



L1

## ŘEŠENÍ KRYSTALOVÝCH STRUKTUR METODOU PŘEVRACENÍ NÁBOJE

L. Palatinus

*Oddělení strukturní analýzy, Fyzikální Ústav AV ČR, Cukrovarnická 10, 162 53 Praha 6*

*Ab initio* řešení malých a středních krystalových struktur se s rozvojem přímých metod postupně stalo z velké části rutinním procesem. Snad i proto by málokdo v této oblasti očekával nějaké výraznější překvapení. Metodu převracení náboje (anglicky charge flipping) ovšem za příjemné překvapení rozhodně lze považovat. Tato metoda, již vyvinuli Gábor Oszlányi a András Sütő [1], umožňuje řešení krystalových struktur až do několika set atomů v základní buňce a vstupem do ní jsou pouze mřížkové parametry a amplitudy strukturních faktorů. Umožňuje tedy řešení struktury bez znalosti chemického složení a symetrie.

Algoritmus je založen na hledání elektronové hustoty vykazující vlastnosti typické pro elektronové hustoty reálných struktur, tedy velké oblasti nízkých hustot obklopující relativně malý počet míst s vysokou hustotou. Elektronová hustota je popsána pomocí hodnot na pravidelném gridu v základní buňce. Algoritmus je iterativní. V nultém cyklu je inicializován přiřazením náhodných fází k experimentálním amplitudám strukturních faktorů. V každé iteraci je elektronová hustota získaná zpětnou Fourierovou transformací strukturních faktorů modifikovaná tak, že hustota menší než uživatelem nastavitelný parametr je vynásobena -1, tj. její hodnota je převrácena. Z takto modifikované hustoty jsou pak Fourierovou

transformací získány strukturní faktory, jejichž fáze zkombinované s experimentálními amplitudami vstupují do dalšího cyklu iterace. Po zkonvergování je výsledkem iterace přibližná elektronová hustota odpovídající hledané struktuře.

Prestože metoda převracení náboje ve své současné verzi zřejmě nemůže konkurovat vyspělým modifikacím přímých metod na poli velkých organických struktur, existuje několik důvodů pro její používání pro střední a malé struktury. Pro použití této metody není nutné přesně znát chemické složení krystalu ani symetrii, naopak, symetrie a zčásti i složení je možné odvodit z výsledné elektronové hustoty. Převracení náboje je do jisté míry komplementární s přímými metodami, protože nejlépe funguje u struktur s výraznými motivy jako jsou cykly, řetězce nebo vrstvy atomů. Ukázalo se také, že metodu lze snadno zobecnit pro modulované struktury a lze pomocí ní přímo získat superprostorovou elektronovou hustotu modulované struktury bez nutnosti hledat nejprve její průměrnou strukturu [2].

[1] G. Oszlányi & A. Sütő, *Acta Crystallogr.*, **A60** (2004) 134-141.

[2] L. Palatinus, *Acta Crystallogr.*, **A60** (2004) 604-610.

L2

## REFINEMENT OF PARTIALLY DISORDERED OD STRUCTURES

Jiří Hybler<sup>1\*</sup>, Slavomil Ďurovič<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, Academy od Sciences of the Czech Republic, Prague, \*E-mail: hybler@fzu.cz

<sup>2</sup>Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava.

A characteristic property of OD structures is the stacking ambiguity of their constituting layers which follows from the presence of partial coincidence/symmetry operations. The consequence is that an OD crystal can be either ordered (3D periodic) or more or less disordered, depending also on the crystallization conditions.

In the diffraction pattern of OD structures two kinds of reflections can be distinguished: (i) Family reflections represent the Fourier transform of the so called family structure: a fictitious structure comprising all possible positions of OD layers superimposed with equal probability. They are always sharp, even for totally disordered crystals, and common for all polytypes of the family. (ii) Non-family, or polytype reflections, characteristic for a given polytype. These are sharp only for ordered polytypes, otherwise they are more or less smeared out into diffuse streaks [1]. For partially disordered crystals, the intensities of the non-family reflections are underestimated due to their diffusivity,

and the moduli of their structure factors are reduced by a common factor.

If both kinds of reflections are constrained on the same scale in the refinement process, spurious "ghost" peaks can appear on the Fourier map [2]. These peaks are in fact residuals of the family structure. The structure can be in most cases successfully refined if separate scale factors are assigned to either of the two kinds of reflections [3]. Several artificial and real examples are presented in order to demonstrate how various degree of disorder affects diffraction pattern, Fourier maps, and structure refinements.

[1] Ďurovič, S. in: *International Tables for Crystallography*, Vol. C, 1999, 752-765, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London.

[2] Nespolo, M.; Ferraris, G. *Eur. J. Miner.*, 2001, **13**, 1035-1045.

[3] Ďurovič, S.; Hybler, J.; Kogure, T. *Clays Clay Min.*, 2004, **50**, 613-621.



## DVOJČATA A VÍCEFÁZOVÉ MONOKRYSTALICKÉ SYSTÉMY

V. Petříček a M. Dušek

Fyzikální ústav AVČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha

Dvojčatění v krystalech může podstatně ztížit určení krystalové struktury. A to zvláště v případech, kdy dochází úplnému překryvu téměř všech difrakčních stop. Limitním případem je meroedrie a pseudo-meroedrie se zanedbatelnou odchylkou, kdy symetrie mříže je vyšší než skutečná bodová grupa. Difrakční obrázek pak poskytuje falešnou, vyšší symetrii, obvykle shodnou se symetrií mříže. Také podmínky systematického vyhasinání reflexí mohou být zcela, nebo částečně znehodnoceny dvojčatěním.

Každá difrakční stopa dvojčete je složená z několika příspěvků tak, že výsledná intenzita je součtem intenzit jednotlivých domén:

$$I(\mathbf{H}) = I(\mathbf{H} \mathbf{T}_1) + I(\mathbf{H} \mathbf{T}_2) + \dots + I(\mathbf{H} \mathbf{T}_n)$$

kde  $v_i$  jsou objemové podíly jednotlivých typů domén a  $\mathbf{T}_i$  jsou matice dvojčatění. Zatímco objemové podíly jsou parametry, které je nutné zahrnout do upřesnění, jsou matice dvojčatění plně určeny relací grupa podgrupa. Základním předpokladem tohoto vztahu je, že domény jsou náhodně a rovnoměrně distribuovány v krystalickém vzorku a že difrakují zcela nezávisle.

Fázový problém strukturní analýzy, to znamená neurčitost fází strukturních faktorů, je pro takovéto krystaly ještě zkomplikován skutečností, že ani amplitudy strukturních faktorů nejsou jednoznačně určeny. Jak bylo ukázáno v práci [1], lze metodu těžkého atomu zobecnit i na případ meroedrického dvojčatění. Naproti tomu překryvy pozorovaných reflexí podstatně ovlivňují statistiku reflexí a použití přímých metod je možné jen v případech, že odchylka od vyšší, mřížkové, symetrie je malá. To obvykle platí, pokud nová fáze vykazuje dvojčatění vznikla při pří fázovém přechodu výše symetrické fáze.

Podobný model vzniku kombinovaného difrakčního obrazu se uplatňuje i v případech, kdy jednotlivé domény jsou tvořeny dvěma nebo více fázemi, které však obecně mohou mít rozdílnou strukturu, avšak natolik podobné parametry mřížky, že dochází k úplnému překryvu difrakčních stop. Matice dvojčatění pak, na rozdíl od prostého meroedrického případu, obsahuje obecně i

neceločíselné hodnoty a základní vztah je možné interpretovat tak, že jednotlivý příspěvek k součtu je realizován jen tehdy, když indexy  $\mathbf{H} \cdot \mathbf{T}_i$  jsou celočíselné. Takové zobecnění pojmu dvojčatění vede k možnosti popisu různých typů vícefázových systémů jako jsou vícefázové polytypní srostlice, epitaxně srostlé fáze či kombinace dvou a více rozlišných superstruktur.

Vícefázový popis je implementován ve většině upřesňovacích praškových programů, např. FullProf [2] a GSAS [3]. Pro monokrystaly je tento přístup spíše vyjímečný a jediný program, který toto umožňoval, byl program FMLSM [4]. Zobecněný přístup, ve kterém každá fáze může mít svoji vlastní symetrii, a to jak pravidelnou tak i modulovanou, byl použit v nejnovější verzi programu Jana2000.

Zcela zásadní pro strukturní analýzu je problém velikosti domén vzhledem ke koherenční délce rentgenového záření. V případě, že domény jsou příliš malé, nelze již použít kombinace nezávislých intenzit produkovaných jednotlivými doménami. Struktura pak jeví vnitřní neusporádanost v rámci jednotné domény. V případě, že se takto kombinují bloky mající různou translační periodicitu v jednom směru, může vniknout kompozitní krystal, který lze plně popsat jen při použití superprostorové symetrie [5].

V přednášce budou prezentovány základní vlastnosti difrakčního obrazu dvojčat a vícefázových systémů a možnosti jejich detekce již v průběhu měření. Dále budou uvedeny základní metody určení a upřesnění takto postižených krystalových struktur. Přednáška bude doplněna některými aplikacemi programu Jana2000.

- [1] V. Petříček, I. Císařová & V. Šubrtová, *Acta Cryst. C39*, (1983) 1070-1072.
- [2] J. Rodriguez-Carvajal (2001). *FullProf*.
- [3] A. C. Larson & R. B. Von Dreele (2000). *General Structure Analysis System (GSAS)*.
- [4] K. Kato, *Acta Cryst. B46*, (1990) 39-44.
- [5] V. Petříček, M. Dušek & L. Palatinus. *Jana2000*.
- [6] S. van Smaalen, *Phys. Rev. B*, (1991), **43**, 11330-11341.



L4

## KRYŠTÁLOVÁ ŠTRUKTÚRA VYBRANÝCH FERIKYANIDOV VZÁCNYCH ZEMÍN

**V. Kavečanský, M. Mihalík, Z. Mitróová, P. Diko, S. Ma aš**

*Ústav experimentálnej fyziky SAV, Košice*

Fyzikálne vlastnosti ferikyanidov vzácnych zemín typu  $M[Fe(CN)<sub>6</sub>].nH<sub>2</sub>O$  ( $M$  vzácná zemina), ktoré radíme vďaka ich magnetickým vlastnostiam medzi molekulárne magnety, sú predmetom štúdia už niekoľko desa ročí. Aj keď prvé modely kryštálovej štruktúry boli navrhnuté už v roku 1973, doposiaľ nie je táto problematika uspokojivo vysvetlená. V literatúre sú popísané pentahydráty a tetrahydrydy ferikyanidov vzácnych zemín, ktoré sa vyznačujú hexagonálnou ( $P6_3/m$ ), resp. ortorombickou ( $Cmcm$ ) symetriou. Pri tomto popise konkrétna štruktúra vzorky závisí od podmienok prípravy a druhu iónov vzácej zeminy. Napr. ferikyanidy Ce, Pr a Nd syntetizované pri izbovej teplote vytvárajú pentahydráty zatiaľ čo pri kryštalizácii pri zvýšených teplotách vznikajú tetrahydrydy. Modely kryštálovej štruktúry pre obe modifikácie sú podobné. Prechodomé prvky (Fe) lokalizované pozdĺž šúbových osí sú oktaedricky koordinované atómami uhlíka. Ióny vzácej zeminy sú koordinované šiestimi atómami dusíka tvoriacimi trigonálnu prizmu a molekulami vody ležiacimi v rovine symetrie na kolmiciach k štvorhranným plochám prizmy – tri v prípade hexagonálnej ale len dve pre ortorombickú štruktúru. Ďalšie dve molekuly vody lokalizované v dutinách nad a pod trigonálnymi plochami prizmy sú viazané vodíkovými väzbami. V prípade hexagonálnej štruktúry sú tieto molekuly vody (molekulárna symetria  $C_{2v}$ ) lokalizované na trojnásobnej osi, čo môže naznačova určité štruktúrne neusporiadanie atómov vodíka. Pre tetrahydrydy s ortorombickou štruktúrou takýto konflikt medzi molekulárnu a kryštálovou symetriou nie je.

Cieľom našej práce je štúdium predovšetkým magnetických vlastností takého typu látok. K ich pochopeniu

a interpretácií môže významnou mierou prispie poznanie magnetickej štruktúry. Pre jej popis však potrebujeme pozna úplnú kryštálovú štruktúru včítane lokalizácie vodíkových (resp. deutériových) atómov, keďže pri neutrónovej difrakcii už nemožno ich príspevok zanedba tak, ako v prípade difrakcie rtg. žiarenia.

Neutrónový difraktogram práškovej vzorky bol zmeraný v HMI v Berlíne na difraktometri E9 (= 1.7972 Å) v uhlovom rozsahu od  $6^\circ$  to  $156^\circ$ . Po indexovaní práškového difraktogramu (McMaille) sa lokalizovali deutériové atómy programom FOX, ktorý využíva reverznú Monte-Carlo simuláciu v priamom priestore. Pri tejto simulácii sa použili ako východzie stavebné bloky štruktúry oktaedre  $FeC_6$  a molekuly vody, ostatné atómy a väzby medzi nimi neboli fixované. Po lokalizácii atómov deutéria bola kompletná kryštálová štruktúra spresnená rietveldovou metódou (FullProf).

Vzhľadom na nejednoznačnú interpretáciu kryštálovej štruktúry bolo súčasne realizované aj štúdium štruktúry monokryštálovej vzorky metódou difrakcie rtg. žiarenia [1]. Ortorombickú štruktúru ( $Cmcm$ ) sa však podarilo dostatočne spresni jedine po rozšírení štruktúrneho modelu o príspevok vplyvu dvojčatenia.

Problematika dvojčatenia v pripravených vzorkách bola preto ďalej experimentálne analyzovaná metódami mikroskopie. Výsledky tejto analýzy sú prezentované v predloženej práci.

[1] Langer, V., Smrčok, L., Masuda, Y., 2004, Acta Cryst C60, i104.

L5

## X-RAY STRUCTURES OF NEW NICKEL COMPLEXES WITH SELECTED S,S-AND N,P-LIGANDS IN THE COORDINATION SPHERE

Jiří Kameníček and Richard Pastorek

*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, 771 47 Olomouc,  
Czech Republic*

Recently, the wide attention was paid to study of nickel coordination compounds with S,S-ligands of the dithiolene type (dithiocarbamates, xanthates, aromatic 1,1-dithiolates, 1,2-dithiolene etc.) due to the many possible practical applications (stabilization of uncommon high oxidation states, modeling of enzymes in biochemistry, pesticides, vulcanization accelerators, flotation agents, high pressure lubricators, superconductors, resins for IR-spectroscopy, pharmacy applications)<sup>1-5</sup>.

In the lecture, the overview of our last important results will be given. The attention will be focused to the X-ray

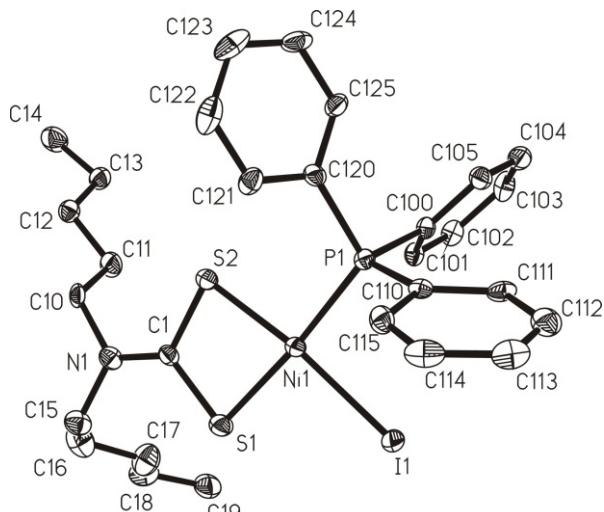


Fig.1.  $[\text{NiI}(\text{dpdtc})(\text{PPh}_3)]$ .

CCDC 197222

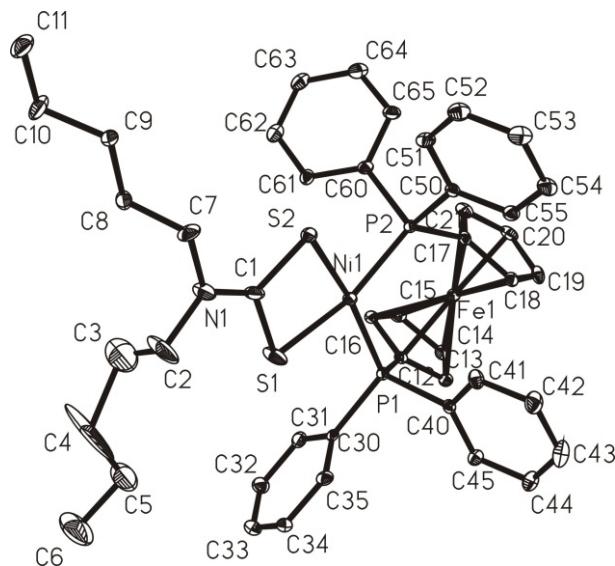


Fig. 2.  $[\text{Ni}(\text{dpdtc})(\text{dppf})](\text{ClO}_4)$ .

structure analyses of selected compounds: common nickel complexes with coordination number four (chromophore  $\text{NiS}_4$ ,  $\text{NiS}_2\text{PX}$  - see Fig. 1,  $\text{NiS}_2\text{P}_2$  - see Fig. 2;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ )<sup>6,7</sup> and six (chromophore  $\text{NiS}_2\text{N}_4$  - see Fig. 3)<sup>8</sup>. Also the binuclear complexes with bridging P,P-ligand have been synthesized and described<sup>9</sup> - see Fig. 4. Moreover, the uncommon complexes with coordination number five (chromophore  $\text{NiS}_2\text{P}_3$  - see Fig. 5) and  $\text{NiS}_4\text{M}$  – see Fig. 6;  $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ )<sup>10,11</sup> have been studied. Finally, the structures of  $\text{Ni}(\text{III})$  complexes with aromatic 1,2-dithiolene<sup>12</sup> - see Fig. 7 have been solved. All structures above will be discussed from structural aspects.

### Conclusions:

All complexes with coordination number four exhibit more or less (depending on type of ligand) distorted square-planar arrangement of coordination sphere around nickel

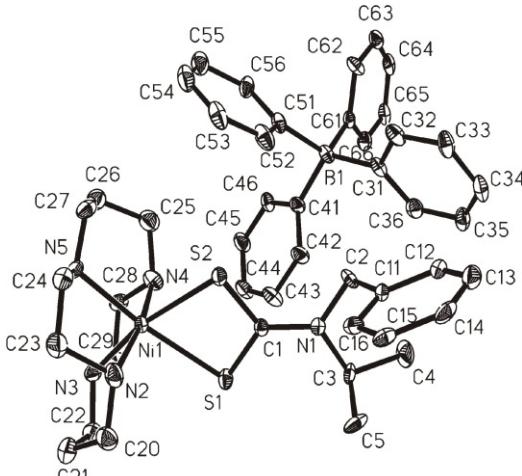


Fig. 3.  $[\text{Ni}(\text{bz}'\text{prdtc})(\text{cyclam})](\text{BPh}_4)$ .

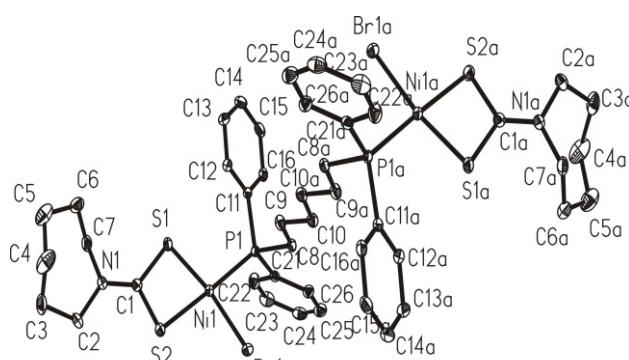
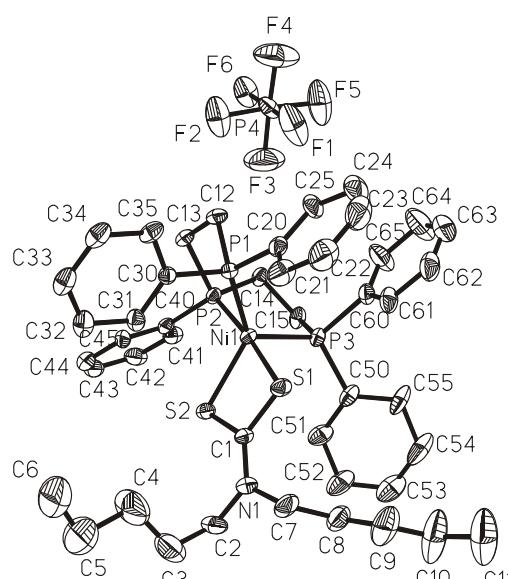
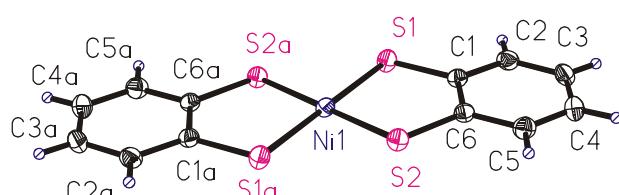
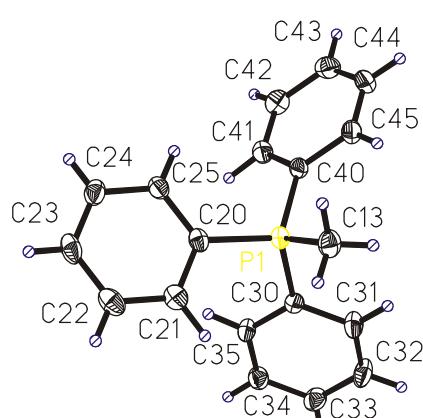


Fig. 4.  $[\text{Ni}_2(-\text{dpph})(\text{hmidtc})_2\text{Br}_2]$ .

CCDC 201015

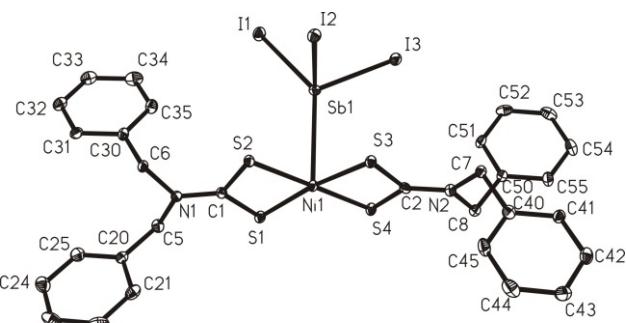
**Fig. 5.**  $[\text{Ni}(\text{dpdtc})(\text{triphos})](\text{PF}_6)$ .

CCDC 215298

**Fig. 6.**  $(\text{MetPPh}_3)[\text{Ni}(\text{bdt})_2]$ .

CCDC 196004

atom; for the compounds with coordination number six, the distorted octahedral polyhedron was found. As to complexes with coordination number five, both possibilities (distorted trigonal bipyramidal - see Fig. 5, or tetragonal pyramidal – see Fig. 6) were confirmed. For the last type of structure (Fig. 7), a significant shortening of Ni-S bonds, corresponding to the assumption of Ni(III) was recorded.

**Fig. 7.**  $[\text{Ni}(\text{dbdtc})_2(\text{SbI}_3)]$ .

CCDC 241983

1. J.R. Lancaster: *The bioorganic chemistry of nickel*, VCH Publ., Inc. New York 1988.
2. T. Szolnai: *Die chemotherapeutischen und pesticiden Wirkungen der Thiolreagenzien*, Akad. Kiadó, Budapest 1975.
3. P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R.A. Clark, A.E. Underhill, *Coord. Chem. Rev.* **110** (1991), 115.
4. H. Tanaka, A. Yakoyama, *Chem. Pharm. Bull.* **10** (1962), 1133.
5. A. Ogiso, S. Kuroda, N. Ito, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 1045785.
6. R. Pastorek, J. Kameníček, J. Husárek, M. Pavláček, Z. Šindelář, Z. Žák, *Polish J. Chem.* **76** (2002) 1545.
7. R. Pastorek, J. Kameníček, B. Cvek, M. Pavláček, Z. Šindelář, Z. Žák: *J. Coord. Chem.* **56** (2003), 1123.
8. R. Pastorek, J. Kameníček, M. Pavláček, J. Husárek, Z. Šindelář, Z. Žák, *Acta Univ. Palacki. Olomuc.* **40** (2001), 57.
9. R. Pastorek, J. Kameníček, J. Husárek, M. Pavláček, Z. Šindelář, Z. Žák, *Polish J. Chem.* **77** (2003), 805.
10. R. Pastorek, J. Kameníček, J. Husárek, B. Cvek, M. Maloň, M. Pavláček, Z. Šindelář, Polish J. Chem. **78** (2004), 623.
11. R. Pastorek, J. Kameníček, Z. Trávníček, M. Pavláček, B. Cvek, J. Husárek, Z. Šindelář, *Polish J. Chem.* **79** (2005), in press.
12. K. Mrkvová, J. Kameníček, Z. Šindelář, L. Kvítek, J. Mrožinský, M. Nahorská, Z. Žák, *Trans. Met. Chem.* **29** (2004), 238.



L6

## HIPHOP REFINEMENT OF PROTEIN STRUCTURES

J. Ondráček

*Department of Recombinant Expression and Structural Biology, Institute of Molecular Genetics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Flemingovo n. 2, CZ-16637 Praha 6, Czech Republic*

During the refinement process last structure details are modeled and structure parameters minimized. The refinement process is usually stopped in the minimum on the refinement curve. Every possible model has its own refinement curve and every refinement curve is in fact a function of the Fourier transform of the X-ray diffraction data. Only one electron density corresponds to our request on the quality of the final model.

For proteins, usually only limited resolution data are available and the Fourier transform of such data is poor due to low number of Fourier coefficients in comparison to those of full resolution small molecule structures. Minima on the optimal protein refinement curve are not so frequent and deep. This is why reliability factors for proteins must be higher than those for small molecules. Furthermore, it is impossible to distinguish the global minimum between many local ones.

During the refinement process the refinement curves can lie above or below the optimal refinement curve. The refinement curve will lie above in the first steps of the model buildings and refinements or when the resolutions are increased during the refinements. In these cases the models are under-parameterized. During refinements, values of reliability factors must decrease. Reverse situation is when higher resolution model is used as the initial model or when the resolution during the refinement is decreased. In these cases models are over-parameterized (over-determined or over-refined) and during the rebuilding and refinement the number of refined parameters must be reduced and thus, reliability factors must increase.

The power of the refinement method used depends on its possibility to reach the optimal refinement curve and to determine the deepest minimum on it. Usually, the refinement process is not able to overcome higher barriers on the refinement curve if no significant attempts of the model improvement are made (the model is only little over-parameterized) and the new refined model is very similar to the old one. Then, the local minimum reached is very close to previous one. When huge structural change on the model is made the refinement process is able to overcome huge barriers on the refinement curve and the radius, in which the refinement method used is able to reach the best minimum, increases.

The HipHop refinement is based on the repeating of the huge structural changes and refinements followed by several structure reducing and refinement cycles. This is repeated until the values of reliability factors and water content are stable within statistical variances. The result of the HipHop refinement is not one single model of electron density (as usual) but a set of possible solutions in local minima corresponding to a set of possible electron densities.

One HipHop step usually consists of one Hip and several Hop steps. Every Hip/Hop step is followed by the refinement.

The Hip (excitation) step is carried out by adding of proper number of waters corresponding to the maxima in the difference Fourier map. Suitable number of waters is usually ~ 15 % of non-hydrogen protein atoms with the occupancy 0.5 and thermal parameter  $U = 1.2$  for Shelxh or  $B = 30$  for Refmac5 version. So the higher the number of waters added to the model is and the lower their thermal parameters are the higher the radius for the location of a minimum is. On the other hand this is limited by the refinement stability. By the use of the parameter described the phase change is usually ~ 1 %. The model is in this way over-parameterized due to new possible water positions and during the refinement cycles the new model with new main/side chain orientation and new set of water molecules is formed. Shifts of water positions in first refinement steps are about 2-3 Å.

In the Hop (reduction) step wrong waters are removed from the model. The Hop step is repeated usually five times and in every step the minimal electron density limit is increased five times. Water is considered to be wrong when 1) the calculated electron density in the water position is lower than the limit given for the step, 2) the water does not have the ball shape and 3) the water is too close to the protein molecule.

One run of HipHop usually consists of ten HipHop steps. After this, the stability of reliability parameters, number of water molecules in the model, and the agreement of the electron density with the model are evaluated. If necessary, the model improvement is done manually and the HipHop run is repeated until the reliability parameters and number of waters is stable and no possible structure improvement appears.

The final stability of the HipHop refinement is the proof of the correctness of the method used for the refinement. The HipHop refinement yields classical  $R$  and  $R_{free}$  factors. Except those, it is useful to define and calculate the Refinement Reliability Factor  $R_{ref}$ . This is defined in the same way as  $R_{free}$  with the exception that the reflections used for  $R_{ref}$  calculation can be used in previous refinement steps. Final average value of  $R_{ref}$  is usually similar to  $R_{free}$ . The exclusivity of reflections used for the  $R_{free}$  calculation is substituted by the statistical evaluation of  $R_{ref}$ s by the calculation of its final value by the use of phase average after HipHop refinement.

During the tests of HipHop refinement method on several protein X-ray data no one unique solution which would have statistically better reliability factors than the rest of possible solutions was found. Structural variances yielded by HipHop refinement correspond to the resolution and the quality of the X-ray data.