# Определение структуры по порошковым данным

















P4	1/mm	m [12	3]				p.g. F	P4	
р.	g.	4/mm	nm		1	0	1	2	18 469
1	0	1	2	18.469	1	1	1	2	21 572
1	1	1	2	21.572	2	0	0	3	22 206
2	0	0	3	22.206	0	0	2	0	22.200
0	0	2	0	22.206	1	0	2	1	22.200
1	0	2	1	23.423	± 2	0	1	2	23.423
2	0	1	3	24.866	<b>`</b>	1	-	<u> </u>	24.000
0	1	2	0	24.866		-	4	0	24.000
1	1	2	1	25.966		2	1	0	24.866
1	0	2	2	26.764	<u> </u>	4	1	1	25.966
					- 0	1	2	1	25.966
					1	0	2	2	26.764







6 отличий монокристального и порошкового экспериментов

1. Число независимых отражений – 0

- Решение: Учёт фактора повторяемости (при правильном выборе Пр.гр.) 2. Наложение пиков
- Решение: Профильный анализ, Le Bail
- 3. Малая интенсивность линий на больших углах Решение: Съёмка с большими временами накопления Использование нейтронного эксперимента 4. Низкая точность определения интенсивностей

- 4. Позкая Точность определения интенсивностей
   Решение: См. пп.2 и 3
   5. «Потеря» сверхструктуры
   Решение: ЭД, см. пп.3 и 4
   6. Наличие преимущественной ориентации (текстура)
   Решение: специальное приготовление образцов











### Когда используем решение структуры по порошковым данным?

- НЕТ монокристаллов ЕСТЬ исходная информация о веществе:
  - состав
- параметры ячейки пространственная группа -НАДО уточнить структуру по <u>имеющейся</u> модели
- -ОЧЕНЬ хочется

Первое "*ab initio*" решение структуры: β-plutonium (1963):

 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

Ζ 34









Проблемы ab initio решения

I - Индицирование рентгенограммы

II – Принципиально другой эксперимент

#### Индицирование рентгенограммы

1. Подбор изоструктурного соединения

состав,  $\boldsymbol{r}_{A}{:}\boldsymbol{r}_{B}{:}\boldsymbol{r}_{X}$ , координационные полиэдры атомов

K₂NiF₄	1.73:0.70:1.145	Ni - октаэдр
∕lg₂VO₄	1.03:0.78:1.21	V - октаэдр
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.73:0.26:1.21	S - тетраэдр











#### Программы автоиндицирования

#### ΙΤΟ

J.Visser, J.Appl.Cryst. **2**, 89-95 (1969) Основан на математических соотношениях в обратной решётке. Особенно удобен для низших симметрий.

#### TREOR

Р.-Е. Werner et. al, J.Appl.Cryst. **18**, 367-370 (1985) Использует метод проб и ошибок при переборе Миллеровских индексов для выбранных базовых линий. Особенно удобен для ромбической и высших симметрий.

#### DICVOL

А.Boultif & D.Louër, J.Appl.Cryst. **24**, 987-993 (1991) Метод последовательного разложения. Работает для всех симметрий

> Powder indexing is not like structure analysis, which works well on good data, and will usually get by on poor data given a little more time and attention. Powder indexing works beautifully on good data, but with poor data it will usually not work at all.

"Data accuracy for powder indexing" – R. Shirley - NBS Spec. Publ. 567 (1980)

## Î

- использование профильного анализа

- использование внутреннего стандарта





"These measures of goodness of fit must not substitute for scientific judgement"

E. Prince, in "The Rietveld method"

(Ed. by R.A. Young)



Особенности решения структуры по интегральным интенсивностям.

- 1. Независимо от значения R-фактора получаем модель структуры
- 2. Тепловые параметры не имеют практического смысла
- 3. Большое число коррелирующих параметров при уточнении.
- 4. Много ложных максимумов на Фурье-картах
- Много локальных минимумов при уточнении (задача найти глобальный минимум, т.е. правильное решение

Такое решение – подготовка к уточнению методом Ритвельда

## Методы Монте-Карло

Основные принципы:

- Положение атомов в элементарной ячейке изначально неизвестно
- Число уточняемых параметров уменьшается за счёт Rigid Body
- Минимизируемый параметр зависит от программы (например, R<sub>I</sub>, R<sub>P</sub>, энтропия)

Результат – опять же модель для метода Ритвельда!











При поиске решения мы не учитывали:

- 1. Профильные параметры
- 2. Наличие текстуры
- 3. Изменение длин связей
- 4. Наличие кислородных вакансий







# Где взять программы? Какие?

www.ccp14.ac.uk ссылки на программы, сравнение различных программ и пакетов, конференции, ОЧЕНЬ полезная информация, если что-то не получается.

 GSAS (General Structure Analysis System) Самый мощный пакет программ для решения и уточнения структур по порошковым данным.
 RIETAN – раньше была самой простой для освоения программа.
 FULLPROF – чуть сложнее, но очень неплохо (только Ритвельд).
 JANA (имя) – за последнее время превратилась в одну из самых удобных.
 CSD (Crystal Structure Determination) – просто, удобно и красиво. Но за деньги...

SirPow2004 - только кнопка За результат (часто очень хороший) Ехро2004 не отвечает. Fox – хорошо работает на органических и неорганических объектах MRIA – у В.В. Чернышёва (интерфейс – вражеский)

# **Rietveld method**

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} PLG_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{prof} (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl}A + y_{bi}$$

S - шкальный фактор

- PLG<sub>hki</sub> фактор поляризации-Лоренца
- F<sub>prof</sub> профильная функция
- Р<sub>hkl</sub> текстурный параметр
- А фактор поглощения
- у<sub>ы</sub> интенсивность фона

#### Основные особенности метода

- Минимизируется разница между рассчитанным и экспериментальным профилями.
- Систематические и случайные наложения пиков учитываются в профиле рентгенограммы.
- 3. Считается СТРУКТУРА, а не профиль.
- 4. Исходная модель должна быть близка к реальной.
- 5. Можно уточнять несколько структур, используя один профиль.

 $s_y = \Sigma w_i (y_i - y_{ci})^2$ 

функция нелинейная, поэтому решение находим итерационно

$$\Delta x_k = \sum_j M_{jk^+} \frac{\partial S_y}{\partial x_k}$$

Если стартовая модель далека от реальной, то шансы найти глобальный минимум ≈0%.

Исходная матрица:

у – интенсивность в точке

z – число уточняемых параметров,

т.е. вклад каждой(!) точки на рентгенограмме в каждый параметр структуры

 $M_{jk}=y_i \times z_k$ 

## Step-by-step Refinement

Параметры и последовательность уточнения:

- 1. Профильные общие (независимые от фазы)
- 2. Профильные для фазы (F<sub>prof</sub>, FWHM и т.д.)
- 3. Атомные (координаты, тепловые параметры)
- 4. Поправки (текстура, поглощение и т.д.)

Пример: Уточнение в Rietan'e структуры Pb1.5V2(PO4)3 в присутствии V2O3. а=9.782 A а=4.955 A S.G. P213 с=13.974 / S G. B-30. a=4.955 A c=13.974 A S.G. R-3c Изоструктурно KBaCr2(PO4)3

1. Профильные общие (независимые от фазы) параметры

Zero shift (Z) – сдвиг первичного пучка от оптической оси гониометра Displacement (Ds) – сдвиг образца вдоль пучка Background parameters – коэффициенты полинома

## Проблема фона.

Возможности задания: по точкам вручную
 аппроксимация отрезками сплайнами

полиномом

 $y_{bi} = \sum_{m} B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m$ 

ВКРОЅ – центр рентгенограммы

- должен постоянно уточняться - степень полинома увеличивать постепенно - критерий достаточности esd's

Без правильного описания фона делать нечего

#### 2. Профильные параметры для фазы

s – шкальный фактор

Pseudo-Voight – составляющие Гаусса и Лорентца для полуширины

Asymmetry – параметр асимметрии

Preferred-

orientation – текстурный параметр. Уточняется на последних этапах

#### Профильные параметры для разных фаз различны.

Порядок уточнения профильных параметров:

1. Фон

- 2. Параметры ячейки (-ек)
- 3. Сдвиг нуля
- 4. Полуширины
- 5. Асимметрия

#### Параметры элементарной ячейки уточняются постоянно

Полуширины уточняются как функция:

H<sup>2</sup>=Utan<sup>2</sup>0 + Vtan0 + W База пика:

> Faycc 5-6 FWHM Лоренц 20-40 FWHM Подбирается экспериментально исходя из анализа профиля

### Атомные параметры

 $F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\exp[-M_j]$ 

- где
- N<sub>i</sub> заселённость
- М<sub>ј</sub> тепловой параметр

- Уточнение координат: 1. Позиции тяжёлых атомов 2. Позиции лёгких атомов 3. Тепловые параметры тяжёлых атомов 4. Тепловые параметры лёгких атомов в блоке







Клинический случай…	
LigBeHd Construction Constru	Mysics North Standard Reference Laboration and an Angeline And Reference of Conservation Reference







Индицирование	Индицирование: TREOR90				
Composition	Li2BeD4				
Formula weight	30.95				
Crystal system	monoclinic				
Space group	P2 <sub>1</sub> /c [14]				
a( )	7.06228(9)				
b()	8.3378(1)				
c()	8.3465(1)				
β,°	93.577(1)				
Volume ( 3)	490.52(1)				
Z	8				
D <sub>cale</sub> , g.cm-3	0.838				
Color	white				
μ (cm <sup>-1</sup> )	0.66				
Temperature, K	293				
	Data	iset			
	XPD	NPD			
Radiation, wavelength ( )	CuK <sub>a1</sub> , 1.5406	-			
Diffractometer	STADI/P, Stoe	HRFD in Dubna			
Data collection mode	Debey-Scherrer	TOF			
20 (°) and d-range (Å) used for refinement	10-100	0.8-2.8			





# При составе Li<sub>2</sub>BeH<sub>4</sub>

ВеН<sub>4</sub> тетраэдры Ве-Н ~1.4 Å (из литературы)

Neutron experiment Программа EXPO: время решения 15 мин.

основная проблема: перевод данных TOF -> CW

Атомы Li не находятся!





