



**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** φ

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

Структура → Дифрактограмма – прямая задача



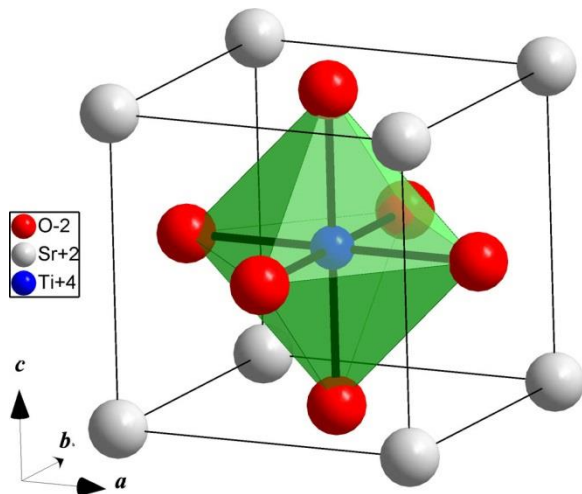
Дифрактограмма → Структура – обратная задача

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...



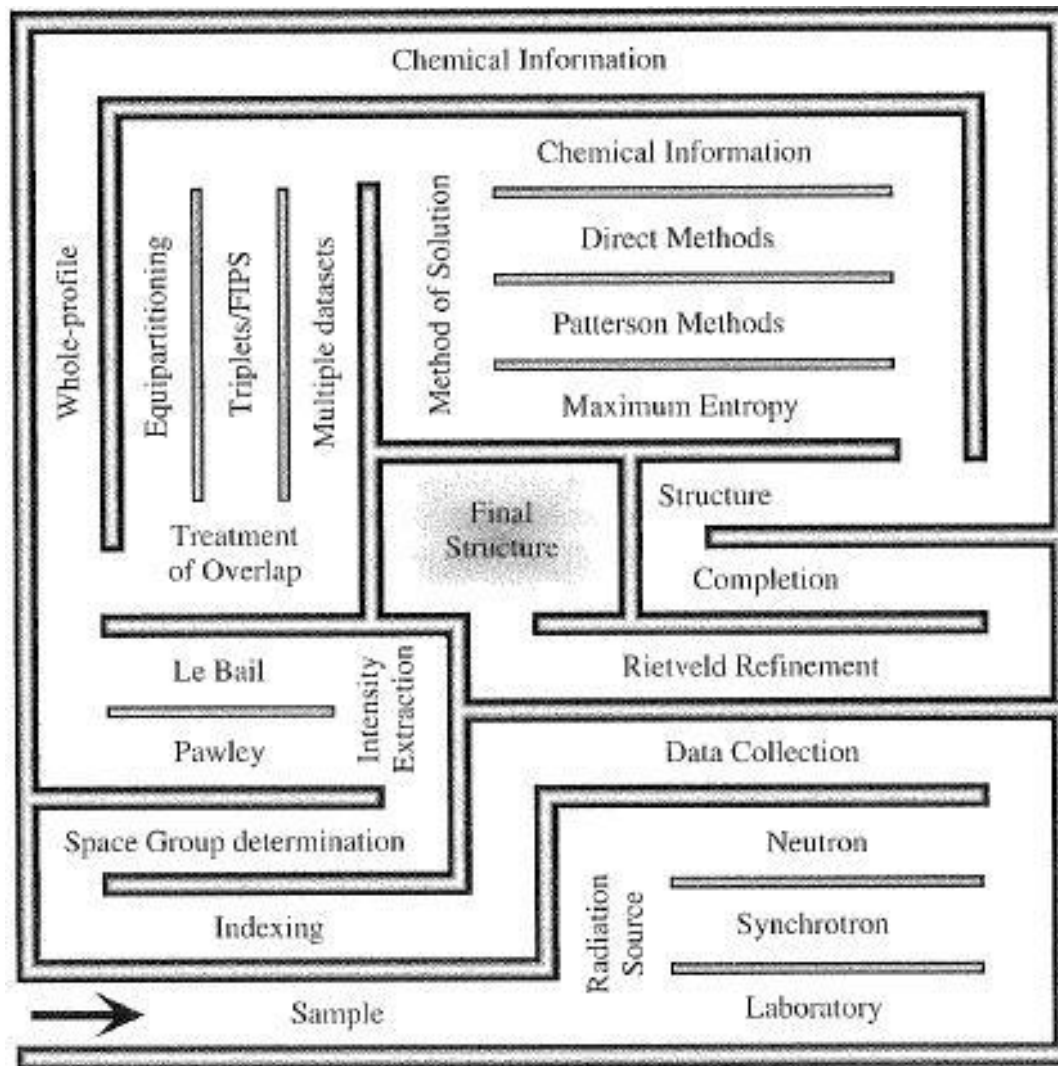
$$F_{hkl}^{calc} = \sum_j g_j t_j(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$$

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

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



1. Задача о решении кристаллической структуры

Необходимые «шаги» для успешного решения структуры

Получение однофазного образца с хорошей кристалличностью

Съёмка рентгеновского эксперимента высокого качества

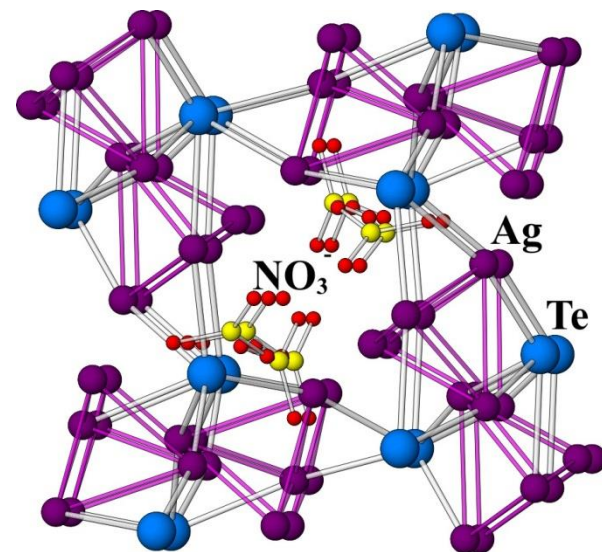
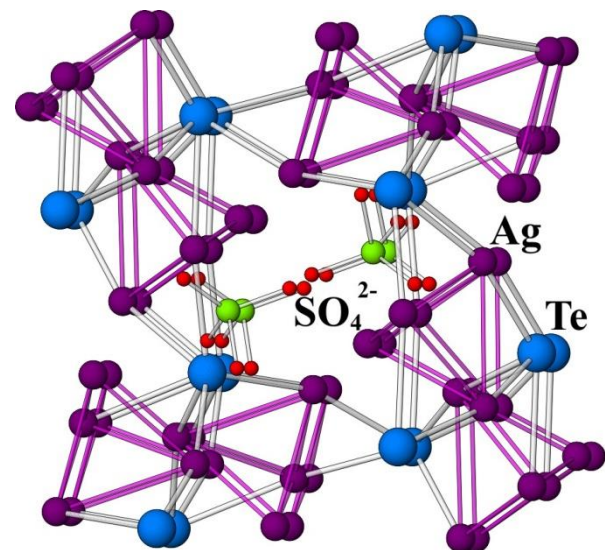
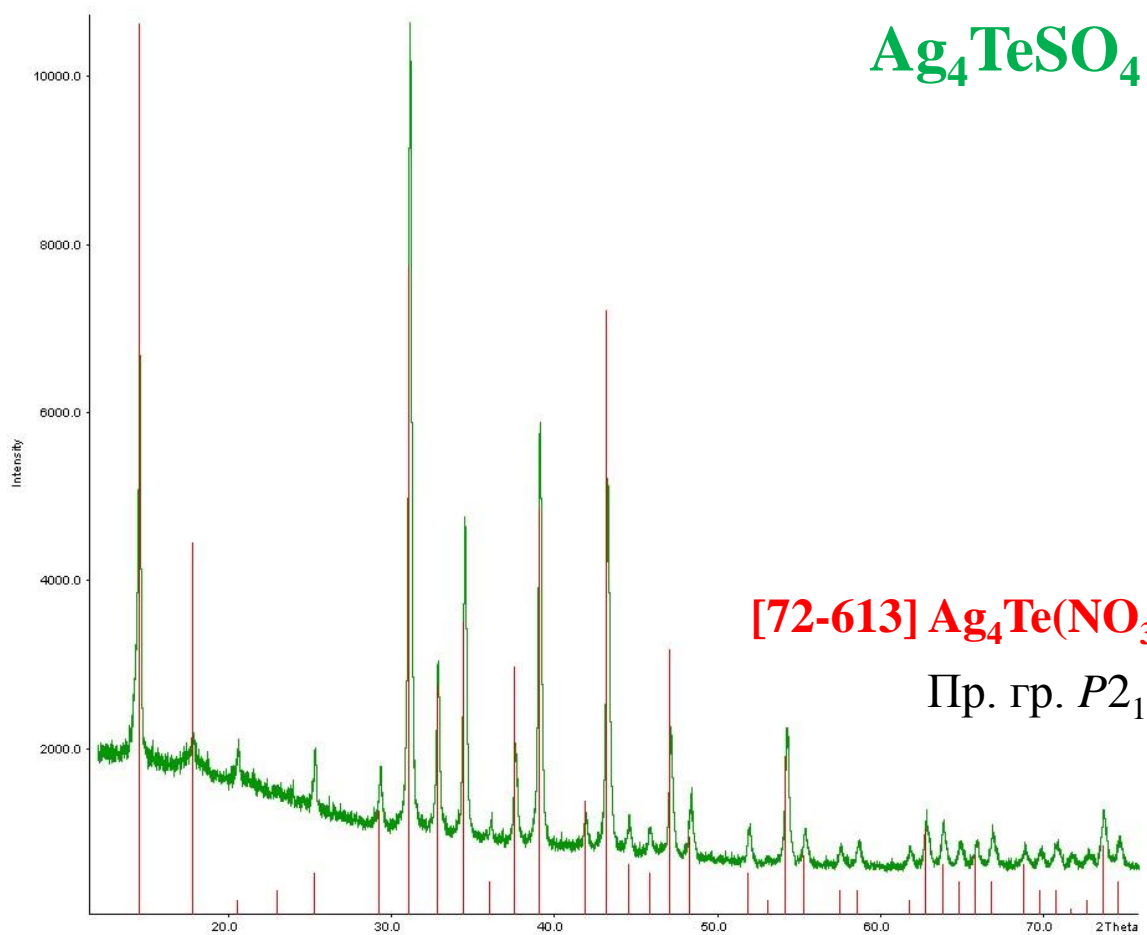
Индицирование

Извлечение величин интенсивностей рефлексов

Поиск модели кристаллической структуры (решение)

Уточнение структуры методом Ритвельда

2.1 Поиск изоструктурного соединения



время, затраченное на решение, ~ 1 час

2.2 Решение кристаллических структур. Функция Паттерсона.

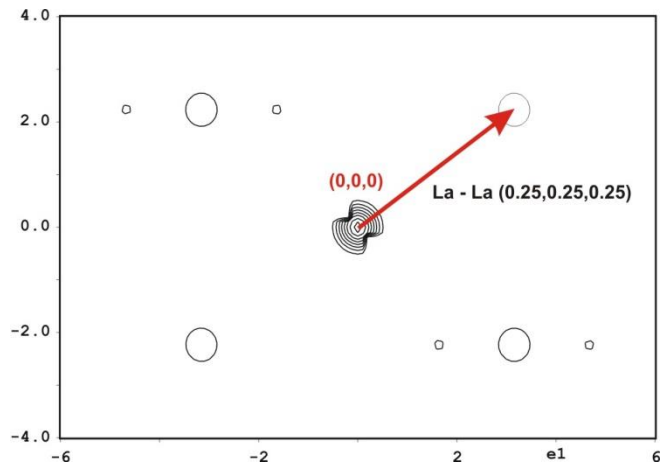
Функция Паттерсона – рассчитывается из экспериментальных данных

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

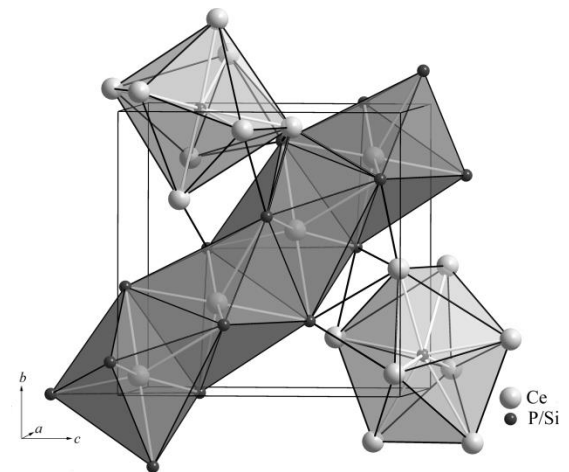
Соответствует свертке функции электронной плотности с самой собой:

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

Максимумы функции Паттерсона – межатомные вектора



**$\text{La}_4(\text{P}_{0.64}[\text{C}_2]_{0.36})_3$
структурный тип
анти- Th_3P_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:

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

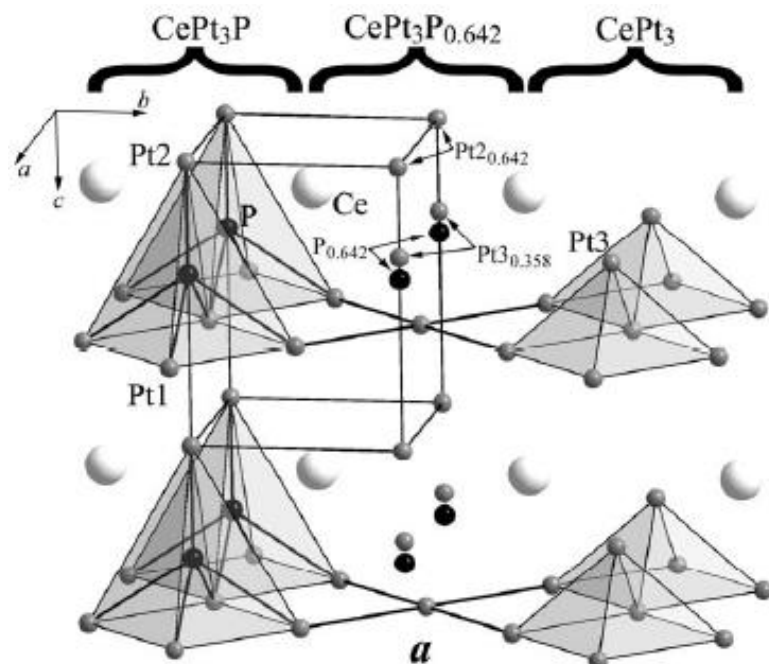
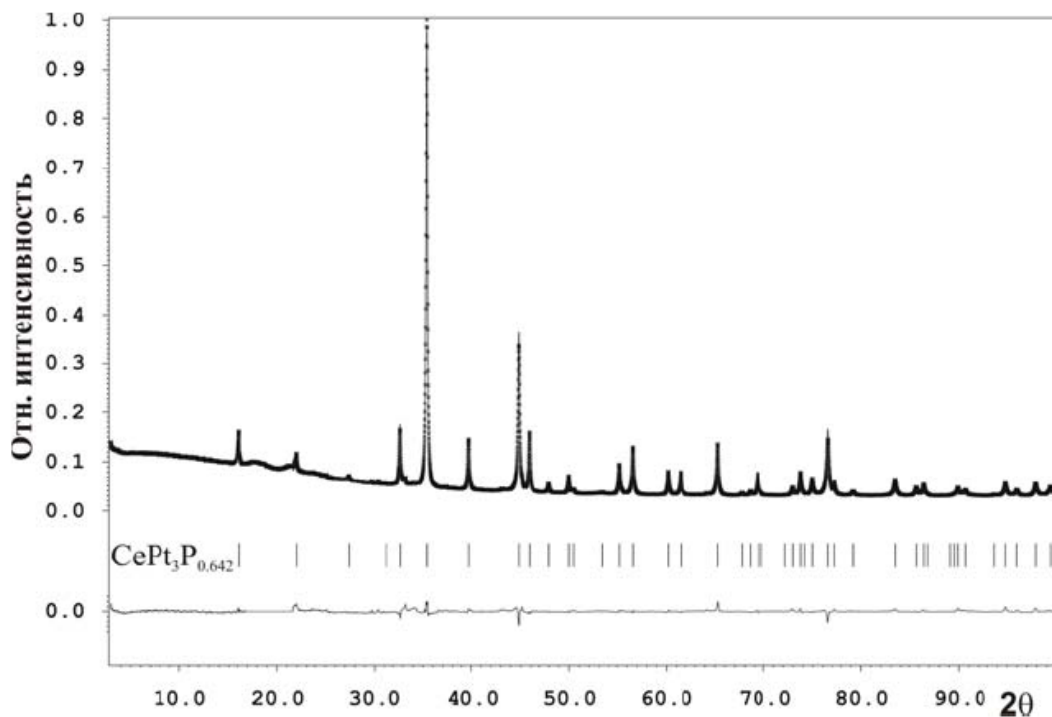
т.н. опорные амплитуды

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 (CePt_3Si).

2.4 Методы прямого пространства

simulated annealing (SA)

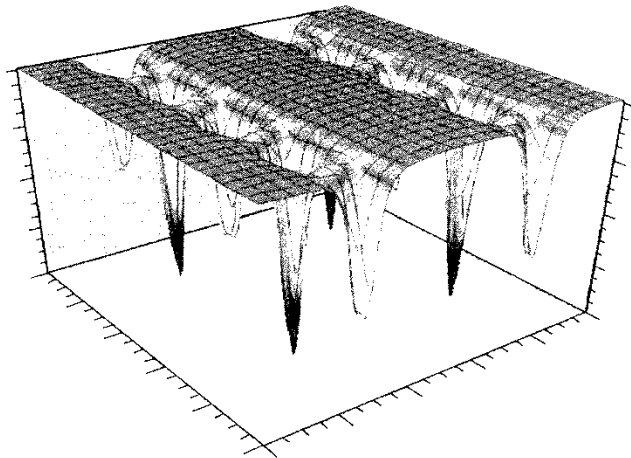
Monte Carlo

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.

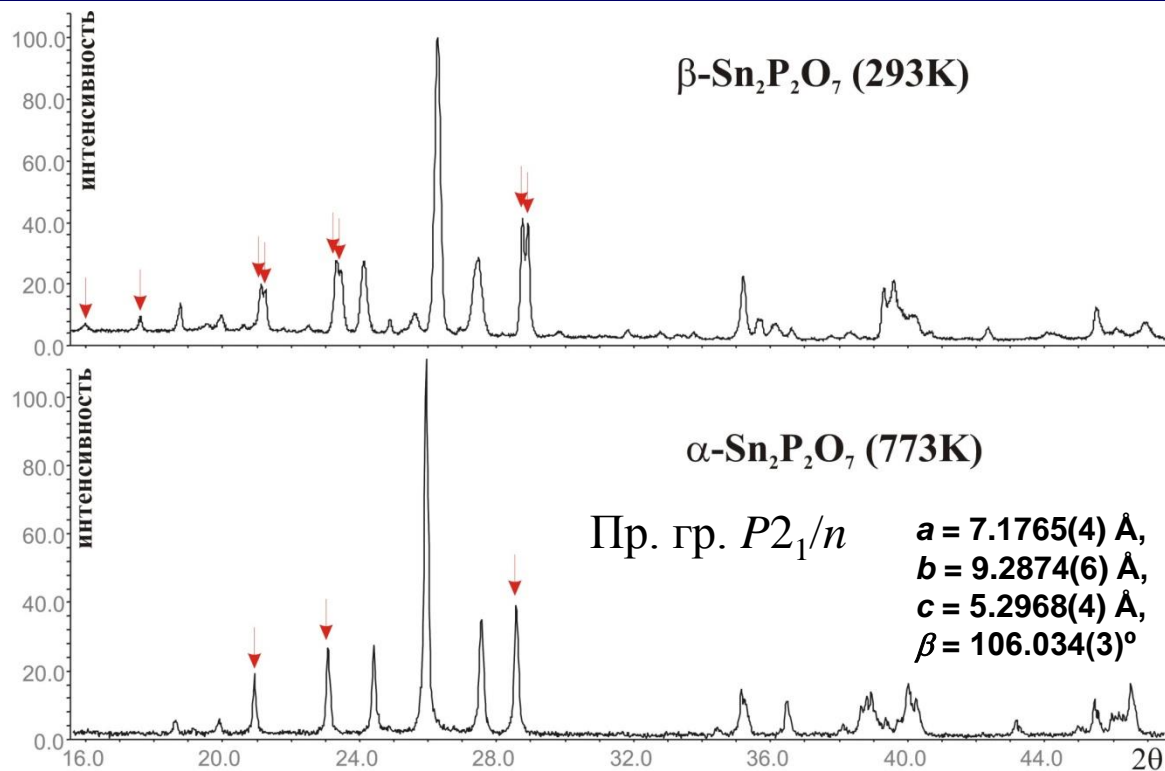
индексирование

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

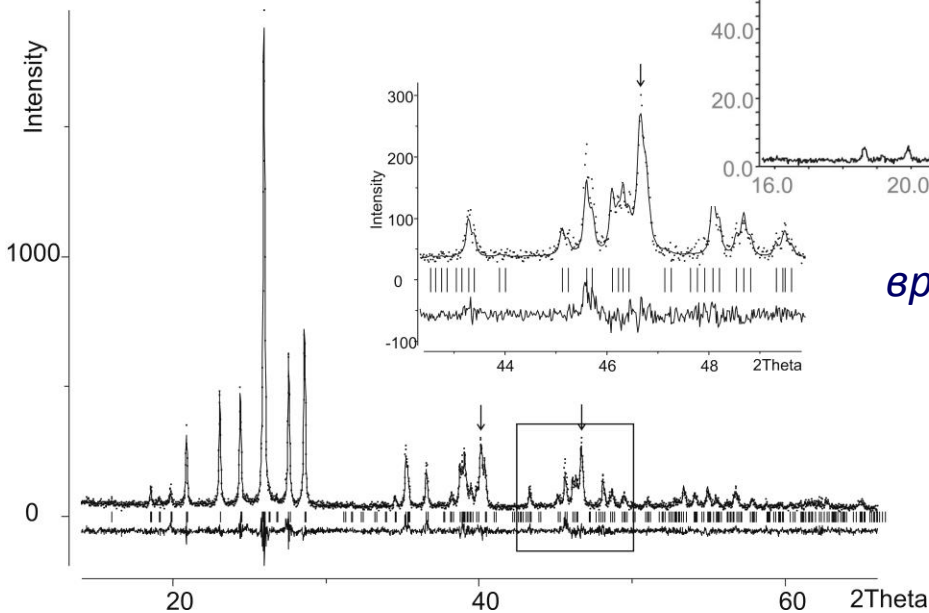
поиск модели

Monte Carlo, Fox

жёсткие фрагменты PO₄



время, затраченное на решение, ~ 2 часа



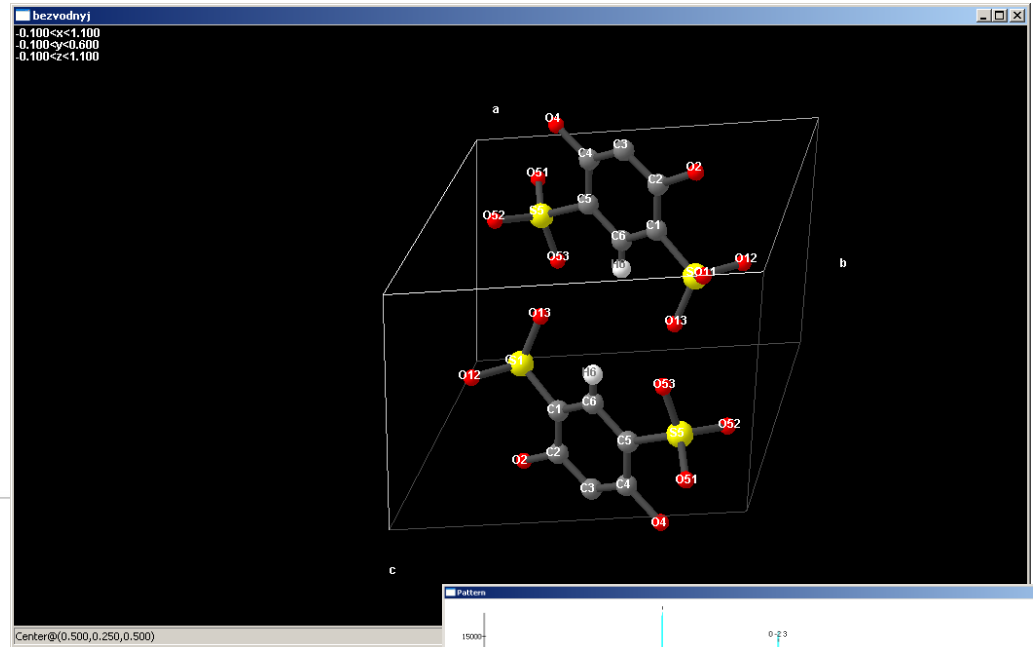
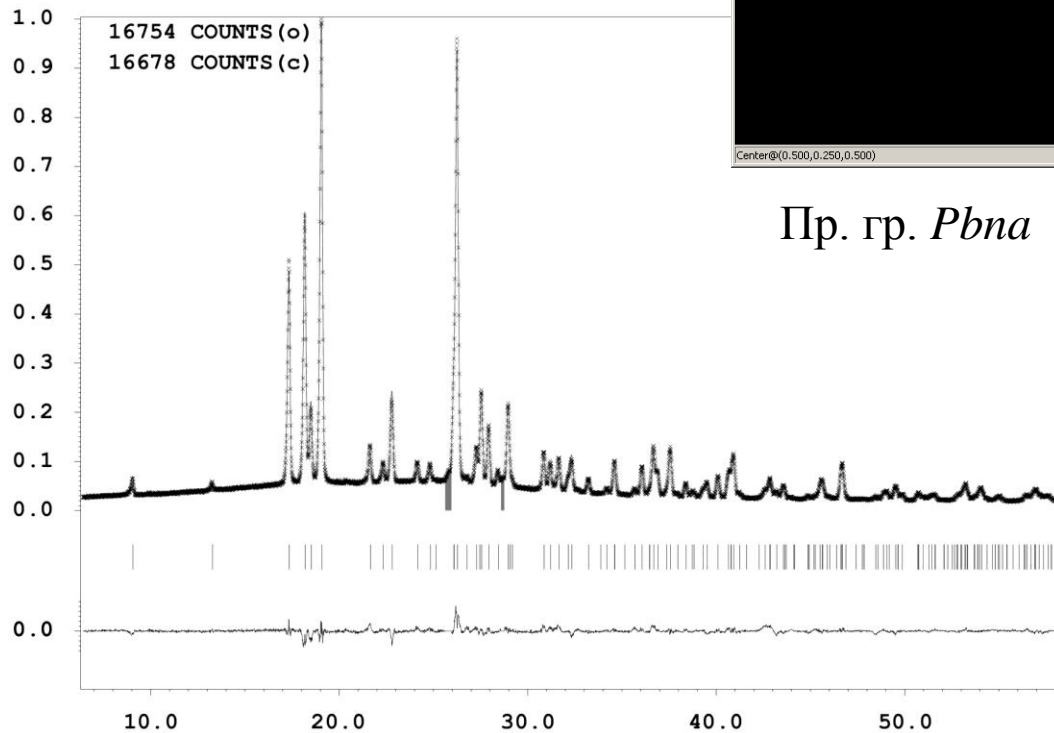
*Chernaya *et al*, *Chem. Mater.*

2005, 17, 284-290

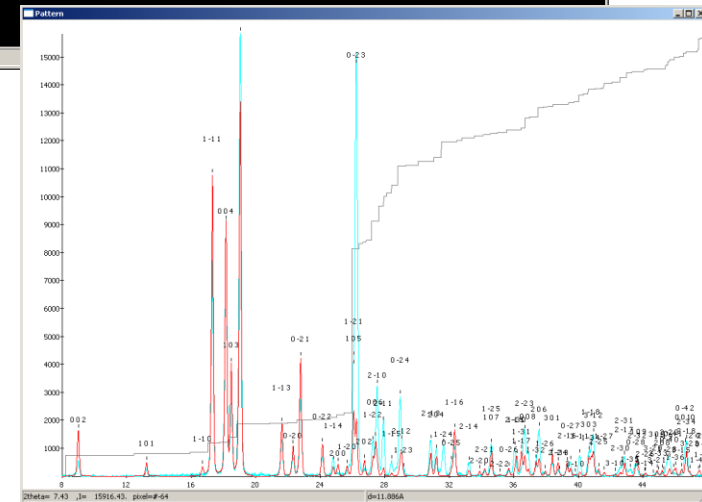
2.4 Методы прямого пространства – пример для сульфокислот.

Фокс: Monte Carlo

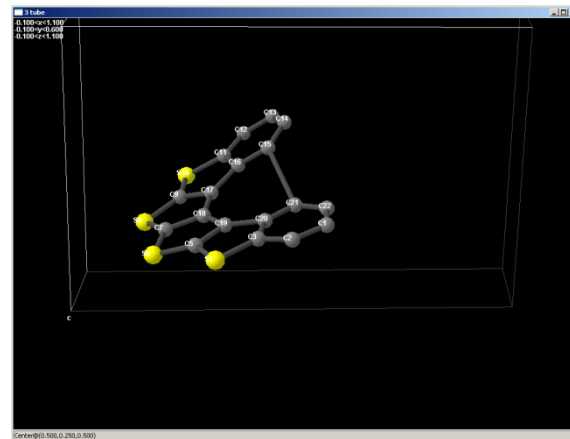
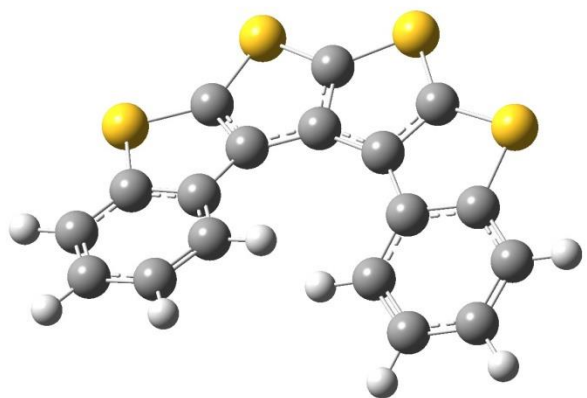
стартовая модель:
молекулы сульфокислоты,
изолированные атомы кислорода



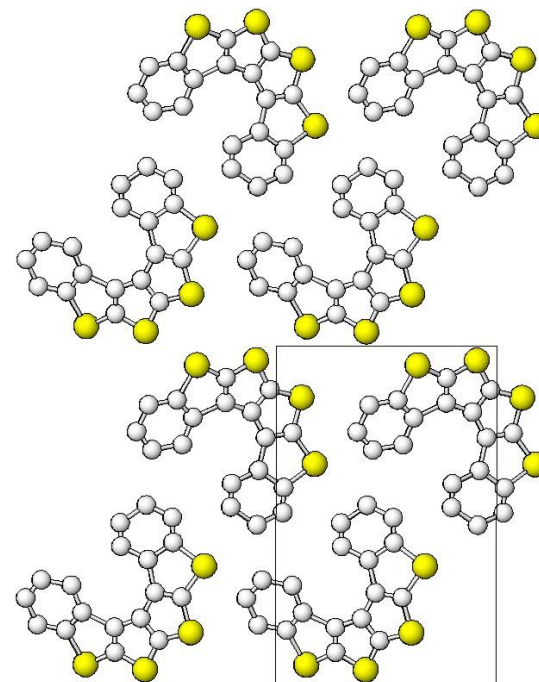
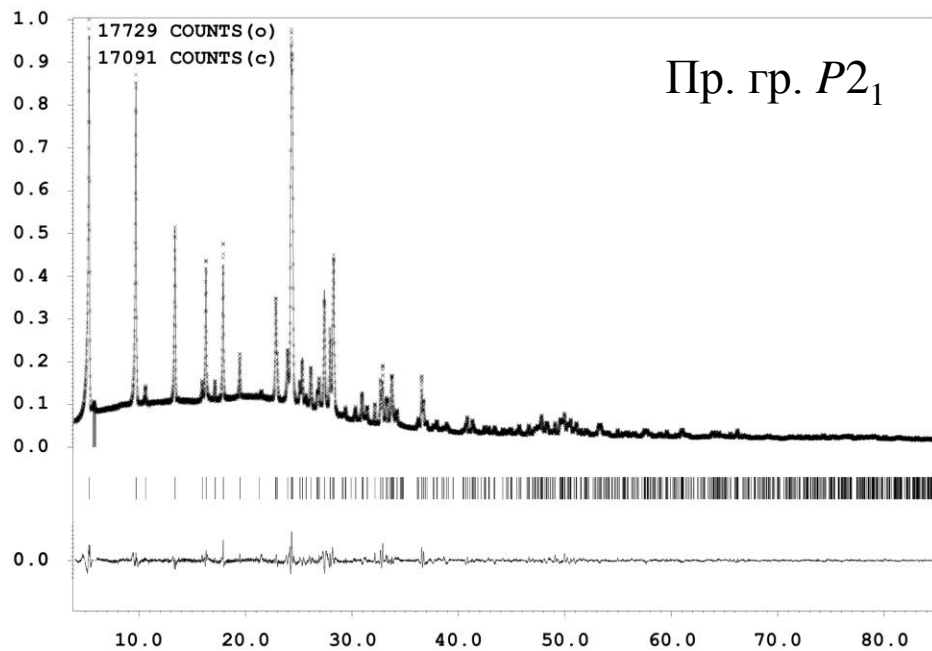
Пр. гр. *Pbna*



2.4 Методы прямого пространства.



Полуэмпирический расчёт (AM1)



2.4 Charge flipping

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

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

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:

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

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

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

5. Переходим к шагу 2.

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

3. Фурье-синтез

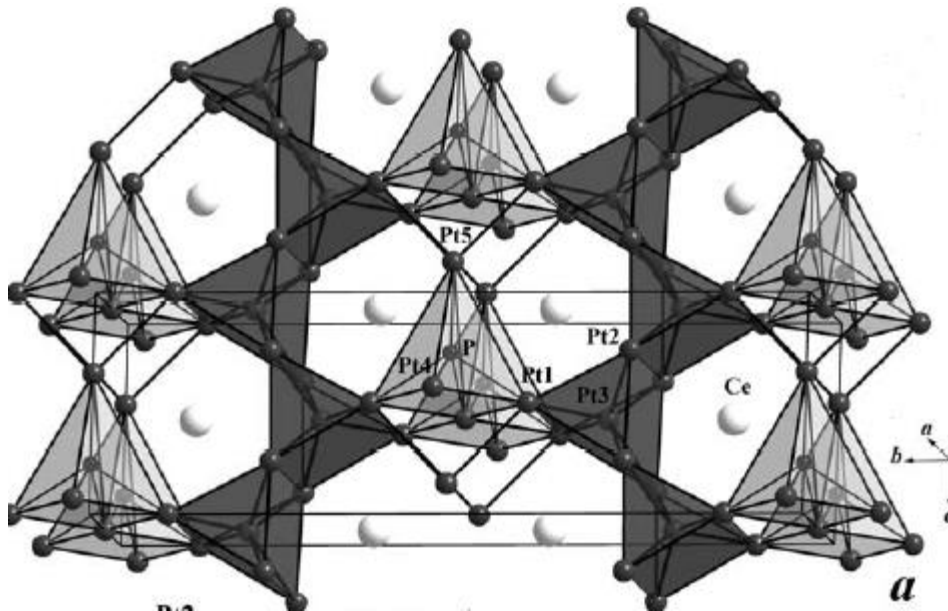
1. Прямой Фурье-синтез.

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

2. Разностный Фурье-синтез.

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

Ce₂Pt₃P



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

