



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

---

**Методы решения кристаллических структур по  
порошковым дифракционным данным**

**version 2.7 @ 26.04.2012**

---

**Москва 2012**

# 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**  $\varphi$

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

**Структура -> Дифрактограмма : прямая задача**

**Дифрактограмма -> Структура : обратная задача**

# Задача о решении кристаллической структуры - определение

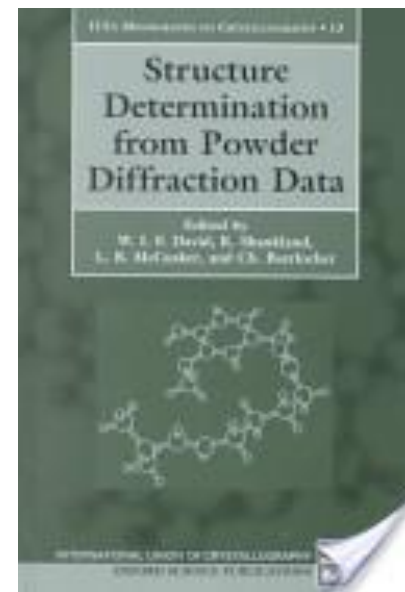
---

## Решение кристаллической структуры (определение):

определение параметров кристаллической структуры (координат атомов) с точностью, обеспечивающей возможность дальнейшего уточнения указанных параметров по процедуре МНК (методом Ритвельда) - т.е. мы должны попасть в окрестность глобального минимума

метод Ритвельда – метод  
УТОЧНЕНИЯ структуры  
(требуется МОДЕЛЬ).

Решение структуры – нахождение  
этой модели

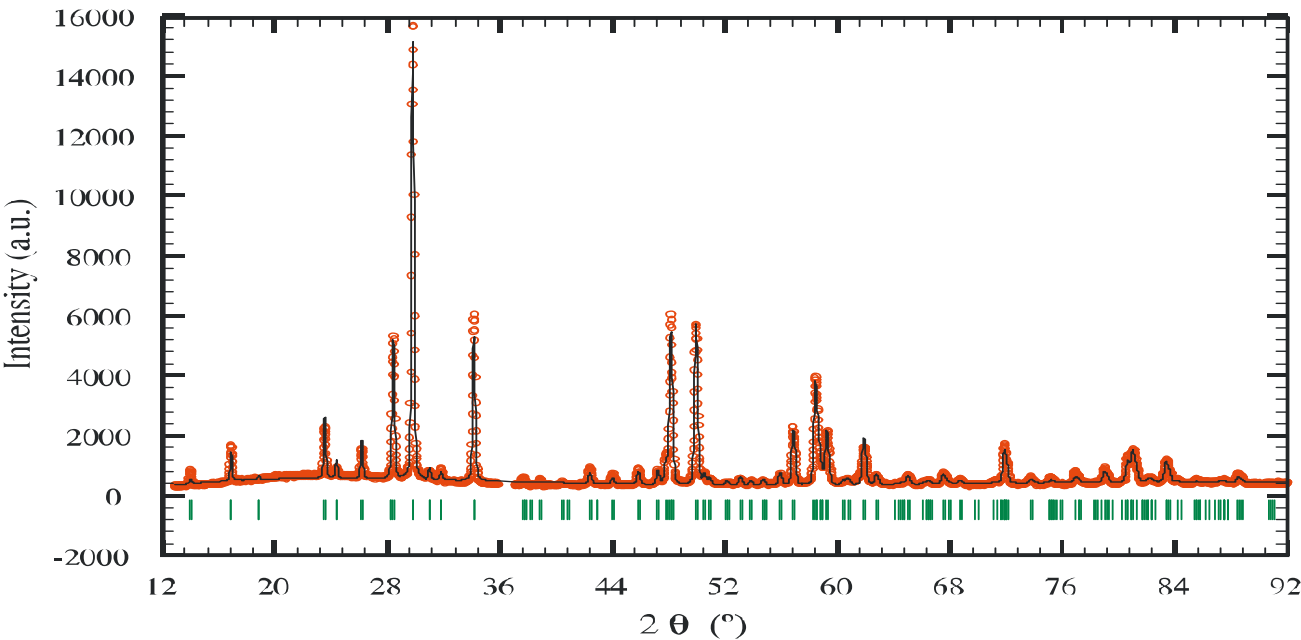


# Дифракция с порошка: перекрывание пиков

причина 1:  
кубическая решетка  
300 & 221  
411 & 330...

причина 2:  
пики, расположенные «рядом» по  $|Q|$ ,  
при «небесконечном» разрешении

Основное отличие от дифракции  
на монокристалле:  
**ПИКИ ПЕРЕКРЫВАЮТСЯ**



"плотность" пиков  
растёт с  
увеличением  $2\theta$   
и полуширина тоже

# 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*

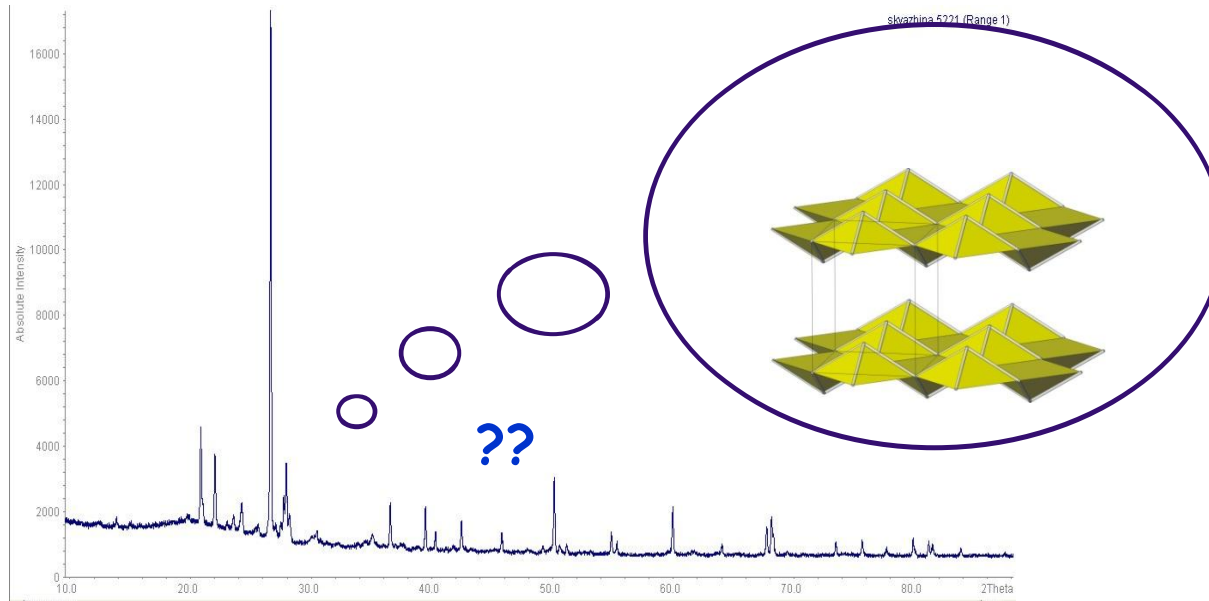
**Промежуточный вывод: в порошковом эксперименте есть две сложности**

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

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

<b>Title</b>	<b>The crystal structure of beta plutonium metal</b>
<b>Author(s)</b>	<b>Zachariasen, W.H.; Ellinger, F.H.</b>
<b>Reference</b>	<b>Acta Crystallographica (1963), v.16, pp.369-375</b>
<b>Space Group</b>	<b><i>I 2/m</i></b>
<b>Unit Cell</b>	<b><math>a = 9.284(3)</math> <math>b = 10.463(4)</math> <math>c = 7.859(3)</math> <math>\beta = 92.13(2)</math></b>
<b>Vol</b>	<b>762.88</b>
<b>Z</b>	<b>34</b>

# На пути к решению структуры...



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

*Получение однофазного образца с хорошей кристалличностью*

*Съёмка рентгеновского эксперимента высокого качества*

*Индицирование*

*Определение пространственной группы*

*Извлечение величин интенсивностей рефлексов*

*Поиск модели кристаллической структуры (решение)*

*Уточнение структуры методом Ритвельда (+ Фурье-синтез)*

## Шаг 1: индицирование

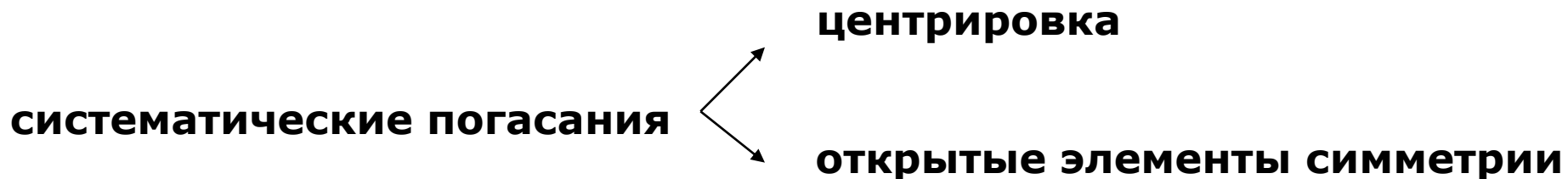
---

**“indexing is increasingly the limiting step in determining *ab initio* crystal structures from powders”**

**R. Shirley, 2004**

## Шаг 2: определение пространственной группы

---



**Возможные проблемы:**

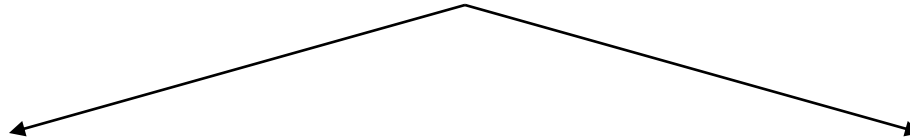
- 1) возможны «случайные погасания»**
- 2) наложение пиков**
- 3) различные группы могут иметь одинаковый набор погасаний**

←  
**обычно начинаем с наиболее симметричной группы,  
если нет указаний на более низкую симметрию  
(напр., сегнетоэлектричество)**



# Два пути решения структуры

---



определить

*(с какой-то точностью-  
достоверностью)*

массив структурных амплитуд  
| F| и дальше работать как с  
данными монокристалльного  
эксперимента

методы

"global optimization"

# 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

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

- анизотропное тепловое расширение

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

## ЧАСТО НАЗЫВАЮТ «profile matching»

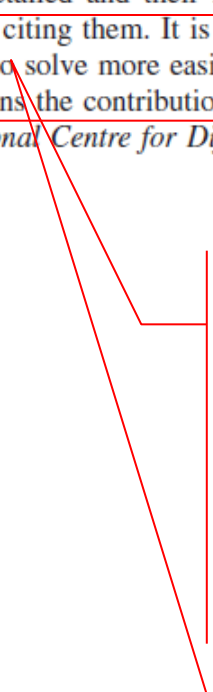
### Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection

Armel Le Bail<sup>a)</sup>

*Laboratoire des Oxydes et Fluorures, CNRS UMR 6010, Université du Maine, avenue O. Messiaen,  
72085 Le Mans Cedex 9, France*

(Received 30 June 2005; accepted 12 October 2005)

Methods extracting fast all the peak intensities from a complete powder diffraction pattern are reviewed. The genesis of the modern whole powder pattern decomposition methods (the so-called Pawley and Le Bail methods) is detailed and their importance and domains of application are decoded from the most cited papers citing them. It is concluded that these methods represented a decisive step toward the possibility to solve more easily, if not routinely, a structure solely from a powder sample. The review enlightens the contributions from the Louër's group during the rising years 1987–1993. © 2005 International Centre for Diffraction Data. [DOI: 10.1154/1.2135315]



**... these methods represent  
a decisive step toward the  
possibility to solve more  
easily, **if not routinely**, a  
structure solely from a  
powder sample**

# Structure factor extraction: методы ЛеБеля и Паули.

---

## 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!**

# Проблема фазы и функция Паттерсона

Интенсивность рассеяния

$$I(q) \sim |f(q)|^2$$

Амплитуда волны

$$I(q) \sim \int e^{iqr} G(r) dr$$

$$f(q) \sim \int e^{iqr} b(r) dr$$

→  
фазу знаем

→  
фазу не знаем

$$G(r) \sim \int e^{-iqr} I(q) dq$$

$$b(r) \sim \int e^{-iqr} f(q) dq$$

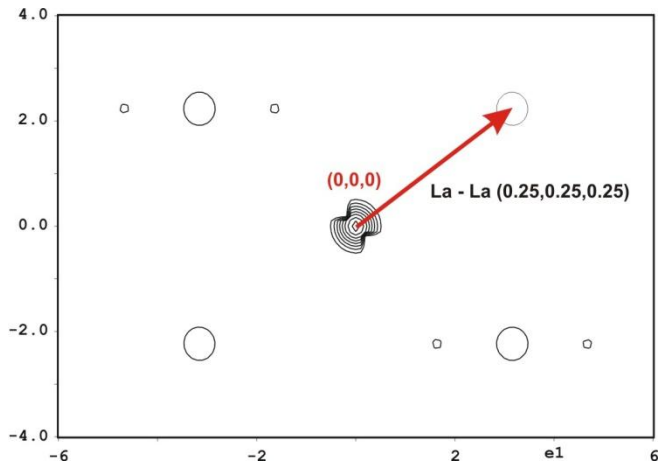
Парная корреляционная функция

Рассеивающая плотность

Максимумы функции Паттерсона – межатомные вектора

$$G(r) = \int b(u) b(u + r) du$$

←  
самосвертка  
рассеивающей  
плотности



Функция Паттерсона (или ее непрерывный аналог – PDF = ФРРА) рассчитывается непосредственно из экспериментальных данных

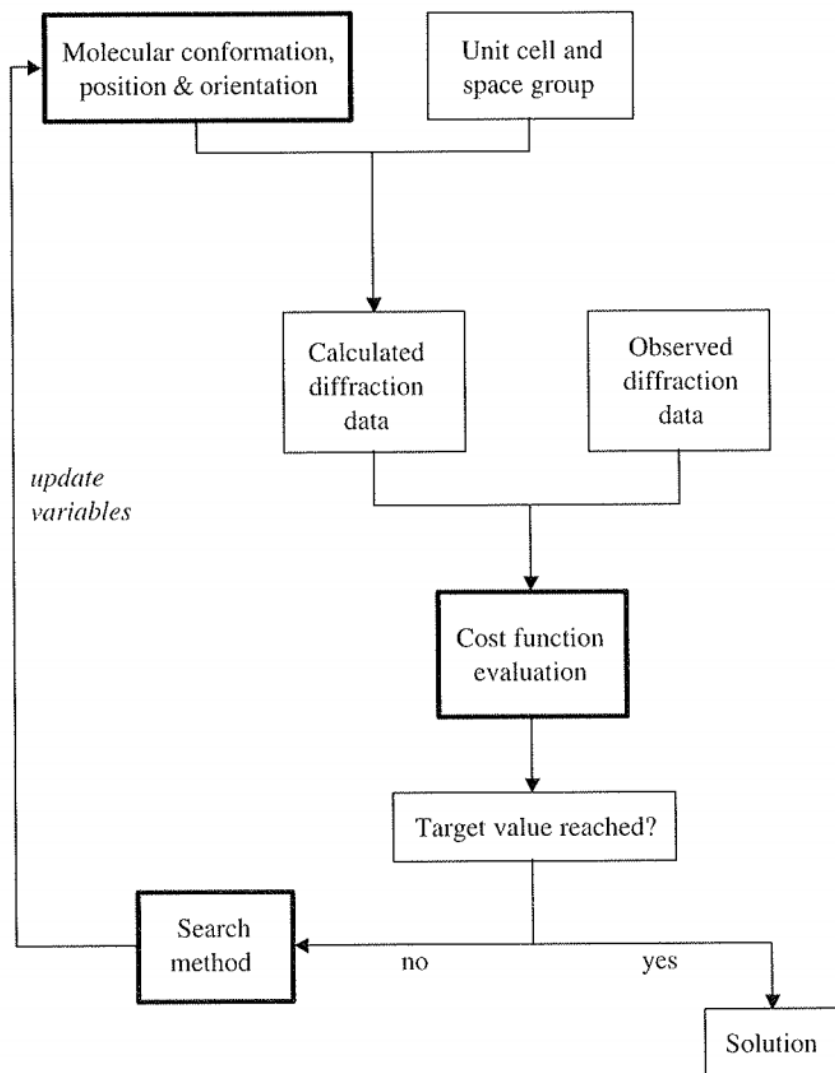
**На самом деле, некоторая информация о фазах скрыта в распределении  $|F|$ !**

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

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

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

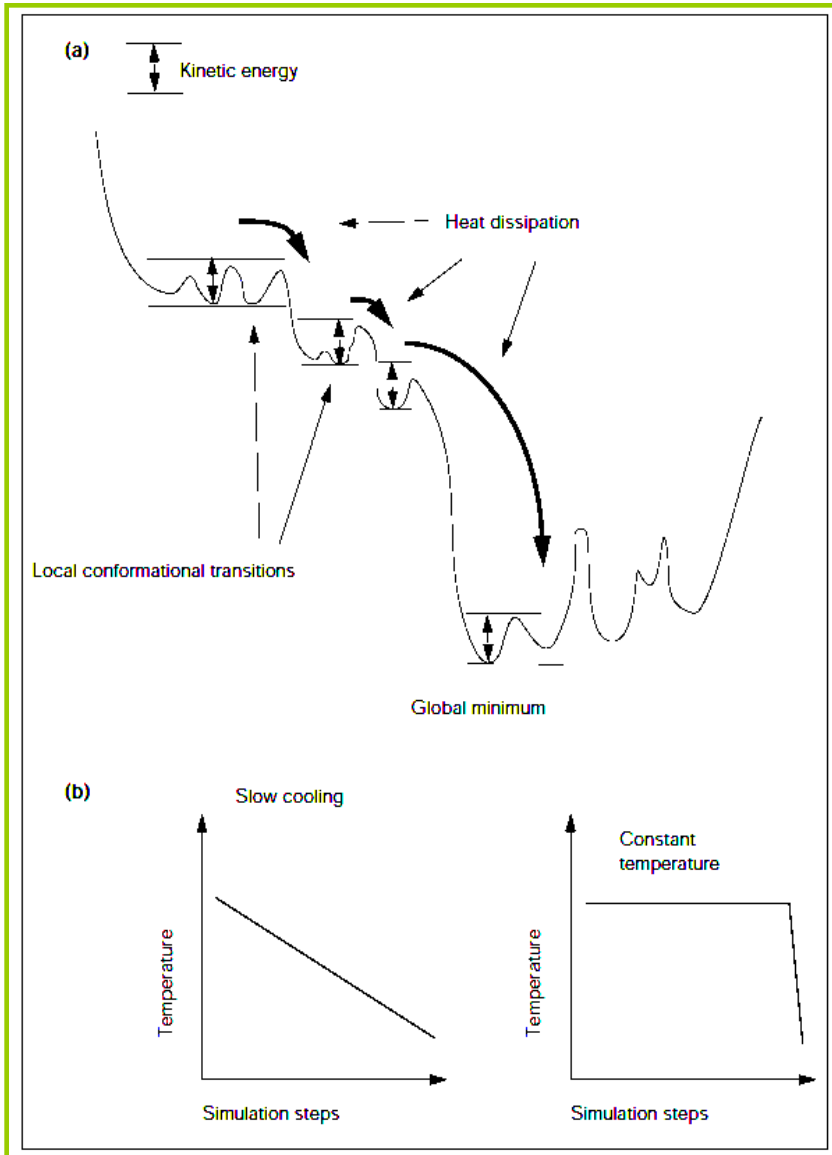
# Global optimization methods: предостережение



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 №1: simulated annealing



**одна из реализаций метода  
Монте-Карло**

**реализован (в частности)  
в программе  
«Topas» (Bruker)**

**вероятность «удерживания»  
системы в минимуме  
контролируется  
«температурой»**

**“search method  
with a physical basis”**



# Пример современного метода №2: генетические алгоритмы

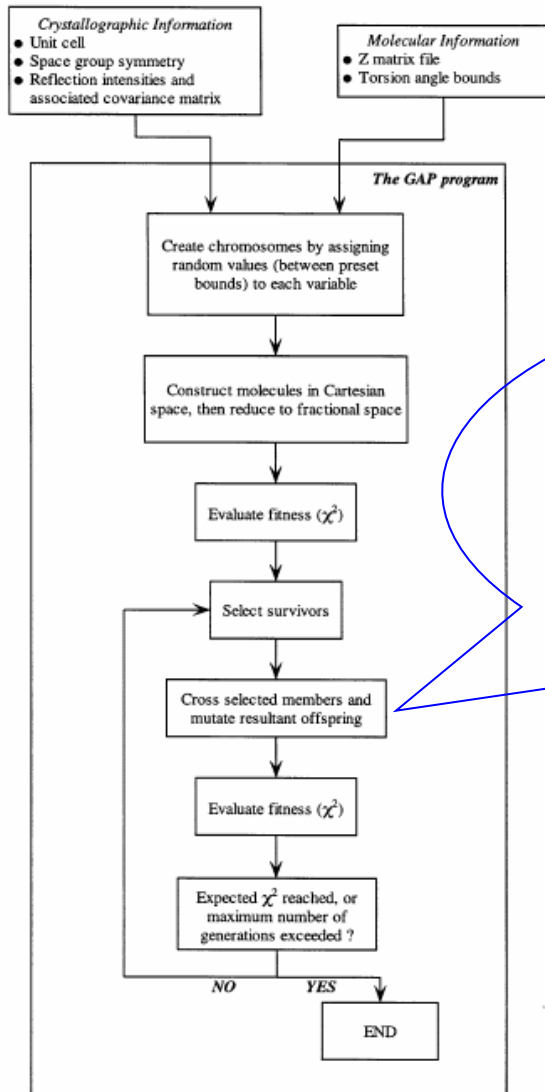


Fig. 5. A flow chart outlining the operation of 'the GAP' computer program.

**In the genetic algorithm, a population of trial structures is allowed to evolve subject to well defined rules governing mating, mutation and 'natural selection'**

**“search method with a biological basis”**

## **«Почти стандартная» схема:**

- положение тяжелого атома определяется на первом этапе (напр., по Паттерсону) - и на последующих этапах фиксируется**
- остальная структура - оптимизируется (SA, GA...)**

## "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

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

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

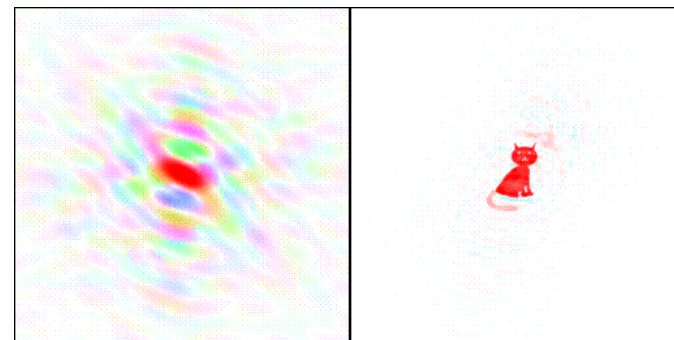
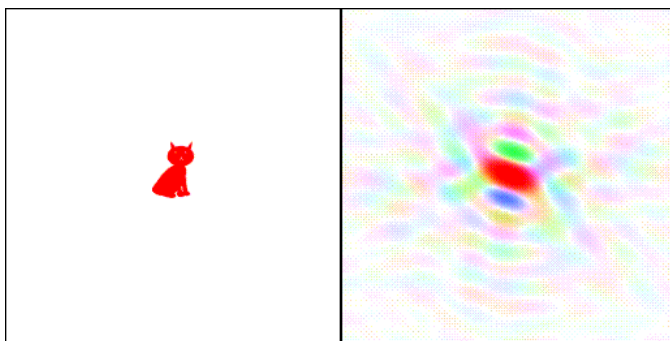
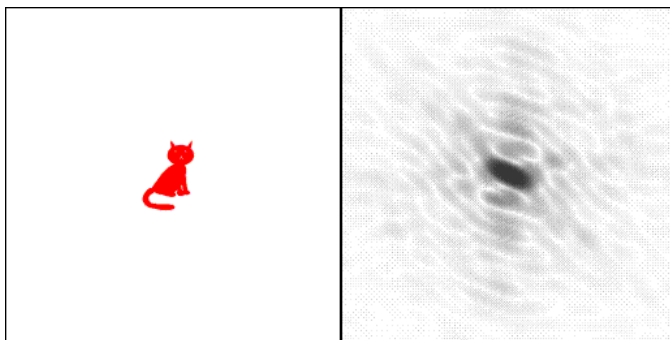
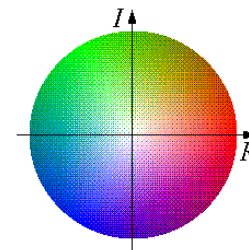
электронная  
плотность

на практике фаза неизвестна =>  
поэтому в качестве  $F_{hkl}$  используется “смесь”:  
модуль  $|F|$  - из экспериментальной интенсивности  
фаза – из расчетной модели

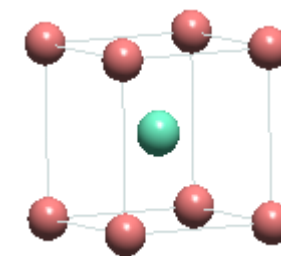
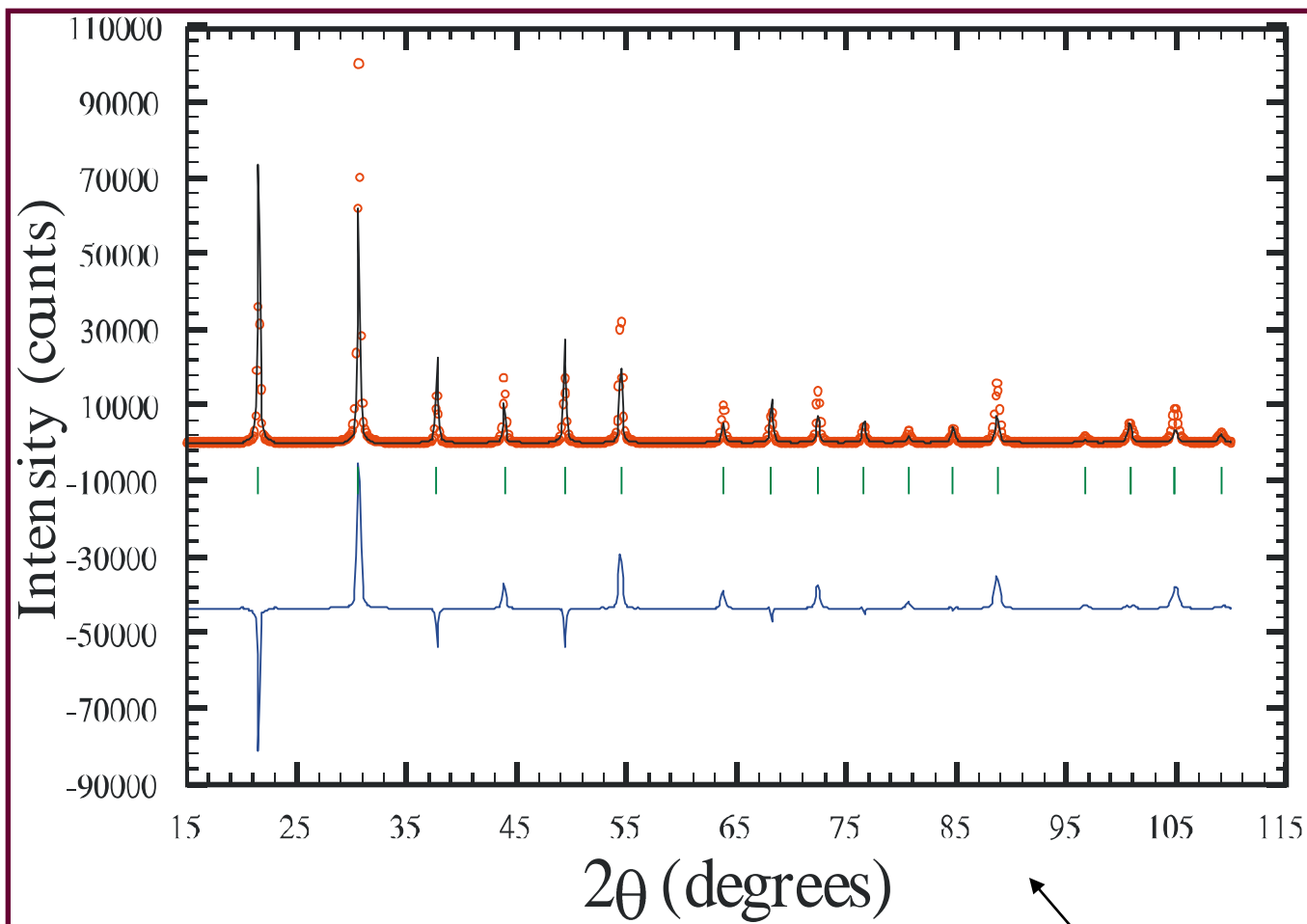
# Разностный Фурье-синтез - 2: "CARTOON EXAMPLE"

(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

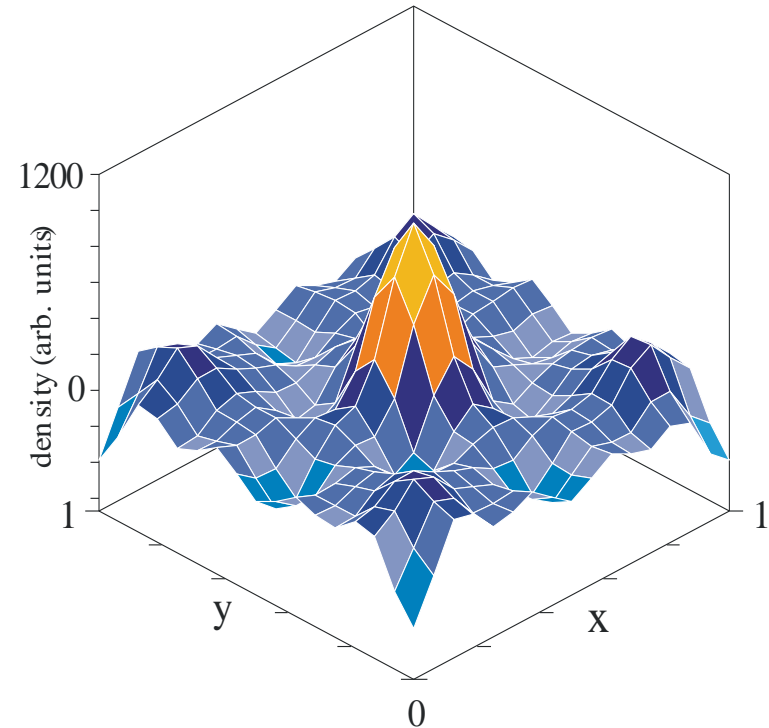
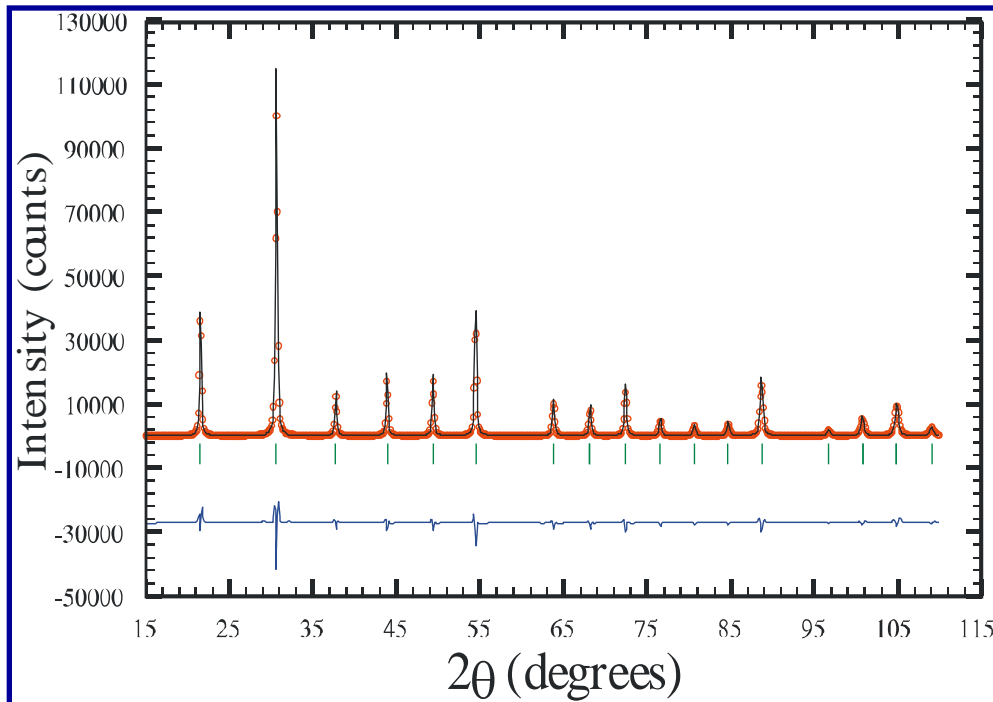
Cs (000)

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

fit with Cs atom only

# Разностный Фурье-синтез - 2: CsCl

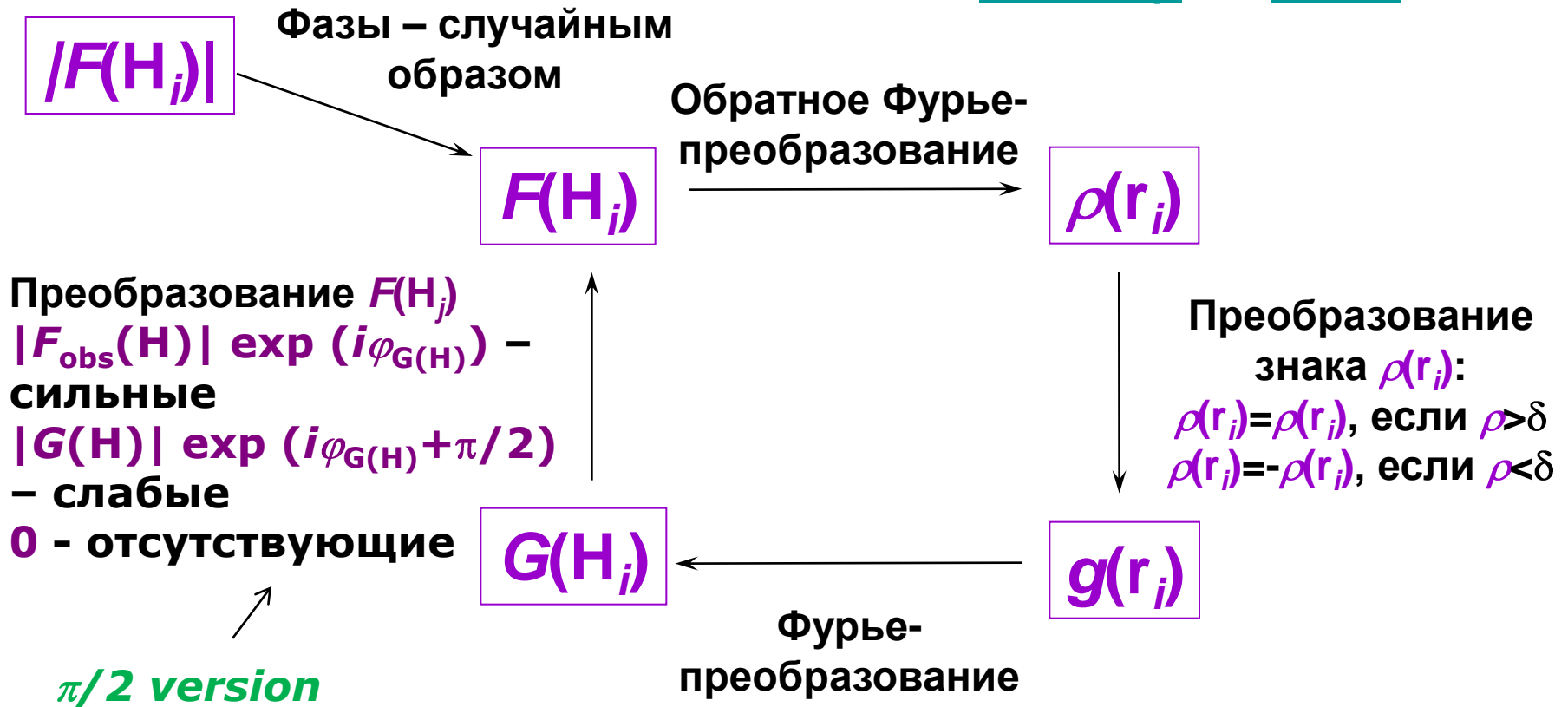
a section of the  
difference  
Fourier map



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

# Charge flipping: основы метода

*Acta Cryst.* (2004). A60,  
*Ab initio* structure solution by  
charge flipping  
[G. Oszlányi](#) and [A. Süto](#)

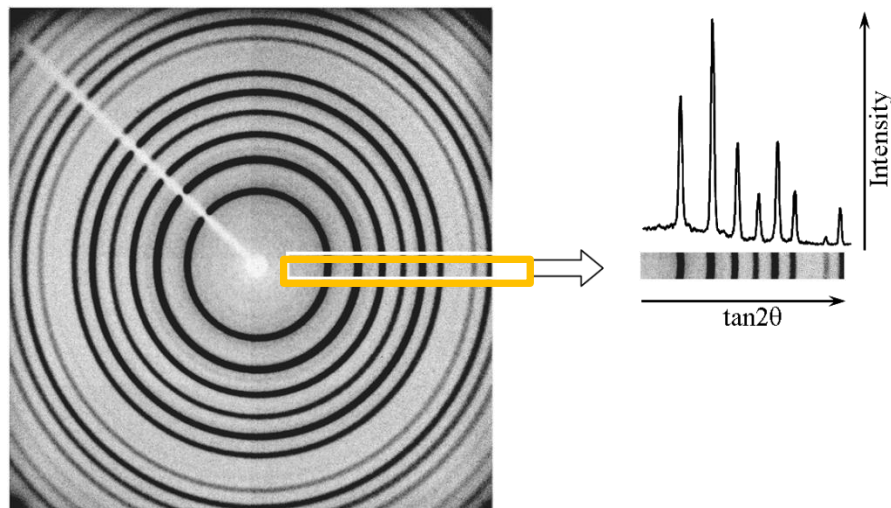
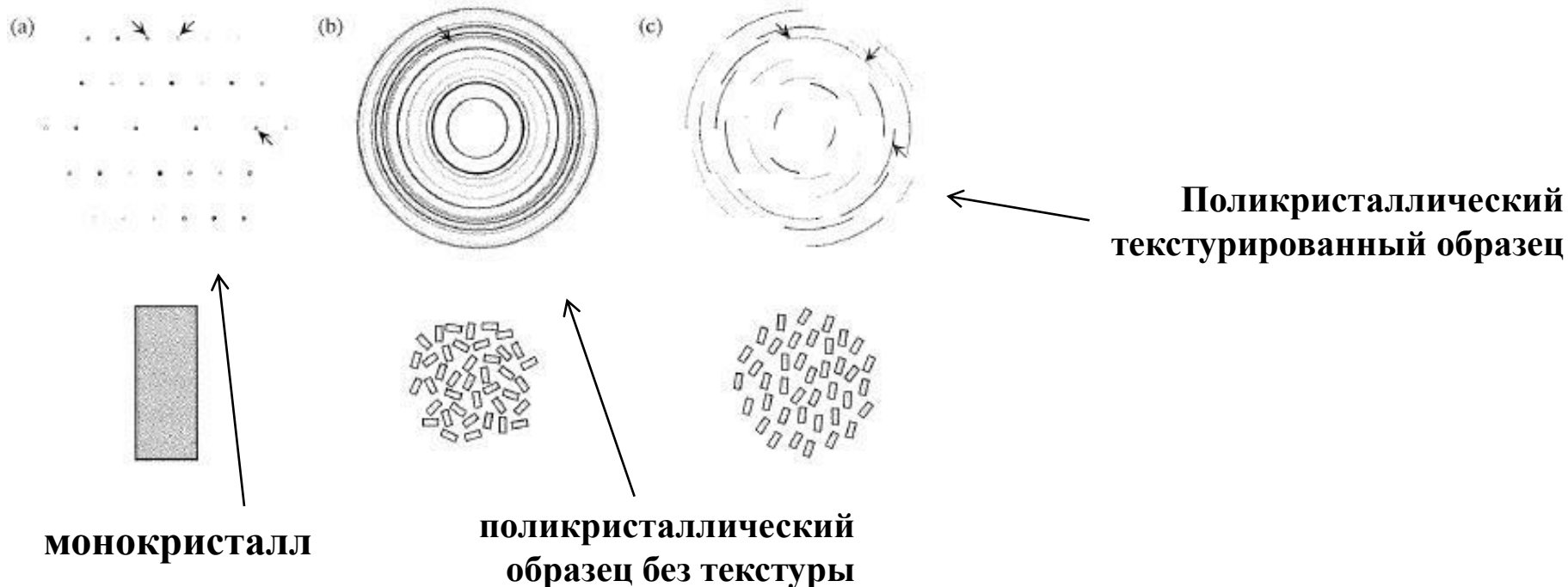


- как обычно в итерационных методах, процедура продолжается до достижения сходимости
- единственный параметр -  $\delta$



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**

# Дифракция с порошка как проекция



Дифрактограмма порошка – 1D проекция 3D картины

(на ось - модуль дифракционного вектора)