



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

Методы решения кристаллических структур по
порошковым дифракционным данным

version 2.3 @ 17.04.2011

Москва 2011

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):

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

В обоих случаях 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

Задача о решении кристаллической структуры - определение

Решение кристаллической структуры

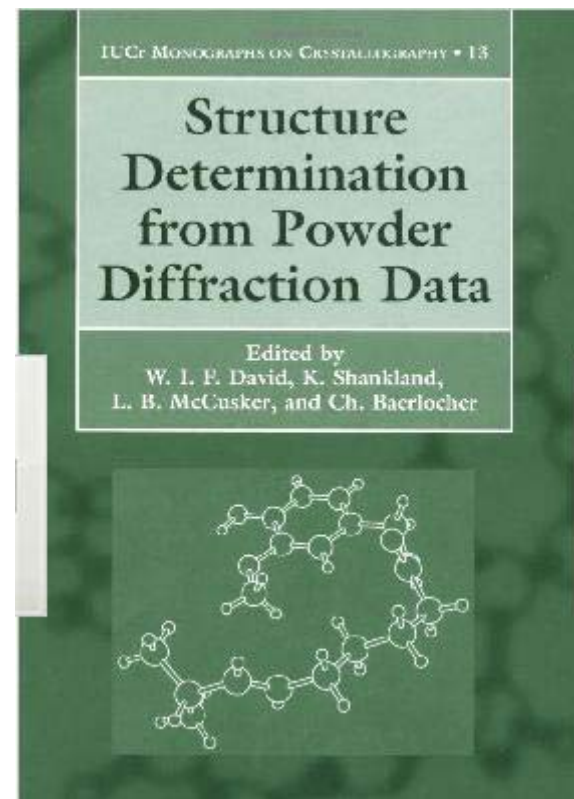
(определение):

определение параметров кристаллической
структуры

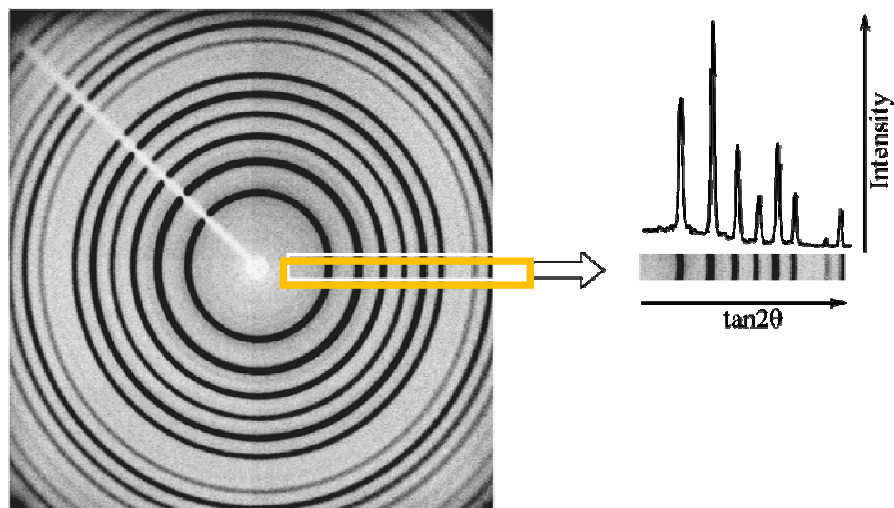
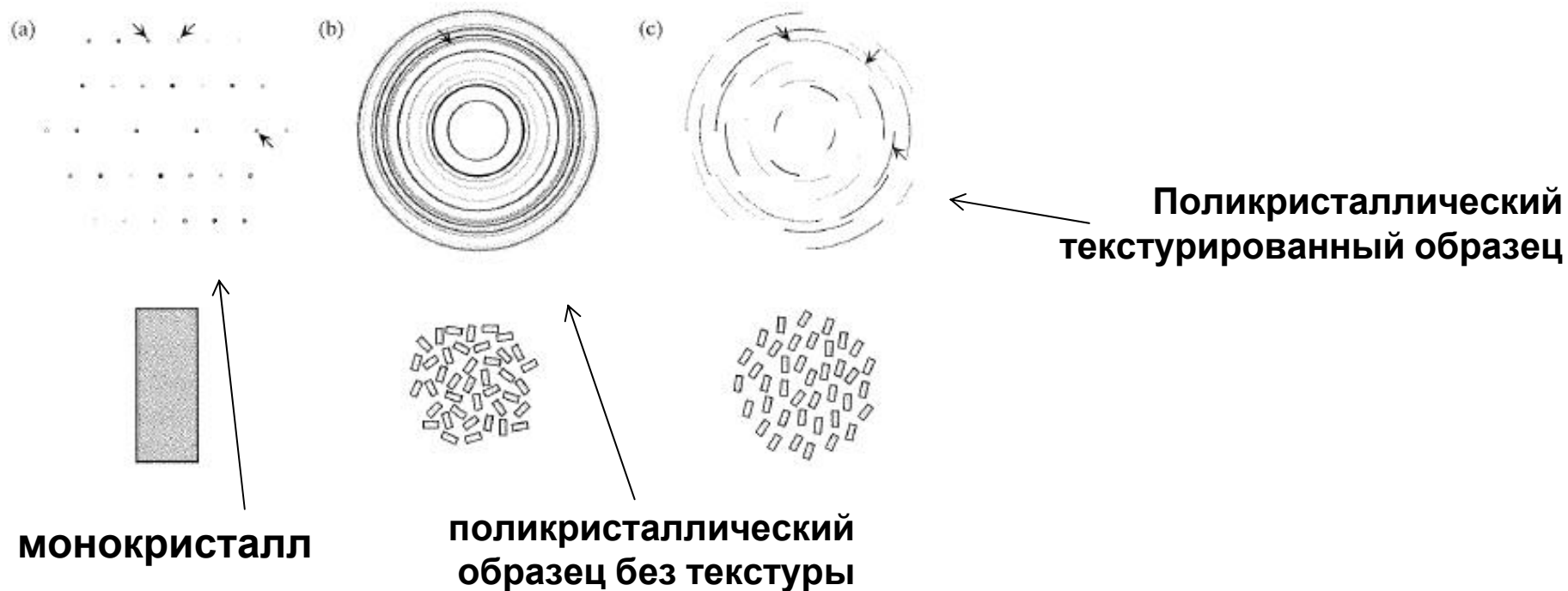
(a, b, c , пространственная группа, координаты
атомов)

с точностью, обеспечивающей возможность
дальнейшего уточнения указанных параметров
по процедуре МНК

(окрестность глобального минимума)



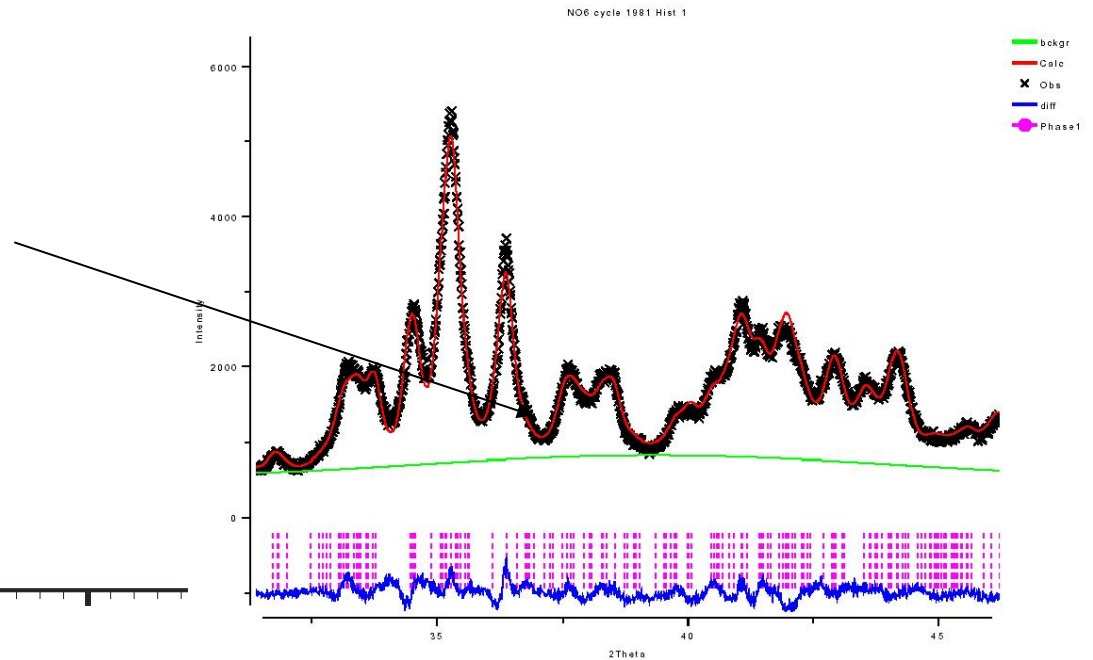
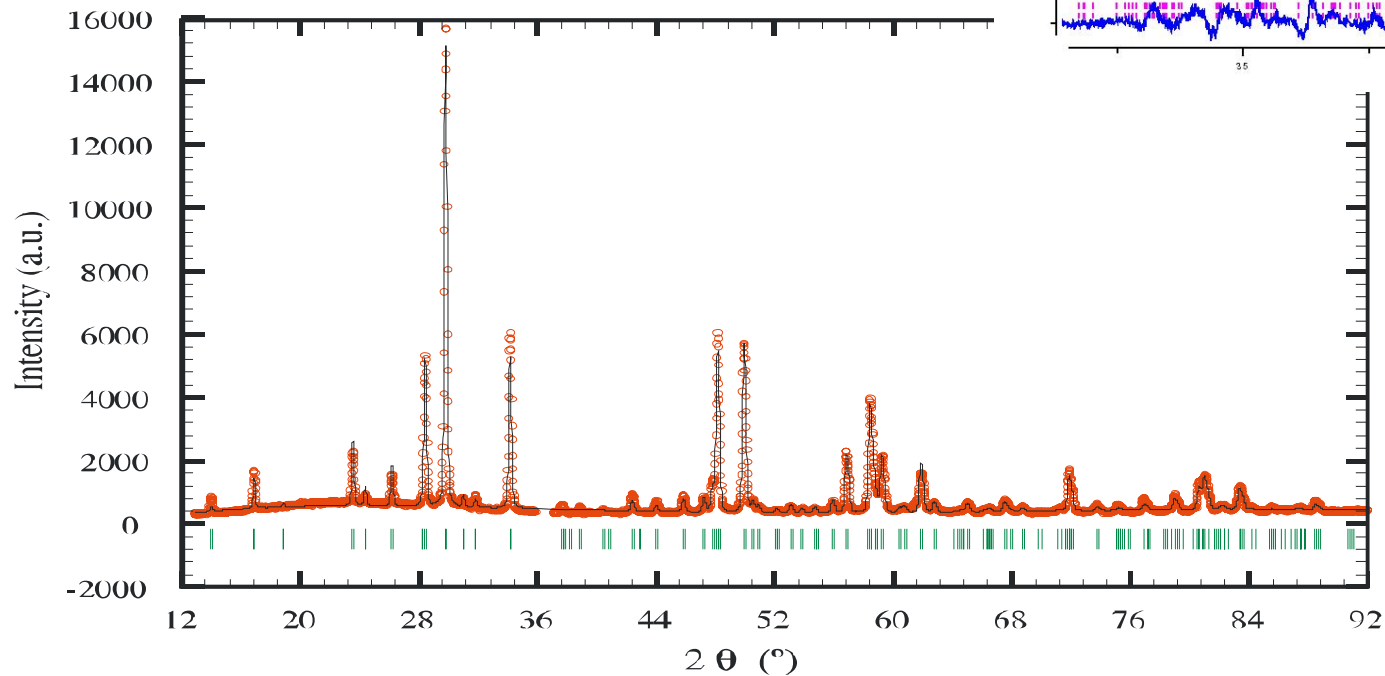
Дифракция с порошка как проекция



Дифрактограмма порошка – 1D проекция 3D картины

Дифракция с порошка: перекрывание пиков

Основное отличие от
дифракции на
монокристалле:
ПИКИ ПЕРЕКРЫВАЮТСЯ



"плотность"
пиков растёт с
увеличением 2θ

Дифракция с порошка: плюсы и минусы

Порошковая рентгенография

- ⊖ *плохое качество экспериментальных данных (1D вместо 3D)*
- ⊖ *трудности при индицировании*
- ⊖ *перекрывание рефлексов*
- ⊖ *текстура*
- ⊖ *неоднозначный выбор пространственной группы*
- ⊖ *возможно наличие примесей в образце*

- ⊕ *нет двойникования*

**Промежуточный вывод: в порошковом эксперименте
есть две сложности**

- не знаем фазу**
- не знаем точные интенсивности (из-за наложения пиков)**

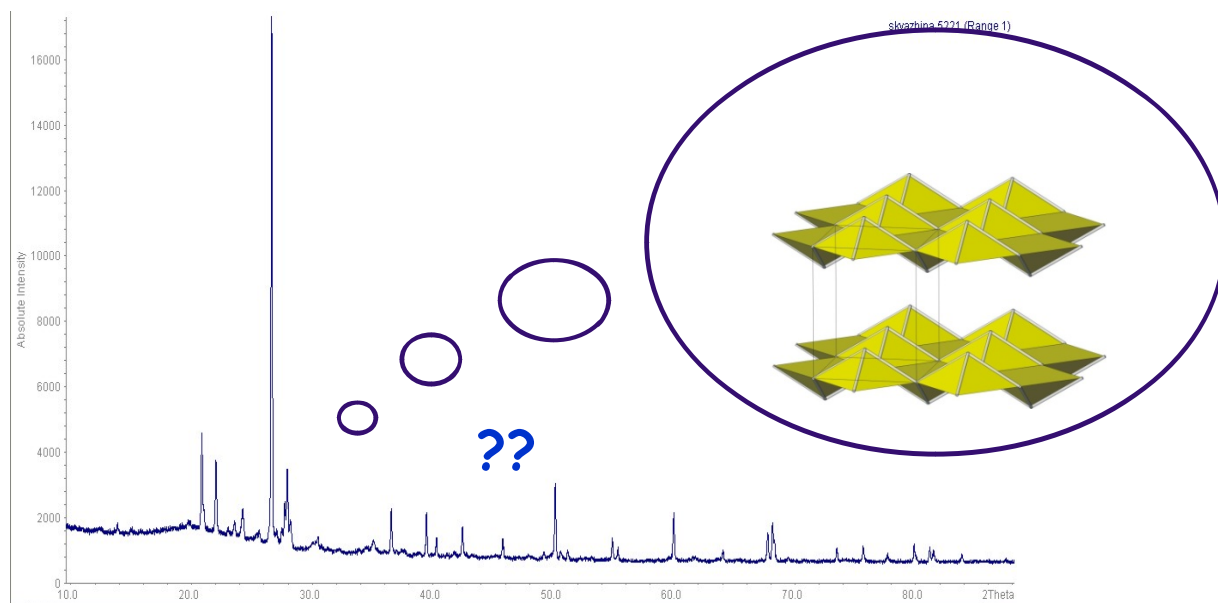
Немного истории

**1963 – первая кристаллическая структура,
расшифрованная “*ab initio*”
по порошковым данным**

Title	The crystal structure of beta plutonium metal
Author(s)	Zachariasen, W.H.; Ellinger, F.H.
Reference	Acta Crystallographica (1963), v.16, pp.369-375

Space Group	<i>I</i> 2/<i>m</i>
Unit Cell	<i>a</i> = 9.284(3) <i>b</i> = 10.463(4) <i>c</i> = 7.859(3) β = 92.13(2)
Vol	762.88
Z	34

На пути к решению структуры...



Необходимые «шаги» для успешного решения структуры

Получение однофазного образца с хорошей кристаллическостью

Съёмка рентгеновского эксперимента высокого качества

Индицирование

Определение пространственной группы

Извлечение величин интенсивностей рефлексов

Поиск модели кристаллической структуры (решение)

Уточнение структуры методом Ритвельда (+ Фурье-синтез)

Два пути решения структуры



Как бороться с перекрытием пиков?

Напомним промежуточный вывод - в порошковом эксперименте есть две сложности

1) не знаем фазу

2) не знаем точные интенсивности (из-за наложения пиков)

Подходы к проблеме 2:

"Экспериментальные" (есть и "теоретические")

- аномальное рассеяние

$$f_{at} = f_0 + f' + if''$$

- анизотропное тепловое расширение

- "искусственное усиление" текстуры
(скорее для индицирования / определения группы)

Шаг 1: индцирование

**Корректное индцирование -
ключ к успешному дальнейшему решению структуры**

Structure factor extraction: методы ЛеБеля и Паули.

Необходимы для расчетов $|F|$ для последующего решения структуры!

Паули (Pawley):

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

При этом $|F_{hkl}|^2$ – варьируемые параметры!

ЛеБель (Le Bail):

- итерационная процедура
- модификация алгоритма Ритвельда

Не являются методами уточнения структуры!

Но могут использоваться для уточнения параметров элементарной ячейки!

Решение кристаллических структур. Функция Паттерсона.

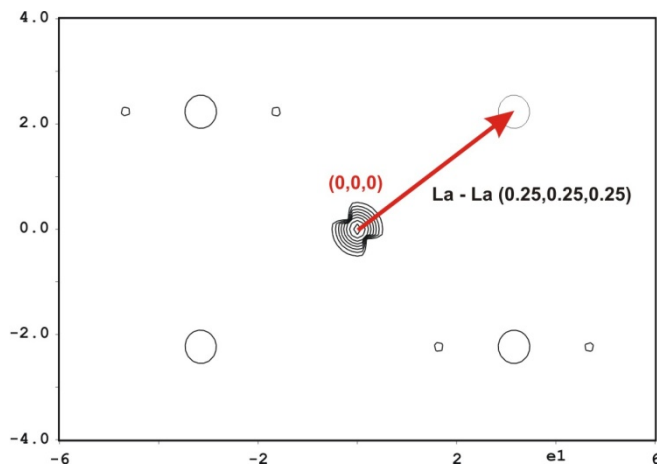
Функция Паттерсона – рассчитывается из экспериментальных данных

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

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



Методология функции Паттерсона
- для определения **локальной** структуры:
методы PDF (ФРПА)

Решение кристаллических структур. Прямые методы.

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

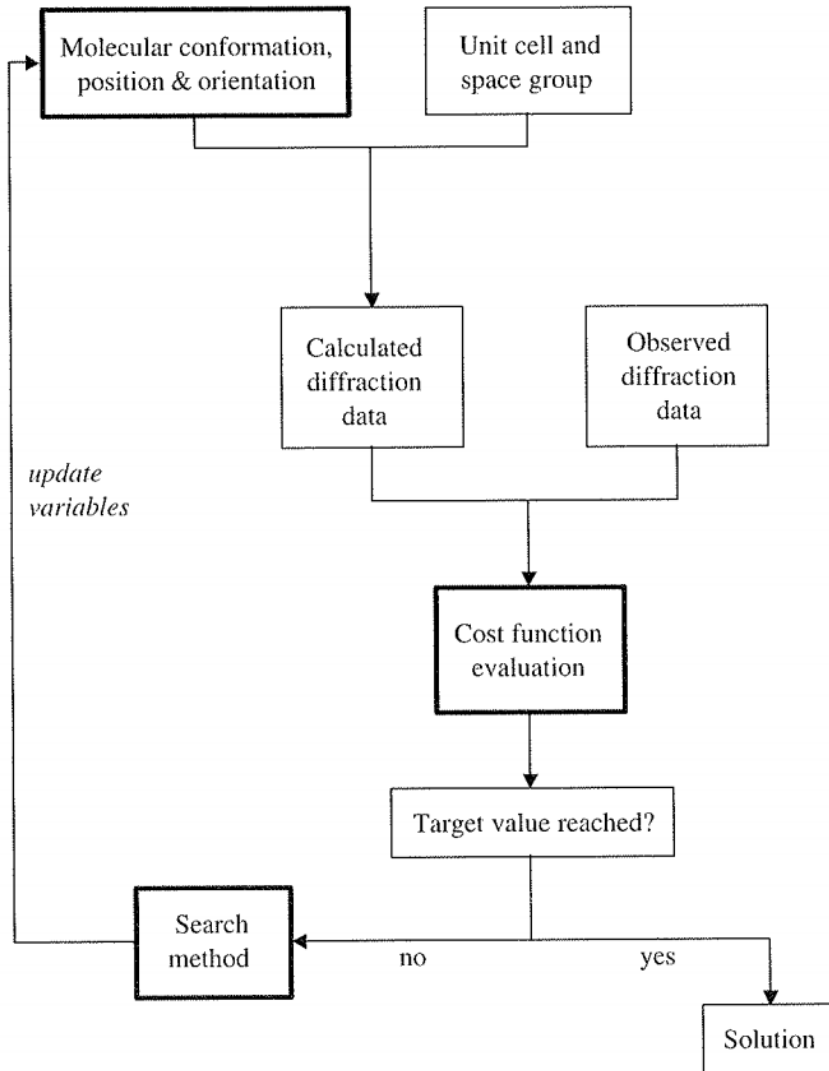
$$\rho(x, y, z) = \sum_{h,k,l} |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \geq 0 \forall x, y, z$$

Карле, Хауптманн – Нобелевская премия по химии (1986)

Используются соотношения между фазами для групп рефлексов такими что $\sum q_i = 0$

см. "SDPD", глава 10

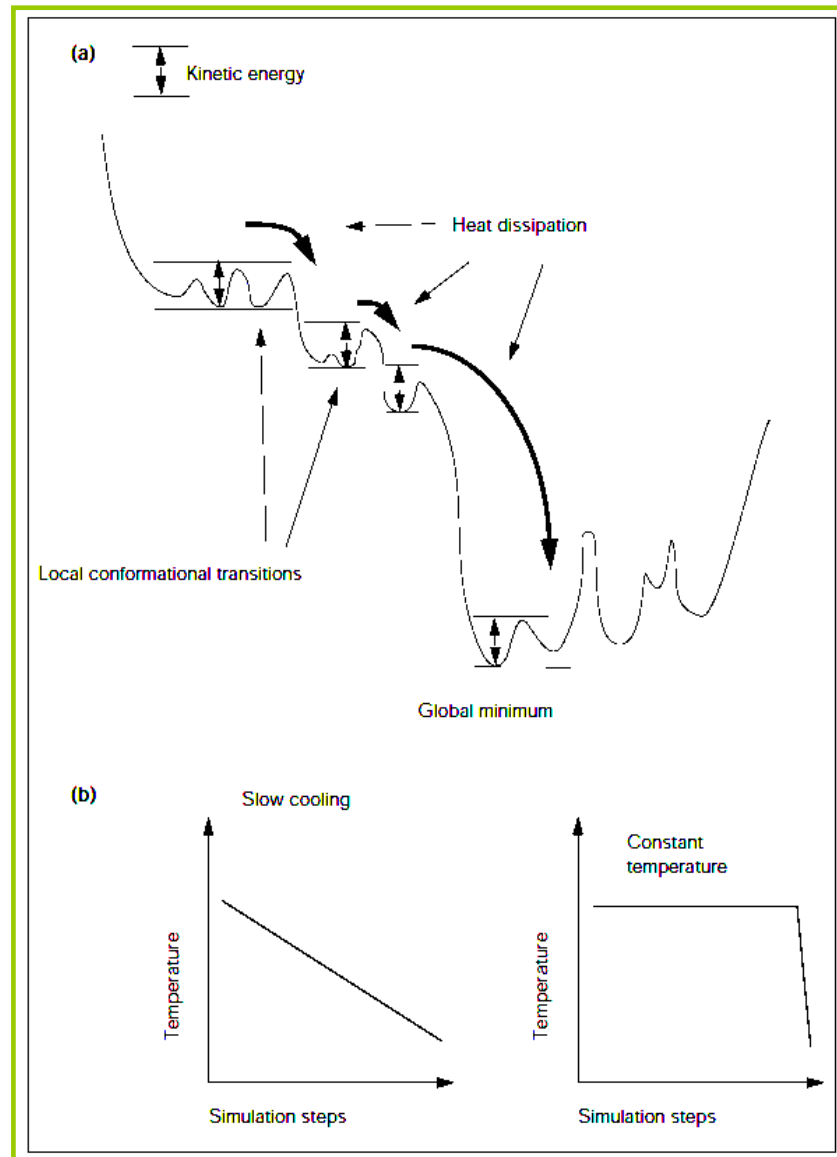
Global optimization methods



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")

Пример современного метода: simulated annealing



одна из реализаций метода
Монте-Карло

реализован в программе
«Toras» (Bruker)

вероятность «удерживания»
системы в минимуме
контролируется
«температурой»

"state of the art": charge flipping

- опубликован Oszlanyi & Süto (2003), Acta Cryst A
- итерационная процедура на "Фурье-цикле"
- в качестве входных данных требуется только параметры ЭЯ и интенсивности
- выходные данные - рассеивающая (электронная) плотность, т.е. нет атомов как таковых

- имеется в виду: затем полученную карту электронной плотности интерпретируем как систему атомов

- **не используется симметрия (пространственная группа...)**

"Considering the power and widespread use of existing direct methods, it seemed less likely that CF could make a practical impact. We were fortunately wrong in this respect..."

Разностный Фурье-синтез («structure completion»)

дискретный случай

непрерывный случай

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{i kr} = \int \rho_{xyz} e^{i kr} d^3 r$$

электронная ПЛОТНОСТЬ

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum F_{hkl} e^{-i kr}$$

на практике фаза неизвестна =>

поэтому в качестве F_{hkl} используется “смесь”:

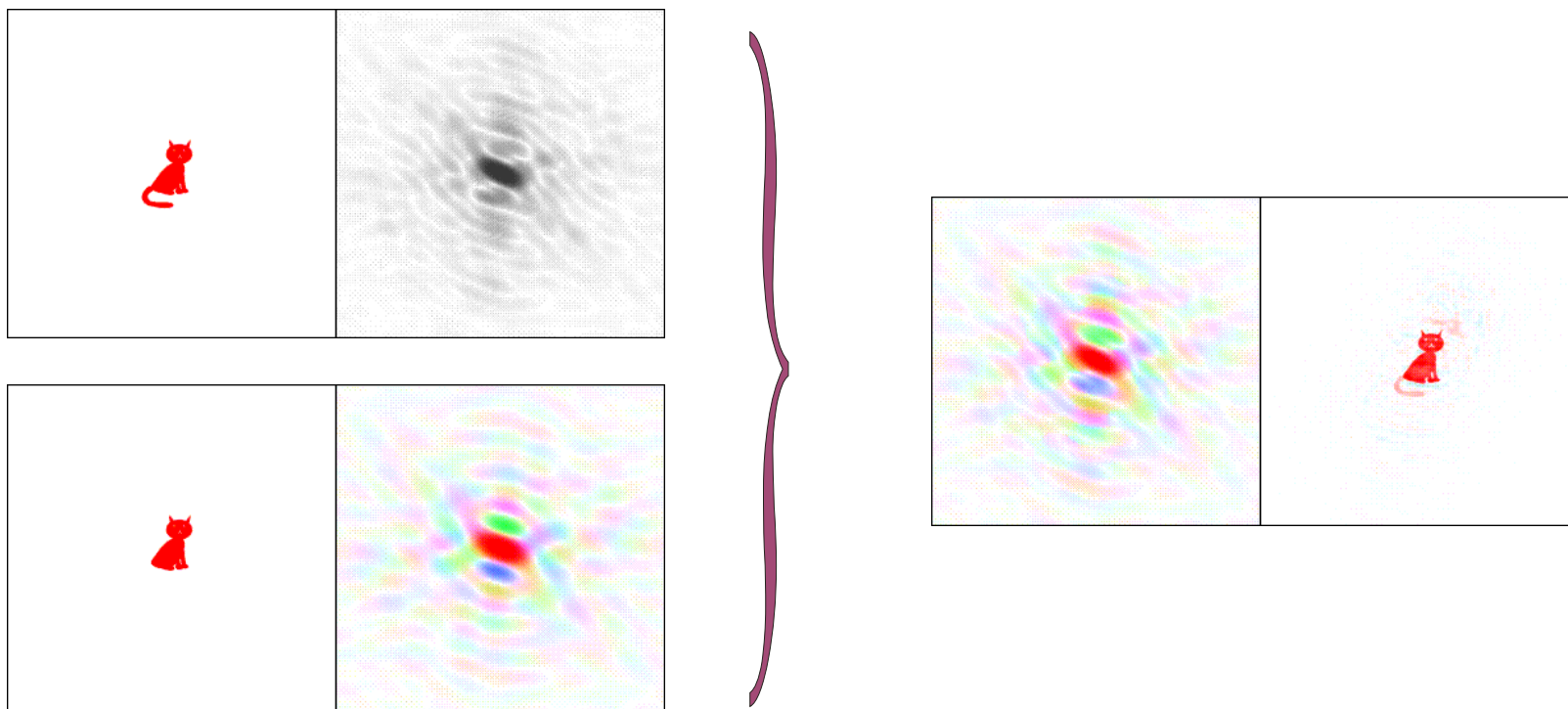
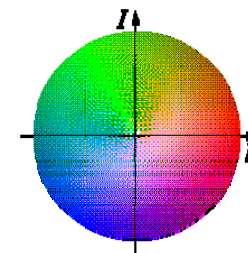
модуль $|F|$ - из экспериментальной интенсивности

фаза – из расчетной модели

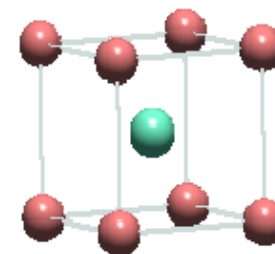
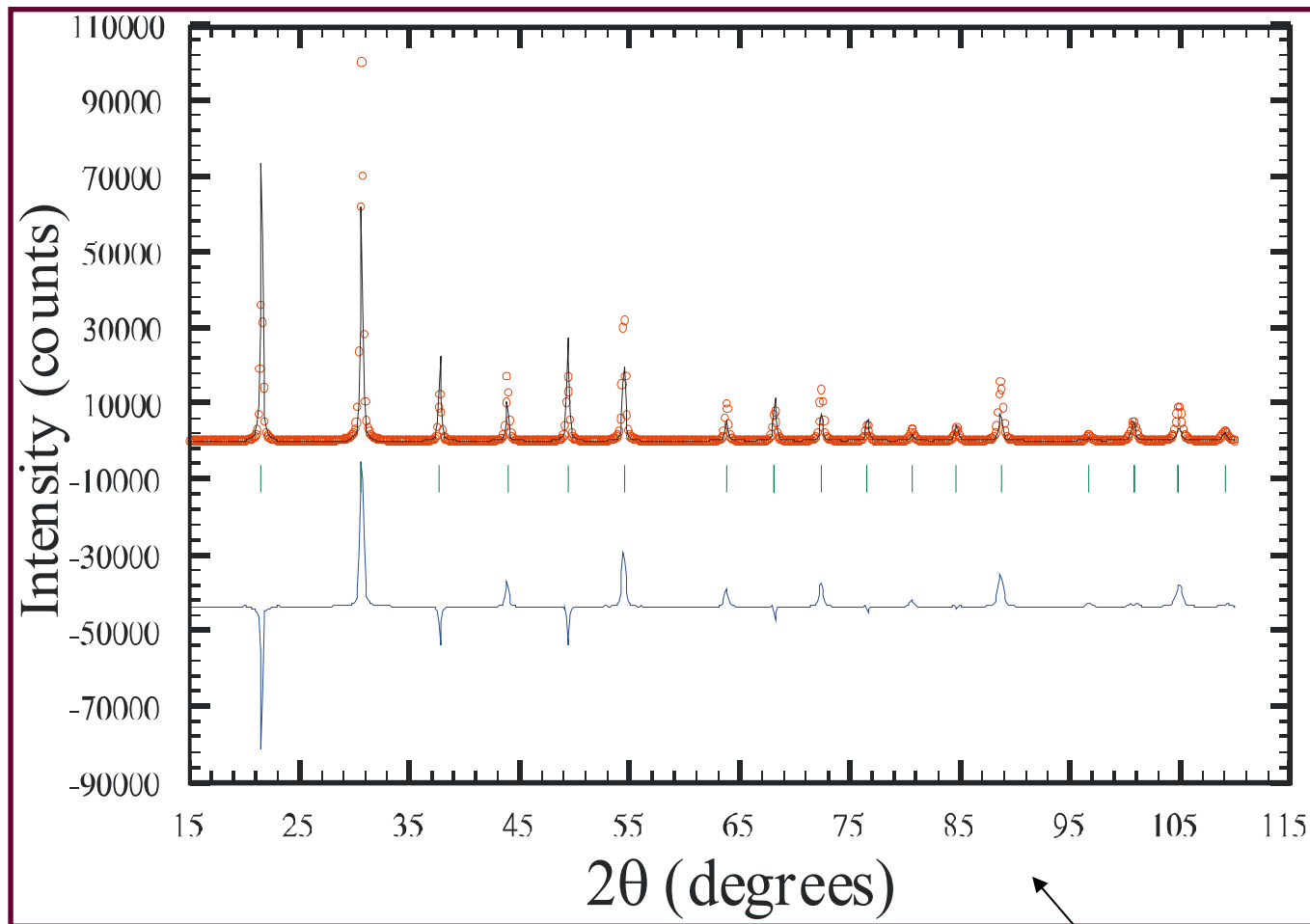
Разностный Фурье-синтез - 2: "CARTOON EXAMPLE"

(from "Kevin Cowtan's Book of Fourier")

Amplitude is represented by colour **saturation** and **brightness**, while phase is given by **hue**



Разностный Фурье-синтез - 2: CsCl



Pm3m

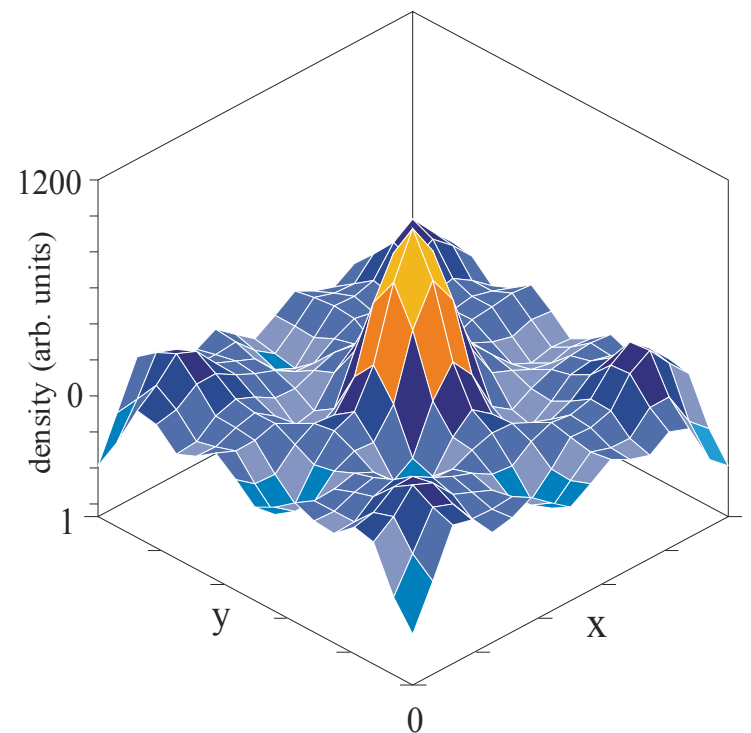
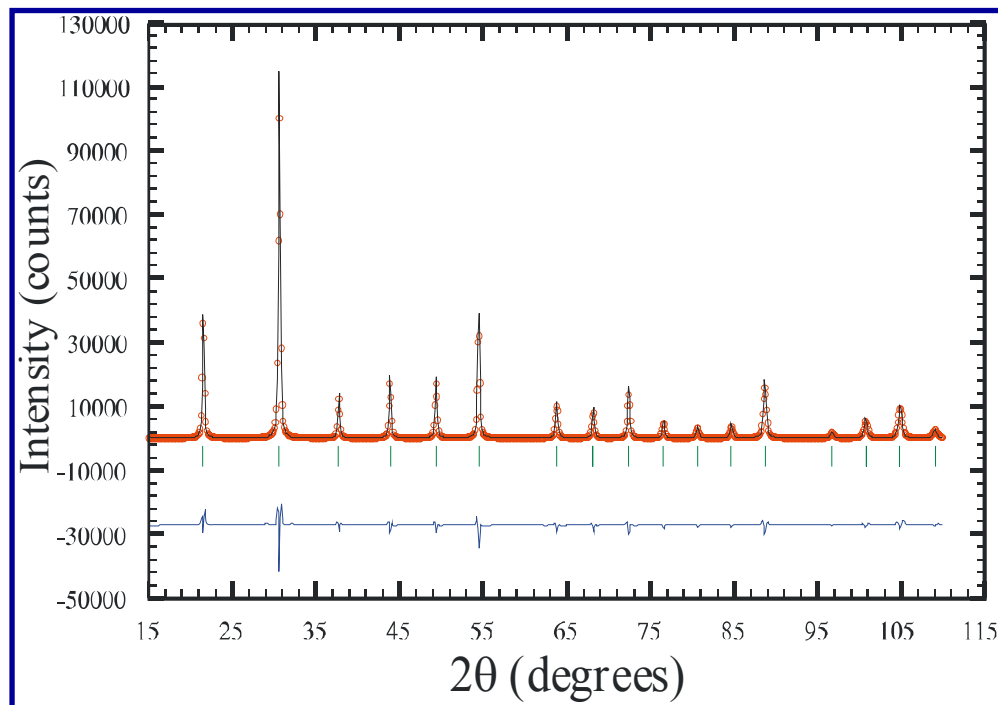
Cs (000)

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

fit with Cs atom only

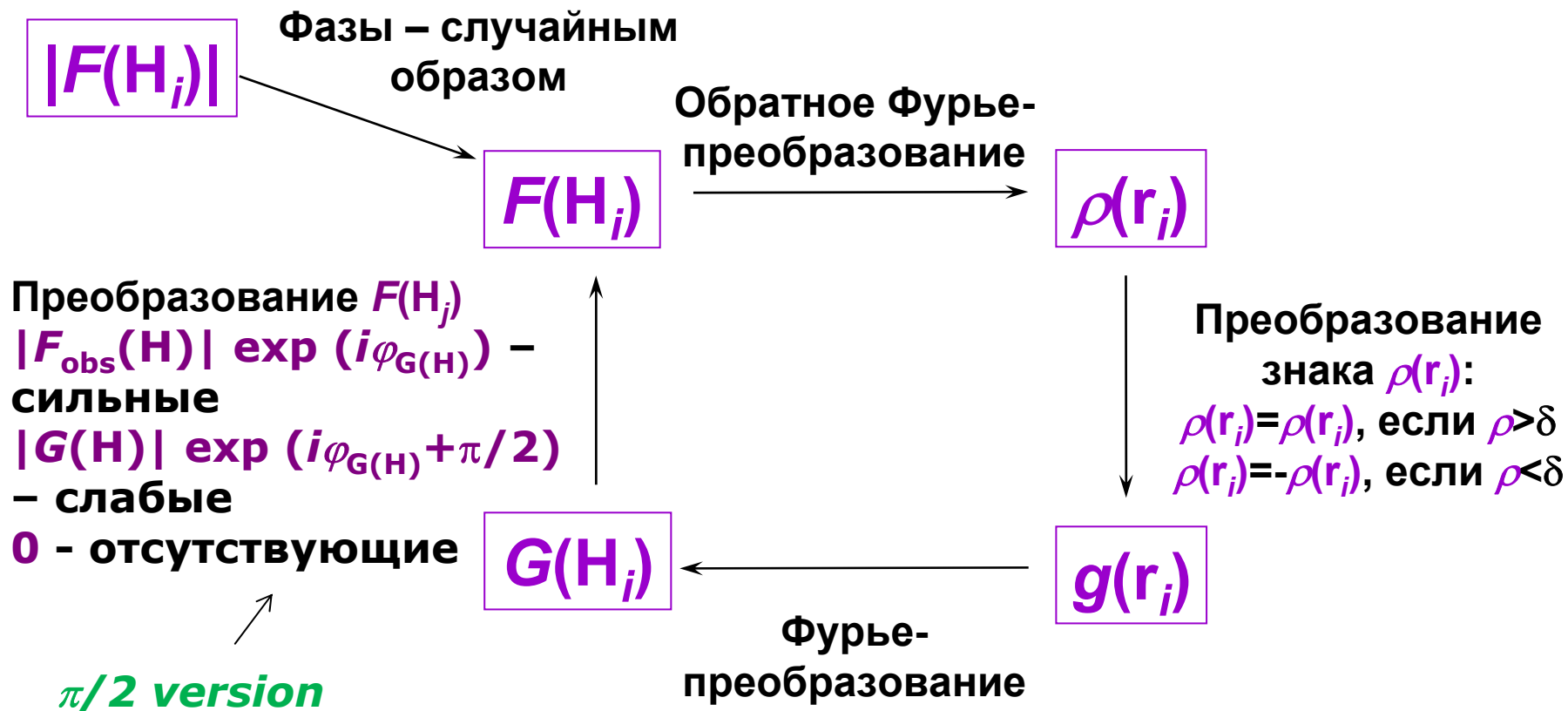
Разностный Фурье-синтез - 2: CsCl

a section of the
difference
Fourier map



after incorporation
of Cl – nice fit &
"featureless"
difference pattern

Charge flipping: основы метода



- как обычно в итерационных методах, процедура продолжается до достижения сходимости
- единственный параметр - δ

Выводы

**Порошковая дифракция – мощный инструмент для
решения кристаллических структур,
но монокристаллы лучше не перетирать**

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ