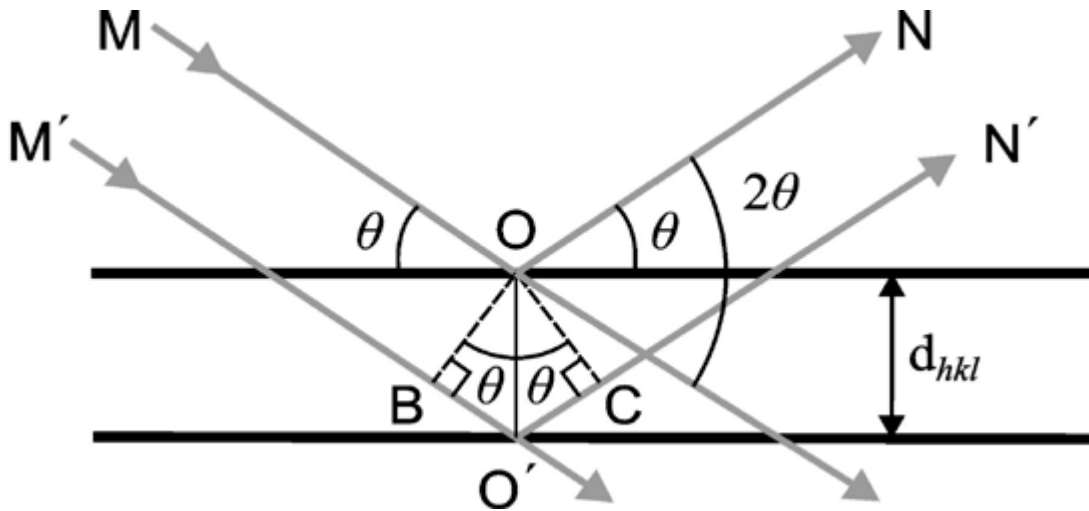


Лекция №2.

Тема: Рентгеноструктурный  
анализ монокристаллов

# Формула Брегга-Вульфа



$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Разность хода лучей равна

Целому числу длин волн

$\lambda$  – длина волны падающего излучения

$n$  – порядок отражения

Представление дифракции рассеянных рентгеновских лучей как отражение лучей от параллельных кристаллографических плоскостей.

$$\text{Сфера ограничения} = 2/\lambda$$

# Определение параметров элементарной ячейки

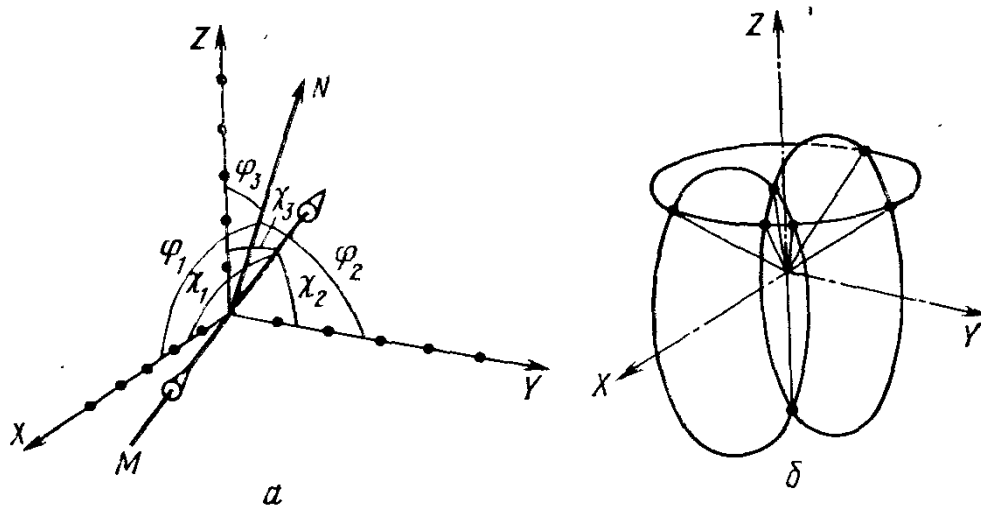


Рис. 26. Дифракция трехмерной системой атомов:  
*a* — угловые характеристики первичного и дифракционного лучей; *b* — интерференционные конусы

Лучи не гасятся лишь в тех направлениях, в которых волны, рассеянные всеми атомами, совпадают по фазе  
 Или отличаются на целое  
 Число периодов

## Условия Лауэ

$$a (\cos \varphi_1 - \cos \chi_1) = p\lambda;$$

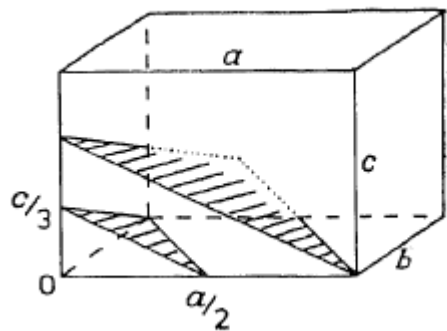
$$b (\cos \varphi_2 - \cos \chi_2) = q\lambda;$$

$$c (\cos \varphi_3 - \cos \chi_3) = r\lambda,$$

где *a*, *b*, *c* — периоды повторяемости вдоль осей *X*, *Y* и *Z*\*, а *p*, *q*, *r* — целые числа.

Четвертый параметр — вращение кристалла

# Индексы Миллера



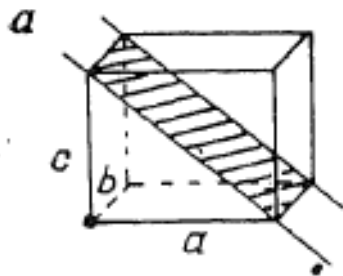
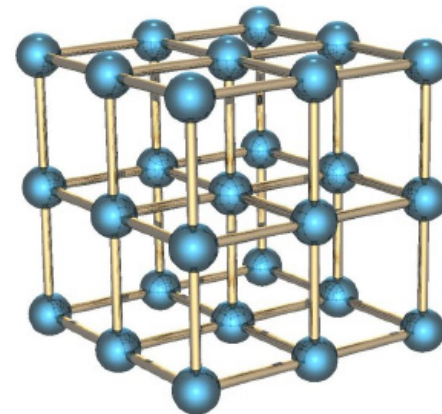
$$X - a/2$$

$$Y - b$$

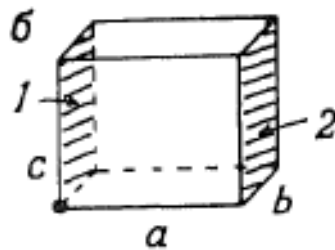
$$Z - c/3$$

$$1/2, 1, 1/3$$

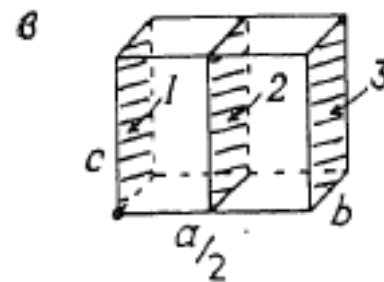
$$2 \quad 1 \quad 3$$



(101)



(100)



(200)

Взаимосвязь между интенсивностью отраженного луча и распределением электронной плотности в кристалле

$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$ , где  $F$  – структурная амплитуда

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

где  $f_j$  – рассеивающая способность атома  $j$

$x_j, y_j, z_j$  – координаты атома  $j$  в кристалле

$N$  – число атомов в элементарной ячейке

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dV$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

# Этапы рентгеноструктурного анализа

- Отбор и проверка качества кристаллов
- Определение параметров элементарной ячейки
- Измерение интенсивностей набора отражений
- Первичная обработка данных
- Определение пространственной группы симметрии
- Расшифровка структуры
- Уточнение структуры
- Анализ молекулярной и кристаллической структуры

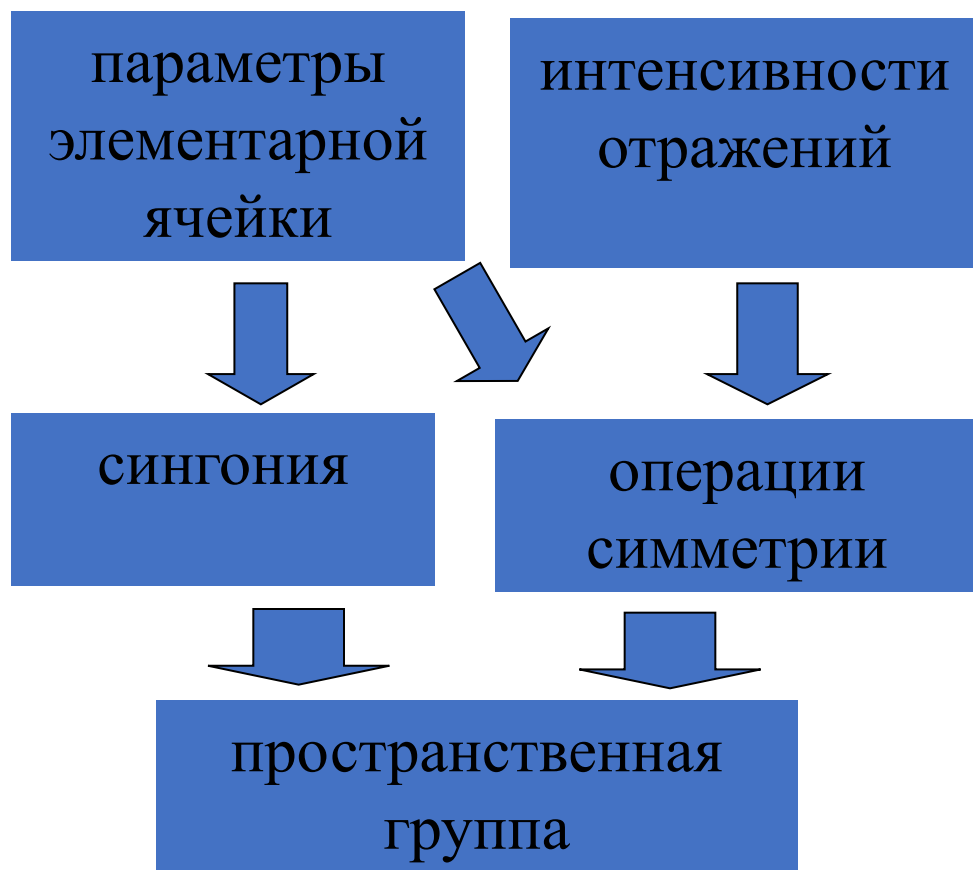
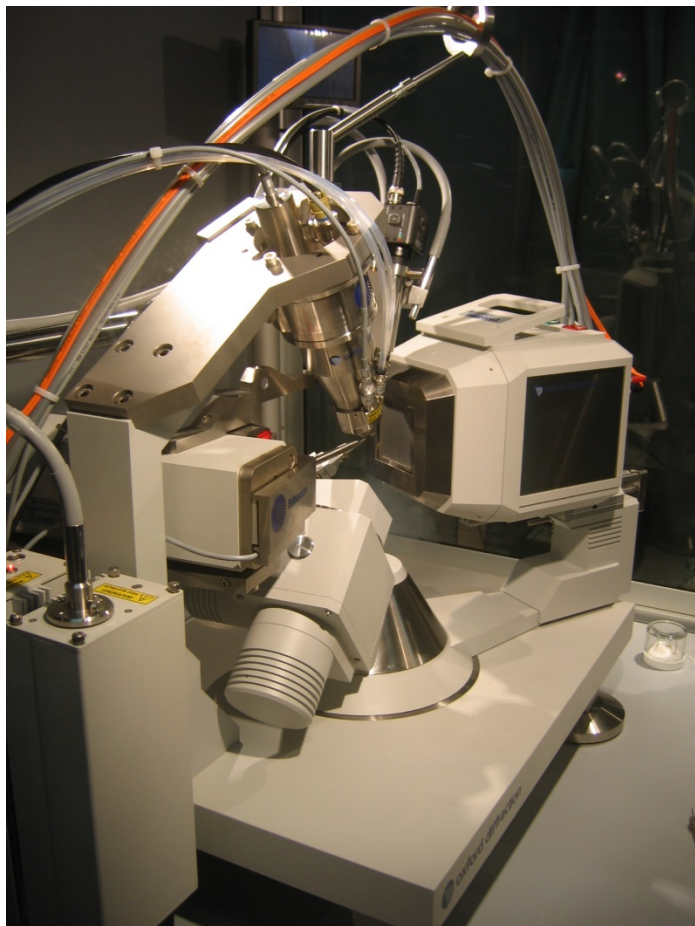
# Требования к качеству кристаллов

- Размер кристалла 0.1-0.7 мм
- Монокристалличность (отсутствие двойникования и сrostков)



Примеры кристаллов для РСА

# Рентгендифракционный эксперимент





# Сингонии кристаллов

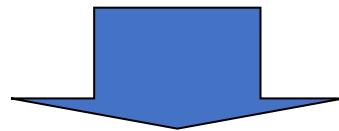
Классификация по параметрам ячейки  
( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ )

- Триклинная  $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
- Моноклинная  $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90^\circ$
- Ромбическая  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Тетрагональная  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Гексагональная  $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90, \gamma = 120^\circ$
- Тригональная  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
- Кубическая  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**Правило З $\sigma$ : 89.98(2)°, 10.441(2) и 10.436(2) равны**

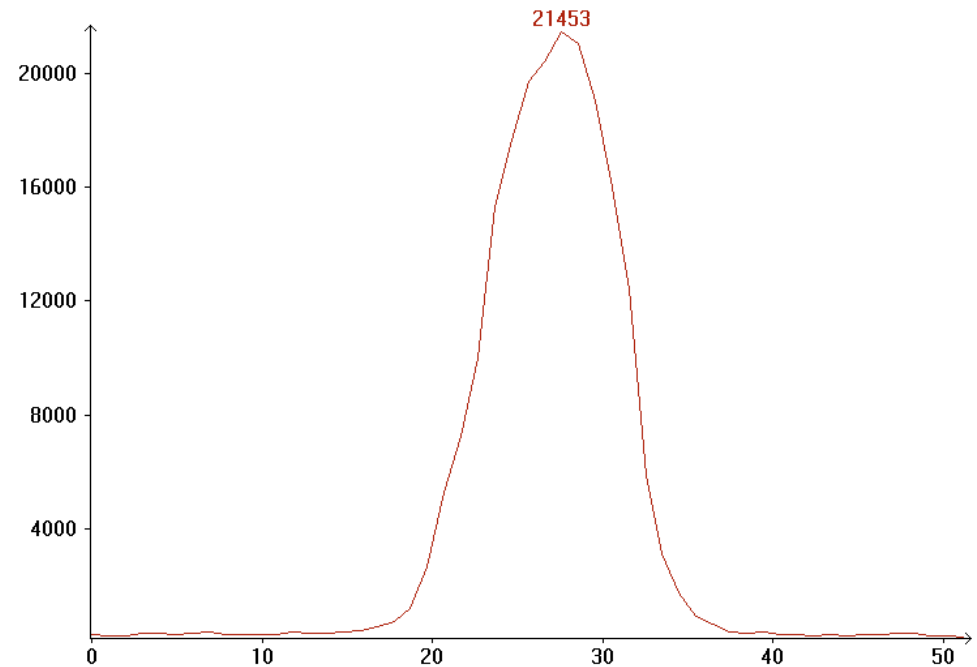
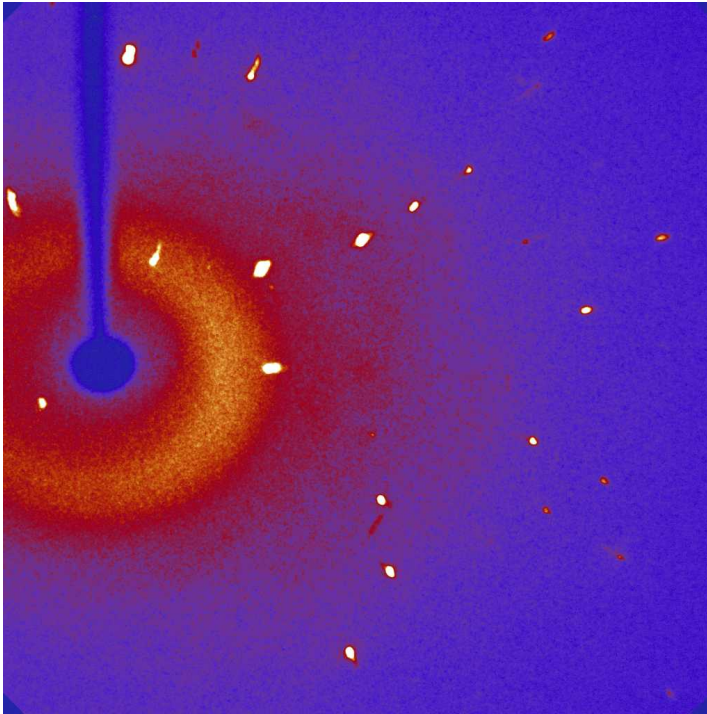
## Асимметричная часть элементарной ячейки и обратного пространства

- Триклинная сингония – половина
- Моноклинная сингония – четверть
- Ромбическая сингония – восьмая
- Остальные отражения являются симметрическими эквивалентами



**Можно измерить интенсивности только симметрически независимых отражения**

# Дифракционная картина



Характеристики каждого отражения:  $h, k, l, I, \sigma(I)$

Наблюдаемые отражения:  $I > 2\sigma(I)$

# Первичная обработка экспериментальных данных

$$(F_{hkl})^2 = I_{hkl}(K L p A)^{-1}$$

K – масштабный множитель

L – фактор Лоренца (учет времени пребывания системы плоскостей в отражающем положении);

$$L = 1/\sin(2\theta)$$

p – поляризационный фактор, учитывающий изменение интенсивности отраженных лучей при их поляризации

$$p = (1 + \cos^2(2\theta))/2$$

A – пропускание рентгеновских лучей кристаллом  
(ослабление интенсивности вследствие поглощения)

# Учет поглощения рентгеновских лучей в кристалле

$$I = I_0 \exp(-\mu t),$$

где  $\mu$  - коэффициент поглощения,  $t$  - путь луча в кристалле.

$$A = I/I_0 = \exp(-\mu t)$$

$$A = V^{-1} \int_V \exp[-\mu t] dV$$

Прямое интегрирование:

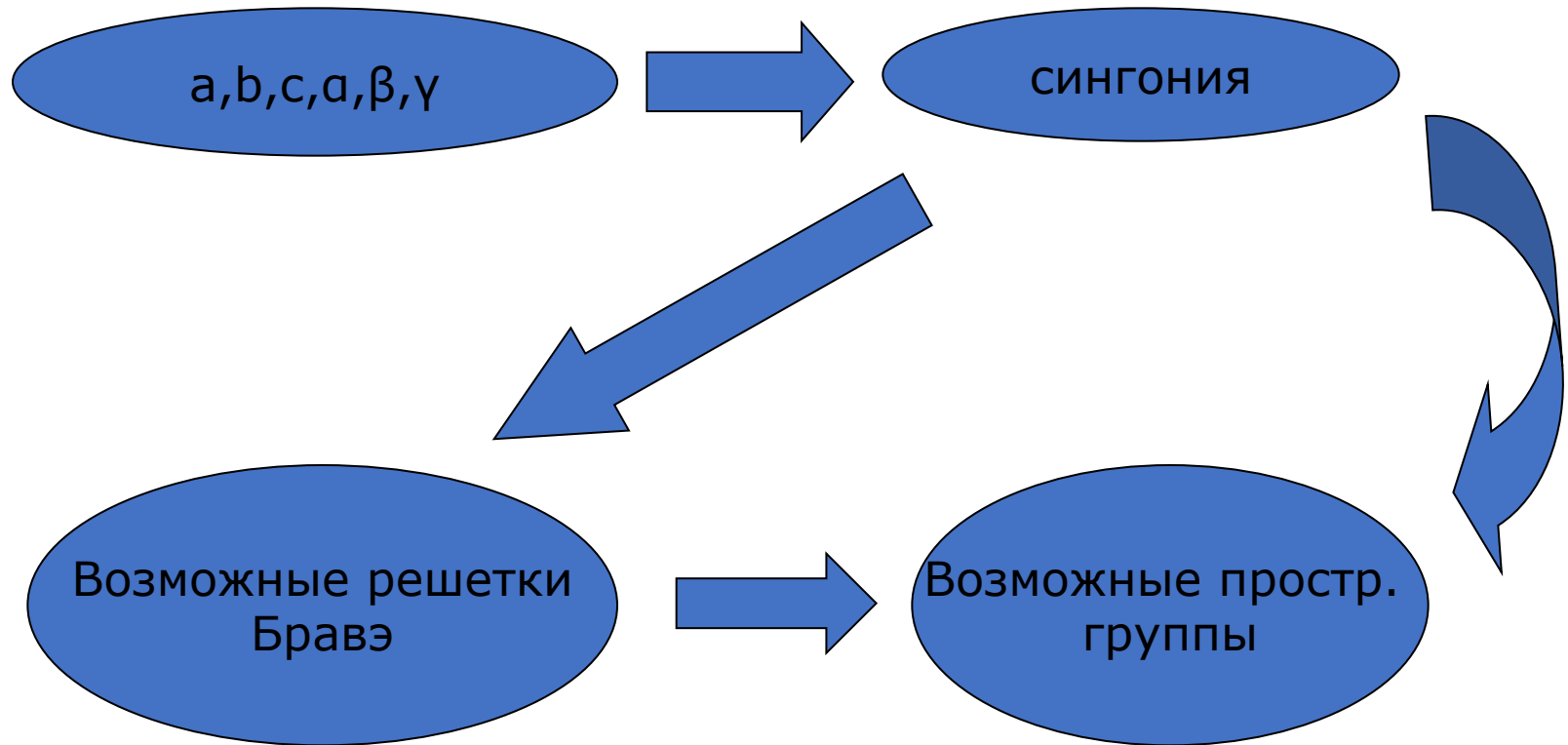
Нужна форма и размеры кристалла



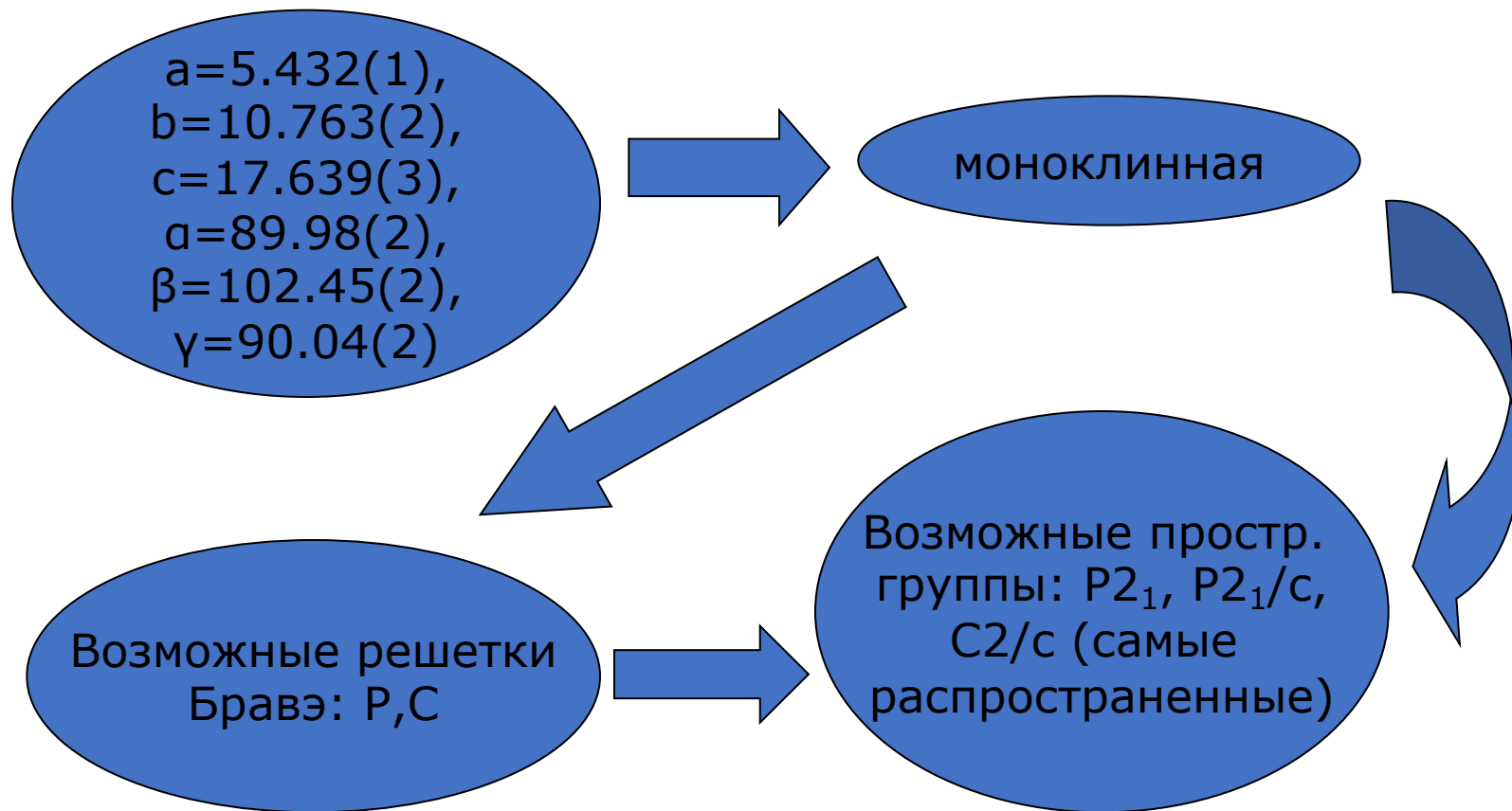
$\Psi$ -сканирование:  $A = [A(\psi - \delta) + A(\psi + \delta)]/2$ ,  $\delta = 1/(\sin(\sin\theta \sin\chi))$

Нужны данные по интенсивности отраженного луча в 200-300 точках полученных вращением вокруг азимутального угла

# Определение пространственной группы симметрии



# Определение пространственной группы симметрии



# Определение пространственной группы симметрии





# Оценка правильности определения пространственной группы

## **Симметрия дифракционной картины:**

В дифракционной картине присутствуют все закрытые элементы симметрии, соответствующие Лауевской группе данной пространственной группы.

## **Пример:**

Пространственная группа:  $C2/c$

Лауевская (точечная) группа:  $2/m$

Элементы симметрии в дифракционной картине:  $2, m, I$

Симметрически эквивалентные отражения:

$h, k, l; -h, k, -l; h -k, l; -h -k -l.$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_0^2 \rangle|}{\sum F_0^2}$$

$F_o^2$  интенсивность измеренного отражения;  
 $\langle F_0^2 \rangle$  - средняя интенсивность эквивалентных отражений

**Для правильной пространственной группы  $R_{\text{int}} \rightarrow 0$**

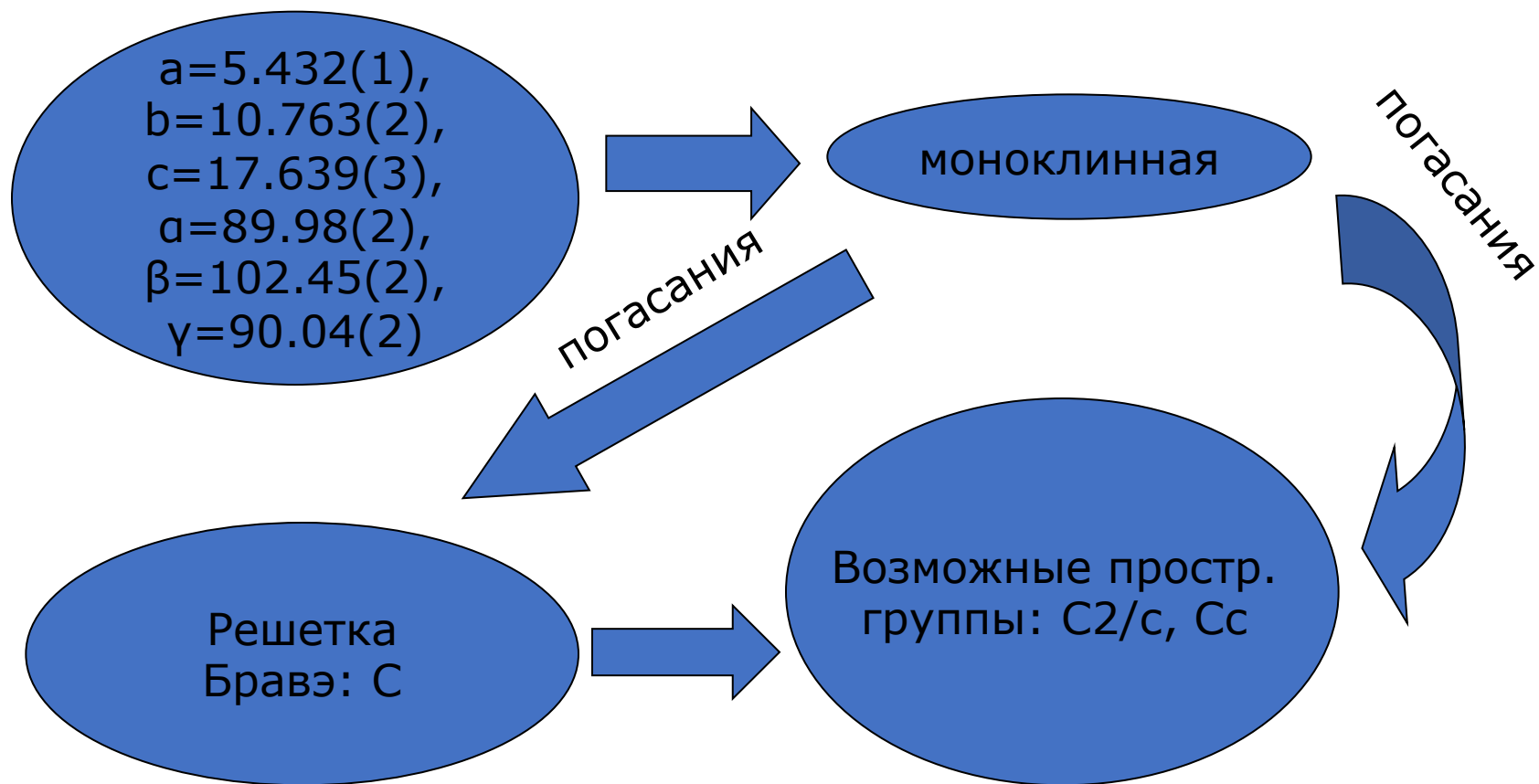
# Систематические погасания (решетки Бравэ)

- Решетки Бравэ
- A:  $k+l=2n$
- B:  $h+l=2n$
- C:  $h+k=2n$
- I:  $h+k+l=2n$
- F:  $h+k=2n$ ;  $k+l=2n$ ;  $h+l=2n$
- R:  $-h+k+l=3n$ ;  $h-k+l=3n$

# Систематические погасания (открытые элементы симметрии)

- Винтовые оси
- Ось  $2_1 \parallel b$ , для  $0k0$   $k=2n$
- Ось  $3_1 \parallel c$ , для  $00l$   $l=3n$
- Ось  $6_2 \parallel c$ , для  $00l$   $l=3n$
- Плоскости скользящего отражения
- Плоскость  $a \perp b$ , для  $h0l$ ,  $h=2n$
- Плоскость  $b \perp a$ , для  $0kl$ ,  $k=2n$
- Плоскость  $a \perp c$ , для  $h0l$ ,  $h+l=2n$

# Определение пространственной группы симметрии



# Фазовая проблема

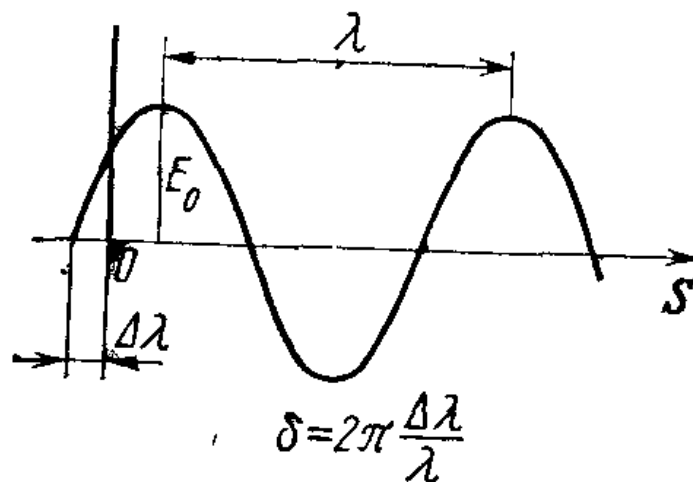


Рис. 22. Параметры электромагнитной волны:

$S$  — направление распространения;  $\lambda$  — длина волны;  $E_0$  — амплитуда;  $\delta$  — начальная фаза

# Фазовая проблема

$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$ , где  $F$  – структурная амплитуда

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

где  $f_j$  – рассеивающая способность атома  $j$

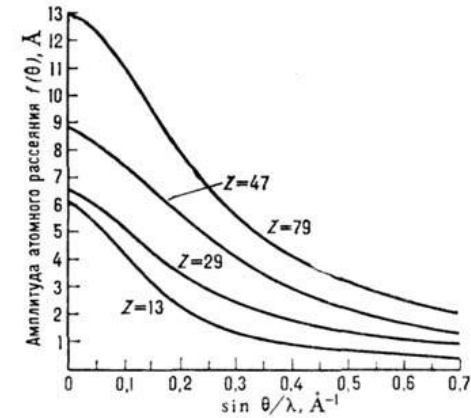
$x_j, y_j, z_j$  – координаты атома  $j$  в кристалле

$N$  – число атомов в элементарной ячейке

$$s(hkl) = \frac{F(hkl)}{|F(hkl)|} \quad F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j s(hkl)$$

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dV$$

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$



Атомные факторы рассеяния

# Прямые методы расшифровки структуры

Базисные посылки:

- Неотрицательность электронной плотности
- Наличие резких пиков электронной плотности

Основная идея:

- Нахождение статистических соотношений между фазами отражений

# Нормализованные структурные амплитуды

Определение

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\sum_i f_i^2}$$

Свойства:

- - Независимость от природы атомов в кристалле;
- - Чувствительность к наличию центра симметрии в кристалле

$$\overline{|E|^2 - 1} = \begin{cases} 0.97 & \text{Для центросимметричных кристаллов} \\ 0.74 & \text{Для нецентросимметричных кристаллов} \end{cases}$$



# Прямые методы расшифровки структуры

Уравнение Сэйра

$$S_{H_1} \cdot S_{H_2} \cdot S_{H_1-H_2} \approx +1$$

Уравнение Захариасена-Кокрена

$$S_{H_1} \cdot S_{H_1-H_2} = S_{H_2}$$

где  $H_1 = h_1, k_1, l_1$

$$H_2 = h_2, k_2, l_2$$

$$H_1-H_2 = h_1-h_2, k_1-k_2, l_1-l_2$$

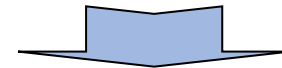
Пример:

$$H_1 = 4, 2, 0$$

$$S = +1$$

$$H_2 = 3, 1, 2$$

$$S = -1$$



$$H_1-H_2 = 1, 1, -2$$

$$S = -1$$

# Применение прямых методов расшифровки структуры

- Выбор опорной группы сильных отражений (5-7)
- Присвоение им произвольных знаков (фаз)
- Построение знаковых (фазовых цепочек)
- Построение E-синтеза (синтез Фурье с нормализованными структурными амплитудами)

$$\rho(xyz) = \frac{2}{V} \sum_{hkl} |E(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz)]$$

- Оценка правильности полученного набора фаз (знаков) отражений

# Оценка качества фазовых вариантов

- Необходимость оценки качества обусловлена произвольным выбором фаз опорной группы отражений
- Задача оценки качества – оценка согласованности и надежности определения фаз отражений

Методы оценки:

- Визуальный (исходя из разумности полученной модели молекулы)
- Количественный, основываясь на величине критерия CFOM: для правильных вариантов должен стремиться к 1.

# Что имеем и что дальше

## Что получили

Результаты  
расшифровки  
структуры:  
Приблизительные  
координаты  
неводородных атомов  
молекулы в кристалле

## Что делать

Определить координаты  
атомов водорода

Уточнить координаты и  
параметры всех атомов  
в кристалле

# Разностные синтезы электронной плотности

- Необходимы для нахождения легких атомов на фоне тяжелых (например, определение позиций атомов водорода)
- Полная электронная плотность

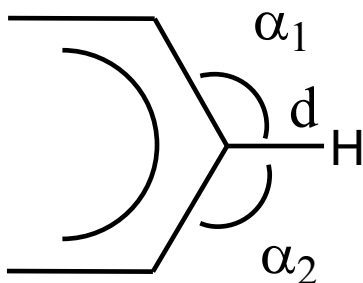
$$\rho = \rho_{\text{изв}} + \rho_{\text{неизв}}$$

$$\rho_{\text{неизв}} = \rho - \rho_{\text{изв}}$$

# Определение положения атомов водорода

Локализация водородов

- разностный синтез ЭП
- геометрический метод

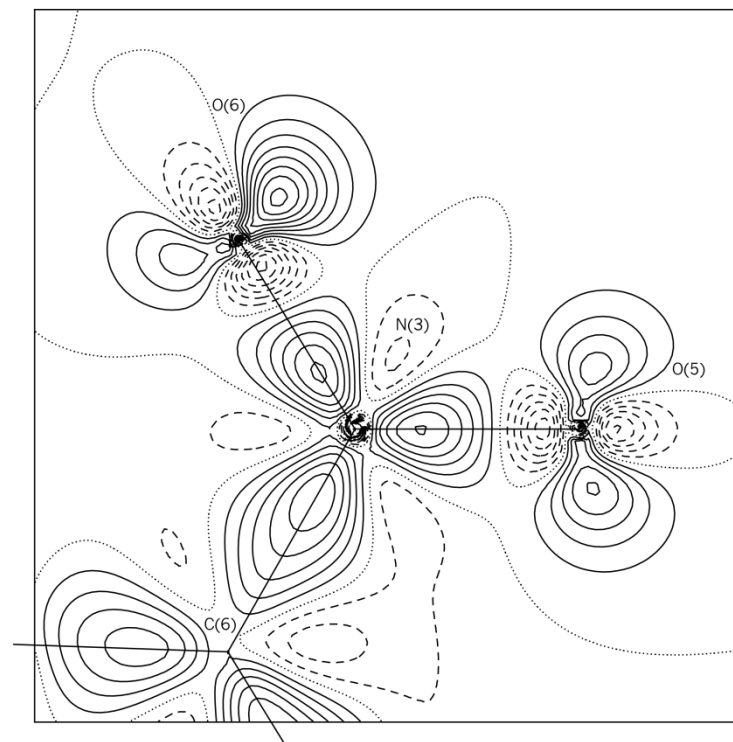


$$d = 0.91 \text{ \AA}$$

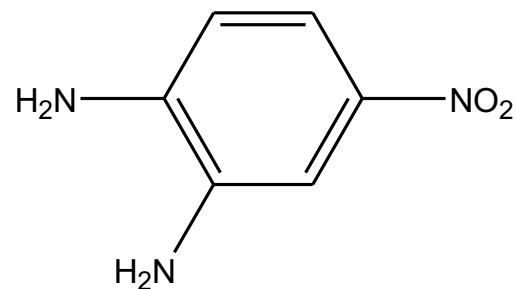
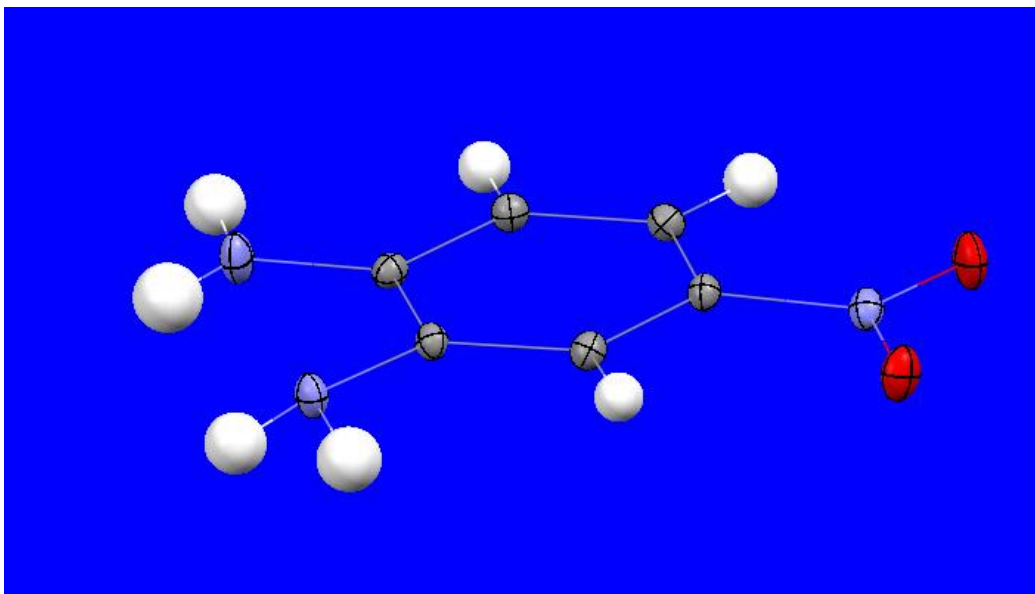
$$\alpha_1 = \alpha_2$$

торс. Угол C-C-C-H =  $180^\circ$

Разностная карта электронной плотности для нитрогруппы



# Описание тепловых колебаний атомов



Изотропное приближение:  $V_i$

Анизотропное приближение:  $V_{ij}$  симметричный тензор тепловых колебаний (6 независимых компонент)

# Уточнение кристаллической структуры

Минимизация методом наименьших квадратов функционала

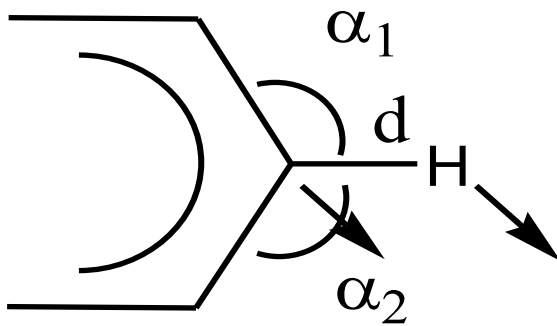
$$\Phi_H = \sum_H \omega_H (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$$

Уточняемые параметры:

- координаты атомов (3N)
- компоненты тензора тепловых колебаний (6N)
- шкальный фактор
- Всего уточняемых параметров  $3N+6N+1$



# Уточнение параметров атомов водорода



## Уточнение водородов

- полное изотропное уточнение
- частичное уточнение (только тепловые параметры)
- модель «наездника»

# Критерии качества уточнения

$$R_1 = \sum \frac{||F_{\text{э}}| - |F_{\text{б}}||}{|F_{\text{э}}|}$$

S – добротность подгонки (должна стремиться к 1)  
shift/σ – изменение параметров при уточнении  
(должно стремиться к 0)

# Показатели качества структуры

---

$R_1$	Погрешность в длинах связей, Å	«качество»
0.08 – 0.1	0.01 – 0.03	низкое
0.04 – 0.08	0.003 – 0.01	среднее
0.01 – 0.04	0.001 – 0.003	высокое

---

Анализ структуры:

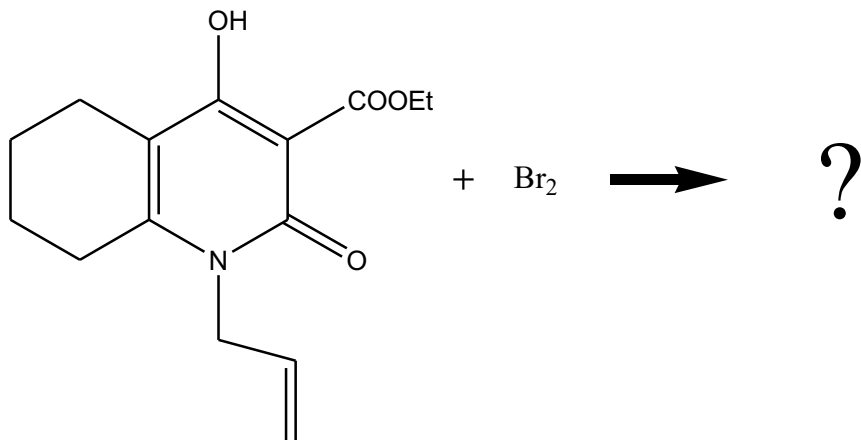
**правило  $3\sigma$**

$S \approx 1.0$

$\text{shift}/\sigma \approx 0$

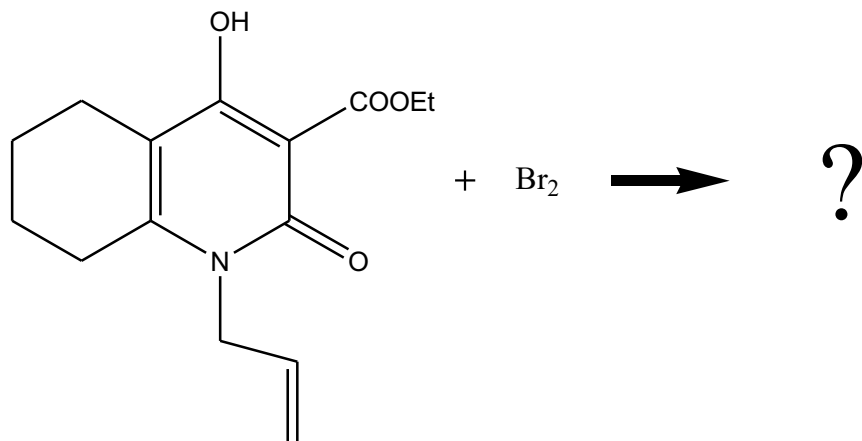
# Определение структуры новых веществ

Неизвестный продукт реакции

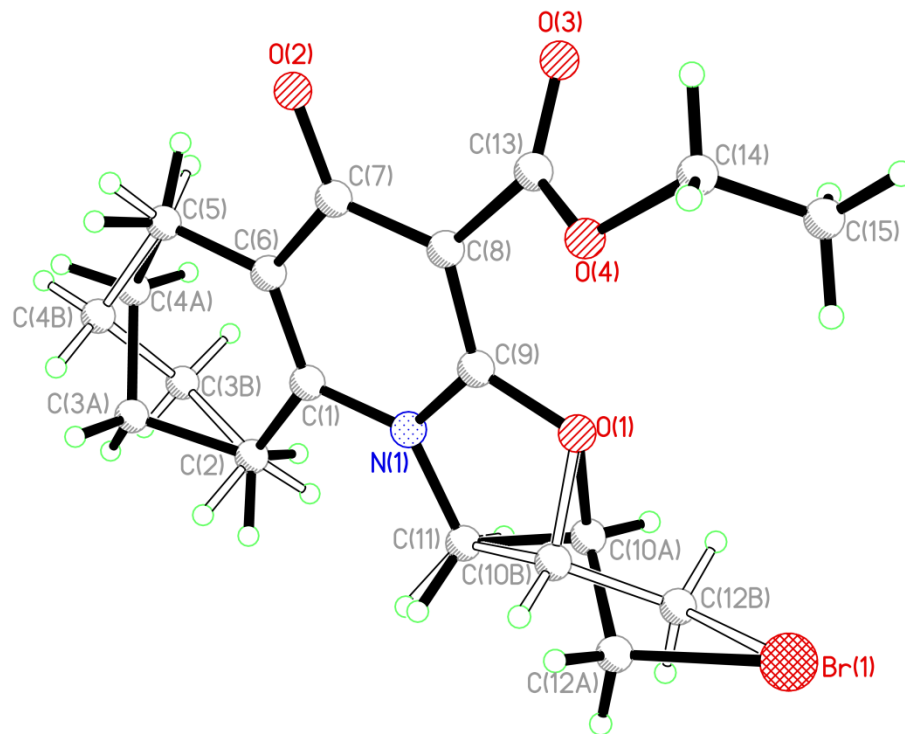


# Определение структуры новых веществ

Неизвестный продукт реакции

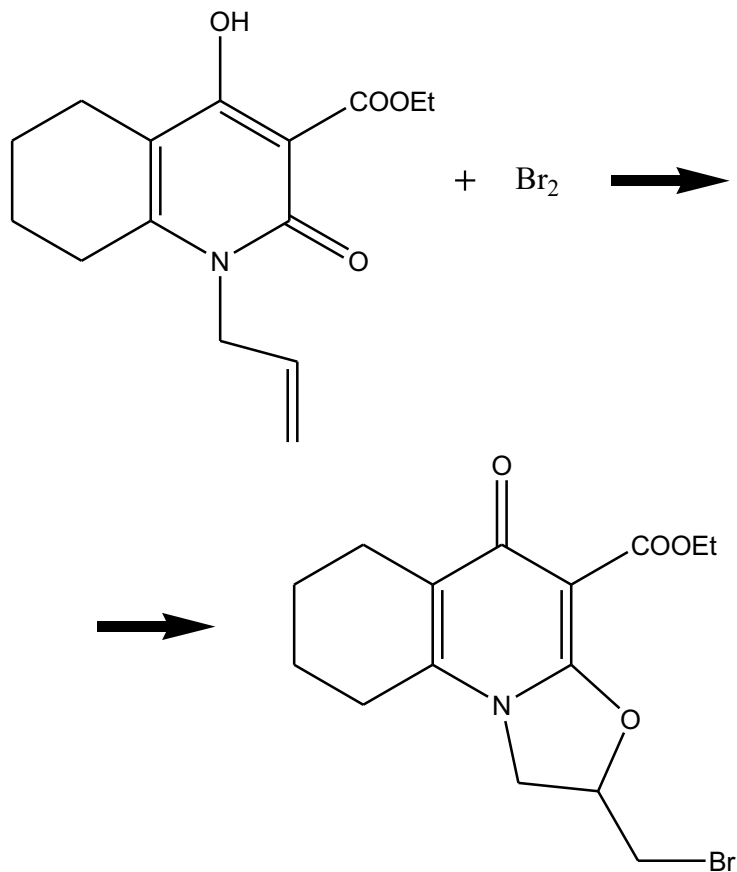


Результаты РСА



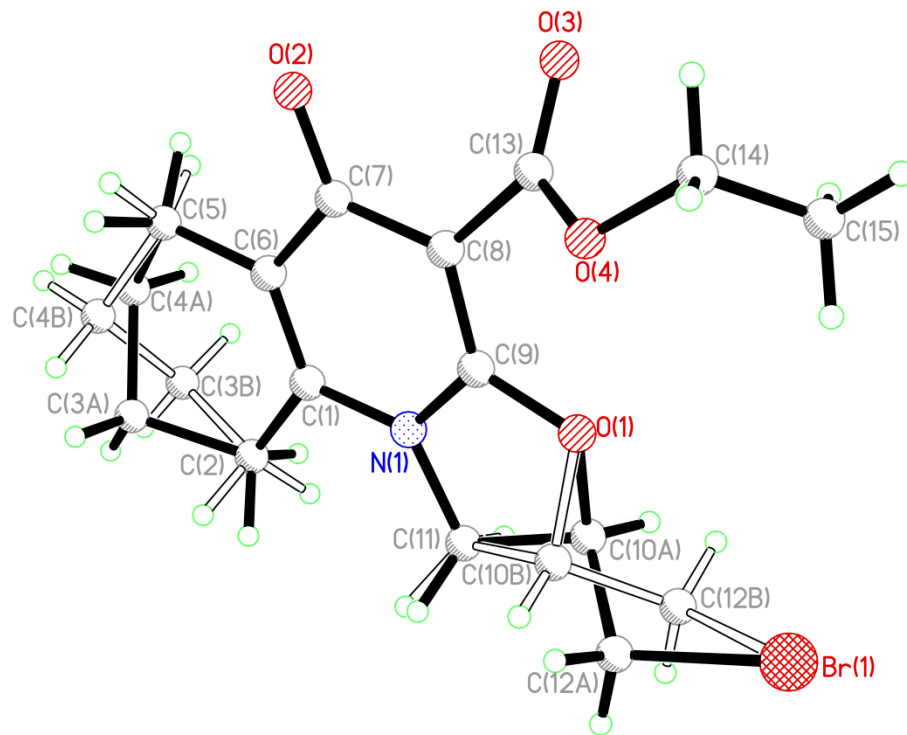
# Определение структуры новых веществ

Неизвестный продукт реакции



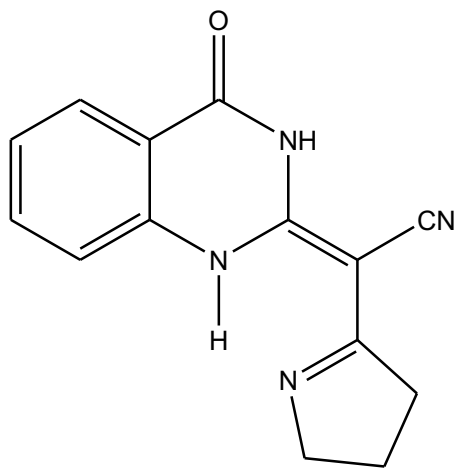
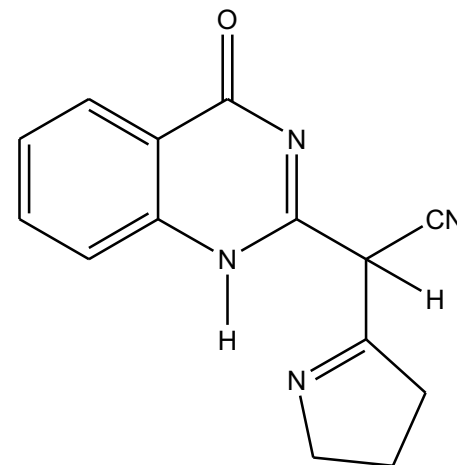
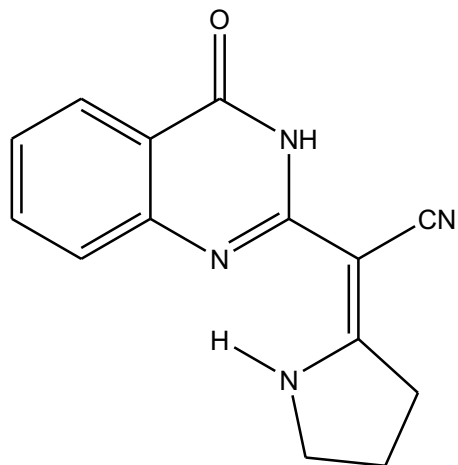
?

Результаты РСА



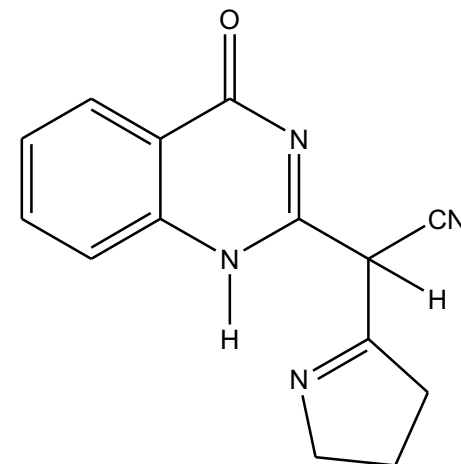
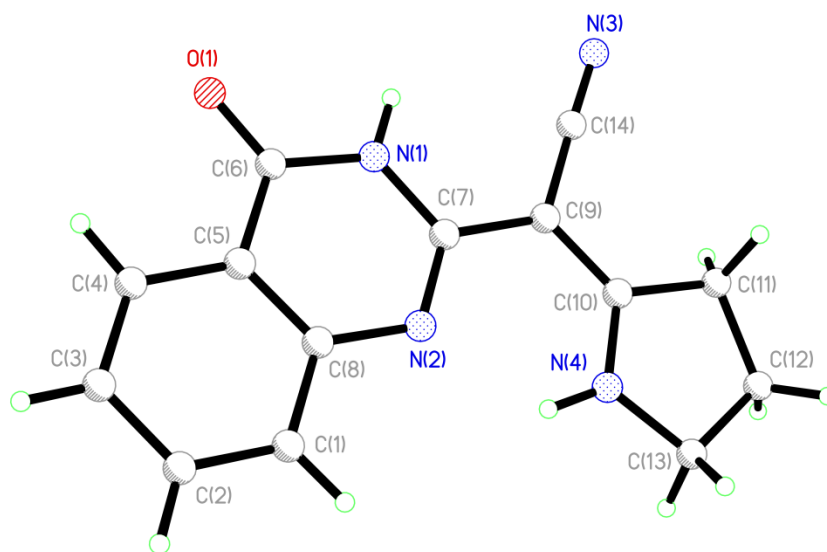
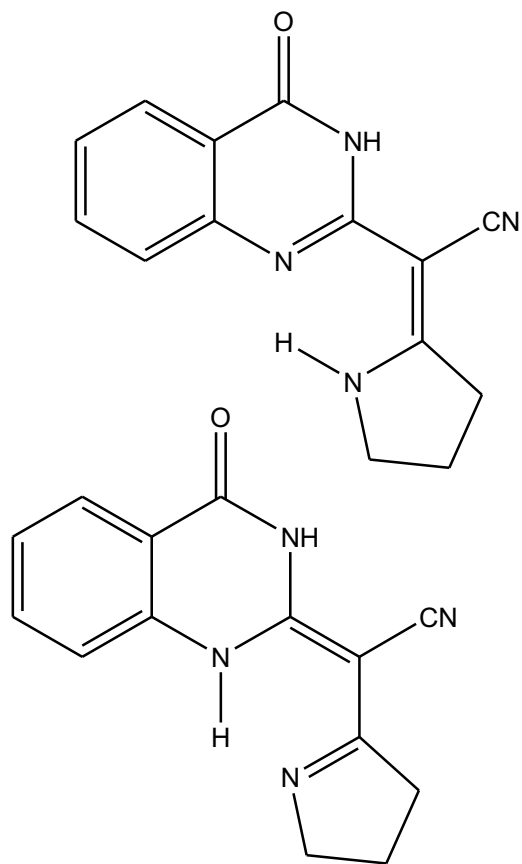
# Определение структуры новых веществ

## Возможные таутомеры



# Определение структуры новых веществ

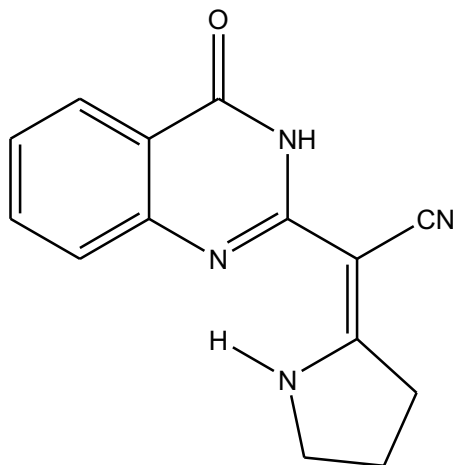
## Результаты PCA



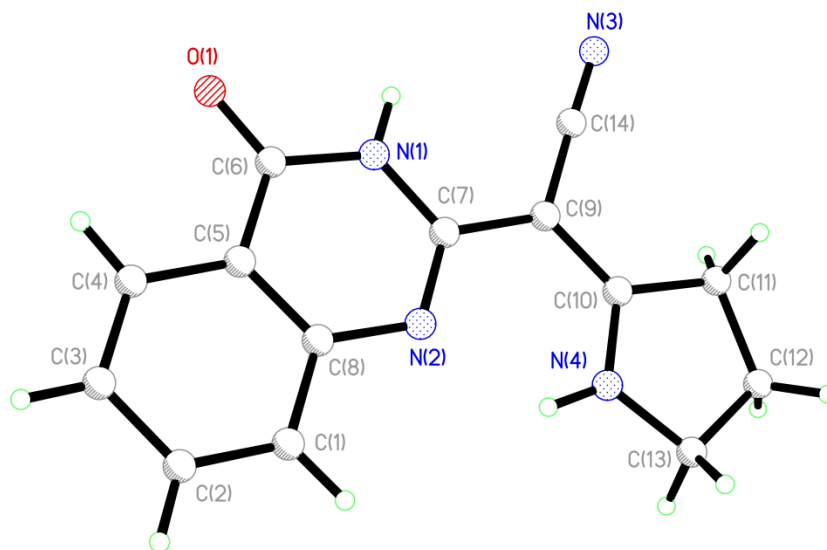


# Определение структуры новых веществ

## Таутомер в кристалле

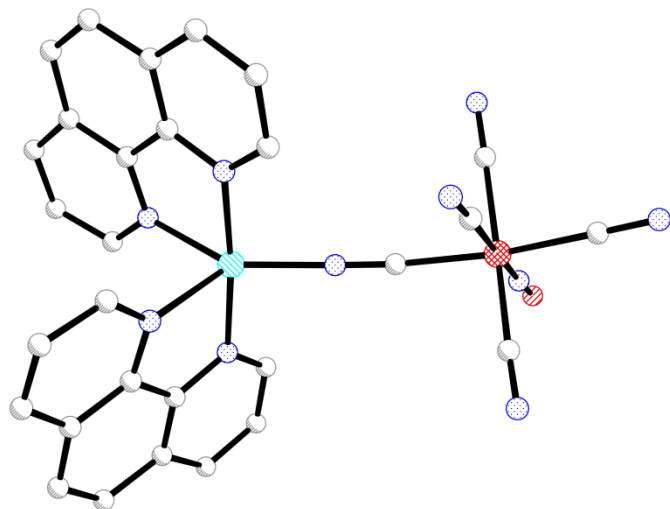
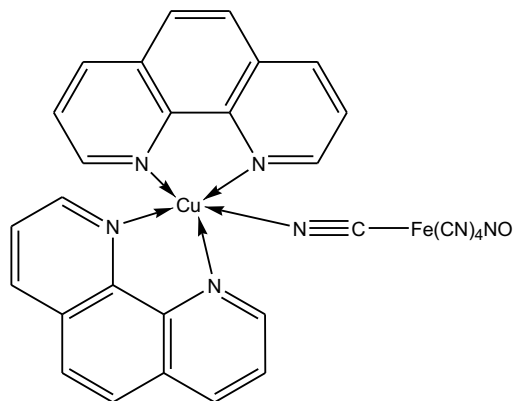


## Результаты PCA



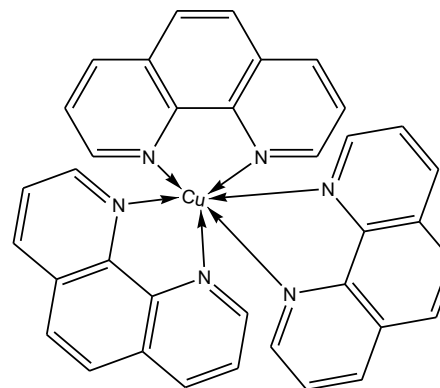
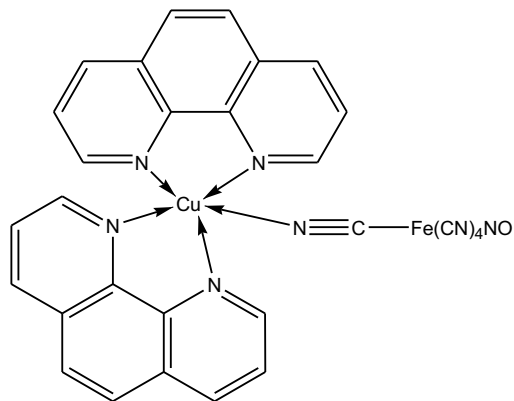
# Определение структуры новых веществ

Работа в стиле Луи Пастера



# Определение структуры новых веществ

## Работа в стиле Луи Пастера



$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$

