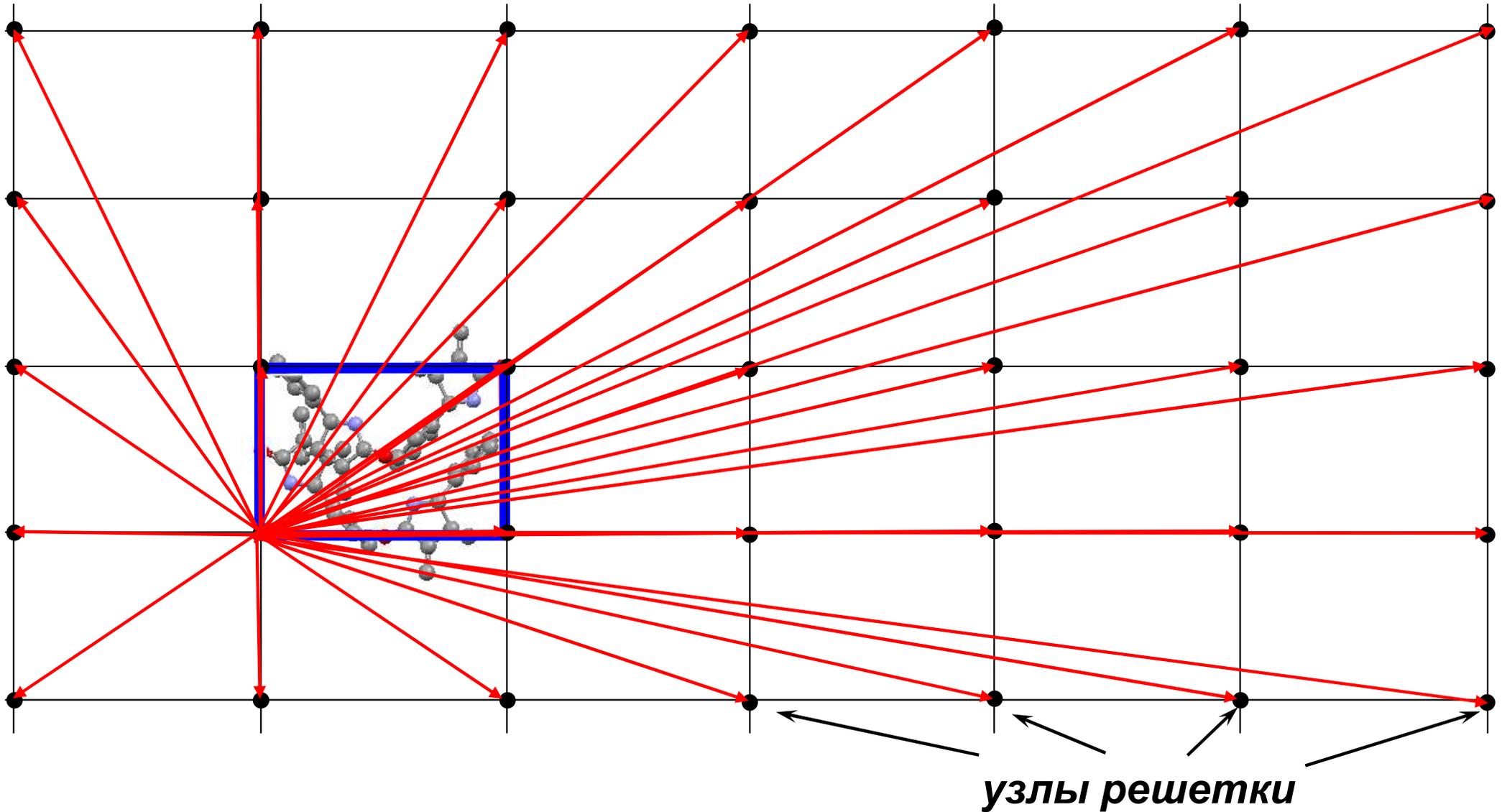


Строение кристаллических веществ и материалов

лекция №3

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Кристалл: элементарная ячейка + решетка



Элементарная ячейка: базисные трансляции \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} + позиции атомов

Кристаллическая решетка: бесконечный набор трансляций $\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$
(u , v , w – целые числа, т.е. $[u \ v \ w]$ – все направления в решетке)

Параметры кристаллической решетки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
+ ориентацию векторов a , b и c кристалла
рассчитывают по углам рефлексов ($2\theta_i, \omega_i, \varphi_i, \chi_i$),
(для параметров достаточно углов $2\theta_i$)

Положения атомов
в элементарной ячейке кристалла

$(x_1/a, y_1/b, z_1/c, f_1$

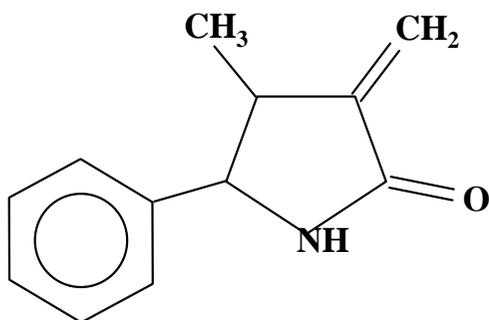
$x_2/a, y_2/b, z_2/c, f_2$

...

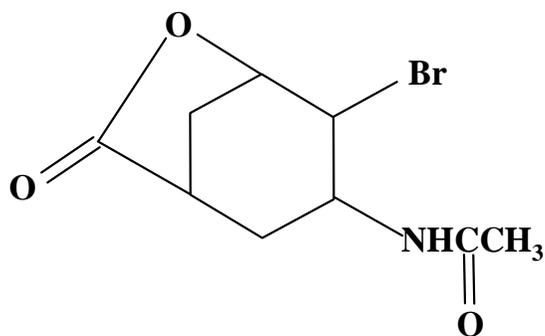
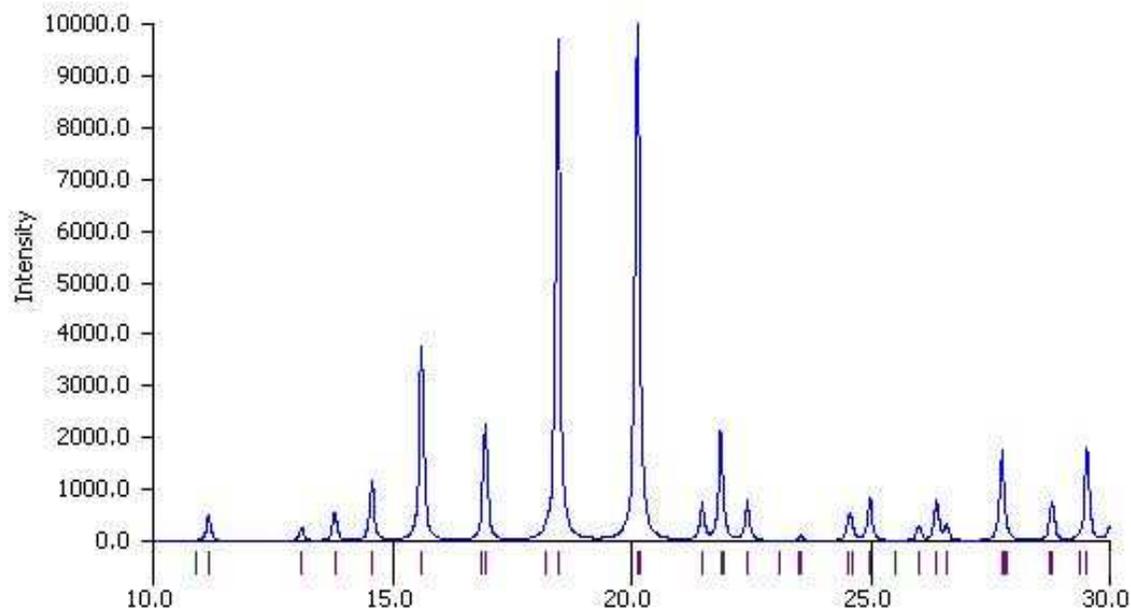
$x_n/a, y_n/b, z_n/c, f_n)$

находят по ИНТЕНСИВНОСТЯМ рефлексов $I(hkl)$

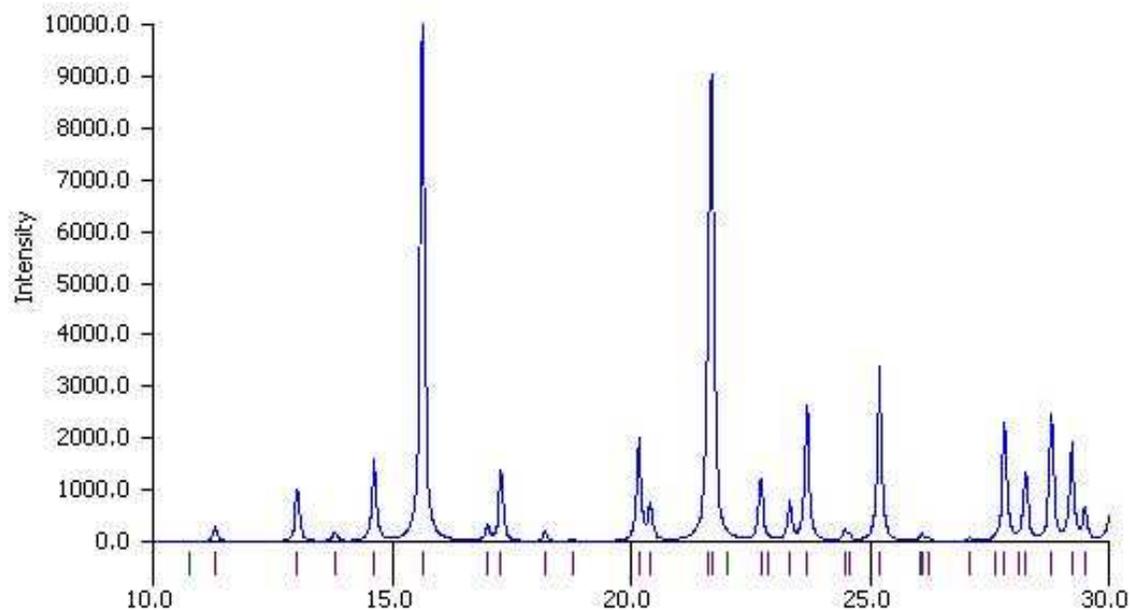
Дифрактограммы разных соединений с близкими параметрами элементарных ячеек



$a=8.122(9)$, $b=10.457(4)$, $c=12.145(5)$ Å,
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



$a=8.205(2)$, $b=10.253(4)$, $c=12.101(5)$ Å,
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

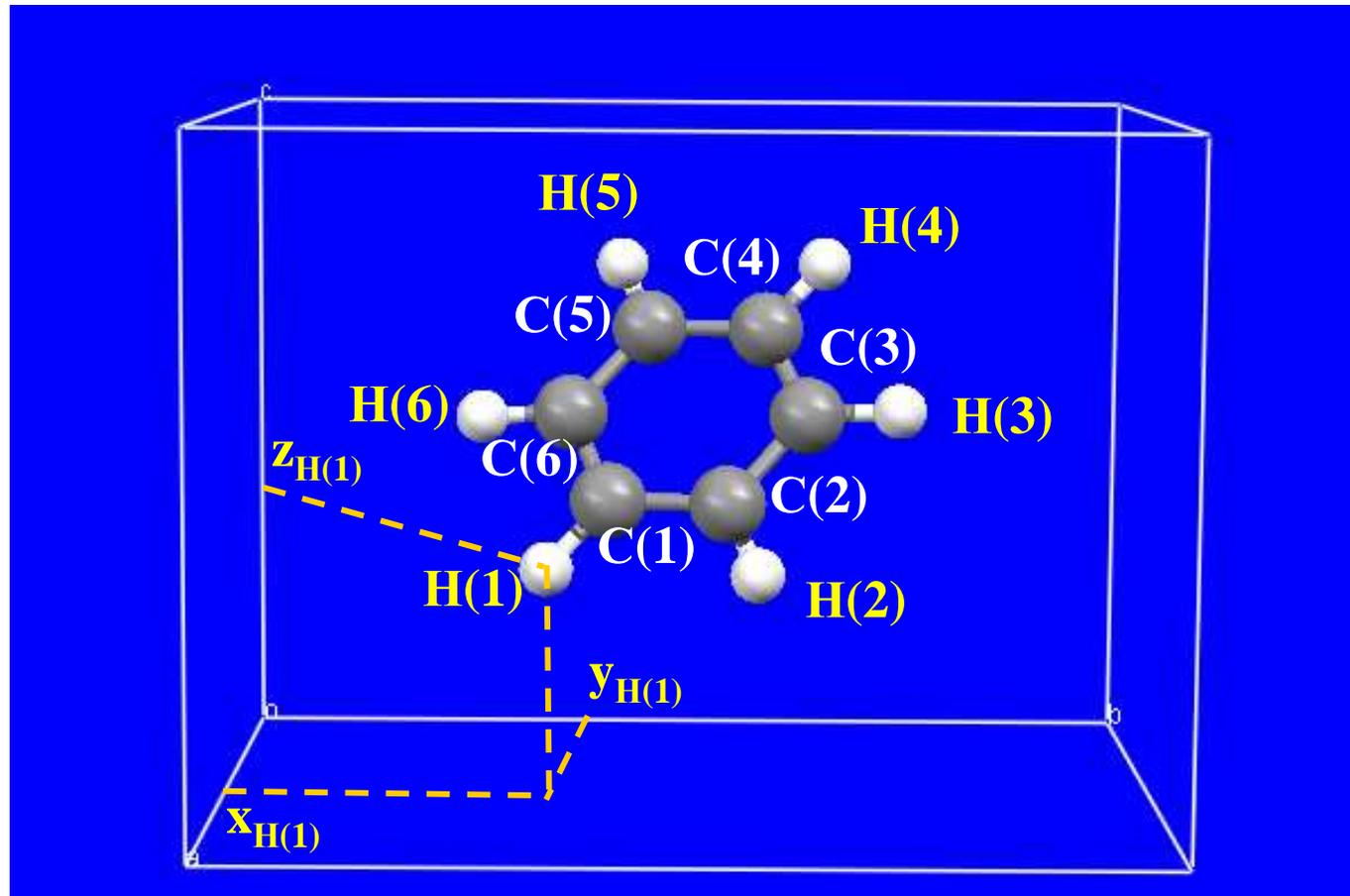


Wavelength: 1.54056

2 theta

22.556, 10418 h, k, l = 0, 2, 2

Как задают положения атомов в ячейке



	x/a	y/b	z/c		
				$(0 \leq x_i/a_i \leq 1)$	
C(1)	+	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> a, b, c α, β, γ </div>
C(2)		
...					
H(1)		
и т.д					
				<div style="font-size: 2em;">⇒</div>	атомная структура кристалла

Рентгеновская дифрактометрия

Рентгенофазовый анализ (РФА):

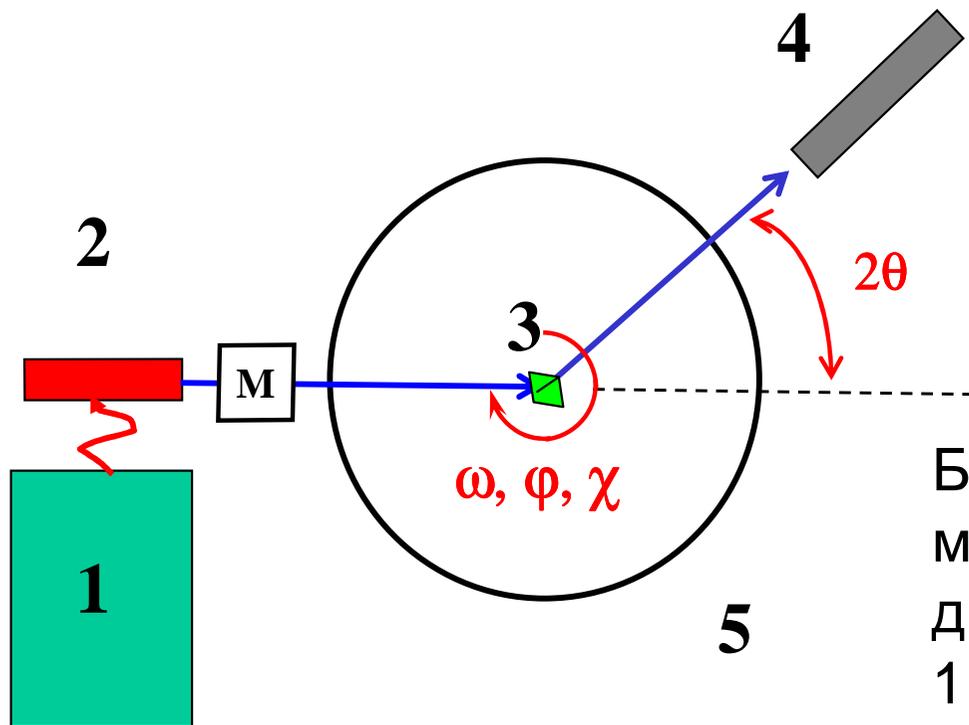
По дифрактограмме на монохроматическом излучении с **порошкового образца** определяется **набор межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов**. Идентификация известных кристаллических фаз в образце, полуколичественный анализ. Определение параметров ячейки и индексов рефлексов для новых веществ. Банк порошковых данных **PDF ICDD**.

Рентгеноструктурный анализ (РСА):

По набору интенсивностей рефлексов с **монокристалла**, получаемых на монохроматическом излучении с 3- или 4-кружным гониометром, определяется расположение атомов в элементарной ячейке: **структура кристаллического вещества**. Метод используется для исследования структуры новых веществ; параметры ячейки и индексы рефлексов находят на 1-м этапе исследования. Кембриджский банк структурных данных (**CSD**), банк структурных данных для неорганических соединений (**ICSD**)

Дифрактограммы монокристаллов на «белом» излучении: **метод Лауэ**

Определение структур по порошковым данным (часто по дифракции нейтронов или СИ): неск. тыс. стр-р. в CSD и ICSD. По известным кристаллическим структурам рассчитаны порошковые дифрактограммы >200000 веществ (ICDD). Уточнение атомных структур кристаллических веществ по порошковым дифракционным данным (требуется модель): **метод Ритвельда**.



размеры монокристалла:
от 0.1 до ≤ 1 мм
(сечение пучка)

Блок-схема рентгеновского
монокристалльного
дифрактометра:

- 1 – высоковольтный генератор,
- 2 – рентгеновская трубка
- 3 – монокристалл
- 4 – детектор
- 5 – механика (гониометр)
- М – монохроматор на первичном пучке

Сколько рефлексов дает монокристалл с известными параметрами ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) (т.е. с данным набором атомных плоскостей) на излучении с заданной длиной волны λ ?
На каких углах гониометра?

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

$\theta \leq 90^\circ$ (угол рассеяния $0 \leq 2\theta \leq 180^\circ$)

$$0 \leq \sin \theta \leq 1$$

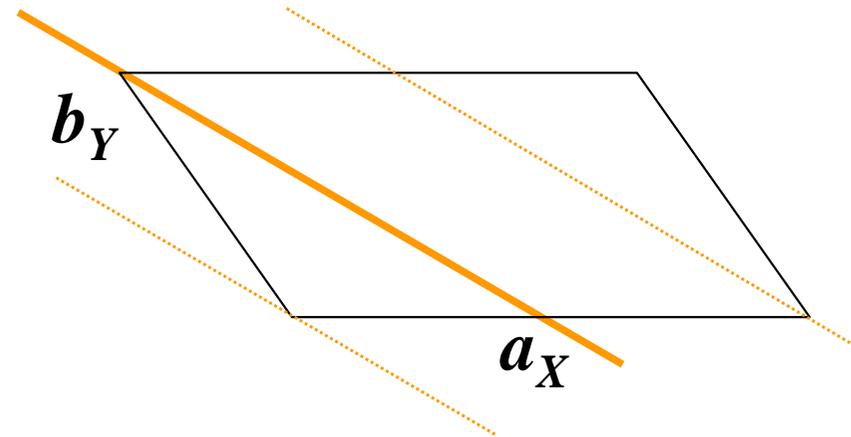
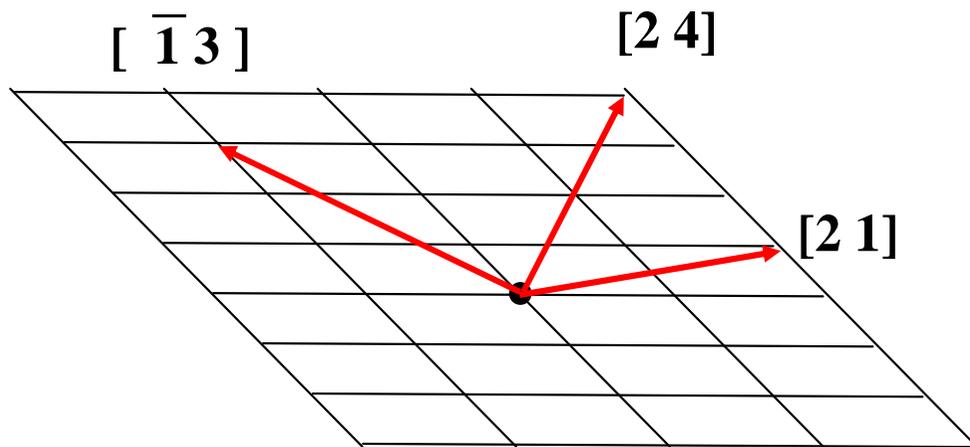
поэтому на излучении с длиной волны $\lambda > 2(d_{hkl})_{\max}$ монокристалл не даст НИ ОДНОГО ОТРАЖЕНИЯ:

$$\text{«} \sin \theta > 1 \text{»}$$

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$$

Чем меньше длина волны λ , тем больше отражающих систем плоскостей $\{d_{hkl}\}$, т.е. рефлексов (но тем ниже их интенсивности $\{I_{hkl}\}$)

$[u\ v\ w]$: векторы в решетке $(h\ k\ l)$: плоскости в решетке

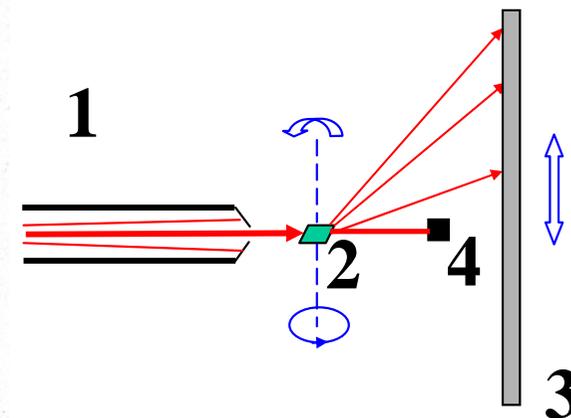
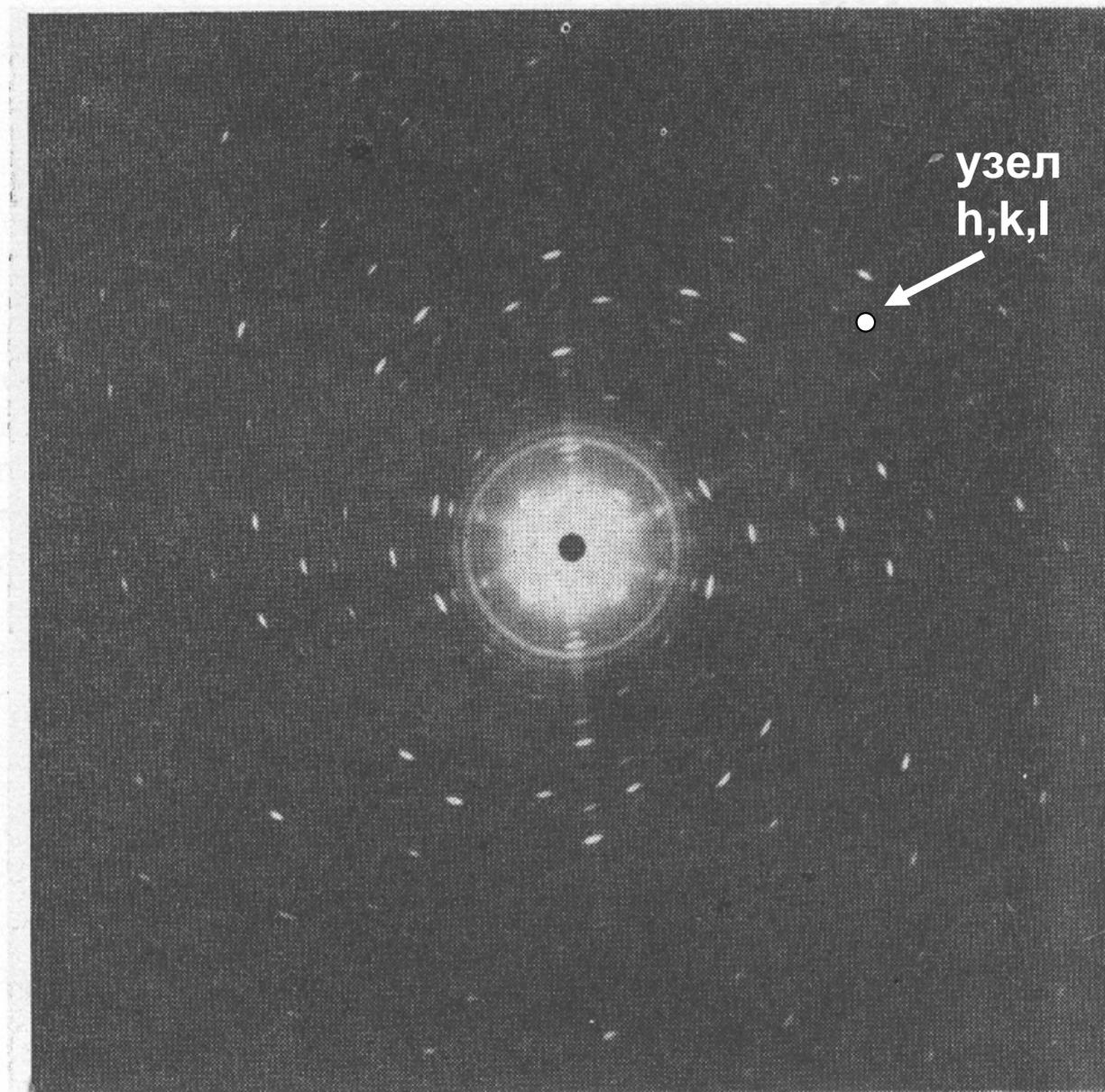


$$h = a / a_X, \quad k = b / b_Y$$

Индексы (hkl) рефлексов $\{I_{hkl}\}$ можно считать координатами узлов в некоторой абстрактной **ОБРАТНОЙ РЕШЕТКЕ**.

Это позволяет наглядно представить все узлы, попадающие в «сферу» рефлексов, к-рые могут проявиться при данной λ

Рентгенограмма монокристалла SeGe_2O_4 (Mo $K\alpha$ + $K\beta$)



- 1: коллиматор
- 2: монокристалл
- 3: фотопленка
- 4: ловушка пучка

Обратная решетка

Обратная решетка: принцип

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \implies 2\sin\theta / \lambda = 1/d_{hkl} = \mathbf{q}_{hkl}$$

● \mathbf{q}_{040}

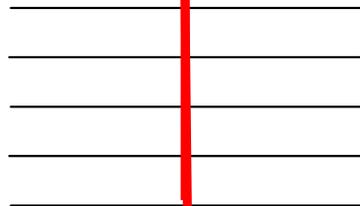
вектор рассеяния

● \mathbf{q}_{030}

$$|\mathbf{q}_{hkl}| = 1/d, 2/d, 3/d, \dots$$

● \mathbf{q}_{020}

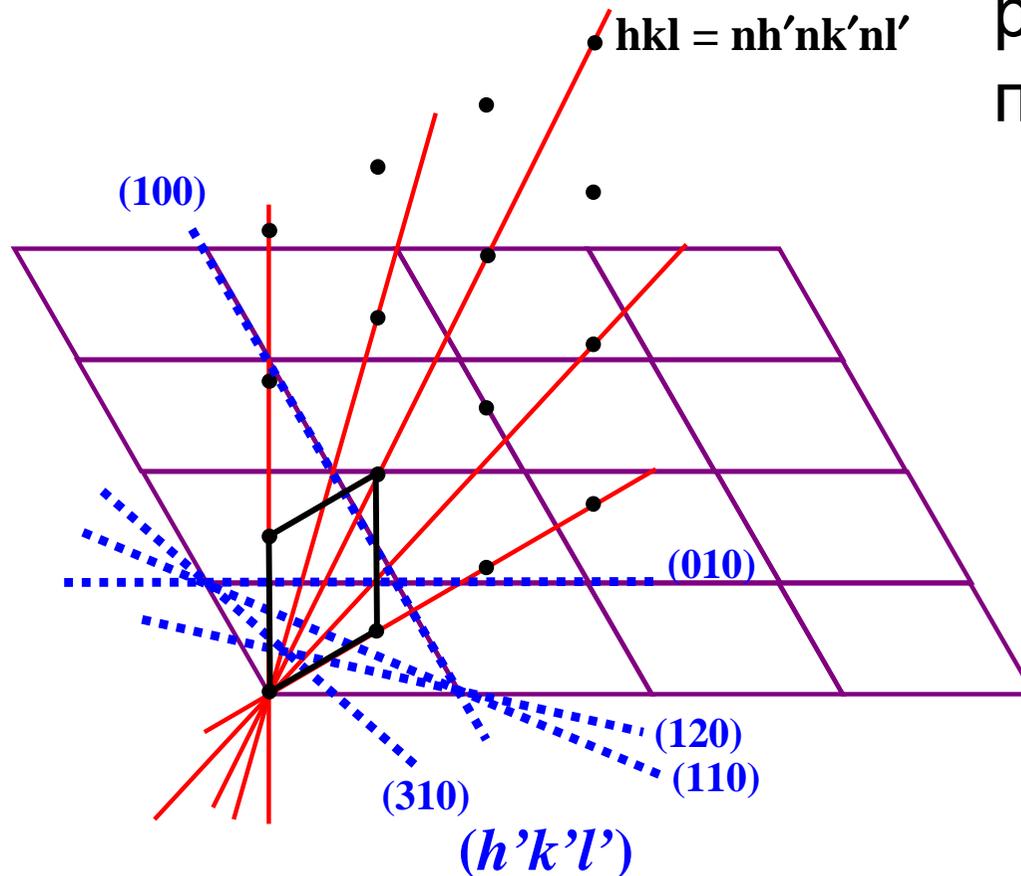
● \mathbf{q}_{010}



Обратная решетка: построение

$$2\sin\theta/\lambda = q_{hkl} = 1/d_{hkl}$$

длина вектора q_{hkl}
равна $1/d_{hkl}$ (а на рис. –
пропорциональна $1/d_{hkl}$)



$$a^*, b^*, c^* [\text{\AA}^{-1}]$$

$$a \cdot a^* = b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1$$

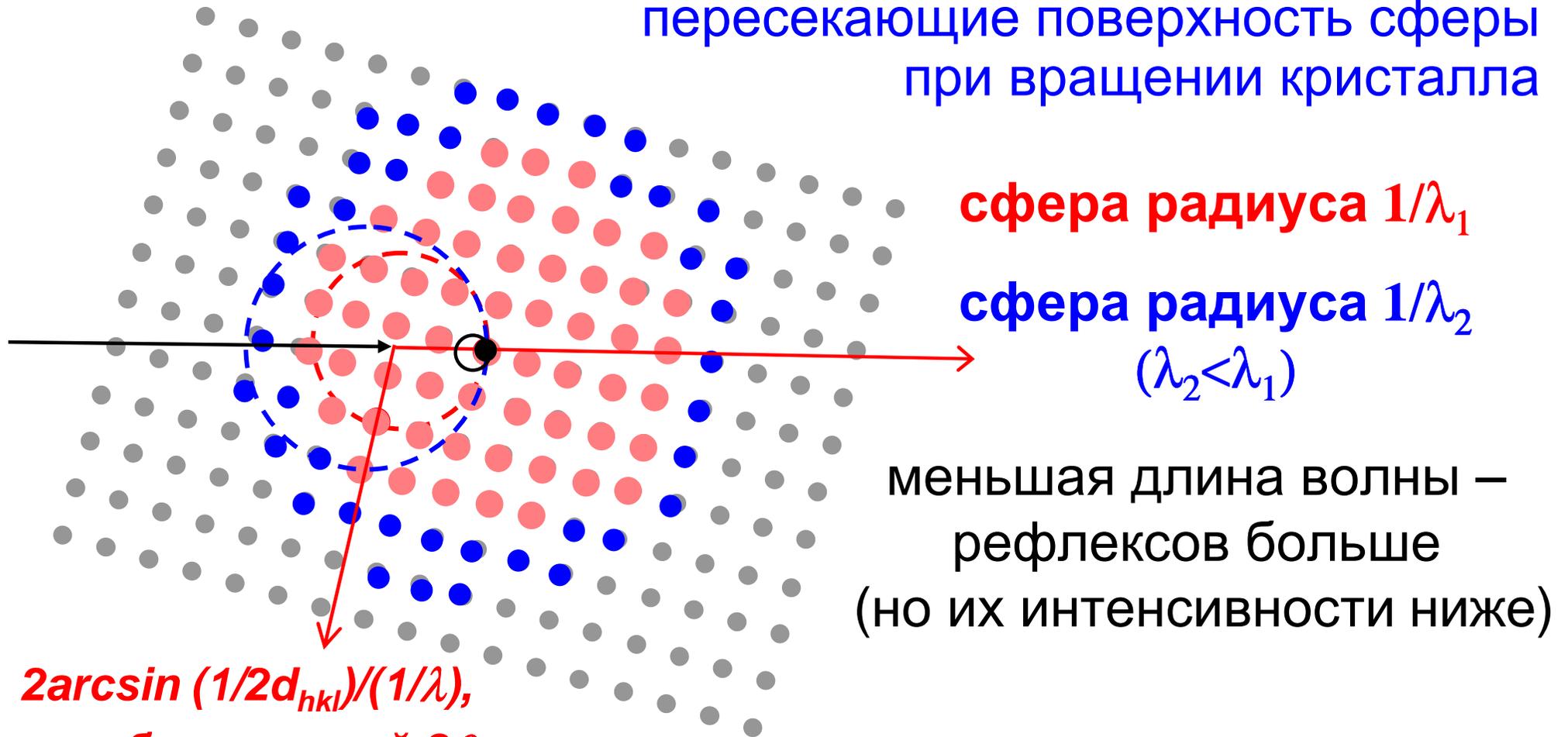
$$a \cdot b^* = a \cdot c^* = \dots = c \cdot b^* = 0$$

Сфера Эвальда

$$2\sin\theta / \lambda = q_{hkl} = 1/d_{hkl} \implies \max|q_{hkl}| = 2/\lambda \quad \text{при } \lambda > 2d_{\max}$$

выберем узел $(0\ 0\ 0)$ в обратной решетке,
 проведем через него сферу диаметром $2/\lambda \text{ \AA}^{-1}$

все измеряемые отражения – узлы обратной решетки,
 пересекающие поверхность сферы
 при вращении кристалла



сфера радиуса $1/\lambda_1$

сфера радиуса $1/\lambda_2$
 $(\lambda_2 < \lambda_1)$

меньшая длина волны –
 рефлексов больше
 (но их интенсивности ниже)

$2\arcsin(1/2d_{hkl})/(1/\lambda)$,
 т.е. брегговский 2θ

$$[\lambda(\text{CuK}\alpha)/\lambda(\text{MoK}\alpha)]^3 = (1.54/0.71)^3 \approx 10.2$$

Получение дифрактометрических данных в рентгеноструктурном анализе

Монокристалльный дифрактометр SMART (ИНЭОС РАН)





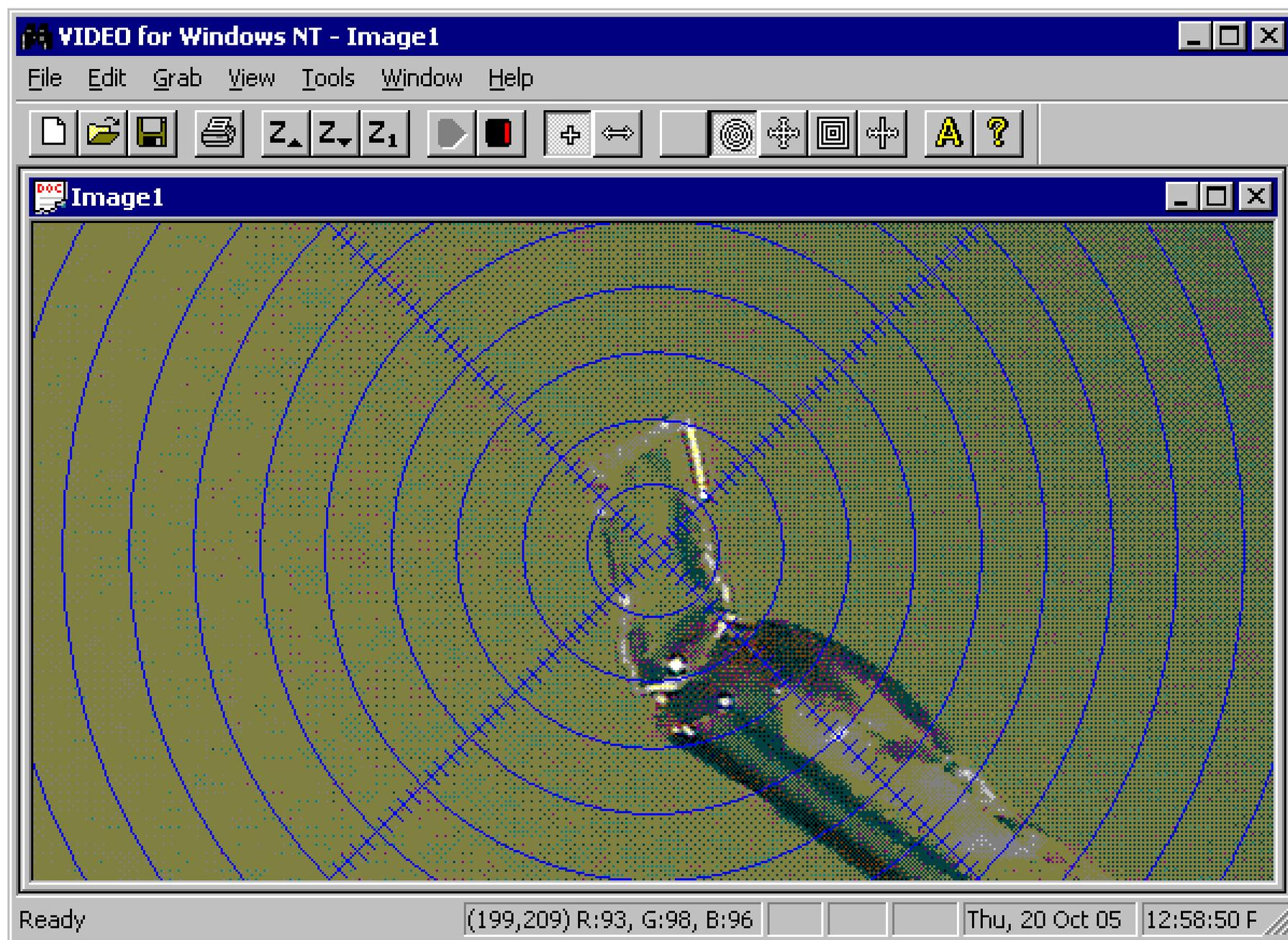
Выбор кристалла для исследования



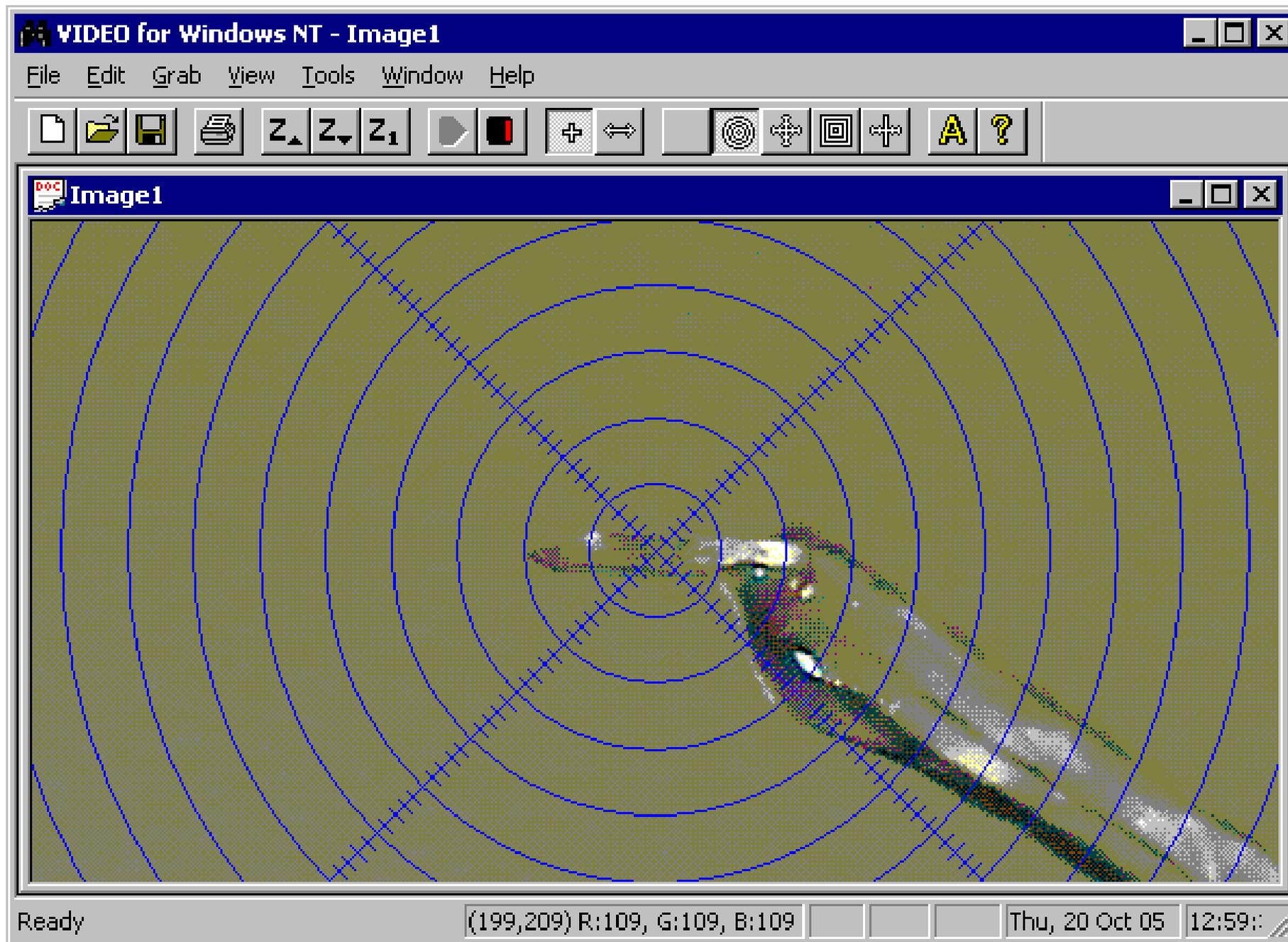
Держатель, игла и монокристалл



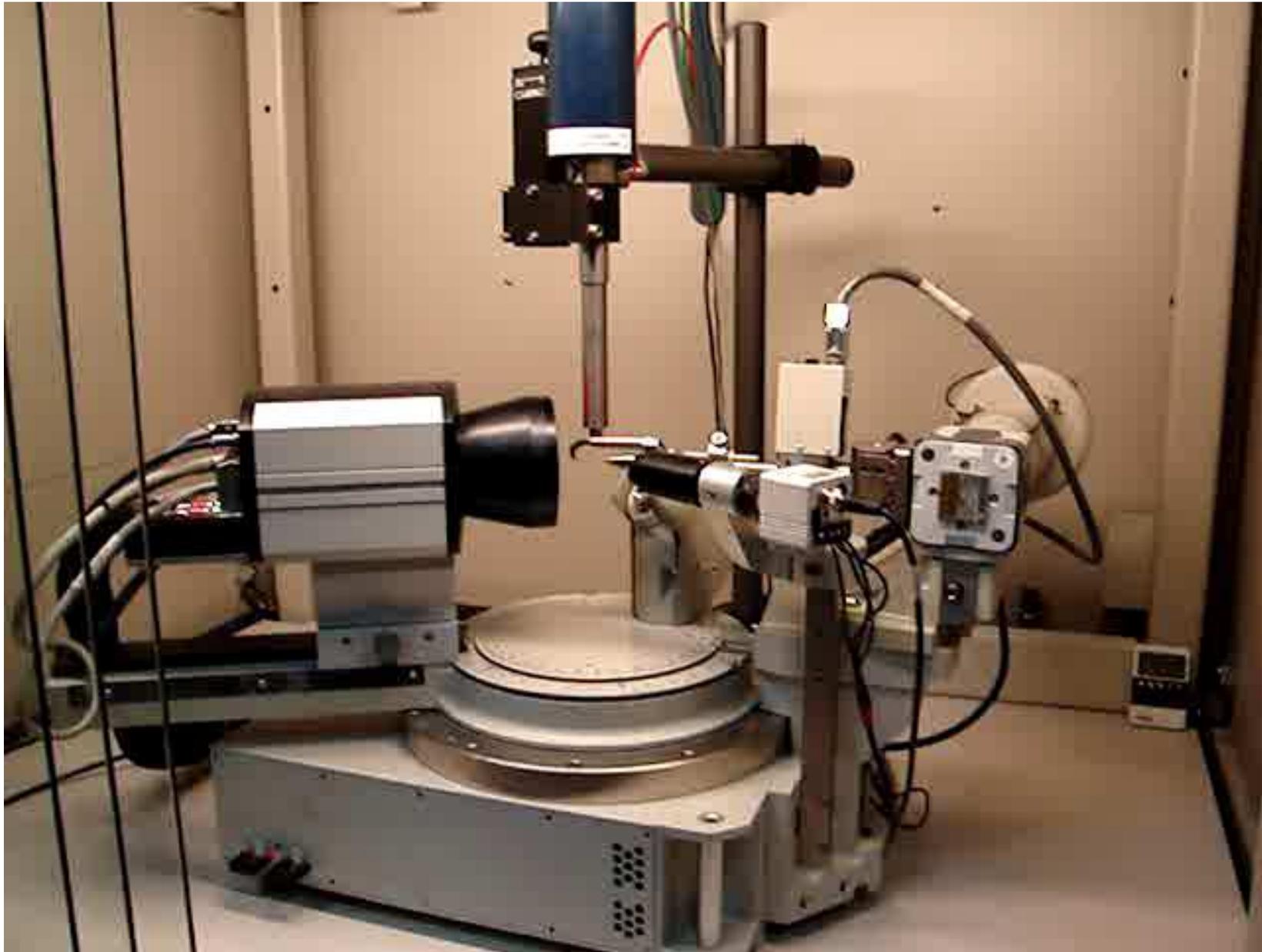
Кристалл под микроскопом

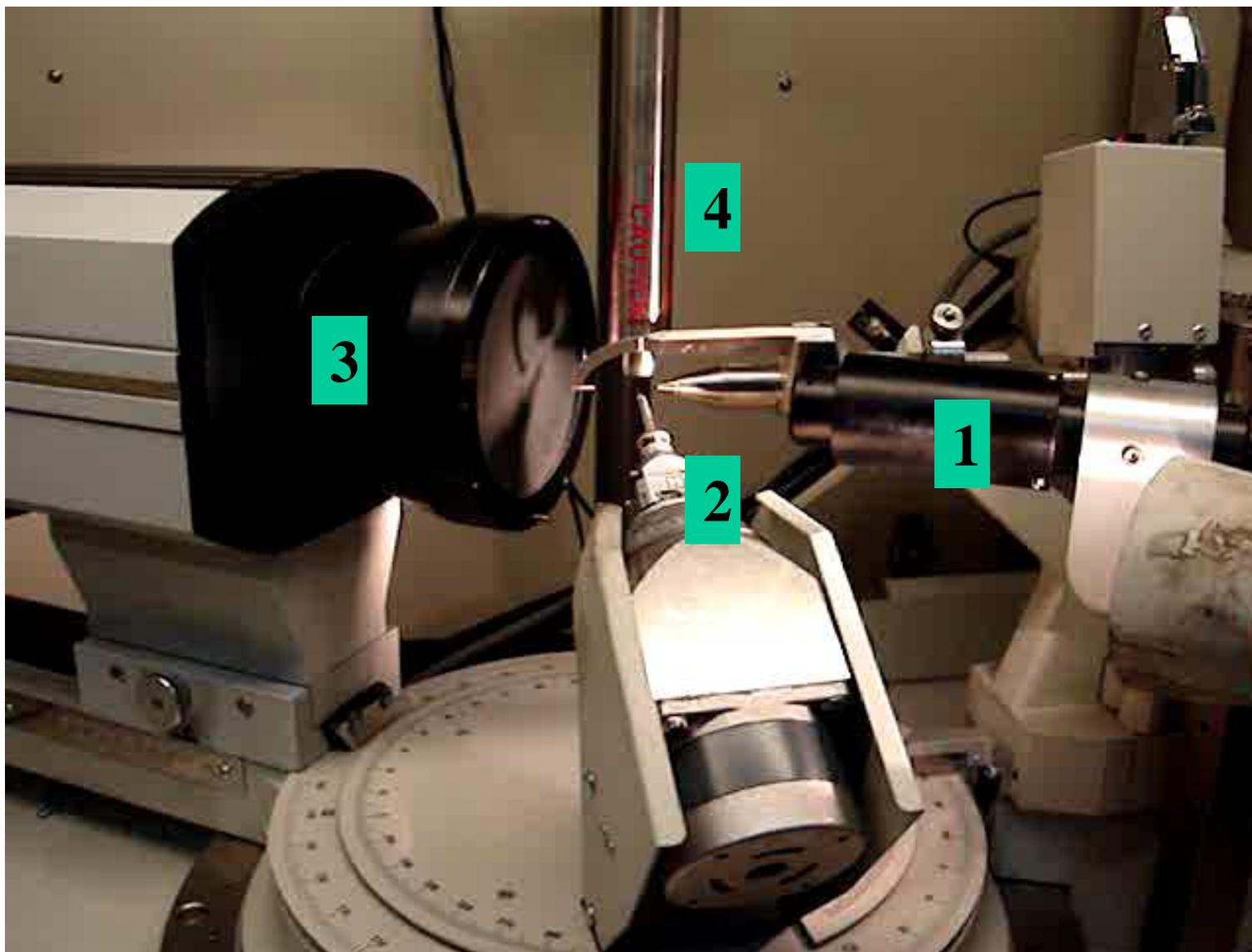


Центрирование в рентгеновском пучке



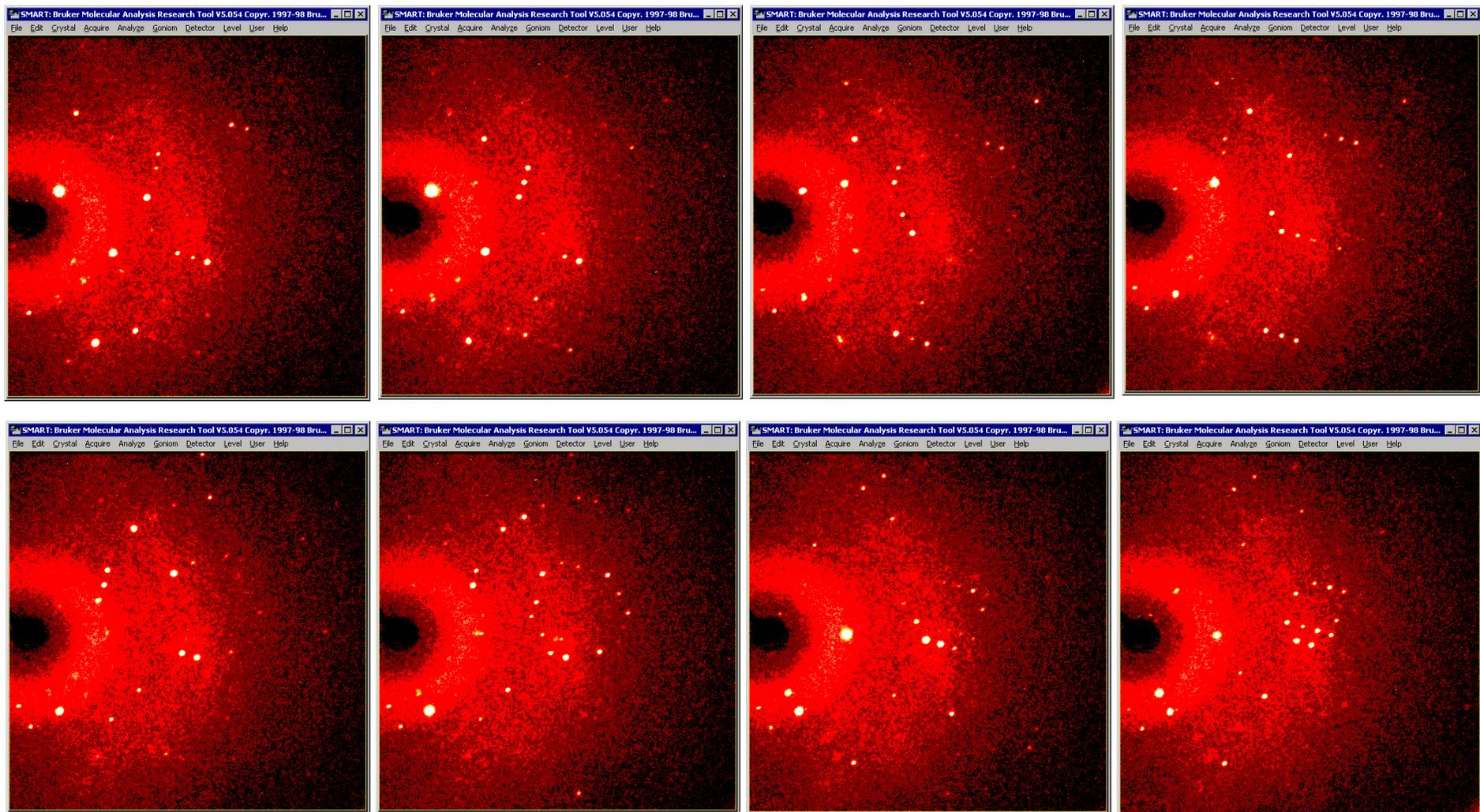
Общий вид гониометра





1 - коллиматор пучка, 2 - держатель образца,
3 - CCD-детектор, 4 - система охлаждения (120 К)

Последовательные «кадры» (frames) 2D-детектора



численное интегрирование интенсивностей рефлексов, попавших
в несколько последовательных «кадров»

Элементы теории РСА

Виды излучения, используемые в дифрактометрии

	$\lambda, \text{Å}$	$f(q)$	среда	теория
рентгеновское	0.5 – 2.5	убыв., $\sim Z$	воздух	есть
нейтроны	~ 1	const, независ. от Z	воздух	есть
электроны	0.02–0.05	убыв., $\sim Z^{1/3}$	вакуум	будет

$$\lambda = h/mv \quad \text{соотношение де Бройля}$$

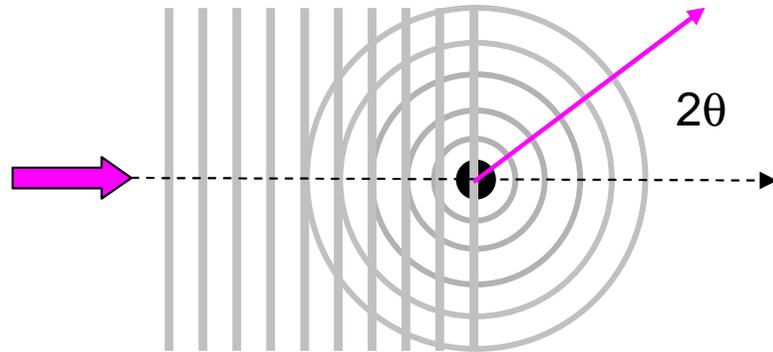
Нейтроны (тепловые): $v \leq 1$ км/с, $\lambda \sim 1 \text{Å}$

(атомы и молекулы: $\lambda = h/(2mE)^{1/2}$, т.е. $\lambda_{\text{мол}}/\lambda_{\text{н}} \sim 1/M^{1/2}$, где M – молек. масса)

Электроны (микроскоп): $\lambda \approx [150/(E, \text{Эв})]^{1/2}$, т.е. $E = 50\text{--}300$ кЭв

$$\mathbf{q} = \sin\theta/\lambda \text{ – волновой вектор}$$

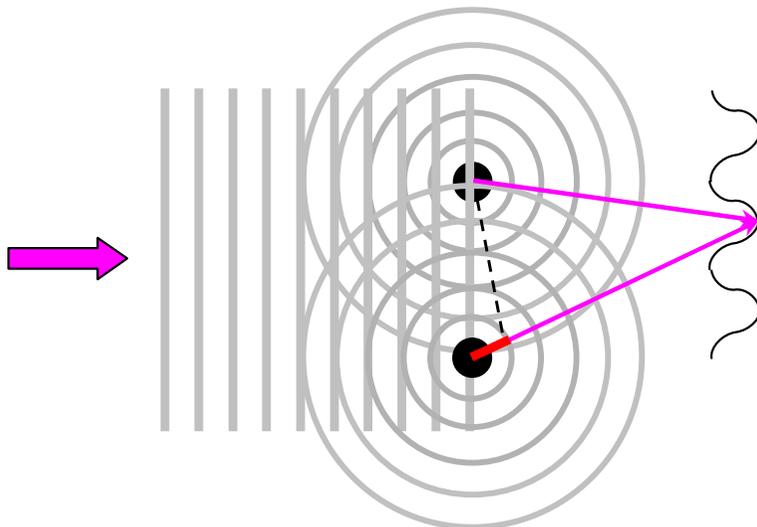
Рассеяние плоских монохроматических волн одиночным неподвижным атомом



1) размеры рассеивателя $d \sim \lambda$ (длины волны)
– интенсивность рассеянных волн падает
с увеличением угла рассеяния 2θ
(рассеяние рентгеновских лучей на атоме)

2) $d \ll \lambda$ – интенсивность рассеянных волн не зависит от 2θ
(рассеяние тепловых нейтронов на атомном ядре)

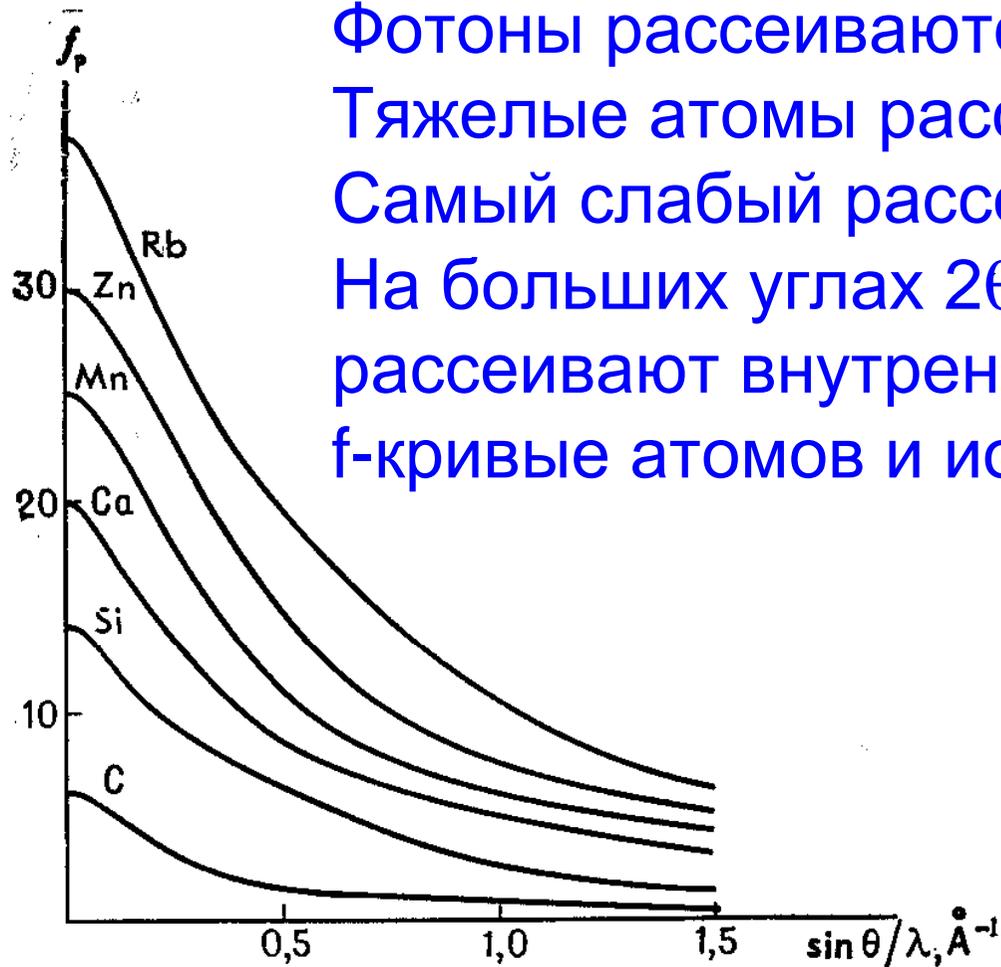
Рассеяние плоских волн парой неподвижных атомов



интерференция рассеянных волн
от атомов, отстоящих на $r \sim \lambda$.
Интенсивность $I(\varphi, \chi)$ сильно зависит
от углов рассеяния (φ, χ)

Атомные факторы рассеяния $f(q)$ или $f(\sin\theta/\lambda)$

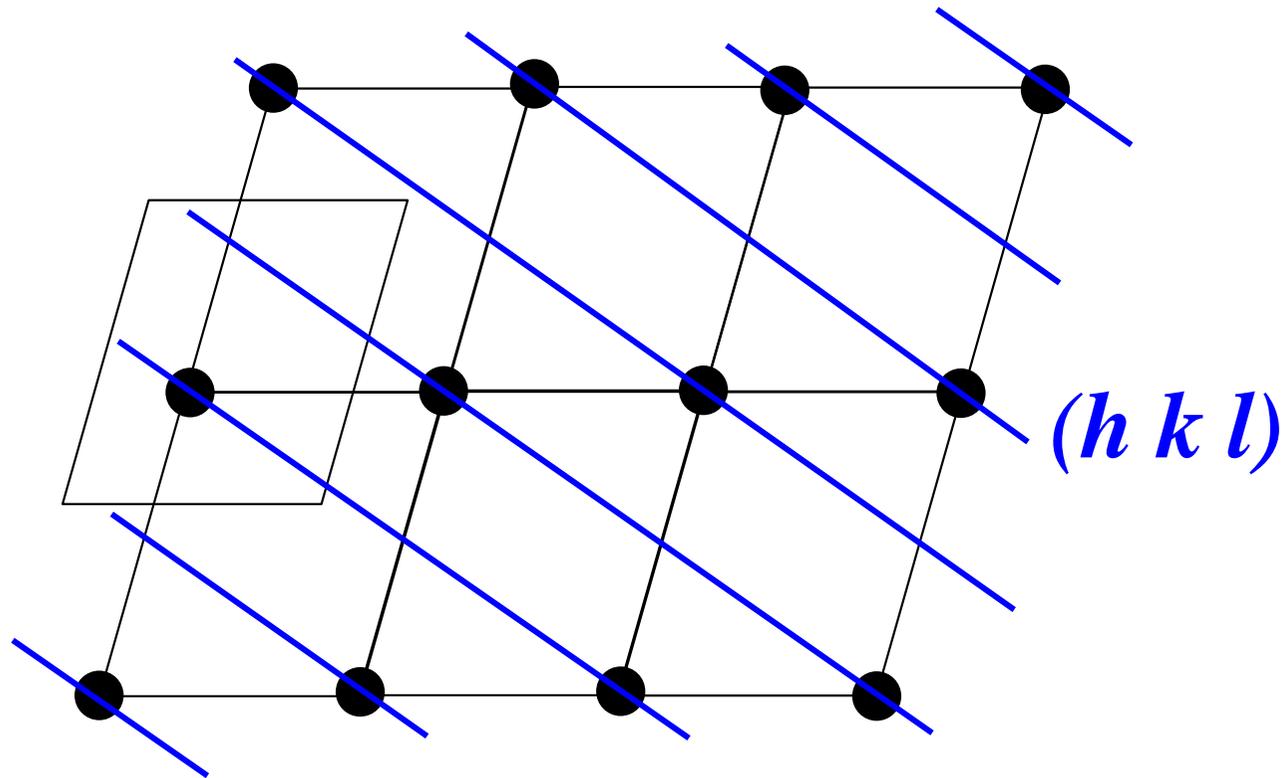
Фотоны рассеиваются на электронах.
Тяжелые атомы рассеивают лучше.
Самый слабый рассеиватель – атом H.
На больших углах 2θ в основном
рассеивают внутренние электроны (1s)
 f -кривые атомов и ионов различаются мало



Р и с. 167

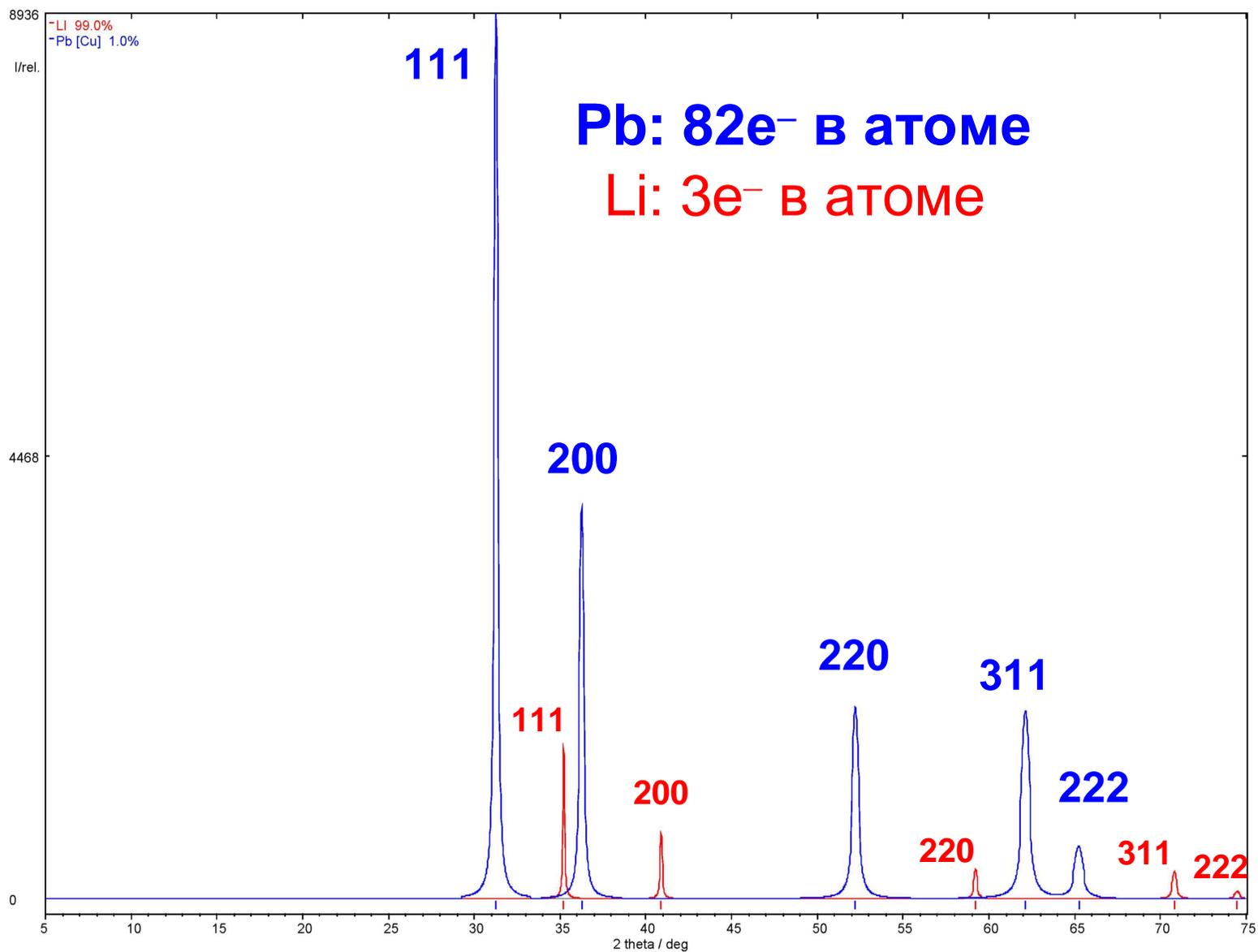
Кривые атомных амплитуд
рассеяния рентгеновских
лучей f_p для некоторых эле-
ментов (по данным Doyle,
Turner, 1968)

Рассеяние плоских монохроматических волн монокристаллом с одним атомом в ячейке

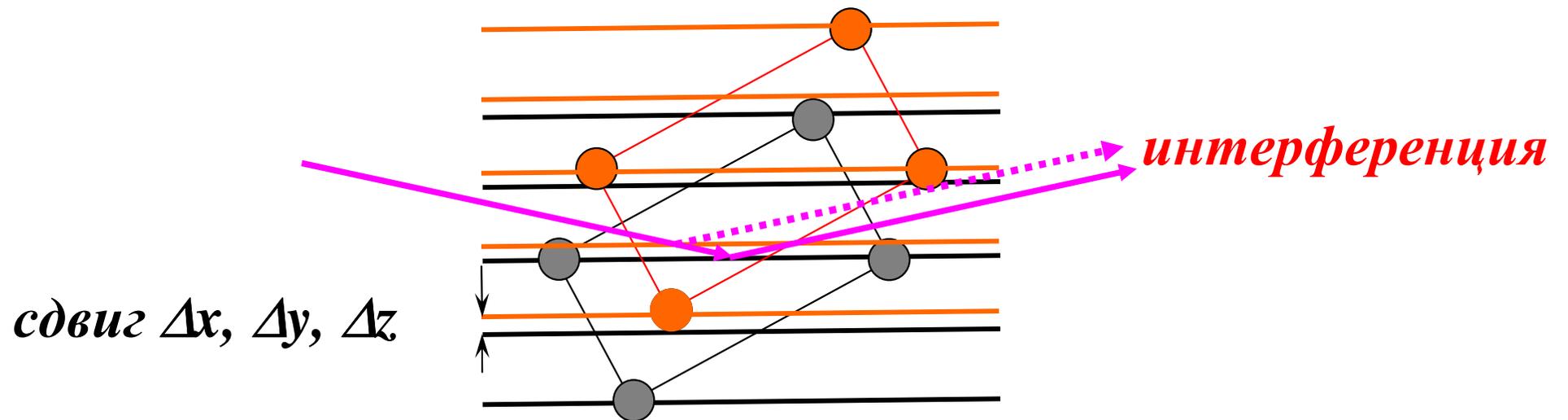


$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

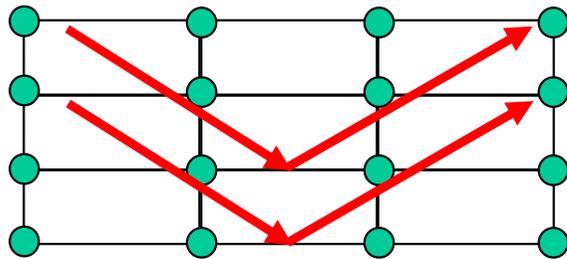
Расчетная дифрактограмма смеси 99% Li (ГЦК, $a=4.410 \text{ \AA}$) и 1% Pb (ГЦК, $a=4.951 \text{ \AA}$)



Рассеяние плоских монохроматических волн
монокристаллом с двумя разными атомами в ячейке:
интерференция от двух систем атомных плоскостей



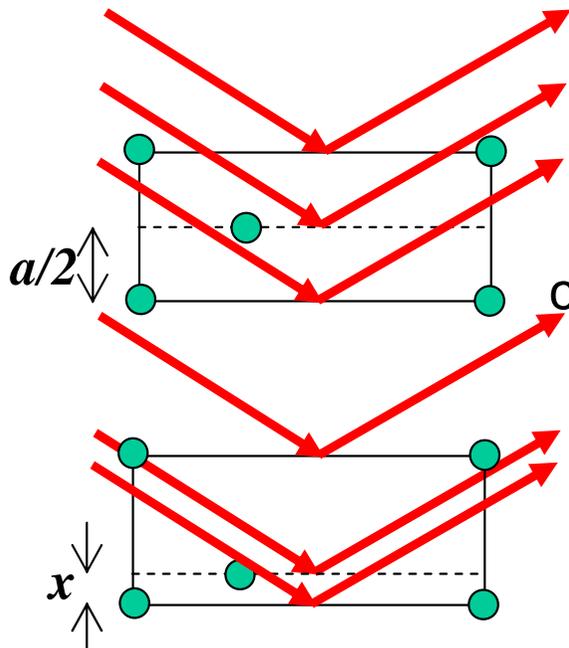
Рассеяние плоских монохроматических волн на решетках



Одноатомная решетка

Интерференция волн от всех атомов решетки соответствует формуле Брегга (см. вывод)

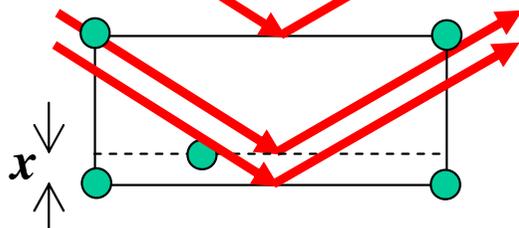
Два одинаковых атома в ячейке



Интерференция волн от одинаковых плоскостей через $a/2$ погасит рефлекс **100**: разность фаз равна π .

Вклады атомов, отстоящих на x , в рефлекс **h00**

суммируются с разностью фаз $\delta=2\pi hx/a$; для рефлекса **hkl** $\delta=2\pi(hx/a+ky/b+lz/c)$ (x,y,z – координаты атома в ячейке)



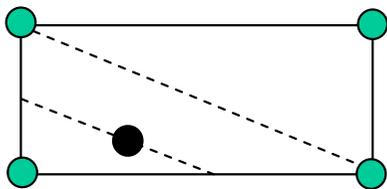
В общем случае вклады атомов в рефлекс **hkl** задает **преобразование Фурье**

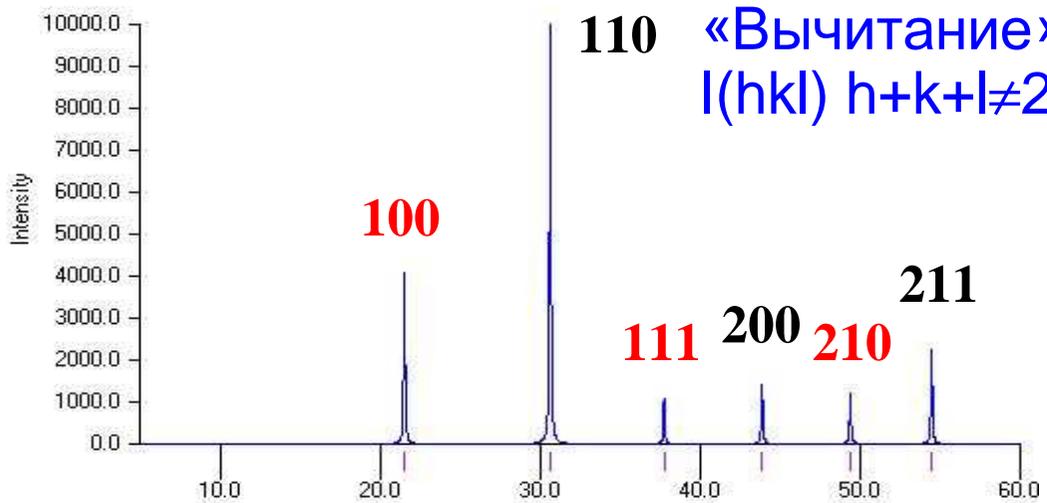
$$F_{hkl} = \sum f_j e^{i\delta}, \text{ где } \delta=2\pi(hx_j/a+ky_j/b+lz_j/c),$$

f_j – фактор рассеяния j -го атома в ячейке,

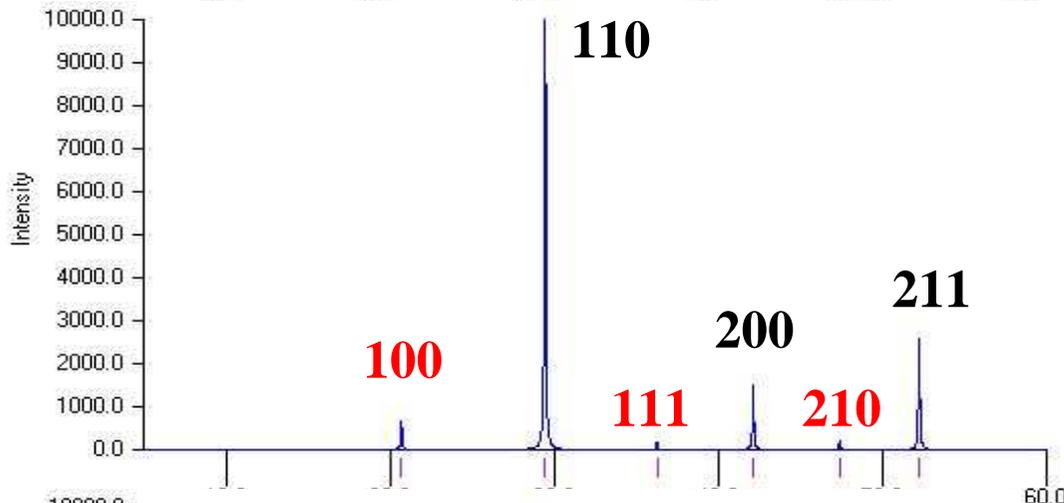
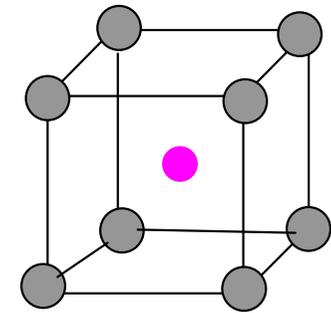
F_{hkl} – комплексная структурная амплитуда

($I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$) и суммирование по всем атомам





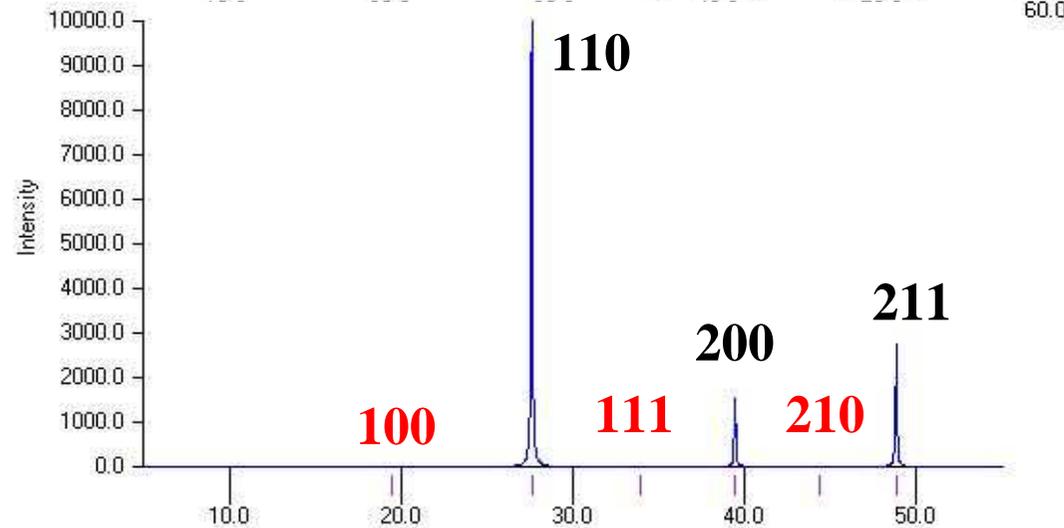
CsCl



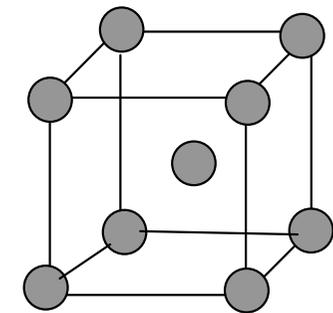
CsBr

тип CsCl

нет погасаний



CsI



ОЦК:

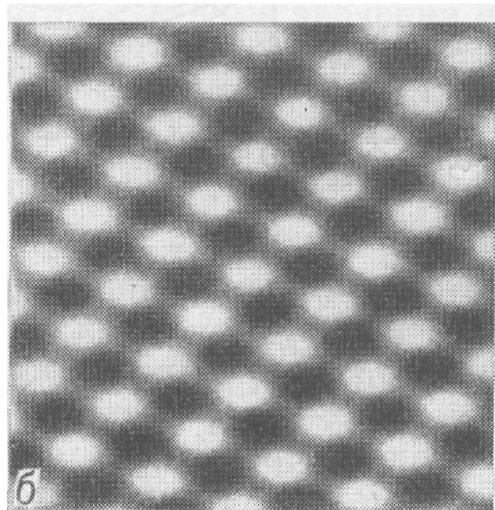
$$h+k+l=2n$$

$$\rho_{\text{эл}}(xyz) = V^{-1} \sum \{F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)]\}$$

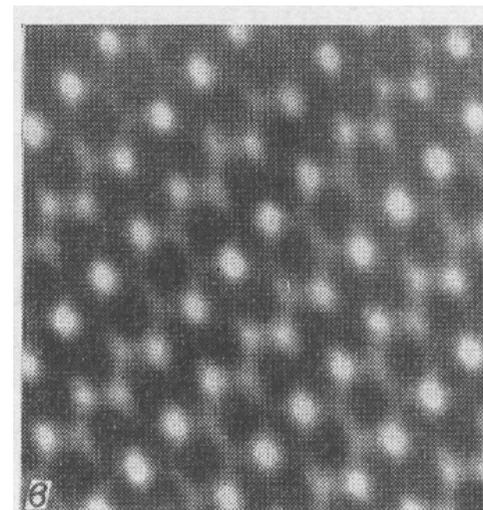
$\cos[-2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)]:$ гармоника



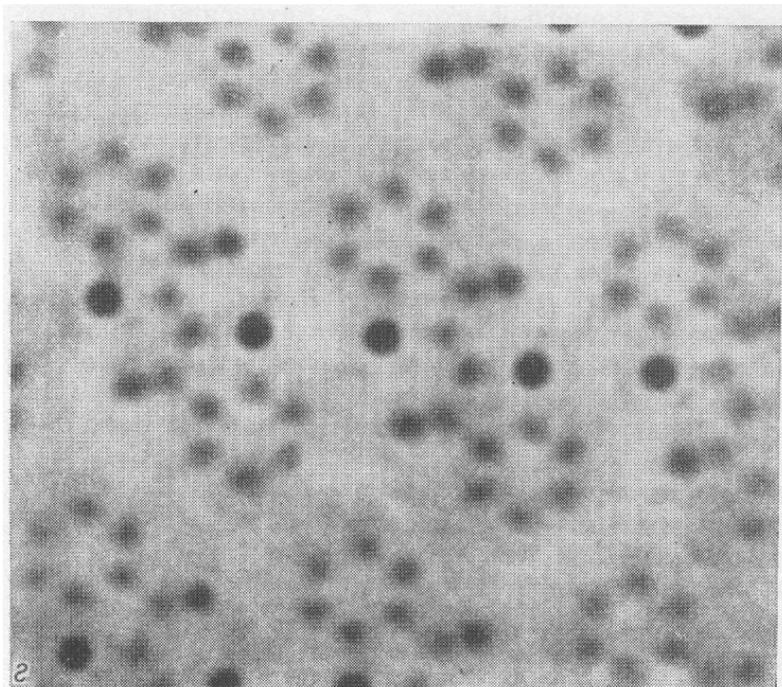
1 гармоника



2 гармоники

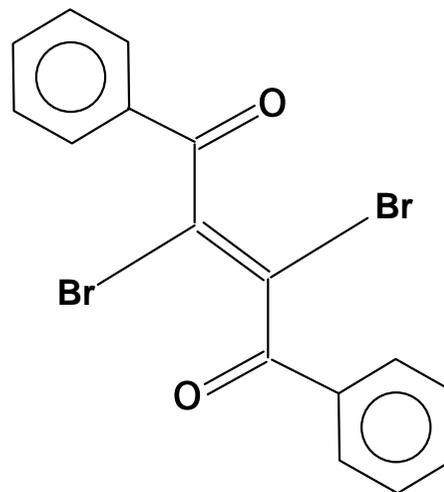


7 гармоник



полный фурье-синтез

$\rho_{\text{эл}}(xyz)$



Проблема фаз

Экспериментально измеряются не комплексные структурные амплитуды $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\phi_{hkl})$, а действительные интегральные интенсивности рефлексов $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$, из которых нельзя рассчитать распределение $\rho(\mathbf{xyz})$, преобразованием Фурье, т.к. неизвестны фазы ϕ_{hkl} комплексных чисел

Методы определения фаз рефлексов ϕ_{hkl} :

(1) фурье-преобразование набора нормированных интенсивностей (т.е. квадратов $|F_{hkl}|^2$) и анализ полученных карт (метод Патерсона; обычно позволяет выявить положения тяжелых атомов)

(2) использование статистической симметрии дифракционной картины («прямые методы»; ~90% всех кристаллических структур, но для неорганических веществ с атомами в частных положениях на элементах симметрии и для белков работают плохо)

(3) экспериментальное измерение фаз рефлексов из массивов данных $\{I_{hkl}\}$ по аномальному рассеянию на СИ при нескольких длинах волн (применяется в кристаллографии белков)

Порай-Кошиц, гл. 4

Расшифровка и уточнение структуры

1. Получение **опорных данных** (координаты некоторых атомов или начальные фазы некоторых отражений)
2. Процедура **последовательных приближений** электронной плотности – установление координат всех атомов в серии фурье-синтезов
3. Уточнение **МНК** – варьируются координаты атомов и **параметры тепловых колебаний**

Схема расшифровки кристаллической структуры

$$(1) \rho_{\text{эл}}(xyz) = K \cdot \sum_{\text{по всем hkl}} F_{\text{hkl}} \exp[-2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)]$$

$$(2) F_{\text{hkl}} = K' \cdot \sum_{\text{по атомам в ячейке}} f_j \exp[2\pi i(hx_j/a + ky_j/b + lz_j/c)]$$

I. Используются соотношения (а) $F_{\text{hkl}} = |F_{\text{hkl}}| \exp(i\phi_{\text{hkl}})$ и (б) $|F_{\text{hkl}}|^2 = C \cdot I_{\text{hkl}}$, в которых интенсивность I_{hkl} измерена экспериментально и множитель C известен

IIа. В методе Паттерсона из фурье-преобразования набора $\{|F_{\text{hkl}}|^2\}$ и анализа полученной карты находят положения тяжелых атомов в ячейке кристалла.

IIб. В прямых методах приписывают пробные фазы ϕ_{hkl} нескольким сильным рефлексам, рассчитывают вероятные фазы для 100-200 сильных рефлексов и анализируют модельные карты, полученные по фурье-преобразованию **(1)**.

Компьютерным перебором находят наилучший фрагмент структуры.

III. Из положений атомов (части структуры), найденных по **IIа** или **IIб**, обратным фурье-преобразованием **(2)** вычисляют приближенные структурные амплитуды ВСЕХ рефлексов $F_{\text{hkl}}^{\text{выч.}} = |F_{\text{hkl}}^{\text{выч.}}| \exp(i\phi_{\text{hkl}}^{\text{выч.}})$.

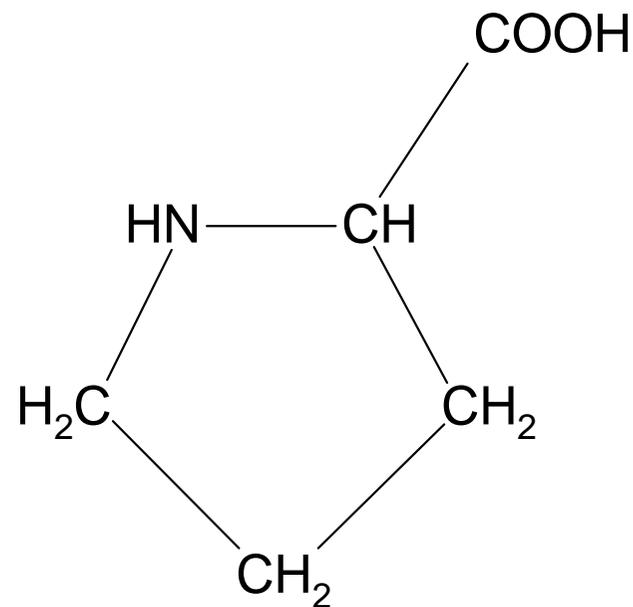
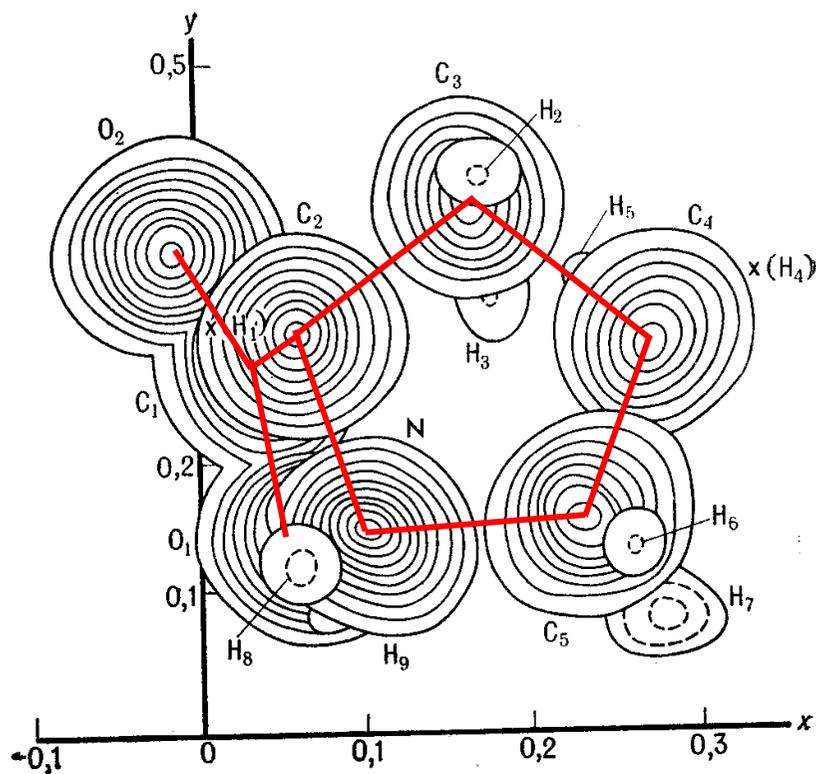
IV. Фазу $\{\phi_{\text{hkl}}^{\text{выч.}}\}$ подставляют в значение структурной амплитуды (а) вместе с экспериментальным модулем $|F_{\text{hkl}}|^{\text{эксп}}$, найденным по (б) из интенсивности I_{hkl}

V. Фурье-преобразованием полученного набора структурных амплитуд

$\{F_{\text{hkl}}^{\text{эксп}}\} = \{|F_{\text{hkl}}|^{\text{эксп}} \exp(i\phi_{\text{hkl}}^{\text{выч.}})\}$ находят положения новых атомов в карте $\rho(xyz)$.

VI. Повторяют этапы **III – V** до определения положений всех атомов в ячейку

Выявление атомов в фурье-синтезе



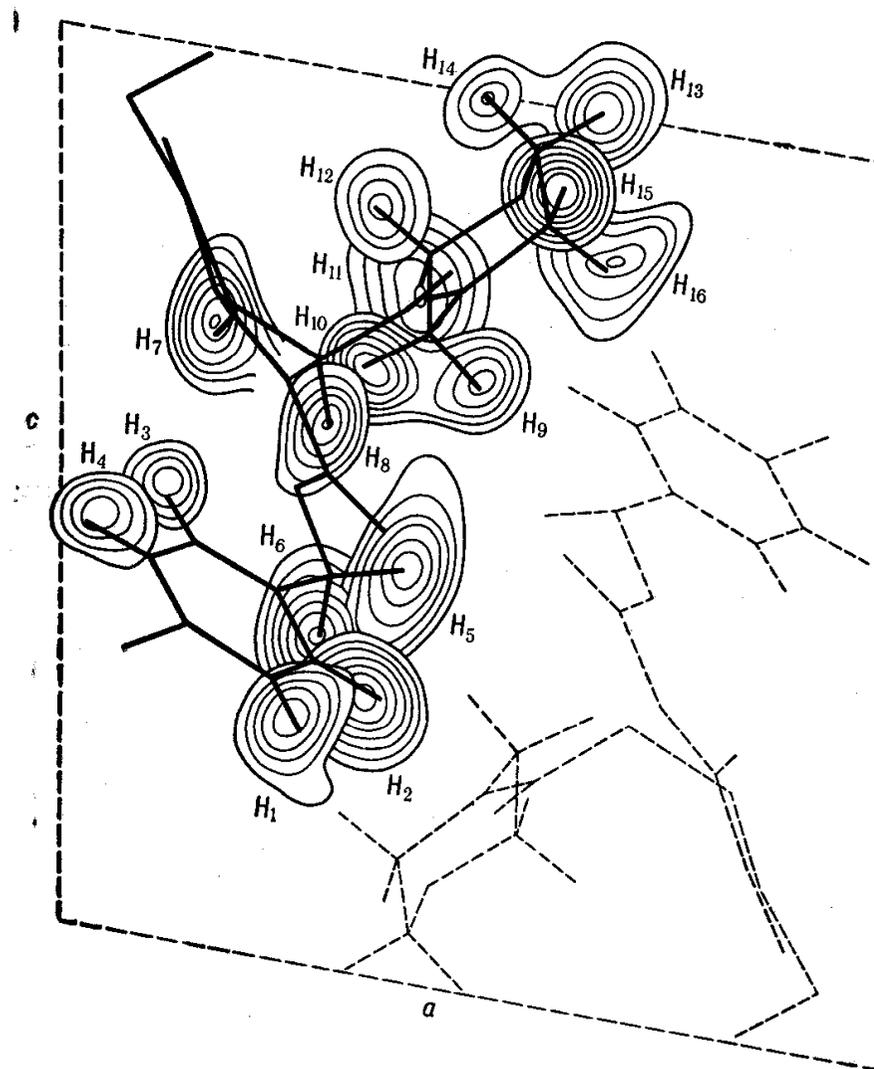
L-пролин

Положения Н из разностного фурье-синтеза

$$\rho_{\text{разн}}(x, y, z) = \frac{1}{V_0} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{hkl}^{\text{ЭКСП}} - F_{hkl}^{\text{ВЫЧ}}) e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

(где $F_{hkl}^{\text{ВЫЧ}}$ — по уже выявленным атомам)

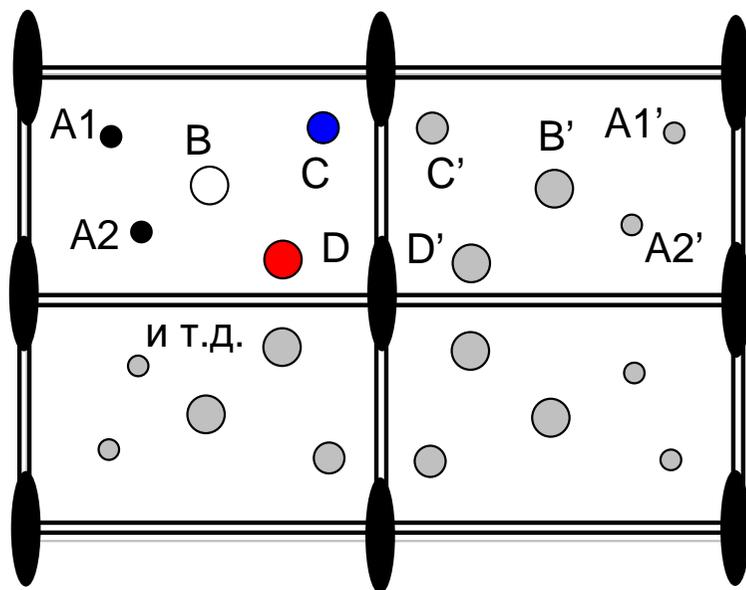
карта разностной
электронной плотности



Р и с. 240
Набор сечений разностных
синтезов, по которому локализованы атомы водорода
(изолинии проведены в произвольной шкале) в структуре
парабромбензинового эфира 2H-тиопирина (Smith
e. a., 1972)

Главный результат РСА: атомная структура кристалла, т.е. расположение атомов в симметрически независимой части его элементарной ячейки (см. лекции 7 и 8)

Pmm2



Координаты всех остальных атомов – действием операций симметрии. Длины связей, вал. углы и т.д. рассчитывают из коорд. атомов и пар-ров ячейки. Отсюда же можно рассчитать окончательный набор $\{F_{hkl}^{\text{выч.}}\}$

Модельный пример:

вещество **X**, $a = \dots$, $b = \dots$, $c = \dots$,
 $\alpha = \dots$, $\beta = \dots$, $\gamma = \dots$, $Z = \dots$, группа **Pmm2**,
 5 атомов в независимой части ячейки
 (вместо многоточий – числа)

Кристаллическая структура **X**

атом	x/a	y/b	z/c	$V_{\text{изо}}$ (или V_{ij})
------	-------	-------	-------	-------------------------------------

A(1)

A(2)

B

C

D

R-фактор (фактор расходимости):

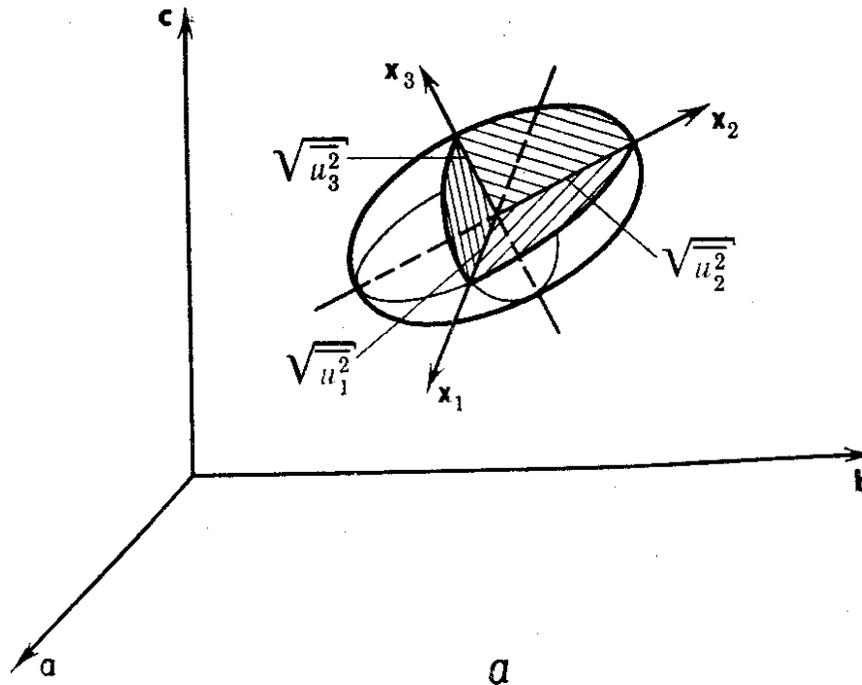
$$R = \frac{\sum (|F_{hkl}^{\text{выч.}}| - |F_{hkl}^{\text{эксп.}}|)}{\sum |F_{hkl}^{\text{эксп.}}|}$$

R-фактор показывает, как уточняемая модель структуры кристалла согласуется с массивом дифракционных данных. Обычно в РСА $R < 0.10$; структура с $R \leq 0.05$ считается надежно установленной. В современном РСА погрешности расстояний между легкими атомами (С-С, С-N и др.) $\leq 0.01 \text{ \AA}$, валентных углов (С-С-С и др.) $\leq 1^\circ$.

Эллипсоид тепловых колебаний

$$F_{hkl} = \sum f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \cdot \tau_j,$$

где $\tau_j = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda)$ – «сферический» **дебаевский фактор**, учитывающий изотропные тепловые колебания атомов, к-рые размывают распределение $\rho(x, y, z)$ и уменьшают F_{hkl} (+1 параметр $B_{\text{изо}}$ на каждый атом); в анизотропном приближении – трехосный эллипсоид B_{ij} (+6 пар-ров на каждый атом в позиции 1)

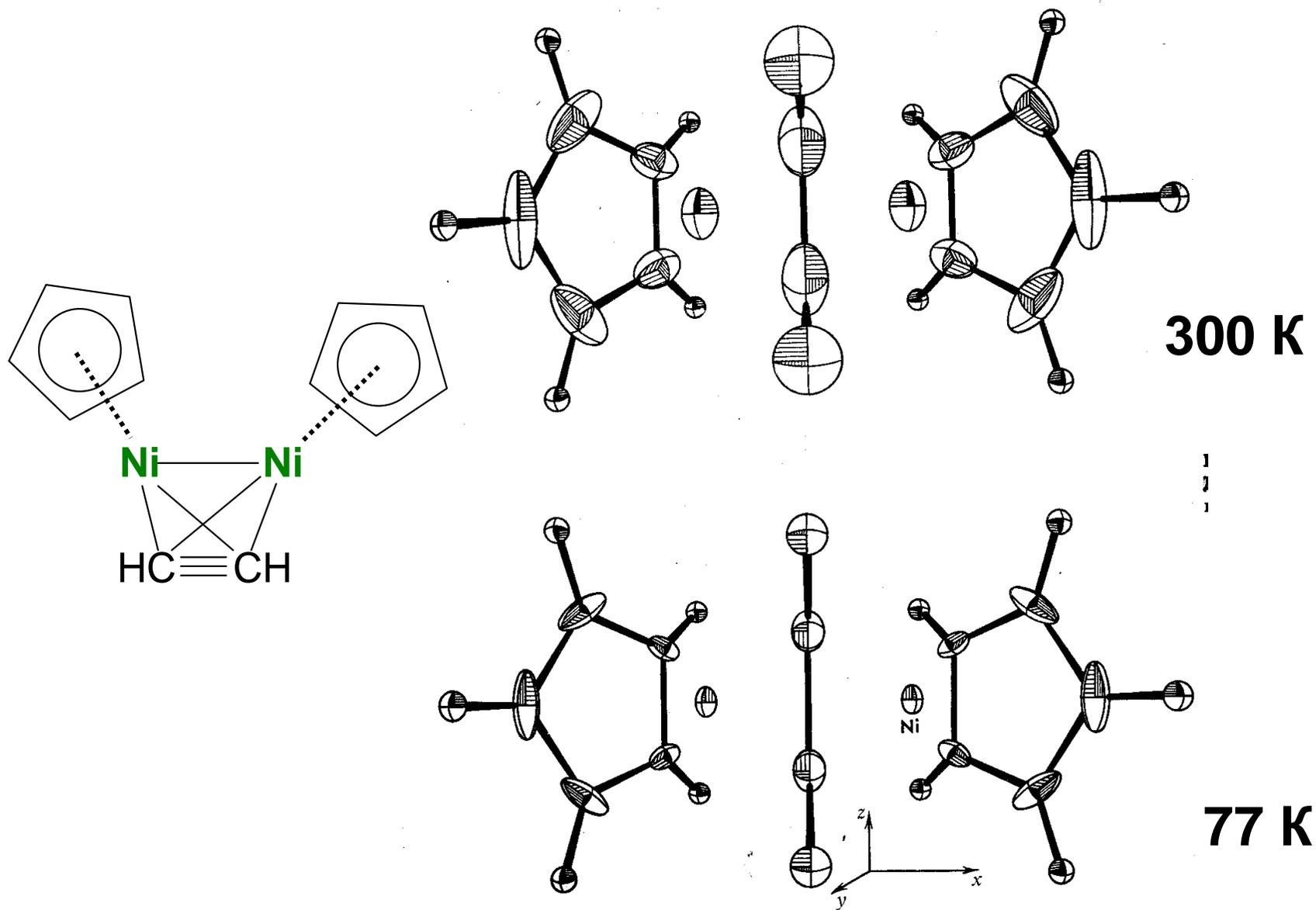


Р и с. 172

Эллипсоиды тепловых колебаний атомов в решетке

- a — общий случай произвольной ориентации;
 b — конкретный случай анизотропии колебаний в структуре μ -ацетилен-*bis*-циклопентадиена никеля при 300° К (верх) и 77° К (низ). В центре молекулы ацетилена, по бокам — циклопентадиена (Wang, Coppens, 1976)

Пример: бис-циклопентадиенил-μ-ацетилен-диникель



Этапы обработки массива дифракционных данных

массив интенсивностей $\{I(2\theta_m, \varphi_m, \kappa_m)\}$

индицирование

массив рефлексов $\{I_{hkl}\}$, параметры ячейки

определение пространственной группы

$\{|F_{hkl}|^2\}$, $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$, пр. группа, пред. состав

оценка фаз рефлексов $\{\phi_{hkl}\}$

то же + пробные амплитуды $\{F_{hkl}\}$

серия фурье-преобразований

то же + пробные координаты n независимых атомов $\{x_i/a, y_i/b, z_i/c\}$

уточнение координат и B_{ij} методом наименьших квадратов (МНК)

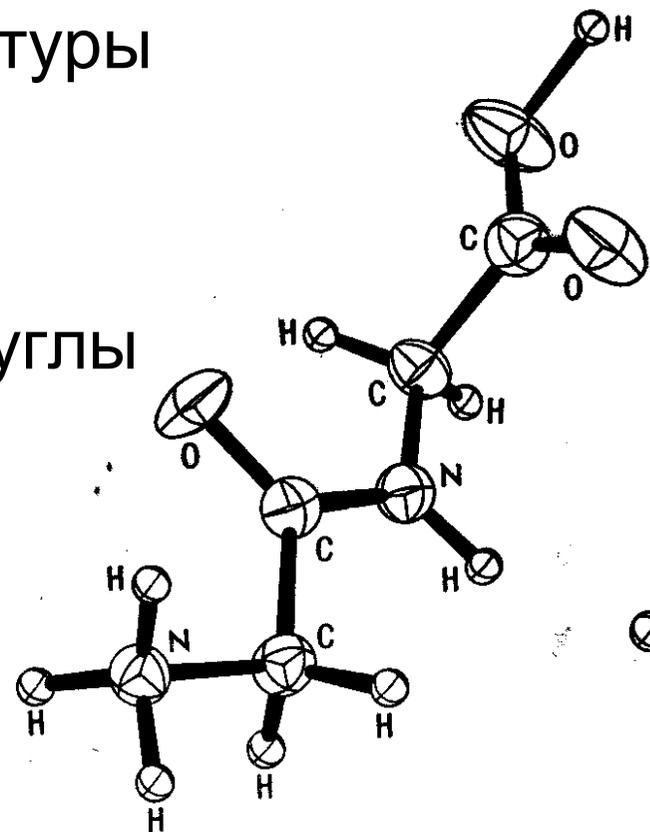
наборы $\{x_i/a, y_i/b, z_i/c, B_{ij}\}$, $\{F_{hkl}^{\text{эксп}}\}$ и $\{F_{hkl}^{\text{расч.}}\}$, R-фактор

расшифровка
стр-ры

Для корректного уточнения МНК число симметрически независимых наблюдаемых рефлексов $I^{\text{obs}} > 2\sigma$ (где σ – фон) должно в 5–6 раз превышать число варьируемых параметров структуры: $4n+1$ (изотропные B) и $9n+1$ (анизотропные B) при n атомов

Представление данных РСА в химической статье

1. параметры ячейки, пр. группа, кол-во $I(hkl)$, Z , R -фактор
2. краткое описание исследования структуры
3. краткое обсуждение структуры
4. основные длины связей и валентные углы
5. координаты атомов в ячейке
(депонируются в банке данных)
6. рисунок молекулы или (и)
проекция элементарной ячейки



молекула глицил-глицина
 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{O})-\text{NHCH}_2\text{COOH}$

Координаты атомов x/a , y/b , z/c в ячейке и их температурные параметры

Координаты атомов ($\times 10^3$, для H $\times 10^4$) и их анизотропные температурные факторы в виде $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^2 + \dots)]$
по результатам высокоуглового уточнения (для атомов H приведены изотропные температурные факторы)

АТОМ	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{23}
Fe	50042(3)	28011(1)	$1/2$	0,512(3)	0,572(4)	0,493(4)	-0,033(4)	0
Na(1)	$1/2$	0	24574(2)	1,03(1)	1,17(1)	0,85(1)	-0,21(1)	0
Na(2)	0	0	37804(2)	1,13(1)	1,37(1)	1,13(1)	0,09(2)	0
N	72576(9)	35815(5)	$1/2$	0,77(1)	0,84(1)	1,08(1)	-0,15(1)	0
N(1)	10045(13)	12346(7)	$1/2$	1,19(2)	1,47(2)	1,63(2)	-0,60(1)	0
N(2)	66729(9)	11962(5)	64190(3)	1,38(1)	1,59(1)	1,27(1)	0,22(1)	-0,05(1)
N(3)	24993(10)	40525(6)	35586(3)	1,54(1)	2,14(2)	1,13(1)	0,47(1)	-0,22(1)
O	88542(13)	40547(8)	$1/2$	1,08(2)	1,70(2)	2,92(3)	-0,70(1)	0
O _w	17203(9)	12260(5)	26867(4)	1,51(1)	1,63(1)	1,62(1)	0,13(1)	-0,20(1)
C(1)	25072(11)	18255(6)	$1/2$	0,88(1)	1,03(1)	0,97(1)	-0,24(1)	0
C(2)	60735(8)	17963(4)	58784(3)	0,91(1)	1,03(1)	0,87(1)	0,07(1)	-0,02(1)
C(3)	34572(8)	36160(4)	41098(3)	0,98(1)	1,17(1)	0,79(1)	0,13(1)	-0,05(1)
H(1)	1823	1993	2895	4,5				
H(2)	682	1283	2221	5,0				

описание
структурного
исследования
из химической
статьи

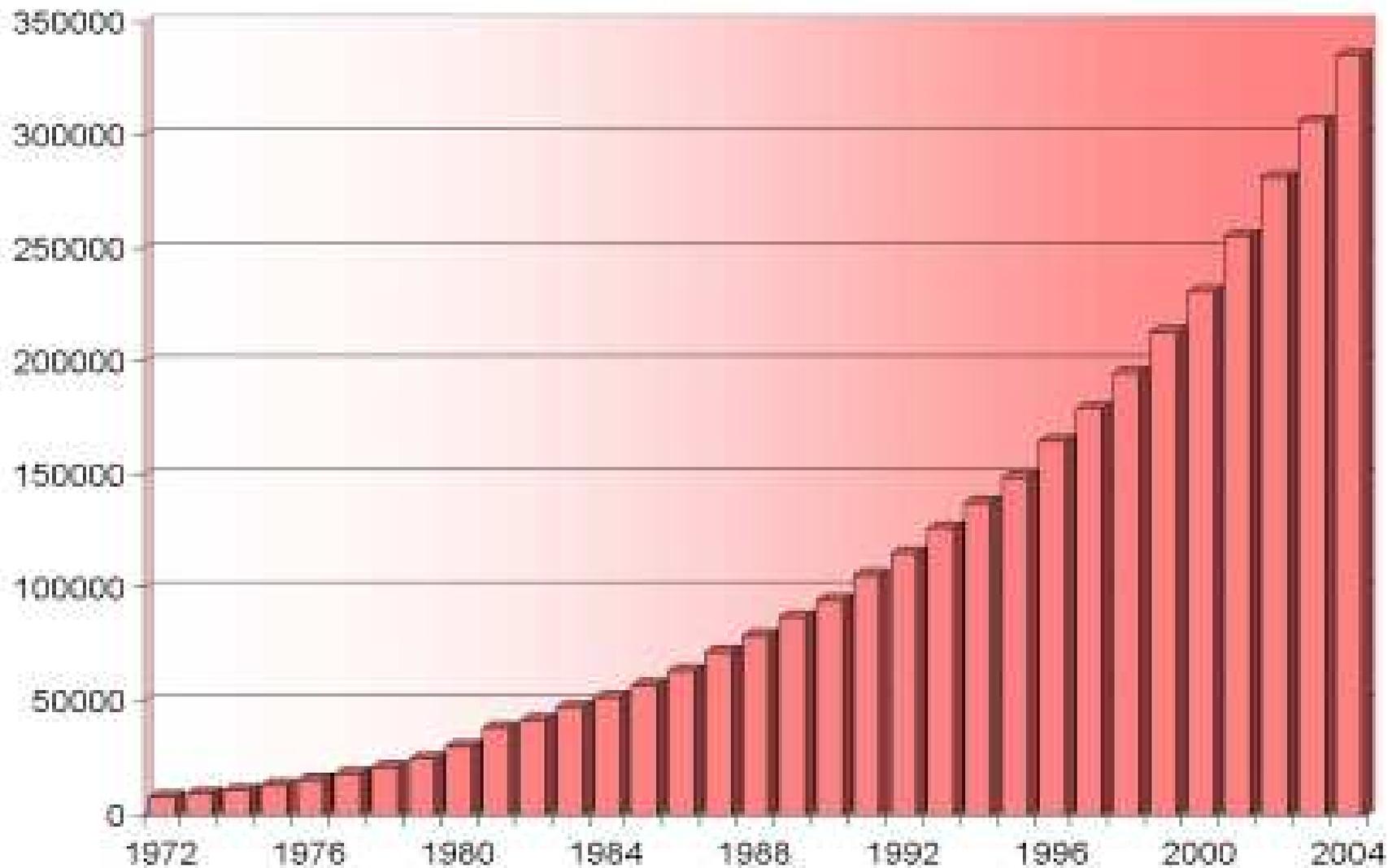
Кристалл I ромбический, при 153 K $a = 6,1460(6)$, $b = 11,855(1)$, $c = 15,544(1)$ Å, $Z = 4$, пр. гр. $Pnnt$, анион в частном положении на плоскости m .

Всего измерено с переменной скоростью сканирования от 1,5 до 15 град/мин 12 676 отражений, из них 7844 в «ближней» области ($\sin \theta/\lambda \leq 0,64$ Å⁻¹) и 4832 в «дальней» ($0,64$ Å⁻¹ < $\sin \theta/\lambda \leq 1,15$ Å⁻¹). В ближней области отражения измеряли в полной сфере обратного пространства, в дальней — в двух октантах ($h\bar{k}l$ и $h\bar{k}\bar{l}$), причем в последнем случае измеряли только отражения с $I \geq 4\sigma(I)$. Фактор сходимости $R = \Sigma |I - I_{\text{ср}}| / \Sigma I_{\text{ср}}$ интенсивностей эквивалентных отражений для двух указанных областей составил соответственно 0,0160 и 0,0165.

После усреднения эквивалентных осталось 3777 независимых наблюдаемых отражений, в значения интенсивностей которых введена поправка на поглощение ($\mu r = 0,22$). При уточнении структуры МНК в полноматричном анизотропном приближении в качестве исходных использовали данные [6] для неводородных атомов. Положения атомов Н молекулы воды определяли из разностного синтеза. Далее структуру уточняли по всем 3777 отражениям в полноматричном анизотропно-изотропном (атомы Н) приближении, включая уточнение параметра изотропной экстинкции, до $R = 0,023$, $R_w = 0,024$, $S = 5,58$. После этого поправку на экстинкцию ($y = 1,67(4)$ мкм) вводили в экспериментальные значения $|F|$. Учитывая обычно наблюдаемое в результатах рентгеновского дифракционного эксперимента укорочение связей с участием атомов Н (в случае I для длин связей $O_w-H(1)$ и $O_w-H(2)$ получены значения 0,83(2) и 0,82(2) Å), координаты атомов Н пересчитывали с сохранением направлений связей O—H до значений, отвечающих данным нейтронографии, в качестве которых использовали среднее расстояние O—H в молекуле воды 0,967 Å в структурах кристаллогидратов [7]. В дальнейшем уточнении исправленные координаты и найденные ранее температурные факторы атомов Н фиксировали. Для получения корректных значений позиционных и особенно тепловых параметров неводородных атомов, не смещенных вследствие эффектов химического связывания, окончательное уточнение структуры проводили по 2536 высокоугловым отражениям с $\sin \theta/\lambda \geq 0,65$ Å⁻¹. Результаты этого уточнения ($R = 0,0137$, $R_w = 0,0147$, $S = 1,43$) приведены в табл. 1. Дальнейшее ограничение массива ($\sin \theta/\lambda > 0,75$ Å⁻¹ и $\sin \theta/\lambda > 0,85$ Å⁻¹) фактически не приводило к изменению координат атомов и лишь незначительно (на 2—4 σ) изменяло величины B_{ij} .

Все расчеты выполняли на ЭВМ «Эклинс S/200» по программам INEXTL [8].

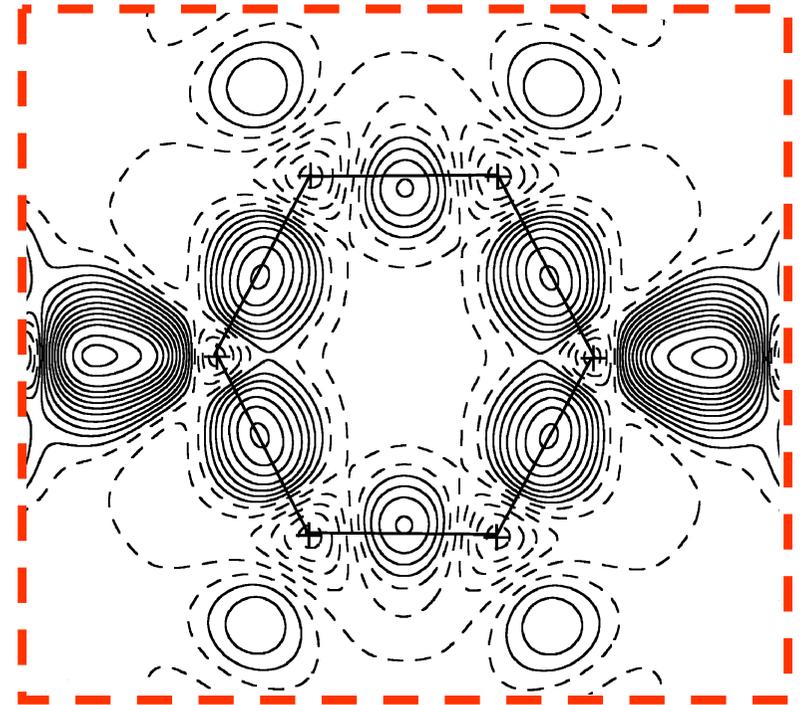
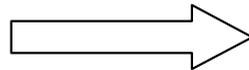
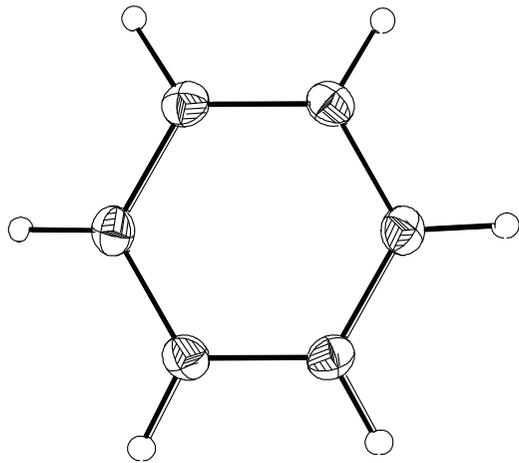
Количество структур органических, элементоорганических и координационных соединений в Кембриджском банке данных (CSD) на 2005 г:



Прецизионные рентгенодифракционные исследования

Точные измерения массива интенсивностей $\{I(hkl)\}$

$$\delta\rho(xyz) = \sum (F_{hkl}^{(obs)} - F_{hkl}^{(calc)}) \exp[-2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)]$$

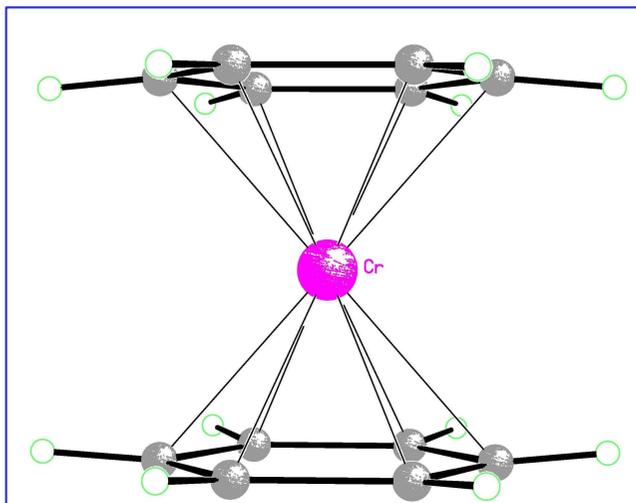


Перераспределение электронной плотности при образовании связей:
деформационная электронная плотность $\Delta\rho(r)$

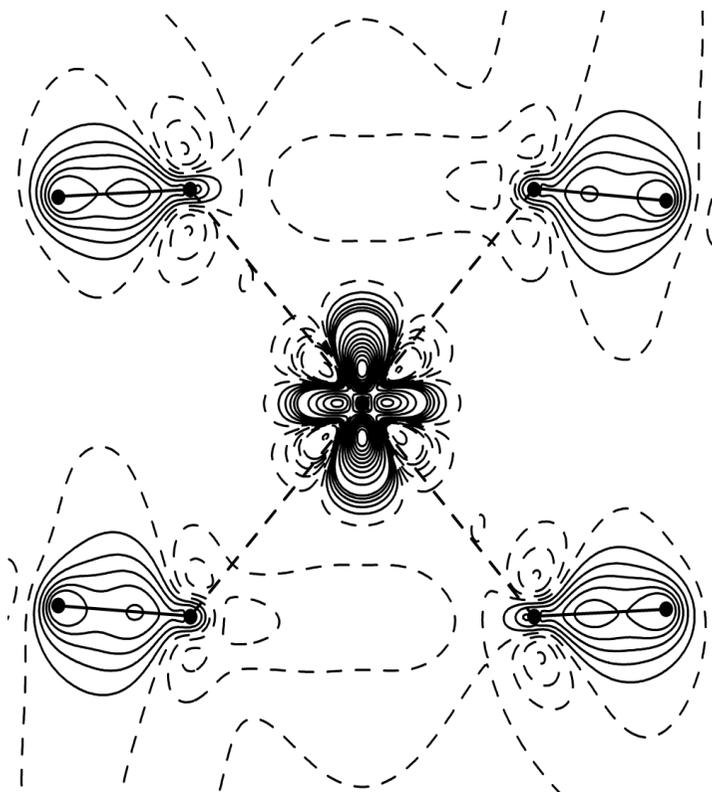
Расчеты электростатического потенциала, дипольных моментов молекул, оценка теплоты сублимации кристалла и др.

Прецизионное исследование дибензолхрома ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)₂Cr

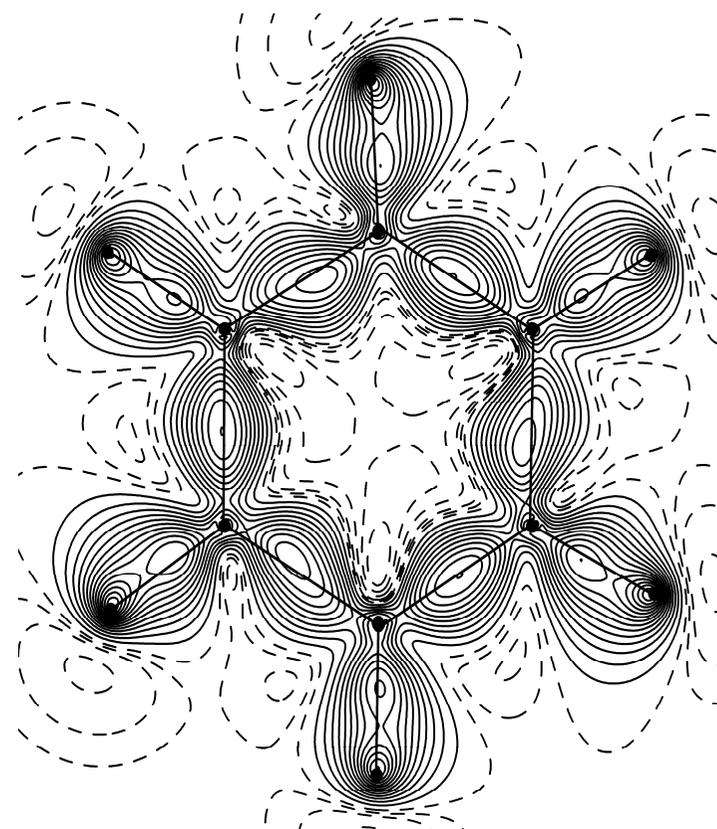
К.А.Лысенко, ИНЭОС РАН, 2005 г.



d-AO	X-ray эксп.	NBO(DFT)
a_1	1.62(1)[35%]	1.90[36%]
e_1	1.95(1)[42%]	2.41[45%]
e_2	1.11(1)[24%]	1.03[19%]

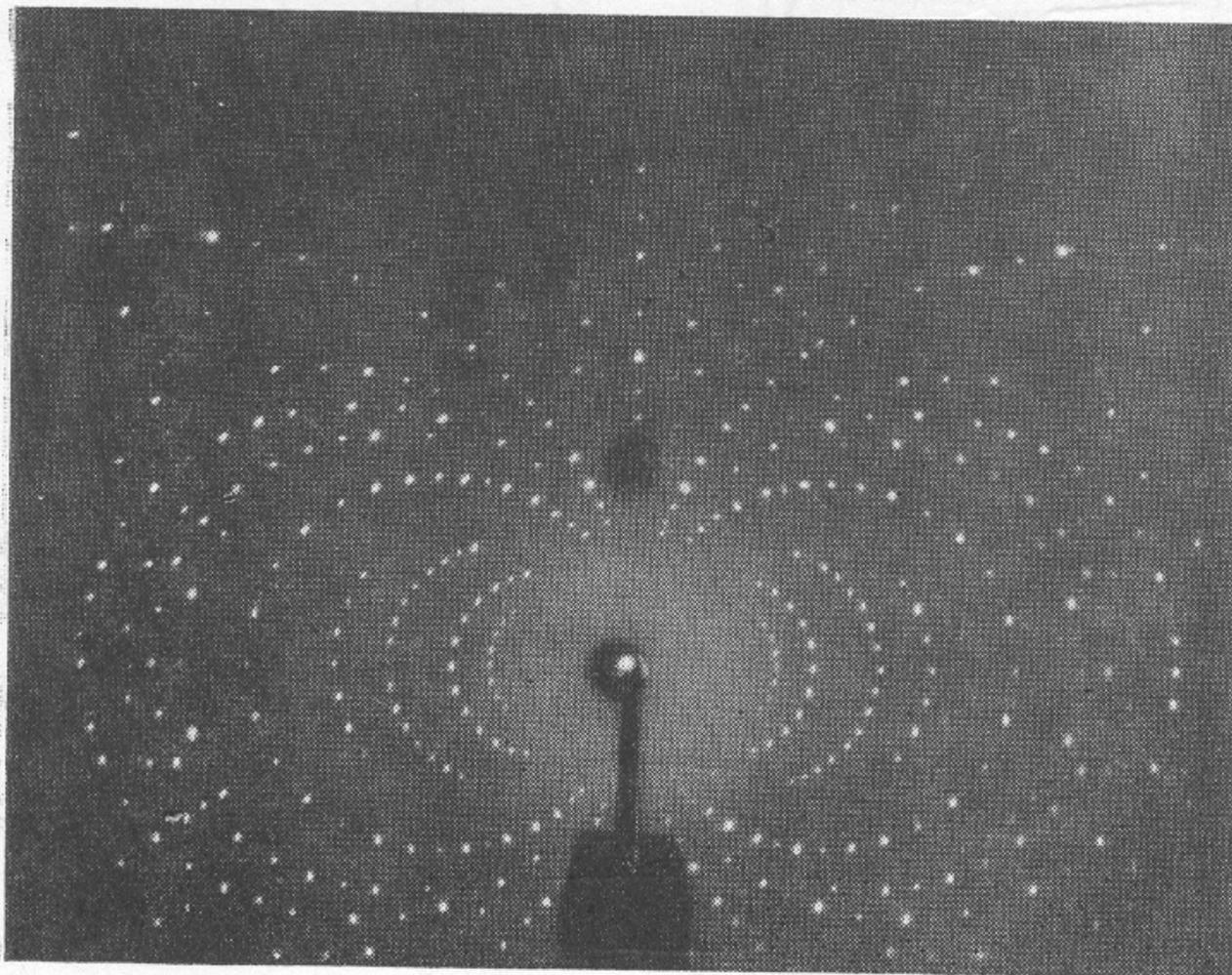


**T=100K,
R=0.0165**



Другие дифракционные методы

Метод Лауэ: монокристалл + «белое» излучение (все λ)

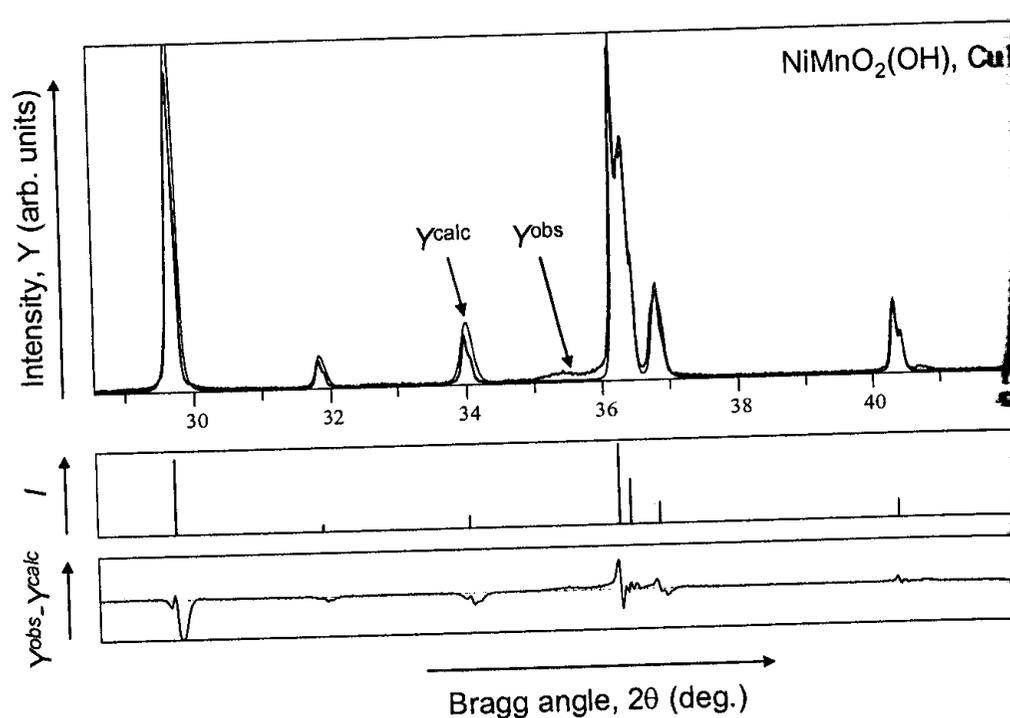


Лауэграмма
монокристалла

Р и с. 213

Лауэграмма кристалла
 $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4[\text{UO}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
полученная на неотфильт-
рованном молибденовом из-
лучении, след первичного
рентгеновского пучка совпа-
дает с линией пересечения
двух плоскостей симметрии

Расшифровка структуры по данным порошковой дифрактометрии



Гауссова форма линии: $G(x) = [C^{1/2}/(\pi^{1/2}H)] \exp(-Cx^2)$

Лоренцева форма: $L(x) = [C^{1/2}/(\pi H)] (1+Cx^2)^{-1}$

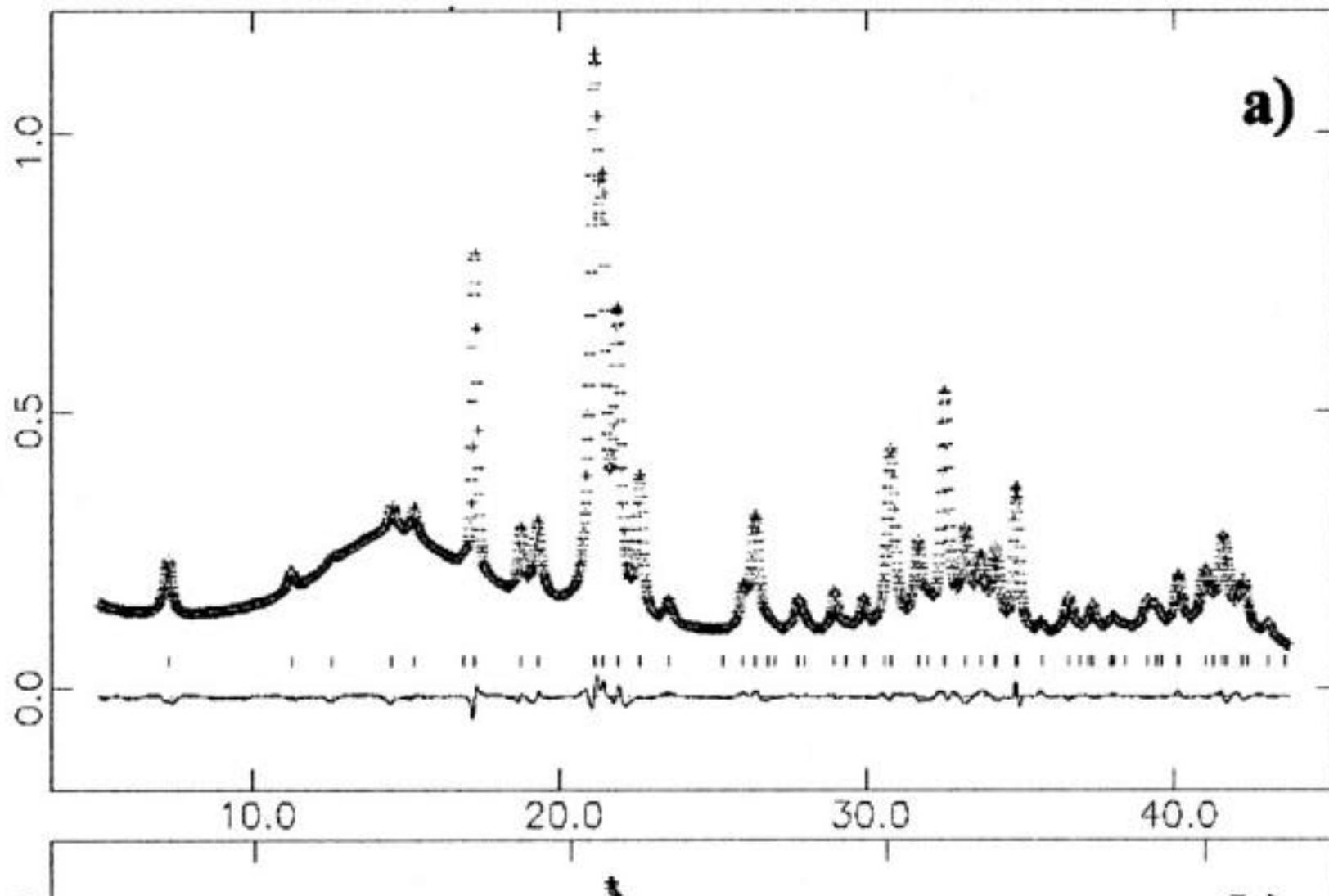
Псевдо-войтова форма (Pseudo-Voigt): $y(x) = \alpha G(x) + (1-\alpha)L(x)$

(где H – полуширина, $x = 2\theta$)

$\{I_{hkl}\}$ определяются неоднозначно

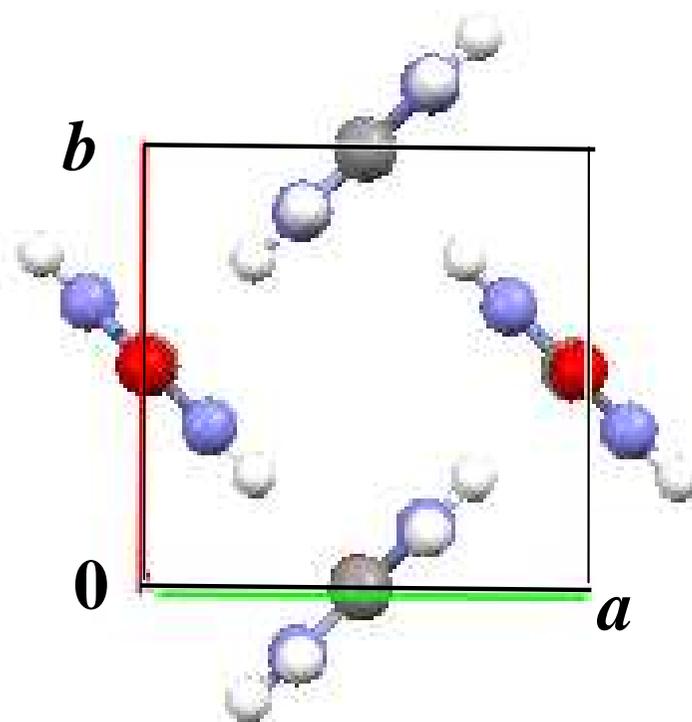
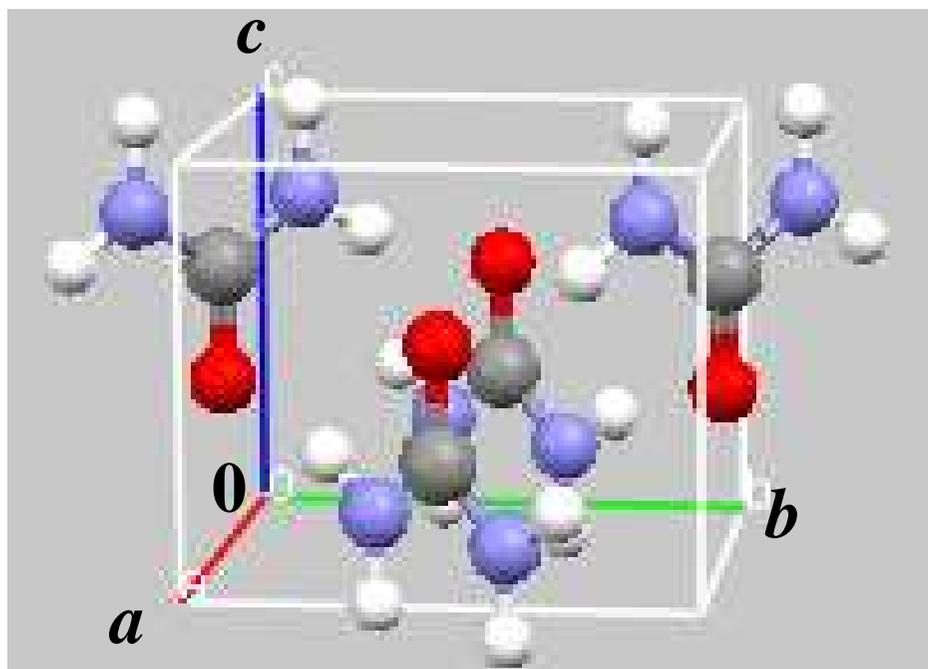
V.K.Pecharsky, P.Y.Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005, 2005

Метод Ритвельда: УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ



Результат структурного исследования –
CIF: crystallography information file

Пример: ureaxh02.cif: мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$)



вид элементарной ячейки и ее проекция вдоль ребра *c*
(программа *Mercury*)

Содержание CIF: ссылка на публикацию, кристаллографич. данные, пар-ры PCA, пр. группа, операции симметрии, состав элем. ячейки, тип и координаты атомов $\{x_j/a, y_j/b, z_j/c\}$

```
data_CSD_CIF_UREAXX02
_audit_creation_date 1999-03-12
_audit_creation_method CSD-ConQuest-V1
_database_code_CSD UREAXX02
_chemical_formula_sum 'C1 H4 N2 O1'
_chemical_formula_moiety
;
C1 H4 N2 O1
;
_journal_coeditor_code "IUCr SH0102"
_journal_codен_Cambridge 622
_journal_volume 55
_journal_year 1999
_journal_page_first 45
_journal_name_full 'Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci. '
loop_
_publ_author_name
"V.Zavodnik"
"A.Stash"
"V.Tsirelson"
"R.de Vries"
"D.Feil"
_chemical_name_systematic
;
Urea
;
_cell_volume 146.648
_exptl_crystal_preparation 'water'
_diffrn_ambient_temperature 148
_diffrn_special_details
;
TDS-corrected X-ray diffraction data

#These two values have been output from a single
CSD field.
_refine_ls_R_factor_gt 0.005
_refine_ls_wR_factor_gt 0.005
_symmetry_cell_setting tetragonal
_symmetry_space_group_name_H-M 'P -4 21 m'
_symmetry_Int_Tables_number 113
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 x,y,z
2 y,-x,-z
3 1/2+x,1/2-y,-z
4 -x,-y,z
5 1/2-y,1/2-x,z
6 -y,x,-z
7 1/2-x,1/2+y,-z
8 1/2+y,1/2+x,z
_cell_length_a 5.5890(5)
_cell_length_b 5.5890(5)
_cell_length_c 4.6947(4)
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90
_cell_angle_gamma 90
_cell_formula_units_Z 2
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_radius_bond
C 0.68
H 0.23
N 0.68
O 0.68
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
C1 C 0.00000 0.50000 0.3283(1)
O1 O 0.00000 0.50000 0.5963(1)
N1 N 0.1447(1) 0.6447(1) 0.1784(1)
H1 H 0.25520 0.75520 0.28450
H2 H 0.14280 0.64280 -0.03390
N1C N -0.1447(1) 0.3553(1) 0.1784(1)
H1C H -0.25520 0.24480 0.28450
H2C H -0.14280 0.35720 -0.03390
#END
```