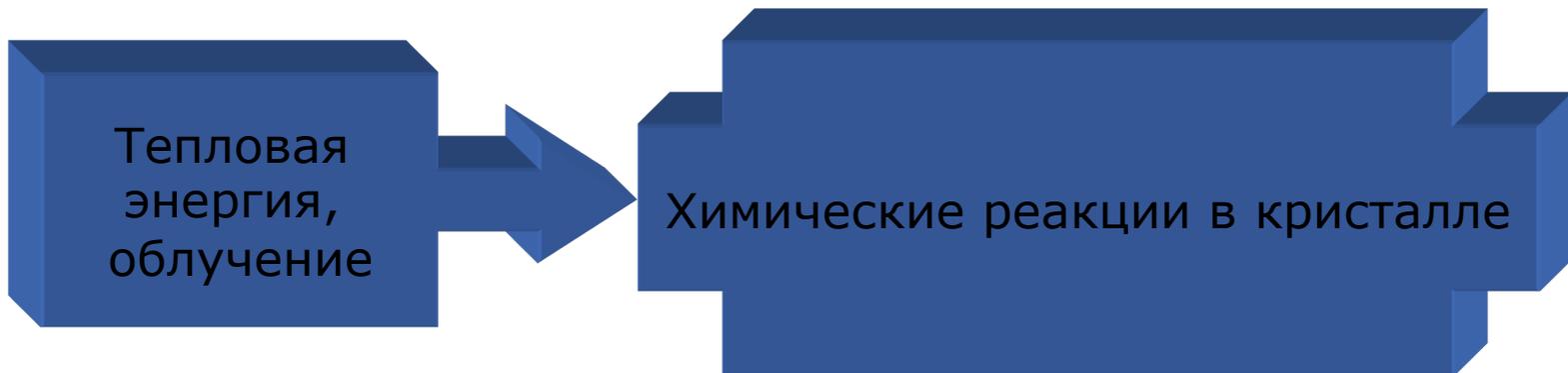


# Лекция №8

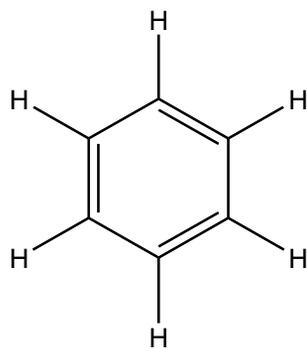
Движение атомов и молекул в кристаллах

# Процессы в кристаллах, связанные с движением атомов



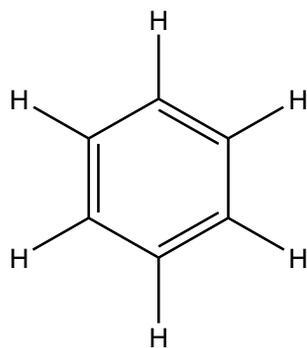
# Строение молекулы бензола

Химическая формула

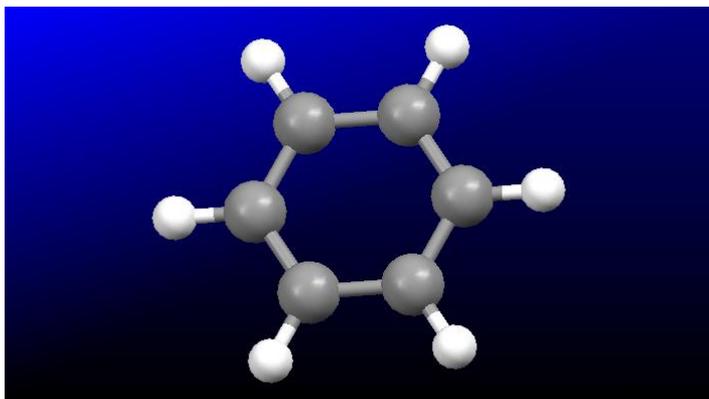


# Строение молекулы бензола

Химическая формула

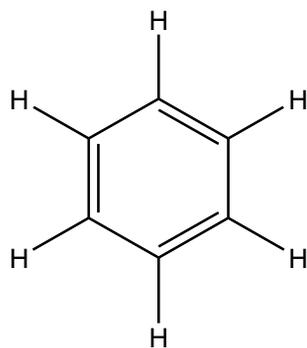


Шаро-стержневая модель

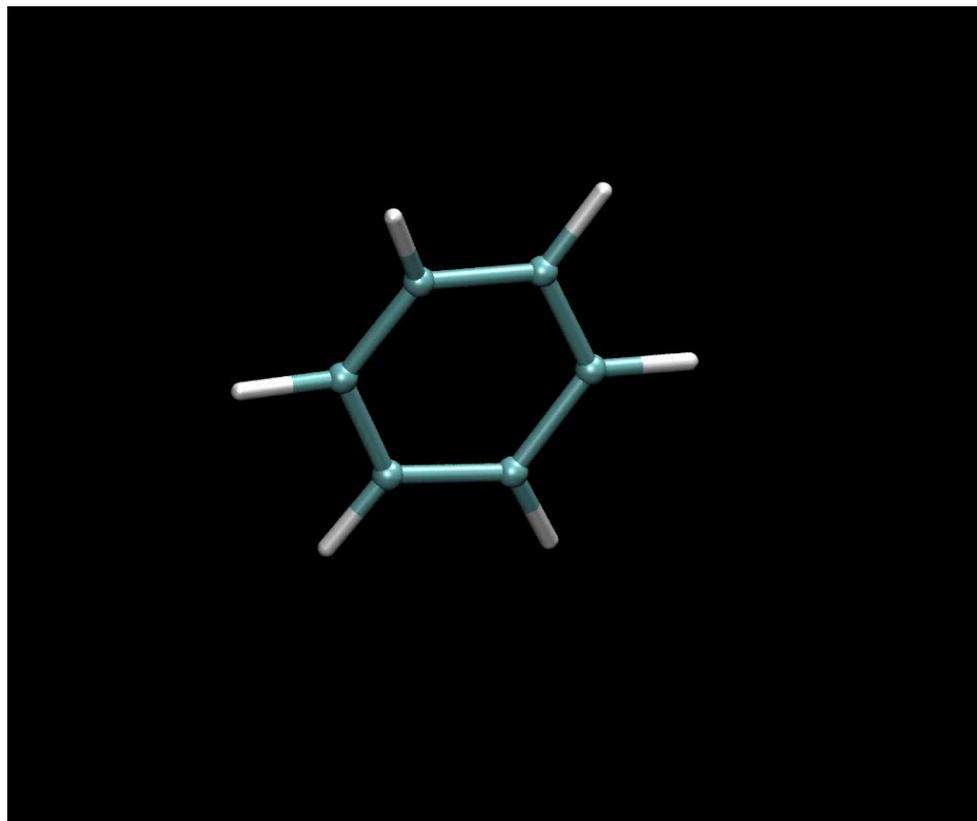
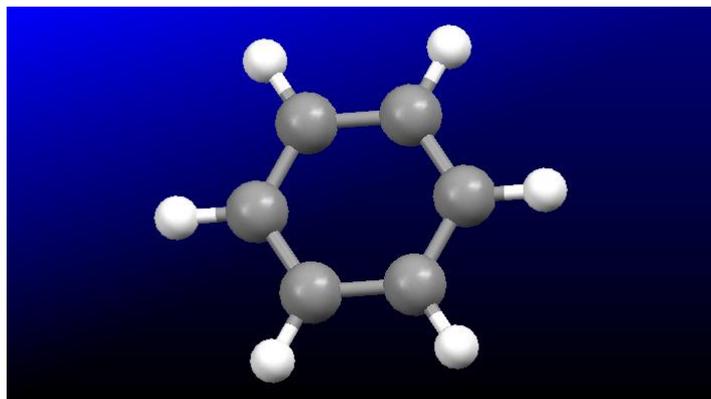


# Строение молекулы бензола

Химическая формула



Шаро-стержневая модель



# Описание теплового движения атомов в кристалле (изотропное приближение)

Поправка к структурному фактору на тепловое движение атомов – **фактор Дебая-Валлера**

$$\tau(H) = \exp(-B \sin^2\theta/\lambda)$$

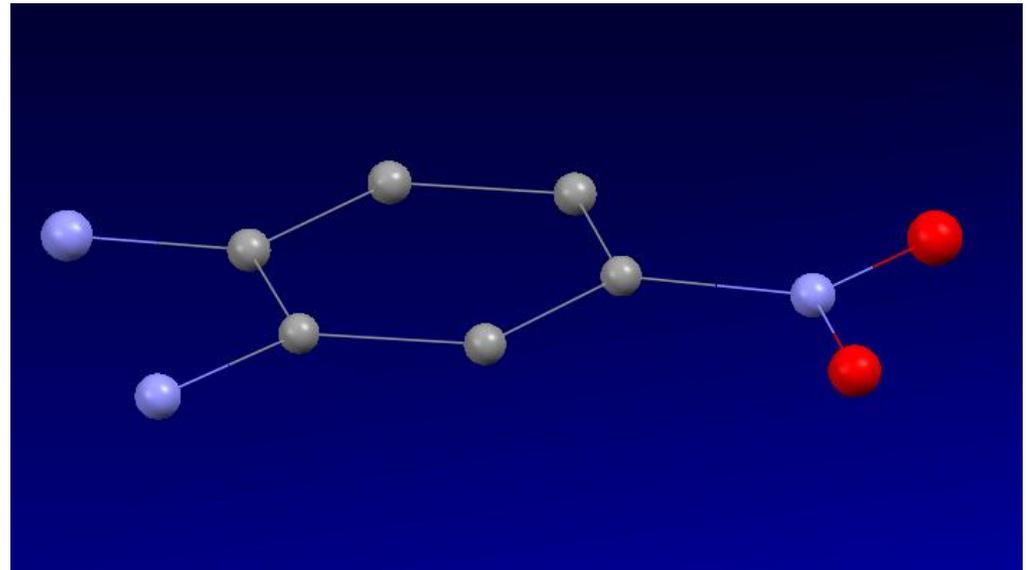
**B- изотропный тепловой параметр**

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

где  $\langle u^2 \rangle$  – среднеквадратичное смещение атома из среднего положения

$$\tau(H) = \exp(-8\pi^2 \langle u^2 \rangle \sin^2\theta/\lambda)$$

Тепловые колебания атомов в изотропном приближении. Сферы соответствуют вероятности нахождения атома 50%



# Описание теплового движения атомов в кристалле (анизотропное приближение)

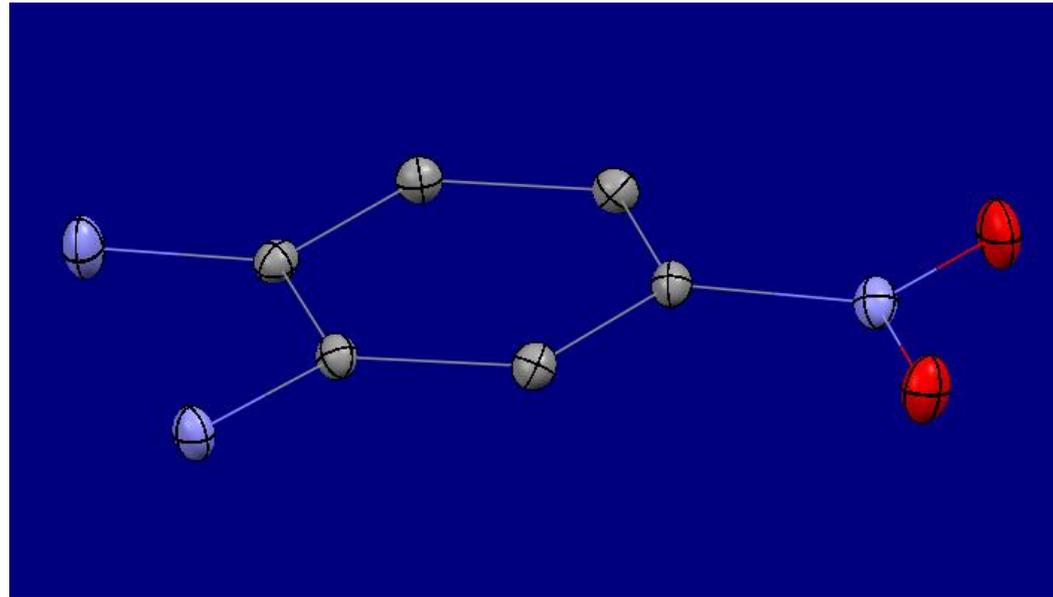
## **Анизотропная поправка на тепловое движение**

$$\tau(H) = \exp(-2\pi^2 a_i U^{ij} a_j)$$

где  $a_i$  - вектор обратной решетки,  
указывающий направление  
колебаний;

$U^{ij}$  – элементы симметричного  
тензора тепловых колебаний,  
указывающие на амплитуды  
колебаний атомов в данном  
направлении

Тепловые колебания атомов в  
анизотропном приближении. Эллипсоиды  
соответствуют вероятности нахождения  
атома 50%



# Количественная характеристика теплового движения атомов

- Параметры смещения атомов (ADP)

$$ADP = U^{ij}$$

- Среднеквадратичная амплитуда смещения атома в заданном направлении (MSDA)

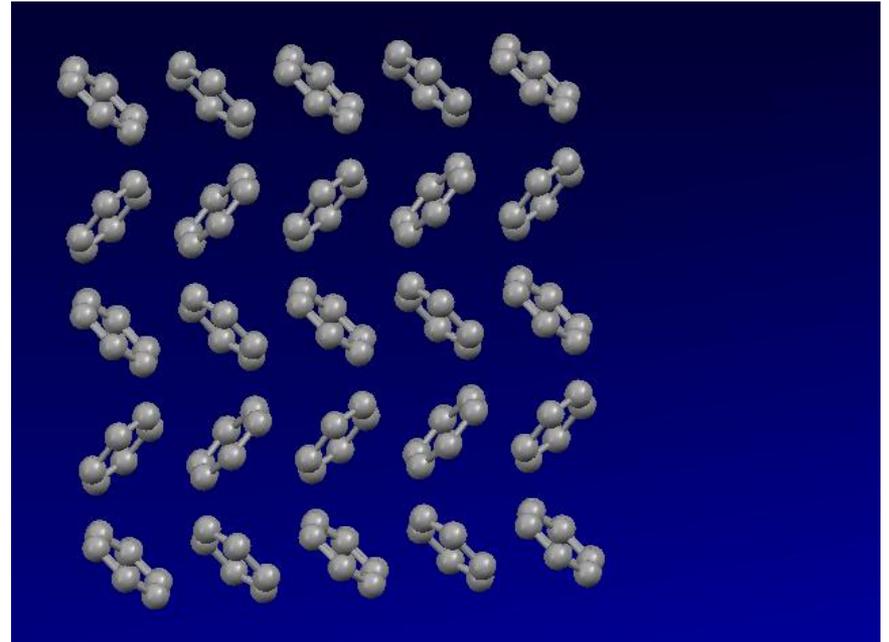
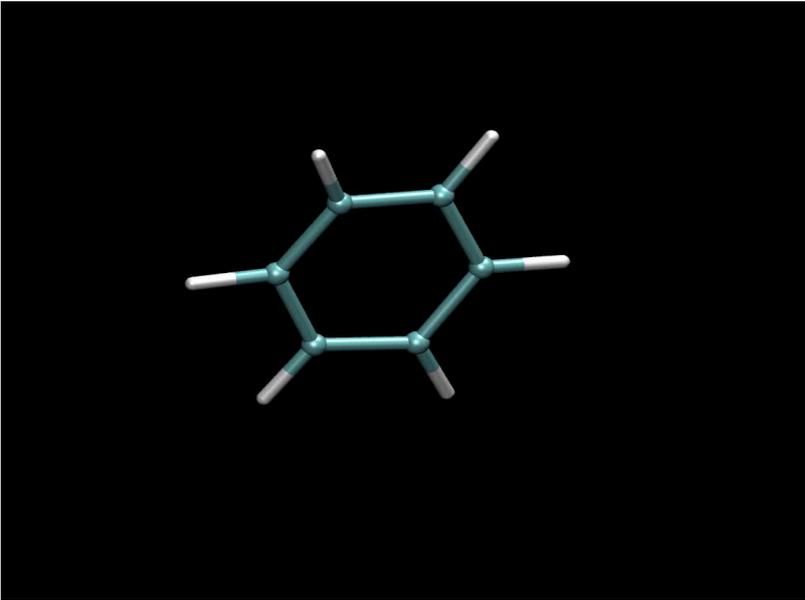
$$MSDA = n_i (U^{ij} / 2\pi) n_j$$

где,  $n$  – вектор показывающий направление смещения атома;

$U^{ij}$  – компоненты тензора, описывающего анизотропные тепловые колебания атома

# Модель жесткого тела

Упаковка молекул бензола в кристалле



# Модель жесткого тела

- Основное допущение – внутримолекулярные колебания атомов имеют малую амплитуду и ими можно пренебречь
- Тепловое движение атомов в кристалле можно представить как комбинацию нескольких типов движения молекулы как целого
- **U=TLS**

где U – тензор тепловых колебаний атомов;

T – тензор, описывающий трансляционное (поступательное) движение молекулы как целого;

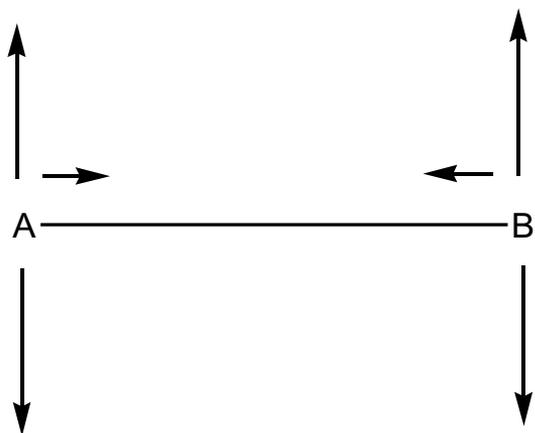
L – тензор, описывающий вращательное движение молекулы как целого;

S – тензор, описывающий совместное вращательно-поступательное движение молекулы как целого (корреляции между вращательным и поступательным движением)

# Модель жесткого тела

- Модель позволяет оценить амплитуды трансляционных и вращательных движений молекул как целого в кристалле.
- Например, для гексаметилентетрамина среднеквадратичные амплитуды вращательного движения составляют  $2.4^\circ$  при 34K и  $6.6^\circ$  при 298K

# Тест Хиршфельда на жесткость связи

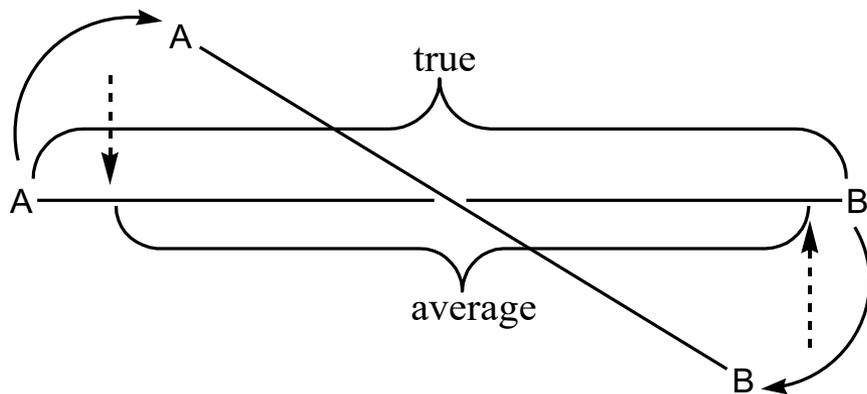


$$\Delta_{A,B} = (\text{MSDA})_A - (\text{MSDA})_B < 0.001 \text{ \AA}^2$$

Колебания атомов вдоль линии химической связи должны быть минимальны

Координаты атомов образующих химическую связь определены точно

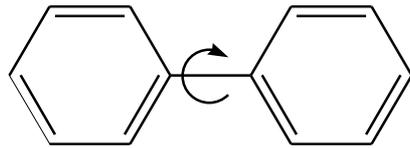
# Либрационные поправки к длинам связей



Длины связей (Å) в ионе тетрабутиламмония в кристалле хлорида тетрабутиламмония при разных температурах

| Т, К | Связь | Неиспр. | Испр. |
|------|-------|---------|-------|
| 115  | C-N   | 1.513   | 1.517 |
|      | C-C   | 1.520   | 1.527 |
| 298  | C-N   | 1.500   | 1.515 |
|      | C-C   | 1.504   | 1.523 |

# Модель сегментированного жесткого тела



Модель жесткого тела  
 $U=TLS$

Модель сегментированного  
жесткого тела  
 $U=TLSI$   
где  $I$  – тензор  
описывающий вращение  
одного жесткого фрагмента  
относительно другого

- Молекула представляется как набор внутренне жестких фрагментов, которые могут двигаться относительно друг друга
- Исходя из величин ADP можно оценить MSDA для движения жестких фрагментов путем подгонки методом МНК вычисленных ADP к полученным из данных рентгенодифракционного эксперимента (однопараметрическая модель Даница-Уайта)

# Оценка барьеров вращения групп в кристалле

- Вычисление силовых постоянных для вращения:

$$f = kT / \langle \phi^2 \rangle$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,

$T$  – температура,

$\langle \phi^2 \rangle$  - MSDA для вращения

- Оценка барьера вращения в кристалле:

$$V_n \approx 2f / n^2$$

где  $n$  – кратность торсионного барьера

# Оценка барьеров вращения групп в кристалле

Барьеры вращения (ккал/моль) некоторых групп полученные из анализа ADP и другими методами

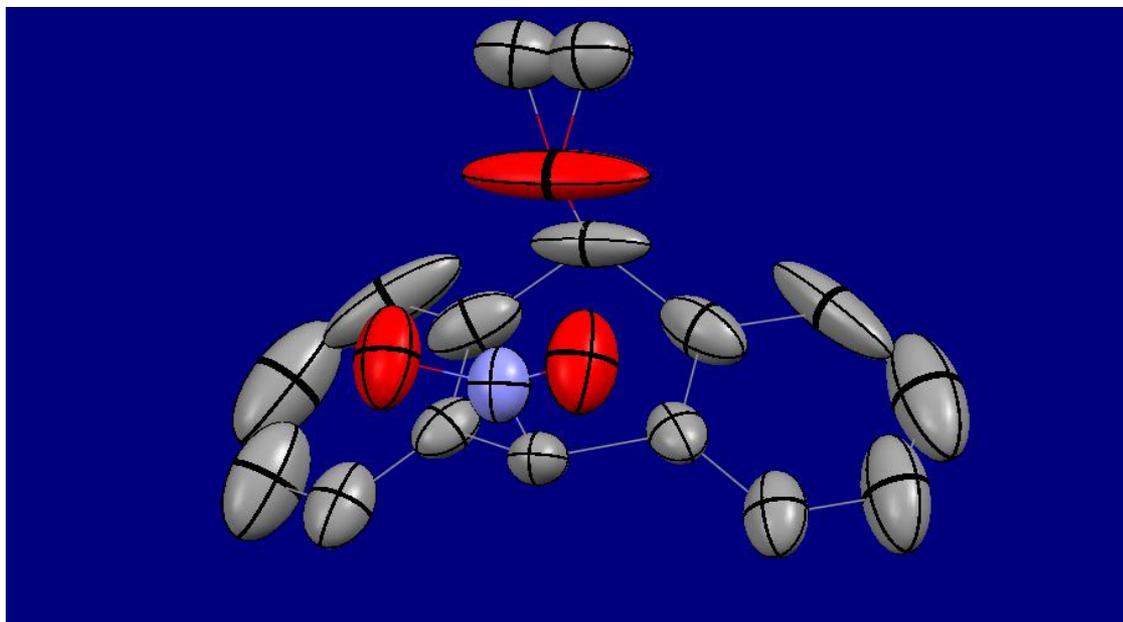
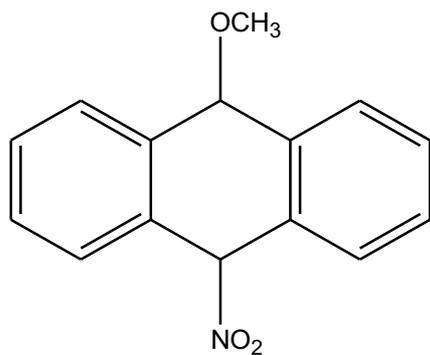
| Группа            | ADP     | Др. методы |
|-------------------|---------|------------|
| C-CH <sub>3</sub> | 1.5-9.6 | 1.2-8.5    |
| O-CH <sub>3</sub> | 1-9     | 1-5        |
| C-CF <sub>3</sub> | 4-10    | 4-7        |

# Неупорядоченность в кристаллах

## Типы неупорядоченности в кристаллах

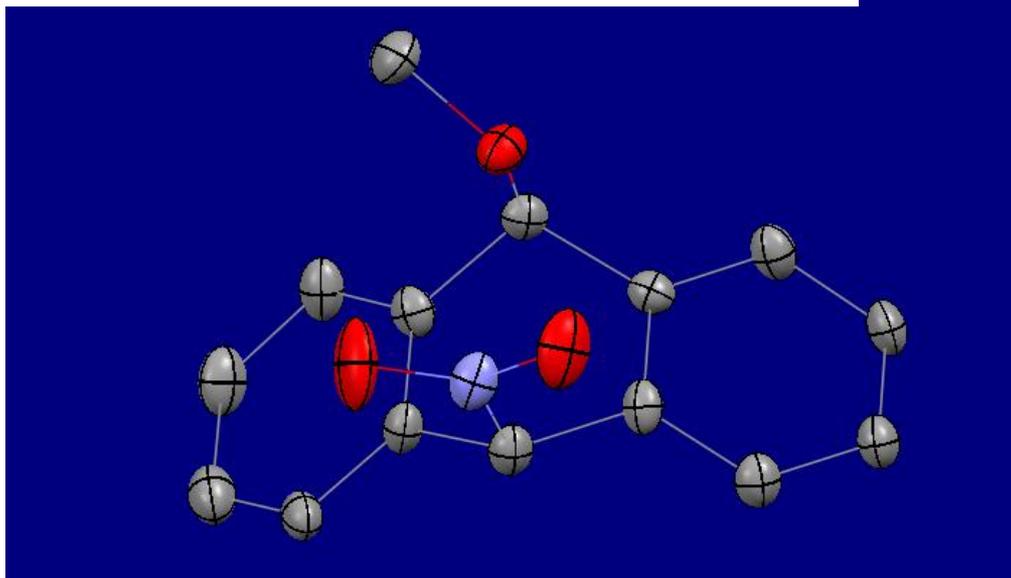
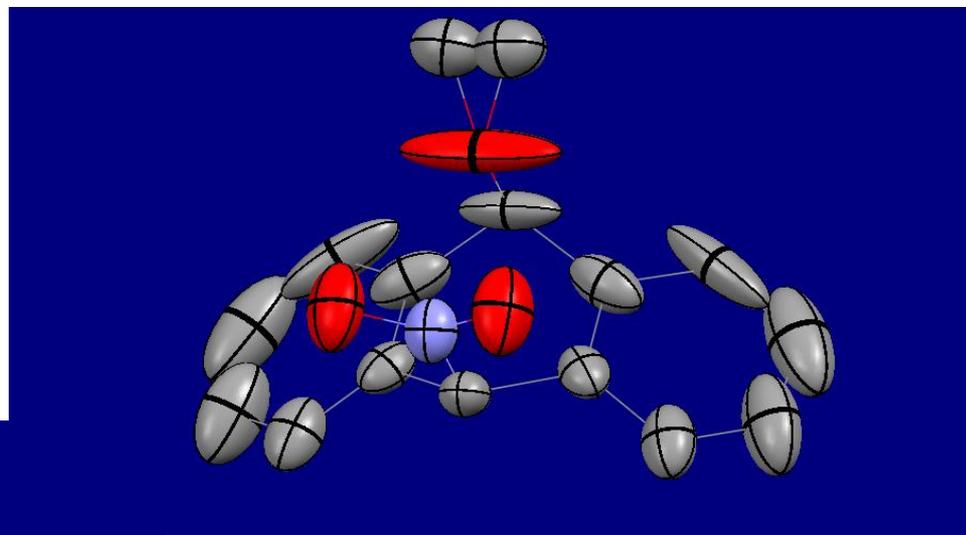
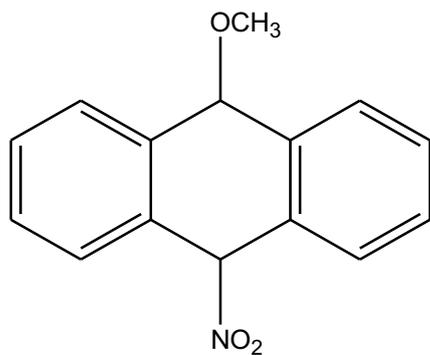
- Динамическая – связанная с большой амплитудой теплового движения атомов
- Статистическая – связанная с доменной структурой кристалла и различиями в строении молекул или их упаковки в различных доменах
- Проявляется в неупорядоченности фрагментов молекул, поскольку рентгендифракционный эксперимент дает усредненную картину строения кристалла

# Динамическая неупорядоченность в кристаллах



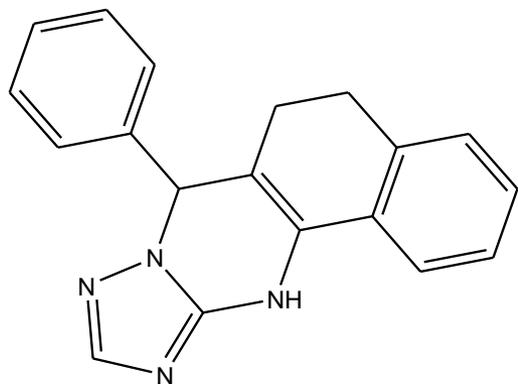
Строение молекулы  
при температуре  
298 К

# Динамическая неупорядоченность в кристаллах

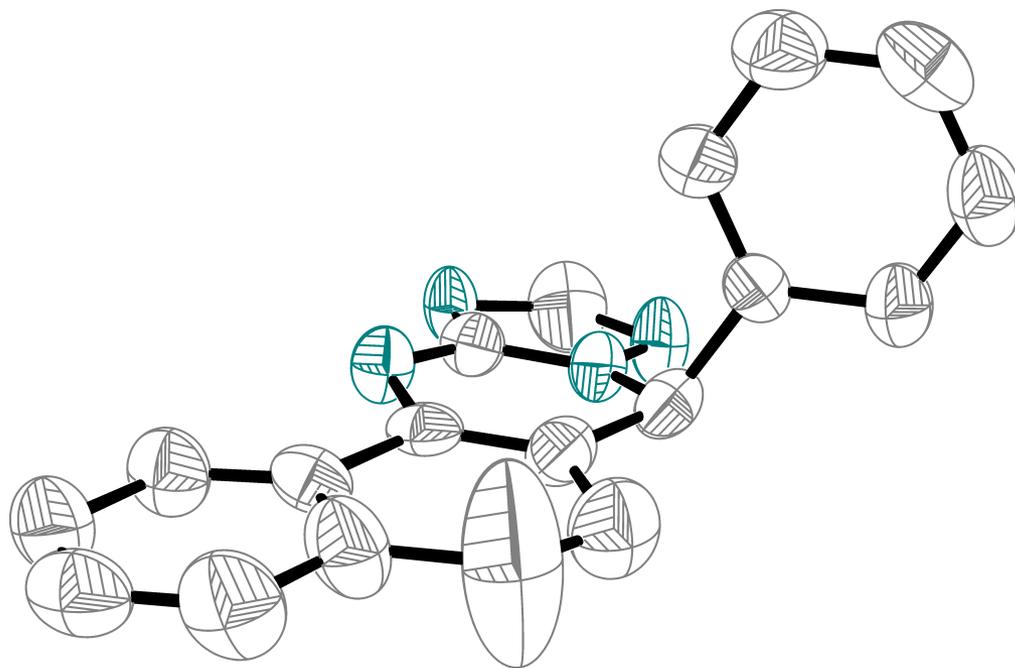


Строение молекулы  
при различных  
температурах:  
298 К  
133 К

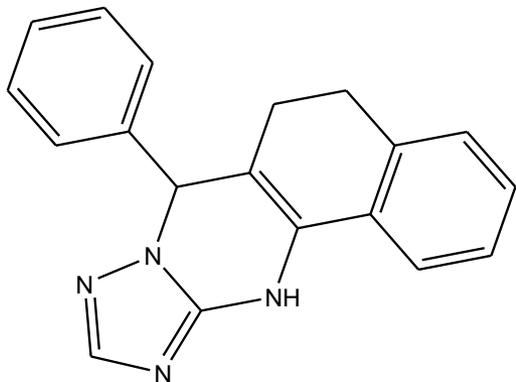
# Статистическая неупорядоченность в кристаллах



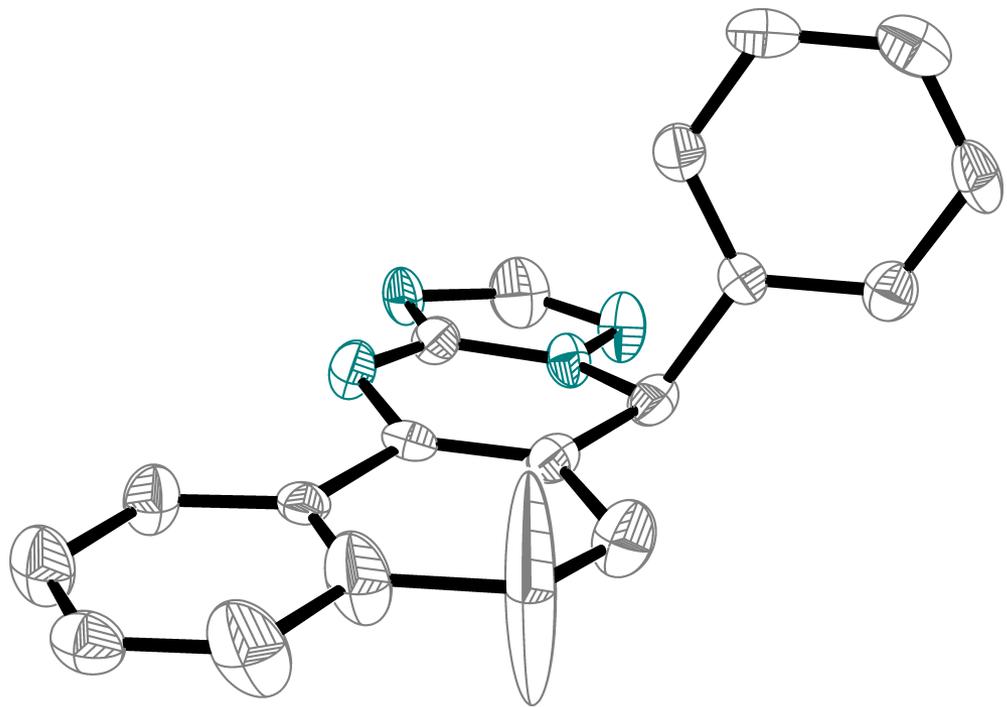
РСА при 293 К



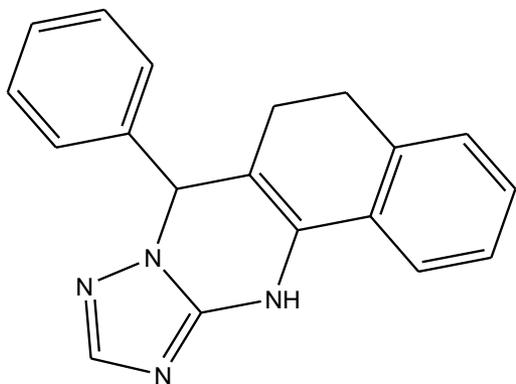
# Статистическая неупорядоченность в кристаллах



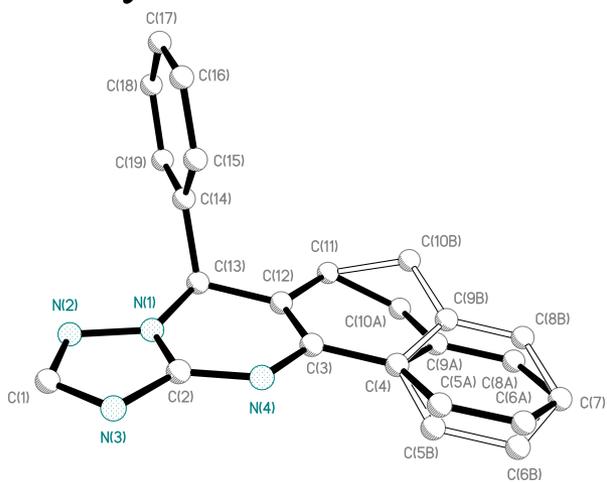
РСА при 173 К



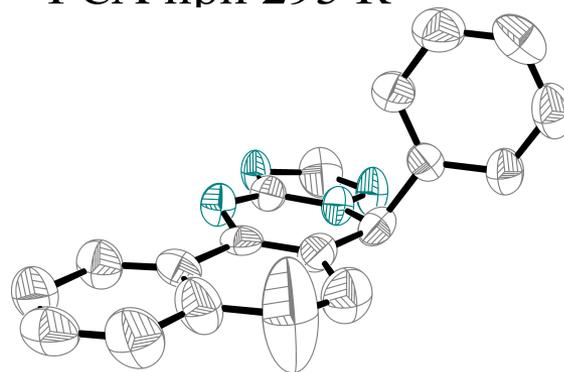
# Статическая неупорядоченность в кристаллах



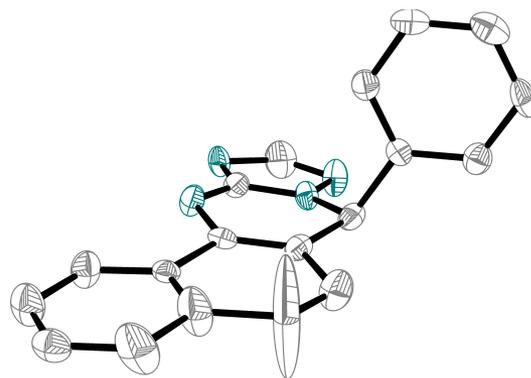
Результат PCA



PCA при 293 К

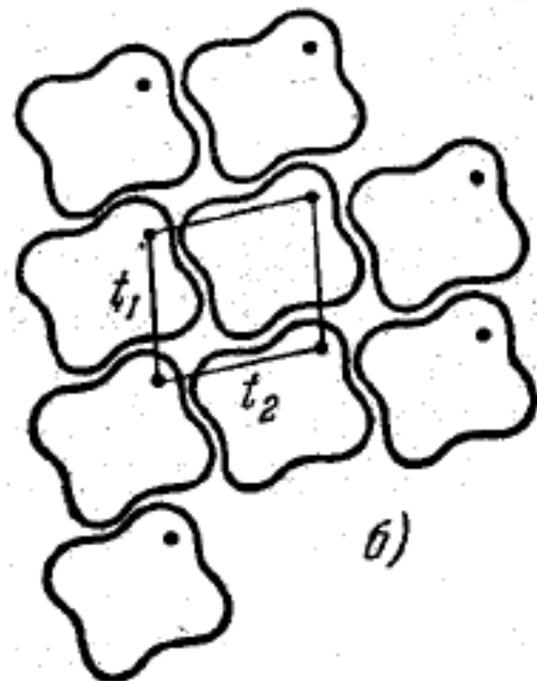
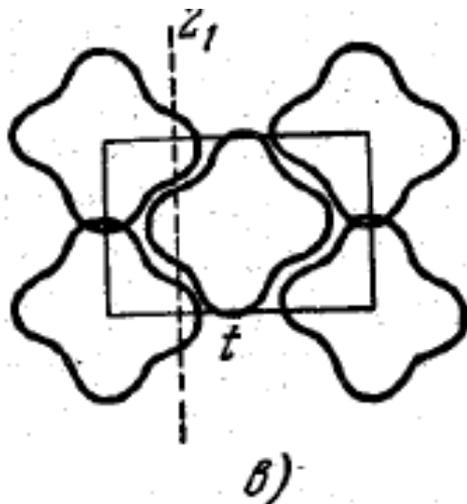
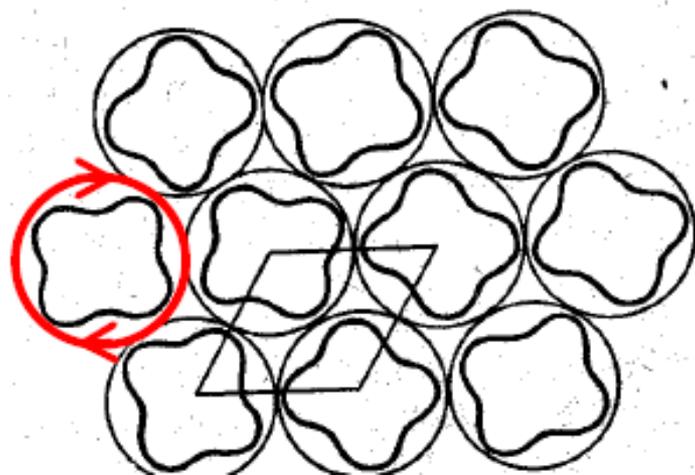


PCA при 173 К

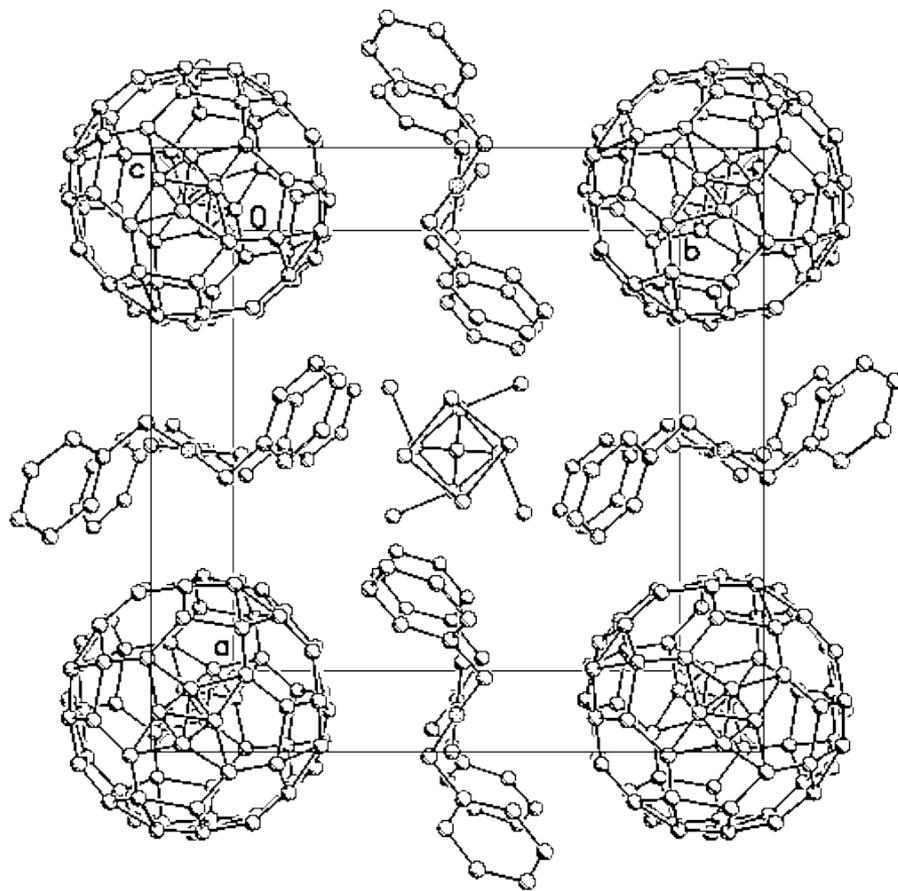
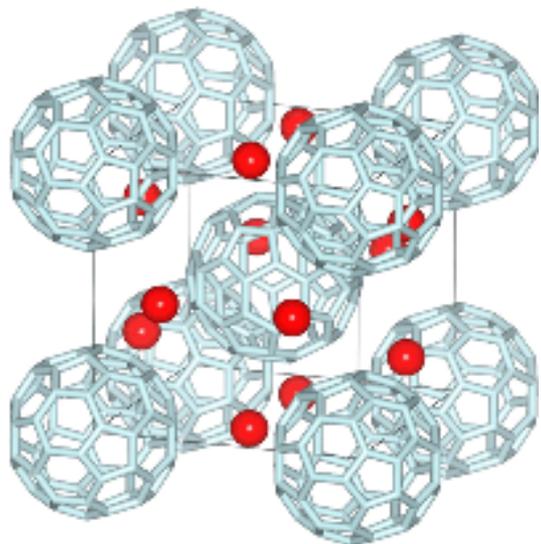


# Ротационная разупорядоченность цепочечных молекул

ротационная  
мезофаза  
(вращение молекул  
вокруг оси цепочки)



# Ротационная разупорядоченность в кристаллах фуллерена



# Химические реакции в кристаллах

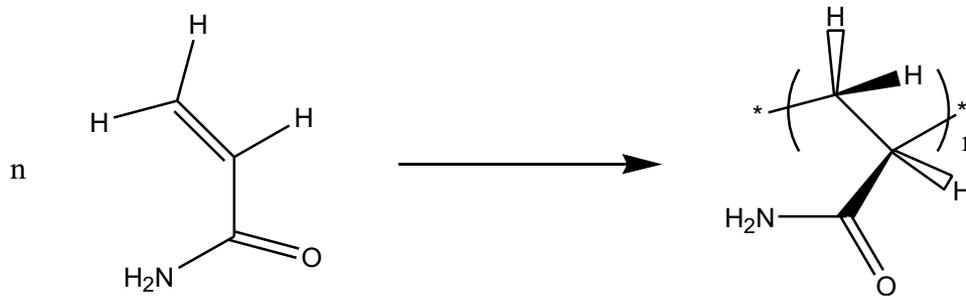
- Основная особенность – фиксированная геометрия молекулы и ее ориентация относительно других молекул

## Типы реакций в кристаллах

- Реакции на поверхности кристалла
- Реакции обусловленные фиксацией конформации молекулы
- Топохимические реакции

# Реакции на поверхности кристалла

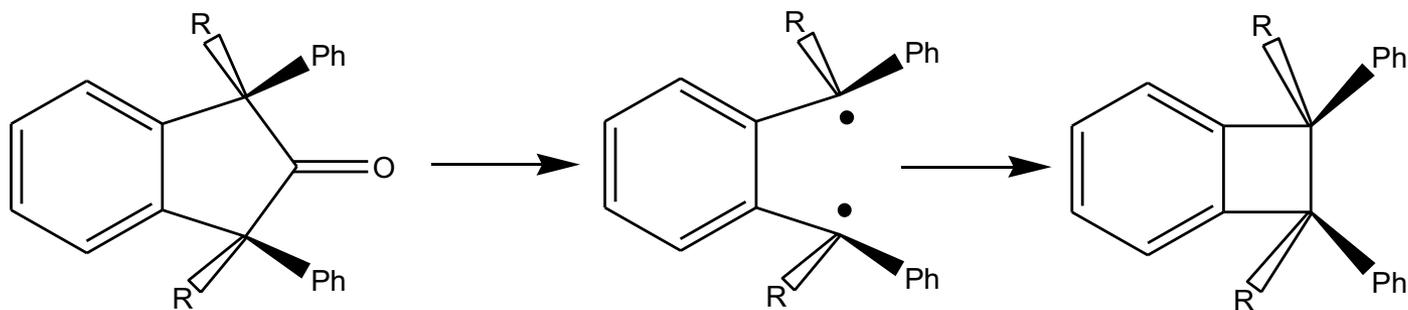
## Фотохимическая полимеризация акриламида



- Фиксированная ориентация молекул на поверхности кристалла позволяет получить полимер с заданной ориентацией заместителей
- Образующийся полимер является аморфным и протекание реакции ведет к постепенному исчезновению кристалла мономера

# Влияние фиксации конформации молекулы в кристалле на протекание химических реакций

## Фотоэлиминирование CO в 1,3-дифенил-2-инданонах



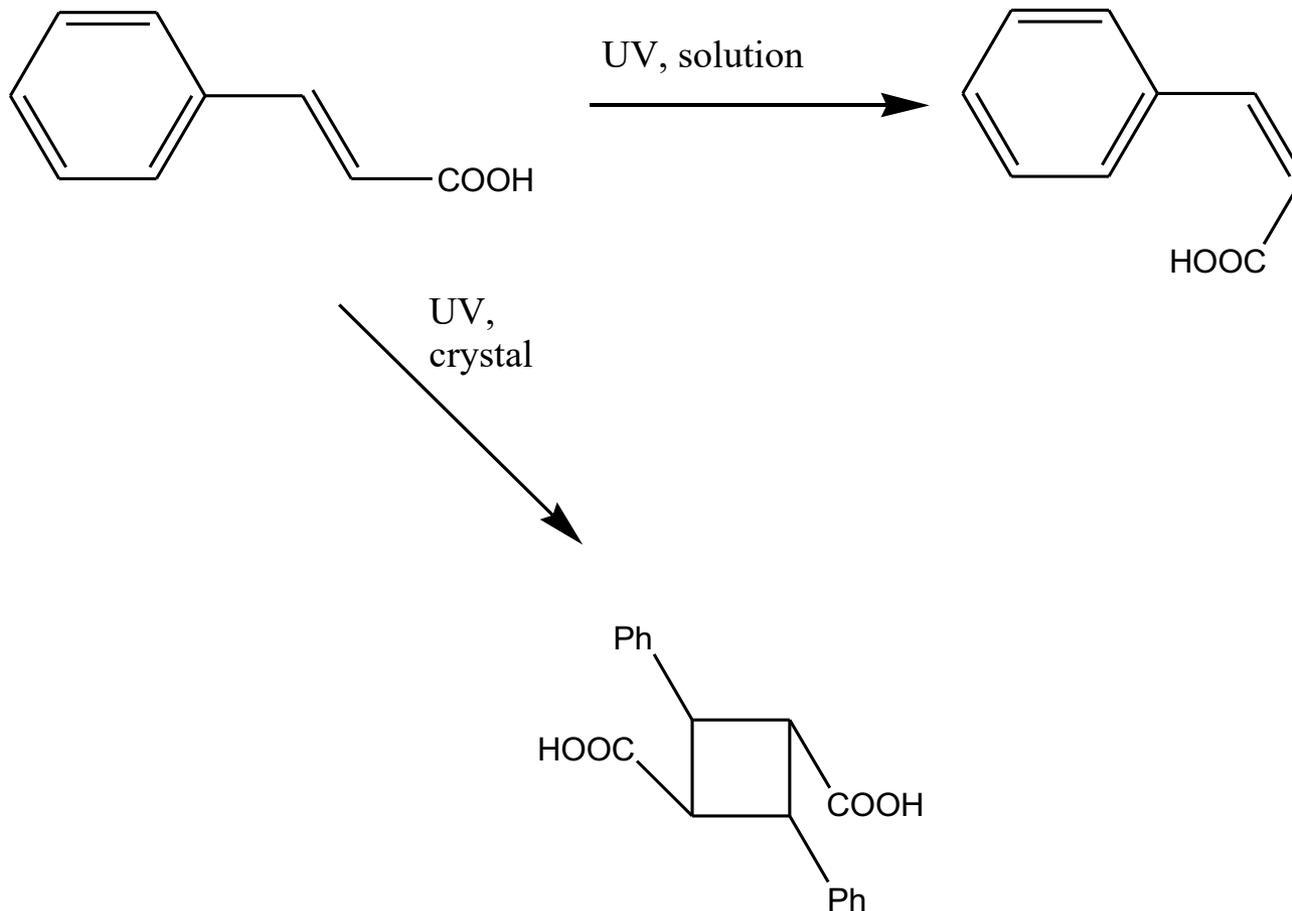
Содержание стереоизомеров в продуктах реакции в кристалле и растворе (%)

| R        | Кристалл |       | Раствор |       |
|----------|----------|-------|---------|-------|
|          | Цис      | Транс | Цис     | Транс |
| H, цис   | 95       | 5     | 11      | 89    |
| H, транс | 5        | 95    | 13      | 87    |

# Топохимические реакции

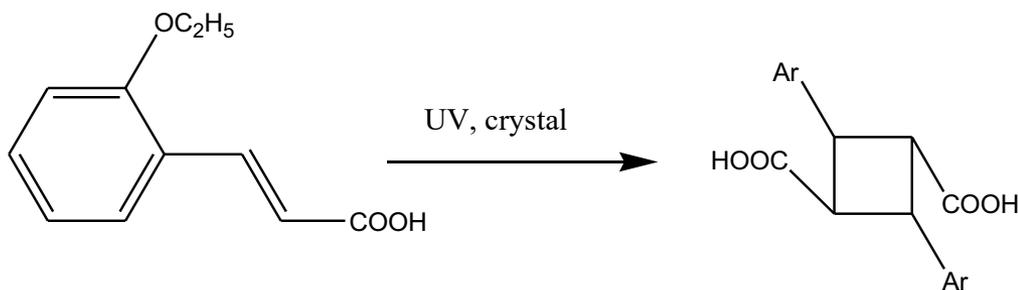
- Топохимическими называются реакции в которых ключевую роль играет не реакционная способность реагирующих молекул и их фрагментов, а расположение молекул относительно друг друга в кристалле

# Фотореакции коричной кислоты в кристалле и растворе

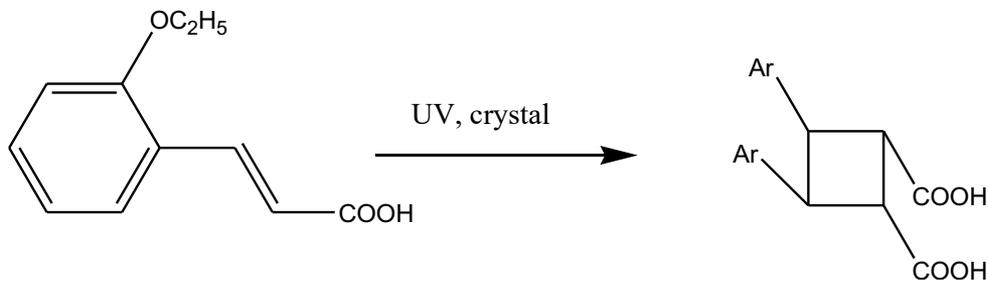


# Фотодимеризация коричной кислоты в кристалле

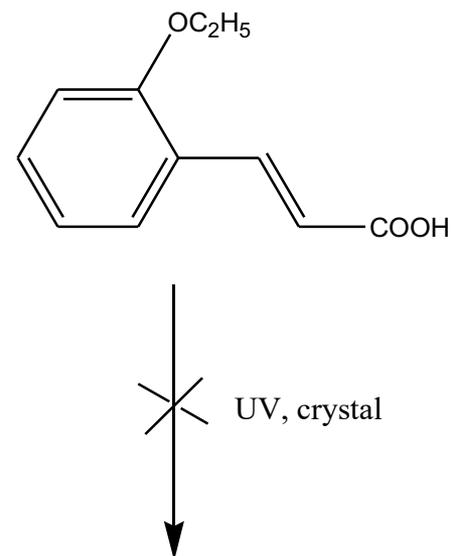
## Полиморфная модификация $\alpha$



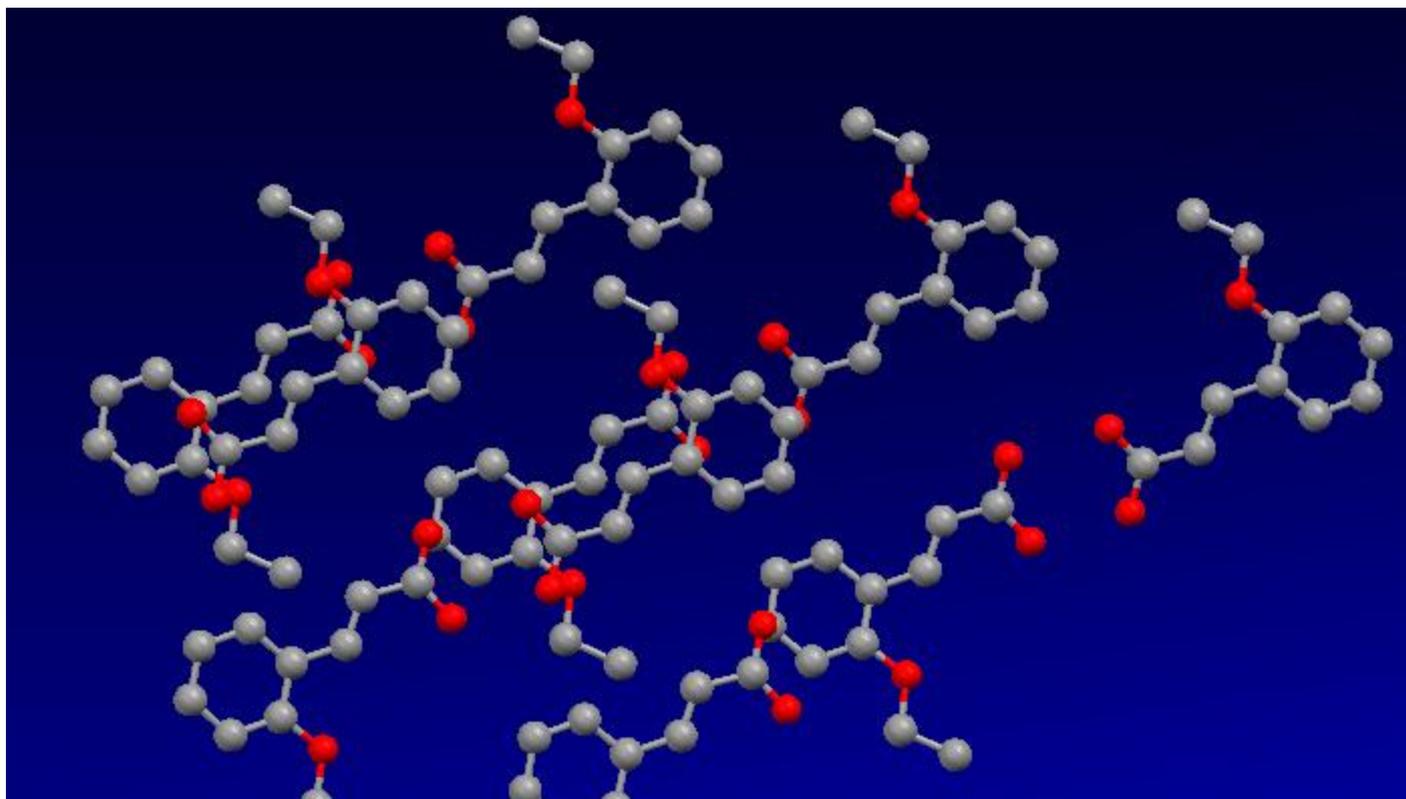
## Полиморфная модификация $\beta$



## Полиморфная модификация $\gamma$

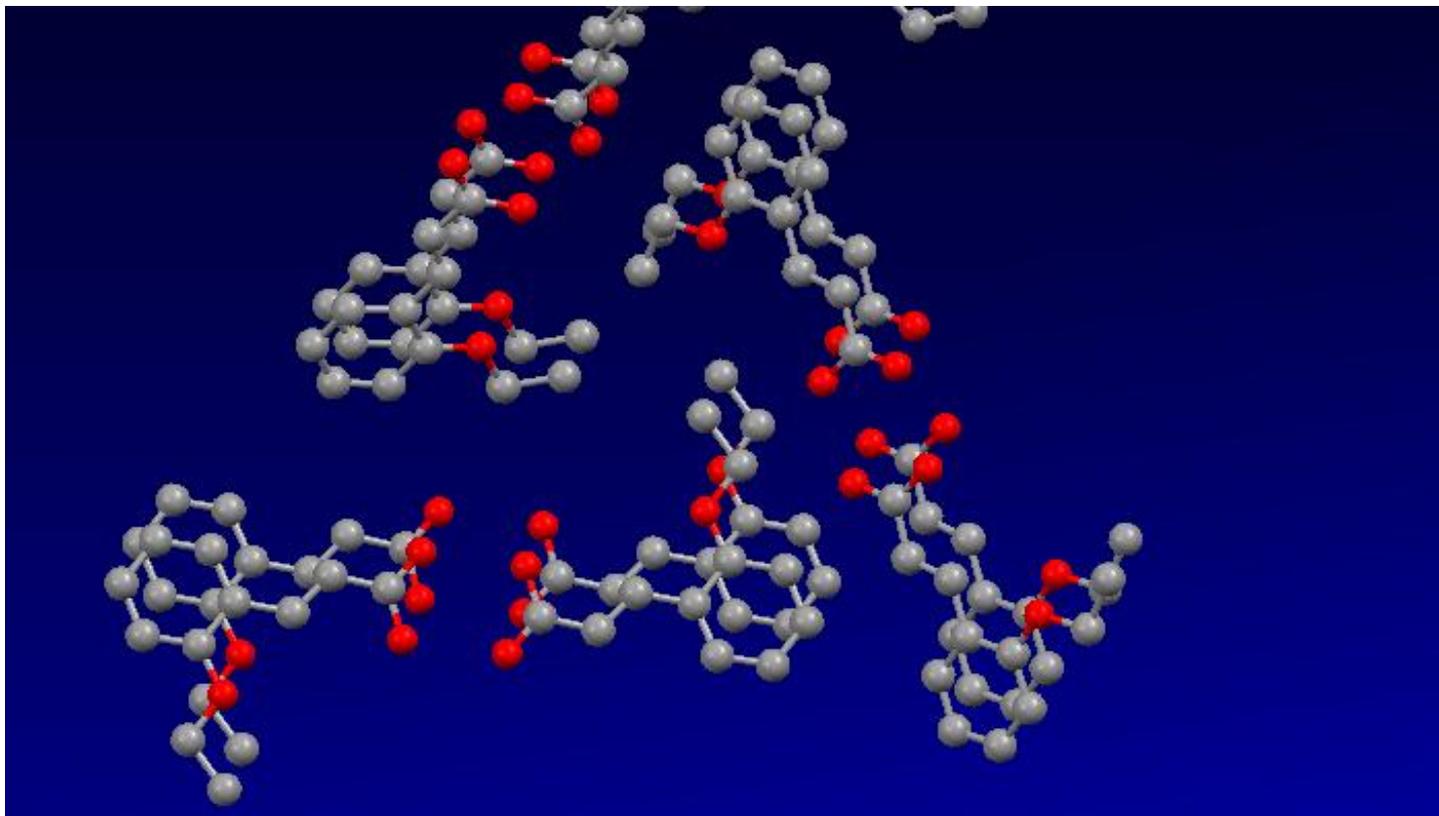


# Кристаллическая структура полиморфной модификации $\alpha$



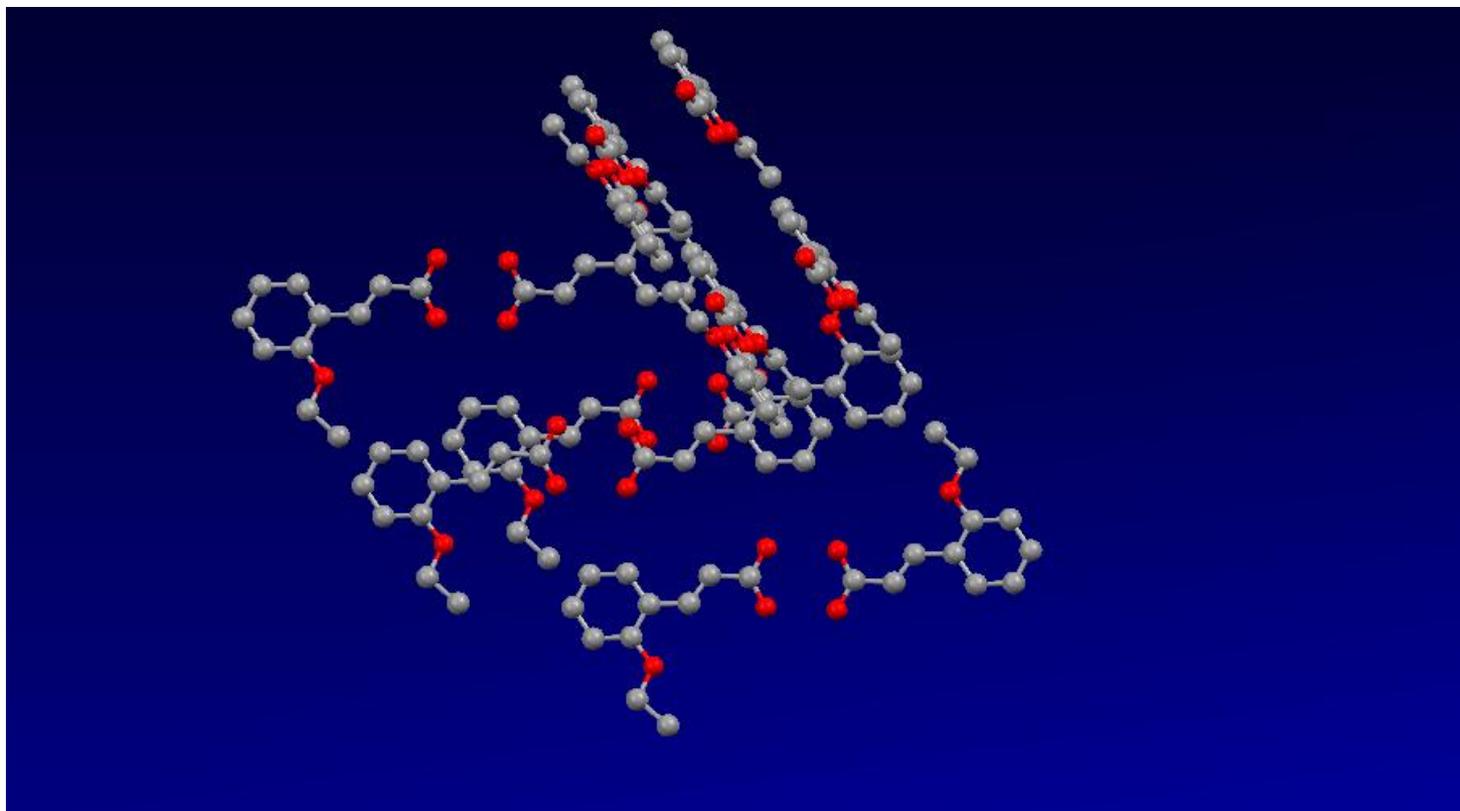
Расстояние С...С 3.75 Å

# Кристаллическая структура полиморфной модификации $\beta$



Расстояние C...C 3.94 Å

# Кристаллическая структура полиморфной модификации $\gamma$

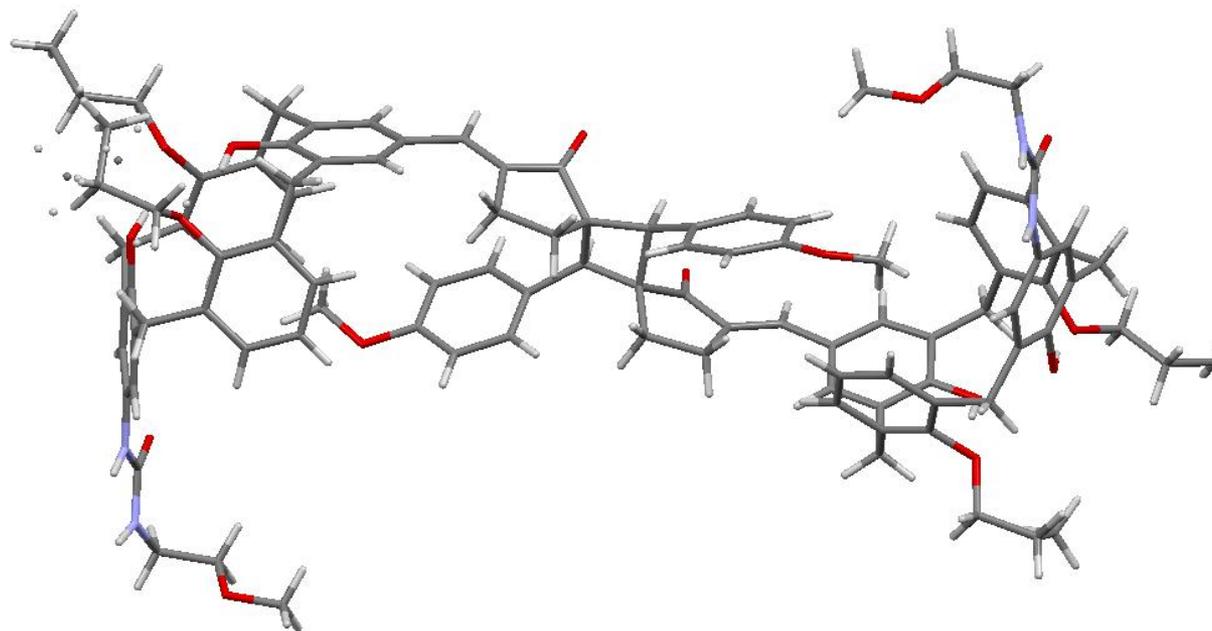


Расстояние С...С 6.70 Å

# Правила Шмидта

- Реагирующие двойные связи в кристалле должны быть параллельны друг другу
- Расстояние между атомами реагирующих фрагментов не должно превышать 4 Å

# Пример реакции в кристалле



# Кристаллографические базы данных

- Каждый год публикуется около 10 тыс. новых структур органических, металлоорганических и координационных соединений
- Необходимость систематизации данных о строении различных классов химических соединений

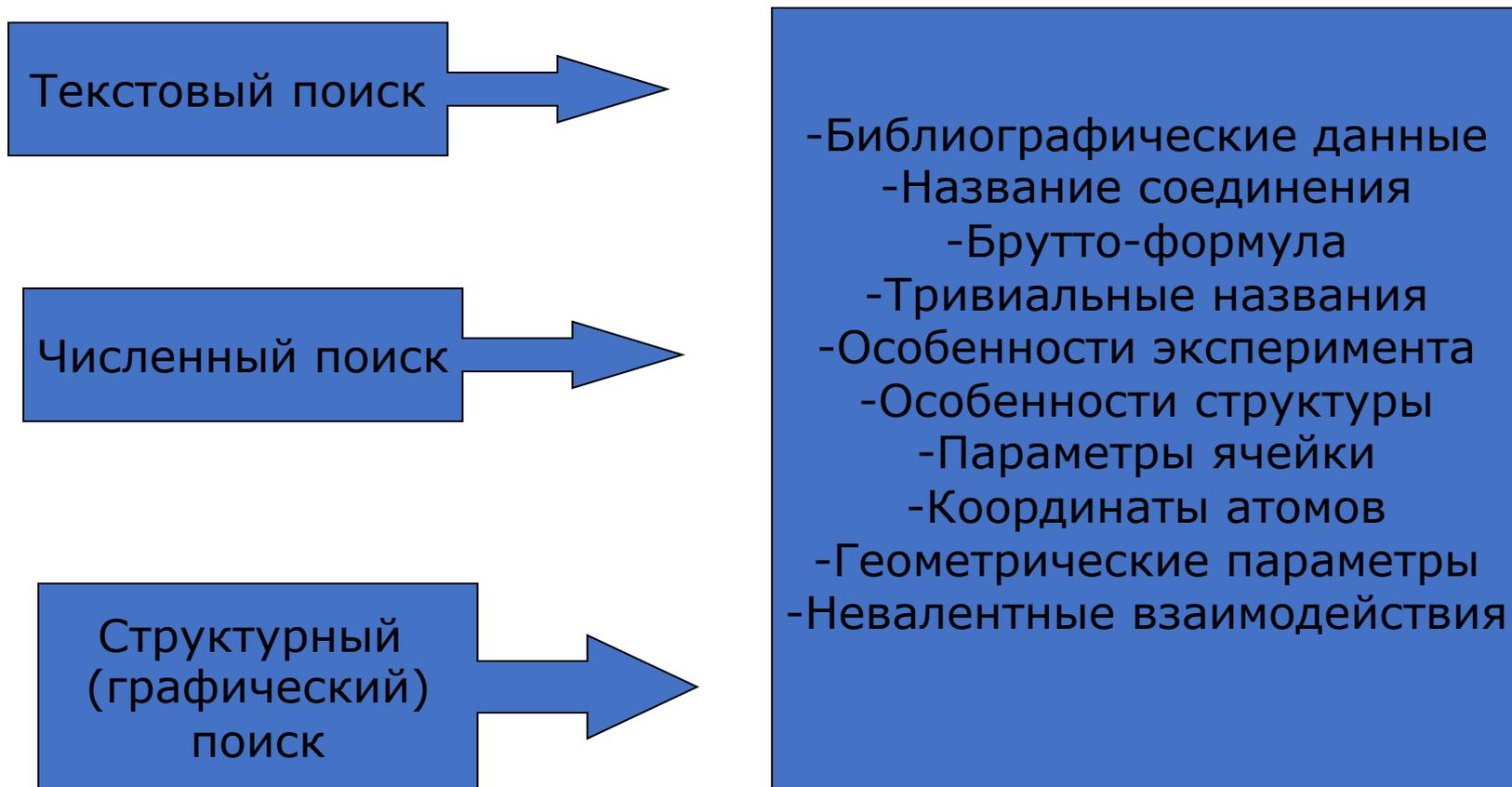
# Кристаллографические базы данных

- **Cambridge Crystal Structure Database (CCSD)** – органические, металлоорганические и координационные соединения
- **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)** – неорганические соединения
- **Metals Data File (MDF)** – металлы и сплавы
- **Protein Database (PDB)** – белки, биологические и другие макромолекулы
- **Powder Diffraction File (PDF)** – дифрактограммы порошковых образцов

# Информация в кристаллографических базах данных

- Текстовая информация (библиографические данные, название соединения, брутто-формула, особенности эксперимента и структуры)
- Численная информация (кристаллографические параметры, координаты атомов)

# Поиск в кристаллографических базах данных



# Поиск в кристаллографических базах данных

## **Search Overview**

Page 1

**Search:** helicene

**Date/Time done:** Sat Sep 27 11:18:57 2003

**Database(s):** CSD version 5.24 (November 2002)

**Restriction Info:** No refcode restrictions applied

**Filters:** 3D coordinates determined R factor < 0.05

Not disordered No errors

Not polymeric No ions

Only Organics

**Percentage Completed:** 100%

**Number of Hits:** 17

**Single query used. Search found structures that:**

# Поиск в кристаллографических базах данных

**Search: helicene (Sat Sep 27 11:18:57  
2003): Hits 1-2**

Page 2

HEXHEL

**Reference:** C.de Rango, G.Tsoucaris,  
J.P.Declercq, G.Germain,  
J.P.Putzeys (1973)  
*Cryst.Struct.Commun.*, **2**,189

**Formula:** C<sub>26</sub> H<sub>16</sub>

**Compound Name:** Hexahelicene

**R-Factor (%)**: 4.00 **Temperature(K)**: 295

**Density(g/cm<sup>3</sup>)**: 1.289

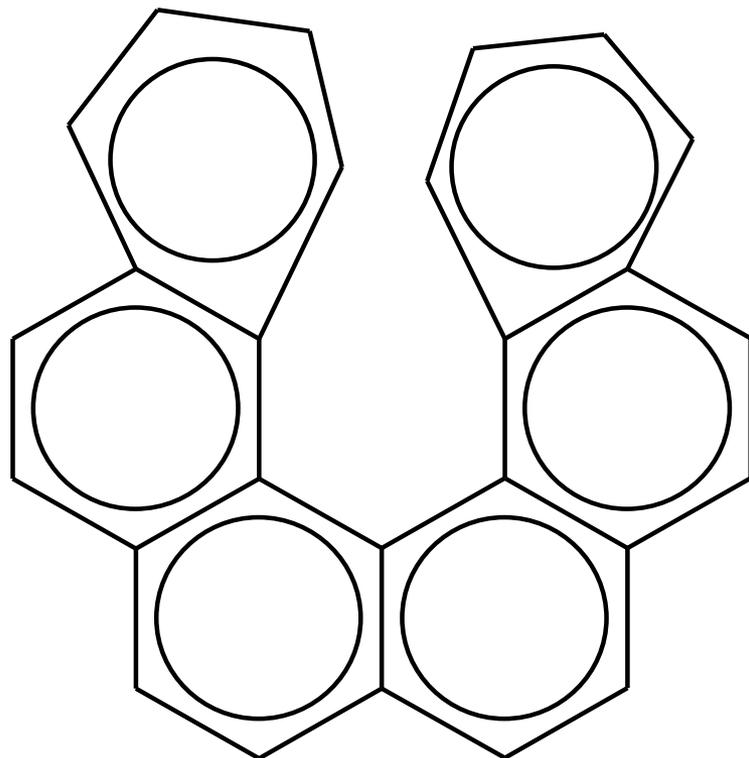
**Parameters**

*Fragment 1*

**TOR1 (T)** -23.208

*Fragment 2*

**TOR1 (T)** -22.803



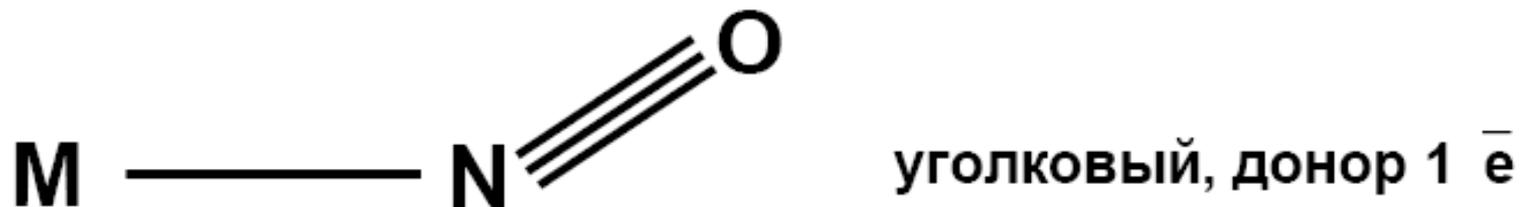
# Стандартная форма представления структурных данных

**Crystallographic Information File (CIF)** – международный стандарт представления структурных данных

```
data_6002-ICSD
_database_code_ICSD          6002
_audit_creation_date         1980/01/01
_chemical_name_systematic    'Cyclo-18-sulfur - Beta'
_chemical_formula_structural S18
_chemical_formula_sum        S18
_cell_length_a               10.75(2)
_cell_length_b               7.25(2)
_cell_length_c               12.25(3)
_cell_angle_alpha            90.
_cell_angle_beta             92.3
_cell_angle_gamma            90.
_cell_volume                 953.97
_cell_formula_units_Z        2
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 1 21/n 1'
_symmetry_Int_Tables_number  14
_refine_ls_R_factor_all      0.143
```

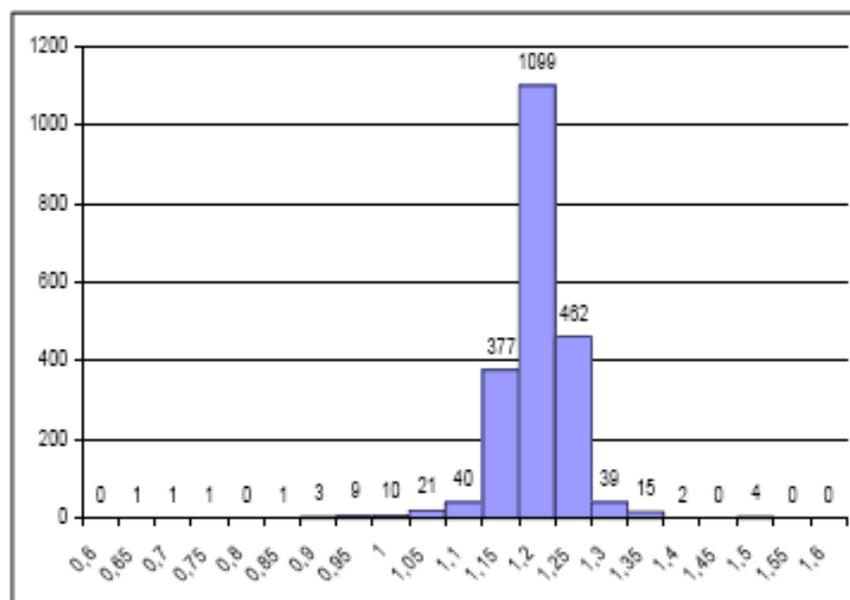
Пример:

«два типа координации нитрозильного лиганда»



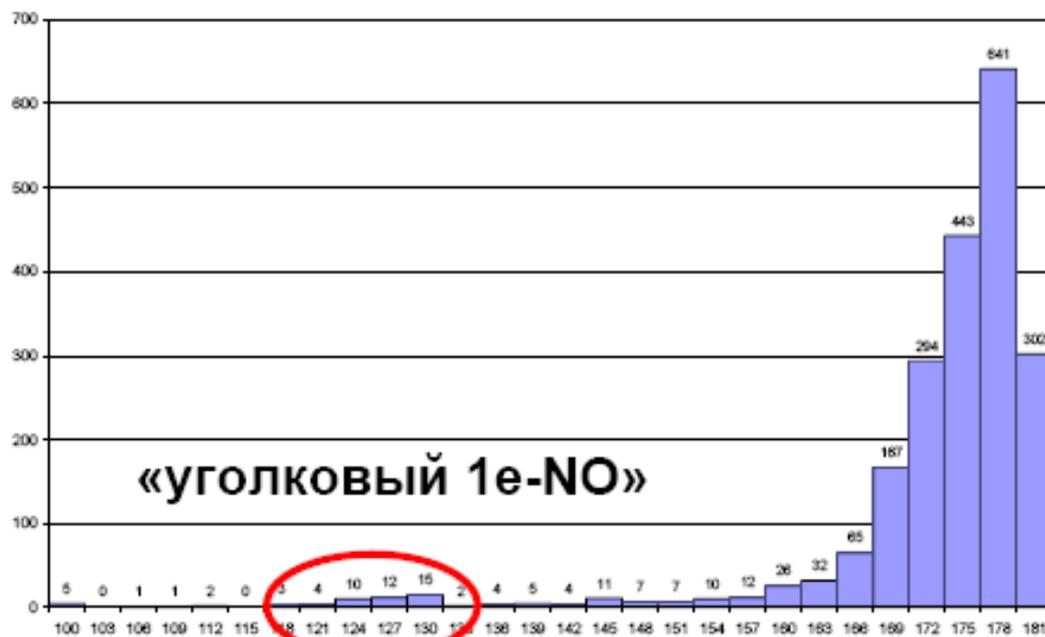
Правда ли это?

# Геометрические параметры фрагмента M-N-O (CSD)



2085 фрагментов,  $R < 0.05$

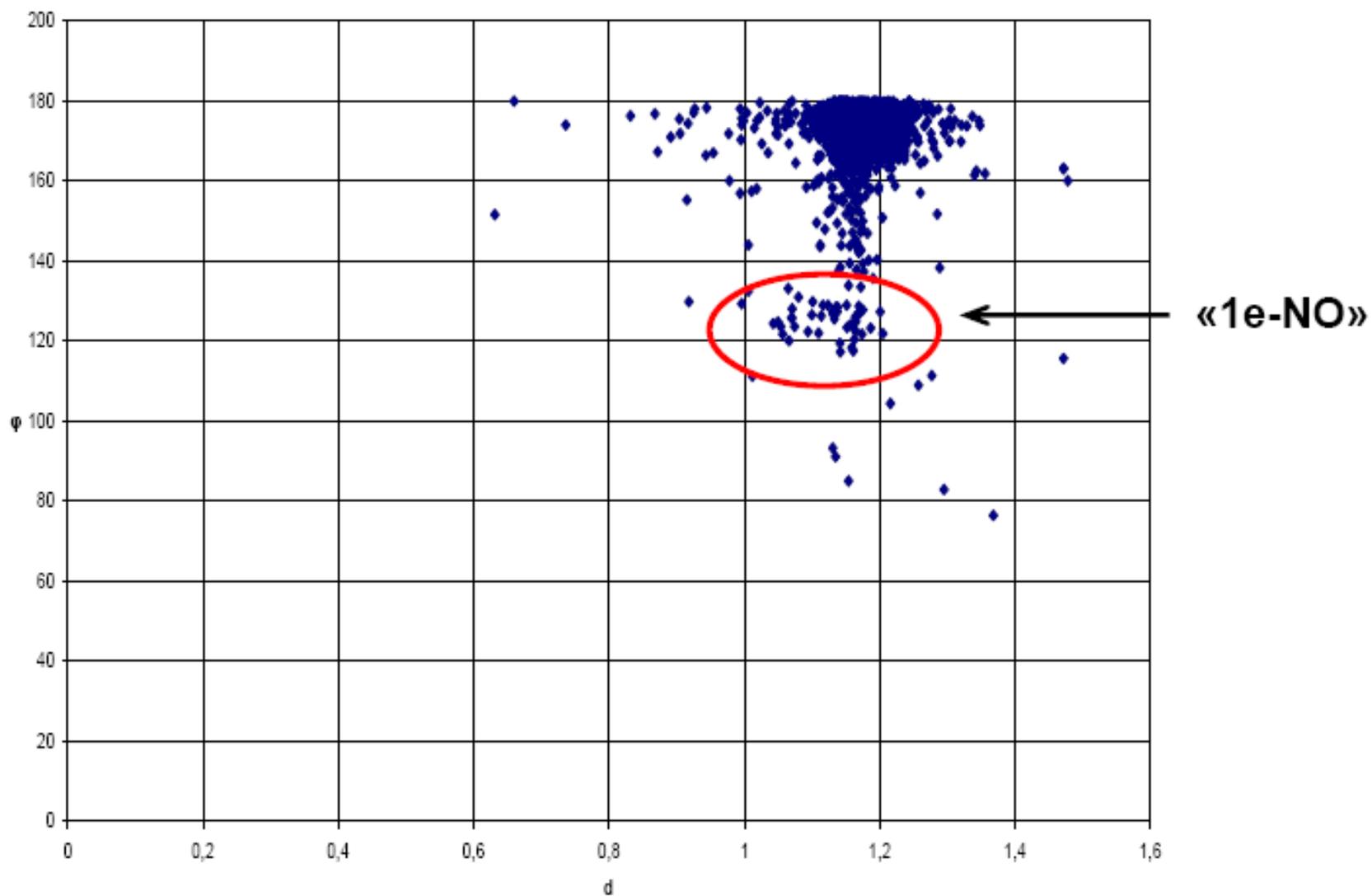
Длина связи N-O



Валентный угол  
M-N-O

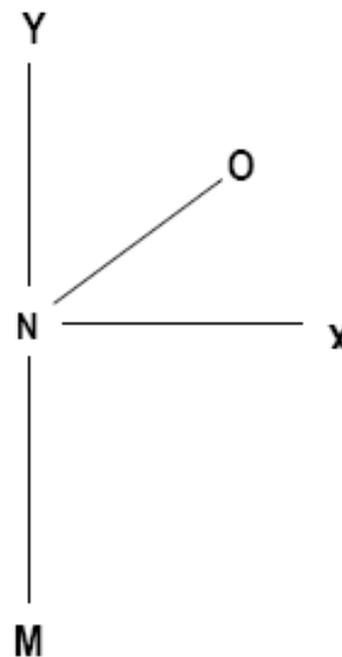
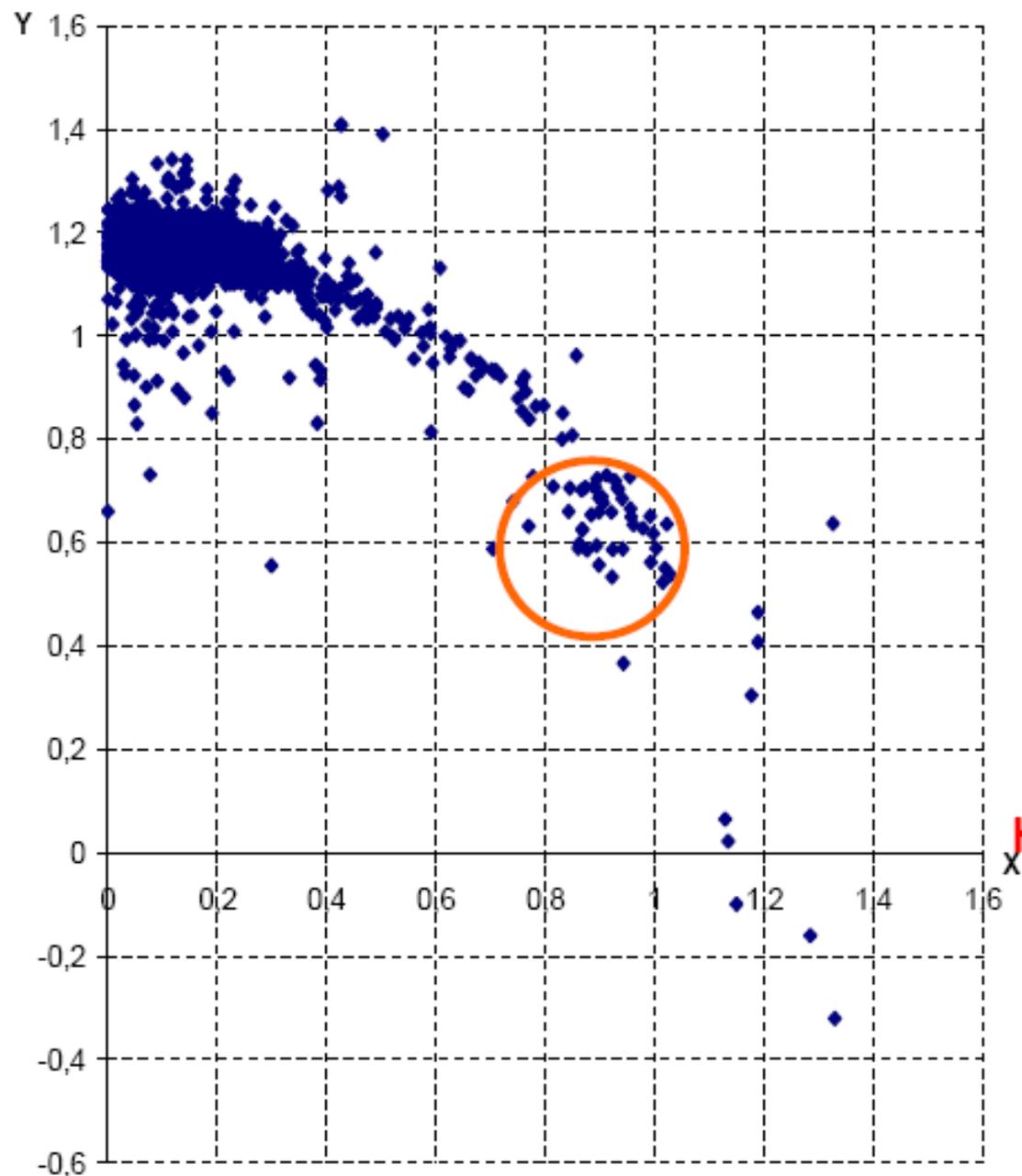
«угловый 1e-NO»

# Корреляции длины связи $d_{N-O}$ (ось X) и валентного угла $\varphi_{M-N-O}$ (ось Y)



# Положения атома О в МНО-фрагменте (атом N в начале координат)

Угол М-N-O (2085 точек)



**Непрерывное распределение структур МНО-фрагментов по углу М-N-O.**

**Двух дискретных видов связывания металл – NO НЕ СУЩЕСТВУЕТ**