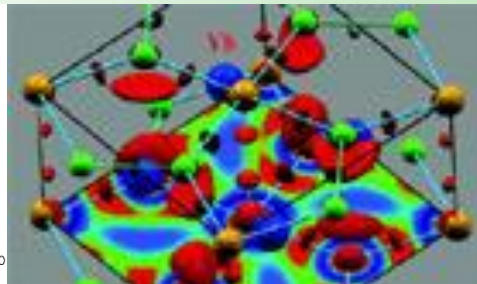
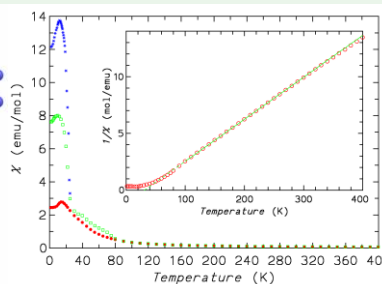
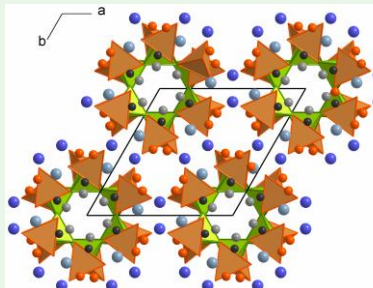
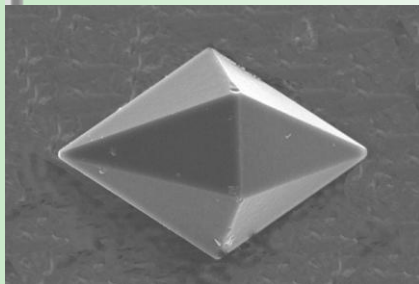


# 法晶体结构测定概述



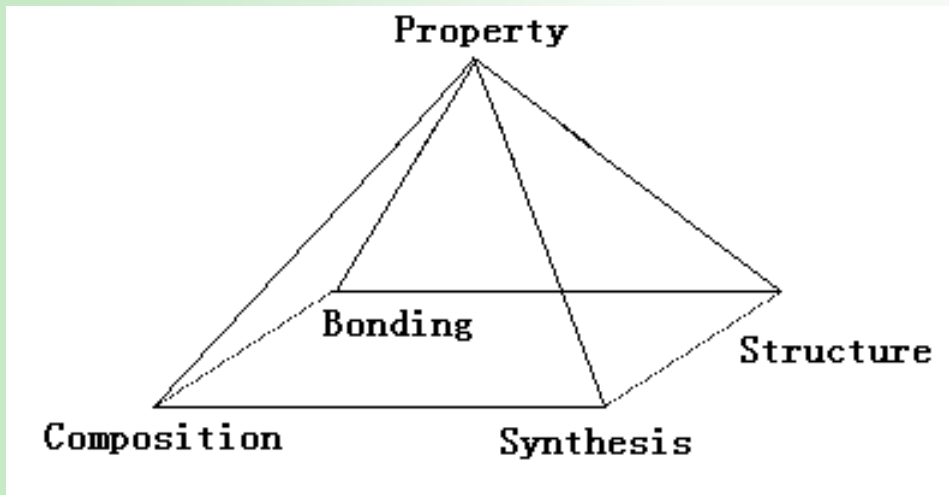
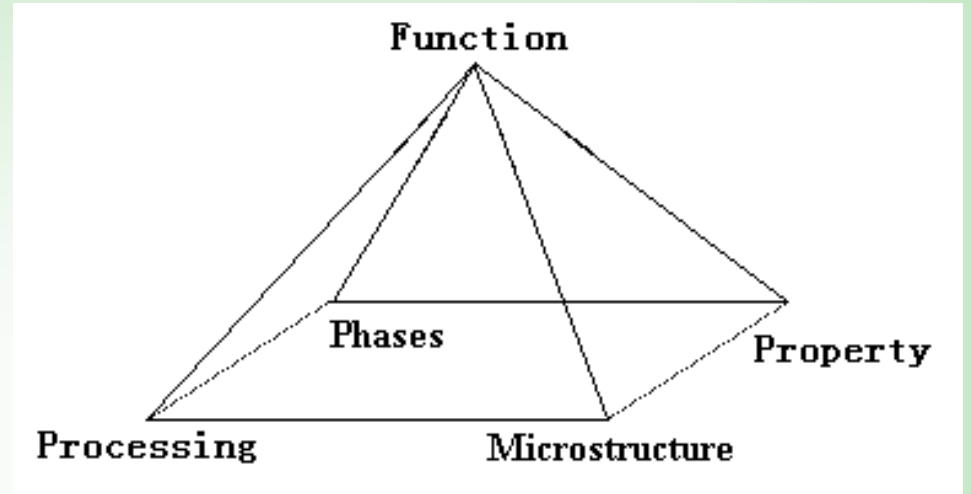
赵景泰

中科院上海硅酸盐研究所

# 科学意义

科学问题：

材料的设计—合成制备  
—结构和性质—性能开发及其相互关系



合成出一种“全新”化合物

物相鉴定 (phase identification)

# 射线衍射的主要应用

1. 测定未知晶体结构；
2. 物相的定性分析和定量分析；
3. 测定精密点阵常数和固溶体类型和固溶度；
4. 测定物质随温度, 压力和组成发生的膨胀收缩, 点阵畸变和相变；
5. 测定宏观残余应力, 测定晶粒尺寸和材料的织构；
6. 测定原子径向分布函数, 聚合物结晶度；
7. 测定薄膜样品生长质量, 表面和界面结构, 层厚, 密度, 界面粗糙度等。

# 粉末衍射实验方法

## 相机或衍射仪?

- 相机 (Debye, Gandolfi, Guinier)

方便, 经济

Guinier cameras : FWHM  $0.06^\circ$  or  $0.08^\circ$  (2-theta)

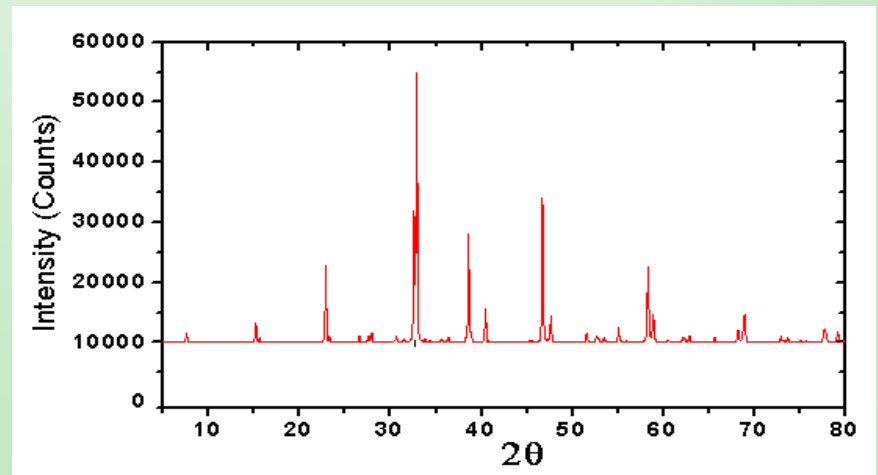
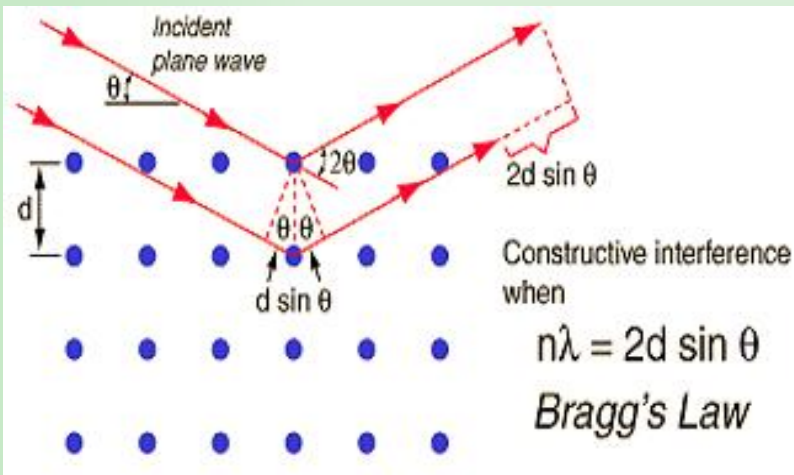
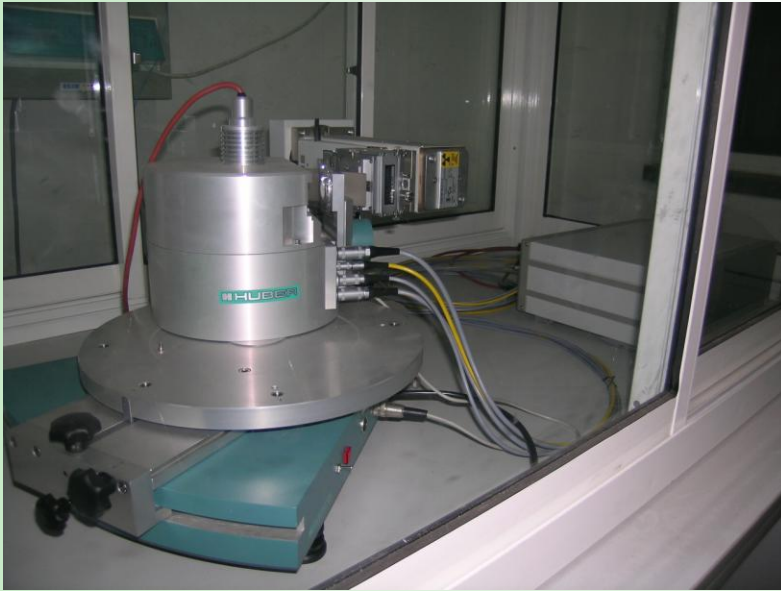
- 衍射仪

Bragg-Brentano 90%

Seeman-Bohlin 10%

Bragg-Brentano : FWHM  $0.04^\circ$  (2-theta)

# 粉末衍射实验方法



# 样品制备

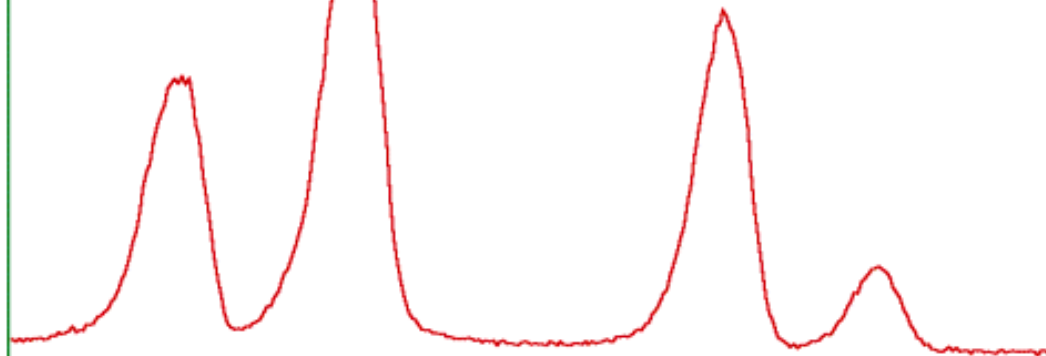
**Problems : small grain sizes  
preferred orientation effects  
sensitivity to hydration...**

**to deposit on the holder :**

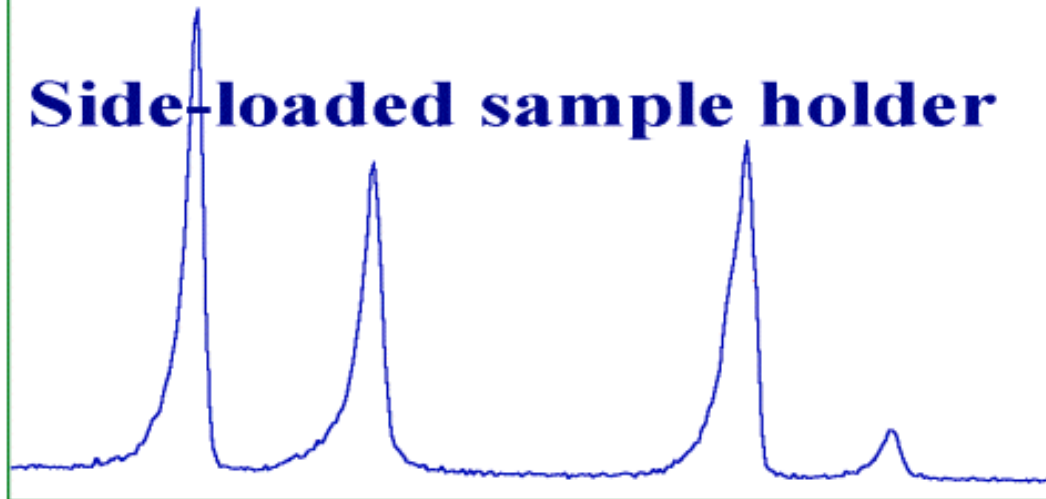
- be pressed on the holder with a glass slide.**
- efficient way for avoiding preferred orientation:  
to dust the sample through a sieve  
to use side load sample holder**

***The ideal sample is quite hard to prepare!***

**Dusted through a sieve**



**Side-loaded sample holder**



12

13

14

15

$(2\text{-theta})^\circ$



## 测量条件

For a routine pattern with a  $0.15^\circ$  receiving slit, the following recording conditions may lead to a successful identification :

a- From  $5$  to  $77^\circ$  (2-theta),  
counting step:  $0.08^\circ$  (2-theta),  
counting time: 2s

900 points measured in 30 minutes

b- From  $5$  to  $41^\circ$  (2-theta), counting time 4s

# 数据处理

**For the most common configuration :**  
**alpha 1-2 doublet correction**  
**background subtraction**  
**smoothing**

***Ready for phase identification!***

# 物相定性分析

**分解法：**第一、二代电子检索程序与传统方法相同，通过匹配 $d$ 和 $I$ 判断存在物相。减去被检出相后继续用剩余谱进行检索。

**合成法：**第三代电子检索程序是将若干可能物相的衍射谱加权叠加和实验谱比较，确定所含物相。

**全谱拟合**：使用数字化粉末衍射谱，叠加比较的过程即是全谱拟合的过程。

**零强度排除法**：确定一张参比谱是否被包含在待鉴谱中是看参比谱中的衍射峰是否出现在待鉴谱中没有衍射峰的地方。

大大提高了检索/匹配结果的成功率。

# PDF数据库

**PDF-2:** 包括所有的PDF卡片及全部数据。

如2003版，含157048个物相，其中无机物为133370个，有机物为25609个，有92011个实验谱，56614个为计算谱。

**两种检索软件:**

PCPDFWIN和ICDD SUITE。前者有在PDF-2中寻找和显示某物相数据的功能，后者实际上是PCPDWIN和索引软件PCSIWIN得组合。PCSIWIN具有Hanawalt和Fink检索的功能，可以进行元素过滤，部分化学名的检索等多种功能。

### PDF-3: 数字化粉末衍射谱库。

衍射谱不是以  $d$  和  $I/I_1$  值表征的，而是以小  $2\theta$  步长（如  $0.02^\circ$ ）扫描的完整的粉末衍射谱。

PDF-4: 一种新型的关系数据库。

不按物相形成单个记录，而是把所有数据按其类型（如衍射数据、分子式，d值，空间群等）存于不同的数据表中。

共有 32 种类型。在一种类型的下面，可有数百子类。具有非常强的发掘和利用数据的能力。

包含一些应用软件，如单晶结构数据计算多晶衍射谱；基于仪器参数及晶粒大小展宽等，将实验d、I数据转变为数字化衍射谱。

PDF-4各分库所含物相的总数已超过350000。

348516个物相衍射数据

300000个密度数据，

140000个颜色分类，

65000个熔点，

230000个实验分子式，

46000000个原子和原子间距，

600000个参考文献，

1800种科学杂志等。



**第三代电子检索程序使用的数字粉末衍射谱是将通常的d、I谱加上峰形函数换算得到的。**

**衍射峰有较严重的重迭时，此法也能使用。**

EVA, Jade, Graphics&Identify, Bede, Highscore(Plus), Powder Suite**等都属于第三代检索程序。**

# 晶体结构数据库

- **ICDD 商业数据库 (PDF2, PDF4):**
  - <http://www.icdd.com>
- **ICSD (无机化合物结构数据库):**
  - <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>
- **CRYSTMET**
  - <http://www.tothcanada.com>
- **CSD (有机和有机金属化合物)**
  - <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>
- **PDB (Protein Data Bank)**
  - <http://www.pdb.bnl.gov/>

# 警告

必须查阅最近3-4年的文献!  
例如 *Chemical Abstract!*

# 物相检索结果

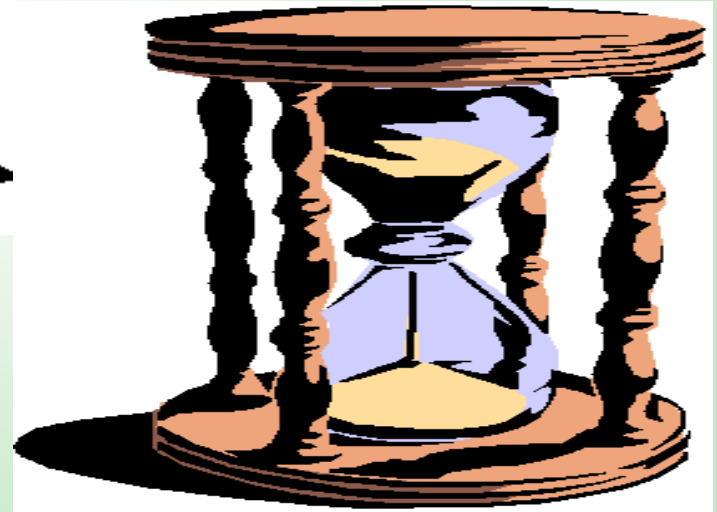
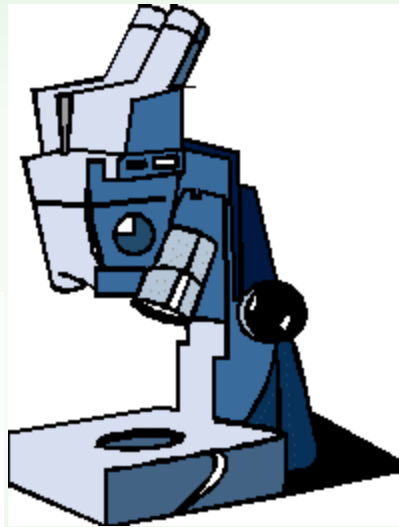
已知物相, 已知结构 → 放弃

未知物相, 已知结构 → 套用模型, 结构精修

已知物相, 未知结构 → ?

未知物相, 未知结构 → ?

*Single crystal or Powder : that is the question !*



# 晶体 $\leftrightarrow$ 粉末

尝试了所有可能实现的方法去生长晶体？

**No** : continue

**Yes** : The "last chance" method!

# 粉末衍射结构分析的科学意义

- (1) 自然界存在的和人工合成的绝大多数固体材料是多晶体。
- (2) 新材料研究中最先得到的大多是多晶。
- (3) 由于易生成孪晶、包晶、生长条件苛刻等原因，很多材料的单晶生长都不容易甚至不可能。
- (4) 粉末衍射能方便进行高温、低温、强电磁场、高压下的实验，研究物质的相变。

# 未知结构确定

The **way is long and difficult** between the synthesis and the Rietveld refinement when the structure is **unknown** :

One day minimum with good powder data  
Maximum unlimited

*The key for success resides in a very careful work!*



# 国内外研究现状

## 粉末衍射数据测定晶体结构-晶体学界研究热点

- (1) 衍射实验条件的改善，如同步辐射光源的发展；
- (2) 新的结构分析算法的发展；
- (3) 计算机计算能力的发展。

目前已经可能用粉末衍射数据和从头计算方法测定单胞  
体积为 $2500\text{\AA}^3$ 、200个原子参数的晶体结构。

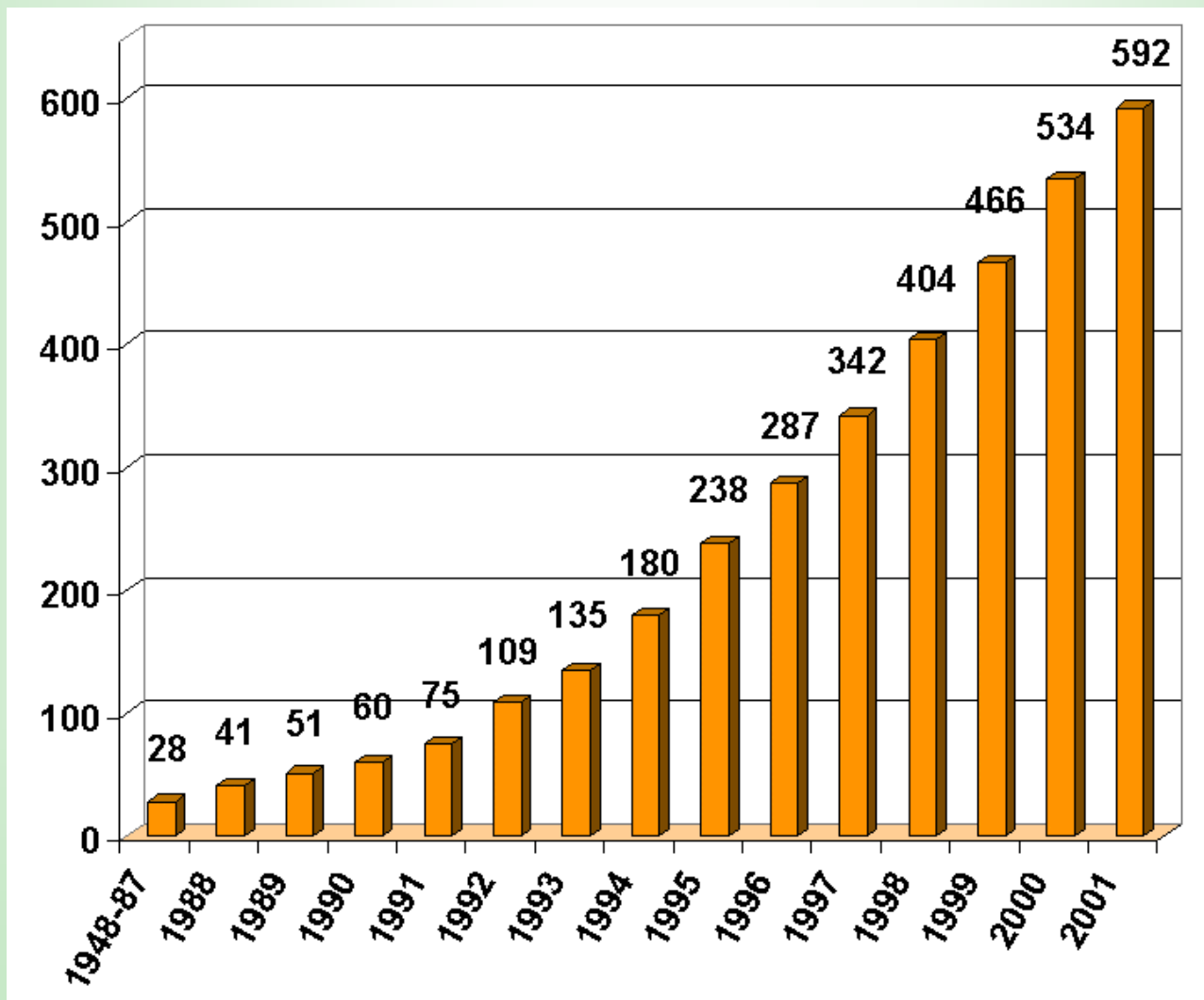
但面临很多挑战性的难题，

远不是常规工作。

# 单晶法与粉末法比较

	单晶法	粉末法
样品制备	晶体生长(0.1-1mm) -----困难	单相多晶制备-----容易
数据收集	四圆衍射仪-----全空间数据	粉末衍射仪-- 一维衍射图
指标化	容易	困难
空间群确定	较容易	较困难
强度测定	较容易	困难
模型确定	较容易	困难
结构精修	差值电子密度+最小二乘法	与单晶类似(+Rietveld方法)

# 国内外研究现状

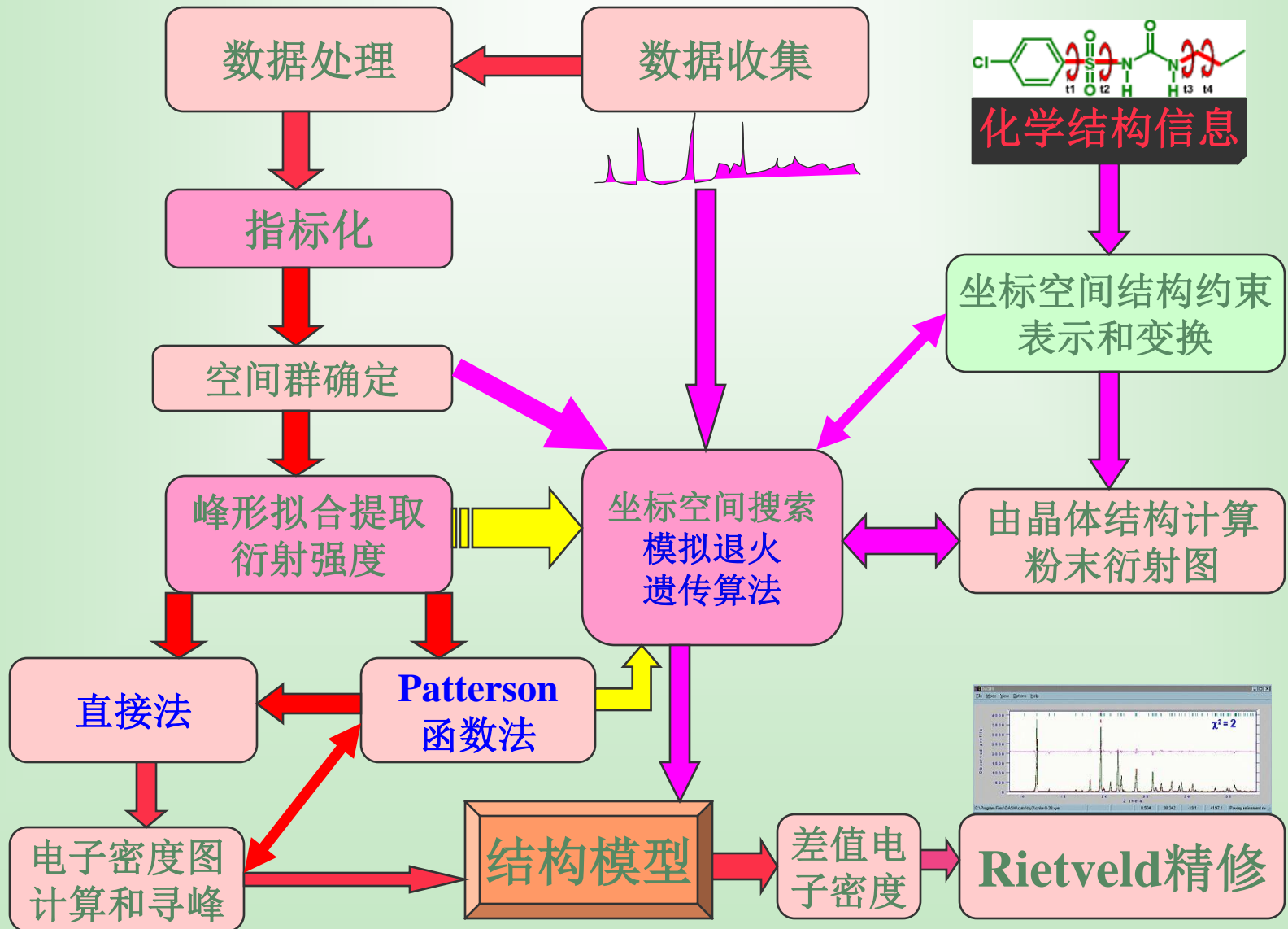


# 国内外研究现状

## 近年来代表性的粉末衍射结构分析软件

程序名称	作者	算法
EXPO2000:	意大利 A. Altomare等,	直接法 + Mont Carlo
Endeavour:	德国 H. Putz等,	综合优化Rwp和系统势能
DASH:	英国 WIF David, K. Shankland,	SA
ESPOIR:	法国 Armel LeBail,	<i>Mont Carlo SA</i>
EAGER:	英国 Kenneth D.M. Harris,	GA
PSSP:	美国 P.W. Stephens,	SA
PowderSolve:	英国 G.E. Engel等,	SA

# 粉末衍射结构分析流程



# 高质量衍射数据

Accuracy of  $\pm 0.02^\circ$  (2-theta).

Minimal FWHM =  $0.14$  to  $0.20^\circ$  (2-theta) may suffice.

Minimal FWHM lowered to  $0.08$ - $0.04^\circ$  (2-theta) with correct set of slits.

Kalpha-1 is better but Kalpha-1,2 works too.

Counting step should be as low as  $0.02$ - $0.01^\circ$  (2-theta).

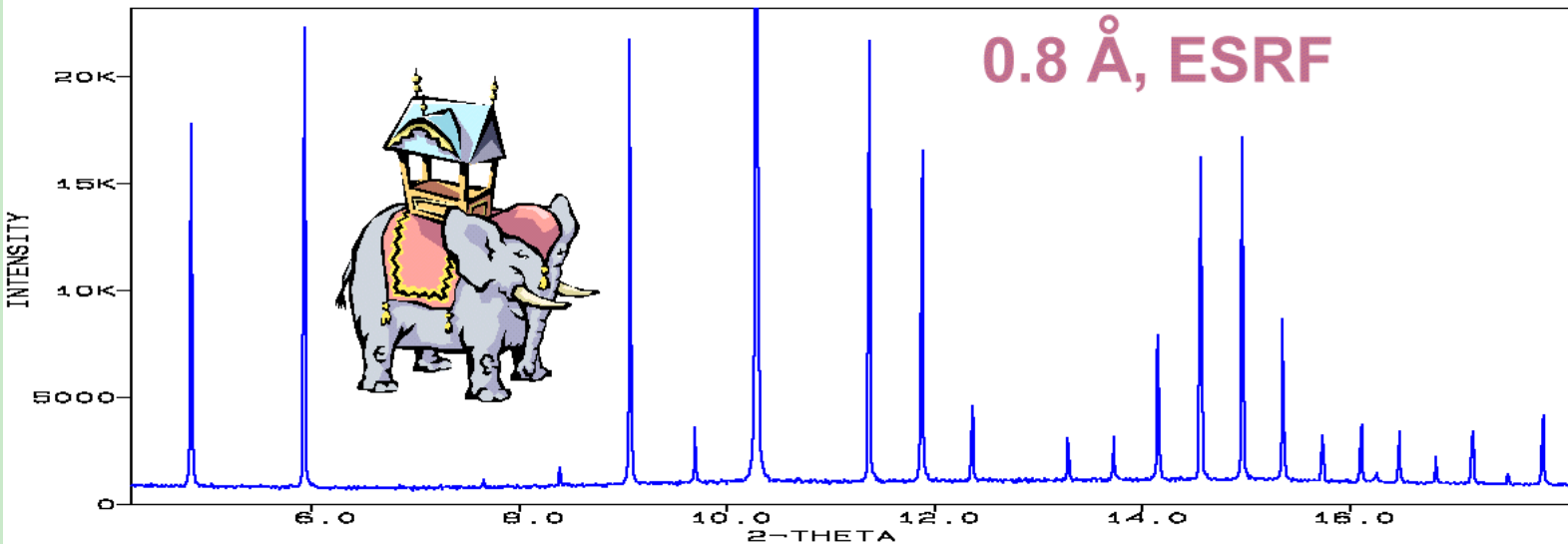
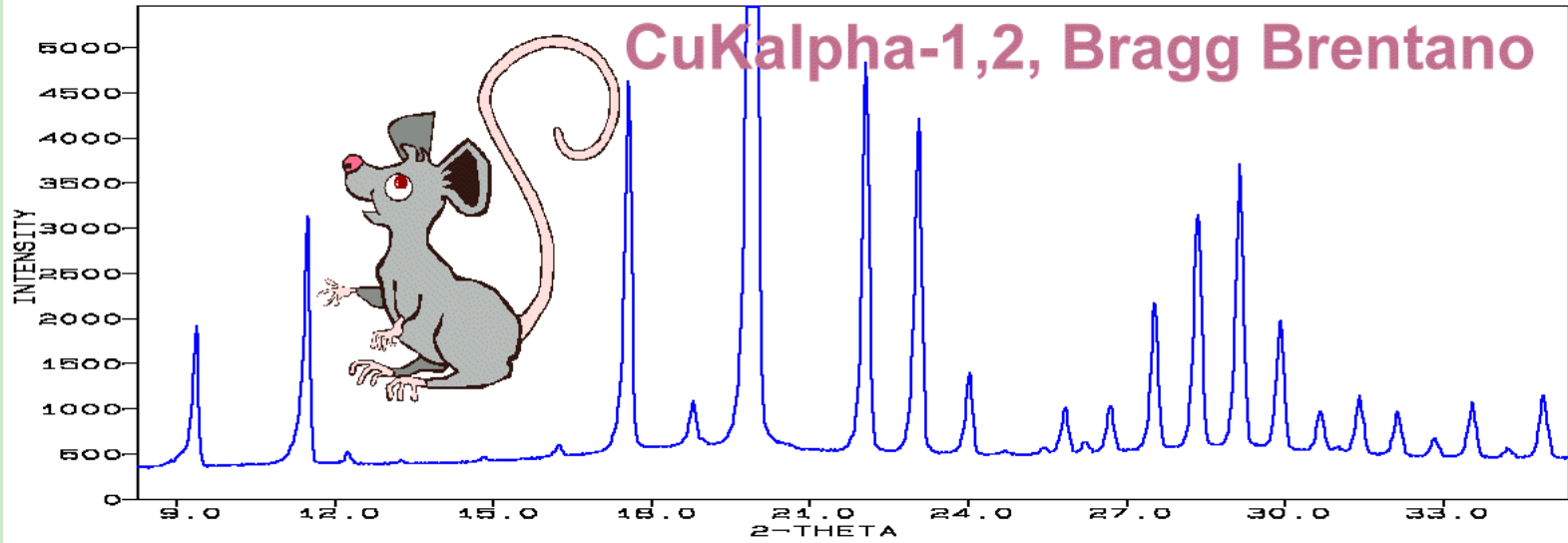
All is possible on a conventional X-ray powder diffractometer.

Synchrotron can do far better with FWHMs as low as  $0.008^\circ$  (2-theta).

# 高质量衍射数据

**Neutron** powder diffractometers cannot offer comparable performances.

Minimal FWHMs are near of 0.12 or 0.20 or even 0.30° (2-theta) depending on the instrument





# 数据处理

- (1) 扣除 $K\alpha_2$
- (2) 扣除背底
- (3) 数据平滑
- (4) 寻峰
- (5) 校正系统误差
- (6) 指标化
- (7) 峰形拟合
- (8) 数据格式转换

# 指标化

**指标化：**寻找在实验误差范围内满足以下方程的解，从衍射峰对应的晶面间距求解晶格参数 (a,b,c和 $\alpha,\beta,\gamma$ )，同时确定衍射峰的晶面指标(hkl)。

$$(d_{hkl})^{-2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* \bullet b^* + 2lhc^* \bullet a^* + 2klb^* \bullet c^*$$

$$\text{令 } Q_i = (d_{hkl})^{-2}, A = a^{*2}, B = b^{*2}, C = c^{*2}, D = 2a^* \bullet b^*, \\ E = 2b^* \bullet c^* \quad F = 2c^* \bullet a^*, \text{ 有:}$$

$$Q_i = Ah_i^2 + Bk_i^2 + Cl_i^2 + Dh_i k_i + Ek_i l_i + Fl_i h_i \\ i = 1, \dots, n$$

# 指标化

指标化方程数学上是多解的，所以人们常用品质因数 FOM (Figure of Merit) 来表征指标化结果的可靠性。

# 指标化对数据要求

准确和精确的衍射峰位!

**两种技术:**

**内标 (A standard is mixed with your sample for calibration.)**

**自标 (Auto-calibration.)**

**数据:**

- from 5 to 80° (2-theta) (or more if you wish) if a standard material for calibration is mixed with your sample,
- from 5 to 130 or even to 160° (2-theta) if the sample is pure for a final pattern. Low counting step, high counting time.

# 数据收集及处理要点

- Patterns were recorded 5-130 to 150° (2-theta)
- 0.02° 2-theta step scan
- Time being 20-40 seconds per point (a long week-end)
- Sample holder with vertical loading.
  
- Pattern processing :
- Background estimated and subtracted
- K $\alpha$ -2 eliminated
- In some case the data are smoothed
- Peak positions are hunted based on derivatives
- Calibration by using harmonics.

*a list of angles,  $d(\text{Å})$  values and observed intensities*

# 指标化程序

- [2] AUTOX (=MRIA AU) V. Zlokasov, J. Appl. Cryst. 25 (1992) 69-72.
- [2] BH By Hand
- [5] CSD Package (Akselrud, Grin, Zavalii, Pecharski, Fundamentalski)
- [42] DICVOL (Louër & Louër, Louër & Vargas, Boultif & Louër).
- [14] ED electron diffraction.
- [17] FZON (Visser)
- [72] ITO (Visser)
- [1] LATTPARM (Visser) (Garvey)
- [1] POWDER
- [2] PROSZKI (Lasocha & Lewinski)
- [1] TAK indexing program of Takaki.
- [111] TREOR (Werner)
- [1] UNITCELL (Visser)(Garvey)

## Three main programs :

TREOR [111],

ITO and variants [91],

DICVOL [42].

# 指标化过程

## 运行程序!

- what to do now if a cell proposition seems convincing ? **Check it!**
- The unambiguously indexed reflections have to be selected in the objective to realize **a definitive cell parameters refinement**. Final refinement should be perfect (errors  $< 0.01^\circ$   $2\text{-theta}$ ).
- The space group can be estimated at this next step too, realizing an extraction in a space group without extinction (e.g. choosing P2/m if the system is monoclinic, P4/mmm if it is tetragonal...).

# 指标之后

## 参照晶胞参数再次进行物相检索

晶胞体积/20 近似等于氧化物或卤化物的离子数

其它表征： $Z$ , 密度, 熔点, 分解温度等

有助于确定结构



# 粉末确定结构极限

## 依据

By considering the recognized maximum number of parameters refinable by the Rietveld method.

## 实验室常规设备

For minimal FWHM of  $0.12^\circ$  (2-theta), 50 to 70 free atomic coordinates (x,y,z) are refinable reasonably .

This corresponds to 17 up to 23 independent atoms in general position .

Corresponding to these limits, cell volumes can be estimated, depending on the crystal system and Bravais lattice.

# 粉末确定结构极限

For centrosymmetrical space groups, these maximal volumes are the following :

$V_{\max}(\text{\AA}^3)$	Multiplicity of the general position	Lattice	System
500	2	P	Triclinic
1000	4	P	Monoclinic
2000	8	C	„
2000	8	P	Orthorhombic
4000	16	A,B,C,I	„
8000	32	F	„
etc for tetragonal, hexagonal and trigonal			
12000	48	P	Cubic
24000	96	I	Cubic
48000	192	F	Cubic

**Divide  $V_{\max}$  by 2 if acentric space group!**

# 粉末确定结构极限

Translated in maximal number of reflections, these corresponds to approximately 1000 to 1500 reflections for a pattern (5 to 150° 2-theta) with a ~1.5 Å wavelength.

approximately 20 reflections per xyz refined parameter.

for single crystal, 10 reflections per parameter is considered as normal.

a larger value for powder data is a consequence of reflection overlapping.

# 同步辐射数据

Minimal FWHMs to 0.06 or even 0.02-0.01° .

Multiply the maximum volumes (FWHM ~ 0.12° ) by 2 or 6 or 12.

Up to 10000 or more reflections could be extracted

To play with 150-300 independent atoms, 450-900 xyz refinable parameters.

Triclinic centrosymmetrical cells up to 6000 Å<sup>3</sup>

Cubic cells with F lattice as large as 600000 Å<sup>3</sup> are the theoretical upper limits which one could expect to attain by using high resolution synchrotron data !

*No study has approached such limits up to now.*

**Largest problems solved (up to 60 independent atoms, 200 xyz parameters refined) are already considerable.**

**The maximal limits suggested for conventional in-laboratory diffractometers have been **already reached** without too much difficulties for triclinic, monoclinic or orthorhombic cells.**

**Consequently, one can **predict exceptional results** in a very near future from synchrotron data.**

# 粉末确定结构极限

$V_{max}(\text{\AA}^3)$	General position multiplicity	Lattice	System		
500	1500	6000	2	P	Triclinic
1000	3000	12000	4	P	Monoclinic
2000	6000	24000	8	C	”
2000	6000	24000	8	P	Orthorhombic
4000	12000	48000	16	A,B,C,I	”
8000	24000	96000	32	F	”
..... etc for tetragonal, hexagonal and trigonal.....					
12000	36000	144000	48	P	Cubic
24000	72000	288000	96	I	Cubic
48000	144000	576000	192	F	Cubic

0.12	0.04	0.01	Minimal FWHM in $^\circ(2\theta)$
1000	3000	12000	“ Fobs ” extractable
70	210	840	xyz refinable parameters
23	70	280	independent atoms

conventional  
X-ray  
synchrotron  
neutron

**Divide  $V_{max}$  by 2 for acentric space groups**

*The structure determination from  
powder data is decided!*

# 解初始结构

解晶体结构依靠的物理量是衍射峰的F，  
由积分强度I测得，不是每步的强度Y。

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_H \sum_K \sum_L F_{HKL} e^{-i2\pi(Hx+Ky+Lz)}$$

关键：把重叠峰分解，获得独立的结构因子F

可用直接法或派特逊法求解初始结构（倒空间法）。



# 提取衍射强度

**The simplest technique : by hand.**

**Peaks were cut out of the paper drawing, then weigh the pieces of paper with a balance.**

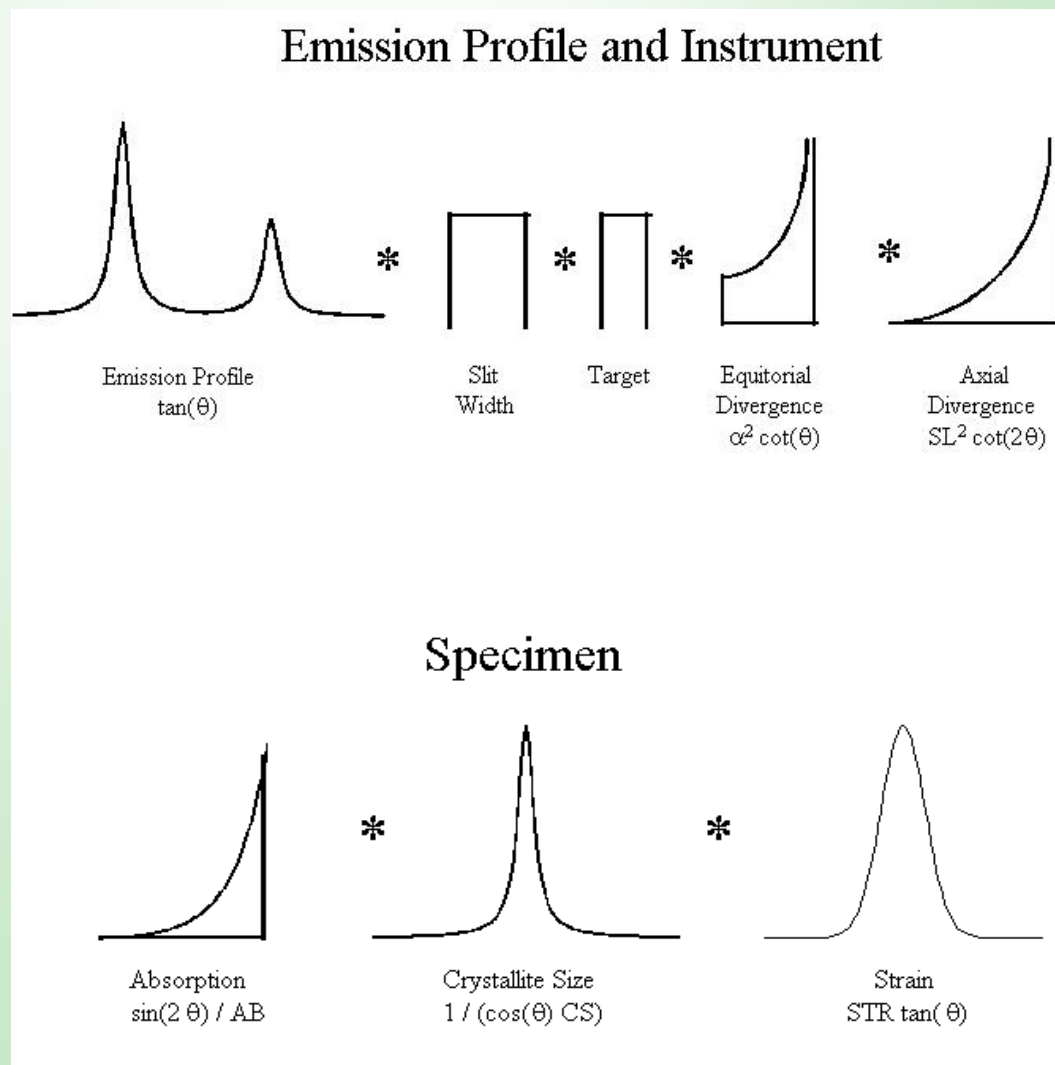
**The peak surfaces were carefully measured by a planimeter.**

**You can really solve simple problem by these methods.**

***Nowadays : by whole profile analysis.***

# 基本参数法峰形拟合提取衍射强度

基本参数法是根据衍射仪的几何参数和光源特征参数通过卷积来精确计算衍射峰形的方法，可以得到如同在“理想”衍射仪上的精确峰位，对准确提取衍射强度也很有好处。



# 分峰方法

Pawley 法:

把各  $I_k$  作为精修参数

衍射峰位由晶胞参数算出;

指定峰形函数及峰延续范围 (FWHM的倍数)

**优点:** 不需结构模型

**缺点:** 精修参数太多, 计算量大, 偏差大。

常用程序: ALLHKL

## Le Bail法

衍射峰位由晶胞参数算出

指定峰形函数 $G_k$ 及峰宽范围

设定各衍射峰有相同的强度(如100)  $I_k^c$

从  $I_k^c$  及  $G_k$  可得  $Y_{ik}^c$  可得衍射谱

以晶胞参数及峰形参数为变量作最小二乘拟合

从最佳拟合谱上得各： $Y_{ik}^c / Y_i^c$

按  $Y_{ik}^c / Y_i^c$  分配实测谱，得各  $Y_{ik}^0$

进而得新的  $I_k^c$ ，各  $I_k^c$  已不相同

重复以上步骤至 R 最小，即

$I_k^c \rightarrow I_k^0$ ，完成分峰

**优点：**精修参数少，仅晶胞参数，峰形参数等十数个，收敛速度快，计算工作量少，结果准。

**缺点：**有相同（极相近）位置衍射峰的  $I_k^c$  最终是相等的，需剔除。因原设定不严格（ $I_k^c$  均相等）而造成。

Le Bail法较Pawley法应用广泛

• 常用程序：FULLPROF, EXTRA

# 空间群确定

根据提取出的相应于确定指标的衍射强度确定  
消光规律

根据消光规律推断可能的空间群

# 空间群确定

ORTHORHOMBIC, Laue class  $mmm (2/m 2/m 2/m)$  (cont.)

Reflection conditions							Laue class $mmm (2/m 2/m 2/m)$			
$hkl$	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	Extinction symbol	Point group		
								222	$mm2$ $m2m$ $2mm$	$mmm$
$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	$h$	$k$	$l$	$l---$	$I222 (23)$ $I2_12_12_1 (24)$	$Imm2 (44)$ $Im2m (44)$ $I2mm (44)$ $Im2a (46)$ $I2mb (46)$ $Ima2 (46)$ $I2cm (46)$ $I2cb (45)$ $Ibm2 (46)$ $Ic2m (46)$ $Ic2a (45)$ $Iba2 (45)$	$Immm (71)$  $Imma (74)$ $Immb (74)$ $Imam (74)$ $Imcm (74)$ $Imcb (72)$ $Ibmm (74)$ $Icmm (74)$ $Icma (72)$ $Ibam (72)$ $Ibca (73)$
$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	$h,k$	$h$	$k$	$l$	$l--(ab)$			
$h+k+l$	$k+l$	$h,l$	$h+k$	$h$	$k$	$l$	$l-(ac)-$			
$h+k+l$	$k+l$	$h,l$	$h,k$	$h$	$k$	$l$	$l-cb$			
$h+k+l$	$k,l$	$h+l$	$h+k$	$h$	$k$	$l$	$l(bc)--$			
$h+k+l$	$k,l$	$h+l$	$h,k$	$h$	$k$	$l$	$l-c-a$			
$h+k+l$	$k,l$	$h,l$	$h+k$	$h$	$k$	$l$	$lba-$			
$h+k+l$	$k,l$	$h,l$	$h,k$	$h$	$k$	$l$	$l-bca$			
$h+k, h+l, k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	$h$	$k$	$l$	$F---$			
$h+k, h+l, k+l$	$k,l$	$h+l=4n; h,l$	$h+k=4n; h,k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$F-dd$			
$h+k, h+l, k+l$	$k+l=4n; k,l$	$h,l$	$h+k=4n; h,k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$Fd-d$			
$h+k, h+l, k+l$	$k+l=4n; k,l$	$h+l=4n; h,l$	$h,k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$Fdd-$			
$h+k, h+l, k+l$	$k+l=4n; k,l$	$h+l=4n; h,l$	$h+k=4n; h,k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$Fddd$			$Fddd (70)$



# 电子密度与结构因子

散射函数可以看成是电子密度函数的Fourier变换。根据Fourier变换理论，电子密度是散射函数（模和相角）的逆变换：

$$F(r^*) = \int_V \rho(r) \exp(2\pi i r^* \cdot r) dv = \mathbf{T}[\rho(r)]$$

$$\rho(r) = \int_V^* F(r^*) \exp(-2\pi i r^* \cdot r) dv^* = \mathbf{T}^{-1}[F(r^*)]$$

晶体结构: 结构因子  $F(hkl)$

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(2\pi i [hx_j + ky_j + lz_j]) = A(hkl) + iB(hkl)$$

$$\rho(xyz) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp(-2\pi i [hx + ky + lz])$$

$$\rho(xyz) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos(2\pi [hx + ky + lz] - \phi(hkl))$$

# 晶体结构与粉末衍射强度的关系

$$Y_{ik} = sm_k P_k L_k |F_{ck}|^2 f(x)$$

- 其中： $Y_{ik}$  — 反射k对净强度的贡献；  
 $s$  — 标度因子，同一实验条件下为常数；  
 $m_k$  — 多重性因子，由晶体对称性决定的整数；  
 $P_k$  — 择优取向因子；  
 $L_k$  — Lorentz 偏极化因子，是衍射角的函数；  
 $F_{ck}$  — 结构因子；  
 $f(x)$  — 峰形函数。

$$F(hkl) = \sum_j g_j f_j \exp(2\pi i [hx_j + ky_j + lz_j])$$

# 直接法基本原理

## 直接法的基本原理

根据实验衍射强度只能得到结构因子的模—结构振幅，而不能得到结构因子的相角。

$$I \propto |F|^2$$

$$|F(H)| \cos \phi_H = \sum_j f_j \cos(2\pi H \cdot r_j)$$

$$|F(H)| \sin \phi_H = \sum_j f_j \sin(2\pi H \cdot r_j)$$

# 直接法基本原理

实验中可得到比未知结构参数多的衍射强度数据，从而结构振幅和相角之间存在相互关联。

直接法是根据结构振幅与相角的相互关联，推演出实验中无法测定的相角信息，进而测定晶体结构的方法。

直接法是公认最成功，应用最广的晶体结构测定方法。

两位从事直接法研究的科学家H. Hauptman 和 J. Karle 获得诺贝尔化学奖。

# 直接法

## 3 个基本假设：

- (1) 电子密度在单胞总是正的。
- (2) 单胞由分离的原子组成。
- (3) 原子的位置是在整个单胞内均匀分布的随机变量。

衍射强度数据个数大大超过未知原子坐标参数，可以用概率论推导衍射的相角。

# 直接法

归一化结构因子

$$|U_H| = \frac{|F_H^2|}{\sum_{j=1}^N f_j}$$

$\Sigma_1$ 关系:  $U_{2H} \geq 2U_H^2 - 1$

三重相角关系:

$$\phi_H + \phi_K + \phi_{-H-K} \approx 0$$

归一化结构因子的模

$$|E_b| = \frac{|F_b|}{\sqrt{\langle |F|^2 \rangle}}$$

$$G_{hk} = (2/\sqrt{N}) |E_b E_k E_{b-k}|$$

The tangent formula

$$\tan \phi_b = \frac{\sum_{j=1}^r G_{hk_j} \sin(\phi_{k_j} + \phi_{b-k_j})}{\sum_{j=1}^r G_{hk_j} \cos(\phi_{k_j} + \phi_{b-k_j})}$$

# 直接法

**金刚石**结构: 空间群  $Fd3m$ , 有对称中心,  
相角问题转化为+/- 号确定(对所有**中心对称空间群**)  
结构因子表述为  $F(hkl) = 8f\cos 2\pi(h+k+l)/8$ ,

hkl	F	U	sign	relation
111	$8f(2)^{-1/2}$	$(1)^{-1/2}$	-	fixed
220	8f	1	-	$(551)-(331)=(220)$
400	8f	1	?	
331	$8f(2)^{-1/2}$	$(1)^{-1/2}$	+	$(440)-(11-1)=(331)$
440	8f	1	+	$\Sigma_1$ 关系
<b>551</b>	$8f(2)^{-1/2}$	$(1)^{-1/2}$	-	$(440)-(-1-1-1)=(551)$
800	8f	1	+	$\Sigma_1$ 关系

.....

# 直接法结构分析主要步骤

1. 数据还原, 计算归一化结构因子  $|E_H|$ 。选出  $|E_H|$  较大的衍射。
2. 规定三个确定原点的衍射的相角, 并根据不等式关系, 符号关系等得出 (或根据随机方法产生) 若干  $|E_H|$  较大的衍射的相角 (起始套)。
3. 应用正切公式进行相角扩充推演。
4. Fourier 变换计算 E 图。
5. 在 E 图中寻峰, 找出可能的原子位置。并根据结构化学知识分析结果。
6. 利用全部结构振幅和相角数据计算电子密度函数, 进行原子坐标修正。



# 电子密度计算

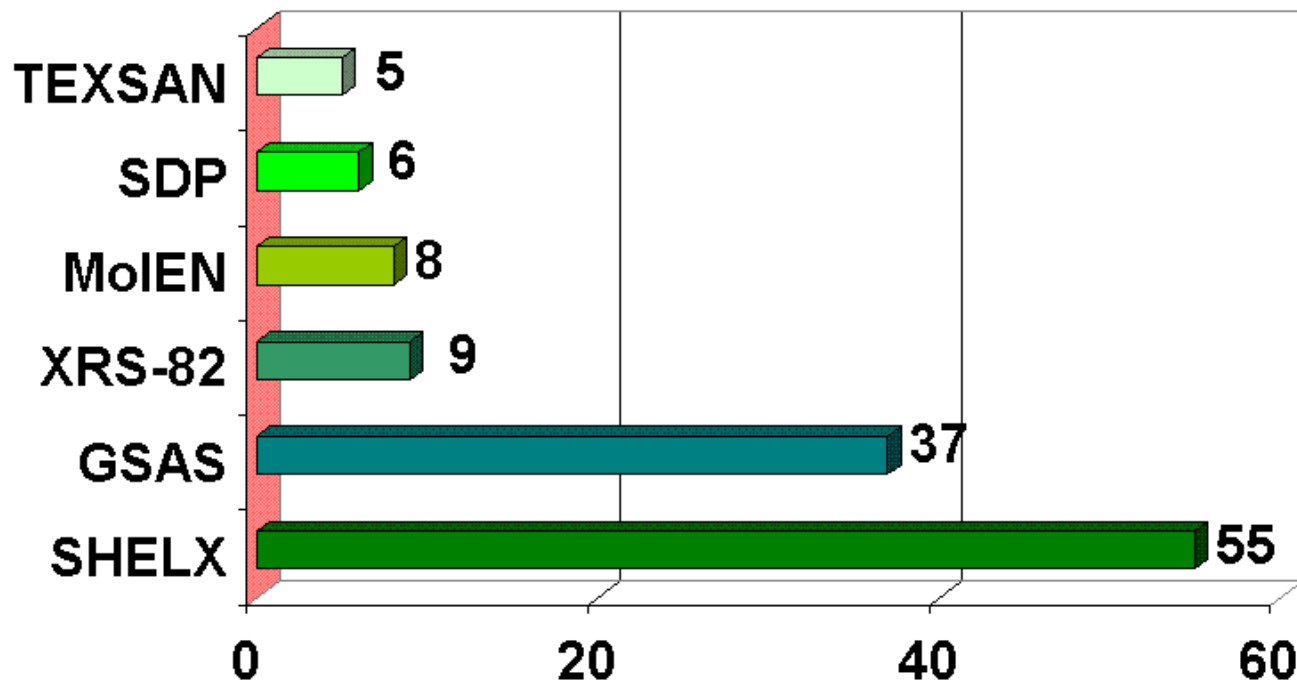
$$F(hkl) = \sum f_j \exp(2\pi i[hx_j + ky_j + lz_j]) = A(hkl) + iB(hkl)$$

$$\rho(xyz) = (1/V) \sum \sum \sum F(hkl) \exp(-2\pi i[hx + ky + lz])$$

$$\rho(xyz) = (1/V) \sum \sum \sum |F(hkl)| \cos(2\pi [hx + ky + lz] - \phi(hkl))$$



# Softwares for Fourier syntheses



# Patterson函数法

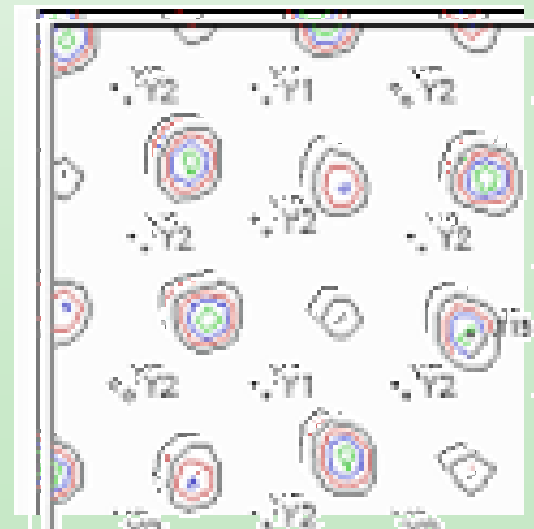
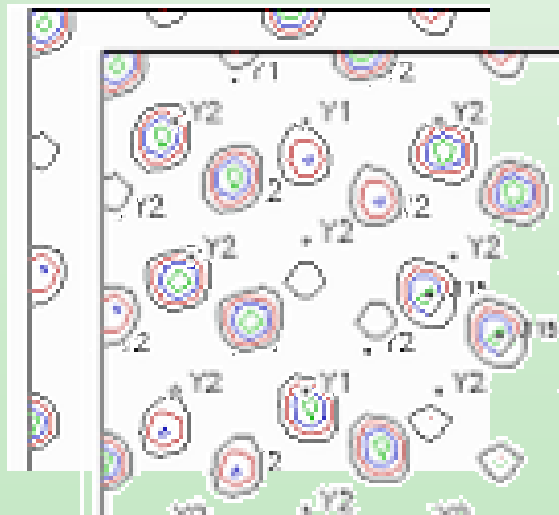
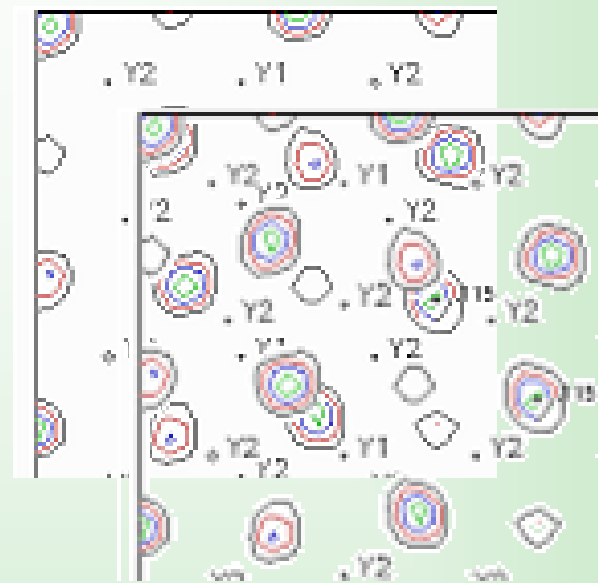
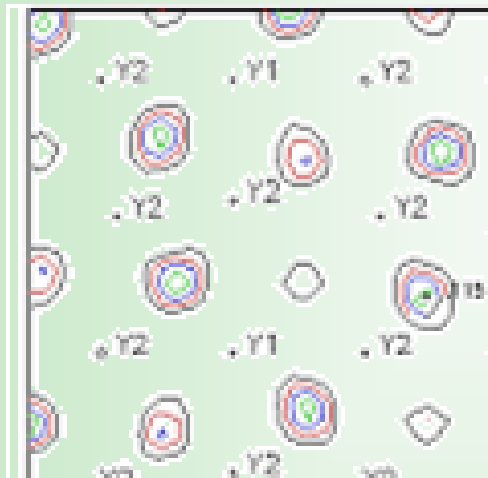
**Patterson 函数计算:**

$$P(uvw) = \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

知道振幅，不用相角信息就能计算。

**Patterson 图物理意义:** 在点 $(x,y,z)$ 的电子密度与点 $(x+u,y+v,z+w)$ 处的电子密度的卷积。

# Patterson函数



# Patterson函数法

**Patterson 图特点：**显示结构中所有的原子间矢量。

原子数 $N$ 大时变得很复杂 ( $N^2$ 个峰)。峰高度与 $Z^2$ 成比例, 因此重原子间矢量容易发现。

**Patterson 图作用：**通常用于重原子位置测定。

一旦重原子被定位, 假设散射由重原子支配可以估算相角。根据估算相角计算电子密度图并寻峰可以进一步定位更轻的原子位置从而最终确定全结构。

# 其它方法

- **Early studies**  
(DLS, METAPOCS, INSIGHT, MNDO, THEO)
- **Model location without energy minimization**  
(PATSEE, DIRDIF, grid-search, ROTSEARCH, P-RISCON, Monte Carlo, OCTOPUS, **simulated annealing, genetic algorithm**)
- **Crystal packing considerations**  
(PMC, PROMET)
- **"ab initio" prediction (cell + chemical formula)**  
(GASP, GULP)
- **Hybrid approach**  
(FOCUS)

# 粉末衍射晶体结构分析可行性

- (1) 随着实验设备的改善，新的结构分析算法和计算机硬件环境的发展，粉末方法结构分析得到了飞速发展。
- (2) 衍射空间的信息结合正空间的信息可以大大提高结构测定的成功率。如利用化合物中键长、键角、价键、配位多面体、刚性集团的信息和原子间作用势能关系等信息。
- (3) 和电子衍射、NMR和其它实验方法结合使用。

# 粉末衍射晶体结构分析可行性

(4) 模拟退火算法是已经被证明适合解大规模组合优化问题和粉末衍射结构分析的有效算法，具有描述简单、使用灵活、运用广泛，运行效率高和较少受初始条件限制等优点，且特别适合并行计算。

(5) 遗传算法的特点是在搜索过程中不容易陷入局部最优，能以很大概率找到最优解。由于它固有的并行性，非常适用于大规模并行计算机。



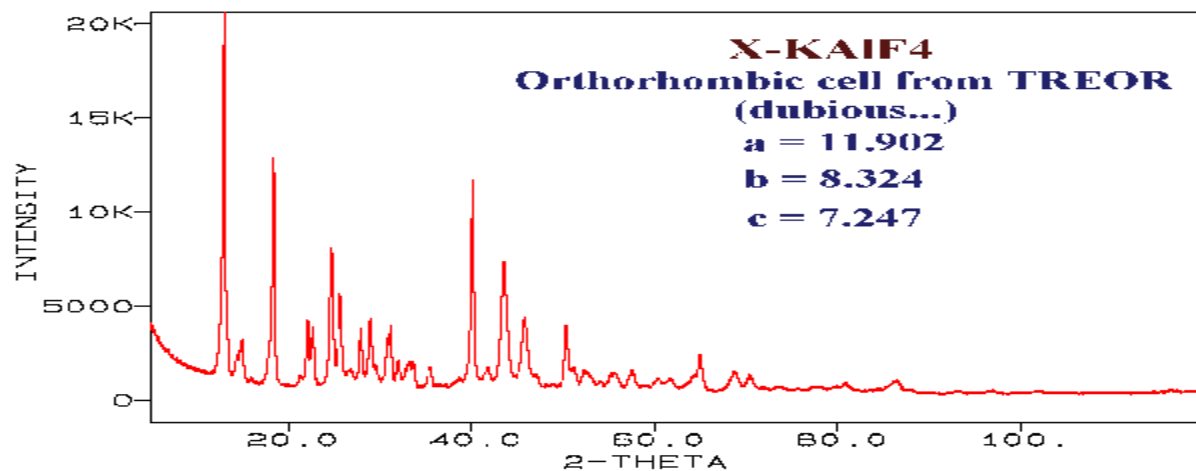
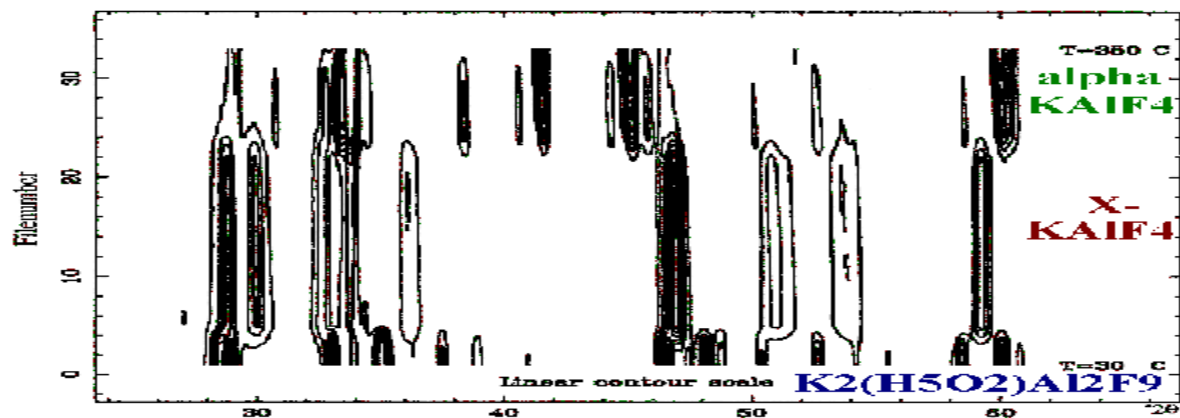
粉末衍射晶体结构分析仍然存  
在许多困难

挑战和机遇共存

# III- Two Reasons for Failing

## 2 - Too bad data versus problem complexity

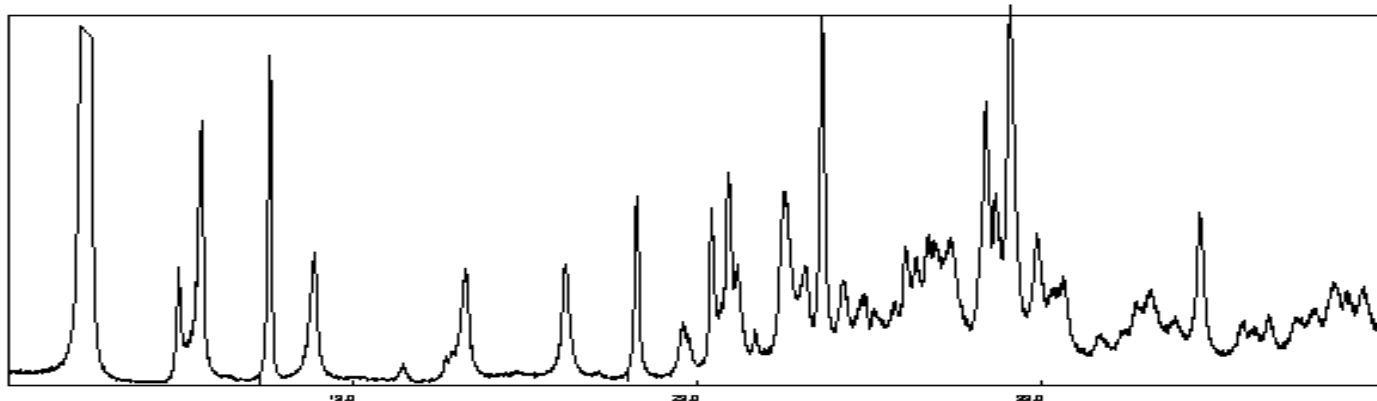
Example : X-KAlF<sub>4</sub>



Data available in the SDPD-D  
(Structure Determination from Powder Diffraction - Database)  
<http://fluo.univ-lemans.fr:8001/iniref.html>

# Another Failure

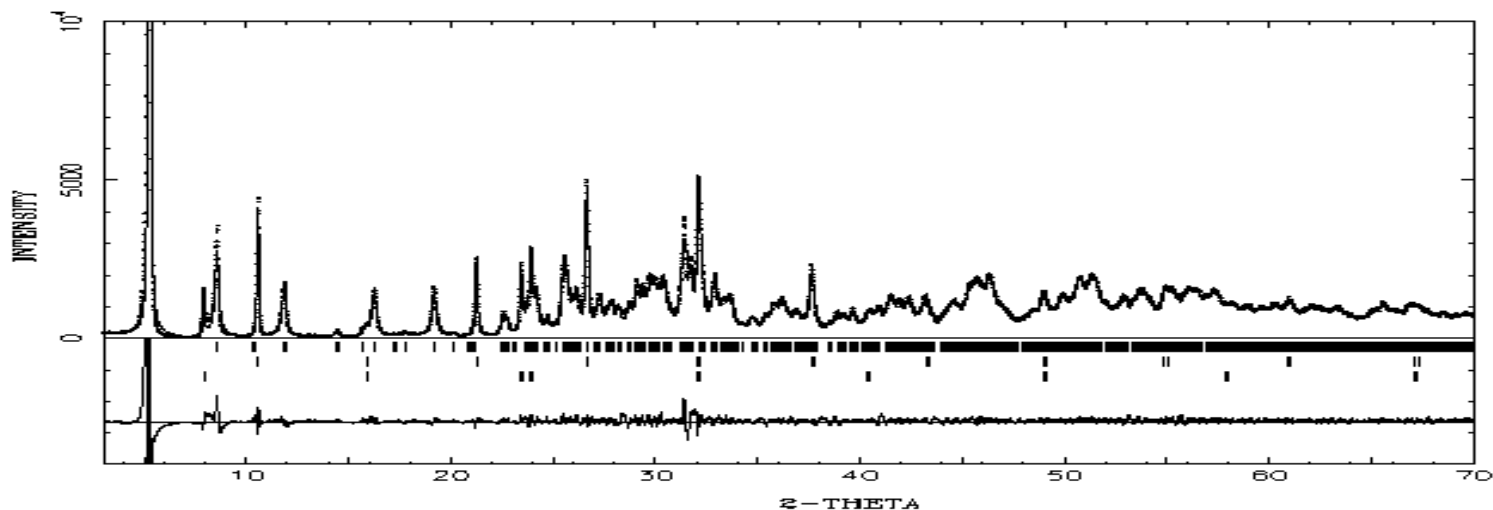
**A bismuth organometallic compound with anisotropic line broadening**



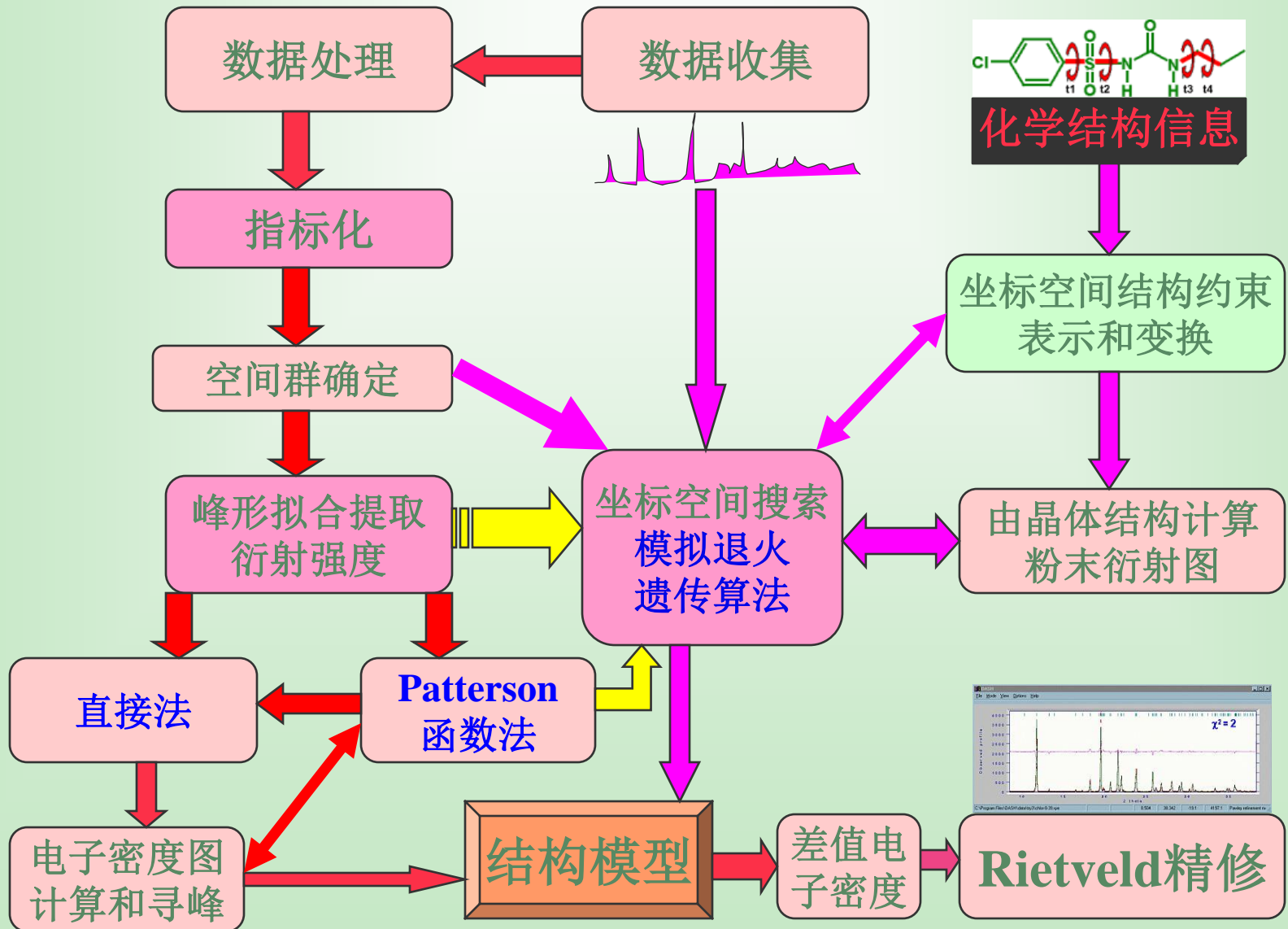
**Expected FWHMs :  $0.045^\circ(2\theta)$**

**observed  $0.10$  to  $0.240^\circ(2\theta)$**

**TREOR, ITO, DICVOL : triclinic cell ???**



# 粉末衍射结构分析流程



谢谢!