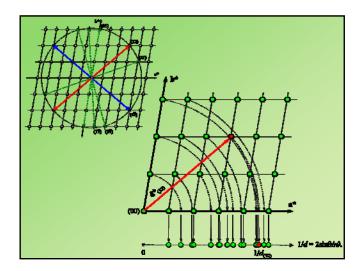
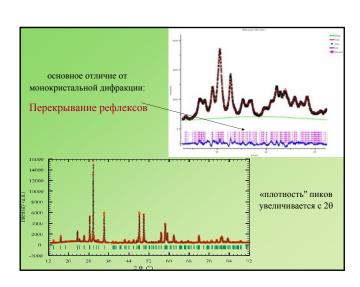
Определение структуры по порошковым данным

Основные проблемы Методы решения *ab initio*

- классические методы методы Монте-Карло метод Ритвельда







|F|2 - структурный фактор.
Вносит основной вклад в интенсивность, т.к. зависит от положения и типов атомов в ячейке.

Для расчетов используются интегральные интенсивности!!!

k=*K*×V - transmission

$$k=K/2\mu$$
 - reflection

$$K = \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \times \frac{N^2 l}{32\pi R}$$

N - число эл.ячеек на ед. объема R - расстояние образец-счетчик I - высота щели счетчика

фактор поглощения: A=f(m,r,θ), m - линейный коэф. поглощения, г - толщина поглощающего слоя

Возможность: $I/I_0 = k \times (PLG) p \times A \times |F|^2$

PLG=P/L L=sin2θcosθ фактор поляризации Лоренца (геометрии)

Р - зависит от первичного пучка:

Неполяризованный

Поляризованный

$$P = 1 + \cos^2(2\theta)$$

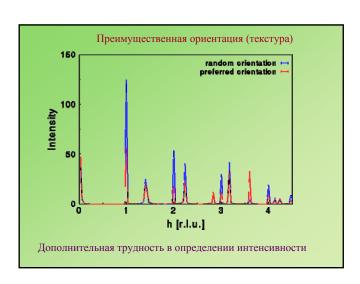
$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta_{mono}) \times \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\theta_{mono})}$$

возможность: $I/I_0 = k \times PLG \times p A \times |F|^2$

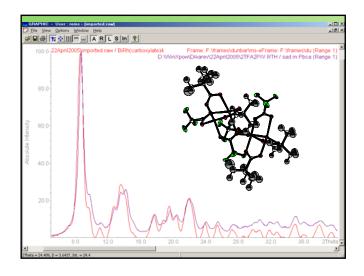
ФАКТОР ПОВТОРЯЕМОСТИ

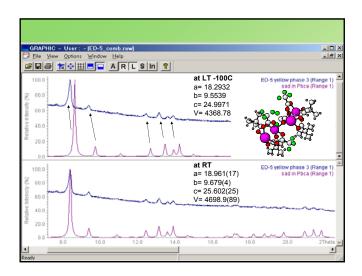
Класс симметрии	hkl	hhl	0kl	001
O _h , O, T _d	48	24	24	6
D _{6h} , D ₆ , C _{6v} , D _{3h}	24	12	12	2
D _{4h} , D ₄ , C _{4v} , V _d	16	8	8	2
C _{4h} , C ₄ , S ₄	8	8	8	2

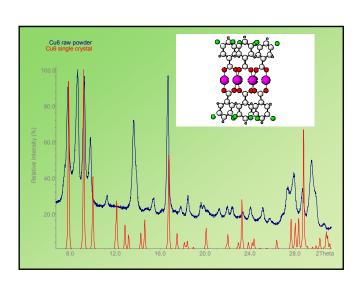
P	1/mm	ım [12	231				P4 [7 p.g. l		
p.,		4/mm							
1	0	1	2	18.469	1	0	1	2	18.469
1	1	1	2	21.572	1	1	1	2	21.572
2	0	0	3	22.206	2	0	0	3	
0	0	2	0	22.206	0	0	2	0	22.20
1	0	2	1	23.423	1	0	2	1	23.42
2	Ö	1	3		3	0	1	3	24.86
0	1	2	0	24.866	0	1	2	0	24.86
1	1	2	1	25.966	→ 0	2	1	0	24.86
1	0	2	2	26.764	2	2	1	1	25.96
1	U	2		20.704	O	1	2	1	25.96
					1	0	2	2	26.76
	ا م	uaa n	noctr	ранственную гру	TOU HO MO	WOM	OUDO	опит	ь ФПІ



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 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





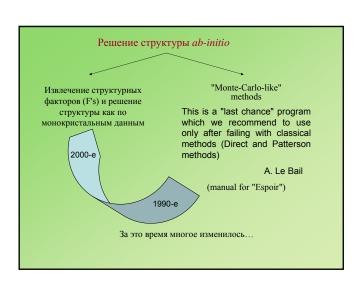


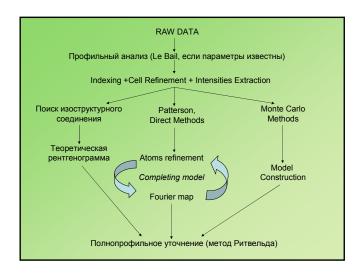
Когда используем решение структуры по порошковым данным? - НЕТ монокристаллов - ЕСТЬ исходная информация о веществе: состав параметры ячейки пространственная группа -НАДО уточнить структуру по имеющейся модели - ОЧЕНЬ хочется

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

Space Group I 2/mUnit Cell a= 9.284(3) b= 10.463(4) c= 7.859(3) β = 92.13(2) Vol 762.88 Z 34



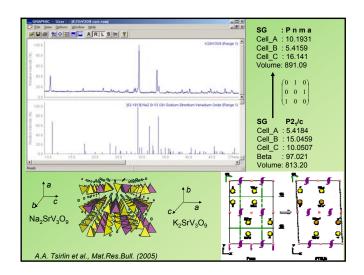


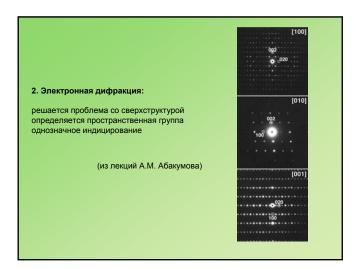
Проблемы ab initio решения

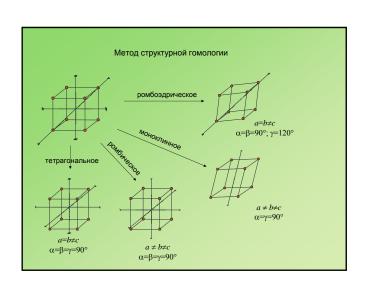
I - Индицирование рентгенограммы
II – Принципиально другой эксперимент

Индицирование рентгенограммы

1. Подбор изоструктурного соединения состав, $\mathbf{r}_{\mathbf{a}}$: $\mathbf{r}_{\mathbf{a}}$: $\mathbf{r}_{\mathbf{x}}$, координационные полиэдры атомов









ITO

J.Visser, J.Appl.Cryst. 2, 89-95 (1969)

Основан на математических соотношениях в обратной решётке. Особенно удобен для низших симметрий.

TREOR

P.-E. 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

A.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)

ſ

- использование профильного анализа
- использование внутреннего стандарта

Критерии правильности (факторы недостоверности)

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}$$

R-Bragg factor (or R-intensity) Goodness-of-Fit

 $R_F = \frac{\sum |I_{obs}^{1/2} - I_{cale}^{1/2}|}{\sum_{s=1/2}^{1/2} |I_{obs}^{1/2} - I_{cale}^{1/2}|}$

S=[S_v/(N-P)]^{1/2}=R_{wP}/R_e

 $K_F = \frac{1}{\sum I_{obs}^{1/2}}$

R-structure factor

<1.3

 $R_{P} = \frac{\sum \left| y_{i}^{obs} - y_{i}^{calc} \right|}{\sum y_{i}^{obs}}$ R-profile factor

 R_e =[(N-P)/ Σ w_iy_{iobs}]^{1/2} N – число точек P – число уточняемых параметров

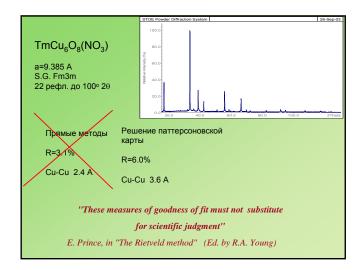
$$R_{wP} = \left\{ \frac{\Sigma w_i \left(y_i^{obs} - y_i^{calc}\right)^2}{\Sigma \, w_i \, y_i^{2(obs)}} \right\}^{1/2} \text{ weighted} \\ \text{R-profile facto}$$

Разностная дифрактограмма

"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
- 5. Много локальных минимумов при уточнении (задача найти глобальный минимум, т.е. правильное решение

Такое решение – подготовка к уточнению методом Ритвельда

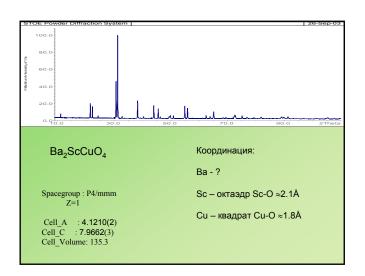
Методы Монте-Карло

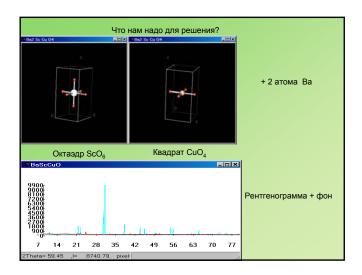
Основные принципы:

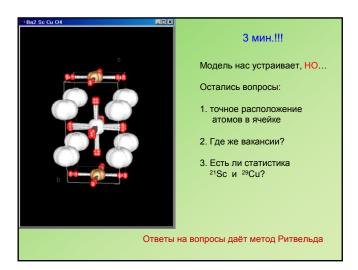
- Положение атомов в элементарной ячейке изначально неизвестно
- Число уточняемых параметров уменьшается за счёт Rigid Body
- Минимизируемый параметр зависит от программы (например, R_1 , R_p , энтропия)

Результат – опять же модель для метода Ритвельда!



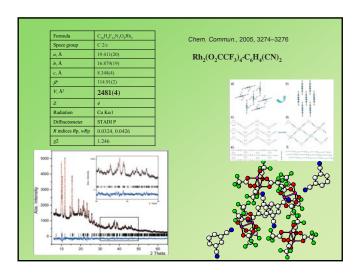






При поиске решения мы не учитывали: 1. Профильные параметры 2. Наличие текстуры 3. Изменение длин связей 4. Наличие кислородных вакансий

Formula	Rh ₂ SiO ₈ F ₁₂ N ₂ C ₃₀ H ₁₈	Dalton Trans., 2004, 4120 – 4123
Space group	P-1	
a, Å	11.983(5)	Ph (O CCE) w²-(C H) Si(C H N))
b, Å	12.272(6)	$Rh_2(O_2CCF_3)_4 \cdot \mu^2 - (C_6H_5)_2Si(C_5H_4N)_2$
c, Å	14.846(9)	
α°	106.90(4)	
β°	110.96(6)	
p	101.17(4)	Rh
V, Å ³	1839.2(16)	50 A 19 A 1
Z	2	
Radiation	Cu Kal	Si
Deale/g cm ⁻³	1.799	
3500- 3000- 2500- 2500- 1500- 1000- 500-	William Commence	C C C C C C C C C C C C C C C C C C C
0 10	20 30 40 50	60



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) Expo2004 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_{hki} - фактор поляризации-Лоренца

 ${\sf F}_{\sf prof}$ - профильная функция ${\sf P}_{\sf hkl}$ - текстурный параметр

А - фактор поглощения

у_ы - интенсивность фона

Основные особенности метода

- 1. 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.

Что минимизируем?

 $s_v = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2$

функция нелинейная, поэтому решение находим итерационно

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

Исходная матрица:

$M_{jk}=y_i\times z_k$

- у интенсивность в точке
- z число уточняемых параметров, т.е. вклад каждой(!) точки на рентгенограмме в каждый параметр структуры

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

Step-by-step Refinement

Параметры и последовательность уточнения:

- 1. Профильные общие (независимые от фазы)
- 2. Профильные для фазы ($\mathsf{F}_{\mathsf{prof}},\,\mathsf{FWHM}\,\,\mathsf{u}\,\,\mathsf{т.д.}$)
- 3. Атомные (координаты, тепловые параметры)
- 4. Поправки (текстура, поглощение и т.д.)

a=4.955 A c=13.974 A S.G. R-3c Изоструктурно КВаСг2(РО4)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

14

Проблема фона.	
Возможности задания: 1. по точкам вручную $y_{bi} = \sum\limits_{m} B_m [(2\theta_i/BKPOS) - 1]^m$ 2. аппроксимация	
отрезками BKPOS – центр рентгенограммы сплайнами полиномом	
 должен постоянно уточняться степень полинома увеличивать постепенно критерий достаточности esd's 	
Без правильного описания фона делать нечего	
	1
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: $H^2 = U tan^2 \theta + V tan \theta + W$	
База пика: Гаусс 5-6 FWHM Лоренц 20-40 FWHM	
Подбирается экспериментально исходя из анализа профиля	
	<u> </u>

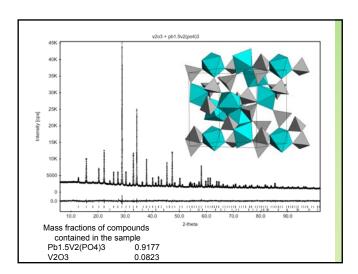
Атомные параметры

 $\mathsf{F}_{\mathsf{hkl}} = \Sigma \mathsf{N}_{\mathsf{j}} \mathsf{f}_{\mathsf{j}} \mathsf{exp} [2\pi \mathsf{i} (\mathsf{hx}_{\mathsf{j}} + \mathsf{ky}_{\mathsf{j}} + \mathsf{lz}_{\mathsf{j}}) \mathsf{exp} [-\mathsf{M}_{\mathsf{j}}]$

N_i – заселённость

М_ј – тепловой параметр

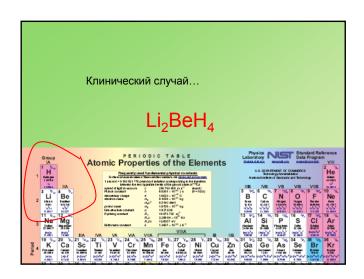
- Уточнение координат:
 1. Позиции тяжёлых атомов
 2. Позиции лёгких атомов
 3. Тепловые параметры тяжёлых атомов
 4. Тепловые параметры лёгких атомов в блоке

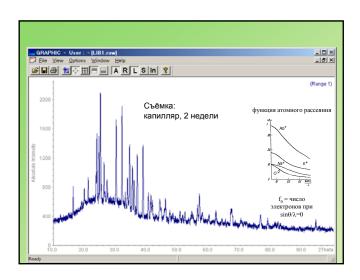


Some notes on Rietveld analysis:

Don't expect more from Rietveld than it can give

"In these cases a wing and a prayer are quite useful..."





Индицирование: TREOR90				
Composition	Li ₂ BeD ₄			
Formula weight	30.95			
Crystal system	monoclinic			
Space group	P2 ₁ /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 _{cale} , g.cm ⁻³	0.838			
Color	white			
μ (cm ⁻¹)	0.66			
Temperature, K	293			
	Dataset			
	XPD	NPD		
Radiation, wavelength ()	CuK _{a1} , 1.5406	-		
Diffractometer	STADI/P, Stoe	HRFD in Dubna		
Data collection mode	Debey-Scherrer	TOF		
2θ (°) and d-range (Å) used for refinement	10-100	0.8-2.8		

