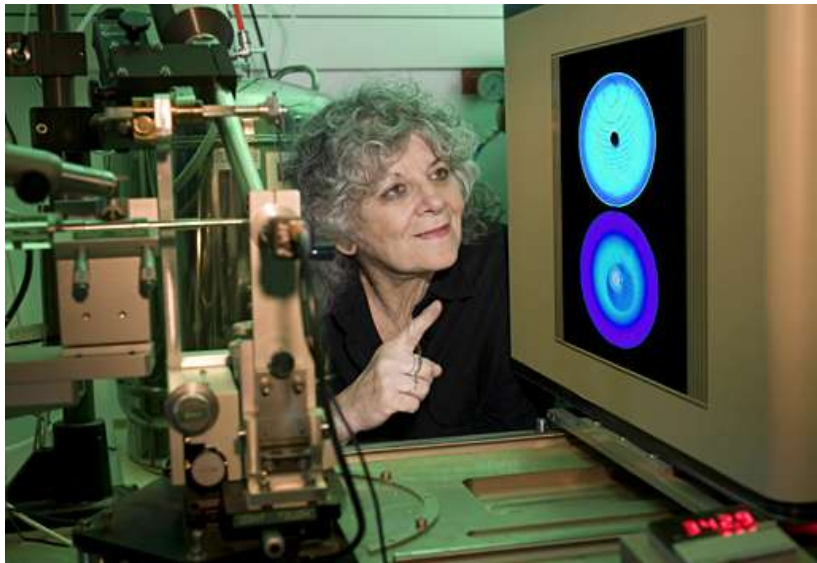


**Дифракционные
методы исследования
структуры**

The Nobel Prize in Chemistry 2009

«For studies of the structure and function of the ribosome»

- Venkatraman Ramakrishnan
- Thomas A. Steitz
- Ada E. Yonath

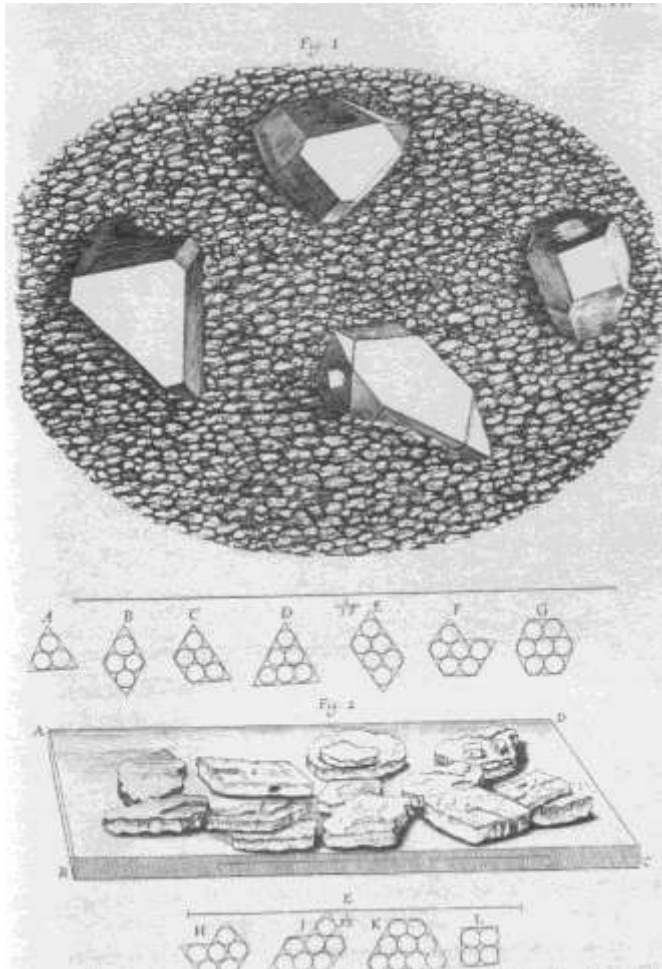


ИСТОРИЯ исследования кристаллических структур

(“дорентгеновская эпоха”)

1665 - Robert Hooke (1635-1703)

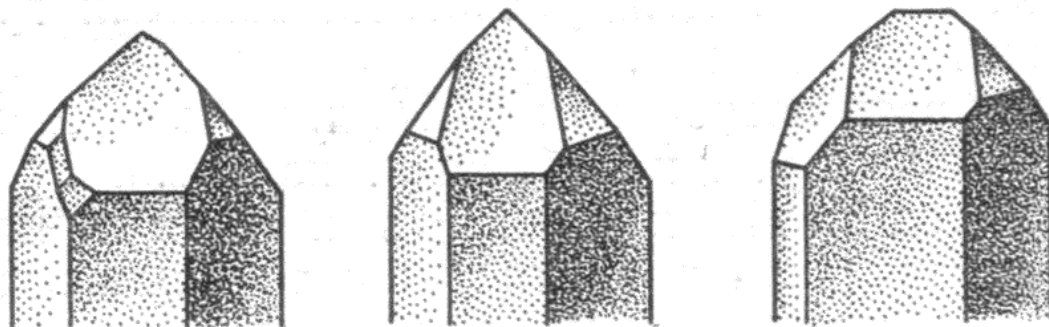
“Micrographia”



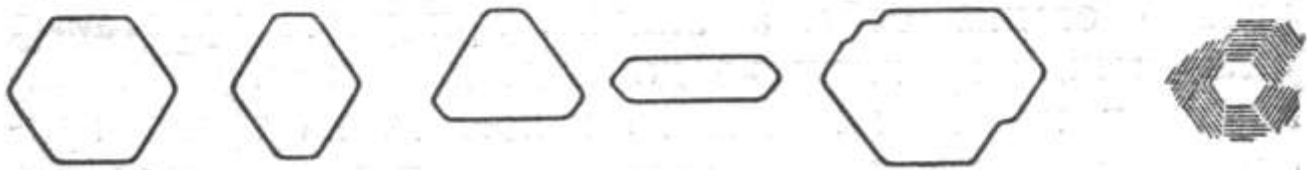
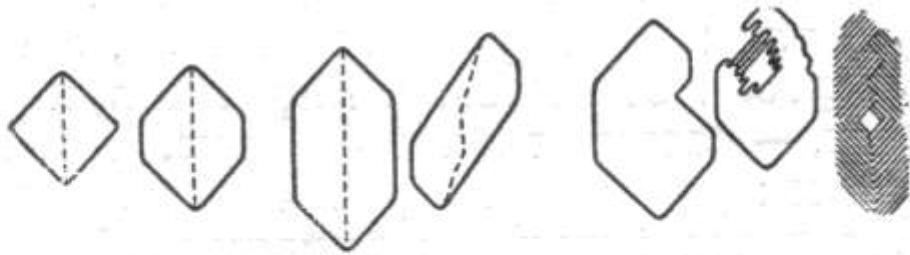
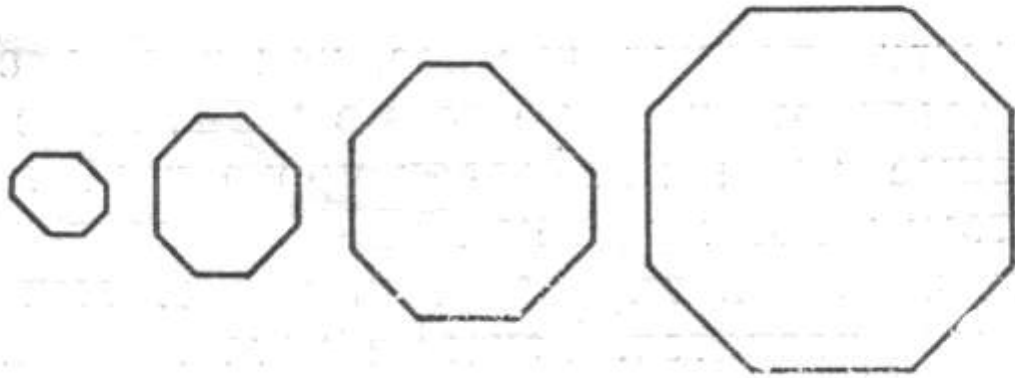
Связь формы кристаллов с упаковкой
сфер внутри них
(все многообразие форм кристаллов
можно свести к трем или четырем
комбинациям
сферических частиц)

1669 - Nicolaus Steno (1638-1687)
(Niels Stensen)

«О твердых телах, природою внутри
других твердых тел заключенных»



Закон постоянства углов между гранями кристаллов кварца



Повторное открытие закона постоянства углов

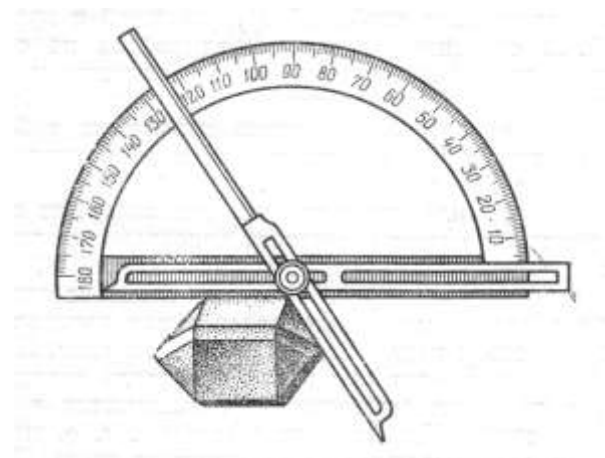
1748 - М. В. Ломоносов (кристаллы селитры)

1763 - М. В. Ломоносов (другие минералы)

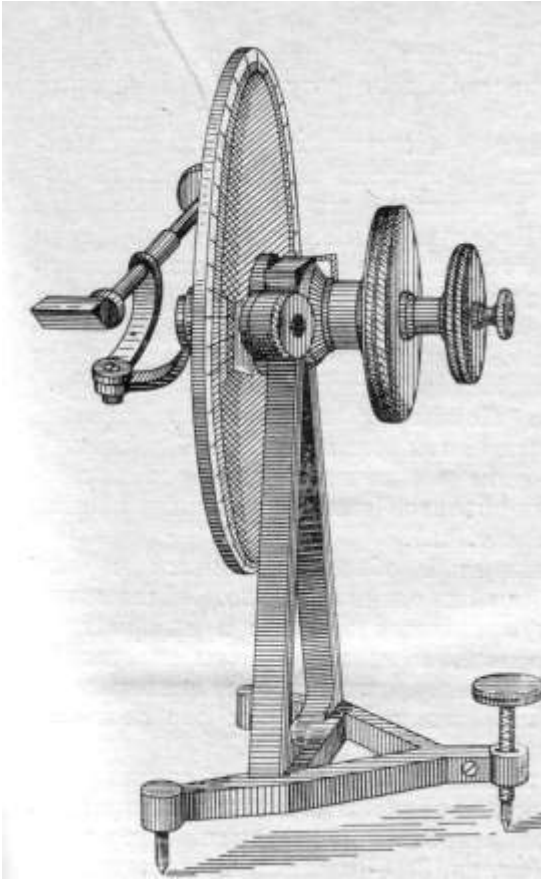
1772 - Rome de L'Isle (самые разнообразные вещества)

1772 (Кристаллография) - 110 веществ,

1783 (2-е издание) - 500 веществ



Первый прикладной гониометр (Каранжо)



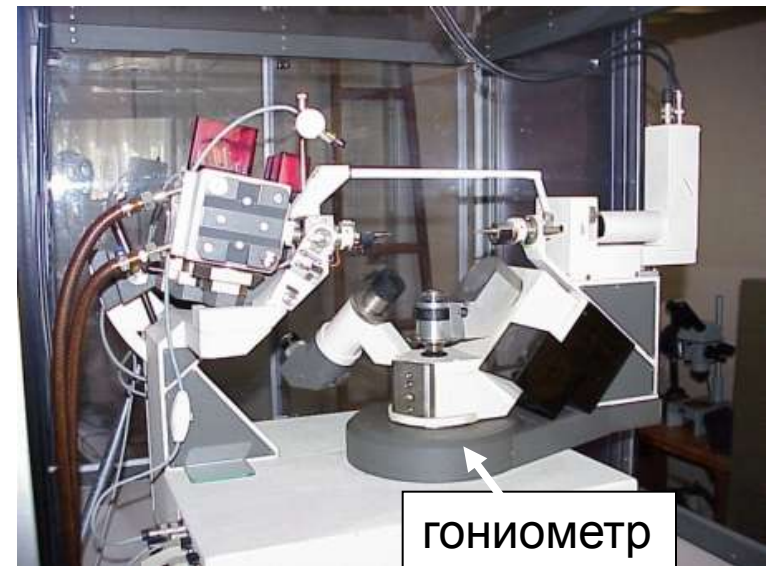
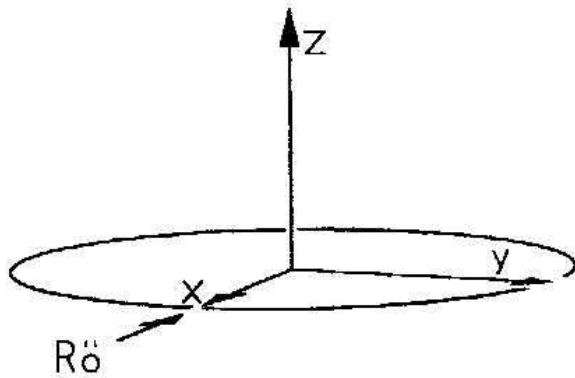
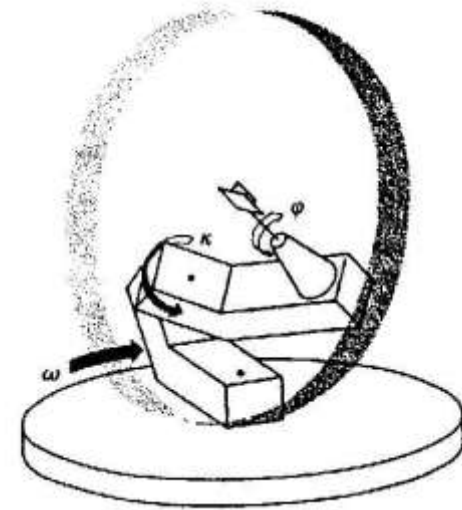
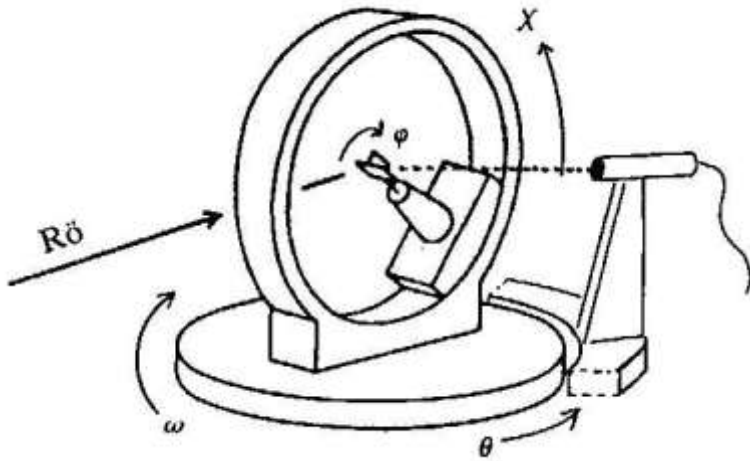
19 век - отражательные гониометры

- Начало века - однокружный
- Конец века - двухкружный (теодолитный)

Работа на однокружном гониометре
сродни искусству фехтовальщика

«Кристаллоизмерению научаются с большим трудом,
а чаще всего и совсем не научаются
(из книги по минералогии, изданной в XIX веке)»

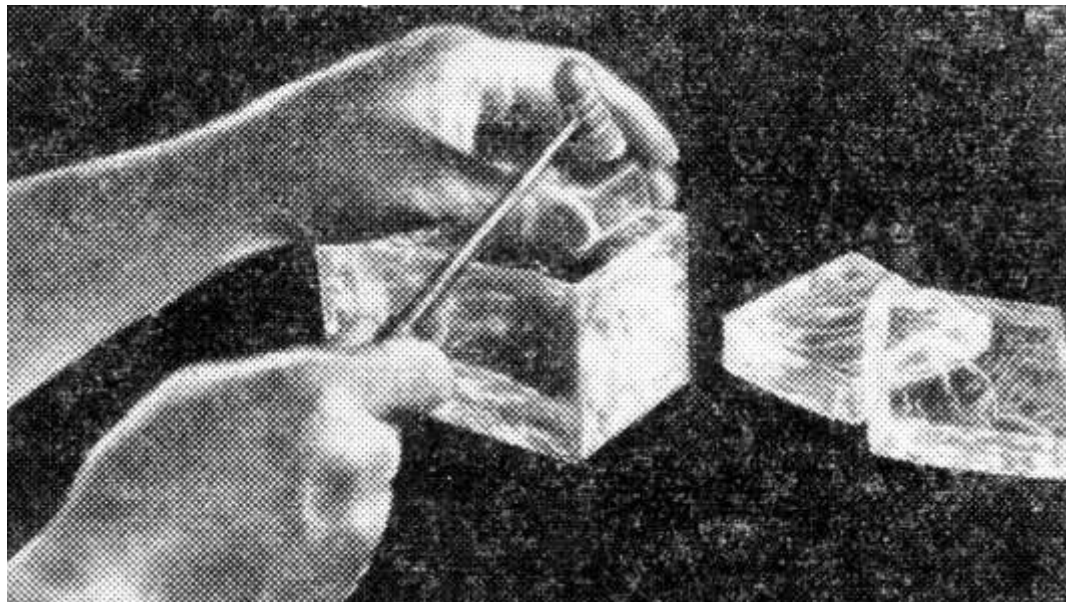
Гониометры современных дифрактометров



Идея о построении кристаллов из одинаковых элементарных параллелепипедов

(на основании наблюдения явления *спайности*
в кристаллах:

исландского шпата, каменной соли,
алмаза, флюорита, слюды, графита, гипса и т. д.)



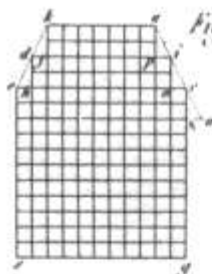


Fig. 66.

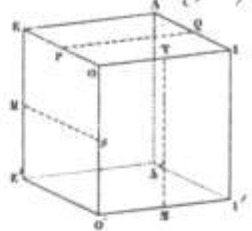


Fig. 67.

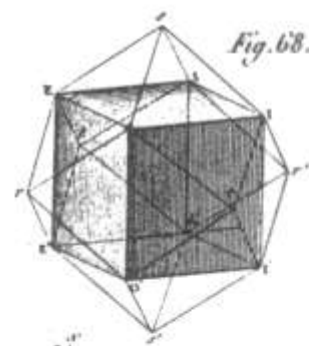


Fig. 68.

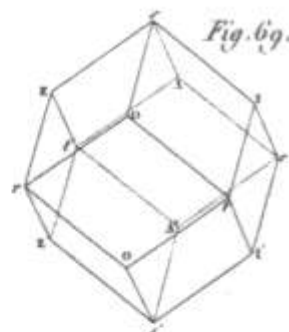


Fig. 69.

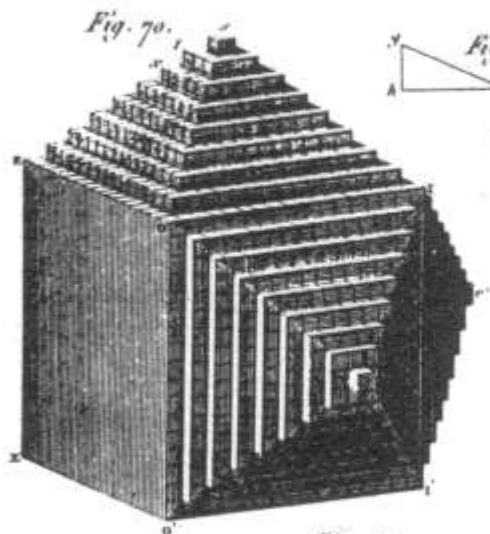


Fig. 70.

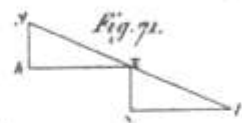


Fig. 71.



Fig. 72.

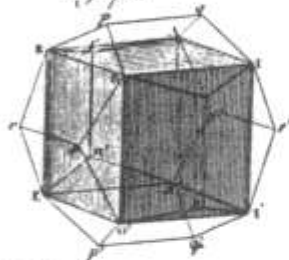


Fig. 73.

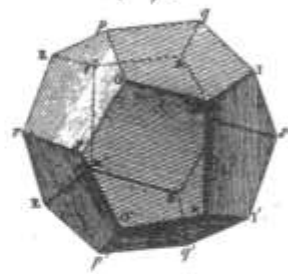


Fig. 74.

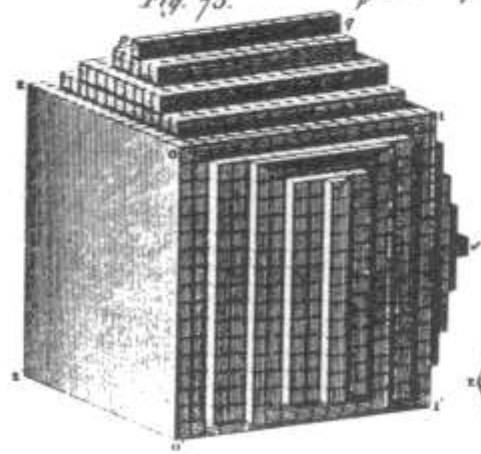


Fig. 75.

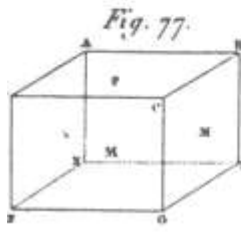


Fig. 77.



Fig. 78.



Fig. 79.

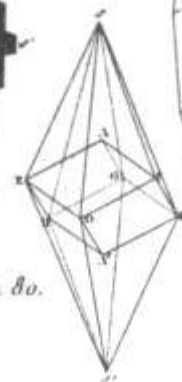


Fig. 80.

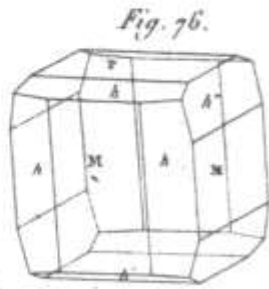


Fig. 76.

Некоторые из соавторов идеи:



Эразм Бартолин
(1669)



Христиан
Гюйгенс
(1677)



Ренэ-Жюст Гаюи
(1784)



Огюст Бравэ
(1811-1863)

- Исаак Ньютон
(1643-1727)
- Михайло
Ломоносов
(1763)

АНАЛИЗ СИММЕТРИИ

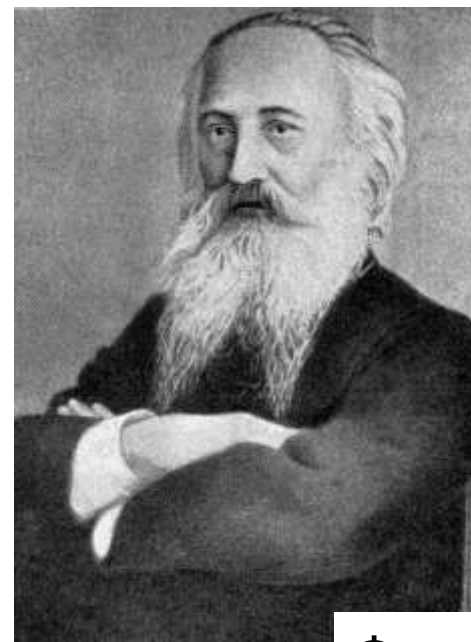
- J. Kepler (1619) "Harmonices mundi"
- R. Penrose (начало 20-го века)
 Квазикристаллические мозаики
- M. Frankenheim (1835)
- O. Bravais (1848)
 "Решетки Бравэ"
- Г.Ф. Вороной (1889)
 Разбиение Вороного

Группы симметрии

- Точечные (кристаллографические классы)
 - А. В. Гадолин (1828-1892)
 - И.Ф.Х. Гессель (1796-1872)
- Пространственные
 - L. Sohncke (165 групп, 1897)
 - Е.С. Федоров (230, 1890)
 - A. Schoenflies (230, 1891)
 - W. Barlow (230, 1894)



Зонке



Федоров



Шенфлис



Барлоу

ИСТОРИЯ исследования кристаллических структур

(“послерентгеновская эпоха”)





Рентген



Лауэ



Эвальд

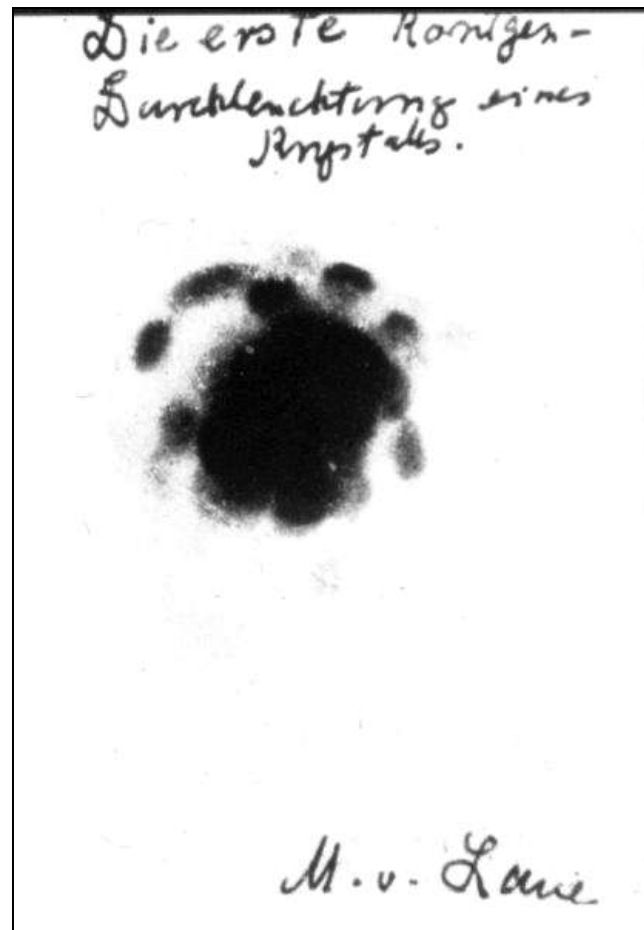


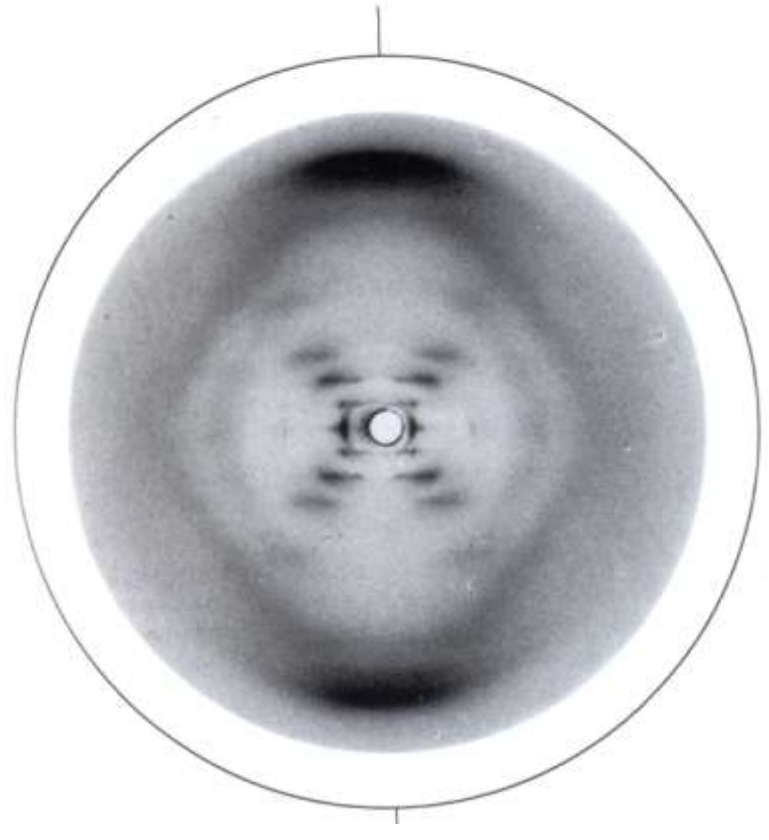
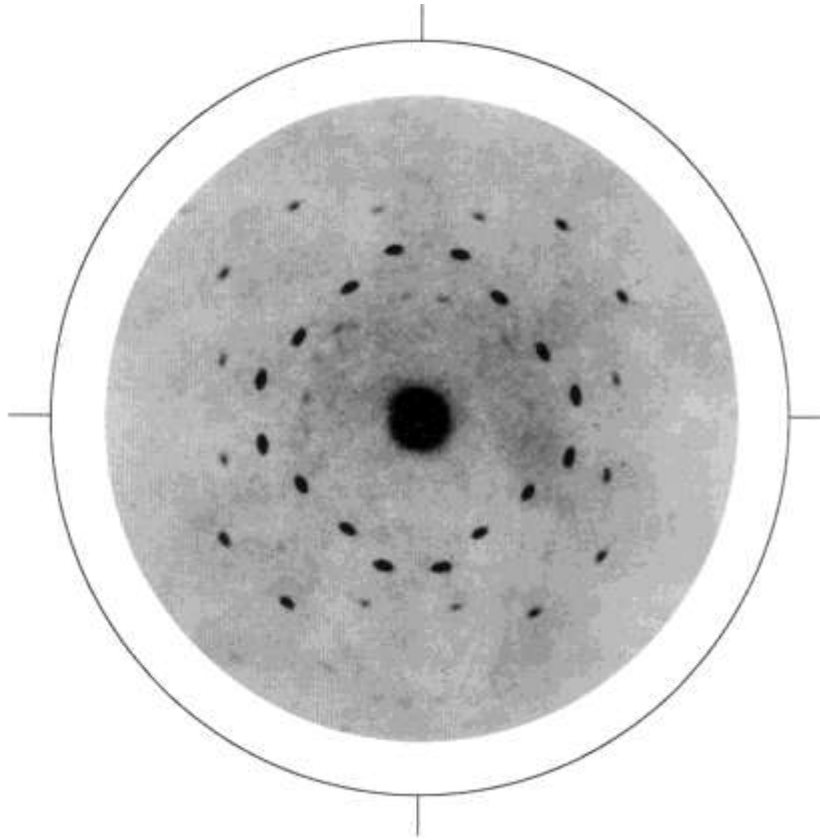
Брэгги



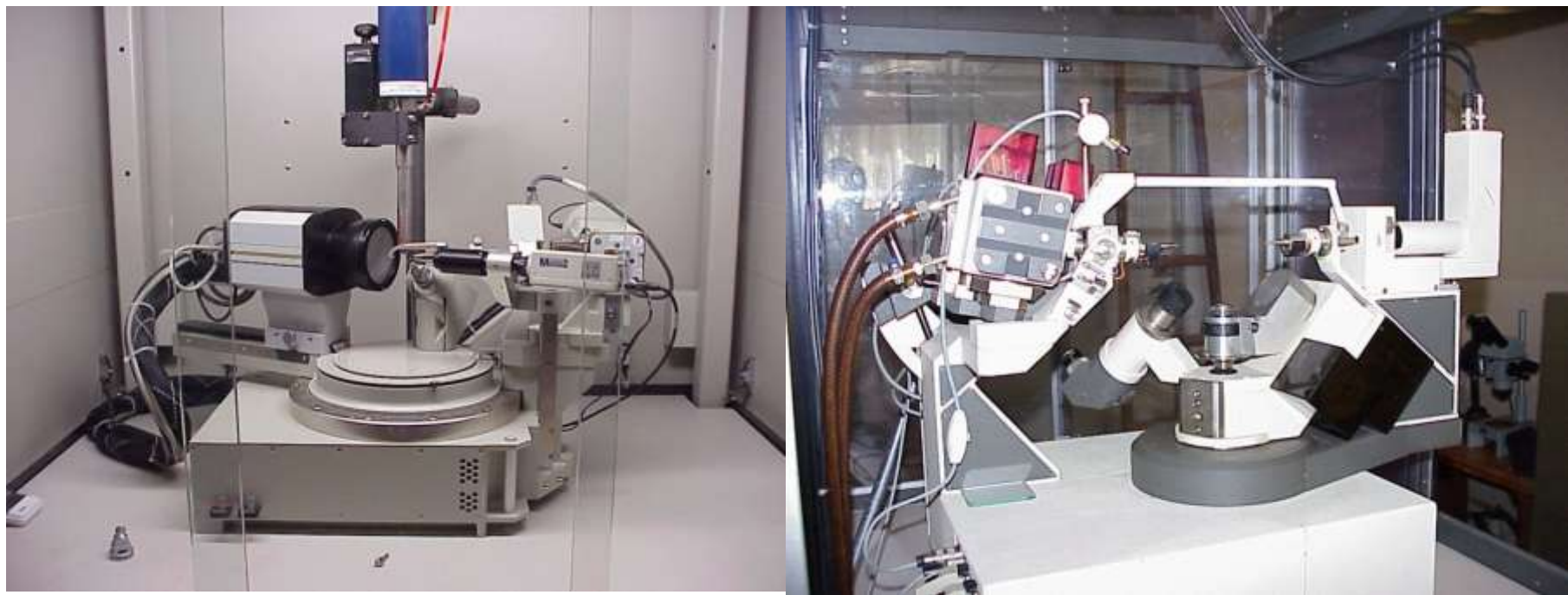
Вульф

Первый дифрактометр (Лауэ, 1912г.) и первая дифрактограмма кристалла медного купороса

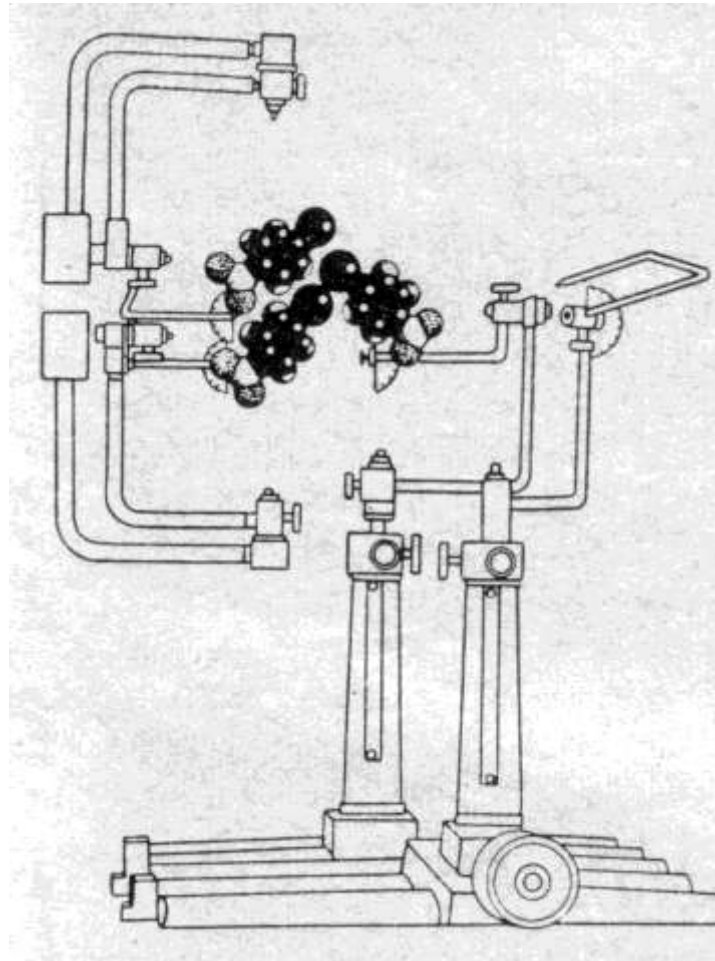




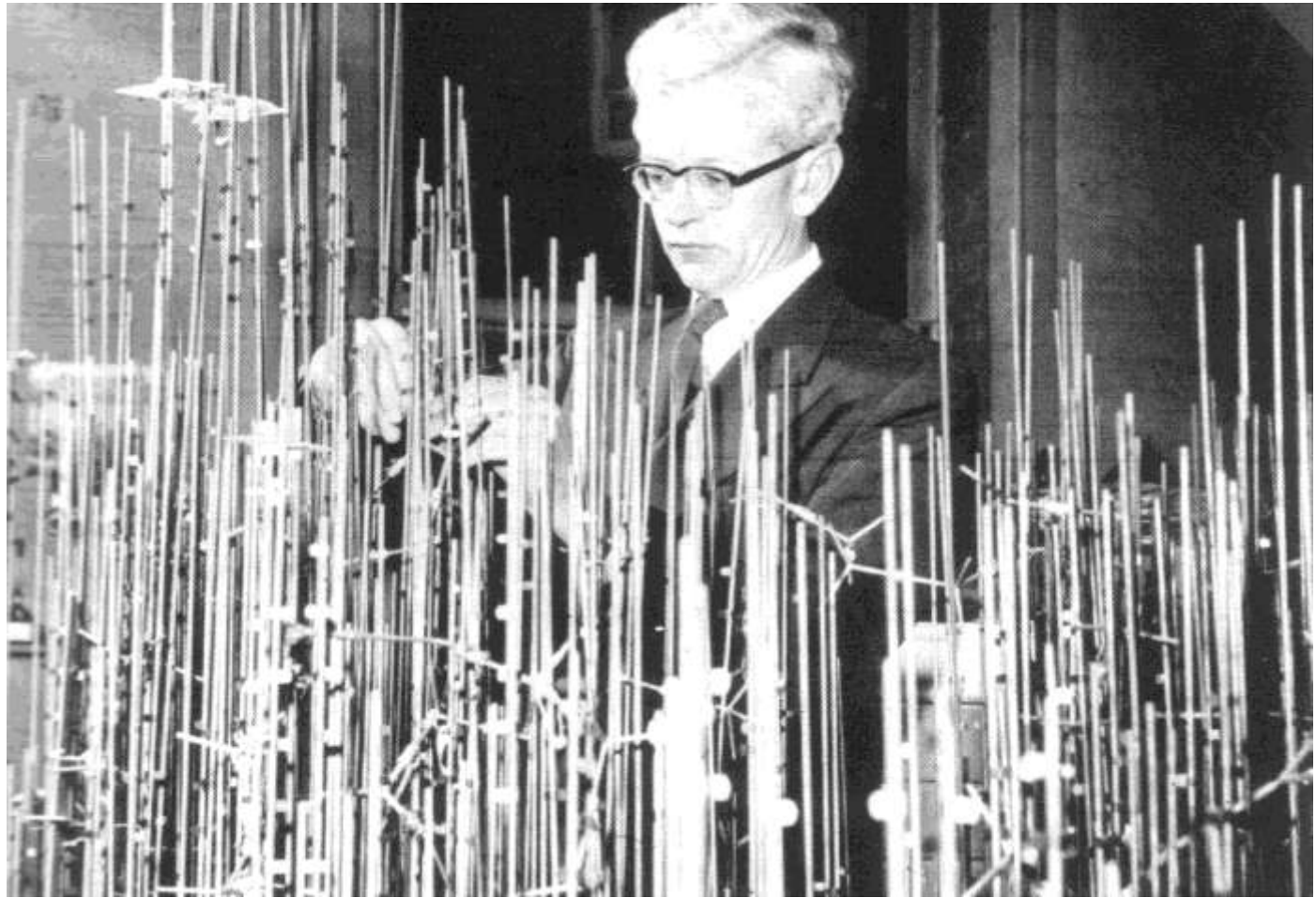
Современные дифрактометры



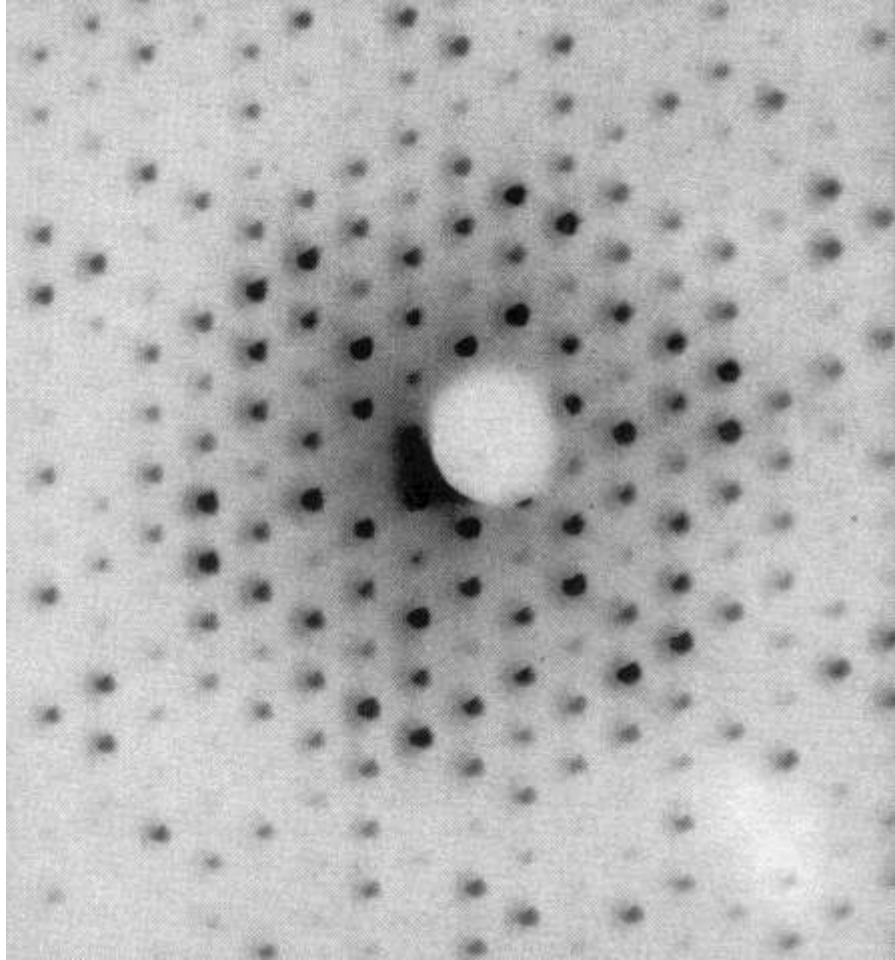




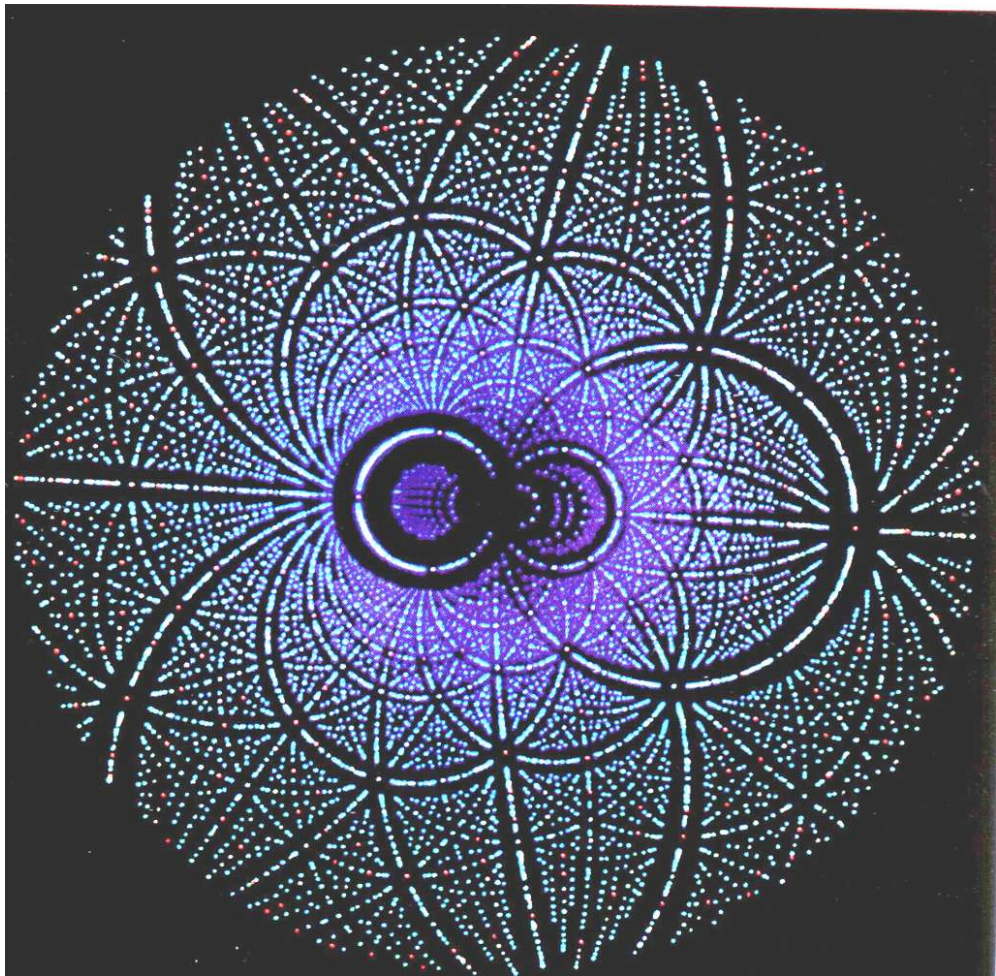
Структуроискатель







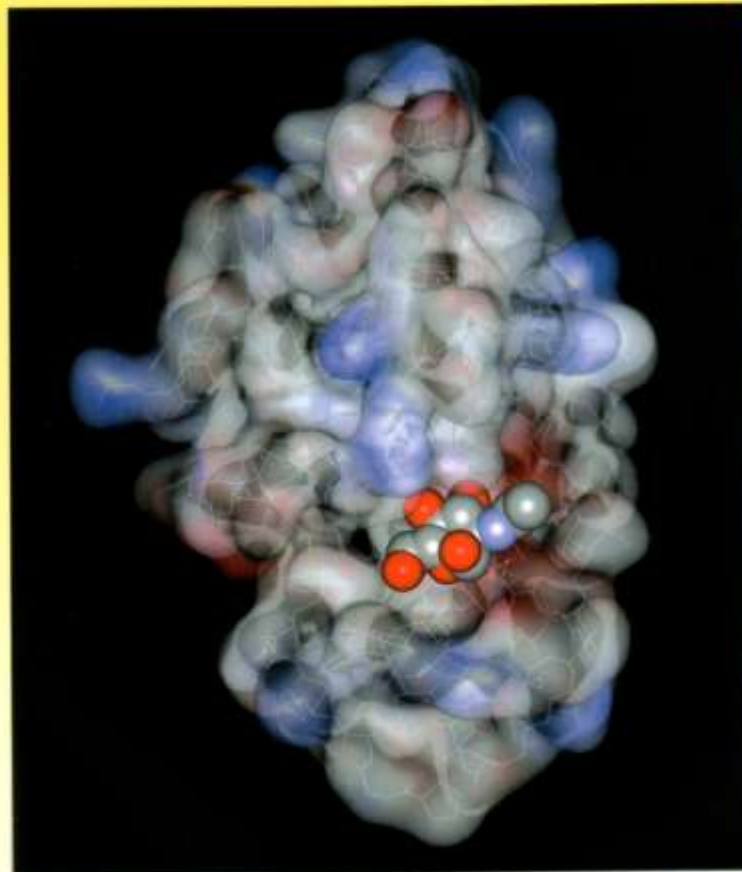




Acta Crystallographica Section D

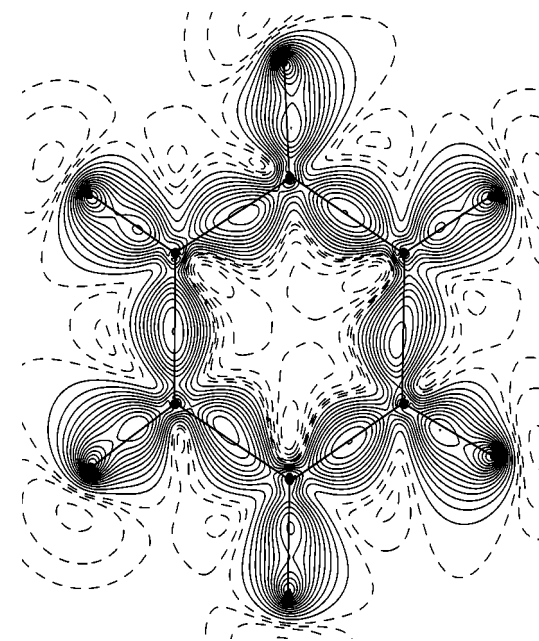
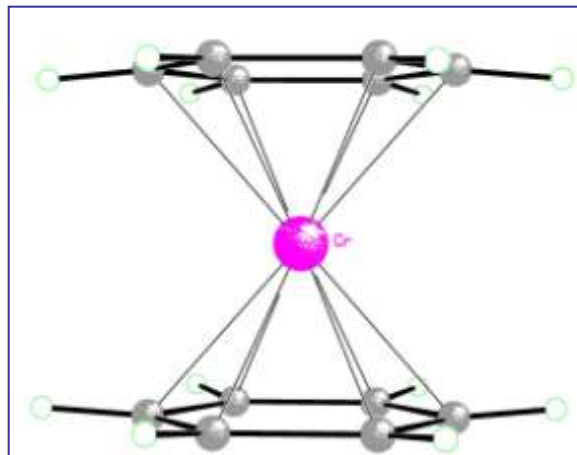
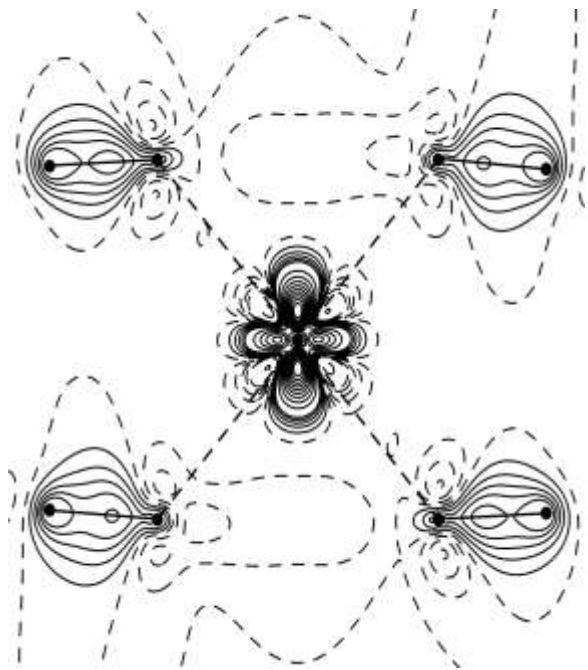
Biological Crystallography

Editor: Jenny P. Glusker



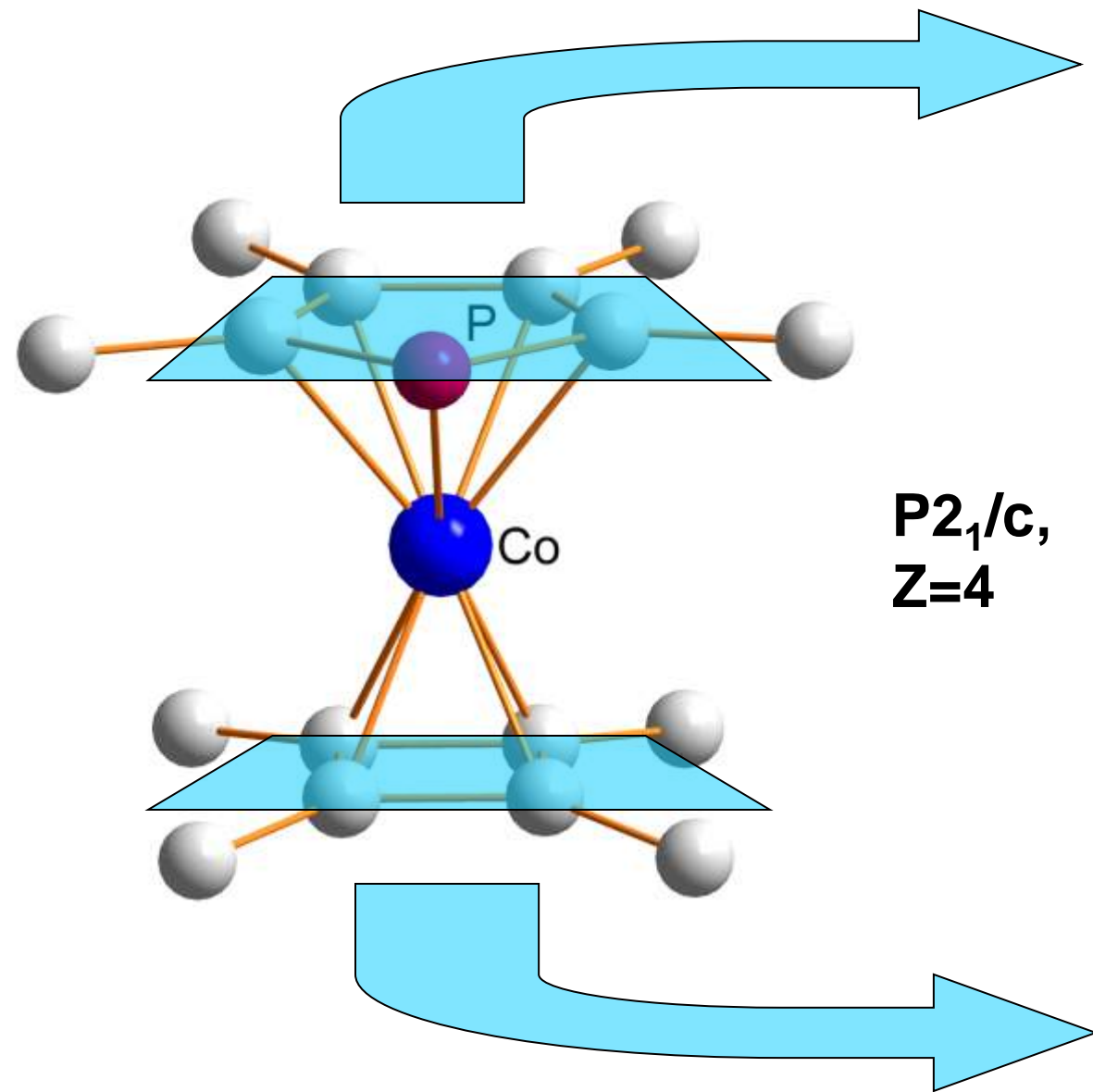
Lysozyme complex from a powder diffraction study, p. 1836

Электронное строение $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$

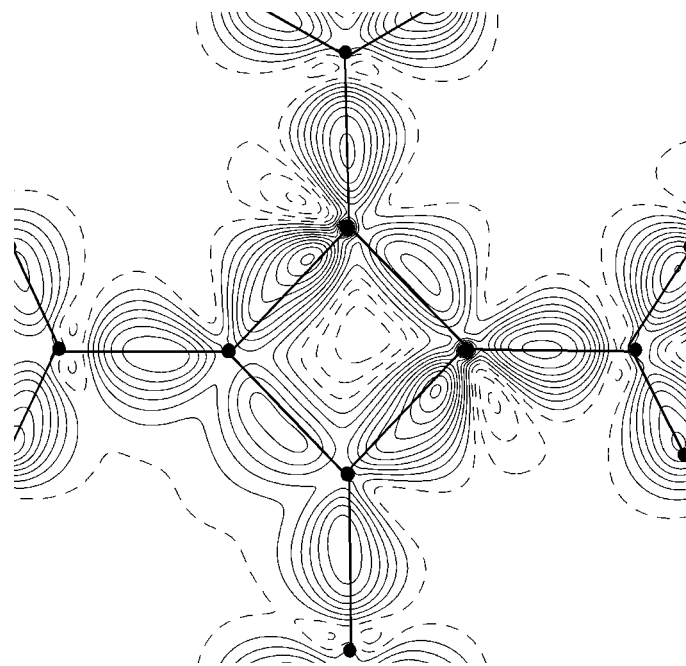
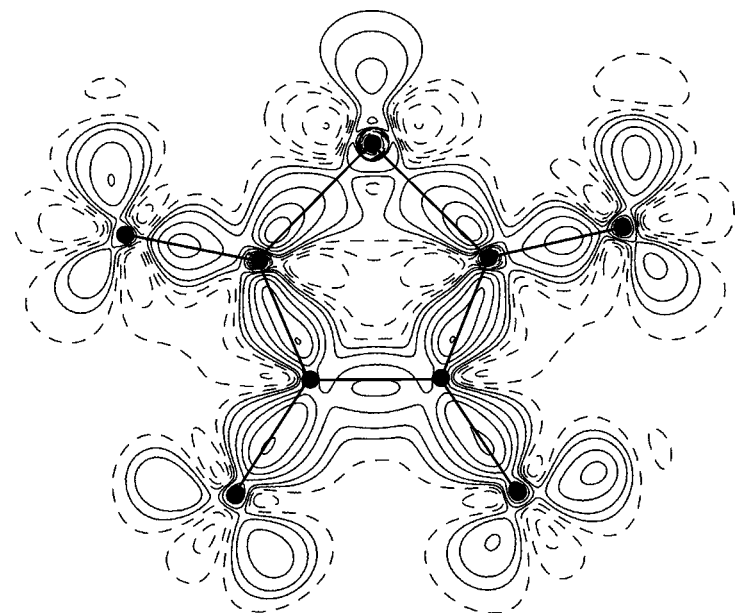


T=100K, R=0.0165

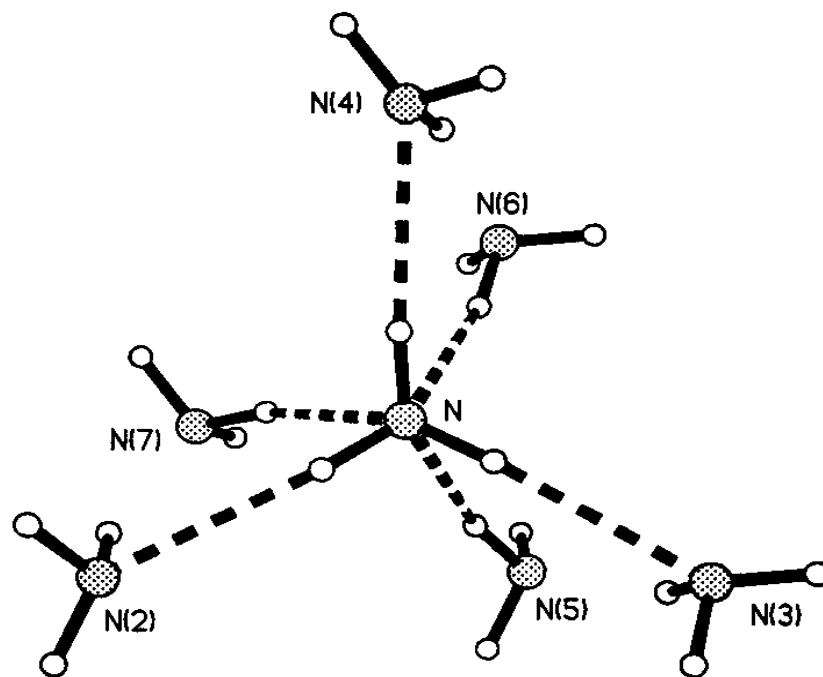
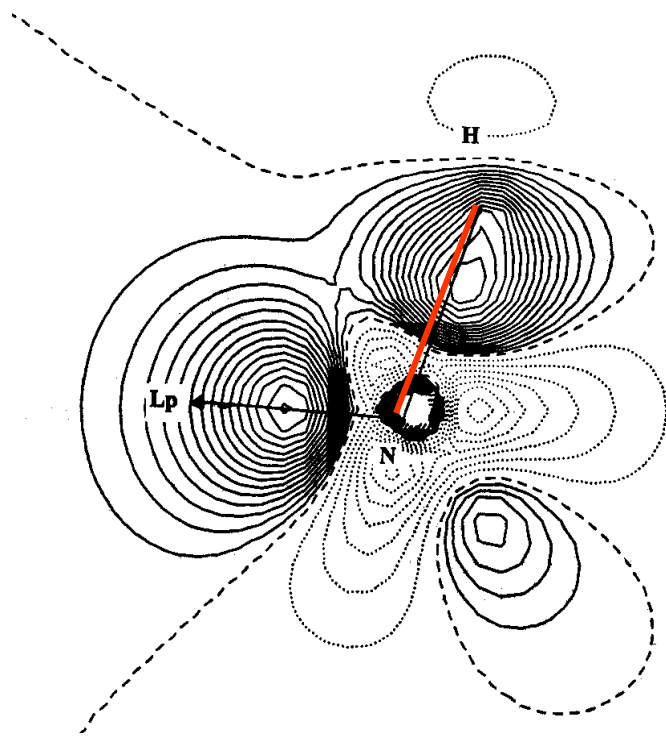
Карты ДЭП в комплексе $(\eta^5\text{-PC}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)$

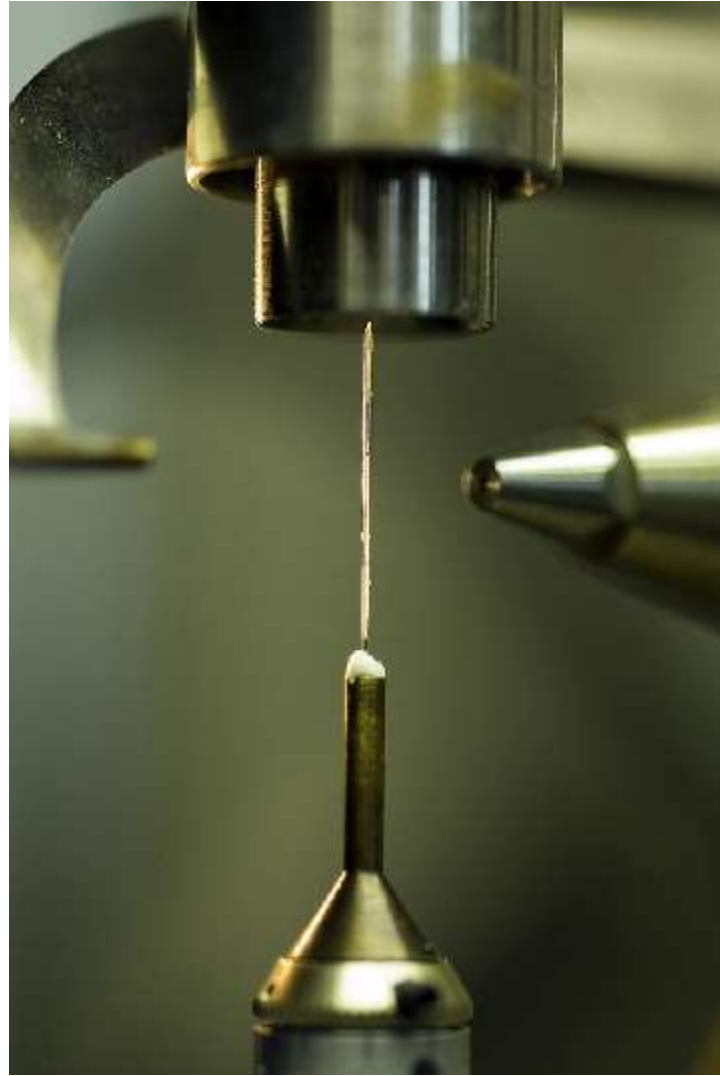
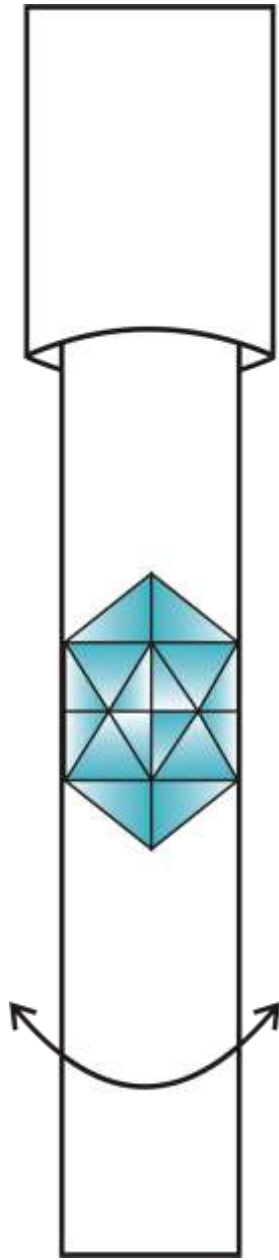


$P2_1/c$,
 $Z=4$



«Изогнутые связи» в аммиаке: карта электронной плотности (слева) и фрагмент кристаллической структуры (справа). Монокристалл был выращен непосредственно на дифрактометре *in situ* при помощи метода зонной плавки



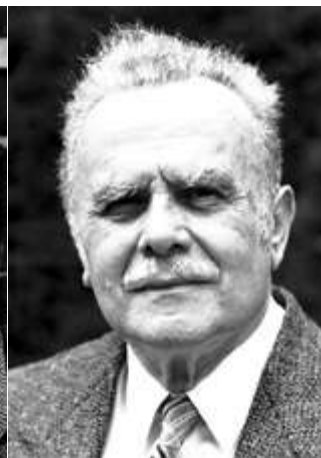


Нобелевские лауреаты (Физика)

- **1901 – W.C. Roentgen**
- 1914 – Max von Laue
- 1915 – W.H. Bragg, W.L. Bragg
- 1937 – C.J. Davisson, G.P. Thomson
- 1986 – E. Ruska, G. Binning, H. Rohrer
- 1992 – G. Charpak
- 1994 – B.N. Brockhouse, C.G. Shull

Нобелевские лауреаты (Физика)

- **1901 – "in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the remarkable rays subsequently named after him "**
- 1914 – "for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals"
- 1915 – "for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"
- 1937 – "for the experimental discovery of the diffraction of electrons by crystals"
- 1986 – "for his fundamental work in electron optics, and for the design of the first electron microscope", "for their design of the scanning tunneling microscope"
- 1992 – "for his invention and development of particle detectors, in particular the multiwire proportional chamber"
- 1994 – "for the development of neutron spectroscopy", "for the development of the neutron diffraction technique"



Нобелевские лауреаты (Химия)

- 1946 – J.B. Sumner, J.H. Northrop, W.M. Stanley
- 1958 – F. Sanger
- 1962 – M.F. Perutz, J.C. Kendrew
- 1964 – D.C. Hodgkin
- 1972 – C.B. Anfinsen, S. Moore, W.H. Stein

Нобелевские лауреаты (Химия)

- 1976 – W.N. Lipscomb
- 1980 – P. Berg, W. Gilbert, F. Sanger
- 1982 – A. Klugg
- 1985 – H.A. Hauptman, J. Karle
- 1988 – J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel
- 2009 – V. Ramakrishnan, T.A. Steitz, A. Yonath

Нобелевские лауреаты (ХИМИЯ)

- 1946 – "for his discovery that enzymes can be crystallized", "for their preparation of enzymes and virus proteins in a pure form"
- 1958 – "for his work on the structure of proteins, especially that of insulin"
- 1962 – "for their studies of the structures of globular proteins"
- 1964 – "for her determinations by X-ray techniques of the structures of important biochemical substances"
- 1972 – "for his work on ribonuclease, especially concerning the connection between the amino acid sequence and the biologically active conformation", "for their contribution to the understanding of the connection between chemical structure and catalytic activity of the active centre of the ribonuclease molecule"

Нобелевские лауреаты (Химия)

- 1976 – "for his studies on the structure of boranes illuminating problems of chemical bonding"
- 1980 – "for their contributions concerning the determination of base sequences in nucleic acids"
- 1982 – "for his development of crystallographic electron microscopy and his structural elucidation of biologically important nucleic acid-protein complexes"
- 1985 – "for their outstanding achievements in the development of direct methods for the determination of crystal structures"
- 1988 – "for the determination of the three-dimensional structure of a photosynthetic reaction centre"
- 2009 - "for studies of the structure and function of the ribosome"

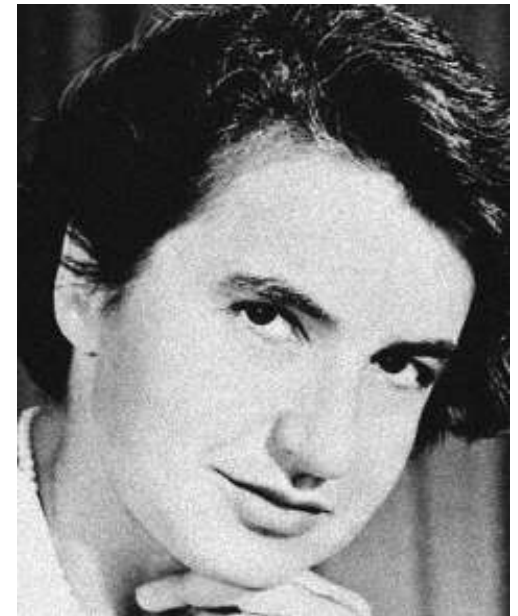




Кто далее? Может быть, кто-то из вас?

Нобелевские лауреаты (Медицина)

- 1962 – F.H.C. Crick, J.D. Watson, M.H.F. Wilkins, "for their discoveries concerning the molecular structure of nucleic acids and its significance for information transfer in living material"



Дифракция рентгеновских лучей

- Аналогия с оптической дифракцией
- Условие конструктивной интерференции, условие Лауэ
- Обратная решетка, построение Эвальда
- Уравнение Вульфа-Брэггов
- Нахождение параметров элементарной ячейки
- Анализ точечной симметрии (поиск кристаллической системы)

Дифракция рентгеновских лучей

- Атомный фактор рассеяния
- Структурная амплитуда
- Анализ пространственной симметрии (систематические погасания рефлексов)
- Индексирование рефлексов
- Поглощение рентгеновского излучения образцом
- Факторы, определяющие интенсивность дифракционных максимумов
- Факторы, определяющие форму дифракционных максимумов

Дифракция рентгеновских лучей

- Расчет дифракционной картины по известной модели
- Нахождение структурной модели по дифракционной картине
- Уточнение кристаллических структур
- Критерии качества расшифровки и уточнения структуры. Источники ошибок. Современные способы контроля качества модели
- Основные варианты дифракционных методов
- Использование различных видов излучения
- Основные задачи, которые позволяют решать дифракционные методы
- Базы данных порошковой дифракции

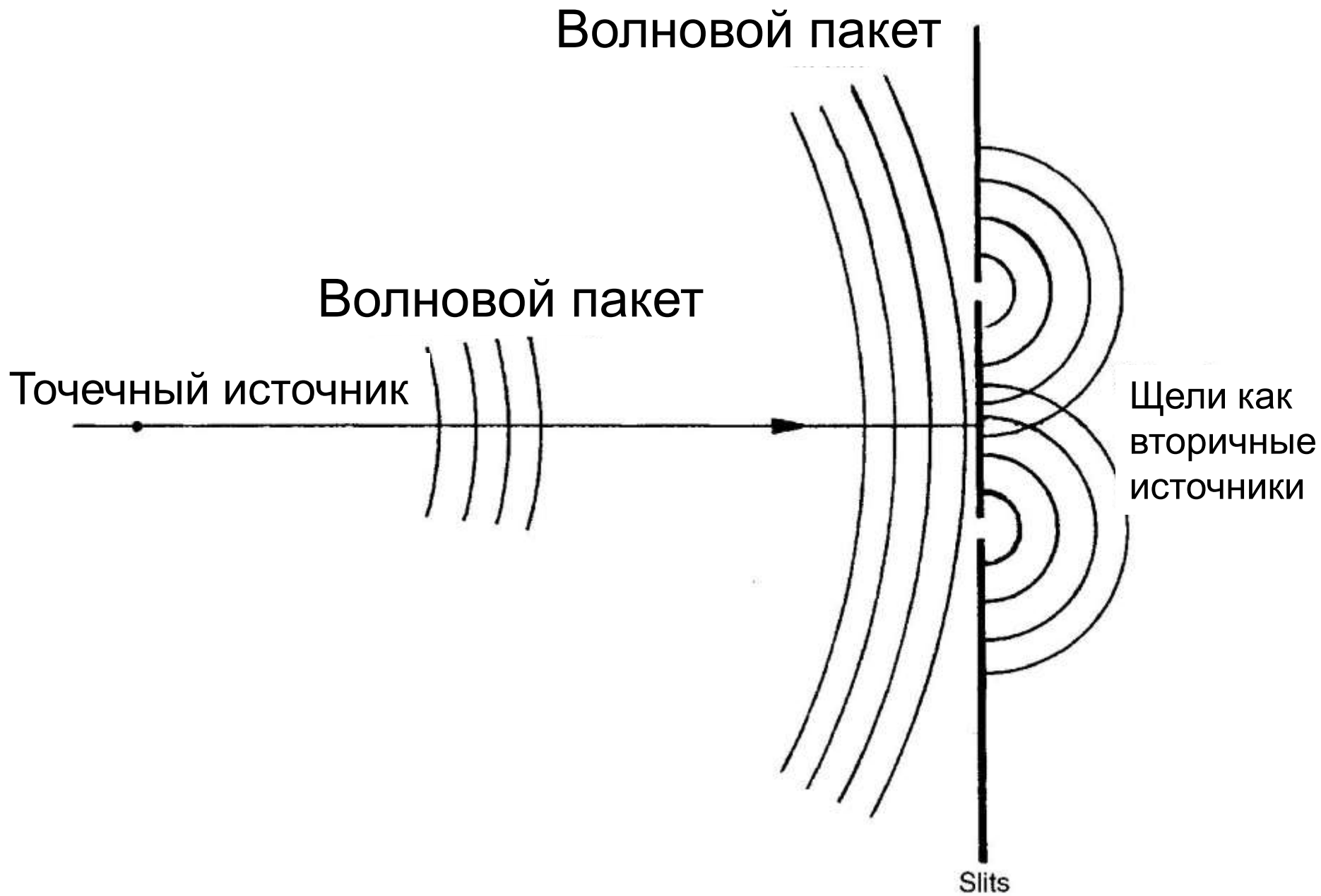
Дифракция рентгеновских лучей

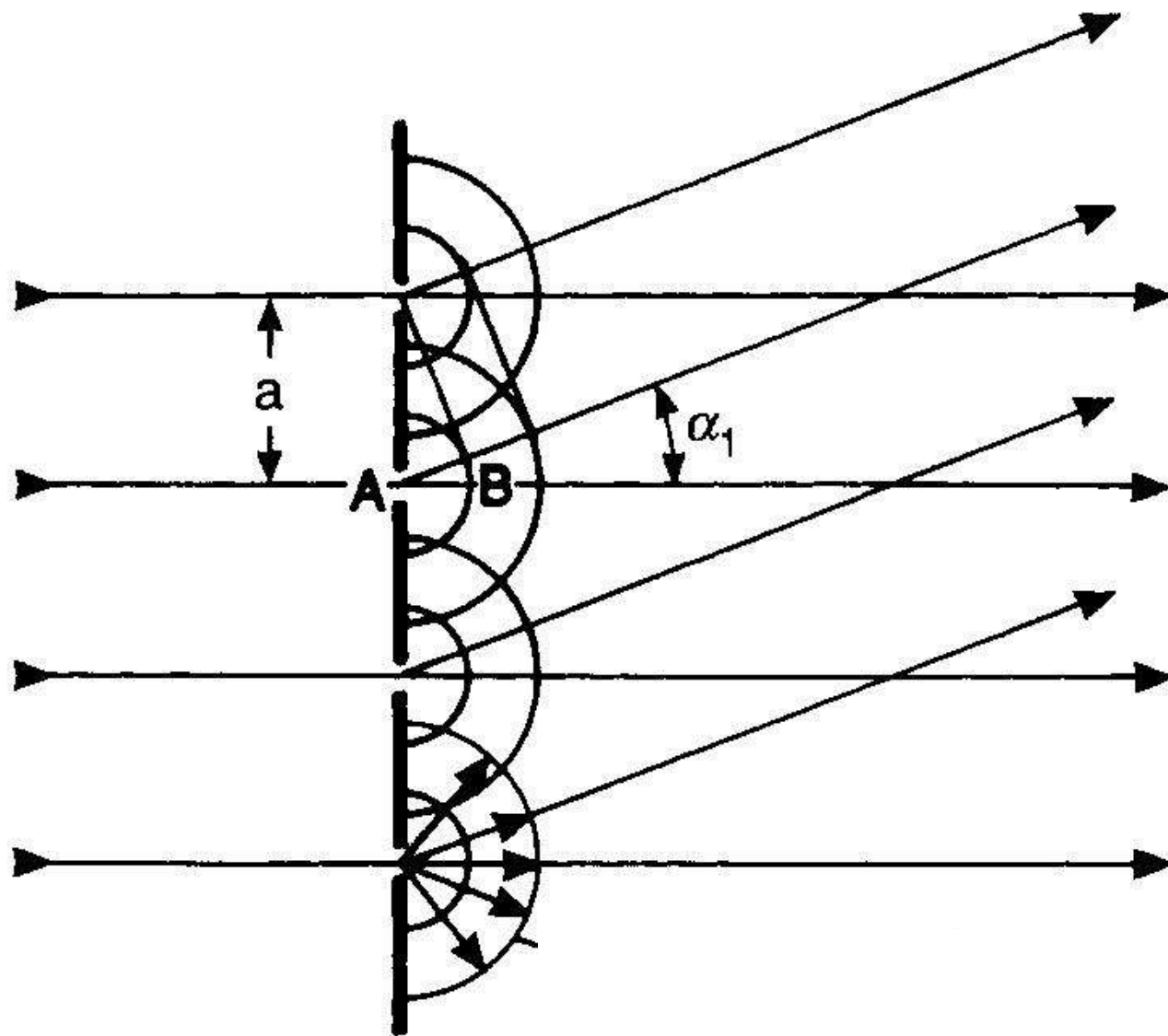
- Аналогия с дифракцией света на дифракционной решетке

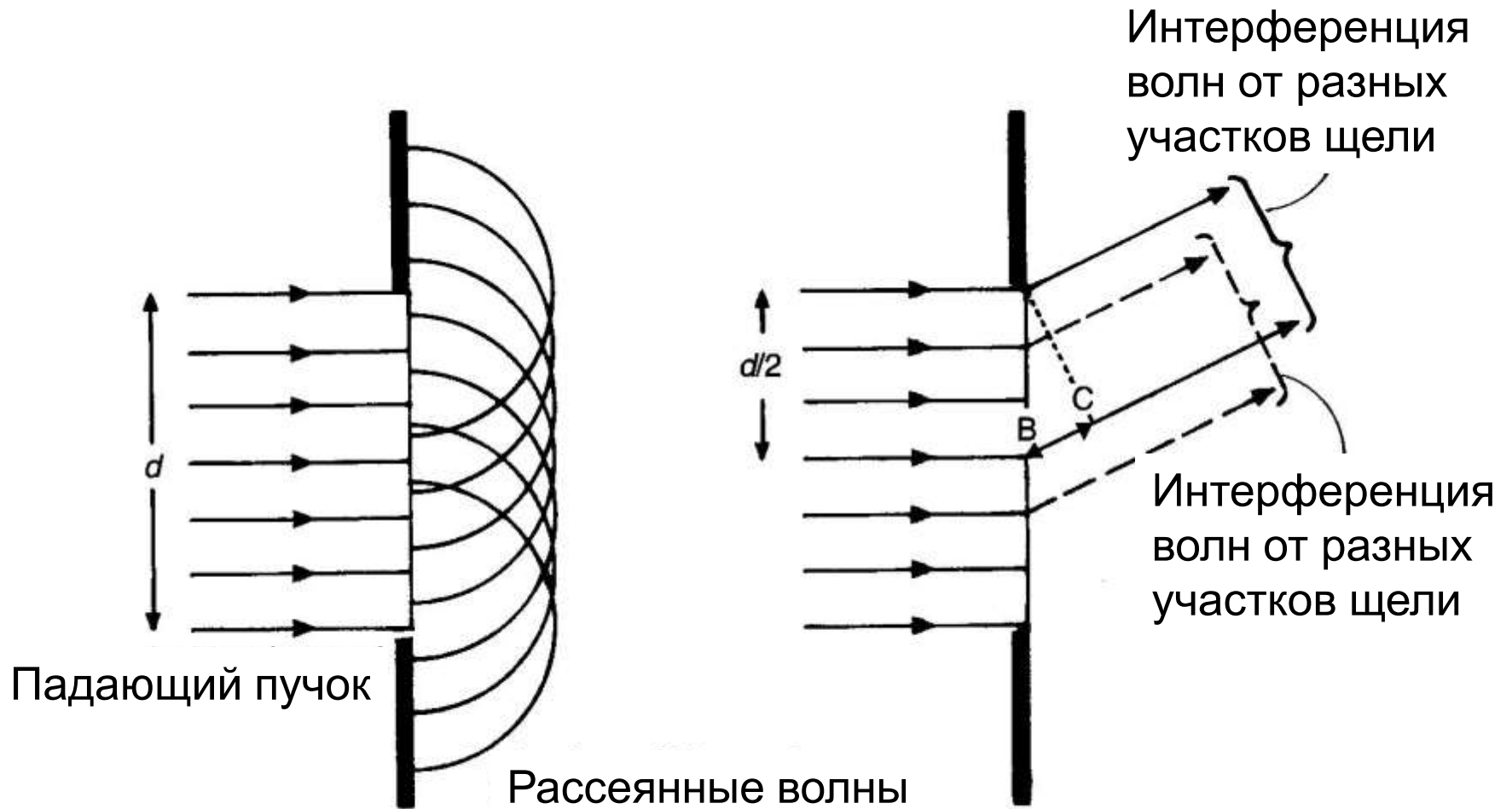
Вторичной рассеяние происходит на **электронных оболочках** атомов.

Решетка Бравэ \leftrightarrow «дифракционная решетка».

Транслируемые фрагменты \leftrightarrow «узлы дифракционной решетки»



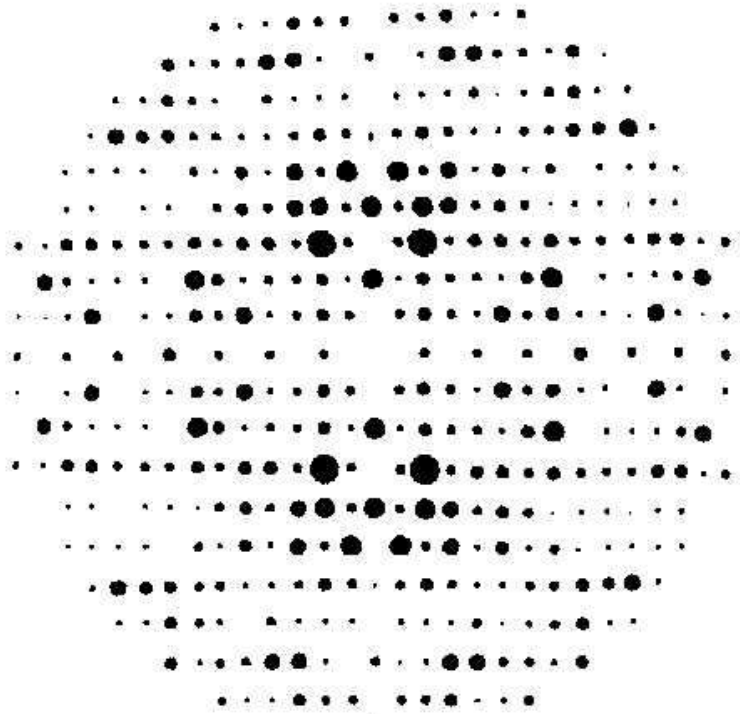




Интерференция вторичных волн

- От разных участков одного атома \longleftrightarrow
- От разных атомов транслируемого базиса \longleftrightarrow
- От нескольких группировок атомов (образующих базис), связанных трансляцией решетки Бравэ \longleftrightarrow
- Атомный фактор рассеяния, f_A
- Структурная амплитуда, F_{hkl}
- Векторное условие дифракции, условие Лауэ, уравнение Брэгга (Вульфа-Брэггов)

Рассеяние упруго, то есть изменяется только направление,
но не длина волны



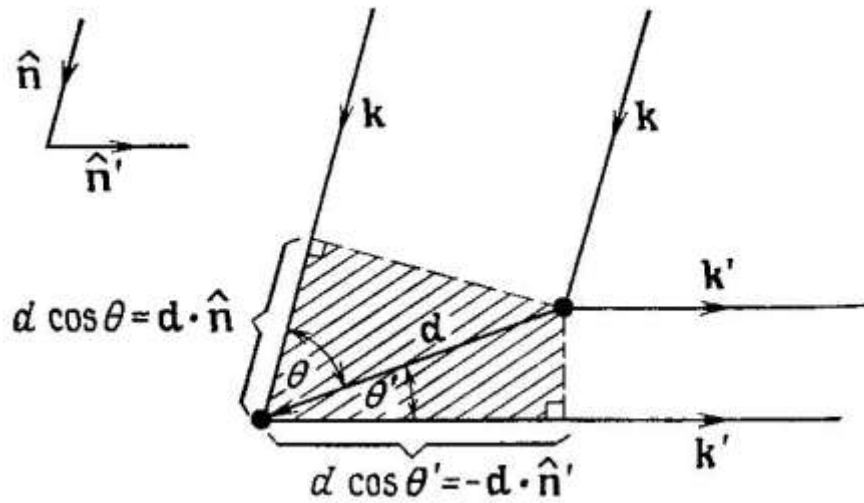
Максимумы
интенсивности
(рефлексы)

- Положение рефлексов на дифрактограмме – информация о решетке Бравэ (параметры элементарной ячейки)
- Интенсивности рефлексов на дифрактограмме – информация о **составе и строении** транслируемого базиса

Дифракция рентгеновских лучей

- Аналогия с оптической дифракцией
- Условие конструктивной интерференции, условие Лауэ
- Обратная решетка, построение Эвальда
- Уравнение Вульфа-Брэггов
- Нахождение параметров элементарной ячейки
- Анализ точечной симметрии (поиск кристаллической системы)

Векторное условие дифракции (условие Лауэ)



$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d}\vec{n} - \vec{d}\vec{n}' = m\lambda$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} \vec{n} = \vec{k} \quad \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}' = \vec{k}'$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} \left| \begin{array}{l} \vec{d}\vec{n} - \vec{d}\vec{n}' = m\lambda \\ \vec{d}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \end{array} \right.$$

если \vec{R} – вектор решетки Бравэ,

$$\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \leftrightarrow \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} \leftrightarrow \vec{R}\vec{K} = 2\pi m$$

Обратная решетка

\vec{R} – вектор решетки Бравэ

$$\vec{R}\vec{K} = 2\pi m, \quad m - \text{целое число}$$

\vec{K} – вектор обратной решетки

$$\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

$$\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Алгоритм нахождения базисных векторов обратной решетки

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{[\vec{b} \times \vec{c}]}{\vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}]}$$

$$\vec{K}\vec{R} = \vec{R}\vec{K} = 2\pi m \Leftrightarrow e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{[\vec{c} \times \vec{a}]}{\vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}]}$$

$$\vec{c}^* = 2\pi \frac{[\vec{a} \times \vec{b}]}{\vec{a}[\vec{b} \times \vec{c}]}$$

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}) = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3)$$

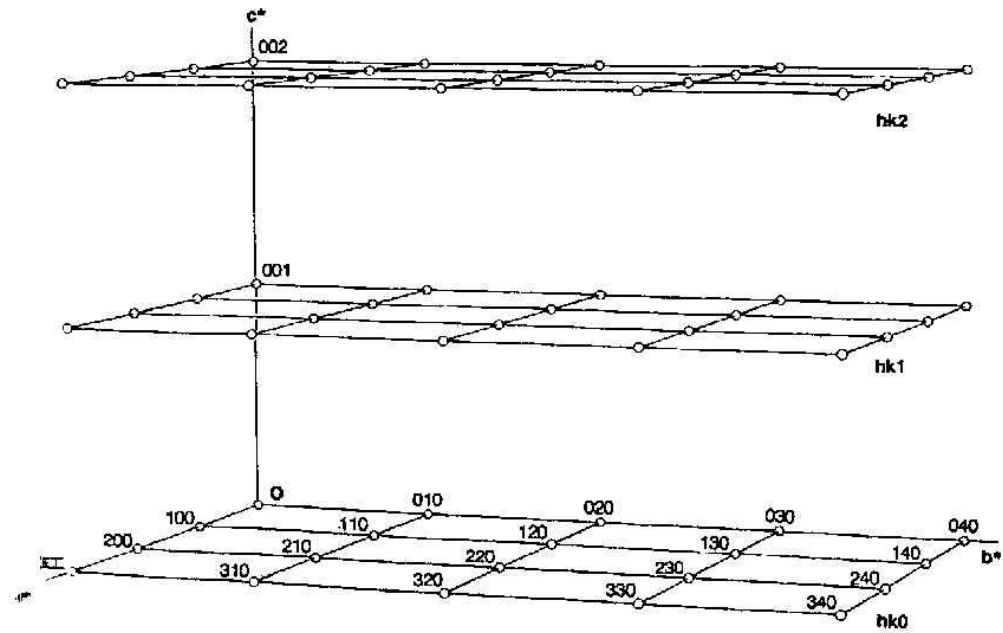
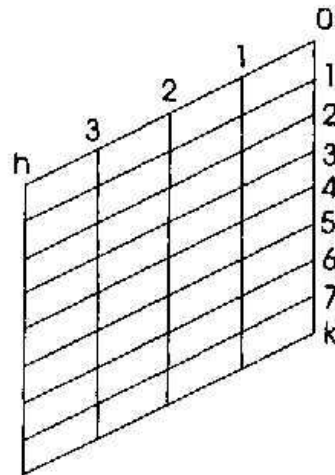
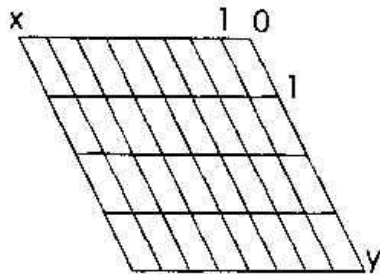
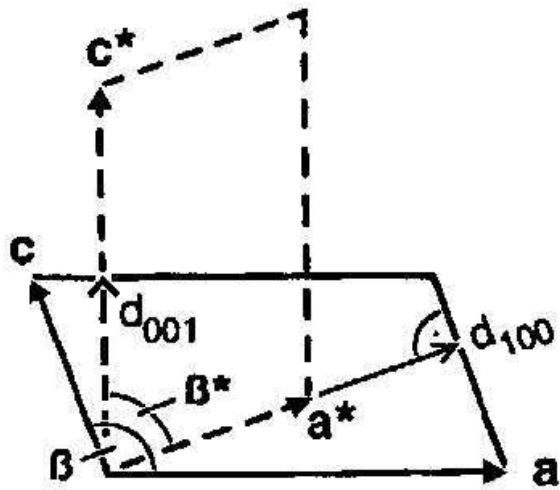
Примеры

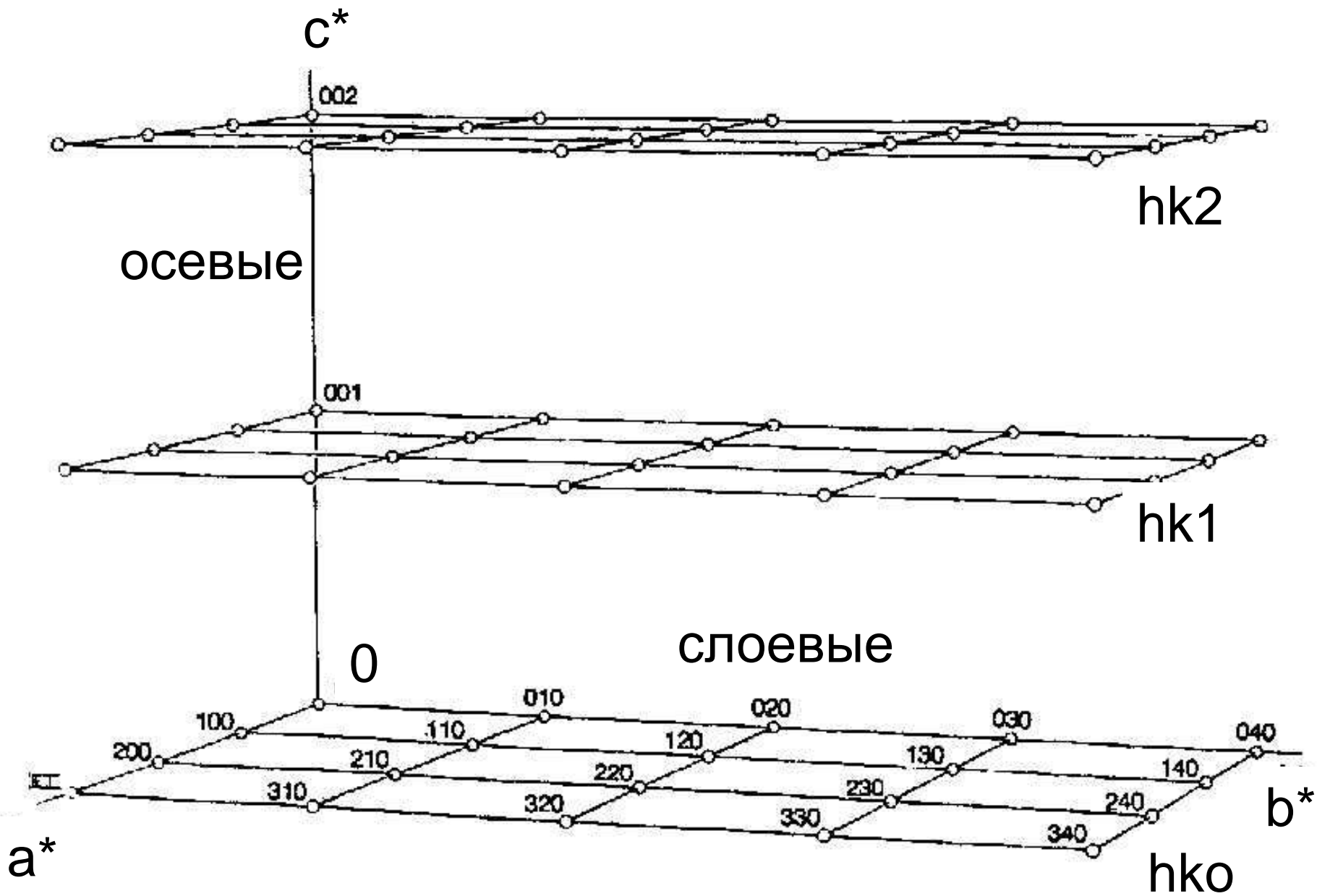
Примитивная кубическая ячейка

$$\vec{a}_1 = a\vec{x}, \quad \vec{a}_2 = a\vec{y}, \quad \vec{a}_3 = a\vec{z},$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{x}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{y}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{z}.$$

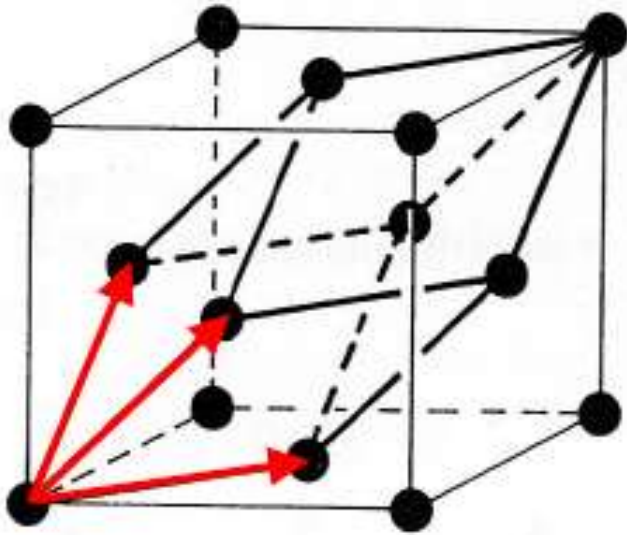
Обратная решетка





Примеры

Гранецентрированная кубическая ячейка



$$b_1 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\vec{y} + \vec{z} - \vec{x}), \quad b_2 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\vec{z} + \vec{x} - \vec{y}),$$

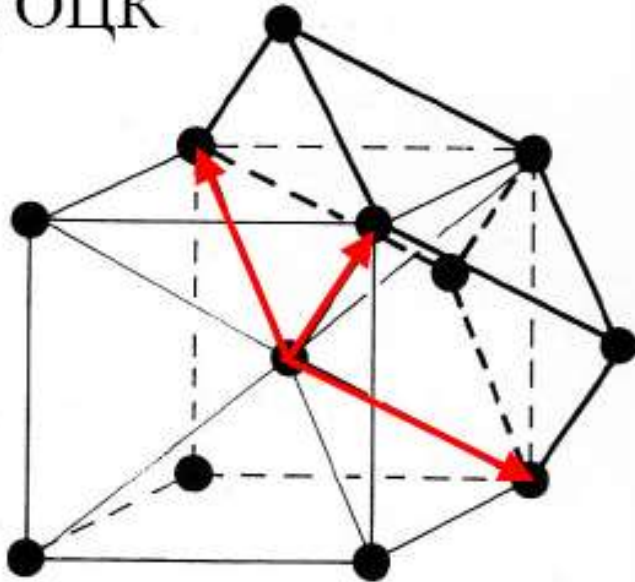
$$b_3 = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2} (\vec{x} + \vec{y} - \vec{z}).$$

Для г.ц.к. с параметром условной ячейки a обратной является о.ц.к. с параметром условной ячейки $4\pi/a$

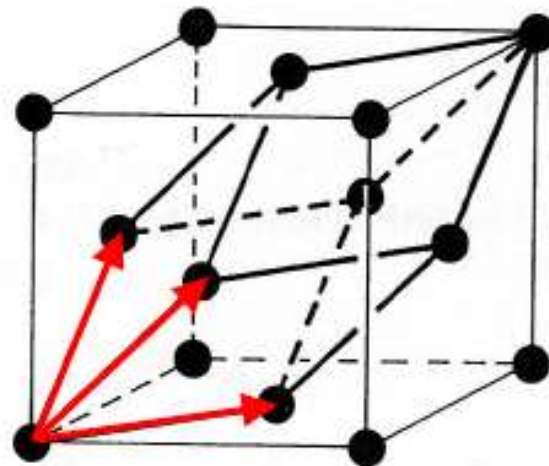
Примеры

Объемноцентрированная кубическая ячейка

ОЦК



ГЦК



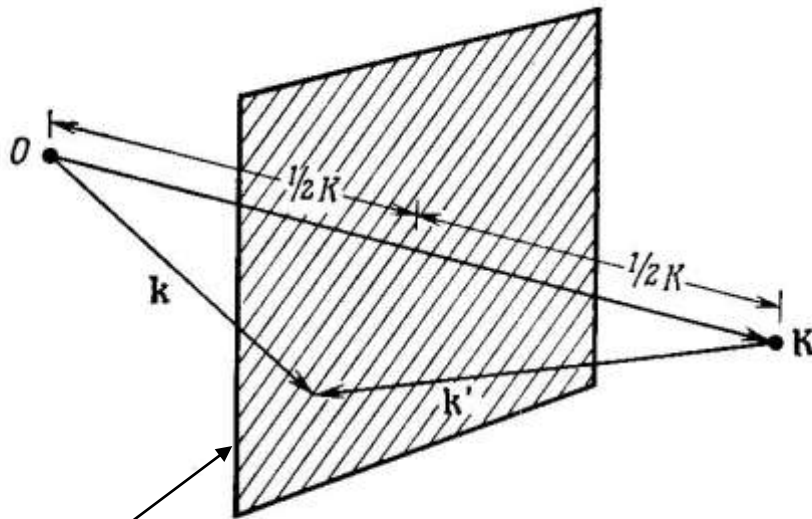
Для о.ц.к. с параметром условной ячейки a обратной является г.ц.к. с параметром условной ячейки $4\pi/a$

Примеры

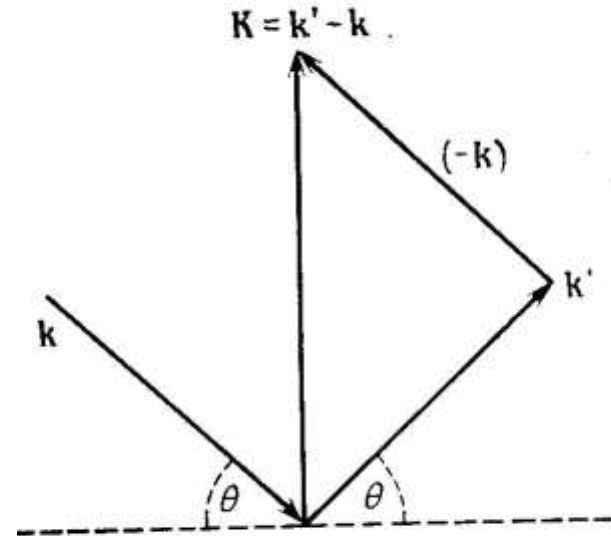
Гексагональная кубическая ячейка

Для гексагональной ячейки с параметрами ячейки a и c обратной является гексагональная ячейка с параметрами ячейки $2\pi/c$ и $4\pi/\sqrt{3}a$

Уравнение Брэгга (Вульфа-Брэггов)



Брэгговская плоскость



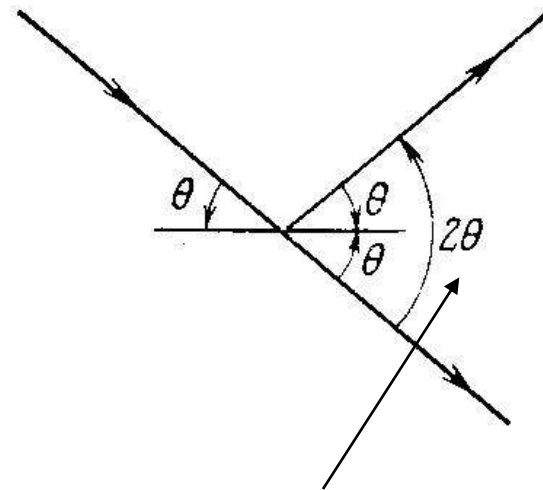
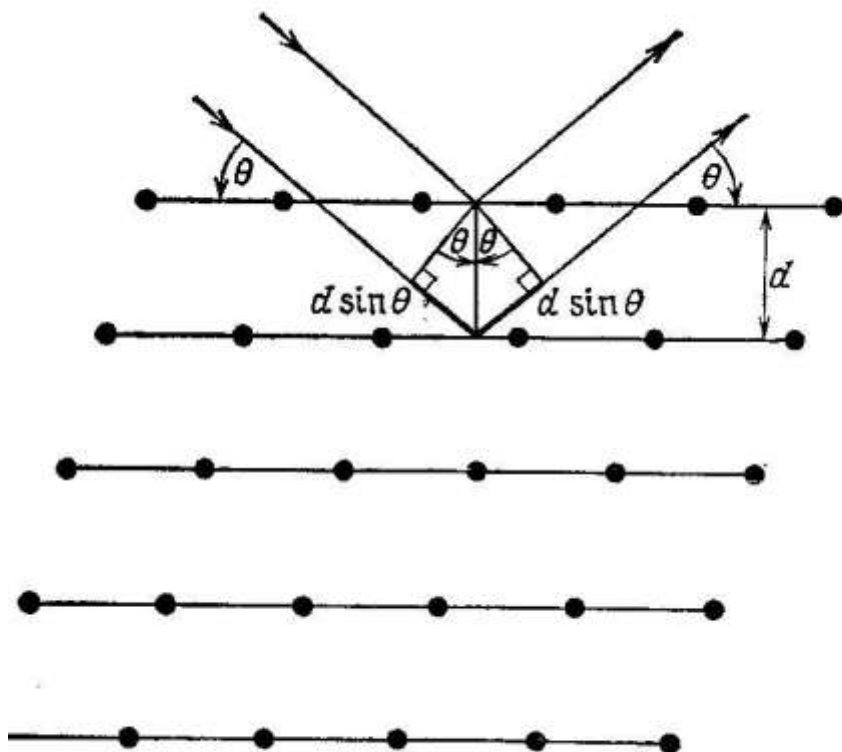
$$\vec{K} = n\vec{K}_0, \quad |\vec{K}_0| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

$$|\vec{K}| = 2|\vec{k}| \sin \theta$$

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi n}{d_{hkl}} = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

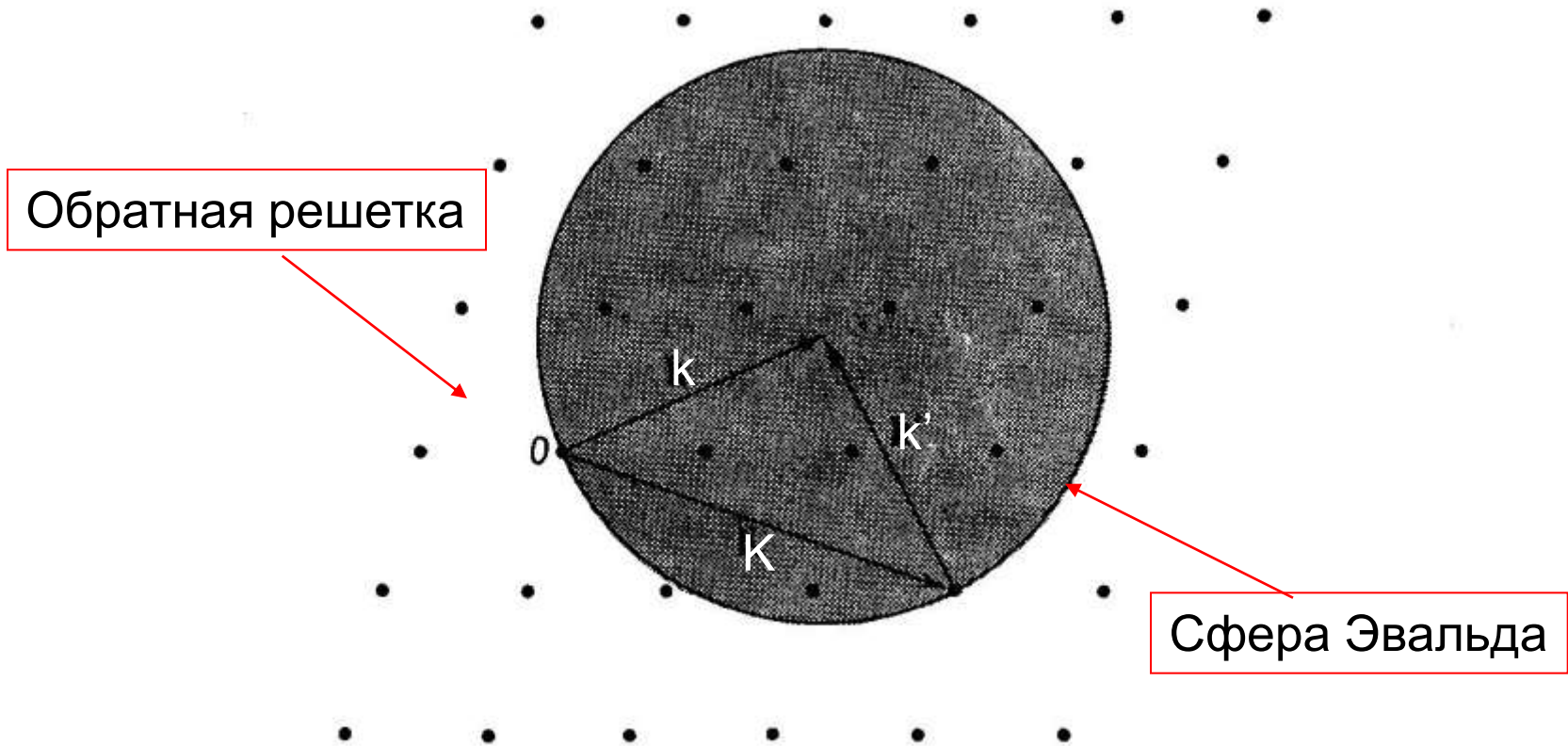
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Вывод Брэггов



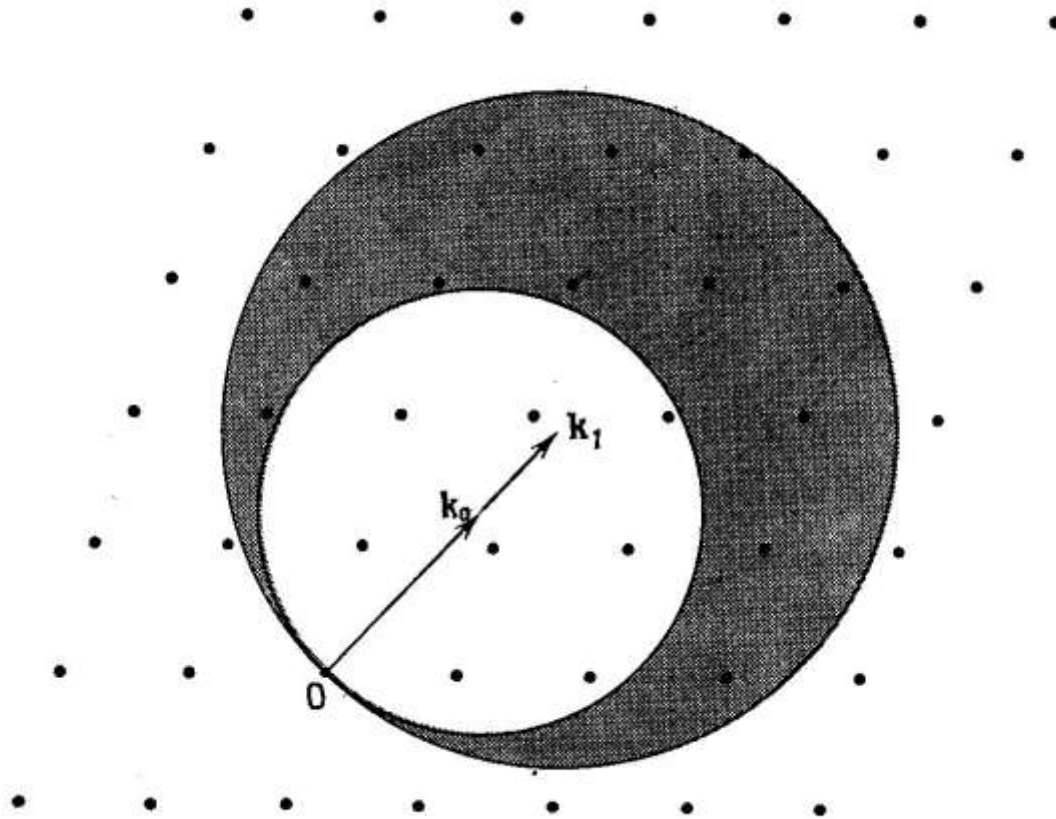
Измеряется в эксперименте

Построение Эвальда



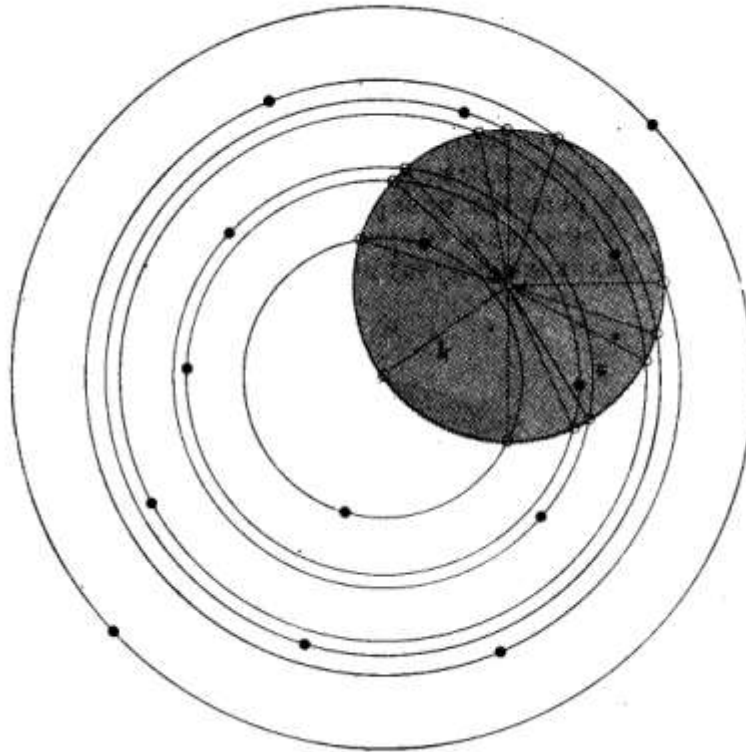
Каждый дифракционный максимум соответствует узлу обратной решетки

Построение Эвальда



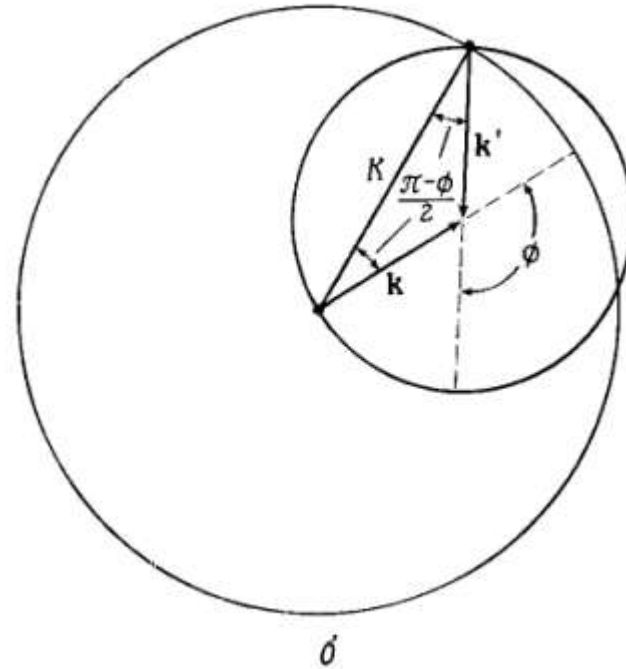
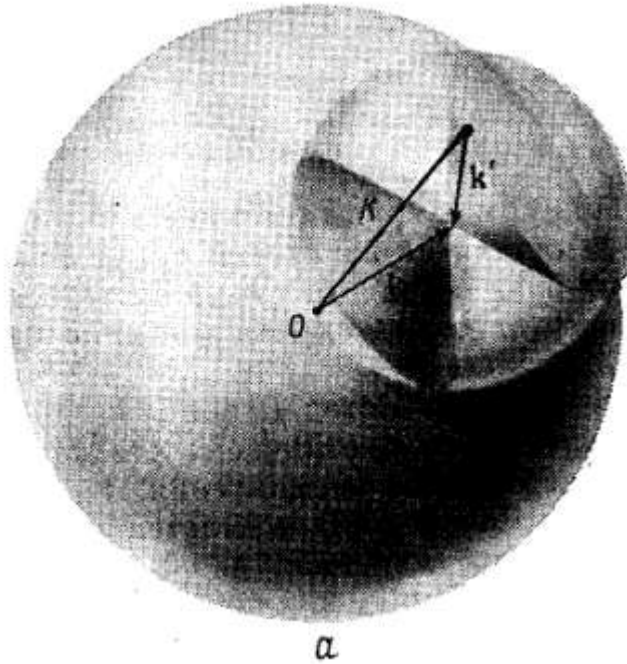
Метод Лауэ (полихроматическое излучение)

Построение Эвальда



Метод вращающегося кристалла
(монохроматическое излучение)

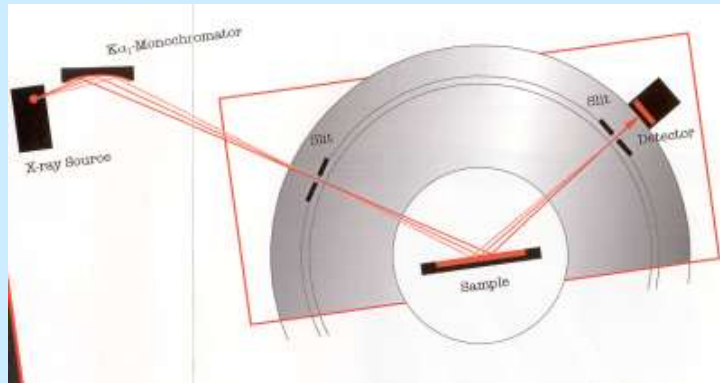
Построение Эвальда



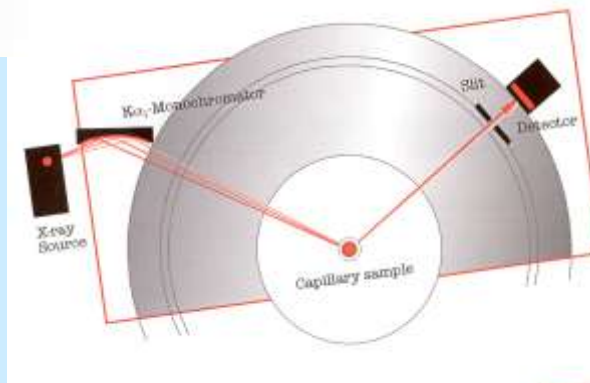
Метод порошка
(монохроматическое излучение)

Различные схемы проведения порошкового дифракционного эксперимента

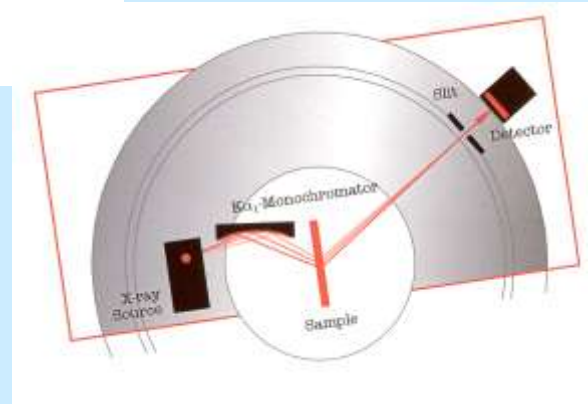
Геометрия Брэгга-Брентано

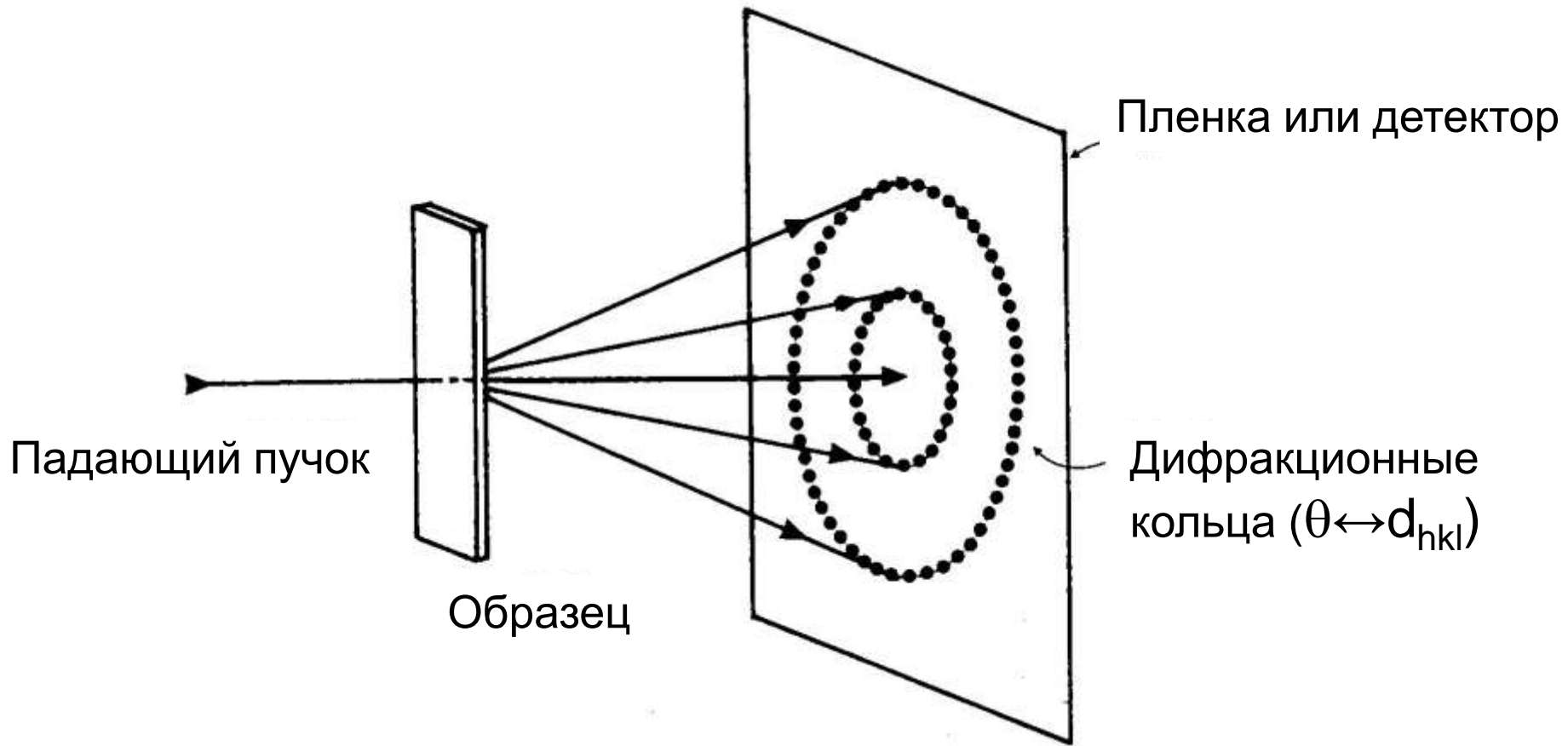


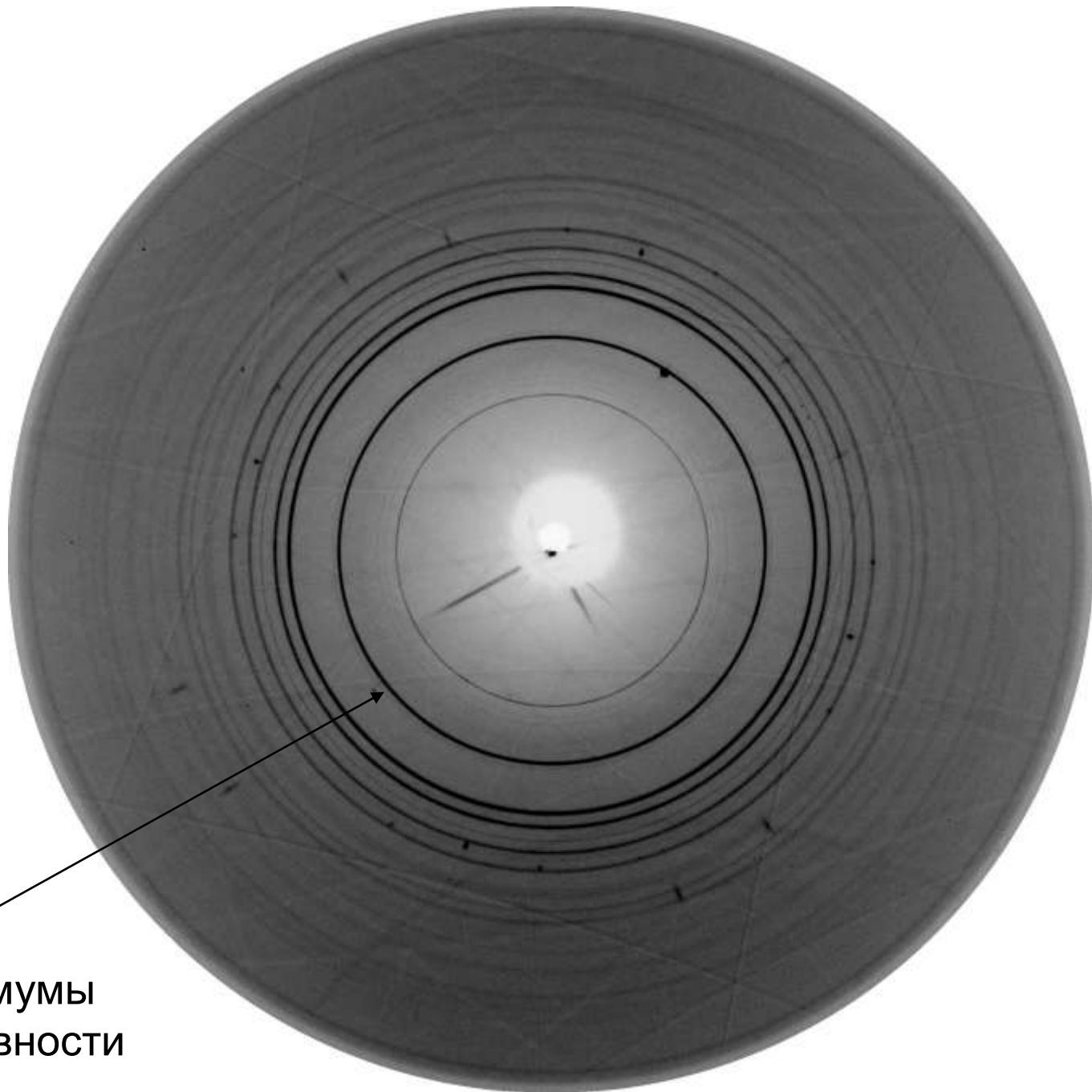
Геометрия Дебая-Шеррера



Трансмиссионная геометрия







Максимумы
интенсивности

STOE Θ - Θ дифрактометр

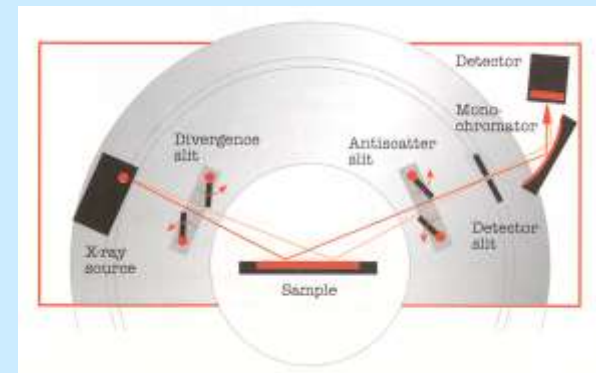
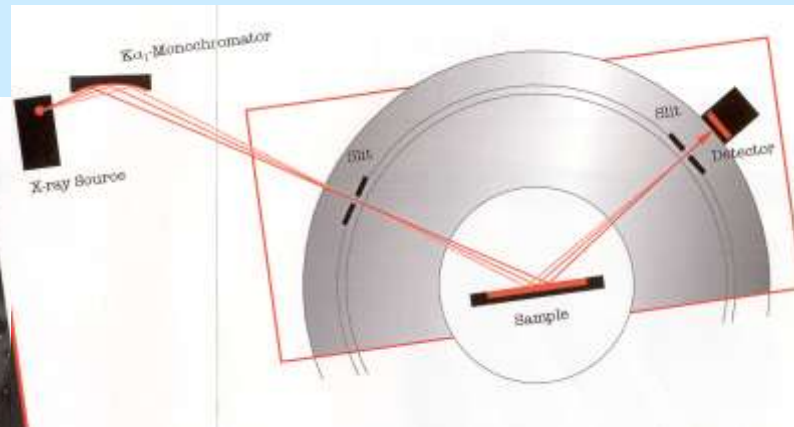


Линейный позиционный
детектор

*Дифрактометр совместим
с температурными камерами
ANTON PAAR и BUEHLER*

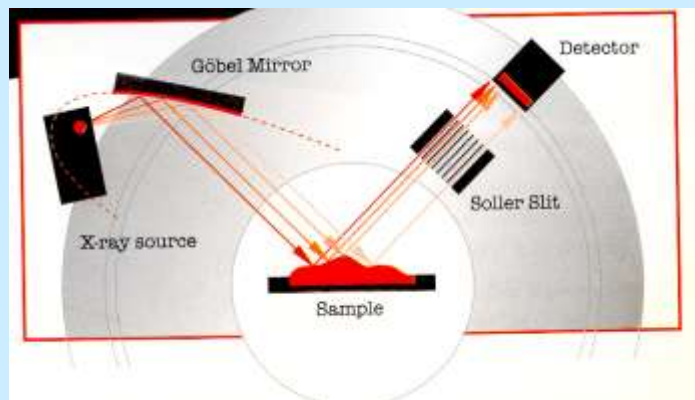
Системы монохроматизации и коллимации рентгеновского пучка

Bruker Vario1 focusing monochromator for D-8 (Ge 111)



Системы монохроматизации и коллимации рентгеновского пучка

GÖBEL Mirror



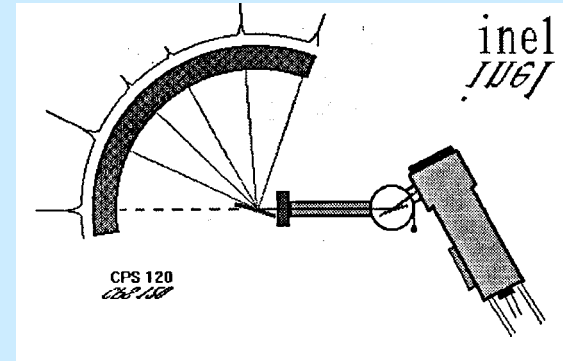
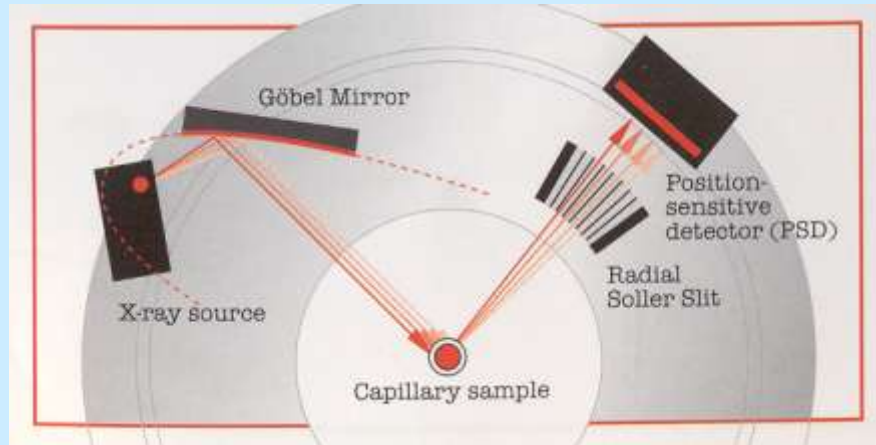
ОДНОКАНАЛЬНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ



*Порошковый дифрактометр
Thermo ARL X'TRA*

Peltier cooled Si(Li) solid-state detector

ПОЗИЦИОННЫЕ ДЕТЕКТОРЫ



Inel CPS-120



Measuring angle range	120° (2θ)
Anode radius	250 mm
Integral linearity	Within $\pm 0.2\%$
Angular resolution	Within 0.08° FWHM (2θ)
Counting efficiency	Approx. 60% with CuKα-Ar-ethane gas Approx. 70% with MoKα-Ar-ethane

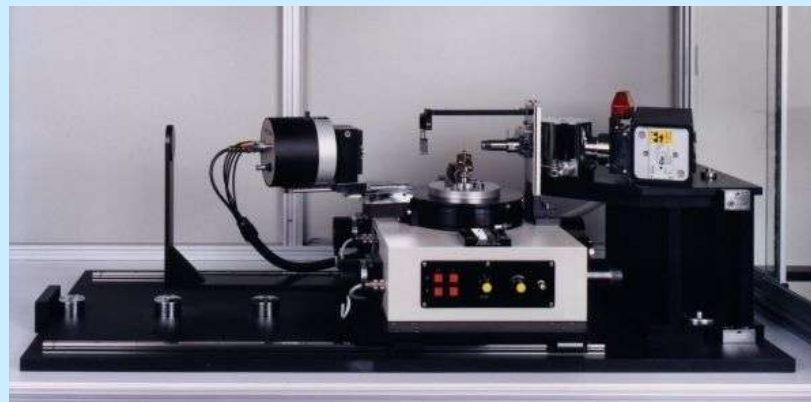
STOE дифрактометр с геометрией Дебая-Шеррера



Позиционный детектор
Image Plate PSD
Угловой интервал 140°
Шаг 0.01°



STOE дифрактометр с геометрией Дебая-Шеррера

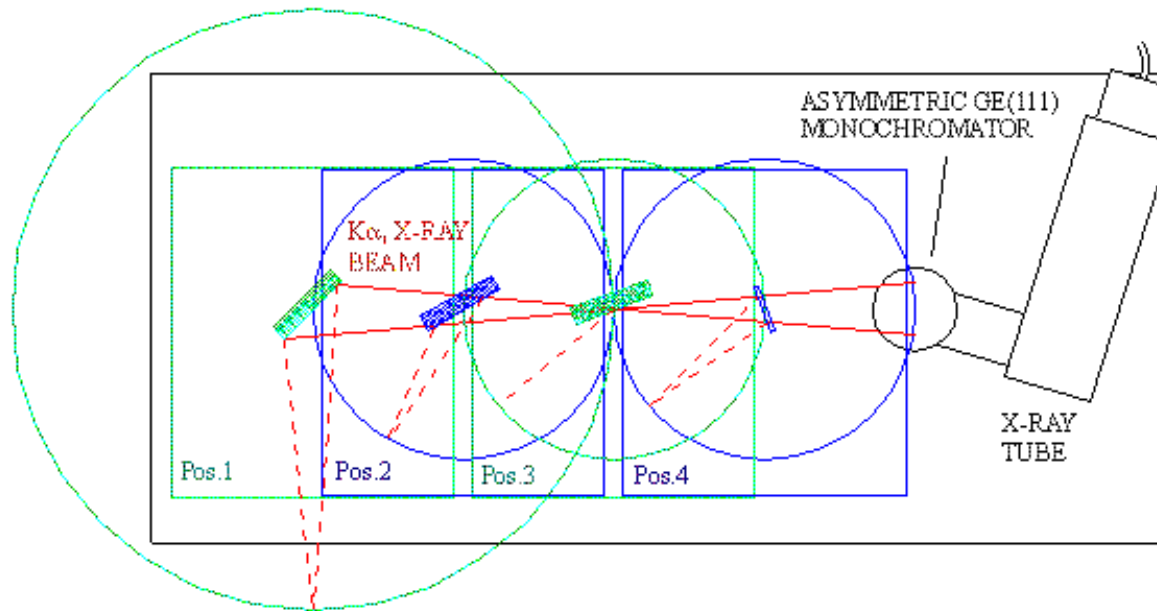


Позиционный детектор
Image Plate PSD

Высокотемпературная
ячейка (≤ 1000 C)

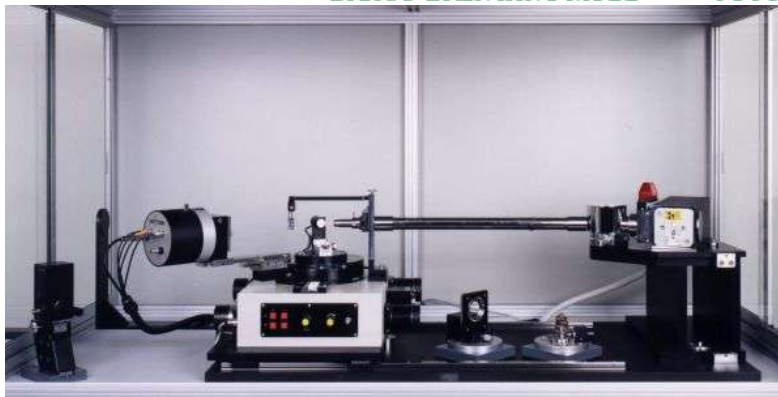


STOE комбинированный дифрактометр STADI MP



Pos.1:
DIFFRACTOMETER POSITION
BRAGG-BRENTANO MODE

Pos.3:
DIFFRACTOMETER POSITION
FOCUS ON SAMPLE



HUBER GmbH

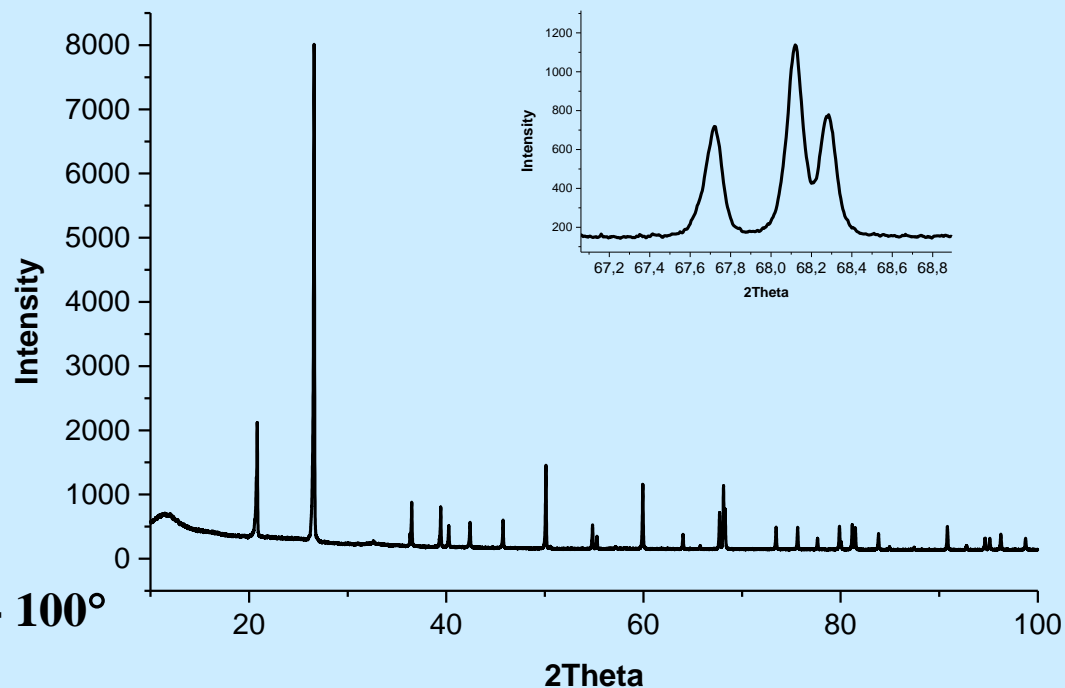
Imaging Plate Guinier Camera 670



CuK α_1 -излучение

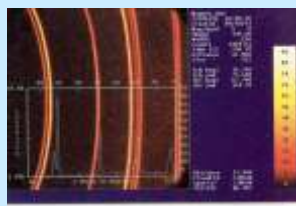
Интервал углов 2 Θ 0 - 100°

Разрешение 0.1°



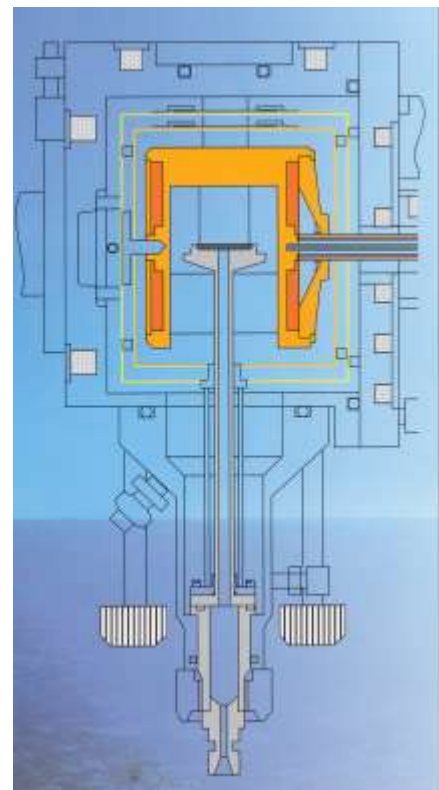
Двухкоординатные детекторы

Bruker GADDS System



ANTON PAAR GmbH

Высокотемпературная рентгеновская камера-каталитический реактор



Предельная температура 900°C

Давление газа 1 mbar – 10 bar

Поток до 40 л/час

Высоко- и низкотемпературные рентгеновские камеры



HTK-16

До 1600°C

на воздухе и в инертном газе

2000°C в вакууме



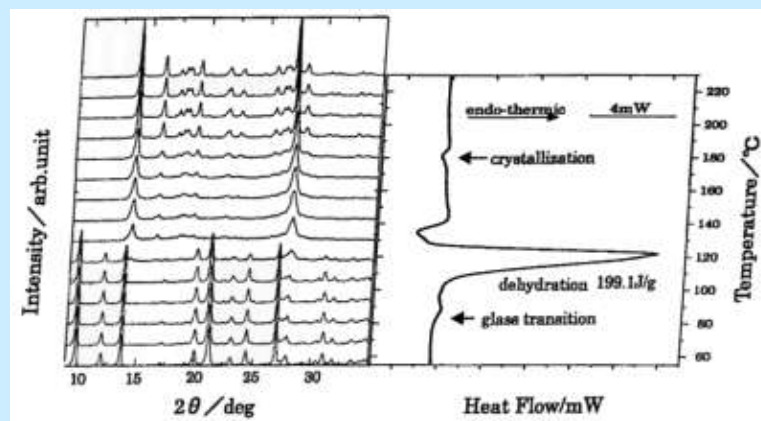
TTK-450

-193C - + 450C

RIGAKU XRD-DSC

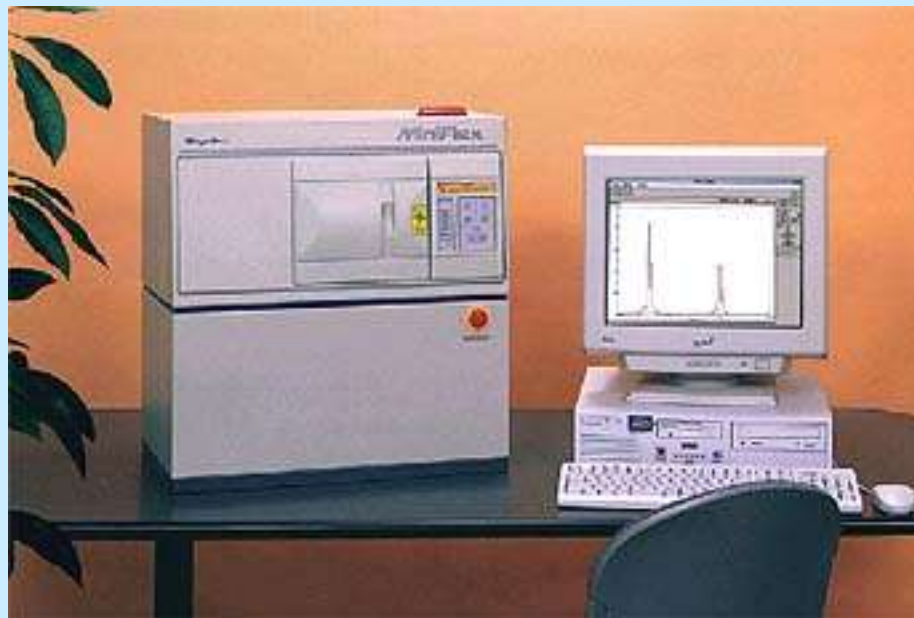


Combines X-ray diffraction (XRD)
and differential scanning calorimetry (DSC)
in a single instrument

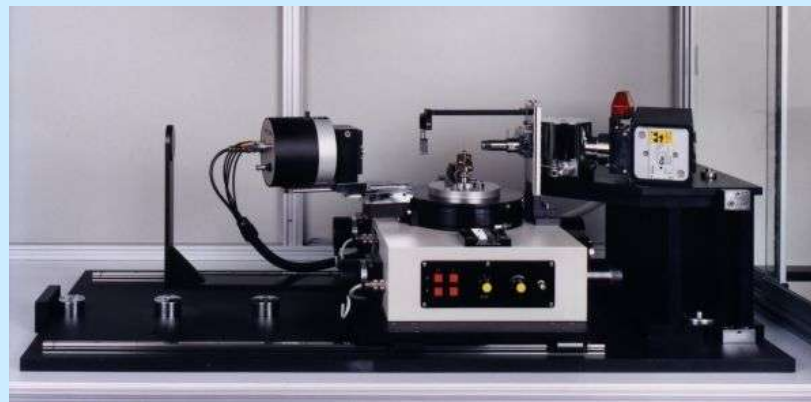


RIGAKU MINIFLEX

Настольный порошковый дифрактометр



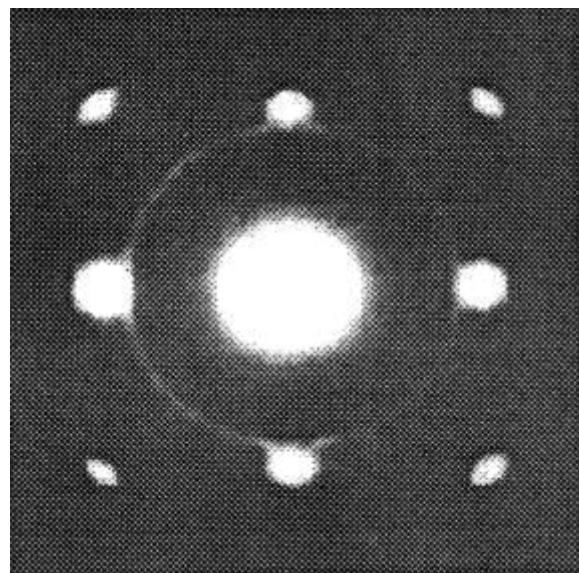
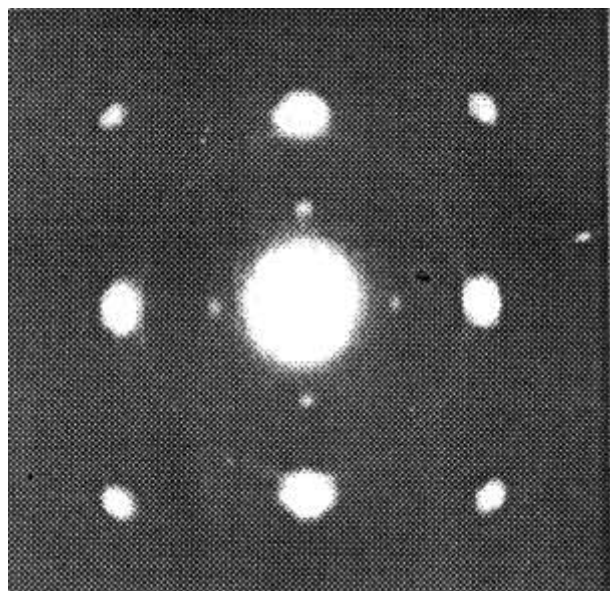
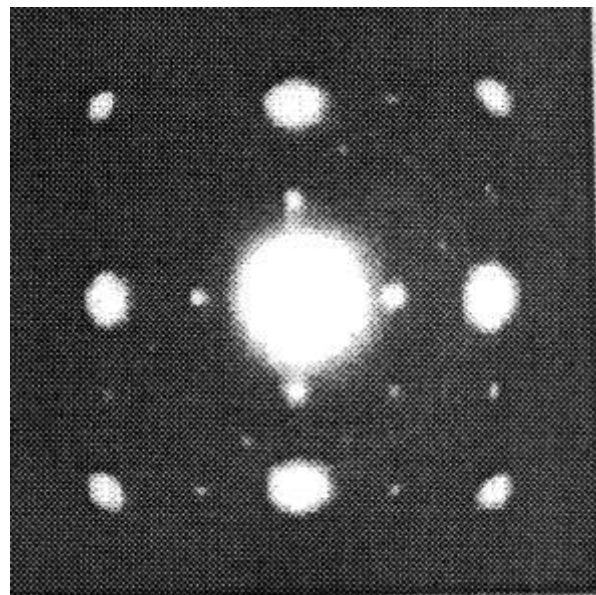
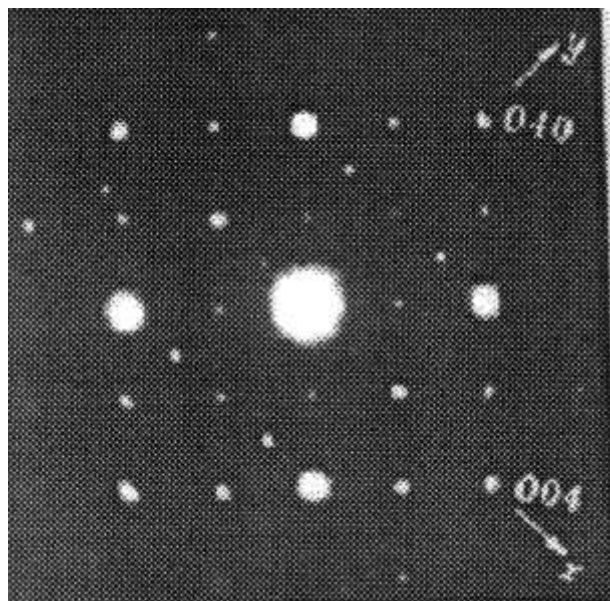
STOE дифрактометр с геометрией Дебая-Шеррера

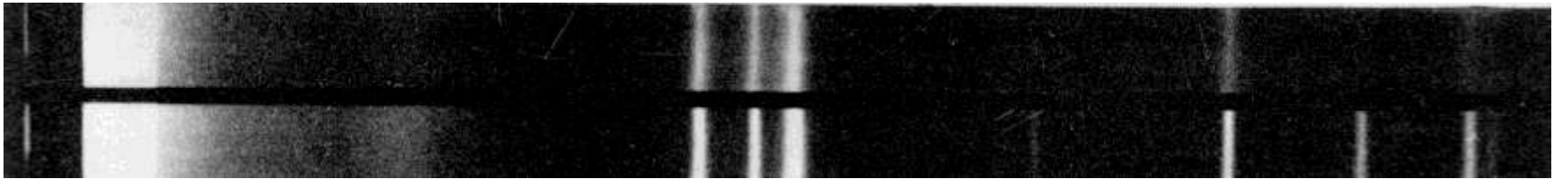
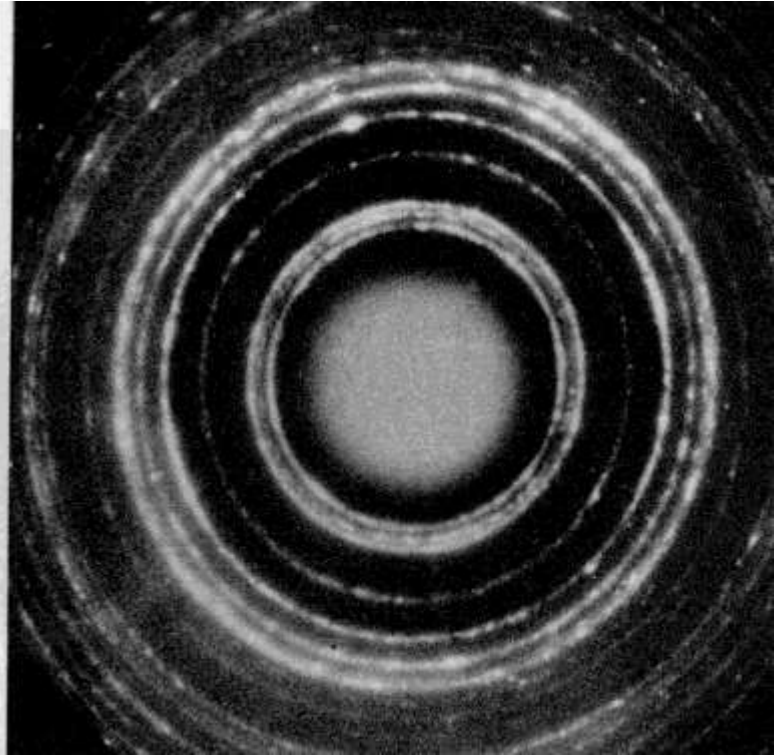
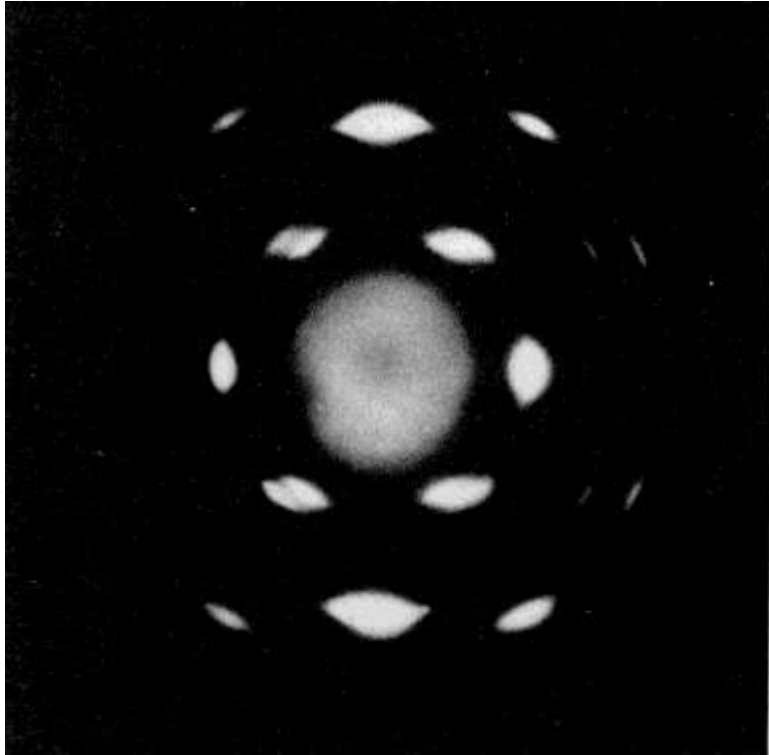


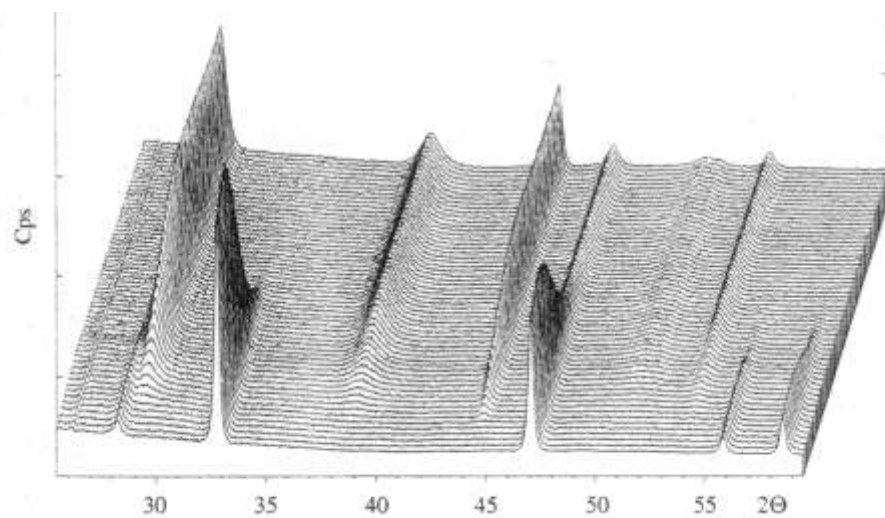
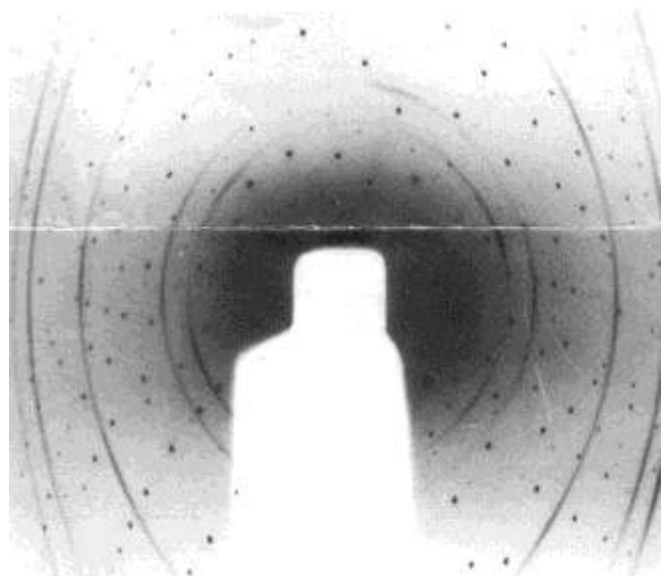
Позиционный детектор
Image Plate PSD

Высокотемпературная
ячейка (≤ 1000 C)

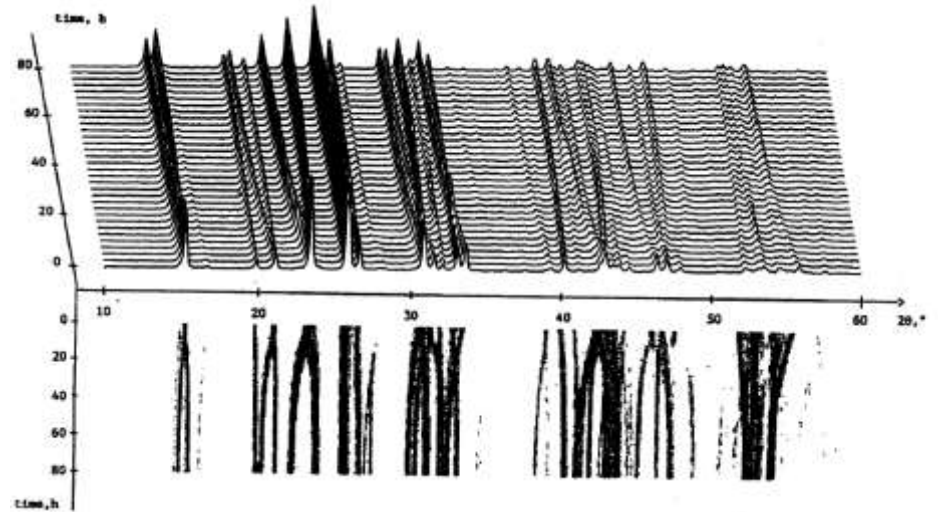
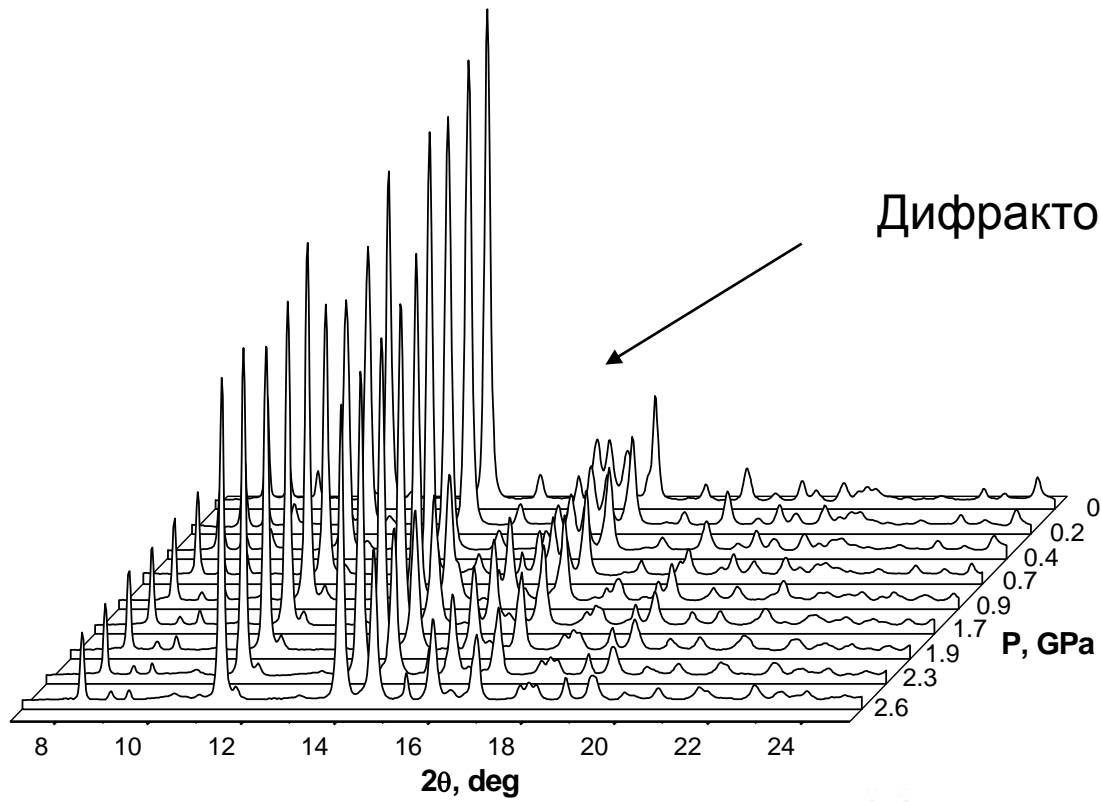








Дифрактограмма



Дифракция рентгеновских лучей

- Аналогия с оптической дифракцией
- Условие конструктивной интерференции, условие Лауэ
- Обратная решетка, построение Эвальда
- Уравнение Вульфа-Брэггов
- Нахождение параметров элементарной ячейки
- Анализ точечной симметрии (поиск кристаллической системы)

Определение параметров элементарной ячейки

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}, \quad |\vec{K}|^2 = \frac{4\pi^2}{d_{hkl}^2}$$

$$\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$|\vec{K}|^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk\vec{a}^* \cdot \vec{b}^* + 2hl\vec{a}^* \cdot \vec{c}^* + 2kl\vec{b}^* \cdot \vec{c}^*$$

Определение параметров элементарной ячейки

Кубическая ячейка Бравэ

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \vec{x}, \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a} \vec{y}, \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{a} \vec{z}$$

$$\frac{4\pi^2}{d_{hkl}^2} = h^2 \cdot \frac{4\pi^2}{a^2} + k^2 \cdot \frac{4\pi^2}{a^2} + l^2 \cdot \frac{4\pi^2}{a^2};$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Определение параметров элементарной ячейки

Тетрагональная ячейка Бравэ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ромбическая ячейка Бравэ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Определение параметров элементарной ячейки

Тригональная и гексагональные ячейки Бравэ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2$$

Моноклинная ячейка Бравэ

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right]$$

Определение параметров элементарной ячейки

Триклинная ячейка Бравэ

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} [h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^* + 2hka^* b^* \cos \gamma^*]$$

$$a^* = \frac{1}{V} bc \sin \alpha, \quad \cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

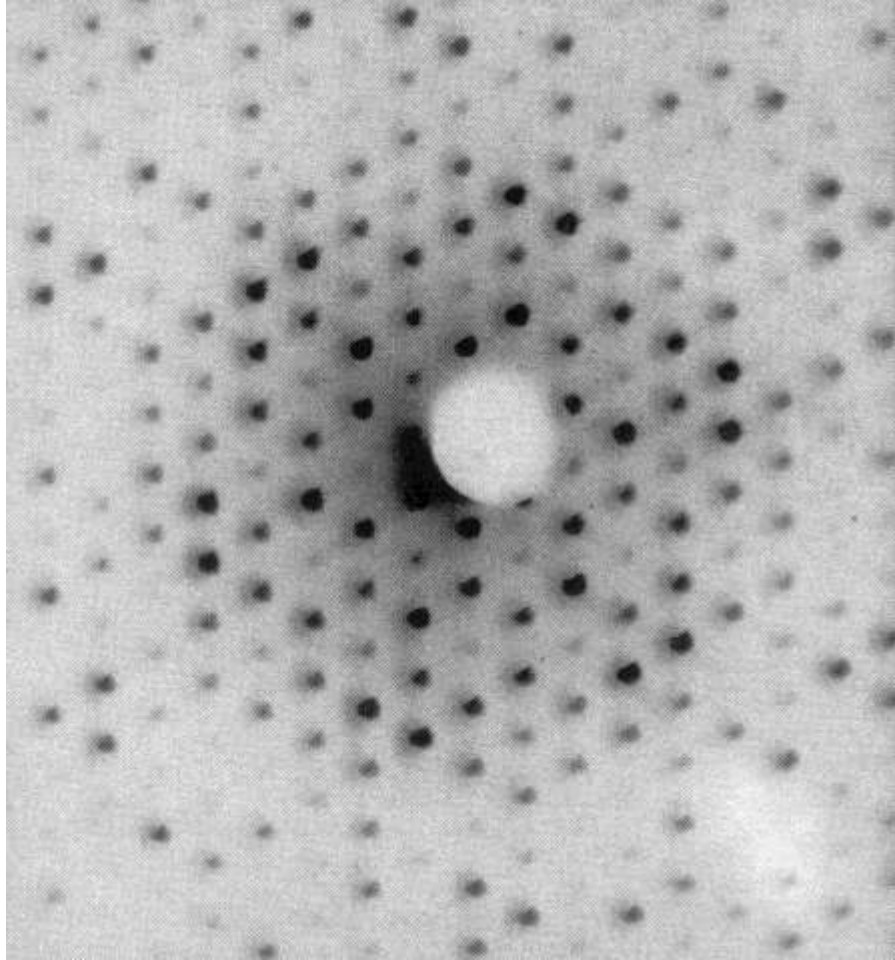
$$b^* = \frac{1}{V} ca \sin \alpha, \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}$$

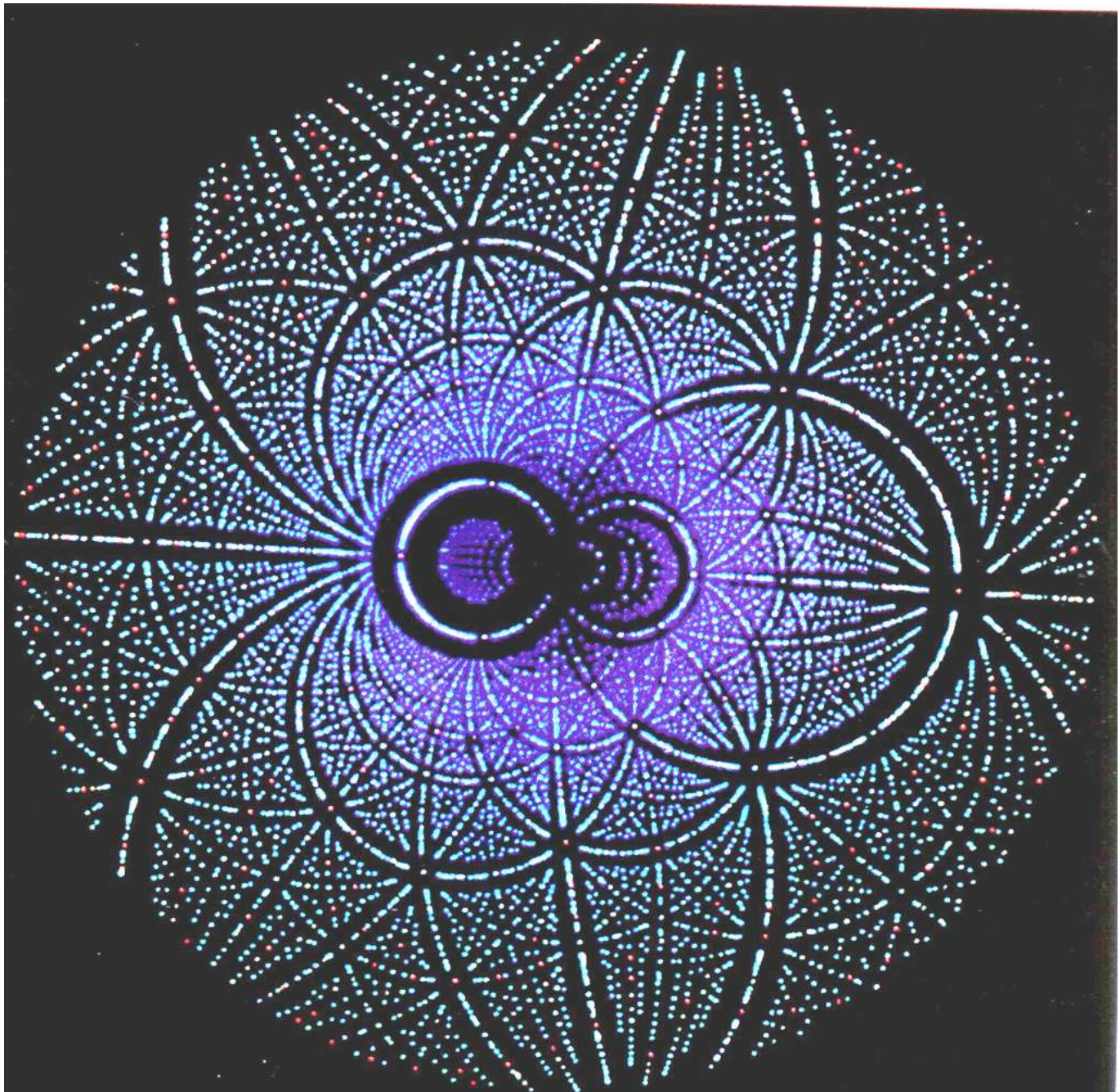
$$c^* = \frac{1}{V} ab \sin \gamma, \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

$$V = abc \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}$$

Дифракция рентгеновских лучей

- Аналогия с оптической дифракцией
- Условие конструктивной интерференции, условие Лауэ
- Обратная решетка, построение Эвальда
- Уравнение Вульфа-Брэггов
- Нахождение параметров элементарной ячейки
- Анализ точечной симметрии (поиск кристаллической системы)





- Точечная симметрия обратной решетки совпадает с точечной симметрией решетки Бравэ, которой она соответствует
- Точечная симметрия дифракционной картины отражает симметрию обратной решетки
- Точечная симметрия дифракционной картины (Лауэ-класс) = Кристаллографический класс структуры + инверсия
- Определение кристаллической системы по дифракционным данным проводится путем анализа присутствия поворотов и отражений, совмещающих с собой дифрактограмму
- Для этого анализа важна ориентация кристалла (= обратной решетки) относительно падающего пучка

Симметрически эквивалентные рефлексы (дифракционные максимумы)

Действуем на узел обратной решетки, (hkl) , операциями симметрии Лауэ-класса и получаем все эквивалентные рефлексы для данного Лауэ-класса

Фриделевские эквиваленты:

$$(hkl) \leftrightarrow (-h, -k, -l)$$

Симметрически эквивалентные рефлексы (дифракционные максимумы)

Действуем на узел обратной решетки, (hkl) , операциями симметрии Лауэ-класса и получаем все эквивалентные рефлексы для данного Лауэ-класса

Моноклинная система:

$$\begin{aligned}(hkl) &\leftrightarrow (-h, -k, -l) \leftrightarrow \\ &(h, -k, l) \leftrightarrow (-h, k, -l)\end{aligned}$$

КК: 2 или m или $2/m$

ЛК: $2/m$

Симметрически эквивалентные рефлексы (дифракционные максимумы)

Действуем на узел обратной решетки, (hkl) , операциями симметрии Лауэ-класса и получаем все эквивалентные рефлексы для данного Лауэ-класса

Ромбическая система:

$$(hkl) \leftrightarrow (-h, -k, -l) \leftrightarrow (h, -k, l) \leftrightarrow (-h, k, -l) \leftrightarrow (-h, k, l) \leftrightarrow (h, k, -l) \leftrightarrow (-h, -k, l) \leftrightarrow (h, -k, -l)$$

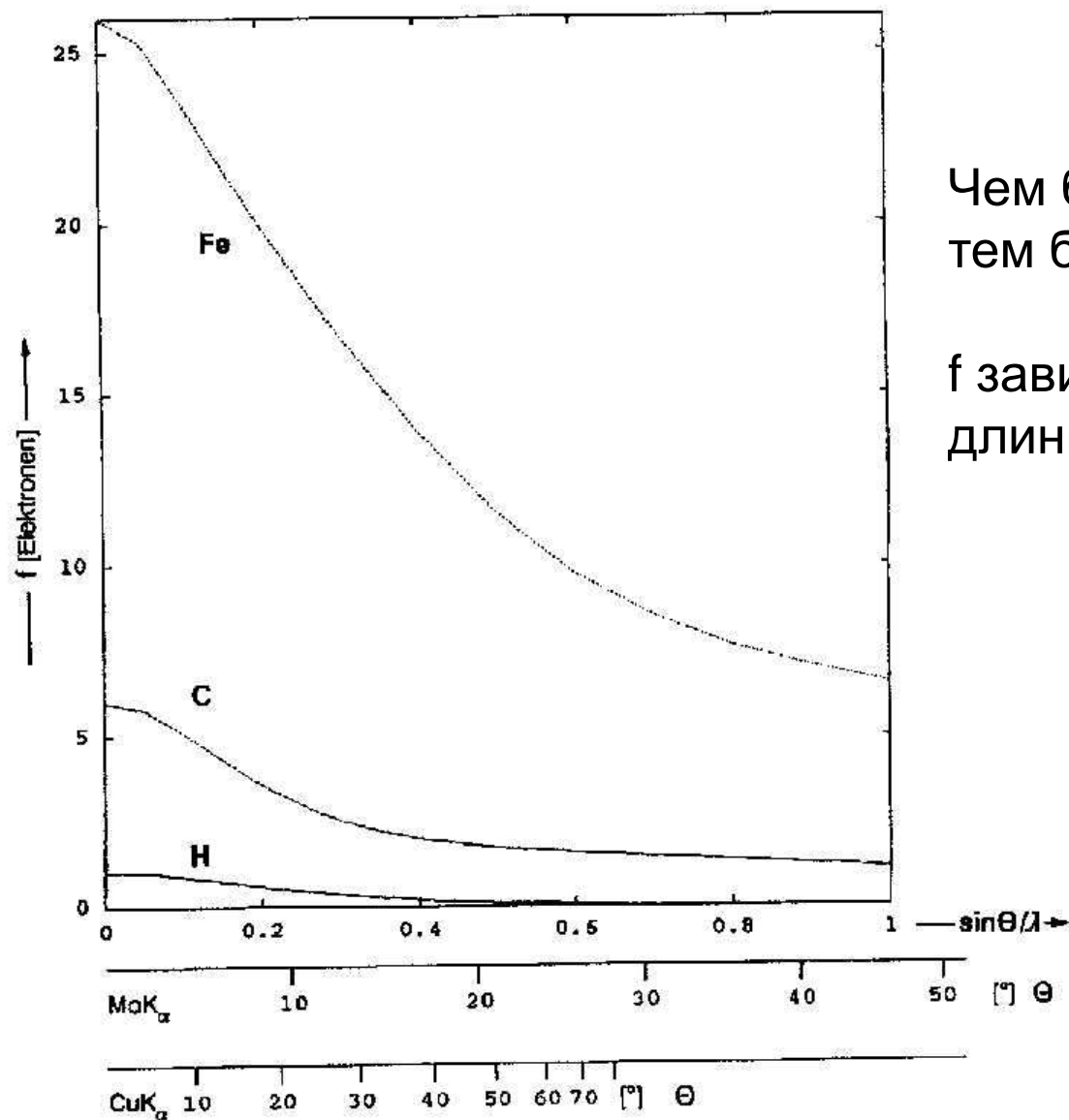
КК: 222 или $mm2$ или mmm

ЛК: mmm

Дифракция рентгеновских лучей

- Атомный фактор рассеяния
- Структурная амплитуда
- Анализ пространственной симметрии (систематические погасания рефлексов)
- Индицирование рефлексов
- Поглощение рентгеновского излучения образцом
- Факторы, определяющие интенсивность дифракционных максимумов
- Факторы, определяющие форму дифракционных максимумов

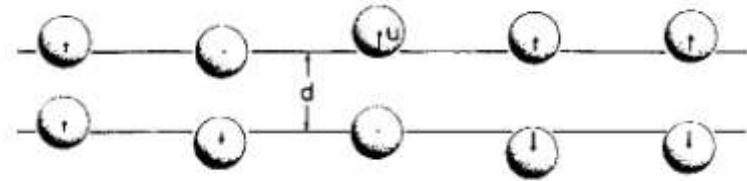
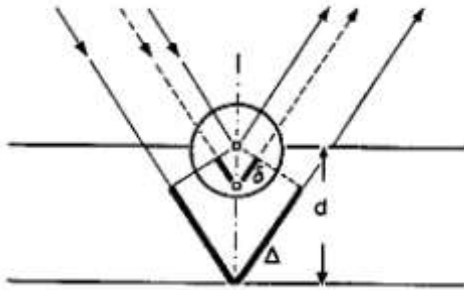
Атомный фактор рассеяния



Чем больше электронов,
тем больше f ;

f зависит от угла θ и
длины волны λ

Параметры атомных смещений



u – средняя амплитуда колебаний

U – температурный фактор

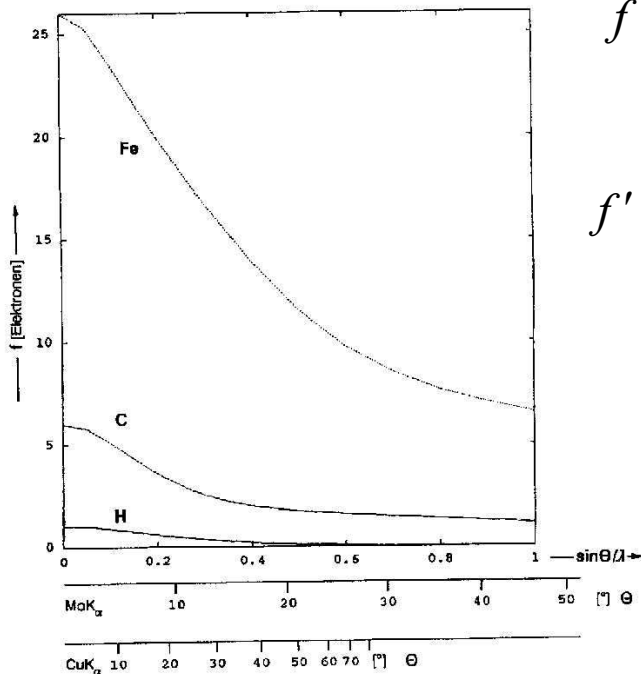
$$f' = f \cdot \exp\left\{-\frac{2\pi^2 u^2}{d^2}\right\} \longrightarrow f' = f \cdot \exp\left\{-2\pi^2 U d^2\right\}$$



$$f' = f \cdot \exp\left\{-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right\} \longrightarrow f' = f \cdot \exp\left\{-B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right\}$$

B – фактор Дебая-Валлера

(изотропные смещения)



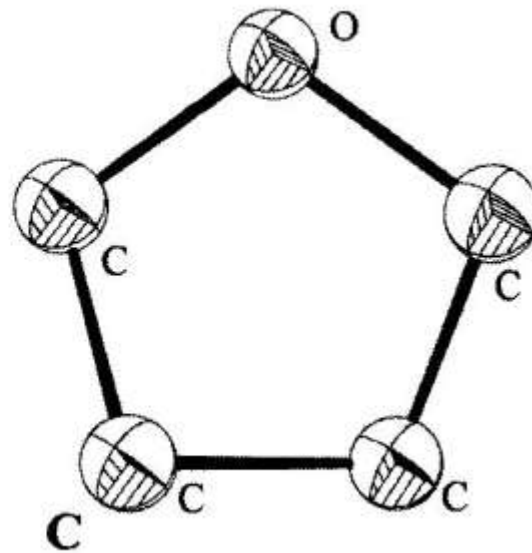
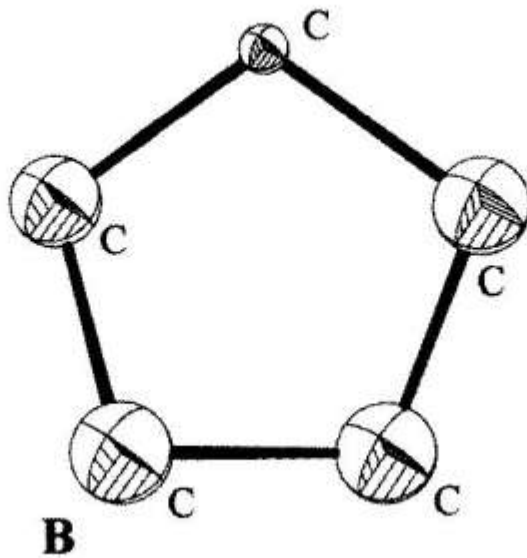
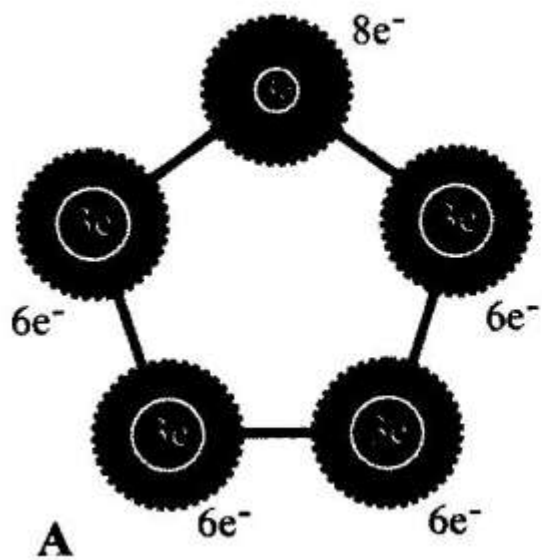
Анизотропные смещения

$$f' = f \cdot e^{-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)}$$

Форма и размер эллипсоидов – индикатор качества модели, учета поглощения, верности сорта атомов, наличия беспорядка, мера истинных атомных смещений

Плохие эллипсоиды

- Все эллипсоиды неправильной формы не коррелируют с направлением связей
- Отдельные эллипсоиды слишком маленькие или даже отрицательные
- Отдельные эллипсоиды слишком большие
- Отдельный эллипсоид имеет форму, лишенную физического смысла (сигарообразная, отрицательный эллипсоид, плоский и т.д.)
- Плохой учет поглощения при анизотропной форме кристаллов и сильном поглощении
- На этом месте должен быть более тяжелый атом
- На этом месте должен быть более легкий атом, либо позиция занята частично, либо вообще не занята
- Плохие данные (мало рефлексов на параметр для анизотропного уточнения), разупорядочение, ошибочное определение пространственной группы, ячейки, двойникование



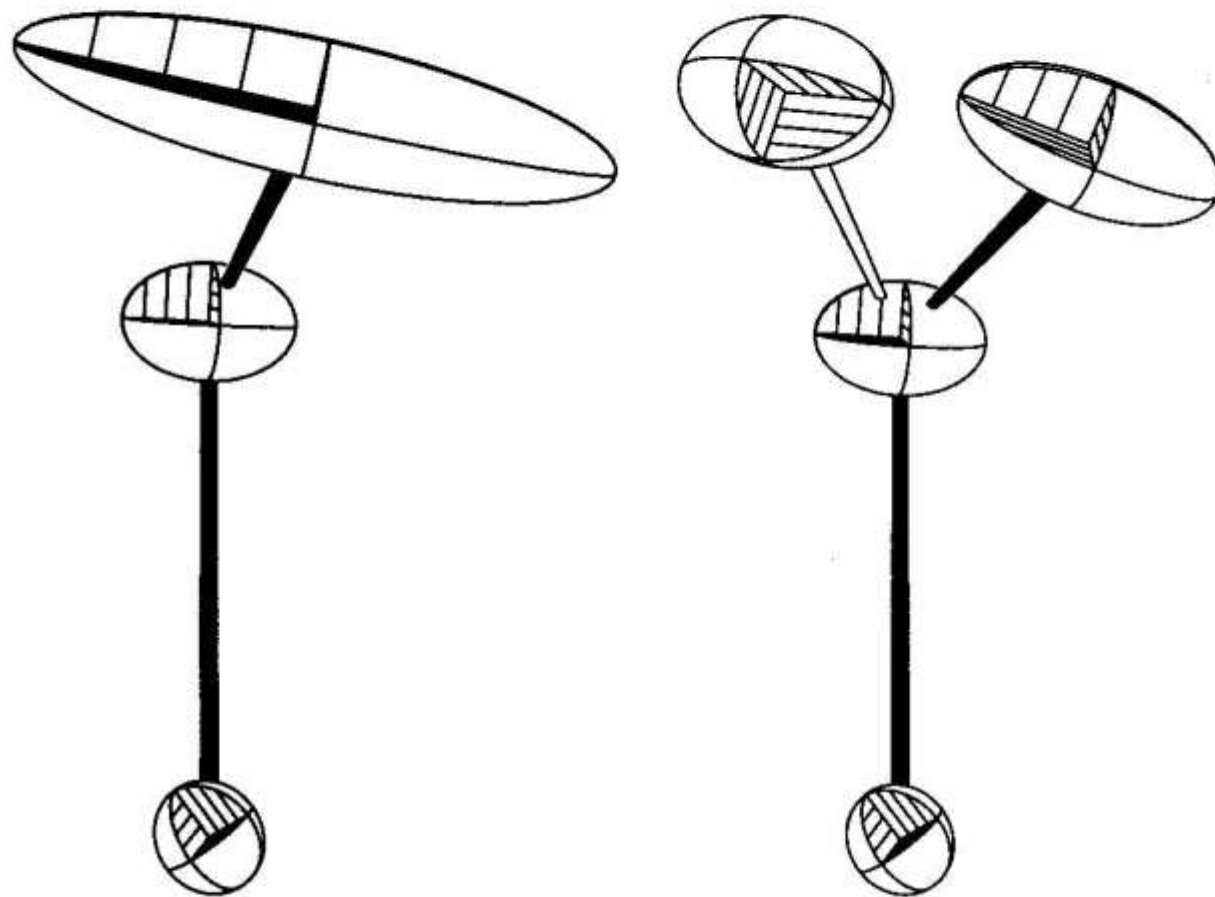


Fig. 5.1 Anisotropic displacement parameters of a disordered ethyl group on the left without and on the right with modeling of the disorder (empty lines for the minor component). If the disorder is ignored, the refinement program tries to describe both atom positions with one ellipsoid, giving rise to a cigar-shaped probability ellipsoid.

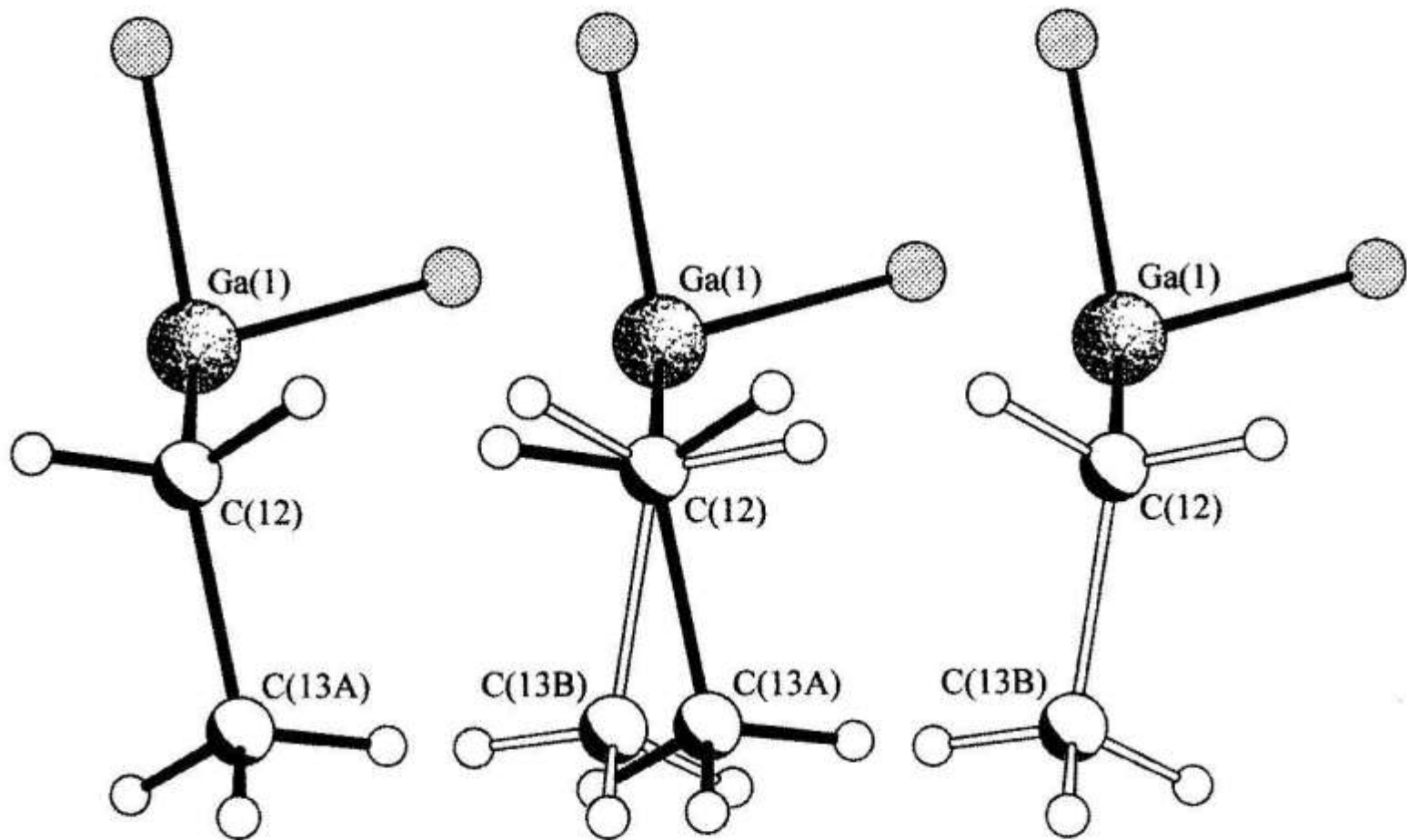


Fig. 5.7 Disordered CH₂ hydrogen atoms bonded to the non-disordered atom C(12). Left: major component (PART 1), middle: both components of the disorder, right: minor component (PART 2).

О чем говорит вид эллипсоидов?

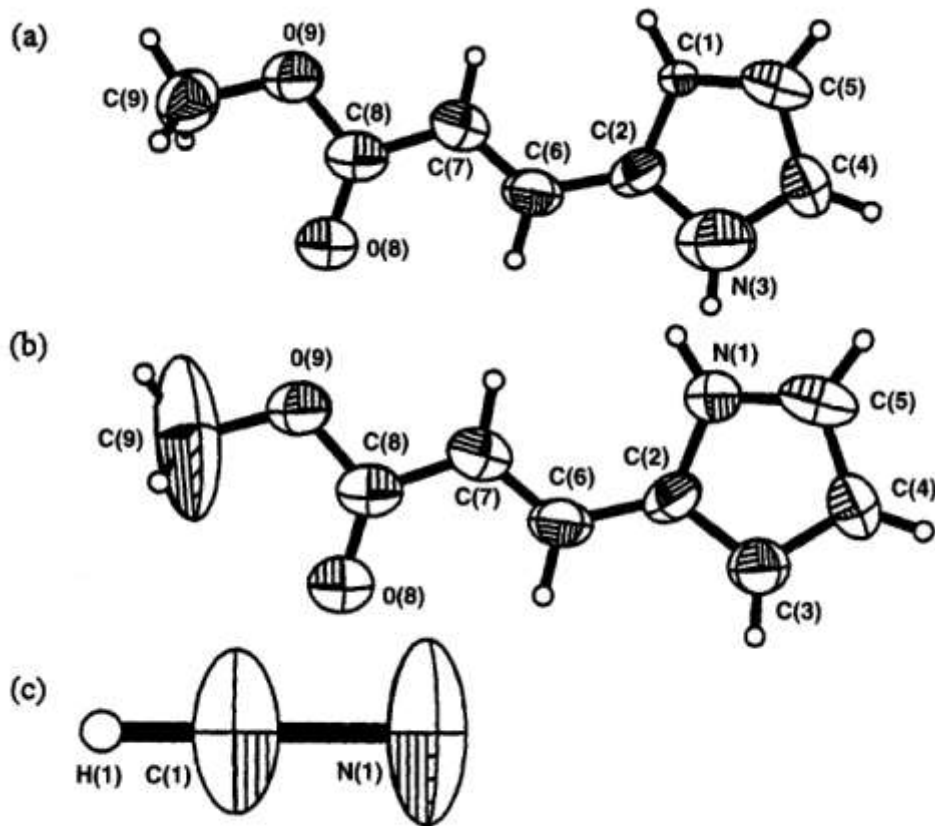
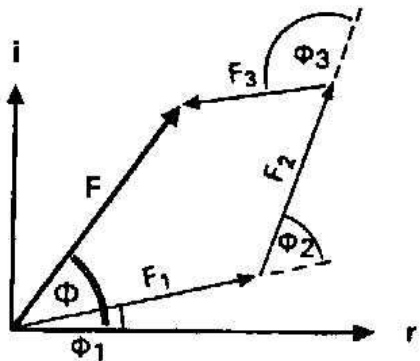


Fig. 15.11. Ellipsoid plots for Exercise 15.1.

Дифракция рентгеновских лучей

- Атомный фактор рассеяния
- Структурная амплитуда
- Анализ пространственной симметрии (систематические погасания рефлексов)
- Индексирование рефлексов
- Поглощение рентгеновского излучения образцом
- Факторы, определяющие интенсивность дифракционных максимумов
- Факторы, определяющие форму дифракционных максимумов

Структурная амплитуда



$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\vec{K}\vec{d}_j} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$\vec{d}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$

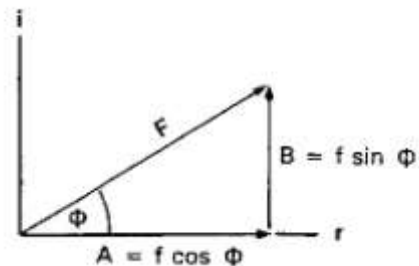
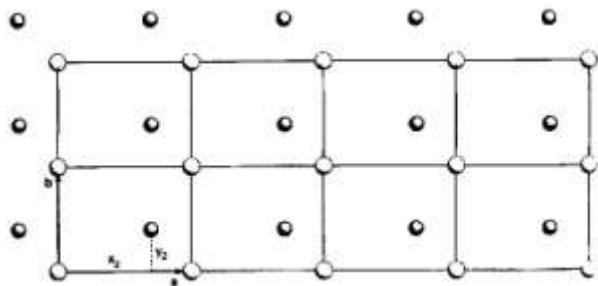
$$\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

$$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

Объемно-центрированная ячейка

$$F_{hkl} = f_a \cdot e^{2\pi i(h \cdot 0) + k \cdot 0 + l \cdot 0} + f_a e^{2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})} = f_a (1 + e^{\pi i(h+k+l)})$$

Структурная амплитуда



$$\Phi_i = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$$

$$F_c(\text{Atom } i) = f_i \cdot e^{i\Phi_i}$$

$$F_c(\text{Atom } i) = f_i(\cos\Phi_i + i\sin\Phi_i) = A_i + iB_i$$

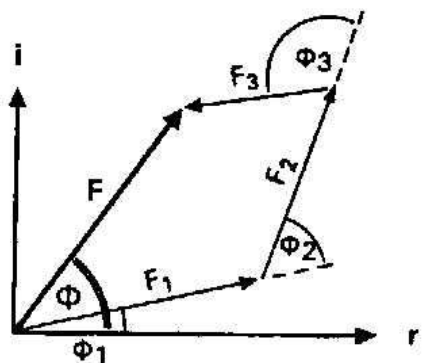
$$(A_i = f_i \cos\Phi_i; \quad B_i = f_i \sin\Phi_i)$$

$$|F| = \sqrt{A^2 + B^2}$$

$$\Phi = \arctan \frac{B}{A}$$

$$F_c = \sum_i f_i \{ \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \}$$

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



$$\Phi = \arctan \left(\frac{\sum_i f_i \sin \Phi_i}{\sum_i f_i \cos \Phi_i} \right) = \arctan \frac{\sum B_i}{\sum A_i}$$

Эксперимент дает только квадраты амплитуд ($I \sim F^2$),
Фазы остаются неизвестными

Систематические погасания

Центрировка	Условия <u>наблюдаемости</u> рефлексов
I	$h+k+l = 2n$
F	<i>Все суммы $h+k$, $k+l$, $h+l = 2n$</i>
A	$k+l = 2n$
B	$h+l = 2n$
C	$h+k = 2n$

Систематические погасания.

Условия наблюдаемости рефлексов

<u>Слоевые</u> $h0l$	$a \perp Y$ $h = 2n$	$c \perp Y$ $l = 2n$	$n \perp Y$ $h+l = 2n$
$hk0$	$a \perp Z$ $h = 2n$	$b \perp Z$ $k = 2n$	$n \perp Z$ $h+k=2n$
$0kl$	$b \perp X$ $k = 2n$	$c \perp X$ $l = 2n$	$n \perp X$ $k+l=2n$

Систематические погасания. Условия наблюдаемости рефлексов

<u>Осевые</u>	$2_1 \parallel X$	$2_1 \parallel Y$	$2_1 \parallel Z$
$h00$	$h = 2n$		
$0k0$		$k = 2n$	
$00l$			$l = 2n$

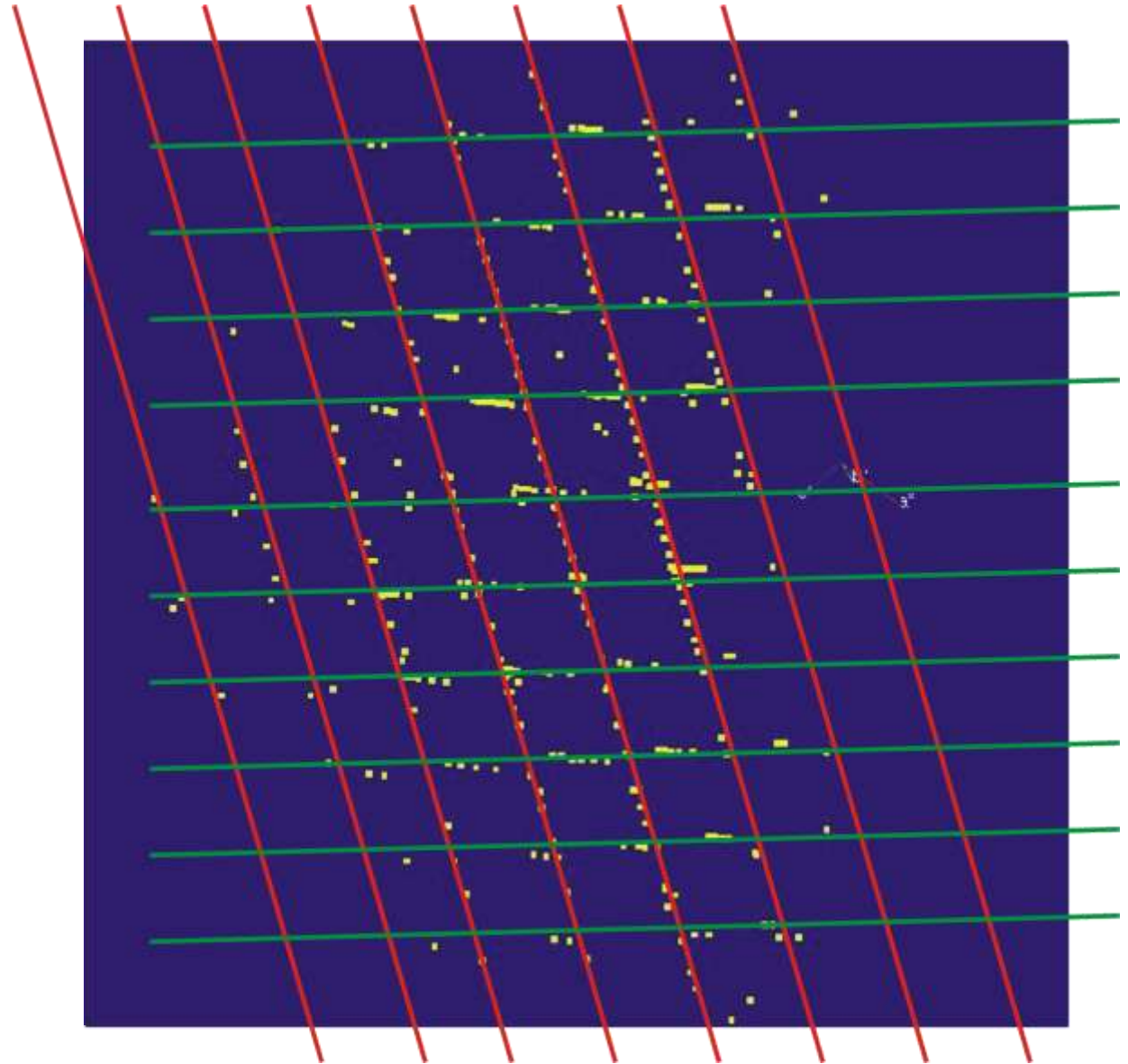
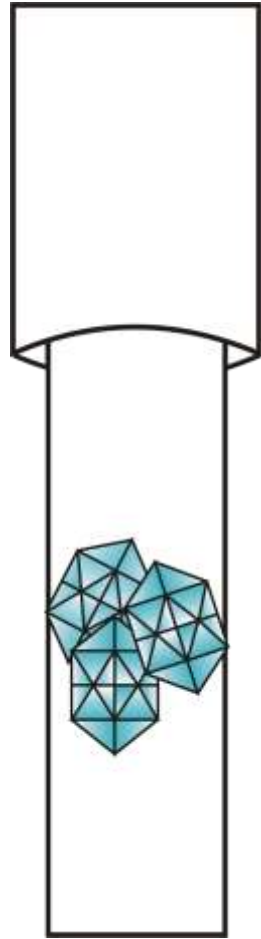
Дифракция рентгеновских лучей

- Атомный фактор рассеяния
- Структурная амплитуда
- Анализ пространственной симметрии (систематические погасания рефлексов)
- [Индицирование рефлексов](#)
- Поглощение рентгеновского излучения образцом
- Факторы, определяющие интенсивность дифракционных максимумов
- Факторы, определяющие форму дифракционных максимумов

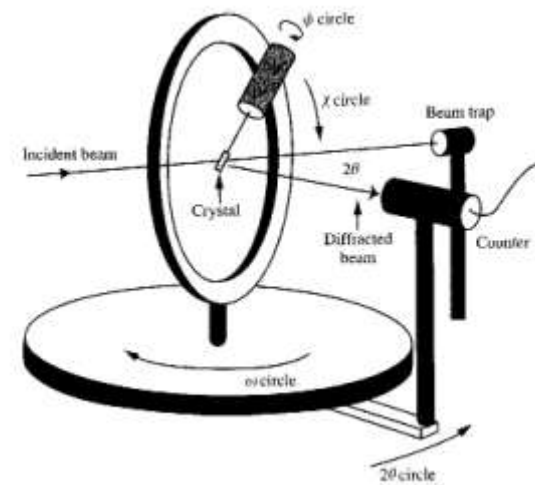
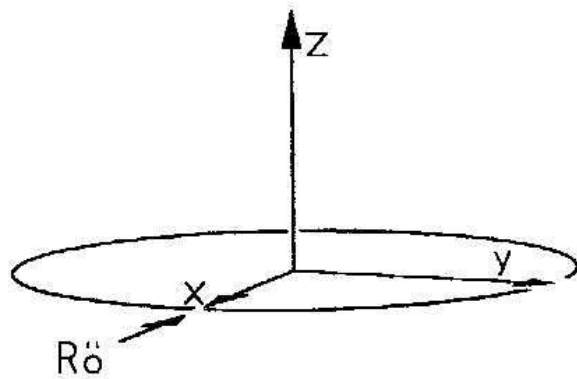
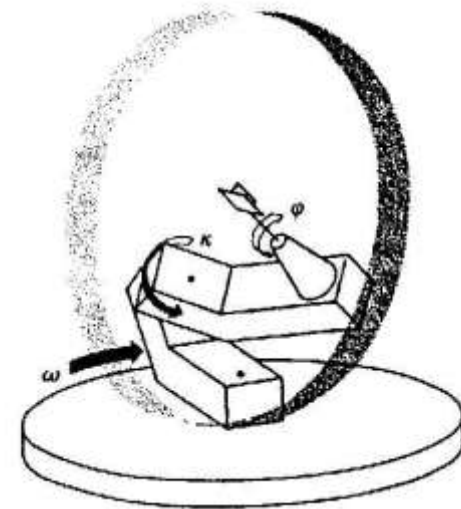
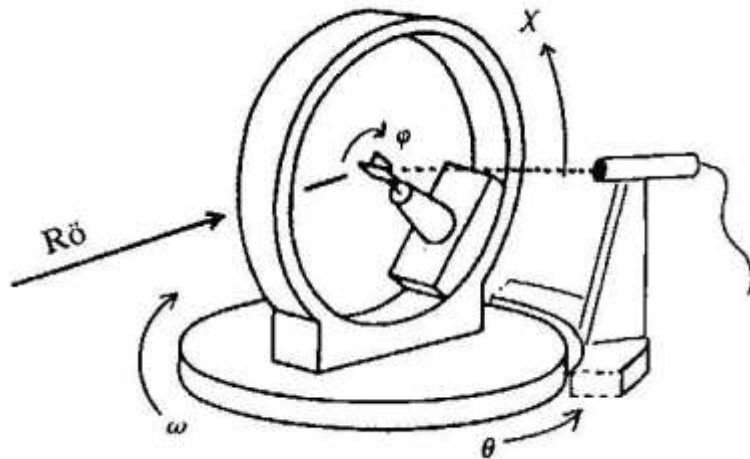
Индицирование рефлексов

- Монокристалльный эксперимент – подбор векторов трансляций для обратной решетки, сразу находятся индексы (hkl) дифракционных максимумов, параметры элементарной ячейки и матрица ориентации, связывающая ориентацию осей ячейки Бравэ и лабораторную систему координат, привязанную к дифрактометру

Разделение компонентов



Сбор данных



Матрица ориентации

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} \mathbf{h}$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix} \quad (\mathbf{A}'\mathbf{A}) = \begin{pmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{pmatrix}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{-x}{y} \right)$$

$$\chi = \tan^{-1} \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right)$$

← (omega = theta),
Бисекториальное положение

$$\omega = \theta = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2} \right)$$

Индицирование рефлексов

- Порошковый эксперимент – в общем случае, нет однозначного решения
- Алгоритмы основаны на анализе соотношения d для первых рефлексов на порошковой дифрактограмме и подбора параметров элементарной ячейки, соответствующих этим соотношениям с учетом систематических погасаний
- Критерии правильности индицирования: ????

Типичные проблемы

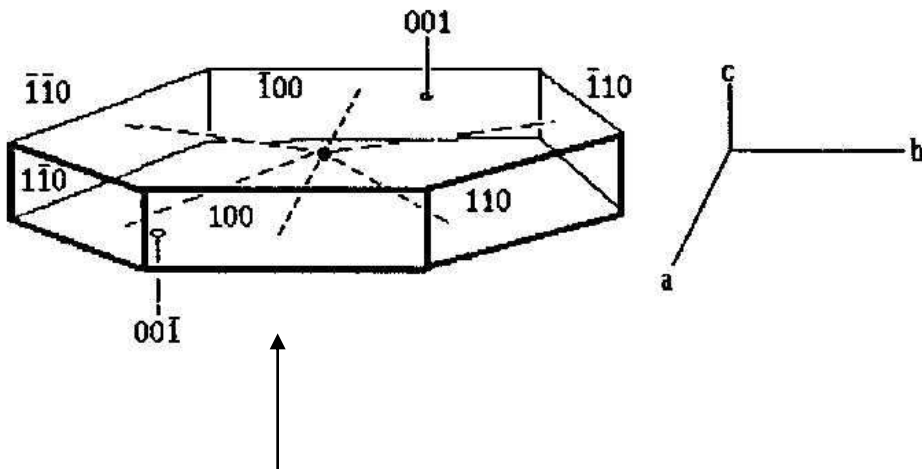
- Наличие «лишних» рефлексов (примеси)
- Плохое разрешение
- Низкая точность или систематическая ошибка в определении положения рефлексов
- «Недостающие» (слабые) рефлексы, особенно – самые первые
- Широкие рефлексы, «неправильные» профили

Дифракция рентгеновских лучей

- Атомный фактор рассеяния
- Структурная амплитуда
- Анализ пространственной симметрии (систематические погасания рефлексов)
- Индицирование рефлексов
- Поглощение рентгеновского излучения образцом
- Факторы, определяющие интенсивность дифракционных максимумов
- Факторы, определяющие форму дифракционных максимумов

Учет поглощения

$$dI / I = \mu dx, \quad \text{also} \quad I = I_o e^{-\mu x}$$



Численные поправки

Формула расчета μ
Влияние λ

Альтернатива:

Пси-сканирование (эмпирическая поправка)

Примеры

- монокристалльный
- порошковый (экранирование в смесях)

Дифракция рентгеновских лучей

- Атомный фактор рассеяния
- Структурная амплитуда
- Анализ пространственной симметрии (систематические погасания рефлексов)
- Индицирование рефлексов
- Поглощение рентгеновского излучения образцом
- Факторы, определяющие интенсивность дифракционных максимумов
- Факторы, определяющие форму дифракционных максимумов

Интенсивность дифракционных максимумов.

1. Монокристалльный эксперимент

$$I_N = [I_{Brutto} - 2(U_L + U_R)] / t$$

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

Без монохроматора

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

С графитовым монохроматором

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

$$F_o = \sqrt{I_{Netto} / LP}$$

Интенсивность дифракционных максимумов.

1. Порошковый эксперимент

$$I_N = [I_{Brutto} - 2(U_L + U_R)] / t$$

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

Без монохроматора

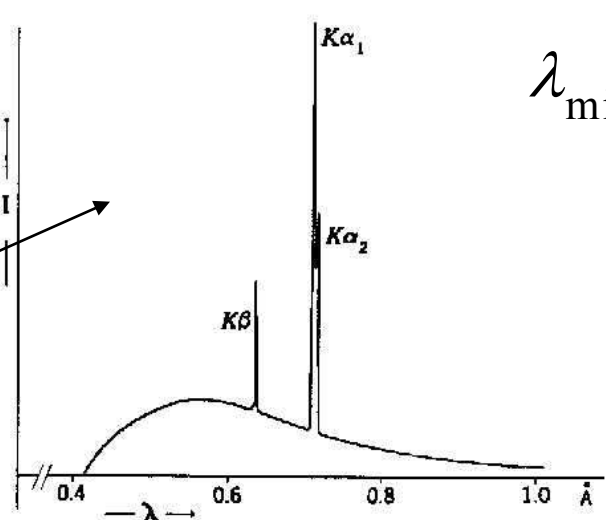
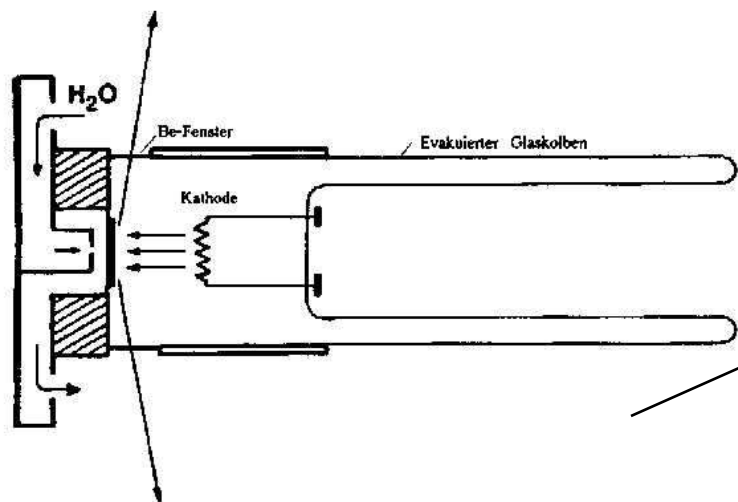
$$P = (1 + K \cos^2 2\theta) / (1 + K)$$

С графитовым монохроматором

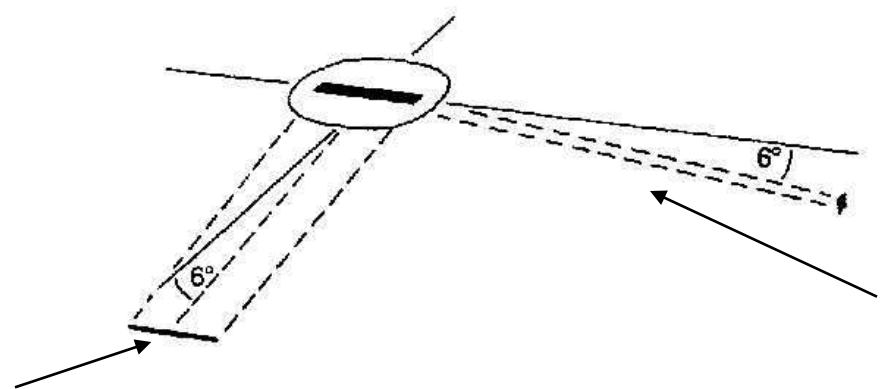
$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \sin 2\theta$$

$$F_o = \sqrt{I_{Netto} / LP}$$

Генерация рентгеновского излучения

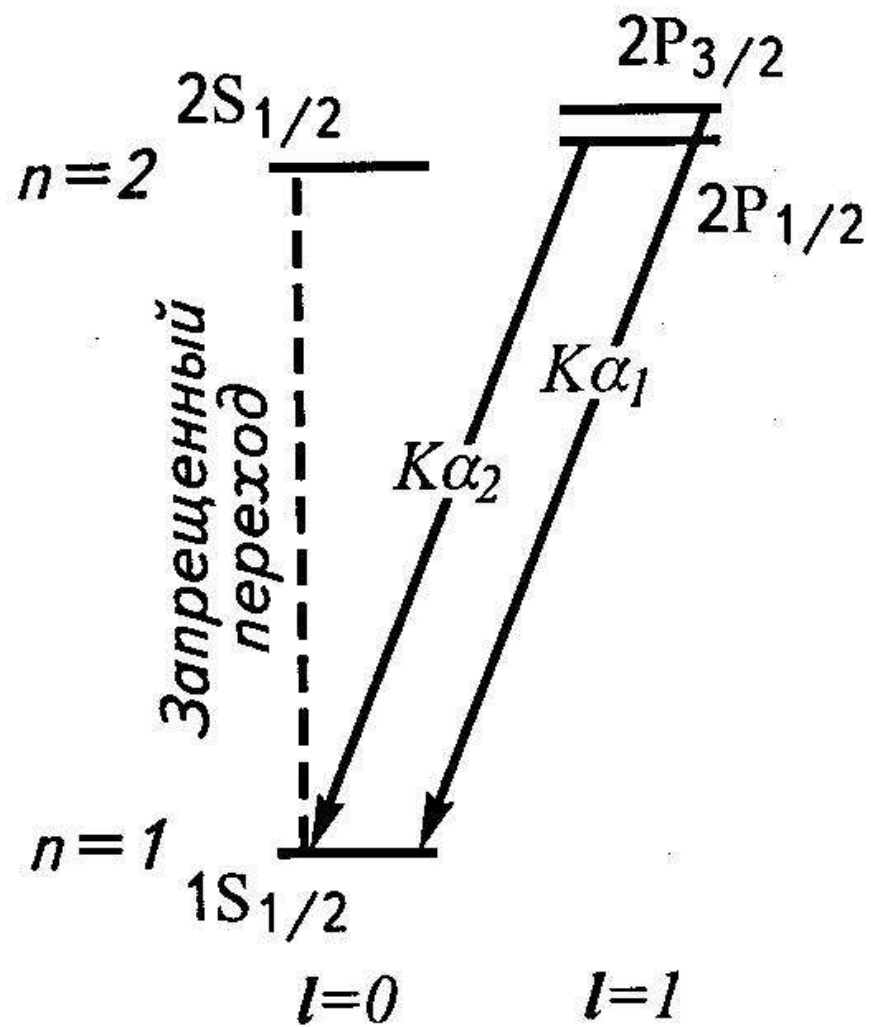


$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$$



Для порошковой дифракции
высокого разрешения

Для монокристалльных
экспериментов



Основные виды излучения

- Рентгеновское излучение
- Нейтроны
- Электроны

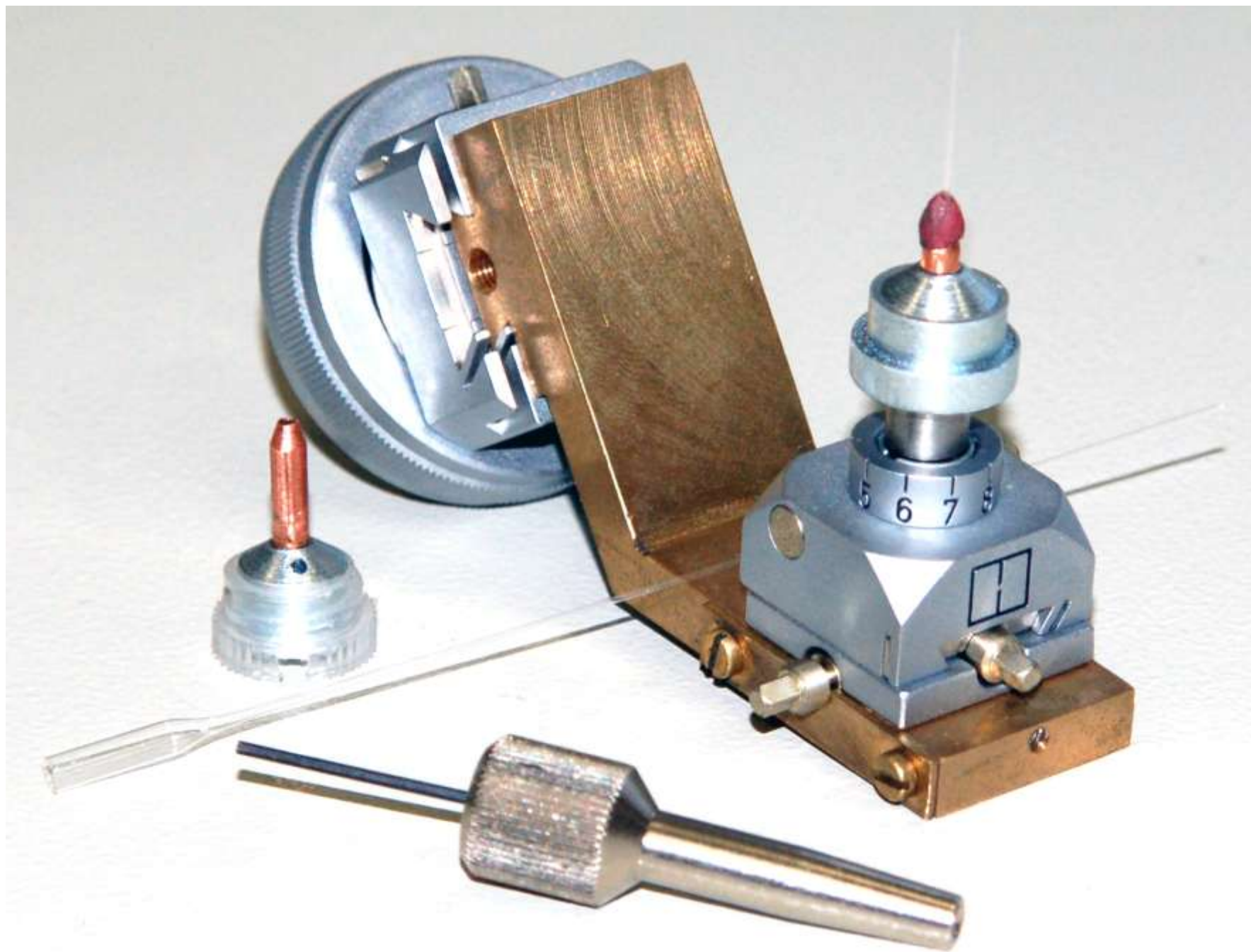
Основные виды образцов

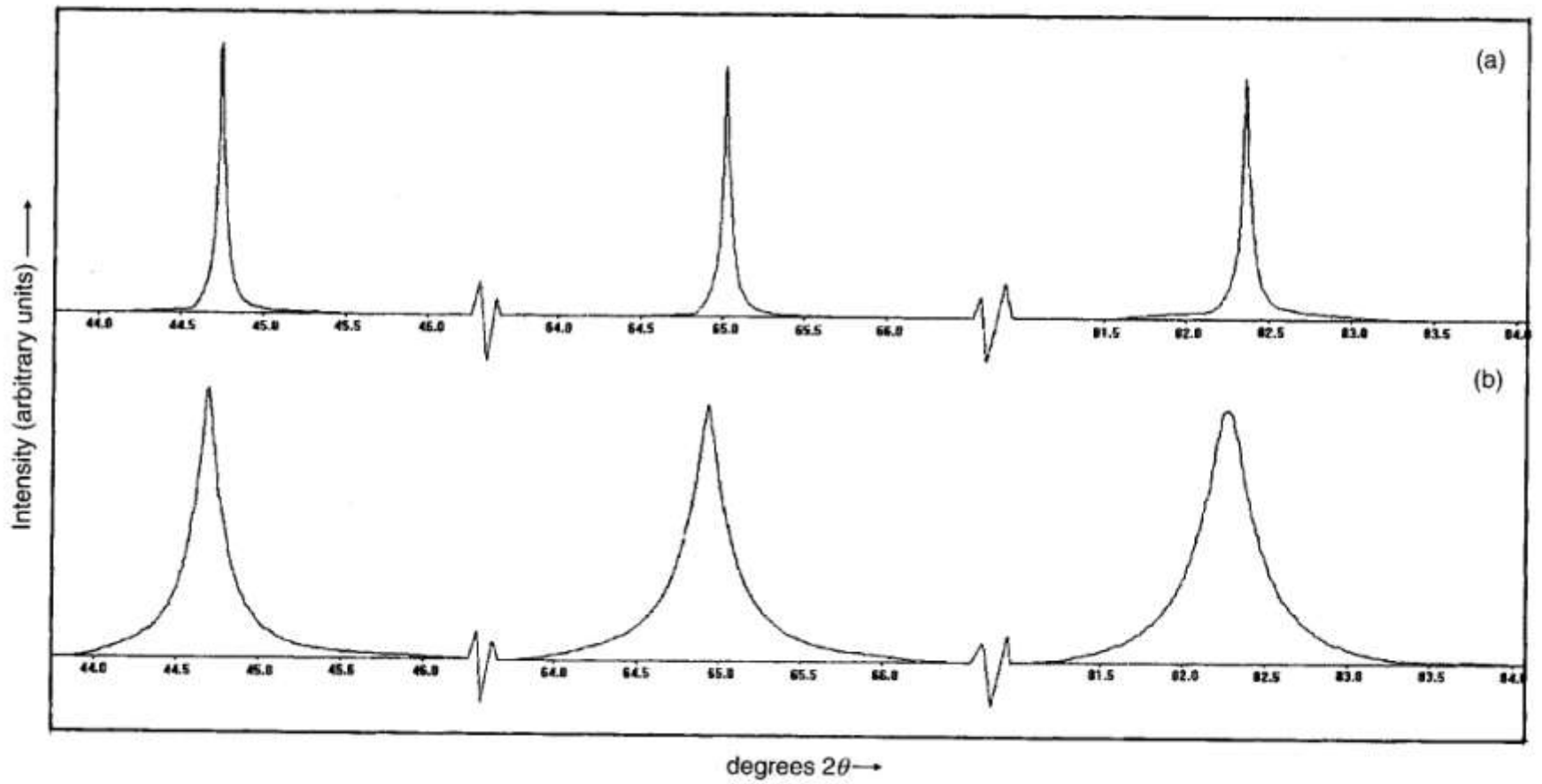
- Монокристаллы
- Поликристаллы (порошки, шлифы, сростки)
- Пленки

Источники рентгеновского излучения

- Лабораторные рентгеновские источники:
 - запаянные трубки
 - генератор с вращающимся анодом
- Синхротронное излучение

	Mo	Cu	Fe
K_{α_1}	0.70926	1.54051	1.93597
K_{α_2}	0.713543	1.54433	1.93991
$K_{\bar{\alpha}}$	0.71069	1.54178	1.93728





Основные этапы

- Нахождение индексов hkl для рефлексов
- Определение параметров элементарной ячейки
- Определение кристаллической системы
- Определение Лауэ-класса
- Определение пространственной группы симметрии
- Определение координат атомов и параметров атомных смещений

Основные задачи дифракционных исследований

- Рентгенофазовый анализ
- Рентгеноструктурный анализ
- Исследование процессов (что происходит, с какой скоростью, какова морфология продуктов, механизмы превращений)
- Исследование размера частиц
- Исследование дефектов
- Исследование преимущественной ориентации
- Исследование свойств (тензоры термического расширения, упругого сжатия, др.)
- Исследование химической связи и строения возбужденных состояний

Базы данных порошковой рентгеновской дифракции



www.icdd.com – International Centre Diffraction Data