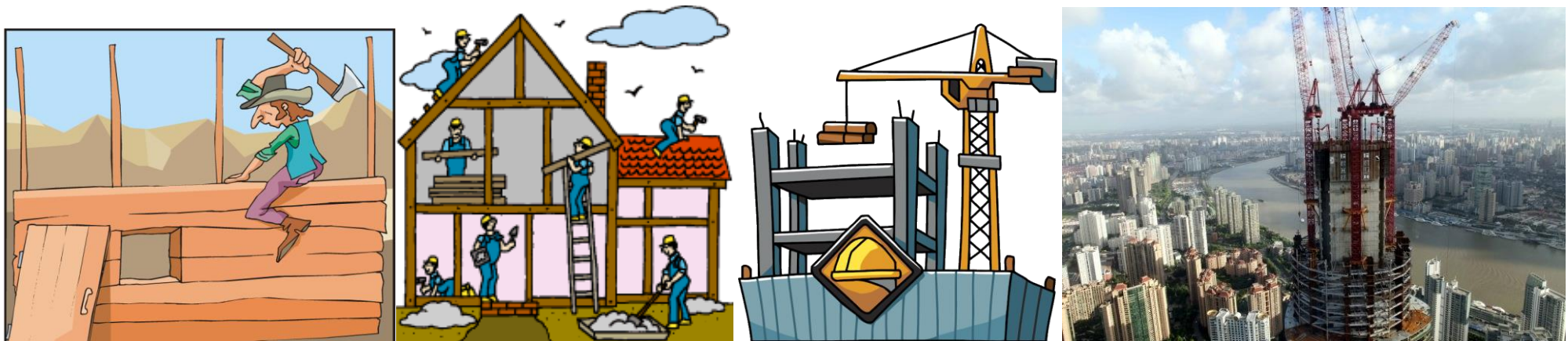
Proszki – preparaty mikrokrystaliczne



Budowa kryształu

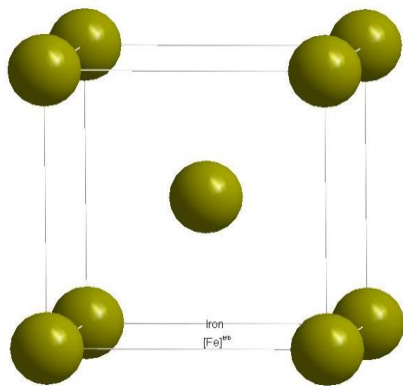


Arystoteles, rzeźba Lizypa, Luwr

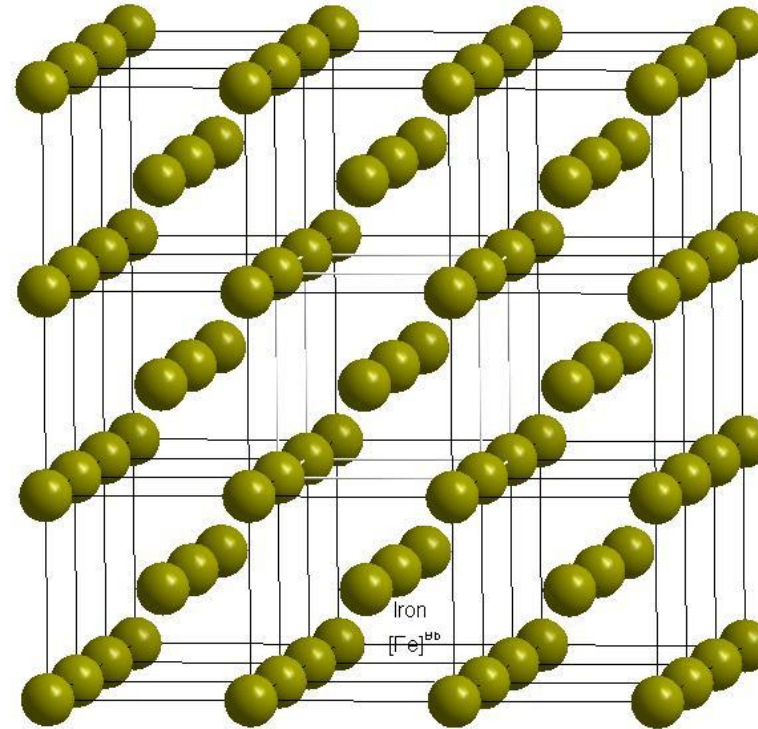


TARDIS



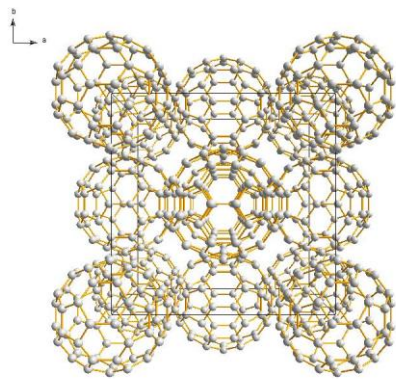


(a)

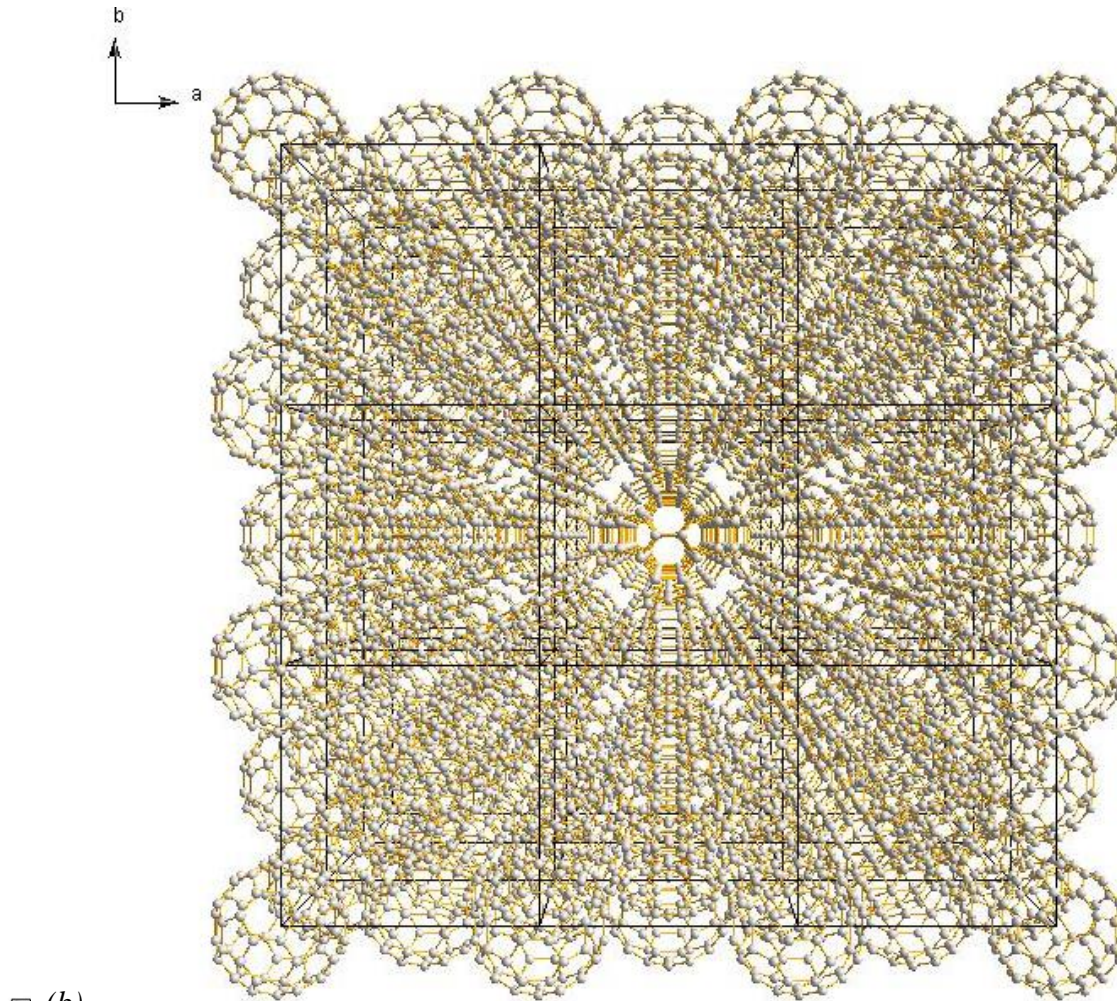


(b)

(a) Pojedyncza komórka elementarna żelaza, (b) sieć krystaliczna żelaza.



(a)



(b)

(a) Pojedyncza komórka elementarna fulerenu C_{60} , (b) sieć krystaliczna fulerenu.

Matematyczny opis kryształu wywodzi się z obserwacji, że gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$ w kryształach wyrażona liczbą elektronów przypadającą na 1\AA^3 objętości jest funkcją okresową, tzn.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{t})$$

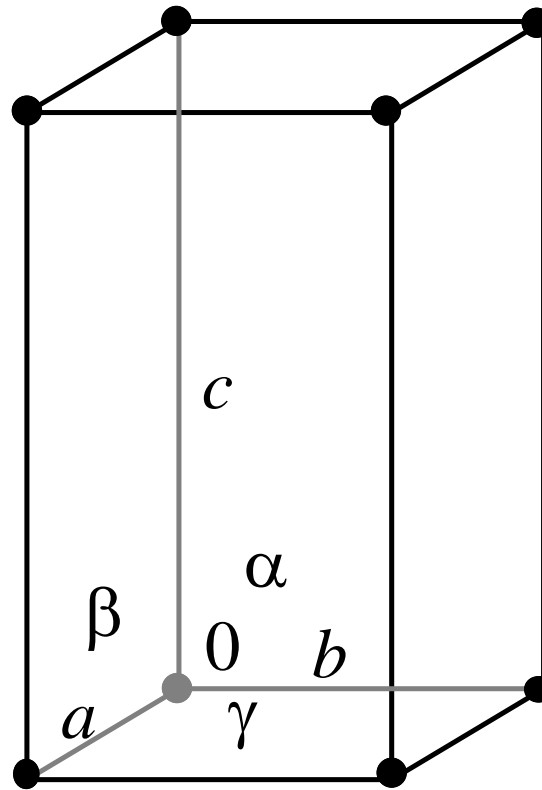
gdzie \mathbf{t} jest wektorem poprowadzonym od początku układu do dowolnego punktu w przestrzeni kryształu.

Wektory \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} tworzą prymitywną bazę krystalograficzną sieci wektorowej \mathbf{L} jeżeli wektor translacji $\mathbf{t} \in \mathbf{L}$ można wyrazić jako

$$\mathbf{t} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

gdzie u, v, w są liczbami całkowitymi.

Prymitywna baza krystalograficzna definiuje prymitywną komórkę elementarną typu P .



Do komórki P należy tylko jeden węzeł.

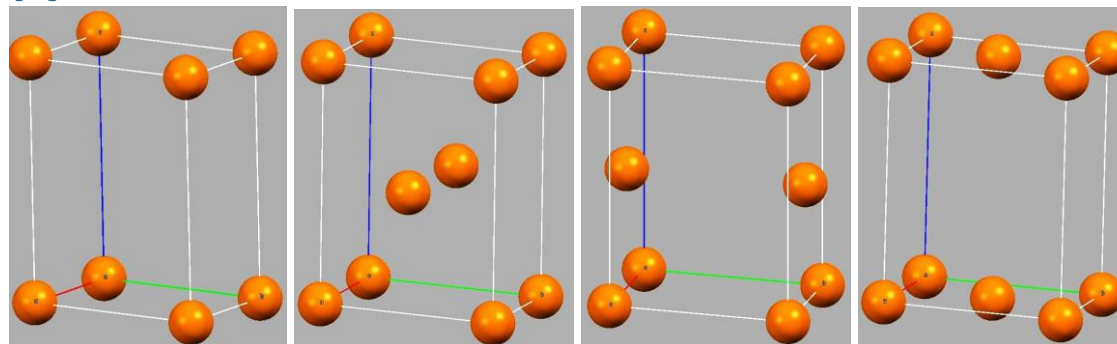
Zastanówmy się nad sensem fizycznym pojęcia węzła sieci rzeczywistej.

Oprócz prymitywnej bazy krystalograficznej w krystalografii używa się **bazy nieprymitywne** zwane konwencjonalnymi. Wektory $\mathbf{a}_c, \mathbf{b}_c, \mathbf{c}_c$ są również wektorami sieciowymi ale istnieją inne wektory sieciowe $\mathbf{t} \in \mathbf{L}$

$$\mathbf{t} = t_1 \mathbf{a}_c + t_2 \mathbf{b}_c + t_3 \mathbf{c}_c$$

gdzie minimum dwa z trzech współczynników t_1, t_2, t_3 są ułamkowe. Tego typu sieci definiują centrowane komórki elementarne.

Są możliwe następujące sieci centrowane:

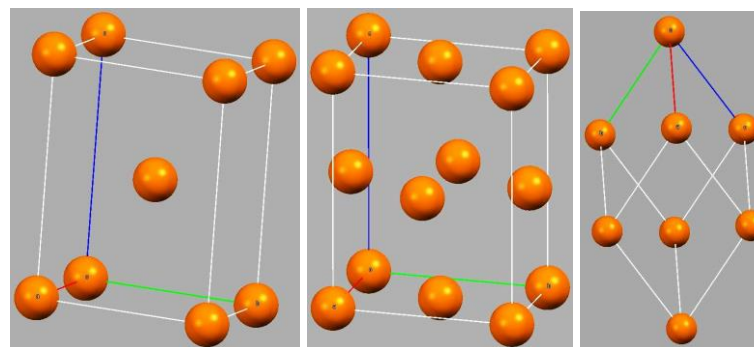


P

A

B

C



I

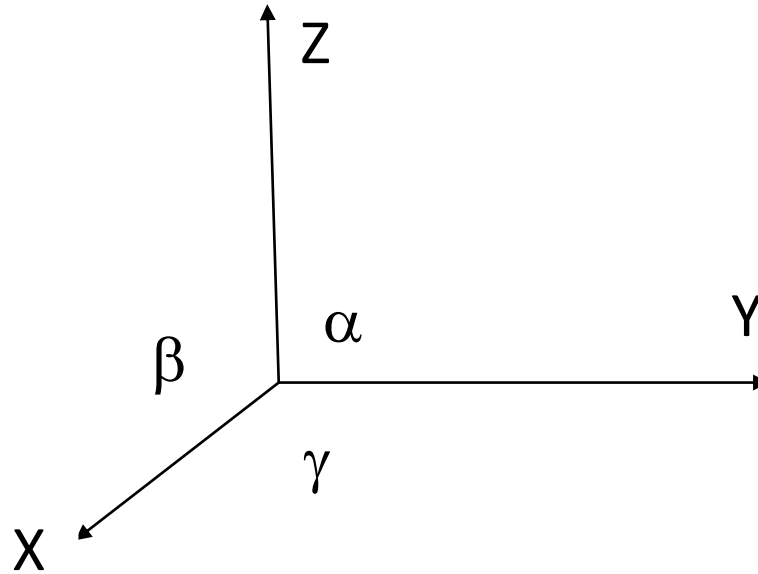
F

R

Pytanie: ile kul będzie należało do komórki w sieci typu *F*?

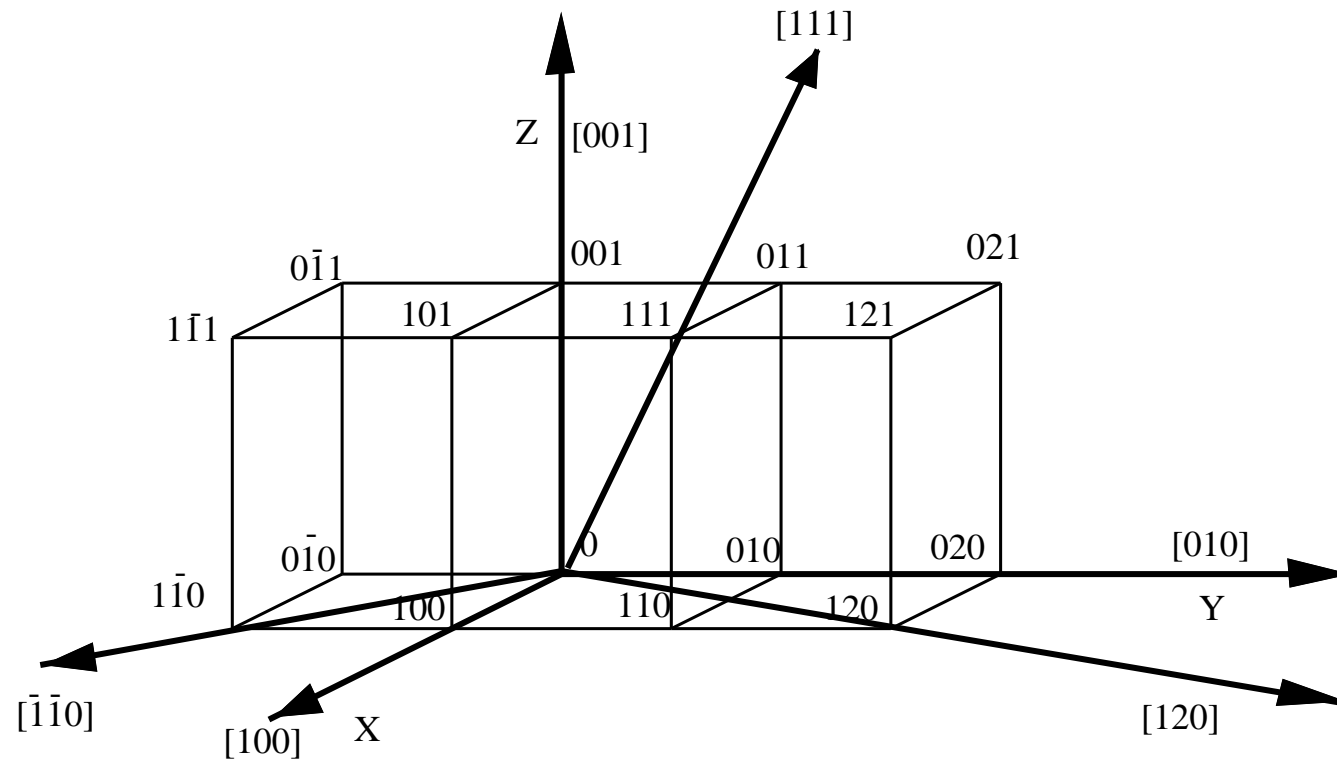
Typ centrowania	Wektory centrujące	Objętość komórki elementarnej V_c
A	$\frac{1}{2}\mathbf{b}_c + \frac{1}{2}\mathbf{c}_c$	$2V$
B	$\frac{1}{2}\mathbf{a}_c + \frac{1}{2}\mathbf{c}_c$	$2V$
C	$\frac{1}{2}\mathbf{a}_c + \frac{1}{2}\mathbf{b}_c$	$2V$
I	$\frac{1}{2}\mathbf{b}_c + \frac{1}{2}\mathbf{b}_c + \frac{1}{2}\mathbf{c}_c$	$2V$
F	$\frac{1}{2}\mathbf{a}_c + \frac{1}{2}\mathbf{b}_c$ $\frac{1}{2}\mathbf{a}_c + \frac{1}{2}\mathbf{c}_c$ $\frac{1}{2}\mathbf{b}_c + \frac{1}{2}\mathbf{c}_c$	$4V$
R	$\frac{1}{3}\mathbf{a}_c + \frac{2}{3}\mathbf{b}_c + \frac{2}{3}\mathbf{c}_c$ $\frac{2}{3}\mathbf{a}_c + \frac{1}{3}\mathbf{b}_c + \frac{1}{3}\mathbf{c}_c$	$3V$

Sieć rzeczywista.



Prawoskrętny układ współrzędnych. Początek układu jest usytuowany w środku geometrycznym kryształu.

Proste sieciowe



u, v, w - położenie węzłów sieci, np. 001, 012, itd.

$[uvw]$ - wskaźniki prostej sieciowej, np. $[120]$, $[001]$, itd.

Płaszczyzny sieciowe

Równanie analityczne dla dowolnej płaszczyzny sieciowej przechodzącej przez początek układu współrzędnych:

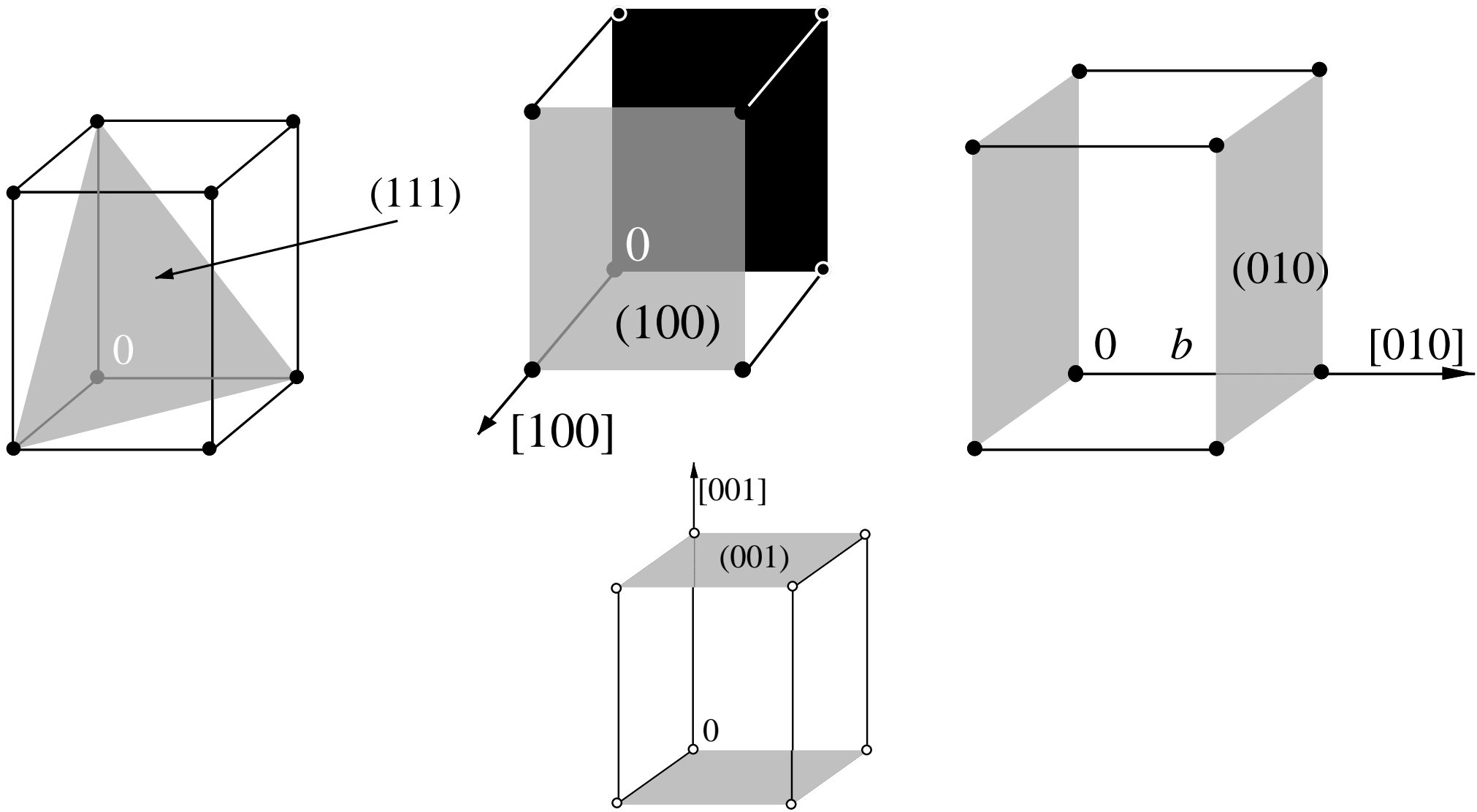
$$\frac{h}{a}x + \frac{k}{b}y + \frac{l}{c}z = 0$$

gdzie a, b, c - okresy identyczności, h, k, l - liczby całkowite, względem siebie pierwsze.

Równanie dla najbliższej płaszczyzny sieciowej równoległej do poprzedniej, ale nie przechodzącej już przez początek układu przybierze postać:

$$\frac{h}{a}x + \frac{k}{b}y + \frac{l}{c}z - 1 = 0$$

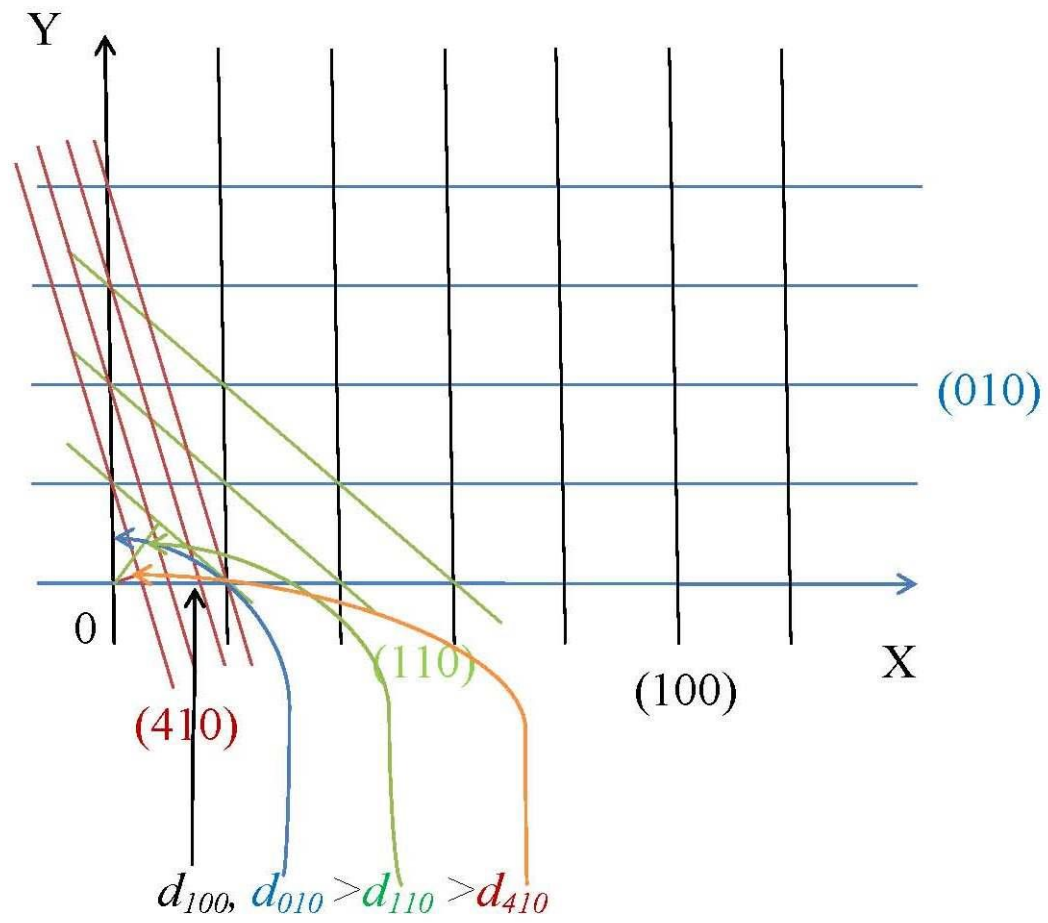
Jest to tzw. odcinkowe równanie płaszczyzny, którego współczynniki mają prosty sens geometryczny, gdyż odpowiadają odwrotności odcinków, jakie dana płaszczyzna odmierza na osiach układu współrzędnych. Liczby h, k, l określa się jako *wskazniki płaszczyzn* zwane też *wskaznikami Millera* i podaje się w nawiasach okrągłych (hkl) .



Moritz Ludwig Frankenheim (1801-1869)

W lutym 1827 r. jako tzw. *private dozent* przyjechał na Wydział Filozofii Królewskiego Uniwersytetu w Breslau gdzie został szybko profesorem matematyki, fizyki i geografii a następnie dyrektorem Instytutu Fizyki (po odejściu prof. Gustava Kirchoffa do Heidelbergu). Funkcję pełnił do 1867 r. Był jednym z czterech badaczy (Bernhardi, Whewell i Grassmann), którzy zaproponowali wskaźnikowanie płaszczyzn kryształów niesłusznie przypisanych Millerowi, którego zasługą był opis książkowy wskaźników (W. H. Miller, *A treatise on Crystallography*. Deighton, Cambridge, 1839). Jako pierwszy wprowadził 32 klasy krystalograficzne (1826), wprowadził pojęcie sieci kryształu (1835), poprawnie przewidział elementy symetrii punktowej kryształów.

Oprac. wg A. Authier, *Early Days of X-ray Crystallography*, IUCr, Oxford, Univ. Press, 2013.



Sieć rzeczywista kryształu (rzut wzdłuż kierunku [001]).

Odległość międzypłaszczyznowa d_{hkl} jest to najkrótsza odległość między sąsiednimi płaszczyznami tej samej rodziny . Znając parametry sieci rzeczywistej możemy obliczyć d_{hkl} dla dowolnej rodziny płaszczyzn hkl korzystając z tzw. *równań kwadratowych*. Są one charakterystyczne dla każdego układu krystalograficznego.

Układ

Równanie

Trójskośny

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{A}{V^2}$$

Jednoskośny

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

Rombowy

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Trygonalny

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}$$

Tetragonalny

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Heksagonalny

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$$

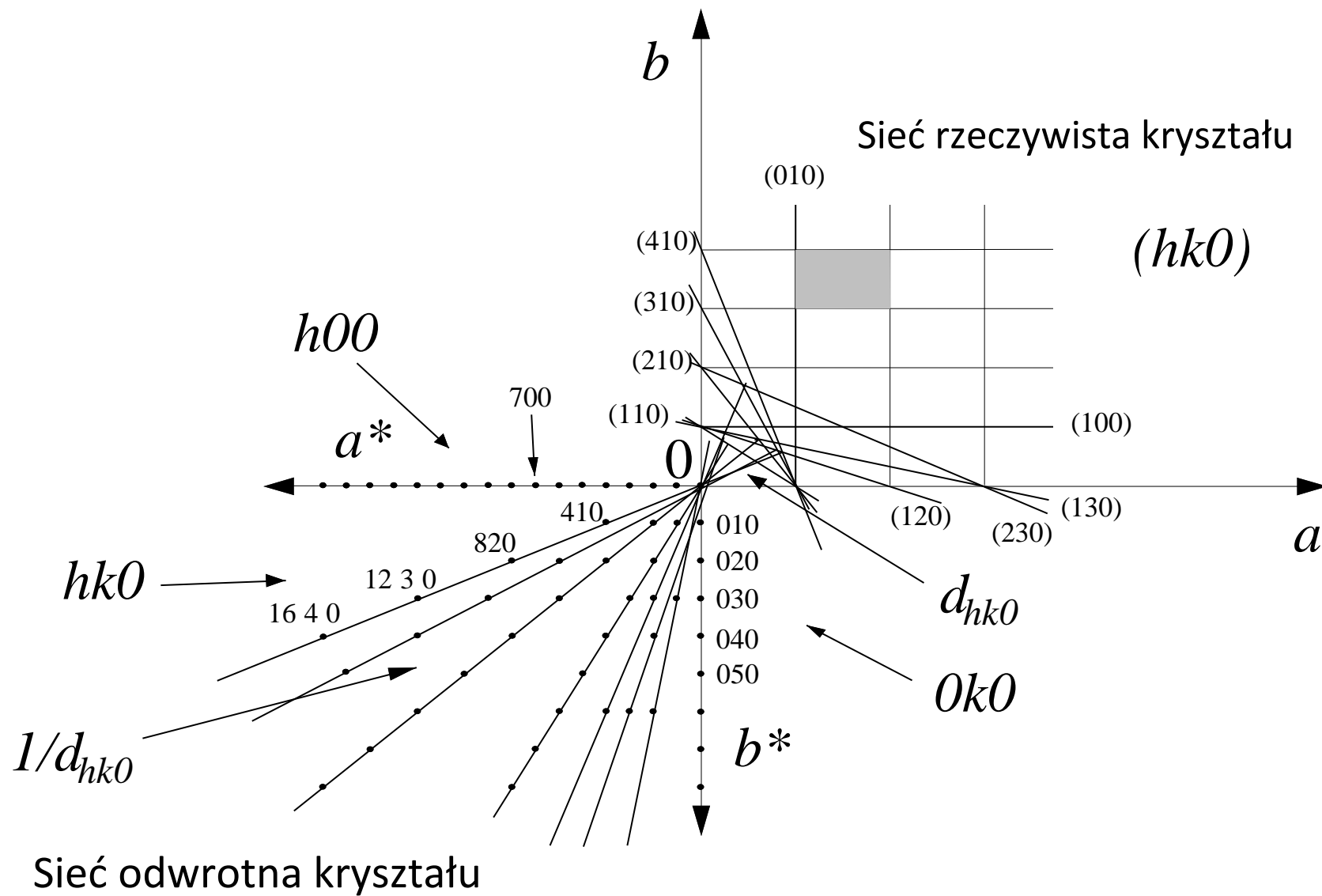
Regularny

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Gdzie

$$A = [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hlab^2 c(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2hkabc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2 bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)]$$

Sieć odwrotna



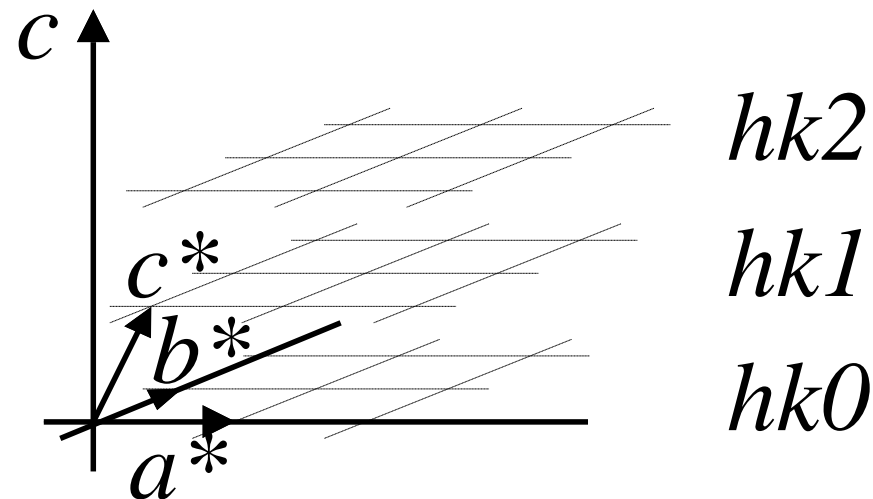
$$a^* = \frac{1}{d_{100}} \quad b^* = \frac{1}{d_{010}} \quad c^* = \frac{1}{d_{001}}$$

Inne ważne relacje są następujące:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1 \\ \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* &= \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = \dots = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0 \\ V^* &= \frac{1}{V} \end{aligned}$$

Orientacja sieci odwrotnej względem sieci rzeczywistej

Jak przedstawiono poniżej, do każdej osi sieci rzeczywistej są prostopadłe warstwy sieci odwrotnej. Do osi a są prostopadłe warstwy $\bar{1}kl, 0kl, 1kl, \dots$, do osi b są prostopadłe $h\bar{1}l, h0l, h1l, \dots$, do osi c warstwy $hk\bar{1}, hk0, hk1, \dots$



Kolejne warstwy sieci odwrotnej $hk0$, $hk1$ i $hk2$ prostopadłe do osi c sieci rzeczywistej.

Zależność ta jest kluczową informacją do zrozumienia obrazu dyfrakcyjnego kryształów.

Konstrukcja Ewalda

$\angle OPB = 90^\circ$ (oparty na średnicy)

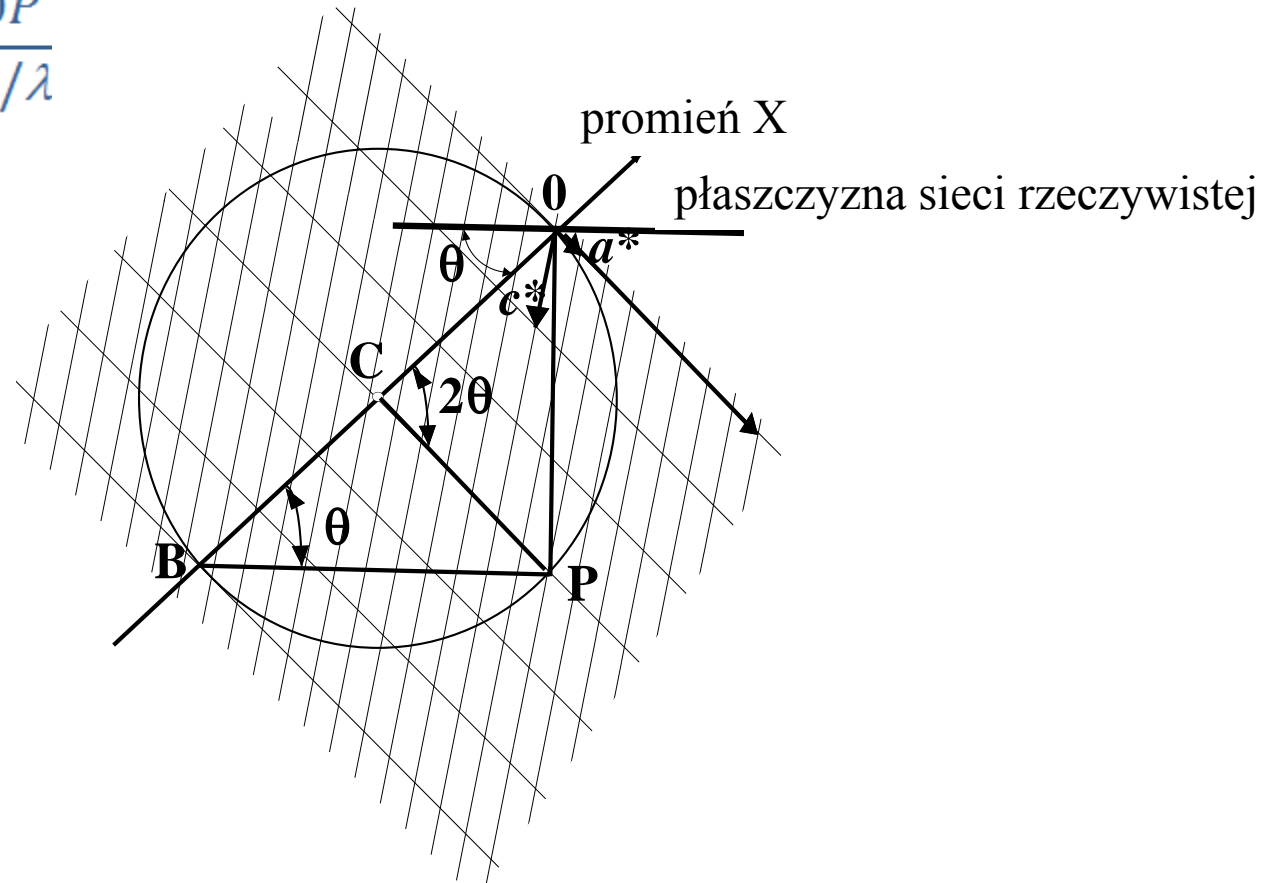
$$\sin OPB = \sin \theta = \frac{OP}{OB} = \frac{OP}{2/\lambda}$$

$$\sin \theta = \frac{OP}{2} \lambda$$

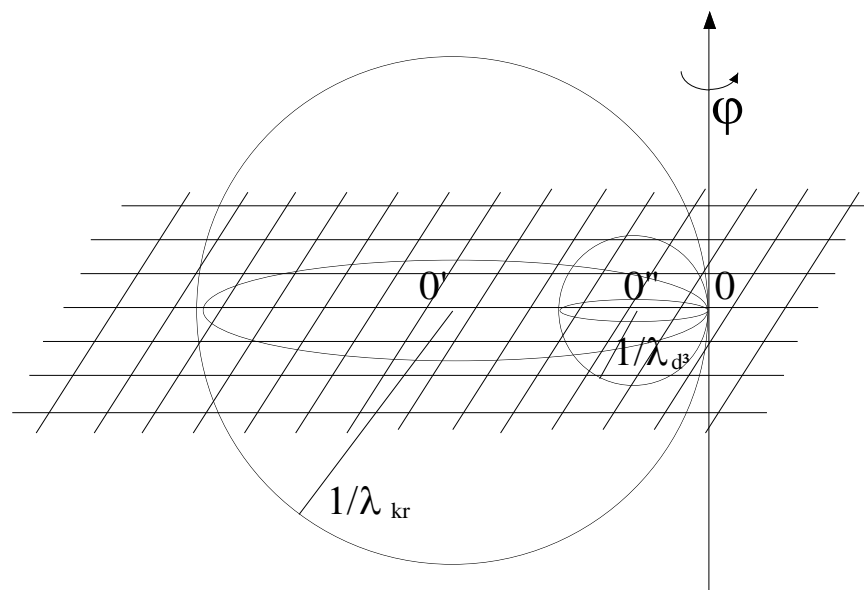
$$OP = \frac{1}{d_{hkl}}$$

$$\sin \theta = \frac{1 \cdot \lambda}{2d_{hkl}}$$

$$1 \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$



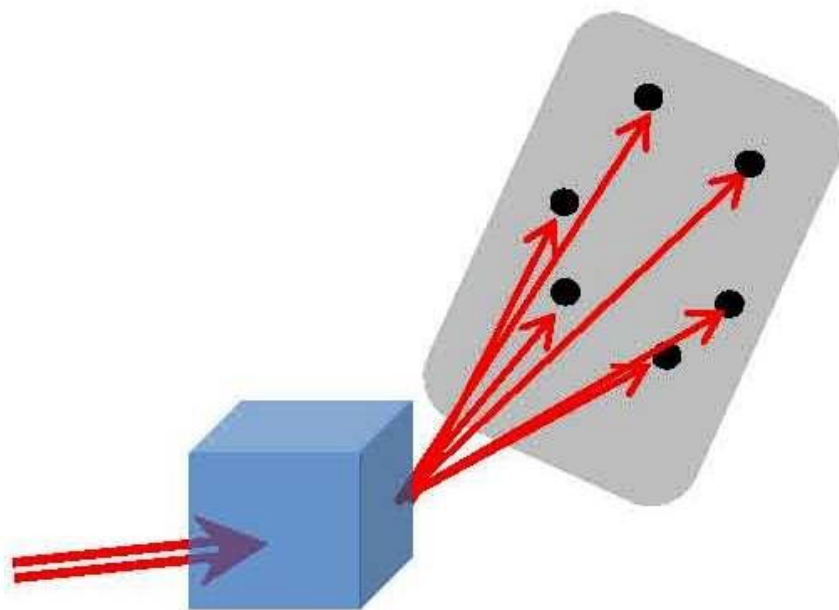
Wniosek: Równanie Bragga jest spełnione, gdy węzeł sieci odwrotnej przechodzi przez sferę Ewalda.



Sfery Ewalda dla dwóch długości fali (dłużej i krótkiej).

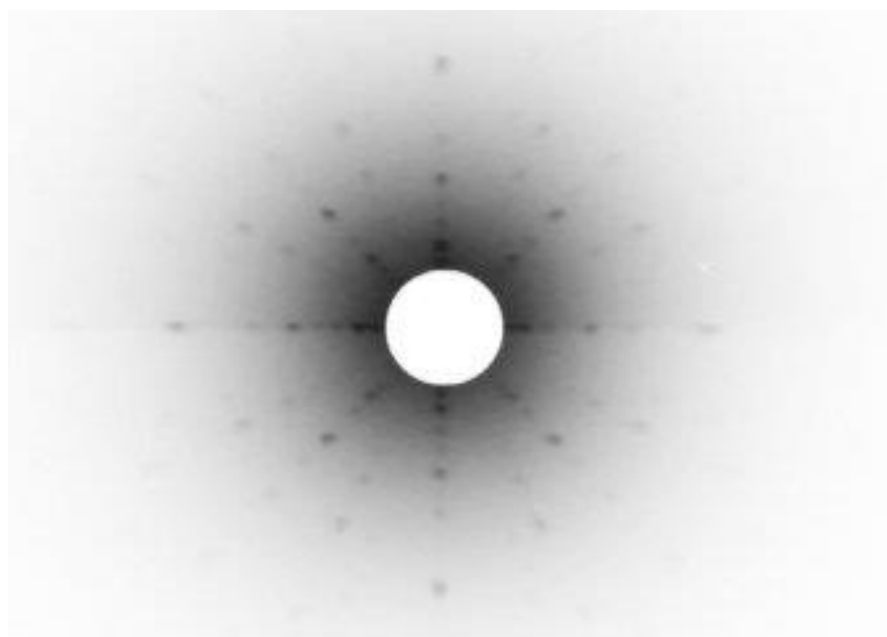
Średnica sfery ma długość 2λ . Wszystkie węzły sieci odwrotnej dla których odległość od początku układu $1/d_{hkl}$ jest mniejsza niż średnica sfery mogą powodować powstawanie refleksów podczas obrotu kryształu. Łatwo zatem obliczyć, że teoretycznie osiągnięta rozdzielczość $\ll 1 \text{ \AA}$ przy zastosowaniu promieniowania $\text{CuK}\alpha$ czy $\text{MoK}\alpha$ umożliwia lokalizację pojedynczych atomów. Problem rozdzielczości metody jest zazwyczaj bardziej skomplikowany ponieważ zależy również od liczby dostępnych danych pomiarowych.

Rejestracja obrazu dyfrakcyjnego.



W ciągu ostatnich 100 lat metody rejestracji obrazu dyfrakcyjnego ulegały drastycznym zmianom. Do lat 1960-tych dominowały metody fotograficzne.

Metoda Lauego. Max von Laue stosując białe promieniowanie rentgenowskie stosował metodę promieni zwrotnych lub przechodzących, które padały na nieruchomy kryształ. Obraz dyfrakcyjny odzwierciedlał jego symetrię charakterystyczną dla danego kierunku krystalograficznego.



A Simple Weissenberg Goniometer

By R. G. WOOD, M.Sc., F.Inst.P. and G. WILLIAMS, Ph.D., M.Sc., F.Inst.P., University College of South Wales and Monmouthshire, Cardiff

[MS. first received 17th April 1944 and in final form 13th May 1944]

ABSTRACT. A simple Weissenberg goniometer is described in which only essential features are incorporated. These are (1) a movement effected by a small synchronous electric motor giving the camera (radius 3 cm.) a translation of 1 mm. per 2° rotation of the crystal; (2) a low-power microscope on an adjustable mounting enabling the crystal to be centred on the usual goniometer head; (3) an X-ray aperture system on an adjustable mounting.

The advantages possessed by the Weissenberg type of goniometer⁽¹⁾ for recording X-ray reflexions from crystals are well known^(2, 3). They include easy identification and wide separation of spots on the film, together with a minimum of background fogging. These advantages are especially important when photographic measurements of the intensities of reflexion are required. The instrument described in this paper has been designed to be as simple as possible, whilst incorporating the essential features of the Weissenberg goniometer. It is illustrated in Fig. 1, in which the camera (2) and shield (17) are separated from the main body of the instrument.

The base is a heavy iron casting supported on three adjustable legs (1, Fig. 1), provided with locking nuts. Two ¼ in. round steel rods (3) are fixed at each end to cast iron bosses which are integral with the base, and on these rods the camera (2) slides smoothly, supported by one plane and two V-bearings. A cylindrical brass block (4) rigidly clamped to one end of the rods (3) carries two phosphor-bronze bearings in which the steel rod (5) may rotate. Provision

is made for adjusting the block (4), so that when it is finally clamped in position, the rod (5) is coaxial with the camera sliding on the rails (3). The goniometer head (6) is carried by the rod (5) and enables the crystal to be centred in the

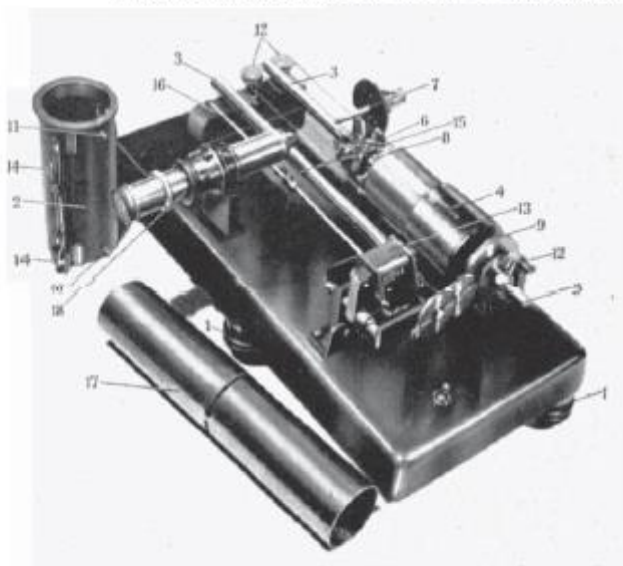


Fig. 1. Photograph of simple Weissenberg goniometer

[141]

VOL. 21, AUGUST 1944

Design for an equi-inclination Weissenberg goniometer

by A. McL. MATHIESON, B.Sc., Ph.D., Division of Industrial Chemistry, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australia

[Paper first received 16 November, 1949, and in final form 20 June, 1950]

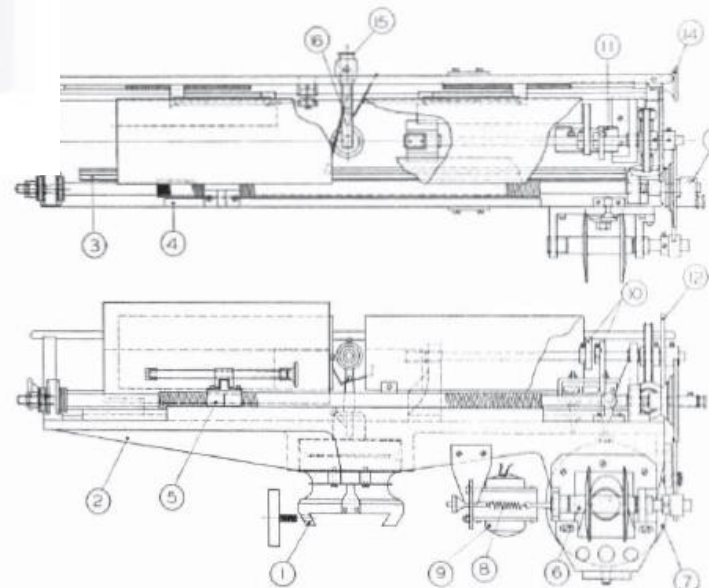
An X-ray goniometer of the equi-inclination Weissenberg type is described. Construction of the main parts of the instrument from aluminium castings results in a unit which is light in weight (19 lb) and easily handled. Use of a guide-rail assembly allows considerable reduction in the dimensions of the base. Design of the film-holder as a section of a cylinder facilitates the loading of single films, or packs of four or five. The method of reversal of drive is novel.

The instrument is shown in Fig. 1 in its normal position. It is designed to operate on the General Electric X-ray tube station's X.R.D. unit, the instrument slide-rail placed by a broader bevelled rail to prevent tilt and symmetry of weight distribution. The support rail already makes provision for the adjustment of height, limited tilt and small angular adjustment in the horizontal plane. This avoids the necessity of making such adjustment on the goniometer assembly. The position of the crystal may be made with the unit from the window of the X-ray tube.

For protection against corrosion, aluminium parts are anodized, brass and steel components were satin plated, with the exception of the frequently used film-holder which was bright chrome-plated. The instrument has been in operation for over a year and has satisfactory results. In Fig. 4 is shown a first-



Fig. 1. Rear view of instrument in operating position



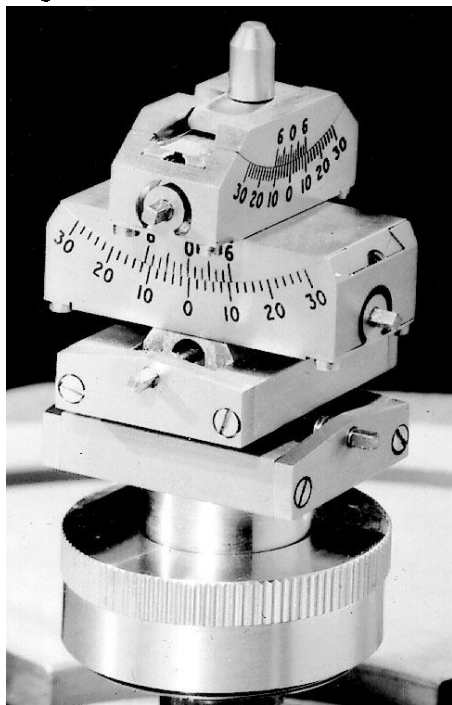
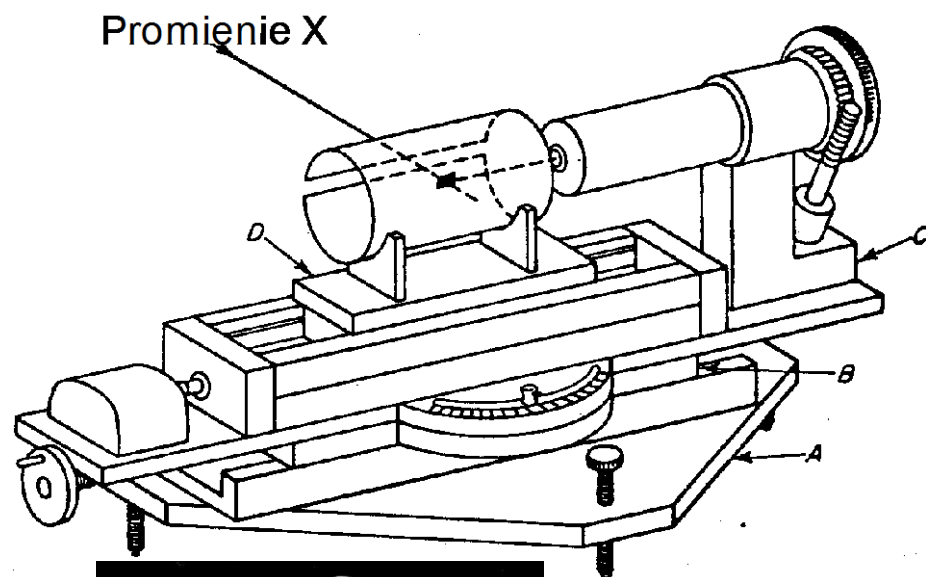
- (1) Slide-base.
- (2) Main frame.
- (3) V-rail.
- (4) Guide.
- (5) Drive-nut.
- (6) Friction-disk spindle.
- (7) Motor.
- (8) Coil spring.
- (9) Solenoid.
- (10) Oscillation-range arms.
- (11) Micro-switch.
- (12) Graduated circle.
- (13) Clutch.
- (14) Screen-adjusting screw.
- (15) Collimator.
- (16) Beam-stop support.

Fig. 2. Diagram of the instrument, plan and rear elevation

112

JOURNAL OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS

Metoda Weissenberga.



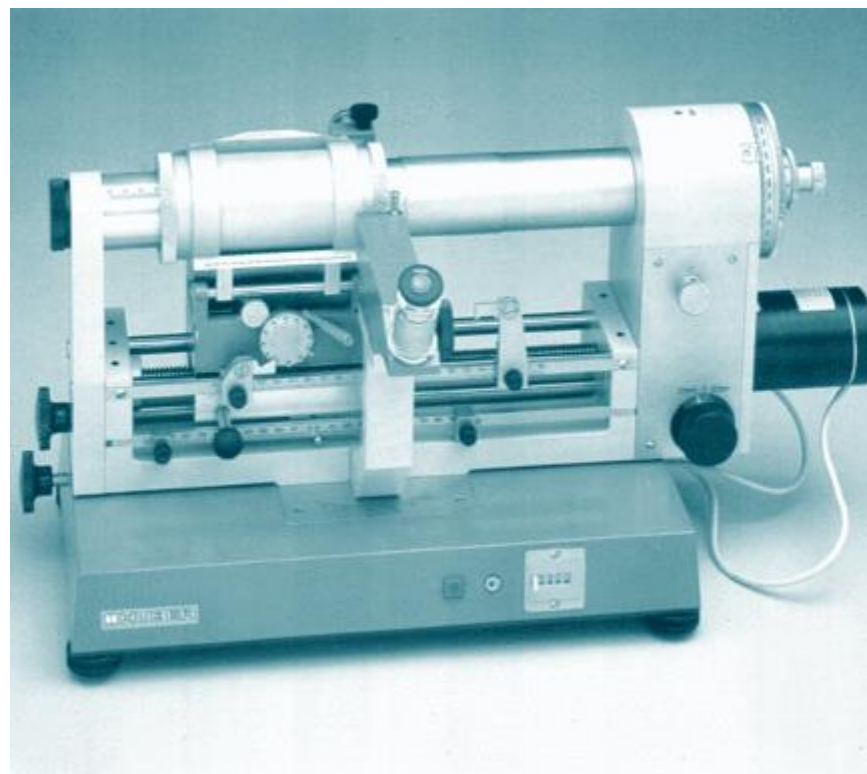
W metodzie Weissenberga stosuje się promieniowanie monochromatyczne. Głowicę goniometryczną z monokryształem przykręca się do poziomej osi goniometru. Oś ta połączona jest z silnikiem elektrycznym *C* i może wykonywać obroty zgodnie lub przeciwnie do ruchu wskazówek zegara. Mechaniczne przełączniki umożliwiają zmianę kierunku obrotu tej osi, a więc kotysanie kryształu w ściśle określonym przedziale kątowym. Goniometr wyposażony jest w cylindryczną kasetę umocowaną do ruchomego wózka *D*. Błona filmowa zapakowana w nieprzezroczystą kopertę dokładnie przylega do ścian kasety. Podłużna oś kasety powinna pokrywać się z osią obrotu kryształu. Ich zgranie uzyskuje się za pomocą pokręteł na główce goniometrycznej. Wózek *D* połączony jest z silnikiem *C*. Dzięki temu obrót kryształu dookoła własnej osi jest sprzężony z przesuwem filmu. Rozprężenie ruchów kasety z filmem i kryształu prowadzi do unieruchomienia filmu, co daje możliwość wykonania zdjęć obracanego lub kotysanego kryształu.

Ponieważ ruchomą płytą *B* można skręcać względem nieruchomej podstawy *A*, stąd wiązka promieni rentgenowskich może padać na kryształ prostopadle do jego osi obrotu (technika wiązki prostopadłej) lub skośnie (technika równokątowa).

Goniometr Weissenberga

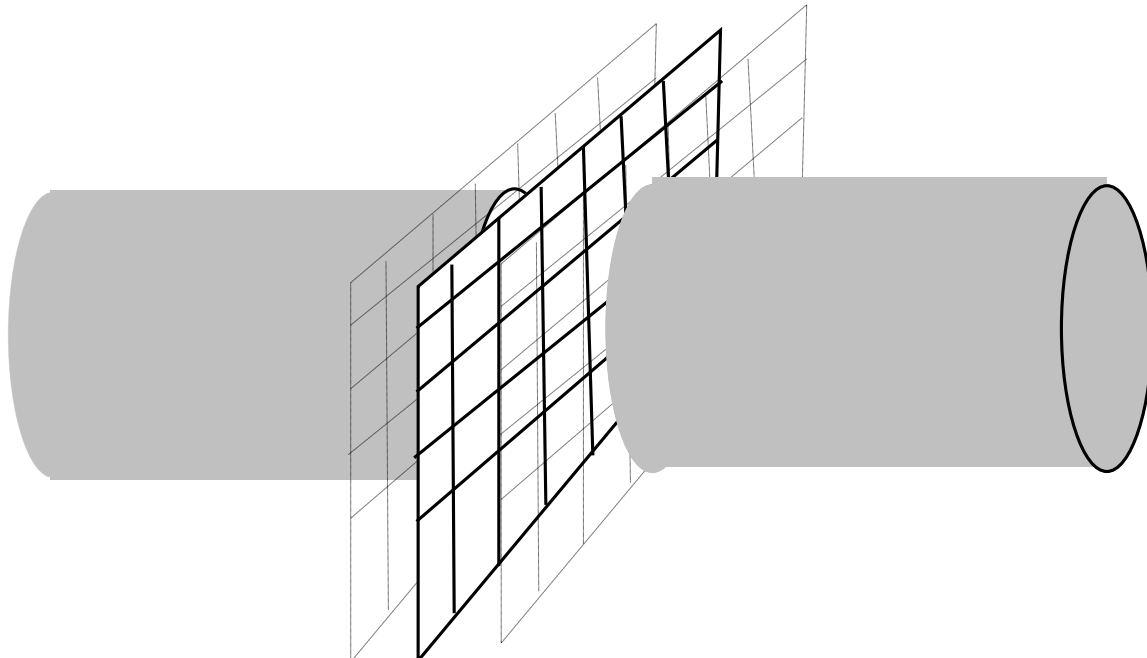
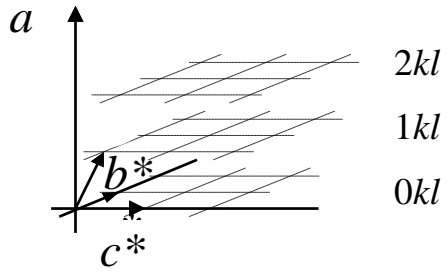


bez przeston bocznych



po założeniu przeston

Rola przesłon w metodzie Weissenberga

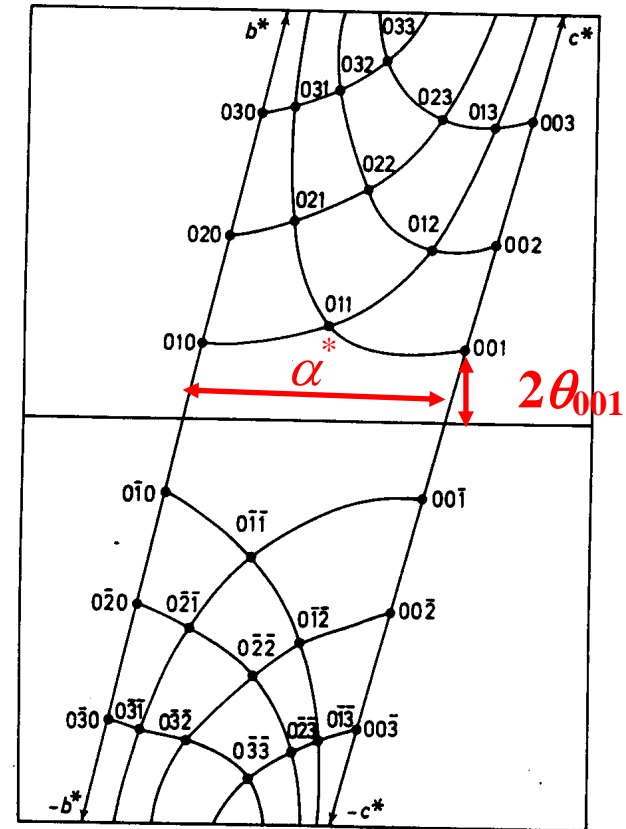


$\overline{1kl}, 0kl, 1kl$

$$d_{001} = 1 \cdot \lambda / 2 \sin \theta_{001},$$

$$d_{002} = 2 \cdot \lambda / 2 \sin \theta_{002}, \dots,$$

$$d_{001} = d_{002} = \dots$$





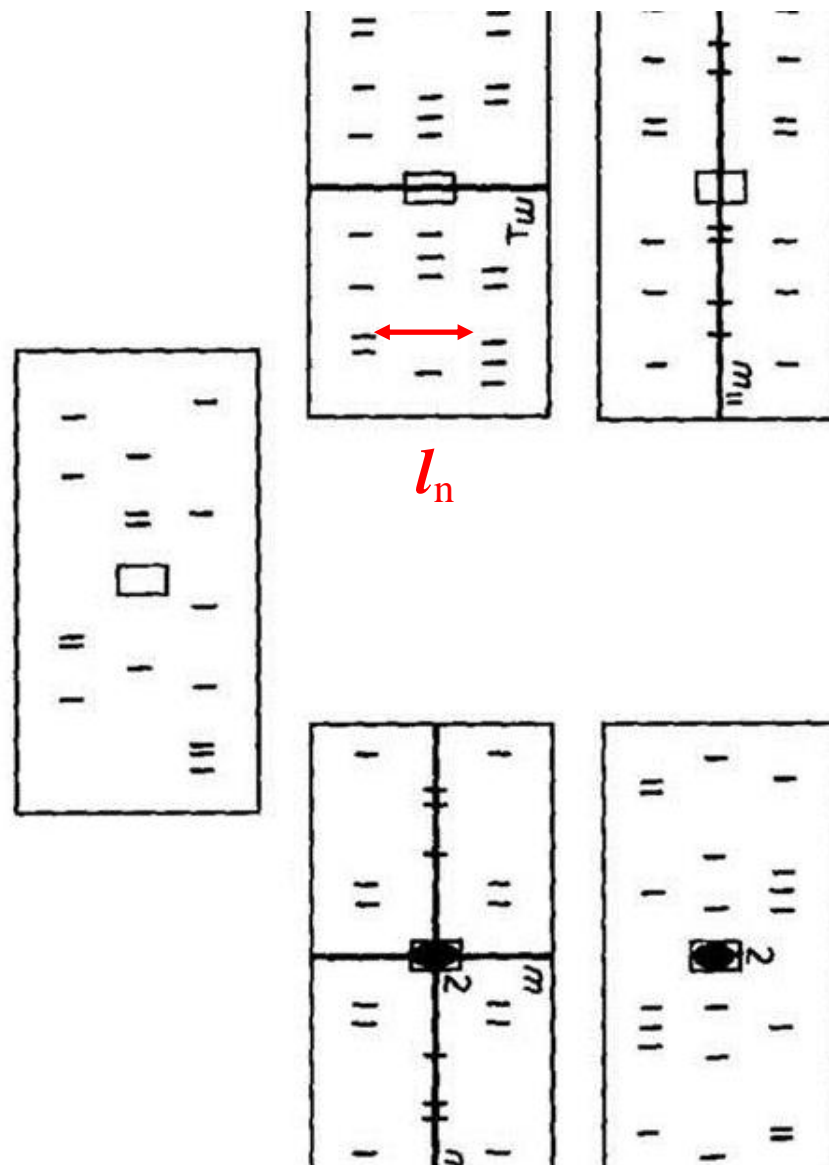
Warstwica $h1l$ węglika krzemu SiC. Promieniowanie $\text{CuK}\alpha$.

Zdjęcia kołysanego kryształu.

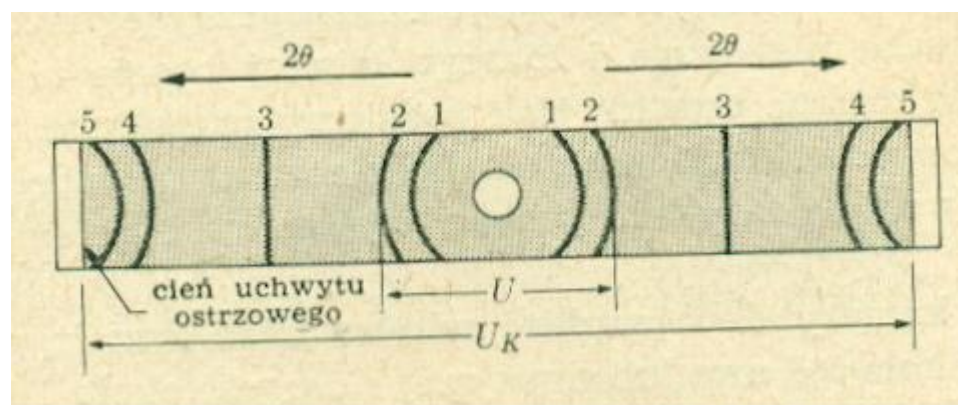
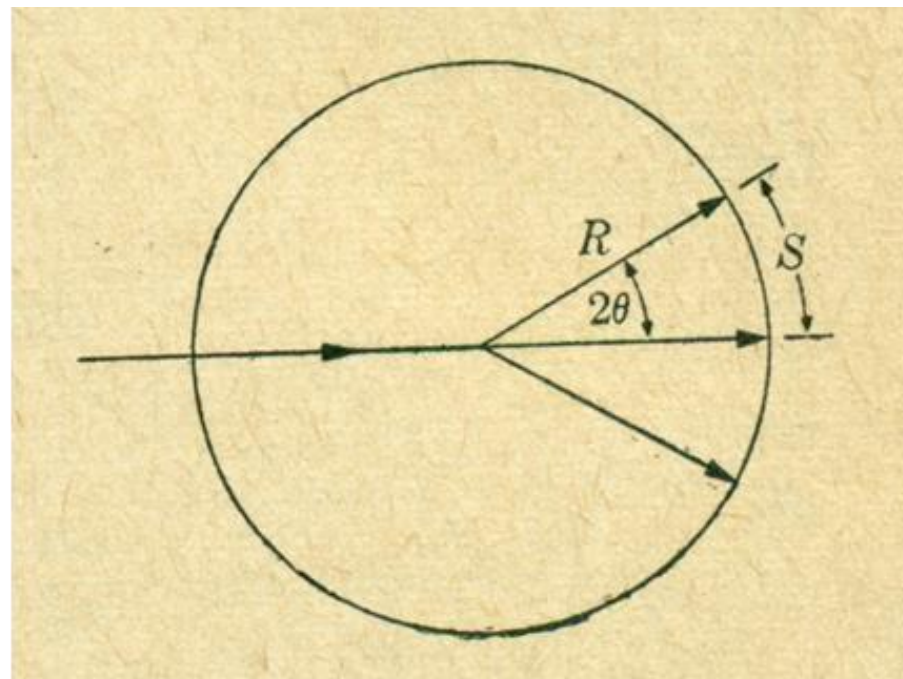
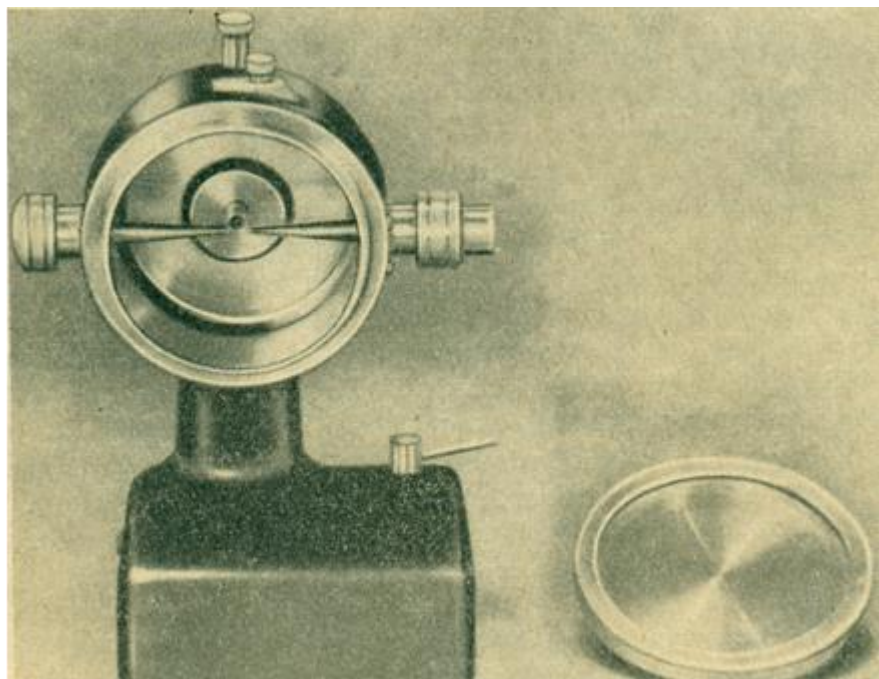
Okres identyczności I – odległość między dwoma kolejnymi węzłami sieci rzeczywistej.

$$I = n \cdot \lambda \sqrt{1 + \left(\frac{2r}{l_n}\right)^2}$$

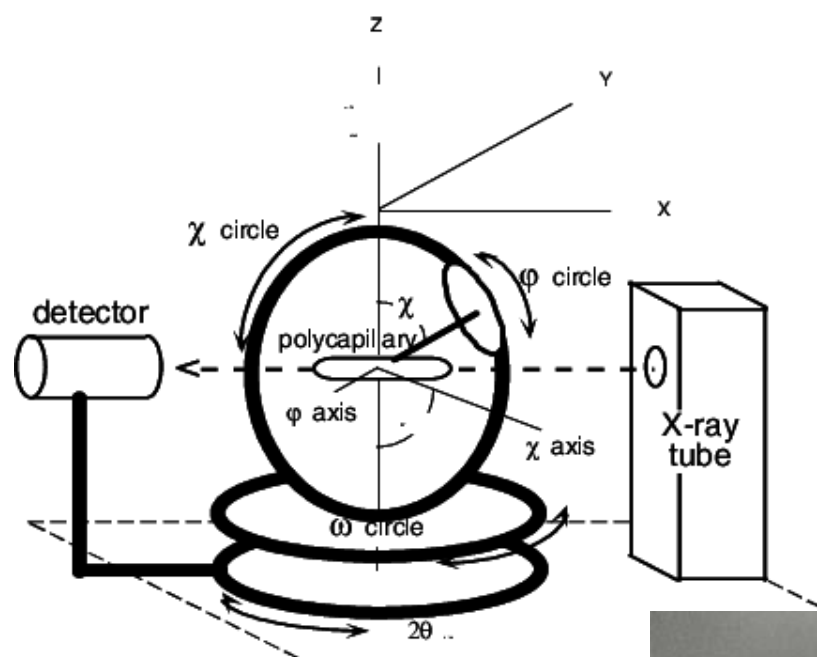
gdzie I - okres identyczności [\AA], n - nr warstwic, λ - długość fali [\AA], r - promień kamery [mm], l_n - odstęp między symetrycznymi warstwicami [mm].



Fotograficzna kamera proszkowa: Debye'a-Scherrera, jej geometria i zdjęcie.



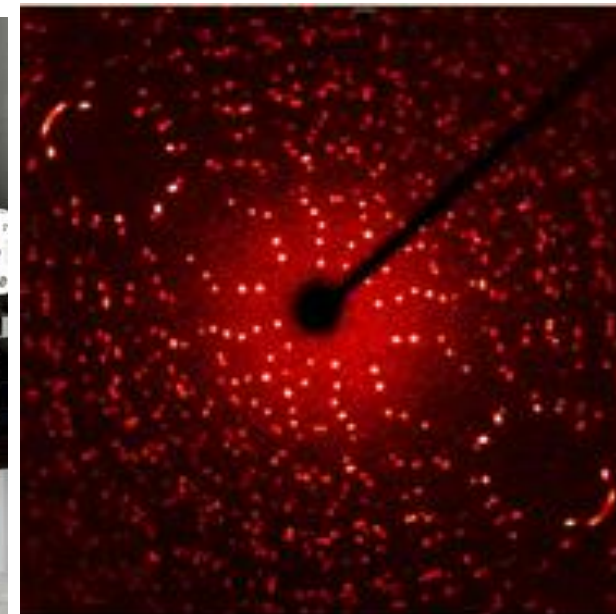
Metody dyfraktometryczne.



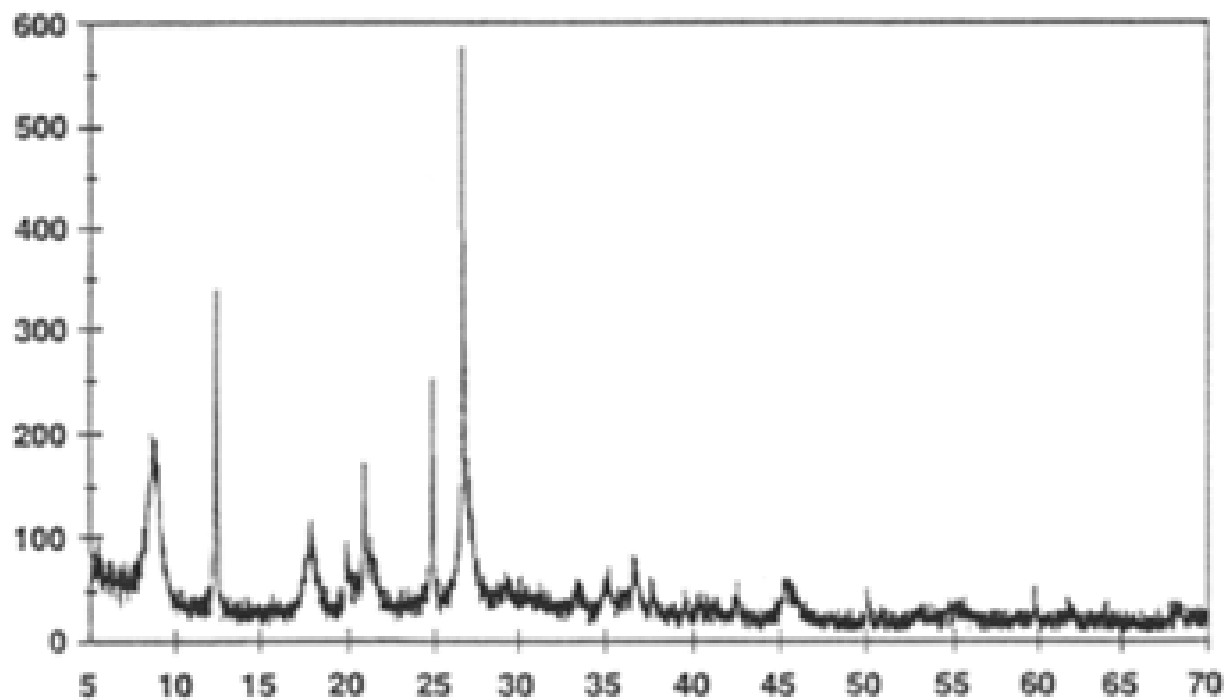
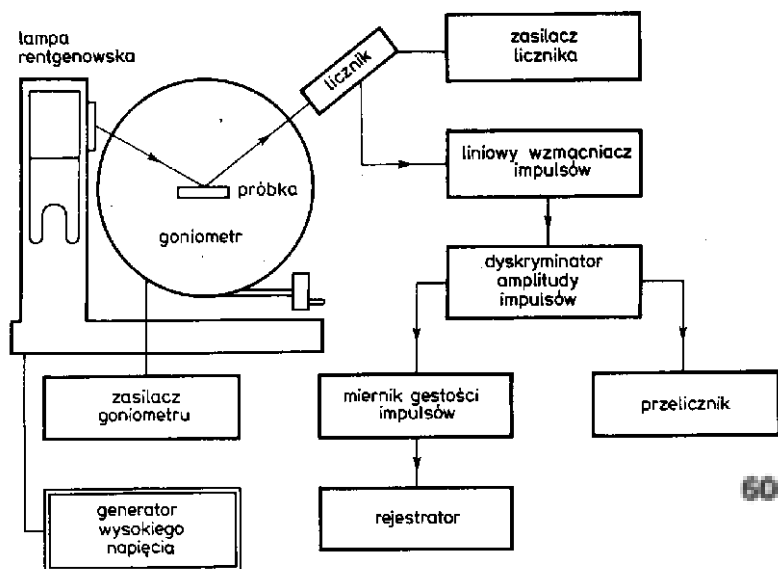
Czterokołowy dyfraktometr monokrystaliczny zbudowany jest z lampy rentgenowskiej, monochromatora (lub filtrów), goniostatu, detektora, generatora wysokiego napięcia i komputera. Pracą dyfraktometru steruje komputer za pomocą programów operacyjnych.

Ponieważ jest stosowane promieniowanie monochromatyczne, podczas naświetlania kryształ musi być w ruchu. W tym celu silniki poruszają trzema kołami kryształ (w tym przypadku osiami kąt ω, χ i ϕ) oraz kątem 2θ na którym jest zamontowany detektor.

Pomiarem dyfraktometrycznym steruje komputer, który ustawia pod zadanymi kątami kryształ oraz detektor jak również otwiera na zadany okres czasu i zamyka okienko lampy rentgenowskiej. Przeciętny czas pomiarowy zależy od typu stosowanego detektora. Jeżeli jest to detektor scyntylacyjny (obecnie raczej nie stosowane), pomiar trwa ok. 5-10 dni, w przypadku kamery CCD, od 3 do 7 godzin.



Dyfraktometr proszkowy.



Rentgenowska analiza materiałów polikrystalicznych.

Analiza jakościowa

Analiza ilościowa



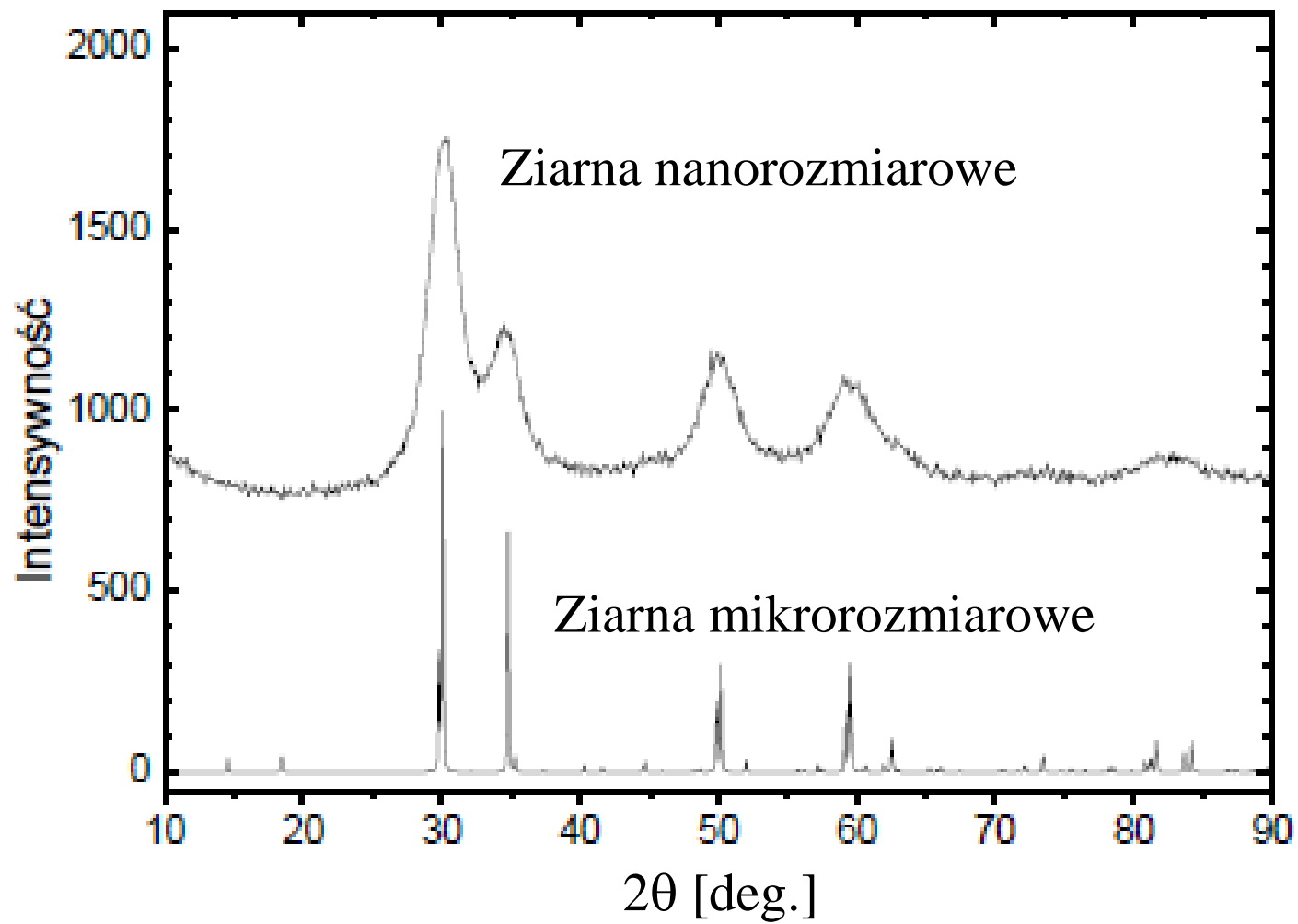
Zalety metod proszkowych:

1. W trakcie pomiarów dyfraktometrycznych próbka nie ulega zniszczeniu.
2. Do pomiaru wystarczają niewielki ilości preparatu.
3. Analizę jakościową można wykonać bez znajomości składu. Co więcej, analiza może ujawnić odmianę polimorficzną preparatu czego nie ujawni analiza chemiczna.
4. Jest możliwe wykonanie analizy ilościowej.
5. Sprzęt umożliwiający wykonanie analiz (dyfraktometry proszkowe) jest stosunkowo popularny.
6. Metoda pozwala na określenie stopnia krystalizacji materiału, rozmiarów ziaren oraz ich tekstury (orientacji).

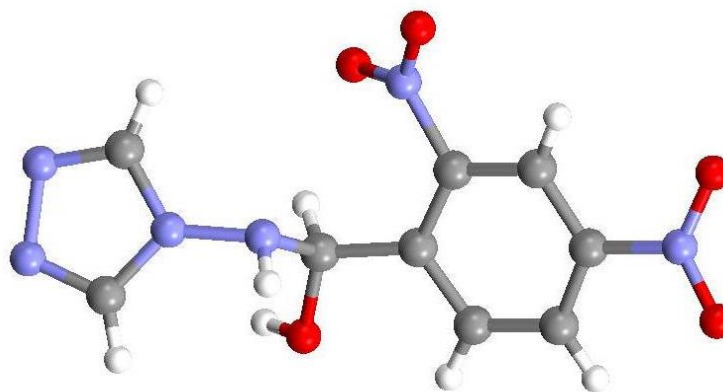
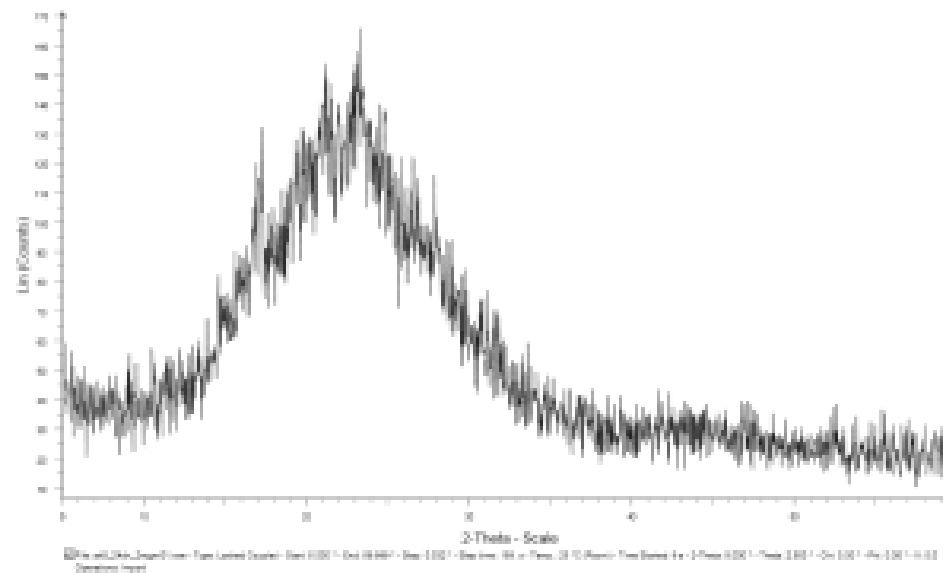
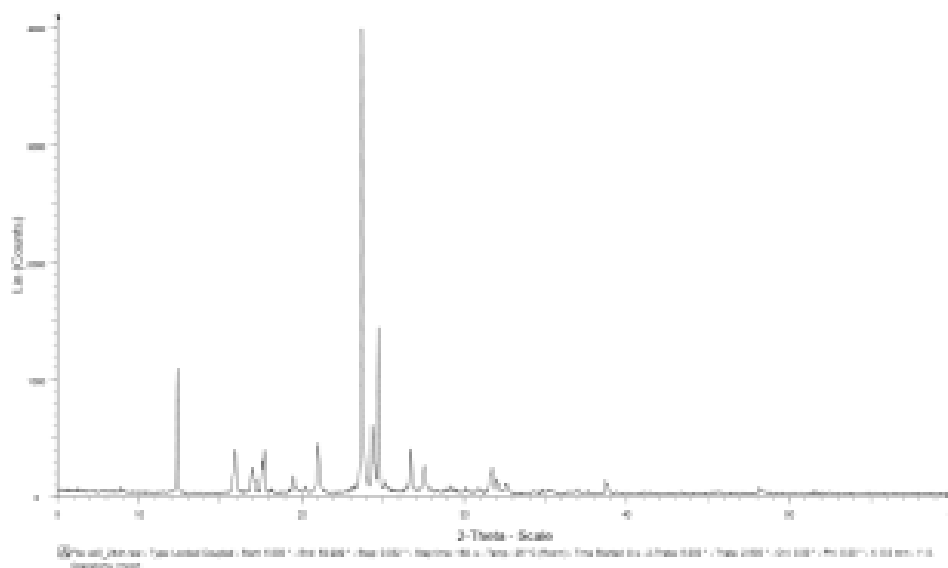
Utrudnienia:

- nakładani się linii dyfrakcyjnych różnych faz,
- absorpcja,
- fluorescencja,
- mała rozdzielczość aparatury.
- Inne (forma preparatu utrudniająca wykonanie dyfraktogramu, zbyt mała czułość rejestratora dyfrakcji (lub zbyt mała zawartość fazy))

Zależność kształtu dyfraktogramu od rozmiarów ziaren preparatu.

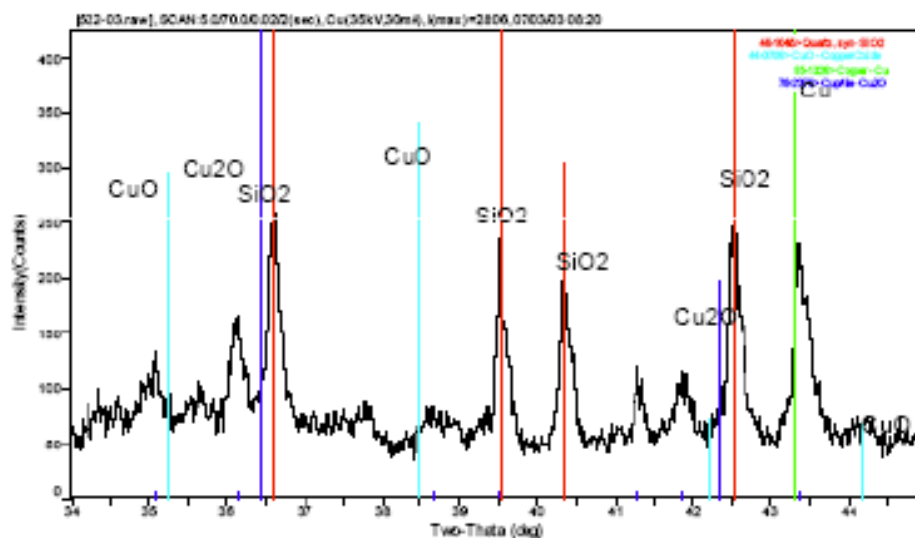


Dyfraktogram tej samej substancji w formie krystalicznej i amorficznej (po liofilizacji).



Metody identyfikacji (przykłady)

Określenie stopnia utlenienia miedzi wykorzystywanej w konstrukcji dachów



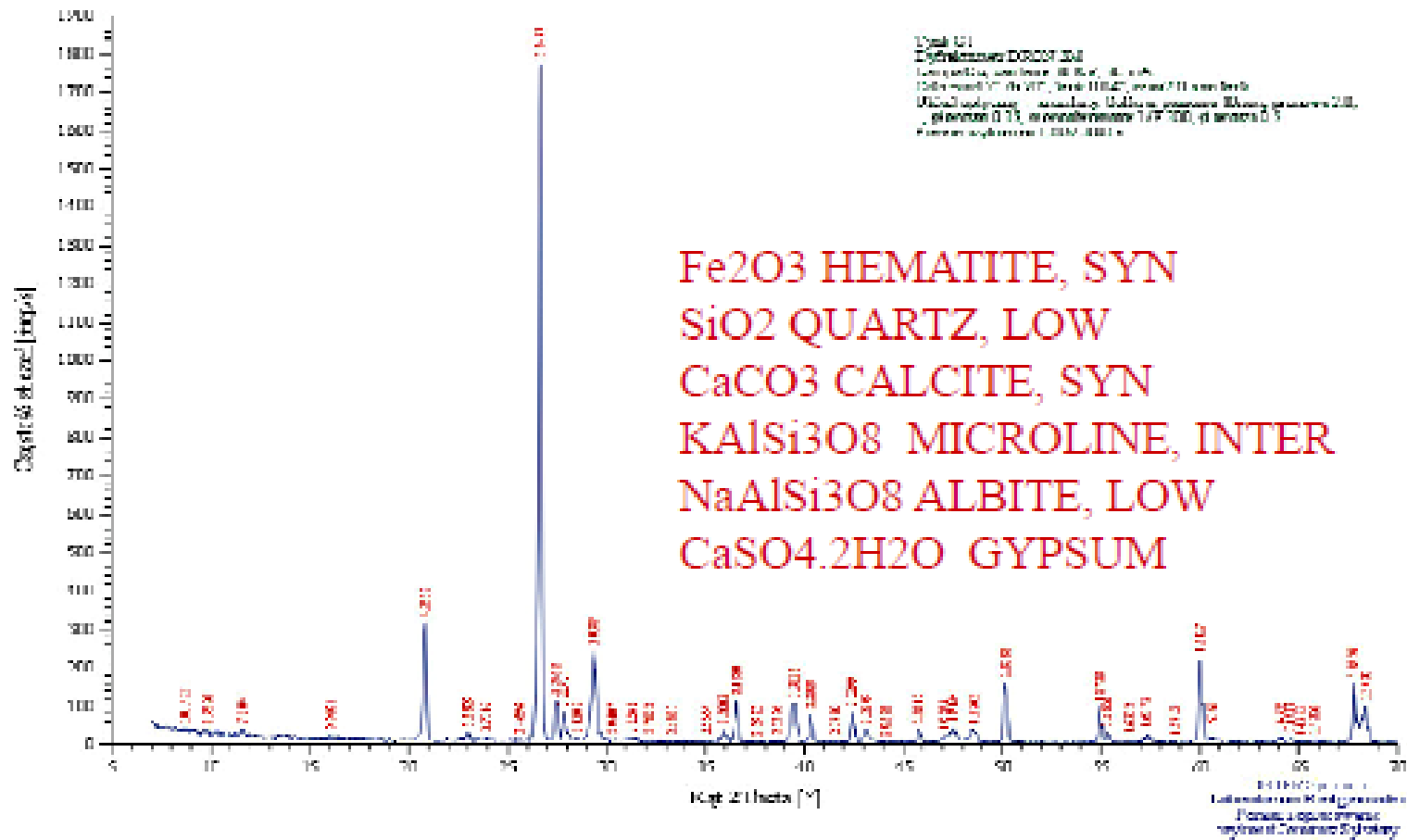
W materiale przeważa faza SiO_2 (czerwony kolor), obecna jest również miedź (zielony) oraz domieszka Cu_2O .

Nie zaobserwowano natomiast obecności CuO .

W zarejestrowanym obrazie obecne są również niezidentyfikowane maksima dyfrakcyjne.

(Przykład z Internetu – autor niezidentyfikowany)

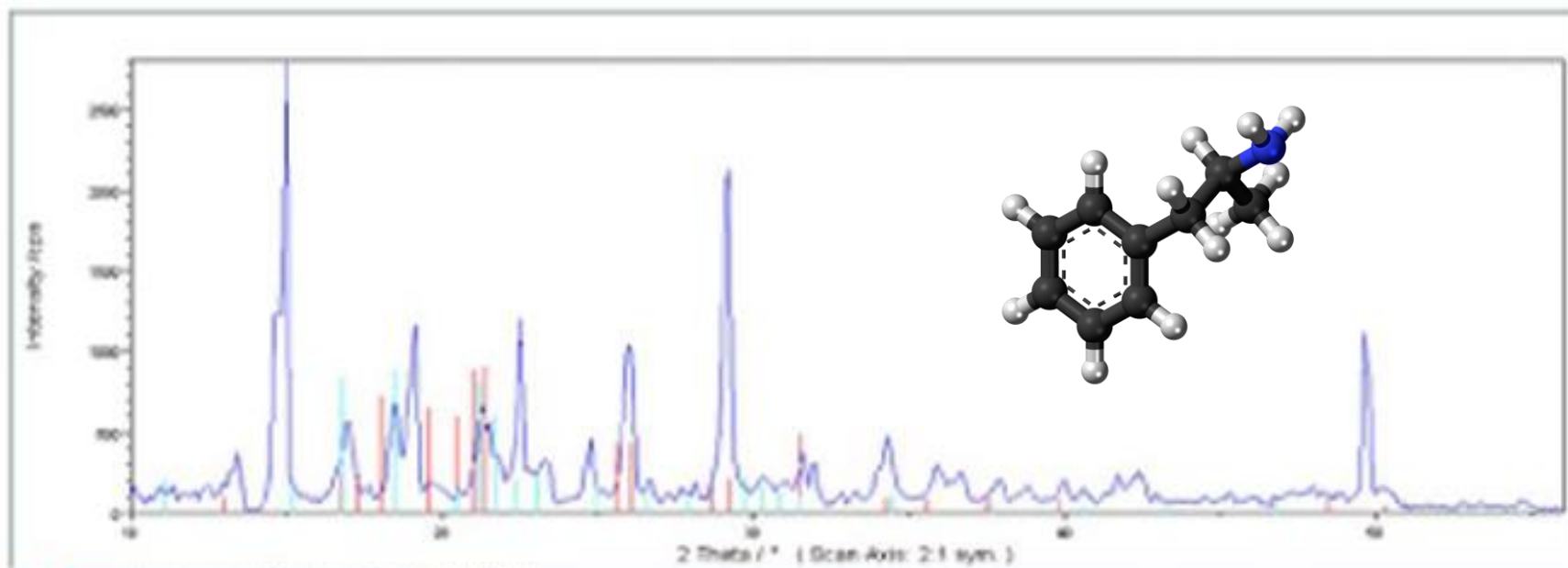
Badanie tynków¹⁴



¹⁴ Dyfraktogram znaleziony w Internecie. Autor nie określony.

Badania syntetycznych narkotyków¹⁵.

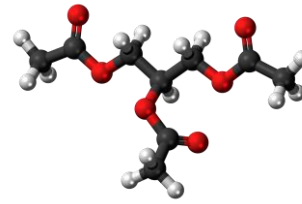
Siarczan amfetaminy



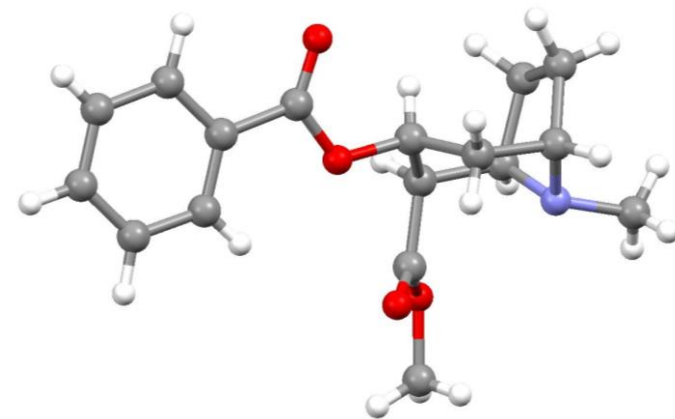
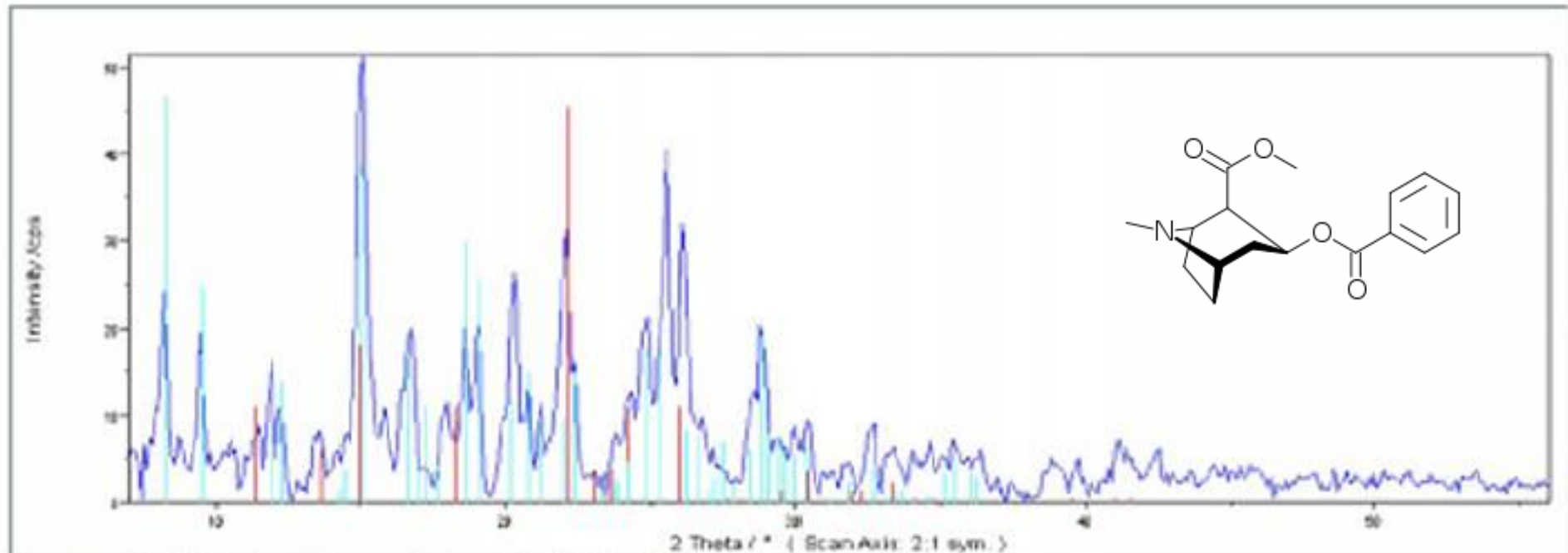
¹⁵ *Problemy kryminalistyki* **268** (2009) 51. Dyfraktogramy wykonano w Wydziale Fizykochemii CLK KGP.

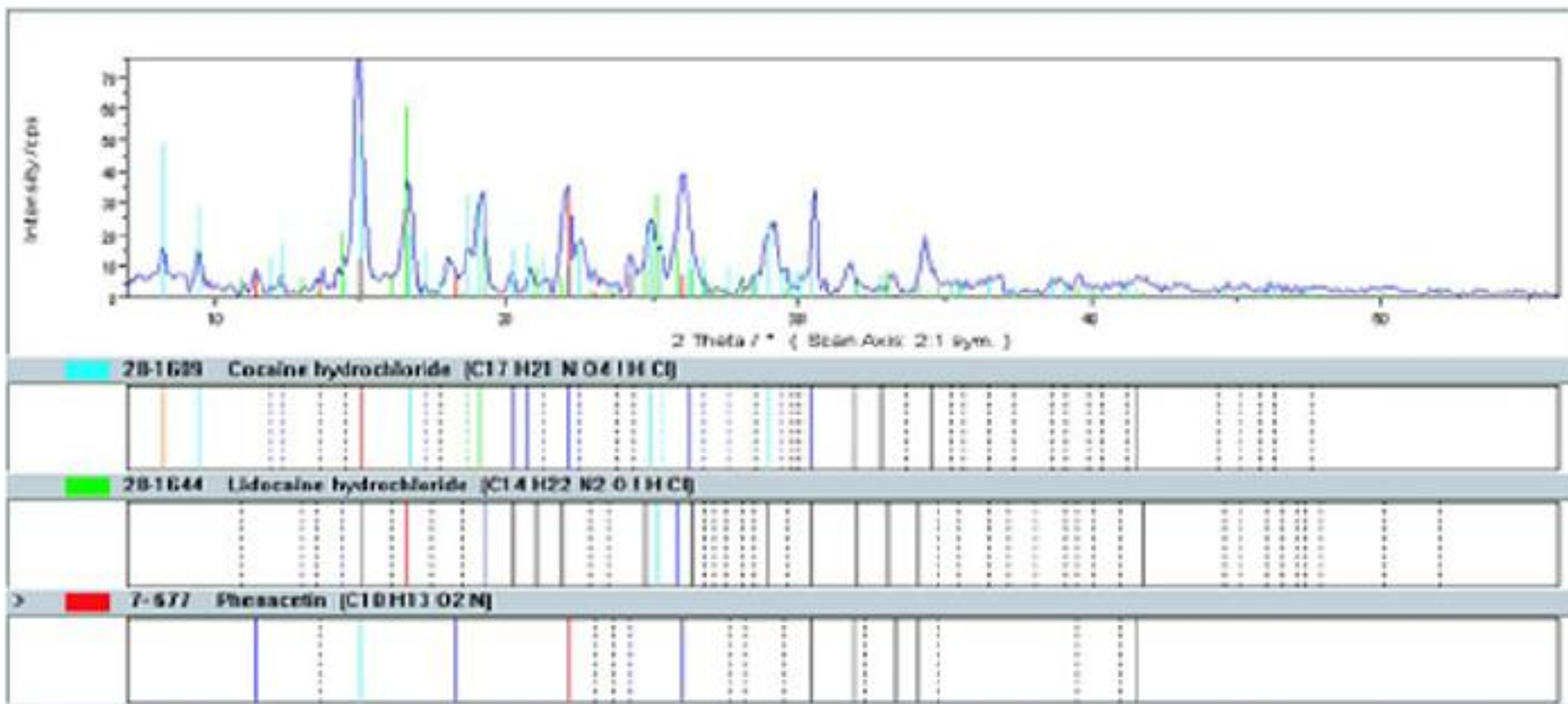
Możliwe wypełniacze:

Dodatki do amfetaminy	Zawartość w % (2006 r.)	Zawartość w % (2008 r.)
Uwodniona kreatyna	68	75
Laktoza	11	13
Wodorowęglan sodu	17	8
Glukoza	28	6
Kofeina	5	7
Talk, sacharoza, NaCl	< 3	< 3
Skrobia	14	16
1-FEA	18	90



Chlorowodorek L-kokaininy z triacetyną

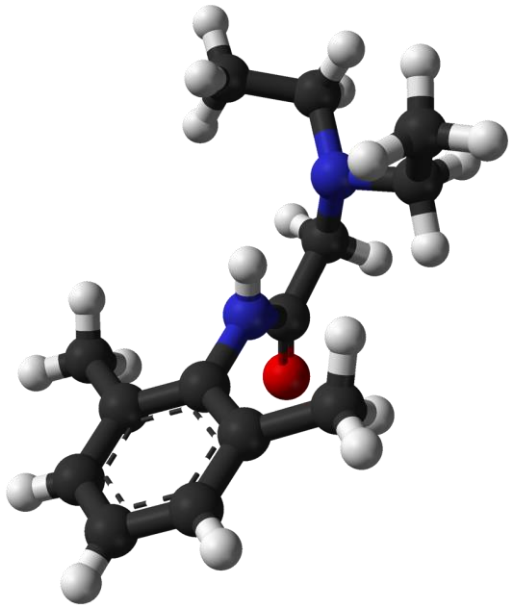




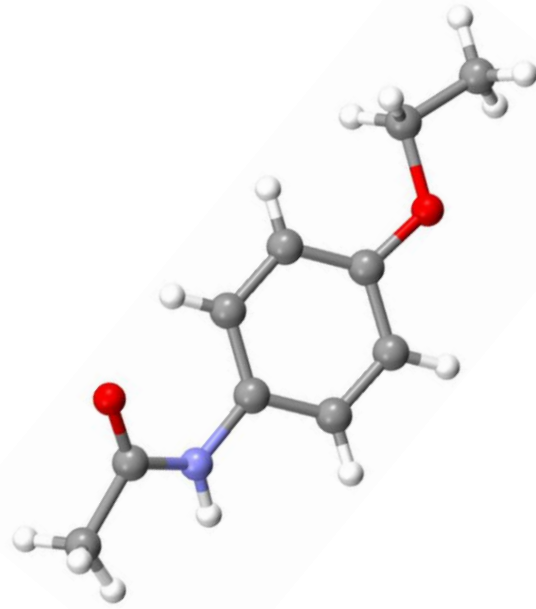
Dyfraktogram mieszaniny chlorowodorku kokainy z chlorowodorkiem lidokainy i fenacetyną

Możliwe wypełniacze:

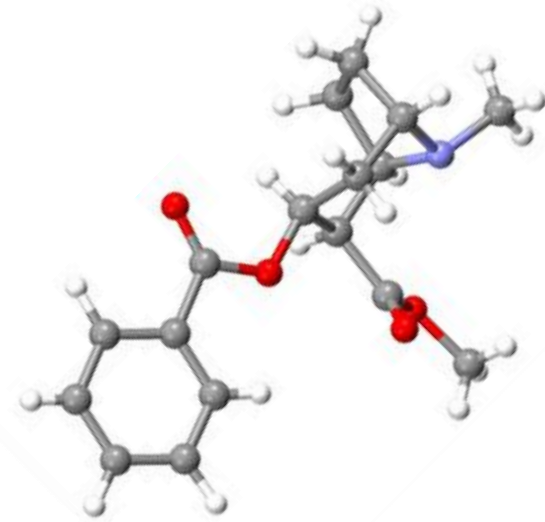
Dodatki do kokainy	Zawartość w % próbek
Fenacetyna	70
Chlorowodorek lidokainy	24
Kofeina	10
Laktoza	Sporadycznie
Glukoza	
Skrobia	
Kreatyna	
Prokaina	



Lidokaina

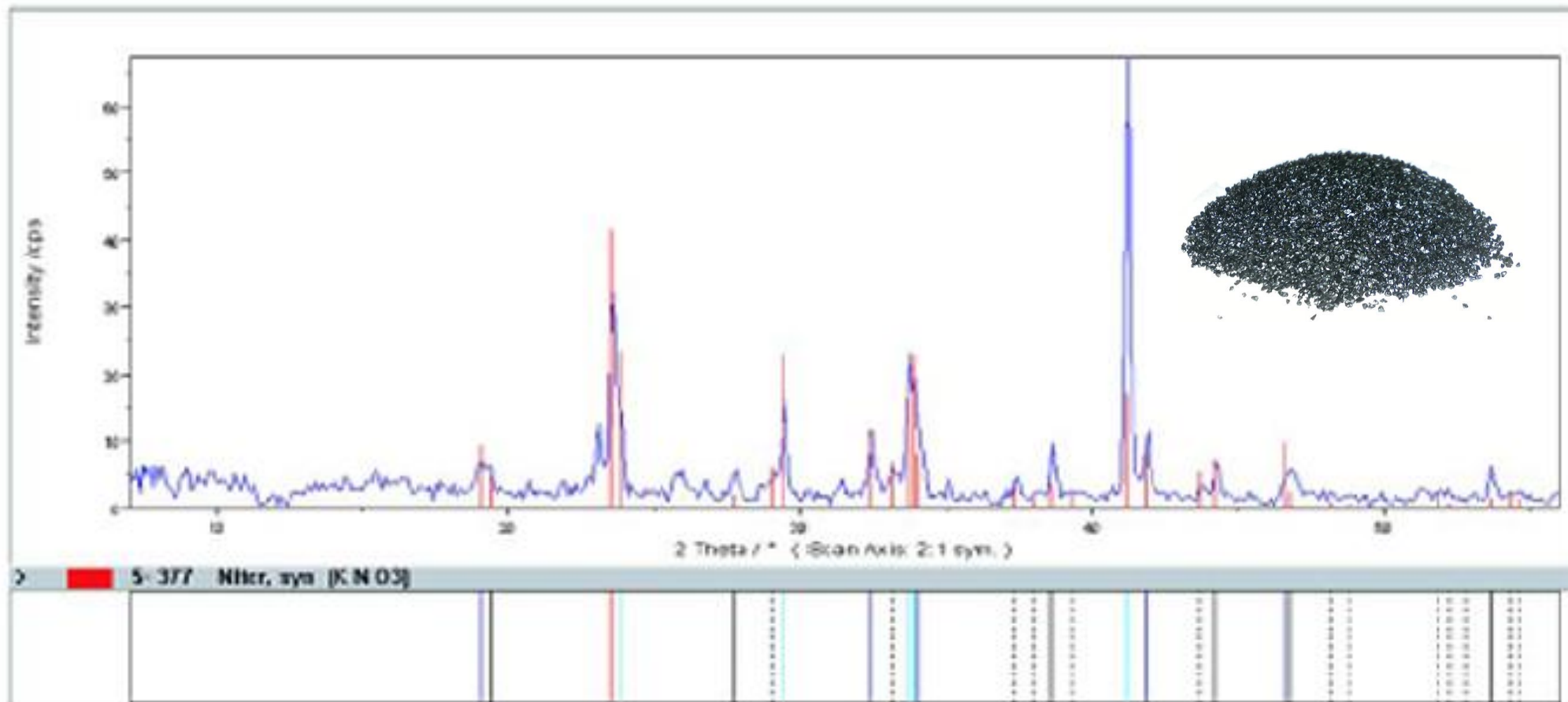


Fenacetyna



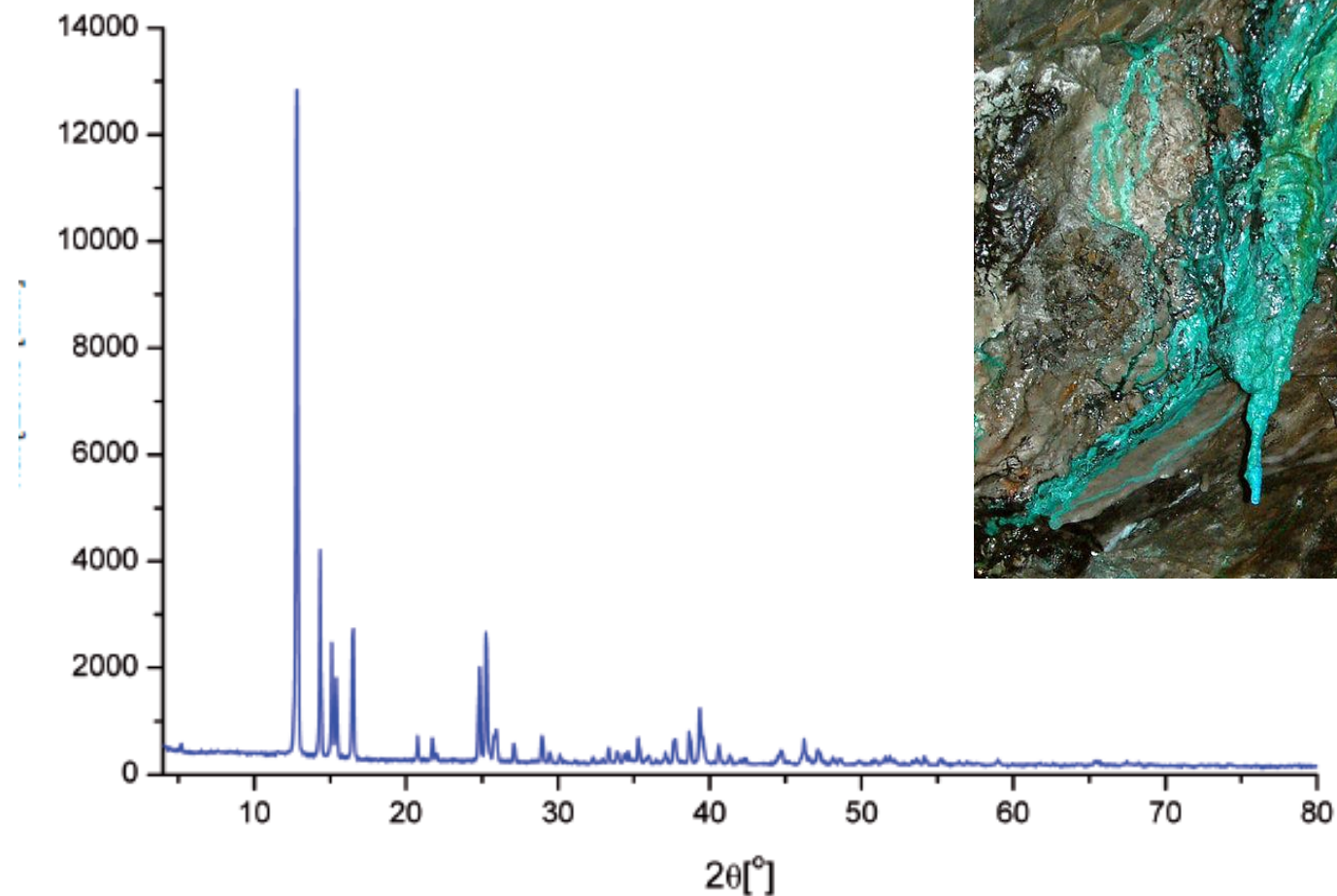
Kokaina

Badanie prochu czarnego – mieszaniny siarki (11,85%), węgla drzewnego (13,51%) i azotanu potasu (74,64%).



Dyfraktogram wskazuje tylko obecność azotanu potasu.

Badanie pigmentu¹⁶



Przykładowy obraz dyfrakcyjny uzyskany techniką dyfrakcji polikrystalicznej dla pigmentu o nazwie zieleń hiszpańska (verdigris, grynszpan) zasadowy octan miedzi.

¹⁶ A. Rafalska-Łasocha, M. Grzesiak, M. Oszejca, W. Łasocha, Zeszyty Naukowe UJ (2011) 25-36.

Badanie azbestu

Azbest – grupa minerałów mających postać włókien o stosunku długości do średnicy co najmniej 100:1.

Azbesty właściwe:

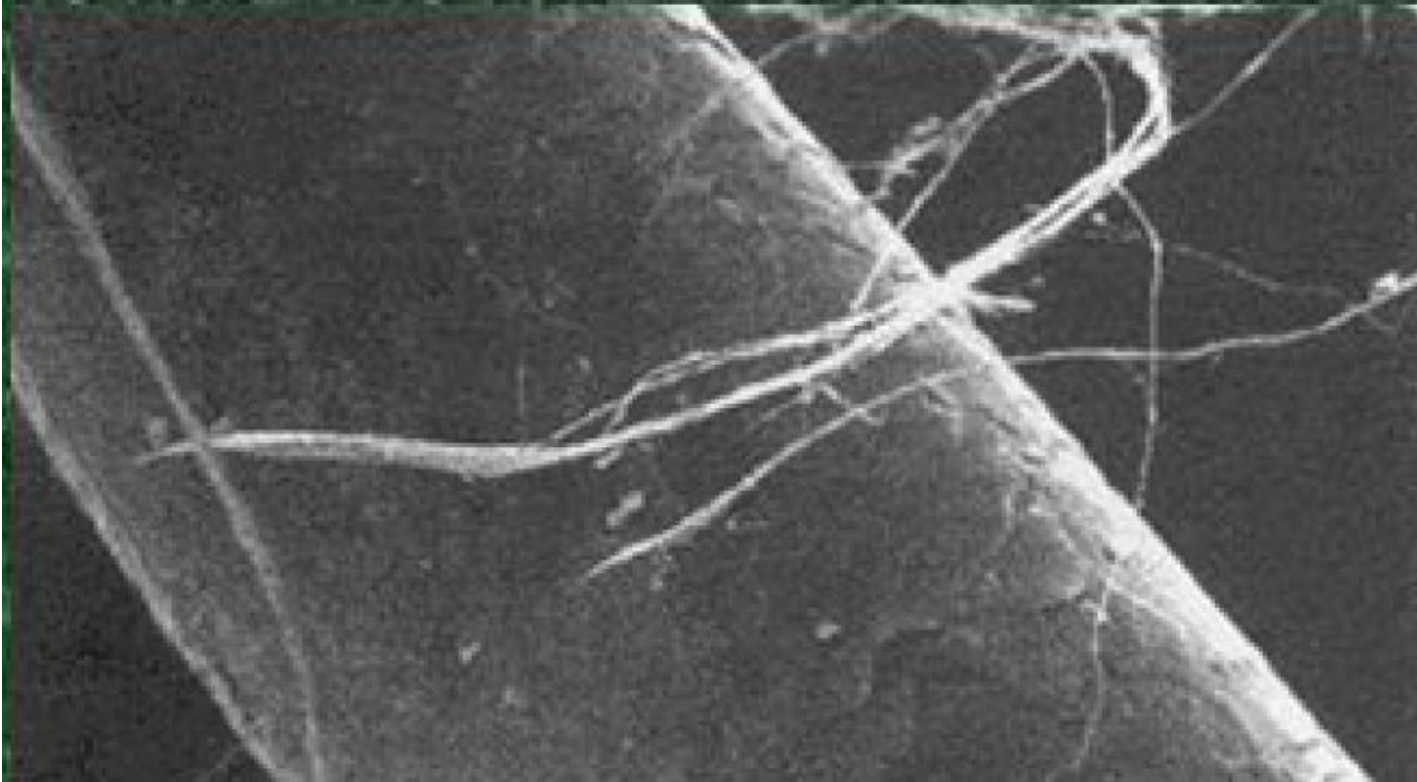
azbesty serpentynowe (chryzotylowe),

amfibolowe (aktynolitowe, amiantowe, antofyllitowe, amozytowe, krokidolitowe oraz magnesioriebeckitowe) ,

inne (minerały krzemianowe, m.in. diopsyd, sillimanit, egiryn, lamprofyllit, astrofyllit).

Przyjmuje się, że azbestami są włókniste odmiany minerałów występujące w przyrodzie w postaci wiązek włókien cechujących się dużą wytrzymałością na rozciąganie, elastycznością i odpornością na działanie czynników chemicznych i fizycznych. **W przyrodzie występuje około 150 minerałów w postaci włóknistej, które w czasie procesu produkcyjnego mogą się rozdzielać na sprężyste włókna, czyli fibryle.**

Długość wiązek wynosi od dziesiątych części milimetra do 100 mm. Po rozdrobnieniu wymiary włókien mogą się zmieniać od nanometrów do milimetrów.



Włókno azbestu na tle włosa ludzkiego



Azbest stosowany do ocieplania

Odmiany polimorficzne chryzotyłu (azbest biały)

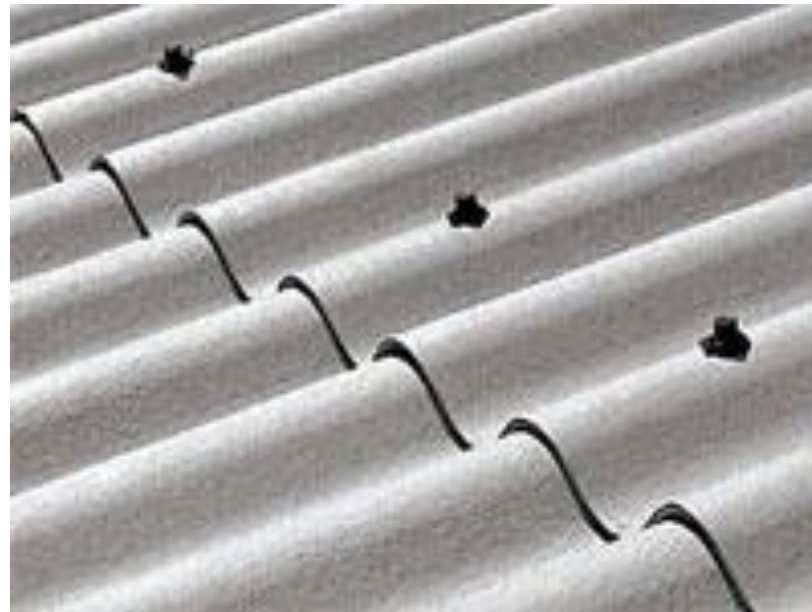
Nazwa (<i>ang.</i>)	Układ krystalog.	Lokalizacja	Parametry sieciowe	Literatura
Clinochrysotile	jednoskośny	Złoty Stok	$a = 5.3 \text{ \AA}; b = 9.19 \text{ \AA}; c = 14.63 \text{ \AA}; \beta = 93^\circ$	E. J. W. Whittaker, <i>Acta Cryst.</i> 9 (1956) 855.
Orthochrysotile	rombowy	Andhra Pradesh, India	$a = 5.34 \text{ \AA}; b = 9.24 \text{ \AA}; c = 14.2 \text{ \AA}$	E. J. W. Whittaker, <i>Acta Cryst.</i> 9 (1956) 862.
Parachrysotile	rombowy	niepewny	$a = 5.3 \text{ \AA}; b = 9.24 \text{ \AA}; c = 14.71 \text{ \AA}$	E. J. W. Whittaker, <i>Acta Cryst.</i> 9 (1956) 865.



Chryzotyl brazylijski

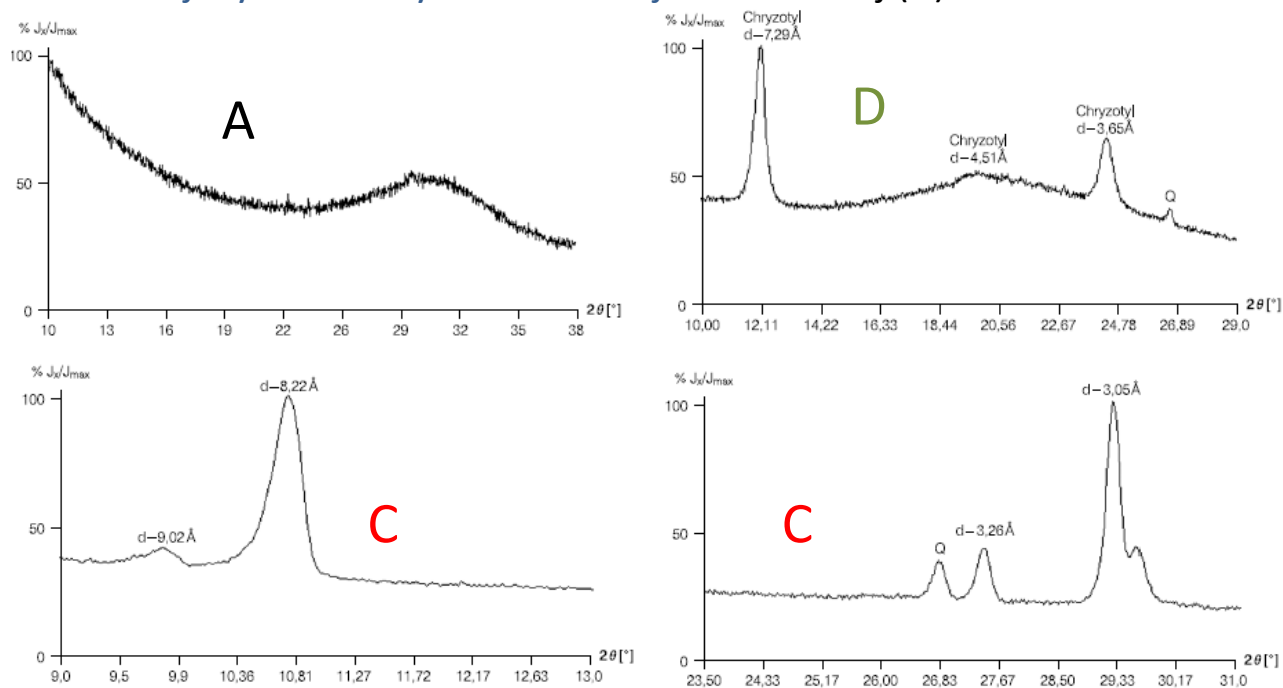
Ogólny wzór chemiczny chryzotylu (należy do serpentynitów) $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

Jony Mg^{2+} mogą być wymieniane przez Fe^{3+} lub inne co może być przyczyną zmiany zabarwienia i obrazu dyfrakcyjnego. Materiał stosowano do wytwarzania eternitu, tworzyw typu PVC, izolatorów termicznych i elektrycznych, w przemyśle papierniczym oraz jako ogniotrwały surowiec tkacki.



Przykład badań dyfraktometrycznych azbestu¹⁷

Wnioski: W próbce izolacji termicznej, złożonej z czterech warstw, stwierdzono azbesty: krokidolit (B), **amozyt (C)** oraz **chryzotyl (D)**. Jedna z warstw izolacji termicznej wykonana była z substancji amorficznej (A).



¹⁷ G. Sągół, P.Z. Brewczyński, M. Bienek, *Medycyna Środowiska* 15 (2012) 72. Dyfraktogramy wykonano w Instytucie Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu.

Tabela II. Wyniki jakościowej analizy fazowej próbek z osłony węzła rurociągu ciepłowniczego
Table II. Results of the X-ray qualitative phase analysis of bulk insulation sample

Nazwa i symbol próbki		Stwierdzone fazy krystaliczne
Warstwa luźnych błyszczących włókien koloru jasnobrązowego	A	Nie stwierdzono żadnej fazy krystalicznej – substancja amorficzna
Warstwa cementowa z widocznymi wiązkamiemnoszarych włókien	B	Azbest krokidolitowy
Warstwa lekko sprasowanych włókien koloru szarego	C	Azbest amozytowy
Powłoka z białej substancji	D	Azbest chryzotylowy

Wnioski

Dostarczona przez zleceniodawcę próbka izolacji termicznej, stanowiącej osłonę węzła rurociągu ciepłowniczego, składała się z czterech warstw.

W każdej warstwie stwierdzono włókna.

Luźne błyszczące włókna koloru jasnobrązowego, które stanowiły warstwę wewnętrzną izolacji, nie miały budowy krystalicznej.

Warstwa cementowa zawierała włókna azbestu krokidolitowego.

Azbest amozytowy był głównym składnikiem warstwy lekko sprasowanych włókien koloru szarego.

Powłoka z białej substancji stanowiła warstwę zewnętrzną próbki izolacji termicznej. Stwierdzono w niej obecność azbestu – chryzotyłu.

Pewna część włókien w każdej warstwie miała wymiary respirabilne. Mogą się one potencjalnie uwalniać do otoczenia, zwłaszcza podczas prac związanych z demontażem instalacji.

Rentgenowska analiza ilościowa.

Natężenie linii dyfrakcyjnej fazy j w niezmiennych warunkach aparaturowych:

$$I_{hkl}^j = K_j \cdot A \cdot V_j$$

gdzie K_j - stała, A - absorpcja promieni w próbce, V_j - udział objętościowy w mieszaninie.

Dla dyfraktometru pracującego w układzie Bragga-Brentana,

$$A = \frac{1}{2\mu}$$

gdzie μ - liniowy współczynnik absorpcji mieszaniny.

Wtedy wzór na intensywność linii przybiera postać:

$$I_{hkl}^j = K_j \cdot \frac{V_j}{\mu}$$

Wygodniej jest wyznaczać udział masowy m_j fazy j , przyjmując:

$$V_j = \frac{\frac{m_j}{\rho_j}}{\sum_{j=1}^n \frac{m_j}{\rho_j}}$$

gdzie ρ_j - gęstość j -tej fazy, n - liczba faz w mieszaninie.

Po podstawieniu w miejsce liniowego współczynnika absorpcji masowego współczynnika absorpcji zgodnie z zależnością:

$$\mu = \frac{\sum_{j=1}^n m_j \frac{\mu_j}{\rho_j}}{\sum_{j=1}^n \frac{m_j}{\rho_j}}$$

wzór na intensywność przybiera postać:

$$I_{hkl}^j = K_j \frac{\frac{m_j}{\rho_j}}{\sum_{j=1}^n m_j \frac{\mu_j}{\rho_j}}$$

Po przekształceniu

$$I_{hkl}^j = K_j \frac{m_j}{\rho_j \sum_{j=1}^n m_j \mu_j^*}$$

gdzie m_j - udział masowy fazy j w mieszaninie, ρ_j - gęstość fazy j , μ_j^* - masowy współczynnik absorpcji fazy j , n - liczba faz w mieszaninie.

Wzór można uprościć:

$$I_{hkl}^j = K_j \frac{m_j}{\rho_j \mu^*}$$

gdzie μ^* jest masowym współczynnikiem absorpcji mieszaniny jako całości a włączając ρ_j jako wartość stałą do K_j :

$$I_{hkl}^j = K'_j \frac{m_j}{\mu^*}$$

Metoda bezpośredniego porównania natężeń refleksów

Zastosowanie:

1) minimum dwie fazy A i B,

2) ich masowe współczynniki absorpcji są równe $\mu_A^* = \mu_B^*$, tzn. **masowy współczynnik mieszaniny nie zależy od jej składu.**

Metoda polega na porównaniu natężenia wybranej linii fazy A z natężeniem wybranej linii fazy B. Dla fazy A:

$$I_{hkl}^A = K'_A \frac{m_A}{\mu^*}$$

dla fazy B

$$I_{hkl}^B = K'_B \frac{m_B}{\mu^*}$$

Po podzieleniu intensywności przez siebie otrzymujemy

$$\frac{I_{hkl}^A}{I_{hkl}^B} = G \frac{m_A}{m_B}$$

gdzie G jest stałą.

Z założenia $m_A + m_B = 1$. Znając wartość G można rozwiązać podany układ równań i wyznaczyć zawartość każdej z faz. Aby wyznaczyć G wykonuje się mieszaninę wzorcową faz A i B , określa intensywność wybranej linii dyfrakcyjnej dla fazy A , dla fazy B . Znając skład mieszaniny można wyznaczyć G .

Metoda wzorca wewnętrznego

Zastosowanie: współczynnik absorpcji fazy A różni się od współczynnika absorpcji mieszaniny $\mu_j^* \neq \mu^*$

Natężenie linii dyfrakcyjnej fazy A porównuje się z natężeniem linii fazy wzorcowej W, którą wprowadza się do analizowanego materiału w określonej ilości m_W :

$$\frac{m_A}{m_B} = G \frac{I_{hkl}^A}{I_{hkl}^W}$$

Uwaga: ilość fazy wzorcowej wprowadzonej do analizowanego materiału musi być taka sama, jak w próbce służącej do wyznaczenia stałej G.

Postępujemy podobnie jak w metodzie poprzedniej, tzn. wykonujemy jedną mieszaninę zawierającą znaną ilość fazy A – m'_A , fazy B – m_B i wzorca – m'_W .

Wtedy:

$$\frac{m'_A}{m_B} = G \frac{I'_{hkl}{}^A}{I'_{hkl}{}^W}$$

Z tego równania uzyskuje się wartość G co umożliwia obliczenie udziału masowego fazy A w poprzednim równaniu m_A .

Rzeczywisty udział masowy fazy A m_A^{rz} wynosi:

$$m_A^{rz} = m_A \frac{1}{1 - m_W}$$

Jako wzorców wewnętrznych używa się łatwo dostępnych substancji, których refleksy się nie nakładają z refleksami analizowanej fazy. Najczęściej są to α -Al₂O₃, MgO, Si, CaF₂, α -kwarc.

Przykładowa kolejność postępowania:

1. Aby określić zawartość fazy A w mieszaninie A+B przygotować trzy mieszaniny wzorcowe:

0,10 g A, 0,90 g B + 0,50 g W

0,25 g A, 0,75 g B + 0,50 g W

0,50 g A, 0,50 g B + 0,50 g W

2. Wykonać dyfraktogramy czystych A, B, i W, wybrać odpowiednie linie dyfrakcyjne do obliczeń.

3. Wykonać pomiary intensywności wybranych linii dyfrakcyjnych dla wszystkich wzorców.

4. Z otrzymanych relacji I^A/I^W wyznaczyć stałą proporcjonalności G.

5. Obliczyć m_A i m_A^{rz} .

Metoda wzorca zewnętrznego (gdy nie można stosować wzorca wewnętrznego)

Wzorcem może być ta sama faza co analizowana ale w czystej postaci. Natężenie linii dyfrakcyjnej danej fazy wynosi:

$$I_{hkl}^j = K_j \frac{m_j}{\rho_j \mu^*}$$

Natężenie tej samej linii czystego wzorca wynosi

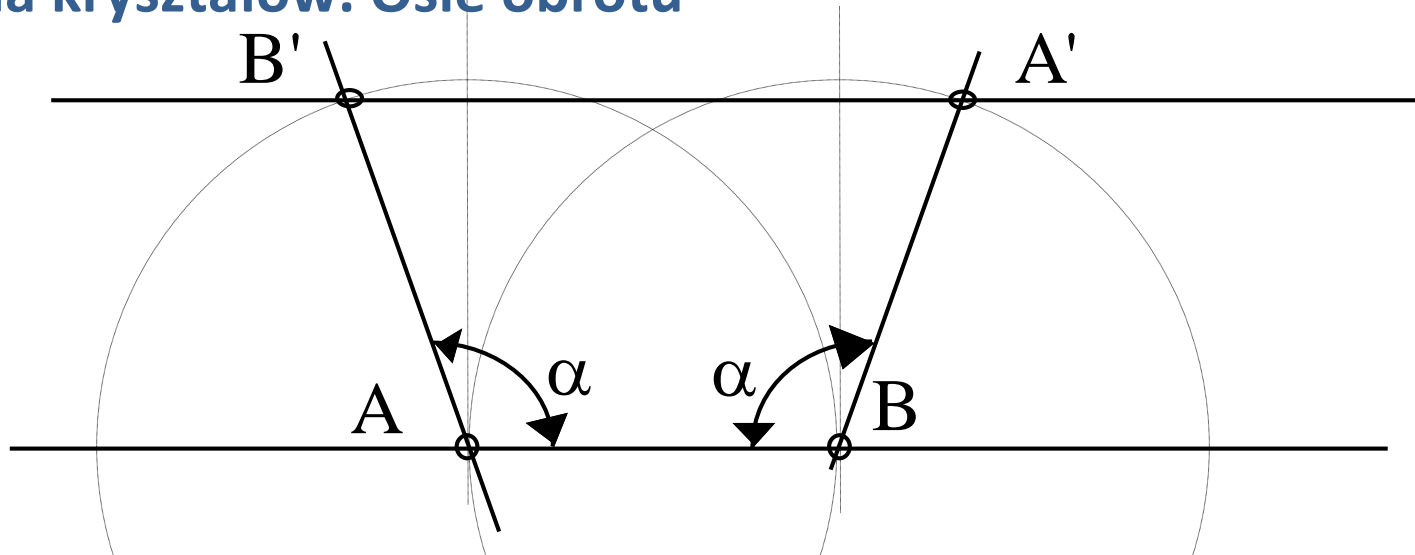
$$I_{hkl}^{j,0} = K_j \frac{m_j}{\rho_j \mu_j^*}$$

Dzieląc oba równania stronami otrzymujemy:

$$\frac{I_{hkl}^j}{I_{hkl}^{j,0}} = m_j \frac{\mu_j^*}{\mu^*}$$

Równanie pozwala przeprowadzić ilościową analizę fazową mieszaniny, jeżeli są znane masowe współczynniki absorpcji mieszaniny i czystej fazy. Jeżeli nie są one znane, sporządzając różne mieszaniny o znanym składzie sporządza się krzywe kalibracyjne będące funkcją $f(m_j)$. Należy jednak dysponować czystym składnikiem j jako wzorcem.

Symetria kryształów. Osie obrotu



Jeżeli oś przechodzi przez węzeł A, a najbliższa do niej identyczna oś przechodzi przez węzeł B to obrót wokół osi B przeprowadza węzeł A w A', a obrót wokół A przeprowadza węzeł B w B'. Zgodnie z tym $A'B' = AB(1+2\cos\alpha)$. Odległość A'B' powinna być wielokrotnością okresu identyczności AB, a zatem $2\cos\alpha$ powinno być liczbą całkowitą, czyli $2\cos\alpha = 0, \pm\frac{1}{2}, \pm 1$. Odpowiednio kąt obrotu może wynosić jedynie 60, 90, 120, 180 i 360°. Zgodnie z tym w kryształach mogą występować jedynie osie jedno-, dwu-, trzy-, cztero- i sześciokrotne.

Osie zwykłe. Osią n -krotną (gdzie $n = 1, 2, 3, 4, 6$) nazywa się oś symetrii z kątem obrotu

$$\alpha = 360^\circ/n .$$

Osie inwersyjne $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. Pierwsza z nich znana jest bardziej jako *środek inwersji*, oś druga to prostopadła do niej płaszczyzna zwierciadlana m .

Elementami symetrii są:

osie zwykłe 1, 2, 3, 4, 6;

osie inwersyjne $\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$.

środek symetrii $\bar{1}$ i płaszczyzna zwierciadlana m .

W ujęciu makroskopowym (morfologicznym) opis symetrii kryształu może być dokonany w oparciu o 10 elementów symetrii oraz ich pewne kombinacje dające 32 klasy symetrii (grupy punktowe).



Elementy symetrii w ujęciu mikroskopowym:








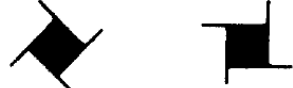

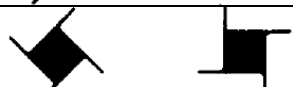

- elementy symetrii makroskopowej (10)
- elementy symetrii translacyjnej (16).









Elementy symetrii translacyjnej:



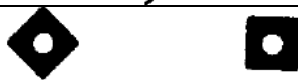
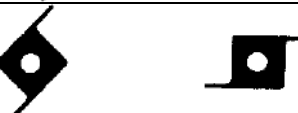


osie śrubowe $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ oraz płaszczyzny poślizgu: a, b, c, n, d .

Elementy symetrii zgodne z *Międzynarodowymi Tablicami Krystalograficznymi* (t. 1)

Symbol drukowany	Symbol graficzny	
	⊥	∥
m		
a, b lub c		
n		
d		
e		
g		

Symbol drukowany	Symbol graficzny
	\perp ()
1	brak
2	
2 ₁	
3	
3 ₁	
3 ₂	
$\bar{3}$	
4	
4 ₁	
4 ₂	
4 ₃	
$\bar{4}$	

$\bar{6}$	
$\bar{6}_1$	
$\bar{6}_2$	
$\bar{6}_3$	
$\bar{6}_4$	
$\bar{6}_5$	
$\bar{\bar{6}}$	
$\bar{1}$	

Symbol drukowany	Symbol graficzny
$2/m$	
$2_1/m$	
$4/m$	
$4_2/m$	
$6/m$	
$6_3/m$	

Działanie elementów symetrii.

- Środek symetrii (środek inwersji) = obrót o kąt π + odbicie względem płaszczyzny prostopadłej.
- Przecięcie dwóch płaszczyzn odbicia jest osią symetrii. Jest to oś n -krotna, jeżeli kąt między osiami wynosi π/n .
- Jeżeli płaszczyzna odbicia zawiera oś n -krotną, to istnieje $n-1$ innych płaszczyzn odbicia.
- Jeżeli istnieją dwie osie 2-krotne przecinające się pod kątem π/n , to istnieje prostopadła do nich oś n -krotna.
- Jeżeli istnieje oś dwukrotna i prostopadła do niej oś n -krotna, to istnieje $n-1$ innych osi dwukrotnych.

Elementy symetrii wewnętrznej kryształów.

Wszystkie elementy symetrii zewnętrznej oraz...

Osie śrubowe mają symbol ogólny x_m gdzie x jest to krotność osi a indeks $m = 1, 2 \dots, x-1$.

Obrót jest połączony z odpowiednią translacją, która w przypadku osi x_k wynosi $\frac{m}{x}\tau$ gdzie τ jest to wielkość translacji w kierunku działania osi.

2_1

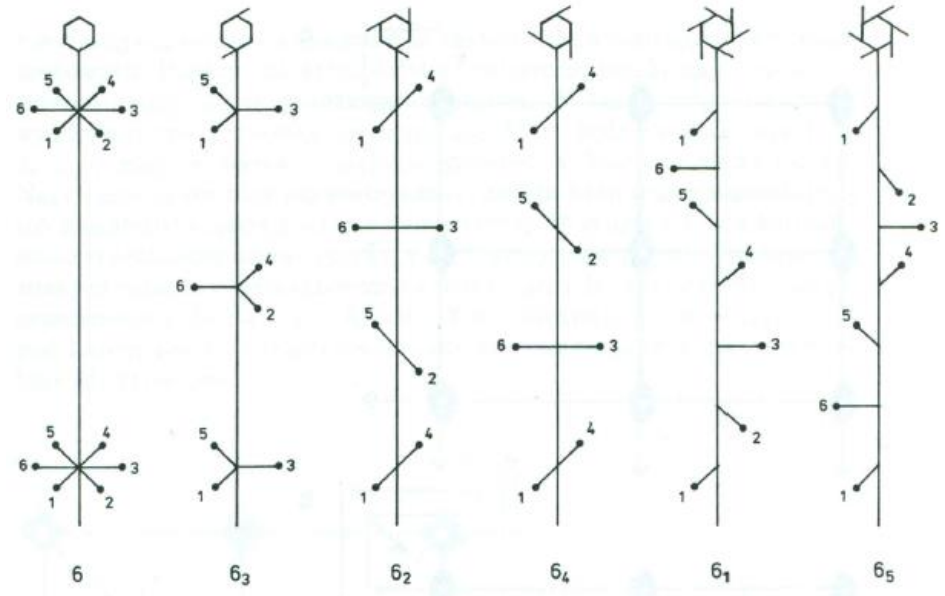
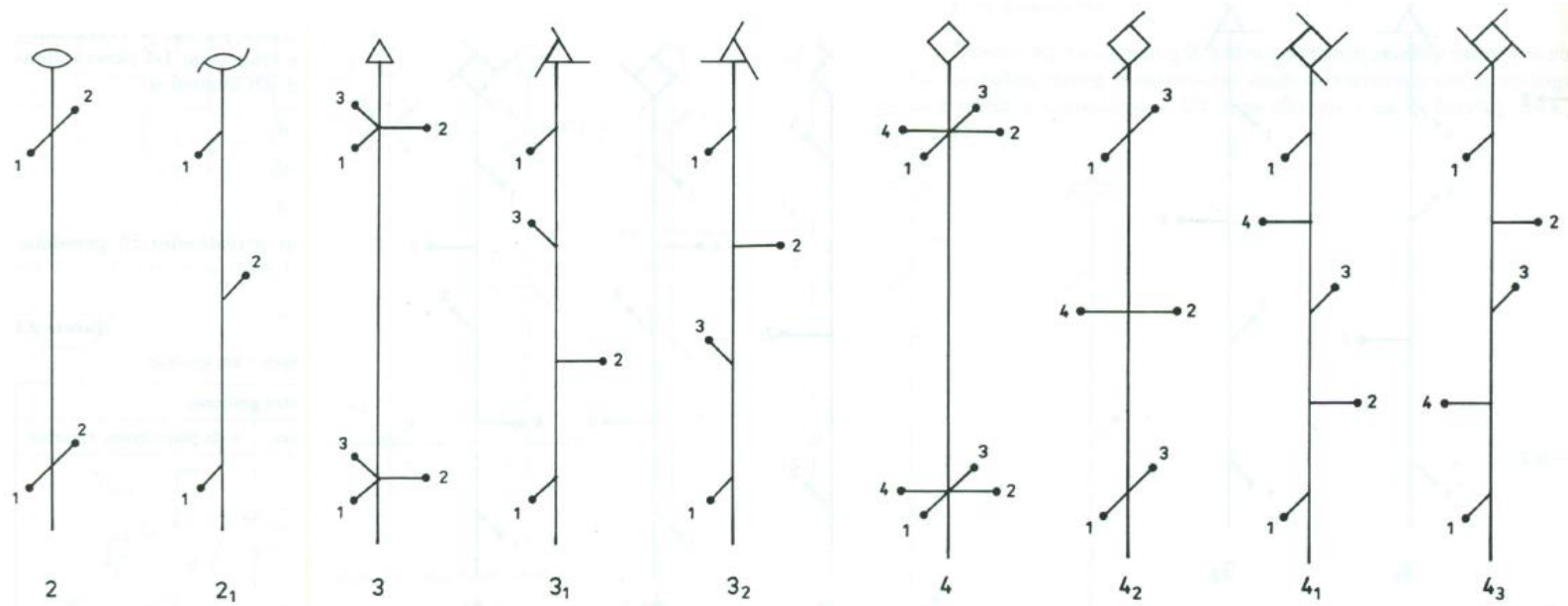
3_1 i 3_2

$4_1, 4_2$ i 4_3

pięć osi śrubowych $6_1, 6_2, \dots, 6_5$.

Osie enancjomorficzne

3_1 i $3_2,$ 4_1 i $4_3,$ 6_1 i $6_5,$ 6_2 i 6_4



Płaszczyzny symetrii

Płaszczyzna zwierciadlana m odbija obiekt powodując jego inwersję.

Działanie płaszczyzny poślizgu to połączenie płaszczyzny zwierciadlanej z translacją sieciową. Ponieważ translacja sieciowa nie może być prostopadła do działania płaszczyzny poślizgu to w zależności od kierunku działania translacji wyróżniamy pięć płaszczyzn:

1) płaszczyznę a z translacją $\frac{1}{2}a$,

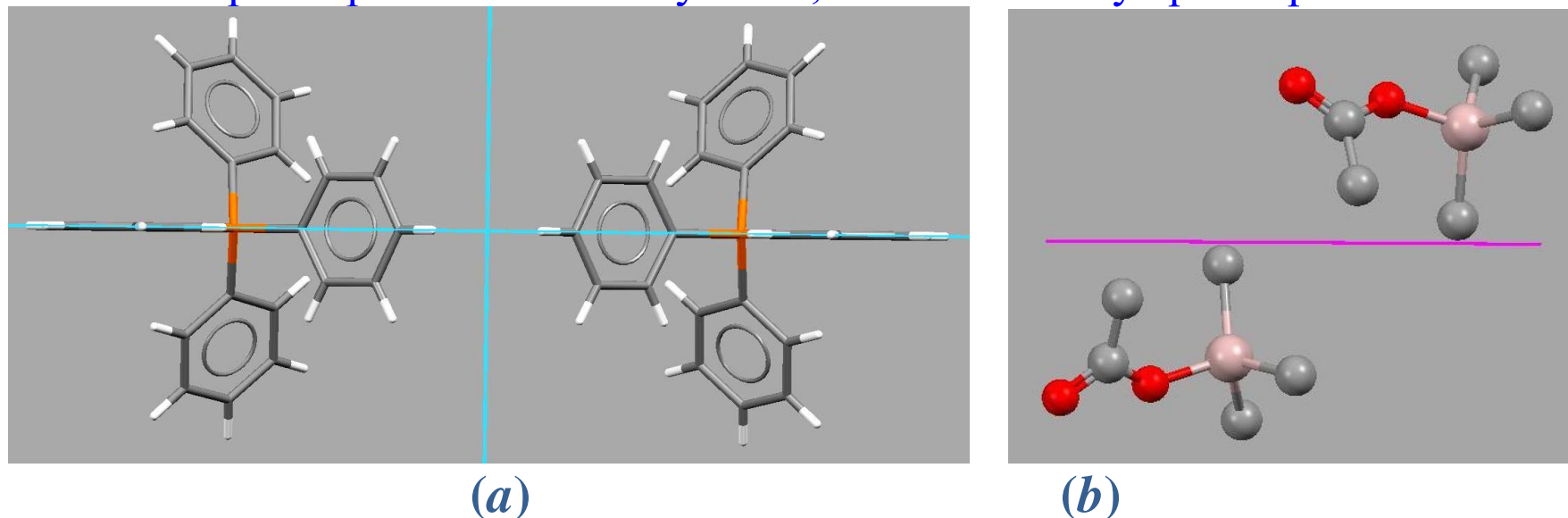
2) płaszczyznę b z translacją $\frac{1}{2}b$,

3) płaszczyznę c z translacją $\frac{1}{2}c$ lub $\frac{a+b+c}{2}$,

4) płaszczyznę n z translacją $\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}, \frac{a+c}{2}$ lub $\frac{a+b+c}{2}$ w układzie tetragonalnym i regularnym,

5) płaszczyznę d z translacjami $\frac{a+b}{4}, \frac{b+c}{4}, \frac{a+c}{4}$ lub $\frac{a+b+c}{4}$ w układzie tetragonalnym i regularnym.

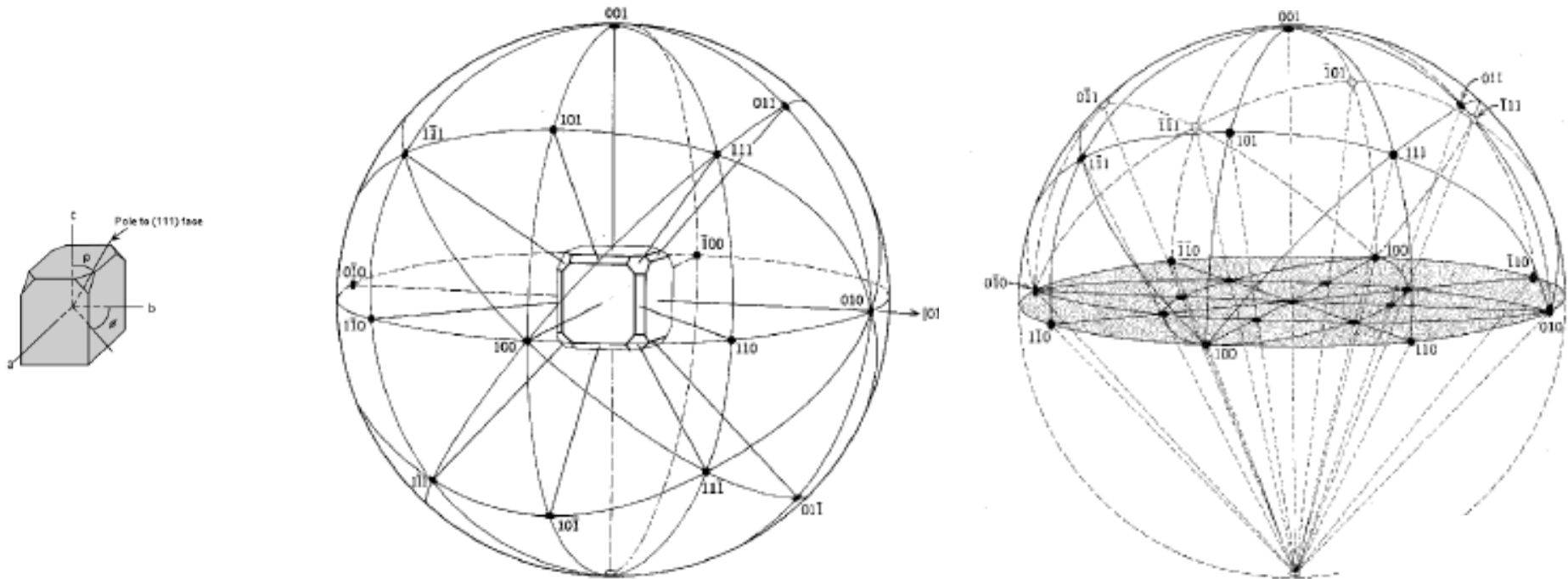
Uwaga: Jeśli przeanalizujemy kierunki translacji płaszczyzn poślizgu to się przekonamy, że płaszczyzna a posiadająca translację w kierunku osi X kryształu, może być zorientowana prostopadle do osi Y lub Z ale nie prostopadle do osi X . Podobnie płaszczyzny: b – nie może być zorientowana prostopadle do osi Y kryształu, c – nie może być prostopadła do osi Z .



Rys. 1. Działanie płaszczyzny (a) zwierciadlanej i (b) poślizgu. Uwaga: na rys. (a) zaznaczono dwie płaszczyzny zorientowane pionowo i poziomo. Pierwsza „łączy” dwie cząsteczki, druga ilustruje symetrię własną cząsteczek w kryształach. Na rys. (b) płaszczyzna poślizgu „łączy” dwie cząsteczki, które są swymi odbiciami lustrzanymi ale przesuniętymi względem siebie o $\frac{1}{2}$ translacji sieciowej.

Pytanie: czy płaszczyzna poślizgu może reprezentować symetrię własną cząsteczki?

Rzut stereograficzny.



Zasady tworzenia rzutu:

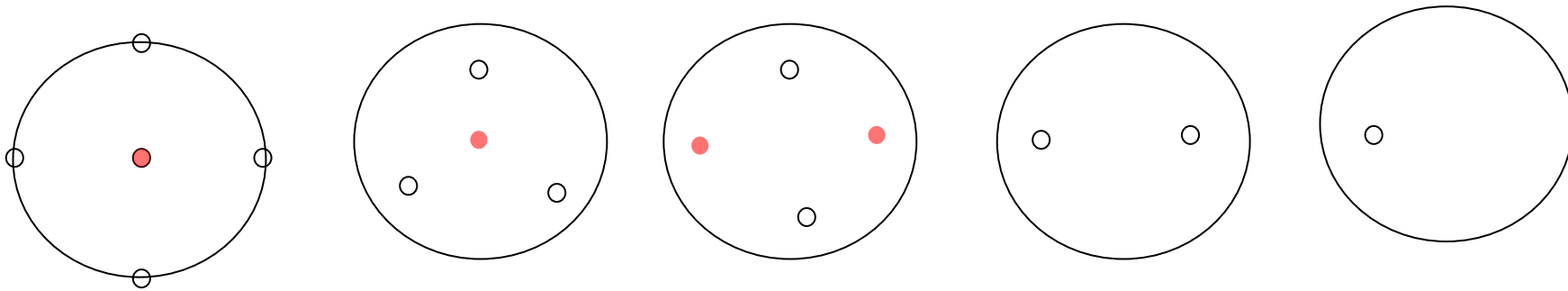
Bryłę umieszczamy w środku sfery.

Do każdej płaszczyzny bryły kreślimy normalne.

Punkty przecięcia normalnych ze sferą łączymy z przeciwległymi biegunami.

Proste łączące punkty przecięcia normalnych ze sferą i z biegunami zostawiają ślad na kole wielkim. Zbiór wszystkich śladów tworzy rzut stereograficzny bryły.

Jakim tworom geometrycznym odpowiadają poniższe rzuty stereograficzne?



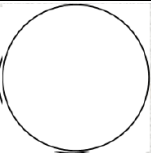
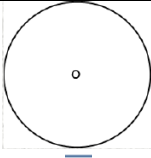
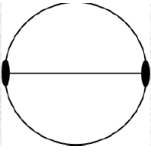
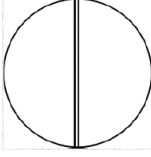
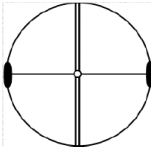
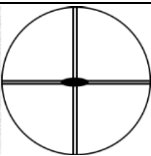
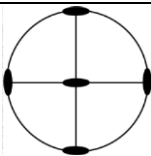
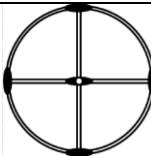
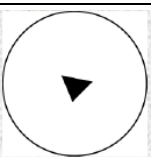
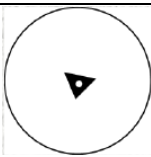
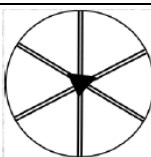

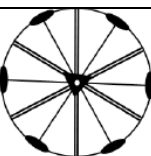
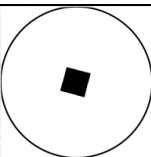
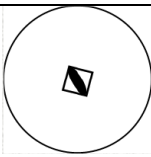
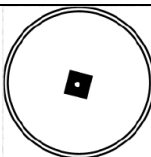
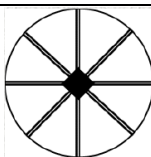
Klasy i układy krystalograficzne, grupy przestrzenne

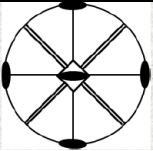
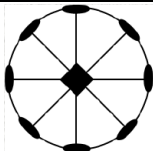
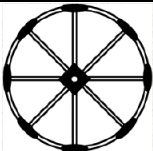
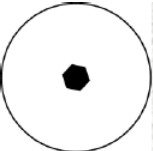
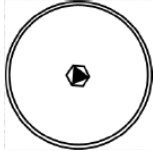
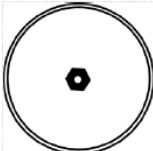


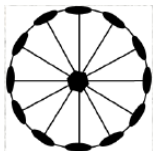
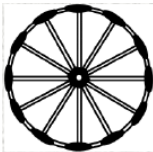
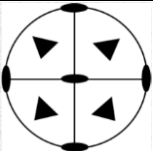
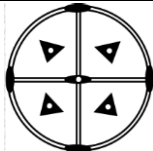
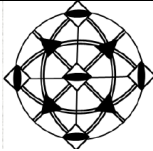
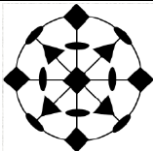

Frankenheim (1832 r.) wykazał, że zewnętrzną budowę kryształów można opisać przy pomocy 32 trójwymiarowych grup punktowych na bazie takich elementów symetrii jak środek symetrii, osie obrotu, osie inwersyjne oraz płaszczyzny zwierciadlane. Grupy punktowe opisujące budowę zewnętrzną kryształów nazwano klasami krystalograficznymi. Poszczególne klasy krystalograficzne różnią się między sobą poszczególnymi elementami symetrii. Niektóre klasy są do siebie podobne, szczególnie wtedy gdy posiadają osie symetrii o podobnej krotności co zauważył już Keppler (1615 r.) patrząc na płatki śniegu. Poszczególne klasy symetrii, ze względu na istniejące podobieństwo podzielono na układy krystalograficzne, których jest 7.

Układ krystalograficzny (7)	Komórka elementarna	Klasy symetrii (32)	Położenie elem. symetrii	Sieci Bravaisa (14)	Grupy przestrzenne (230), np.
Trójskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\bar{1}$ 1	---	P	$P1, P\bar{1}$
Jednoskośny	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90,$ $\beta \geq 90$	2 m $2/m$	b	P, C	$P2, P2_1, \dots$ Pm, Pc, \dots $P2/m, P2_1/c, \dots$
Rombowy	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	222 $2mm$ mmm	a, b, c	P, I, C, F	$P222, P2_12_12_1, \dots,$ $Pmm2, Pmc2_1, \dots,$ $Pmmm, Pnnn, \dots$
Tetragonalny	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90$	4 $\bar{4}$ $4/m$ $4mm$ 422 $\bar{4}2m$ $4/mmm$	$c,$ oś uboczna prostopadła do $c,$ oś pośrodkowa (45° do osi ubocznej)	P, I	$P4, P4_1, P4_2, \dots,$ $P\bar{4}, I\bar{4}$ $P4/m, P4_2/m, \dots$ $P4mm, P4_2cm, \dots$ $P422, P4_22_12, \dots$ $P\bar{4}2m, P\bar{4}2_1m, \dots$ $P4/mmm, P4_2/mmc, \dots$
Trygonalny	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ (osie romboedryczne) lub $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90,$ $\gamma = 120$ (osie heksagonalne)	$\bar{3}$ 3 $3m$ 32 $\bar{3}m$	c	R	$P3, P3_1, \dots$ $P\bar{3}, R\bar{3}, \dots$ $P3m1, P3c1, \dots$ $P321, P3_112, \dots$ $P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, \dots$































Układ krystalograficzny (7)	Komórka elementarna	Klasy symetrii (32)	Położenie elem. symetrii	Sieci Bravaisa (14)	Grupy przestrzenne (230), np.
Heksagonalny	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90,$ $\gamma = 120$	$\bar{6}$ $\bar{6}$ 6/m $6mm$ 622 $\bar{6}2m$ 6/mmm	$c,$ oś uboczna prostopadła do $c,$ oś pośrednia (30° do osi ubocznej)	P	$P6, P6_1, \dots$ $P\bar{6}, \dots$ $P6/m, P6_3/m, \dots$ $P6mm, P6cc, \dots$ $P6_322, \dots$ $P\bar{6}c2, \dots$ $P6/mcc$
Regularny	$a = b = c$ $\alpha = \beta =$ $\gamma = 90$	23 m3 432 $\bar{4}3m$ m3m	$[100]$ $[111]$ $[011]$	P, I, F	$P23, P2_13, \dots$ $Pm\bar{3}, Pn\bar{3}, \dots$ $P432, P4_232, \dots$ $P\bar{4}3m, P4_13m, \dots$ $Fm\bar{3}m, \dots$

Klasy symetrii

Układ: trójskośny	 $\bar{1}$	 $\bar{1}$		
jednoskośny	 2	 m	 $2/m$	
rombowy	 $2mm$	 222	 mmm	
trygonalny	 3	 $\bar{3}$	 $3m$	 32
	 $\bar{3}m$			
tetragonalny	 4	 $\bar{4}$	 $4/m$	 $4mm$

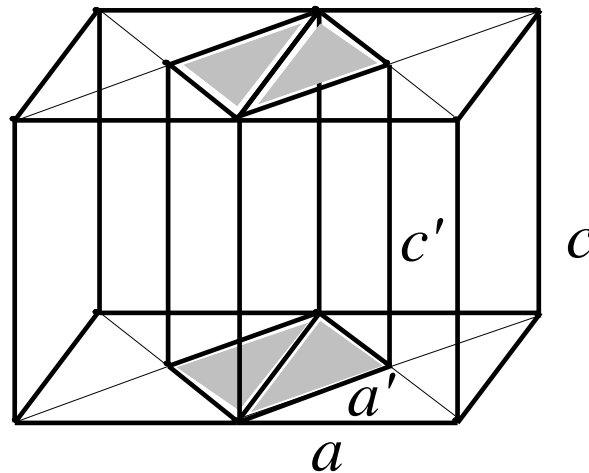
	 $\overline{4}2m$	 422	 $4/m\overline{m}m$	
heksagonalny	 6	 $\overline{6}$	 $6/m$	 $6mm$
	 $\overline{6}2m$	 622	 $6/m\overline{m}m$	
regularny	 23	 $m\overline{3}$	 $\overline{4}32$	 432
	 $m\overline{3}m$			

Układy krystalograficzne i odpowiadające im przykładowe formy kryształów

Układy:	Przykładowe formy kryształów				
regularny					
tetragonalny					
heksagonalny, trygonalny					
rombowy					
jednoskośny					
trójskośny					

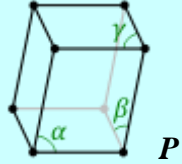
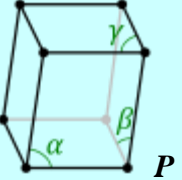
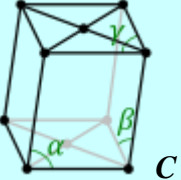
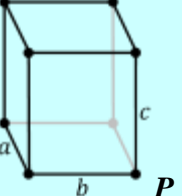
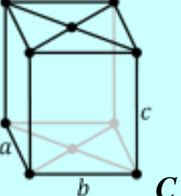
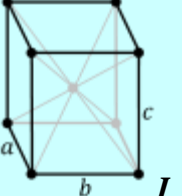
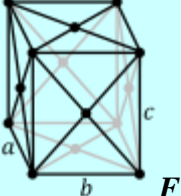
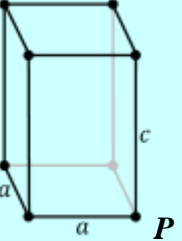
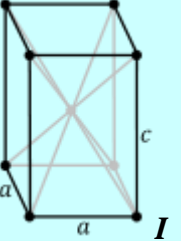
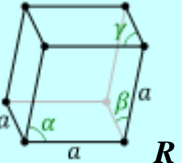
Sieci Bravais'a

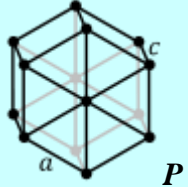
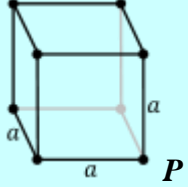
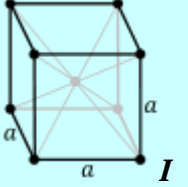
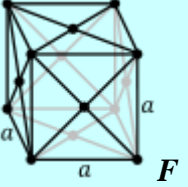
Występowanie 14 sieci Bravais'a (1850 r.) wynika z tego, że nie wszystkie typy sieci występują we wszystkich układach krystalograficznych. Jak widać z tabeli w układzie trójskośnym występuje tylko sieć prymitywna. Łatwo wykazać, że niektóre centrowane komórki można przeprowadzić w inne, prostsze, np. tetragonalną komórkę C w tetragonalną komórkę P co dowodzi, że ta pierwsza nie powinna być wybierana (rysunek).



Przejście z tetragonalnej komórki C do P. Nowe parametry komórki wynoszą:

$$a' = \frac{a}{\sqrt{2}}, c' = c, V' = \frac{V}{2}$$

Układ krystalograficzny	Sieci Bravaisa			
Trójskośny				
Jednoskośny				
Rombowy				
Tetragonalny				
Trygonalny				

Układ krystalograficzny	Sieci Bravaisa			
Heksagonalny				
Regularny				

Grupy dyfrakcyjne

Wytłuszczone w tabeli klasy symetrii są symbolami 11 klas Lauego lub grup dyfrakcyjnych. Istnienie grup dyfrakcyjnych jest wywołane tym, że na obrazach dyfrakcyjnych kryształów, np. na lauegramach, nie można stwierdzić obecności czy braku środka inwersji ponieważ obraz zawsze posiada symetrię centrosymetryczną. Również nie można odróżnić osi zwykłych od inwersyjnych. Obecność środka symetrii w kryształach można stwierdzić eksperymentalnie na drodze badania efektu piezoelektrycznego, który występuje tylko w kryształach niecentrosymetrycznych. Nie zawsze jest to możliwe ponieważ badania te wymagają odpowiednio dużych kryształów. W tabeli kolejność klas krystalograficznych przyjęto taką by daną grupę dyfrakcyjną poprzedzały należące do niej (wraz z nią samą) klasy symetrii.

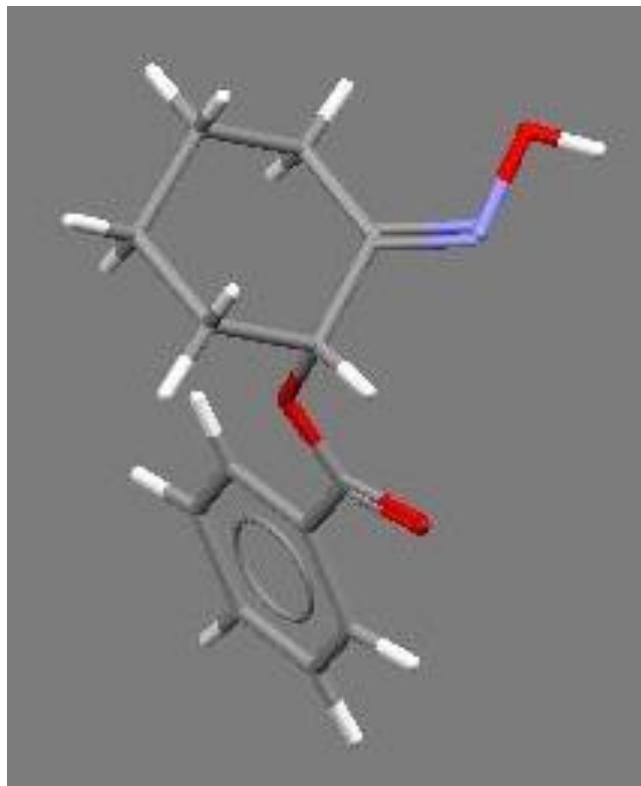
Grupy przestrzenne

Grupa przestrzenna jest to zbiór elementów symetrii (zamkniętej i otwartej) opisujących nieskończoną sieć przestrzenną kryształów. Każda grupa przestrzenna posiada symbol międzynarodowy. Symbole międzynarodowe na początku posiadają literę odpowiadającą sieci Bravais'a oraz symbole najważniejszych elementów symetrii danej grupy przestrzennej. Kolejność elementów symetrii w symbolu grupy przestrzennej jest podawana według tych samych zasad co w przypadku klas symetrii. Wszystkie grupy przestrzenne zostały zebrane w Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych.

Przykład:

Struktura krystaliczna oksymu 2-benzoiloksycykloheksanonu.¹⁸

Związek: $C_{13}H_{15}NO_3$
układ jednoskośny,
grupa przestrzenna $P2_1/c$.



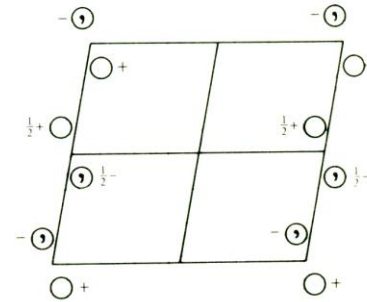
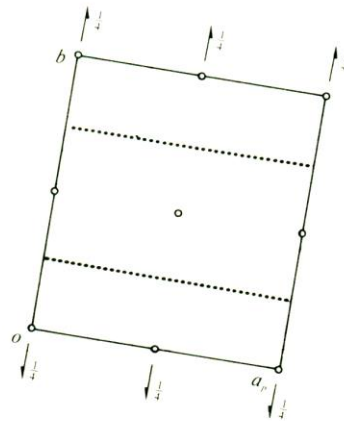
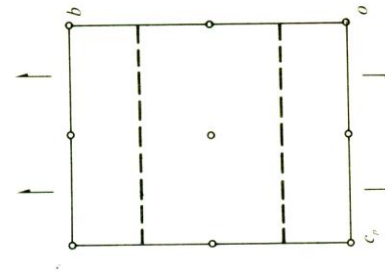
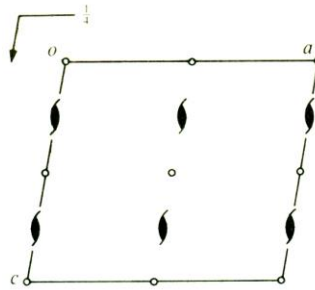
¹⁸ Z. Ciunik, K. Rudolf, Crystal and molecular structure of 2-benzoyloxycyclohexanone oxime *Pol. J. Chem.* **70** (1996) 1030.

No. 14

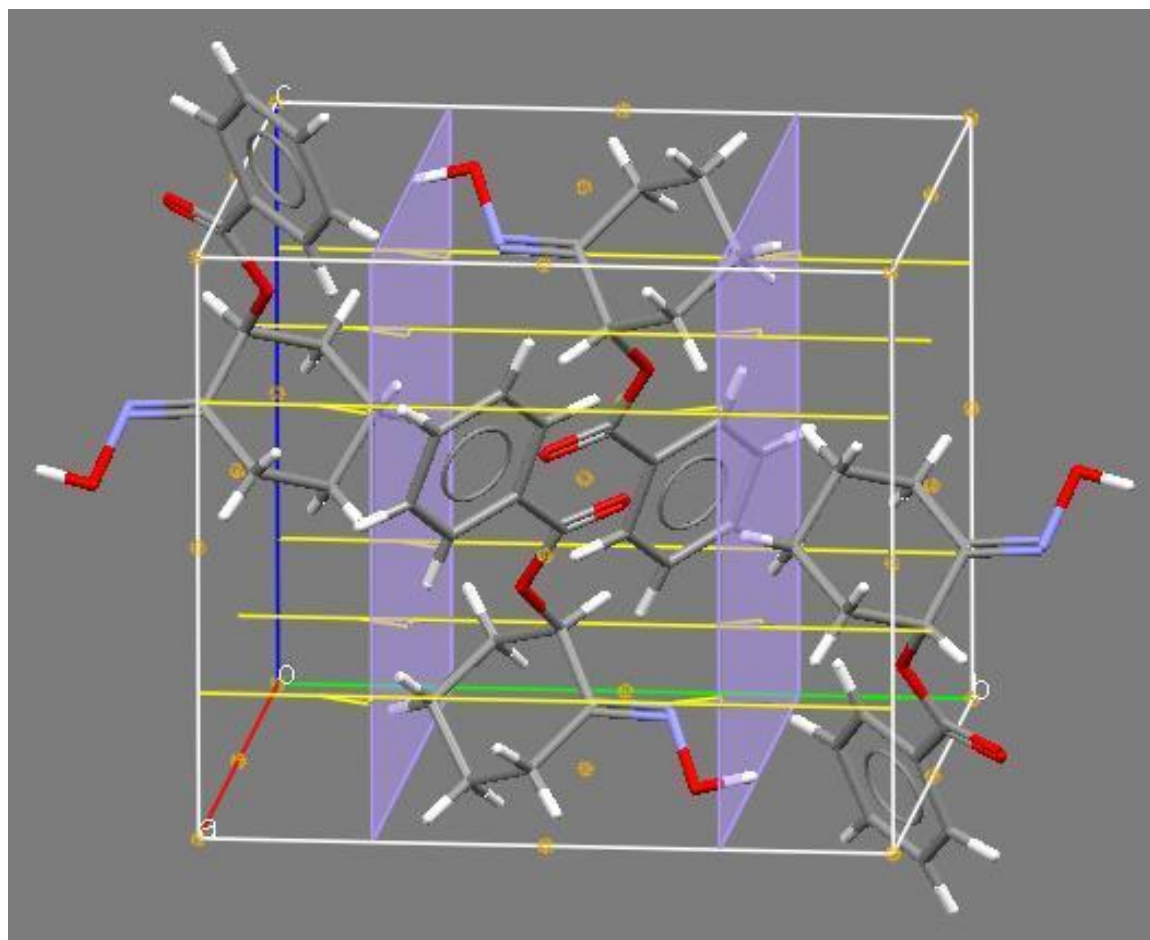
$P 12_1/c 1$

Patterson symmetry

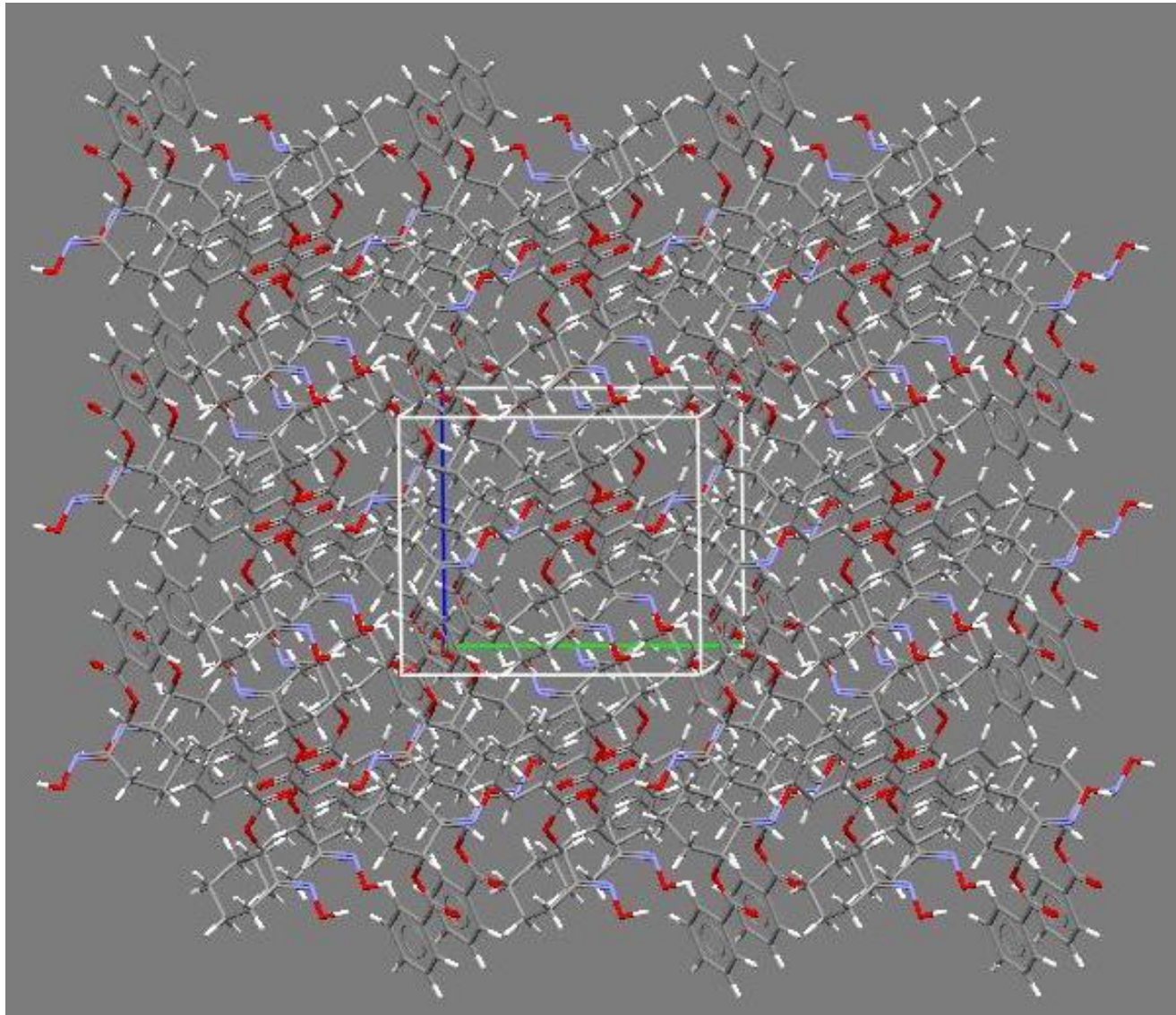
UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



**Grupa przestrzenna $P2_1/c$ z układu jednoskośnego
(*International Tables for Crystallography, Vol. A*)**



Struktura krystaliczna oksymu 2-benzoiloksycykloheksanonu



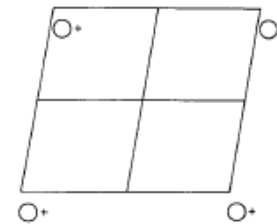
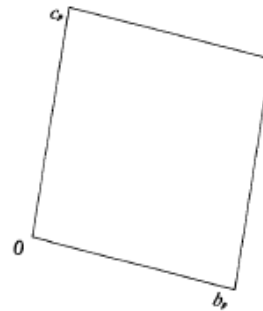
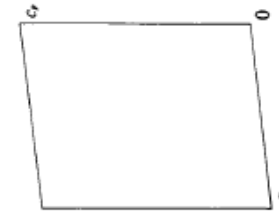
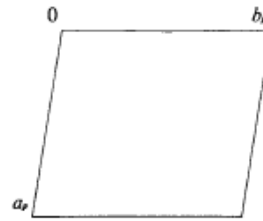
$P1$
No. 1

C_1^1
 $P1$

1

Triclinic

Patterson symmetry $P\bar{1}$



Generators selected $(1); t(1,0,0); t(0,1,0); t(0,0,1)$

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

1 a 1 $(1) x,y,z$

General:

no conditions

$P\bar{1}$

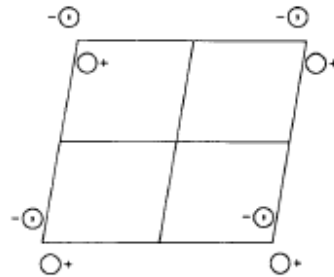
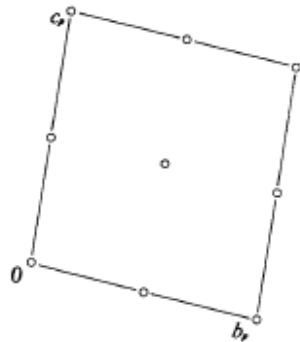
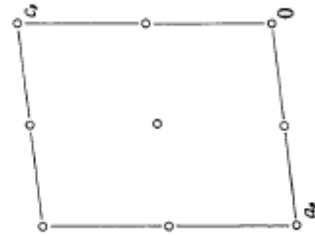
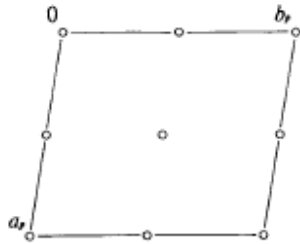
No. 2

 C_i^1 $P\bar{1}$ $\bar{1}$

Triclinic

Patterson symmetry $P\bar{1}$ **Positions**Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

2 *i* 1(1) x, y, z (2) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ 1 *h* $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 1 *g* $\bar{1}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 1 *f* $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ 1 *e* $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ 1 *d* $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ 1 *c* $\bar{1}$ $0, \frac{1}{2}, 0$ 1 *b* $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}$ 1 *a* $\bar{1}$ $0, 0, 0$

$P2$

No. 3

UNIQUE AXIS b

C_2^1

$P121$

2

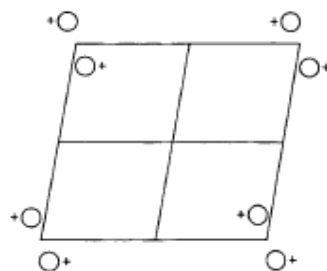
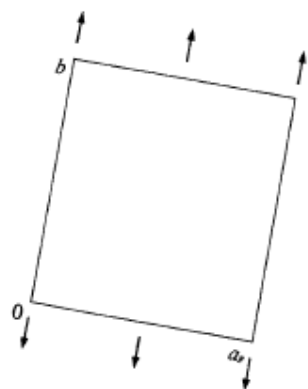
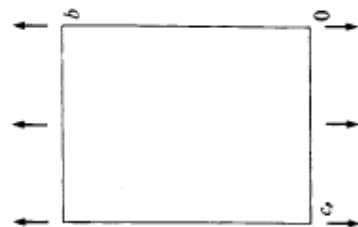
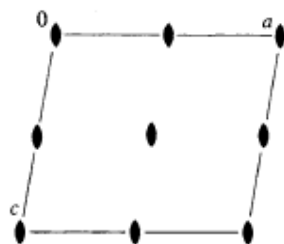
Monoclinic

Patterson symmetry $P12/m1$

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates



2	e	1	(1) x, y, z	(2) \bar{x}, y, \bar{z}
1	d	2	$\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$	
1	c	2	$\frac{1}{2}, y, 0$	
1	b	2	$0, y, \frac{1}{2}$	
1	a	2	$0, y, 0$	

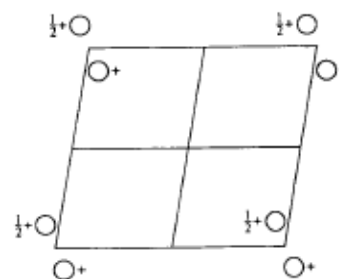
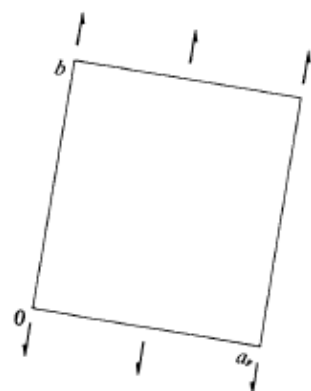
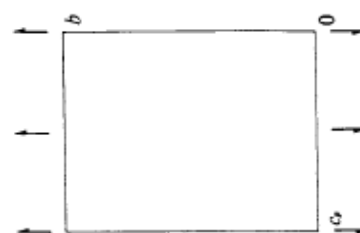
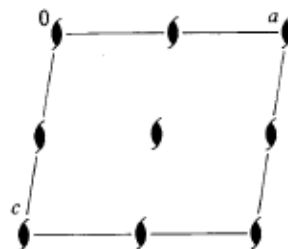
$P2_1$

No. 4

 C_2^2 $P12_11$

2

Monoclinic

Patterson symmetry $P12_1/m1$ UNIQUE AXIS b **Positions**

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

2 a 1**Coordinates**(1) x, y, z (2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$ **Reflection conditions**

General:

 $0k0 : k = 2n$

Pm

No. 6

UNIQUE AXIS b

C_s^1

$P1m1$

m

Monoclinic

Patterson symmetry $P12/m1$

Positions

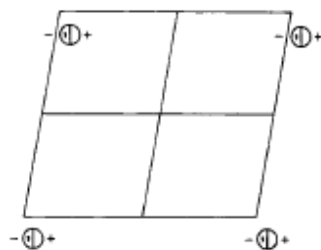
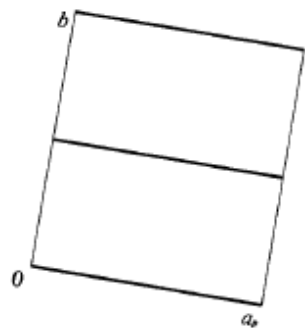
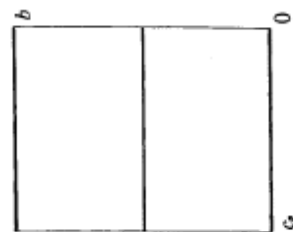
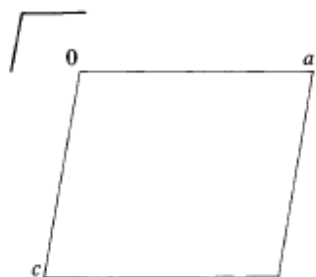
Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

2 c 1 (1) x, y, z (2) x, \bar{y}, z

1 b m $x, \frac{1}{2}, z$

1 a m $x, 0, z$



Pc
No. 7

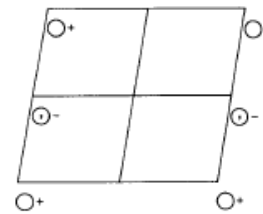
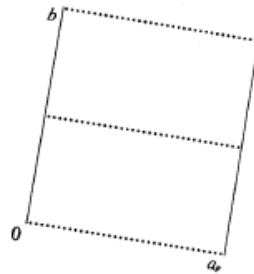
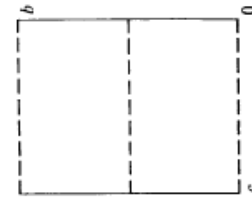
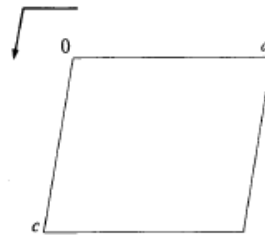
C_s^2
 $P1c1$

m

Monoclinic

Patterson symmetry $P12/m1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

2 a 1

Coordinates

(1) x, y, z

(2) $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$

Reflection conditions

General:

$h0l : l = 2n$

$00l : l = 2n$

$P2/m$

C_{2h}^1

$2/m$

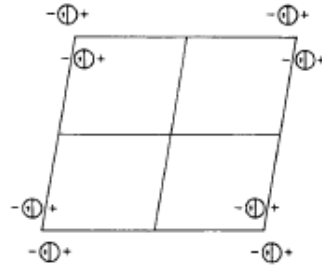
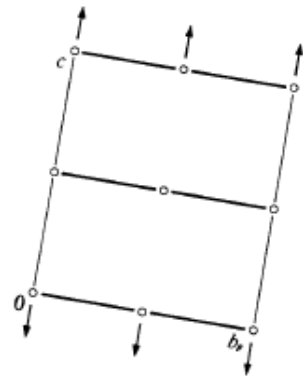
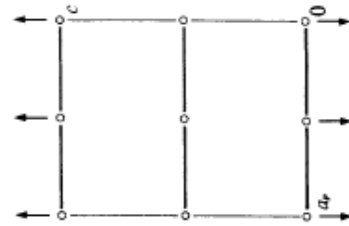
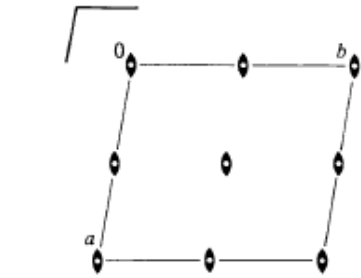
Monoclinic

No. 10

$P112/m$

Patterson symmetry $P112/m$

UNIQUE AXIS c



Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	(1) x, y, z	(2) \bar{x}, \bar{y}, z	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) x, y, \bar{z}
4	<i>o</i>	1				
2	<i>n</i>	m	$x, y, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}$		
2	<i>m</i>	m	$x, y, 0$	$\bar{x}, \bar{y}, 0$		
2	<i>l</i>	2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$		
2	<i>k</i>	2	$\frac{1}{2}, 0, z$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$		
2	<i>j</i>	2	$0, \frac{1}{2}, z$	$0, \frac{1}{2}, \bar{z}$		
2	<i>i</i>	2	$0, 0, z$	$0, 0, \bar{z}$		
1	<i>h</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			
1	<i>g</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$			
1	<i>f</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$			
1	<i>e</i>	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$			
1	<i>d</i>	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0$			
1	<i>c</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, 0$			
1	<i>b</i>	$2/m$	$0, 0, \frac{1}{2}$			
1	<i>a</i>	$2/m$	$0, 0, 0$			

$P2/c$

C_{2h}^4

$2/m$

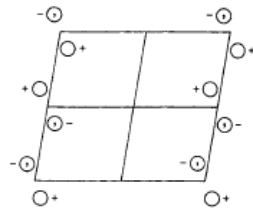
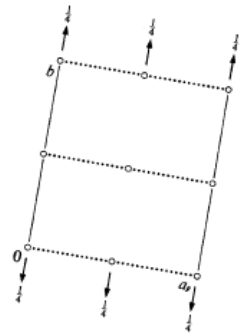
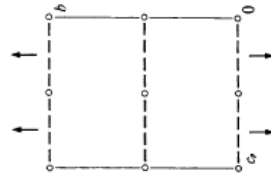
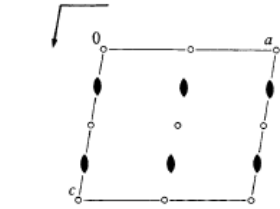
Monoclinic

No. 13

$P12/c1$

Patterson symmetry $P12/m1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Coordinates	Coordinates	Coordinates
4 <i>g</i> 1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$
2 <i>f</i> 2	$\frac{1}{2}, y, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{3}{4}$		
2 <i>e</i> 2	$0, y, \frac{1}{4}$	$0, \bar{y}, \frac{3}{4}$		
2 <i>d</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$		
2 <i>c</i> $\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
2 <i>b</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
2 <i>a</i> $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$		

General:

$h0l : l = 2n$
 $00l : l = 2n$

Special: as above, plus

no extra conditions

no extra conditions

$hkl : l = 2n$

$hkl : l = 2n$

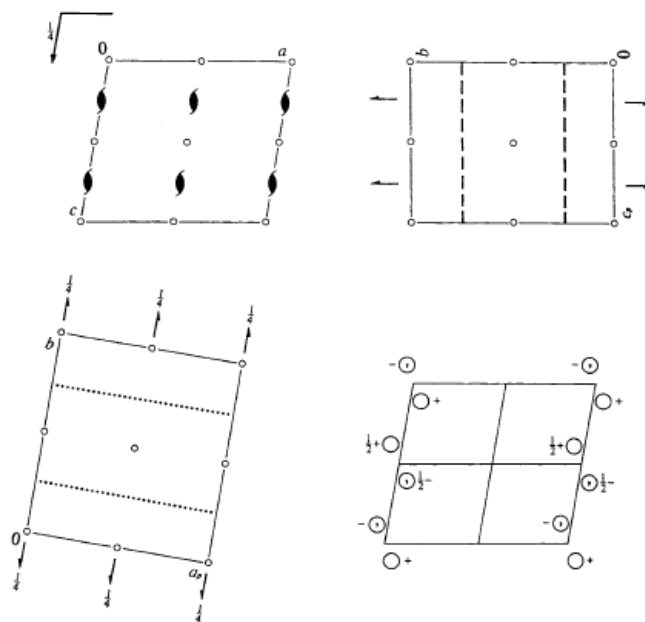
$hkl : l = 2n$

$hkl : l = 2n$

$P2_1/c$ C_{2h}^5 $2/m$

Monoclinic

No. 14

 $P12_1/c1$ Patterson symmetry $P12/m1$ UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 e 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

General:

 $h0l : l = 2n$ $0k0 : k = 2n$ $00l : l = 2n$

Special: as above, plus

 $hkl : k + l = 2n$ $hkl : k + l = 2n$ $hkl : k + l = 2n$ $hkl : k + l = 2n$

2 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

2 c $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, 0$

2 b $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2 a $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Kwazikryształy

Na początku lat 1980-ych, badając obraz dyfrakcyjny kryształów otrzymanych ze stopu Al_6Mn , Dan Shechtman z Izraela zaobserwował bardzo nietypowy obraz dyfrakcyjny, charakterystyczny dla osi pięciokrotnej. Początkowo sądził, że wynik jest obarczony błędem. Po dokładnym sprawdzeniu eksperymentu opublikował go w

Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry

D. Shechtman and I. Blech

Department of Materials Engineering, Israel Institute of Technology–Technion, 3200 Haifa, Israel

and

D. Gratias

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, Centre National de la Recherche Scientifique, F-94400 Vitry, France

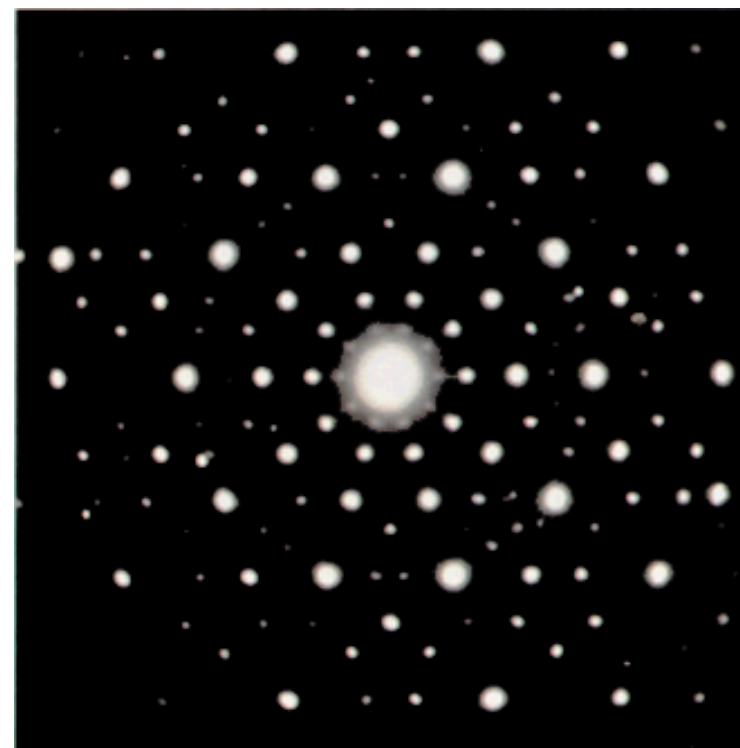
and

J. W. Cahn

Center for Materials Science, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20760

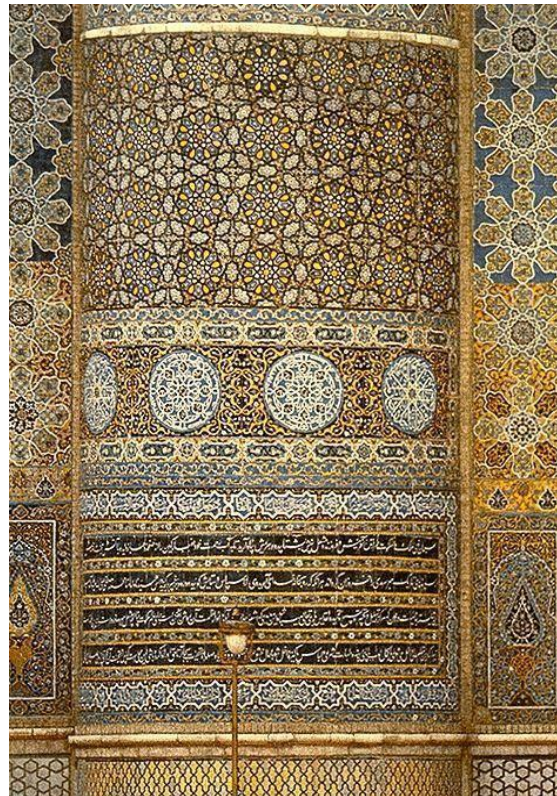
(Received 9 October 1984)

We have observed a metallic solid (Al–14-at.-%-Mn) with long-range orientational order, but with icosahedral point group symmetry, which is inconsistent with lattice translations. Its diffraction spots are as sharp as those of crystals but cannot be indexed to any Bravais lattice. The solid is metastable and forms from the melt by a first-order transition.



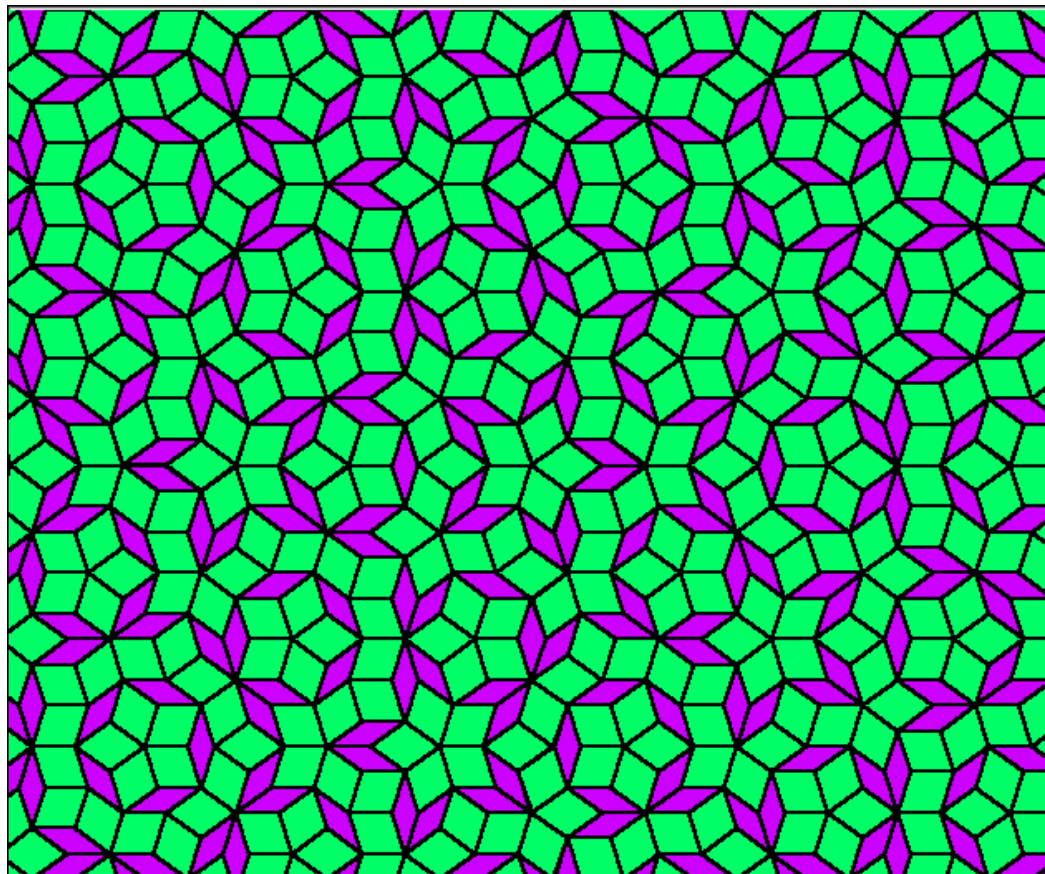
Obraz mikroskopowy kryształów oraz obraz dyfrakcyjny pojedynczego kryształu.

Po opublikowaniu wyników spotkała go fala krytyki. Został usunięty z zespołu badawczego. Krytykowali go wybitni uczeni, w tym dwukrotny laureat Nagrody Nobla prof. Linus Pauling. Shechtman jednak nie znał budowy kryształów. Udało się ją poznać wykorzystując wcześniejsze rozważania Rogera Penrose. Analizował on mozaiki z Alhambry.



Zespół pałacowy Alhambra oraz islamskie mozaiki z pałacu.

Udało się zbudować z dwóch rombów, zielonego i różowego, nieokresową mozaikę.

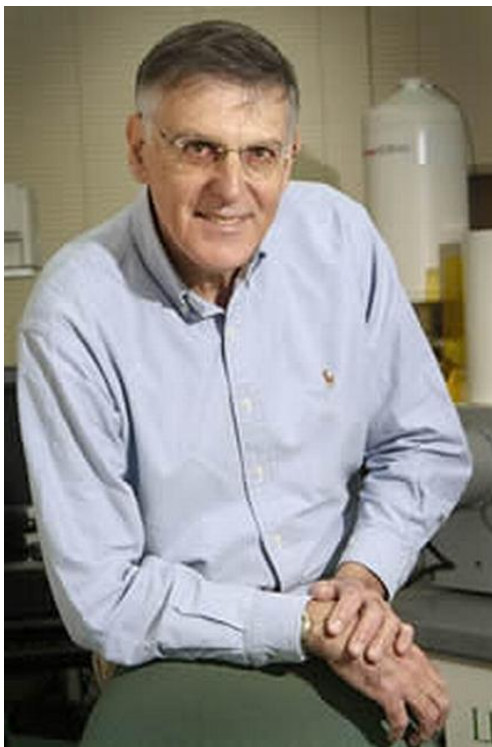


Mozaika (parkietaż) Rogera Penrose.

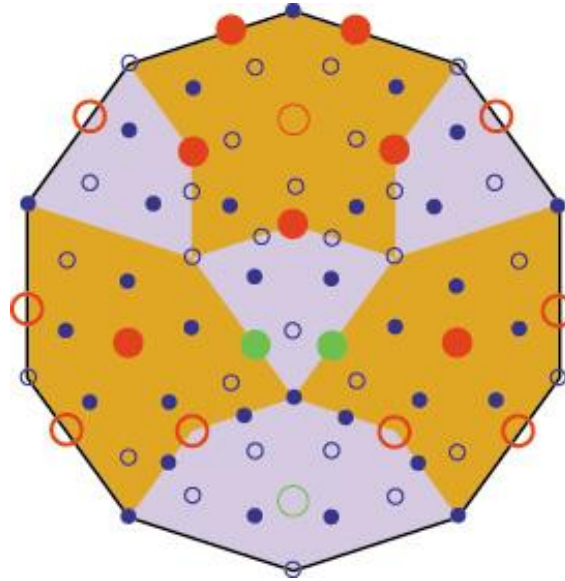
Pomysł mozaiki Penrose wykorzystano do wytłumaczenia budowy kryształów posiadających nietypowe osie krystalograficzne.

Obecnie pewna szwedzka firma, ze względu na ich twardość, stosuje kwazikryształy w produkcji ostrzy żyletek i bardzo twardych igieł do chirurgii oka. Niestety, kryształy te są wrażliwe na pęknięcia jak szkło, słabo przewodzą prąd i nie przywierają łatwo do innych materiałów. Aktualnie trwają eksperymenty z wykorzystaniem ich do produkcji powłok patelni, do których nie przywierałoby jedzenie, izolacji cieplnych oraz części do diod LED.

Dan Shechtman
Nagroda Nobla 2011
(chemia)

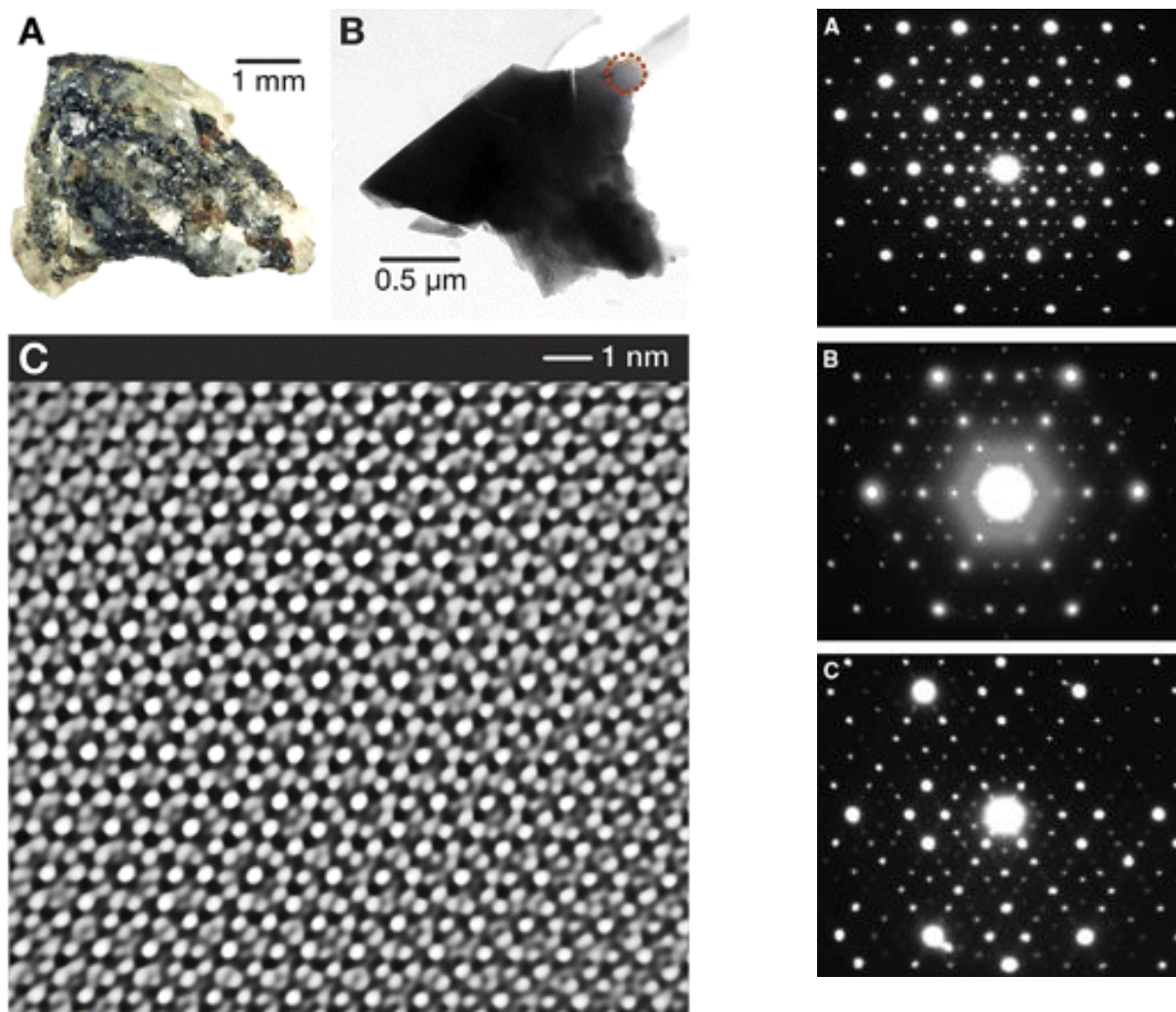


Przykład: $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ (Paul J. Steinhardt,
<http://www.physics.princeton.edu/~steinh/quasi/>):



Duże koła czerwone Ni, fioletowe Co, małe koła Al. Zaznaczono dwie warstwy przesunięte o $\frac{1}{2}$ translacji c .

Od tamtego czasu znaleziono kwazikryształy występujące naturalnie w przyrodzie. To minerał znaleziony w rzece Chatyrka na Czukotce zawierający glin, miedź i żelazo.



Minerał $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ znaleziony w rzece Chatyrka na Czukotce (<http://www.physics.princeton.edu/~steinh/quasi/>).

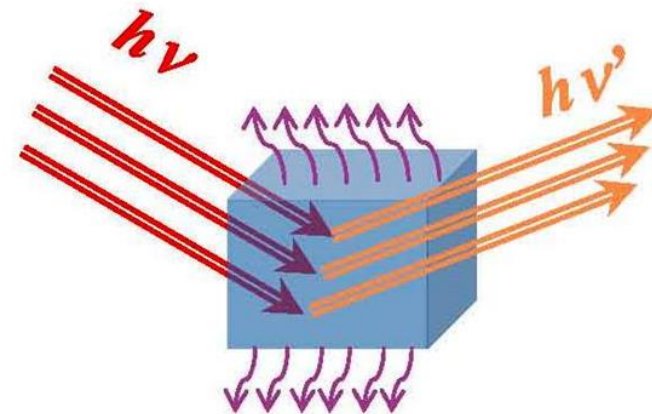
Nowa definicja kryształu (1991, IUCr):

Kryształ to „ciało stałe mające zasadniczo dyskretne (nieciągły) wzór dyfrakcyjny” tzn. dyskretne (nieciągłe) węzły w przestrzeni odwrotnej.

Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z atomami i cząsteczkami w kryształach.

Położenie refleksów na zdjęciach monokryształów zależy od:

1. układu krystalograficznego,
2. klasy krystalograficznej,
3. stałych sieciowych,
4. zastosowanego promieniowania,
5. budowy kamery rentgenowskiej.



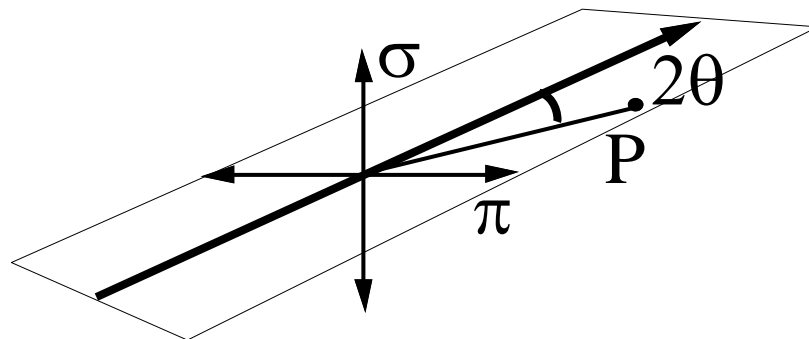
Natężenie promieniowania interferencyjnego zależy od wielu czynników, które są bardziej skomplikowane niż te, wpływające na położenie refleksów. Natężenie refleksów zależy od (i) natężenia promieniowania padającego na kryształ, (ii) zdolności rozpraszania promieni rentgenowskich przez wszystkie składowe kryształu.

Czynnikami decydującymi o natężeniu promieniowania dyfrakcyjnego są:

- a. czynnik polaryzacji Thomsona,
- b. czynniki atomowe f ,
- c. czynniki struktury F ,
- d. anomalna dyspersja,
- e. czynnik temperaturowy Debye'a, drgania termiczne atomów (przybliżenie harmoniczne), wpływ pomiarów niskotemperaturowych na intensywność refleksów
- f. czynnik Lorentza,
- g. absorpcja,
- h. ekstynkcja pierwotna i wtórna,
- i. czynnik krotności płaszczyzn sieciowych.

A. Czynniki polaryzacji Thomsona (1905 r.)

Pojedynczy elektron naświetlany promieniowaniem rentgenowskim zachowuje się jak oscylator, tzn. wykonuje drgania zgodne z fazą fali padającej na niego i staje się źródłem promieniowania rozproszonego. Drgania elektronu są w płaszczyźnie prostopadłej do padającego promieniowania (elektron drga poprzecznie). Ruch elektronu można rozłożyć na dwie składowe prostopadłe składowe: σ i π .



Chcąc określić natężenie promieniowania w punkcie P leżącym na płaszczyźnie wyznaczonej przez promień padający i składową drgań π , należy zsumować kwadraty amplitud promieniowania wywołanego przez obie składowe σ i π :

$$I_e = (A_e^\sigma)^2 + (A_e^\pi)^2$$

gdzie I_e – natężenie promieniowania rozproszonego przez elektron,
 A_e^σ, A_e^π – amplitudy drgań elektronu.

Drgania pionowe będą się rozchodzić w płaszczyźnie poziomej jednakowo we wszystkich kierunkach. Amplituda tych drgań nie będzie zależała od kąta i będzie wynosić:

$$A_e^\sigma = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot A_0 \cdot \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{R}$$

gdzie A_0 - amplituda padającego promieniowania, e - ładunek elektronu,
 m - masa elektronu, c - szybkość światła, R - odległość punktu P
od rozpraszającego elektronu.

Amplituda drgań poziomych π elektronu w punkcie P zależy od kąta 2θ między kierunkiem promienia pierwotnego i promienia ugiętego

$$A_e^\pi = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot A_0 \cdot \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{\cos 2\theta}{R}$$

Amplituda drgań poziomych π wynosi 0 w kierunku prostopadłym do promieniowania padającego, tzn. gdy $2\theta = 90^\circ$. Dzięki temu promieniowanie rozproszone przez elektrony jest mniej lub bardziej spolaryzowane.

Metodami filmowymi lub licznikowymi określa się jedynie całkowite natężenie promieniowania będące sumą obu amplitud:

$$I_e = (A_e^\sigma)^2 + (A_e^\pi)^2 = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos 2\theta}{2R^2}$$

Wyrażenie $\frac{1 + \cos 2\theta}{2R^2}$ nazywa się czynnikiem polaryzacji Thomsona. Wzór powyższy obowiązuje gdy na elektron pada niespolaryzowane promieniowanie rentgenowskie. Jeżeli jednak zastosujemy monochromator na badany kryształ pada już promieniowanie częściowo spolaryzowane co należy uwzględnić we wzorze na czynnik polaryzacyjny.

Teoria Thomsona dotyczy nie tylko elektronów ale wszystkich cząstek mających ładunek elektryczny, a więc także do jąder atomowych.

Wniosek: Intensywność promieniowania ugiętego na cząstce naładowanej jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu masy cząstki rozpraszającej, dlatego promieniowanie rozpraszane przez jądra będzie 10^7 razy słabsze od promieniowania rozpraszanego przez elektrony.

B. Czynniki atomowe f_0

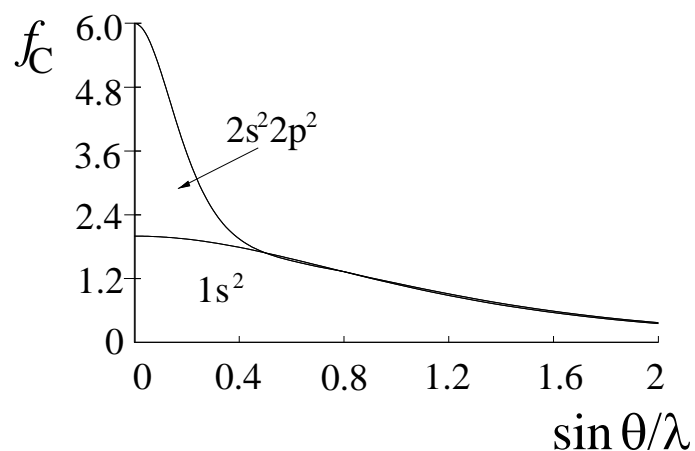
Wiedząc, że rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego zachodzi głównie na elektronach łatwo się domyśleć, że rozpraszanie promieniowania przez atomy będzie sumą rozpraszania przez wszystkie ich elektrony. Gdyby atomy były punktowe wtedy ich czynniki atomowe były równe liczbie elektronów. Uwzględniając rozmiary atomowe zbliżone do długości stosowanego promieniowania oprócz zjawiska dyfrakcji będzie jeszcze zachodziła interferencja.

Wielkością charakteryzującą rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego przez atom jest czynnik atomowy f określający stosunek amplitudy promieniowania rozpraszanego przez atom do amplitudy promieniowania rozpraszanego przez pojedynczy elektron:

$$f_0 = \frac{A_{at}}{A_e}$$

Do obliczenia czynników atomowych potrzebna jest znajomość struktury elektronowej. Przyjmując, że **pojedyncze atomy mają symetrię sferyczną**, rozkład gęstości elektronowej w atomie będzie zależeć tylko od odległości od jądra. Odpowiednie obliczenia dla atomów w stanie bezruchu zostały wykonane metodami fizyki teoretycznej a wyniki zestawione przez Pauliego, Fermiego i innych. Można je znaleźć w III tomie *Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych*. Wynika z nich, że amplitudy atomowe są zależne od wartości $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

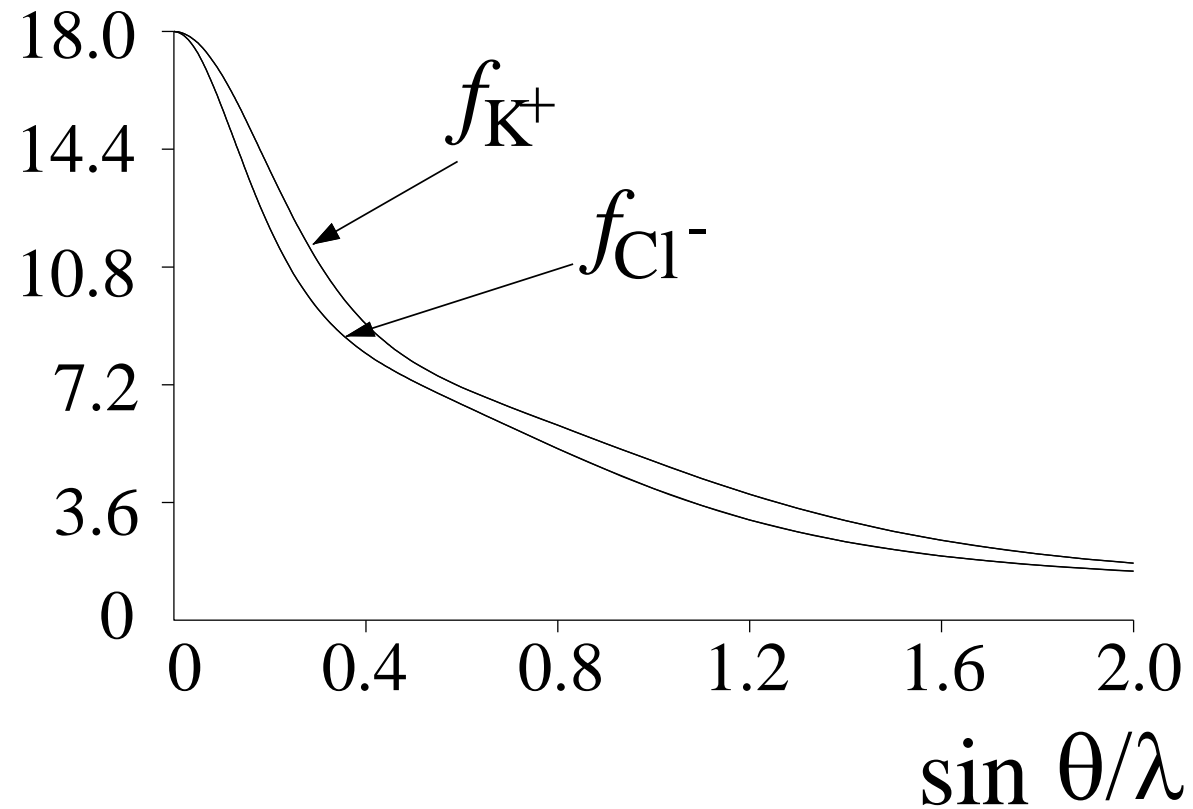
Przykładową zależność atomowego czynnika temperaturowego dla atomu węgla przedstawia wykres. Zaznaczono na nim udziały poszczególnych elektronów atomu węgla w rozpraszaniu promieniowania rentgenowskiego. Jak widać elektrony walencyjne powłoki L ($2s^2 2p^2$) słabiej związane z jądrem atomowym mają duży udział w rozpraszaniu promieniowania przy niższych kątach θ (dla promieniowania $\text{MoK}\alpha$ do kąta 2θ około 45° , dla $\text{CuK}\alpha$ do około 112°).



Czynnik atomowy policzony metodą RHF dla swobodnego atomu węgla.

Jony izoelektronowe, np. K^+ i Cl^- .

Jak widać jony te rozpraszają promieniowanie rentgenowskie w różny sposób.

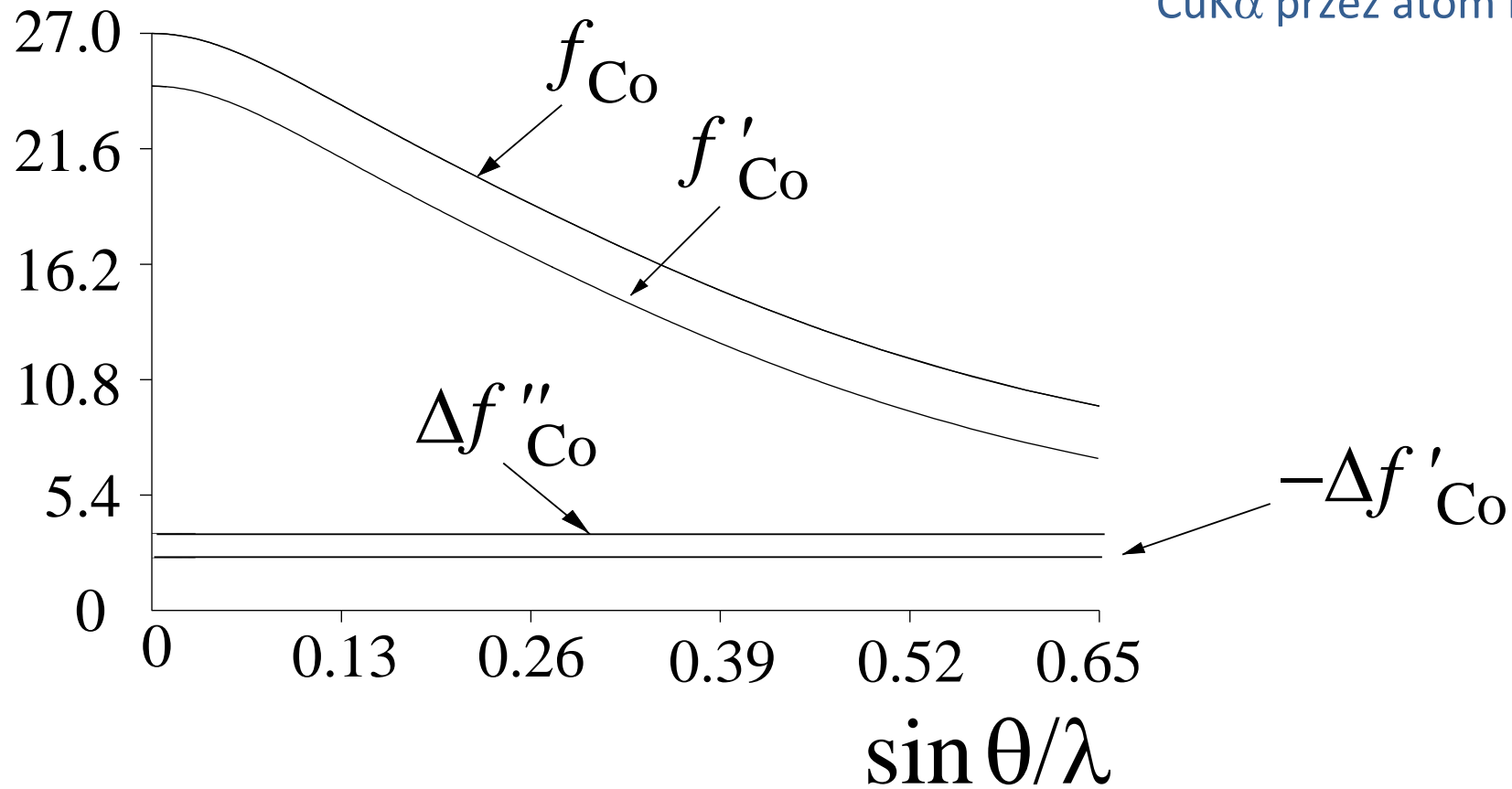


W trakcie rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez elektrony rdzenia atomowego są możliwe anomalie, tzw. anomalne rozpraszanie. W przypadku lekkich pierwiastków (H, C, N, O) naświetlanych promieniowaniem $\text{MoK}\alpha$ efekt jest do zaniedbania ale **w przypadku promieniowania $\text{CuK}\alpha$ anomalne rozpraszanie dla tlenu bywa uwzględniane**. Wówczas odpowiednie czynniki atomowe uzupełniają się właściwymi dla danego atomu poprawkami i zgodnie ze wzorem:

$$f^{anom} = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' = f' + i\Delta f''$$

gdzie $\Delta f'$ i $i\Delta f''$ to rzeczywista (ujemna lub dodatnia) i **urojona (zawsze dodatnia!)** poprawka na anomalną dyspersję. Należy zauważyć, że poprawki rzeczywista i urojona są niezależne od kąta θ ponieważ efekt jest wywołany przez wewnętrzne elektrony. A więc dla danego atomu efekt anomalnej dyspersji jest relatywnie duży przy wyższych wartościach $\sin\theta$, np. dla Co w zakresie $\sin\theta/\lambda$ od 0 do 0.65 bardzo wzrasta.

Udział anomalnej dyspersji w rozpraszaniu promieniowania CuK α przez atom kobaltu.



C. Czynniki struktury F

Czynnik struktury jest to stosunek amplitudy promieniowania rozproszonego przez jedną komórkę sieciową do amplitudy promieniowania rozproszonego przez pojedynczy elektron.

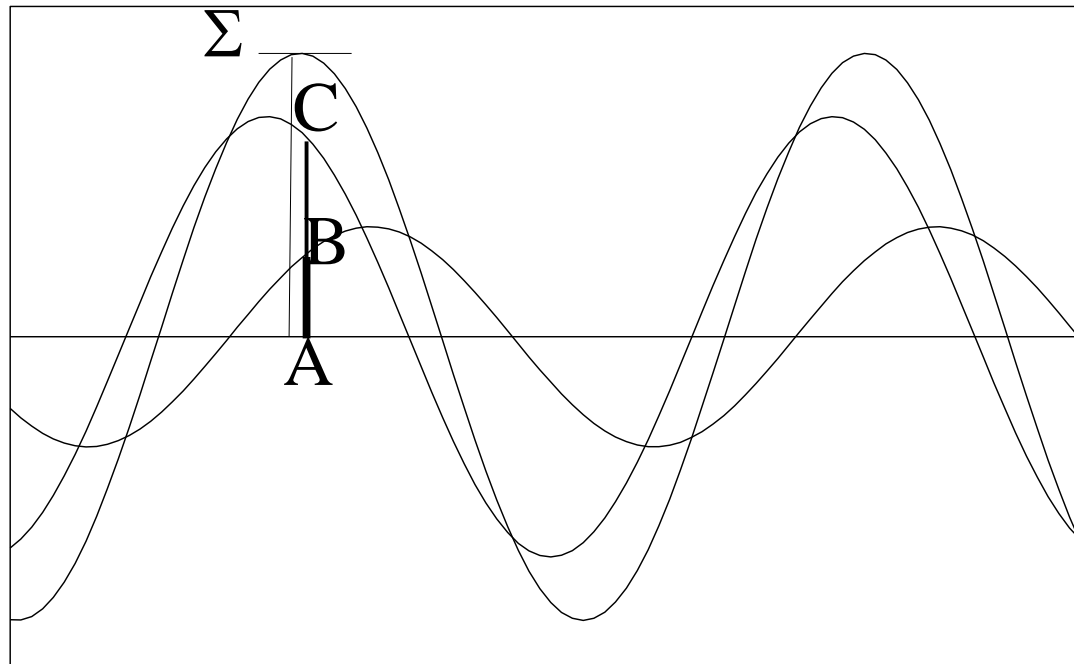
Kwadrat czynnika struktury to stosunek natężenia promieniowania rozproszonego przez całą komórkę sieciową do natężenia promieniowania rozproszonego przez jeden elektron.

W celu obliczenia czynnika struktury F należy zsumować czynniki atomowe wszystkich atomów zawartych w komórce sieciowej z uwzględnieniem interferencji między nimi. Tym razem jednak nie można stosować żadnych uproszczeń lecz należy uwzględniać różnice faz $\Delta\varphi$ wynikające z różnych współrzędnych xyz atomów w komórce elementarnej. Zagadnienie sprowadza się zatem do sumowania wszystkich fal o różnych fazach i różnych amplitudach. Podczas sumowania uwzględnia się wszystkie atomy w komórce sieciowej. Z kolei na wykresie analogiczne sumowanie przedstawiono w postaci wektorowej. Jak wynika z wykresu kwadrat czynnika struktury jest wyrażony wzorem

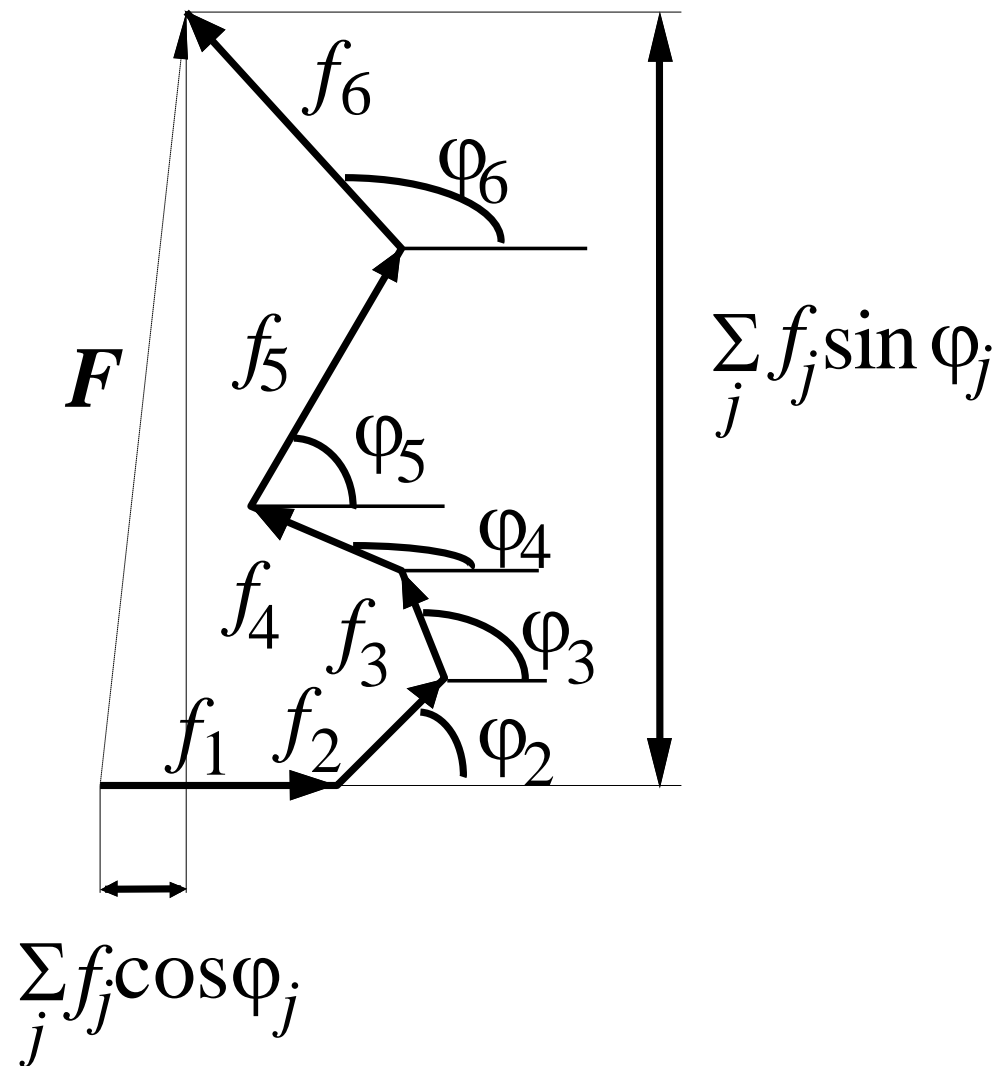
$$F^2 = \left(\sum_j f_j \cos \varphi_j \right)^2 + \left(\sum_j f_j \sin \varphi_2 \right)^2$$

Stosując liczby zespolone otrzymujemy wyrażenie na czynnik struktury:

$$F = \sum_j f_j \cos \varphi_j + i \sum_j f_j \sin \varphi_j$$



**Składanie dwóch
ruchów falowych.**



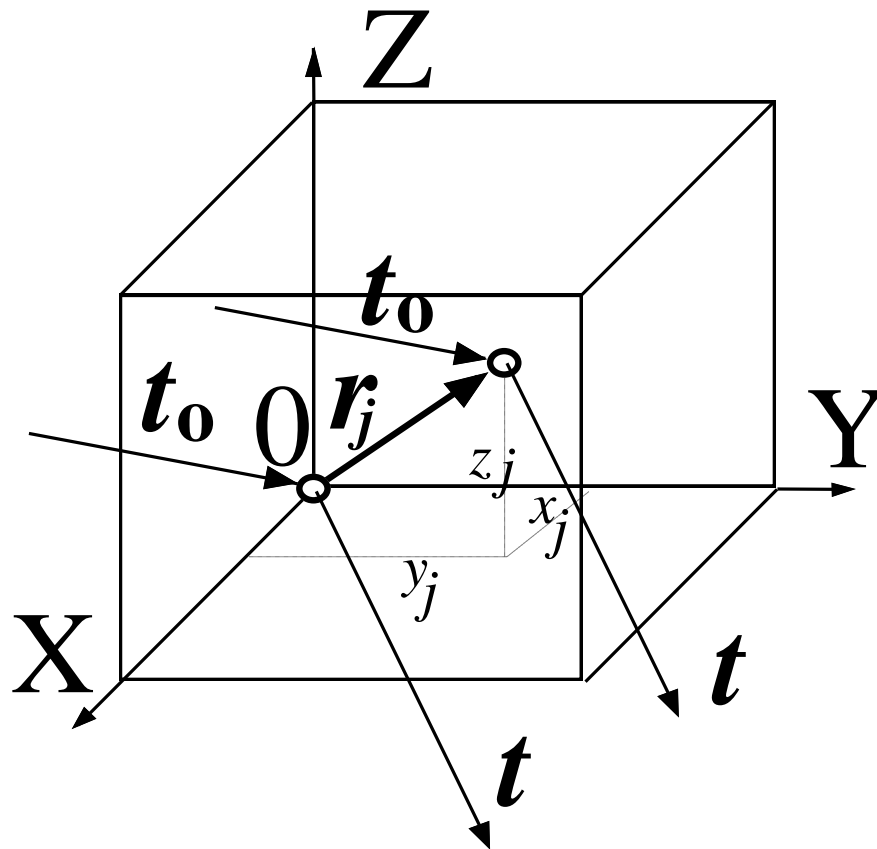
Czynnik struktury F jako suma wektorów czynników atomowych f_j .

Ponieważ czynnik struktury jest liczbą zespoloną ($A = a + ib$) to F^2 jest równy iloczynowi czynnika struktury i liczby zespolonej sprzężonej:

$$F^2 = F \cdot F^*$$

Jak z tego wynika kwadrat czynnika struktury jest zawsze dodatnią liczbą rzeczywistą. Doświadczalnie wyznacza się wartości F^2 z których można obliczyć jedynie bezwzględne wartości $|F|$. Kąty fazowe nie są przy pomiarach dostępne. Nawet wtedy gdy czynnik struktury jest wartością rzeczywistą może on być dodatni lub ujemny ale nie można tego określić doświadczalnie.

Różnicę faz $\Delta\varphi$ między promieniami rozproszonymi przez poszczególne atomy w komórce sieciowej, a więc różnicę dróg tych promieni podzieloną przez długość fali, można wyliczyć według metody przedstawionej na rysunku i poniżej.



Położenie wektora r_j w stosunku do promienia pierwotnego t_0 i interferencyjnego t .

Wektor \mathbf{r}_j określający położenie j -ego atomu w komórce elementarnej jest wyrażony równaniem

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$$

gdzie x_j, y_j, z_j to współrzędne j -ego atomu wyrażone jako ułamki okresów identyczności $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Różnica dróg promieni rozproszonych przez j -ty atom w stosunku do promieni rozproszonych przez atom w początku układu wyniesie

$$r_j (t - t_0)$$

co odpowiada wektorowi międzyatomowemu a odpowiednia różnica faz zgodnie z jej definicją wynosi

$$\Delta\varphi_j = \mathbf{r}_j \cdot \left(\frac{t}{\lambda} - \frac{t_0}{\lambda} \right)$$

natomiast w radianach

$$\Delta\varphi_j = 2\pi \cdot \mathbf{r}_j \cdot \left(\frac{t}{\lambda} - \frac{t_0}{\lambda} \right)$$

Ponieważ fazę promieniowania rozproszonego przez atom w początku układu przyjmuje się umownie za równą zero, więc

$$\varphi_j = 2\pi \cdot r_j \cdot \left(\frac{t}{\lambda} - \frac{t_0}{\lambda} \right)$$

Wartość czynnika struktury można określić doświadczalnie, gdy kryształ znajduje się w położeniu dyfrakcyjnym, a więc gdy spełnione są warunki dyfrakcji dla odpowiedniego węzła hkl sieci odwrotnej zbudowanej na wektorach \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* i \mathbf{c}^* . Oznacza to, że różnica dróg fali padającej i odbitej podzielona przez długość fali λ , tzn. $\frac{t}{\lambda} - \frac{t_0}{\lambda}$ musi być równa wektorowi sieci odwrotnej poprowadzonemu od początku układu do danego węzła hkl sieci leżącego akurat na sferze Ewalda (patrz warunki dyfrakcji w sieci odwrotnej)

$$\frac{t}{\lambda} - \frac{t_0}{\lambda} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$$

Wobec tego

$$\varphi_j = 2\pi \cdot (x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c})(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$$

Znając relacje między parametrami sieci odwrotnej i rzeczywistej powyższe równanie upraszcza się znacznie do postaci

$$\varphi_j = 2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)$$

Umożliwia to sformułowanie ostatecznego wzoru na czynnik struktury dla określonego węzła sieci odwrotnej (można też powiedzieć zamiennie - dla określonej płaszczyzny sieciowej) z uwzględnieniem rzędu interferencji:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$\text{tzn. } F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl)$$

gdzie

$$A(hkl) \equiv \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$B(hkl) \equiv \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

oraz faza czynnika struktury może być określona z zależności

$$\varphi(hkl) = \operatorname{arctg} \frac{B(hkl)}{A(hkl)}$$

Na podstawie wzoru Eulera $e^{i\alpha} = \cos\alpha + i \cdot \sin\alpha$ można wyrazić czynnik struktury w postaci wykładniczej:

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Uogólniony czynnik struktury

Czynnik struktury jest funkcją opisującą rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego przez elektrony atomów w kryształach. Ten sam czynnik struktury może być też rozpatrywany jako wypadkowa fala dyfrakcyjna powstała w wyniku dyfrakcji promieniowania na nieskończenie małym elemencie gęstości elektronowej w komórce elementarnej. Takie ujęcie jest bliższe teorii nieoznaczoności Heisenberga, która nie lokalizuje elektrony lecz raczej mówi o prawdopodobieństwie przebywania elektronu w pewnym elemencie objętości. Ponieważ pojęcie gęstości elektronowej ρ jest zdefiniowane jako liczba elektronów w jednostce objętości, z tego wynika, że liczba elektronów w pewnej objętości dv wynosi

$$\rho(xyz)dv$$

Promieniowanie rozproszone przez ten element objętości można zapisać (w formie wykładniczej) jako:

$$\rho(xyz)e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dv$$

Odpowiedni czynnik struktury ma zatem postać

$$F(hkl) = \int \rho(xyz) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dv$$

Równania tego nie stosuje się w powyższej postaci lecz w bardziej praktycznych formach szeregów Fouriera.

Wniosek 1

Czynnik struktury jest funkcją łączącą w sobie dwa pojęcia: sieci rzeczywistej – zbudowanej z atomów i cząsteczek chemicznych, posiadających określone własności i budowę oraz sieci odwrotnej - opisującej warunki dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Dysponując zestawem współrzędnych atomowych $x_j y_j z_j$ odpowiadających określonym atomom w kryształach możemy obliczyć czynniki struktury i odwrotnie. Posiadając odpowiednio liczny zbiór wartości czynników struktury $F(hkl)$ oraz znając rodzaje atomów w kryształach można określić położenia wszystkich atomów w komórce elementarnej. Matematycznie jest to problem układu równań z wieloma niewiadomymi. W przypadku N atomów należy określić maksymalnie $3N$ współrzędnych. Ponieważ zbiór doświadczalnych wartości czynników struktury może być obciążony mniejszymi lub większymi błędami należałoby stosować pewien nadmiar danych umożliwiając oszacowanie popełnianych błędów.

Wniosek 2

Wstęp do problemu fazowego

Zgodnie z wcześniejszą definicją kwadratu czynnika struktury

$$I(hkl) \approx F^2(hkl) \quad \text{lub} \quad I(hkl) = k \cdot F^2(hkl)$$

gdzie k to odpowiednia stała. Ponieważ czynnik struktury $F(hkl)$ jest liczbą zespoloną, dysponując zbiorem intensywności $I(hkl)$ nie możemy wprost obliczyć wartości $F(hkl)$ lecz tylko ich moduły $|F(hkl)|$. Zależność między czynnikiem struktury a jego modułem ma postać

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{2\pi i \varphi'(hkl)} = |F(hkl)| e^{i\varphi(hkl)}$$

Dopiero znając rzeczywistą i urojoną składową czynnika struktury, $A(hkl)$ oraz $B(hkl)$ można obliczyć jego fazę $\varphi(hkl)$. Jak widać z przytoczonego wywodu

głównym problemem krystalografii jest określenie faz czynników struktury.

Wniosek 3.

W pewnych charakterystycznych przypadkach obliczanie czynników struktury oraz ich kwadratów znacznie się upraszcza.

Kryształy centrosymetryczne

W kryształach centrosymetrycznych obliczanie czynników struktury znacznie się upraszcza. Jeżeli środek symetrii jest w początku układu to dla każdego atomu o współrzędnych x, y, z istnieje atom o współrzędnych $-x, -y, -z$. Wzór na czynnik struktury dla takiej pary atomów ma postać:

$$F(hkl) = f \cos 2\pi(hx + ky + lz) + f \cos 2\pi(-hx - ky - lz) + if \sin 2\pi(hx + ky + lz) + if \sin 2\pi(-hx - ky - lz)$$

Ponieważ $\cos \alpha + \cos(-\alpha) = 2 \cos \alpha$ oraz $\sin \alpha + \sin(-\alpha) = 0$

$$F(hkl) = 2f \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

Z powyższego wzoru wynika, że czynnik struktury dla kryształów centrosymetrycznych jest liczbą rzeczywistą a problem określenia jego fazy upraszcza się do określenia znaku "+" lub "-".

Prawo Friedla

Stosując proste przekształcenia wzorów na czynnik struktury $F=A+iB$ można wykazać, że kwadraty czynników struktury dla płaszczyzn hkl i $-h-k-l$ są sobie równe. Jest oczywiste, że $A(hkl)=A(-h,-k,-l)$ oraz $B(hkl)=-B(-h,-k,-l)$. Ponieważ $F^2=A^2+B^2$ widać, że $F^2(hkl)=F^2(-h,-k,-l)$.

Sieć przestrzennie centrowana I

Pozycje atomów: $0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$$F(hkl) = f \cdot e^{2\pi i(0h+0k+0l)} + f \cdot e^{2\pi i\left(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{l}{2}\right)}$$

$$F(hkl) = f \cdot [\cos 2\pi 0 + \cos \pi(h+k+l)]$$

$$F(hkl) = f \cdot [1 + \cos \pi(2n+1)] = 0 \quad \text{dla } h+k+l=2n+1$$

$$F(hkl) = f \cdot (1 + \cos \pi \cdot 2n) = f \cdot (1 + 1) \quad \text{dla } h+k+l=2n$$

Sieć ściennie centrowana F

Pozycje atomów: $0,0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$;

$$F(hkl) = f \cdot e^{2\pi i(0h+0k+0l)} + f \cdot e^{2\pi i\left(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}\right)} + f \cdot e^{2\pi i\left(\frac{h}{2}+\frac{l}{2}\right)} + f \cdot e^{2\pi i\left(\frac{k}{2}+\frac{l}{2}\right)}$$

$$F(hkl) = f \cdot [\cos 2\pi 0 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)]$$

$$F(hkl) = f \cdot (1 - 1 - 1 + 1) = 0 \quad \text{dla } h+k, h+l, k+l=2n+1$$

$$F(hkl) = f \cdot (1 + 1 + 1 + 1) = 4f \quad \text{dla } h+k, h+l, k+l=2n$$

Płaszczyzna poślizgu b prostopadła do kierunku [100]

Współrzędne atomów związanych tą płaszczyzną: x, y, z ; $-x, \frac{1}{2}+y, z$

$$F(hkl) = f \cdot e^{2\pi i(xh+yk+zl)} + f e^{2\pi i[-xh+(y+\frac{1}{2})k+zl]}$$

Ponieważ wygaszenia mogą występować tylko dla interferencji $0kl$

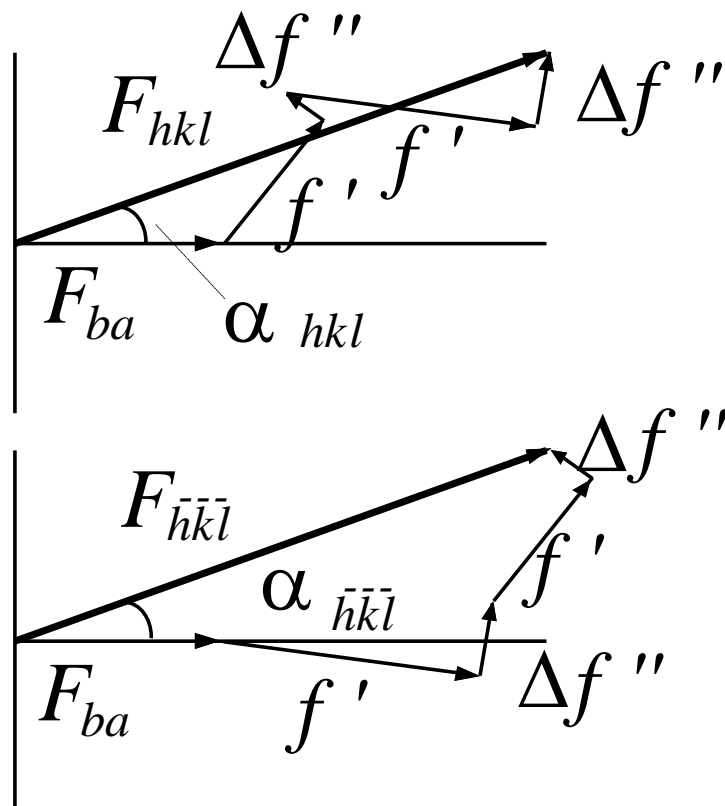
$$\begin{aligned} F(0kl) &= f \cdot e^{2\pi i(yk+zl)} + f e^{2\pi i[(y+\frac{1}{2})k+zl]} = \\ &f \cdot [e^{2\pi i(yk+zl)} + e^{2\pi i(yk+zl)} \cdot e^{\pi i k}] = f \cdot e^{2\pi i(yk+zl)} (1 + e^{\pi i k}) = \\ &f \cdot \cos 2\pi(yk + zl) \cdot (1 + \cos \pi k) \end{aligned}$$

Dla $k=2n+1$ czynnik struktury $F(0kl) = 0$ niezależnie od wartości wskaźnika l . Jak z tego widać, refleksy obecne na warstwie $0kl$ muszą mieć wskaźniki $k=2n$.

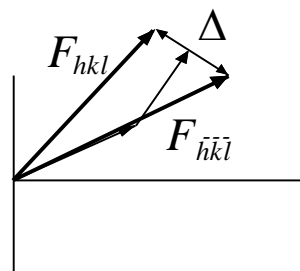
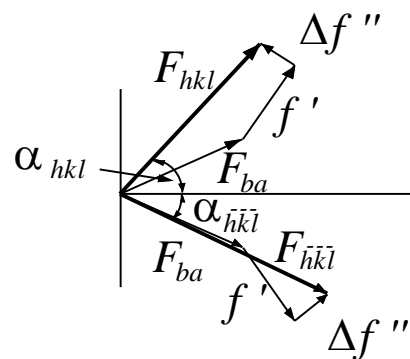
W podobny sposób można wyprowadzić zależności dla wszystkich typów sieci oraz elementów symetrii. Służą one do rozpoznawania sieci Bravais'a i grup przestrzennych.

D. Anomalna dyspersja

Anomalna dyspersja nie ma wpływu na odstępstwa od prawa Friedela w kryształach centrosymetrycznych. Jej udział w rozpraszaniu promieniowania rentgenowskiego w kryształach ze środkiem symetrii ilustruje rysunek.

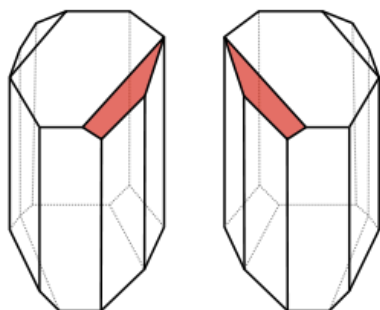


Z kolei w kryształach niecentrosymetrycznych występowanie anomalnej dyspersji sprowadza się do odstępstw w prawie Friedela ponieważ poprawki na anomalną dyspersję wywierają inny wpływ na refleksy o wskaźnikach hkl dodatnich a inny na refleksy przeciwne. Jest to związane z faktem, że poprawka $\Delta f''$ jest zawsze dodatnia. Ponieważ jest ona urojoną składową - ma stałą fazę względem członu f' co jest przyczyną różnych faz dla czynników $F(hkl)$ i $F(-h-k-l)$.



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

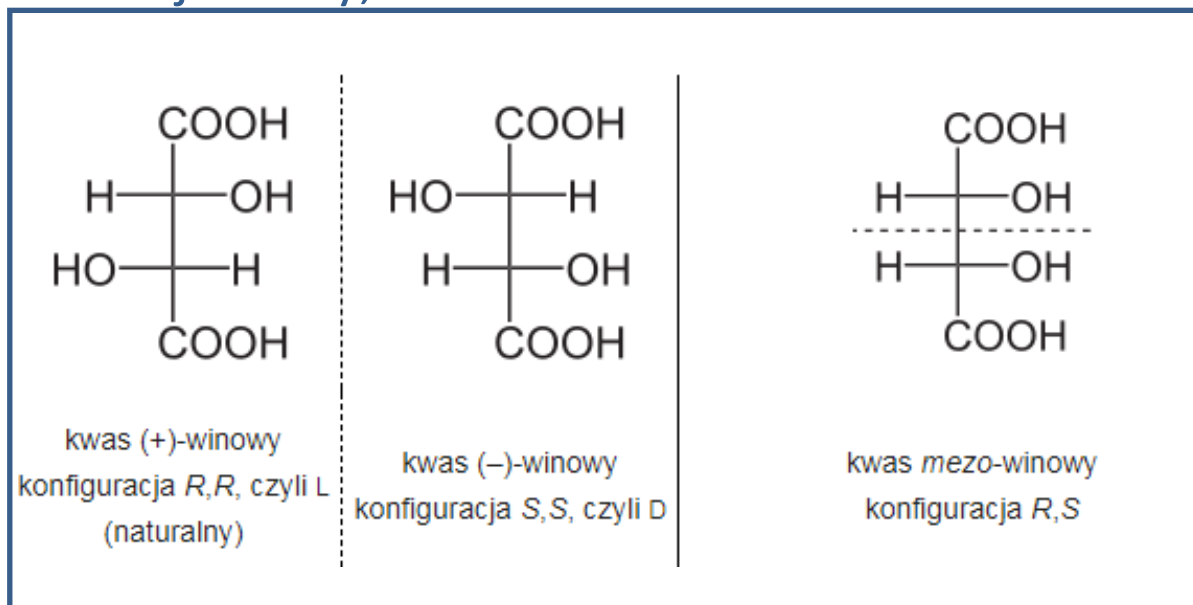
Louis Pasteur (1822-1895)



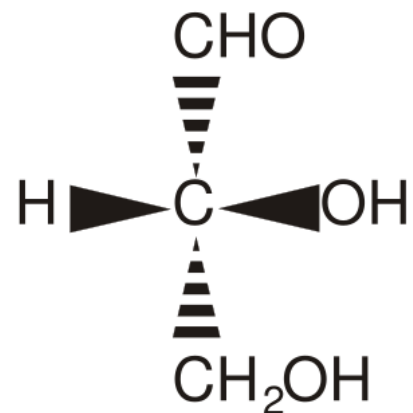
1848 r.

Pasteur najpierw zauważył, że roztwór kwasu winowego pozyskany z roślin skręca płaszczyznę polaryzacji światła w lewo a kwas syntetyczny nie jest czynny optycznie. Potem, że kryształy otrzymane z roztworu nieczynnego optycznie są swoimi odbiciami lustrzanymi a po rozpuszczeniu ich roztwory skręcają światło przeciwnie.

Dzisiaj wiemy, że:



Emil Fischer
(1852-1919)
Nagroda Nobla 1902



Aldehyd glicerynowy. Fischer nadał mu arbitralnie konfigurację *d*. Konfigurację wszystkich innych związków chiralnych wywodzi się od tego aldehydu.

Uwaga: „*d*” (dextrorotatory) – prawoskrętny, przypisano mu znak skręcalności płaszczyzny polaryzacyjnej światła „(+)”,
„*l*” (levorotatory) – lewoskrętny, znak skręcalności „(-)”.

Johannes Martin Bijvoet (1892-1980)



Winian sodowo-rubidowy

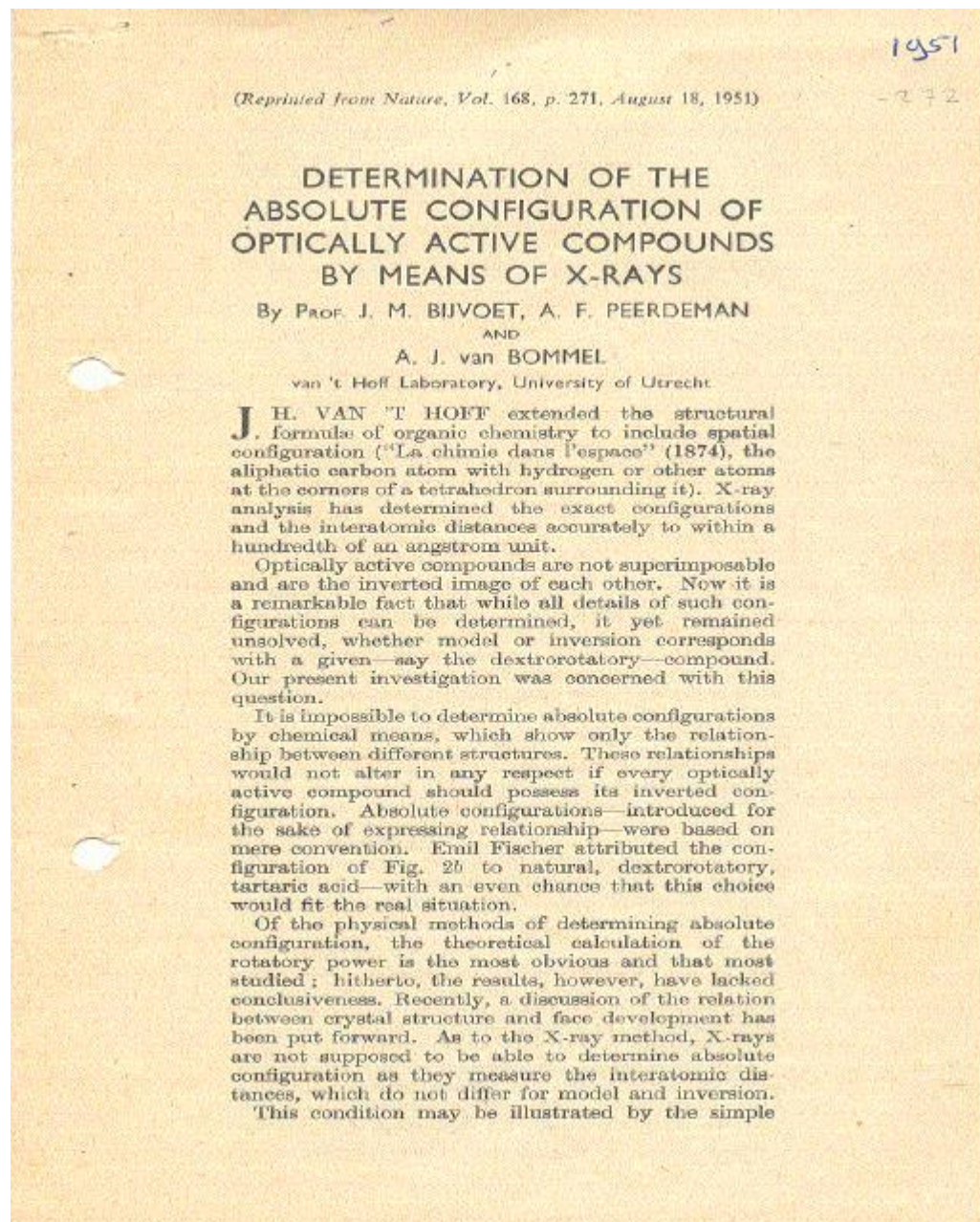
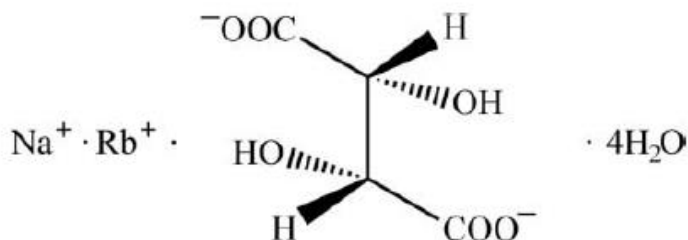


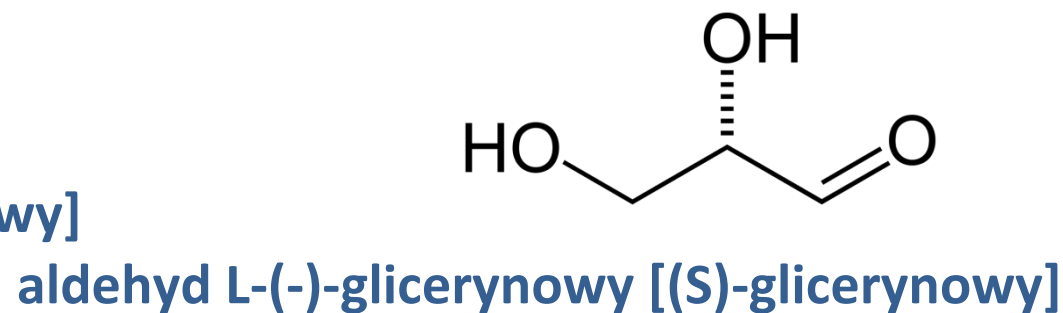
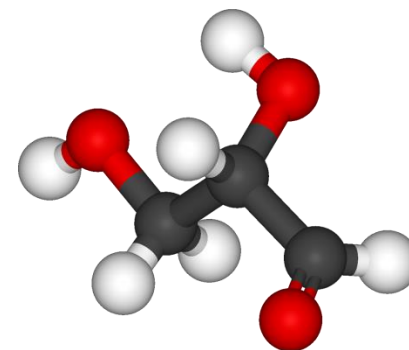
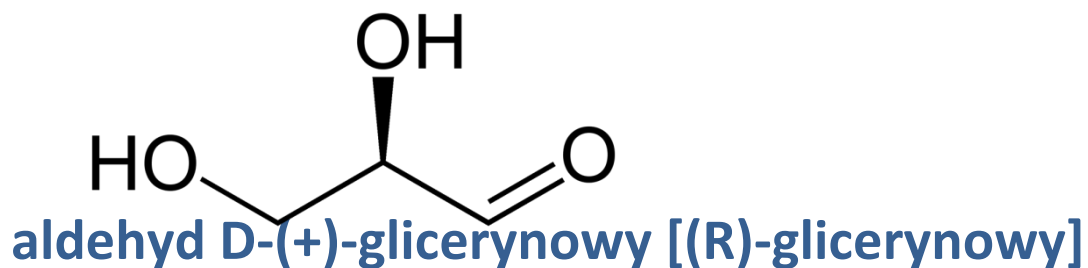
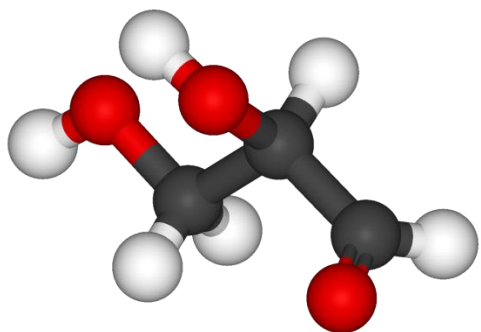
TABLE I

Comparison of the intensities of reflections hkl and \overline{hkl} in the case of Na-Rb tartrate. $4\text{H}_2\text{O}$ and ZrK α -rays

Calculated				Observed
hkl	I_{hkl}	$I_{\overline{hkl}}$		
1 4 1	361	377	?	
1 5 1	337	313	?	
1 6 1	313	241	>	
1 7 1	65	78	<	
1 8 1	185	148	>	
1 9 1	65	46	>	
1 10 1	248	208	>	
1 11 1	27	41	<	
2 6 1	828	817	>	
2 7 1	18	8	>	
2 8 1	763	716	>	
2 9 1	170	166	?	
2 10 1	200	239	<	
2 11 1	159	149	?	
2 12 1	324	353	<	

Wracając do aldehydu *d*-glicerynowego:

Od 1951 r. wiemy, że występują



Uwaga: zamiana miejscami dwóch podstawników zmienia chiralność na przeciwną.

E. Czynniki temperaturowe Debye'a, drgania termiczne atomów

Wyliczono, że w temperaturze pokojowej amplituda oscylacji jonu sodowego w kryształach NaCl wynosi około 0.08 \AA i zmienia się z temperaturą. Tego typu drgania osłabiają znacznie promieniowanie odbite od płaszczyzn kryształu. Płaszczyzny te przestają być idealne lecz są sfalowane i wzburzone.

Czynnik temperaturowy został ustalony w teorii opracowanej przez Debye'a i Wallera, a odpowiednia funkcja ma charakter wykładniczy zmniejszając amplitudę atomową f_0 do wartości f wg zależności:

$$f = f_0 \cdot e^{-T}$$

Wykładnik T zależy od średniego kwadratu wychylenia atomu z położenia równowagi \bar{u}^2 , od kąta θ i długości fali λ promieniowania rentgenowskiego

$$T = 8\pi^2 \bar{u}^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 = B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

Natężenie promieniowania dyfrakcyjnego zmniejsza się ze wzrostem temperatury oraz bardzo szybko ze wzrostem $\sin\theta/\lambda$.

Drgania nie mogą być izotropowe. Inne drgania będą wykonywać atomy w kierunkach wiązań chemicznych, całkiem inne w płaszczyznach do nich prostopadłych.

Izotropowy czynnik temperaturowy można zapisać w ogólniejszej postaci w zapisie anizotropowym. Tak więc pamiętając o zależnościach w sieci odwrotnej kryształu można zapisać, że

$$B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 = B \frac{(ha^* + kb^* + lc^*)^2}{4} =$$

$$\left(B \frac{a^{*2}}{4} \right) h^2 + \left(B \frac{b^{*2}}{4} \right) k^2 + \left(B \frac{c^{*2}}{4} \right) l^2 +$$

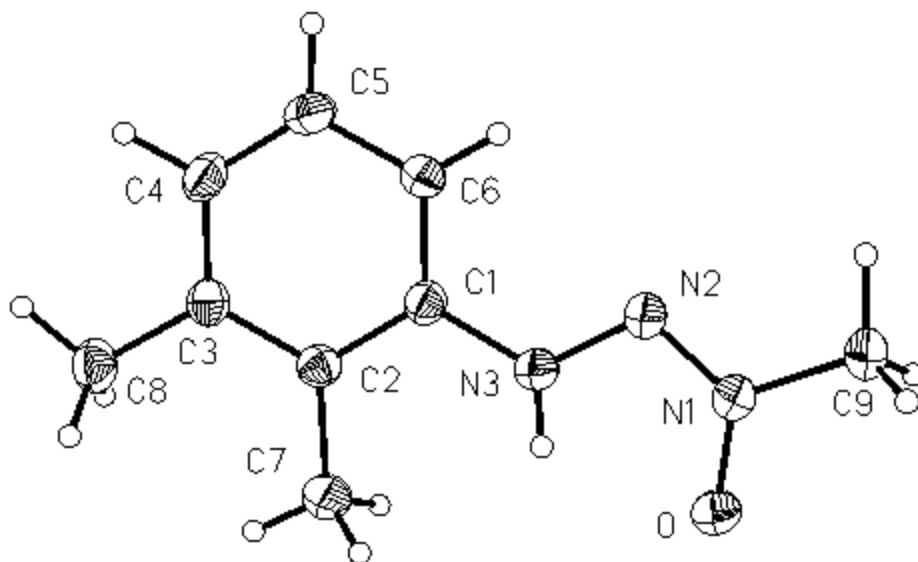
$$2 \left(B \frac{a^* b^* \cos \gamma^*}{4} \right) hk + 2 \left(B \frac{a^* c^* \cos \beta^*}{4} \right) hl + 2 \left(B \frac{b^* c^* \cos \alpha^*}{4} \right) kl$$

$$\beta_{11} = B \frac{a^{*2}}{4}, \dots, \beta_{23} = B \frac{b^* c^* \cos \alpha^*}{4}$$

$$T_{anizo} = \beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl$$

Anizotropowy czynnik temperaturowy jest symetrycznym tensorem trzeciego rzędu.

Jego geometryczną ilustracją jest elipsoida obrotowa. Główne osie elipsoidy odpowiadają składowym β_{ii} zaś orientację w przestrzeni składowe mieszane β_{ij} . W rezultacie każdemu atomowi odpowiada jakaś charakteryzująca go elipsoida. Atomy o dużych drganiach mają duże elipsoidy i odwrotnie.



Wpływ drgań termicznych na czynnik struktury przedstawia wzór:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \cdot e^{-T_{j,anizo}} \cdot e^{2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)}$$

F. Czynniki Lorentza

Rozpatrując warunki dyfrakcji, np. w sieci odwrotnej przyjmowano umownie, że "grubość" sfery Ewalda jest nieskończenie mała oraz podobnie, że wielkość węzłów sieci odwrotnej też jest nieskończenie mała. Po prostu traktowano je jako twory matematyczne. W rzeczywistości tak nie jest. Promieniowanie rentgenowskie zawsze jest nieznacznie rozbieżne a mozaikowa struktura kryształu sprawia, że węzły sieci odwrotnej też mają skończone wymiary. Prowadzi to do wniosku, że dyfrakcja zachodzi w pewnym zakresie kątowym: $\theta \pm \Delta\theta$. Maksimum natężenia powstaje przy ściśle wartości kąta θ , po czym stopniowo maleje do zera.

Lorentz i Darwin wykazali, że natężenie promieniowania dyfrakcyjnego przy użyciu promieni monochromatycznych jest proporcjonalne do $N^2 \lambda^3 \cdot \frac{1}{\sin 2\theta}$ gdzie N oznacza liczbę komórek sieciowych w 1cm^3 . Wyraz $1/\sin 2\theta$ zwany czynnikiem Lorentza łączy się z czynnikiem polaryzacji Thomsona w jeden czynnik:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

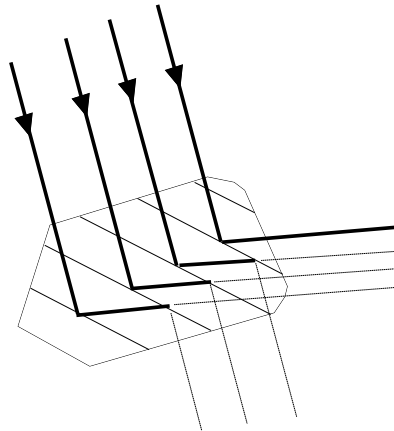
Znanym jako czynnik Lorentza-polaryzacyjny.

G. Absorpcja

Jak wykazano wcześniej, najlepszą metodą uwzględniania absorpcji jest stosowanie do pomiarów intensywności kryształów kulistych. Ponieważ w zdecydowanej większości przypadków nie jest to możliwe, aby uwzględnić ten efekt trzeba znać długości dróg optycznych każdego promienia dyfrakcyjnego w kryształach. Na podstawie tych informacji można uwzględnić efekt osłabienia intensywności refleksów. W tym celu można stosować metody przybliżone (przyrównując kształt kryształu do prostszej bryły geometrycznej – kuli, walca, równoległościanu) lub na podstawie pomiarów i fotografii jego ścian opisać precyzyjnie jego kształt stosując specjalistyczne programy komputerowe.

H. Ekstynkcja pierwotna i wtórna (co to są kryształy idealne).

Dotychczasowe rozważania dotyczące rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez kryształy dotyczyły kryształów o budowie mozaikowej. Oprócz nich występują jeszcze tzw. kryształy idealnie doskonałe nie posiadające takiej budowy. Zazwyczaj są to kryształy o dużej twardości, często minerały. Podczas naświetlania ich promieniowaniem rentgenowskim pojawia się zjawisko ekstynkcji pierwotnej osłabiające w znacznym stopniu promieniowanie dyfrakcyjne.



W przypadku ekstynkcji pierwotnej zależność między intensywnością a czynnikiem struktury określa równanie

$$I \approx |F|^n \quad \text{gdzie } n < 2.$$

W przypadku braku ekstynkcji pierwotnej $n=2$ a kryształy noszą nazwę idealnie niedoskonałych.

Działanie **ekstynkcji wtórnej** jest inne. Jest to zjawisko często spotykane w trakcie analizy strukturalnej. Polega ono na tym, że podczas obrotu kryształu zewnętrzne bloki mozaikowe ekranują wewnętrzne a co zatem idzie promieniowanie rentgenowskie nie wnika wystarczająco do wnętrza kryształu tylko ulega dyfrakcji na jego powierzchni. Powoduje to efekt przeciwny do absorpcji - wzrost intensywności refleksów nisko kątowych. Efekt ekstynkcji uwzględniany jest podczas obliczania struktur krystalicznych.

I. Czynniki krotności płaszczyzn sieciowych

Czynnik krotności płaszczyzn sieciowych dotyczy tylko pomiarów intensywności preparatów proszkowych. Uwzględnia on fakt, że w układach wyżej symetrycznych niektóre płaszczyzny odbijające promieniowanie rentgenowskie częściej występują niż inne, np. w kryształach NaCl należących do układu regularnego płaszczyzny (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$) i ($00\bar{1}$) to ze względu na symetrię ta sama płaszczyzna (100). Wymienione płaszczyzny odbijają promieniowanie pod tym samym kątem z jednakowym natężeniem. Podobnie płaszczyzny sieciowe (111) mają krotność 8, a płaszczyzny (110) krotność 12. Cały kryształ ma 48 równoznacznych płaszczyzn. Prawdopodobieństwo, że w naświetlanej próbce kryształ ustawi się dokładnie w położeniu dyfrakcyjnym jest zatem dla tych płaszczyzn różne. Dla płaszczyzn (hkl) prawdopodobieństwo będzie osiem razy większe niż dla (100), a cztery razy większe niż dla (110). Stąd podczas obliczania natężenia interferencji dla próbek polikrystalicznych powinno się uwzględniać czynniki krotności płaszczyzn sieciowych.

Podsumowanie

$$I = \lambda^3 \cdot r_e^2 \cdot (v/V^2) Lp \cdot A \cdot H \cdot |F(hkl)|^2$$

gdzie λ - długość promieniowania rentgenowskiego, r_e - promień elektronowy Thomsona, v - objętość kryształu, V - objętość komórki elementarnej, H - czynnik krotności płaszczyzn sieciowych, Lp - czynnik Lorentza-polaryzacyjny, F - czynnik struktury.

Jak powiedziano wcześniej, w praktyce mierzy się względną intensywność refleksów co sprowadza się do zależności:

$$I = k \cdot Lp \cdot A \cdot H \cdot |F(hkl)|^2$$

gdzie k jest czynnikiem skali.

Wygaszenia systematyczne



Sieci centrowane

Typ sieci	Warunki wygaszeń systematycznych
<i>P</i>	brak
<i>A</i>	$k + l = 2n + 1$
<i>B</i>	$h + l = 2n + 1$
<i>C</i>	$h + k = 2n + 1$
<i>F</i>	$h + k, k + l, h + k = 2n + 1$
<i>I</i>	$h + k + l = 2n + 1$
<i>R</i>	$-h + k + l = 3n + 1$

Niektóre wygaszenia systematyczne dla płaszczyzn poślizgu w sieci prymitywnej P

Orientacja płaszczyzny	Warunki wygaszeń systematycznych
$b \perp [100]$	$(0kl)$ tylko gdy $k = 2n + 1$
$c \perp [100]$	$(0kl)$ tylko gdy $l = 2n + 1$
$n \perp [100]$	$(0kl)$ tylko gdy $k + l = 2n + 1$
$a \perp [010]$	$(h0l)$ tylko gdy $h = 2n + 1$
$c \perp [010]$	$(h0l)$ tylko gdy $l = 2n + 1$
$n \perp [010]$	$(h0l)$ tylko gdy $h + l = 2n + 1$
$a \perp [001]$	$(hk0)$ tylko gdy $h = 2n + 1$
$b \perp [001]$	$(hk0)$ tylko gdy $k = 2n + 1$
$n \perp [001]$	$(hk0)$ tylko gdy $h + k = 2n + 1$

Niektóre wygaszenia systematyczne dla osi śrubowych w prymitywnej sieci P

Rodzaj i kierunek osi	Warunki wygaszeń systematycznych
$2_1 \parallel [100]$	$(h00)$ dla $h = 2n + 1$
$2_1 \parallel [010]$	$(0k0)$ dla $k = 2n + 1$
$2_1 \parallel [001]$	$(00l)$ dla $l = 2n + 1$
3_1 i $3_2 \parallel [001]$	$(00l)$ dla $l = 3n + 1$
4_1 i $4_3 \parallel [001]$	$(00l)$ dla $l = 4n + 1$
$4_2 \parallel [001]$	$(00l)$ dla $l = 2n + 1$
6_1 i $6_5 \parallel [001]$	$(00l)$ dla $l = 6n + 1$
6_2 i $6_4 \parallel [001]$	$(00l)$ dla $l = 3n + 1$
$6_3 \parallel [001]$	$(00l)$ dla $l = 2n + 1$

Grupy dyfrakcyjne (120 grup).

Nietranslacyjne elementy symetrii (środek symetrii, zwykłe i inwersyjne osie obrotu oraz płaszczyzna zwierciadlana) nie dają wygaszeń systematycznych. Znając wygaszenia systematyczne, w większości przypadków, nie można wyznaczyć bezpośrednio grupy przestrzennej lecz jedynie grupę dyfrakcyjną.

Przykład 1: Kryształ należy do układu jednoskośnego i ma klasę dyfrakcyjną $2/m$.

Stwierdzono wygaszenia:

hkl : brak

$h0l$: brak

$0k0$: $k = 2n + 1$

Wygaszenia wskazują na obecność dwukrotnej osi śrubowej równoległej do kierunku $[010]$ tzn. osi b . Oznacza to, że kryształ może należeć do grupy przestrzennej $P2_1$ lub $P2_1/m$ ponieważ obie grupy mają te same wygaszenia. Grupa dyfrakcyjna ma symbol $P2_1/-$

Przykład 2: Gdyby w/w kryształ w układzie jednoskośnym nie miał wcale wygaszeń wtedy mógłby należeć do jednej z trzech grup przestrzennych: Pm , $P2$ lub $P2/m$.

Przykład 3: W układzie rombowym ze względu na większą ilość elementów symetrii występujących jednocześnie w wielu grupach przestrzennych grupy dyfrakcyjne mogą być liczniejsze, np. całkowity brak wygaszeń może świadczyć o przynależności kryształu do jednej z grup: $Pmmm$, $Pmm2$, $P222$.

Przykład 4: Do nielicznych przypadków należą grupy dyfrakcyjne składające się tylko z jednej grupy przestrzennej. Taką często występującą grupą jest centrosymetryczna $P2_1/c$ w układzie jednoskośnym.

Określanie grupy dyfrakcyjnej kryształu

Wyznaczenie grupy dyfrakcyjnej jest możliwe gdy znamy wszystkie wygaszenia systematyczne refleksów. W epoce metod fotograficznych proces był powolny ponieważ wymagał zarejestrowania wielu zdjęć kryształu. Gdy robiono to w oparciu o metody Weissenberga (np. w moim laboratorium) wykonywano zdjęcia kolejnych warstw: zerowej, pierwszej ewentualnie drugiej oraz zdjęcie kołysanego kryształu. Na tej podstawie było zazwyczaj możliwe wyznaczenie układu krystalograficznego. Dla lepszego zrozumienia poniższego przykładu założmy, że badamy kryształ jednoskośny. W zależności od symetrii rozkładu refleksów na zdjęciach warstw (pamiętajmy o tym, że prostopadle do kierunku $[100]$ są warstwy $0kl$, $1kl$, itd., prostopadle do kierunku $[010]$ są warstwy $h0l$, $h1l$, itd.) można było wyznaczyć prawdopodobny kierunek krystalograficzny osi obrotu kryształu (wybrać jeden najbardziej prawdopodobny spośród $[100]$, $[010]$ i $[001]$) a w konsekwencji przypisać wskaźniki refleksom na zdjęciach kolejnych warstw, np. $h0l$, $h1l$, $h2l$. Na tej podstawie, w tym konkretnym przypadku można było określić kąt β^* (i przeliczyć na wielkość kąta β sieci rzeczywistej gdzie $\beta=180^\circ-\beta^*$) oraz wygaszenia dla poszczególnych grup refleksów:

$hkl, h0l, 0k0$ (jak w zadaniu 1). Mając zdjęcia warstwice określano kąty θ dla refleksów 100, 200, 300 itd. oraz 001, 002, 003 itd. Stosując wzór Braggów obliczano odpowiednio wartości d_{h00} ($\overline{d_{h00}} = d_{100}$) i d_{00l} ($\overline{d_{00l}} = d_{001}$) a ze zdjęcia kołysanego kryształu, na podstawie odległości pomiędzy symetrycznymi warstwicami obliczano okres identyczności w kierunku $[010]$, który był równy stałej sieciowej b . W ten sposób dysponowano zbiorem następujących danych o kryształ: układem krystalograficznym, grupą dyfrakcyjną, kątami α, β, γ , wartościami d_{h00} i d_{00l} . Stosując wzory dla układu jednoskośnego:

$$a = \frac{d_{100}}{\sin \beta} \quad c = \frac{d_{001}}{\sin \beta}$$

można w końcu obliczyć objętość komórki elementarnej:

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$$

Znając objętość V [\AA^3] komórki elementarnej, masę cząsteczkową związku M_{cz} [g] i gęstość kryształu D_m [g/cm^3] zmierzoną metodą flotacyjną lub piknometryczną, można określić Z - liczbę cząsteczek formalnych związku w komórce elementarnej

$$\text{przekształcając wzór } D_{obl} = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M_{cz} \cdot 1,6602 \cdot 10^{-24}}{V \cdot 10^{24}}$$

$$Z = \frac{D_m \cdot V}{1,66 \cdot M_{cz}}$$

Ponieważ liczba Z dla grup przestrzennych przyjmuje określone wartości całkowite, wynikające z ograniczeń symetrii, powyższa metoda nadaje się również do wyznaczania masy cząsteczkowej badanych kryształów. Obliczenie jej jest wskazane przed rozpoczęciem rozwiązywania struktury krystalicznej związku.

W epoce dyfraktometrów zazwyczaj nie wykonujemy już zdjęć fotograficznych kryształów a proces obliczania stałych sieciowych oraz wyznaczania symetrii kryształu (układu i grupy dyfrakcyjnej) jest zautomatyzowany i szybki. Nie mniej opisana procedura unaocznia konieczne etapy zdobywania informacji o badanym kryształ, które wykonują obecnie komputery.

Przedstawienie ρ i F w postaci szeregu Fouriera.

Szereg Fouriera– szereg pozwalający rozłożyć funkcję okresową, spełniającą warunki Dirichleta, na sumę funkcji trygonometrycznych (https://pl.wikipedia.org/wiki/Szereg_Fouriera).

Jean Baptiste J. Fourier
(1768-1830)



Jednowymiarowy szereg Fouriera w postaci ogólnej ma postać:

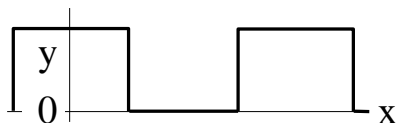
$$f(x) = a_0 + a_1 \cos 2\pi x + a_2 \cos 2\pi(2x) + \dots + a_n \cos 2\pi(nx) + b_1 \sin 2\pi x + b_2 \sin 2\pi(2x) + \dots + b_n \sin 2\pi(nx)$$

w formie krótszej:

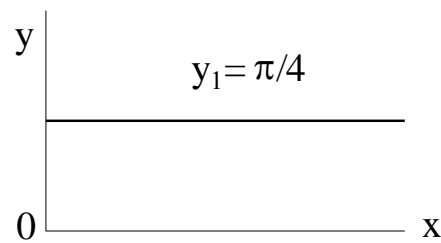
$$f(x) = a_0 + \sum_{h=1}^n (a_h \cos 2\pi hx + b_h \sin 2\pi hx)$$

gdzie h to liczby całkowite, a_h i b_h to stałe, x to ułamki okresu funkcji.

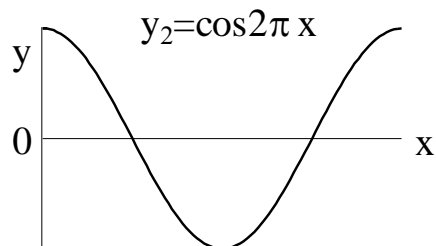
Prostym przykładem szeregu Fouriera jest czteroczłonowe przybliżenie ciągłej funkcji impulsowej



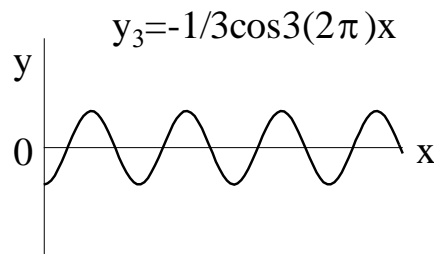
a)



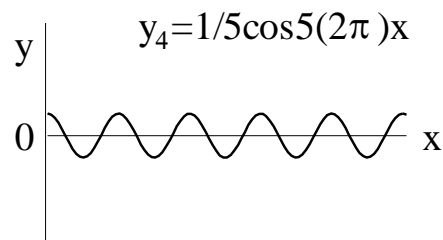
b)



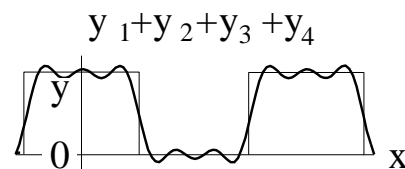
c)



d)



e)



f)

a) Okresowa funkcja impulsowa.

b-e) Wykresy pierwszych czterech członów szeregu Fouriera przybliżających funkcję a.

f) Efekt końcowy ilustrujący przybliżenie funkcji a szeregiem Fouriera.

$$y = \frac{\pi}{4} + \cos 2\pi x - \frac{1}{3} \cos 2\pi(3x) + \frac{1}{5} \cos 2\pi(5x)$$

Przedstawiona funkcja impulsowa może przedstawiać gęstość elektronową, która między atomami przyjmuje wartości zerowe.

W powyższym przykładzie szereg ma tylko składowe kosinusowe ponieważ przybliżana funkcja była centrosymetryczna, tzn. $f(x)=f(-x)$ a szereg kosinusowy spełnia ten warunek. Gdyby funkcję impulsową przedstawioną na rysunku zmodyfikować aby przestała być centrosymetryczna wtedy pojawiłyby się składowe sinusowe w szeregu.

Stosując przekształcenia Eulera

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$$
$$\sin x = \frac{i(e^{ix} - e^{-ix})}{2}$$

$$f(x) = a_0 + \frac{1}{2} [a_1 e^{2\pi i x} + a_1 e^{-2\pi i x} + a_2 e^{2\pi i x(2x)} + a_2 e^{-2\pi i x(2x)} + \dots] \\ - \frac{i}{2} [b_1 e^{2\pi i x} + b_1 e^{-2\pi i x} + b_2 e^{2\pi i x(2x)} + b_2 e^{-2\pi i x(2x)} + \dots]$$

$$f(x) = a_0 + \frac{1}{2} [(a_1 - ib_1) e^{2\pi i x} + (a_2 - ib_2) e^{2\pi i x(2x)} + \dots \\ (a_1 + ib_1) e^{-2\pi i x} + (a_2 + ib_2) e^{-2\pi i x(2x)} + \dots]$$

$$f(x) = \sum_{-n}^n C_h e^{2\pi i h x}$$

gdzie $C_h = (a_h - ib_h)/2$, $C_{-h} = (a_h + ib_h)/2$, $C_0 = a_0$.

Jest to ogólna forma jednowymiarowego szeregu Fouriera w formie wykładniczej. W formie trygonometrycznej wzór ten ma postać:

$$f(x) = \sum_{-n}^n C_h (\cos 2\pi h x + i \sin 2\pi h x)$$

Przedstawienie ρ w postaci szeregu Fouriera

Trójwymiarowa funkcja gęstości elektronowej $\rho(xyz)$, analogicznie do prezentowanej funkcji impulsowej może być przedstawiona w postaci szeregu Fouriera wg wzoru:

$$\rho(xyz) = \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} C_{h'k'l'} e^{2\pi i(h'x+k'y+l'z)}$$

Gdzie $h'k'l'$ są liczbami całkowitymi od $-\infty$ do $+\infty$. Podstawiając wyrażenie na gęstość elektronową do uogólnionego wzoru na czynnik struktury otrzymujemy:

$$F(hkl) = \int_V \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} C_{h'k'l'} \cdot e^{2\pi i(h'x+k'y+l'z)} \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$$

$$F(hkl) = \int_V \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} C_{h'k'l'} \cdot e^{2\pi i[(h+h')x+(k+k')y+(l+l')z]} dv$$

Powyższa funkcja wykładnicza jest okresowa a całka policzona w zakresie jednego okresu wynosi zero dla wszystkich składowych z wyjątkiem tych, dla których $h' = -h, k' = -k, l' = -l$. W tym przypadku znika periodyczność:

$$F(hkl) = \int_V \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} C_{\overline{hkl}} d\mathbf{v} = VC_{\overline{hkl}}$$

$$C_{\overline{hkl}} = \frac{1}{V} F(hkl)$$

Podstawiając w równaniu początkowym na gęstość elektronową wskaźniki \overline{hkl} zamiast $h'k'l'$ oraz $C_{\overline{hkl}}$ otrzymujemy wyrażenie opisujące gęstość elektronową w kryształach w postaci szeregu Fouriera:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Równanie to opisuje gęstość elektronową (w sieci rzeczywistej) za pomocą czynników struktury (tzn. sieci odwrotnej) podczas gdy poprzednio, we wzorze na czynnik struktury

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

był on opisywany za pomocą gęstości elektronowej.

Jak z tego wynika

gęstość elektronowa jest transformatą Fouriera czynników struktury zaś czynniki struktury są transformatą Fouriera gęstości elektronowej.

Uwzględniając wcześniejsze zależności między czynnikiem struktury a jego fazą

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{2\pi i\phi'(hkl)} = |F(hkl)|e^{i\phi(hkl)}$$

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot e^{2\pi i\phi'(hkl)} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

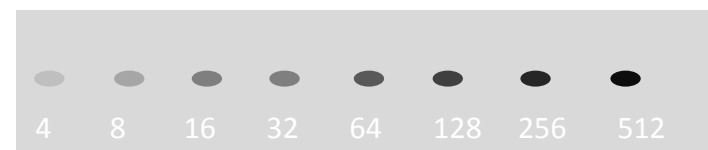
$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot e^{-2\pi i[hx+ky+lz-\phi'(hkl)]}$$

Lub dla struktury centrosymetrycznej

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot \cos 2\pi i[hx + ky + lz - \phi'(hkl)]$$

Rejestracja obrazu dyfrakcyjnego i pomiar intensywności.

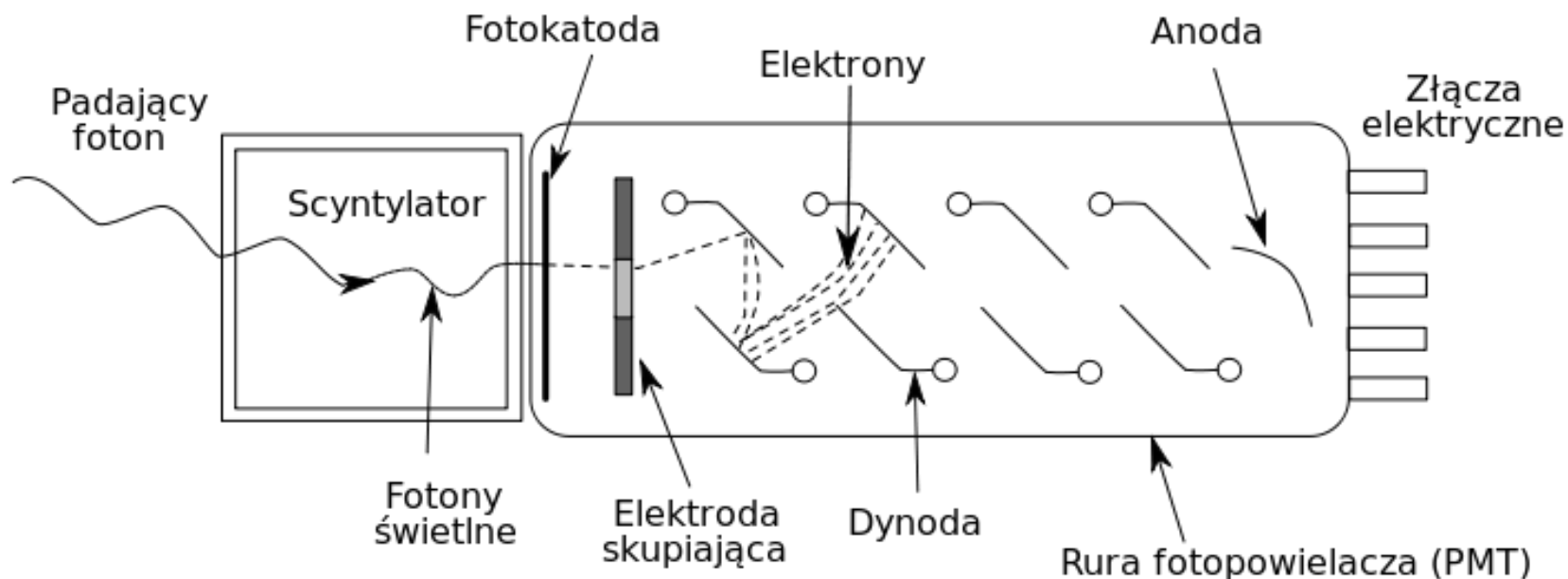
Do lat 1960/1970-tych obraz dyfrakcyjny kryształów i proszków rejestrowano metodami fotograficznymi. Stopień zaczernienia błony fotograficznej zależy od energii pochłoniętej przez emulsję w danym punkcie. Intensywność refleksów porównywano wizualnie ze skalą zaczernień.



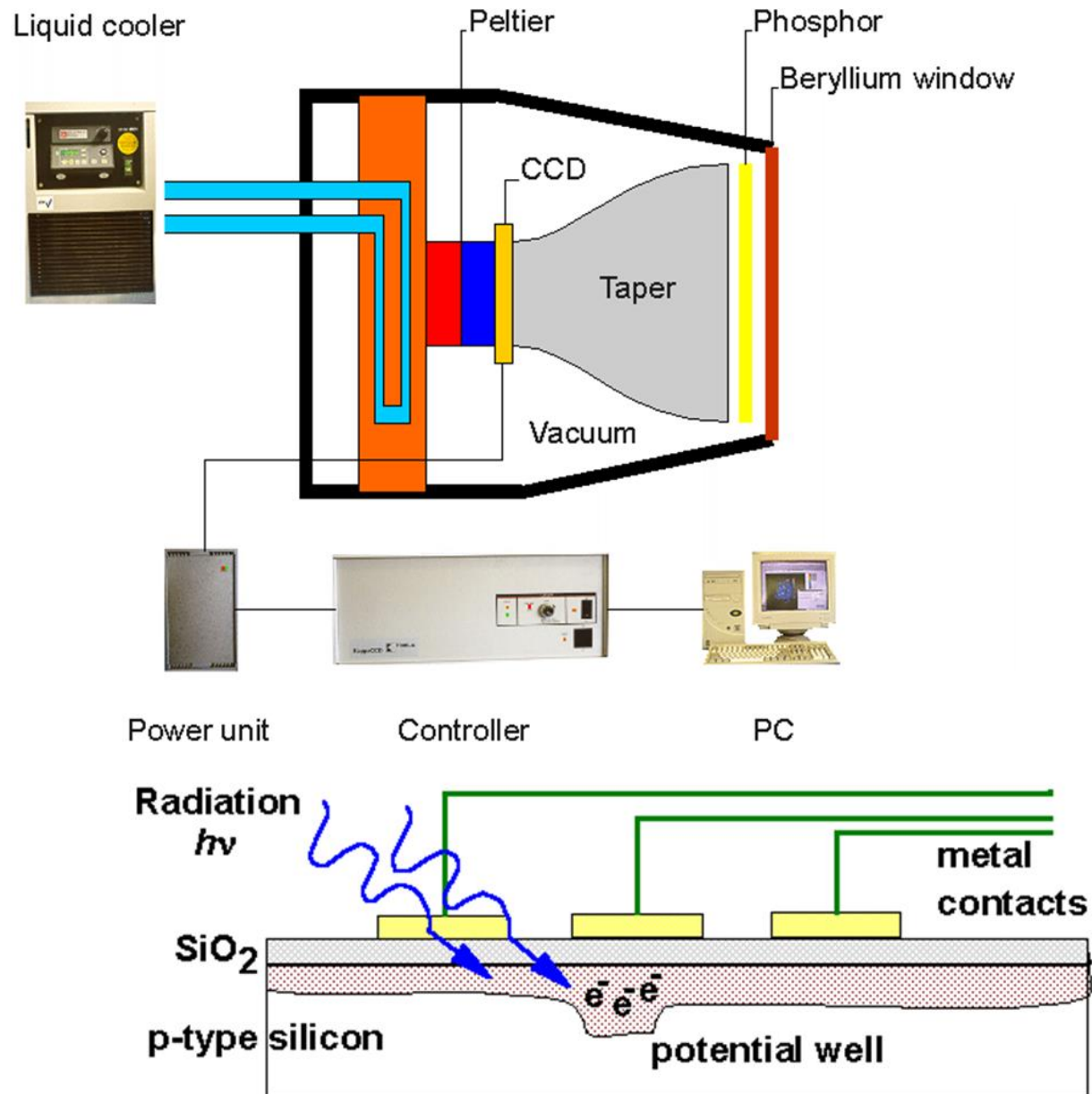
Alternatywą dla pomiarów wizualnych było zastosowanie mniej lub bardziej zautomatyzowanych densytometrów. Elementem pomiarowym była fotokomórka.

Liczniki scyntylicyjne.

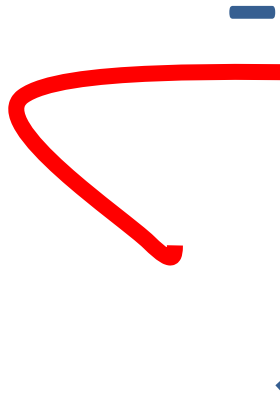
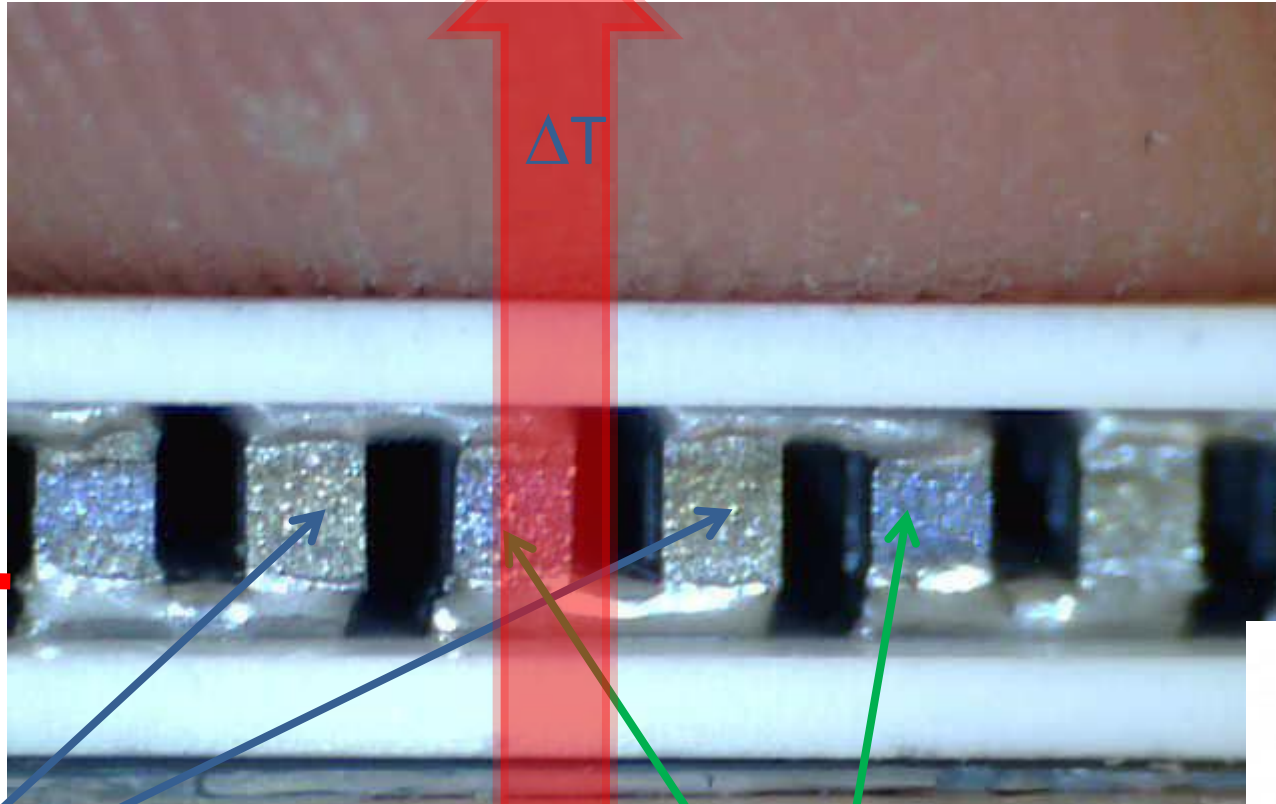
Podstawą działania jest zjawisko scyntytacji, zachodzące w niektórych substancjach pod wpływem bombardowania ich cząstkami naładowanymi: podczas przechodzenia przez scyntylator cząstki jonizującej wytwarzane są jony i elektrony, które z kolei są źródłem emisji fotonów, obserwowanych w postaci błysków świetlnych, które są przetwarzane na sygnały elektryczne w fotopowielaczach lub fotodiodach i wzmacniane. Scyntylatorem promieniowania rtg jest np. ZnS.



Obecnie najczęściej są stosowane kamery CCD (Charge Coupled Device).

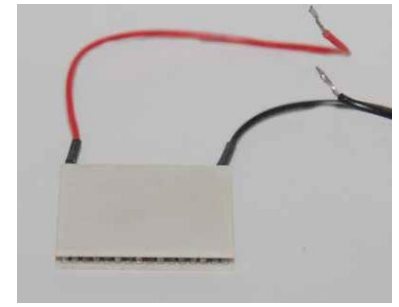


Ogniwo Peltiera

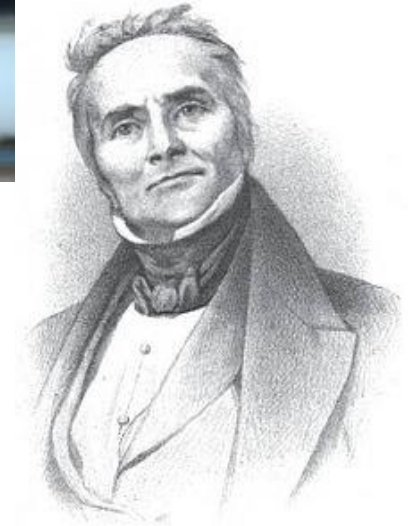


Półprzewodnik typu „p”

Półprzewodnik typu „n”



+



Jean Peltier
(1785-1845)

Strategia pomiaru dyfrakcyjnego.

Wybór kryształu zależy od substancji jaką dysponujemy. Jeśli badany związek chemiczny tworzy ładne kryształy należy wybrać taki, który posiada kształt jak najbardziej zbliżony do kulki lub chociaż zrównoważone wymiary. Umożliwia to zminimalizowanie lub ominięcie problemu absorpcji. Wymiary kryształu powinny wynikać z jego właściwości fizycznych, np. jeśli wykazuje dużą absorpcję - nie powinien mieć zbyt dużych rozmiarów. Jego maksymalny wymiar nigdy nie powinien przekraczać średnicy kolimatora.

Wybór promieniowania bywa podyktowany wielu czynnikami. Praktyka pokazuje, że sprowadza się do wyboru między $\text{CuK}\alpha$ a $\text{MoK}\alpha$. Stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ mierzy się zazwyczaj kryształy związków organicznych, szczególnie gdy ważny jest problem absolutnej konfiguracji (większość pierwiastków naświetlana tym promieniowaniem ma stosunkowo dużą anomalną dyspersję), przy zastosowaniu $\text{MoK}\alpha$ można mierzyć prawie wszystkie kryształy.

Temperatura pomiaru bywa rozważana, gdy są dostępne urządzenia umożliwiające pomiary niskotemperaturowe umożliwiające: pomiar większej liczby refleksów, zahamowanie procesu sublimacji czy niektórych reakcji chemicznych ze składnikami powietrza. W praktyce stosowane są urządzenia umożliwiające pomiary w strumieniu zimnego powietrza (około 200 K), w temperaturze ciekłego azotu (80-100 K), w temperaturach helowych (10-40 K).

Zabezpieczenie kryształu przed czynnikami zewnętrznymi można wykonać na kilka sposobów: pokrycie powierzchni kryształu cienką warstwą smaru, np. apiezonu, umieszczenie kryształu w specjalnej, cienkościennej kapilarze ze szkła Lindemana (mała absorpcja), pomiar niskotemperaturowy.

Liczba mierzonych refleksów decyduje o dokładności struktury krystalicznej. Im więcej punktów pomiarowych tym wynik końcowy może być dokładniejszy. Liczbę mierzonych refleksów można regulować zakresem kąta 2θ , w jakim są mierzone refleksy. Im zakres jest większy tym więcej możemy zmierzyć refleksów o ile ich intensywności nie są zerowe.

Przykład refleksów niezależnych, zależnych i friedlowskich.

Ze względu na zależności symetryczne, w różnych układach krystalograficznych będzie więcej lub mniej tzw. refleksów niezależnych, najważniejszych do prowadzenia dalszych obliczeń krystalograficznych ponieważ ich liczba decyduje o dokładności rozwiązywanej struktury. Zasada jest prosta: im więcej obserwowanych refleksów niezależnych tym dokładniejszy wynik obliczeń.

W układzie trójskośnym połowa wszystkich możliwych refleksów to refleksy niezależne, pozostałe to refleksy friedlowskie. W kryształach centrosymetrycznych, zgodnie z prawem Friedla odpowiadające sobie refleksy mają identyczną intensywność.

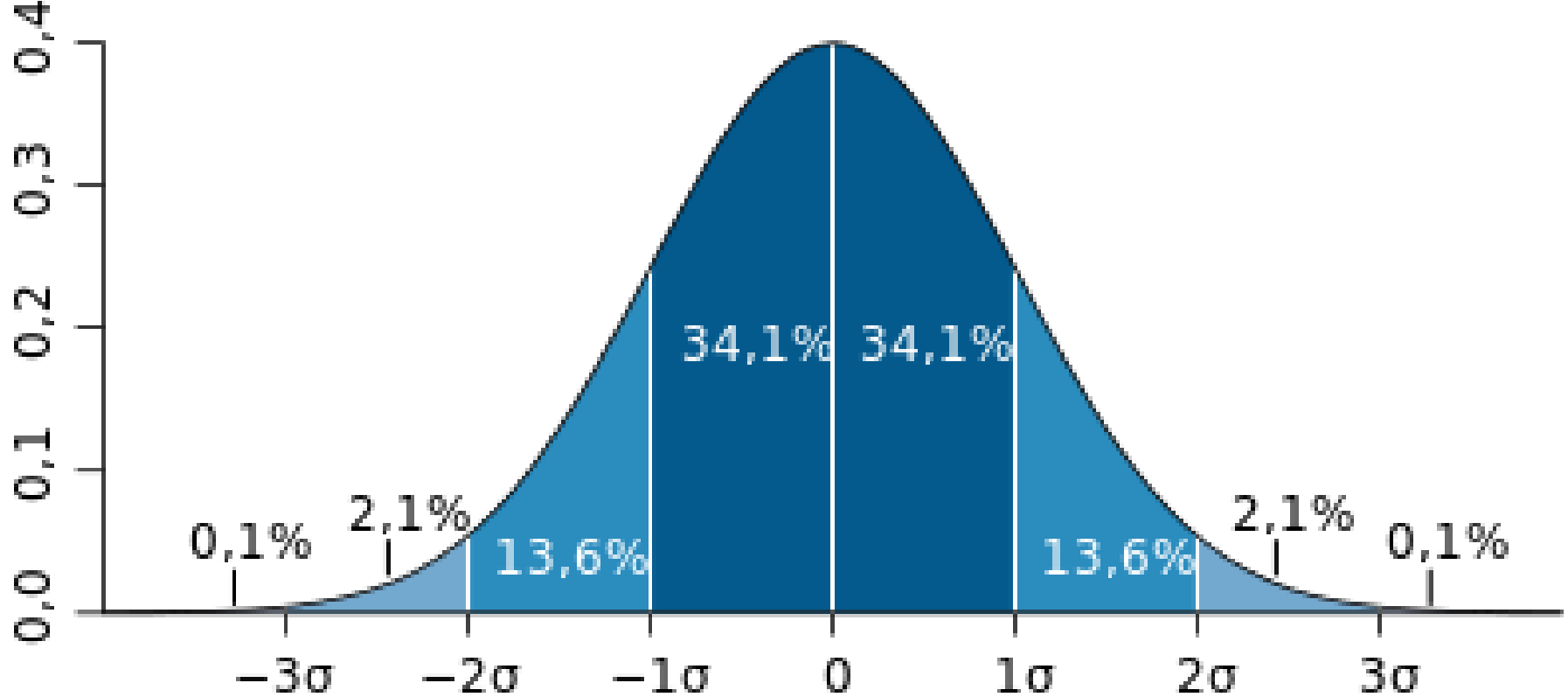
W układzie jednoskośnym i pozostałych, występują refleksy niezależne, zależne i friedlowskie. Refleksy niezależne i zależne nie są refleksami friedlowskimi. W układzie jednoskośnym są to np. refleksy 11-3 i 1-1-3, 11-3 i -113.

W układzie rombowym refleksami niezależnymi są te, których wskaźniki zmieniają się od 0 do ∞ . Refleksami zależnymi są np. 111 i -111, 111 i 11-1, 011 i 0-11 i 01-1.

Refleksy obserwowane.

Analizując liczbę zmierzonych refleksów należy zastanowić się nad kryterium braku lub obecności refleksu. Jeżeli obserwujemy zdjęcie rentgenowskie to widzimy refleks lub puste miejsce na którym mógłby się pojawić. Gdy stosujemy metody licznikowe a dane są opisywane numerycznie możemy analizować tylko liczby. Z rozważań statystycznych wynika, że największe prawdopodobieństwo występowania refleksu jest wtedy gdy jego intensywność jest dużo większa od odchylenia standardowego intensywności tzn. $I \gg \sigma(I)$.

Jako graniczne minimalne wartości przyjmowane jest kryterium $I > n\sigma(I)$ gdzie $n = 2$ lub 3 . Dla $n = 1$ przyjmuje się, że $I = 0$. Jak z tego widać wielkość odchylenia standardowego zależy od jakości kryształu i dokładności jego ustawienia i decyduje o minimalnej intensywności refleksów a co zatem idzie o ich ilości.



Krzywa gęstości prawdopodobieństwa rozkładu normalnego.

68% wartości leży w odległości $\leq \sigma$ od wartości oczekiwanej

95,5% wartości leży w odległości $\leq 2\sigma$ od wartości oczekiwanej

99,7% wartości leży w odległości $\leq 3\sigma$ od wartości oczekiwanej

Wniosek:

$$I = 0 \quad \text{jeżeli} \quad I < 2\sigma(I)$$

Po ukończeniu pomiaru dyfraktometrycznego wszystkie wartości I i $\sigma(I)$ są przeliczane na $|F_o|$ i $\sigma(F)$. Do przeliczeń stosuje się następujące wzory:

$$F_o(hkl) = \sqrt{\frac{I(hkl)}{Lp \cdot A}}$$

Aby określić wzór na odchylenie standardowe obserwowanego czynnika struktury należy obliczyć pierwszą pochodną intensywności:

$$\frac{dI}{dF_o} = 2 \cdot Lp \cdot A \cdot F_o$$

Zakładając, że $\sigma(F_o) \approx dF_o$ i $\sigma(I) \approx dI$ otrzymujemy

$$\sigma(F_o) = \frac{\sigma(I)}{2 \cdot Lp \cdot A \cdot F_o}$$

Wniosek: kryterium $I > 3\sigma(I)$ odpowiada $F > 6\sigma(F)$

Problem znaków/faz w analizie strukturalnej kryształów

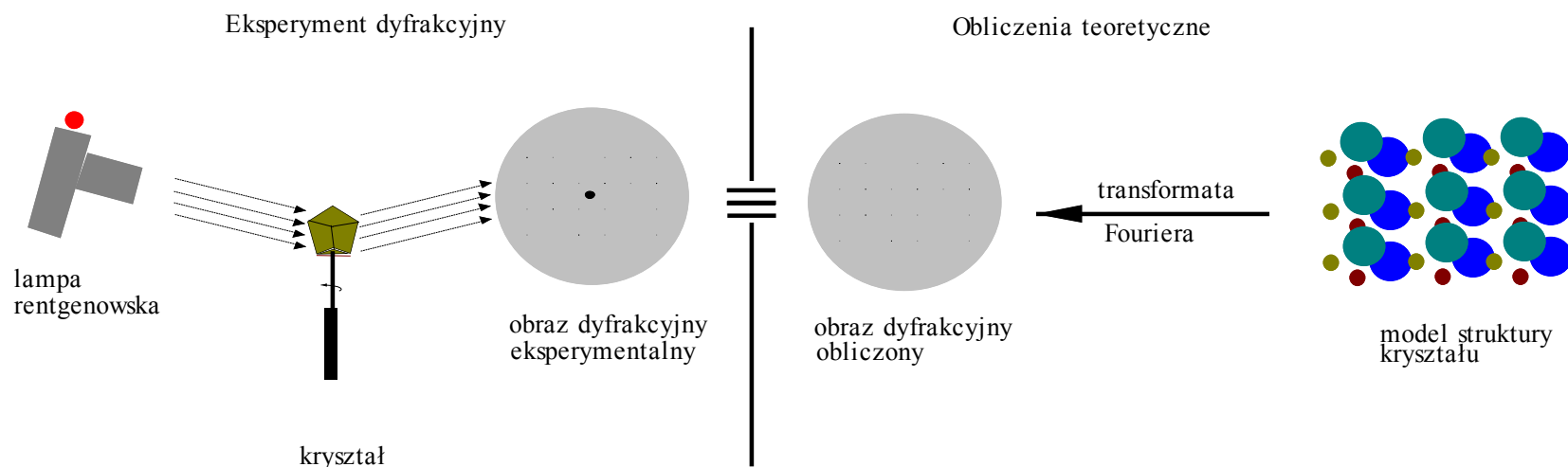
Znamy już wzory umożliwiające obliczenie rozkładu gęstości elektronowej w kryształach. Wystarczy tylko dysponować odpowiednią ilością czynników struktury oraz ich fazami. Jak wiadomo eksperyment rentgenograficzny dostarcza nam zbiór intensywności, tzn. możemy znać intensywność I dla każdego refleksu o wskaźnikach hkl . Znając wzór na intensywność $I \approx Lp \cdot A \cdot |F(hkl)|^2$ możemy obliczyć moduły czynników struktury

$$|F(hkl)| \approx \sqrt{\frac{I(hkl)}{Lp \cdot A}}$$

lub

$$|F(hkl)| = k' \sqrt{\frac{I(hkl)}{Lp \cdot A}}$$

Na czym polega rozwiązywanie struktury krystalicznej?



Schematyczna prezentacja rozwiązywania struktury krystalicznej.

Wniosek: stopień dopasowania obrazu obliczonego do eksperymentalnego obrazu dyfrakcyjnego jest miarą jakości struktury krystalicznej. Stopień ten jest określany wskaźnikami rozbieżności R (R_1 , R_2 i innymi), które są liczbami ułamkowymi (lub %) obliczanymi w procesie rozwiązywania struktury krystalicznej. Im mniejszy wskaźnik R tym lepszy stopień dopasowania i lepsza struktura. Obecnie publikowane wyniki badań strukturalnych na ogół charakteryzują się wskaźnikami rozbieżności R_1 w zakresie 0,02 – 0,05.

Proces określania faz czynników struktury nosi nazwę rozwiązywania struktur krystalicznych.

Istnieje kilka metod rozwiązywania struktur krystalicznych:

1. metoda prób i błędów
2. metoda ciężkiego atomu (tzw. metoda Pattersona)
3. metody bezpośrednie
4. metoda podstawienia izomorficznego.

Inne.

Metody rozwiązywania struktur krystalicznych.

Określenie znaków lub faz obserwowanych czynników struktury nosi nazwę rozwiązania struktury. Przykładowy zbiór służący do rozwiązywania struktury krystalicznej a następnie po rozwiązaniu ma postać:

zbiór do obliczeń					struktura rozwiązana					
h	k	l	F_O	σ_F	h	k	l	F_O	σ_F	α_{hkl}
2	0	0	17.01	0.07	2	0	0	17.01	0.07	142
4	0	0	25.93	0.11	4	0	0	25.93	0.11	280
6	0	0	1.18	0.13	6	0	0	1.18	0.13	149
1	1	0	54.77	0.13	1	1	0	54.77	0.13	163
3	1	0	1.34	0.08	3	1	0	1.34	0.08	268
5	1	0	18.29	0.12	5	1	0	18.29	0.12	92
0	2	0	46.98	0.12	0	2	0	46.98	0.12	0
2	2	0	19.64	0.07	2	2	0	19.64	0.07	113
4	2	0	12.93	0.11	4	2	0	12.93	0.11	322
...										
0	0	0	0.00	0.00						

Powyższy zbiór obliczono dla związku z grupy przestrzennej C_m . Jak widać nie jest możliwe określenie faz w jakiś przypadkowy sposób. Problem ten szukał rozwiązania przez wiele lat.

Początkowo, dla najprostszych struktur stosowano **metodę prób i błędów**. Tak rozwiązywano pierwsze struktury. W tym przypadku wykorzystywano informacje dotyczące symetrii kryształów i ich gęstości.

Pomiar gęstości kryształów dostarcza niekiedy bardzo istotnych informacji o budowie kryształów. Wzór na gęstość kryształu ma postać:

$$D_c = \frac{Z \cdot M_{cz} \cdot 1,66}{V}$$

gdzie Z – liczba cząsteczek w komórce elementarnej, M_{cz} – masa cząsteczkowa, V – objętość komórki elementarnej.

Aby określić liczbę cząsteczek Z w komórce sieciowej wykonuje się pomiary gęstości kryształu metodą piknometryczną lub flotacyjną. Ponieważ eksperymentalna gęstość D_f powinna być równa wartości obliczonej zatem można obliczyć liczbę Z :

$$Z = \frac{D_f \cdot V}{1,66 \cdot M_{cz}}$$

Liczba Z powinna być liczbą całkowitą. W układzie trójskośnym w pozycji ogólnej $Z = 1$ lub 2 , w układzie jednoskośnym $Z = 2$ lub 4 , w układzie rombowym $Z = 8$ lub 16 . Czasami w komórce sieciowej mogą występować w pozycji ogólnej dwie lub więcej cząsteczki. Wtedy wartość Z odpowiednio się zwielokrotnia. Mówimy, że w komórce sieciowej są dwie lub więcej niezależne cząsteczki. W wielu przypadkach, szczególnie gdy związek leży w pozycji szczególnej, np. w środku symetrii, na płaszczyźnie zwierciadlanej m lub osi symetrii wartość Z jest mniejsza niż dla pozycji ogólnej. W takich przypadkach można przewidywać strukturę związku na podstawie jego symetrii własnej.

Przykład.

Pewien związek kompleksowy o wzorze M_2OL_{10} ($M_{cz} = 1134,37$) krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Objętość komórki elementarnej wynosi $1895,5 \text{ \AA}^3$. Zmierzona gęstość kryształu metodą flotacyjną wynosi $2,05 \text{ g/cm}^3$. Określić liczbę cząsteczek wody w badanych kryształach. Czy można wyciągnąć inne wnioski dotyczące struktury badanego związku?

$$M_{cz} = \frac{D_f \cdot V}{1,66 \cdot Z} = \frac{2,05 \cdot 1895,5}{1,66 \cdot 2} = 1170,41$$

lub

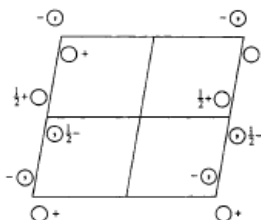
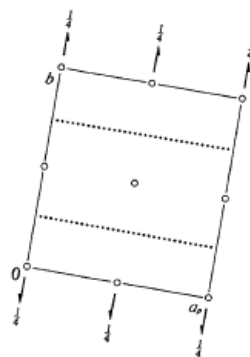
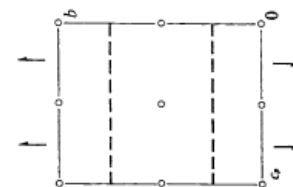
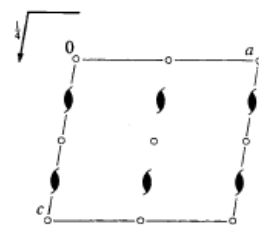
$$M_{cz} = \frac{D_f \cdot V}{1,66 \cdot Z} = \frac{2,05 \cdot 1895,5}{1,66 \cdot 4} = 585,20$$

Jak widać wartość 1170,41 jest bliższa zakładanej masie wyjściowej związku. Ich różnica wynosi 36,04 g co odpowiada dwóm cząsteczkom wody a więc wzór ma postać $M_2OL_{10} \cdot 2H_2O$. Mamy zatem do czynienia z dihydratem. Poprawnej masie cząsteczkowej odpowiada liczba $Z = 2$.

$P2_1/c$ C_{2h}^5 $2/m$

Monoclinic

No. 14

 $P12_1/c1$ Patterson symmetry $P12/m1$ UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 e 1 (1) x, y, z (2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$

General:

 $h0l : l = 2n$ $0k0 : k = 2n$ $00l : l = 2n$

Special: as above, plus

 $hkl : k + l = 2n$ $hkl : k + l = 2n$ $hkl : k + l = 2n$ $hkl : k + l = 2n$

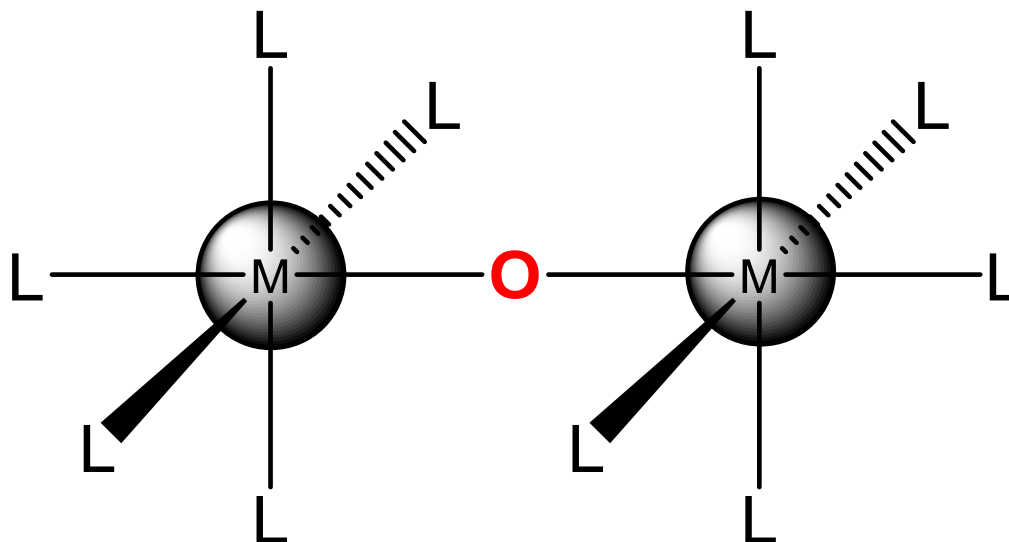
2 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

2 c $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, 0$

2 b $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2 a $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Zatem w tej grupie przestrzennej (rysunek) cząsteczka musi leżeć w środku symetrii.
Zakładając następującą budowę związku



można przewidzieć, że kąt M-O-M musi być równy 180° a oba jony metalu muszą mieć identyczne otoczenie.

Metoda atomu ciężkiego.



Arthur L. Patterson
(1902-1966)



W 1934 roku Arthur L. Patterson podał metodę pozwalającą rozwiązać struktury zawierające atom ciężki. Metoda polega na tym, że do szeregu Fouriera wstawia się zamiast czynników struktury – ich

kwadraty F_{hkl}^2 dzięki czemu omija się trudności z oznaczaniem znaków. Co daje tego typu synteza?

Wiadomo, że kwadrat czynnika struktury jest funkcją zespoloną, tzn.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{oraz} \quad F_{hkl}^* = \sum_{i=1}^N f_i e^{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

a zatem

$$F_{hkl}^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j e^{2\pi i[h(x_i - x_j) + k(y_i - y_j) + l(z_i - z_j)]}$$

gdzie x_i, \dots, x_j to współrzędne i -tego i j -tego atomu.

Jeżeli $x_i - x_j = u_{ij}$, $y_i - y_j = v_{ij}$, $z_i - z_j = w_{ij}$ to

$$F_{hkl}^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j e^{2\pi i(hu_{ij} + kv_{ij} + lw_{ij})}$$

Tak więc wstawiając do syntezy Fouriera wartości F^2 można obliczyć mapę. Nie jest nią mapa gęstości elektronowej lecz tzw. **mapa wektorów międzyatomowych $P(uvw)$** ponieważ maksima na wykresie funkcji Pattersona odpowiadają poszczególnym odległościom międzyatomowym.

Przykład (folia).

Chcąc otrzymać dla danej struktury funkcję $P(uvw)$ należy poprowadzić wektory między pozycjami atomów, przenieść te wektory do jednego punktu (np. początku układu) i wówczas końce wektorów wskażą położenie odpowiednich maksimumów Pattersona. Wysokość maksimumów zależy od iloczynu liczb atomowych danej pary atomów. Ilość maksimumów pattersonowskich w ogólnym przypadku wynosi $N^2 - N + 1$ zaś w praktyce bywa dużo mniejsza.

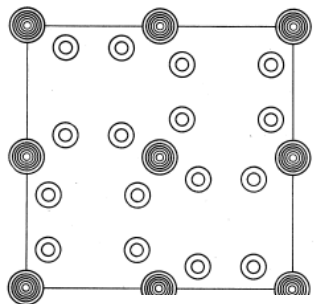
Przesuwanie wszystkich wektorów międzyatomowych do jednego punktu powoduje, że przestrzeń pattersonowska jest zawsze centrosymetryczna w związku z czym, wyrażenie na kwadrat czynnika struktury ma postać:

$$F_{hkl}^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\pi(hu_{ij} + kv_{ij} + lw_{ij})$$

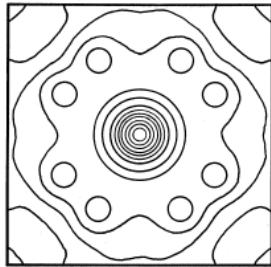
zaś obliczane szeregi Fouriera:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}^2| \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

Niezmiernie ważnym problemem jest symetria przestrzeni funkcji Pattersona. W celu otrzymania symetrii rozłożenia funkcji międzyatomowej należy wszystkie elementy symetrii danej struktury pozbawić operacji przeniesienia, przenosząc je w przestrzeń wektorową tak aby przechodziły przez początek układu i na koniec uzupełnić je w środek symetrii. Otrzymaną tak grupę punktową należy rozmnożyć translacjami sieciowymi. Ogólna liczba grup przestrzennych, właściwych funkcji Pattersona jest 24.



$\rho(xyz)$



$P(uvw)$

KH_2PO_4

A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals* *Phys. Rev.* 46 (1934) 372

A. L. PATTERSON, *George Eastman Research Laboratories, Massachusetts Institute of Technology*
(Received June 18, 1934)

A method for the direct determination of the components of interatomic distances in crystals has been developed from a consideration of the properties of the Fourier series whose coefficients are the squares of the F -coefficients for the crystal reflections. Valuable structural information is thus obtained without making any assumptions as to the phase to be allotted to the F -coefficients. The practical application of the method is illustrated by a discussion of the structures of potassium dihydrogen phosphate and hexachlorobenzene.

Przykład.

Określić położenie atomu ciężkiego (jego współrzędne xyz) w komórce sieciowej w grupie przestrzennej $P2_1/c$ jeżeli obliczone maksima $P(uvw)$ mają następujący rozkład:

u	v	w
0	0	0
0.2	0.3	0.4
0	0.2	0.5
0.2	0.5	0.1

W grupie $P2_1/c$ są następujące współrzędne:

$$x, y, z; \quad -x, -y, -z; \quad -x, 0.5+y, 0.5-z; \quad x, 0.5-y, 0.5+z$$

Rozwiązanie (metodą Harkera):

1. Określamy rozkład maksimumów Pattersona

	x, y, z	$-x, -y, -z$	$-x, 0.5+y, 0.5-z$	$x, 0.5-y, 0.5+z$
x, y, z	000	$-2x, -2y, -2z$	$-2x, 0.5, 0.5-2z$	$0, 0.5-2y, 0.5$
$-x, -y, -z$	$2x, 2y, 2z$	000	$0, 2y+0.5, 0.5$	$2x, 0.5, 2z+0.5$
$-x, 0.5+y, 0.5-z$	$2x, -0.5, 2z-0.5$	$0, -2y-0.5, -0.5$	000	$2x, -2y, 2z$
$x, 0.5-y, 0.5+z$	$0, 2y-0.5, -0.5$	$-2x, -0.5, -2z-0.5$	$-2x, 2y, -2z$	000

2. Porównujemy rozkład maksimumów na syntezie Pattersona z możliwymi maksimumami w tej grupie przestrzennej:

maksyma teoretyczne:

1) 000

2) $2x, 2y, 2z$

3) $0, 0.5-2y, 0.5$

4) $2x, 0.5, 0.5-2z$

maksyma obserwowane:

000

0.2, 0.3, 0.4

0, 0.2, 0.5

0.2, 0.5, 0.1

Odpowiedź: $x = 0.1, y = 0.15, z = 0.2$.

Metody bezpośrednie



Przełęcz Przystup, Góry Słonne, droga krajowa nr 28 Sanok-Przemyśl

Przed przystąpieniem do wyjaśniania metod bezpośrednich należy wprowadzić pojęcie znormalizowanego czynnika struktury zdefiniowanego wzorem:

$$|E(hkl)| = \frac{F(hkl)}{\left(\sum_{j=1}^N f_j^2(hkl)\right)^{\frac{1}{2}}}$$

gdzie $E(hkl)$ - znormalizowany czynnik struktury, $F(hkl)$ - czynnik struktury, f_j - czynnik atomowy (mianownik jest liczony jako średnia geometryczna wszystkich czynników struktury uwzględnionych w obliczeniach).

Termin **metody bezpośrednie** zakłada określanie struktury kryształu wprost z intensywności promieni dyfrakcyjnych bez korzystania ze specjalnych informacji, które pochodzą np. od położenia atomu ciężkiego. Jej podstawowym założeniem jest nieujemność gęstości elektronowej w kryształach. Analiza matematyczna tej funkcji doprowadziła do kilku fundamentalnych nierówności.

$$F(000) > 0$$

$$|F(hkl)| \leq F(000)$$

$$\begin{vmatrix} F_{000} & F_{-k} & F_{-h} \\ F_k & F_{000} & F_{-h+k} \\ F_h & F_{h-k} & F_{000} \end{vmatrix} \geq 0$$

Aby zrozumieć ostatnią nierówność lepiej zapisać ją tak jak to zrobili Karle i Hauptmann w 1950 roku

$$\left| F_h - \frac{F_k \cdot F_{h-k}}{F_{000}} \right| \leq \frac{\left| \begin{matrix} F_{000} & F_k \\ F_k & F_{000} \end{matrix} \right|^{\frac{1}{2}} \left| \begin{matrix} F_{000} & F_{-h+k} \\ F_{h-k} & F_{000} \end{matrix} \right|^{\frac{1}{2}}}{F_{000}}$$

Jednym z najważniejszych wniosków wyływających z powyższych nierówności jest zależność pomiędzy fazami refleksów:

$$\alpha_h \approx \alpha_k + \alpha_{h-k}$$

Zależność ta zwana **procedurą dodawania symboli** ma jednak charakter probabilistyczny, tzn. że określone zależności między fazami refleksów są prawdziwe uwzględniając prawdopodobieństwo ich występowania.

Praktyczne zastosowanie metod bezpośrednich dla kryształów centrosymetrycznych.

Fazy refleksów otrzymanych z pomiarów monokryształu można bezpośrednio wyznaczyć z eksperymentalnych wielkości czynników struktury. Jedynym warunkiem jest posiadanie odpowiednio dużej ilości danych. Istnieje wiele zależności między fazami i wartościami czynników struktury. W praktyce, dla kryształów ze środkiem symetrii, gdzie refleksy mają fazy 0 lub π , co jest równoważne znakom czynników struktury + lub -, stosuje się wzór Σ_2 :

$$sE_h \approx s \sum_k E_k E_{h-k}$$

gdzie symbol s oznacza "znak", E_h jest znormalizowanym czynnikiem struktury, a $h \equiv (hkl)$. W początkowym etapie wyznaczania faz jedna lub dwie zależności określają znak E_h . W trakcie postępowania procedury wyznaczania faz powstaje coraz więcej zależności określających znak E_h . Ponieważ początkowo proces ten jest zależny od kolejno określanych faz, każdy następny krok musi być poprawny.

Aby zapewnić maksymalne prawdopodobieństwo poprawności znaku używa się następujące wyrażenie na prawdopodobieństwo, że E_h jest dodatnie:

$$P_+(E_h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \frac{e|E_h| \sum_k E_k E_{h-k}}{\sigma_2^{\frac{3}{2}}}$$

gdzie $\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n$ a Z_j jest liczbą atomową j -tego atomu, N jest liczbą wszystkich atomów w komórce elementarnej. Im większe wartości przybierają E_h , E_k i E_{h-k} , tym większe jest prawdopodobieństwo, że wyznaczony znak jest poprawny.

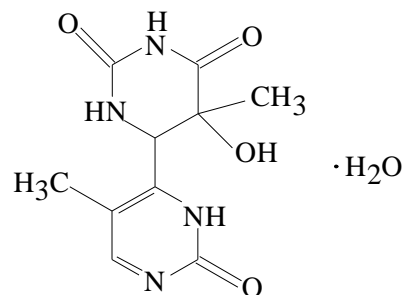
Znormalizowane czynniki struktury $|E_h|$ mają określone własności statystyczne, niezależne od budowy chemicznej kryształu. Są one wykorzystywane do rozróżniania grup przestrzennych zawierających środek symetrii lub nie. Niektóre z tych własności są związane z różnymi średnimi. np.:

średnia	centryczne	acentryczne
$\langle E_h ^2 \rangle$	1	1
$\langle E_h \rangle$	0.798	0.886
$\langle E_h ^2 - 1 \rangle$	0.968	0.736
$ E_h > 1$	32%	37%
$ E_h > 2$	5%	2%
$ E_h > 3$	0,3%	0,1%

Z praktyki wiadomo, że wartości eksperymentalne bliskie są wartościom teoretycznym.

Przykład [I. L. Karle, *Acta Cryst.*, **B25** (1969) 2119].

Jednowodna 5- α -hydroksy-6- α -4'(5'-metylpirymidyn-2'-ne)-dihydrotymina



Dane krystalograficzne: $P\bar{1}$, $a = 9.44(2)$, $b = 8.29(2)$, $c = 7.57(2)$ Å, $\alpha = 99.0(3)$, $\beta = 91.5(3)$, $\gamma = 89.8(3)^\circ$, $Z = 2$.

Tabela 1. **Statystyczne średnie i rozkłady**

<u>średnia</u>	<u>dośw.</u>	<u>centryczne</u>	<u>acentryczne</u>
$\langle E_h \rangle$	0.788	0.798	0.886
$\langle E_h^2 - 1 \rangle$	0.992	0.968	0.736
$ E_h > 3$	0.5%	0,3%	0,1%
$ E_h > 2$	4.7%	5%	2%
$ E_h > 1$	31.6%	32%	37%

Tabela 2. Przypisanie faz dla specyfikacji początku układu i dla zastosowania zależności Σ_2

		H		α_H	E_H
początek układu	2	0	3	+	3.0
początek układu	-6	1	3	+	3.3
początek układu	3	5	-4	+	3.4
	2	8	-6	a	3.4
	0	-2	2	b	3.0
	6	-4	5	c	3.5
	4	5	-4	d	3.3
	3	1	-4	g	2.8
	2	5	-5	s	2.4

Tabela 3. Refleksy z $E > 1.5$ służące do wyznaczenia fazy refleksu 2 8 -6.

	K			E_K	L			E_L	$E_H \cdot E_K \cdot E_L$
-5	8	-4	1.858	7	0	-2	1.657	10.634	
-4	5	-1	1.501	6	3	-5	1.759	9.119	
-4	7	-1	1.935	6	1	-5	1.866	12.471	
-4	9	-3	1.792	6	-1	-3	3.278	20.289	
-4	9	-2	2.605	6	-1	-4	2.217	19.948	
-3	1	-5	1.743	5	7	-1	2.435	14.659	
-2	-1	-3	1.543	4	9	-3	1.761	9.385	
-2	0	-1	1.813	4	8	-5	1.556	9.744	
-2	2	-5	3.220	4	6	-1	2.207	24.546	
-2	2	-3	1.536	4	6	-3	2.341	12.420	
-2	7	2	2.076	4	1	-8	2.005	14.377	
-2	9	2	1.964	4	-1	-8	1.831	12.421	
-1	-1	-7	2.774	3	9	1	2.158	20.677	
-1	-1	-6	1.576	3	9	0	2.417	13.157	
-1	3	-2	2.404	3	5	-4	3.454	28.680*	
-1	3	2	1.566	3	5	-8	1.301	12.446	
-1	6	-8	1.809	3	2	2	1.818	11.359	
-1	8	2	2.165	3	0	-8	1.823	13.632	
-1	9	-6	1.785	3	-1	0	1.705	10.512	
0	-2	-7	1.862	2	10	1	2.889	18.580	
0	-2	-6	1.738	2	10	0	1.777	10.667	
0	0	-9	1.528	2	8	3	1.928	10.175	
0	1	-9	2.096	2	7	3	2.306	16.694	
0	2	-2	3.054	2	6	-4	2.958	31.203	
0	4	-4	1.654	2	4	-2	1.920	10.969	
0	4	-3	1.829	2	4	-3	1.802	11.384	
1	-2	-5	1.776	1	10	-1	1.931	11.845	
1	0	-7	2.628	1	8	1	2.270	20.605	

$P_+ = 96\%$

28 zależności. Dla $P_+ = 96\%$ jest 1 błędne wskazanie na 25.

Procedura dodawania wskaźników Σ_2 wymaga znajomości niektórych znaków (lub faz) przed przystąpieniem do określania dalszych. Ten etap - przypisywania wstępnych znaków (lub faz) był długo analizowany przez wielu teoretyków. W praktyce, w grupach centrosymetrycznych, sprowadza się on do nadania kilku określonym refleksom dowolnego znaku co odpowiada wyborowi początku układu. Ponieważ utworzone zależności między znakami refleksów z udziałem tylko tych trzech są zbyt ubogie, tzn. dostarczają mało informacji włącza się do tego procesu dodatkowe refleksy o nieznanym znaku ale o stosunkowo dużych wartościach E . Refleksom tym przypisuje się znaki w postaci symboli tak jak to przedstawiono w tabeli 2. Wskaźniki refleksów dodaje się, a ich znaki mnoży. Na początku fazy są określane przez pojedyncze związki. Po określeniu pewnej liczby faz, otrzymujemy związki wielokrotne dla każdej nowej fazy. Mogą w tych zależnościach uczestniczyć symbole. W ten sposób można otrzymać zależności między symbolami.

Tabela 4. **Zależności otrzymane z Σ_2**

$c = d$ (3x)	$s = acdg$
$a = +$ (2x)	$s = abcd$ (2x)
$a = c$ (2x)	$s = b$ (2x)
$a = cd$	$s = ag$ (2x)
$ad = bcg$	$s = abc$
$b = ag$ (2x)	$s = d$
$a = bc$	

Najlepiej spełniają:

$$a = + \quad b = g = s \quad a = c = d$$

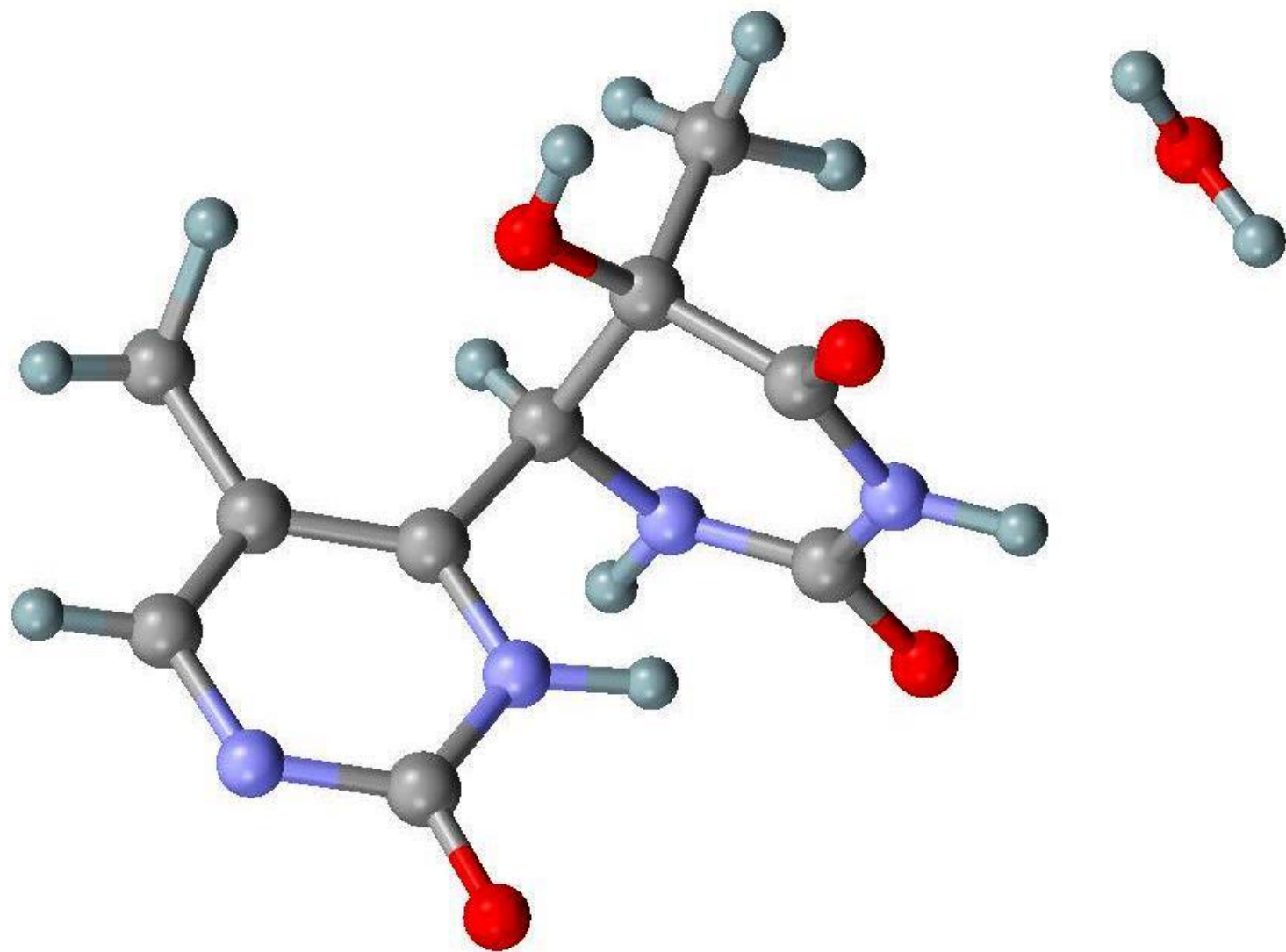
Wybrano dla pierwszej próby znaki:

$$a = + \quad b = g = s = - \quad a = c = d = +$$

Po przypisaniu znaków wszystkim refleksom z tabeli 2 proces określania znaków rozszerzono na słabsze refleksy o wartościach $|E| > 1.3$.

Ogółem na tym etapie obliczeń uwzględniano już 346 refleksów. Obliczono następnie mapę E w ten sposób, że we wzorze na gęstość elektronową zastąpiono wartości F wartościami E . Otrzymana mapa posiada maksima znacznie bardziej wyraźne niż konwencjonalna mapa gęstości elektronowej. Znaleziono na niej wszystkie poszukiwane atomy.

Jak można się domyślić, opisywany przypadek centrosymetryczny jest mniej skomplikowany niż często spotykane rozwiązywanie struktur niecentrosymetrycznych. Pokazuje on wiele istotnych założeń metod bezpośrednich. Obecnie stosowane metody bezpośrednie są ich dalszym rozwinięciem.



Udokładnianie struktur krystalicznych



Co ważymy?
Jak ważymy?

Parametry opisujące strukturę krystaliczną

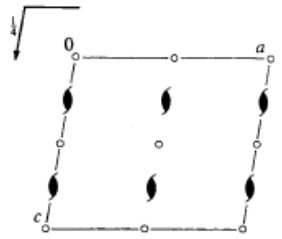
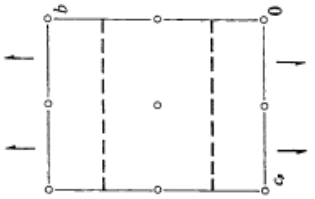
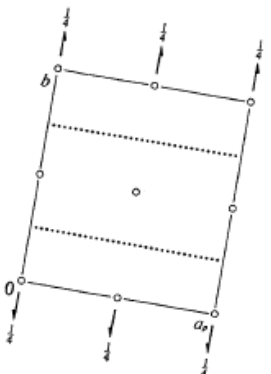
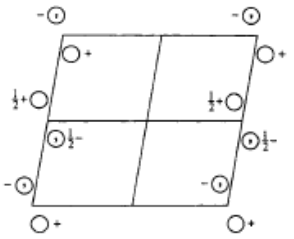
Udokładnianie struktury krystalicznej polega na określeniu najdokładniejszych parametrów opisujących tę strukturę. Najczęściej spotykanymi parametrami są:

xyz , czynniki temperaturowe U (izotropowe lub anizotropowe), mnożnik skali k , czynnik obsadzenia pozycji G (nieuporządkowanie).

Gdy atomy znajdują się w pozycjach szczególnych $G = 0.5, 0.25$, i inne wartości w zależności od symetrii pozycji. Należy posłkować się *Międzynarodowymi Tablicami Krystalograficznymi*, w których zebrano wszystkie grupy przestrzenne.

Drgania termiczne atomów można opisać w przybliżeniu izotropowym lub anizotropowym. W pierwszym przypadku atomy są opisane czterema parametrami (x, y, z, U_{izo}), w drugim dziewięcioma ($x, y, z, U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$). Gdy atom znajduje się w pozycjach szczególnych, ze względu na symetrię pozycji niektóre składowe U_{ij} mogą być równe zero, inne mogą się zerować. W szczególnych przypadkach w układzie regularnym w pozycjach o bardzo wysokiej symetrii (symetria punktowa 23) $U_{11} = U_{22} = U_{33}, U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ a więc czynnik anizotropowy zamienia się w izotropowy co oczywiście zmniejsza liczbę parametrów struktury.

Przykład. Obliczyć liczbę parametrów struktury dla związku o wzorze sumarycznym $\text{Pd}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O})_2$ jeżeli wiadomo, że krystalizuje on w grupie przestrzennej $P2_1/c$, $Z = 2$. Przy określaniu liczby parametrów struktury założyć, że atomy wodoru mają być opisane w przybliżeniu izotropowym, pozostałe atomy - anizotropowo.

$P2_1/c$	C_{2h}^5	$2/m$	Monoclinic	Positions				
No. 14	$P12_1/c1$		Patterson symmetry $P12/m1$	Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry				
UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1								
				4 e 1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
				2 d 1	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		
				2 c 1	$0, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 0$		
				2 b 1	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
				2 a 1	$0, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		

Rozwiązanie. Na wstępie należy określić liczbę atomów niezależnych krystalograficznie. W komórce elementarnej grupy przestrzennej $P2_1/c$ mogą być dwie cząsteczki ($Z = 2$) ale wtedy muszą mieć symetrię własną $\bar{1}$ lub cztery ($Z = 4$) lub wielokrotność tej liczby ($Z = 8, 12, 16$) i nie muszą mieć żadnej symetrii. W zadaniu $Z = 2$ a zatem atom Pd jest w środku symetrii o współrzędnych 000 a ilość pozostałych niezależnych krystalograficznie atomów jest następująca: C 11, H 23, N 3 O 1. Liczbę parametrów można zatem obliczyć następująco:

Odpowiedź:

Pd - 6 param., C - 11·9 param., H - 23·4 param., N - 3·9 param., + mnożnik skali k ,
razem = 325 parametrów.

Proces udokładniania parametrów.

Każdy układ można opisać wykonując odpowiednie pomiary (obserwacje f_i) lub analitycznie opisując go przy pomocy odpowiednich zmiennych x_i i parametrów p_i . Oba opisy powinny być równoważne. Najprostszym przypadkiem jest taki, gdy każda obserwacja jest liniową kombinacją wszystkich zmiennych i parametrów opisujących dany układ:

$$p_{11}x_1 + p_{12}x_2 + \dots + p_{1n}x_n = f_1$$

...

$$p_{m1}x_1 + p_{m2}x_2 + \dots + p_{mn}x_n = f_m$$

- Jeżeli $m < n$

brak jednoznacznego rozwiązania matematycznego dla układu równań i wskazane jest zwiększenie liczby obserwacji.

- Gdy $m = n$

układ ma rozwiązanie ale brak informacji o jego dokładności.

- Jeżeli $m > n$ (przypadek krystalografii strukturalnej)

nie można znaleźć rozwiązania jednocześnie spełniającego warunek równości wszystkich równań lecz jedynie takie, które znajduje najlepsze relacje między opisem analitycznym a pomiarem. Każde równanie może być zatem scharakteryzowane poprzez błąd D_i równy:

$$D_i = -f_i + p_{i1}x_1 + p_{i2}x_2 + \dots + p_{in}x_n$$

Aby znaleźć najlepszy opis układu należy dla minimalnej wartości D_i określić wszystkie poszukiwane parametry. W tym celu stosuje się **metodę najmniejszych kwadratów**. Wielkością minimalizowaną może być różnica między wartościami obserwowanymi f_o i obliczonymi f_c :

$$D = \sum_{i=1}^m w_i (f_{oi} - f_{ci})^2$$

Aby rozwiązać problem układu się tzw. równania normalne:

$$\sum_{i=1}^m w_i (f_{oi} - f_{ci})^2 \frac{\partial f_{ci}}{\partial p_j} = 0 \quad \text{dla } j = 1, 2, \dots, n$$

Jeżeli dane obserwacje f_i nie są liniowo zależne od parametrów p_{ij} to równania normalne nie są liniowe i są trudne do rozwiązania. W takim przypadku funkcje $f_i(p_{ij})$ rozpisuje się w szereg Taylora z pominięciem członów drugiego i wyższych rzędów:

$$f(p_j) = f(a_j) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f(a_j)}{\partial p_j} (p_j - a_j)$$

lub

$$f(p_j) = f(a_j) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f(a_j)}{\partial p_j} \Delta p_j$$

gdzie a_j są przybliżonymi wartościami p_j . Jeżeli a_j jest wystarczająco dobrym przybliżeniem p_j wtedy obliczenia metodą najmniejszych kwadratów dostarczą zbiór wartości Δp_j , który dostarczy nowych wartości a'_j :

$$a'_j = a_j + \Delta p_j$$

lepiej pasujących do układu równań. Ponieważ pominięto w szeregu Taylora wyrazy wyższych rzędów, obliczenia trzeba iteracyjnie powtarzać do uzyskania zbieżności tzn. gdy zmiany parametrów będą niezauważalne.

W praktyce krystalograficznej minimalizuje się funkcję:

$$D = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_o| - |kF_c|)^2$$

gdzie

$$w_{hkl} = \frac{1}{\sigma(F_{hkl})}$$

W tym miejscu warto przypomnieć wzór

$$\sigma(F_o) = \frac{\sigma(I)}{2 \cdot Lp \cdot A \cdot F_o}$$

Zależność ta pokazuje jak duży wpływ na dokładność struktury ma jakość eksperymentu dyfraktometrycznego.

Kryteria określające poprawność modelu struktury

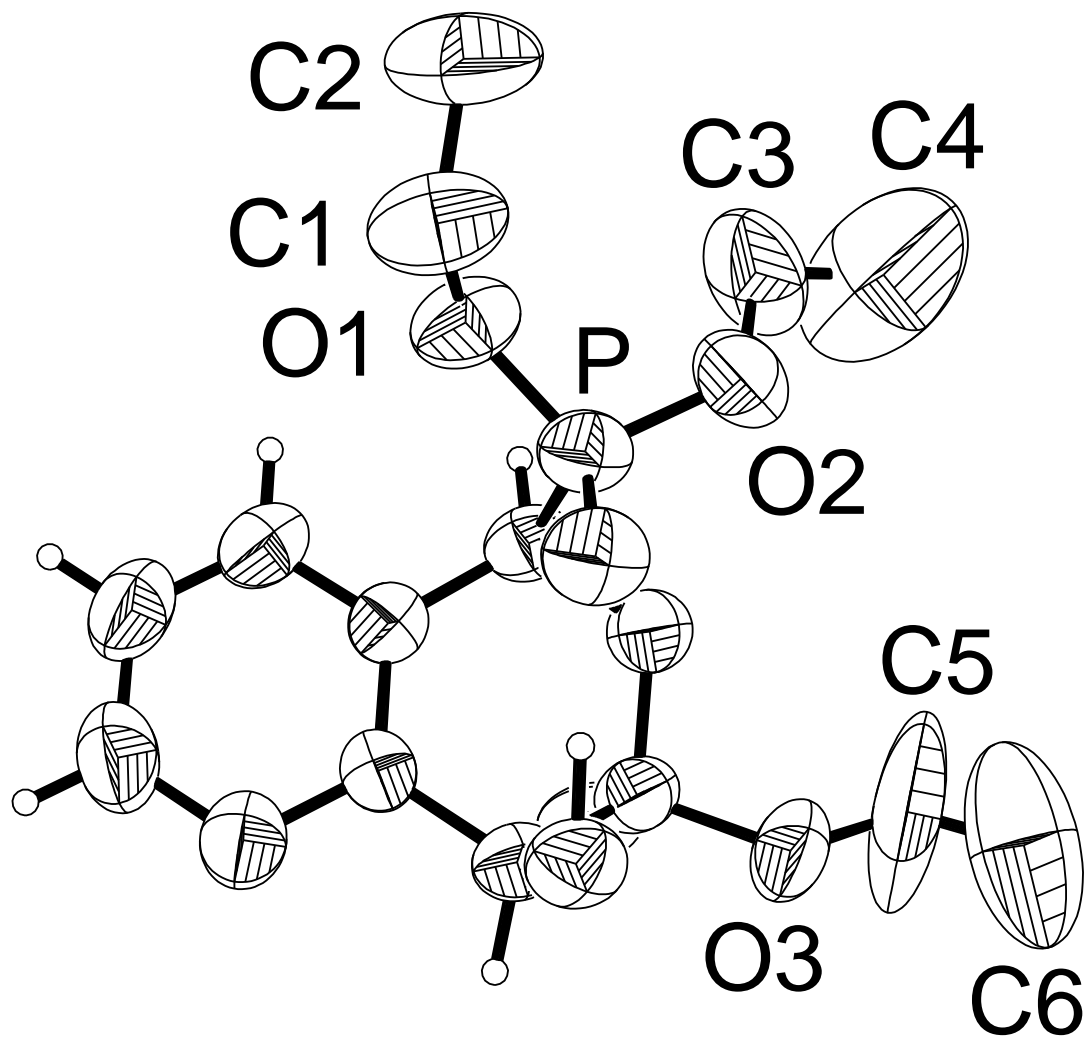
Kompletowanie struktury: syntezy Fouriera (zwykła, różnicowa), wskaźniki R , końcowe mapy gęstości elektronowej.

Pod pojęciem poprawnego modelu struktury rozumiemy zbiór pozycyjnych i temperaturowych parametrów wiernie odzwierciedlających położenie i drgania atomów w sieci krystalicznej. Istnieje kilka kryteriów określających poprawność modelu struktury. Jednym z najważniejszych jest tzw. wskaźnik rozbieżności R :

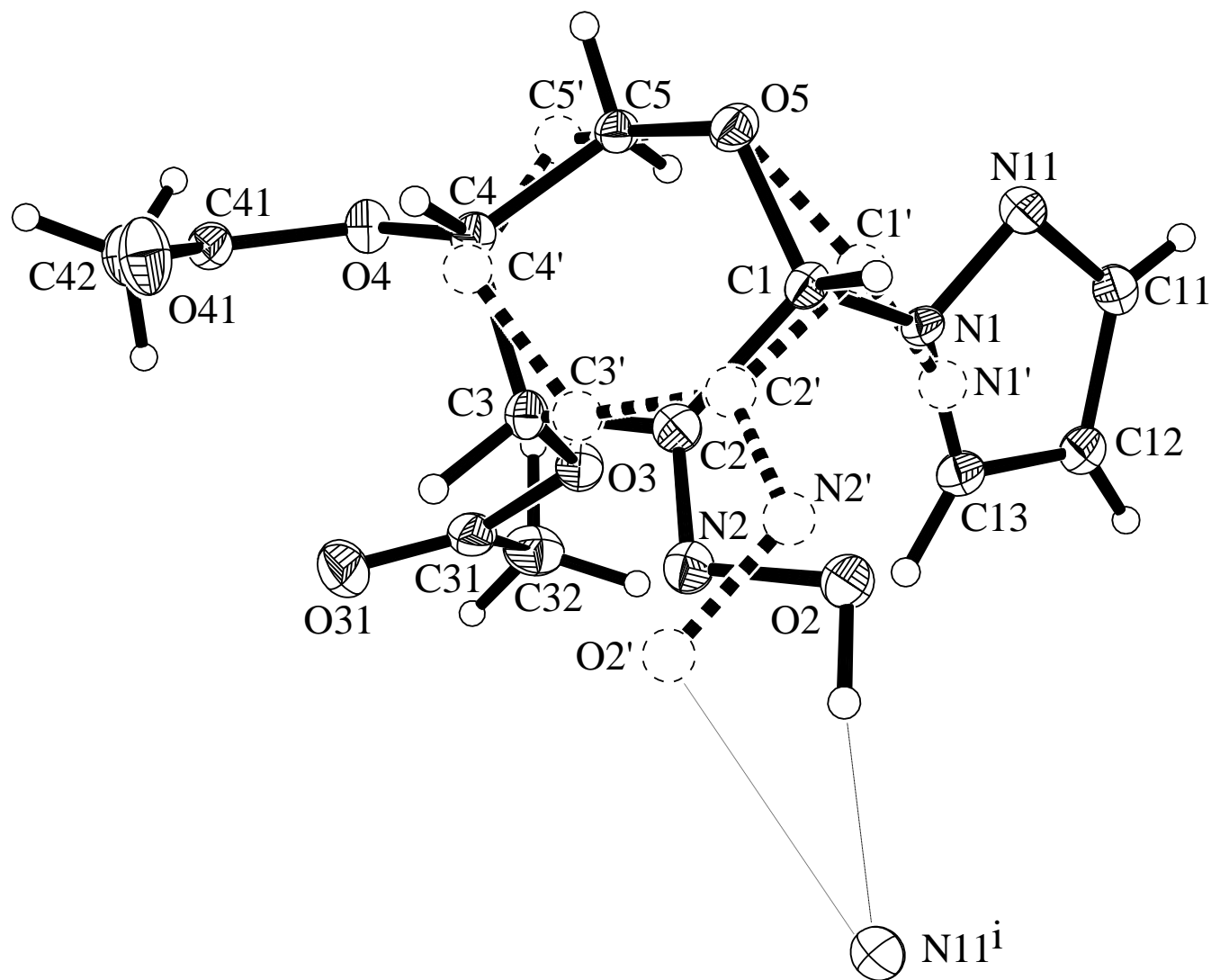
$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_{obs}(hkl)| - |F_{obl}(hkl)||}{\sum_{hkl} |F_{obs}(hkl)|}$$

i jego pochodne. O błędach w strukturze informują czasem parametry strukturalne: długości wiązań, kąty walencyjne i czynniki temperaturowe.

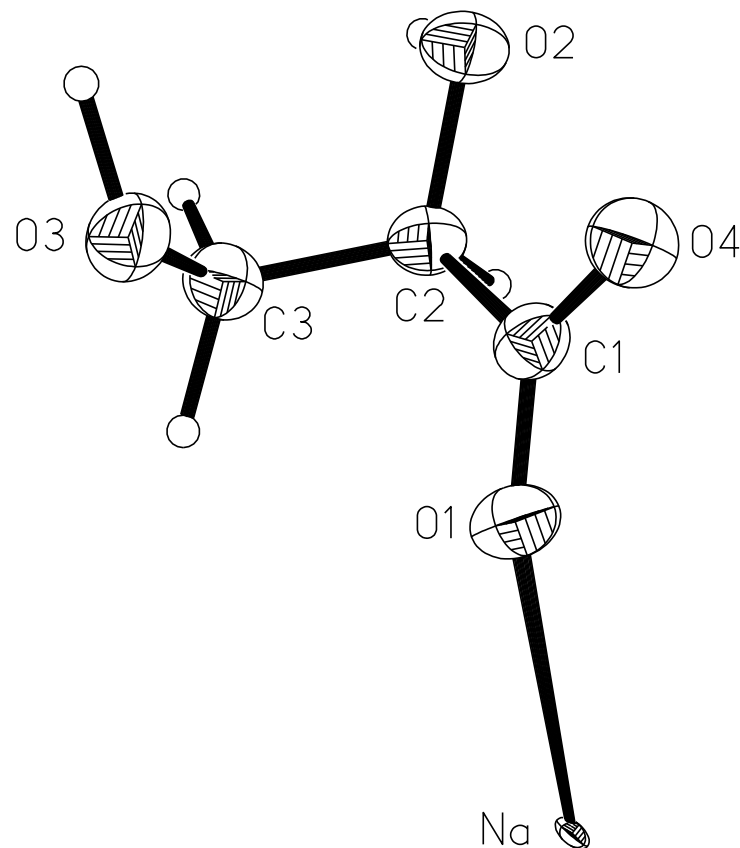
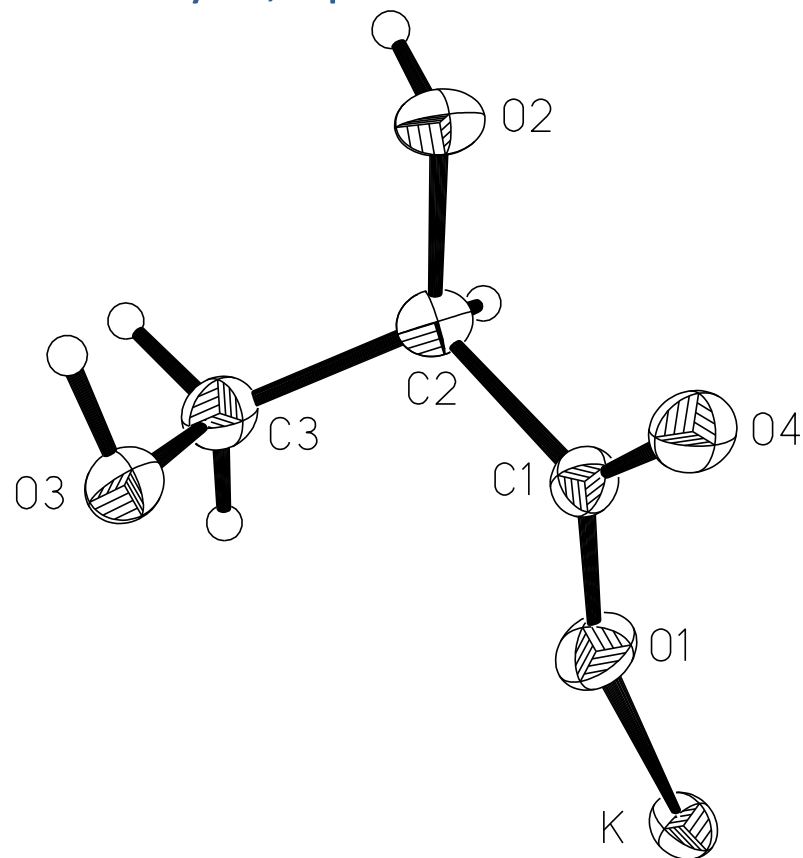
W poniższym przykładzie obserwujemy duże drgania temperaturowe atomów węgla C1, C2,..., C6.



Podobny efekt może być wywołany zjawiskiem nieuporządkowania grup bocznych cząsteczki, np.



Błędy w strukturze mogą być spowodowane złym przypisaniem typów atomów. W takich sytuacjach objawiają się one również niewłaściwymi wartościami czynników temperaturowych, np.



Innymi przyczynami błędów może być niewłaściwy wybór grupy przestrzennej, błędy w pomiarze intensywności itd.

Na różnych etapach analizy strukturalnej istnieje potrzeba znajdowania informacji o położeniu brakujących atomów. Na samym początku metodami informującymi nas o położeniu atomów są metoda Pattersona i metody bezpośrednie. Pierwsza z nich dostarcza informacji tylko o atomach ciężkich, druga też nie zawsze dostarcza wszystkich atomów. Do określenia położenia brakujących atomów stosuje się metody Fouriera.

Synteza Fouriera

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Najprostsze kompletowanie struktury opiera się na kombinacji obserwowanych czynników struktury z obliczonymi fazami i użycie ich do syntez Fouriera.

Problem 1: jeżeli $|F_C| \approx 0$ to brak informacji o fazach.

Problem 2: jeżeli $|F_C| \approx |F_{Obs}|$, rezultat będzie podobny do modelu wyjściowego.

Sukces syntez Fouriera na tym etapie zależy od szczęśliwej kombinacji poprawnych faz z $|F_{Obs}|$, które różnią się znacznie od $|F_C|$.

Obliczenia odbywają się dwuetapowo:

najpierw obliczanie czynników struktury wg wzoru

$$F_c = |F_c|e^{i\alpha} = \sum_{hkl} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

następnie gęstości elektronowej przy wykorzystaniu obserwowanych czynników struktury i obliczonych faz wg wzoru

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl,j} |F_{oj}| e^{i\alpha} \cdot e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Metoda różnicowej syntezy Fouriera

$$\Delta\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (|F_o| - |F_c|) e^{i\alpha} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Różnicowe mapy gęstości elektronowej obliczane wg powyższego wzoru są źródłem wielu **bardzo istotnych informacji**. Jednocześnie są one pozbawione wad map Fouriera obliczanych na podstawie wartości $|F_o|$ wynikających z urwania szeregu. Pierwszą zaletą map różnicowych jest bezpośrednio dostarczanie informacji o błędach w strukturze. Jest to możliwe tylko w tym przypadku gdy obliczone fazy α_c są poprawne. We wszystkich publikacjach podawane są zawsze informacje o wysokości maksimum na ostatniej syntezie różnicowej $\Delta\rho$. W strukturach związków organicznych zbudowanych z węgla, azotu i tlenu maksima na takiej mapie nie są wyższe niż 0.25 - 0.3 e/Å⁻³.

Ważniejszym celem obliczania różnicowych map gęstości elektronowej są poszukiwania informacji o brakujących atomach. Jest to możliwe wtedy gdy obliczone fazy α_c są częściowo błędne. Aby dokładniej zrozumieć możliwości metody należy szczegółowo rozważyć rodzaje informacji dostarczane przez różne grupy refleksów.

Przypadek pierwszy: $|F_O| \approx |F_C|$.

Istnieje duże prawdopodobieństwo, że obliczone fazy są poprawne, tzn. $\alpha_c \approx \alpha_o$, a obliczona mapa będzie prostą reprodukcją wyjściowego modelu. Z drugiej strony, w przypadku istotnych błędów w modelu wyjściowym, tzn. gdy wartości faz będą się znacznie różnić $\alpha_c \neq \alpha_o$, duże wartości $|F_O|$ będą przyczyną dużych błędów na mapach różnicowych. Jednak w trakcie liczenia map różnicowych w rozważanym przypadku $|F_O| - |F_C| \approx 0$ i takie refleksy są automatycznie eliminowane z obliczeń.

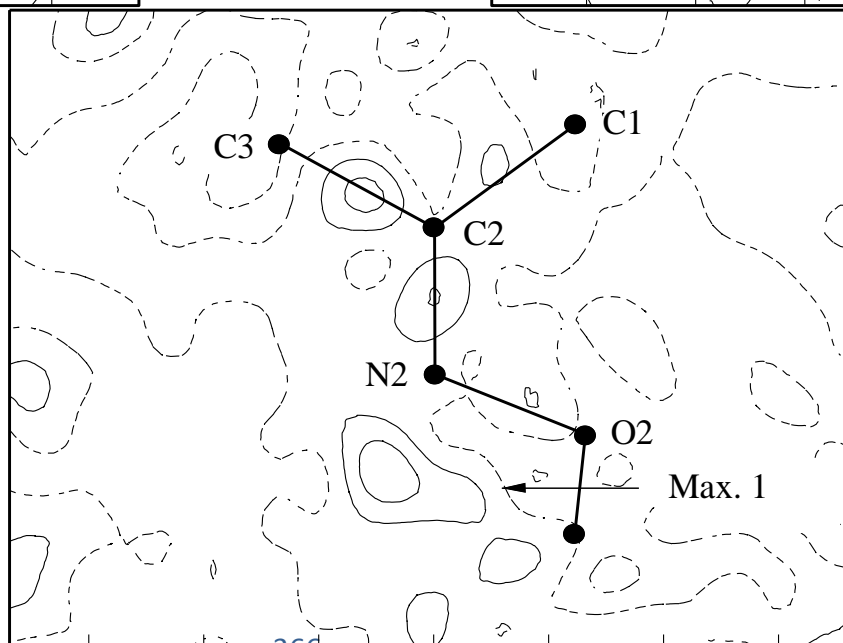
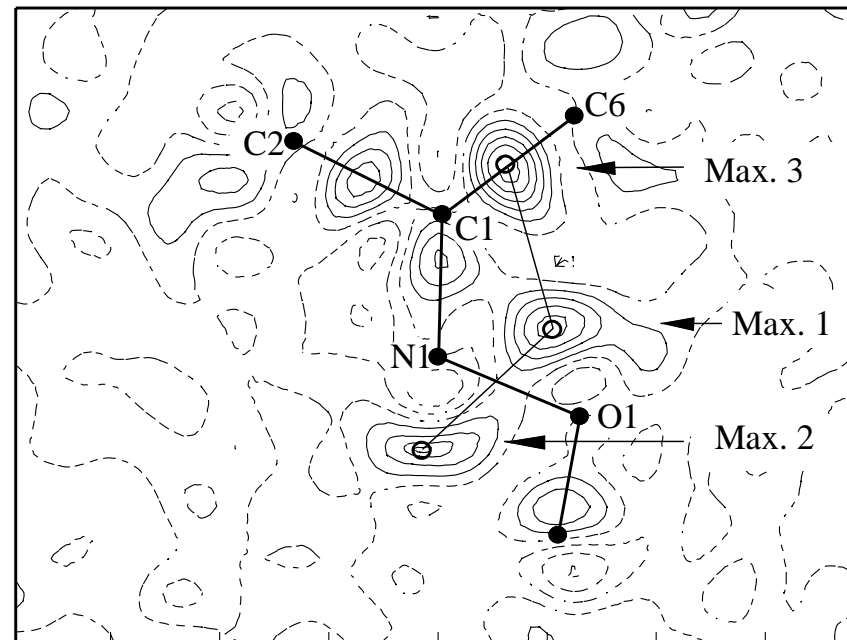
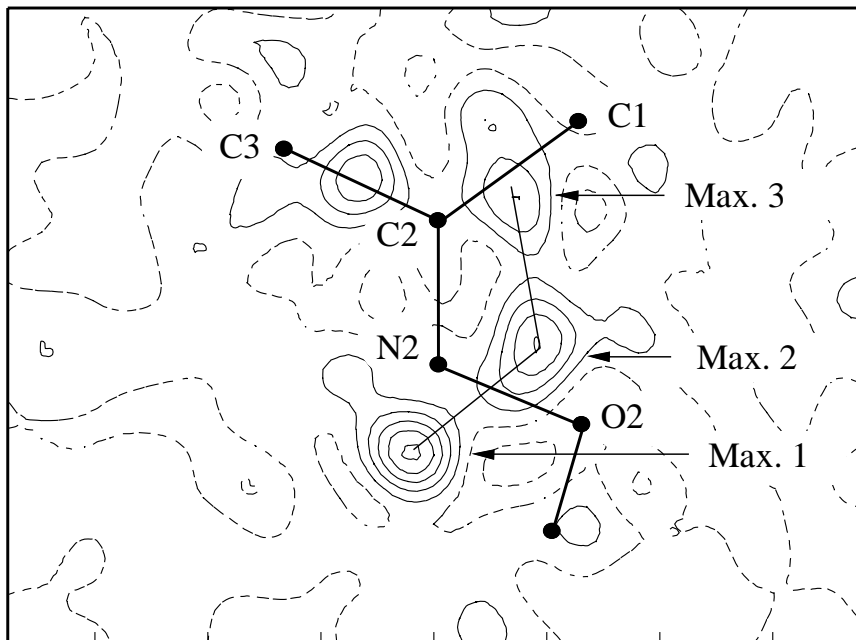
Przypadek drugi: $|F_o| \gg |F_c|$.

W tym przypadku duże wartości $|F_o|$ będą dawały duży wkład do syntezy Fouriera F_o , tzn. będą dostarczać wiele użytecznych informacji przy założeniu zgodności faz obliczonych i obserwowanych. Z drugiej strony prawdopodobieństwo zgodności faz $\alpha_c \approx \alpha_c$ jest małe i maleje w miarę wzrostu różnicy $|F_o| - |F_c|$, tzn. gdy $|F_c| \rightarrow 0$.

Przypadek trzeci: $|F_o| \ll |F_c|$.

Przypadek ten dotyczy słabych refleksów, które w syntezie Fouriera F_o nie mają żadnego znaczenia podczas gdy w syntezie różnicowej dostarczają najważniejszych informacji o wszelkich niezgodnościach między wyjściowym modelem a strukturą. Wartość $|F_o| - |F_c|$ będzie duża i refleksy te będą miały duży wpływ na obraz mapy różnicowej nawet gdy będą istniały niezgodności między fazami α_c i α_o .

Przykładowy obraz map różnicowych



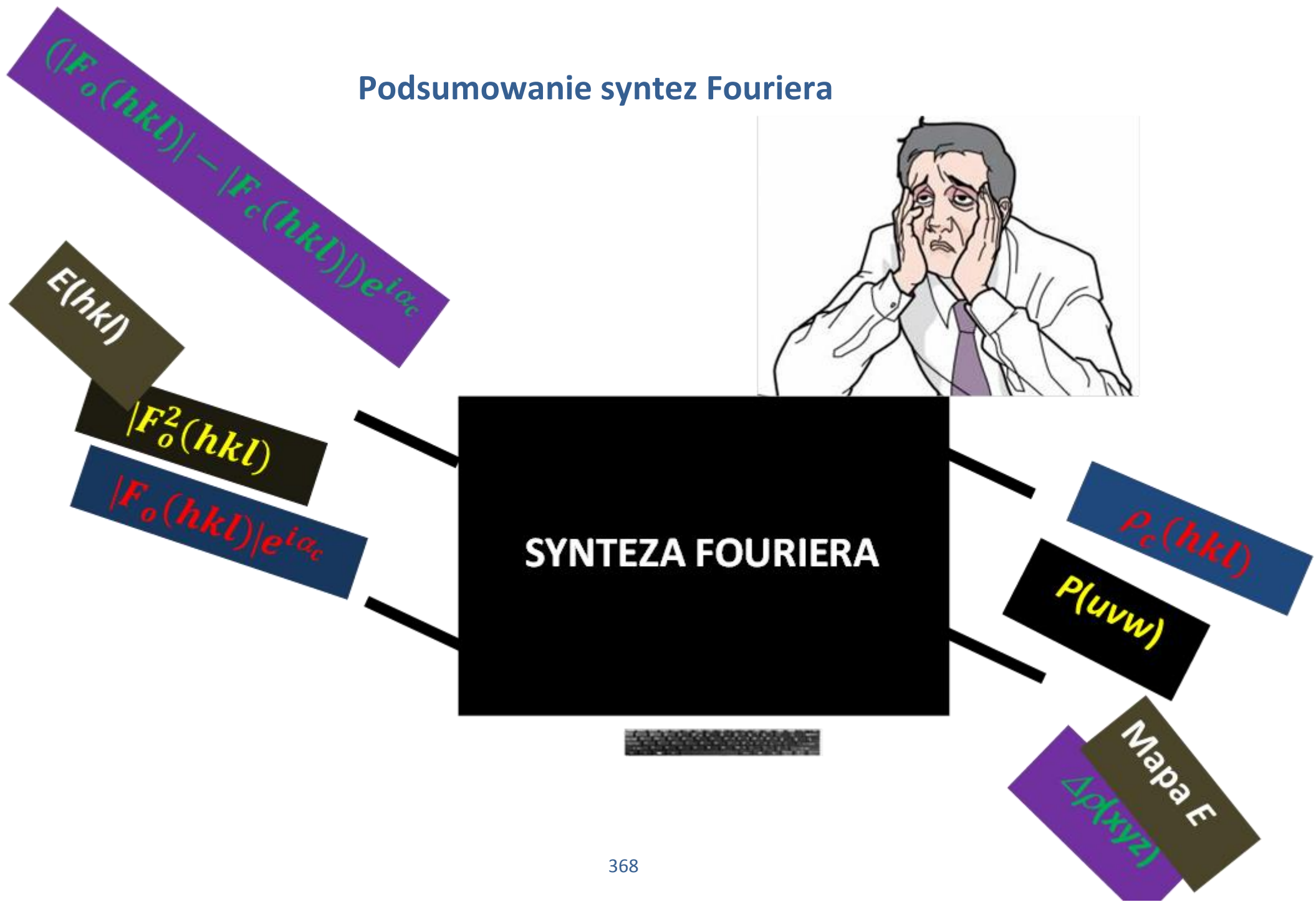
Lokalizacja atomów wodoru

Znajomość położenia atomów wodoru w cząsteczce jest często bardzo ważnym problemem chemicznym. Atomy wodoru, w przeciwieństwie do pozostałych pierwiastków, nie mają rdzenia atomowego a jeden elektron uczestniczy w wiązaniach chemicznych i mniej lub bardziej jest oddalony od protonu. Z tego powodu rentgenograficzne mapy gęstości elektronowej nie określają dokładnie pozycji tych atomów chociaż w strukturach związków organicznych można zaobserwować ich obecność ale zazwyczaj długości ich wiązań są zaniżone. Im bardziej wiązanie jest spolaryzowane tym długość wiązania wydaje się krótsza.

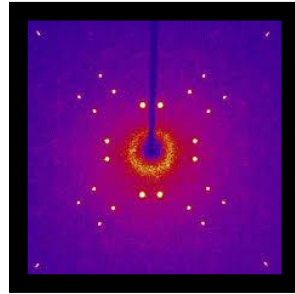
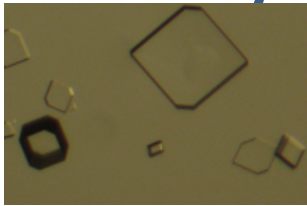
Z tego powodu przyjęto uwzględnianie atomów wodoru na podstawie obliczeń geometrycznych z uwzględnieniem teoretycznych długości wiązań i kątów dla odpowiednich hybrydyzacji atomów węgla czy azotu.

Podczas końcowego udokładniania współrzędne x , y , z i U_{izo} przyjmuje się jako wartości stałe i nie udokładnia się ich.

Podsumowanie syntez Fouriera



Tok analizy strukturalnej



REDUKCJA DANYCH

1. Budowa sfery Ewalda
2. $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma \rightarrow (\equiv$ wskaźnikowanie $hkl)$
3. $I(hkl) \rightarrow |F_o(hkl)| \rightarrow E(hkl)$
4. $\bar{1} ? \rightarrow$ Grupa przestrzenna



ROZWIĄZYWANIE STRUKTURY

1. Metody bezpośrednie \rightarrow mapa E
lub
Metoda Pattersona \rightarrow mapa $P(uvw)$
2. x, y, z części atomów (wstępny model)



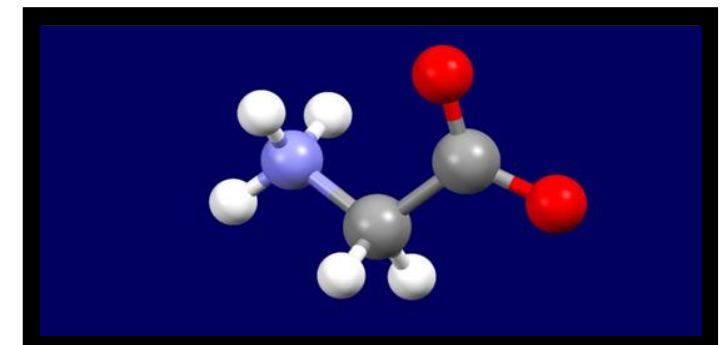
KOMPLETOWANIE STRUKTURY

1. Udokładnianie MNK wstępnego modelu
(x, y, z, U_{izo}, k)
2. Mapy $\Delta\rho(xyz)$ – uzupełnienie modelu



UDOKŁADNIANIE STRUKTURY

1. Udokładnianie MNK
($x, y, z, U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}, k$)
2. Mapy $\Delta\rho(xyz)$ – uzupełnienie wodorów
lub obliczenie położenia z geometrii



Metody obrazowania struktur krystalicznych

Liczbowe

Table 1. Crystal data and structure refinement for sm2abs.

Empirical formula	C14 H30 I4 N6 P2 Ru
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
a /Å	9.7954(9)
b /Å	12.8494(10)
c /Å	10.6979(9)
alpha /o	---
beta /o	109.740(8)
gamma /o	---
Volume /Å ³	1267.36(19)
Z	2

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2). U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

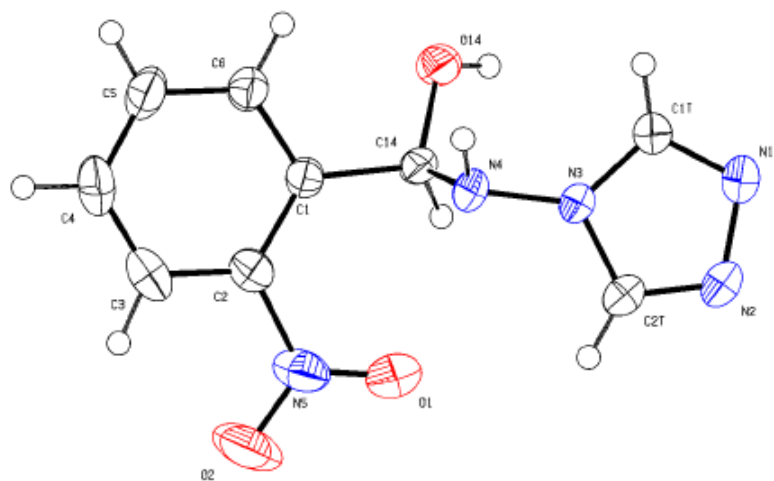
	x	y	z	U_{eq}
I (1)	0.22755 (3)	-0.08526 (2)	0.93038 (3)	0.01293 (8)
I (2)	0.60146 (3)	-0.13347 (2)	1.21137 (3)	0.01328 (8)
Ru (1)	0.5000	0.0000	1.0000	0.00958 (12)
P (1)	0.45251 (13)	0.11501 (10)	1.14475 (12)	0.0114 (3)
N (1)	0.2840 (4)	0.1530 (3)	1.3083 (4)	0.0145 (9)
N (2)	0.3532 (5)	0.3063 (3)	1.2014 (4)	0.0170 (9)
N (3)	0.5354 (4)	0.2190 (3)	1.3863 (4)	0.0133 (9)
C (1)	0.3084 (5)	0.0760 (4)	1.2123 (5)	0.0150 (11)
C (2)	0.3853 (6)	0.2475 (4)	1.0941 (5)	0.0164 (11)
C (3)	0.5914 (5)	0.1494 (4)	1.3046 (5)	0.0153 (11)
C (4)	0.1669 (5)	0.1162 (4)	1.3578 (5)	0.0227 (13)
...				

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (°).

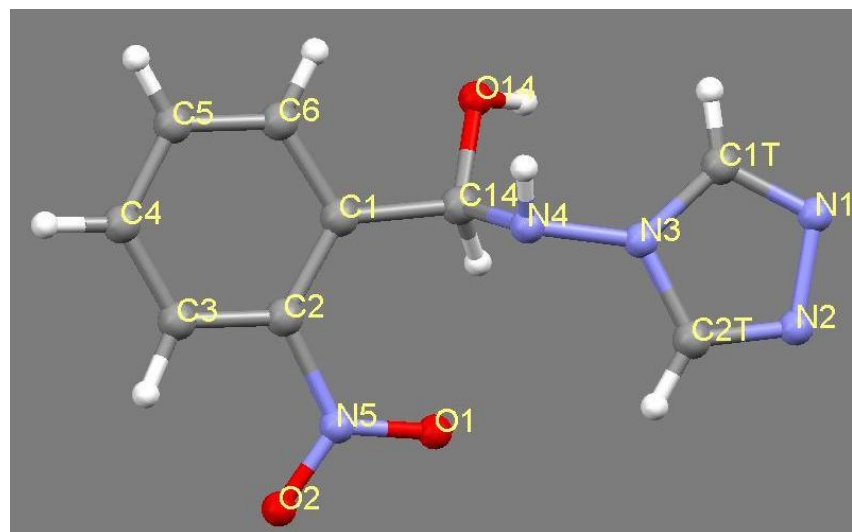
I (1) -Ru (1)	2.7450 (4)
I (2) -Ru (1)	2.7430 (4)
Ru (1) -P (1) #1	2.2988 (12)
Ru (1) -P (1)	2.2988 (12)
Ru (1) -I (2) #1	2.7430 (4)
Ru (1) -I (1) #1	2.7450 (4)
• • •	
P (1) #1 -Ru (1) -P (1)	180.0
P (1) #1 -Ru (1) -I (2) #1	86.91 (3)
P (1) -Ru (1) -I (2) #1	93.09 (3)
P (1) #1 -Ru (1) -I (2)	93.09 (3)
P (1) -Ru (1) -I (2)	86.91 (3)

Graficzne: ORTEP¹⁹, MERCURY2.2²⁰ (ćwiczenia)

inne



ORTEP



MERCURY

¹⁹ www.ornl.gov/sci/ortep/

²⁰ www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/

Zbiory CIF

W 1987 IUCr (International Union of Crystallography) zainicjowała prace nad ujednoczeniem sposobu zapisu danych. Tak powstał Crystallographic Information File (CIF).²¹

CCDC 751216 – 751224 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre *via* www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

²¹ S.R. Hall, The Star File – a New Format for Electronic Data Transfer and Archiving. *J. Chem. Inform. Comput. Sci.* **31** (1991) 326.

```
_journal_name_full
'XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX'
_publ_contact_author_name      'Ciunik, Zbigniew'
_publ_contact_author_address
; Faculty of Chemistry
  University of Wroc\law
  14 Joliot-Curie St
  50-383 Wroc\law
  Poland
;
_publ_contact_author_email      ciunik@wchuwr.chem.uni.wroc.pl
_publ_contact_author_fax        ?
_publ_contact_author_phone      48713757240
_publ_section_title
;
Unusually stable hemiaminals containing a triazole ring
;
loop_
  _publ_author_name
  _publ_author_address
  'Barys, Maciej'
;
Faculty of Chemistry
University of Wroc\law
```

14 Joliot-Curie St.
Wroc\law 50-383
Poland

;

'Ciunik, Zbigniew'

;

Faculty of Chemistry
University of Wroc\law
14 Joliot-Curie St.
Wroc\law 50-383
Poland

;

'Drabent, Krzysztof'

;

Faculty of Chemistry
University of Wroc\law
14 Joliot-Curie St.
Wroc\law 50-383
Poland

;

'Kwiecien, Anna'

;

Faculty of Chemistry
University of Wroc\law

14 Joliot-Curie St.
Wroc\law 50-383
Poland

```
;
data_2nbald
_audit_creation_method          SHELXL-97
_chemical_name_systematic
;
(2-nitrophenyl) (4H-1,2,4-triazole-4-ylamino)methanol
;
_chemical_formula_moiety        'C9 H9 N5 O3'
_chemical_formula_sum
'C9 H9 N5 O3'
_chemical_formula_weight        235.21

loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C'  'C'    0.0033    0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H'  'H'    0.0000    0.0000
```

```

'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
_symmetry_cell_setting Monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M P21/c
_symmetry_space_group_name_Hall '-P 2ybc'
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x, y+1/2, -z+1/2'
'-x, -y, -z'
'x, -y-1/2, z-1/2'

_cell_length_a 11.5910(11)
_cell_length_b 10.4367(10)
_cell_length_c 8.8915(8)
_cell_angle_alpha 90.00
_cell_angle_beta 105.267(8)
_cell_angle_gamma 90.00
_cell_volume 1037.66(17)
_cell_formula_units_Z 4
_cell_measurement_temperature 100(2)

```


_cell_measurement_reflns_used	2067
_cell_measurement_theta_min	3.24
_cell_measurement_theta_max	30.00
_exptl_crystal_description	plates
_exptl_crystal_colour	yellow
_exptl_crystal_size_max	0.23
_exptl_crystal_size_mid	0.15
_exptl_crystal_size_min	0.12
_exptl_crystal_density_diffn	1.506
_exptl_crystal_density_method	'not measured'
_exptl_crystal_F_000	488
_exptl_absorpt_coefficient_mu	0.117
_exptl_absorpt_correction_type	none
_diffn_ambient_temperature	100(2)
_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK\alpha
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_reflns_number_total	2995
_reflns_number_gt	2067
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)
_computing_data_collection	
'CrysAlis CCD (Oxford Diffraction, date)'	
_computing_cell_refinement	

```

'Crysalis RED (Oxford Diffraction, date)'
_computing_data_reduction
'Crysalis RED '
_computing_structure_solution      'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement    'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics      'SHELXTL (Bruker, 1999)'
_computing_publication_material    'SHELXL-97'
_refine_ls_structure_factor_coef   Fsqd
_refine_ls_matrix_type              full
_refine_ls_weighting_scheme         calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0544P)^2^+0.0000P] where
P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary        direct
_atom_sites_solution_secondary      difmap
_atom_sites_solution_hydrogens      geom
_refine_ls_hydrogen_treatment       mixed
_refine_ls_extinction_method        none
_refine_ls_extinction_coef          ?
_refine_ls_number_reflns            2995
_refine_ls_number_parameters         190
_refine_ls_number_restraints         0
_refine_ls_R_factor_all              0.1247
_refine_ls_R_factor_gt              0.0690

```

_refine_ls_wR_factor_ref	0.1400
_refine_ls_wR_factor_gt	0.1236
_refine_ls_goodness_of_fit_ref	1.206
_refine_ls_restrained_S_all	1.206
_refine_ls_shift/su_max	0.000
_refine_ls_shift/su_mean	0.000

loop_

_atom_site_label												
_atom_site_type_symbol												
_atom_site_fract_x												
_atom_site_fract_y												
_atom_site_fract_z												
_atom_site_U_iso_or_equiv												
_atom_site_adp_type												
_atom_site_occupancy												
_atom_site_symmetry_multiplicity												
_atom_site_calc_flag												
_atom_site_refinement_flags												
_atom_site_disorder_assembly												
_atom_site_disorder_group												
N4	N	0.83431(15)	0.01135(13)	0.70396(18)	0.0305(4)	Uani	1	1	d	.	.	.
O14	O	0.84523(13)	0.04740(13)	0.44265(16)	0.0376(3)	Uani	1	1	d	.	.	.
N3	N	0.86182(13)	-0.12067(13)	0.71656(17)	0.0299(4)	Uani	1	1	d	.	.	.

```

C14 C 0.77015(17) 0.04721(16) 0.5440(2) 0.0286(4) Uani 1 1 d . . .
O21 O 0.57787(15) 0.00361(15) 0.6647(2) 0.0569(5) Uani 1 1 d . . .
C1 C 0.72340(16) 0.18226(16) 0.55645(19) 0.0284(4) Uani 1 1 d . . .
C2 C 0.62448(16) 0.21430(17) 0.6114(2) 0.0333(4) Uani 1 1 d . . .
N2 N 0.84649(16) -0.32143(14) 0.7747(2) 0.0440(4) Uani 1 1 d . . .
N1 N 0.94424(16) -0.30810(14) 0.7133(2) 0.0428(4) Uani 1 1 d . . .
C1T C 0.94989(18) -0.18720(18) 0.6784(2) 0.0378(5) Uani 1 1 d . . .
N5 N 0.54881(15) 0.11584(18) 0.6574(2) 0.0469(5) Uani 1 1 d . . .
C2T C 0.8002(2) -0.20839(18) 0.7755(3) 0.0421(5) Uani 1 1 d . . .
C6 C 0.78605(19) 0.28484(17) 0.5164(2) 0.0370(5) Uani 1 1 d . . .
C4 C 0.6569(2) 0.4383(2) 0.5888(3) 0.0470(5) Uani 1 1 d . . .
C3 C 0.59115(19) 0.3400(2) 0.6264(3) 0.0441(5) Uani 1 1 d . . .
C5 C 0.7542(2) 0.41063(18) 0.5336(2) 0.0445(5) Uani 1 1 d . . .
O22 O 0.45582(17) 0.15069(19) 0.6857(3) 0.0923(7) Uani 1 1 d . . .
H14 H 0.7040(17) -0.0141(17) 0.508(2) 0.026(4) Uiso 1 1 d . . .
H41 H 0.9016(19) 0.0516(17) 0.729(2) 0.029(5) Uiso 1 1 d . . .
H1T H 1.008(2) -0.152(2) 0.638(3) 0.052(6) Uiso 1 1 d . . .
H6 H 0.8529(19) 0.2649(19) 0.476(2) 0.044(6) Uiso 1 1 d . . .
loop_
  _atom_site_aniso_label
  _atom_site_aniso_U_11
  _atom_site_aniso_U_22
  _atom_site_aniso_U_33
  _atom_site_aniso_U_23

```

```

    _atom_site_aniso_U_13
    _atom_site_aniso_U_12
N4 0.0351(9) 0.0194(7) 0.0378(9) 0.0005(6) 0.0108(7) -0.0017(6)
O14 0.0506(8) 0.0291(7) 0.0418(8) -0.0065(6) 0.0274(7) -0.0034(6)
N3 0.0332(8) 0.0211(7) 0.0381(9) 0.0024(6) 0.0139(7) -0.0002(6)
C14 0.0330(10) 0.0227(8) 0.0339(10) -0.0001(7) 0.0154(8) -0.0024(7)
O21 0.0520(10) 0.0505(9) 0.0764(12) 0.0074(8) 0.0313(9) -0.0076(8)
C1 0.0328(9) 0.0263(9) 0.0268(9) 0.0006(7) 0.0092(7) 0.0016(7)
C2 0.0298(9) 0.0375(10) 0.0324(10) -0.0017(8) 0.0076(7) 0.0016(8)
N2 0.0504(10) 0.0278(8) 0.0586(11) 0.0102(7) 0.0227(9) -0.0004(7)
N1 0.0445(10) 0.0278(8) 0.0592(11) 0.0080(7) 0.0190(8) 0.0063(7)
C1T 0.0354(10) 0.0297(9) 0.0528(13) 0.0079(9) 0.0195(9) 0.0052(8)
N5 0.0344(9) 0.0562(12) 0.0548(12) -0.0095(9) 0.0200(8) -0.0059(8)
C2T 0.0484(12) 0.0294(10) 0.0563(14) 0.0088(9) 0.0273(11) -0.0002(9)
C6 0.0470(12) 0.0290(9) 0.0406(11) 0.0028(8) 0.0213(9) 0.0038(8)
C4 0.0590(14) 0.0320(11) 0.0489(13) -0.0012(9) 0.0121(11) 0.0161(10)
C3 0.0379(11) 0.0474(12) 0.0472(13) -0.0071(9) 0.0112(10) 0.0131(9)
loop_
    _geom_bond_atom_site_label_1
    _geom_bond_atom_site_label_2
    _geom_bond_distance
    _geom_bond_site_symmetry_2
    _geom_bond_publ_flag
N4 N3 1.4120(19) . ?

```

N4 C14 1.469(2) . ?
N4 H41 0.86(2) . ?
O14 C14 1.408(2) . ?
O14 H141 0.91(3) . ?
N3 C1T 1.350(2) . ?
N3 C2T 1.349(2) . ?
C14 C1 1.524(2) . ?
C14 H14 0.985(19) . ?
O21 N5 1.216(2) . ?
C1 C6 1.392(3) . ?
C1 C2 1.400(3) . ?
C2 C3 1.384(3) . ?
C2 N5 1.477(3) . ?
N2 C2T 1.297(3) . ?
N2 N1 1.388(2) . ?
N1 C1T 1.305(2) . ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag

N3 N4 C14 111.81(13) . . ?
N3 N4 H41 106.5(12) . . ?
C14 N4 H41 108.4(13) . . ?
C14 O14 H141 110.2(17) . . ?
C1T N3 C2T 105.14(16) . . ?
C1T N3 N4 130.70(15) . . ?
C2T N3 N4 124.15(15) . . ?
O14 C14 N4 112.29(15) . . ?
O14 C14 C1 109.66(13) . . ?
N4 C14 C1 105.33(13) . . ?
O21 N5 C2 120.59(16) . . ?
O22 N5 C2 117.98(18) . . ?
N2 C2T N3 110.67(18) . . ?

...

loop_
_geom_torsion_atom_site_label_1
_geom_torsion_atom_site_label_2
_geom_torsion_atom_site_label_3
_geom_torsion_atom_site_label_4
_geom_torsion
_geom_torsion_site_symmetry_1
_geom_torsion_site_symmetry_2
_geom_torsion_site_symmetry_3

```
_geom_torsion_site_symmetry_4
_geom_torsion_publ_flag
C14 N4 N3 C1T 79.3(2) . . . . ?
C14 N4 N3 C2T -101.7(2) . . . . ?
N3 N4 C14 O14 -72.83(18) . . . . ?
N3 N4 C14 C1 167.86(13) . . . . ?
O14 C14 C1 C6 -20.6(2) . . . . ?
N4 C14 C1 C6 100.41(18) . . . . ?
O14 C14 C1 C2 162.24(17) . . . . ?
N4 C14 C1 C2 -76.7(2) . . . . ?
C6 C1 C2 C3 -0.5(3) . . . . ?
#END
```


DL-Glutamic Acid Monohydrate, C₅H₉NO₄·H₂O

BY Z. CIUNIK AND T. GŁOWIAK

Institute of Chemistry, University of Wrocław, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

(Received 16 February 1983; accepted 18 May 1983)

Abstract. $M_r = 165.15$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 9.119$ (3), $b = 15.480$ (7), $c = 10.627$ (3) Å, $V = 1500.1$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.46$ (1) (by flotation), $D_m = 1.46$ Mg m⁻³, $M_o K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.14$ mm⁻¹. The conformation of DL-glutamic acid (L-Glu). The conformation of DL-glutamic acid, however, differs from that of the α and β modifications of L-Glu.

Introduction. L-Glutamic acid is found in two modifications: α (Bernal, 1931) and β (Hirokawa, 1955). In the α modification (Lehmann & Nunes, 1980) C^γ is *trans* to the N atom and C^δ is *gauche* (+ γ°) to C^α; in the β modification (Hirokawa, 1955; Lehmann, Koetzel & Hamilton, 1972) C^γ is *trans* to the C atom and C^δ is *gauche* (- γ°) to C^α. In the crystals of L-glutamic acid hydrochloride (Sequeira, Rajagopal & Chidambaram, 1972) C^γ is *trans* to the C atom and C^δ is *trans* to C^α.

The α and β modifications of L-Glu show a short intermolecular H-bond between the two carboxyl groups in the molecule with O...O lengths of 2.581 (1) and 2.519 (2) Å respectively. We expected to find a different conformation of the carbon skeleton but similar H-bonds in DL-glutamic acid (DL-Glu) crystals.

Experimental. Colourless, transparent crystals from aqueous solution; 0.4 × 0.4 × 0.2 mm, density measured in benzene/1,1,2,2-tetrachloroethane, preliminary crystal data from oscillation and Weissenberg photographs, Syntex P2₁ computer-controlled four-circle diffractometer, scintillation counter, graphite monochromator, cell parameters by least squares from setting angles of 15 reflections, 1290 independent reflections, $2\theta \leq 55^\circ$, variable β - 2θ scans, scan rate 2.0–29.3° min⁻¹ depending on intensity, two standards every 50 reflections with average intensities and e.s.d.'s of 101396(5688) and 344475(16551); corrections for Lorentz-polarization, but not for absorption; 1258 reflections with $I > 1.96\sigma(I)$ used for structure determination (index range h 0–11, k 0–20, l 0–13); calculations performed with the Syntex (1976) XTL system, neutral-atom scattering factors from International Tables for X-ray Crystallography (1974); direct methods [MULTAN (Germain, Main & Woolfson, 1971)], full-matrix least-squares refinement [$\sum w(AF)^2$ minimized]; H atoms from difference synthesis; non-H atoms with anisotropic and H atoms with isotropic temperature factors were refined (144 variables); $(\Delta/\sigma)_{\max} \leq 0.1$, $(\Delta\rho)_{\max}$ in final difference map ≤ 0.3 e Å⁻³; $R = 0.049$, $R_w = 0.042$, $S = 2.87$, $w = 1/\sigma^2(F)$.

Discussion. Atomic parameters are in Table 1* and interatomic distances and angles in Table 2 [the

* Lists of structure factors, least-squares planes, hydrogen-bond distances and angles and anisotropic thermal parameters, and a full list of bond lengths and angles have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 38615 (13 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

$F(000) = 704$, room temperature. $R = 0.049$ for 1258 nonzero independent amplitudes. A short intermolecular H-bond with O...O = 2.574 (2) occurs between the α - and γ -carboxyl groups, as is the case in Table 1. Positional and thermal parameters with e.s.d.'s in parentheses

For non-H atoms, $B_{11} = \frac{1}{2}B_{ii}$ (Å²). For H atoms B_{11} (Å²) is given.

	x	y	z	B_{11}/B_{33}
O(1)	0.3464 (2)	0.2718 (1)	0.1375 (1)	2.8 (1)
O(2)	0.189 (2)	0.3226 (1)	0.1311 (2)	2.5 (1)
O'(1)	0.1870 (2)	0.5044 (1)	0.5606 (2)	4.4 (2)
O'(2)	0.3602 (2)	0.5686 (1)	0.4489 (2)	2.8 (1)
O(W)	0.5254 (3)	0.5819 (2)	0.2083 (2)	4.5 (2)
N	0.3478 (2)	0.2367 (1)	0.3780 (2)	1.9 (1)
C	0.2287 (2)	0.2911 (1)	0.1868 (2)	1.8 (1)
C ^α	0.2113 (2)	0.2767 (1)	0.1283 (2)	1.8 (1)
C ^β	0.1548 (3)	0.2591 (2)	0.4008 (2)	2.1 (2)
C ^γ	0.2827 (3)	0.4318 (2)	0.3787 (2)	2.4 (2)
C ^δ	0.2699 (3)	0.5039 (2)	0.4725 (2)	2.3 (2)
H ^α	0.134 (2)	0.237 (1)	0.239 (2)	2.0 (5)
H(1)	0.340 (3)	0.227 (2)	0.463 (2)	2.4 (5)
H(2)	0.364 (3)	0.189 (2)	0.343 (3)	3.3 (7)
H(3)	0.438 (3)	0.273 (2)	0.362 (3)	4.5 (7)
H ^β (1)	0.078 (3)	0.377 (1)	0.377 (2)	2.4 (5)
H ^β (2)	0.171 (3)	0.342 (2)	0.488 (2)	2.5 (5)
H ^β (3)	0.383 (3)	0.414 (2)	0.382 (2)	2.6 (6)
H ^β (4)	0.272 (3)	0.456 (2)	0.296 (2)	3.1 (6)
H ^β (5)	0.361 (3)	0.409 (2)	0.513 (3)	5.9 (9)
H(10)	0.465 (4)	0.558 (2)	0.163 (3)	5.4 (9)
H(11)	0.492 (4)	0.583 (2)	0.285 (4)	7.5 (11)

Table 2. Molecular dimensions

(a) Bond lengths (Å)			
C—O(1)	1.231 (3)	C ^α —C ^β	1.513 (3)
C—O(2)	1.261 (3)	C ^α —C ^γ	1.502 (3)
C—C ^α	1.528 (3)	C ^β —O'(1)	1.202 (3)
C ^α —N	1.487 (3)	C ^γ —O'(2)	1.321 (3)
C ^α —C ^β	1.527 (3)		
(b) Bond angles (°)			
O(1)—C—O(2)	125.9 (2)	C ^α —C ^β —C ^γ	113.6 (2)
O(1)—C—C ^α	118.3 (2)	C ^α —C ^β —C ^δ	113.6 (2)
O(2)—C—C ^α	115.8 (2)	C ^α —C ^β —O'(1)	124.7 (2)
C—C—C ^α	113.4 (1)	C ^α —C ^β —O'(2)	112.9 (2)
C—C ^α —N	108.9 (2)	O'(1)—C ^β —O'(2)	122.4 (2)
N—C—C ^α	110.6 (2)		
(c) Torsion angles (°) (IUPAC—IUB Commission on Biochemical Nomenclature, 1970)			
	DL-Glu	α form	L-Glu β form
O(1)—C—C ^α —N	-2.2 (3)	-50.2 (1)	-42.3 (2)
O(2)—C—C ^α —N	178.1 (3)	130.3 (1)	141.2 (2)
O(1)—C—C ^α —C ^β	121.3 (3)		
O(2)—C—C ^α —C ^β	-58.4 (3)		
C—C ^α —C ^β —C ^γ	-54.6 (3)		
N—C—C ^α —C ^β	68.0 (3)	178.2 (1)	-51.8 (1)
C ^β —C ^α —C ^γ —C ^δ	-165.5 (3)	68.3 (1)	-73.1 (2)
C ^γ —C ^β —C ^α —O'(1)	2.7 (4)	74.2 (1)	18.8 (2)
C ^γ —C ^β —C ^α —O'(2)	-177.2 (3)	-104.6 (1)	-160.7 (1)

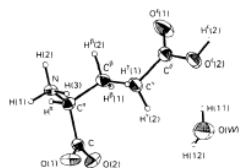


Fig. 1. View along b of the asymmetric unit of DL-Glu.H₂O. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level; H atoms are shown as spheres of arbitrary size.

atom-labelling scheme in this paper is that recommended by the IUPAC—IUB Commission on Biochemical Nomenclature (1970). The distances are quite similar to the values found in both the α and β forms of L-Glu (except for C—H, N—H and O—H because the structures of L-Glu were solved on the basis of neutron diffraction). As can be seen in Fig. 1 the α -carboxyl group is ionized and the proton is transferred to the amino group. The γ -carboxyl group is in the un-ionized form. Ionized and protonated carboxyl groups are quite planar [maximum atomic deviation 0.002 (2) Å].* The C—C^α bond length to the ionized α -carboxyl group (1.528 Å) is significantly longer than the C^α—C^β bond to the protonated γ -carboxyl group (1.502 Å). This trend also occurs in both modifications of L-Glu and in the structures of DL-aspartic acid, DL-Asp (Rao, 1973), and L-aspartic acid, L-Asp (Derissen, Endeman & Peerdeman, 1968). The average difference in bond length between C—C^α to the ionized carboxyl group and C^α—C^β (for DL-Asp and L-Asp) or C^α—C^γ (for DL-Glu and the α and β forms of L-Glu) to the protonated carboxyl group for all these structures is 0.030 (3) Å.

The conformation of glutamic acid in DL-Glu.H₂O crystals is different from those in the α and β forms of L-Glu (Table 2c). The α -amino part of the molecule is nearly planar. The deviation of the N atom from the C^αCO(1)O(2) plane is 0.050 (2) Å and the O(1)—C—C^α—N torsion angle (ψ°) is -2.2°; C^δ is *gauche* to C and N. This implies that C^δ is *trans* to C^α, being the only possible conformation. The side chain is almost planar, and coplanar with the γ -carboxyl group.

The structure is strongly hydrogen-bonded.* Each molecule of glutamic acid is bound to adjacent

* See deposition footnote.

molecules of glutamic acid and water through nine H-bonds. O(1), O'(1) and O'(2) each accepts one H bond and O(2) accepts two H-bonds. The donors are O'(2) and N, involved in one and three H-bonds respectively. The water molecule is the acceptor of one and the donor of two weak H-bonds. O'(2)—H'(2)...O(2^W) of length 2.574 Å is stronger than the others. This intermolecular H-bond is similar to the bonds found in the α and β forms of L-Glu, more extensively described by Lehmann & Nunes (1980), L-Asp and DL-Asp.

This work was supported by the Polish Academy of Science.

References

- BERNAL, J. D. (1931). *Z. Kristallogr.* **78**, 363–365.
 DERISSEN, J. L., ENDEMAN, H. J. & PEERDEMAN, A. F. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1349–1354.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 HIROKAWA, S. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 637–641.
 International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 IUPAC—IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1–17.
 LEHMANN, M. S., KOETZEL, T. F. & HAMILTON, W. C. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* **2**, 225–233.
 LEHMANN, M. S. & NUNES, A. C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1621–1625.
 RAO, S. T. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1718–1720.
 SEQUEIRA, A., RAJAGOPAL, H. & CHIDAMBARAM, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2514–2519.
 Syntex (1976). XTL/XTLE Structure Determination System. Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California.

Abstract (streszczenie): masa cząsteczkowa (M_r), układ krystalograficzny (*rombowy*), grupa przestrzenna (*Pbca*), stałe sieciowe (*abc*), objętość komórki elementarnej (V), liczba cząsteczek związku w komórce elementarnej (Z), gęstość kryształu zmierzona metodą flotacyjną (D_m) i obliczona (D_x), rodzaj zastosowanego promieniowania ($\text{MoK}\alpha$), długość fali (λ), współczynnik absorpcji liniowej (μ), liczba elektronów w komórce elementarnej ($F(000)$), temperatura pomiaru, wskaźnik rozbieżności (R), najważniejsze informacje o strukturze.

Introduction (wprowadzenie): dotychczasowy stan badań.

Experimental (część eksperymentalna): wszystkie niezbędne informacje dotyczące syntezy, krystalizacji, pomiaru intensywności oraz obliczeń krystalograficznych.

Discussion (dyskusja): opis struktury, porównanie jej do struktur związków podobnych, zwrócenie uwagi na nowe, dotychczas nie zaobserwowane obserwacje.

References (literatura).

Publikacja zawiera szereg istotnych informacji przedstawionych w postaci tabel i rysunków.

Table 1 (tabela 1): pozycyjne i temperaturowe parametry atomów wraz z odchyleniami standardowymi.

Table 2 (tabela 2): parametry cząsteczki – długości wiązań chemicznych, kąty walencyjne i kąty torsyjne.

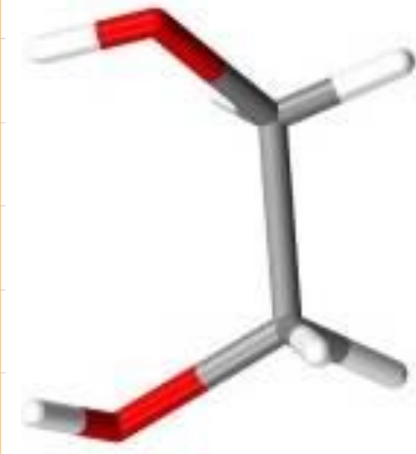
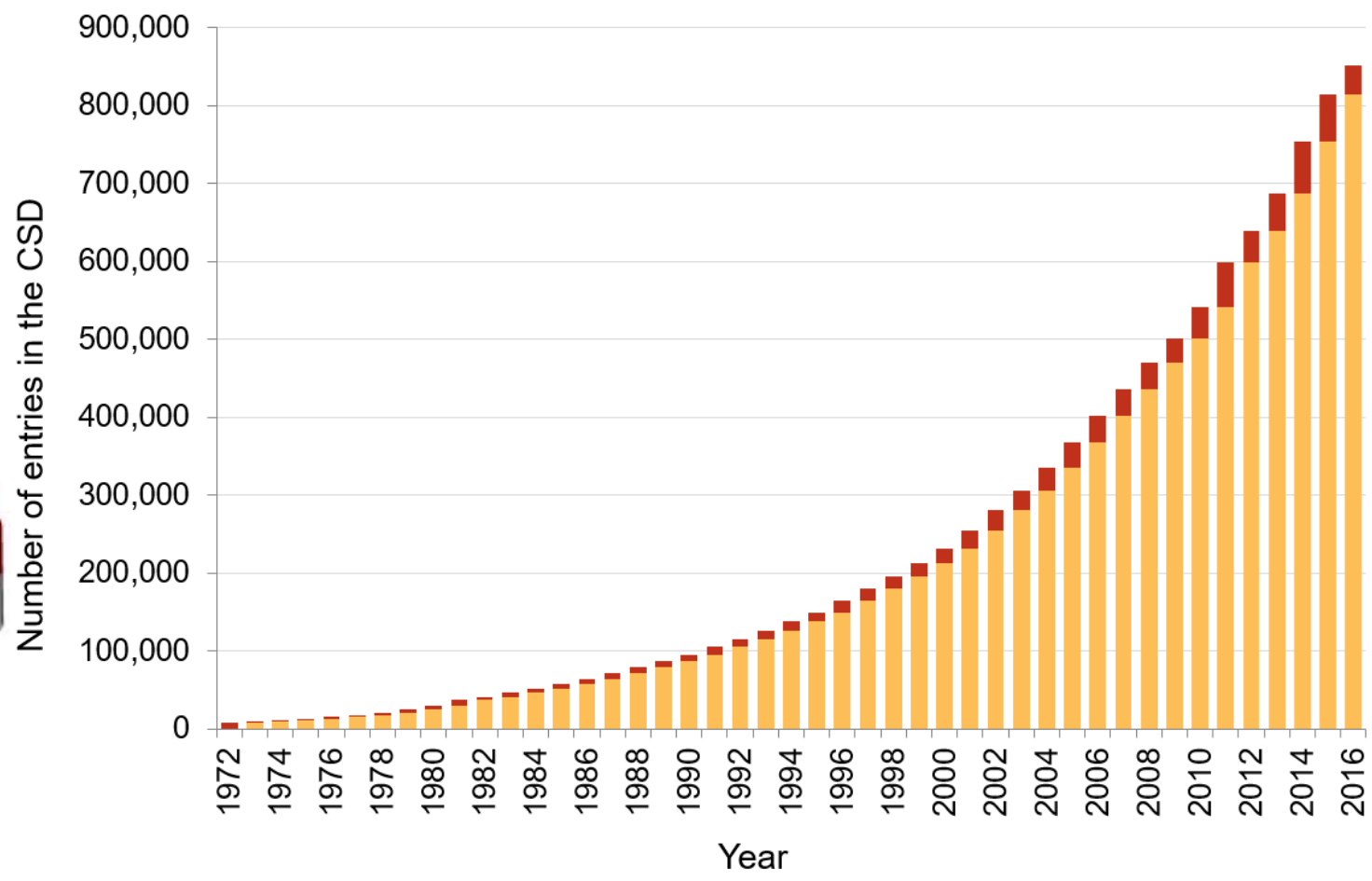
Fig. 1 (rys.): Rzut cząsteczki wzdłuż osi b narysowany programem ORTEP.

Bazy krystalograficzne

W 1965 roku na Uniwersytecie w Cambridge, w Anglii, stworzono podwaliny pod utworzenie *Cambridge Structural Database* (CSD) oraz instytucji przechowującej dane – Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

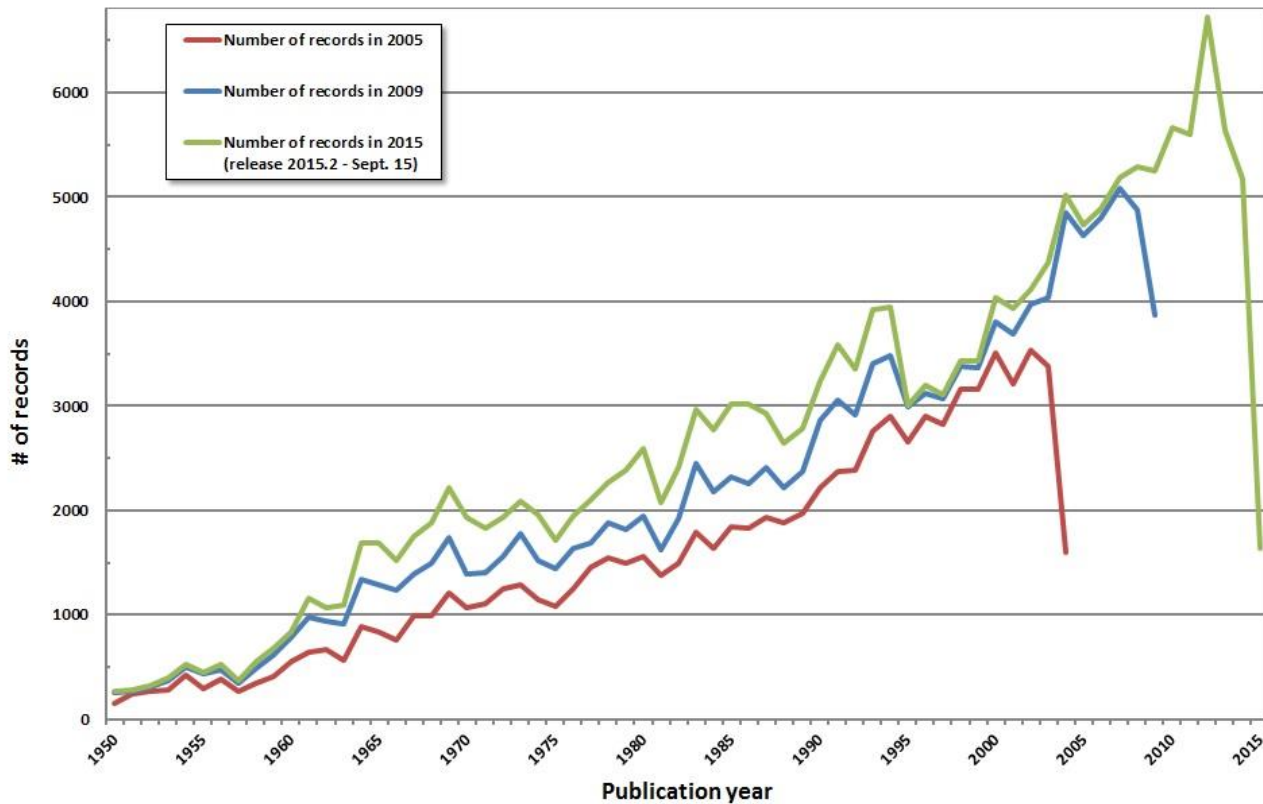


CSD to baza obejmująca wszystkie związki chemiczne zawierające wiązania C–C: związki organiczne, koordynacyjne z ligandami organicznymi i związki metaloorganiczne. Aktualnie (2018 r.) jest ok. 910 tys. struktur.

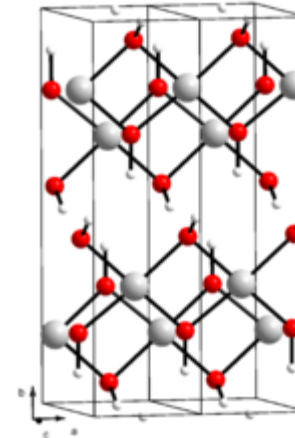


Liczby struktur w bazie CSD.

ICSD *Inorganic Crystal Structure Database* – baza związków nieorganicznych w Fachinformationszentrum Karlsruhe (Niemcy) i w National Institute of Standards and Technology (USA). Obecnie baza ta zawiera dane dotyczące przeszło 187 tys. kryształów.



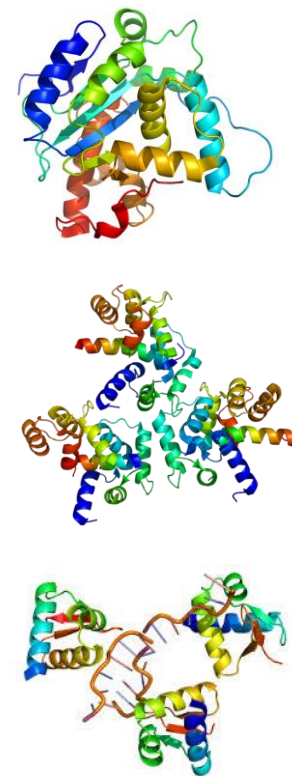
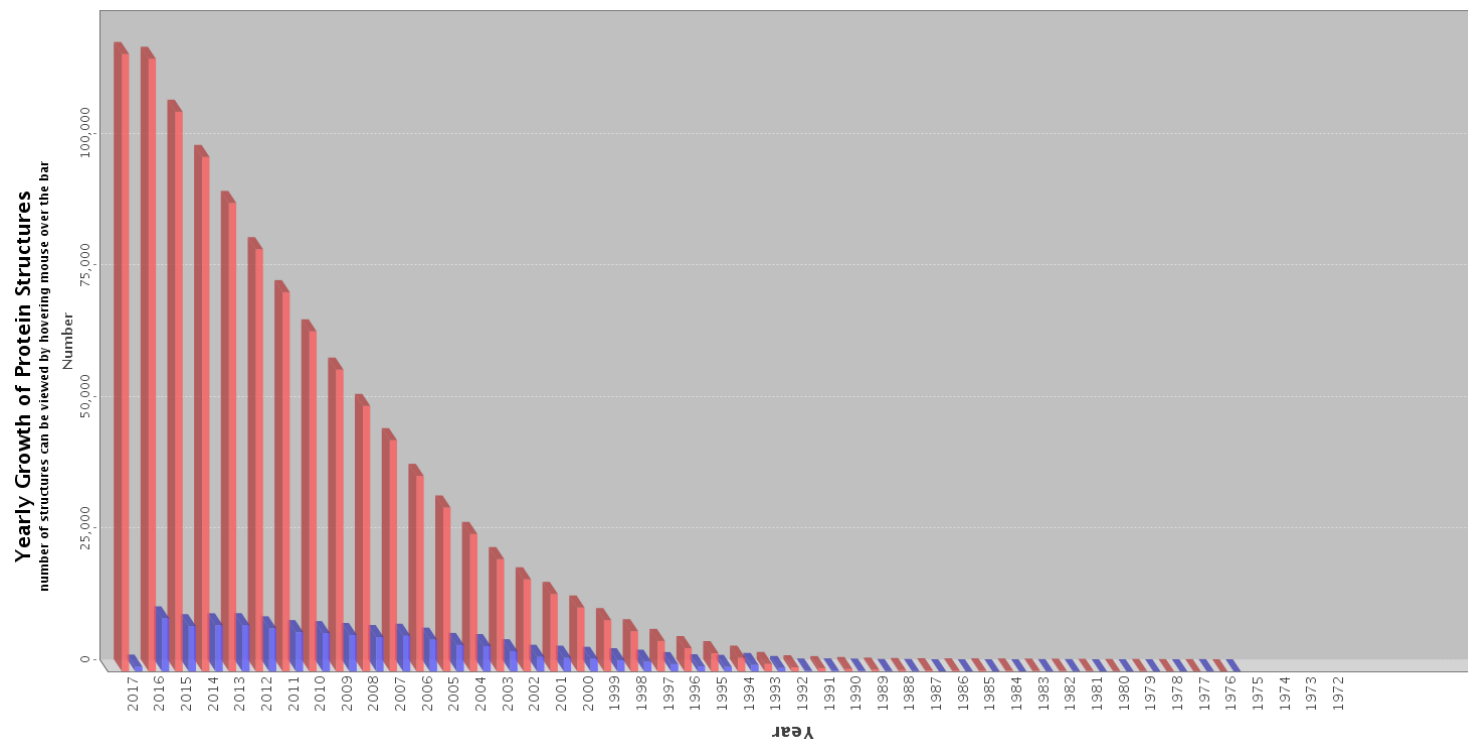
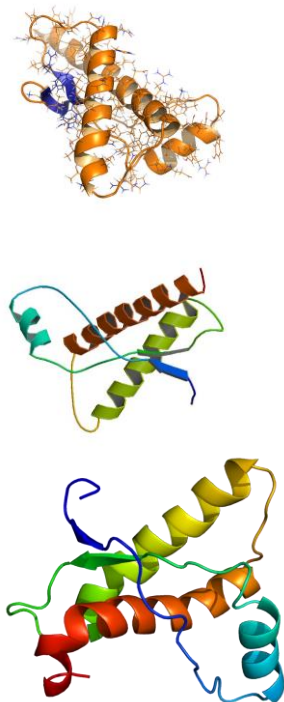
Liczba publikacji struktur nieorganicznych w bazie ICSD.



<https://www.fiz->

karlsruhe.de/de/leistungen/kristallographie/icsd.html

PDB Protein Data Bank²² utworzona w 1971 roku w Brookhaven National Laboratory, USA



Liczby struktur w PDB.

²² <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>

Z archiwów bazy można korzystać nieodpłatnie za pośrednictwem Internetu. Adres pocztowy:

Rutgers, the State University of New Jersey
Department of Chemistry and Chemical Biology
610 Taylor Road
Piscataway, NJ 08854-8087

**San Diego Supercomputer Center (SDSC) and
Skaggs School of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**
University of California, San Diego (UCSD)
9500 Gilman Drive
La Jolla, CA 92093-0537

<http://www.icdd.com>

The International Centre for Diffraction Data ® (ICDD®)

ICDD® The International Centre for Diffraction Data

Search Contact

More Capability

HOME About ICDD Products Membership Education Resources Conferences Submission

Home > About ICDD

About ICDD

About ICDD Home

What's New

Newsletters and Press Releases

Overview of the ICDD

History of the ICDD

ICDD Events - 2017

Future Events 2018+ Past Events

Committee Mission

Statements

Board of Directors

ICDD Staff

Location & Maps

ICDD Spring Meetings

Employment

Opportunities

About ICDD

The International Centre for Diffraction Data® (ICDD®) is a non-profit scientific organization dedicated to collecting, editing, publishing, and distributing powder diffraction data for the identification of materials. The membership of the ICDD consists of worldwide representation from academe, government, and industry.

Our Vision - The International Centre for Diffraction Data will continue to develop tools and support the education required for materials analyses of tomorrow.

Our Mission - The International Centre for Diffraction Data will continue to be the world center for quality diffraction and related data to meet the needs of the technical community. ICDD promotes the application of materials characterization methods in science and technology by providing forums for the exchange of ideas and information.

WHAT'S NEW
ICDD Newsletters and Press Releases

About the ICDD

NEW - 100 Years of Powder Diffraction (Download PDF here)

Tim Fawcett's Plenary Lecture at the 65th Denver X-ray Conference at Argonne National Laboratory for the symposium, "A Century of Powder Diffraction" - watch video below or [download PDF](#)

100 Years of Powder Diffraction - ICDD's Tim Fawcett

Incident coherent X-ray beam

$n\lambda = 2d\sin\theta$

interplanar spacing of parallel planes of atoms

XRPD Pattern for NaCl

1912 Sir William and William Lawrence Bragg X-ray Diffraction

Nobel Prize 1915 in Physics

Our Products

PDF Databases and more...

[Sales Catalog](#) | [eStore](#) | [Overview of Products](#)

PDF-4+ is the most comprehensive database designed for phase identification and quantitative analysis of inorganic materials.

[Learn more & Order now](#)

WebPDF-4+ provides portability of the PDF-4+ database via the Internet.

[Learn more & Order now](#)

PDF-2 is designed for phase identification of inorganic materials.

[Learn more & Order now](#)

PDF-4/Organics is a comprehensive database for phase identification combining both single crystal and powder diffraction data for organics and organometallics.

[Learn more & Order now](#)

PDF-4/Minerals is the most comprehensive collection of mineral data with nearly 97% of all known mineral types.

[Learn more & Order now](#)

PDF-2 2018 zawiera 298258 dyfraktogramów do szybkiej i dokładnej identyfikacji faz. Baza danych PDF-2 jest licencjonowana przez pięć (5) lat i oferuje najwyższą wartość na globalnym rynku. Wartość ta wynika z niskiego rocznego kosztu amortyzacji w całym okresie obowiązywania licencji, w połączeniu z dużą zawartością danych a także wysokiej jakości oprogramowania wbudowanego do eksploracji danych i indeksowania wyszukiwania. Filtry jakości i podzbiory w połączeniu z 68 różnymi wyszukiwaniami i 53 polami wyświetlania umożliwiają kierowanie wyników w celu dokładniejszej identyfikacji. Baza danych to nie tylko zbiór liczb; jest to wyrafinowane narzędzie do analizy danych.

Typy i charakterystyka kryształów



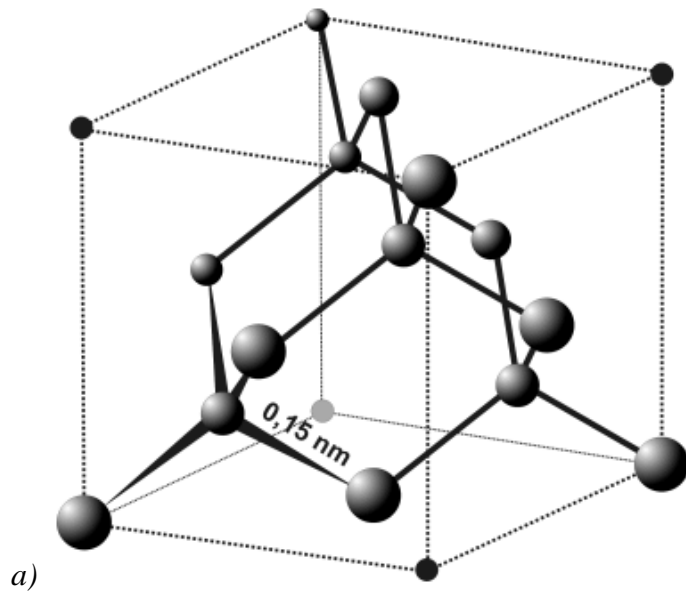
Victor M. Goldschmidt
(1888–1947)

Jedną z najbardziej popularnych klasyfikacji kryształów zawdzięczamy V. M. Goldschmidtowi, który w 1926 roku sformułował prawa krystalochemii:

1. Budowa kryształu jest uwarunkowana przez stosunek ilości, stosunek wielkości i stan polaryzacji atomów, jonów i cząsteczek.
2. Różne struktury kryształów można połączyć w jedną grupę struktur porównywalnych, jeżeli atomy w nich występujące znajdują się w takim samym stanie: atomowym, jonowym lub metalicznym.
3. Jeżeli atomy z których zbudowane są kryształy znajdują się w różnych stanach, to typy struktur krystalicznych należą do grup nieporównywalnych.

Klasyfikacja struktur Goldschmidta dzieli je na: kowalencyjne, jonowe, metaliczne i molekularne.

Kryształy kowalencyjne : np. diament, krzem, german, cyna α (cyna szara).



Struktura diamentu: komórka elementarna (a) oraz upakowanie sieci krystalicznej (b) (<http://pl.wikipedia.org>).

Układ krystalograficzny: regularny, grupa przestrzenna $Fd3m$,
 $a = 3,57 \text{ \AA}$, współrzędne atomów:

C(1) 0 0 0,

C(2) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0,

C(3) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$,

C(4) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$,

C(5) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$,

C(6) $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$,

C(7) $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$,

C(8) $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$.

Zbliżoną sieć ma ZnS jako sfaleryt²³ (typu blendy cynkowej) – atomy Zn obsadzają pozycje od C(1) do C(4), atomy S pozycje od C(5) do C(8). Podobieństwo struktur świadczy o małej polaryzacji wiązań Zn—S.

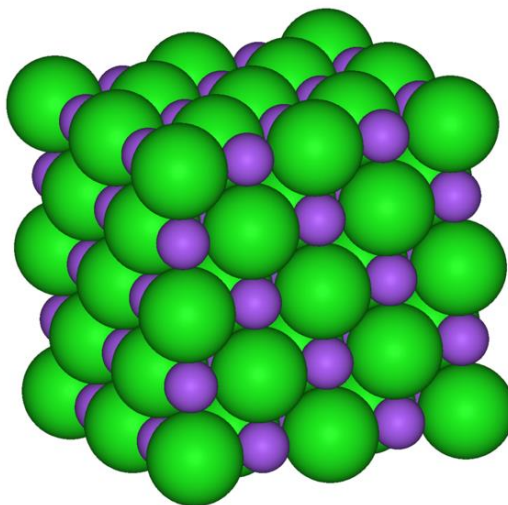
Uwaga: kryształy istnieją dzięki występowaniu wiązań kowalencyjnych o energiach rzędu 100 – 150 kcal/mol.

²³ Druga odmiana występująca jako wurecyt jest heksagonalna.

Właściwości

Wysoka symetria kryształów, duża energia wiązań chemicznych oraz fakt, że każdy kryształ diamentu dzięki przestrzennemu rozmieszczeniu atomów jest gigantyczną cząsteczką węgla C_{∞} należącą do najtwardszych materiałów.

Kryształy jonowe: np. NaCl,



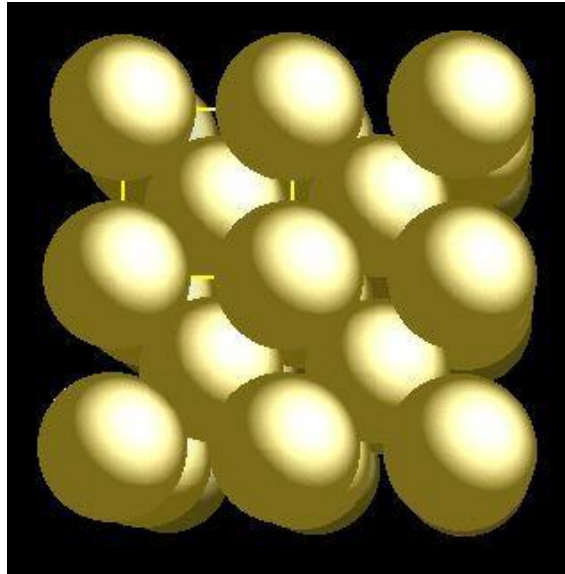
Struktura NaCl (<http://pl.wikipedia.org>).

Układ krystalograficzny: regularny, grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$, $a = 5,64 \text{ \AA}$, współrzędne atomów:

Na 0 0 0, Cl $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Uwaga: kryształy istnieją dzięki występowaniu wiązań jonowych o energiach rzędu 50 – 100 kcal/mol.

Kryształy metali

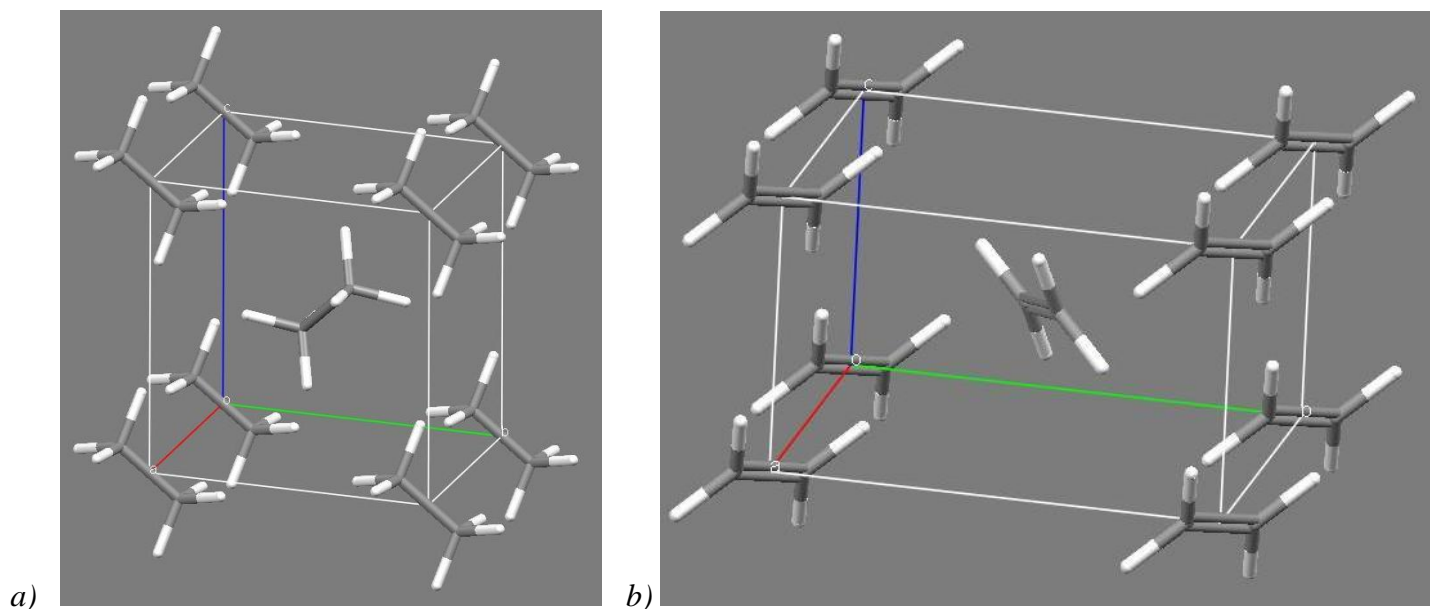


Struktura krystaliczna sodu (<http://pl.wikipedia.org>).

Układ krystalograficzny: regularny, grupa przestrzenna: $Im\bar{3}m$, $a = 4,29 \text{ \AA}$,
współrzędne atomów Na: $0\ 0\ 0$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$

Uwaga: kryształy istnieją dzięki występowaniu wiązań metalicznych o energiach rzędu 50 – 100 kcal/mol.

Kryształy molekularne: związki organiczne, z wyłączeniem związków jonowych, wśród związków nieorganicznych są m.in. kryształy azotu, tlenu, gazów szlachetnych, związków zbudowanych z fosforu i azotu lub siarki, karbonylki metali.



Struktura krystaliczna (a) etanu²⁴ (kryształy jednoskośne) i (b) etenu.²⁵

Oddziaływania van der Waalsa: między obojętnymi cząsteczkami.

²⁴ G.J.H. van Nes, A. Vos, Single-crystal structures and electron-density distribution of ethane, ethylene and acetylene. 1. Single-crystal x-ray structure determinations of 2 modifications of ethane. *Acta Cryst.* **B34** (1978) 1947.

²⁵ G.J.H. van Nes, A. Vos, Single-crystal structures and electron-density distribution of ethane, ethylene and acetylene. 3. Single-crystal x-ray structure determinations of ethylene at 85 K. *Acta Cryst.* **B35** (1979) 2593.

dipol-dipol 5 – 8 kcal/mol (np. wiązania wodorowe)

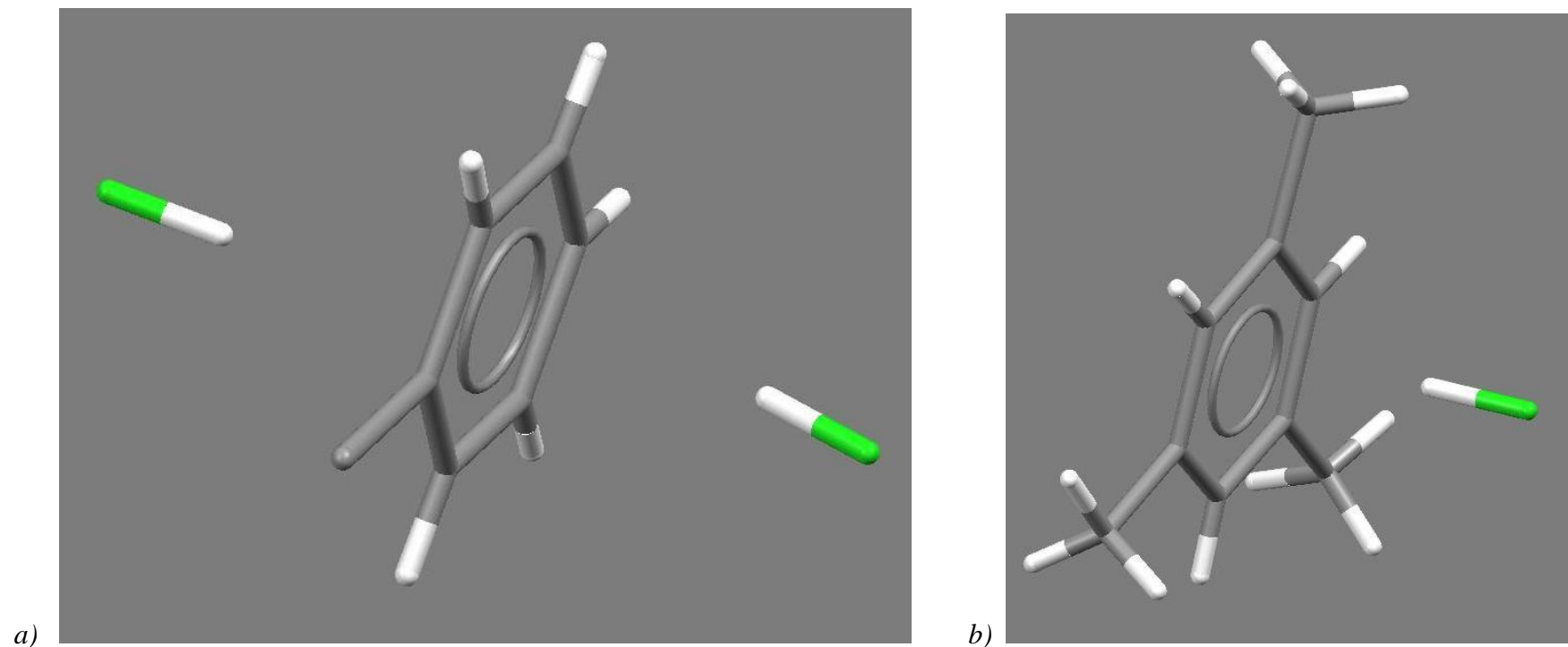
trwały dipol – indukowany dipol 1 – 2 kcal/mol typu (np. oddziaływania chlorowódor – toluen w kryształach toluen-dichlorowódor)

indukowany dipol – indukowany dipol²⁶ (np. staking²⁷ w DNA²⁸).

²⁶ Oddziaływania między dwoma indukowanymi dipolami były dokładnie badane przez Londona

²⁷ Słowo *staking* pochodzi od słowa *stos* (*stack ang.*). Forma spolszczona jest zgodna ze *Słownikiem terminów krytalograficznych 2003*, red. M. Główna, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Łódź 2003.

²⁸ M. Petersheim, D.H. Turner, Base-stacking and base-pairing contributions to helix stability: thermodynamics of double-helix formation with CCGG, CCGGp, CCGGAp, ACCGGp, CCGGUp, and ACCGGUp. *Biochemistry*, **22** (1983) 256.



Oddziaływanie dipol – dipol indukowany w kryształach: toluen-dichlorowodór (*a*) oraz mezytylen-chlorowodór (*b*).²⁹
 Odległości H...środek pierścienia wynoszą 2,52 (*a*) i 2,46 (*b*) Å.

²⁹ A. Deeg, D. Mootz, Adducts arene hydrogen-chloride at low-temperature-contributions to formation and crystal-structure. *Z. Naturforsch.* B48 (1993) 571.

Oddziaływania van der Waalsa są wywołane efektami dynamicznymi polegającymi na skorelowanych fluktuacjach polaryzacji oddziaływujących ze sobą cząstek. Siły te mają cztery główne składowe:

(1) składową odpychającą: nie następuje zapadanie się materii
składowe przyciągające

(2) oddziaływania elektrostatyczne między ładunkami (monopolami), dipolami, kwadrupolami lub ogólnie pomiędzy trwałymi multipolami;

(3) efekty indukcyjne (znane również jako polaryzacyjne) pomiędzy trwałymi multipolami a multipolami indukowanymi;

(4) oddziaływania dyspersyjne Londona.

Kierunkowość oddziaływań

Oddziaływania van der Waalsa mają charakter kierunkowy w zależności od orientacji cząsteczek (z wyjątkiem gazów szlachetnych!).

Oddziaływania indukcyjne i dyspersyjne tworzą siły przyciągające niezależnie od orientacji.

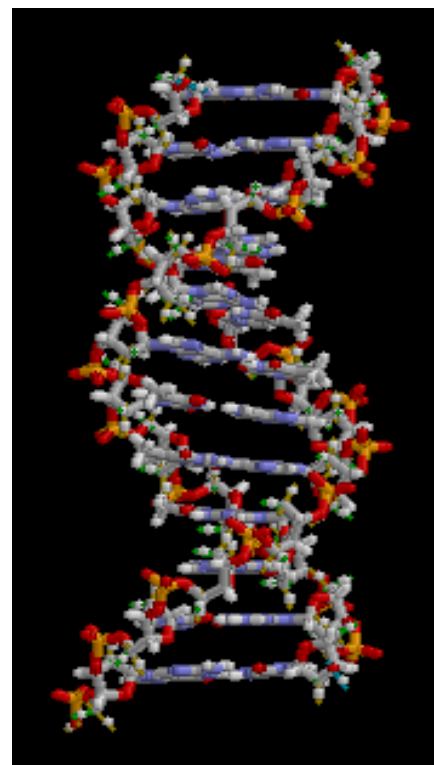
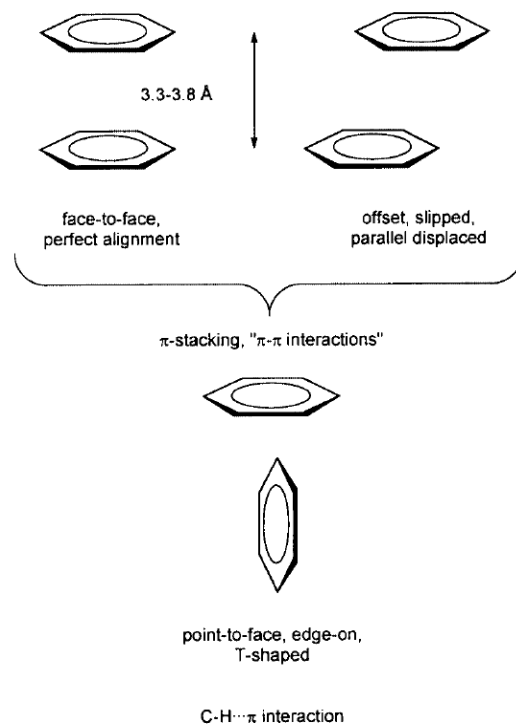
Oddziaływania elektrostatyczne mogą być przyciągające lub odpychające w zależności od orientacji cząsteczek. Siły van der Waalsa są głównie spotykane w kryształach molekularnych. Ostatnio można prowadzić badania dwucząsteczkowych kompleksów van der Waalsa dzięki rozwojowi niskotemperaturowych metod eksperymentalnych³⁰ oraz chemii kwantowej.^{31,32}

³⁰ N.C. Bera, A.K. Das, Study of RgBr and RgBr⁻ (Rg = He, Ne, Ar, Kr) van der Waals molecules: Interaction and spectroscopic constants. *Chem. Phys. Lett.* **460** (2008) 319.

³¹ B.K. Mishra, N. Sathyamurthy, Van der Waals Complexes of Small Molecules with Benzenoid Rings: Influence of Multipole Moments on Their Mutual Orientation, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 2139.

³² M. Piacenza, S. Grimme, Van der Waals Complexes of Polar Aromatic Molecules: Unexpected Structures for Dimers of Azulene, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 14841.

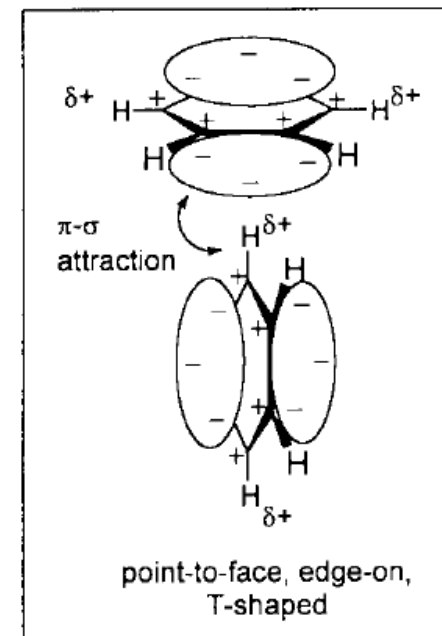
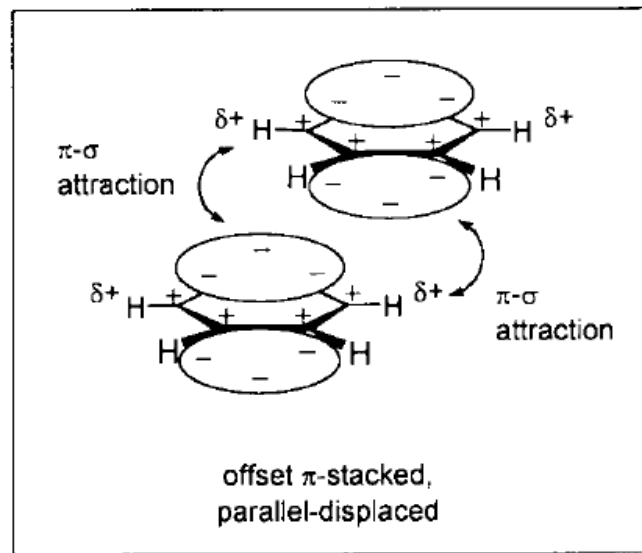
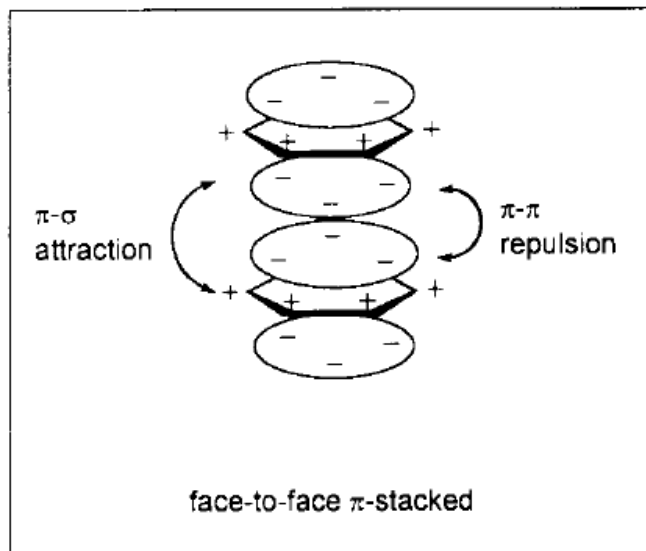
Stacking^{33,34} (oddziaływania π - π) jest przyciągającym oddziaływaniem niekowalencyjnym.



Struktura DNA (<http://pl.wikipedia.org>).

³³ Ch.A. Hunter, J.K.M. Sanders. The nature of π - π interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525.

³⁴ C. Janiak, A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 21 (2000) 3885.



Klasyfikacja struktur kryształów Evansa³⁵:

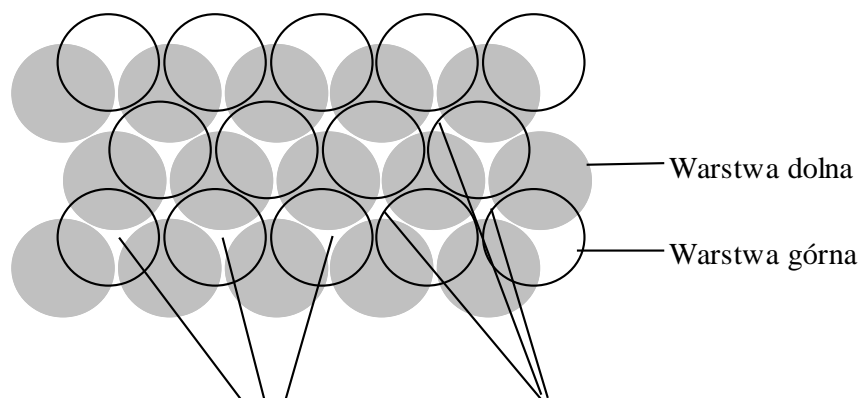
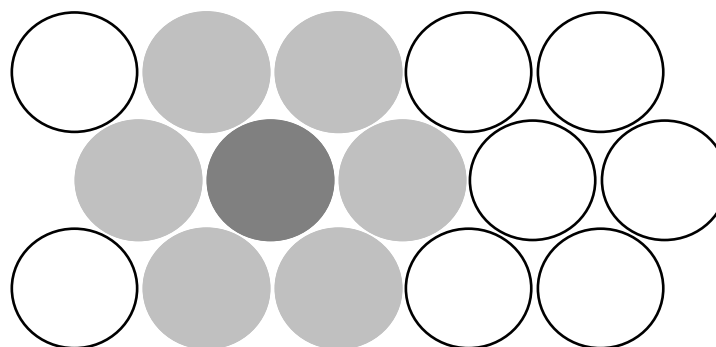
- homodesmiczne, o jednym rodzaju wiązań chemicznych,
- heterodesmiczne, o kilku rodzajach wiązań.

Kryształy homodesmiczne tworzą pierwiastki oraz dość proste związki chemiczne składające się z niewielkiej liczby pierwiastków. Należą do nich m.in. kryształy kowalencyjne, jonowe, metali oraz kryształy gazów szlachetnych istniejące dzięki oddziaływaniom van der Waalsa.

Kryształy heterodesmiczne to kryształy molekularne oraz wszystkie pozostałe, w których występuje kilka różnych wiązań chemicznych.

³⁵ R.C. Evans, *Introduction to Crystal Chemistry*, Cambridge University Press, 1964.

Zasada najgęstszego upakowania

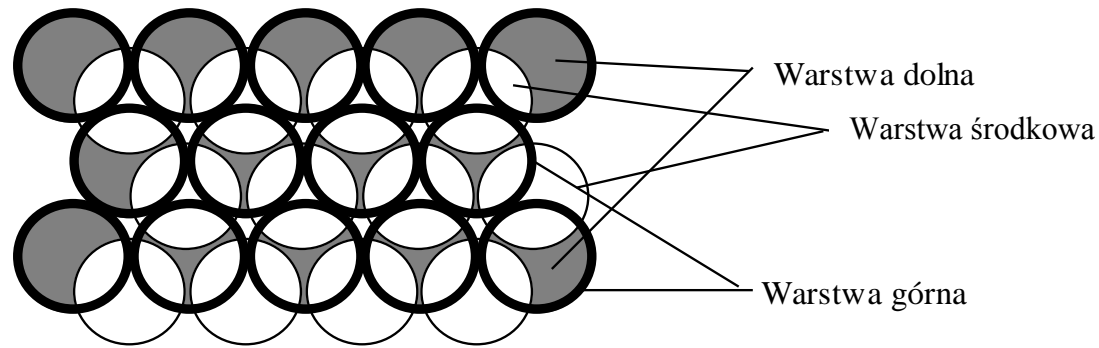


Luki zajęte
dolnej warstwy

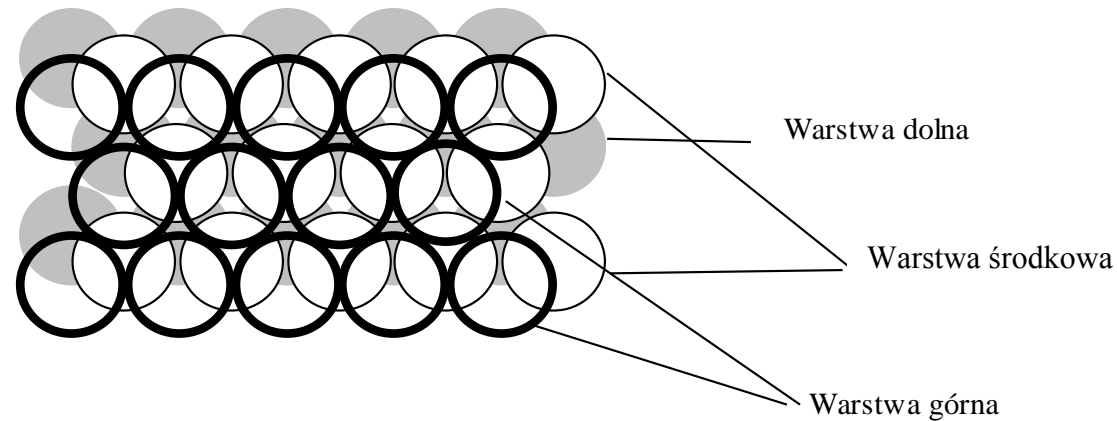
Luki zajęte
dolnej warstwy

Luki wolne
dolnej warstwy

Jedna (wyżej) i dwie warstwy kul (poniżej).



Rys. 2. Trzy warstwy kul ...ABAB... Najgęstsze ułożenie heksagonalne. Struktura Mg typu A3.



Rys. 3. Trzy warstwy kul ...ABCABC... Najgęstsze ułożenie regularne. Struktura Cu typu A1.

Istnieją jeszcze bardziej skomplikowane układy warstw najgęściej ułożonych ale są one bardzo rzadko realizowane, np....ABACABAC..., ...ABCBABC..., itd.

Typ A1 (typ miedzi, Cu)³⁶

Warstwy: ABCABC...

Układ krystalograficzny:

regularny

Grupa przestrzenna:

Fm3m

Liczba atomów w komórce elementarnej (Z): 4

Pozycje atomów: $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

Koordinacja: 12 atomów w odległości $\frac{a}{\sqrt{2}}$ gdzie a to stała sieciowe, 6 atomów w odległości a .

Stopień wypełnienia: $\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \times 100\% = 74\%$

Do tej grupy należą: Ac, Ag, Al, Au, α -Ca, α -Ce, β -Co, β -Cr, Cu, γ -Fe, Ir, β -La, β' -Li, γ -Mn, Ni, Pb, Pd, β -Pr, Pt, δ -Pu, Rh, Sc, α -Sr, α -Th, Yb.

³⁶ J. Chojnacki, *Metalografia strukturalna*, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1966, str. 233-240.

Typ A2 (typ wolframu, W)³⁷

Warstwy: AAA...

Układ krystalograficzny:

regularny

Grupa przestrzenna:

$Im\bar{3}m$

Liczba atomów w komórce elementarnej (Z): 2

Pozycje atomów:

$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

Koordinacja: 8 atomów w odległości $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, 6 atomów w odległości a .

Stopień wypełnienia: $\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \times 100\% = 68\%$

Do tej grupy należą: Ba, γ -Ca, α -Cr, Cs, Eu, α -Fe, δ -Fe, β -Hf, K, α -Li, δ -Mn, Mo, Na, Nb, ϵ -Pu, Rb, γ -Sr, Ta, β -Th, β -Ti, β -Tl, γ -U, V, W, β -Zr.

³⁷ *Ibid.*

Typ A3 (typ magnezu, Mg)³⁸

Warstwy: ABAB...

Układ krystalograficzny:

heksagonalny

Grupa przestrzenna:

$P6_3/mmc$

Liczba atomów w komórce elementarnej (Z): 2

Pozycje atomów:

$$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$$

Koordinacja: 8 atomów w odległości $\frac{a\sqrt{3}}{2}$, 6 atomów w odległości a .

Stopień wypełnienia: jak w typie A1.³⁹

Do tej grupy należą: Ba, γ -Ca, α -Cr, Cs, Eu, α -Fe, δ -Fe, β -Hf, K, α -Li, δ -Mn, Mo, Na, Nb, ϵ -Pu, Rb, γ -Sr, Ta, β -Th, β -Ti, β -Tl, γ -U, V, W, β -Zr.

³⁸ *Ibid.*

³⁹ Zależność to występuje po spełnieniu pewnych warunków dotyczących proporcji stałych sieciowych c/a lub kształtu atomów [*ibid.*]

Typ A4 (typ diamentu)

Układ krystalograficzny:

regularny

Grupa przestrzenna:

$Fd\bar{3}m$

Liczba atomów w komórce elementarnej (Z): 8

Pozycje atomów:

$$000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \\ \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$$

Koordinacja: 4 atomy w odległości $\frac{a\sqrt{3}}{4}$.

Stopień wypełnienia: $\frac{\pi\sqrt{3}}{16} \times 100\% = 34\%$

Do tej grupy należą: diament, Si, Ge i α -Sn.

Typ A9 (typ grafitu) ⁴⁰

Układ krystalograficzny: heksagonalny

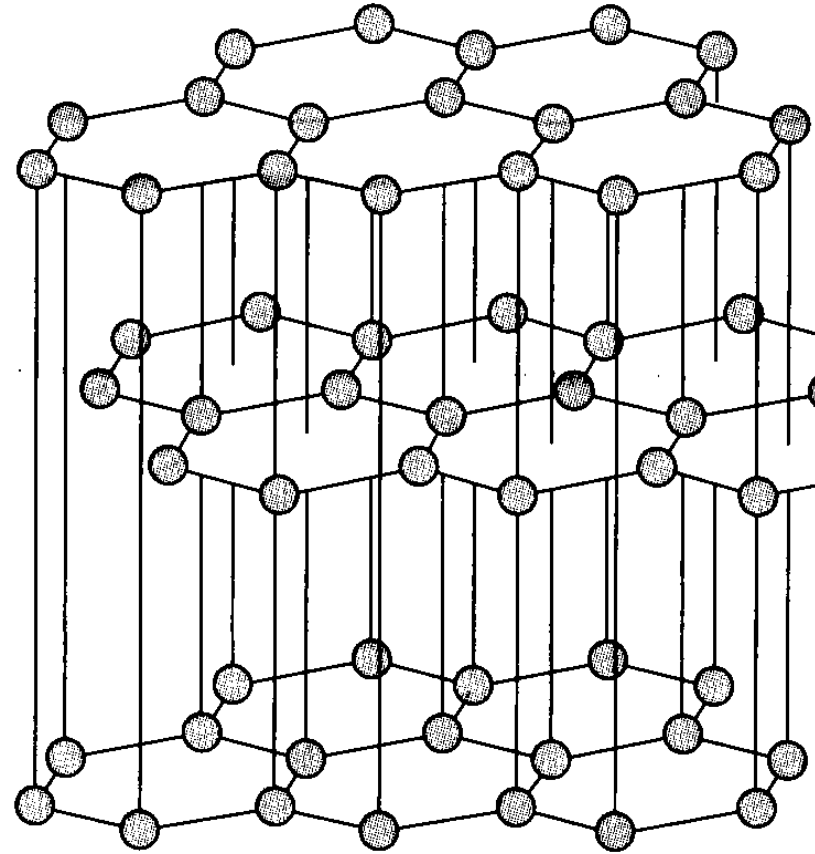
Grupa przestrzenna: $P6_3/mmc$

Liczba atomów w komórce elementarnej: 4

Parametry sieciowe: $a = 2,464$, $c = 6,736 \text{ \AA}$

Uwaga: $c/2 = 3,368 \text{ \AA}$ (odległość między płaszczyznami świadczy o występowaniu stakingu). Pytanie: czy kryształ jest homodesmiczny?

⁴⁰ R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, t. 1, 2 John Wiley & Sons, New York, London, 1963, 1964, t. 1, str. 26.



Budowa grafitu

Kryształy jonowe.

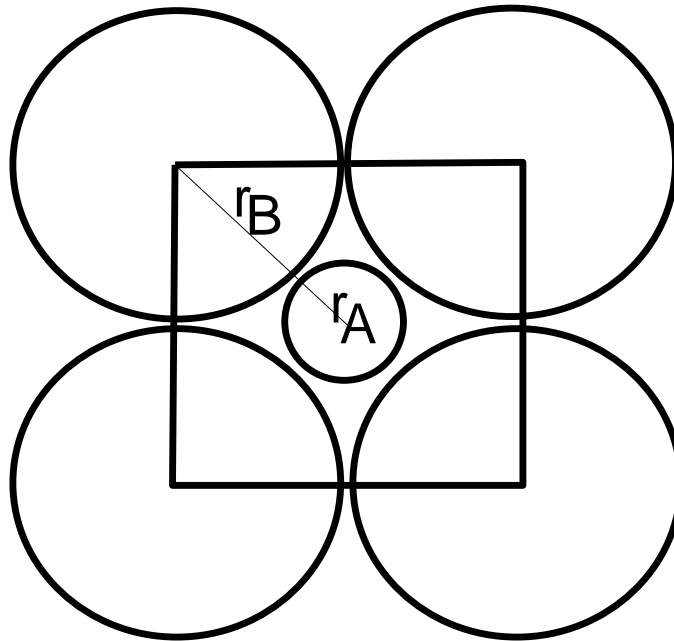
W związkach jonowych najczęściej aniony są większe i tworzą szkielet struktury, w której lukach znajdują się mniejsze kationy metaliczne.

W najgęstszym ułożeniu regularnym rozróżnia się luki tetraedryczne o liczbie koordynacji 4 i oktaedryczne o liczbie koordynacji 6. Na tej zasadzie polega stosowana metoda przedstawiania wielościanów koordynacyjnych. Naroża wielościanów obsadzają aniony, a w ich wnętrzu znajdują się kationy. Strukturę NaCl można rozpatrywać jako najgęstsze upakowanie jonów Cl^- a kationy zajmują luki oktaedryczne.

Nie zawsze wszystkie luki danego typu są zajęte, np. w strukturze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lub spinelu⁴¹ obsadzona jest część luk oktaedrycznych i część tetraedrycznych.

Najważniejszym czynnikiem wywierającym wpływ na typ struktury jest wielkość jonów tworzących strukturę. W szczególności stosunek promieni jonowych jest rozstrzygający dla trwałości struktury.

⁴¹ Spinele to tlenki metali typu M_3O_4 krystalizujące w układzie regularnym, np. spinel MgAl_2O_4 (magnetyt i inne). O upakowaniu spinelu decyduje upakowanie anionów tlenkowych podczas gdy kationy Mg^{2+} obsadzają luki tetraedryczne a kationy Al^{3+} luki oktaedryczne.



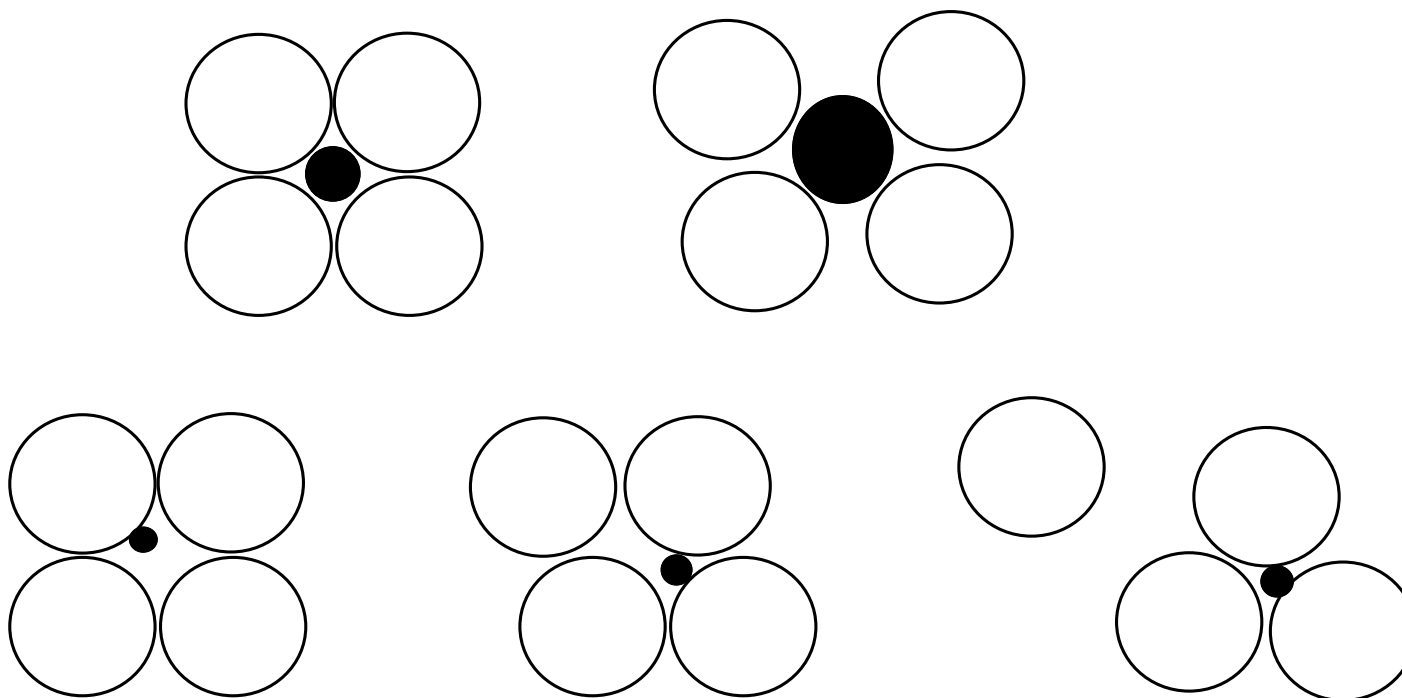
Układ jonów stykający się w sieci na płaszczyźnie centrowanej.

$$r_A + r_B = r_B \sqrt{2}$$

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Jeżeli $r_A / r_B \approx 0,414$ jest możliwe wzajemne stykanie się powierzchni kulistych anionów z kationem i trwałość struktury.

Jeżeli $r_A / r_B < 0.414$ - oddziaływania kationu z anionami są słabsze co destabilizuje strukturę. Skutki nieodpowiedniego ilorazu promieni jonowych ilustruje poniższy rysunek:



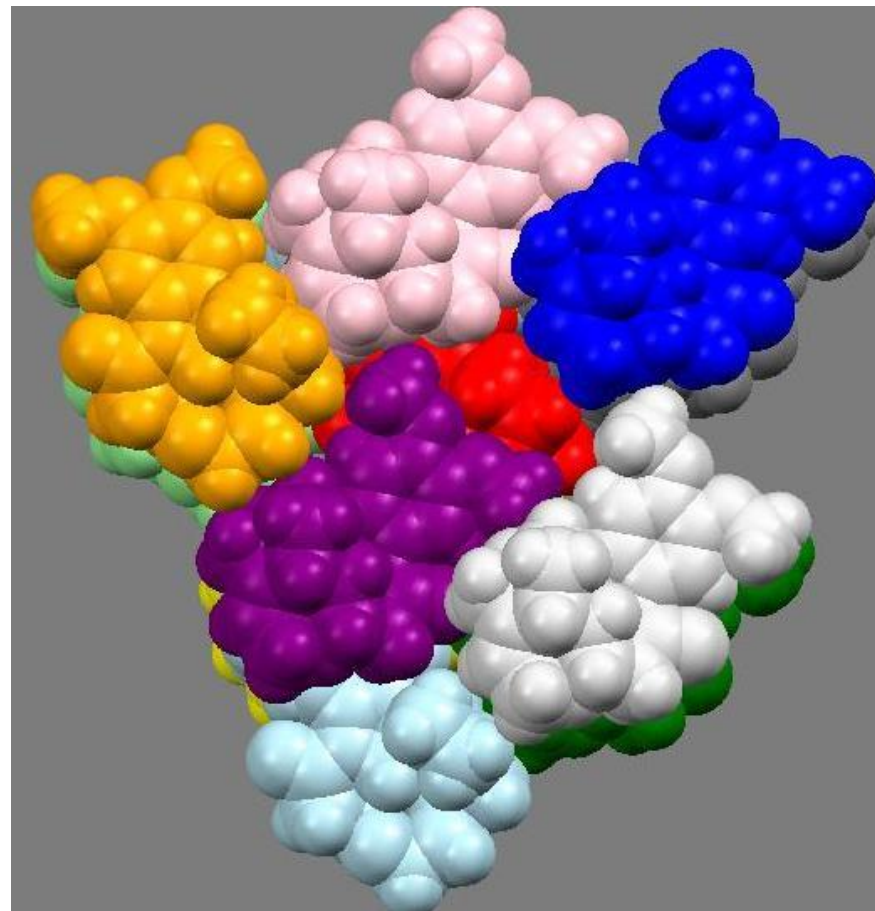
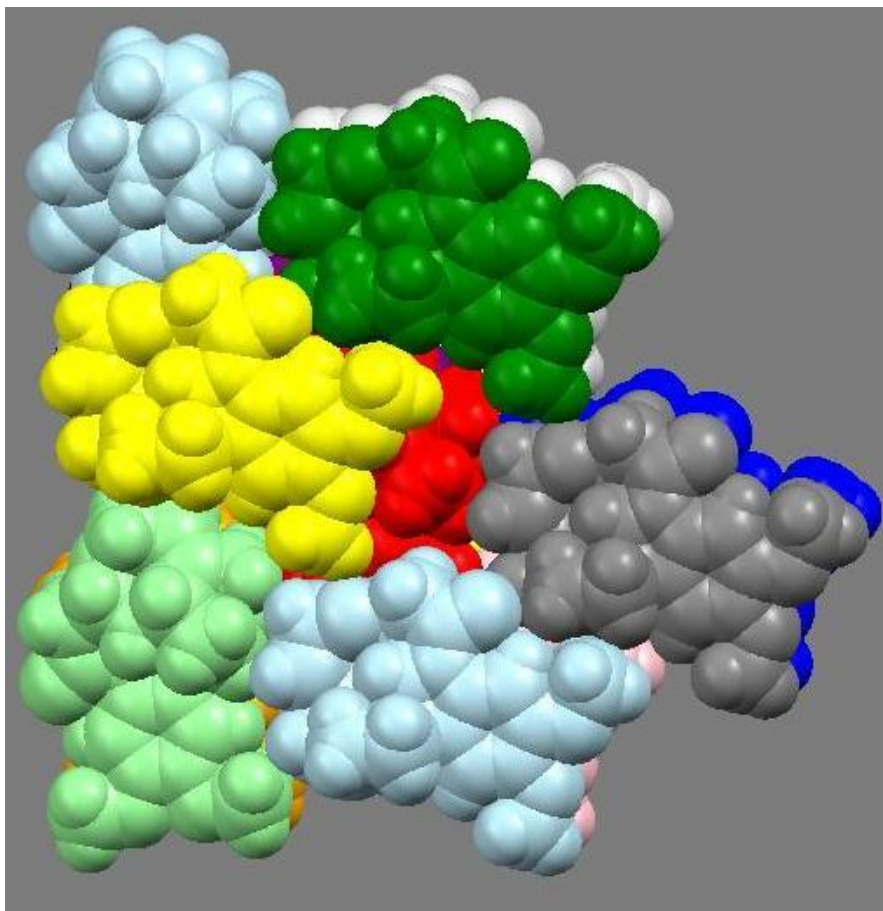
Niedopasowanie promieni jonowych kationu i anionów.

Krytyczny iloraz promieni jonowych r_A / r_B jest różny dla różnych liczb koordynacyjnych. Można go łatwo obliczyć znając liczbę koordynacyjną kationu oraz kształt luki, w której się on znajduje. Dla luk tetraedrycznych wynosi 0,225, dla oktaedrycznych 0,414.

Zmienność promieni jonowych tych samych jonów w różnych kryształach jest wywoływana deformacją zewnętrznych powłok elektronowych. Główną przyczyną tego zjawiska są silne oddziaływania elektrostatyczne (polaryzacyjne) między jonami w różnych kryształach. Deformacja ta szczególnie dotyczy anionów. W takich kryształach często dochodzi do odchylenia od krytycznego ilorazu promieni jonowych. Tak jest w przypadku CaO, SrO i BaO, gdzie zachodzi znaczne przekroczenie krytycznych ilorazów.

Kryształy molekularne.

Związki organiczne, stopień wypełnienia przestrzeni w granicach od 65 do 77% (jak dla typu A1, A2 i A3). Zasada najgęstszego upakowania ujawnia się w kryształach molekularnych specyficznym ułożeniem cząsteczek polegającym na tym, że „występ” jednej cząsteczki trafia na „wnękę” cząsteczki sąsiedniej. Maksymalne upakowanie cząsteczek w przestrzeni umożliwiające duże liczby koordynacyjne. Przeważnie *liczba koordynacyjna* wynosi 12 chociaż można natrafić również na inne, 10 (np. mocznik) lub 14 (np. sześciometylenoczteroamina). Może to być wynikiem specyficznego kształtu cząsteczek tworzących kryształy lub specyfiki wynikającej z oddziaływań międzycząsteczkowych.



Struktura krystaliczna brucyny widziana z dwóch przeciwległych stron. Cząsteczka „czerwona” otoczona jest w kryształce przez 6 identycznych cząsteczek z obu kierunków co odpowiada *liczbie koordynacyjnej* 12.

Wyznaczanie promieni jonowych



Metoda A. Landego (geometryczna).

W miarę wzrostu liczby atomowej **anionu** w dwóch szeregach: MgO, MgS, MgSe i MnO, MnS, MnSe jego promień osiągnie taką wartość graniczną **2,73 Å**, że zetkną się nie tylko **anion** z kationem ale również **anion** z **anionem** a utworzona wówczas luka między nimi akurat pomieści kation. Obliczona tak wielkość promienia Se^{2-} bardzo dobrze zgadzała się z metodą zaproponowaną przez Goldschmidta.

Metoda V. M. Goldschmidta (1926) polega na wykorzystaniu zależności promienia jonowego od refrakcji jonowej ($R \sim r_j^4$) określonej przez Wasastjerne.

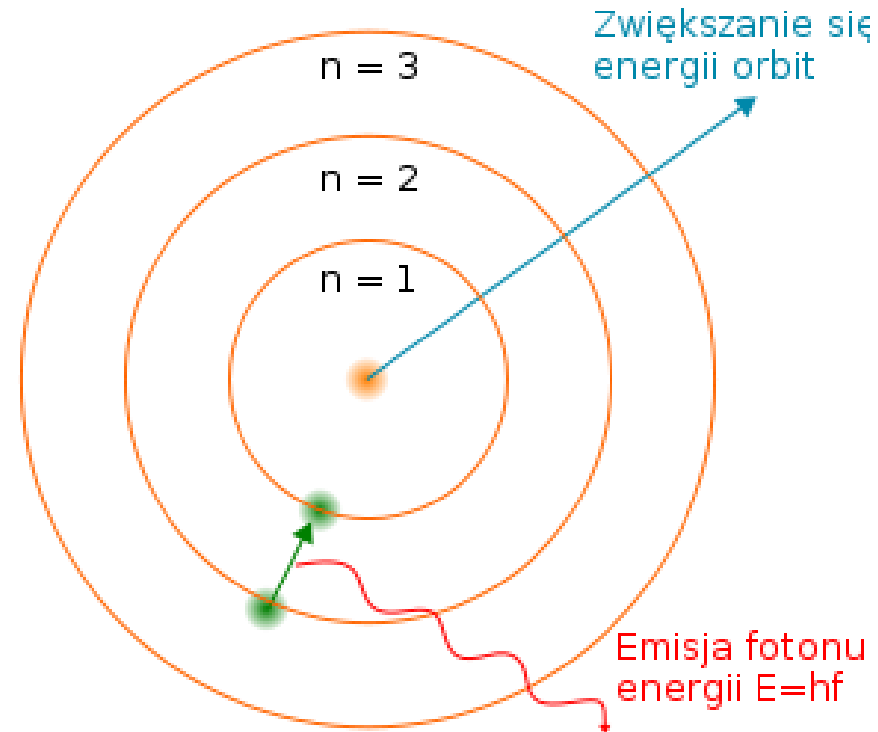
Metoda L. Paulinga (1927), który na podstawie zależności podanej przez Bohra, że promień orbity elektronu jest odwrotnie proporcjonalny do ładunku jądra Z zaproponował odwrotną proporcjonalność promieni jonowych od ładunków efektywnych tych jonów (przy jednakowej ich konfiguracji elektronicznej). W przypadku NaF ekranowanie ładunków obu jonów, wyrażone jako ich osłabienie $S = 4,52$, jest jednakowe. Prowadzi to do następującej zależności:

$$\frac{r_{Na}}{r_F} = \frac{Z_F - S}{Z_{Na} - S} = \frac{9 - 4,52}{11 - 4,52} = 4,48 : 6,48$$

Ponieważ z badań rentgenowskich wiadomo, że odległość pomiędzy jonami Na^+ i F^- wynosi $2,31 \text{ \AA}$ można uznać, że jest to wartość równa sumie $r_{Na} + r_F$.

Zadanie: dysponując tymi wartościami obliczyć wartości promieni jonowych.

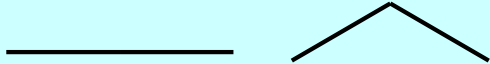
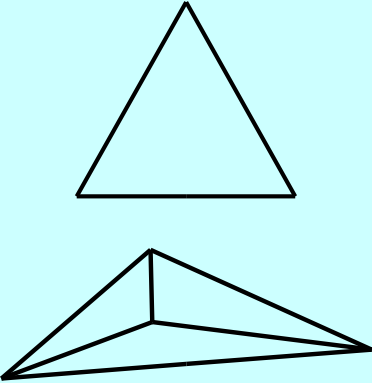
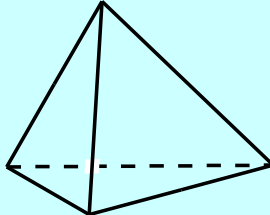
Metoda L. H. Ahrensa (1952) polega na wykorzystaniu zależności pomiędzy energią jonizacji a odległością elektronu od jądra. Obie wartości są względem siebie odwrotnie proporcjonalne.

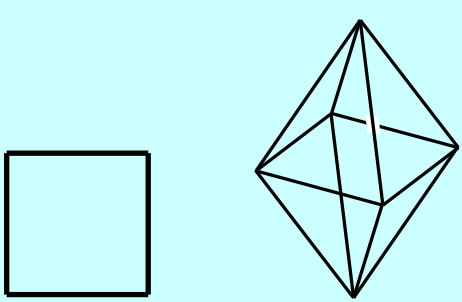
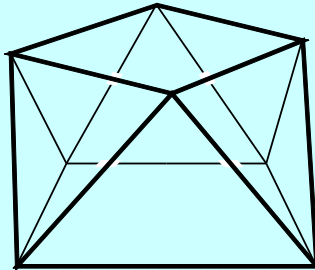
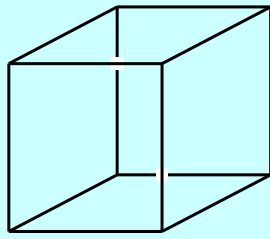


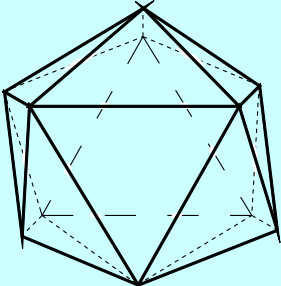
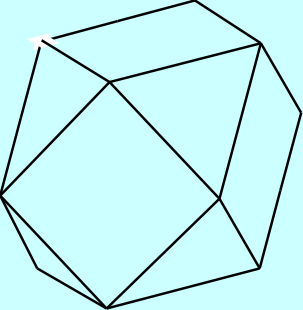
Czynniki wpływające na wielkość promienia jonowego.

1. Ładunek jonu. Utlenianie atomów zmniejsza ich promienie jonowe.
2. Liczba atomowa. Im większa liczba atomowa tym większy promień.
3. Polaryzowalność jonu. Im większa polaryzowalność tym większy promień.
4. Liczba koordynacyjna. Im większa liczba koordynacyjna tym większy promień.

Graniczne proporcje promieni jonowych kationów i anionów.

<i>lk</i>	<i>Koordinacja</i>		r_A/r_B
2	Liniowa lub kąтова		$< 0,155$
3	Trójkątna lub piramidalna		0,155 – 0,225
4	Tetraedryczna 4^3		0,225 – 0,414

4	Kwadratowa		0,414	—
6	Oktaedryczna 8^3		0,645	
8	Antypryzmatyczna $8^3, 2^4$		0,645	—
			0,732	
8	Sześcienne 6^4		0,732	—
			0,905	

12	Ikosaedryczna ⁴² 20 ³		0,905 1,000	—
12	Kubooktaedryczna 8 ³ , 6 ⁴		> 1,000	

⁴² Ikosaedr – dwudziestościan.

Promienie van der Waalsa.

W roku 1960 L. Pauling podał standardowe wartości promieni atomowych określone na podstawie odległości określonych między niezwiązanymi ze sobą atomami w kryształach molekularnych.

W roku 1964 A. Bondi opublikował udokładnione przez siebie wartości promieni van der Waalsa dla niemetali. Opublikowane przez niego dane są uznawane za wartości średnie ponieważ nie uwzględniają kształtu atomu, który w zależności od otoczenia nie musi być kulisty.

Wartości średnie promieni van der Waalsa ($\overline{r_w}$), promieni atomowych Paulinga (r_b) oraz długości fali de Broglie elektronu walencyjnego ($\lambda_B/2$) wyrażone w [Å] wg A. Bondiego.

					H	He
$\overline{r_b}$					1,06	—
$\lambda_B/2$					1,67	1,24
$\overline{r_w}$					1,20	1,40
	B	C	N	O	F	Ne
$\overline{r_b}$	1,65	1,53	1,46	1,42	1,40	—
$\lambda_B/2$	2,13	1,82	1,61	1,66	1,47	1,32
$\overline{r_w}$	—	1,70	1,55	1,52	1,47	1,54
	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$\overline{r_b}$	—	1,93	1,86	1,80	1,75	—
$\lambda_B/2$	2,51	2,15	1,87	1,91	1,70	1,55
$\overline{r_w}$	—	2,10	1,80	1,80	1,75	1,88

	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
\bar{r}_b	—	1,98	1,94	1,90	1,87	—
$\lambda_B/2$	2,51	2,19	1,96	1,97	1,79	1,64
\bar{r}_W	—	—	1,85	1,90	1,85	2,02
	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
\bar{r}_b	—	2,16	2,12	2,08	2,04	2,05
$\lambda_B/2$	2,55	2,27	2,09	2,05	1,90	1,76
\bar{r}_W	—	—	—	2,06	1,98	2,16

Uwaga: znając promienie van der Waalsa określić kryteria występowania wiązań wodorowych O–H...O, N–H...O, O–H...N, O–H...Cl, O–H...Br.

Promienie van der Waalsa [Å] dla 44 pierwiastków grup głównych.⁴³

1	2	13	14	15	16	17	18
H 1,10							He 1,40
Li 1,81	Be 1,53	B 1,92	C 1,70	N 1,55	O 1,52	F 1,47	Ne 1,54
Na 2,27	Mg 1,73	Al 1,84	Si 2,10	P 1,80	S 1,80	Cl 1,75	Ar 1,88
K 2,75	Ca 2,31	Ga 1,87	Ge 2,11	As 1,85	Se 1,90	Br 1,83	Kr 2,02
Rb 3,03	Sr 2,49	In 1,93	Sn 2,17	Sb 2,06	Te 2,06	I 1,98	Xe 2,16
Cs 3,43	Ba 2,68	Tl 1,96	Pb 2,02	Bi 2,07	Po 1,97	At 2,02	Rn 2,20
Fr 3,48	Ra 2,83						

⁴³ M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem.* **A113** (2009) 5806.

Analiza geometryczna związków chemicznych

Posiadamy: współrzędne atomów (x,y,z) , symetria kryształu, parametry sieci $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$.

Analizę **długości wiązań** walencyjnych prowadzi się w oparciu o równanie, w którym l_{AB} to odległość między dwoma atomami A i B:

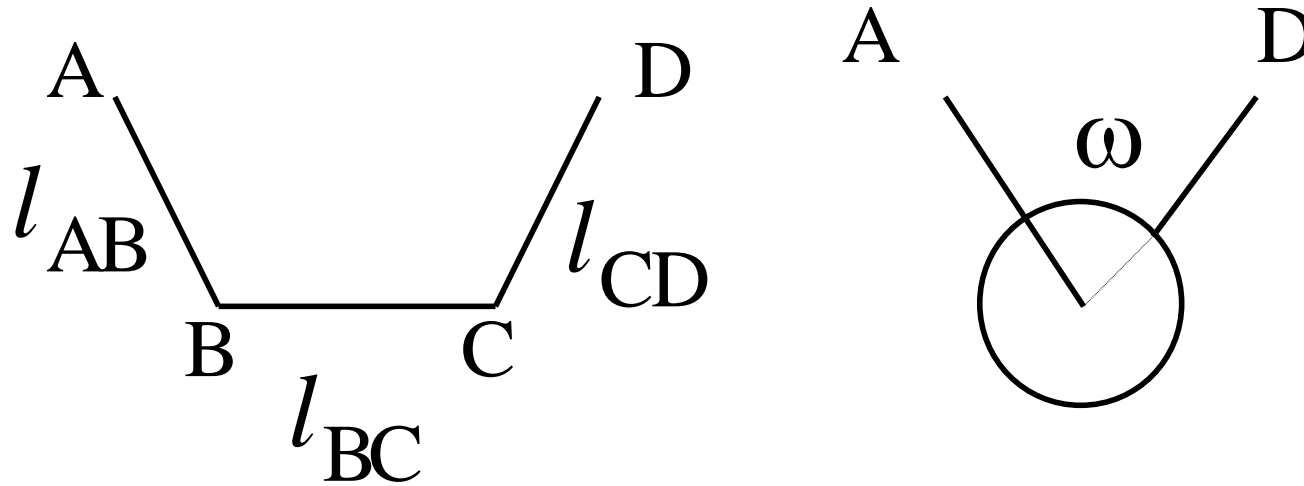
$$l_{AB} = \{ [(x_A - x_B)a]^2 + [(y_A - y_B)b]^2 + [(z_A - z_B)c]^2 - [2ab \cos \gamma (x_A - x_B)(y_A - y_B)] - [2ac \cos \beta (x_A - x_B)(z_A - z_B)] - [2bc \cos \alpha (y_A - y_B)(z_A - z_B)] \}^{\frac{1}{2}}$$

Równanie umożliwiające obliczenie **wartości kątów** ma postać:

$$\cos(\angle B - C - A) = \frac{l_{AB}^2 + l_{AC}^2 + l_{BC}^2}{2l_{AB}l_{AC}}$$

gdzie l to odpowiednie odległości między parami atomów.

Kąt torsyjny $\omega(A-B-C-D)$ jest zdefiniowany jako kąt między normalnymi do płaszczyzn ABC i BCD:



Rys. Definicja kąta torsyjnego.

Znak jest **dodatni** gdy rotacja wiązania AB w kierunku wiązania CD dookoła wiązania BC jest zgodna z kierunkiem wskazówek zegara. Znak kąta torsyjnego ulega zmianie na przeciwny pod wpływem odbicia cząsteczki działaniem jakiegokolwiek płaszczyzny lub środka symetrii.

Analizując budowę związków chemicznych wykonuje się **obliczenia płaszczyzn** zdefiniowanych przez atomy w danym związku chemicznym.

Opis poliedrów koordynacyjnych metali, np. lantanowców posiadających liczbę koordynacyjną większą niż 6 oraz konformacji pierścieni 5-, 6- i 7-członowych, których konformacje trudno opisać jednoznacznie kątami torsyjnymi. Dotyczy to w szczególności konformacji pośrednich.

Zjawiska wywołujące zmiany długości wiązań chemicznych

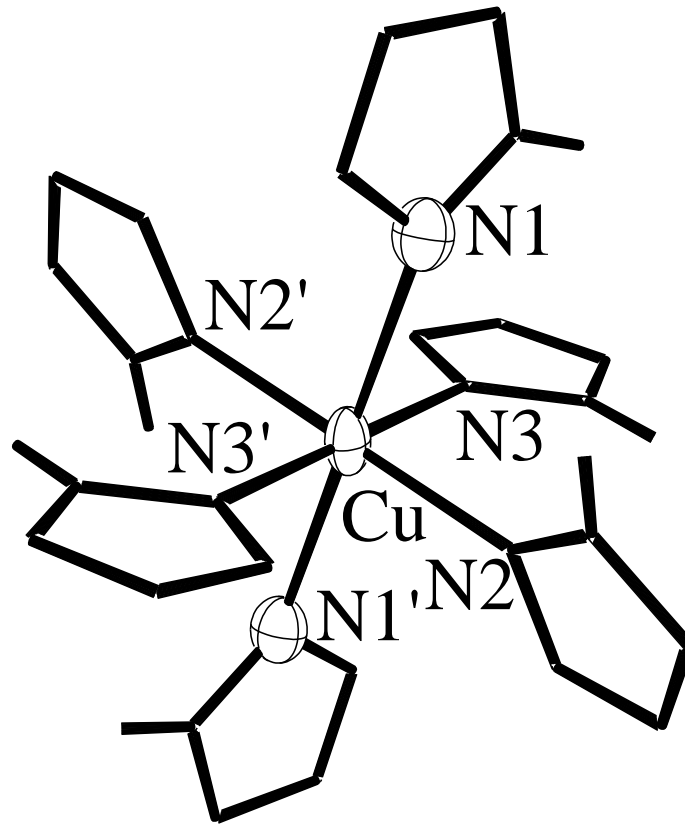
Efekt Jahn-Tellera

Jahn i Teller (1937): każdy nieliniowy układ, w którym występuje degeneracja orbitali, wykazuje sposób oscylacji obniżający swą symetrię i energię.

Zgodnie z tym **dowolny kompleks mający zdegenerowane orbitale będzie się odkształcał tak, aby obniżyć swoją symetrię i energię.**

W oktaedrycznych jonach Cu^{2+} d^9 elektronowych mogą być dwa sposoby rozmieszczenia 3 elektronów na poziomie e_g :

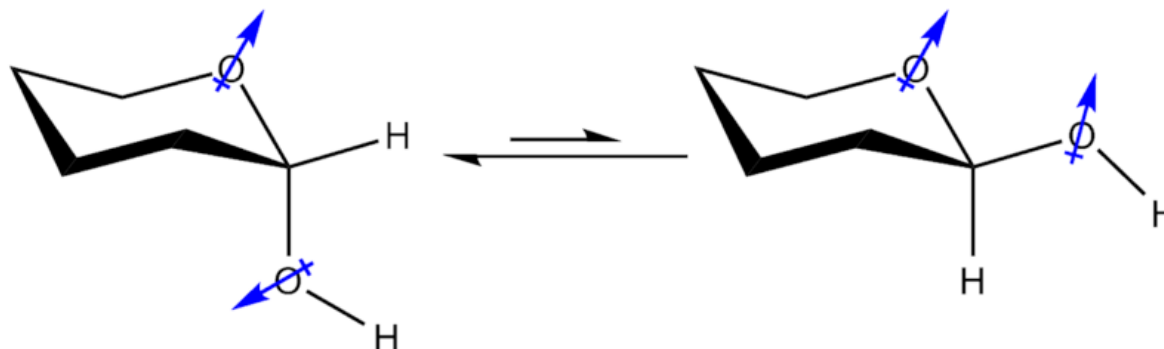
$(d_z^2)^2 (d_{x^2-y^2})^1$ oraz $(d_z^2)^1 (d_{x^2-y^2})^2$. W pierwszym przypadku ligandy leżące w płaszczyźnie xy oktaedru są przyciągane silniej i odległości międzyatomowe są skrócone aniżeli w przypadku drugim. Analiza kompleksów Cu(II) wskazuje, że najczęściej mamy do czynienia z wydłużeniem dwóch i skróceniem czterech wiązań koordynacyjnych.



Efekt J-T: Cu–N1 2.423(4), Cu–N2 2.203(3) i Cu–N3 2.019(3) Å.

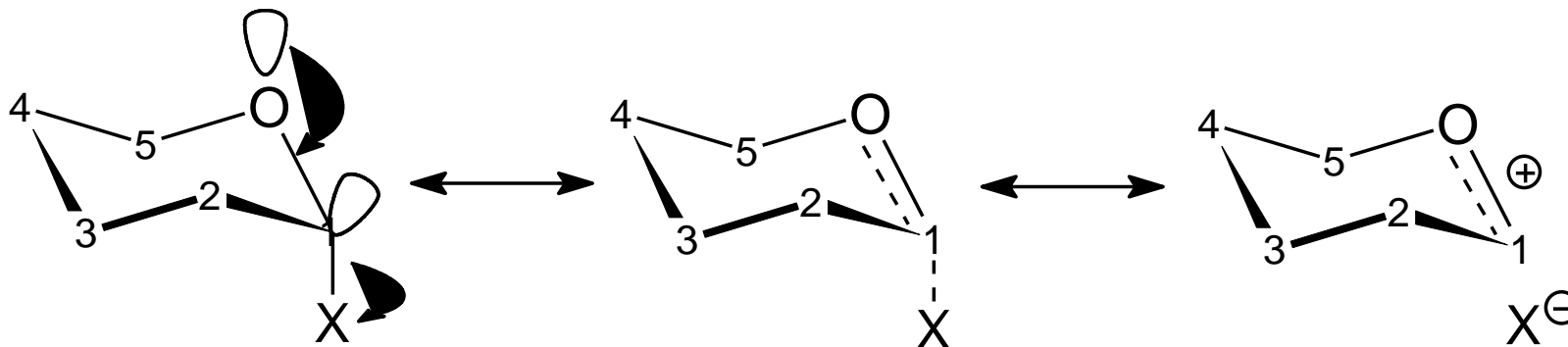
Efekt anomeryczny.

Efekt anomeryczny ma charakter stereoelektronowy. Dotyczy związków posiadających ugrupowanie C–X–C–Y (X = N, O, S; Y = Br, Cl, F, N, O, S). Nazwa efektu związana jest z węglem anomerycznym cukrów bowiem pierwotnie w tej grupie związków badano go najintensywniej. Elektroujemny podstawnik –OH przy atomie C1 ma tendencję do przyjmowania orientacji aksjalnej.



Efekt anomeryczny w 2-hydroksytetrahydropiranie. Niebieskie strzałki oznaczają dipole. Destabilizowany jest konformer z dipolami zorientowanymi równoległe.

Efekt można zapisać wykorzystując zapis struktur rezonansowych.



Oddziaływanie orbitali HOMO aksjalnie zorientowanej wolnej pary elektronowej atomu tlenu z LUMO antywiązącym orbitalem σ^* wiązania C1-X.

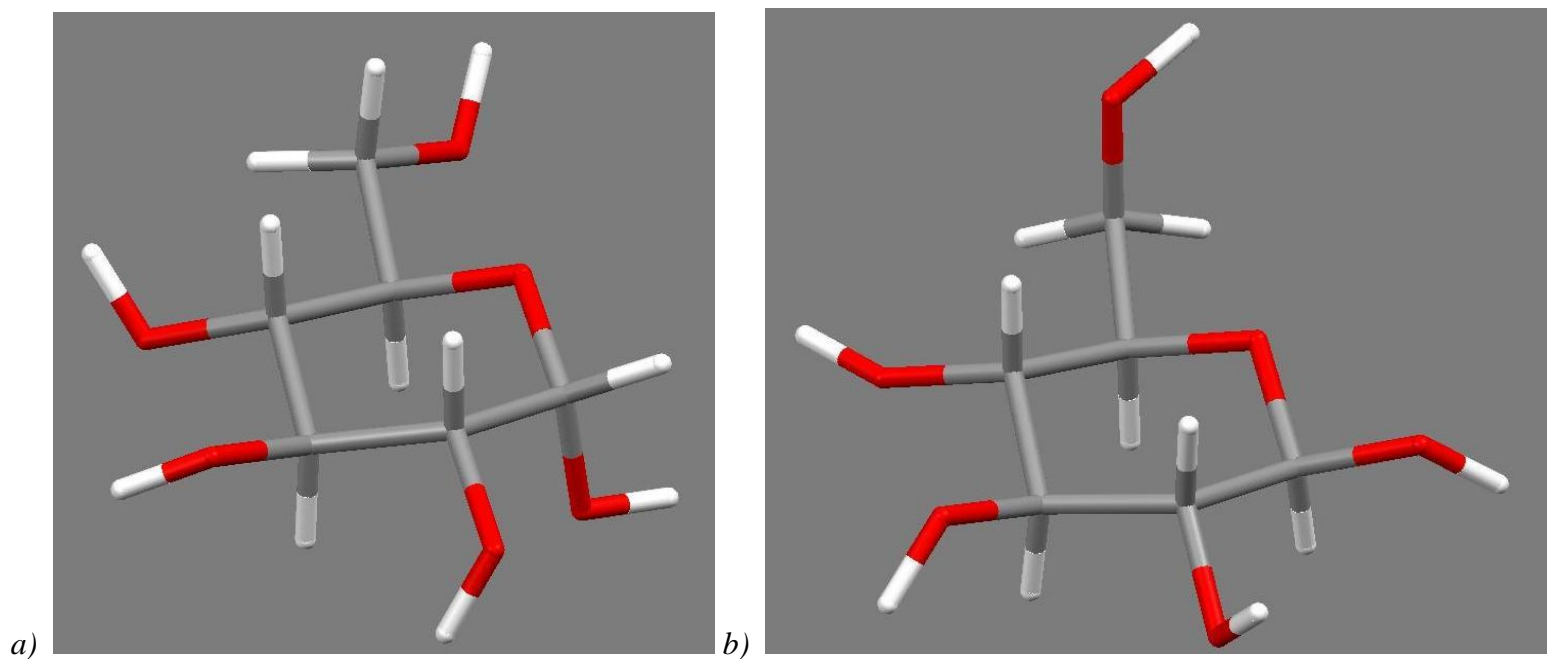
Długości wiązań C—X [Å] policzone metodami *ab initio*.⁴⁴

	CH ₃ X	CH ₂ X ₂	CHX ₃	CX ₄
X = F	1,385	1,358	1,326	1,317
X = Cl	1,781	1,772	1,761	1,755

Długości wiązań C—X wyraźnie zależą od liczby elektroujemnych podstawników przy atomie węgla.

Z analizy energii swobodnej Gibbsa dla efektu anomerycznego w szeregu pochodnych pozwoliła na określenie szeregu podstawników w kolejności: halogen > OR > SR > OH > NH₂ > C.

⁴⁴ A.J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.

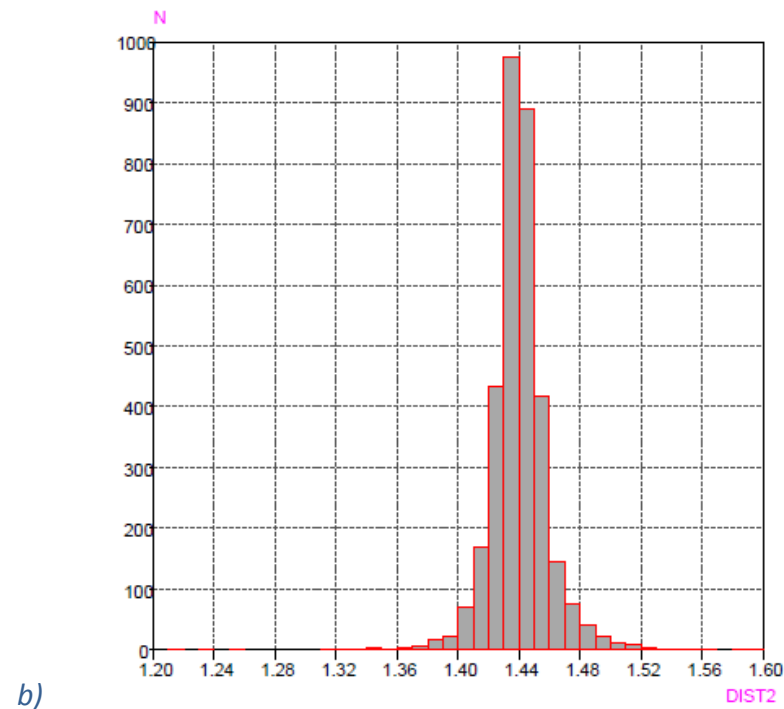
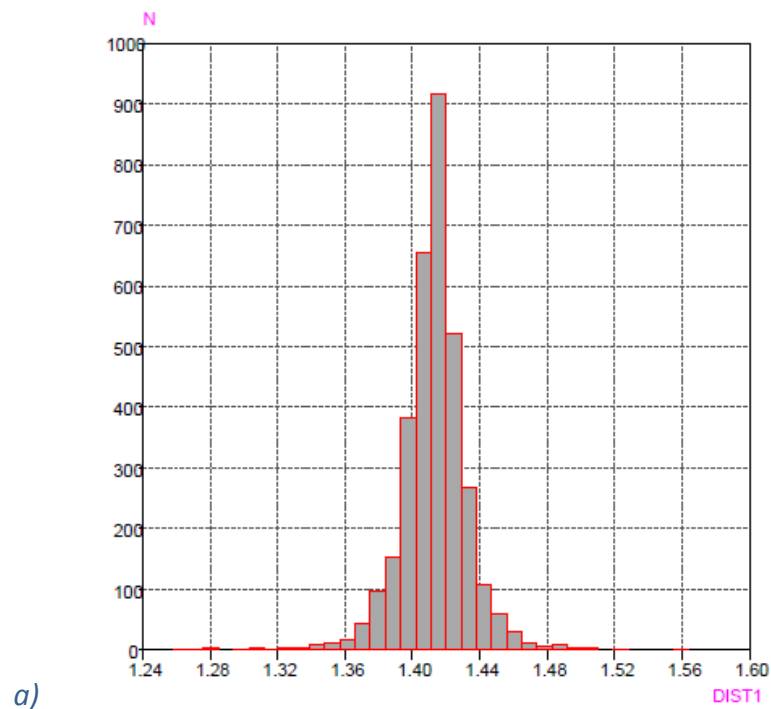


Struktura α -D-glukozy⁴⁵ i β -D-glukozy.⁴⁶

⁴⁵ G.B. Brown, H.A. Levy, *Science* **147** (1965) 1035; *Acta Cryst.* **B35** (1978) 656.

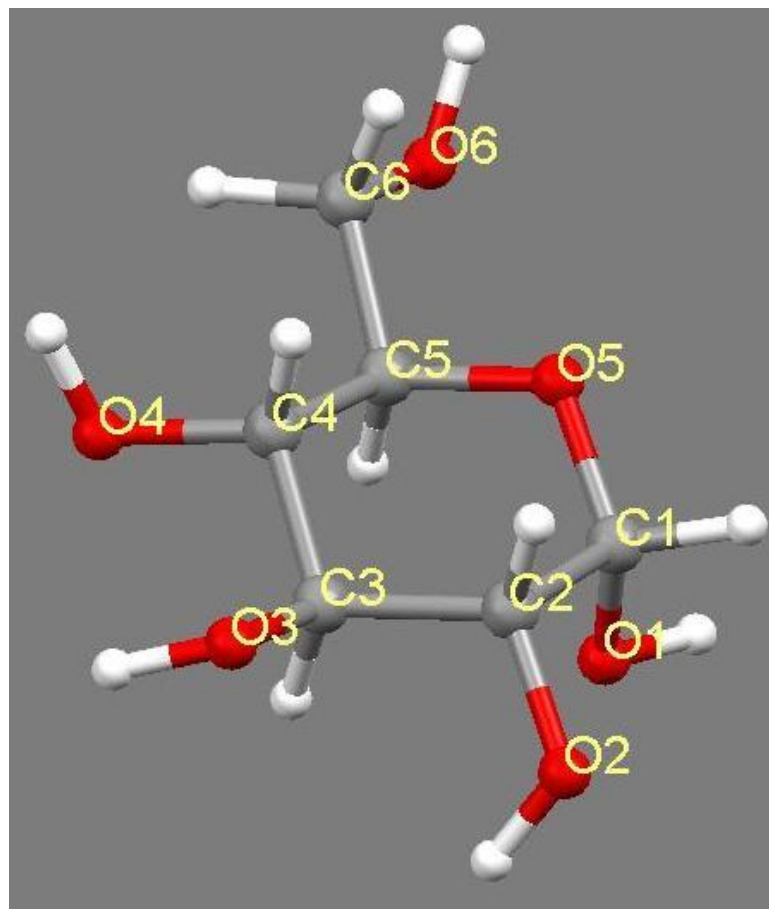
⁴⁶ W.G. Ferrier, *Acta Cryst.* **16** (1963) 1023; S.S.C. Chu, G.A. Jeffrey, *Acta Cryst.* **24** (1968) 830.

Długość wiązania C1–O5 < C5–O5 zgodnie ze strukturami rezonansowymi.



Efekt anomeryczny w cukrach. Histogram dla długości wiązań C1–O5 (a) i C5–O5 (b). W analizie uwzględniono 3333 obserwacji.

Uwaga: w wielu grupach struktur (np. w cukrach, rysunek poniżej) stosuje się standardowe sposoby numerowania atomów ułatwiające porównywanie struktur oraz omawianie budowy i innych efektów.



Numeracja atomów w α -D-glukozie i w innych cukrach.

Oddziaływania międzycząsteczkowe



Wiązania wodorowe.

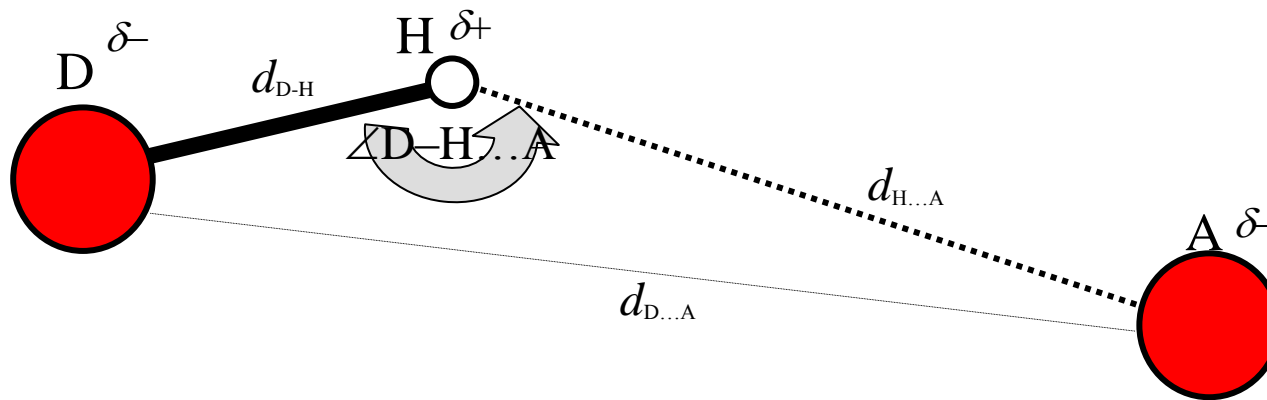
Pierwszych informacje -Werner w 1902 r.⁴⁷ Bazował wówczas na obserwacjach właściwości związków chemicznych.

Opis bliższy obecnej wiedzy zawdzięczamy badaniom Latimeria i Rodebush'a z 1920 r.

Za herezję uznano twierdzenie jakoby wodór mógł tworzyć dodatkowe wiązanie co jawnie było sprzeczne z zasadami sparowania elektronów, regułą oktetu Lewisa.

⁴⁷ A. Werner, Die Ammoniumsalze als einfachste Metallammoniake. *Lebigs. Ann.* **332** (1902) 147; Über Haupt- und Nebenvalenzen und die Constitution der Ammoniumverbindungen. *Ibid.* **332** (1902) 261.

Wiele jest definicji wiązania wodorowego. Przyczyną tego jest różnorodność metod badawczych, które się nimi zajmują. Wymienić tu można metody spektroskopowe (IR, ramanowska, NMR, UV/VIS), dyfrakcyjne (rentgenografia, neutronografia), termochemiczne i fizykochemiczne (kalorymetryczne, pomiary momentów dipolowych, badania kinetyczne) i teoretyczne (metody *ab initio*, metody półempiryczne, inne).

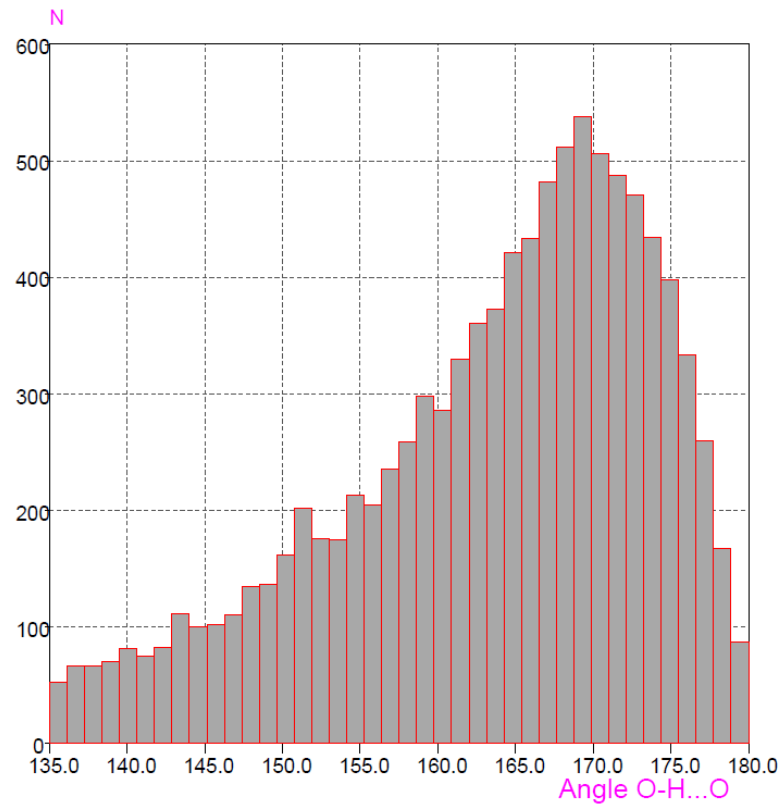


Schemat typowego wiązania wodorowego wraz zaznaczonymi deskryptorami (D – donor, A – akceptor, δ^- – częściowy ładunek).

Geometrycznymi deskryptorami klasycznego wiązania wodorowego są:

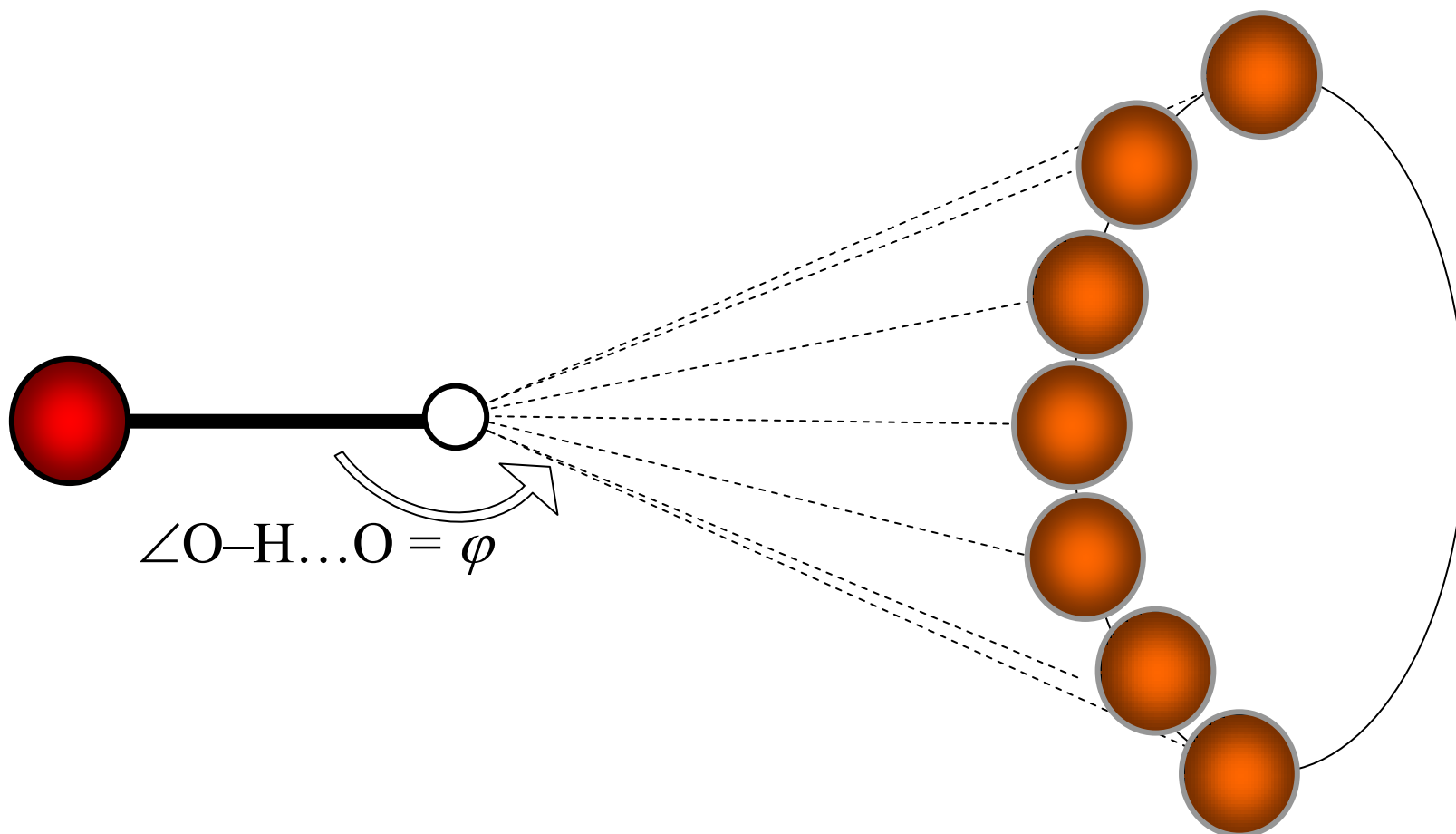
- d_{D-H} odległość donor — wodór
- $d_{H...A}$ odległość wodór ...akceptor
- $d_{D...A}$ odległość donor ...akceptor
- $\angle D-H...A$ kąt donor — wodór ...akceptor

Poprawka stożkowa

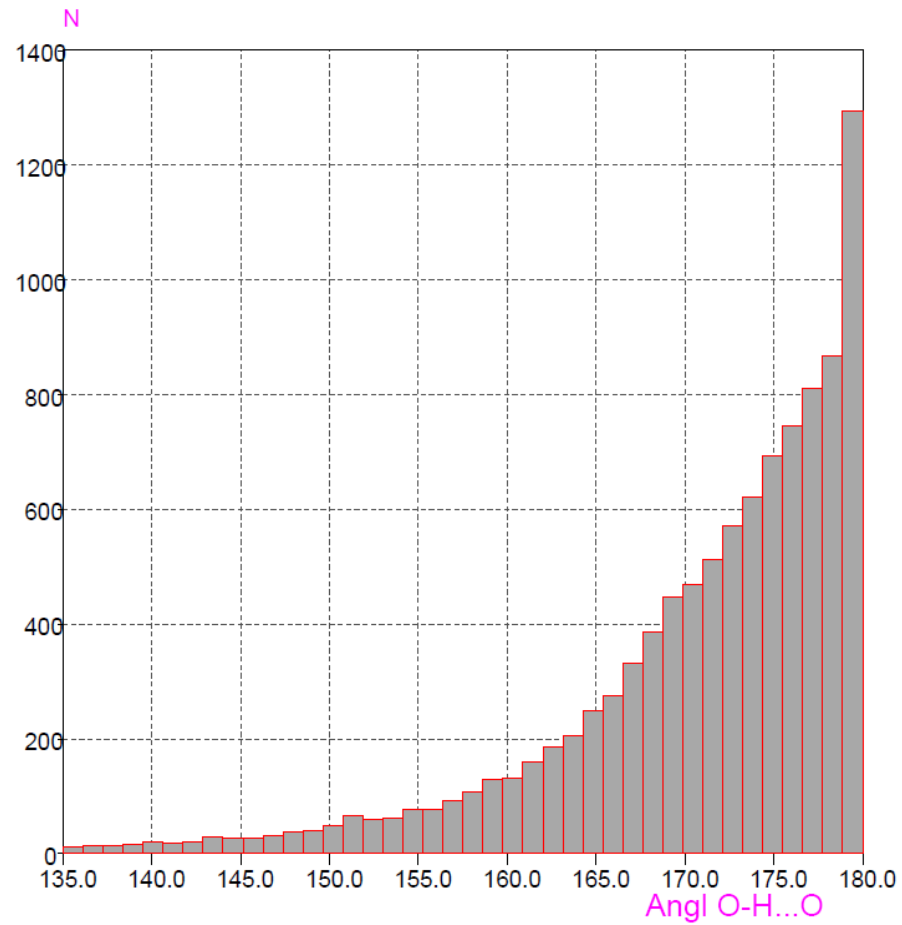


Histogram⁴⁸ dla 10000 wiązań wodorowych O–H...O. Średnia wartość kąta O–H...O wynosi 163°.

⁴⁸ Crystal Structure Database CCDC 2009, program Vista 2.1f.

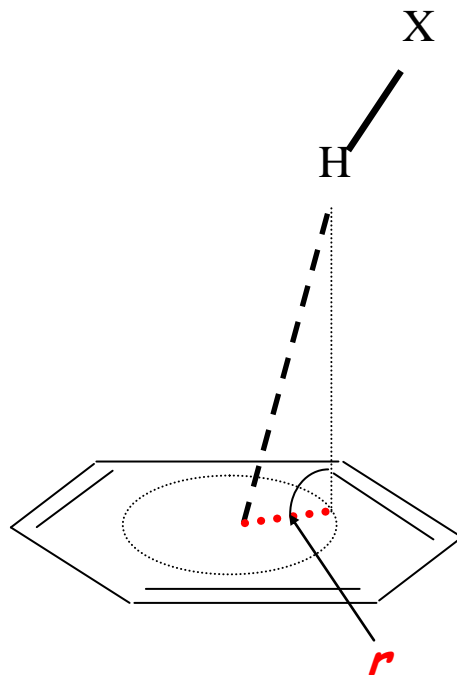


Stożek jako ewentualne miejsce lokalizacji akceptora. Wszystkie atomy akceptory leżące na jego pobocznicy tworzą ten sam kąt φ . Z geometrycznego punktu widzenia, im większy jest kąt φ (tzn. dąży do wartości 180°) tym mniejsza liczba możliwych konfiguracji wiązań wodorowych.

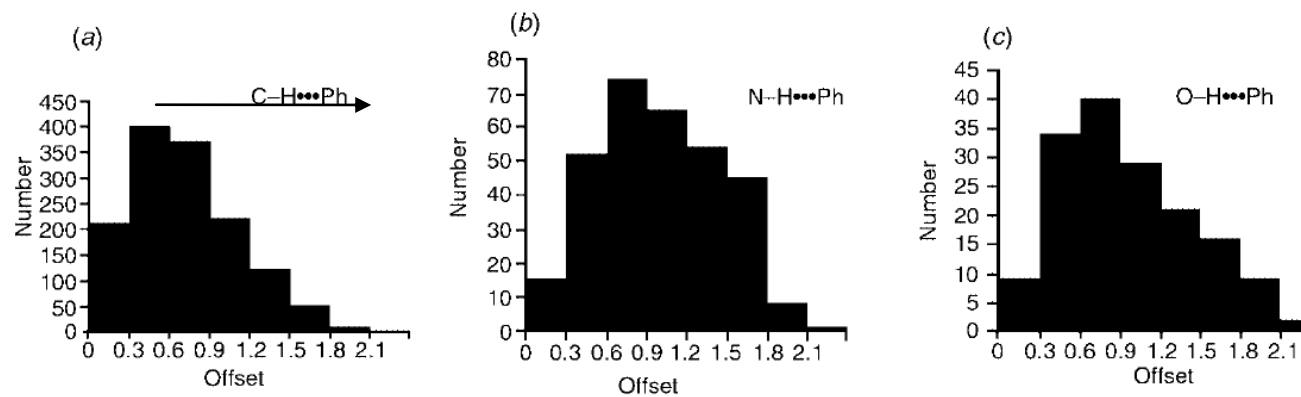


Histogram dla wiązań O–H...O po uwzględnieniu *poprawki stożkowej* $N_i' = N_i/\sin\varphi$.

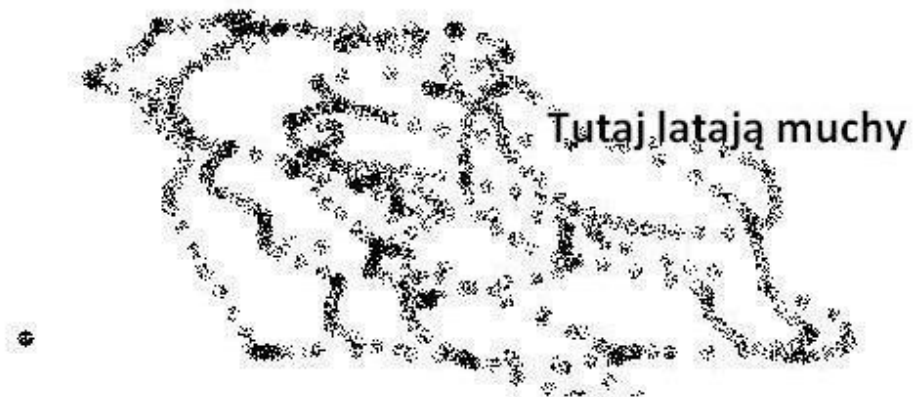
Poprawka powierzchniowa X-H ...Ph (X= C, N, O)



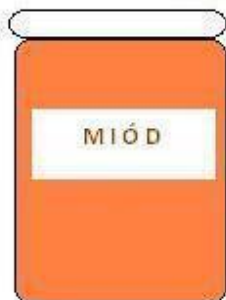
Parametr r jako miara deformacji oddziaływań z pierścieniem aromatycznym



Histogramy określające liczbę N kontaktów $X-H\dots Ph$ ($X = C, N, O$) dla r w zakresie od 0 do 2,1 Å w przedziałach $\Delta r = 0,3$ Å. W analizie wykorzystano odpowiednio 1379, 314 i 160 obserwacji.

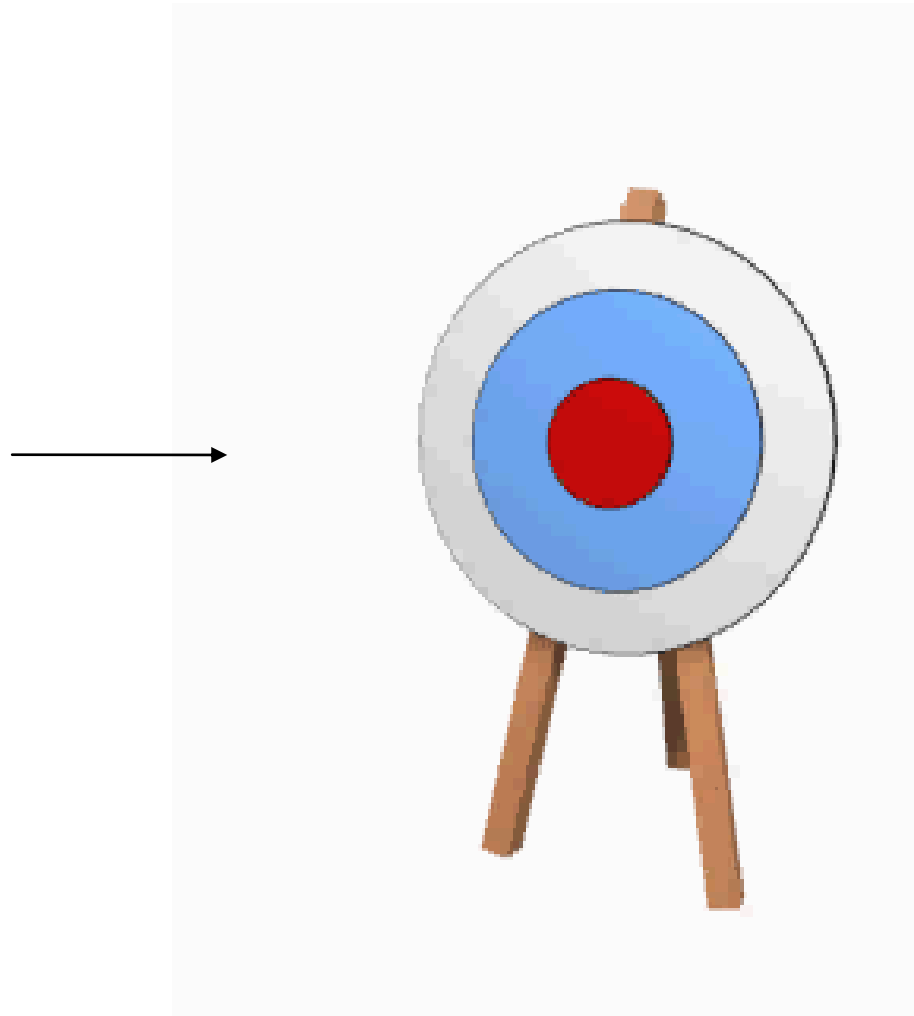


...a tu jest kij posmarowany na końcach miodem. Część much już usiadła.

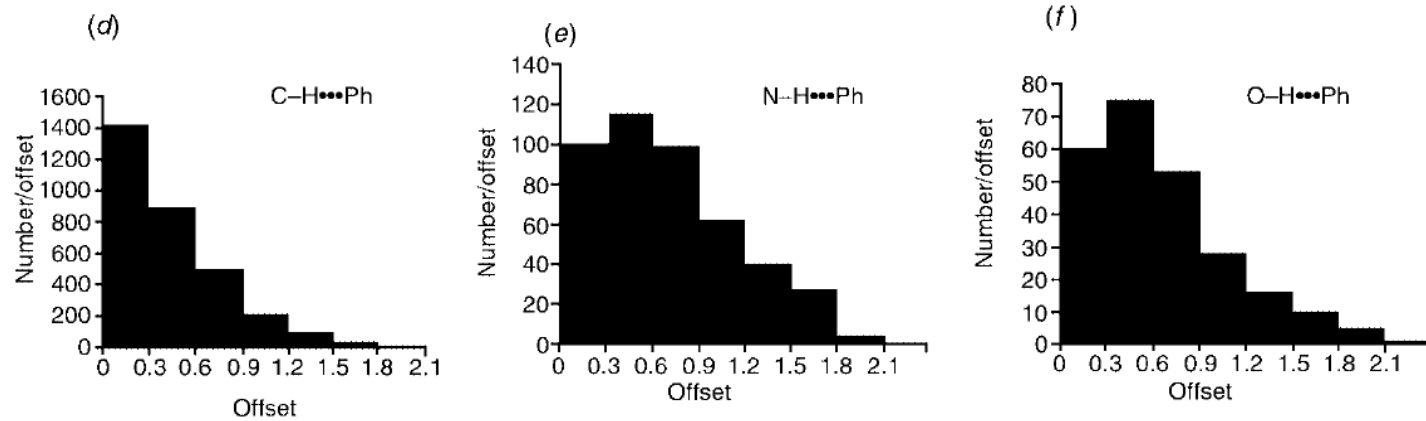


Na grubym końcu siedzi więcej much niż na cienkim.
Pytanie: czy to oznacza, że gruby koniec kija bardziej "przyciąga" żądne miodu muchy?

Kij, miód i muchy 😊



Prawdopodobieństwo trafienia w środek tarczy jest najmniejsze.

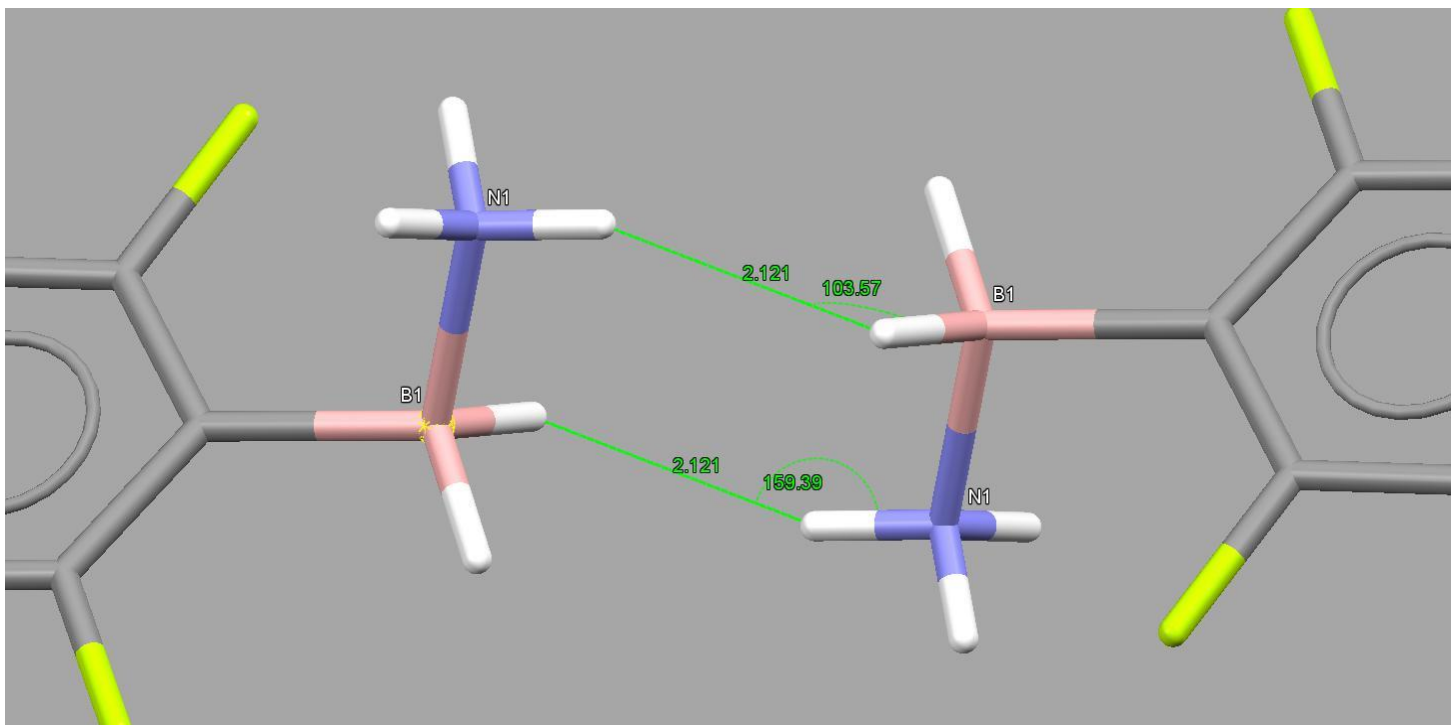


Zastosowanie poprawki $1/r$ dla kontaktów X-H...Ph (X = C, N, O).

Wiązania diwodorowe.

Oddziaływania te można opisać schematem X–H...H–M, w którym ugrupowanie X–H ma typowy charakter donorowy opisany w przypadku klasycznych wiązań wodorowych a M–H posiada polaryzację $M^{\delta+}-H^{\delta-}$ oznaczającą akceptorowy charakter wodoru, w którym M może być atomem metalu (np. Ir, Os, Co, Re, Fe, Al., Ge i inne) lub boru.⁴⁹ Atomy w ugrupowaniu X–H...H mają tendencję do przyjmowania układu liniowego (w szerokim przedziale kątowym ok. 120-180°) podczas gdy fragment H...H–M przyjmuje często orientacje w zakresie niższych wartości kątowych. Odległości H...H są mniejsze od sumy ich promieni van der Waalsa. Energie wiązań diwodorowych i wodorowych są w tych samych przedziałach wartości.

⁴⁹ R. Custelcean, J.E. Jackson, Dihydrogen Bonding: Structures, Energetics, and Dynamics. *Chem. Rev.* **101** (2001) 1963.



Wiązanie diwodorowe w kryształach pentafluorofenyloboran-amina.⁵⁰

⁵⁰ E.A. Jacobs, A. Fuller, S.J. Coles, G.A. Jones, G.J. Tizzard, J.A. Wright, S.J. Lancaster, Synthesis and Structure of Amido- and Imido(pentafluorophenyl)borane Zirconocene and Hafnocene Complexes: N-H and B-H Activation. *Chem.-Eur.J.* **18** (2012) 8647.

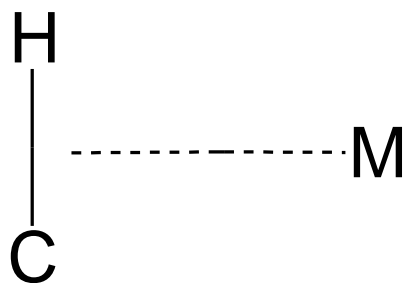
Odwrotne wiązanie wodorowe.

Jeżeli ugrupowanie X–H ma polarność typu $X^{\delta+}-H^{\delta-}$ oznacza to, że istnieje możliwość utworzenia oddziaływania typu $X^{\delta+}-H^{\delta-} \dots A^{\delta+}$, które pozornie może mieć cechy klasycznego wiązania wodorowego. Formalnie spełnia ono definicję wiązania wodorowego sformułowaną przez Paulinga w której atom wodoru oddziałuje z dwoma innymi atomami i tworzy wiązanie między nimi. Połączone atomy X i A nie mają jednak charakteru elektroujemnego. Aby odróżnić te dwa przypadki wprowadzono pojęcie odwrotnego wiązania wodorowego.⁵¹ Jednym z możliwych takich oddziaływań jest wiązanie litowe Li–H ... Li–H.

⁵¹ I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, Inverse Hydrogen-Bonded Complexes, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997) 4236.

Oddziaływania agostyczne mają charakter trójcentrowy dwuelektronowy. Zachodzą pomiędzy elektronowo deficytowym atomem metalu a pojedynczym wiązaniem σ ugrupowania C–H.

Pomiędzy oddziaływaniami agostycznymi a wiązaniami wodorowymi istnieją zasadnicze różnice. Wiązania wodorowe X–H...A są tworzone jako trójcentrowe czteroelektronowe oddziaływania, w których orientacja grupy donorowej wskazuje położenie akceptora. W oddziaływaniu agostycznym, atom metalu wykazujący niedobór elektronów znajduje się blisko wiązania C–H bogatego w elektrony. Geometryczna forma oddziaływania ma kształt litery T.⁵²



⁵² M. Brookhart, M.L.H. Greenb, G. Parkin, Agostic interactions in transition metal compounds. *PNAS* **104** (2007) 6908.

Parametry geometryczne oddziaływań agostycznych:

kąt C–H...M w przypadku kryształów [LiB(CH₃)₄] wynosi około 50°
odległość H...M ok. 2,16-2,45Å jest w istotny sposób krótsza od sumy ich promieni van der Waalsa.

Oddziaływania agostyczne zazwyczaj zachodzą jako oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe. Międzycząsteczkowe oddziaływania obserwowano w przypadkach par jonowych.⁵³

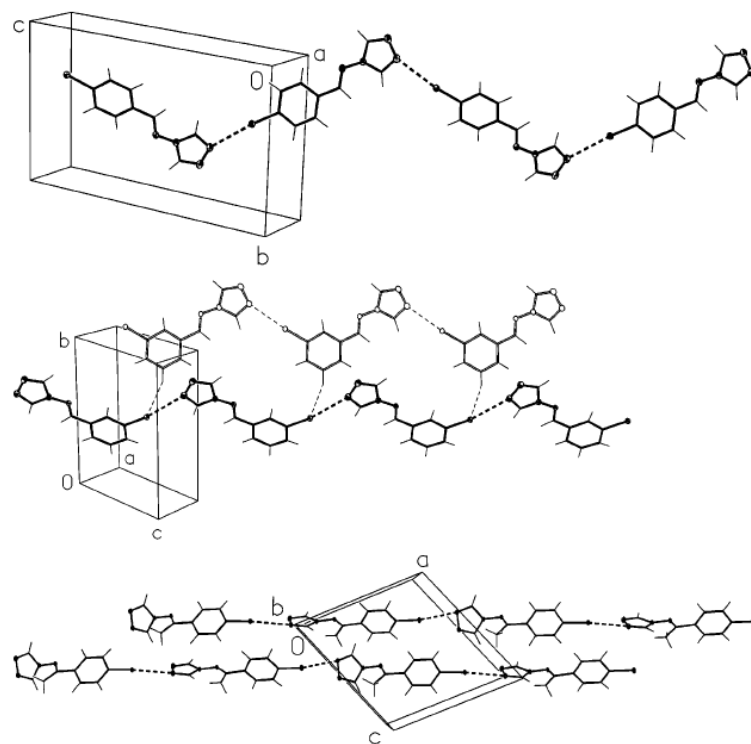
⁵³ D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, G.R. Desiraju, Agostic interactions in organometallic compounds. Cambridge Structural Database studies. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 3925.

Wiązanie halogenowe⁵⁴ jest niekowalencyjnym oddziaływaniem pomiędzy atomami chlorowców (kwasami Lewisa) a elektroobojętymi lub anionowymi zasadami Lewisa. Istnieje duża analogia pomiędzy tymi oddziaływaniami a wiązaniami wodorowymi. Najczęściej spotykanymi wiązaniami halogenowymi są D–X...A gdzie D = C, N, inne; X = Cl, Br, I; A = N, O, S, Se, Cl, Br, I, I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻

Wiązania halogenowe istnieją dzięki efektom polaryzacyjnym z udziałem atomu chlorowca. Tłumaczy to szereg I > Br > Cl >> F odpowiadający sile tworzenia wiązań halogenowych, przy czym atomy fluoru praktycznie nie tworzą wiązań halogenowych jako atomy grup donorowych lecz jedynie jako ich akceptory.

Siła wiązań halogenowych zależy również od rodzaju atomu donora D. Zmienia się ona od największej do najmniejszej w kolejności C(sp)–X > C(sp²)–X > C(sp³)–X.

⁵⁴ P. Metrangolo, F Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114.

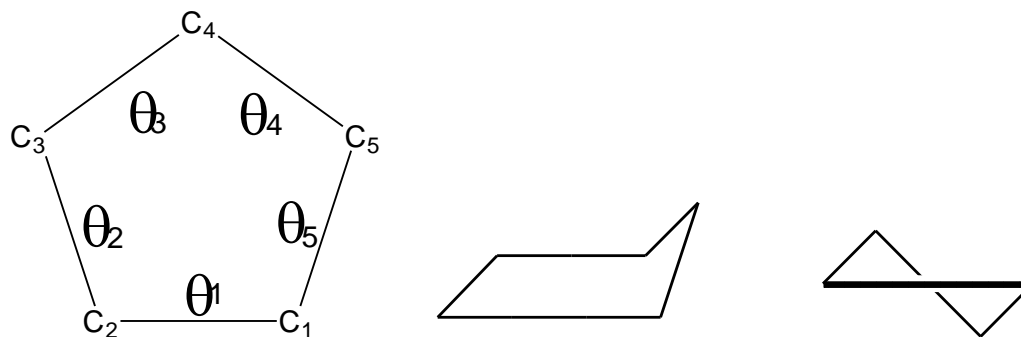


łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniami halogenowymi C–Br...N w bromopochodnych zasad Schiffa.⁵⁵ W badanych kryształach wiązania halogenowe były dominującym oddziaływaniem międzycząsteczkowym.

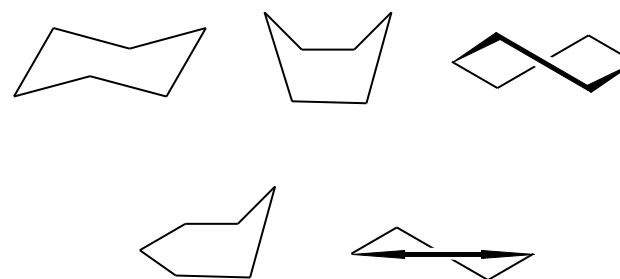
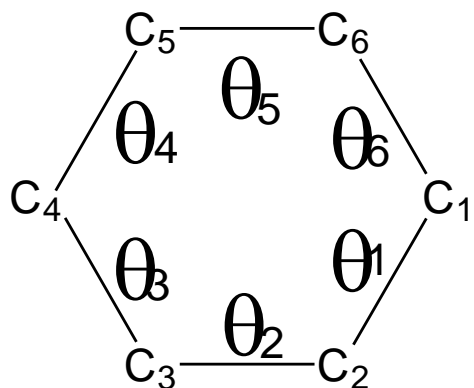
⁵⁵ S. Berski, Z. Ciunik, K. Drabent, Z. Latajka, J. Panek, Dominant Role of C–Br...N Halogen Bond in Molecular Self-Organization. Crystallographic and Quantum-Chemical Study of Schiff-Base-Containing Triazoles. *J. Phys. Chem. B***108** (2004) 12327.

Parametry pofałdowania pierścieni

- Wizualna oceny kształtu cząsteczki.
- Określenie konformacji pierścieni na podstawie wartości (znaków) odpowiednich kątów torsyjnych.



Kąty torsyjne					Konformacja
θ ₁	θ ₂	θ ₃	θ ₄	θ ₅	
0	+	-	+	-	koperta /envelope
-	+	-	-	+	półkrzesło /twist





Kąty torsyjne						Konformacja
θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	
+	-	+	-	+	-	krzesło/chair
0	+	-	0	+	-	łódka/boat
-	+	+	-	+	+	skrzyta łódka /twist boat
0	0	+	-	+	-	sofa /half boat
0	+	-	+	-	+	półkrzesło half-chair

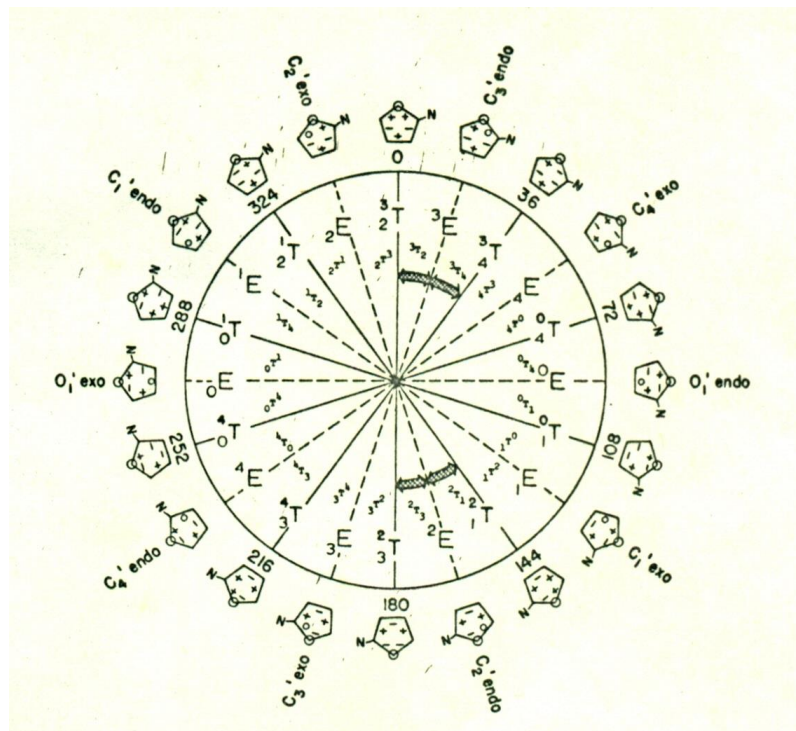
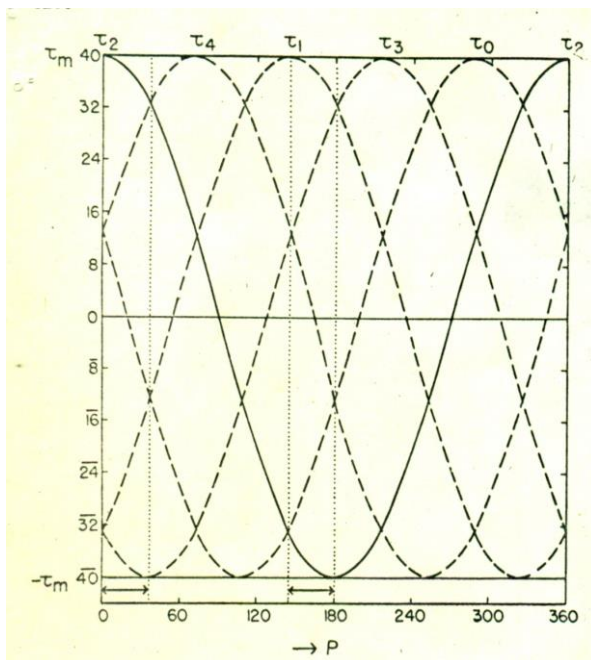
Koncepcja pseudorotacji cyklopentanu.

$$z_j = \sqrt{\frac{2}{5}} q \cos 2\left(\frac{2\pi}{5} j + \varphi\right)$$

q jest amplitudą pofałdowania, φ jest kątem fazowym maksymalnej amplitudy, j jest numerem atomu ($j=1, 2, 3, 4, 5$).

Są możliwe dwa rodzaje pofałdowania pierścienia cyklopentanu:

-  dla kąta fazowego $\varphi = n\pi/10$ obserwujemy konformację kopertową,
-  dla kąta fazowego $\varphi = (2n+1)\pi/20$ konformacje półkrzesłową.

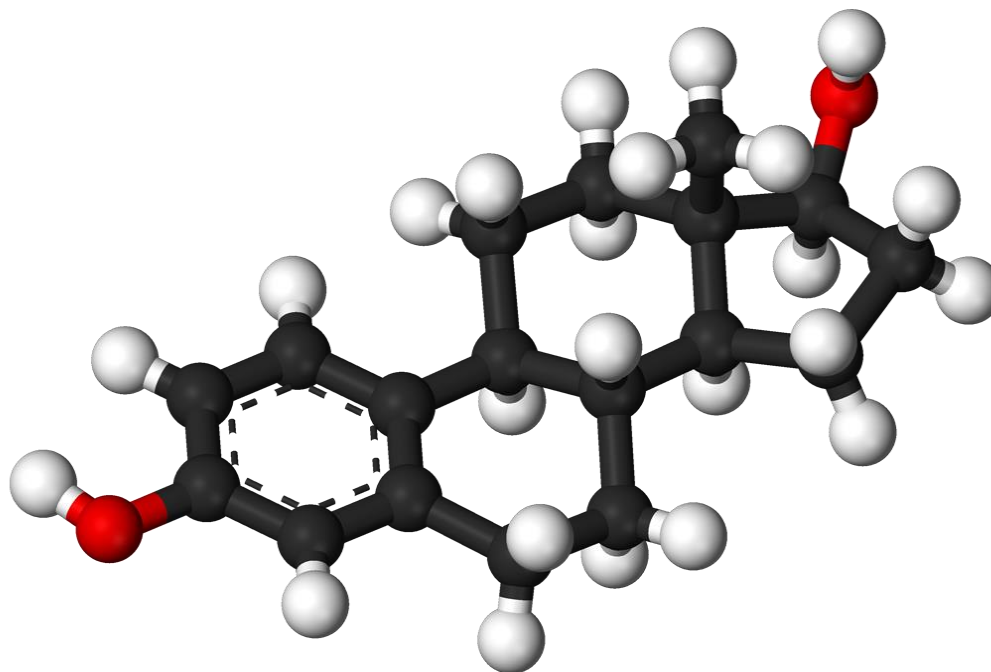


$$\tan P = \frac{(\theta_2 + \theta_4) - (\theta_1 + \theta_3)}{2\theta_0(\sin 36 + \sin 72)}$$

numeracja atomów zaczyna się od 0 dla tlenu.

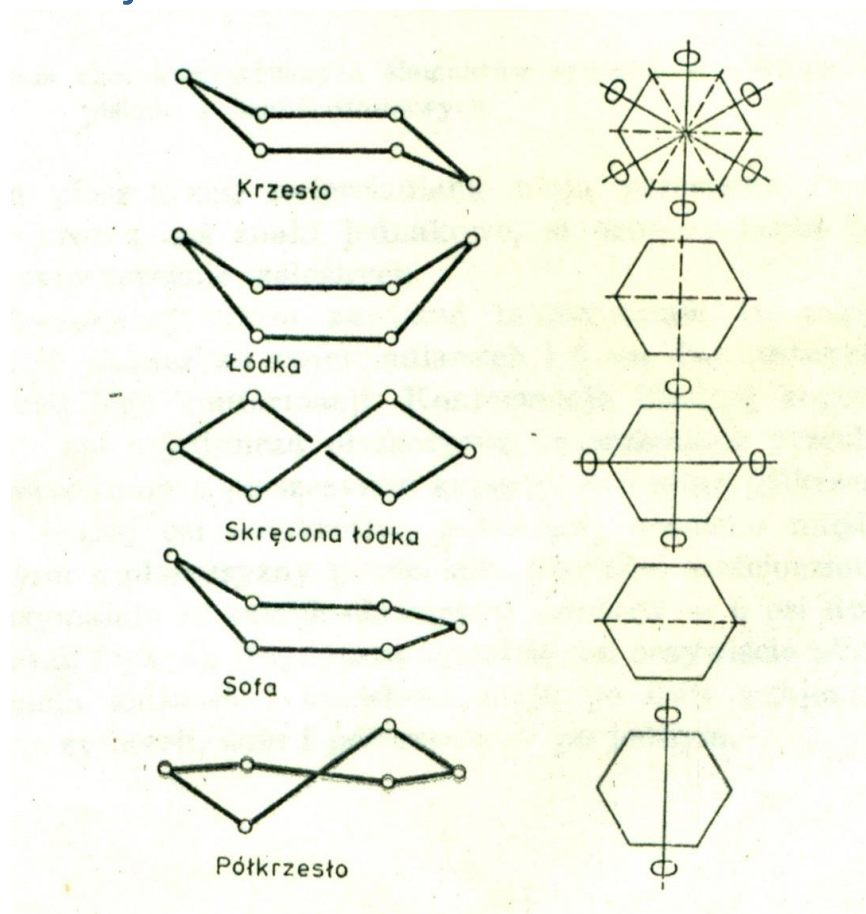
Metoda Duaxa i Nortona dla sterydów.

Warto zauważyć, że obejmowała również konformację pierścieni sześcioczłonowych.



Rys. 64. Estradiol (<http://pl.wikipedia.org>)

Parametry asymetrii ΔC_5 (dla płaszczyzny zwierciadlanej) i ΔC_2 (dla osi dwukrotnej).
wyrażające w sposób liczbowy odchylenie konformacji od jednej z wyidealizowanych
form przedstawionych poniżej.

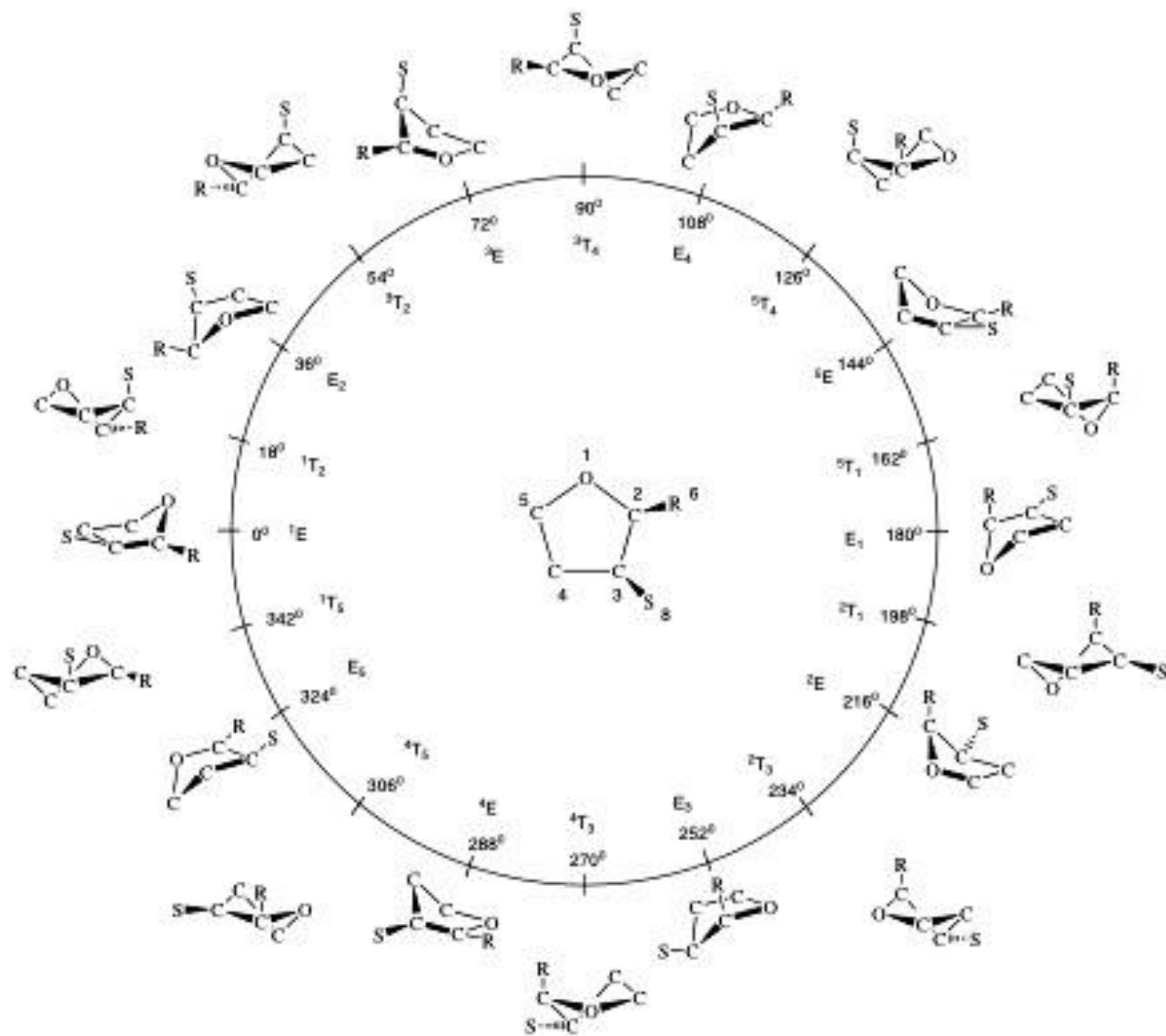


Metoda Cremera i Pople'a.

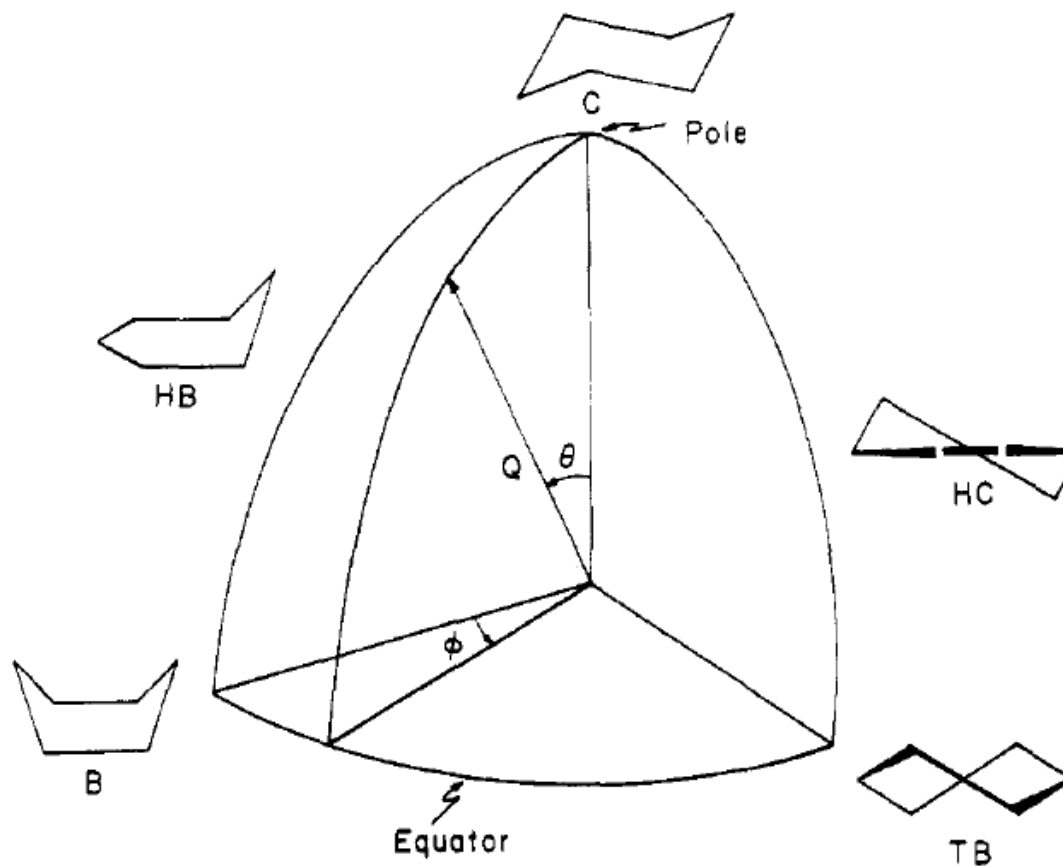
Metoda polega na obliczeniu współrzędnych sferycznych Q , θ i ϕ na podstawie wartości wychyleń z_j atomów pierścienia ponumerowanych od $j=1, 2, \dots$ ze średniej płaszczyzny.

Konformacja pierścieni pięcioczłonowych jest wyrażana dwoma parametrami: q_2 i ϕ_2 .

q_2	ϕ_2 [°]	konformacja	q_2	ϕ_2 [°]	konformacja
a m p l i t u d a	0	¹ E	a m p l i t u d a	180	E ₁
	18	¹ T ₂		198	² T ₁
	36	E ₂		216	² E
	54	³ T ₂		234	² T ₃
	72	³ E		252	E ₃
	90	³ T ₄		270	⁴ T ₃
	108	E ₄		288	⁴ E
	126	⁵ T ₄		306	⁴ T ₅
	144	E ₄		324	E ₅
	162	⁵ T ₁		342	¹ T ₅



Konformacja pierścieni sześcioczłonowych jest wyrażana przez trzy współrzędne sferyczne: Q , θ i ϕ .



Ćwiartka sfery konformacyjnej pierścieni sześcioczłonowych.

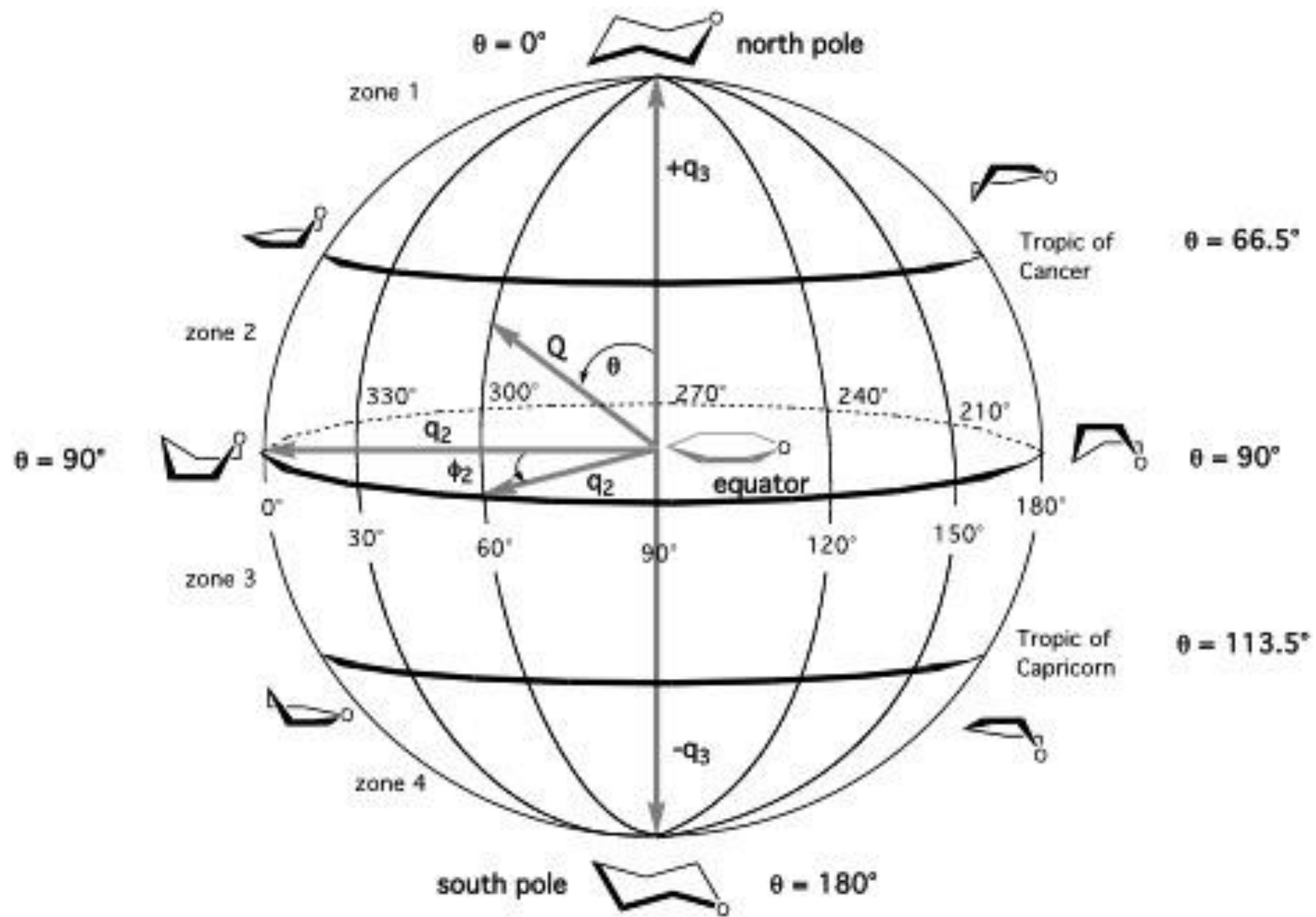
Dla $\theta = 0^\circ$ konformacja krzesłowa 4C_1 , dla $\theta = 180^\circ$ 1C_4 .

Dla $\theta = 90^\circ$ i $\phi = 0, 60, 120, 180, 240, 300^\circ$ jest sześć konformacji łódek (B).

Dla $\theta = 90^\circ$ i $\phi = 30, 90, 150, 180, 210, 270^\circ$ jest sześć konformacji skręconych łódek (TB).

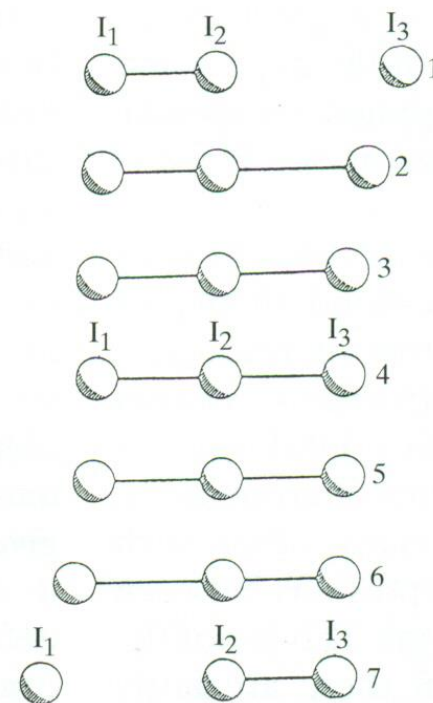
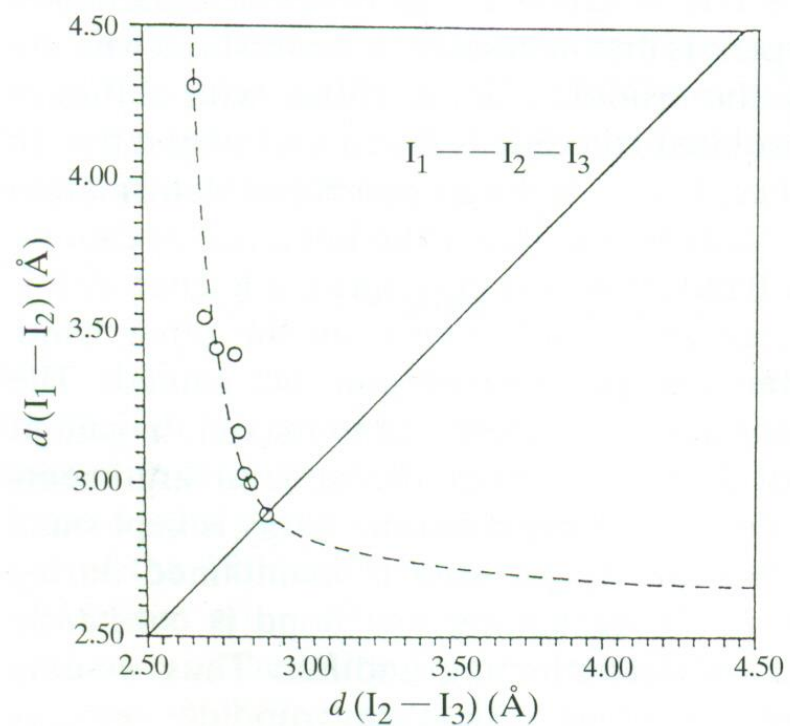
Dla $\theta = 50,8^\circ$ i $\phi = 0, 60, 120, 180, 240, 300^\circ$ są konformacje sofa (HB).

Dla $\theta = 50,8^\circ$ i $\phi = 30, 90, 150, 180, 210, 270^\circ$ są konformacje półkrzesła (HC).

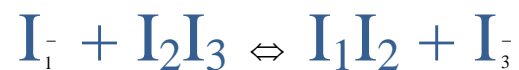


Korelacja między strukturą a właściwościami chemicznymi

Ścieżki reakcji chemicznych



Wykres zależności d_1 względem d_2 (z lewej) oraz odpowiadające im struktury z prawej strony.

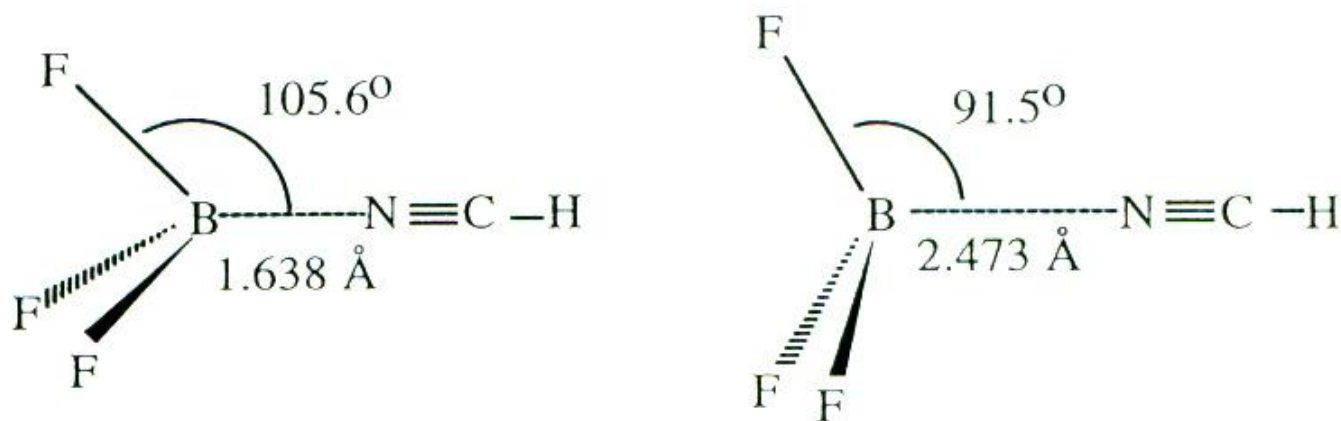


YML_3X gdzie $M = Al, Si, Ge, Sn, Zn, Cd$ (ale niestety nie C). Może on przyjmować geometrię tetraedyczną, bipyramidy trygonalnej i pośrednie:

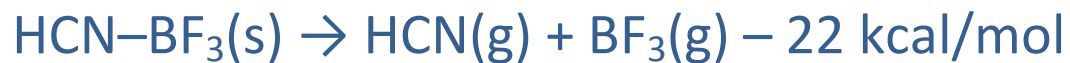


Analiza odległości $Y \cdots ML_3X$, $YML_3 \cdots X$ oraz YML_3X może ujawnić pewne szczegóły kontaktów odpowiadające przebiegowi reakcji S_N2 .

Rola otoczenia $F_3B \cdots NCH$



Struktura molekularna kompleksu donorowo-akceptorowego $BF_3 \cdots NCH$ w kryształach (na lewo) i w fazie gazowej (na prawo).



Energia upakowania zdeformowanych cząsteczek = -23 kcal/mol

Energia upakowania cząsteczek niezdeformowanych jest czterokrotnie mniejsza.
Dla $\text{HC}_3\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{BF}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdots\text{BF}_3$, i $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{BF}_3$ również zaobserwowano korelację między $\text{B}\cdots\text{N}$ i kątem $\text{F}-\text{B}\cdots\text{N}$. Określono następującą empiryczną zależność:

$$d = d_0 - c \ln[9 \cos^2 \alpha(\text{FBN})]$$

$d_0 = 1,57 \text{ \AA}$ i $c = 0,19 \text{ \AA}$.

Jeżeli $\alpha \rightarrow 90^\circ$, $\cos \alpha \rightarrow 0$ to $\text{B}\cdots\text{N} \rightarrow \infty$.

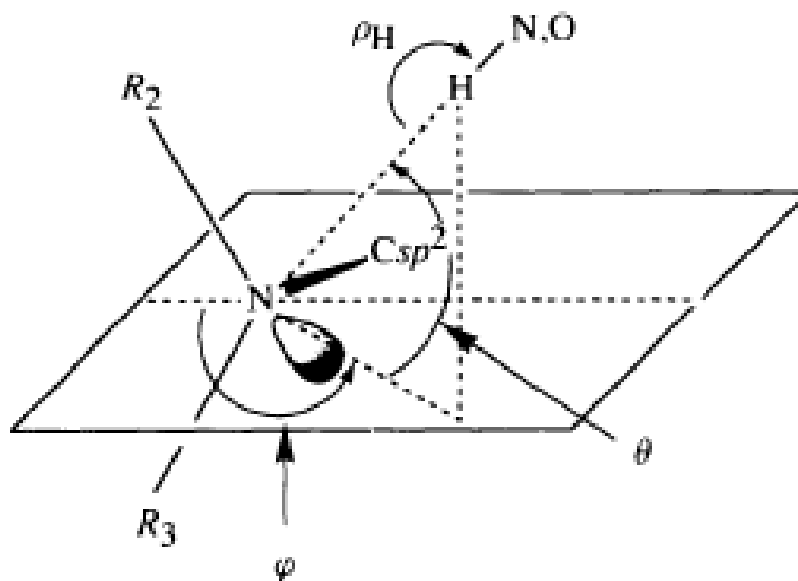
Jeżeli $\alpha \rightarrow 109,4^\circ$ $\cos \alpha \rightarrow \frac{1}{3}$ to $\text{B}\cdots\text{N} \rightarrow 1,57 \text{ \AA}$.

Powyższe wyrażenie odpowiada **zależności pomiędzy rzędem wiązania a długością wiązania** gdzie rząd wiązania wyrażony jest poprzez wielkość kąta.

Od struktury do reakcji chemicznej.

Analiza wiązań wodorowych i rola otoczenia.

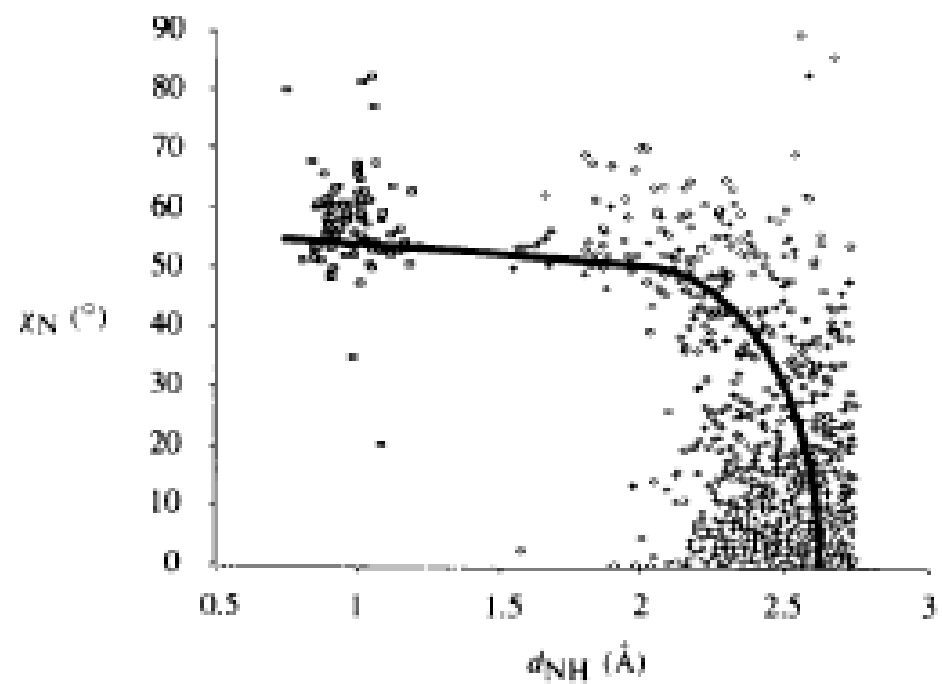
redukcja $Nsp^2 \rightarrow Nsp^3$



Parametry geometryczne do opisu oddziaływań wodorowych z udziałem III rz. atomu azotu.

Miarą przemiany był χ_N (kąt pomiędzy wektorem C—N a płaszczyzną NR_2R_3).

Wykres $d_{N...H}$ względem χ_N został zinterpretowany jako ścieżka reakcji protonowania atomu azotu (rysunek poniżej).



Ścieżka reakcji protonowania azotu. Wykres sporządzony na podstawie analizy struktur z CSD.

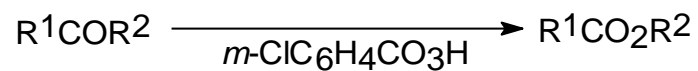
Reakcje chemiczne w kryształach.

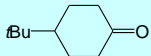
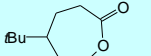
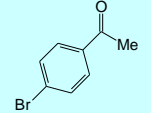
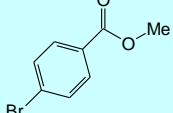
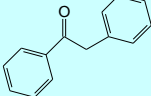
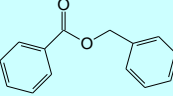
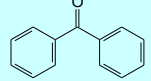
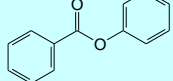
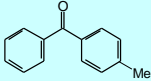
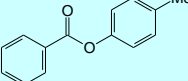
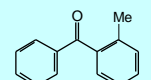
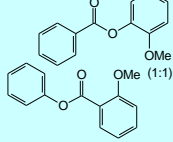


Na drodze ucierania kryształów związków organicznych udało się przeprowadzić już wiele różnych reakcji chemicznych: m.in. utleniania ketonów w reakcji Baeyera-Villigera i ich redukcji za pomocą NaBH_4 , sprzęgania pochodnych fenoli oraz enancjoselektywne reakcje Wittiga i addycji Michaela.⁵⁶ Wszystkie reakcje przebiegały z wyższą wydajnością niż w roztworze (tabela poniżej).

⁵⁶ K. Tanaka, F. Toda, Solvent-Free Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **100** (2000) 1025.

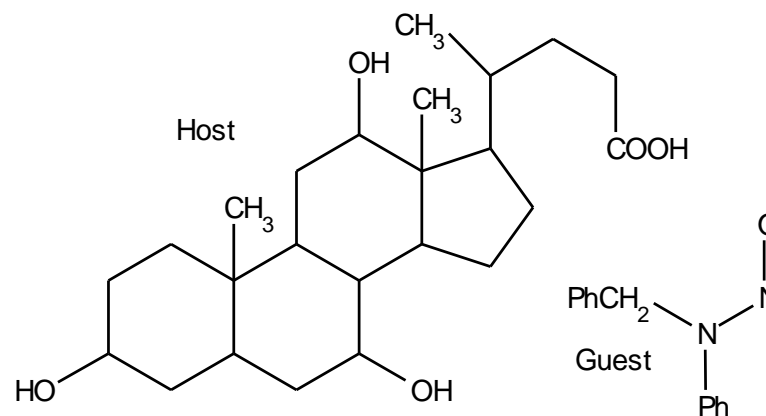
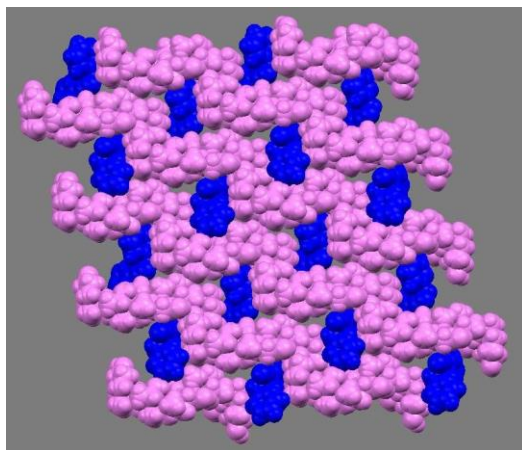
Wydajności reakcji utleniania Bayera-Villigera w ciele stałym i w CHCl₃.⁵⁷



Keton	Czas	Produkt	Wydajność (%)	
			Ciało stałe	CHCl ₃
	30 min		95	94
	5 dni		64	50
	24 h		97	46
	24 h		85	13
	24 h		50	12
	4 dni		39	6

⁵⁷ F. Toda, *Making crystals by Reacting Crystals w Making Crystals by Design*, Ed. D. Braga, F. Grepioni, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

W 1987 roku odkryto,⁵⁸ że podczas ucierania w nujolu kryształów dwuskładnikowych typu gość – gospodarz⁵⁹ można otrzymać w reakcji syntezy nowy związek chemiczny. Nie była to już reakcja typu kryształ – kryształ lecz między dwoma składnikami jednego kryształu.



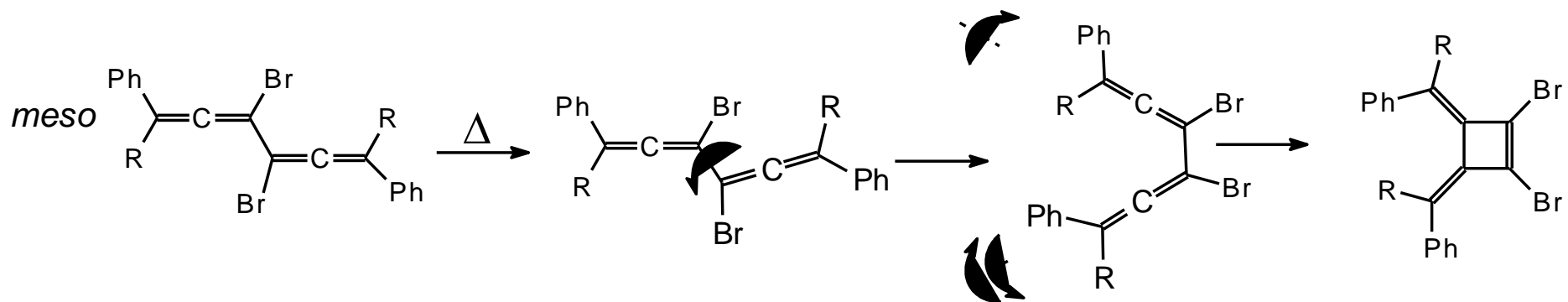
Przykład struktury kryształu typu gość-gospodarz.⁶⁰

⁵⁸ F. Toda, K. Tanaka, A. Sekikawa, Host-guest complex formation by a solid-solid reaction. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987, 279.

⁵⁹ Kryształy typu gość – gospodarz otrzymuje się na drodze współkryształizacji dwóch związków chemicznych, większego – gospodarza i mniejszego – gościa. Aby powstał kryształ, cząsteczki gościa i gospodarza muszą wykazywać tendencję do tworzenia ze sobą oddziaływań międzycząsteczkowych jak również muszą zostać spełnione wymogi maksymalnego upakowania. Tłumaczy to, dlaczego tylko nieliczne pary związków tworzą tego typu kryształy.

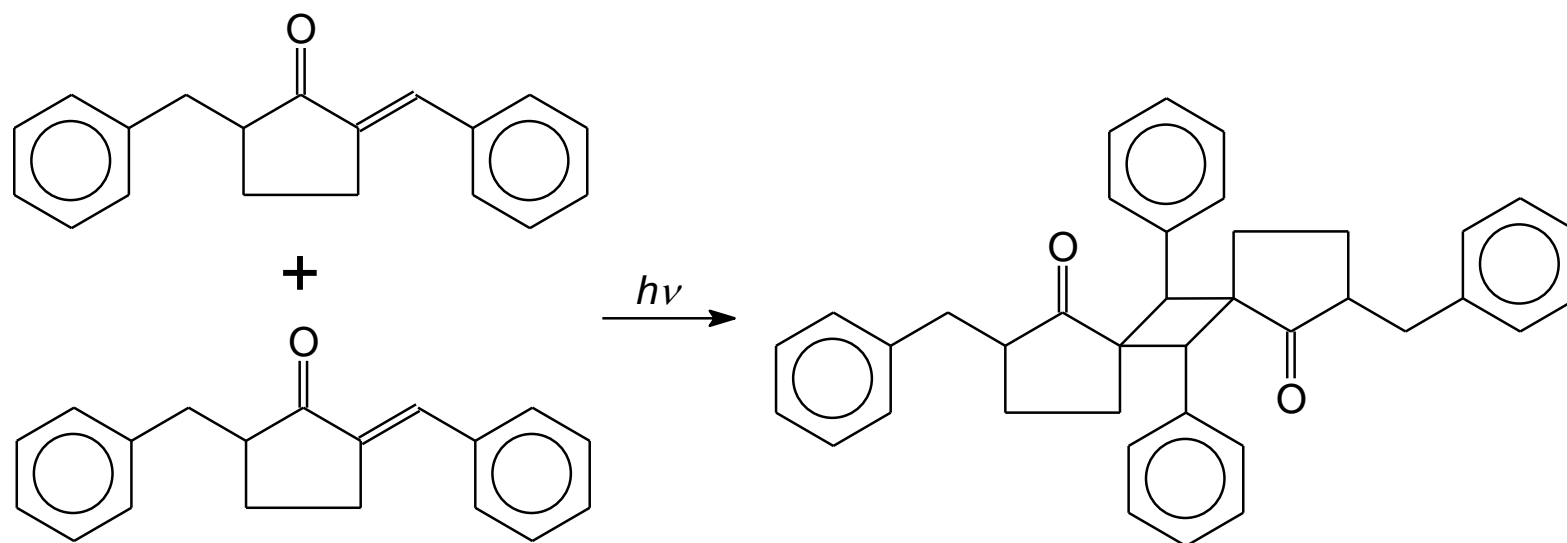
⁶⁰ M. Szyrszyng, E. Nowak, M. Gdaniec, M.J. Milewska, A. Herman, T. Połński, Circular Dichroism Spectra of the Achiral Guest *N*-Aryl-*N*-nitrosamines Included in the Crystal Host Matrices of Cholic Acid. *J. Org. Chem.*, **66** (2001) 7380.

Kolejnym typem kryształów w których mogą zachodzić reakcje są kryształy molekularne jednoskładnikowe. Ciekawe wyniki uzyskano dla reakcji cyklizacji pochodnych Allenów w ich kryształach zachodzącej wg schematu:⁶¹



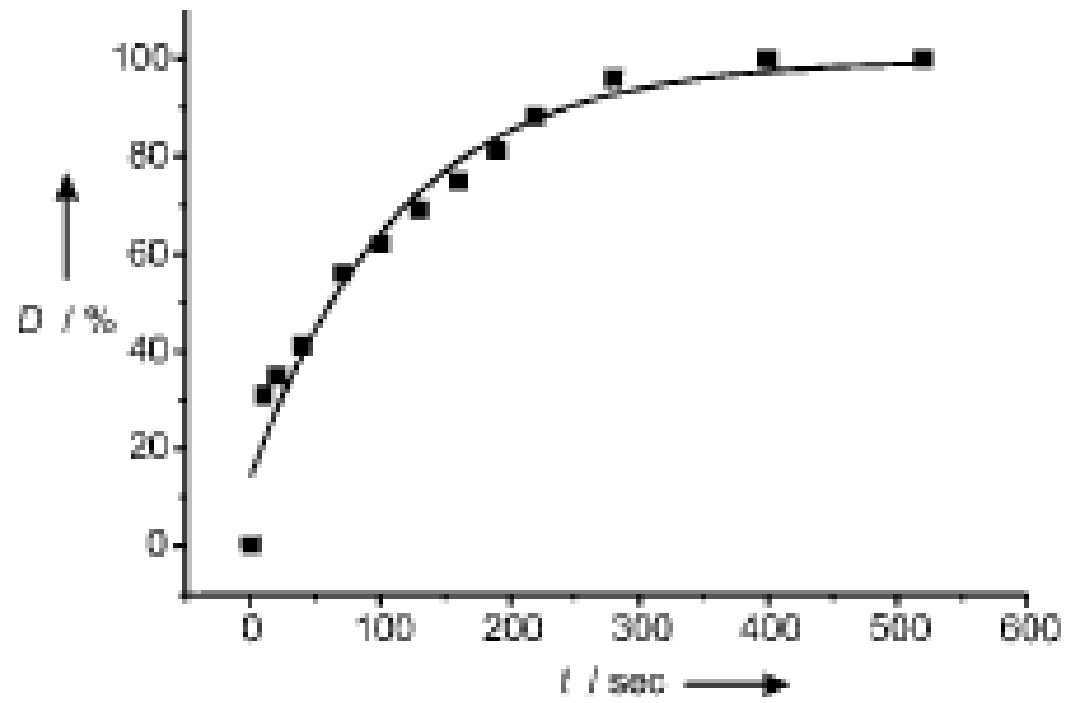
⁶¹ F. Toda, *Making crystals by Reacting Crystals in Making Crystals by Design*, Ed. D. Braga, F. Grepioni, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA.

Dlaczego powyższe syntezy nie są tak popularne? Reagenty muszą mieć jedną ważną cechę – zdolność do przemieszczania się w ciele stałym. Jak duże są to odcinki drogi pokazują badania rentgenograficzne reakcji cykloaddycji.⁶² Badana reakcja przebiega wg schematu na poniższym rysunku.

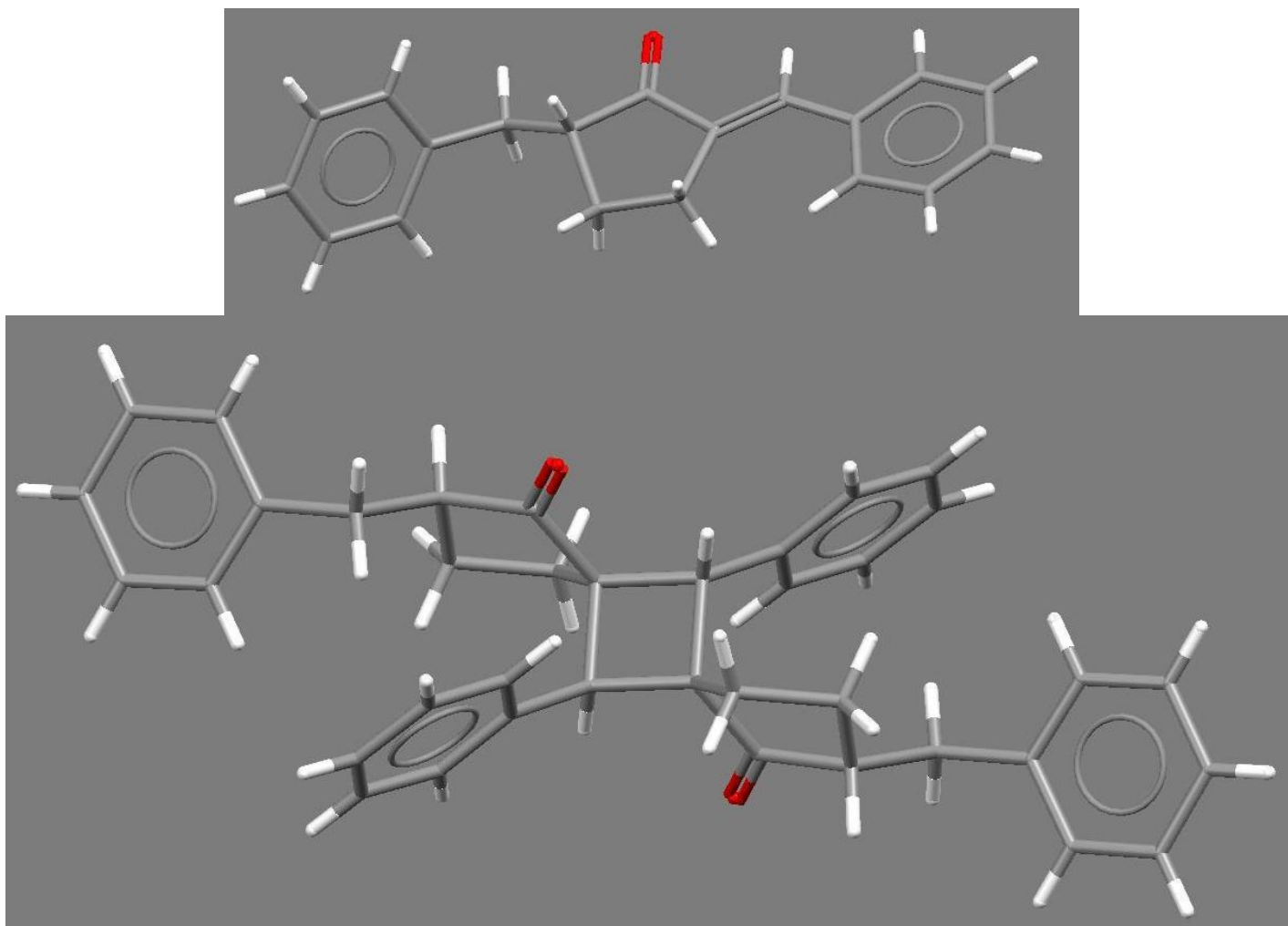


Reakcja cykloaddycji [2+2].

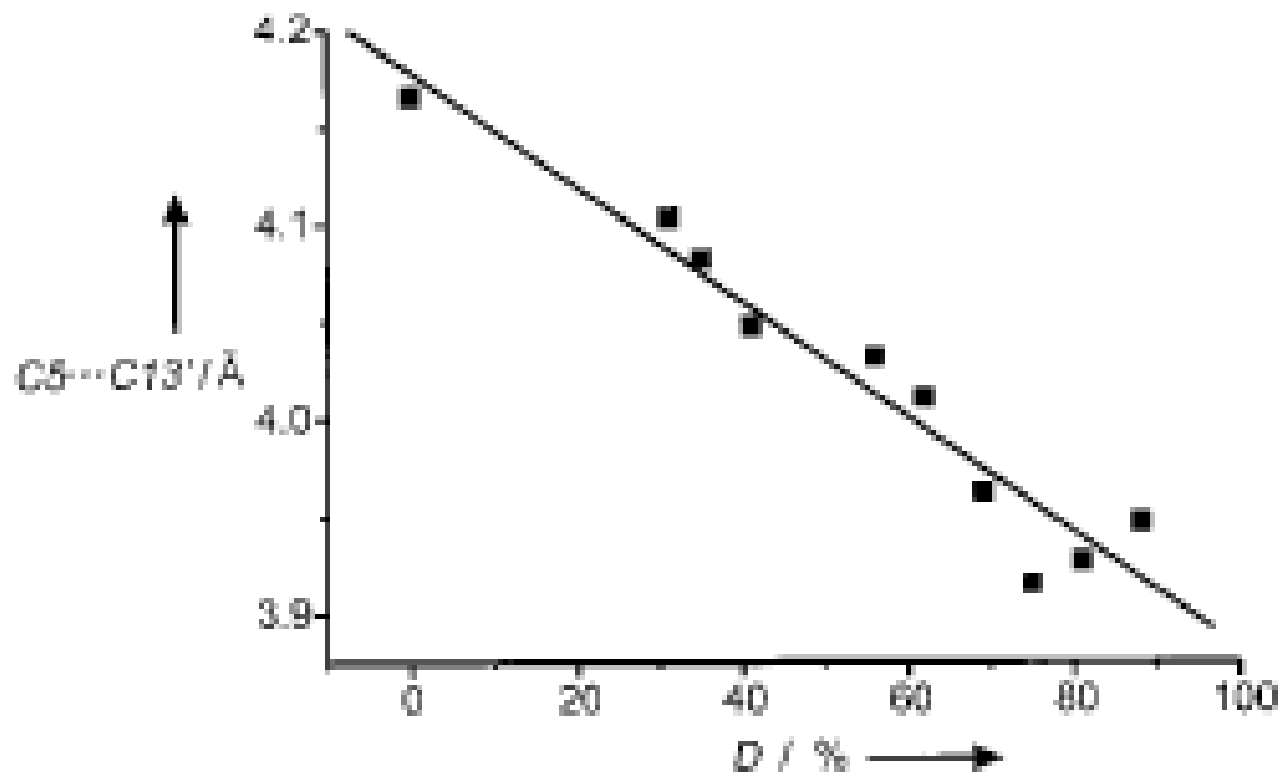
⁶² I. Turowska-Tyrk, Structural Transformations In a Crystal during the Photochemical Reaction of 2-Benzyl-5-benzylidenecyclopentanone. *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 3401.



Postęp reakcji w [%].



Struktura związku wyjściowego i produktu reakcji cyklizacji.

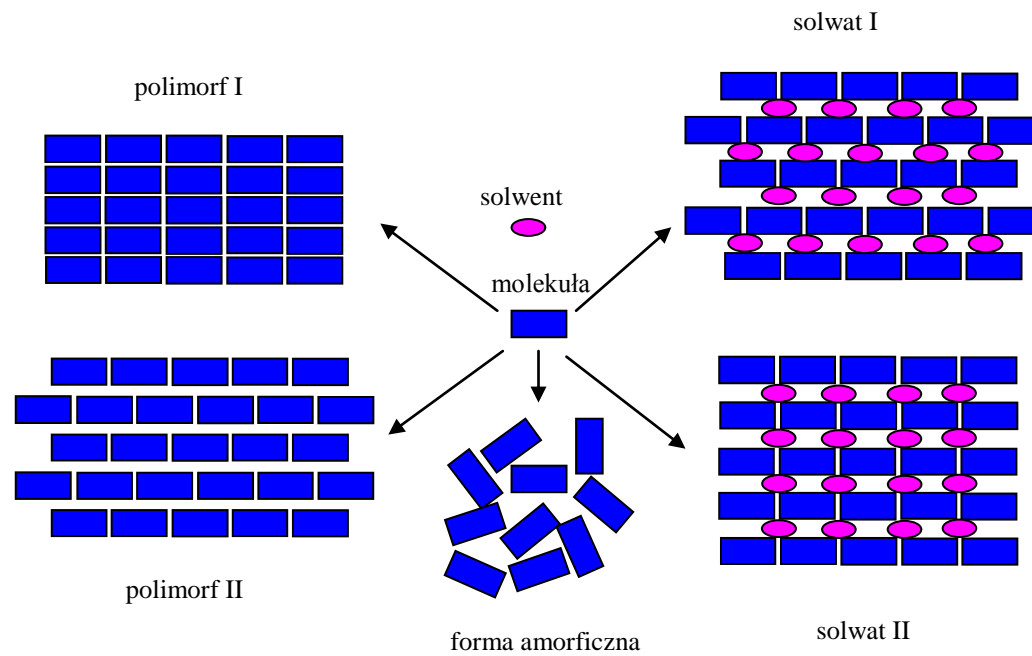


Wykres zmian odległości między atomami [Å] tworzącymi nowe wiązanie od początku do końca przebiegu reakcji.

Polimorfizm

- wielopostaciowość form krystalicznych związków chemicznych.
- przyczyny: różnice w upakowaniu cząsteczek lub ich konformacji (doboru rozpuszczalnika, panującego ciśnienia, temperatury, czasu krystalizacji itp.).

Pseudopolimorfizm – tendencja związku chemicznego do współkrystalizacji z rozpuszczalnikiem, np. wodą.



Zjawisko polimorfizmu i „pseudopolimorfizmu” (solwaty).

Przykłady

CaCO₃:

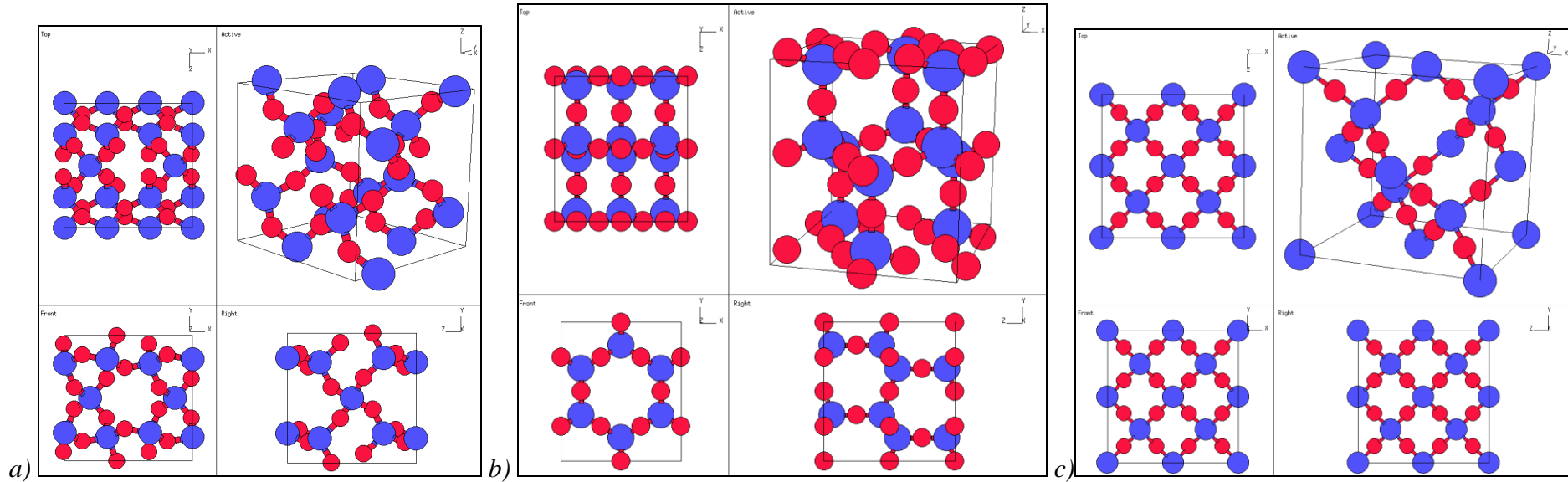
kalcyt (trygonalny, $\rho = 2,71 \text{ g/cm}^3$)

aragonit (rombowy, $\rho = 2,93 \text{ g/cm}^3$)

wateryt (heksagonalny, $\rho = 2,56 \text{ g/cm}^3$).

Do szeregu izomorficznego kalcytu należą: magnezyt MgCO₃, sferokobaltyn CoCO₃, syderyt FeCO₃ i rodochrozyt MnCO₃. Wszystkie wymienione kryształy są izostrukturalne z kalcytem.

SiO_2 . Pod normalnym ciśnieniem:



Struktury: α kwarcu, β trydymitu i β krystobalitu (<http://cst-www.nrl.navy.mil>).

Odmiany polimorficzne glicyny.

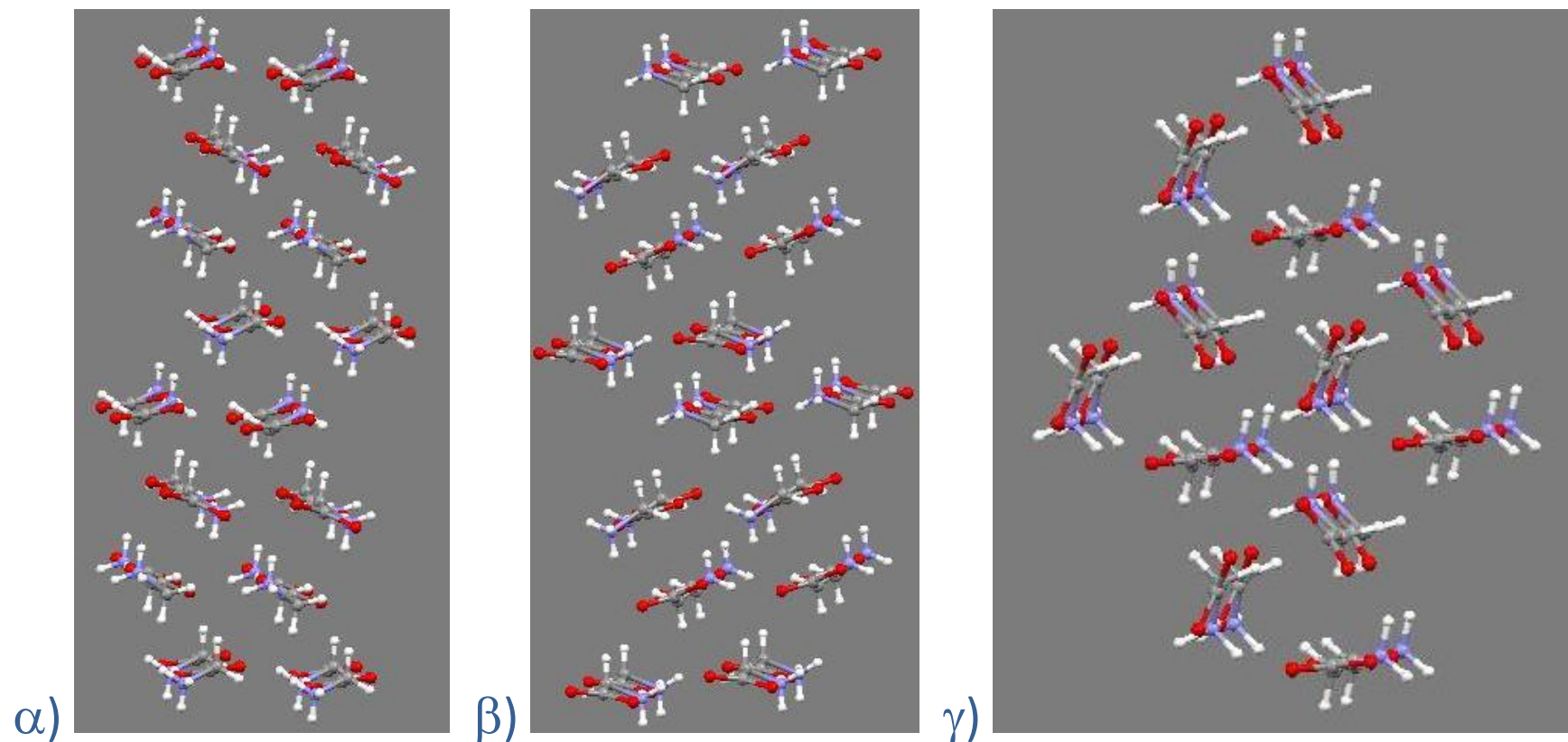
α -glicyna (kryształy jednoskośne, centrosymetryczne) krystalizuje z roztworu wodnego na drodze powolnego odparowywania wody.

β -glicyny (kryształy jednoskośnie, niecentrosymetryczne) krystalizuje z roztworu woda/etanol.

γ -glicyna (kryształy trygonalne, niecentrosymetryczne) jest najbardziej stabilną odmianą krystaliczną, krystalizuje z lekko kwaśnego roztworu wodnego, można również otrzymać naświetlając roztwór spolaryzowanym światłem laserowym.

Stabilność kryształów określono w kolejności $\gamma > \alpha > \beta$.

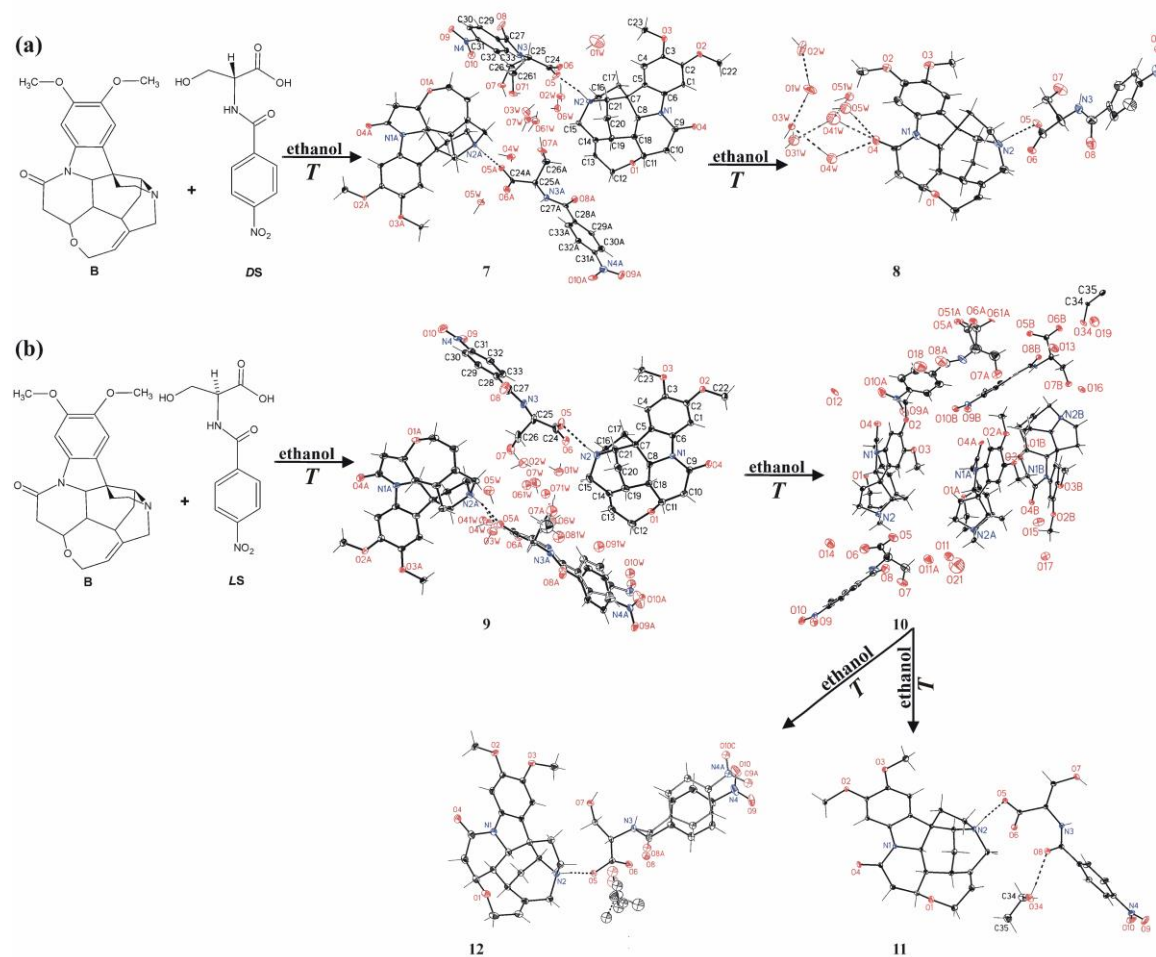
Wysokociśnieniowe badania wykazały, że można otrzymać inne odmiany polimorficzne glicyny nazwane odpowiednio δ i ϵ .



Trzy odmiany glicyny.

Uwaga: różnice w upakowaniu cząsteczek mają wpływ na ich konformację. Kąt torsyjny O–C–C–N ulega zmianom: w α -glicynie wynosi 19.1; w β -glicynie 25.0 i w γ -glicynie 15.5°.

Pseudopolimorfizm



Rekrytalizacja soli brucyna-4-nitrobenzoilo-L- i -D-seryna prowadząca do kryształów o różnej zawartości cząsteczek wody (B – brucyna, LS i DS. – odpowiednio 4-nitrobenzoilo-L- i -D-seryna).

W trakcie rekrystalizacji produktów reakcji brucyny⁶³ z 4-nitrobenzoilo-L-seryną lub 4-nitrobenzoilo-D-seryną otrzymujemy szereg różnorodnych produktów prowadzących zawsze do jednej lub dwóch końcowych postaci krystalicznych. W reakcji (a) kolejno powstają B·LS·3,25H₂O (**7**) i B·LS·4,5H₂O (**8**), w reakcji (b) B·DS·4H₂O (**9**), B·DS·3H₂O (**10**), B·DS·C₂H₅OH (**11**), B·DS·C₂H₅OH (**12**).⁶⁴

⁶³ Naturalny alkaloid służący do rozdziału racemicznego.

⁶⁴ A. Białońska, Z. Ciunik, Temperature dependent racemic resolution of N-4-nitrobenzoyl-DL-serine by fractional crystallization of brucinium diastereomeric salts. *Crystengcomm.* (2010) w druku.

Polimorfizm-pseudopolimorfizm: barbiturany, steroidy, sulfonamidy, antybiotyki, niesterydowe leki przeciwzapalne, pochodne uracylu i w szczególności **miejscowych anestetyków**. **Występowanie różnych form polimorficznych wiąże się z występowaniem różnic fizycznych**. Odmiany polimorficzne różnią się gęstością kryształów, właściwościami optycznymi, temperaturami topnienia, rozpuszczalnością, tendencjami do sublimacji, higroskopijnością, szybkością i ciepłem rozpuszczania.

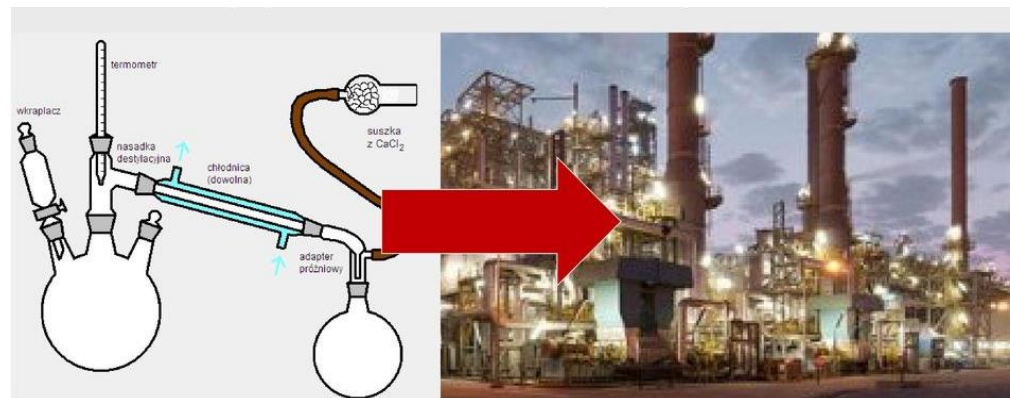
Jedną z najważniejszych konsekwencji tych różnic mogą być różnice w biodostępności.

Inną konsekwencją może być różna tendencja do wchodzenia w reakcje w fazie stałej lub w działaniu farmakologicznym.

Różnice w rozpuszczalności odmian polimorficznych mogą być przyczyną zmiany wchłaniania substancji aktywnej biologicznie.

Różnorodność form polimorficznych nie stanowi istotnego problemu w laboratoriach chemicznych. Jak pokazuje przykład soli brucyny wykazujących pseudopolimorfizm, zjawisko potrafi być dość skomplikowane lecz można je kontrolować.

Problemy pojawiają się przy



W przypadkach przeniesienia syntez chemicznych oraz procesów oczyszczania substancji na drodze krystalizacji do skali technicznej, w sytuacji nieco innych warunków fizykochemicznych oraz dużych nakładach finansowych, problemy te często nasilają się i niejednokrotnie stają się niezwykle trudne. Nieraz możemy się o tych problemach przekonać sami, kupując nie zawsze najlepsze produkty chemiczne. Czasami czytamy o tym w gazetach ponieważ bywa, że problem ma wymiar gospodarczy lub społeczny.

Prawo McCrona:

*Every compound has different polymorphic forms, and that, in general, the number of forms known for a given compound is proportional to the time and money spent in research on that compound.*⁶⁵

Każdy związek ma różne postaci polimorficzne i ogólnie liczba form znanych dla danego związku jest proporcjonalna do czasu i pieniędzy wydanych na badania tego związku.

⁶⁵ W.C. McCrone, *Polymorphism In Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Ed. By D. Fox, M.M. Labes, A. Weissberger, t. II, str. 726, Wiley Interscience, New York 1965.

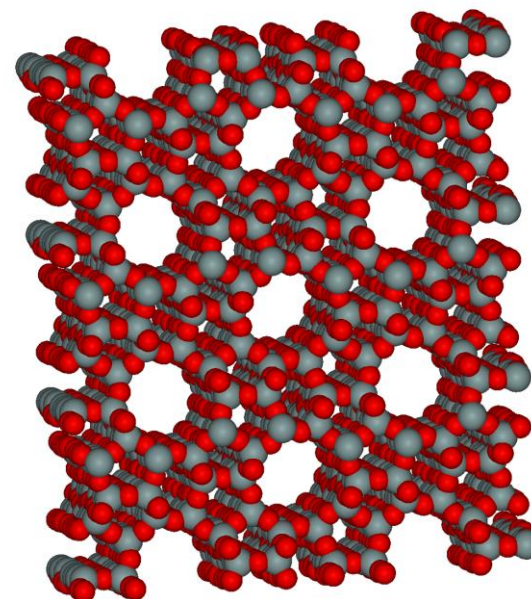
Kryształy porowate.

Możliwe zastosowania:

- do przechowywania różnych związków chemicznych (np. CO₂, CH₄, O₂, N₂),
- przeprowadzania specyficznych reakcji chemicznych,
- katalizy heterogenicznej,
- przesiewania innych związków,
- przenoszenia leków itd.

Cechą charakterystyczną kryształów porowatych są regularnie rozmieszczone w obszarze całego kryształu luki. Kryształy porowate mogą tworzyć związki nieorganiczne, organiczne, koordynacyjne, metaloorganiczne oraz ich mieszaniny (tzw. hybrydowe materiały porowate⁶⁶). Przykładem materiałów nieorganicznych są zeolity.

⁶⁶ C.B. Pakery, A.M. Beaty, D.S. Leinen, A Versatile to Porous Solids: Organic-Inorganic Hybrid Materials Assembled through Hydrogen Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999)1815.



Kryształ i struktura zeolitu ZSM-5 (<https://pl.wikipedia.org/wiki/Zeolity>)

Kryształy porowate tworzą wraz ze znajdującymi się w ich wnętrzu cząsteczkami układy gość – gospodarz. W zależności od związków chemicznych tworzących kryształ gospodarza wyróżniamy sztywne i miękkie kryształy porowate.⁶⁷

⁶⁷ S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Soft porous crystals. *Nature Chemistry* **1** (2009) 695.

Kryształy porowate:

(a) trzy klasy kryształów gospodarza:

(i) miękkie,

(ii) miękkie i regularne,

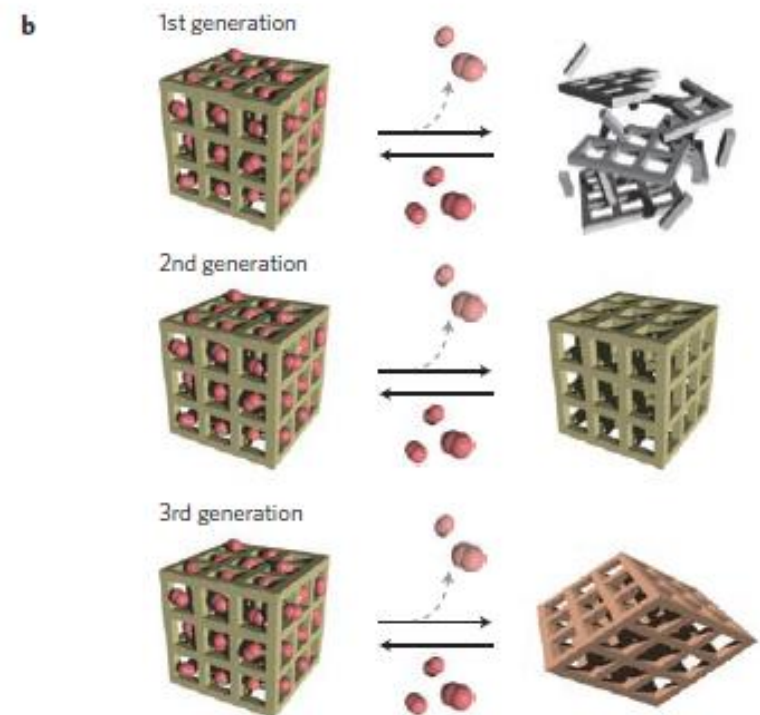
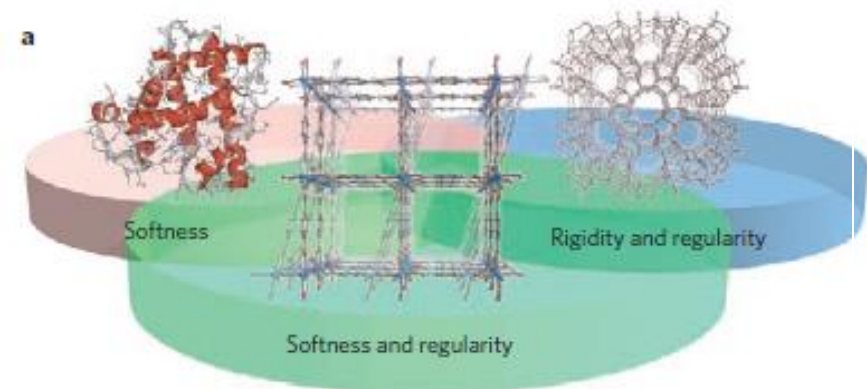
(iii) sztywne i regularne;

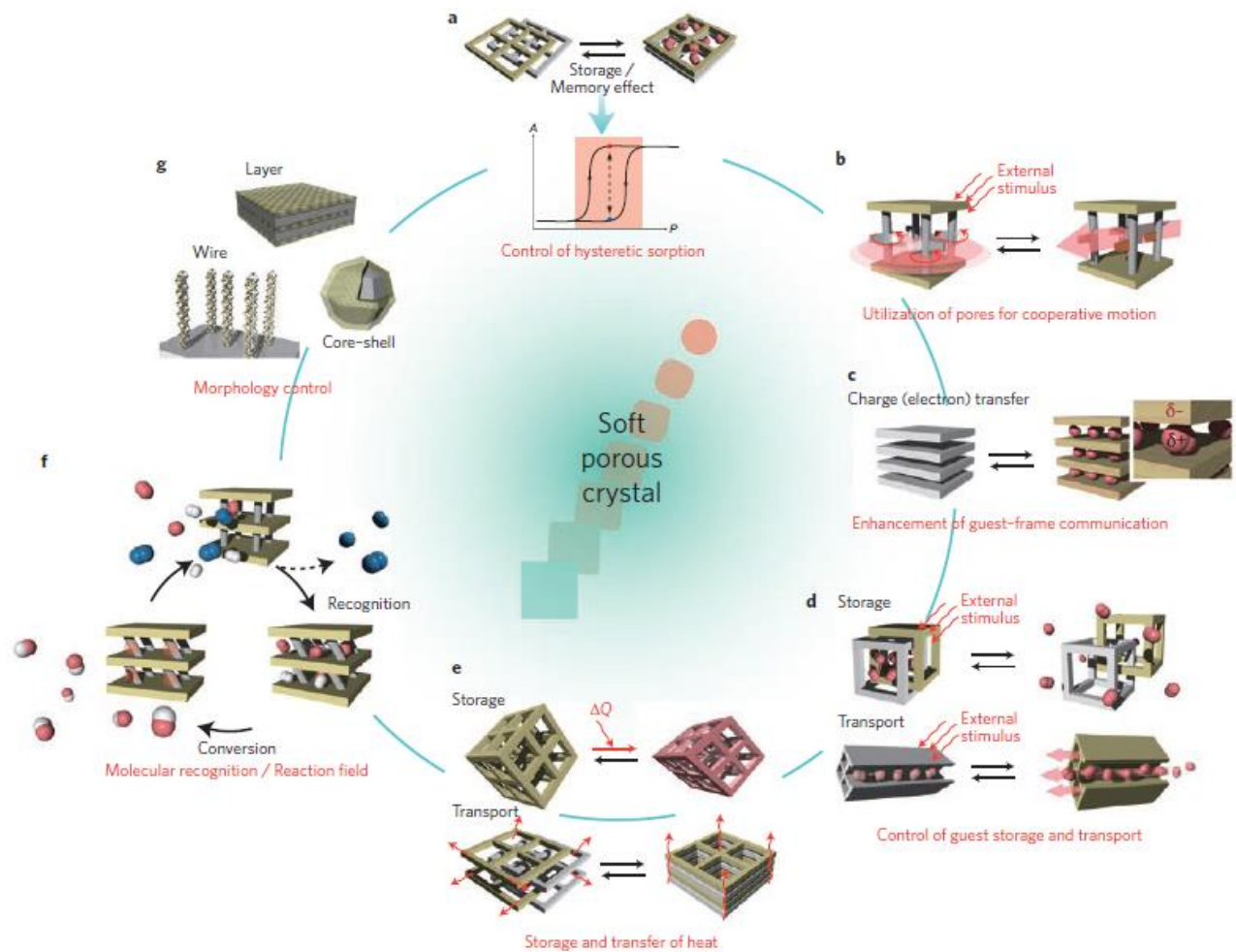
(b) trzy generacje kryształów gospodarza:

(1. generacja) ulegające rozpadowi po utracie gości

(2. generacja) sztywna budowa

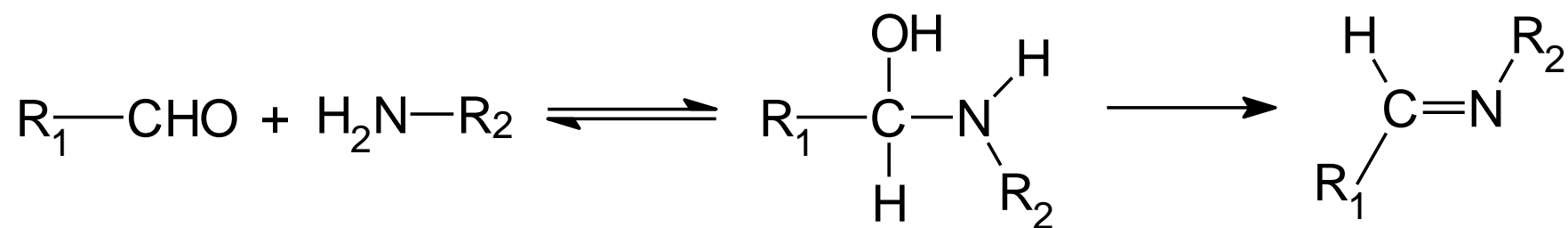
(3. generacja) dostosowujące się do gości.

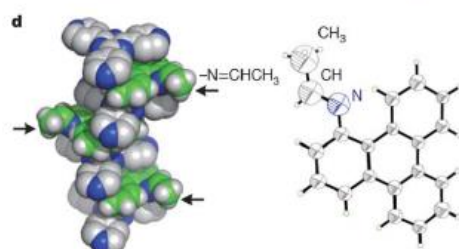
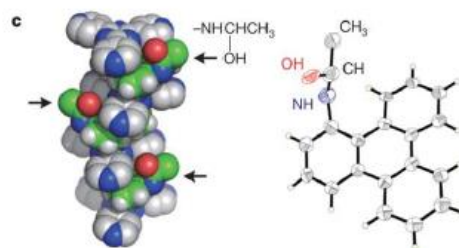
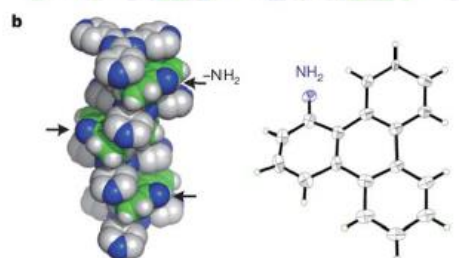
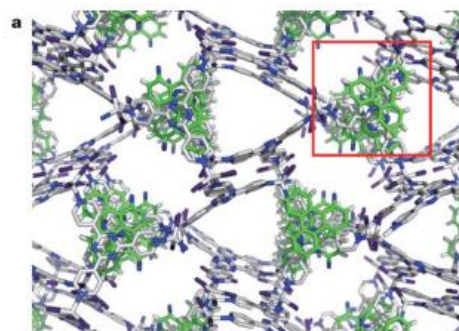




Przewidywane funkcje miękkich kryształów porowatych.

Kryształy porowate mogą służyć do przeprowadzania reakcji chemicznych, np. syntezy hemiaminali.

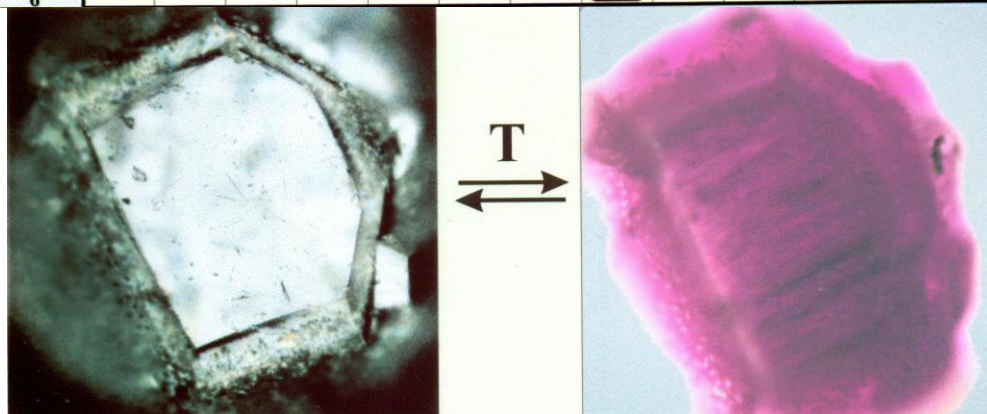




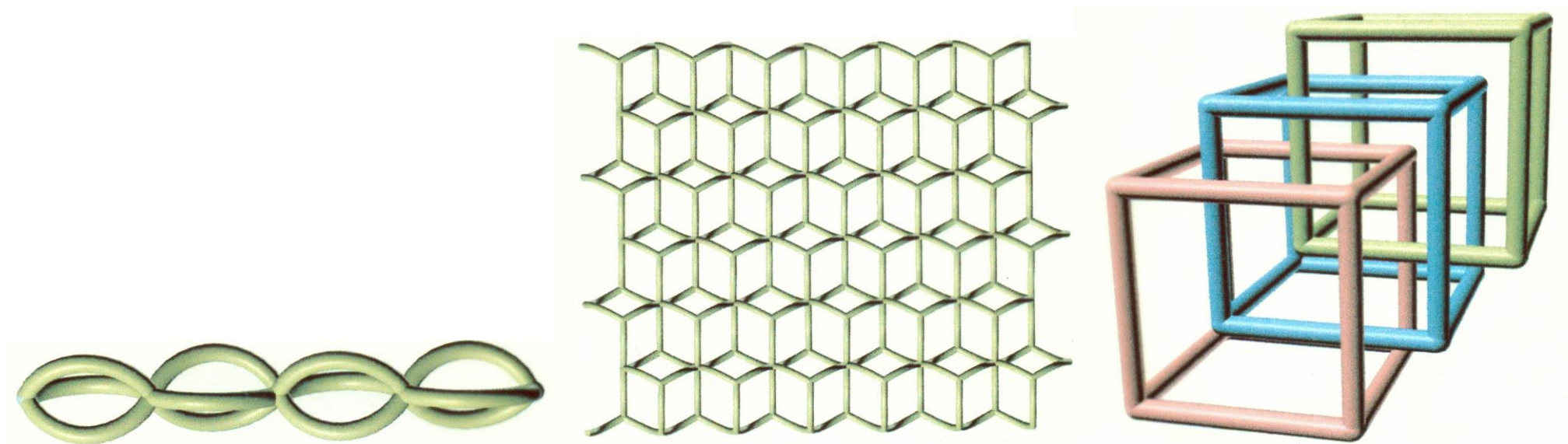
Reakcja otrzymywania hemiaminali w kryształach porowatych

Efekt pamięci molekularnej jest możliwy gdy jakaś właściwość fizyczna wykazuje zjawisko histerezy. Kryształy o wzorach $[M(nL)_3]X_2$ i $[M(L3)_2]X_2$ gdzie **M = Fe(II), Cu(II), Zn(II) i Ni(II)** wykazują podczas obniżania temperatury przejścia spinowe typu wysoki spin – niski spin.

X \ L	1L	2L	3L	3 ^{1,2} L	3 ^{2,2'} L	3 ^{5,5'} L	4L	5L	6L	7L	8L	10L	12L	L3
BF_4^-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ClO_4^-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
CF_3SO_3^-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
PF_6^-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

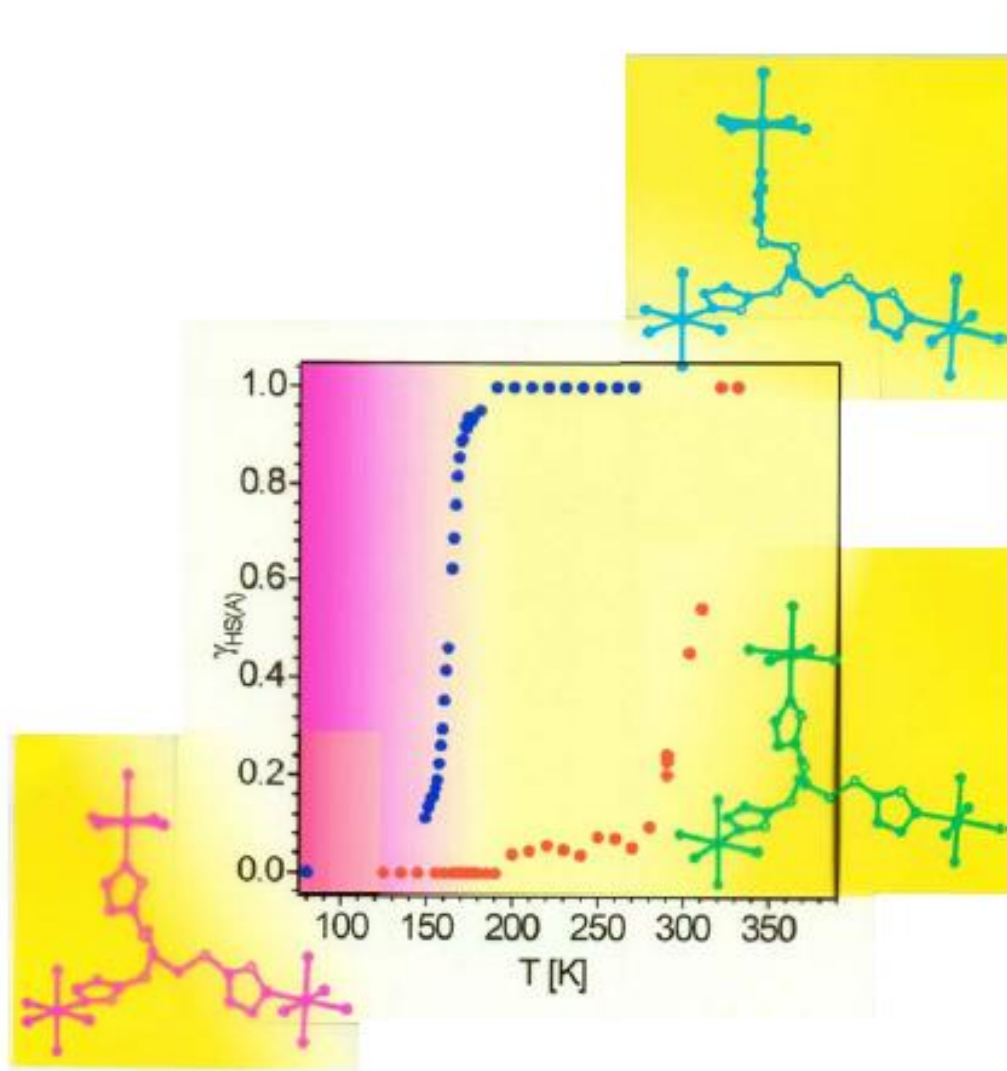


Zmiana barwy kryształów w wyniku przejścia spinowego w kryształach Fe(II) z ligandami tetrazolowymi. Obecność i wielkość histerezy magnetycznej zależała od rodzaju sieci polimerycznej oraz anionu.



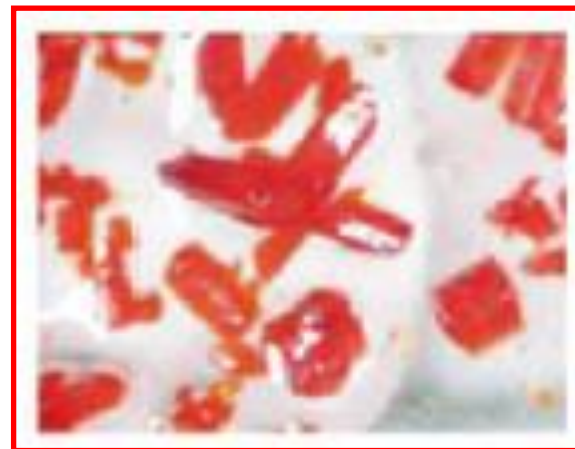
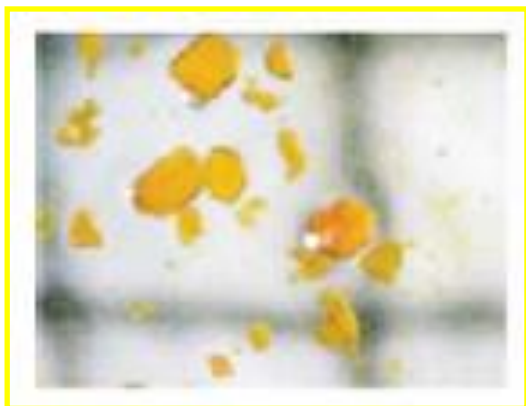
1-, 2- i 3-wymiarowe sieci polimeryczne w kryształach Fe(II) z ligandami tetrazolowymi.

W przypadku kompleksu $[\text{Fe}(\text{L}3)_2](\text{ClO}_4)_2$ zaobserwowano najbardziej dramatyczne zmiany.

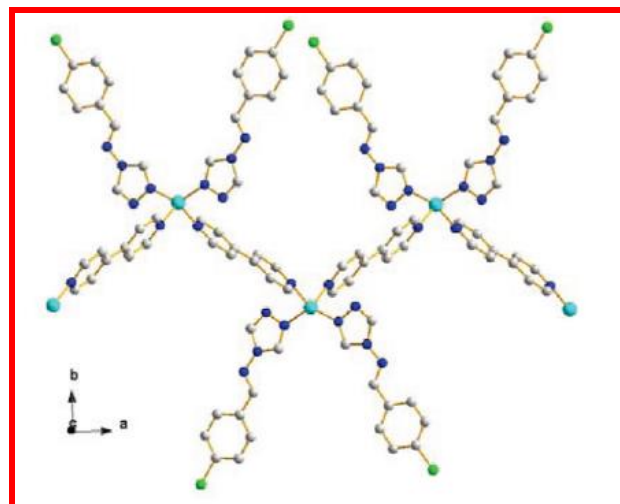
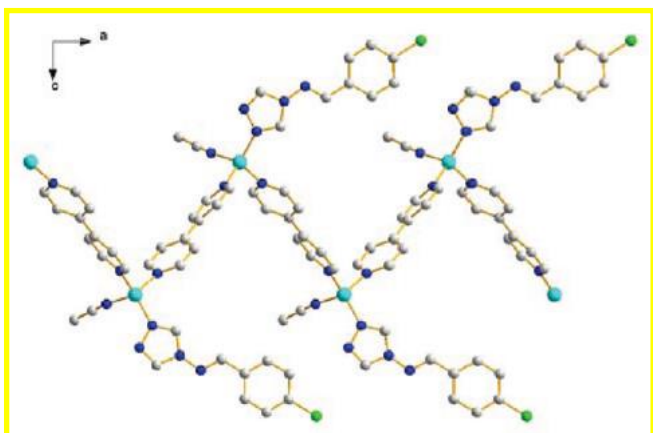
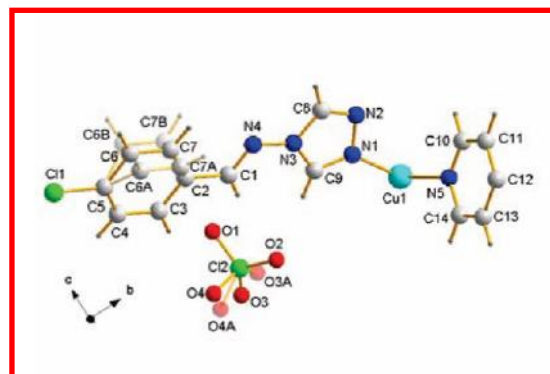
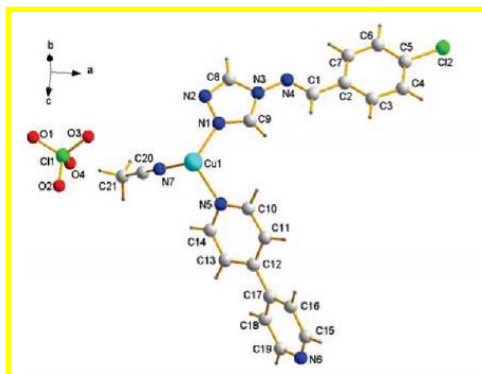


Histereza podatności magnetycznej, zmiana barwy oraz towarzyszące zmiany struktury dla kryształu $[\text{Fe}(\text{L3})_2](\text{ClO}_4)_2$.

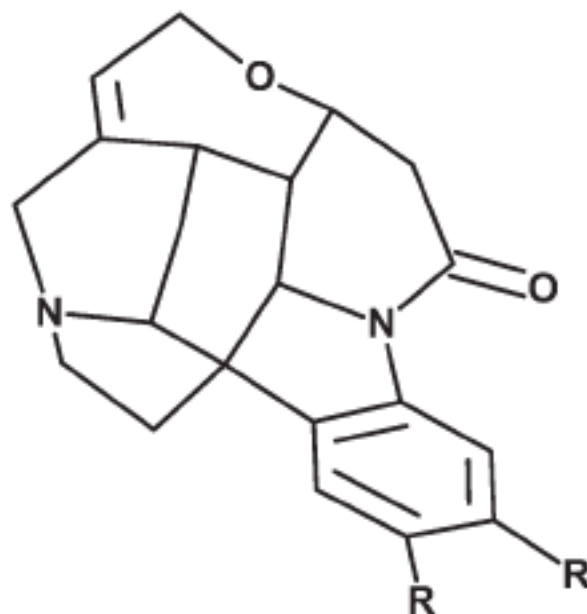
W jednym przypadku zaobserwowano ciekawą przemianę. Żółte kryształy rombowe, grupa przestrzenna $Pbcn$, przekształcają się z czasem w kryształy jednoskośne, grupa przestrzenna $C2/c$. Przemiany zarejestrowano fotograficznie oraz strukturalnie.⁶⁸



⁶⁸ K. Drabent, Z. Ciunik, Copper(I) Complexes with N4-Functionalized-1,2,4-Triazole and Bidentate Spacer Ligands: From One- to Three-Dimensional Architecture. *Crystal Growth & Design* **9** (2009) 3367.



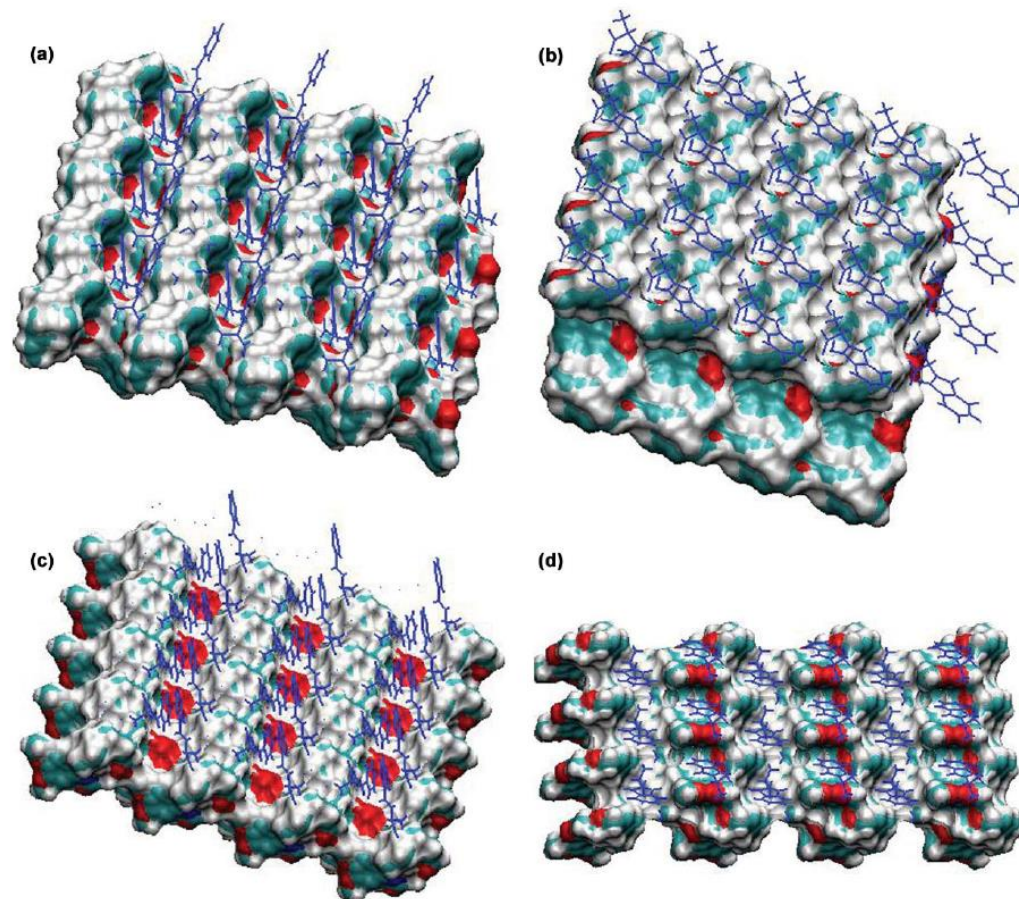
Rozpoznanie molekularne.



R=H (strychnine)

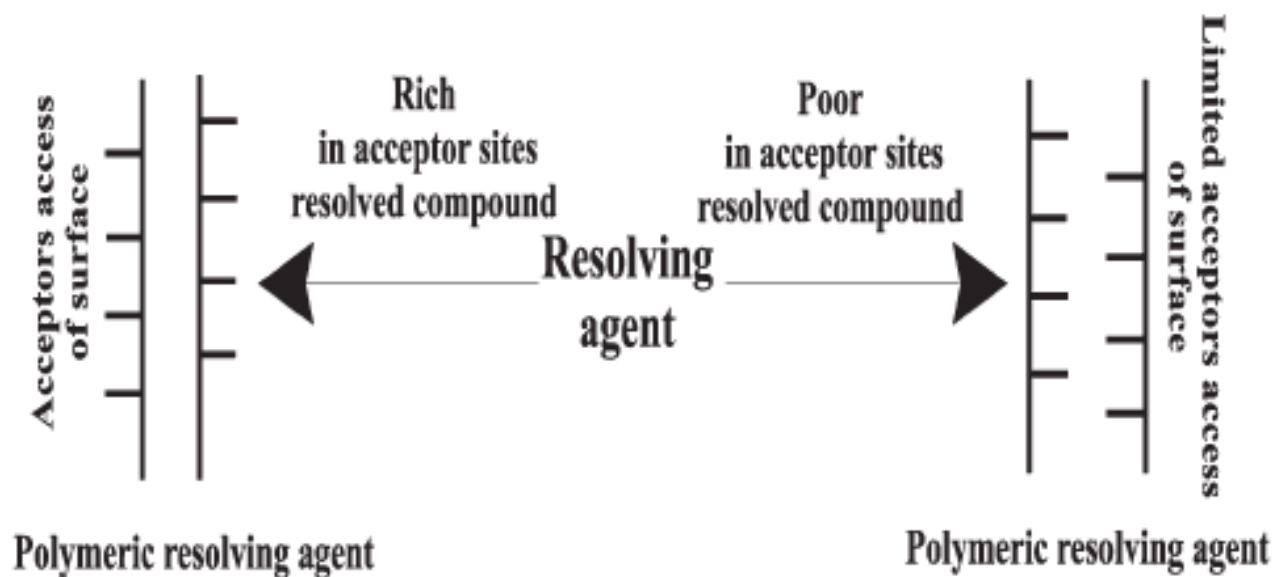
R=OCH₃ (brucine)

Strychnina i brucyna.



Warstwy strychniny (wyżej) i brucyny (niżej) w kryształach (a) strychnina N-benzoilo-L- α -alanina 2H₂O oraz (b) strychnina N-benzoilo-D- α -alanina 2H₂O, (c) brucyna N-benzoilo-D- α -alanina 4H₂O, (d) brucyna N-ftaloilo-L- α -alanina 0,5H₂O.⁶⁹

⁶⁹ A. Białońska, Z. Ciunik, Crucial factors influencing racemic resolution of N-(4-nitrobenzoyl)-DL-serine by brucine. *CrystEngCom.* **6** (2004) 276.



Scheme 2

Utworzenie różnych enancjomerycznych produktów rozdziału racemicznego jest wynikiem tworzenia się różnych form polimerycznych brucyny i strychniny. Wynika to z różnic w budowie obu związków chemicznych. Prowadzi to do różnic w liczbie dostępnych miejsc donorowo-akceptorowych na powierzchni warstw brucyny i strychniny oraz różnic w oddziaływaniach z rozdzielanymi związkami chemicznymi.