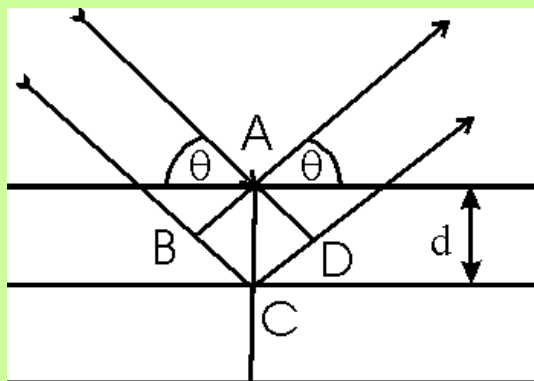


Возможности РСА органических монокристаллов

Введение в теорию и эксперимент



$$BC = CD = d \sin \theta$$
$$BCD = 2d \sin \theta$$

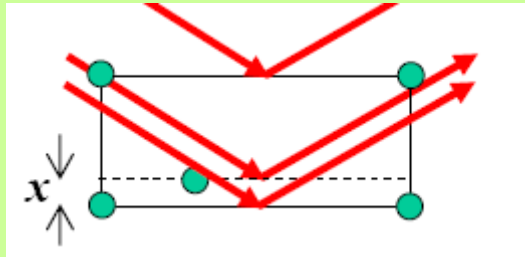
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Закон Вульфа-Брэгга
1913г

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

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

(ромбическая сингония)



Вклады атомов, отстоящих на x , в рефлекс $h00$ суммируются с разностью фаз $\varphi=2\pi hx$; для рефлекса hkl
 $\varphi=2\pi(hx+ky+lz)$

В общем случае вклады атомов в рефлекс hkl

$$\mathbf{F}_{hkl} = \sum \mathbf{f}_j e^{i\varphi},$$

где $\varphi=2\pi(hx+ky+lz)$, f_j – фактор рассеяния j -го атома в ячейке,
 $\mathbf{F}_{hkl}$ – комплексная структурная амплитуда ($I_{hkl} \sim |\mathbf{F}_{hkl}|^2$)

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \mathbf{F}_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |\mathbf{F}_{hkl}| \cos(2\pi(hx+ky+lz) - \phi_{hkl})$$

$$\Delta\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (|F_o| - |F_c|) e^{i\phi} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$



$$S = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$$

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

$$q_j = e^{(-\sum U_{ij} l_j (\sin \theta / \lambda)^2)}$$

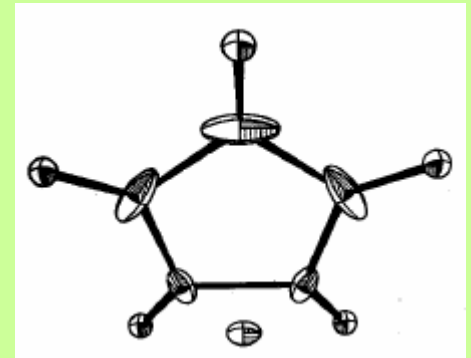
$$I_{hkl} = k L P G F_{hkl}^2$$

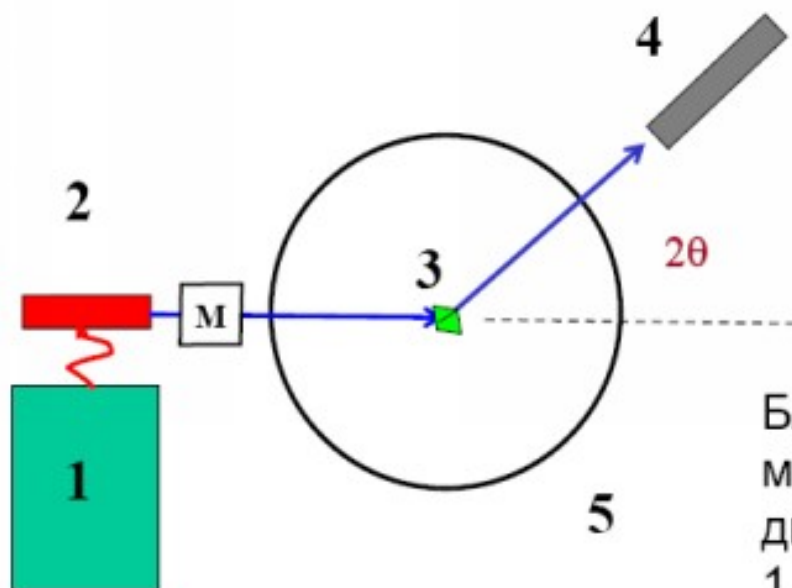
$$R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$$

Минимизируемая функция МНК

Структурный фактор
 f_j функция атомного рассеяния

Фактор анизотропных колебаний атомов
 Рассчитанная интенсивность
 R-фактор
 R < 0.10 обычно, < 0.05 надёжно



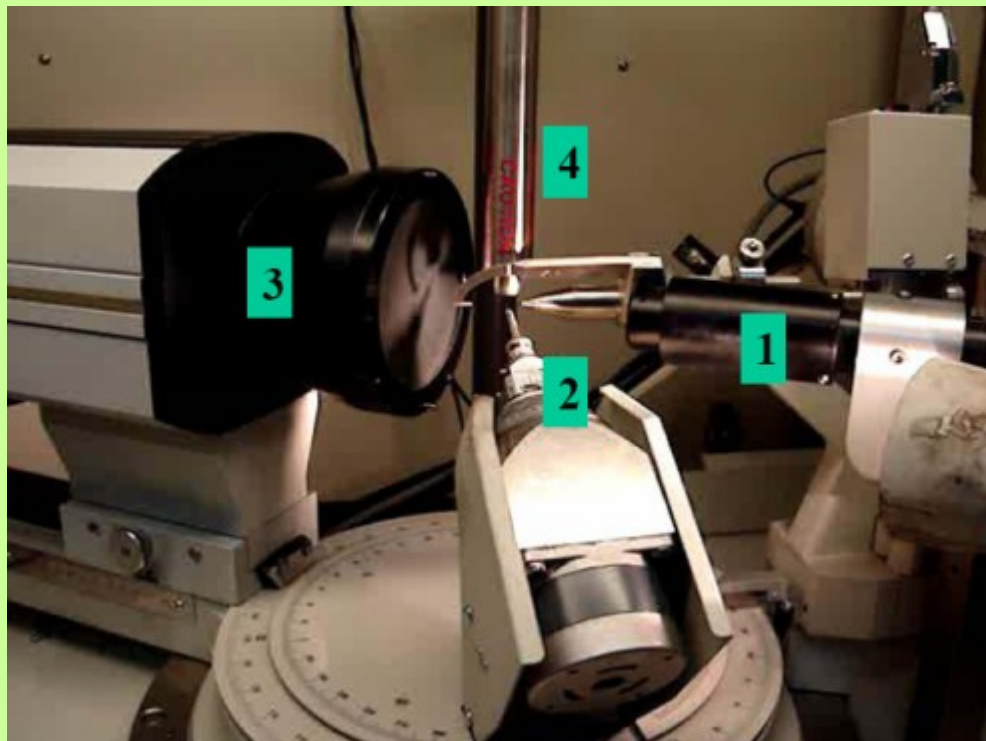


размеры монокристалла:
от 0.1 до ≤ 1 мм
(сечение пучка)

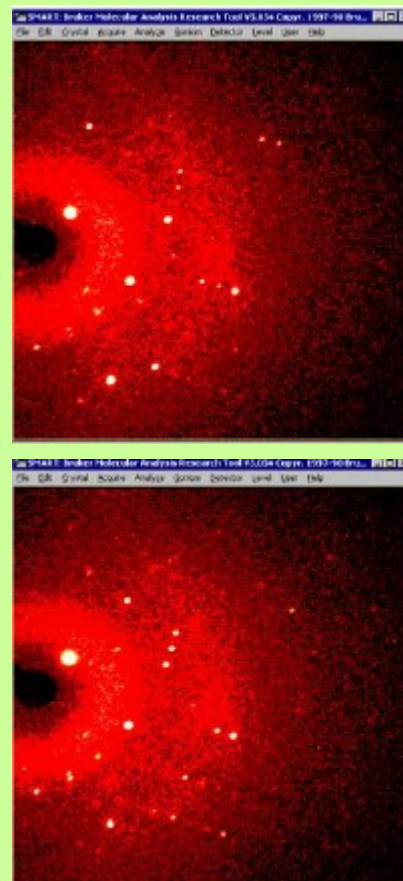
Блок-схема рентгеновского
монокристалльного
дифрактометра:

- 1 – высоковольтный генератор,
- 2 – рентгеновская трубка
- 3 – монокристалл
- 4 – детектор
- 5 – механика (гониометр)
- М – монохроматор

Общая схема дифрактометра



- 1-коллиматор, монохроматор
- 2-держатель образца
- 3-двухкоординатный детектор
- 4-система охлаждения, до 100K



Последовательные кадры (frames)
2D-детектора, численное
интегрирование

Прецизионные измерения

эксперимент

- Кристалл – размер 0.2-0.4 мм, почти изометрический, прозрачный с огранкой и без дефектов
- Температура < 100K
- 2θ max – 90 - 110°
- Сканирование – шаг 0.2 – 0.4°, в зависимости от мозаичности
- Область – полная сфера

Прецизионные измерения, мультипольная модель

Деформационная электронная плотность (ДЭП):

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{\mathbf{H}} [F_{\text{OBS}}(\mathbf{H}) - F_{\text{IAM}}(\mathbf{H})] \exp(-2\pi i\mathbf{H}\mathbf{r})$$

IAM-independent atom
model
H-вектор (hkl)

Мультипольная модель асферических атомов:

$$\rho^{at}(\mathbf{r}) = P_{\text{core}}\rho_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \kappa'^3 P_{\text{val}}\rho_{\text{val}}(\kappa'\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa''^3 R_{kl}(\kappa''\mathbf{r}) \sum_{m=-l_{\text{max}}}^{+l_{\text{max}}} P_{lm} Y_m^l(\Theta\phi)$$

$P_{\text{core}} + P_{\text{val}} + P_{\text{lm}} = n$ число электронов атома

$\rho_{\text{core}}, \rho_{\text{val}}$ – хартри-фоковские АО

Y_m^l – слейтеровские функции

Программы: LSEXP, MOLLY, VALRAY, POP, ASRED, XD

Корректность и качество эксперимента

Корректность:

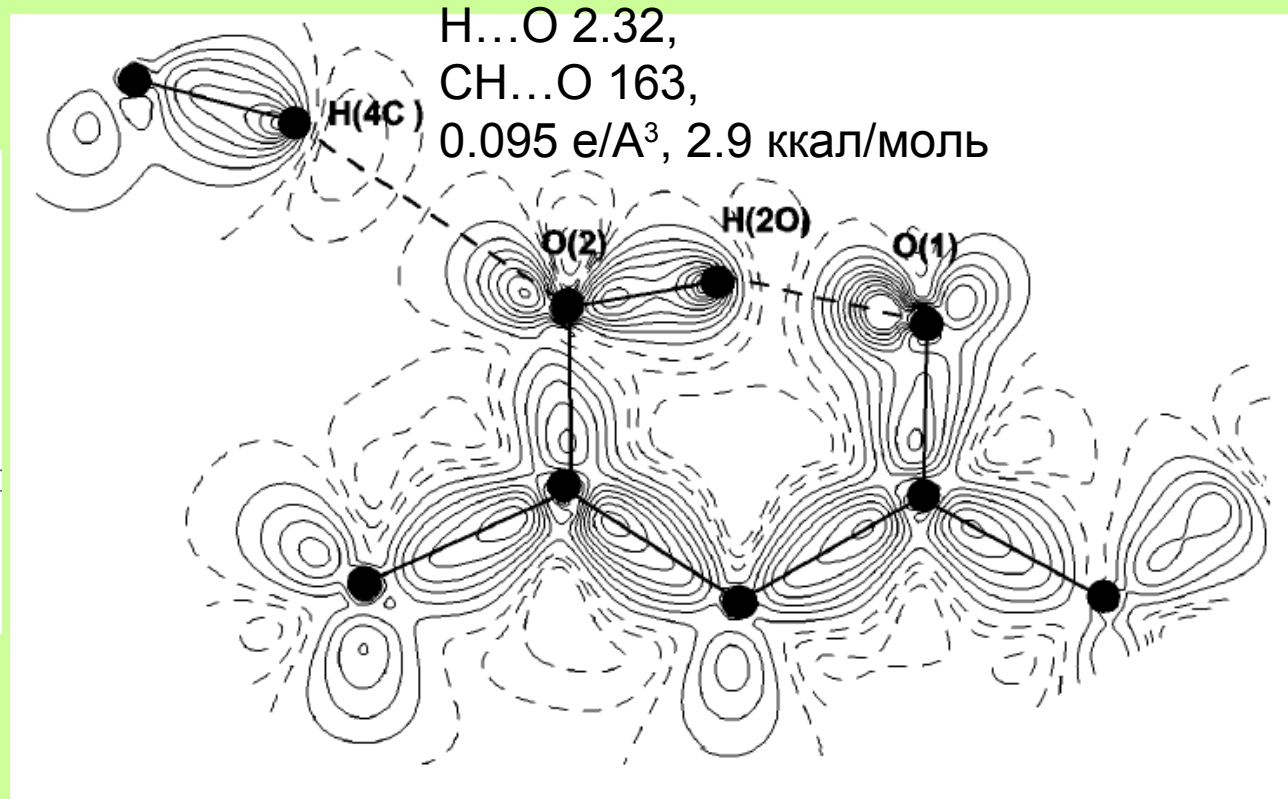
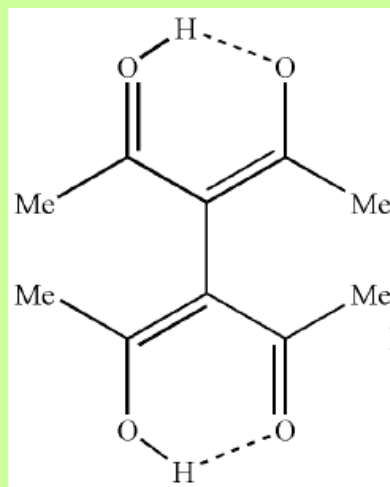
$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h [K^{-1}F'_{exp}(h) - F_{mul}(h)] \exp(-2\pi h\mathbf{r})$$

Остаточная электронная плотность, F'_{exp} и F_{mul} – соответственно экспериментально полученные и рассчитанные из мультипольной модели структурные амплитуды.

Качество, тест Хиршфельда:

$$\Delta_{A,B} = z_{A,B}^2 - z_{B,A}^2 = 0$$

Согласно Хиршфельду, величина $\Delta_{A,B}$ для жёсткой связи с участием атомов углерода или более тяжёлых атомов не должна превышать $0.001 \text{ \AA}^2$.



Распределение ДЭП в плоскости кето-енольного цикла в кристалле тетраацетилэтана, иллюстрирующее образование межмолекулярного C-H...O контакта, контуры проведены с шагом 0.1eÅ⁻³.

K.A. Lyssenko, D.V. Lyubetsky, M.Yu. Antipin *Mendeleev Commun.*, 2003, 60-62.



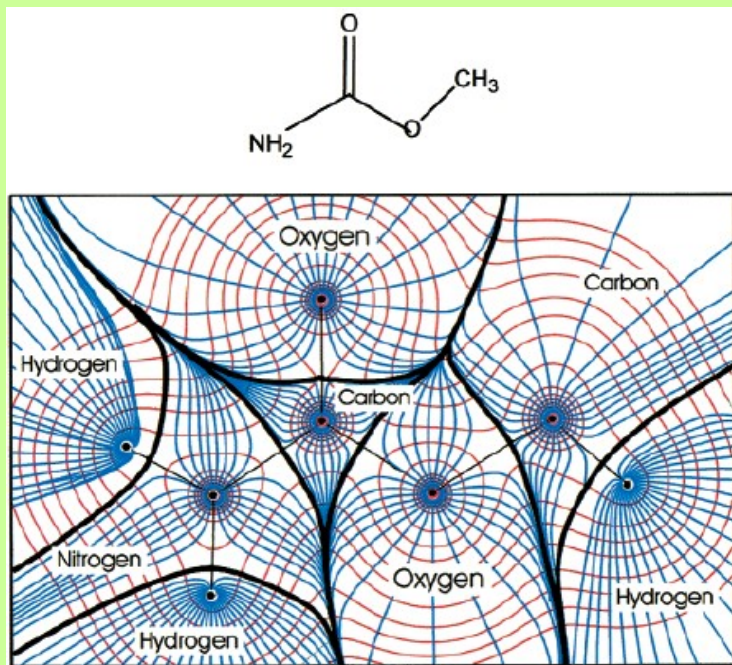
Атомы в молекулах (AIM)

Р. Бейдер

Richard F. Bader - "There Are No Bonds - Only Bonding!"

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0, \forall \mathbf{r} \in S(\Omega, \mathbf{r}), \mathbf{n}(\mathbf{r}) \perp S(\Omega, \mathbf{r})$$

$\mathbf{n}$ – нормаль к поверхности S , Ω – открытая квантовая подсистема



Топологический анализ $\rho(\mathbf{r})$

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) = 0$$

Критические точки (КТ)

$$\frac{d^2 \rho(\mathbf{r})}{dx_i dx_j}$$

Гессиан, матрица вторых производных.

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – собственные значения ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$)

(ω, σ) – тип КТ ω – ранг (число ненулевых λ_i)

σ – сигнатура (сумма знаков λ_i)

Обычно $\omega = 3$

Тип КТ	Физический смысл
(3,-3)	Кривизна отрицательная, локальный максимум Положение ядра
(3,+3)	Кривизна положительная, локальный минимум Полиэдрическая структура
(3,-1)	Точка перегиба плотности Индикатор химической связи, связевая КТ
(3,+1)	Индикатор образования цикла

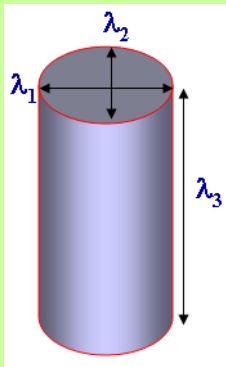
$$N(3,-3) - N(3,-1) + N(3,+1) - N(3,+3) = 1$$

Соотношение
Пуанкаре-Хопфа

Топологический анализ $\rho(\mathbf{r})$

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

Лаплассиан



Для КТ (3,-1):

$\lambda_1, \lambda_2 < 0$ – мера сжатия/накопления ЭП в направлении КТ,

λ_3 – мера сжатия ЭП от КТ к ядрам

$\varepsilon = \lambda_1 / \lambda_2 - 1$ – эллиптичность связи

$$\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0 \quad h_e(\mathbf{r}) < 0$$

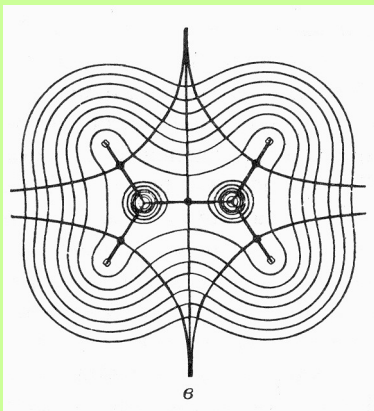
обобществленное взаимодействие (shared interaction), ковалентная связь, лаплассиан < 0 , ЭП велики ($|\lambda_1 / \lambda_3| > 1$)

$$\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0 \quad h_e(\mathbf{r}) > 0$$

взаимодействия закрытых оболочек (closed-shell interaction), ионные, Н-связи, ВДВ лаплассиан > 0 , ЭП малы ($|\lambda_1 / \lambda_3| < 1$)

$$\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0 \quad h_e(\mathbf{r}) < 0$$

промежуточные (intermediate interaction)
сильные Н-связи, полярные связи



Энергетические параметры

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + 2g(\mathbf{r})$$

лапласиан электронной плотности напрямую связан с плотностями локальной кинетической $g(\mathbf{r})$ и потенциальной $v(\mathbf{r})$ энергии в каждой точке системы

$$h_e(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + g(\mathbf{r})$$

Плотность электронной энергии, интегрирование даёт общую энергию всей системы

$$E_{\text{cont}}(\text{ккал/моль}) = 313.754 \cdot v(\mathbf{r})(\text{a.u.})$$

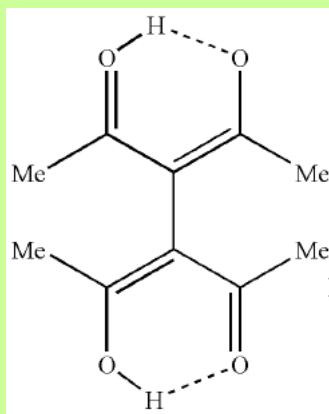
Энергия контакта E_{cont} коррелирует с плотностью потенциальной энергии в КТ (3,-1).

E.Espinosa, E.Mollins, C.Lecompte. Chem. Phys. Lett. 1998, 285, 170

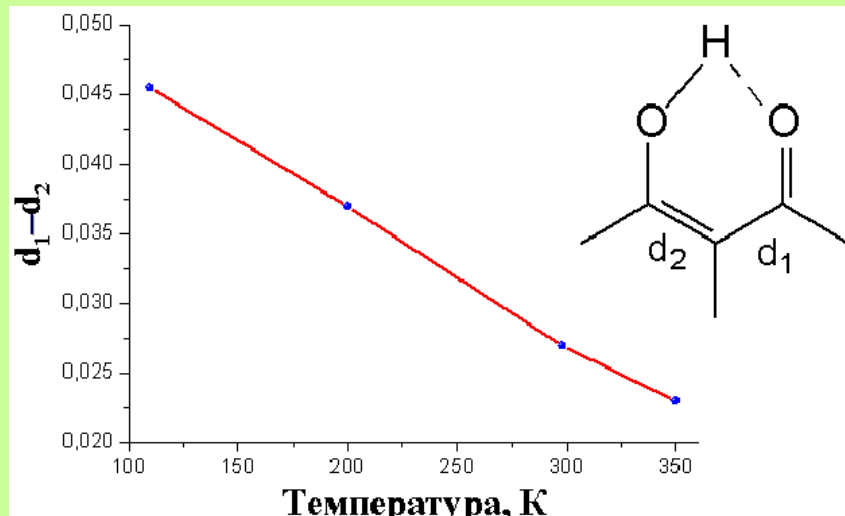
$$v(\mathbf{r}) = -\frac{3}{5}(3\pi^2)\rho(\mathbf{r})^{5/3} - \frac{1}{36}[\nabla\rho(\mathbf{r})]^2 / \rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{12}\nabla^2\rho(\mathbf{r})$$

Внутримолекулярная О-Н...О связь

K.A. Lyssenko, D.V. Lyubetsky, M.Yu. Antipin *Mendeleev Commun.*, 2003, 60-62.

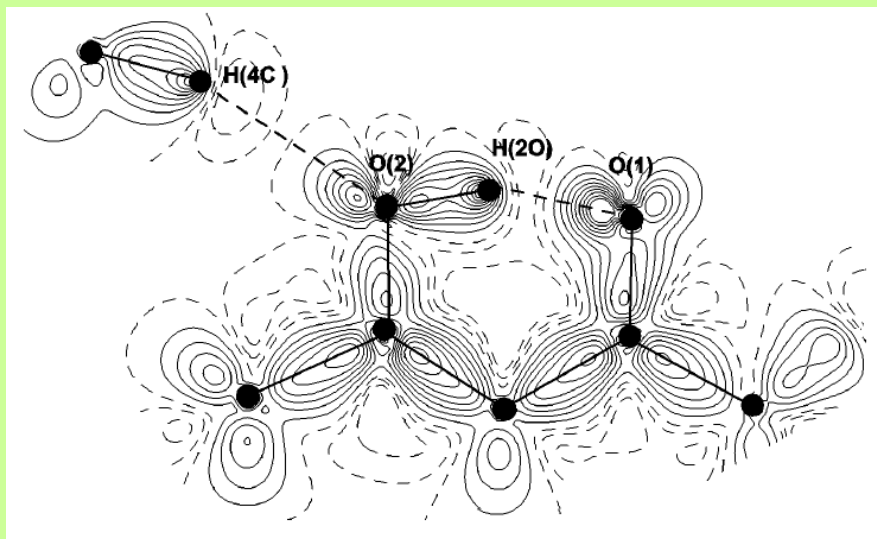


Тетраацетилэтан



Тест Хиршфельда

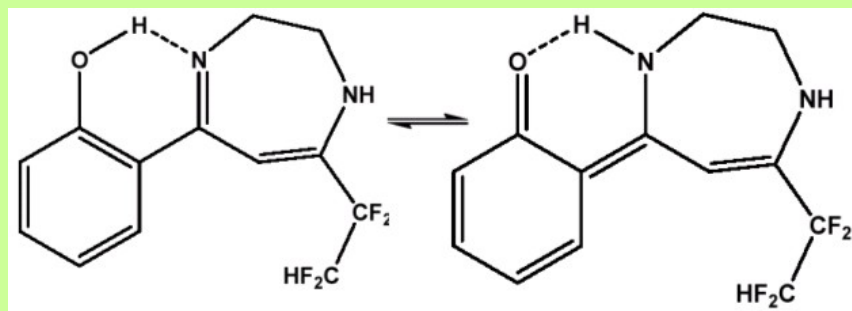
$\Delta_{A,B}$	T
0.00066	110 K
0.0029	200K



X...Y	ρ	$\nabla^2\rho$	$v(r)$	E_{cont}
Å	eA^{-3}	eA^{-5}	а.е.	Ккал/моль
O...O	2.450(1)	0.517	8.35 -0.108	33.88 з.об.
C...O	3.368(1)	0.095	1.34 -0.0093	2.9 з.об.

Водородные связи O-H...N и N-H...O

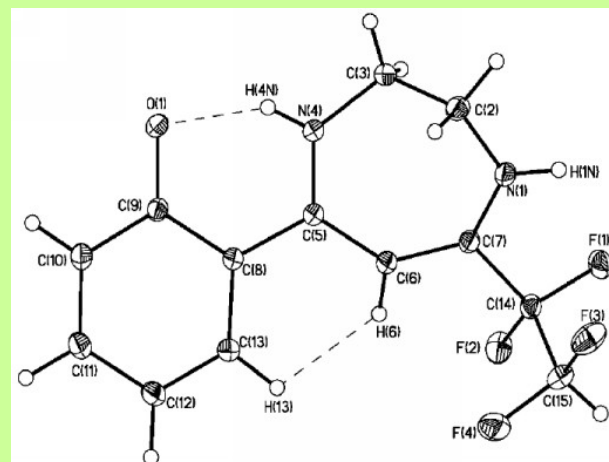
2-(7-(1,1,2,2-тетрафторэтил)-2,3-дигидро-1Н-1,4-дiazепин-5-ил)фенол



A

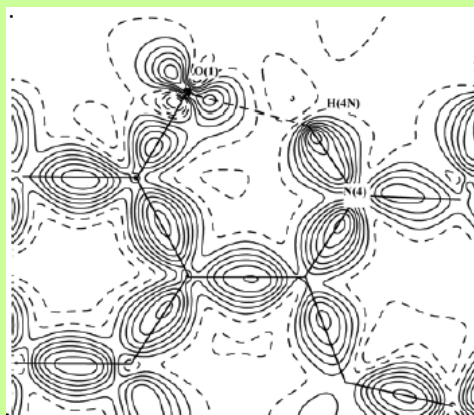
B

B3LYP/6-311G(d,p): барьер ~4 ккал/моль
0.0 3.27 ккал/моль



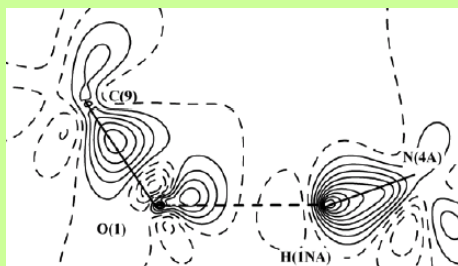
CH...HC 2.01 Å

Вдв 2.18



ДЭП

Внутримол.



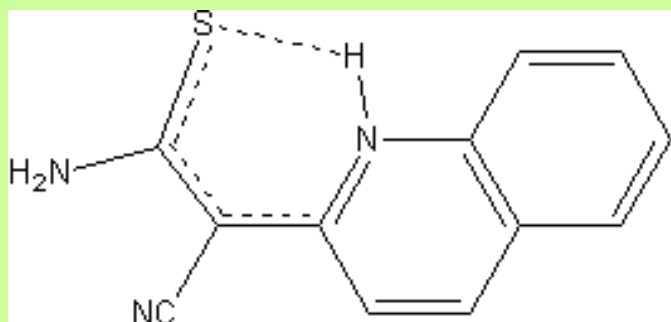
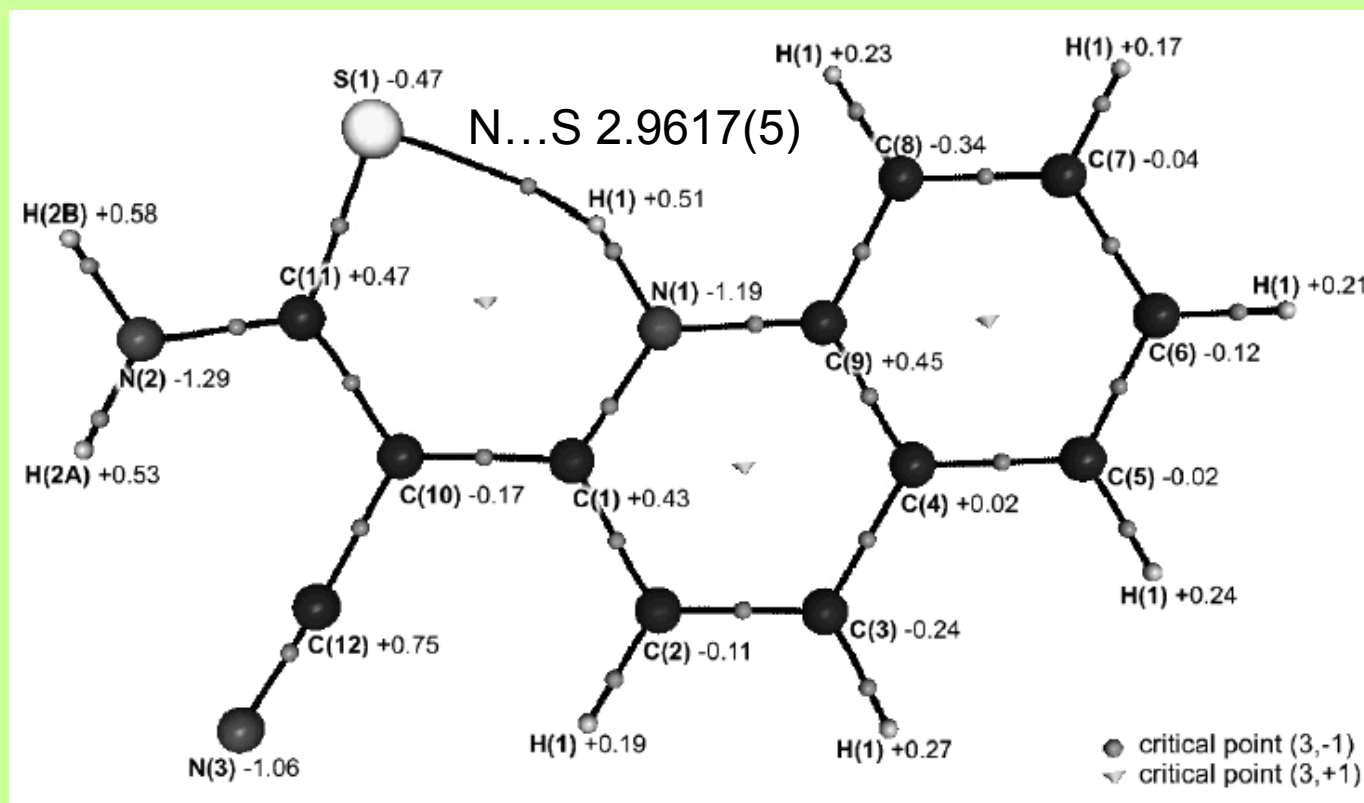
ДЭП

Межмол.

	X...Y	ρ	$\nabla^2\rho$	$h_e(r)$	E_{cont}
	Å	eA^{-3}	eA^{-5}	а.е.	Ккал/моль
N...O в	2.5238(6)	0.357	3.5	-0.0092	17.26 пр.
N...O м	2.7705(6)	0.174	4.0	0.0074	8.41 з.о.
H...H в	2.01	0.112	1.4		3.43

К.А. Лысенко, диссертация д.х.н., 2006

Внутримолекулярная связь N-H...S



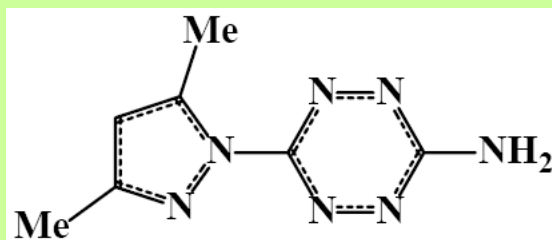
(2Z)-2-циано-2-хинолин-2(1H)-илиденэнтантиоамид

N-H...S 8.9 ккал/моль

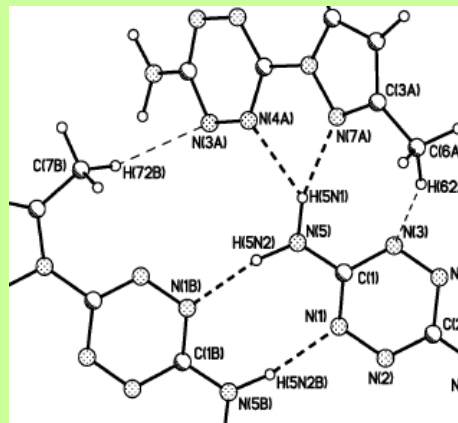
K.A. Lyssenko, O.R. Prokopenko, V.N. Nesterov, T.V. Timofeeva, M.Yu. Antipin. Mendelev. Comm., 2005, 135-138.

Бифуркатная водородная связь

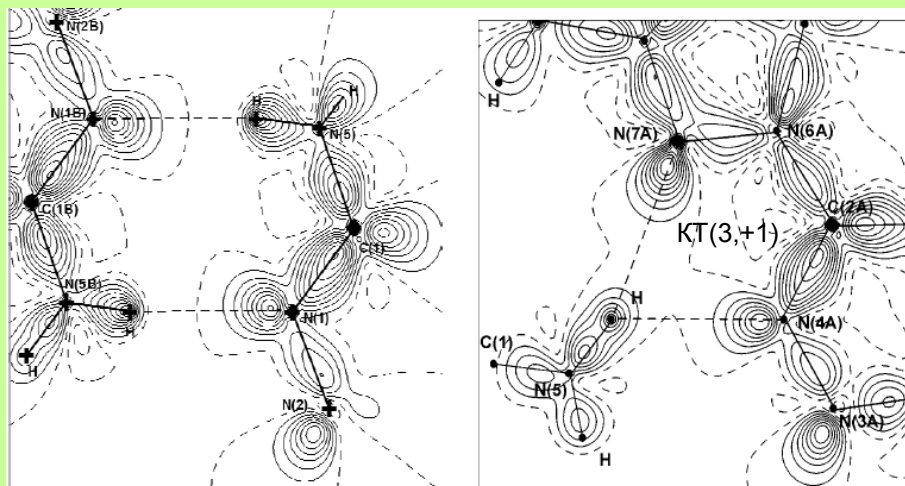
К.А. Лысенко, Д.В. Любецкий, А.Б. Шереметев, М.Ю. Антипин, *Изв. АН, С.х.*, 2005, 4, 903-911.



3-амино-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-
1,2,3,4-тетразин



Фрагмент
упаковки

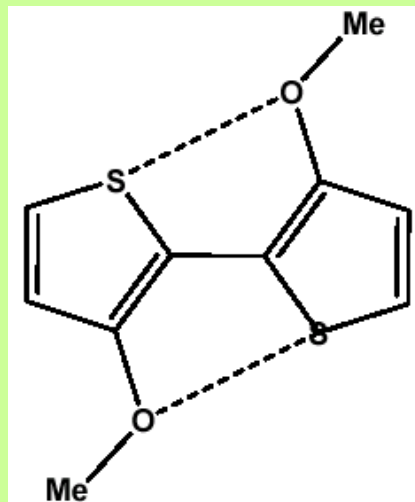


ДЭП двухцентральной и бифуркатной
N-H...N связи

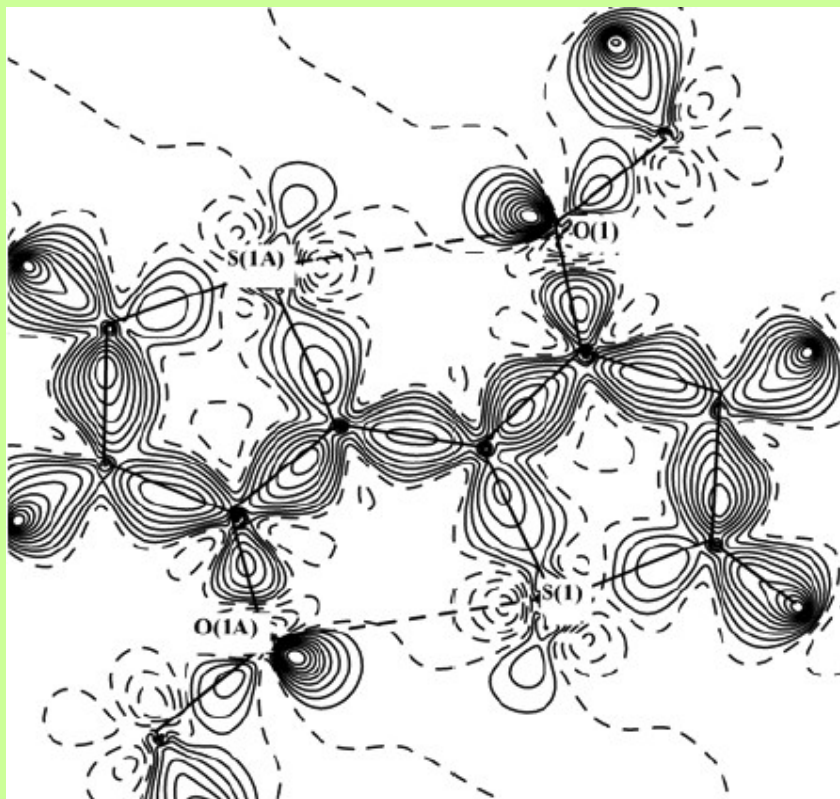
$\rho(r)$, $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	$\nabla^2\rho(r)$, $\text{e}\text{\AA}^{-5}$	$v(r)$, а.е.	$h_e(r)$, а.е.	Econt , ккал/моль
Двухцентровая N-H...N связь				
0.129	0.62	-0.0676	-0.0121	3.14
Бифуркатная N-H...N связь				
0.094 (0.055) ^{a)}	1.47 (0.786) ^{a)}	-0.0656 (-0.034) ^{a)}	0.0187 (0.0097) ^{a)}	3.05 (-1.57) ^{a)}
0.132 (0.175) ^{a)}	0.91 (1.58) ^{a)}	-0.0762 (-0.115) ^{a)}	-0.0064 (-0.0013) ^{a)}	3.54 (5.33) ^{a)}

Энергии N-H...N связей

Взаимодействие S...O



3,3'-диметокси -2,2'-битиофена



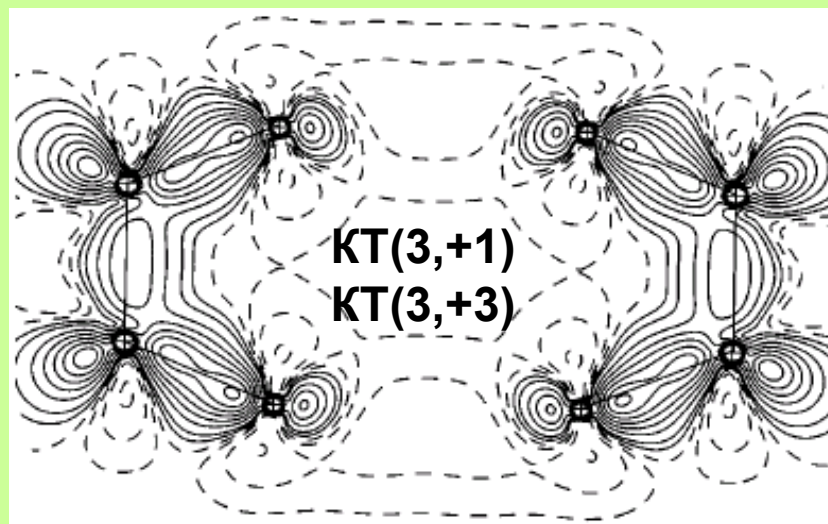
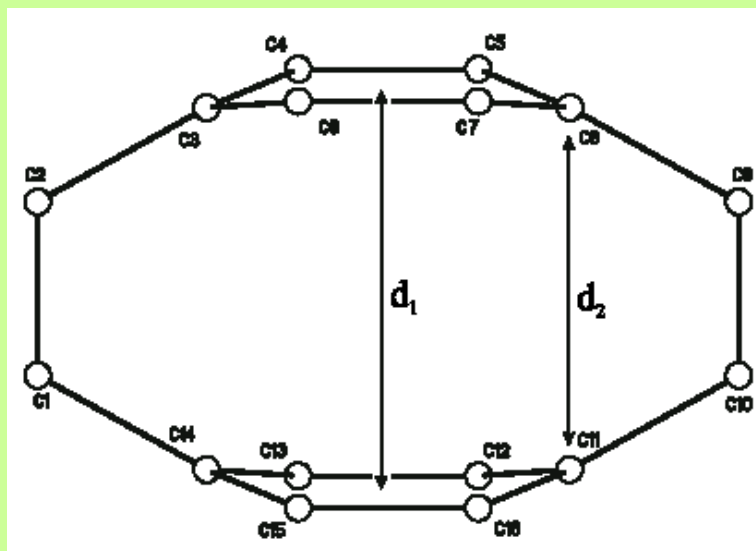
S...O
2.832(1)
Вдв 3.39

ДЭП в плоскости молекулы

S(1)...O(1A) локализована КТ (3,-1) $\rho(r)=0.121 \text{ еА}^{-3}$, $\nabla^2\rho(r)=1.42 \text{ еА}^{-5}$, $h_e(r)=0.00140 \text{ а.е.}$) энергия 3.75 ккал/моль з.об.

Межмол. S(1)...S(1') 3.313(1) $\rho(r)=0.096 \text{ еА}^{-3}$, $\nabla^2\rho(r)=0.85 \text{ еА}^{-5}$, 2.42 ккал/м

Взаимодействие π систем

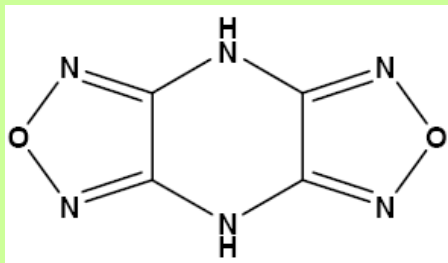


[2.2]парациклофан
 $d_1=3.099$ $d_2=2.786$ Å
 в д.в. С...С 3.54 Å

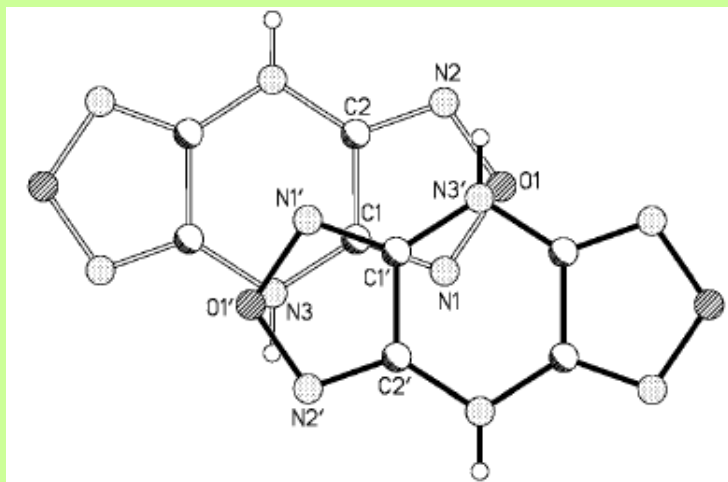
Аттрактивное взаимодействие π систем не реализуется

K.A Lyssenko, M.Yu. Antipin, D.Yu. Antonov. ChemPhysChem, 2003, 8, 817-823

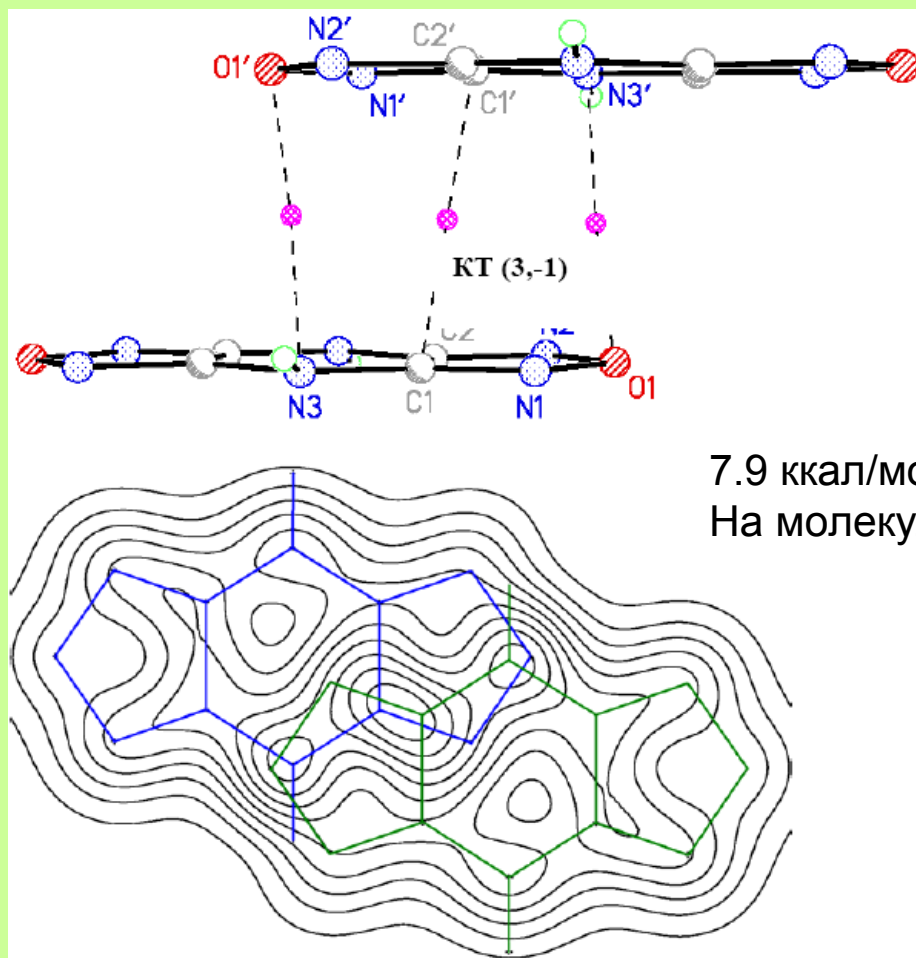
Пи-стекинг взаимодействия



4*H*,8*H*-бисфуразан-пиперазин



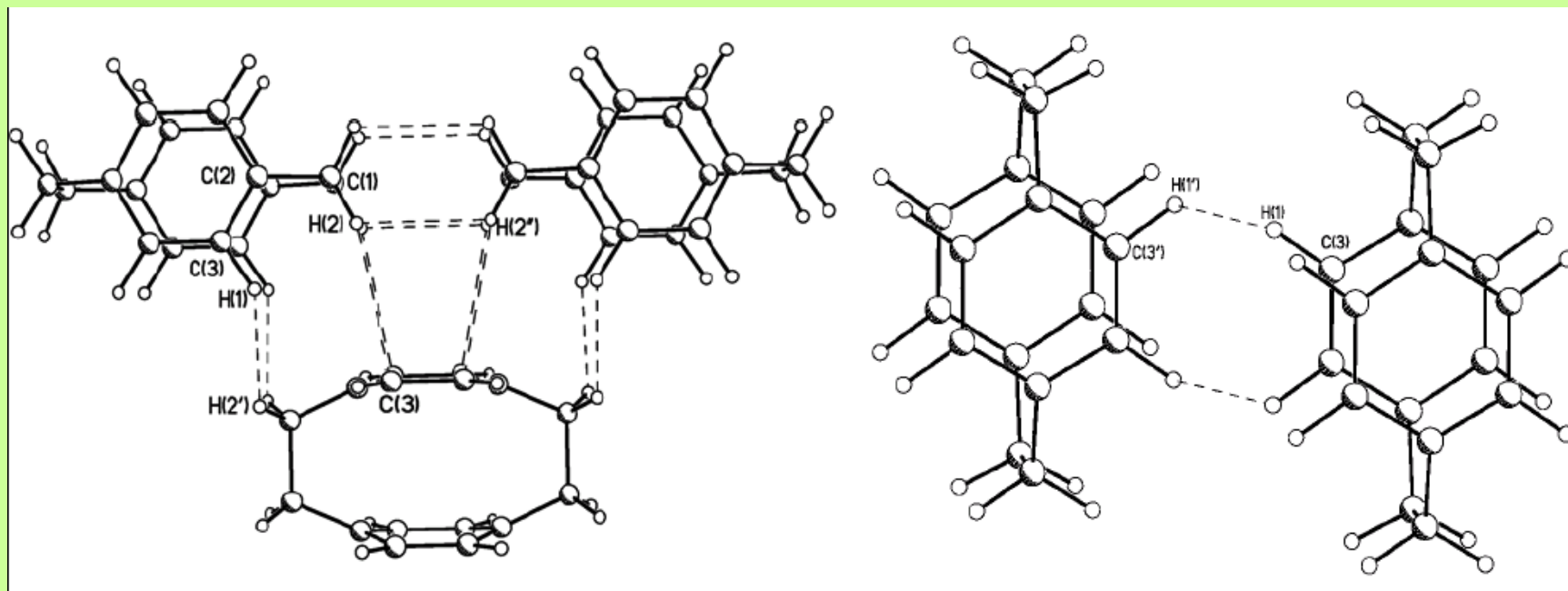
C1...C1' 3.161 Å
ВДВ C...C 3.54 Å
1.2 ккал/моль



7.9 ккал/моль
На молекулу

Характеристический набор КТ (3,-1) и распределение $\rho(r)$ в области пи-стекинг-взаимодействия

Оценка энергии кристаллической решётки [2.2]парациклофана

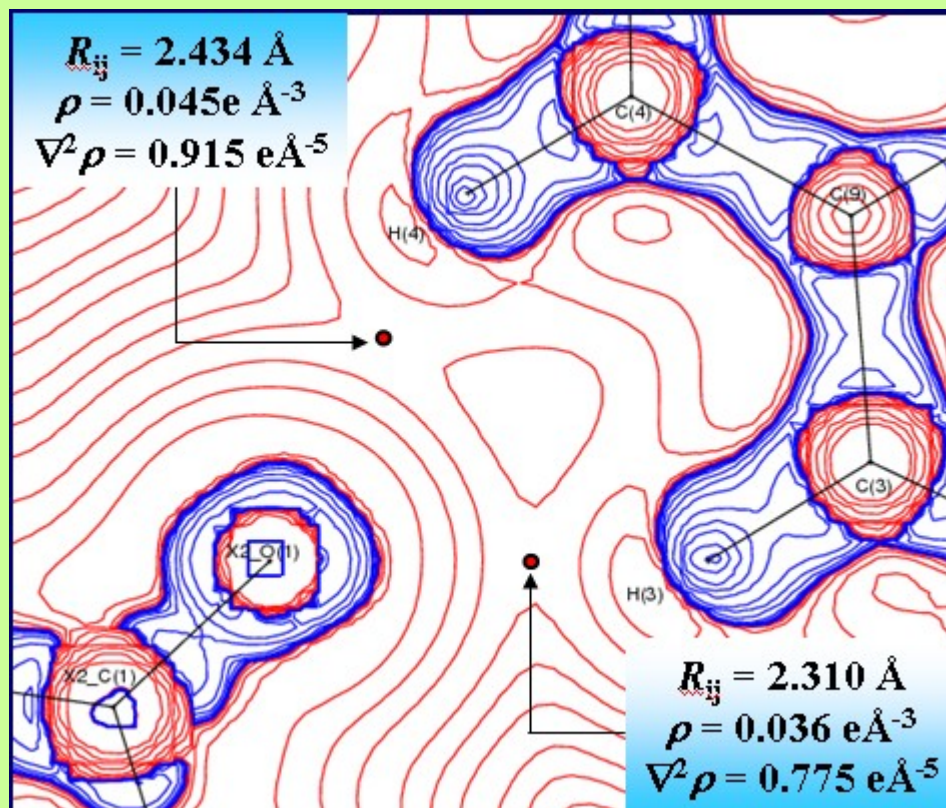


Фрагмент кристаллической упаковки, иллюстрирующий Н...Н и С...Н контакты, выделенные на основе топологического анализа $\rho(r)$ (КТ(3,-1)) в кристалле. Н(1)...Н(2') 2.30, Н(2)...Н(2'') 2.60, Н(2)...С(3) 3.058, Н(1)...Н(1') 2.74Å.

Н...Н 0.48-0.76 С...Н 0.36 ккал/моль

Общая энергия всех Н...Н и Н...С взаимодействий (32 контакта Н...Н типа и 12 С...Н типа) на одну молекулу 21.9 ккал/моль, эксперимент 23.0 ± 1 ккал/моль.

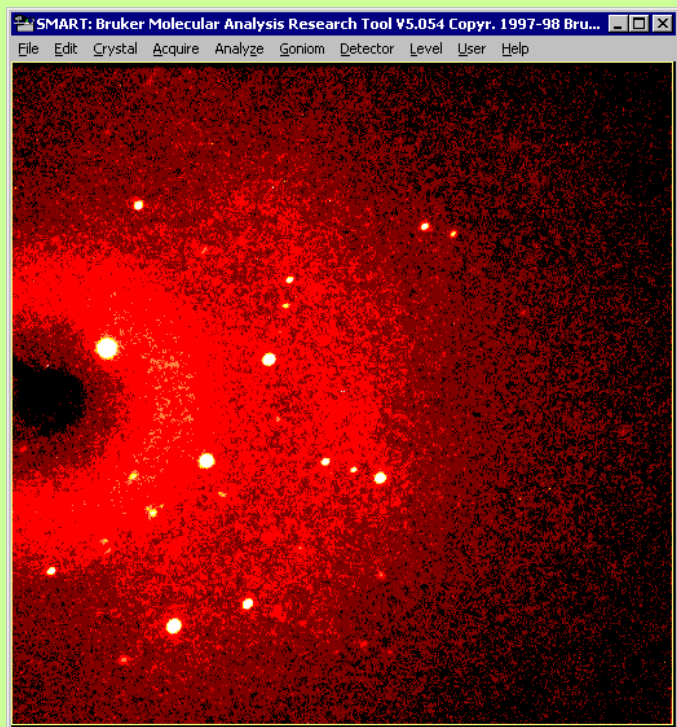
Распределение лаплассиана



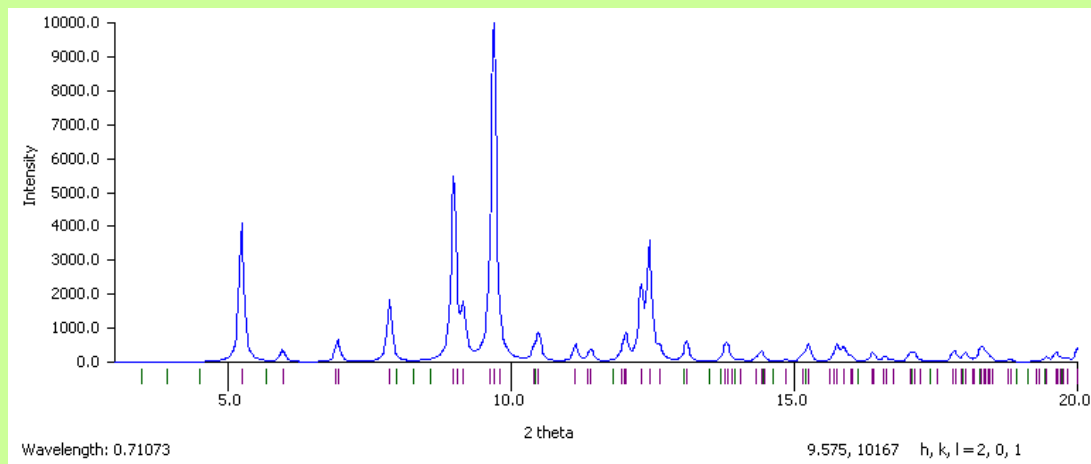
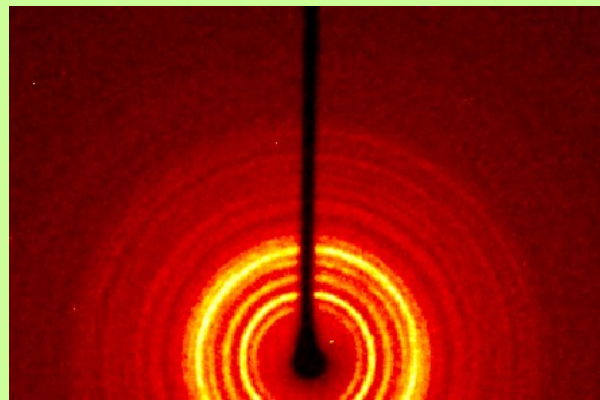
С-Н...О взаимодействия

ПОРОШКОВАЯ ДИФРАКЦИЯ (РФА)

Монокристалл

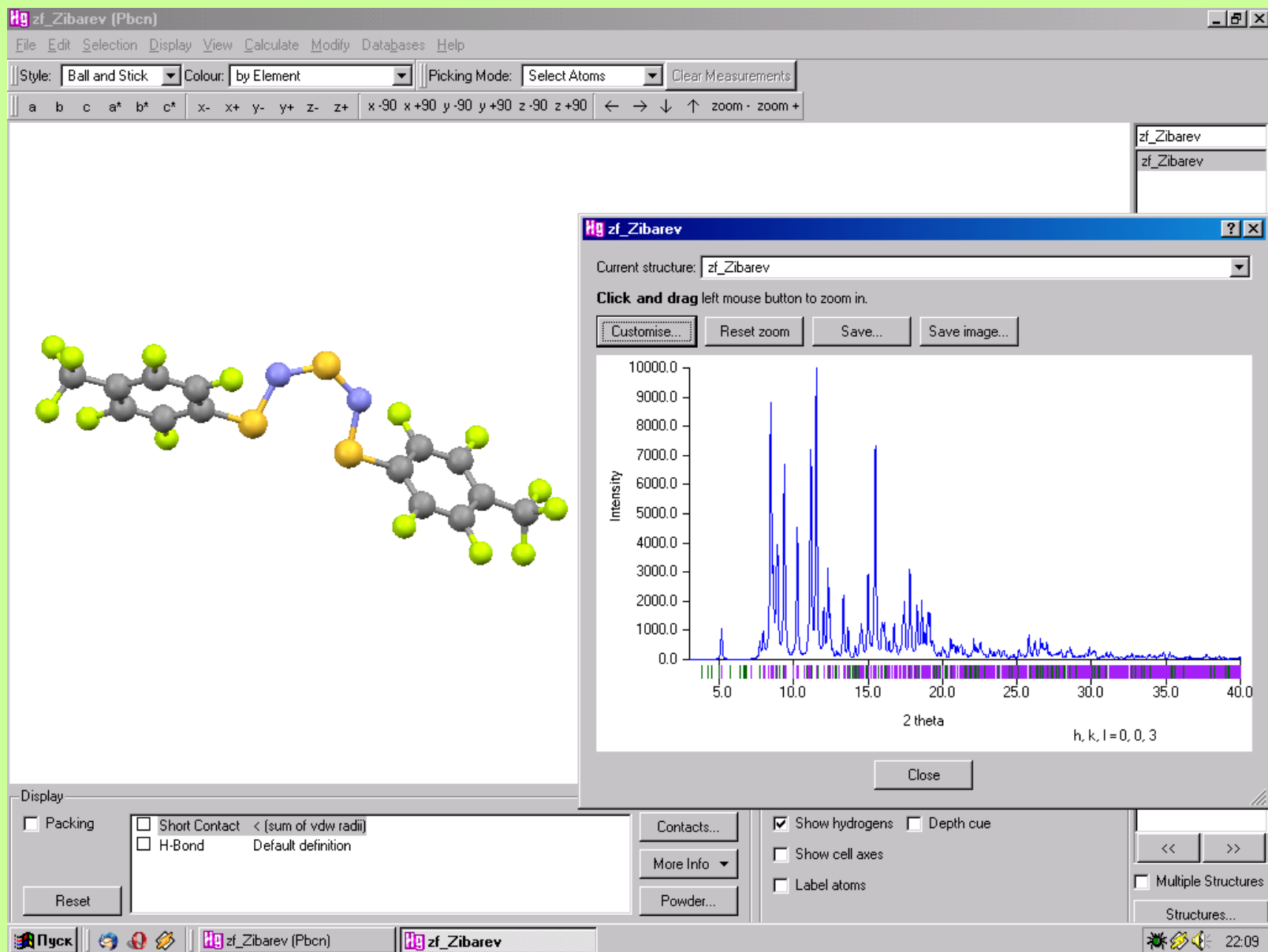


порошок

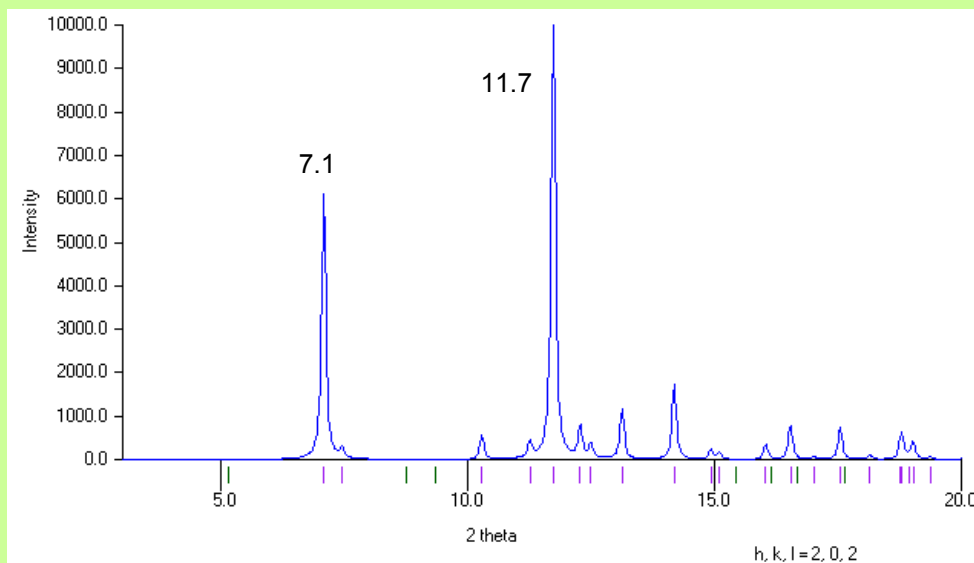
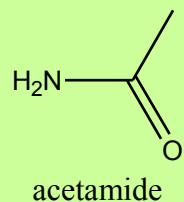


Метод Ритвельда: УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ

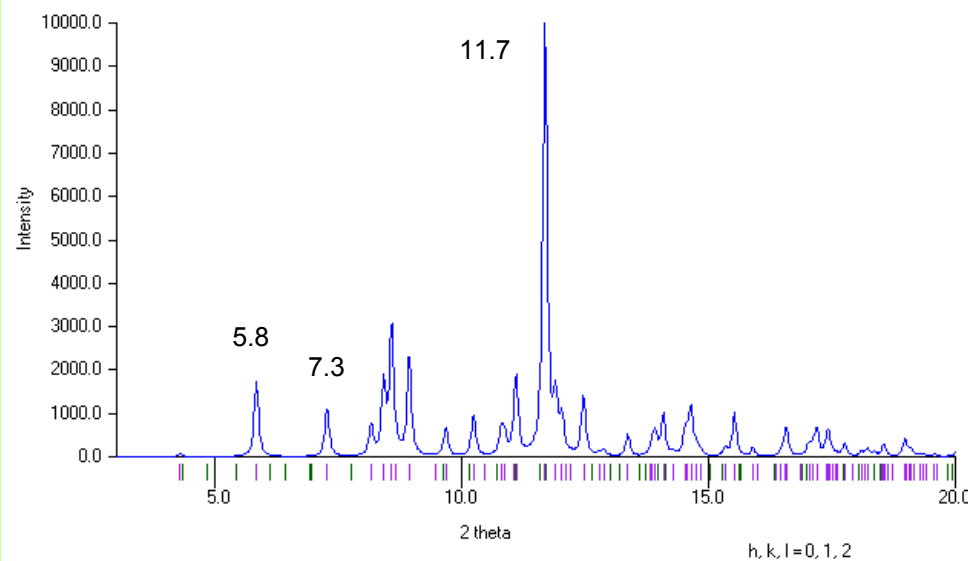
Генерация порошкограммы из MERCURY



Сравнение полиморфов ацетамида



Ромбоэдрический R3c
108 K

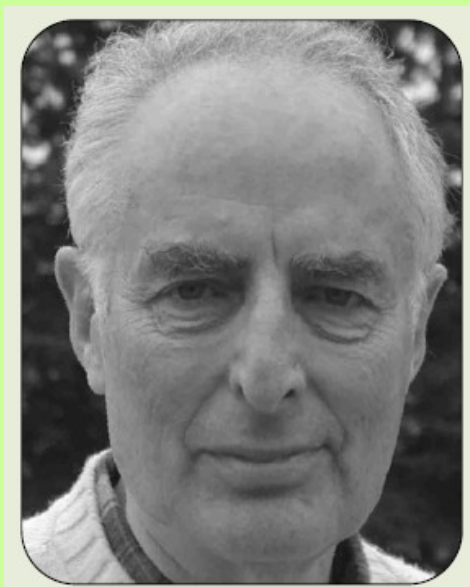


Ромбический R3c
146 K

What can time-resolved diffraction tell us about transient species?: excited-state structure determination at atomic resolution

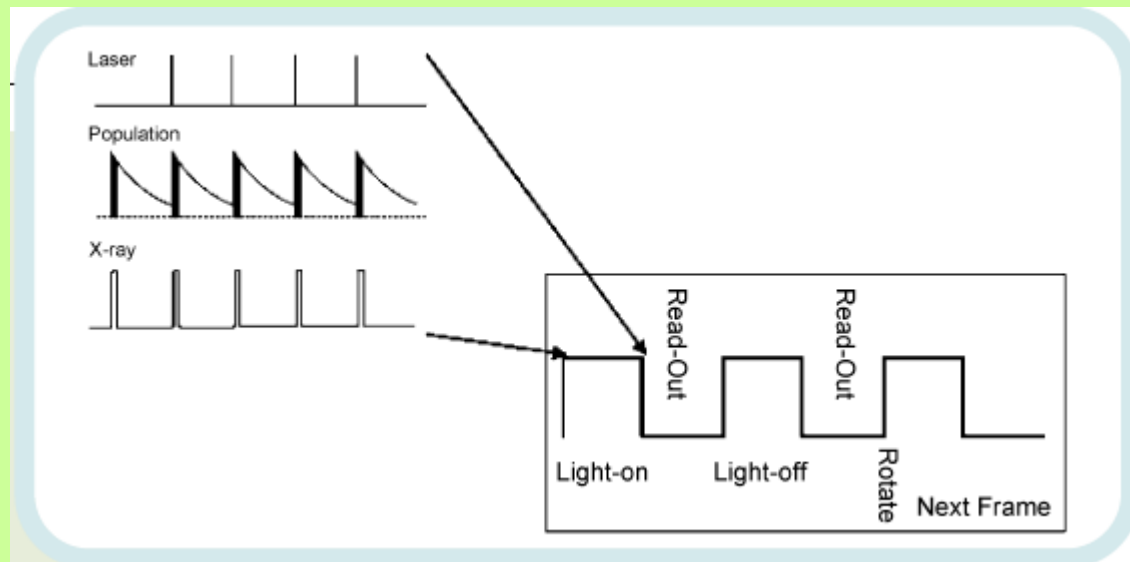
Philip Coppens, Chem. Commun. 2003, 1317

Department of Chemistry, State University of New York at Buffalo, Buffalo, NY 14260-3000, USA.



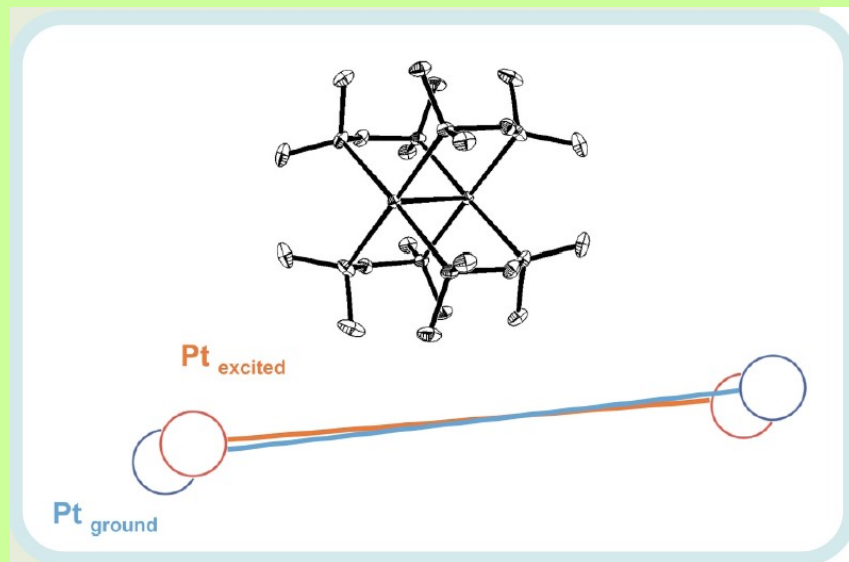
Photocrystallography/фотокристаллография

Philip Coppens. *CHEM. COMMUN.*, 2003 1317



Порошок, пик лазер, возбуждение увеличивает
угол C-N

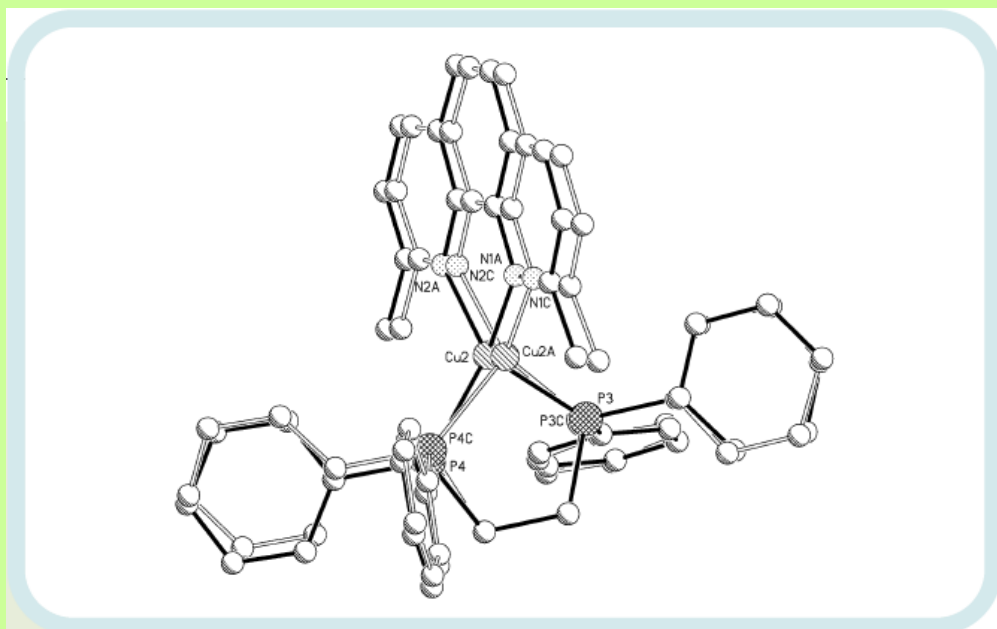
S. Techert, F. Schotte and M. Wulff, *Phys.
Rev. Lett.*, 2001, **86**, 2030.



$[\text{Pt}_2(\text{por})_4]^{4-}$ ион. Существенное сокращение связи Pt-Pt и её поворот

C. D. Kim, S. Pillet, G. Wu, W. K. Fullagar and P. Coppens, *Acta Crystallogr. A*, 2002, **58**, 133.

Y. Ozawa, M. Terashima, M. Mitsumi, K. Toriumi, N. Yasuda, H. Uekusa and Y. Ohashi, *Chem. Lett.*, 2003, 62.



Фотоэлектронный перенос в $\text{Cu(I)(dmp)(diphos)PF}_6$
Искажения иона при возбуждении в низшее триплетное состояние.

P. Coppens, T. Graber, I. Vorontsov, G. Wu, A. Kovalevsky, M. Gembicky and Y.-S. Chen, to be published.

Спасибо за внимание