

Single Crystal X-ray Diffraction: A Powerful Analytical Tool

Marco PASERO

Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa

Scuola G.N.M.

**Physical properties of minerals:
How and why to dive into their knowledge**

Bressanone/Brixen (BZ), 12-15 febbraio 2018

Sommario:

PARTE I

- Aspetti geometrici della diffrazione: il reticolo reciproco
- Diffrazione da parte di un cristallo: equazioni di Laue ed equazione di Bragg
- Aspetti energetici della diffrazione: Il fattore di diffusione atomico
- L'intensità dei raggi X diffratti da un cristallo: il fattore di struttura

PARTE II

- Quali informazioni si possono ricavare dai dati strutturali: alcuni esempi

Es. 1 – Struttura tipo CsCl	Calcolo dell'intensità della diffrazione da una struttura reale
Es. 2 – Melanterite	Come si legge un affinamento strutturale (coordinate atomiche, distanze di legame)
Es. 3 – Melanterite	Verifica del corretto posizionamento degli atomi di idrogeno (bond valence balance)
Es. 4 – Ferri-kaersutite	Confronto tra formula chimica e formula strutturale (nuovo minerale)
Es. 5 – Apatiti di arsenico	Informazione cristallografica e informazione cristallochimica a confronto
Es. 6 – Gruppo nefelina	Variante di una stessa topologia: effetti sulle intensità della diffrazione

Il reticolo reciproco

Dato un reticolo caratterizzato dai vettori \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , il suo reticolo reciproco è definito dai vettori:

$$\mathbf{a}^* = \mathbf{b} \times \mathbf{c} / \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$$

$$\mathbf{b}^* = \mathbf{c} \times \mathbf{a} / \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a}$$

$$\mathbf{c}^* = \mathbf{a} \times \mathbf{b} / \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}$$

Corollario:

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

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

Il reticolo reciproco

Direzione e modulo di \mathbf{c}^* (o di \mathbf{a}^* , o di \mathbf{b}^*):

$$\mathbf{c}^* = \mathbf{a} \times \mathbf{b} / \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}$$

Direzione: \mathbf{c}^* è ortogonale al piano contenente i vettori \mathbf{a} e \mathbf{b} [piano (001)]:

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

Modulo:

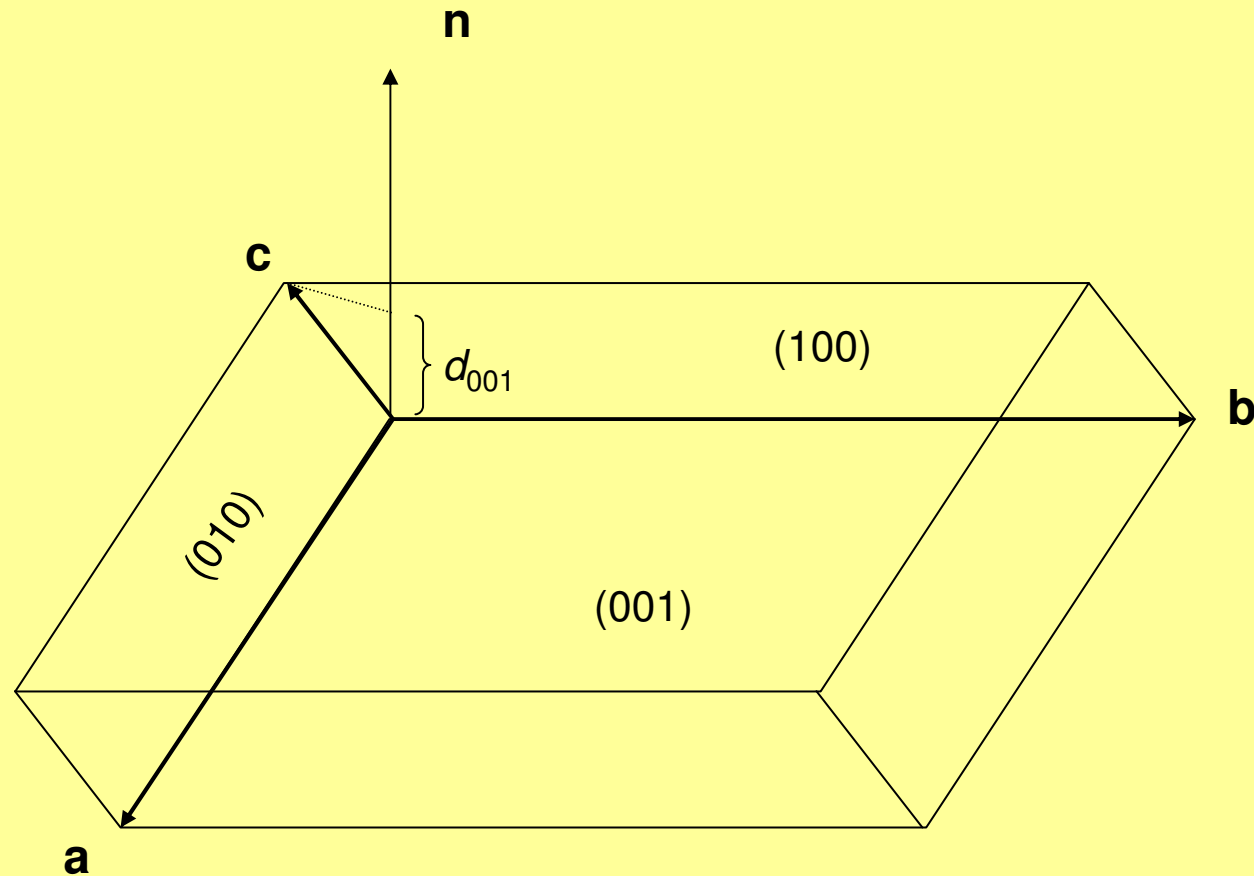
$$|\mathbf{c}^*| = |(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) / (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b})|$$

$$|\mathbf{a} \times \mathbf{b}| = a \cdot b \cdot \sin \gamma = A \text{ (area della base } ab)$$

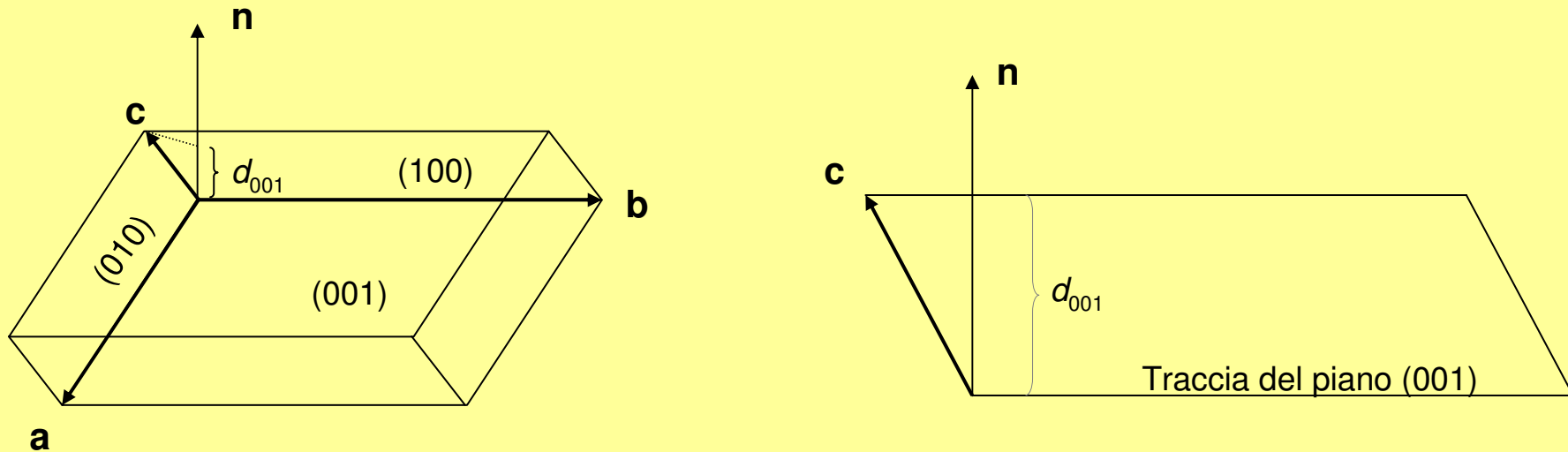
Il reticolo reciproco

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = n \mathbf{A}$$

dove \mathbf{n} è un versore ortogonale a (001)



Il reticolo reciproco



$V = \text{area di base (A) per altezza } (d_{001})$

d_{001} si può ottenere proiettando \mathbf{c} nella direzione di \mathbf{n}

$$d_{001} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{n}$$

da cui $V = d_{001} \cdot A = \mathbf{c} \cdot \mathbf{n} A = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}$

$$|\mathbf{c}^*| = |(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) / (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b})| = A / V = A / d_{001} \cdot A = 1 / d_{001}$$

Il reticolo reciproco

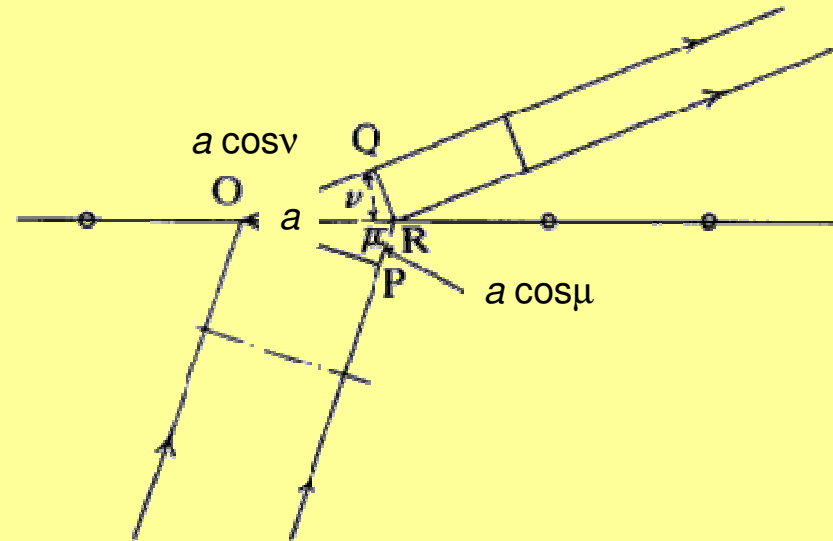
In conclusione, \mathbf{c}^* è un vettore normale al piano (001) e pari, in modulo, all'inverso della distanza interplanare d_{001}

$$\begin{array}{ll} \text{Analogamente: } \mathbf{a}^* \perp (100) & |\mathbf{a}^*| = 1 / d_{100} \\ \mathbf{b}^* \perp (010) & |\mathbf{b}^*| = 1 / d_{010} \end{array}$$

Più in generale, per il generico vettore di reticolo reciproco $\mathbf{r}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ valgono le relazioni

$$\mathbf{r}^*_{hkl} \perp (hkl) \quad |\mathbf{r}^*_{hkl}| = 1 / d_{hkl}$$

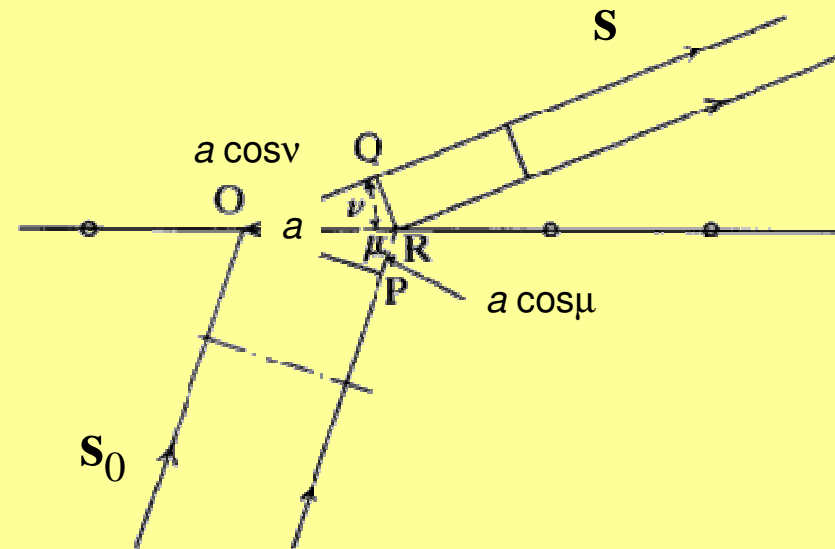
Diffrazione da parte di un filare di atomi



Sia data una “struttura” costituita da un filare monodimensionale di atomi tutti uguali. Sia a il periodo di ripetizione lungo il filare. Il filare viene investito da un fascio di raggi X. La differenza di cammino tra le onde rinviate da due atomi adiacenti è $OQ - PR$, ovvero $a \cos \nu - a \cos \mu$, dove ν e μ sono gli angoli formati dal raggio diffratto e incidente, rispettivamente, con il filare atomico. La condizione perché si abbia diffrazione è che le due onde siano sfasate di un numero intero di lunghezze d’onda, ovvero che:

$$a \cos \nu - a \cos \mu = n \lambda$$

Diffrazione da parte di un filare di atomi



In termini vettoriali, definendo due versori (vettori di modulo unitario) s_0 e s nelle direzioni del fascio incidente e diffratto, rispettivamente, l'espressione di prima può anche essere scritta:

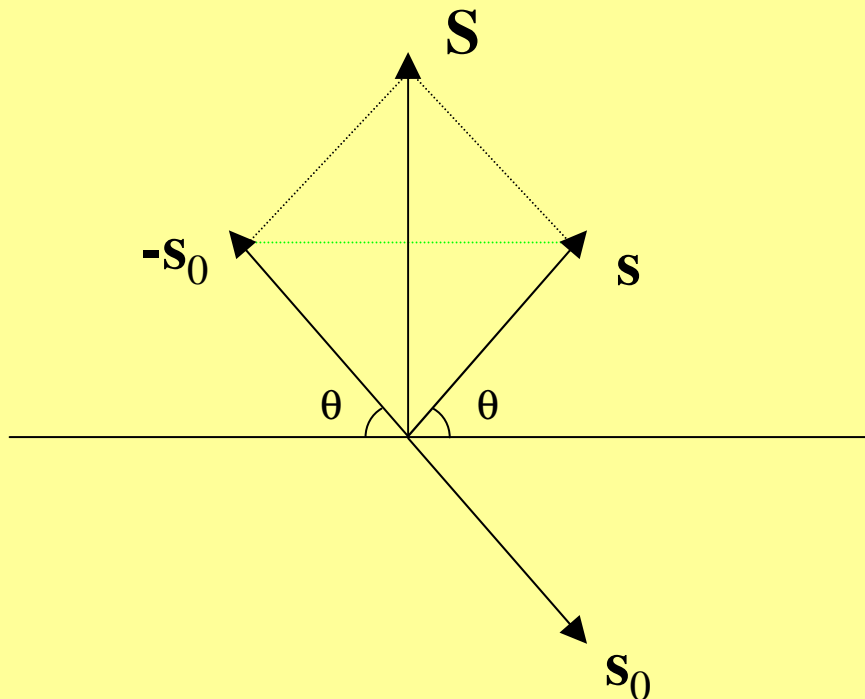
$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{s}_0 = n \lambda$$

Diffrazione da parte di un filare di atomi

L'espressione $\mathbf{a} \cdot \mathbf{s} - \mathbf{a} \cdot \mathbf{s}_0 = n \lambda$

si può scrivere $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = n \lambda$

dove $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$

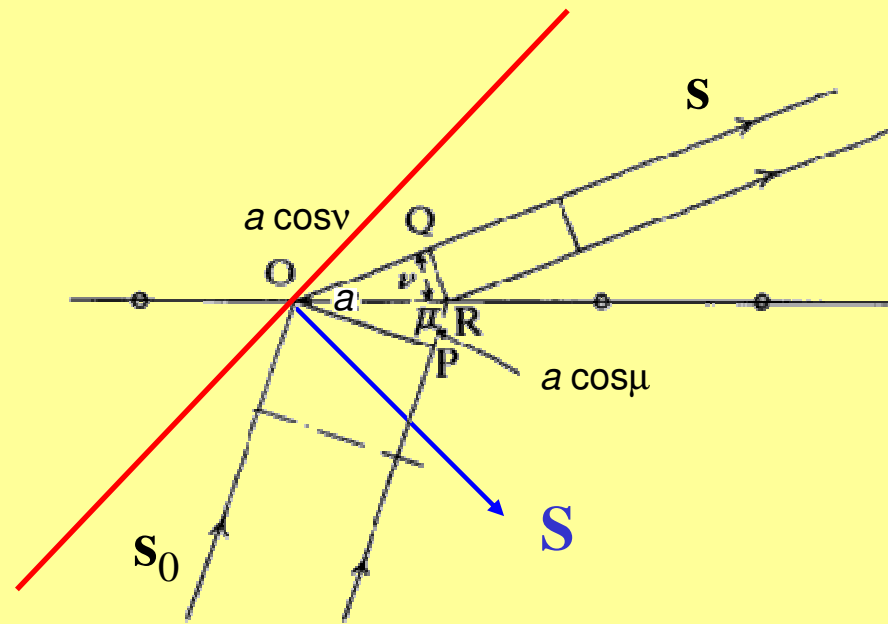


$$\begin{aligned} |\mathbf{S}| &= 2 |\mathbf{s}| \sin \theta \\ &= 2 \sin \theta \end{aligned}$$

\mathbf{S} si chiama vettore diffrazione, ed è ortogonale ad un ipotetico piano rispetto al quale il raggio incidente (direzione del versore \mathbf{s}_0) e quello diffratto (direzione del versore \mathbf{s}) si comportano come riflessi da uno specchio

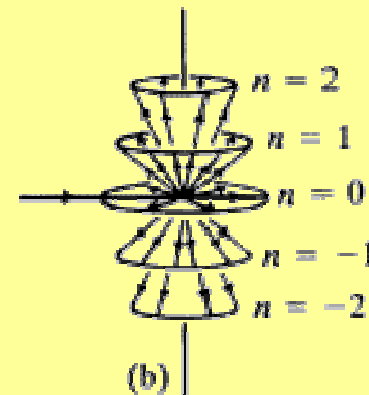
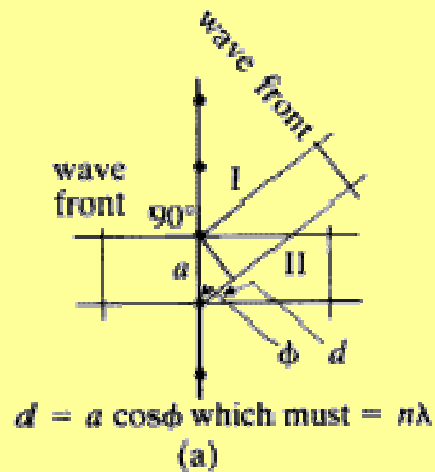
Diffrazione da parte di un filare di atomi

Posizione del piano e del vettore diffrazione S rispetto ai raggi incidente e diffratto nell'esempio precedente

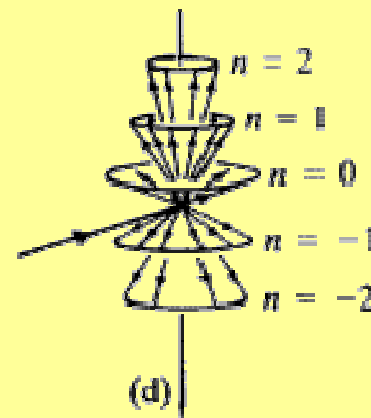
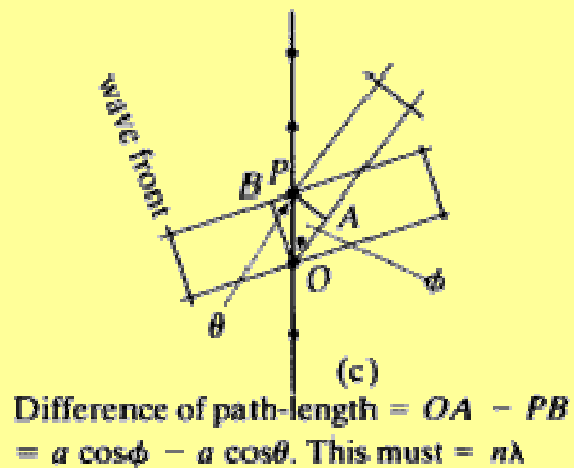


Diffrazione da parte di un filare di atomi

L'espressione $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = n \lambda$ è valida nello spazio tridimensionale, ed ammette diverse soluzioni per diversi valori di n , ognuno dei quali definisce una superficie conica coassiale con il filare di atomi.



Fascio di raggi X ortogonale al filare di atomi

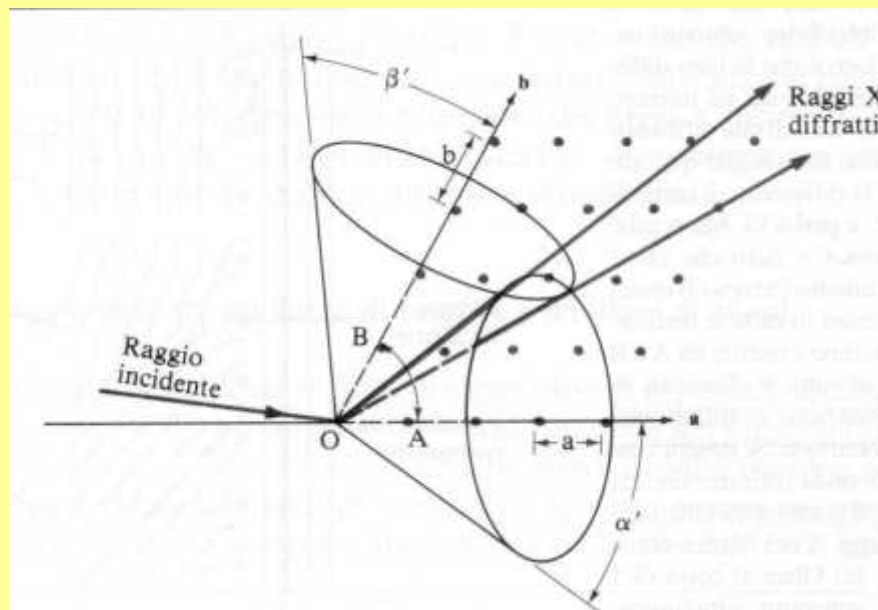


Fascio di raggi X inclinato rispetto al filare di atomi

Diffrazione da parte di un piano di atomi

Sia data una “struttura” costituita da un piano bidimensionale di atomi tutti uguali. Siano \mathbf{a} e \mathbf{b} le due traslazioni fondamentali del piano. Le condizioni perché un piano siffatto possa diffrangere i raggi X sono le seguenti:

$$\begin{array}{ll} \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = m \lambda & \text{oppure} \quad \mathbf{a} (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = m \lambda \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = n \lambda & \text{oppure} \quad \mathbf{b} (\cos \beta - \cos \beta_0) = n \lambda \end{array}$$

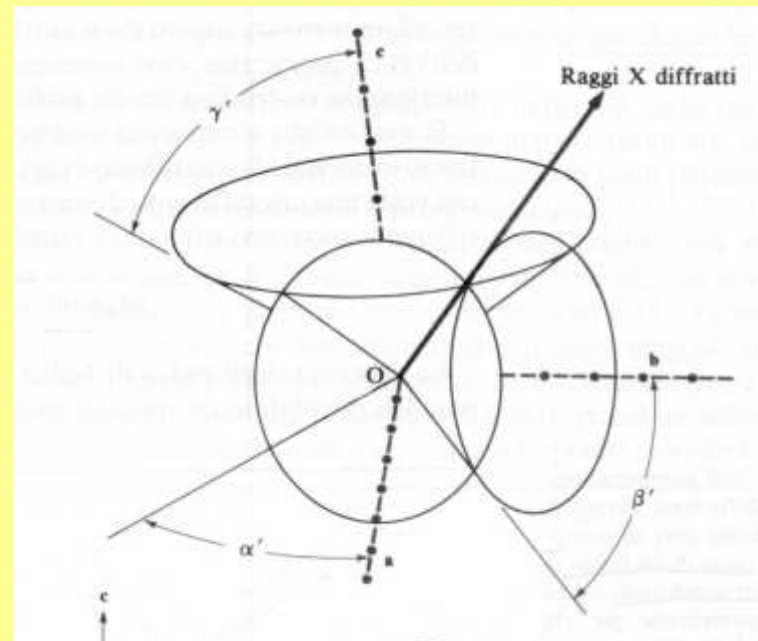


Diffrazione da parte di un reticolo tridimensionale

Sia data una “struttura” costituita da un reticolo tridimensionale di atomi tutti uguali. Siano \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} le tre traslazioni reticolari. Le condizioni perché un reticolo siffatto possa diffrangere i raggi X è che siano soddisfatte contemporaneamente le seguenti equazioni:

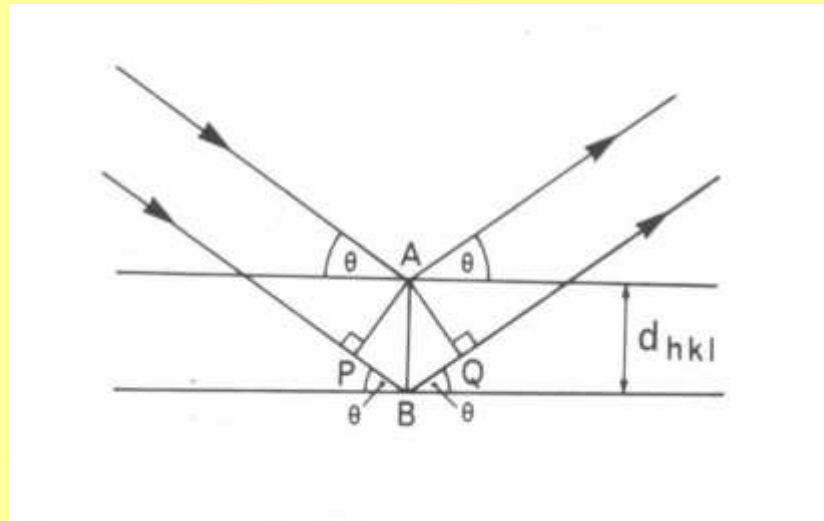
$$\begin{array}{ll} \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h \lambda & \text{oppure} \quad \mathbf{a} (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k \lambda & \text{oppure} \quad \mathbf{b} (\cos \beta - \cos \beta_0) = k \lambda \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = l \lambda & \text{oppure} \quad \mathbf{c} (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l \lambda \end{array}$$

} EQUAZIONI
DI
LAUE



La diffrazione secondo W.L. Bragg

La serie di piani reticolari generici (hkl), a cui corrisponde una distanza interplanare d_{hkl} , riflette un fascio di raggi X di lunghezza d'onda λ solo per particolari angoli di incidenza θ , tali che la differenza di cammino per onde riflesse da due successivi piani sia pari a un numero intero di lunghezza d'onda.



$$PB = d_{hkl} \sin \theta$$

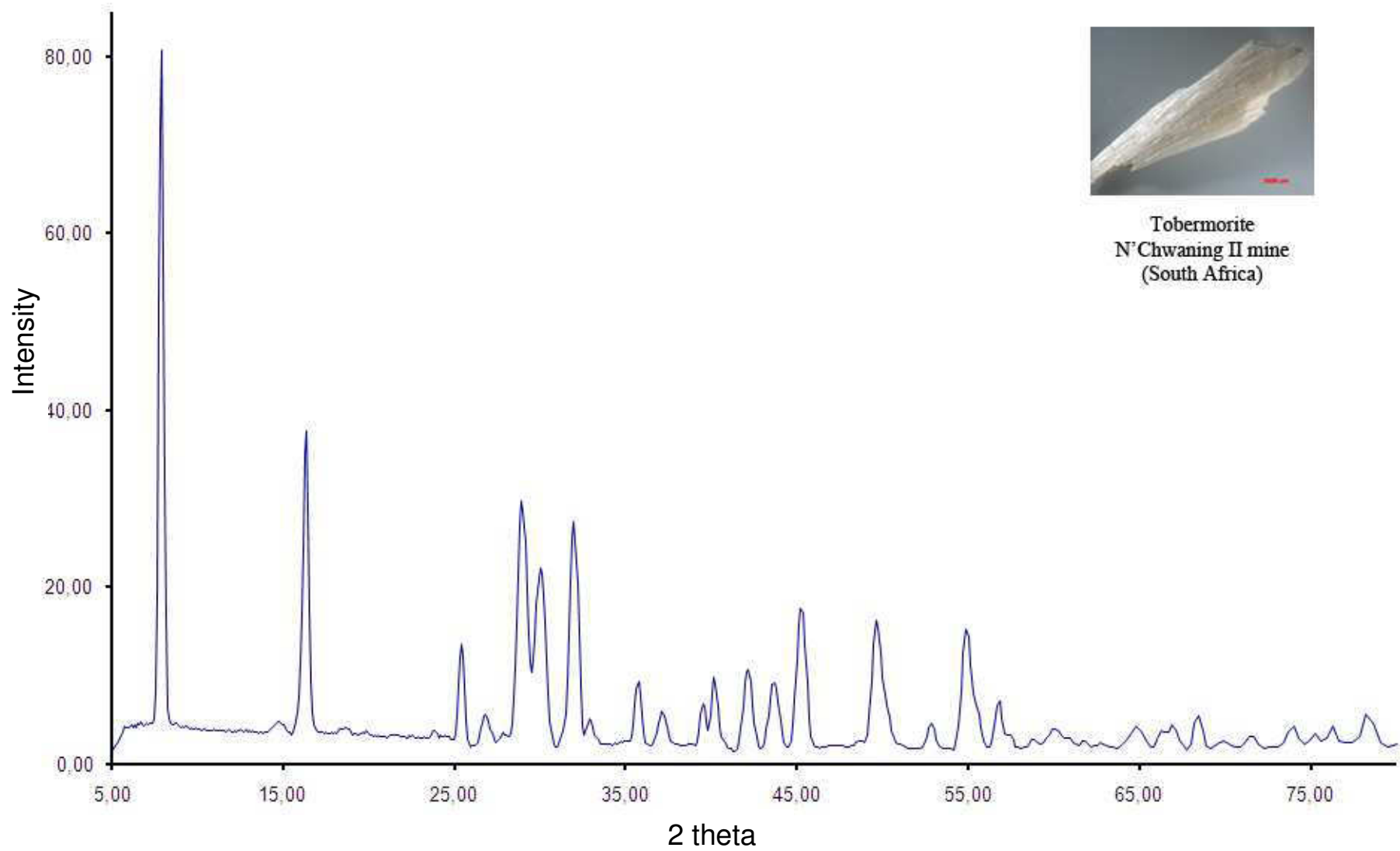
$$BQ = d_{hkl} \sin \theta$$

Equazione di Bragg:

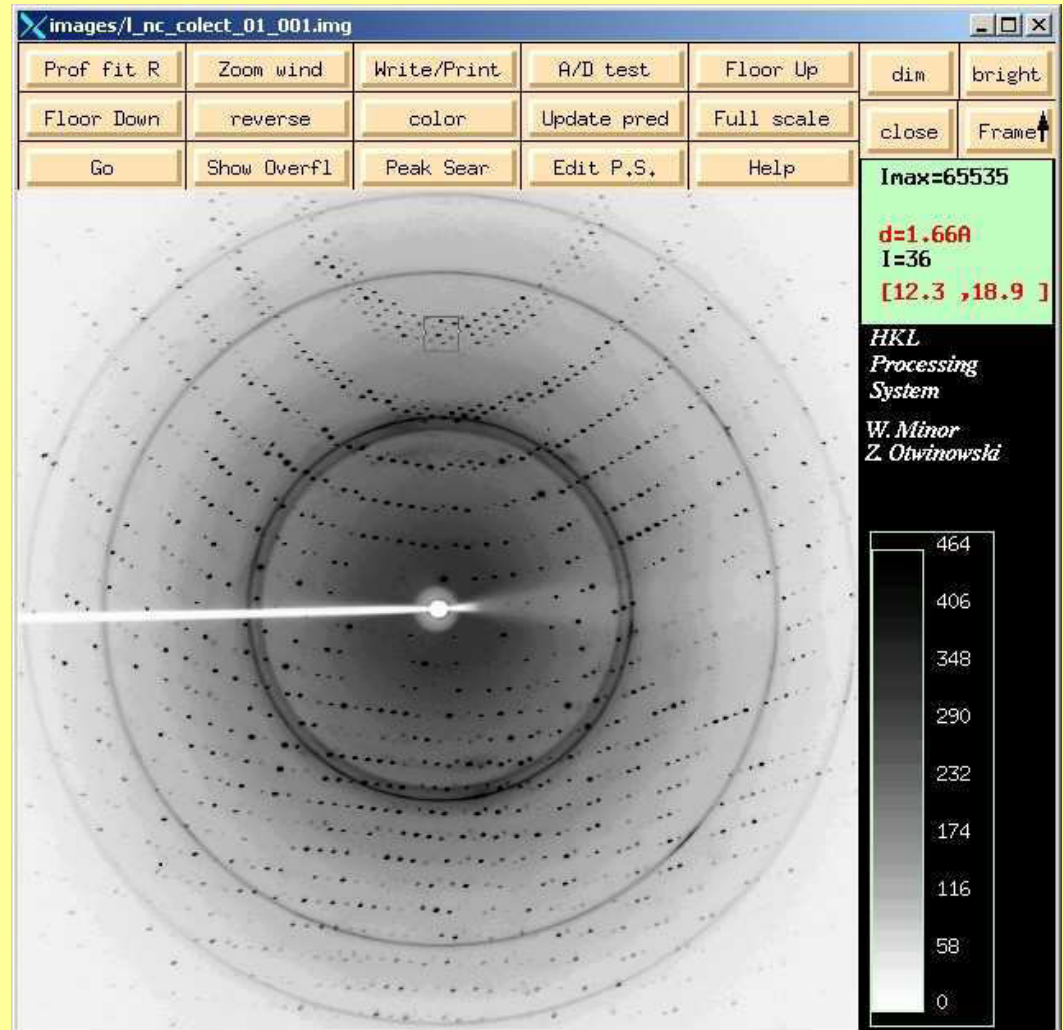
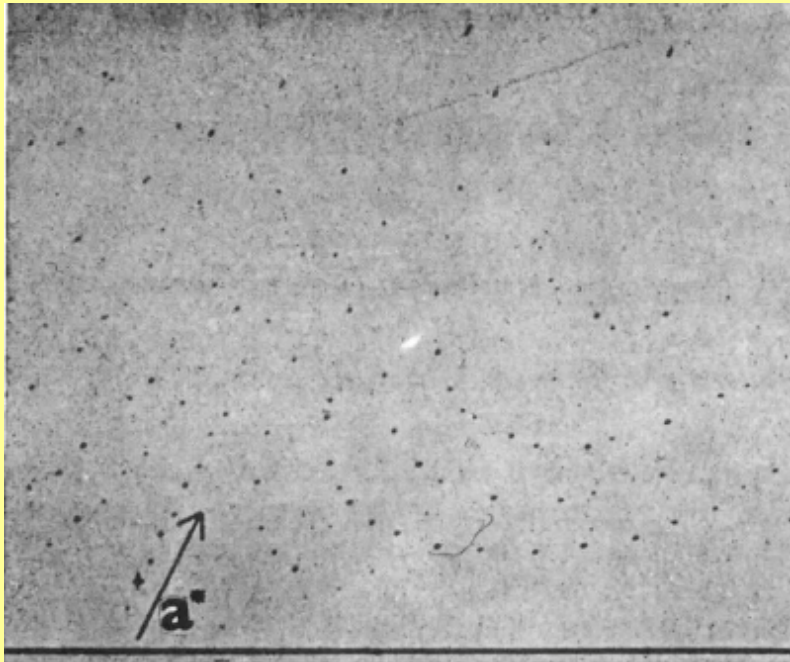
$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

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

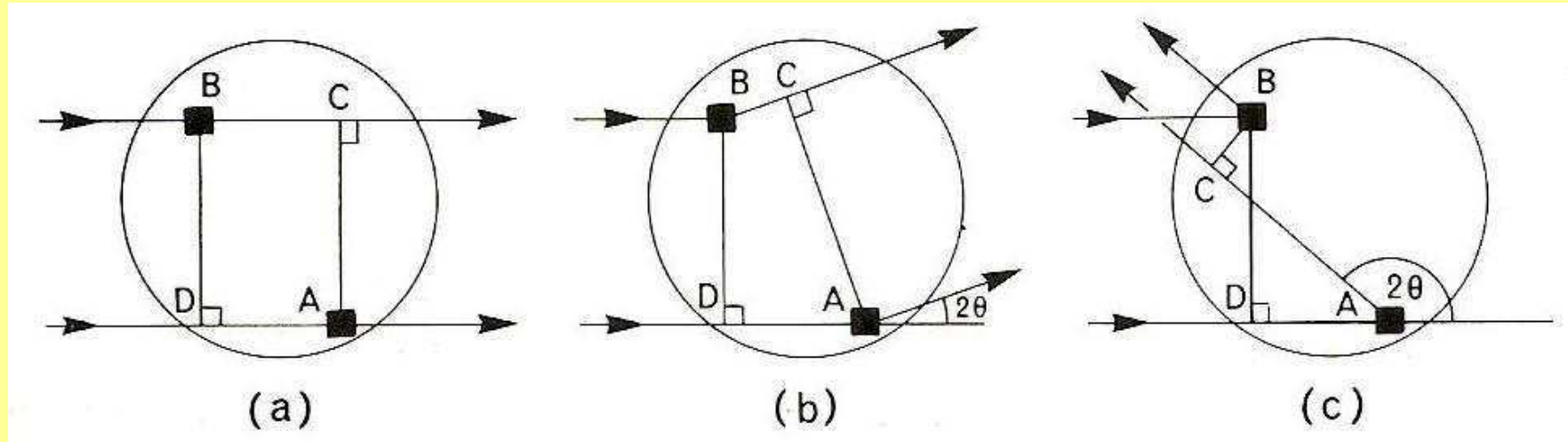
PXRD



SCXRD



Il fattore di diffusione atomico



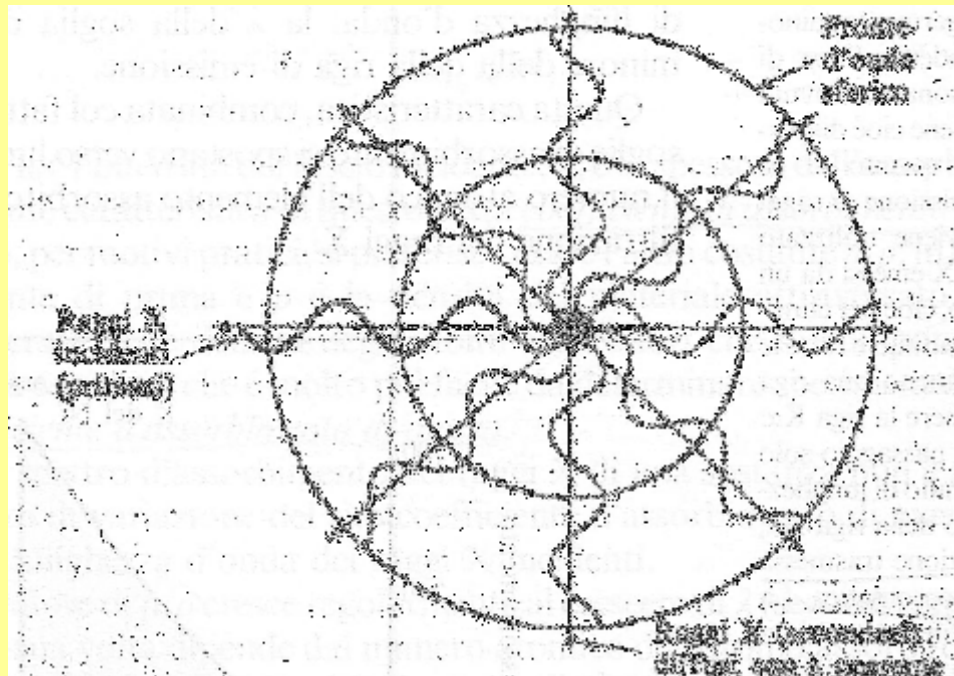
(a) $2\theta = 0 \rightarrow$ differenza di cammino (δ) = 0

(b) 2θ piccolo \rightarrow differenza di cammino modesta (nella figura $\delta = AD - BC$)

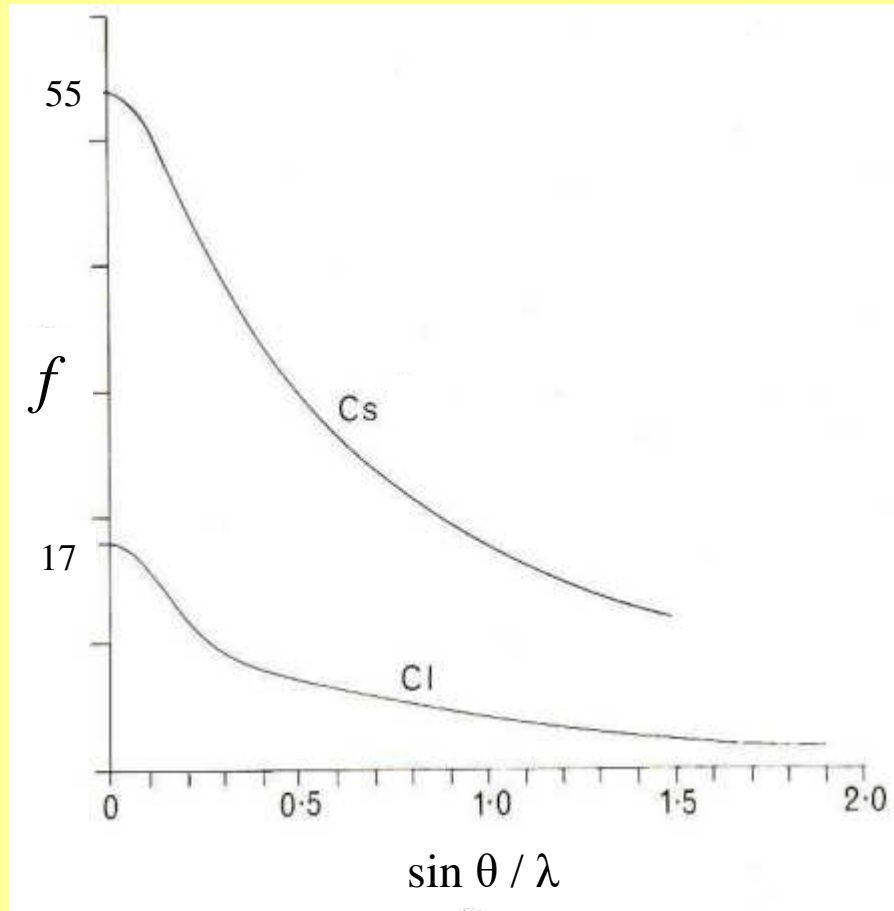
(c) 2θ grande \rightarrow differenza di cammino elevata (nella figura $\delta = AD + AC$)

Il fattore di diffusione atomico

Diffusione coerente (effetto Rayleigh): avviene senza perdita di energia (la lunghezza d'onda dei raggi X diffusi è identica a quella dei raggi X incidenti). Ogni atomo può essere considerato come la sorgente di un fronte d'onda sferico



Il fattore di diffusione atomico

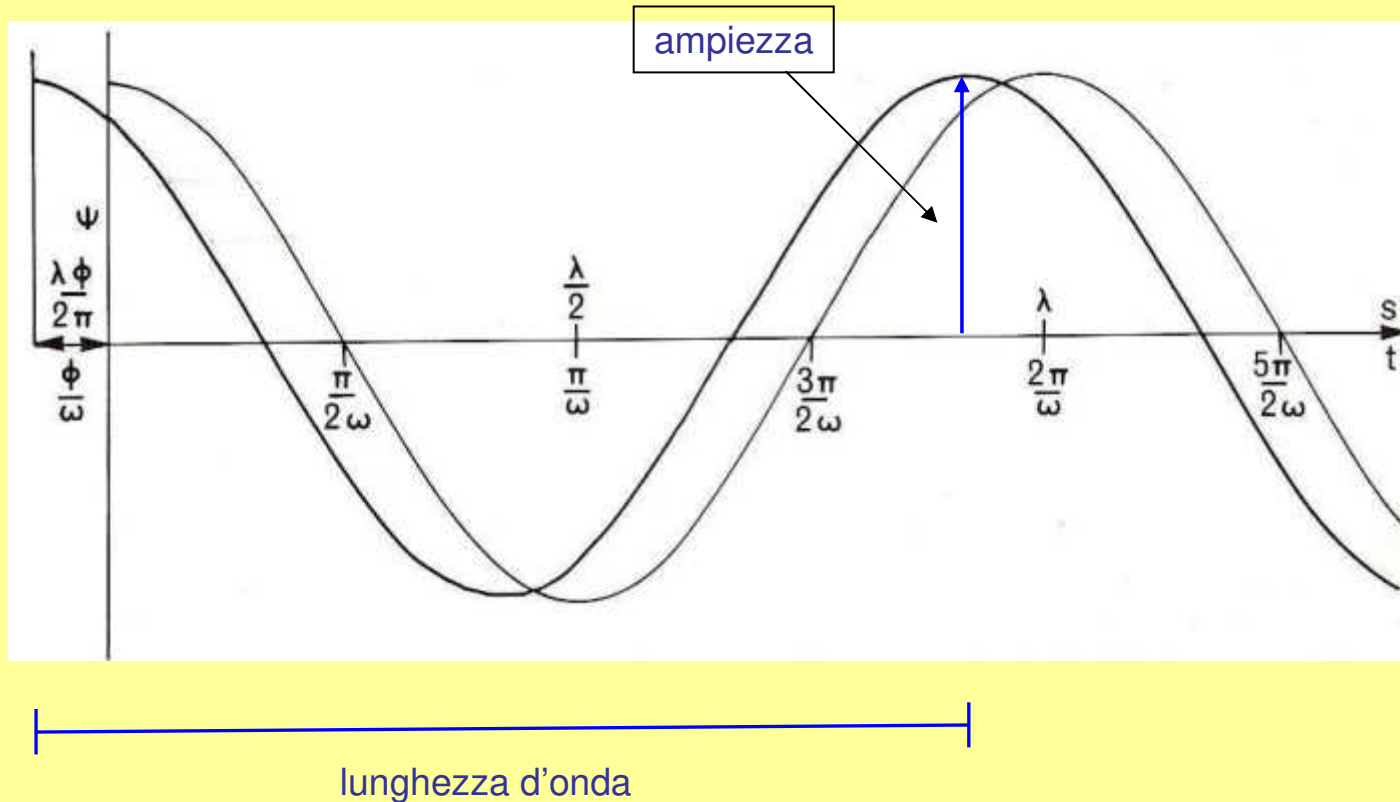


La funzione f descrive l'ampiezza dell'onda diffusa da ogni specie atomica nelle varie direzioni di diffrazione in funzione di θ

Per ogni specie atomica, a parità di lunghezza d'onda f decresce al crescere di θ

f dipende dal numero atomico. Convenzionalmente, per $\theta = 0$, si pone $f = Z$

Onde elettromagnetiche



Due onde sinusoidali con la stessa frequenza ν (dove $\nu = c / \lambda$) e con la stessa ampiezza, sfasate di ϕ .

Combinazione di raggi X

L'espressione generale per un'onda elettromagnetica è:

$$\psi_j = a_j \cos (\omega t + \varphi_j)$$

La risultante ψ_R del contributo di n onde, qualora queste abbiano la stessa frequenza angolare ω ($\omega t = 2\pi\nu t$, è la pulsazione) è:

$$\Psi_R = \Psi_1 + \Psi_2 + \dots + \Psi_n = \sum_{j=1}^n \Psi_j$$

$$\Psi_R = \sum_{j=1}^n a_j \cos (\omega t + \varphi_j) = \sum_{j=1}^n (a_j \cos \omega t \cos \varphi_j - a_j \sin \omega t \sin \varphi_j)$$

L'onda risultante è anche descrivibile mediante un'espressione del tipo:

$$\Psi_R = a_R \cos (\omega t + \varphi_R) = a_R \cos \omega t \cos \varphi_R - a_R \sin \omega t \sin \varphi_R$$

Combinazione di raggi X

$$\psi_R = a_R \cos(\omega t + \varphi_R) = a_R \cos \omega t \cos \varphi_R - a_R \sin \omega t \sin \varphi_R$$

$$a_R \cos \varphi_R = \sum_{j=1}^n a_j \cos \varphi_j \qquad a_R \sin \varphi_R = \sum_{j=1}^n a_j \sin \varphi_j$$

Elevando al quadrato, ed essendo $\cos^2 \varphi_R + \sin^2 \varphi_R = 1$

$$(a_R)^2 = \left(\sum_{j=1}^n a_j \cos \varphi_j\right)^2 + \left(\sum_{j=1}^n a_j \sin \varphi_j\right)^2$$

L'intensità risultante dalla combinazione di n onde è:

$$I_R = (a_R)^2 = \left(\sum_1^n a_n \cos \varphi_n\right)^2 + \left(\sum_1^n a_n \sin \varphi_n\right)^2$$

Dobbiamo trovare un'espressione per l'ampiezza a_n e la fase φ_n dei raggi X diffusi dall' n -esimo atomo in ogni direzione, definita dai piani (hkl)

Intensità della diffrazione

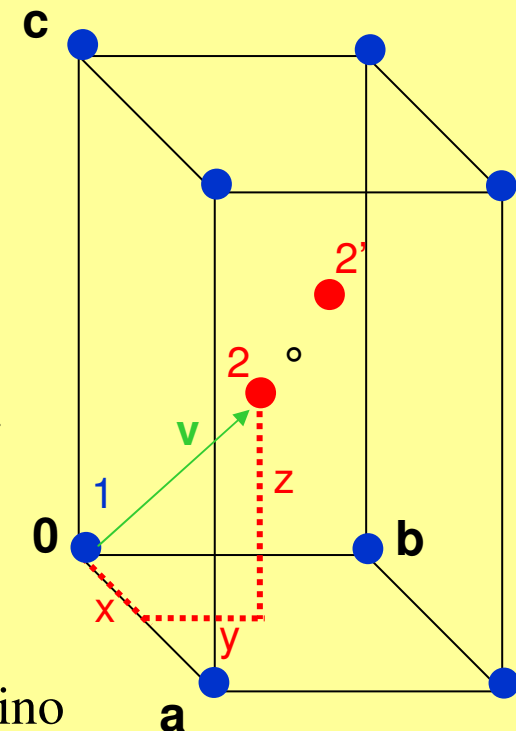
L'intensità dei raggi X diffratti da un cristallo nella direzione generica definita dal piano (hkl) è proporzionale al quadrato dell'ampiezza delle onde rinviate dai vari atomi della cella elementare, tenuto conto delle loro relazioni di fase.

Valutiamo l'ampiezza dell'onda diffratta da un cristallo centrosimmetrico, la cui cella elementare contiene un atomo di tipo 1 posto all'origine (sul centro d'inversione), e due atomi di tipo 2 di coordinate, rispettivamente, (x, y, z) e $(1-x, 1-y, 1-z)$, correlati tra di loro dal centro d'inversione a $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Distanza tra atomo 1 e atomo 2: $\mathbf{v} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$

Per la generica diffrazione (hkl) , la differenza di cammino tra l'onda diffusa da 1 e quella diffusa da 2 sarà:

$$d = \mathbf{v} \cdot \mathbf{S}_{hkl}$$



Intensità della diffrazione

Sapendo che $|\mathbf{S}_{hkl}| = 2 \sin \theta$ e che \mathbf{S}_{hkl} è parallelo a \mathbf{r}_{hkl}^*

$$d = \mathbf{v} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{v} \cdot (\mathbf{r}_{hkl}^* / |\mathbf{r}_{hkl}^*|) 2 \sin \theta$$

Sapendo che $1 / |\mathbf{r}_{hkl}^*| = d_{hkl}$ e che $\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta = 2 \sin \theta / |\mathbf{r}_{hkl}^*|$

$$d = \lambda \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_{hkl}^*$$

Sapendo che $\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_{hkl}^* = (x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = hx + ky + lz$

$$d = \lambda (hx + ky + lz)$$

La relazione tra differenza di cammino d e differenza di fase φ è:

$$d : \lambda = \varphi : 2\pi \quad (\text{ovvero } \varphi = 2\pi d / \lambda)$$

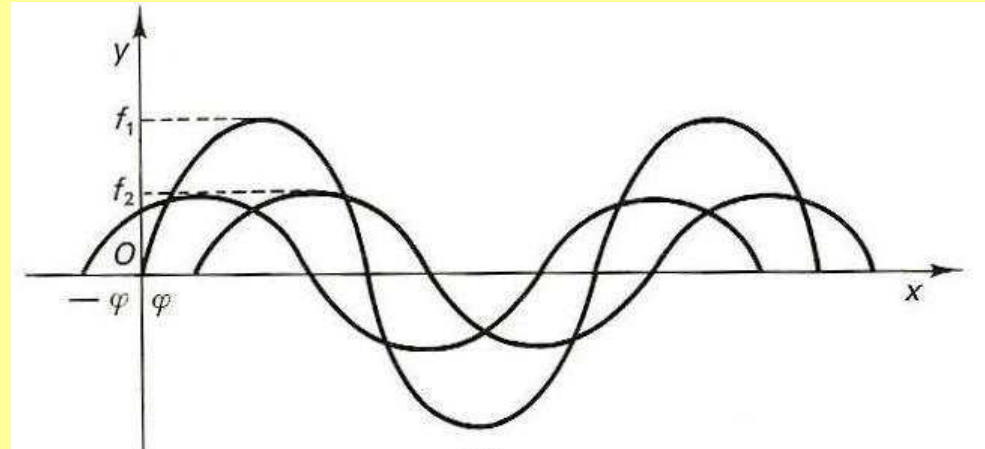
Quindi la differenza di fase tra le onde rinviate da 1 e 2 è:

$$\varphi = 2\pi (hx + ky + lz)$$

Intensità della diffrazione

Onde originate dai tre atomi 1, 2 e 2'

f_1 e f_2 sono i fattori di diffusione atomici degli atomi 1 e 2

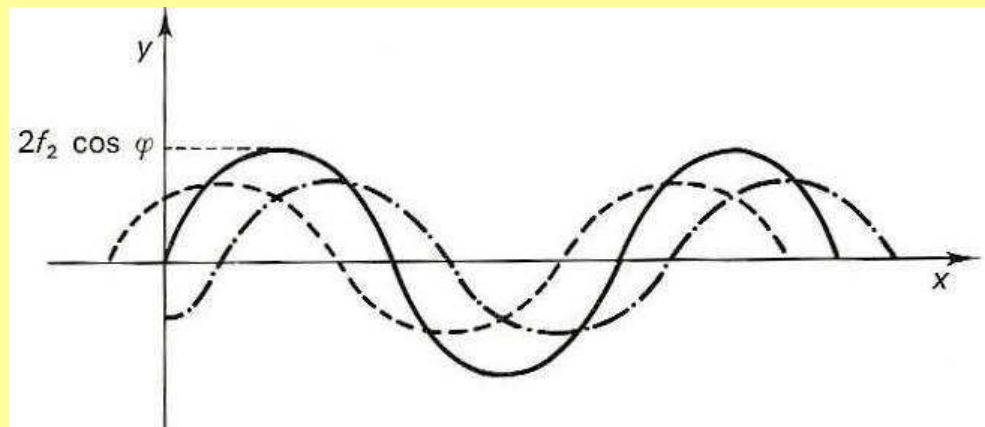


Consideriamo la somma del contributo delle onde originate dai due atomi di tipo 2 (correlati da centro d'inversione)

Per l'atomo 2: $f_2 \cos(\omega t + \varphi) = f_2 \cos \omega t \cos \varphi - f_2 \sin \omega t \sin \varphi$

Per l'atomo 2': $f_2 \cos(\omega t - \varphi) = f_2 \cos \omega t \cos \varphi + f_2 \sin \omega t \sin \varphi$

La somma è $2 f_2 \cos \omega t \cos \varphi$,
ovvero un'onda in fase con quella
diffusa dall'atomo 1 e di ampiezza
proporzionale a $2 f_2 \cos \varphi$.



Intensità della diffrazione

Il conclusione nel nostro cristallo, contenente 3 atomi nella cella elementare, l'ampiezza dell'onda risultante è proporzionale a:

$$f_1 + f_2 \cos \varphi + f_2 \cos \varphi$$

Se la cella contiene N atomi, l'ampiezza dell'onda rinviata nella direzione definita dal piano (hkl), detta fattore di struttura F_{hkl} , sarà:

$$f_1 \cos \varphi_1 + f_2 \cos \varphi_2 + \dots + f_n \cos \varphi_n$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cos \varphi_j = \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)$$

Nel caso più generale di cristallo non centrosimmetrico, si ha:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)$$

Si ricorda che $I_{hkl} = (a_R)^2$, quindi $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$

Il fattore di struttura

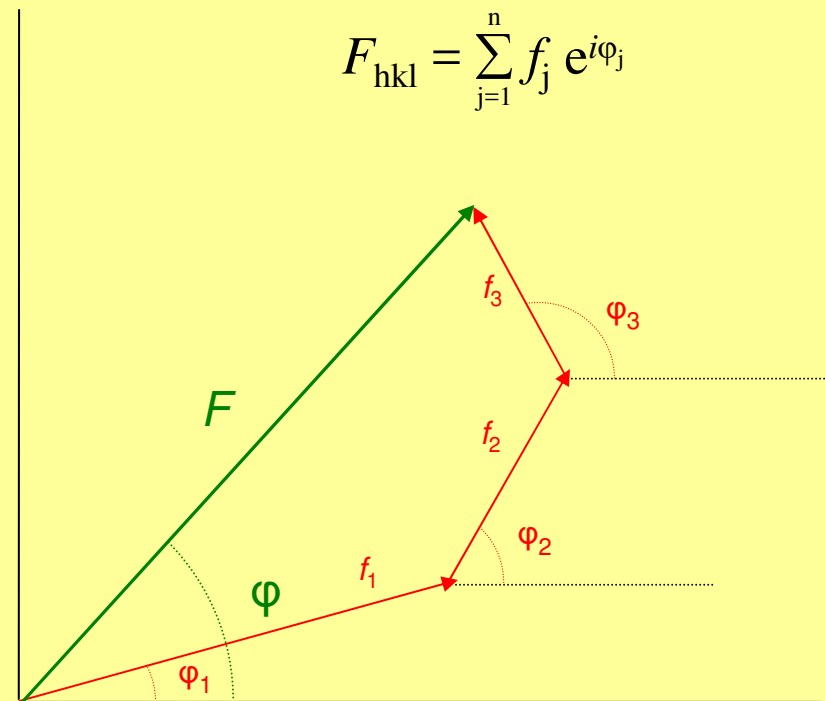
$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp \{ 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) \}$$

F_{hkl} è la somma delle onde inviate nella direzione definita dagli indici (hkl) dai vari atomi della cella elementare, tenuto conto delle loro relazioni di fase.

L'atomo j -esimo invia un'onda di ampiezza f_j , lo sfasamento φ_j rispetto ad un ipotetico atomo posto all'origine dipende dalla posizione dell'atomo stesso.

L'onda è rappresentabile mediante un vettore nel piano di modulo f_j che forma con l'asse delle ascisse un angolo φ_j .

Data la corrispondenza biunivoca tra vettori nel piano e numeri complessi, l'onda è anche rappresentabile mediante un numero complesso di modulo f_j e argomento φ_j .



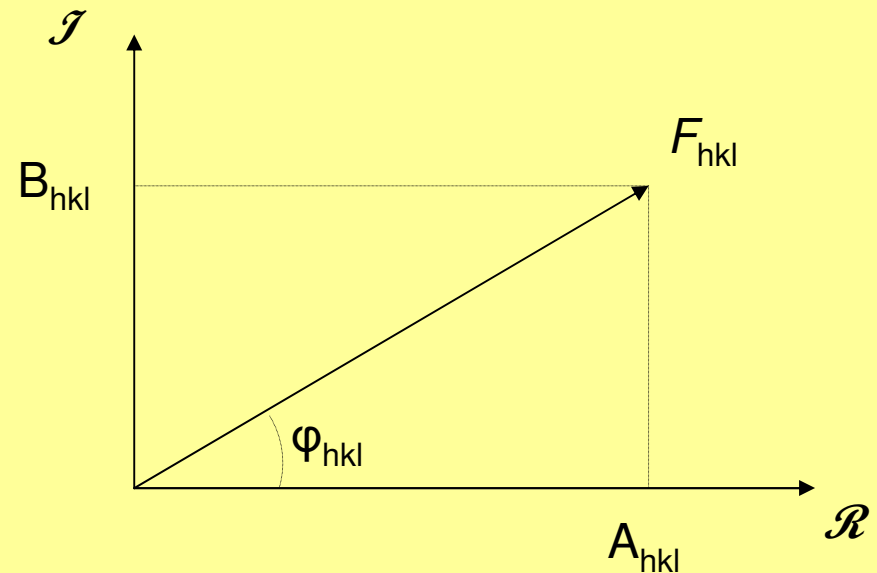
Il fattore di struttura

F_{hkl} è in generale un numero complesso, rappresentabile geometricamente come un vettore nel piano, e analiticamente in forma esponenziale

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)$$

o in forma algebrica

$$F_{hkl} = A_{hkl} + i B_{hkl}$$



dove

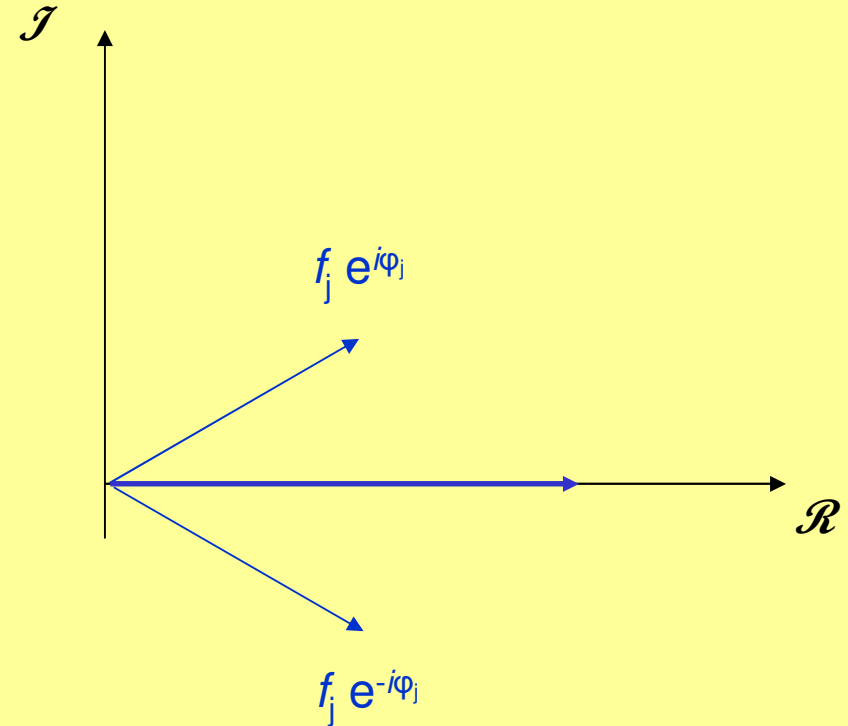
$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)$$

Il fattore di struttura

Se il cristallo è centrosimmetrico, F_{hkl} è un numero reale ($\varphi = 0$ o π).

Infatti, se $2n$ sono gli atomi nella cella elementare, vi sono n coppie di atomi del tipo (x_j, y_j, z_j) e $(-x_j, -y_j, -z_j)$. Per qualsiasi diffrazione, definita dagli indici (hkl) , il contributo di ogni coppia al fattore di struttura è un numero reale.



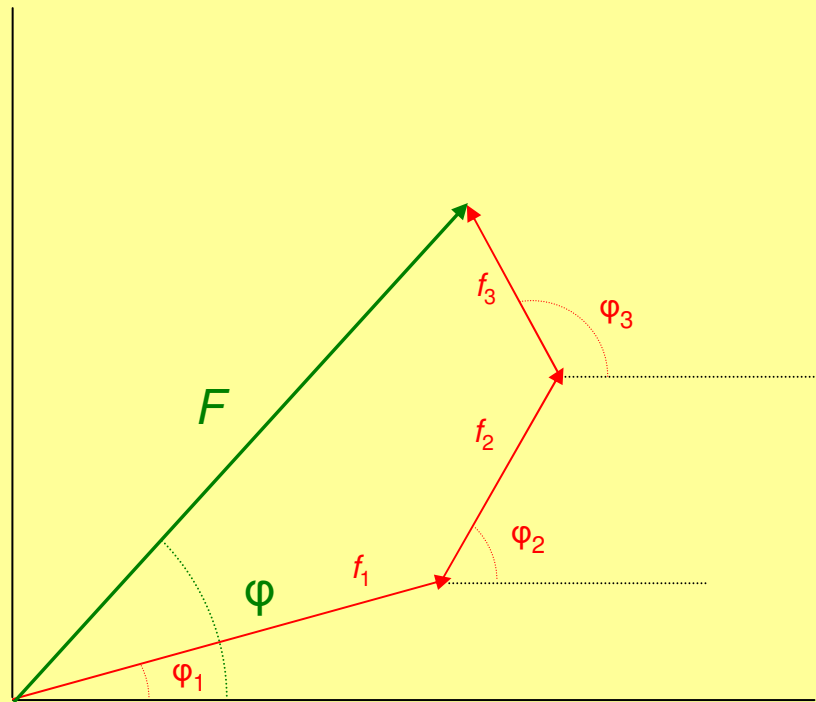
Analiticamente si ha:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp \{2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)\} + \sum_{j=1}^n f_j \exp \{-2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)\}$$

essendo $\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi) = 2 \cos \varphi$ $F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)$

Quindi: $B_{hkl} = 0$, $\varphi_{hkl} = 0$ (per A positivo), $\varphi_{hkl} = \pi$ (per A negativo)

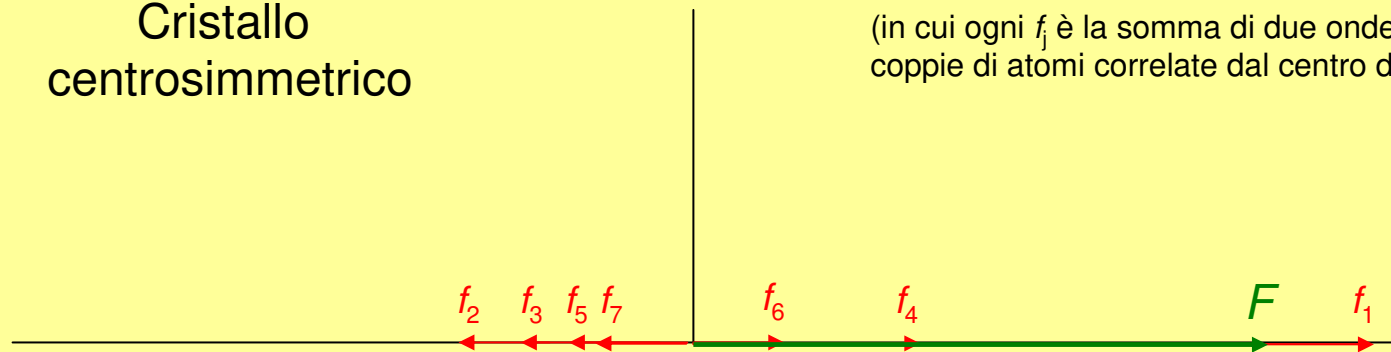
Il fattore di struttura



Cristallo
non centrosimmetrico

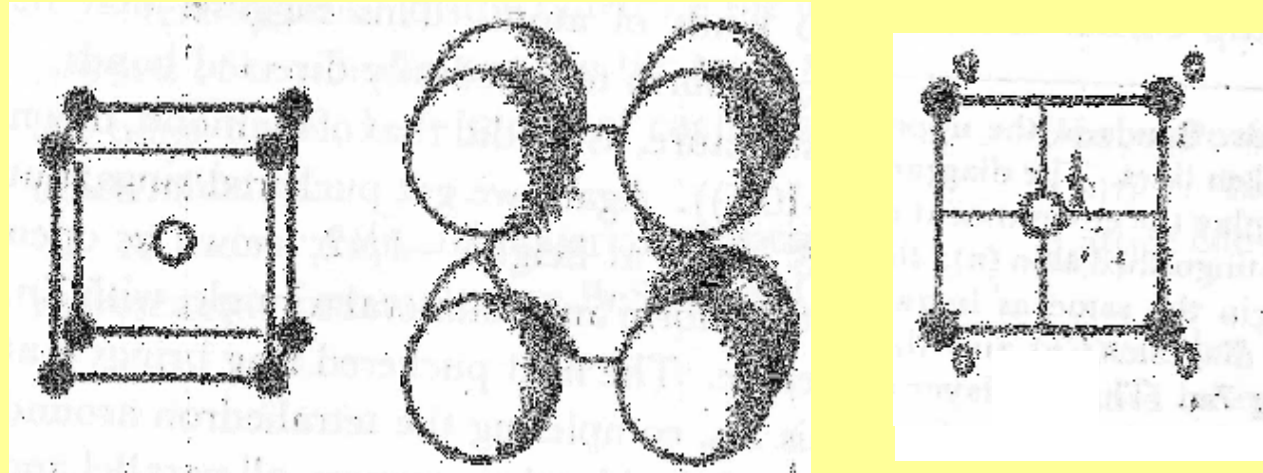
Cristallo
centrosimmetrico

(in cui ogni f_j è la somma di due onde rinviate da
coppie di atomi correlate dal centro di inversione)



Esempio 1 - Calcolo dell'intensità diffratta da una struttura reale

Struttura tipo CsCl



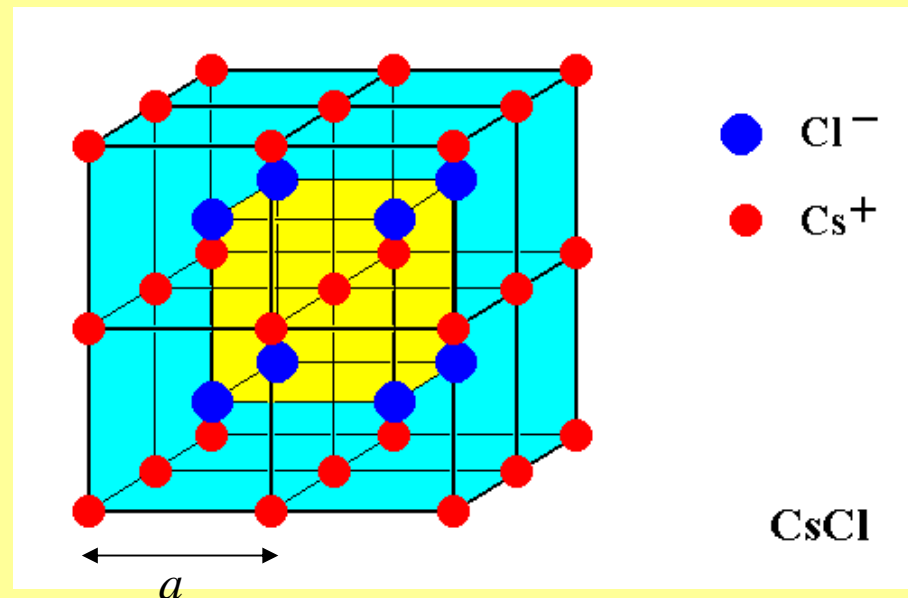
Cubica, g.s. $Pm\bar{3}m$

$a = 4.123 \text{ \AA}$

Coordinate atomiche:

Cs a $(0, 0, 0)$

Cl a $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$



Esempio 1 - Calcolo dell'intensità diffratta da una struttura reale

$$I_{hkl} = (\sum_j f_j \cos \varphi_j)^2 + (\sum_j f_j \sin \varphi_j)^2$$

$$\text{dove } \varphi_j = 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)$$

Calcoliamo l'intensità delle seguenti 5 diffrazioni: (100), (200), (210), (300), (420)

Inserendo per ogni diffrazione gli indici (h, k, l) e le coordinate atomiche (x, y, z):

$$I_{100} = (f_{\text{Cs}} \cos 0 + f_{\text{Cl}} \cos \pi)^2 + (f_{\text{Cs}} \sin 0 + f_{\text{Cl}} \sin \pi)^2 = (f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}})^2$$

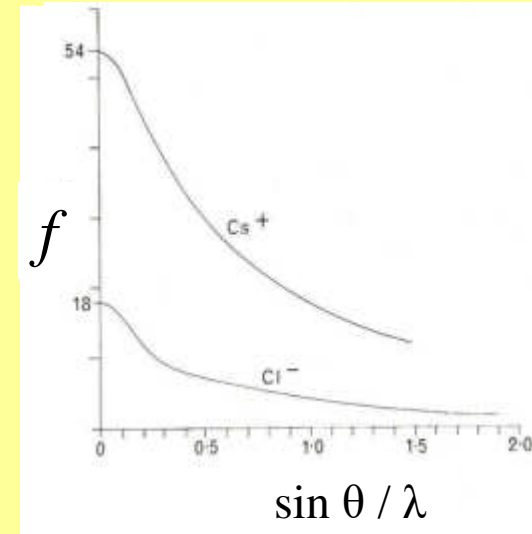
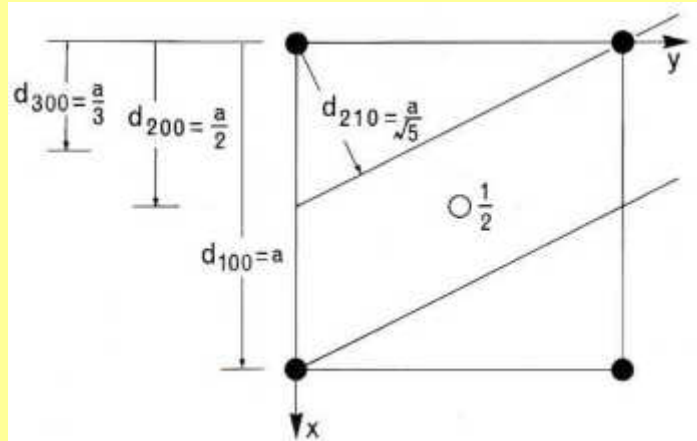
$$I_{200} = (f_{\text{Cs}} \cos 0 + f_{\text{Cl}} \cos 2\pi)^2 + (f_{\text{Cs}} \sin 0 + f_{\text{Cl}} \sin 2\pi)^2 = (f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}})^2$$

$$I_{210} = (f_{\text{Cs}} \cos 0 + f_{\text{Cl}} \cos 3\pi)^2 + (f_{\text{Cs}} \sin 0 + f_{\text{Cl}} \sin 3\pi)^2 = (f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}})^2$$

$$I_{300} = (f_{\text{Cs}} \cos 0 + f_{\text{Cl}} \cos 3\pi)^2 + (f_{\text{Cs}} \sin 0 + f_{\text{Cl}} \sin 3\pi)^2 = (f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}})^2$$

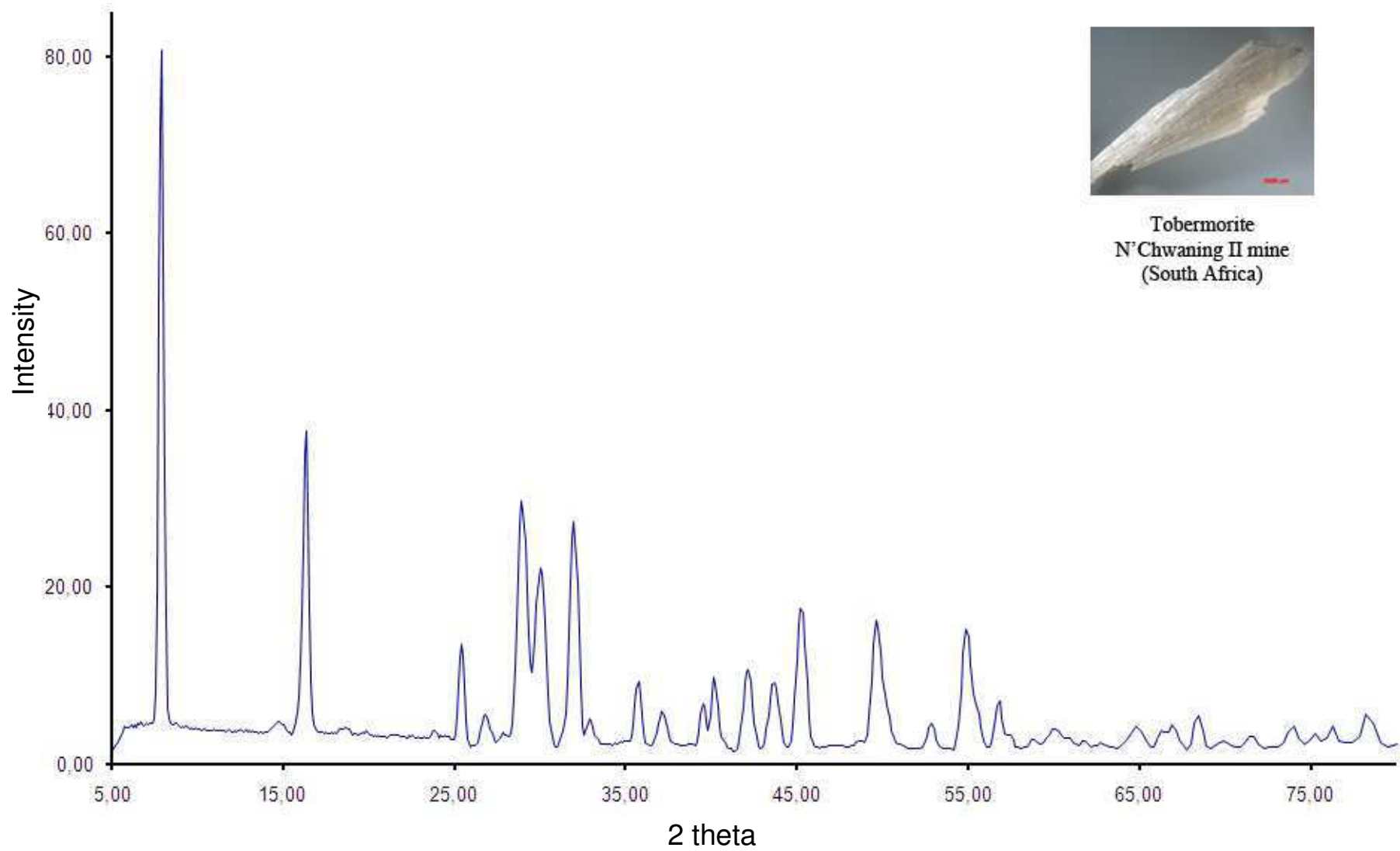
$$I_{420} = (f_{\text{Cs}} \cos 0 + f_{\text{Cl}} \cos 6\pi)^2 + (f_{\text{Cs}} \sin 0 + f_{\text{Cl}} \sin 6\pi)^2 = (f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}})^2$$

Esempio 1 - Calcolo dell'intensità diffratta da una struttura reale

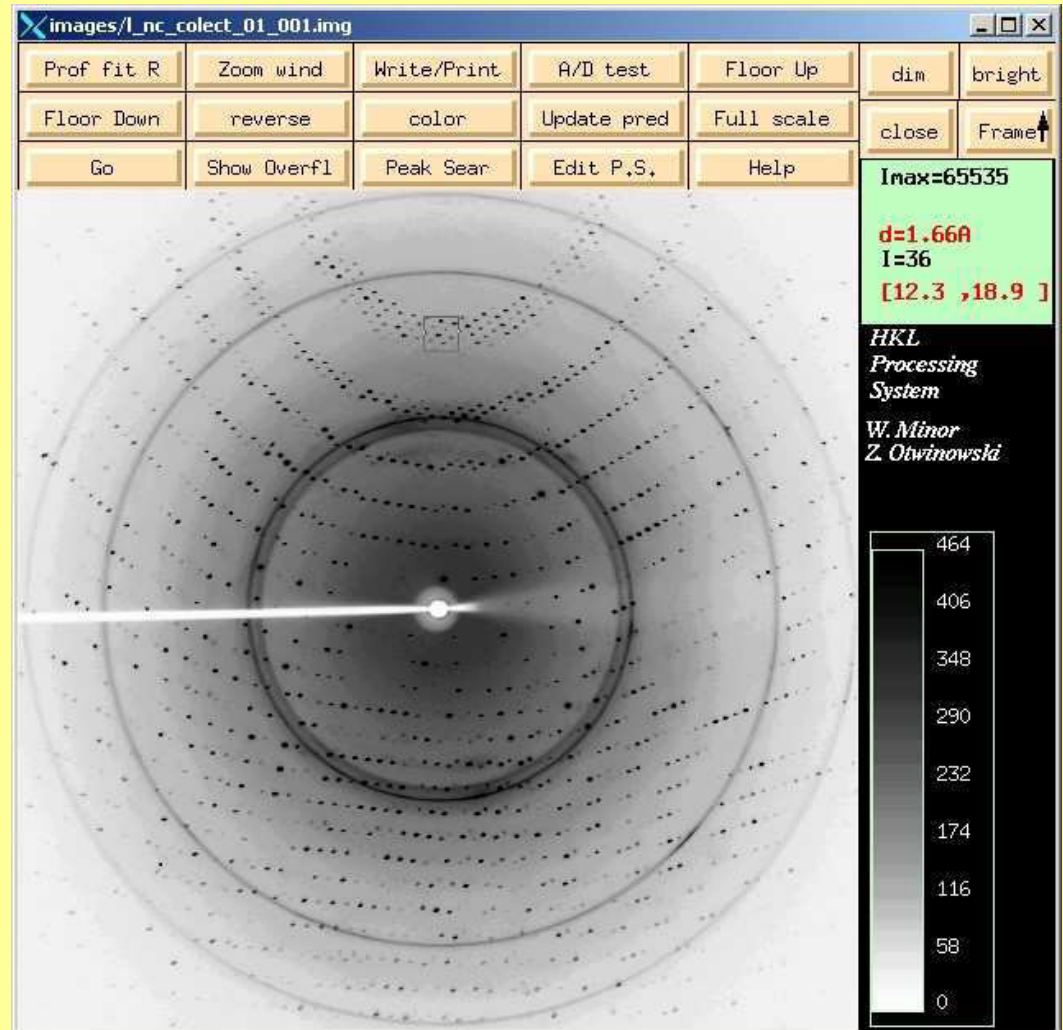
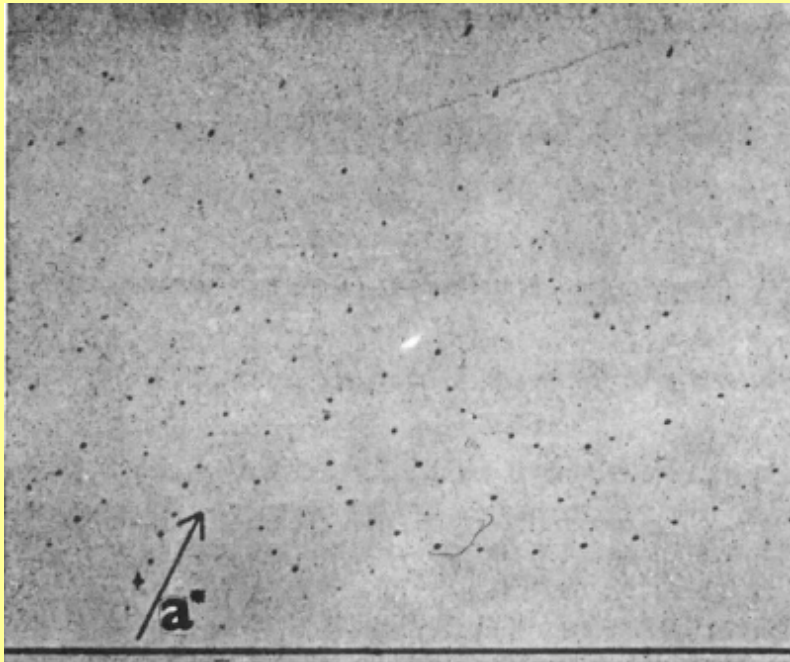


hkl	d_{hkl}	$(\sin\theta)/\lambda = 1/2d_{hkl}$	f_{Cs}	f_{Cl}	I_{hkl}
100	a	$1/2a = 0.12$	50	15	$(f_{Cs} - f_{Cl})^2 = 35^2 = 1225$
200	$a/2$	$1/a = 0.24$	42	11	$(f_{Cs} + f_{Cl})^2 = 53^2 = 2809$
210	$a/\sqrt{5}$	$\sqrt{5}/2a = 0.27$	41	10	$(f_{Cs} - f_{Cl})^2 = 31^2 = 961$
300	$a/3$	$3/2a = 0.36$	36	8	$(f_{Cs} - f_{Cl})^2 = 28^2 = 784$
420	$a/2\sqrt{5}$	$\sqrt{5}/a = 0.54$	28	7	$(f_{Cs} + f_{Cl})^2 = 35^2 = 1225$

PXRD



SCXRD



Intervallo

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

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)$$

Se io conosco le coordinate atomiche (ovvero se conosco la struttura) posso calcolare il fattore di struttura, e quindi calcolare l'intensità della diffrazione.

Il passaggio inverso (dalle misure delle intensità al fattore di struttura) non è però un passaggio automatico. La “soluzione” della struttura può non essere un'operazione semplice

Descrizione di una struttura cristallina

Per descrivere compiutamente una struttura cristallina bisogna conoscere:

I parametri di cella: a , b , c , α , β , γ

Per ogni atomo della cella elementare (o meglio, dell'unità asimmetrica):

specie atomica, coordinate frazionarie (x , y , z), parametro termico (U o B)

Criteri per la bontà di un raffinamento strutturale

$$\text{Indice R1} = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

Distanze di legame consistenti con i raggi ionici

Bond valence balance corretto

Buon accordo tra la formula ottenuta dal raffinamento strutturale (occupanza dei siti) e quella ottenuta dai dati chimici

Esempio 2 – Descrizione della struttura della melanterite

Parametri del raffinamento (SHELX)

```
TITL melanterite raccolta pisa P21/c
CELL 0.71073 14.0751 6.5014 11.0426 90.000 105.632 90.000
ZERR 1 0.0008 0.0004 0.0006 0.000 0.003 0.000
LATT 1
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC H Fe O S Mg
UNIT 14 1 11 1 1
```

Final Structure Factor Calculation for melanterite raccolta pisa P21/c

Total number of l.s. parameters = 179 Maximum vector length = 623 Memory required = 10975 / 29281

wR2 = 0.0702 before cycle 11 for 3933 data and 0 / 179 parameters

GooF = S = 1.064; Restrained GooF = 1.085 for 14 restraints

Weight = $1 / [\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0384 * P)^2 + 0.21 * P]$ where $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

R1 = 0.0240 for 3457 $\text{Fo} > 4\sigma(\text{Fo})$ and 0.0286 for all 3933 data

wR2 = 0.0702, GooF = S = 1.064, Restrained GooF = 1.085 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 13.00 for non-hydrogen and 14.00 for H and D atoms

Tabella delle coordinate atomiche (SHELX) – I parte

melanterite raccolta pisa P21/c

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Fe1	0.00000	0.00000	0.00000	0.46125	0.02384	0.02119	0.02365	-0.00160	0.00829	-0.00220	0.02253
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00149	0.00011	0.00011	0.00011	0.00006	0.00007	0.00006	0.00007
Mg1	0.00000	0.00000	0.00000	0.03875	0.02384	0.02119	0.02365	-0.00160	0.00829	-0.00220	0.02253
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00149	0.00011	0.00011	0.00011	0.00006	0.00007	0.00006	0.00007
Fe2	0.50000	0.00000	0.50000	0.46562	0.02214	0.02626	0.01889	-0.00050	0.00451	0.00096	0.02263
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00151	0.00011	0.00012	0.00010	0.00006	0.00007	0.00006	0.00007
Mg2	0.50000	0.00000	0.50000	0.03438	0.02214	0.02626	0.01889	-0.00050	0.00451	0.00096	0.02263
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00151	0.00011	0.00012	0.00010	0.00006	0.00007	0.00006	0.00007
S	0.77330	-0.02835	0.32384	1.00000	0.01932	0.02169	0.02110	0.00091	0.00544	0.00028	0.02070
0.00043	0.00002	0.00004	0.00002	0.00000	0.00010	0.00010	0.00010	0.00007	0.00007	0.00007	0.00006
O1	0.79518	-0.02935	0.46274	1.00000	0.03094	0.03536	0.02170	0.00198	0.00703	0.00530	0.02934
0.00157	0.00006	0.00013	0.00007	0.00000	0.00036	0.00039	0.00031	0.00026	0.00027	0.00028	0.00016
O2	0.86258	0.03708	0.28804	1.00000	0.02852	0.03418	0.03426	-0.00615	0.01584	-0.00833	0.03089
0.00155	0.00006	0.00013	0.00008	0.00000	0.00035	0.00038	0.00038	0.00030	0.00030	0.00029	0.00016
O3	0.69214	0.11609	0.27309	1.00000	0.03170	0.03650	0.03483	0.01218	0.00748	0.01132	0.03463
0.00176	0.00006	0.00014	0.00008	0.00000	0.00036	0.00042	0.00038	0.00031	0.00030	0.00031	0.00018
O4	0.74534	-0.23627	0.27398	1.00000	0.03467	0.02469	0.03802	-0.00492	0.00691	-0.00672	0.03302
0.00146	0.00006	0.00012	0.00008	0.00000	0.00038	0.00036	0.00039	0.00029	0.00031	0.00028	0.00017
O5	-0.11233	-0.11605	0.06874	1.00000	0.06328	0.05803	0.05054	-0.02991	0.03977	-0.03830	0.05255
0.00184	0.00008	0.00018	0.00010	0.00000	0.00063	0.00064	0.00053	0.00047	0.00050	0.00052	0.00030
O6	0.10036	-0.04225	0.18169	1.00000	0.03965	0.02967	0.03786	0.00341	-0.00085	0.00036	0.03791
0.00177	0.00007	0.00014	0.00009	0.00000	0.00045	0.00040	0.00044	0.00033	0.00035	0.00033	0.00019
O7	-0.03025	0.29316	0.06777	1.00000	0.03252	0.02579	0.03912	-0.00661	0.00102	0.00394	0.03415
0.00155	0.00006	0.00013	0.00008	0.00000	0.00037	0.00036	0.00041	0.00030	0.00031	0.00028	0.00017
O8	0.52064	-0.04132	0.32033	1.00000	0.03121	0.04769	0.02171	-0.00037	0.00769	0.00123	0.03343
0.00171	0.00006	0.00015	0.00007	0.00000	0.00038	0.00047	0.00032	0.00030	0.00028	0.00033	0.00017
O9	0.43178	0.28426	0.44160	1.00000	0.03995	0.03472	0.02937	0.00183	0.00518	0.00959	0.03549
0.00175	0.00007	0.00014	0.00008	0.00000	0.00042	0.00041	0.00036	0.00030	0.00031	0.00033	0.00018
O10	0.35472	-0.14103	0.44106	1.00000	0.02608	0.04335	0.03756	-0.01608	0.00569	-0.00105	0.03622
0.00152	0.00006	0.00014	0.00008	0.00000	0.00034	0.00047	0.00040	0.00035	0.00030	0.00031	0.00019
O11	0.36367	0.00531	0.11505	1.00000	0.03956	0.02873	0.03898	-0.00113	0.00896	0.00069	0.03607
0.00187	0.00008	0.00013	0.00010	0.00000	0.00047	0.00042	0.00045	0.00029	0.00036	0.00030	0.00019

Tabella delle coordinate atomiche (SHELX) – II parte

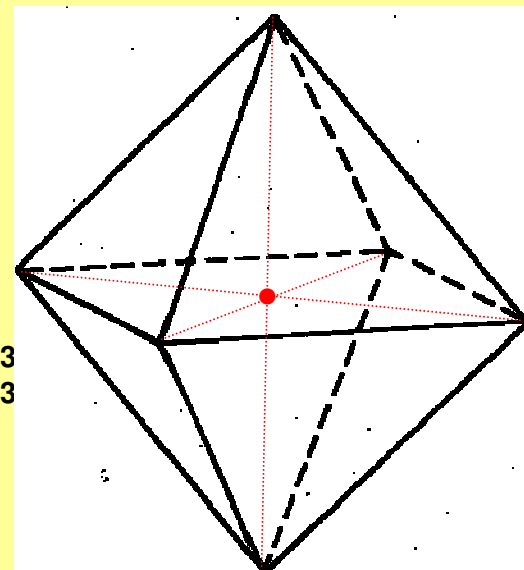
melanterite raccolta pisa P21/c

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
H51	-0.14588	-0.24096	0.05005	1.00000	0.07278						
0.03138	0.00150	0.00243	0.00197	0.00000	0.00642						
H52	-0.11833	-0.06828	0.14726	1.00000	0.05670						
0.03578	0.00147	0.00317	0.00135	0.00000	0.00534						
H61	0.12349	-0.17705	0.20408	1.00000	0.06549						
0.04014	0.00150	0.00224	0.00188	0.00000	0.00583						
H62	0.15488	0.04743	0.21031	1.00000	0.07343						
0.03085	0.00134	0.00311	0.00222	0.00000	0.00677						
H71	-0.08779	0.37171	0.03572	1.00000	0.04744						
0.03289	0.00105	0.00254	0.00158	0.00000	0.00463						
H72	0.01626	0.37569	0.12709	1.00000	0.08884						
0.02599	0.00157	0.00329	0.00195	0.00000	0.00757						
H81	0.46854	-0.02787	0.24644	1.00000	0.05901						
0.03008	0.00129	0.00295	0.00155	0.00000	0.00603						
H82	0.58134	0.01142	0.30902	1.00000	0.06102						
0.04105	0.00125	0.00271	0.00241	0.00000	0.00632						
H91	0.37609	0.27748	0.36854	1.00000	0.06688						
0.02941	0.00122	0.00328	0.00150	0.00000	0.00592						
H92	0.40653	0.35755	0.50169	1.00000	0.09536						
0.04823	0.00190	0.00364	0.00200	0.00000	0.00836						
H101	0.30094	-0.07773	0.46119	1.00000	0.05575						
0.03864	0.00117	0.00300	0.00183	0.00000	0.00509						
H102	0.33800	-0.22448	0.36928	1.00000	0.06715						
0.02917	0.00154	0.00288	0.00146	0.00000	0.00602						
H111	0.31367	0.08397	0.13732	1.00000	0.08922						
0.05194	0.00157	0.00377	0.00245	0.00000	0.00763						
H112	0.33587	-0.12157	0.08032	1.00000	0.09962						
0.03443	0.00189	0.00277	0.00238	0.00000	0.00888						

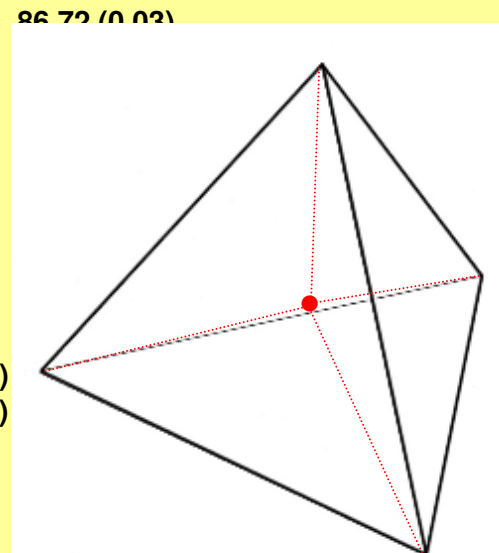
Distanze interatomiche di legame (SHELX)

Bond lengths and angles

Fe1 -	Distance	Angles					
O5_\$37	2.0717 (0.0009)						
O5	2.0717 (0.0009)	180.00					
O7_\$37	2.1321 (0.0008)	87.28 (0.04)	92.71 (0.04)				
O7	2.1321 (0.0008)	92.72 (0.04)	87.28 (0.04)	180.00			
O6_\$37	2.1374 (0.0009)	89.19 (0.05)	90.81 (0.05)	85.95 (0.03)	94.05 (0.03)		
O6	2.1375 (0.0009)	90.81 (0.05)	89.19 (0.05)	94.05 (0.03)	85.95 (0.03)	180.00	
O2_\$14	3.9797 (0.0008)	78.87 (0.04)	101.12 (0.04)	125.52 (0.03)	54.48 (0.03)	42.03 (0.03)	
O2_\$4	3.9797 (0.0008)	101.13 (0.04)	78.88 (0.04)	54.48 (0.03)	125.52 (0.03)	137.97 (0.03)	
	Fe1 -	O5_\$37	O5	O7_\$37	O7	O6_\$37	



Fe2 -	Distance	Angles					
O8_\$11	2.0984 (0.0008)						
O8	2.0984 (0.0008)	180.00					
O9	2.1023 (0.0008)	90.54 (0.04)	89.46 (0.04)				
O9_\$11	2.1023 (0.0008)	89.46 (0.04)	90.54 (0.04)	180.00			
O10_\$11	2.1745 (0.0008)	91.24 (0.03)	88.76 (0.03)	92.07 (0.04)	87.93 (0.04)		
O10	2.1745 (0.0008)	88.76 (0.03)	91.24 (0.03)	87.93 (0.04)	92.07 (0.04)	180.00	
O11_\$16	4.1175 (0.0009)	54.09 (0.03)	125.91 (0.03)	36.46 (0.03)	143.54 (0.03)	93.28 (0.03)	86.72 (0.03)
O11_\$4	4.1175 (0.0009)	125.91 (0.03)	54.09 (0.03)	143.54 (0.03)	36.46 (0.03)	86.72 (0.03)	
	Fe2 -	O8_\$11	O8	O9	O9_\$11	O10_\$11	



S -	Distance	Angles					
O3	1.4683 (0.0008)						
O4	1.4726 (0.0008)	110.02 (0.05)					
O2	1.4778 (0.0008)	110.12 (0.05)	108.97 (0.05)				
O1	1.4808 (0.0008)	108.74 (0.05)	110.08 (0.05)	108.90 (0.05)			
O8	3.5470 (0.0009)	48.42 (0.04)	78.93 (0.04)	157.85 (0.04)	86.52 (0.04)		
O5_\$50	3.5922 (0.0009)	147.53 (0.04)	73.21 (0.04)	98.38 (0.04)	44.89 (0.04)	103.74 (0.02)	
O6_\$6	3.6349 (0.0010)	76.78 (0.04)	150.99 (0.04)	44.78 (0.04)	93.16 (0.04)	120.94 (0.02)	
	S -	O3	O4	O2	O1	O8	

Il concetto di forza di legame e il “bond valence balance”

Forza di legame (secondo Pauling): $S = Z / v$

[dove Z è la carica del catione, e v il suo numero di coordinazione]

Raffinamento del metodo: Donnay & Allmann (1970)

Due curve:

$$\text{Per } L \leq \bar{L} \quad v = v_i (\bar{L} / L)^p$$

$$\text{Per } L \leq \bar{L} \leq L_{\max} \quad v = v_i [(L_{\max} - L) / (L_{\max} - \bar{L})]$$

dove L è la distanza di legame, \bar{L} la distanza media nel poliedro, v valenza del legame, v_i valenza ideale (di Pauling), L_{\max} e p parametri sperimentali

TABLE 1. Maximum Bond Lengths, L_{max} (Å), for $M_1-(O,OH)$ Bonds

M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6	M_7	M_8
1.00							
1.10	1.10	1.10					
1.20	1.20	1.20	1.20				
1.30	1.30	1.30	1.30	1.30			
1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40		
1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	
1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90
2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20
2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40
2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60
2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70
2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80
2.90	2.90	2.90	2.90	2.90	2.90	2.90	2.90
3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

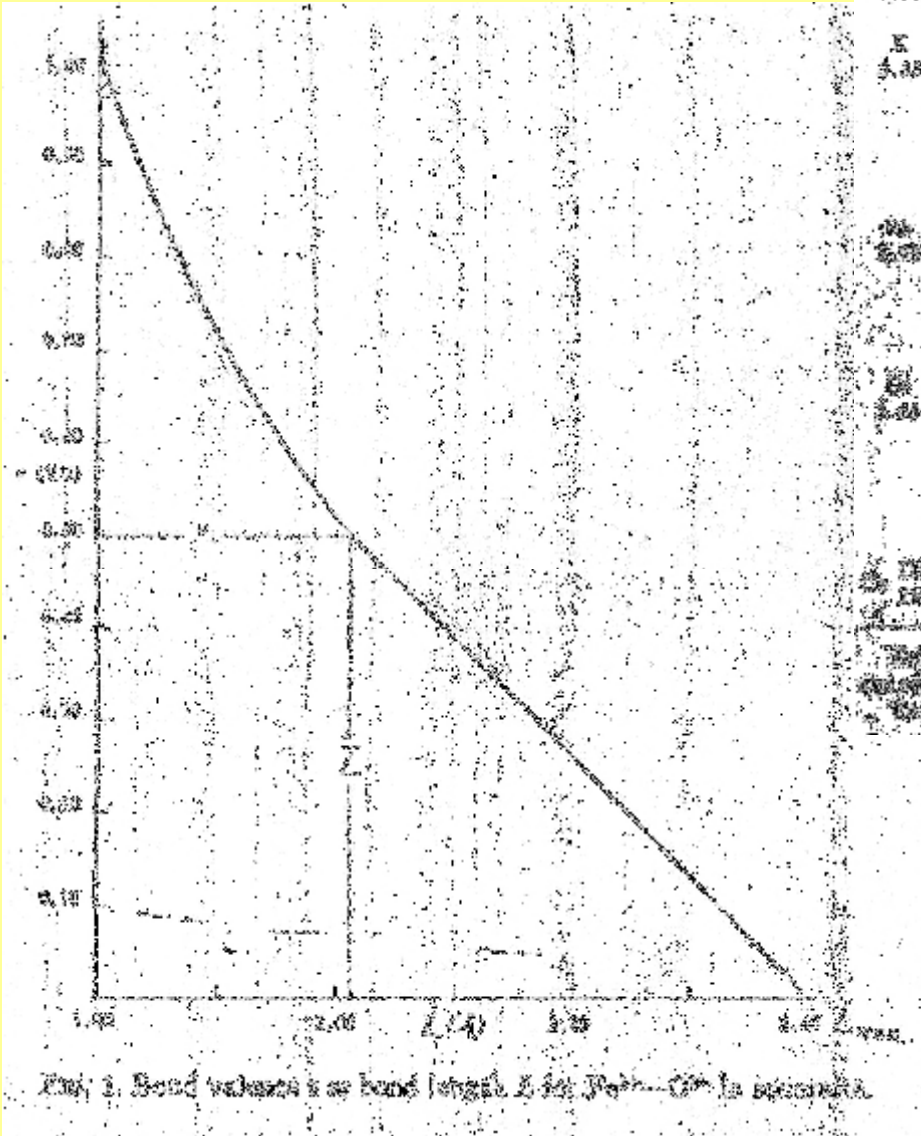


Tabella con L_{max} ed esempio di bond valence vs bond length

[Donnay & Allmann, *Am. Mineral.* 55, 1003-1015 (1970)]

Raffinamento del metodo:

Breese & O'Keeffe (1991)

$$v_{ij} = \exp [(R_{ij} - d_{ij}) / B]$$

dove d_{ij} è la distanza catione-anione, R_{ij} è una costante per il legame i-j, determinata sperimentalmente per un gran numero di coppie catione-anione, 969 per la precisione, e B è una costante universale (≈ 0.37)

Tabella dei "bond-valence parameters"

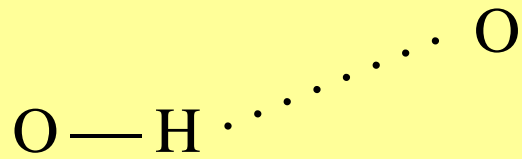
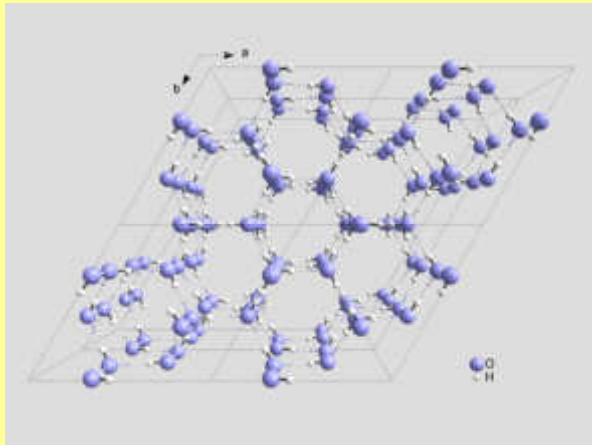
[Breese & O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **B47**, 192-197 (1991)]

Table 2. Recommended bond-valence parameters for oxides, fluorides and chlorides

Directly determined except for those values in italics (see text).

Cation	O	F	Cl	Cation	O	F	Cl
Ac ^{III}	2.24	2.13	2.63	Mn ^{IV}	1.753	1.71	2.13
Ag ^I	1.805	1.80	2.09	Mn ^{VII}	1.79	1.72	2.17
Al ^{III}	1.651	1.545	2.03	Mo ^{VI}	1.907	1.81	2.28
Am ^{III}	2.11	2.00	2.48	N ^{III}	1.361	1.37	1.75
As ^{III}	1.789	1.70	2.16	N ^V	1.432	1.36	1.80
As ^V	1.767	1.62	2.14	Na ^I	1.80	1.677	2.15
Au ^{III}	1.833	1.81	2.17	Nb ^V	1.911	1.87	2.27
B ^{III}	1.371	1.31	1.74	Nd ^{III}	2.117	2.008	2.492
Ba ^{II}	2.29	2.19	2.69	Ni ^{II}	1.654	1.599	2.02
Be ^{II}	1.381	1.28	1.76	Os ^{IV}	1.811	1.72	2.19
Bi ^{III}	2.09	1.99	2.48	P ^V	1.604	1.521	1.99
Bi ^V	2.06	1.97	2.44	Pb ^{II}	2.112	2.03	2.53
Bk ^{III}	2.08	1.96	2.46	Pb ^{IV}	2.042	1.94	2.43
Br ^{III}	1.81	1.72	2.19	Pd ^{II}	1.792	1.74	2.05
C ^{IV}	1.39	1.32	1.76	Pr ^{III}	2.135	2.022	2.50
Ca ^{II}	1.967	1.842	2.37	Pt ^{II}	1.768	1.68	2.05
Cd ^{II}	1.904	1.811	2.23	Pt ^{IV}	1.879	1.759	2.17
Ce ^{III}	2.151	2.036	2.52	Pu ^{III}	2.11	2.00	2.48
Ce ^{IV}	2.028	1.995	2.41	Rb ^I	2.26	2.16	2.65
Cf ^{III}	2.07	1.95	2.45	Re ^{VII}	1.97	1.86	2.23
Cl ^{VII}	1.632	1.55	2.00	Rh ^{III}	1.791	1.71	2.17
Cm ^{III}	2.23	2.12	2.62	Ru ^{IV}	1.834	1.74	2.21
Co ^{II}	1.692	1.64	2.01	S ^{IV}	1.644	1.60	2.02
Co ^{III}	1.70	1.62	2.05	S ^{VI}	1.624	1.56	2.03
Cr ^{II}	1.73	1.67	2.09	Sb ^{III}	1.973	1.90	2.35
Cr ^{III}	1.724	1.64	2.08	Sb ^V	1.942	1.80	2.30
Cr ^{VI}	1.794	1.74	2.12	Sc ^{III}	1.849	1.76	2.23
Cs ^I	2.42	2.33	2.79	Se ^{IV}	1.811	1.73	2.22
Cu ^I	1.593	1.6	1.85	Se ^{VI}	1.788	1.69	2.16
Cu ^{II}	1.679	1.60	2.00	Si ^{IV}	1.624	1.58	2.03
Dy ^{III}	2.036	1.922	2.41	Sm ^{III}	2.088	1.977	2.466
Er ^{III}	2.010	1.906	2.39	Sn ^{II}	1.984	1.925	2.36
Eu ^{II}	2.147	2.04	2.53	Sn ^{IV}	1.905	1.84	2.28
Eu ^{III}	2.076	1.961	2.455	Sr ^{II}	2.118	2.019	2.51
Fe ^I	1.734	1.65	2.06	Ta ^V	1.920	1.88	2.30
Fe ^{III}	1.759	1.67	2.09	Tb ^{III}	2.049	1.936	2.427
Ga ^{III}	1.730	1.62	2.07	Te ^{IV}	1.977	1.87	2.37
Gd ^{III}	2.065	1.95	2.445	Te ^{VI}	1.917	1.82	2.30
Ge ^{IV}	1.748	1.66	2.14	Th ^{IV}	2.167	2.07	2.55
H ^I	0.95	0.92	1.28	Ti ^{III}	1.791	1.723	2.17
Hf ^{IV}	1.923	1.85	2.30	Ti ^{IV}	1.815	1.76	2.19
Hg ^I	1.90	1.81	2.28	Tl ^I	2.172	2.15	2.56
Hg ^{II}	1.93	1.90	2.25	Tl ^{III}	2.003	1.88	2.32
Ho ^{III}	2.023	1.908	2.401	Tm ^{III}	2.000	1.842	2.38
I ^V	2.00	1.90	2.38	U ^{IV}	2.112	2.034	2.48
I ^{VII}	1.93	1.83	2.31	U ^{VI}	2.075	1.966	2.46
In ^{III}	1.902	1.79	2.28	V ^{III}	1.743	1.702	2.19
Ir ^V	1.916	1.82	2.30	V ^{IV}	1.784	1.70	2.16
K ^I	2.13	1.99	2.52	V ^V	1.803	1.71	2.16
La ^{III}	2.172	2.057	2.545	W ^{VI}	1.921	1.83	2.27
Li ^I	1.466	1.360	1.91	Y ^{III}	2.014	1.904	2.40
Lu ^{III}	1.971	1.876	2.361	Yb ^{III}	1.985	1.875	2.371
Mg ^{II}	1.693	1.581	2.08	Zn ^{II}	1.704	1.62	2.01
Mn ^{II}	1.790	1.698	2.13	Zr ^{IV}	1.937	1.854	2.33
Mn ^{III}	1.760	1.66	2.14				

Contributo dei legami a idrogeno al bond valence sum



Si possono utilizzare tre diverse equazioni, che correlano diversi parametri geometrici al bvs

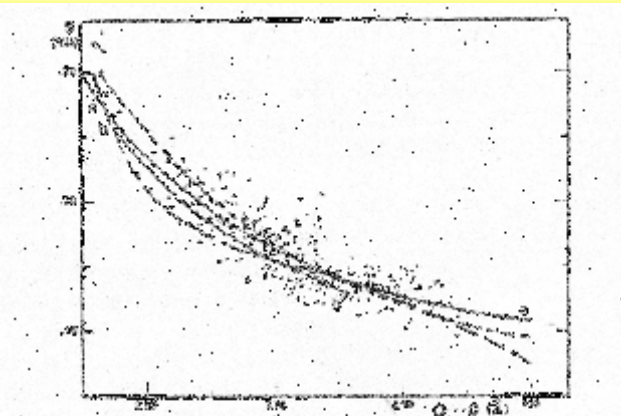
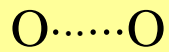


Fig. 1. Bond valence s for the H...O bond as O...O distance for O...O hydrogen bonds. The experimental points correspond to s values obtained from the bond valence s , received by the donor O atom from the coordination bonds as follows: $s = 2/2$ for water molecules (squares), $s = 1$ for OH⁻ groups from oxoacids (triangles) and hydroxides (circles). Stars show points not included in the fitting. The equation of the fitting curve (full line) is $s = 1 - [(O...O)/2.17]^{-8.2} + 0.06$. Curves from Brown (1974a) (short-dash line), Brown & Altermatt (1985) (long-dash line) and Brown (1974b) (full line b-s) are also shown.

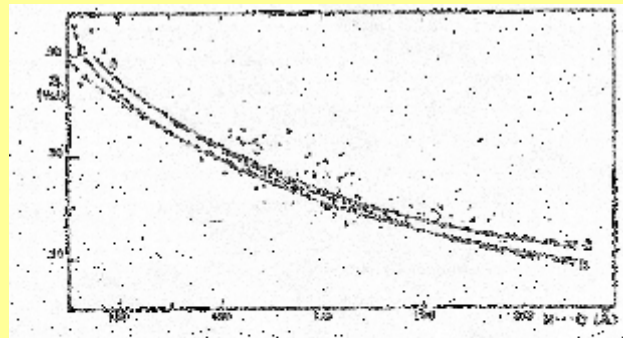
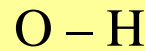


Fig. 2. Bond valence s for the H...O bond as O-H distance for O...O hydrogen bonds. Neutron diffraction data only. Mapping of the experimental points as in Fig. 1. The equation of the fitting curve (full line a-s) is $s = [(O-H)/0.95]^{-2.2} - 0.08$. Curves from Hansen & Altermatt (1965) (long-dash line), Brown & Wu (1975) (short-dash line) and Brown (1987) (full line b-s) are also shown.

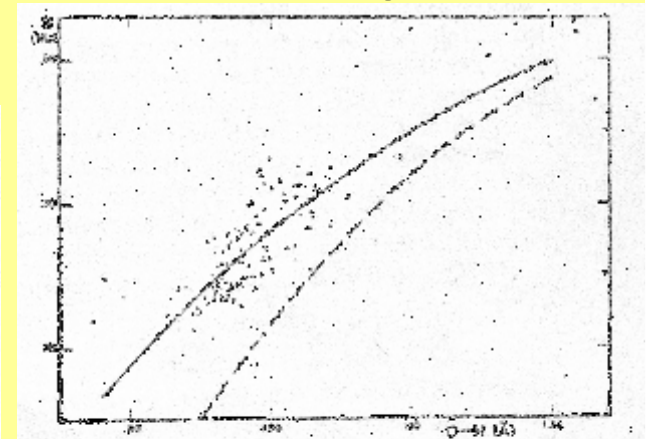


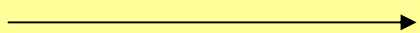
Fig. 3. Bond valence s for the H...O bond as H...O distance for O...O hydrogen bonds. Neutron diffraction data only. Mapping of the experimental points as in Fig. 1. The equation of the fitting curve is $s = 1 - [(O...H)/2.77]^{-8.2}$ (full line). The broken line is from Brown (1987).

(Ferraris & Ivaldi, 1988)

Equazione migliore (per dati da raggi X): $s = [(O \cdots O) / 2.17]^{-8.2} + 0.06$

Esempio 3 – BVS per la melanterite, $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La struttura della melanterite



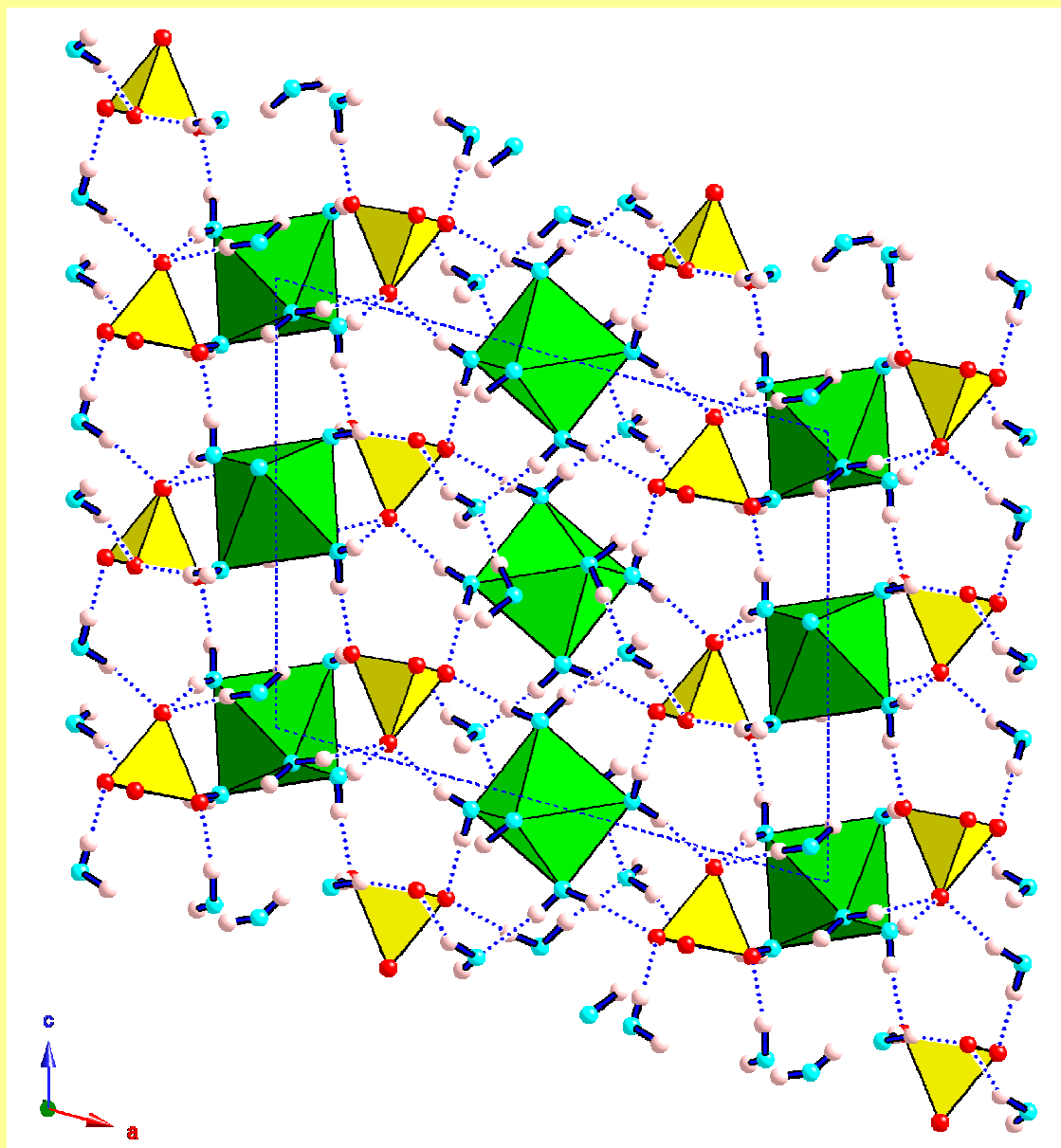
In verde scuro: ottaedri $\text{Fe1}(\text{H}_2\text{O})_6$

In verde chiaro: ottaedri $\text{Fe2}(\text{H}_2\text{O})_6$

In giallo: tetraedri SO_4

In rosso: anioni O^{2-}

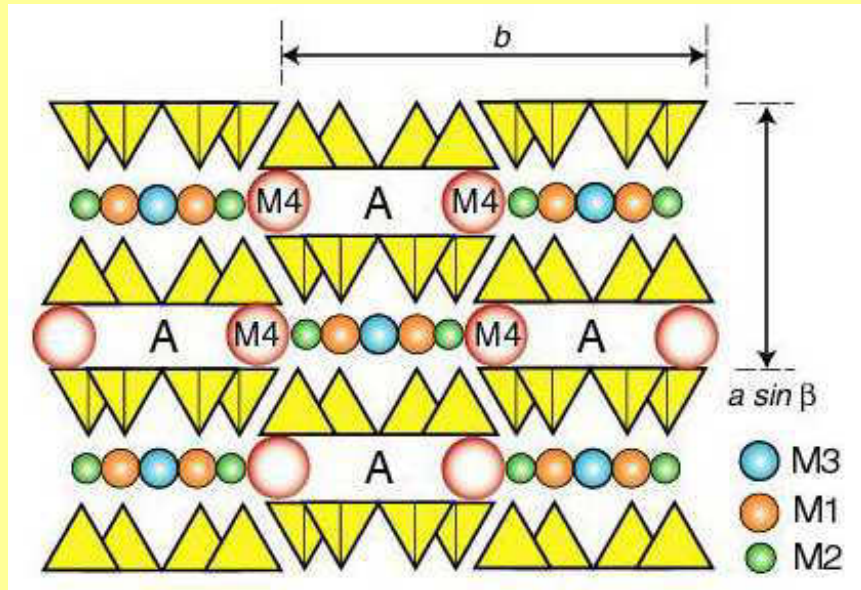
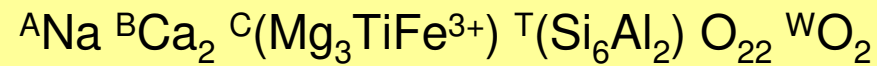
In celeste: molecole H_2O



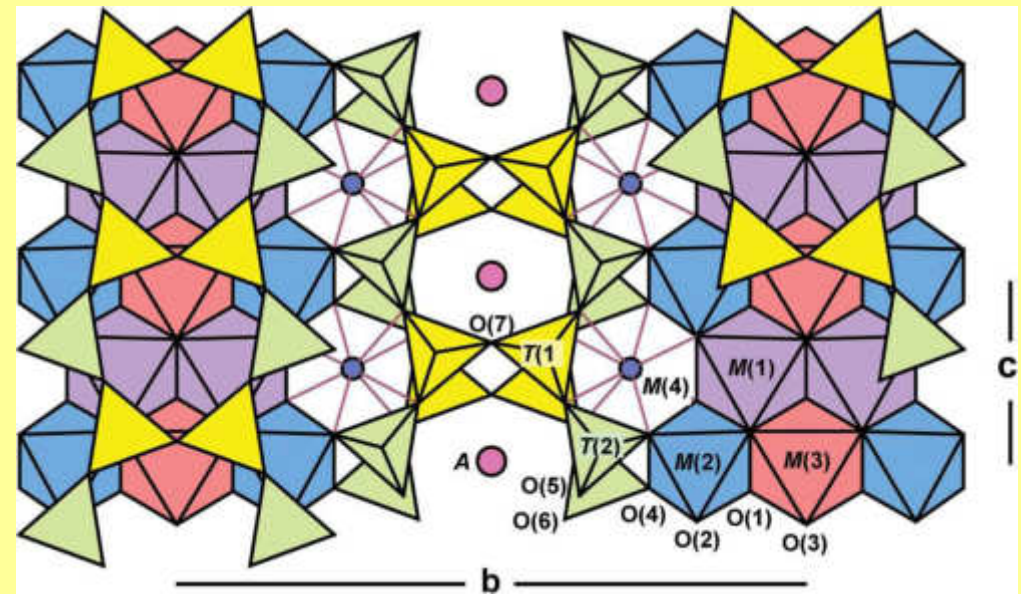
	Fe1	Fe2	S	$\Sigma_a v$	Legami H (datore)	Legami H (accettore)	$\Sigma_a v$
O1			1.47	1.47		+0.20 (H51) +0.16 (H71) +0.17 (H101)	2.00
O2			1.48	1.48		+0.21 (H52) +0.19 (H61) +0.14 (H72)	2.02
O3			1.52	1.52		+0.18 (H82) +0.19 (H102) +0.12 (H112)	2.01
O4			1.51	1.51		+0.16 (H62) +0.14 (H91) +0.19 (H111)	2.00
O5	0.40 ×2↓			0.40	-0.20 (H51) -0.21 (H52)		-0.01
O6	0.34 ×2↓			0.34	-0.19 (H61) -0.16 (H62)		-0.01
O7	0.34 ×2↓			0.34	-0.16 (H71) -0.14 (H72)		0.04
O8		0.37 ×2↓		0.37	-0.22 (H81) -0.18 (H82)		-0.03
O9		0.37 ×2↓		0.37	-0.14 (H91) -0.21 (H92)		-0.02
O10		0.30 ×2↓		0.30	-0.17 (H101) -0.19 (H102)	+0.12 (H112)	0.06
O11					-0.19 (H111) -0.12 (H112)	+0.22 (H81) +0.21 (H92)	0.12
$\Sigma_c v$	2.16	2.09	5.98				

Esempio 4 – Ferri-kaersutite

La ferri-kaersutite è stata approvata come nuovo minerale nel supergruppo degli anfiboli



Struttura dell'anfibolo
Vista lungo [001]



Struttura dell'anfibolo
Vista lungo [100]

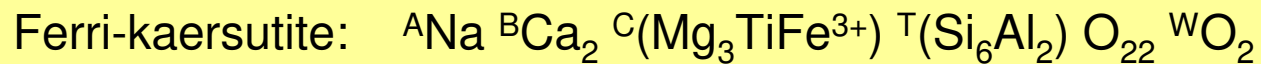
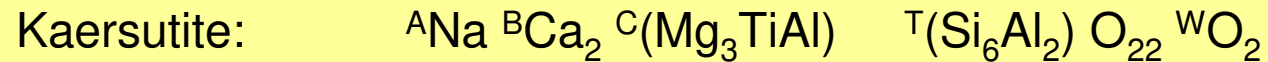
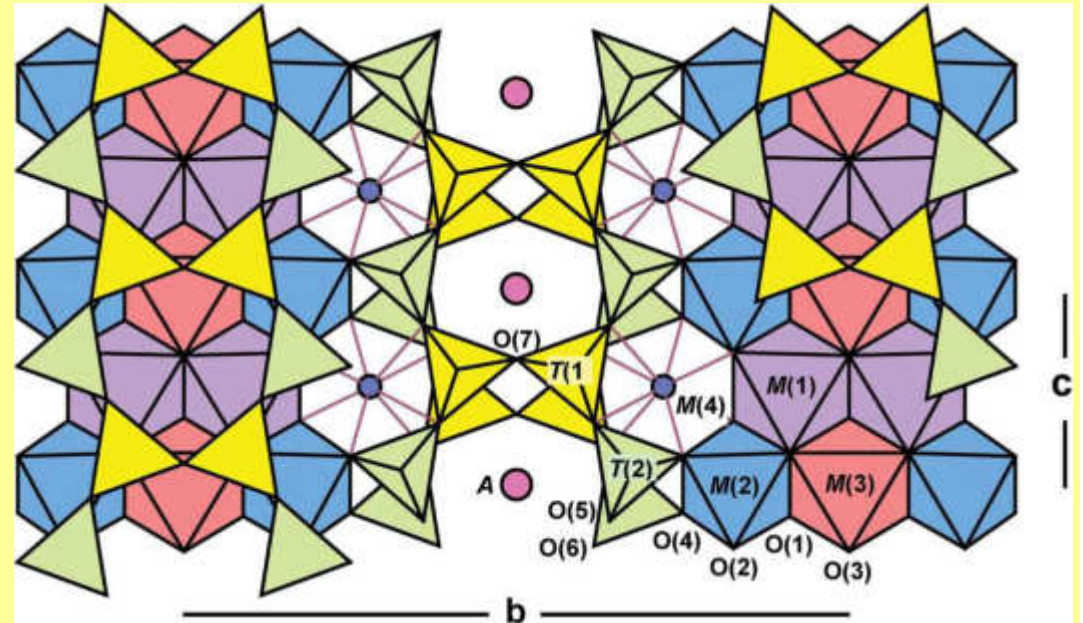
La kaersutite appartiene al gruppo degli oxo-anfiboli

O > (OH+F+Cl) in W (sito
cristallografico O3);

Ti⁴⁺ > 0.50 apfu

Na nei siti A; Ca₂ nei siti B (sito
cristallografico M4);

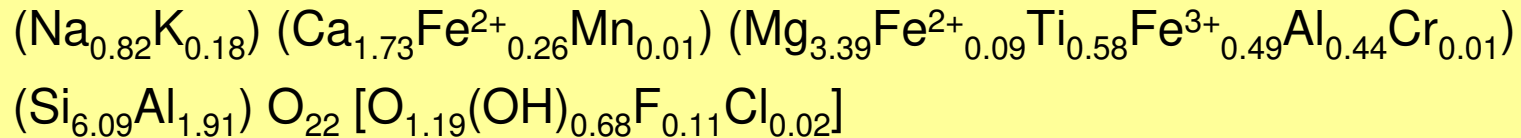
Si₆Al₂ nei siti T



Criterio essenziale per l'approvazione di ferri-kaersutite come nuova specie:

Fe³⁺ dominante tra i cationi trivalenti in C (siti cristallografici M1, M2, M3)

Dati chimici (EPMA e SIMS) e dati spettroscopici (Mössbauer)



Bisogna considerare sia i dati chimici sia i dati cristallografici (SCXRD).
 E inoltre avere presente le regole generali di cristallochimica degli anfiboli
 (es. allocare tutto il Ti^{4+} nel sito M1)

Site	Site-scattering (epfu) refined	Site population	Site-scattering (epfu) calculated
<i>M</i> (1)	31.6	$\text{Mg}_{1.30}\text{Ti}_{0.58}\text{Fe}^{3+}_{0.12}$	31.5
<i>M</i> (2)	28.5	$\text{Mg}_{1.39}\text{Al}_{0.34}\text{Fe}^{3+}_{0.26}\text{Cr}_{0.01}$	28.1
<i>M</i> (3)	15.5	$\text{Mg}_{0.70}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Al}_{0.10}\text{Fe}^{2+}_{0.09}$	15.0

Final Structure Factor Calculation for ferri-kaersutite in C2/m

Total number of l.s. parameters = 21 Maximum vector length = 511
Memory required = 10541 / 29127

wR2 = 0.2378 before cycle 2 for 1924 data and 0 / 21 parameters

GooF = S = 2.337; Restrained GooF = 2.337 for 0 restraints

Weight = $1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0600 * P)^2 + 2.68 * P]$
where $P = (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

R1 = 0.0813 for 1783 $F_o > 4\text{sig}(F_o)$ and 0.0844 for all 1924 data
wR2 = 0.2378, GooF = S = 2.337, Restrained GooF = 2.337 for all data

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc for ferri-kaersutite in C2/m

Highest peak 6.15 at 0.0000 0.0600 0.5000 [0.42 A from TIM1]

Deepest hole -3.75 at 0.0229 0.2773 0.4374 [0.45 A from CAM4]

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.30 e/A³, Highest memory used = 10927 / 21490

		x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms							
Q1	1	0.0000	0.0600	0.5000	0.50000	0.05	6.15	0.42	FEM1	0.42	MGM1	0.42	TIM1	0.42	FEM1
Q2	1	0.0000	0.1059	0.5000	0.50000	0.05	4.91	0.41	FEM1	0.41	MGM1	0.41	TIM1	0.41	FEM1
Q3	1	0.0000	0.5000	0.0000	0.25000	0.05	4.68	0.51	NAAM	0.55	KAM	2.40	O7	3.04	O5
Q4	1	0.0870	0.5000	0.1647	0.50000	0.05	2.31	0.54	NAAM	1.19	KAM	1.56	NAAM	2.45	O6
Q5	1	0.3506	0.1197	0.0612	1.00000	0.05	1.44	0.43	O5	1.62	SIT2	1.62	ALT2	1.70	SIT1
Q6	1	0.3442	0.0975	0.6362	1.00000	0.05	1.34	0.40	O6	1.73	SIT1	1.73	ALT1	1.79	SIT2
Q7	1	0.3462	0.1598	0.1369	1.00000	0.05	1.27	0.41	O5	1.69	SIT2	1.69	ALT2	1.80	SIT1
Q8	1	0.3460	0.1365	0.5544	1.00000	0.05	1.10	0.44	O6	1.61	SIT1	1.61	ALT1	1.71	SIT2
Q9	1	0.0291	0.0191	0.5395	1.00000	0.05	1.01	1.09	O3	1.20	FEM1	1.20	MGM1	1.20	TIM1
Q10	1	0.0768	0.2778	0.4348	1.00000	0.05	0.99	0.91	CAM4	1.05	FEM4	1.53	O4	2.07	O6
Q11	1	0.3938	0.2387	0.7798	1.00000	0.05	0.97	0.36	O4	1.60	SIT2	1.60	ALT2	2.03	FEM2
Q12	1	0.3412	0.0000	0.3635	0.50000	0.05	0.94	0.45	O7	1.64	SIT1	1.64	ALT1	1.64	SIT1
Q13	1	0.3442	0.0000	0.1991	0.50000	0.05	0.85	0.43	O7	1.79	SIT1	1.79	ALT1	1.79	SIT1
Q14	1	0.0000	0.3347	0.5000	0.50000	0.05	0.82	1.02	CAM4	1.55	FEM4	1.95	O6	2.26	O5
Q15	1	0.2933	0.1537	0.7798	1.00000	0.05	0.79	0.38	SIT2	0.38	ALT2	1.34	O6	1.70	O2
Q16	1	0.0935	0.1090	0.1948	1.00000	0.05	0.79	0.43	O1	1.71	FEM2	1.71	MGM2	1.71	ALM2
Q17	1	0.2139	0.5000	0.2019	0.50000	0.05	0.76	1.65	NAAM	1.69	O3	2.17	KAM	2.47	O7
Q18	1	0.1793	0.0908	0.1860	1.00000	0.05	0.74	0.77	O1	1.05	SIT1	1.05	ALT1	2.04	O5
Q19	1	0.0000	0.2158	0.5000	0.50000	0.05	0.74	0.60	FEM4	1.12	CAM4	1.65	O2	2.35	O4
Q20	1	0.3567	0.2123	0.8642	1.00000	0.05	0.71	0.82	O4	0.96	SIT2	0.96	ALT2	1.85	O5

Esempio 5 – Apatiti di arsenico

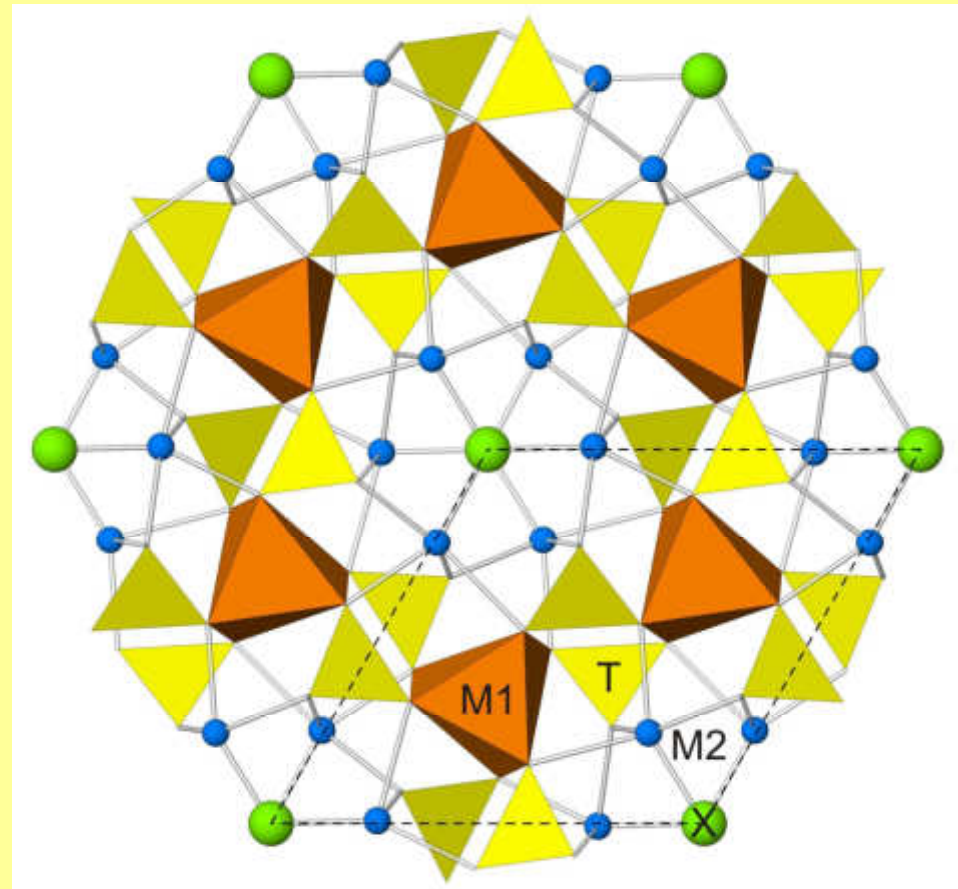
Simmetria ideale: esagonale, g.s. $P6_3/m$, a 9.3÷9.6, c 6.7÷6.9 Å

Formula generale: ${}^{\text{IX}}\text{M1}_2{}^{\text{VII}}\text{M2}_3({}^{\text{IV}}\text{TO}_4)_3\text{X}$ ($Z = 2$)

M = Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ,
 Mn^{2+} , Na^+ , Ce^{3+} , La^{3+} ,
 Y^{3+} , Bi^{3+}

T = P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} ,
 S^{6+} , B^{3+}

X = F^- , Cl^- , $(\text{OH})^-$



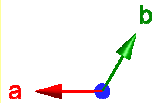
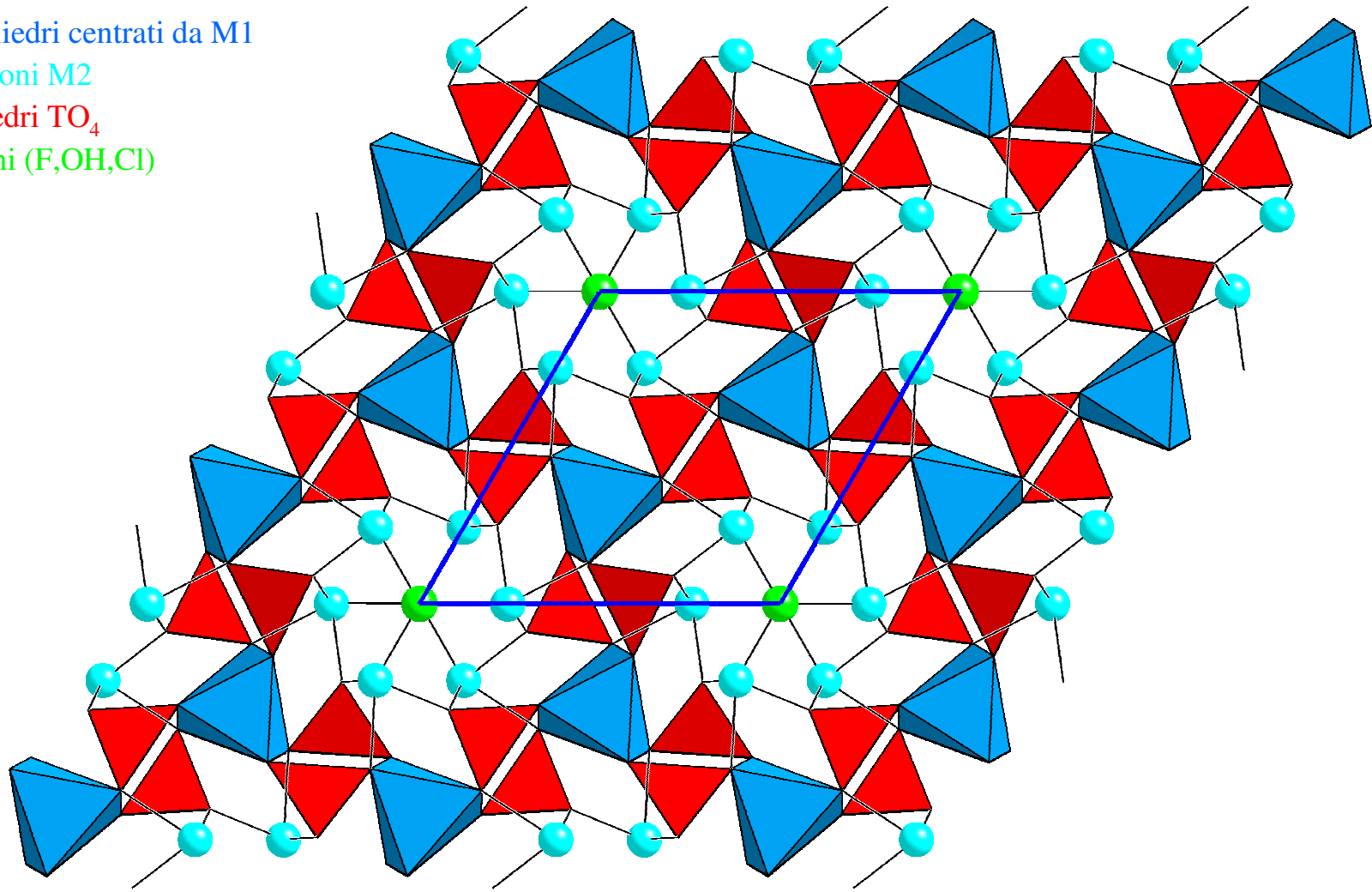
La struttura tipo apatite

In azzurro: poliedri centrati da M1

In celeste: cationi M2

In rosso: tetraedri TO_4

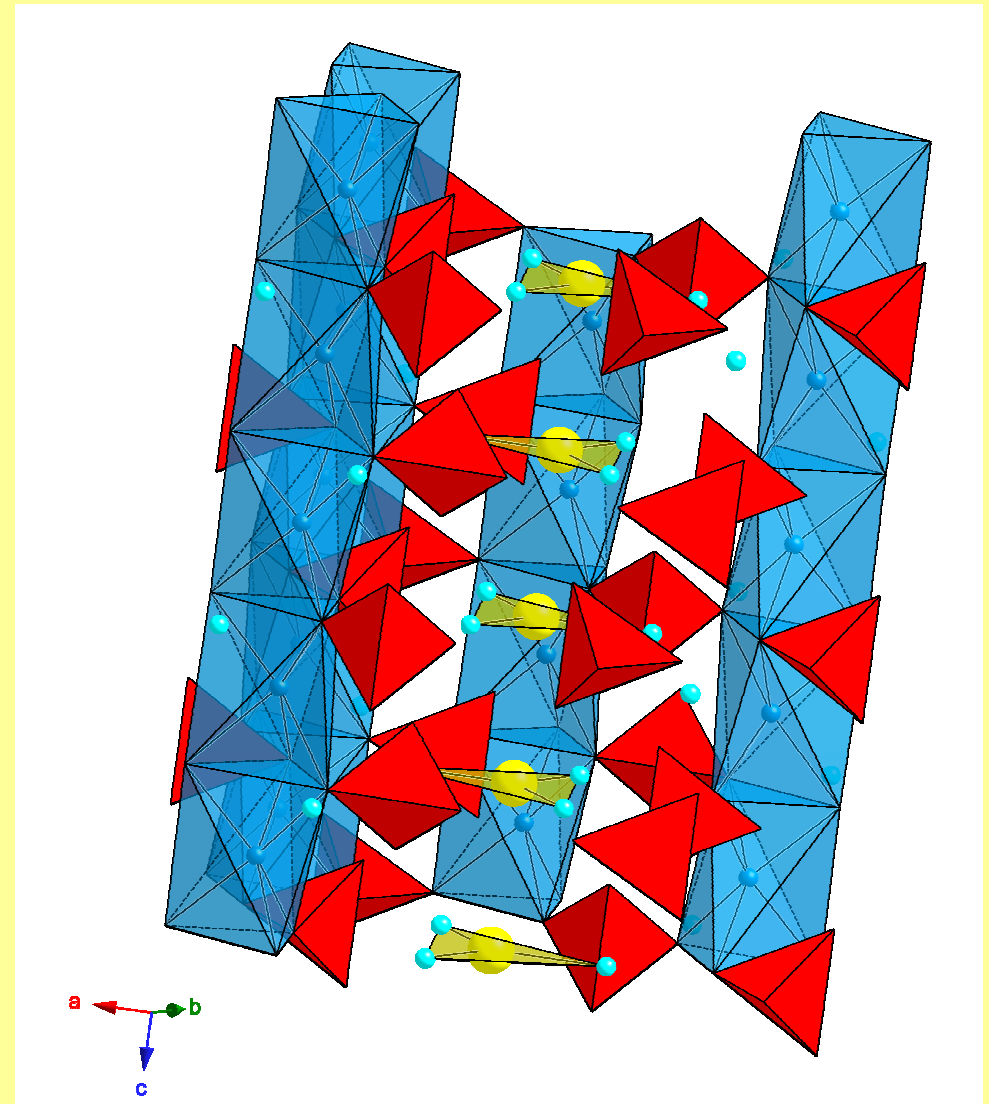
In verde: anioni (F,OH,Cl)



Il sito X (anione)

L'anione X [F^- , $(OH)^-$, Cl^-] è situato nei canali della struttura, lungo l'asse senario a $(0, 0, z)$.

Ogni anione è legato a 3 cationi M2 equivalenti per rotazione di 120° .



I tre arseniati di calcio nel supergruppo dell'apatite

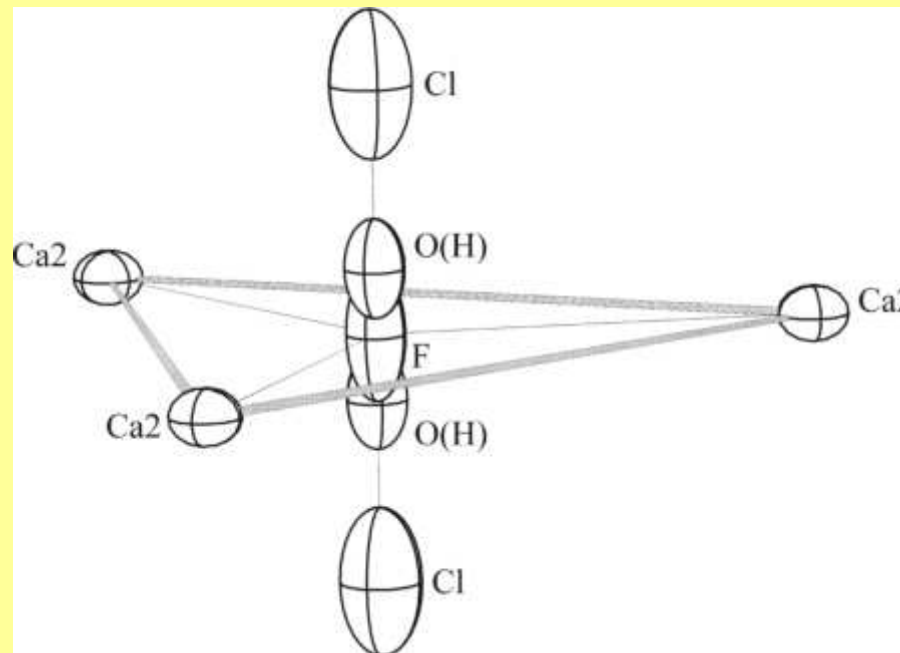
svabite	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$
johnbaumite	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$
turneaureite	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$

Alcuni parametri del raffinamento strutturale

	svab	john	turn
a (in Å)	9.727	9.724	9.922
c (in Å)	6.982	6.966	6.864
R1	0.032	0.038	0.017
wR2	0.071	0.059	0.045
Riflessi oss. [$F_o > 4\sigma(F_o)$]	928	613	753
Max residuo ($e / \text{Å}^3$)	+1.18	+1.05	+0.75
Min residuo ($e / \text{Å}^3$)	-1.03	-0.96	-0.88

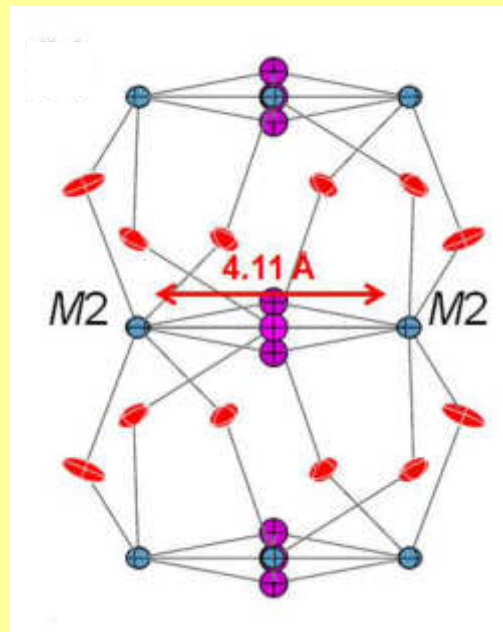
Posizione dell'anione rispetto agli atomi di calcio

I cationi M2 stanno sul piano di simmetria a $z = 1/4$. Quando l'anione X è fluoro, questo sta pure a $z = 1/4$; quando l'anione X è ossidrile, questo è leggermente shiftato ($z = 0.31$); quando l'anione X è cloro, questo è notevolmente shiftato ($z = 0.38$).

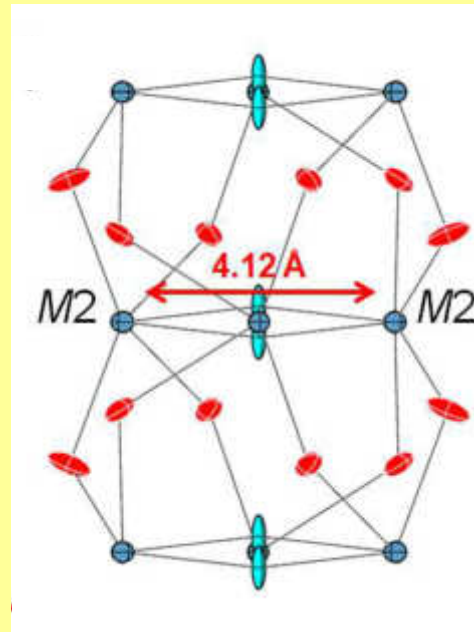


	sito	occupanza	x	y	z
svabite	Xa	$F_{0.45}$	0	0	$\frac{1}{4}$
	Xb	$F_{0.30}(OH)_{0.25}$	0	0	0.195(2)
johnbaumite	X	OH	0	0	0.216(3)
turneaureite	Xa	$(OH)_{0.42}F_{0.11}$	0	0	$\frac{1}{4}$
	Xb	$Cl_{0.41}$	0	0	0.305(1)
	Xc	$Cl_{0.06}$	0	0	0.370(4)

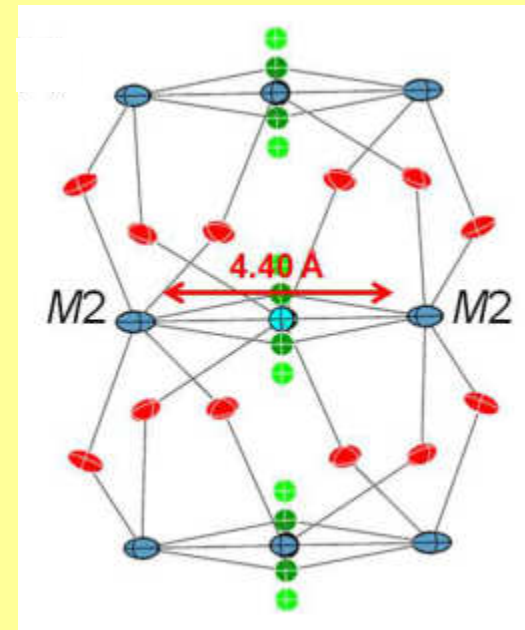
svabite



johnbaumite



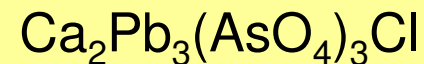
turneaureite



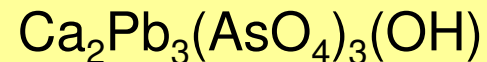
Il riconoscimento della natura dell'anione dominante è fondamentale per la definizione di nuove specie mineralogiche

Ad esempio, proprio in questi giorni stiamo lavorando ad un possibile nuovo minerale, l'analogo di (OH) dell'hedyphane:

Hedyphane



“nuovo minerale”



Insieme con il dato chimico (prevalenza di OH su Cl), il dato strutturale sarà importante per avere il nuovo minerale approvato

Final Structure Factor Calculation for turneaureite in P63/m

Total number of l.s. parameters = 40 Maximum vector length = 623

Memory required = 3216 / 31773

wR2 = 0.0475 before cycle 11 for 753 data and 0 / 40 parameters

GooF = S = 1.135; Restrained GooF = 1.135 for 0 restraints

Weight = $1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0202 * P)^2 + 0.87 * P]$

where $P = (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

R1 = 0.0180 for 716 $F_o > 4\text{sig}(F_o)$ and 0.0192 for all 753 data

wR2 = 0.0475, GooF = S = 1.135, Restrained GooF = 1.135 for all data

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc for turneauerite in P63/m

Highest peak 0.86 at 0.0000 0.0000 0.0879 [0.63 A from X2CL]

Deepest hole -0.92 at 0.6760 0.6662 0.2500 [0.73 A from M2BA]

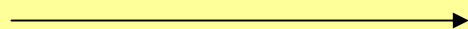
Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.12, Highest memory used = 3518 / 16893

		x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including eq.)					
Q1	1	0.0000	0.0000	0.4121	0.33333	0.05	0.86	0.63 X2CL	1.11 X1O	1.11 X1F	1.11 X1CL		
Q2	1	0.2632	0.9513	0.2500	0.50000	0.05	0.77	0.60 M2CA	0.60 M2BA	0.60 M2CA	0.60 M2BA		
Q3	1	0.2867	0.2440	0.4062	1.00000	0.05	0.52	0.61 O3	1.64 T	2.41 M2CA	2.41 M2BA		
Q4	1	0.3719	0.3230	0.1458	1.00000	0.05	0.51	0.84 T	0.85 O3	2.07 O1	2.11 O2		
Q5	1	0.2128	0.9971	0.1867	1.00000	0.05	0.33	0.61 M2CA	0.61 M2BA	0.61 M2CA	0.61 M2BA		
Q6	1	0.3206	0.4611	0.1839	1.00000	0.05	0.31	0.57 O1	1.54 T	2.33 M1CA	2.33 M1MN		
Q7	1	0.3073	0.2599	0.5402	1.00000	0.05	0.31	0.77 O3	1.55 M2CA	1.55 M2BA	1.55 M2CA		
Q8	1	0.3049	0.1923	0.3486	1.00000	0.05	0.31	0.87 O3	1.71 T	1.76 M2CA	1.76 M2BA		
Q9	1	0.5752	0.4618	0.1647	1.00000	0.05	0.30	0.63 O2	1.58 T	2.22 M1CA	2.22 M1MN		
Q10	1	0.0667	0.0001	0.4999	1.00000	0.05	0.27	1.40 X2CL	1.40 X2CL	1.84 X1O	1.84 X1F		
Q11	1	0.6373	0.4213	0.1799	1.00000	0.05	0.27	0.85 O2	1.64 M1CA	1.64 M1MN	1.64 M1CA		
Q12	1	0.5841	0.5339	0.2500	0.50000	0.05	0.27	0.77 O2	1.69 T	1.87 M2CA	1.87 M2BA		
Q13	1	0.3145	1.0592	0.2500	0.50000	0.05	0.26	0.51 M2CA	0.51 M2BA	0.51 M2CA	0.51 M2BA		
Q14	1	0.3961	0.3466	0.4746	1.00000	0.05	0.26	0.80 O3	1.56 T	2.27 M2CA	2.27 M2BA		
Q15	1	0.4114	0.3915	0.4808	1.00000	0.05	0.26	1.19 O3	1.59 T	2.22 O1	2.28 O2		
Q16	1	0.3994	0.2568	0.4042	1.00000	0.05	0.25	0.59 O3	1.56 T	2.30 O2	2.37 M2CA		
Q17	1	0.6588	0.4222	0.0045	1.00000	0.05	0.24	0.93 M1CA	0.93 M1MN	0.93 M1CA	0.93 M1MN		
Q18	1	0.3422	0.5550	0.1854	1.00000	0.05	0.24	0.69 O1	1.70 M1CA	1.70 M1MN	1.70 M1CA		
Q19	1	0.6420	0.4657	0.1071	1.00000	0.05	0.23	1.06 O2	1.64 M1CA	1.64 M1MN	1.64 M1CA		
Q20	1	0.7059	0.3116	-0.1121	1.00000	0.05	0.21	0.91 M1CA	0.91 M1MN	0.91 M1CA	0.91 M1MN		

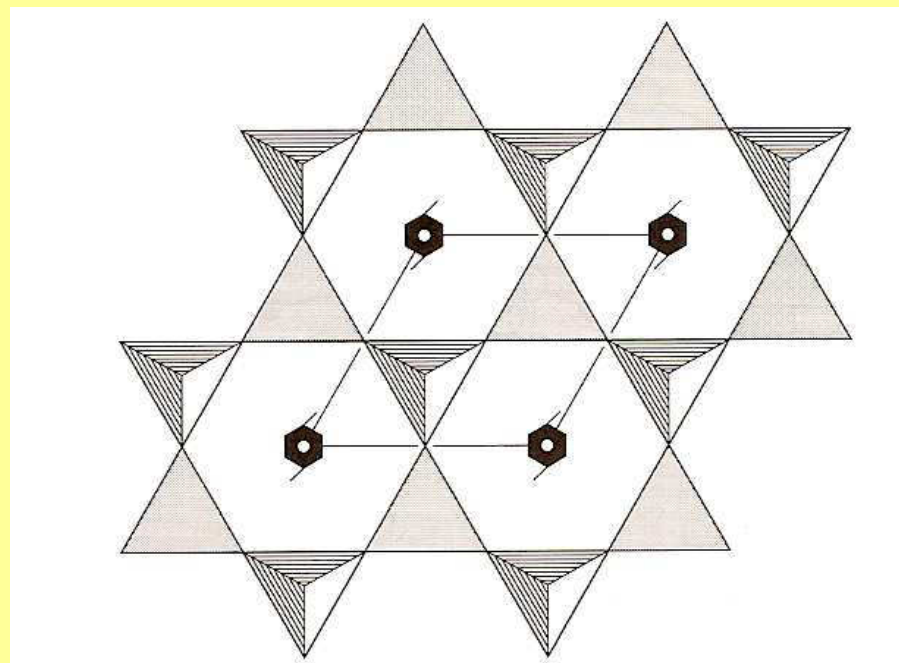
Esempio 6 – Minerali del gruppo della nefelina

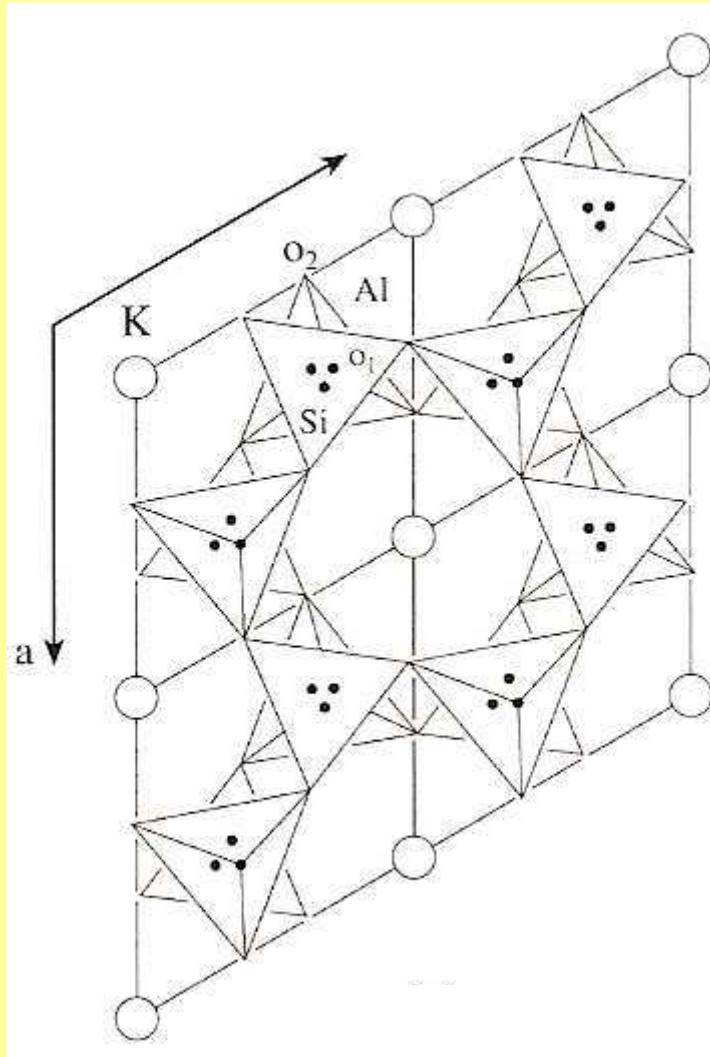
		s.g.	<i>a</i>	<i>c</i>
Kalsilite	KAlSiO_4	$P6_3$	5.16	8.69
Nepheline	$(\text{Na}_{0.75}\text{K}_{0.25})\text{AlSiO}_4$	$P6_3$	9.99	8.38
Trikalsilite	$(\text{K}_{0.67}\text{Na}_{0.33})\text{AlSiO}_4$	$P6_3$	15.34	8.50
Tetrakalsilite	$(\text{K}_{0.70}\text{Na}_{0.30})\text{AlSiO}_4$	$P6_3$	20.50	8.55

Questi minerali (feldspatoidi) hanno una struttura che deriva da quella della tridimite, SiO_2 , polimorfo di HT del quarzo



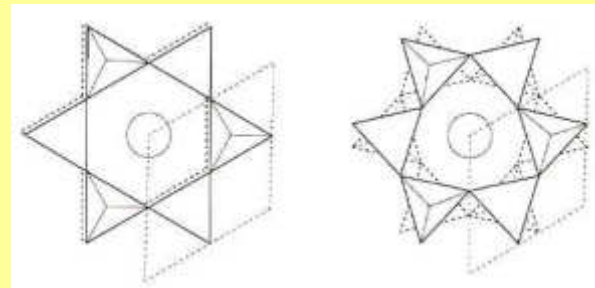
Struttura ideale della tridimite





Asse $a \approx 5 \text{ \AA}$

La struttura della kalsilite, KAlSiO_4 . I cerchietti neri indicano le posizioni (splittate) degli ossigeni apicali. La ratio è quella di evitare ponti T-O-T di 180° . I tetraedri sono in configurazione "staggered".

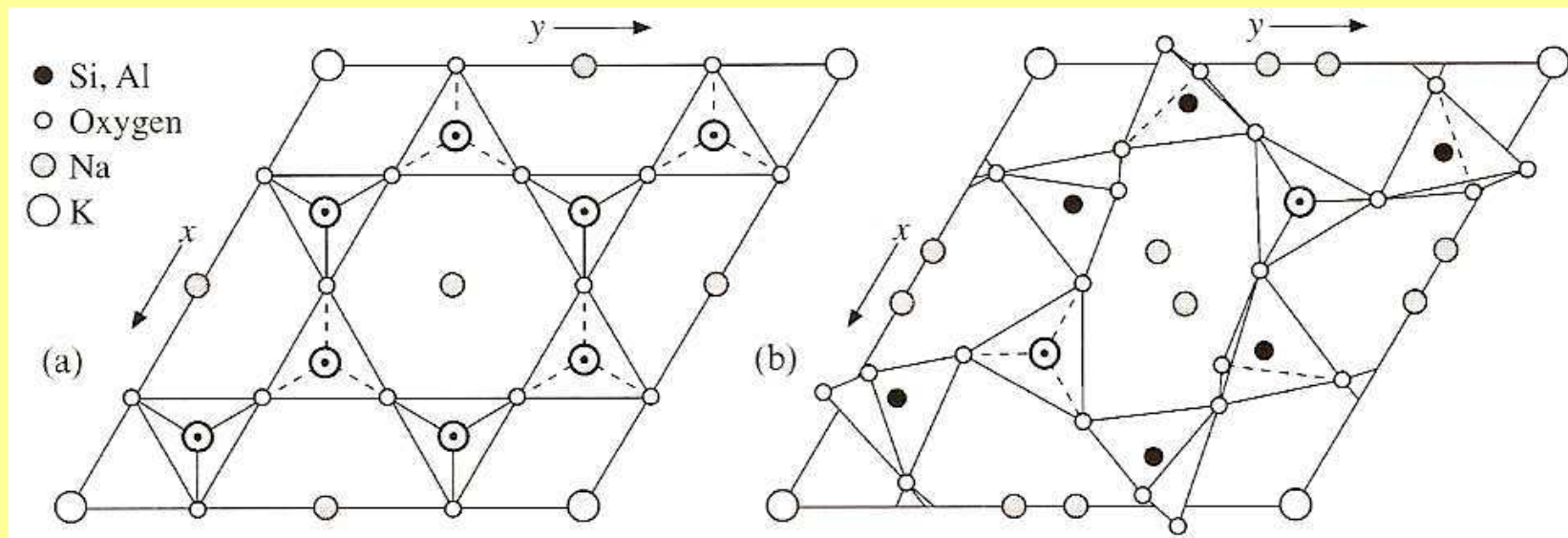


eclipsed
high-tridymite

staggered
low-tridymite

La struttura ideale della nefelina.
Le differenze con la struttura della kalsilite sono legate solo all'ordinamento di Na e K nei canali.

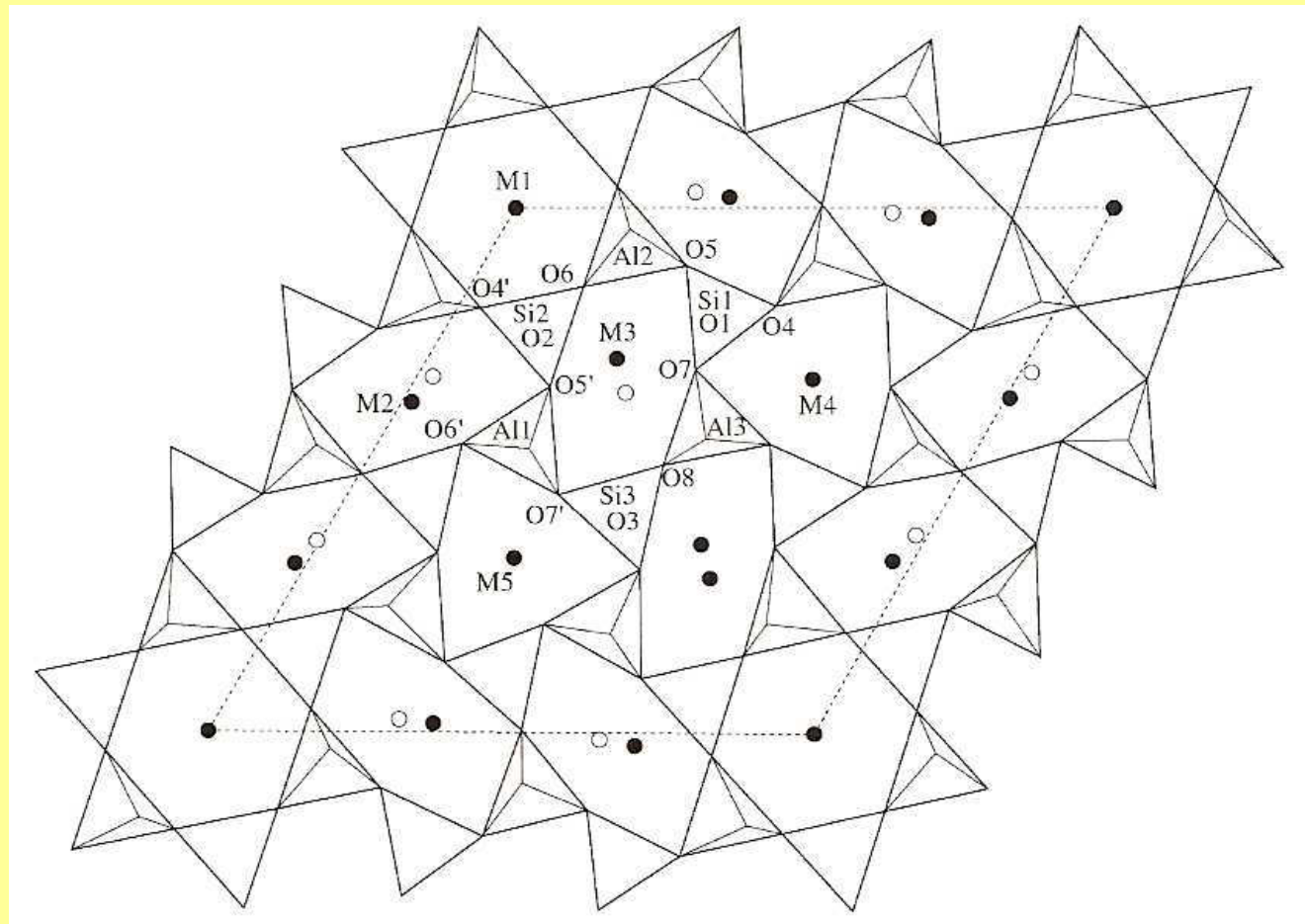
La struttura reale della nefelina.
La topologia è identica, ma gli anelli intorno agli atomi di Na si ovalizzano



Asse $a \approx 10 \text{ \AA}$

La struttura della trikalsilite, $\text{Na}_{0.66}\text{K}_{0.33}\text{AlSiO}_4$, Il particolare rapporto Na/K genera una struttura con un diverso rapporto tra anelli ovali (adatti a contenere sodio) e anelli esagonali/ditrigonali (adatti a contenere potassio). La topologia è sempre quella della tridimite.

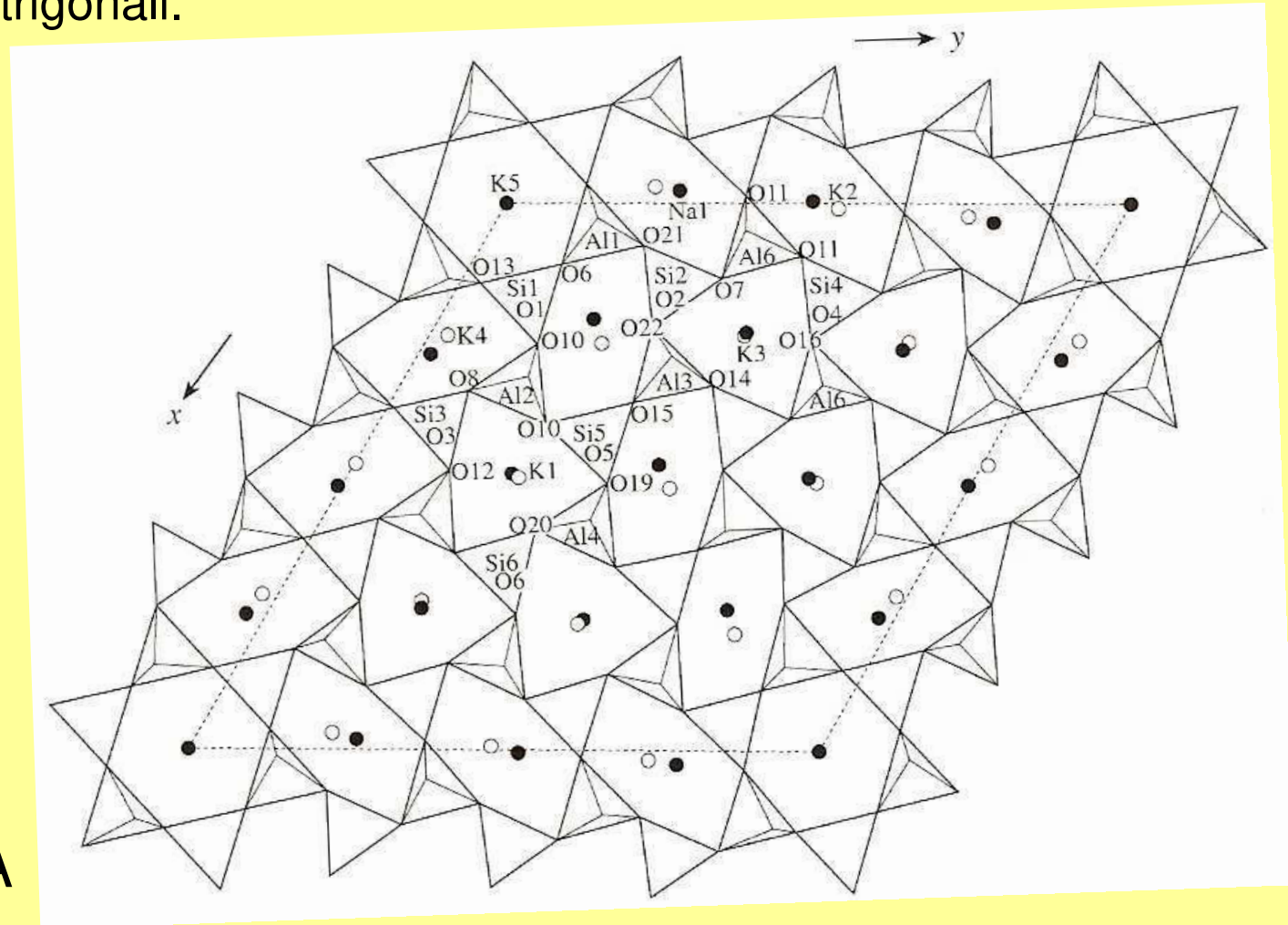
- M1 (x2) = K
- M2 (x6) = Na
- M3 (x6) = Na
- M4 (x2) = K
- M5 (x2) = K



Asse $a \approx 15 \text{ \AA}$

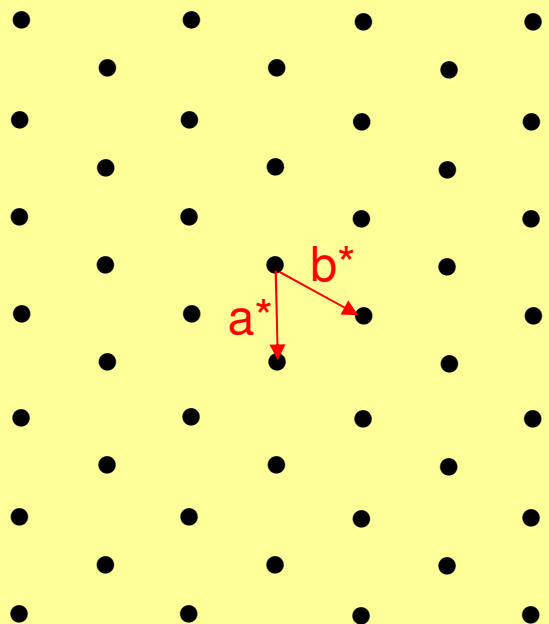
La struttura della panunzite (tetrakalsilite naturale). La formula chimica è ca. $\text{Na}_{0.70}\text{K}_{0.30}\text{AlSiO}_4$. Un rapporto Na/K ancora diverso genera una struttura con un altro tipo di rapporto tra anelli ovali e esagonali/ditrigonali.

K1 (x6) = K
 K2 (x6) = Na
 K3 (x6) = K
 K4 (x6) = Na
 K5 (x2) = K
 Na1 (x6) = Na

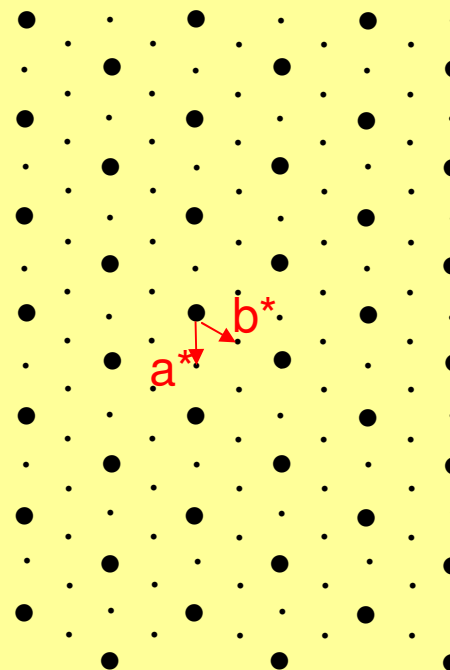


Asse $a \approx 20 \text{ \AA}$

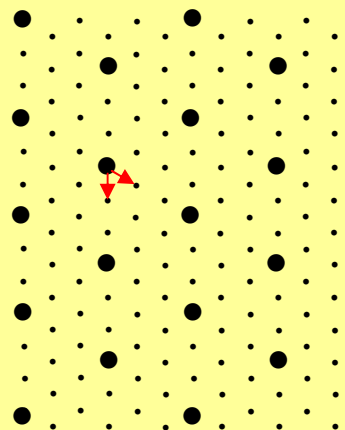
Come si traduce tutto questo nello spettro di diffrazione di raggi X delle varie strutture?



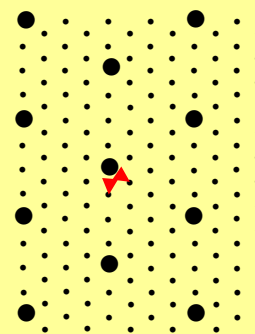
Kalsilite



Nefelina



Trikalsilite



Tetrakalsilite