



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

---

Решение кристаллических структур по  
порошковым дифракционным данным.

# Содержание

---

**1. Математические особенности задачи о решении кристаллической структуры. Проблема фаз. Исходная модель.**

**2. Решение кристаллических структур.**

2.1 Поиск изоструктурного соединения

2.2 Функция Паттерсона

2.3 Прямые методы

2.4 Методы прямого пространства

2.5 Charge flipping

**3. Фурье-синтез**

# 1. Задача о решении кристаллической структуры

---

**Экспериментально регистрируемая величина – интенсивность дифракционного максимума:**

Монокристалл (в первом приближении):

$$I_{hkl} = kI_0P|F_{hkl}|^2$$

Порошок (однофазный образец):

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times E \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

Т.о. в ходе эксперимента мы получаем информацию о  $|F|$ , но не о **фазах**  $\varphi$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|e^{i\varphi_{hkl}}$$

**Структура → Дифрактограмма – прямая задача**



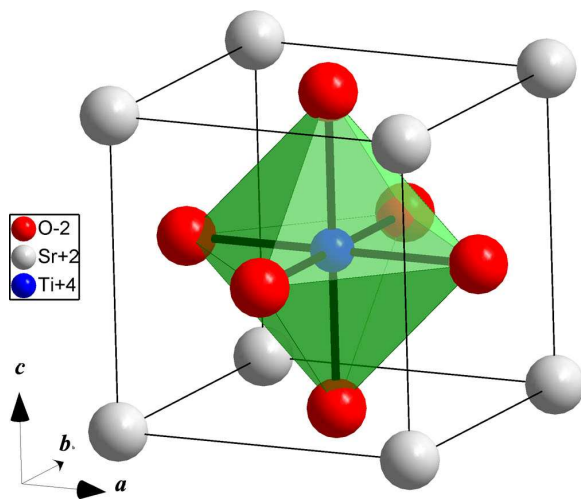
**Дифрактограмма → Структура – обратная задача**

# 1. Задача о решении кристаллической структуры

Решение кристаллической структуры: определение параметров кристаллической структуры ( $a, b, c$ , пространственная группа, координаты атомов) с точностью, обеспечивающей возможность дальнейшего уточнения указанных параметров по процедуре МНК (окрестность глобального минимума)

**В принципе, дифрактограмма  $\leftrightarrow$  структура = взаимно однозначное соответствие**

**Если мы определили исходную модель, то...**



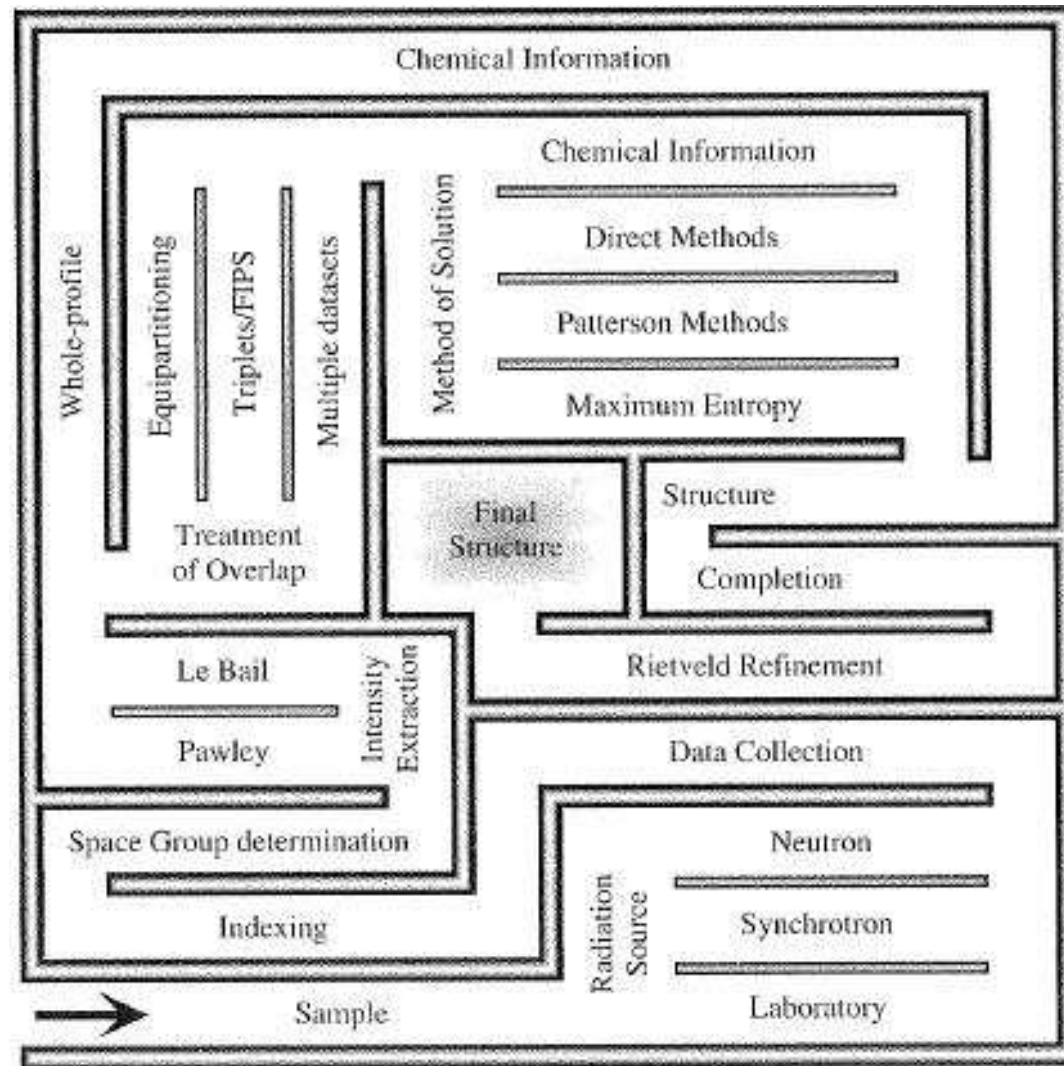
$$F_{hkl}^{calc} = \sum_j g_j t_j(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$$

$$\{F_{hkl}|_{exp}\} \leftrightarrow \{F_{hkl}|_{calc}\}, \min \Phi = \sum_{hkl} w \left( |F_{hkl}|_{calc} - |F_{hkl}|_{exp} \right)^2$$

или

$$\{F_{hkl}|_{exp}^2\} \leftrightarrow \{F_{hkl}|_{calc}^2\}, \min \Phi = \sum_{hkl} w \left( |F_{hkl}|_{calc}^2 - |F_{hkl}|_{exp}^2 \right)^2$$

# 1. Задача о решении кристаллической структуры



"Structure Determination from Powder Diffraction Data" (Edited by W.I.F. David *et al.*)

# 1. Задача о решении кристаллической структуры

---

## **Необходимые «шаги» для успешного решения структуры**

*Получение однофазного образца с хорошей кристалличностью*

*Съёмка рентгеновского эксперимента высокого качества*

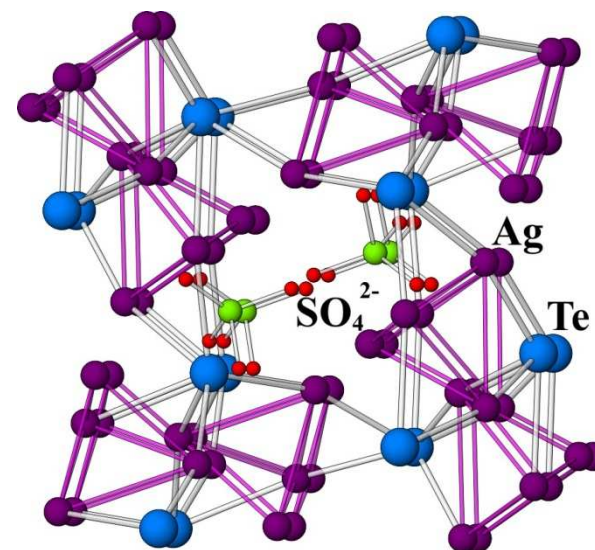
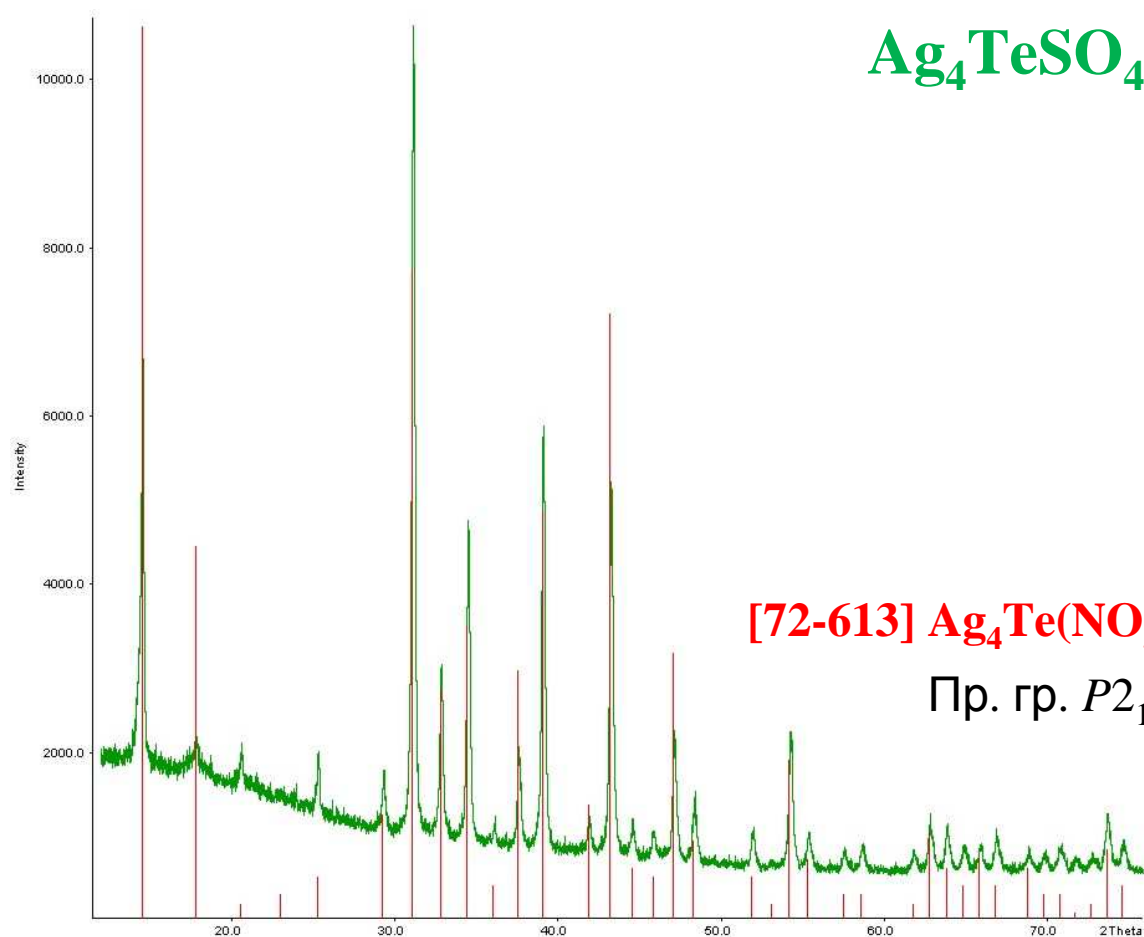
*Индицирование*

*Извлечение величин интенсивностей рефлексов*

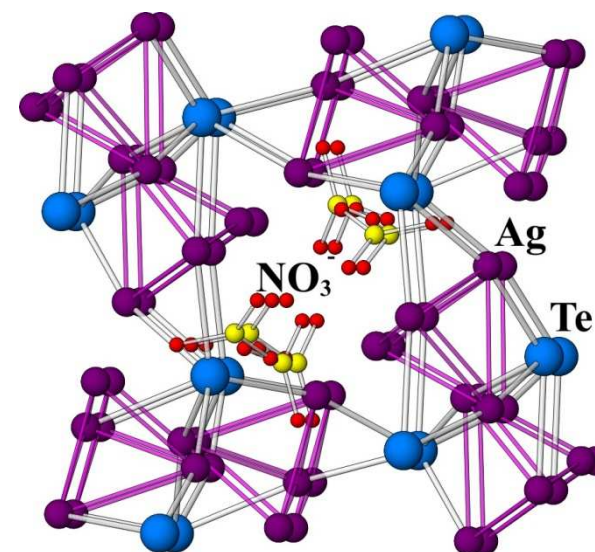
*Поиск модели кристаллической структуры (решение)*

*Уточнение структуры методом Ритвельда*

## 2.1 Поиск изоструктурного соединения



Пр. гр.  $P2_13$



время, затраченное на решение,  $\sim 1$  час

## 2.2 Решение кристаллических структур. Функция Паттерсона.

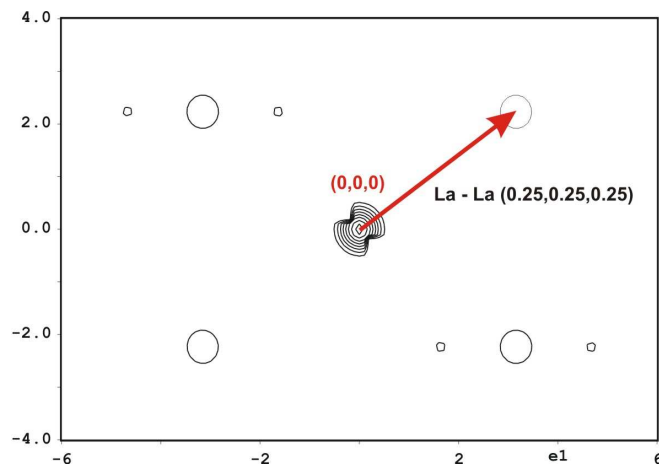
**Функция Паттерсона – рассчитывается из экспериментальных данных**

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F_{hkl}|^2 \cos(2\pi i(hu + kv + lw))$$

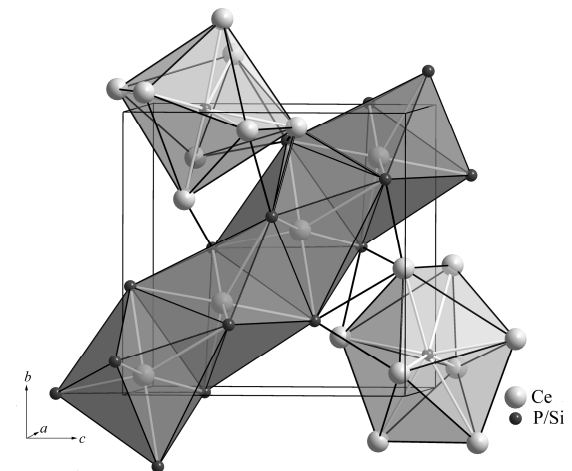
**Соответствует свертке функции электронной плотности с самой собой:**

$$P(u, v, w) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{uvw}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

**Максимумы функции Паттерсона – межатомные вектора**



**$\text{La}_4(\text{P}_{0.64}[\text{C}_2]_{0.36})_3$   
структурный тип  
анти- $\text{Th}_3\text{P}_4$**





## 2.3 Решение кристаллических структур. Прямые методы.

---

**На самом деле, информация о фазах скрыта в распределении  $|F|$ !**

$$\rho(x, y, z) = \sum_{h,k,l} |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \geq 0 \forall x, y, z$$

**Карле, Хауптманн – Нобелевская премия по химии 1986**

**Для наиболее сильных рефлексов:**

$$\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 0 \text{ если } \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = 0$$

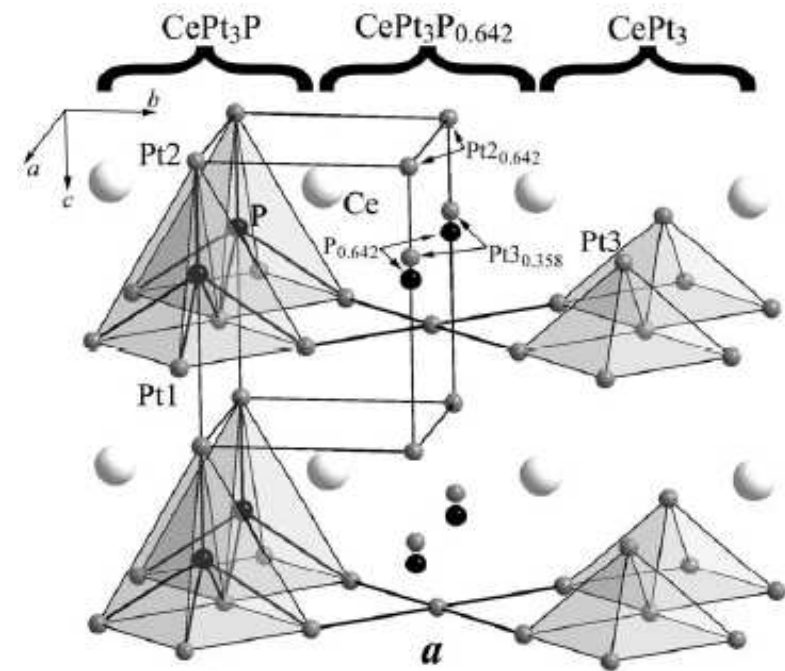
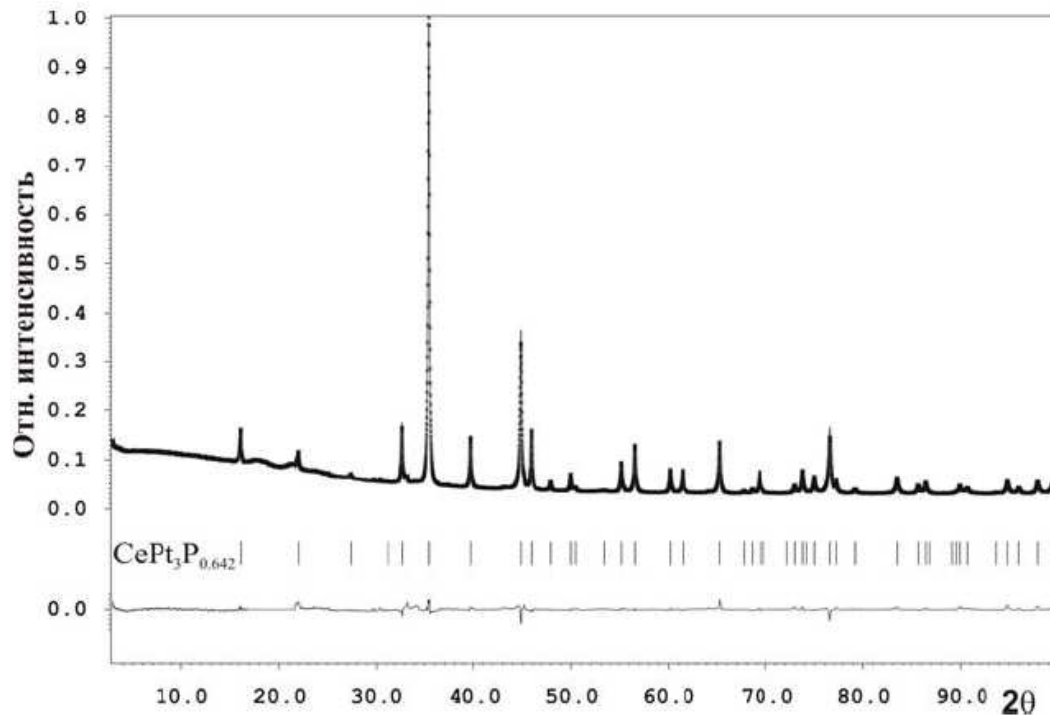
**т.н. опорные амплитуды**

Дальнейшее расширение пространства амплитуд – формула тангенсов

**Все это хорошо для монокристалла, но плохо для порошка**

## 2.3 Решение кристаллических структур. Прямые методы.

1. Индексирование дифрактограммы ( $P4???$ ,  $a = 4.0400 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4694 \text{ \AA}$ )
2. Метод ЛеБеля ( $|F|$ ).
3. SEM+EDX (Ce:Pt:P)
4. EXPO (для  $P4/mmm$ )
5. Понижение симметрии до  $P4mm$



В результате решена структура, которую можно было бы решить, подобрав изоструктурное соединение ( $\text{CePt}_3\text{Si}$ ).

## 2.4 Методы прямого пространства

---

*simulated annealing (SA)*

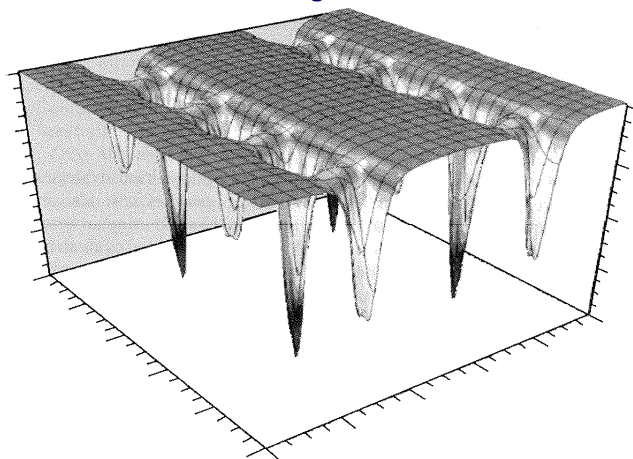
*Monte Carlo*

*grid search*

*genetic algorithm (GA)*

*трудности с поиском*

*глобального минимума*



*использование совокупности знаний об устройстве молекулы*

"Monte-Carlo-like"  
methods

This is a "last chance" program which we recommend to use only after failing with classical methods (Direct and Patterson methods)

A. Le Bail

(manual for "Espoir")

## 2.4 Методы прямого пространства – пример для пирофосфата олова.

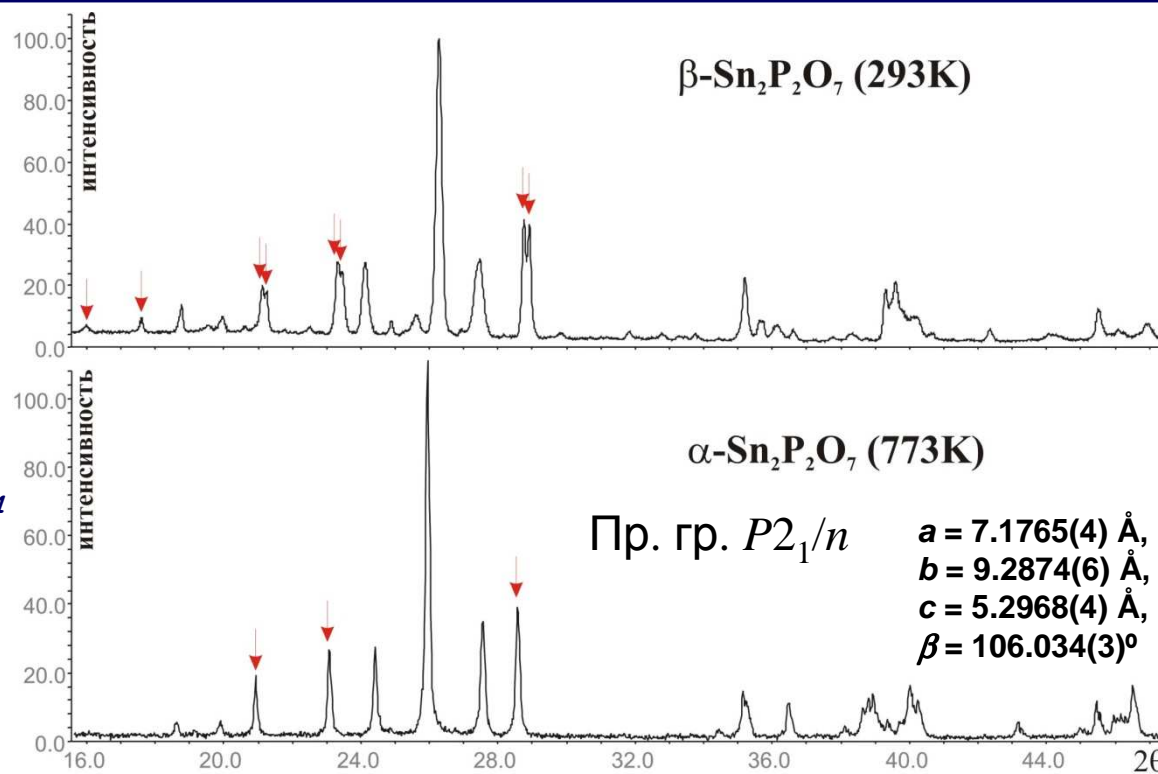
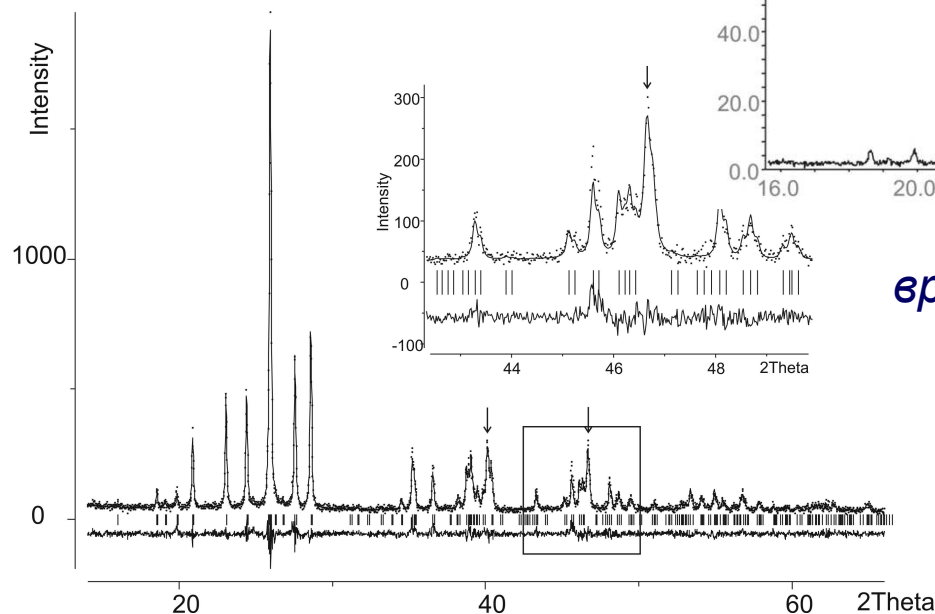
### индицирование

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, |\mathbf{A}| = -\frac{1}{2}.$$

### поиск модели

*Monte Carlo, Fox*

*жёсткие фрагменты PO<sub>4</sub>*



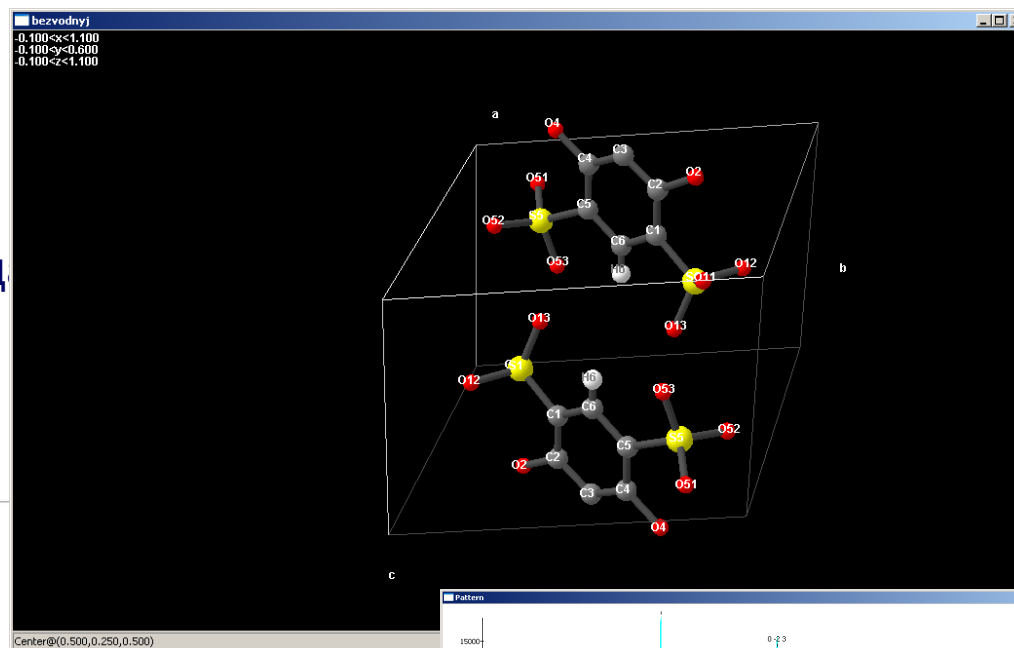
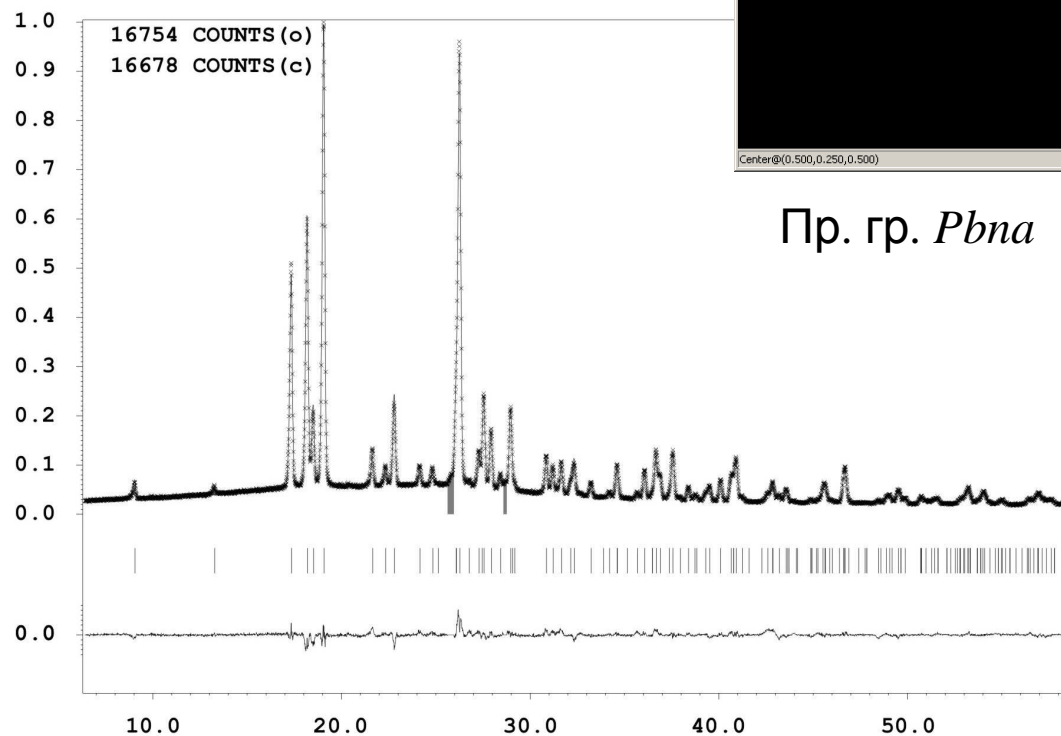
*время, затраченное на решение, ~ 2 часа*

*\*Chernaya et al, Chem. Mater.*  
**2005, 17, 284-290**

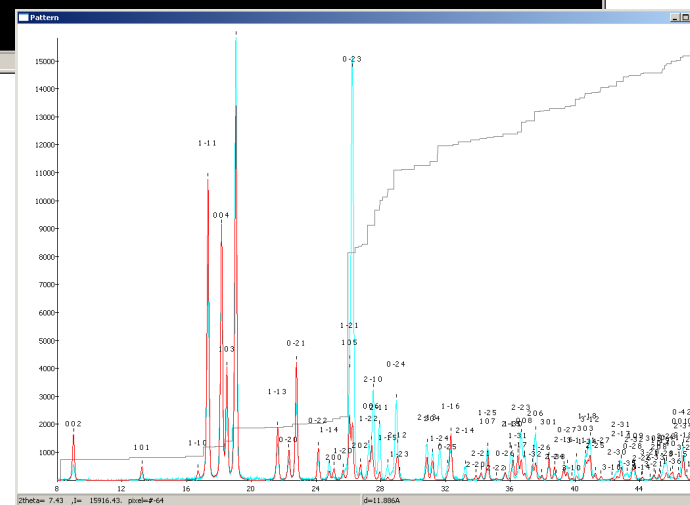
## 2.4 Методы прямого пространства – пример для сульфокислот.

Fox: Monte Carlo

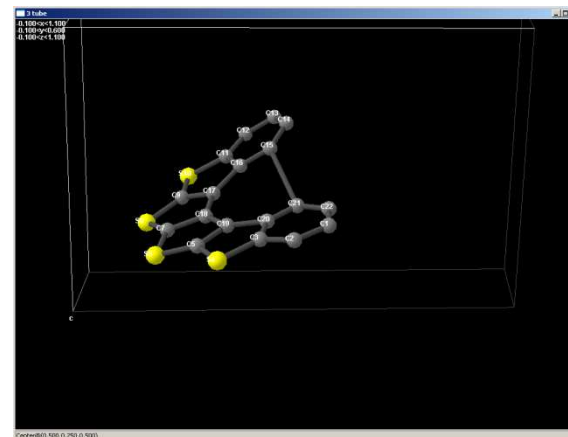
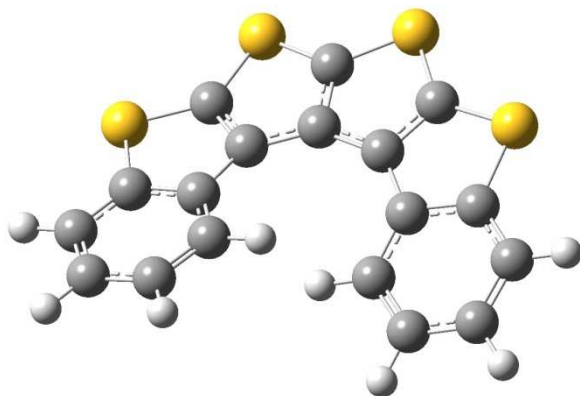
стартовая модель:  
молекулы сульфокислоты,  
изолированные атомы кислорода



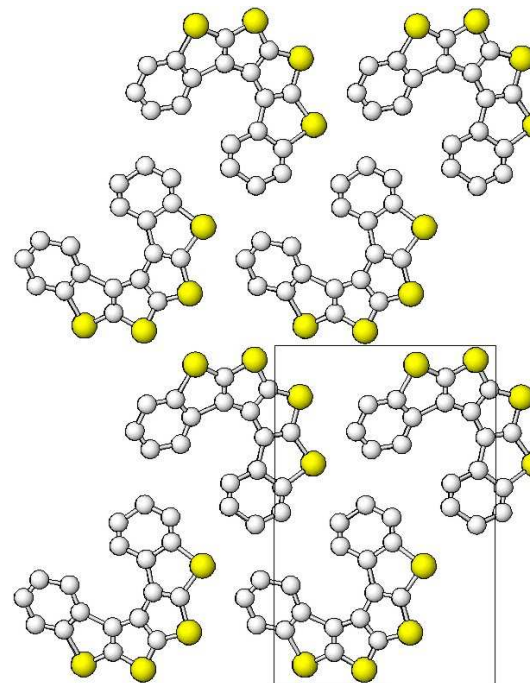
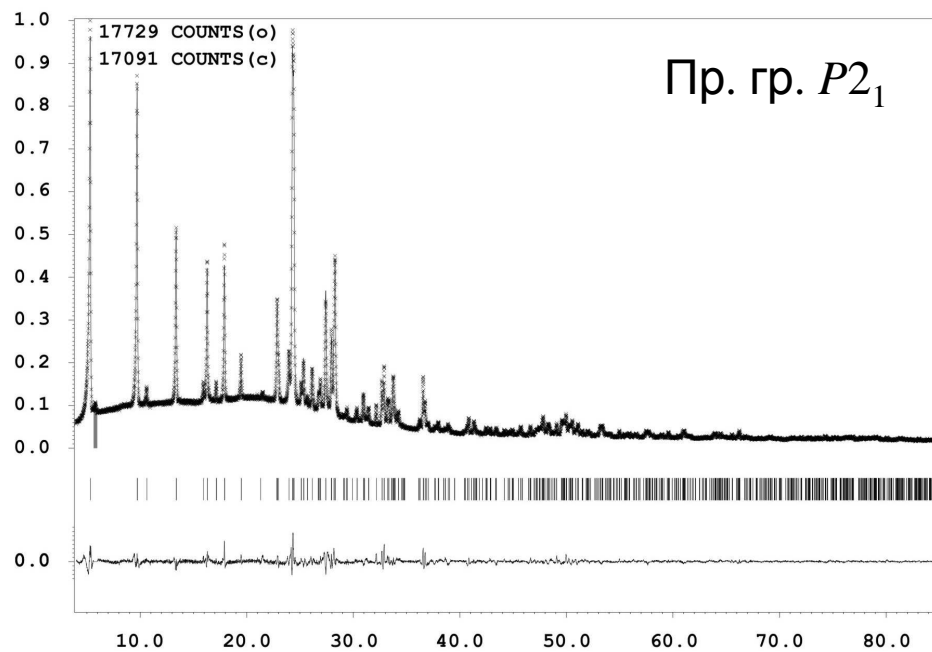
Пр. гр. *Pbna*



## 2.4 Методы прямого пространства.



Полуэмпирический расчёт (AM1)



## 2.4 Charge flipping

---

1. Принимаем все фазы равными нулю (или случайным числам), рассчитываем электронную плотность.

$$\rho_1(u, v, w) = \sum_{h,k,l} |F_{hkl}^{obs}| e^{i\varphi_{hkl}} e^{2\pi i(hu+kv+lw)}$$

2. Получаем, что  $\rho(r) < 0$  в каких-то областях. Берем модуль этой функции в качестве новой электронной плотности.

$$\rho'_1(u, v, w) = |\rho_1(u, v, w)|$$

3. Для новой функции  $\rho(r)$  рассчитываем структурные амплитуды:

$$F_{hkl}^{calc} = |F_{hkl}^{calc}| e^{i\varphi_{hkl}^{calc}} = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \rho'_1(u, v, w) e^{-2\pi i(hu+kv+lw)} dudvdw$$

4. Делаем новый Фурье-синтез с наблюдаемыми  $|F|$  и рассчитанными фазами:

$$\rho_2(u, v, w) = \sum_{h,k,l} |F_{hkl}^{obs}| e^{i\varphi_{hkl}^{calc}} e^{2\pi i(hu+kv+lw)}$$

5. Переходим к шагу 2.

6. Все сошлось (?????)! Только для протяженного эксперимента.

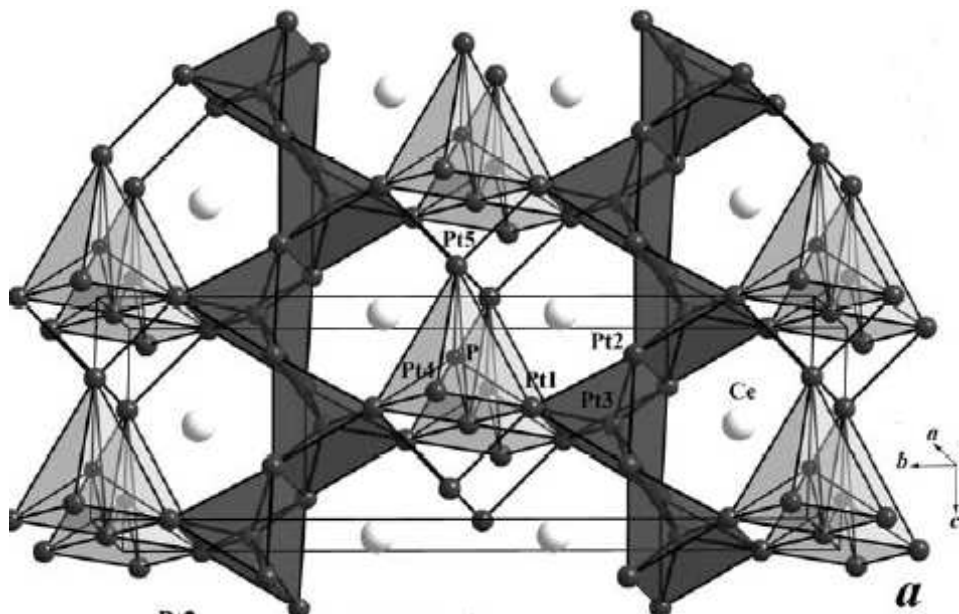
### 3. Фурье-синтез

#### 1. Прямой Фурье-синтез.

$$\rho(u, v, w) = \sum_{h,k,l} |F_{hkl}^{obs}| e^{i\varphi_{hkl}^{calc}} e^{2\pi i(hu+kv+lw)}$$

#### 2. Разностный Фурье-синтез.

$$\rho(u, v, w) = \sum_{h,k,l} |F_{hkl}^{obs} - F_{hkl}^{calc}| e^{i\varphi_{hkl}^{calc}} e^{2\pi i(hu+kv+lw)}$$



Поиск «недостающих» атомов,  
проверка  
пространственной группы...

