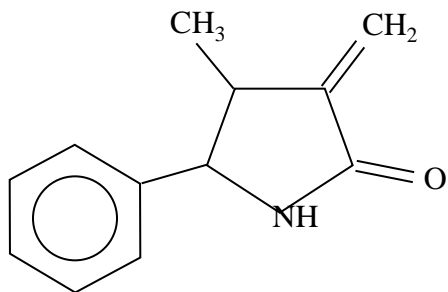


Строение кристаллических веществ и материалов

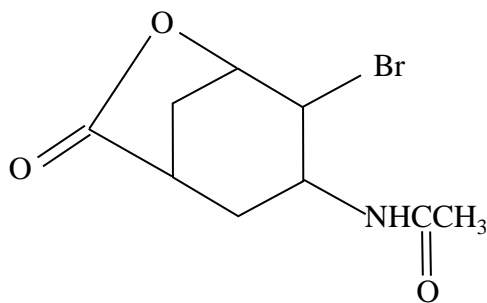
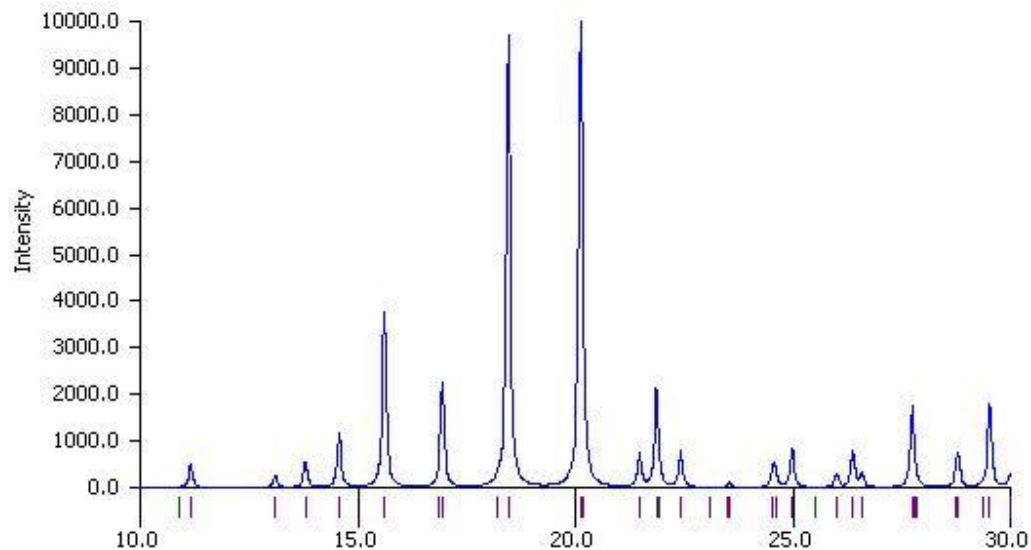
лекция № 7

Элементы теории дифракции. Рентгеноструктурный анализ

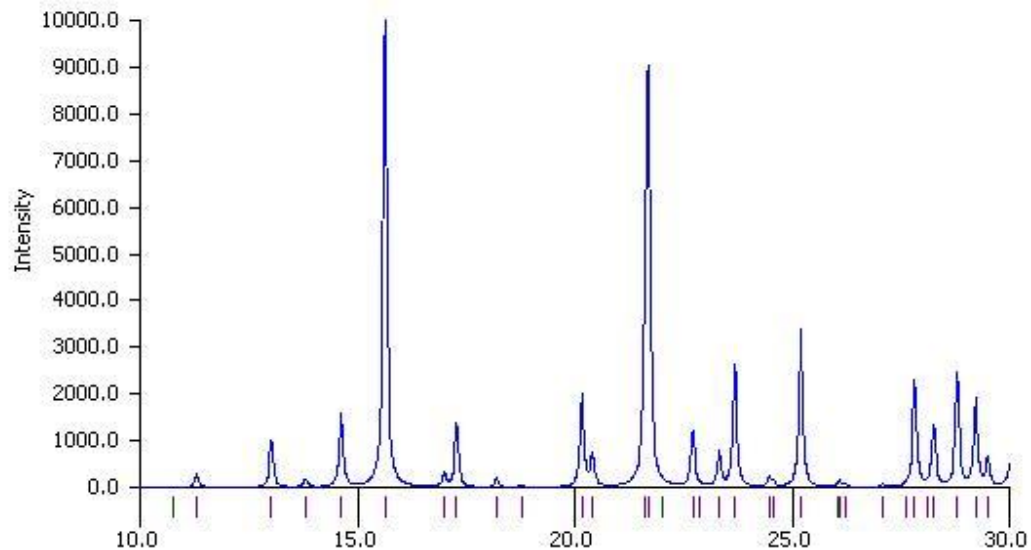
Дифрактограммы разных соединений с близкими параметрами элементарных ячеек



$a=8.122(9)$, $b=10.457(4)$, $c=12.145(5)$ 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

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

- Монокристалл, монохроматическое излучение, повороты кристалла на трехкружном или 4-кружном гониометре
- [Регистрация интегральных интенсивностей рефлексов](#)
- Определение координат атомов в элементарной ячейке кристалла (кристаллической структуры) и параметров тепловых колебаний атомов
- Кембриджский банк структурных данных **CSD** (>800 тыс. структур)
- Банк неорганических структурных данных **ICSD** (~250 тыс. структур)
- Банк кристаллических структур белков **PDB** (>100 тыс. структур)

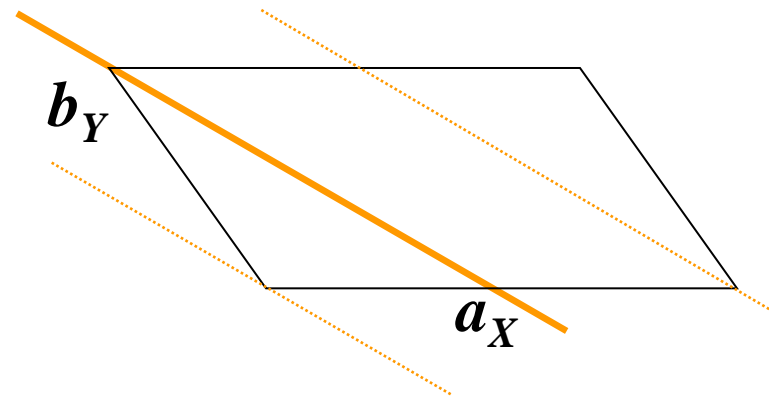
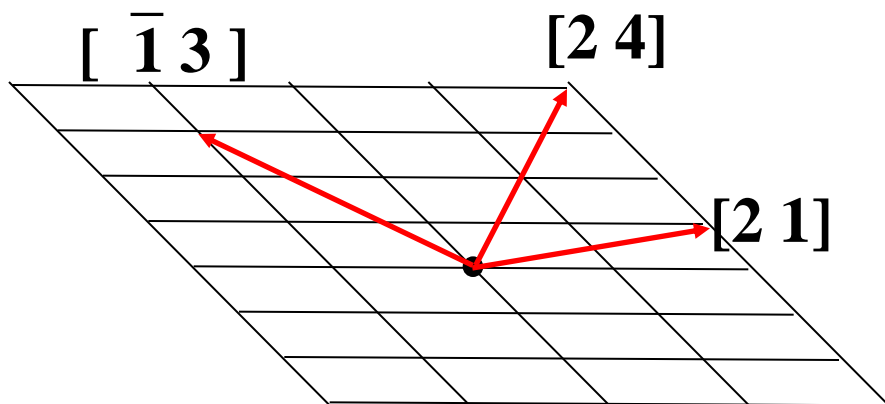
Что такое обратная решетка
(«решетка рефлексов»)

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

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

$[u \ v \ w]$: векторы в решетке

$(h \ k \ l)$: плоскости в решетке

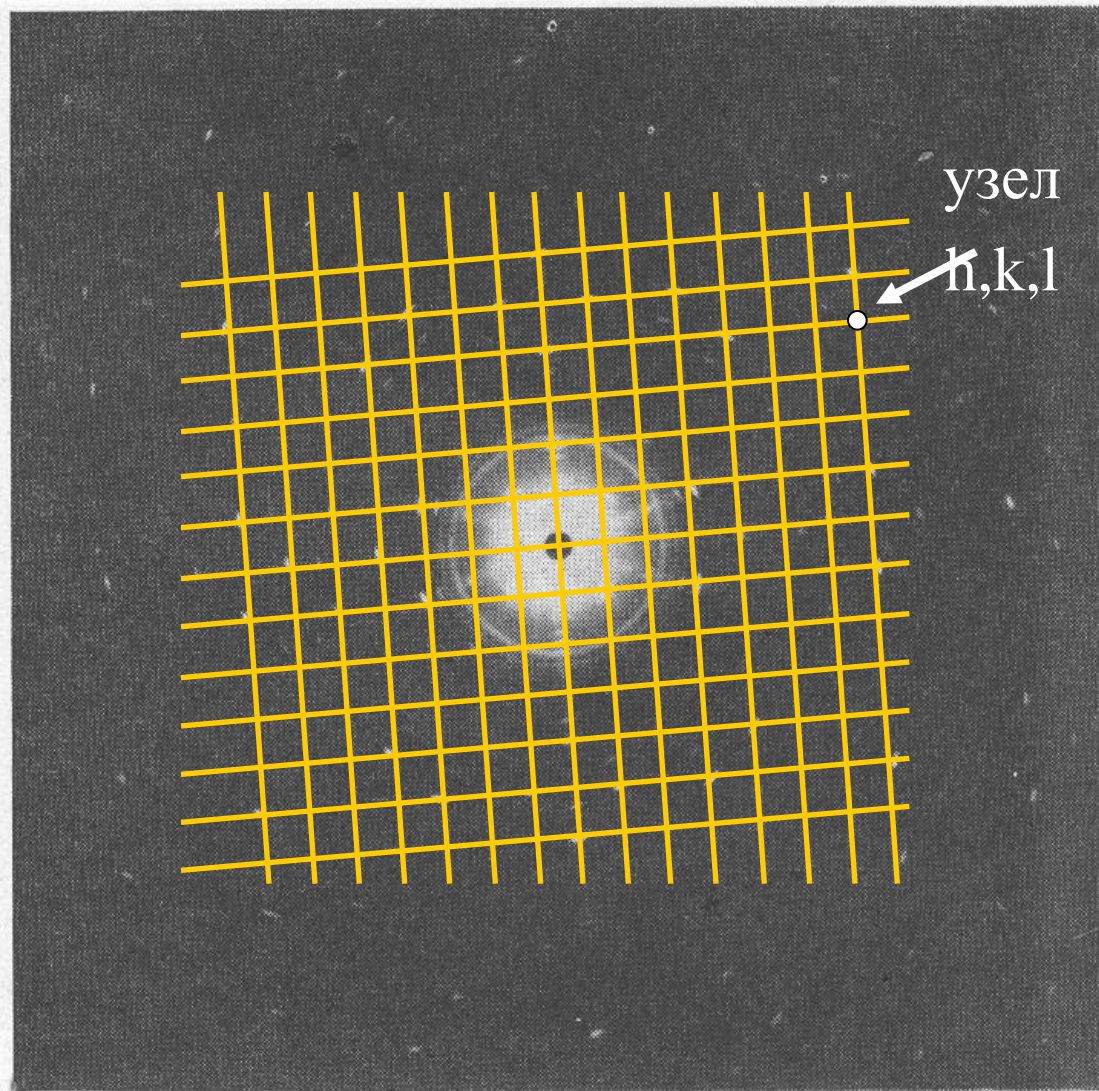


$$h = a / a_X, \quad k = b / b_Y$$

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

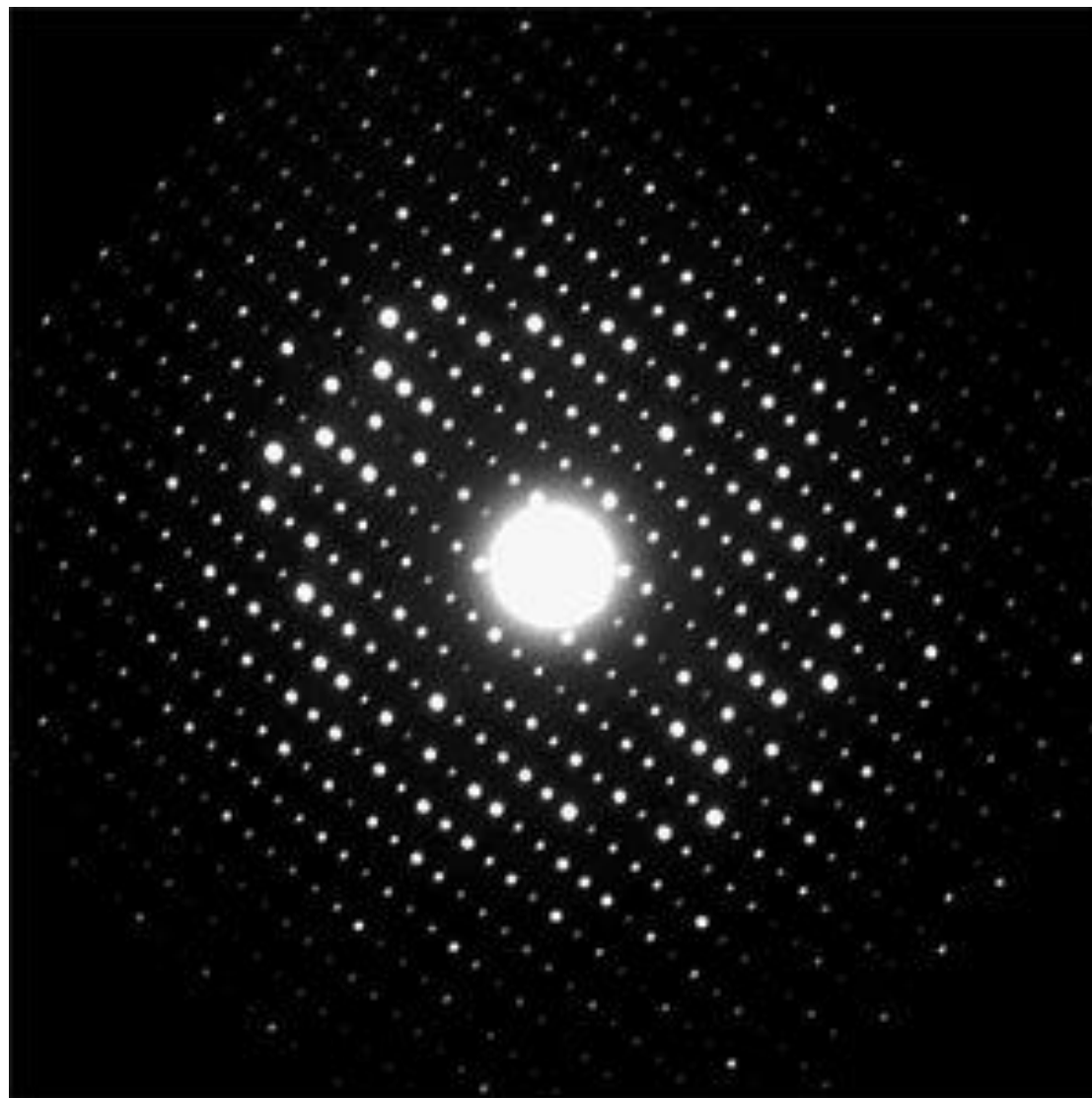
Это позволяет наглядно представить все узлы, попадающие в «сферу» рефлексов, которые могут проявиться при данной длине волны λ

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



В узлах обратной
решетки
располагаются «пятна»
рефлексов, которые
имеют разную
интенсивность:
**«непериодическая
решетка»**

Дифракция электронов ($\lambda \sim 0.05 \text{ \AA}$) на монокристалле



Обратная решетка: принцип

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad \Longrightarrow \quad 2\sin\theta / \lambda = 1/d_{hkl} = s_{hkl}$$

● s_{040}

вектор рассеяния

$$|s_{hkl}| = 1/d, 2/d, 3/d, \dots$$

● s_{030}

Обратная решетка $\{s_{hkl}\}$

параметры ячейки

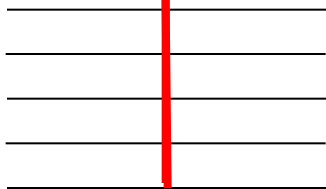
$$(a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*)$$

$$(a, a^*) = (b, b^*) = (c, c^*) = 1$$

$$(a, b^*) = (a, c^*) = \dots = 0$$

● s_{020}

● s_{010}

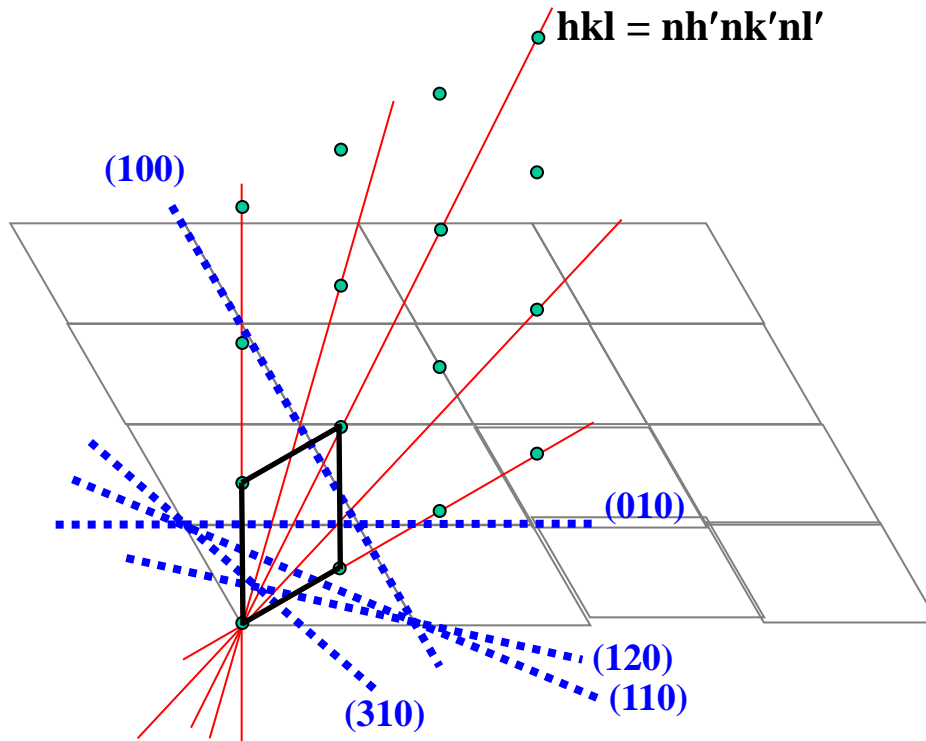


рефлекс \leftrightarrow вектор в обратной решетке

$$(ha^*, kb^*, lc^*)$$

Обратная решетка: построение

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



«Обратная ячейка»

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

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

все остальные

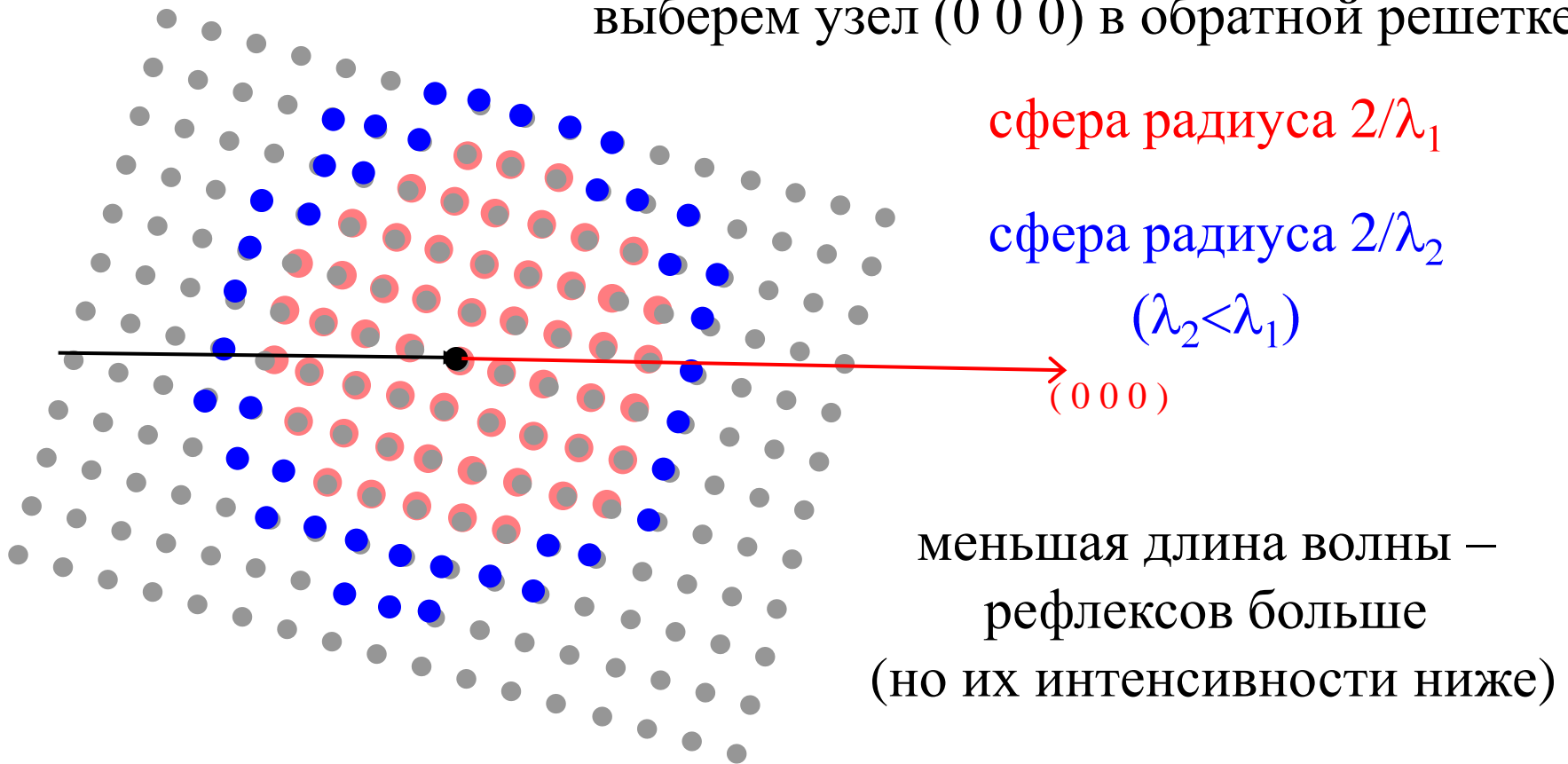
$$a \cdot b^* = \dots = c \cdot a^* = 0$$

Сфера регистрируемых рефлексов

$$2\sin\theta / \lambda = s_{hkl} = 1/d_{hkl} \implies s_{hkl} < 2/\lambda$$

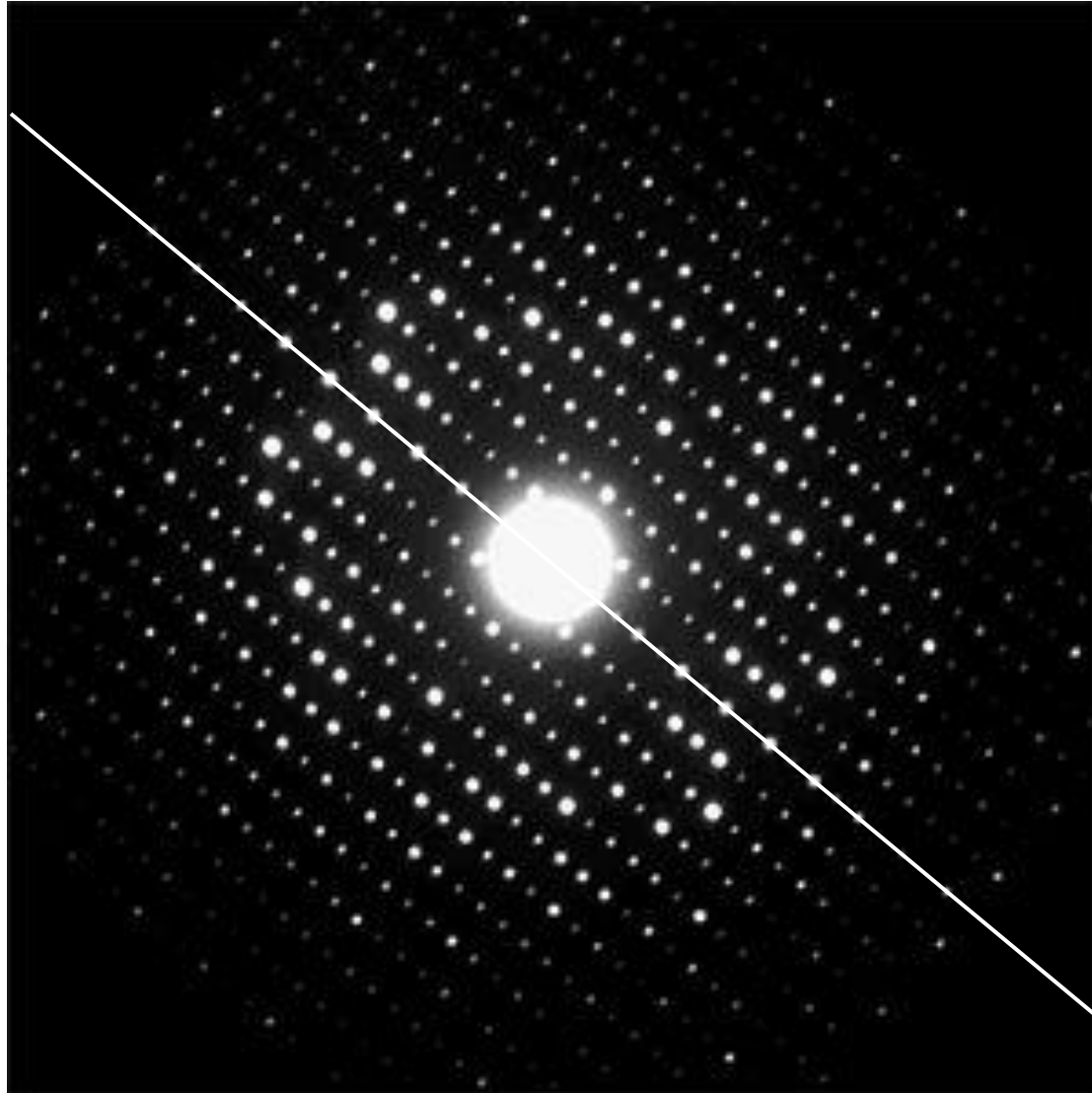
$R=2/\lambda$: сфера ограничения

выберем узел (0 0 0) в обратной решетке

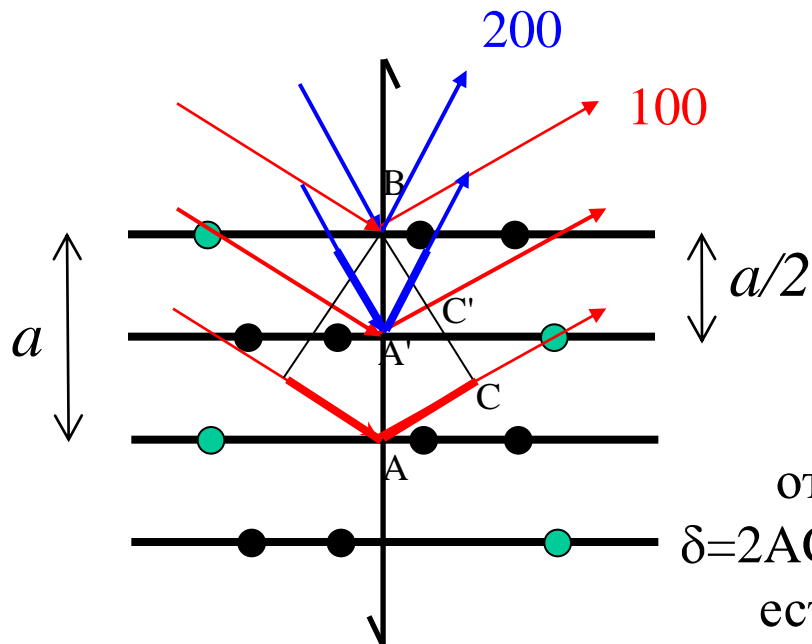


$$[\lambda(\text{CuK}\alpha)/\lambda(\text{MoK}\alpha)]^3 = (1.54/0.71)^3 \approx 10.2$$

Систематические погасания рефлексов



Открытые элементы симметрии: систематические погасания рефлексов



пример: ось $2_1 \parallel a$

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

рефлекс **100**: разность хода лучей от соседних плоскостей на расстоянии a , $\delta=2AC=\lambda$ (см. вывод ф-лы Брегга), но из-за оси 2_1 есть атомные плоскости на расстоянии $a/2$ с $\delta=2AC'=\lambda/2$ – рефлекс 100 погашен

Для отражений **200** (другой угол θ !) от плоскостей, расположенных через a , $\delta=2\lambda$, а если через $a/2$ - то $\delta=\lambda$, т.е. рефлекс 200 **не погашен**.

В общем случае для оси $2_1 \parallel a$ ненулевую интенсивность могут иметь только рефлексы $h00$ с $h=2n$

Правила погасания рефлексов: связь с открытыми элементами симметрии

Центрированные решетки: рефлексы общего индекса hkl ($h, k, l \neq 0$)

A-решетка: $k+l=2n$, **B:** $h+l=2n$; **C:** $h+k=2n$; **I:** $h+k+l=2n$;

F: $h+k=2n$, $h+l=2n$, $k+l=2n$ (все четные или все нечетные),

«гексагон. **R**»: $-h+k+l=3n$

Плоскости скользящего отражения:

$a(xz)$: $h0l$, $h=2n$; $a(xy)$: $hk0$, $h=2n$; $n(yz)$: $0kl$, $k+l=2n$, $d(yz)$: $0kl$, $k+l=4n$, и т.д.

Винтовые оси:

$2_1 \parallel x$: $h00$, $h=2n$, $2_1 \parallel y$: $0k0$, $k=2n$, $2_1 \parallel z$: $00l$, $l=2n$; $3_1(3_2) \parallel z$: $00l$, $l=3n$,
 $4_1(4_3) \parallel z$: $00l$, $l=4n$; $4_2 \parallel z$: $00l$, $l=2n$; $6_1(6_5) \parallel z$: $00l$, $l=6n$; $6_2(6_4)$: $00l$, $l=3n$,
 $6_3 \parallel z$: $00l$, $l=2n$. (Порай-Кошиц, гл. 3, 2)

Пример 1: симметрия дифракционной картины (класс Лауэ) $2/m$,
рефлексы hkl не погашены, $h0l$: $l=2n$, $0k0$: $k=2n$ → простр. группа $P2_1/c$

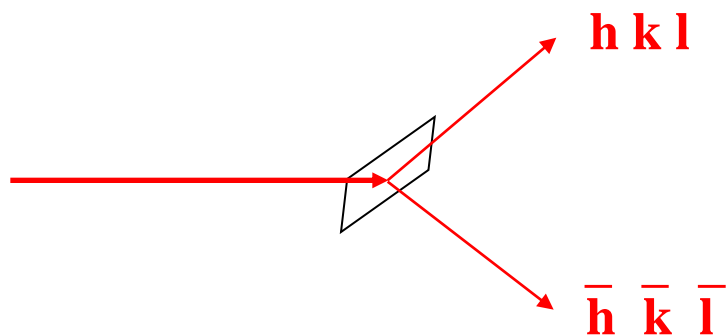
Пример 2: то же, но hkl и $h0l$ не погашены, $0k0$: $k=2n$

→ пространственные группы $P2_1$ или $P2_1/m$

122 набора систематических погасаний: «дифракционные группы».

Из них однозначно определяются 59 пространственных групп

Дифракционная картина и симметрия кристалла



$$I(h k l) \approx I(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$$

закон Фриделя

Если пространственная группа содержит центры симметрии, закон Фриделя выполняется точно: $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

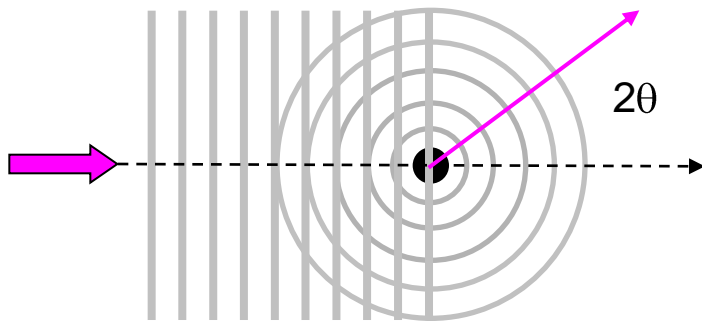
Точечная симметрия дифракционной картины: 11 centrosymmetric кристаллографических групп (*классы Лауэ*)

$\bar{1}$, $2/m$, $m\bar{m}m$, $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $4/m$, $4/m\bar{m}m$, $6/m$, $6/m\bar{m}m$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$

Нарушение закона Фриделя из-за **аномального рассеяния** на достаточно тяжелых атомах (\sim от Zr-элементов) позволяют экспериментально определить **абсолютную конфигурацию** хиральных молекул и (или) кристаллических структур (Порай-Кошиц, гл. 4, 2; гл. 5, 3)

Рассеяние монохроматического излучения на атоме и на кристалле

Рассеяние плоских монохроматических волн сферически симметричным неподвижным атомом

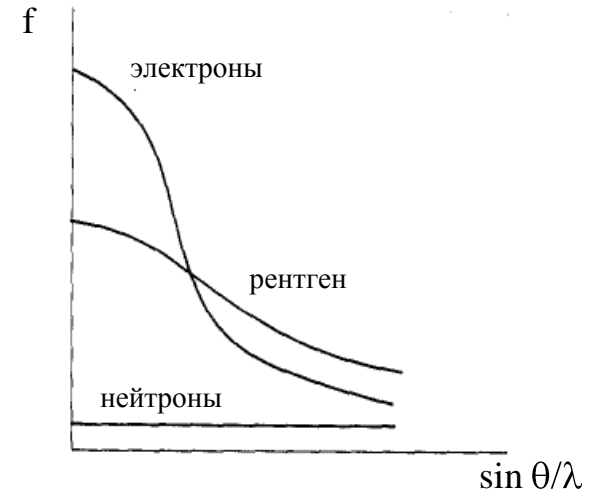


размеры рассеивателя $d \ll \lambda$ –
интенсивность рассеяния постоянна
на всех значениях угла 2θ (нейтроны)

размеры рассеивателя $d \sim \lambda$ –
интенсивность рассеяния падает
с увеличением угла 2θ (рентген)

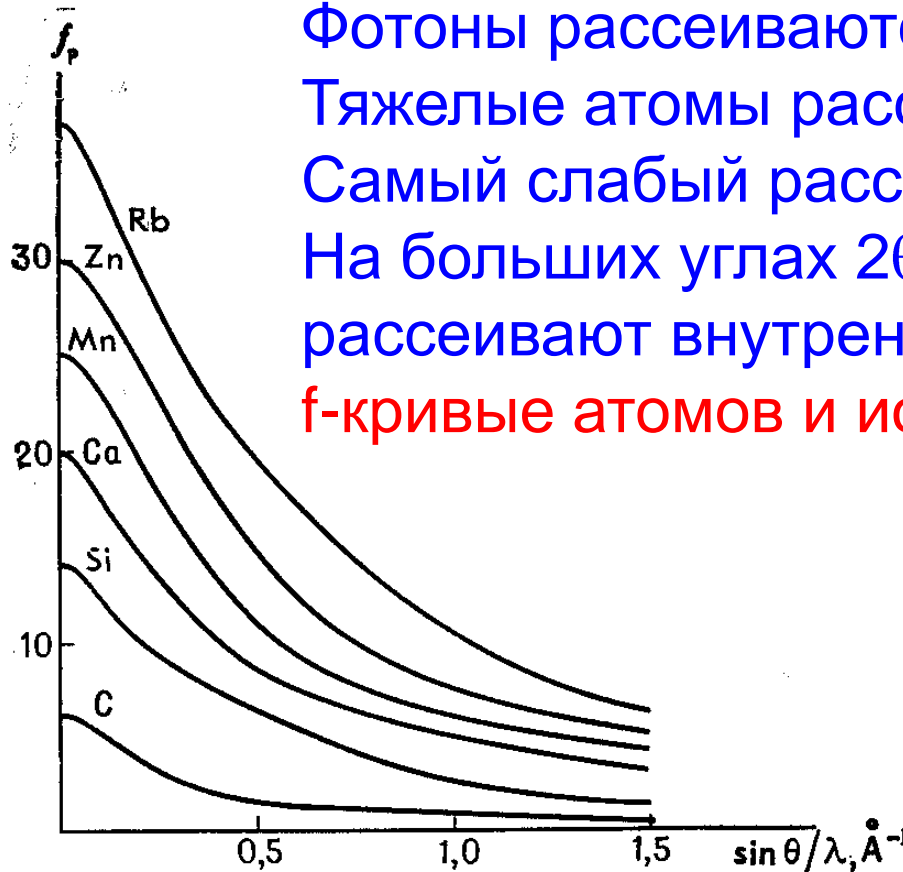
сферическая симметрия:

$F(S)$ – действительная скалярная функция

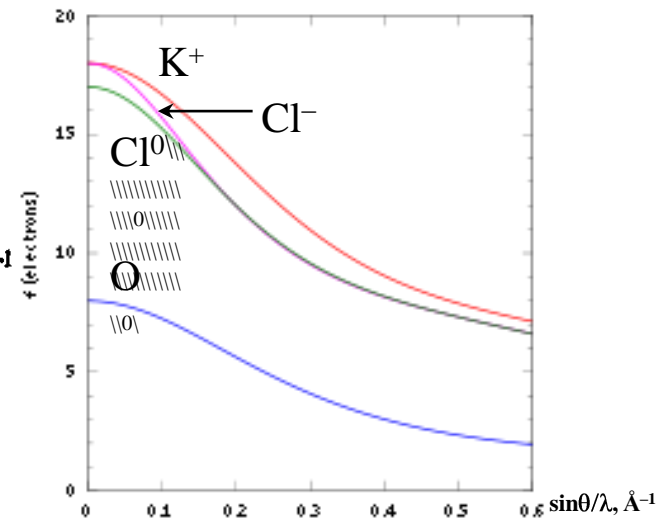


Атомные факторы рассеяния $f(S/4\pi)$ или $f(\sin\theta/\lambda)$

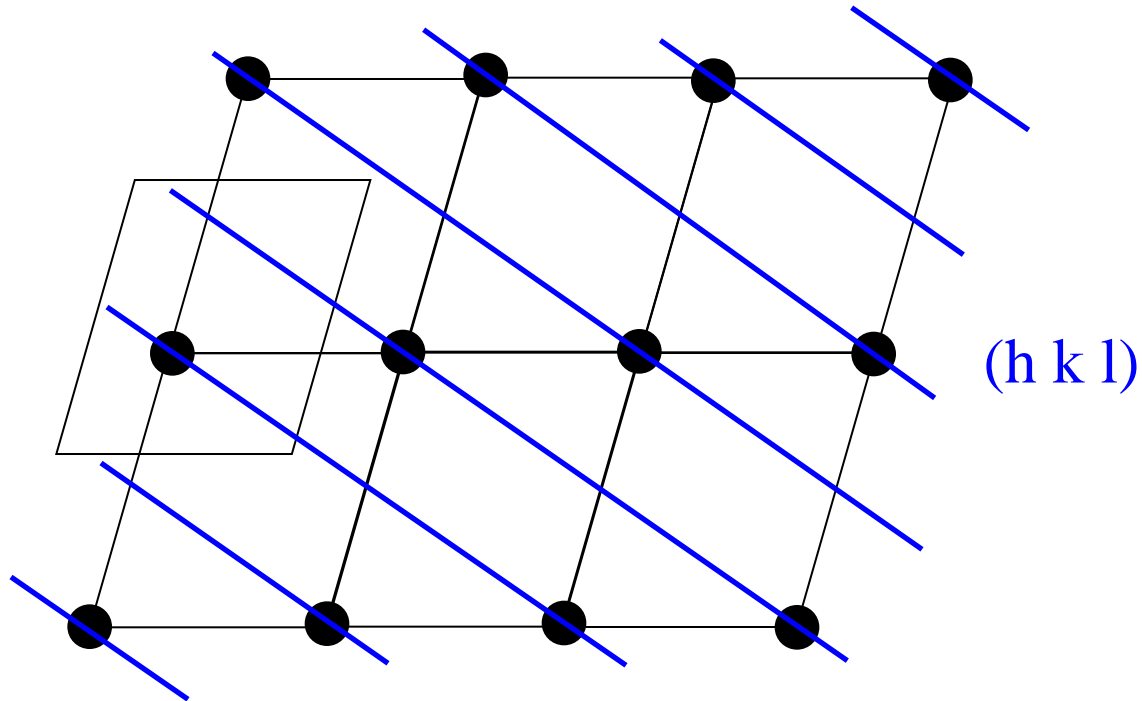
Фотоны рассеиваются на электронах.
Тяжелые атомы рассеивают лучше.
Самый слабый рассеиватель – атом H.
На больших углах 2θ в основном
рассеивают внутренние электроны (1s)
 f -кривые атомов и ионов различаются мало



Р и с. 167
Кривые атомных амплитуд
рассеяния рентгеновских
лучей f_p для некоторых эле-
ментов (по данным Doyle,
Turner, 1968)

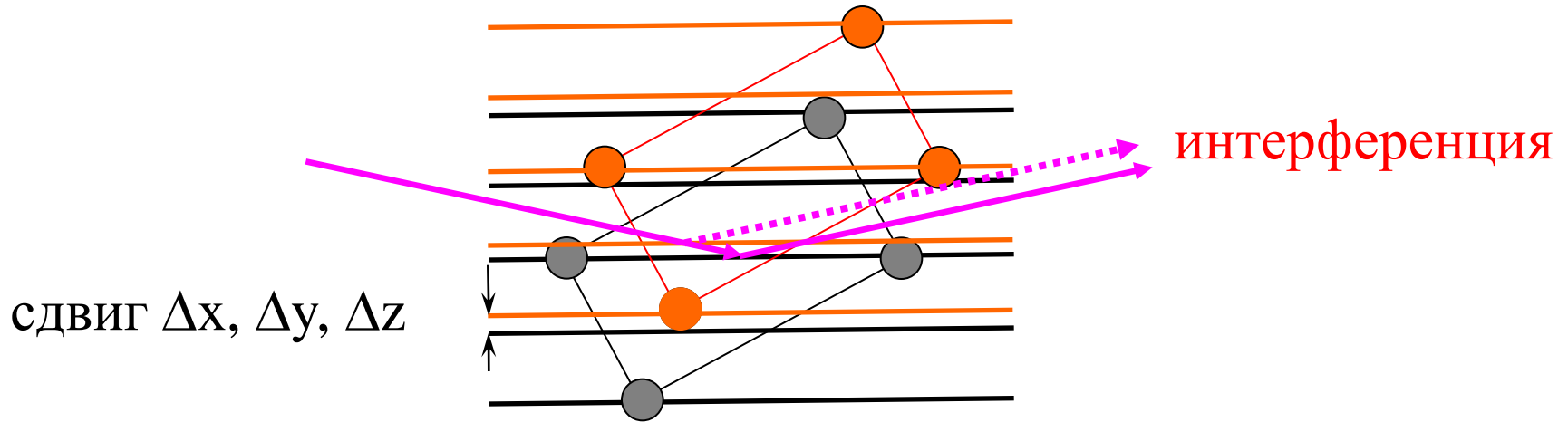


Рассеяние плоских монохроматических волн монокристаллом с одним атомом в ячейке



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

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

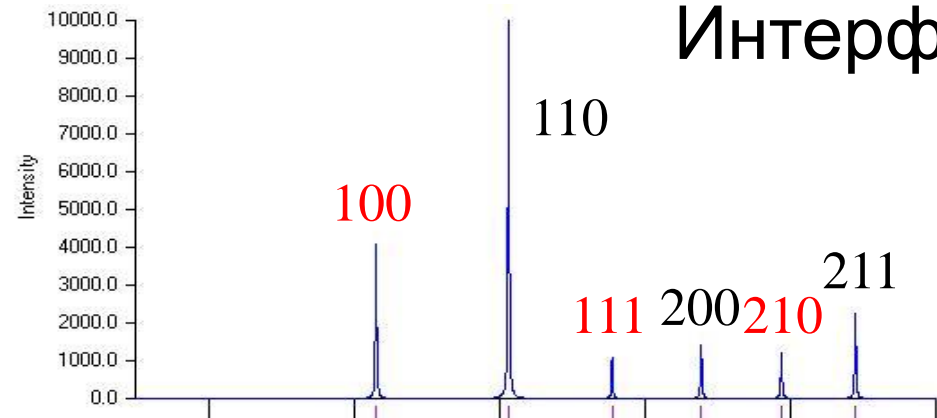


Рассеивающие способности атомов могут сильно различаться

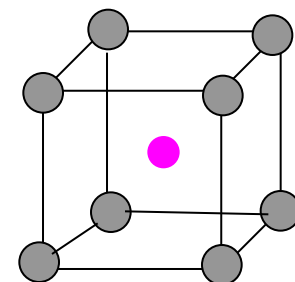
Разность фаз $\Delta\varphi$ влияет на интенсивность рефлекса I_{hkl} , но сама она экспериментально не регистрируется

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2, \text{ где } F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\varphi_{hkl}) - \text{комплексная величина}$$

Интерференция рассеянных волн

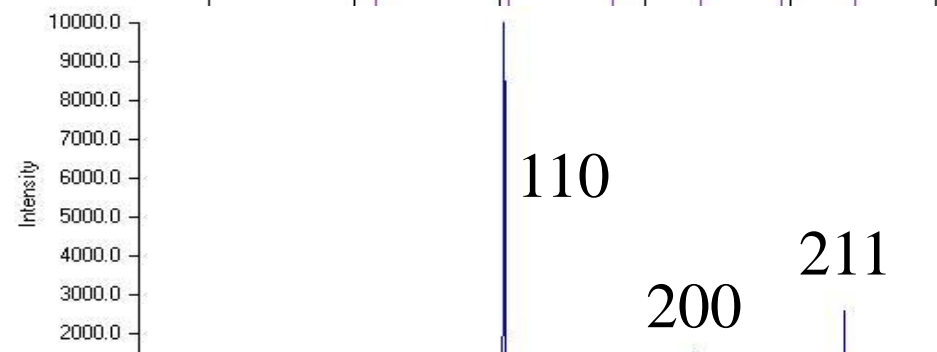


CsCl



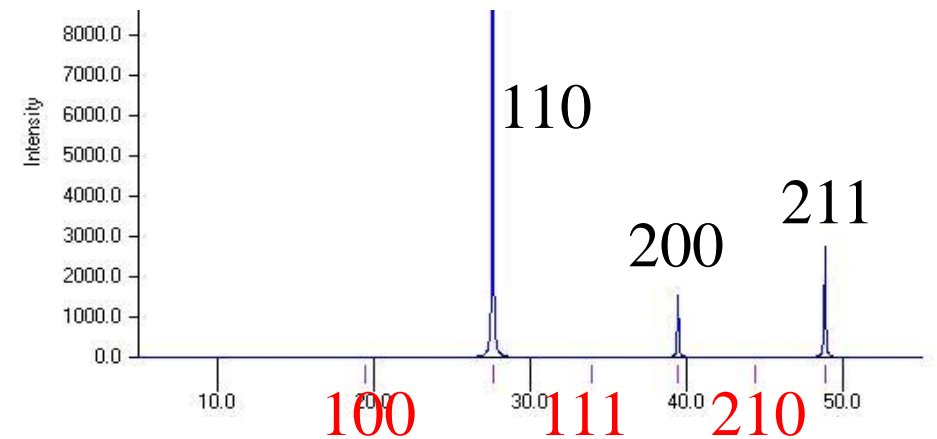
тип CsCl

нет погасаний



CsBr

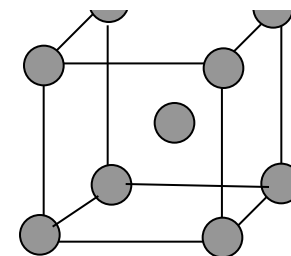
Интерференция волн, рассеянных разными атомами, может быть **деструктивной**



CsI

Cs: 55 e

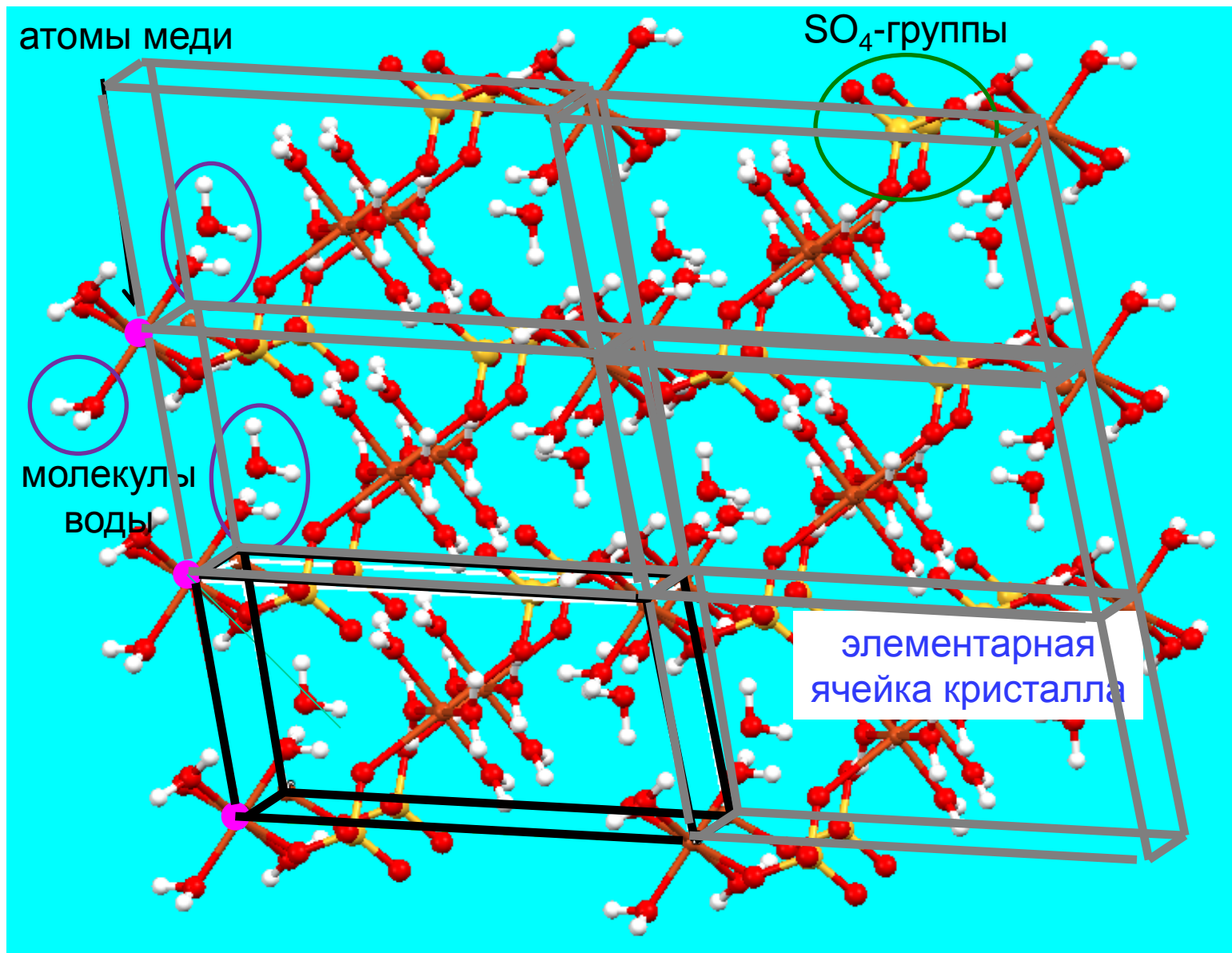
I: 53 e



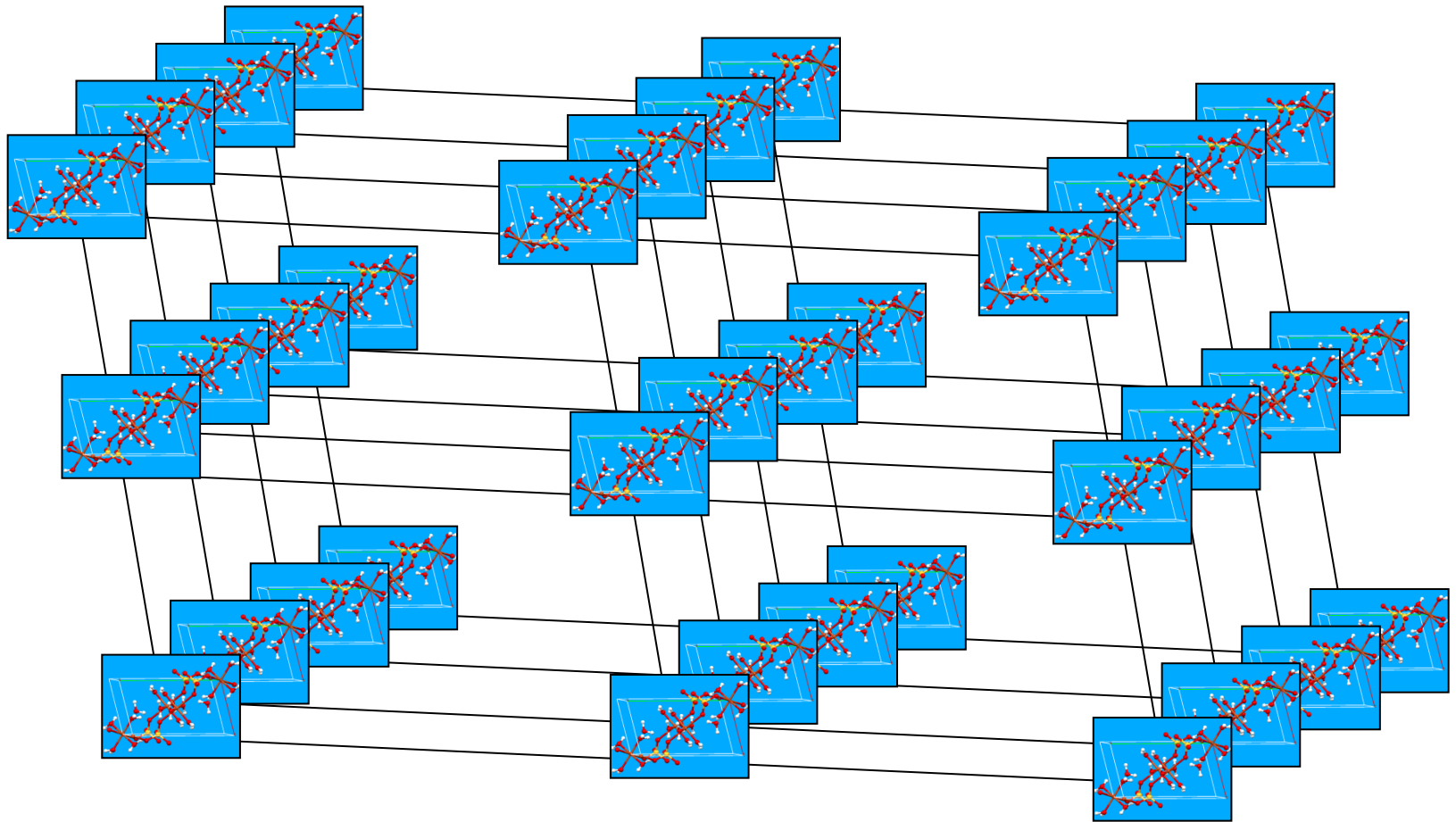
ОЦК:

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

Кристаллическая структура медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Представим эту структуру так:

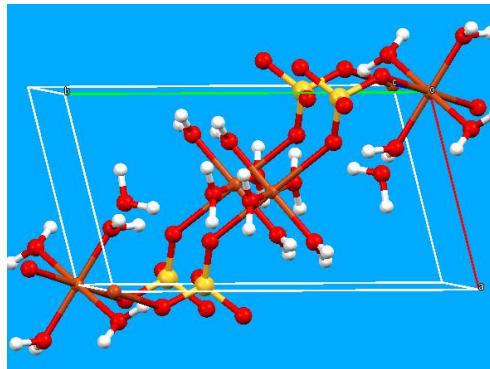


Рассеивающая единица – элементарная ячейка.
Все ячейки рассеивают когерентно (в фазе)

«Сила» рассеяния элементарной ячейкой:
структурный фактор $|F_{hkl}|$ или $|F_{hkl}|^2$

$$I_{hkl} = \kappa |F_{hkl}|^2$$

Комплексная амплитуда рассеяния:
структурная амплитуда F_{hkl}



У каждого рефлекса своя структурная амплитуда F_{hkl} , которая определяется природой атомов, составляющих кристалл, и их расположением в элементарной ячейке

Рассеяние на кристалле

Дискретные рефлексы. Их положение задает **вектор обратной решетки** \mathbf{s}_{hkl}

$$s_{hkl} = 2\sin\theta/\lambda = 1/d_{hkl} \quad (h, k, l - \text{индексы рефлексов})$$

$$\mathbf{s}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$$

a^*, b^*, c^* - параметры обратной решетки:

$$F_{hkl} = A \int \int \int \rho_{\text{эл}}(xyz) \exp[2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)] dx dy dz$$

по эл.
ячейке

$$\text{Если } \rho_{\text{эл}}(xyz) = \sum \rho_{\text{ат}}(x_j y_j z_j), \text{ то}$$

по ячейке

Прямая задача теории рассеяния

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

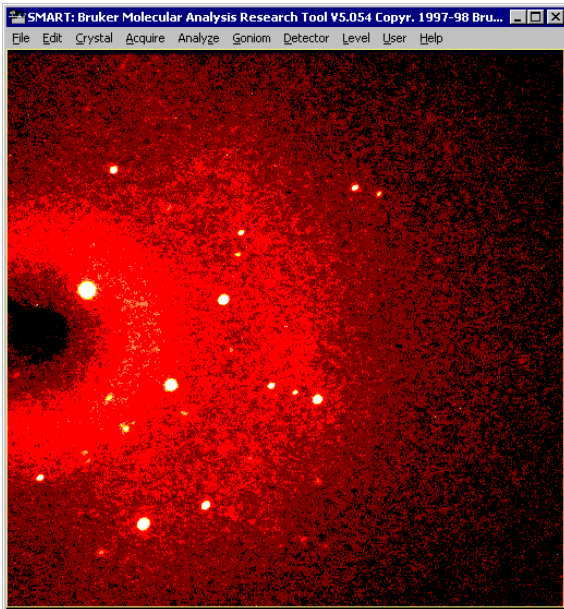
структурная амплитуда
(x_j, y_j, z_j – фракционные координаты атомов,
 f_j – атомные факторы рассеяния)

Обратная задача теории рассеяния (решается в PCA)

$$\rho_{\text{эл}}(xyz) \sim \sum F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

обратное преобразование Фурье

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \rightarrow F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp i\varphi_{hkl}: \text{проблема фаз}$$



Получение дифрактометрических данных в рентгеноструктурном анализе

Монокристалльный дифрактометр SMART (ИНЭОС РАН)

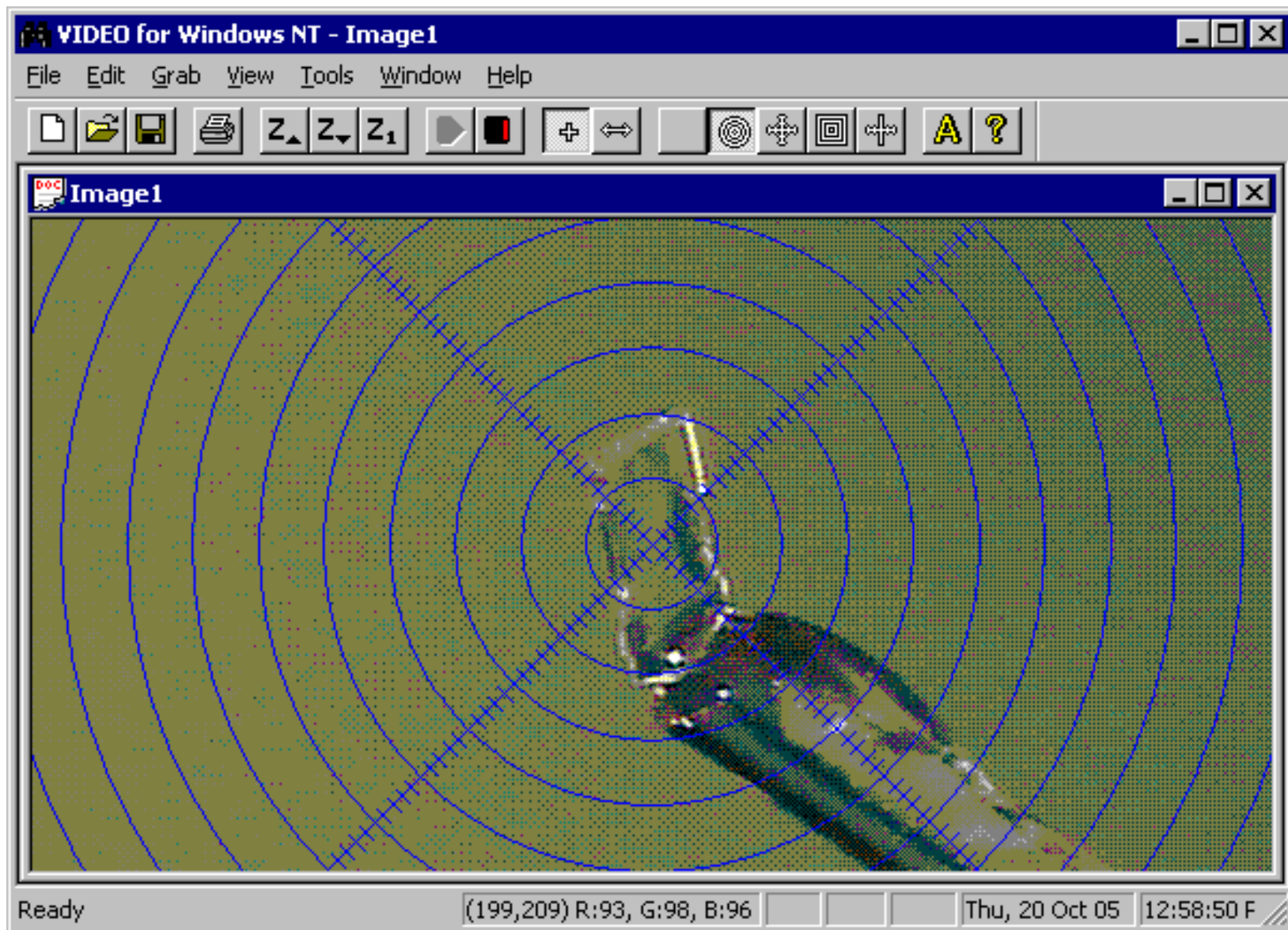




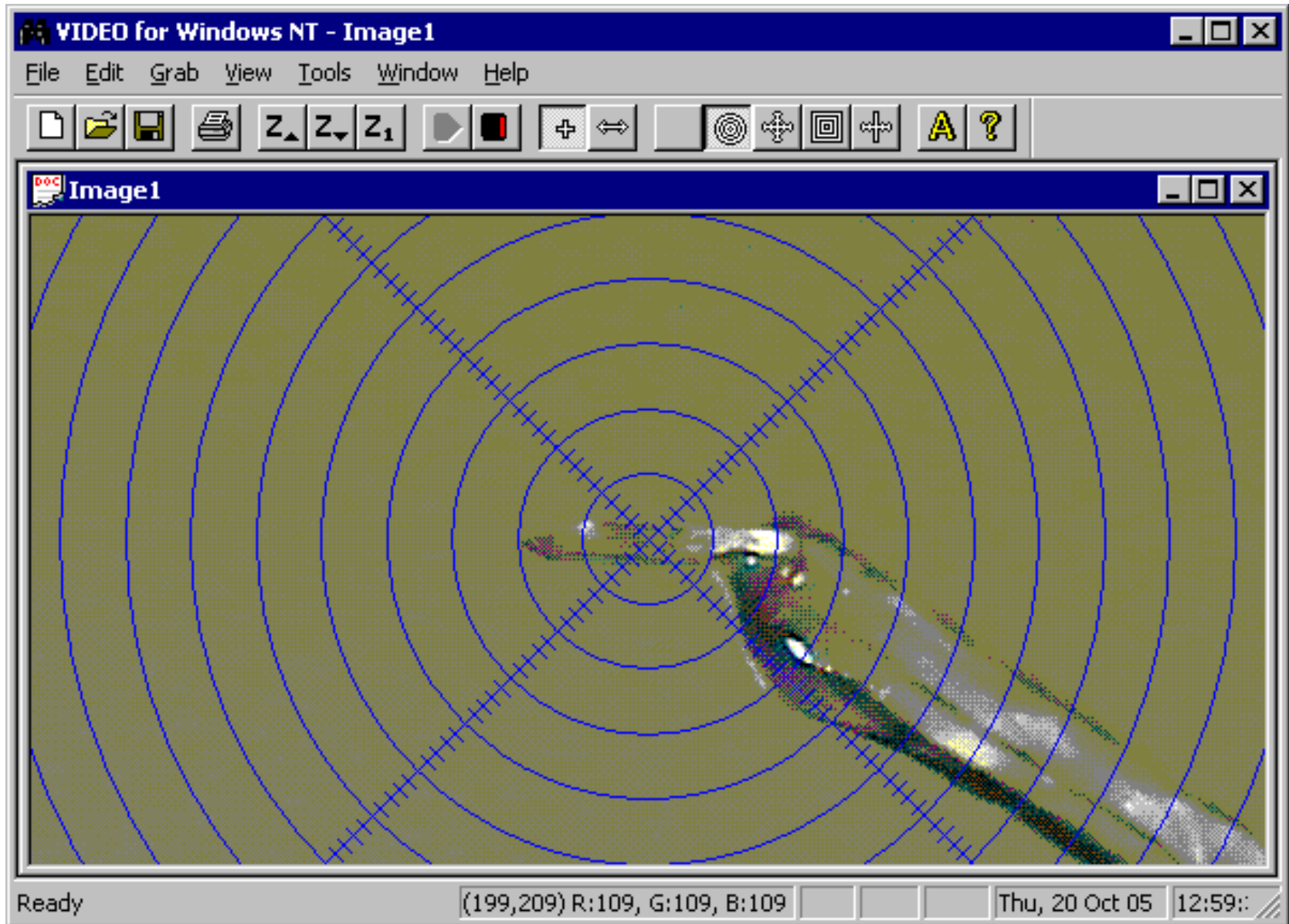
Держатель, игла и монокристалл



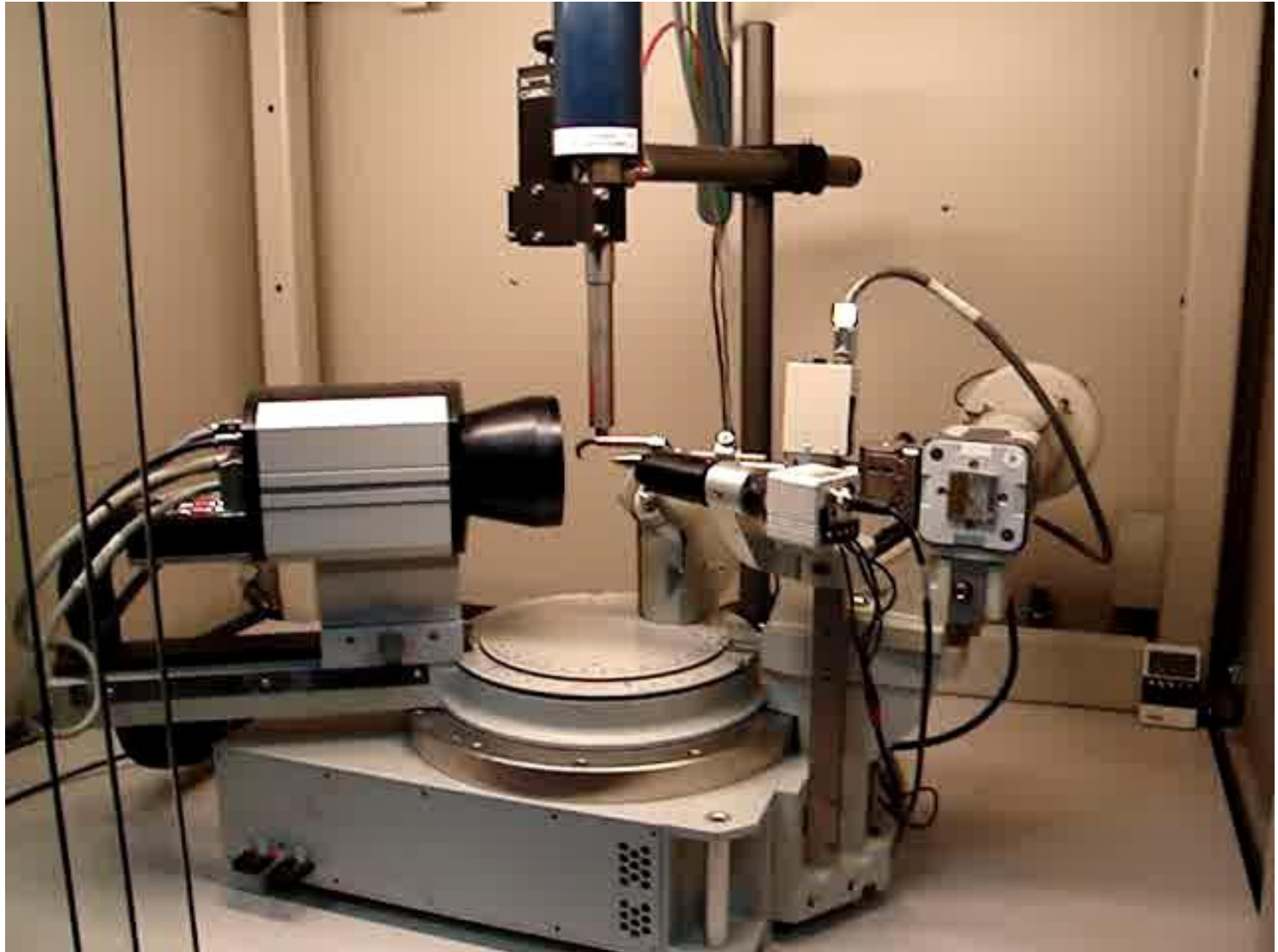
Кристалл под микроскопом

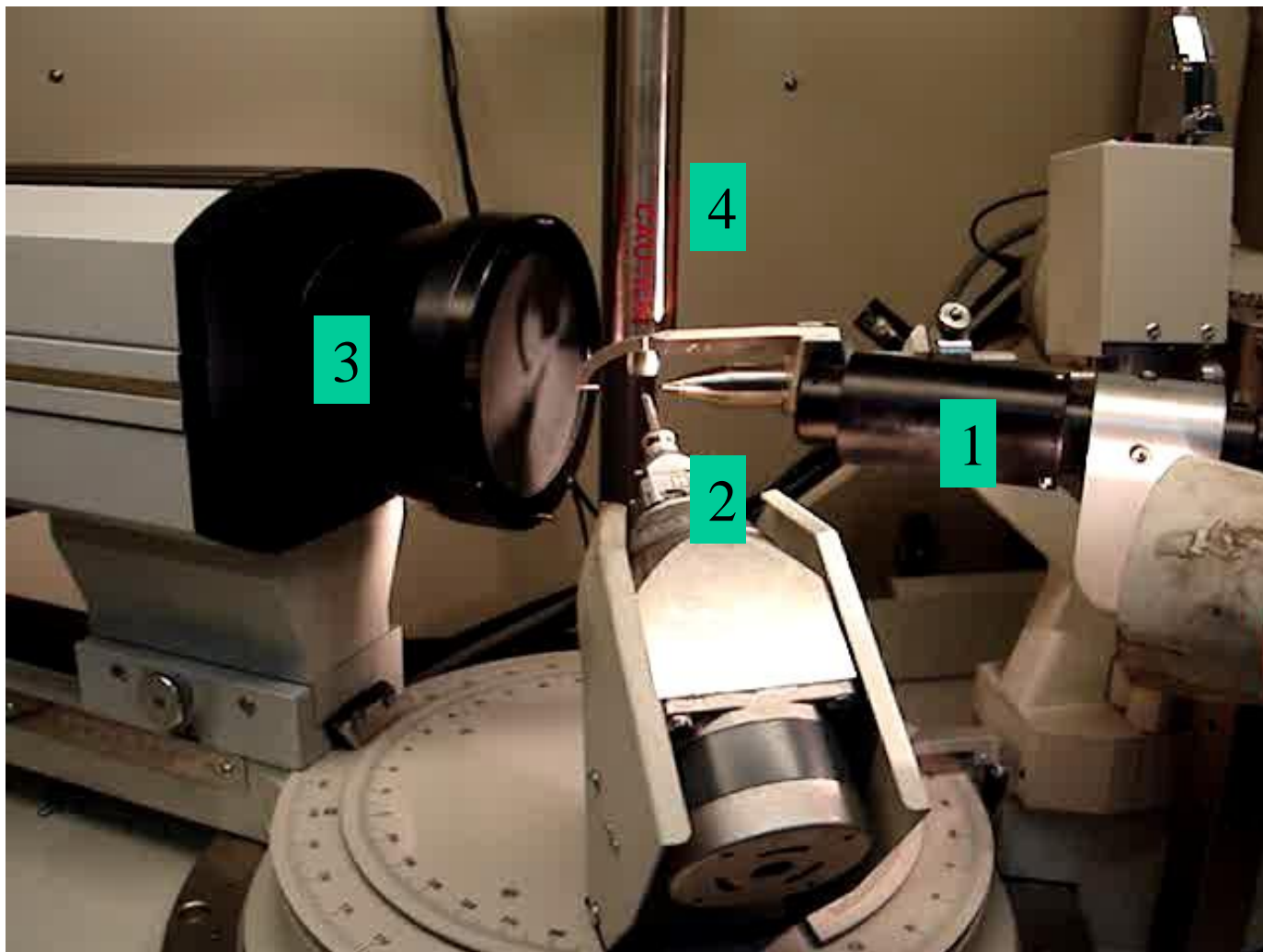


Центрирование в рентгеновском пучке



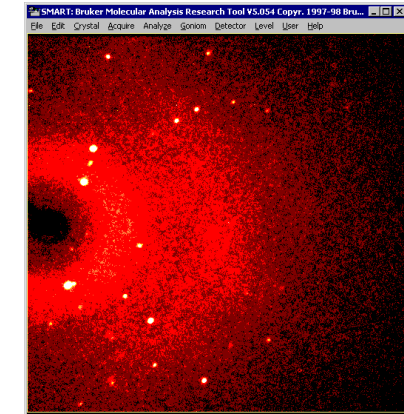
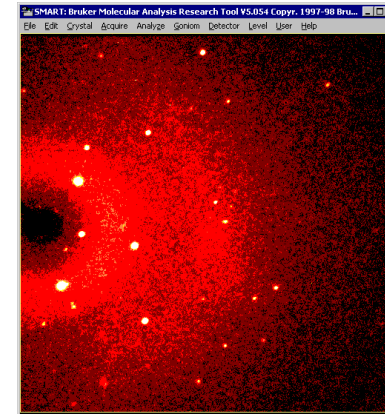
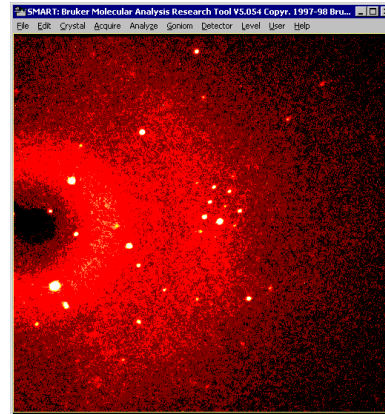
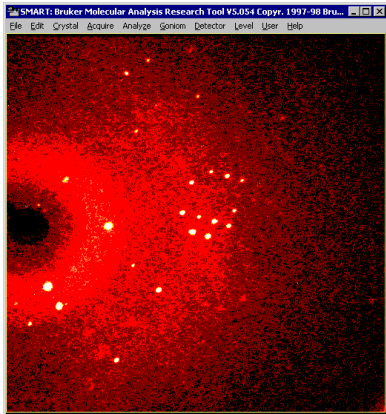
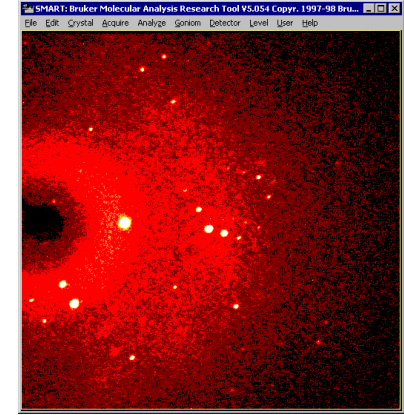
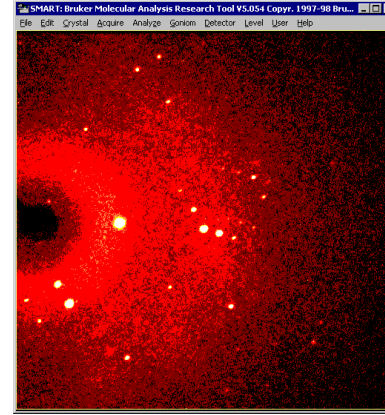
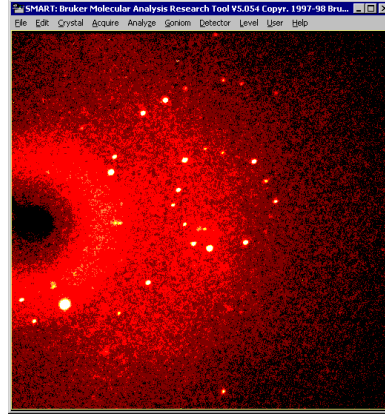
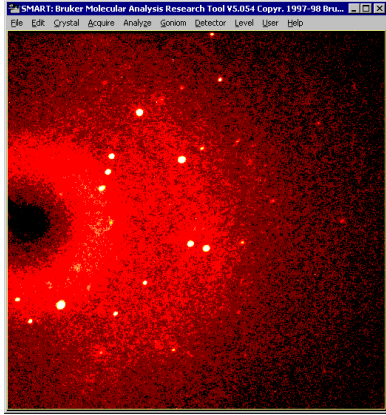
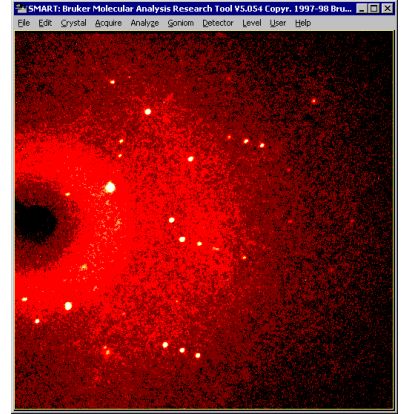
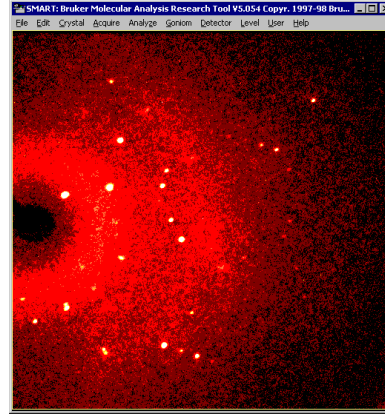
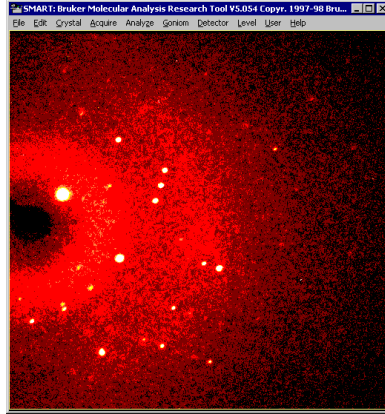
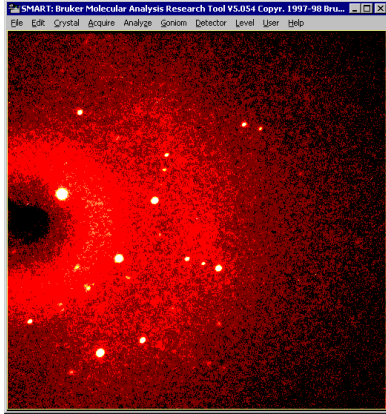
Общий вид гониометра





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

Последовательные “кадры” 2D-детектора



Этапы обработки массива дифракционных данных

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

индексирование

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 $\{\phi_{hkl}\}$

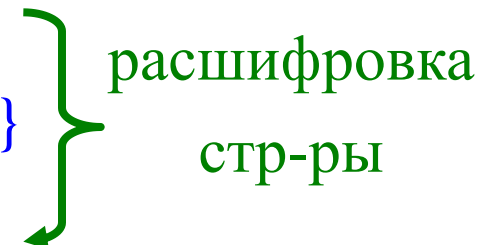
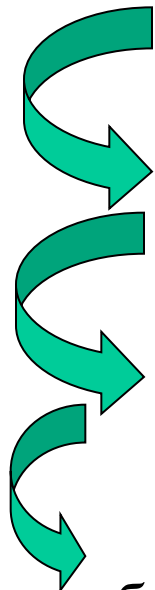
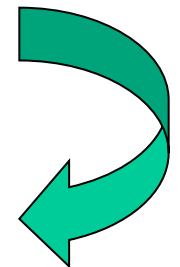
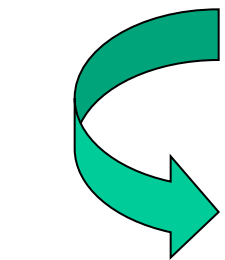
то же + пробные амплитуды $\{F_{hkl}\}$

серия фурье-преобразований

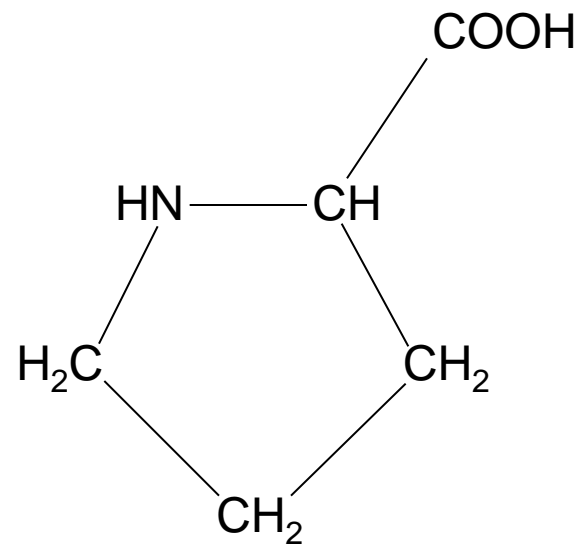
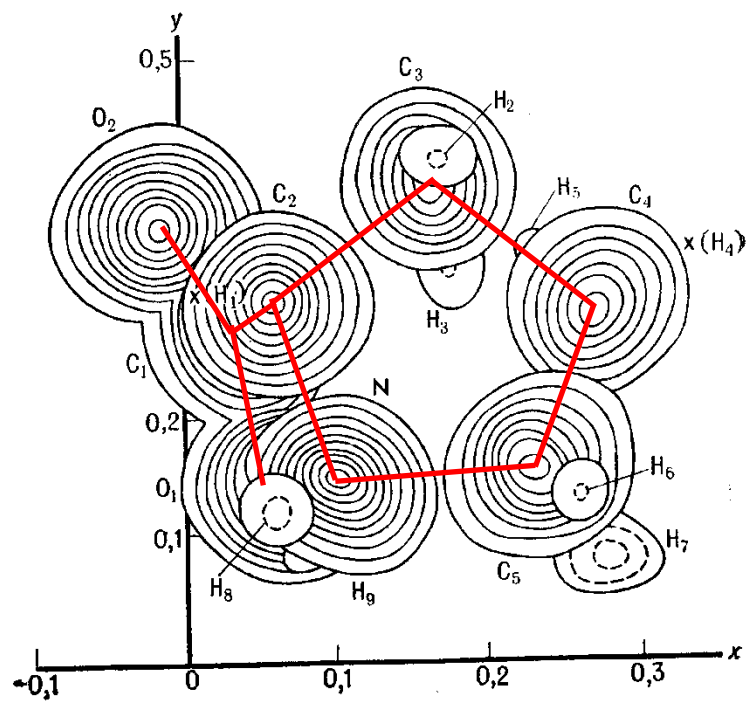
то же + пробные координаты атомов $\{x_i/a, y_i/b, z_i/c\}$

уточнение МНК

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

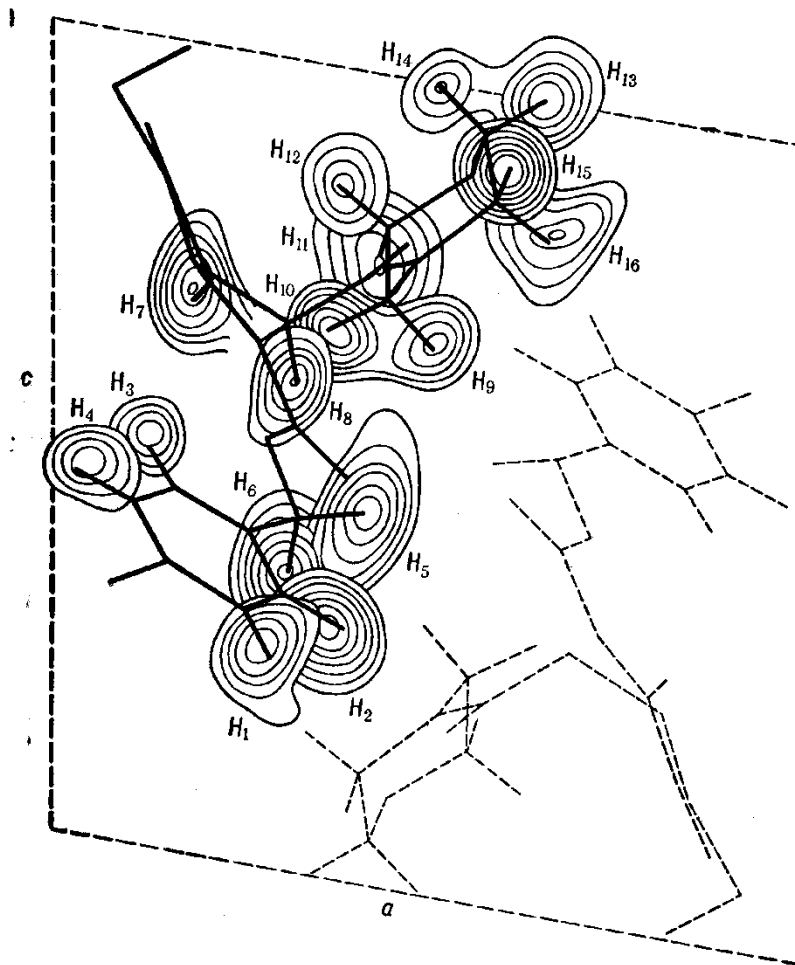


Выявление атомов в фурье-синтезе



L-пролин

Положения Н из разностного фурье-синтеза

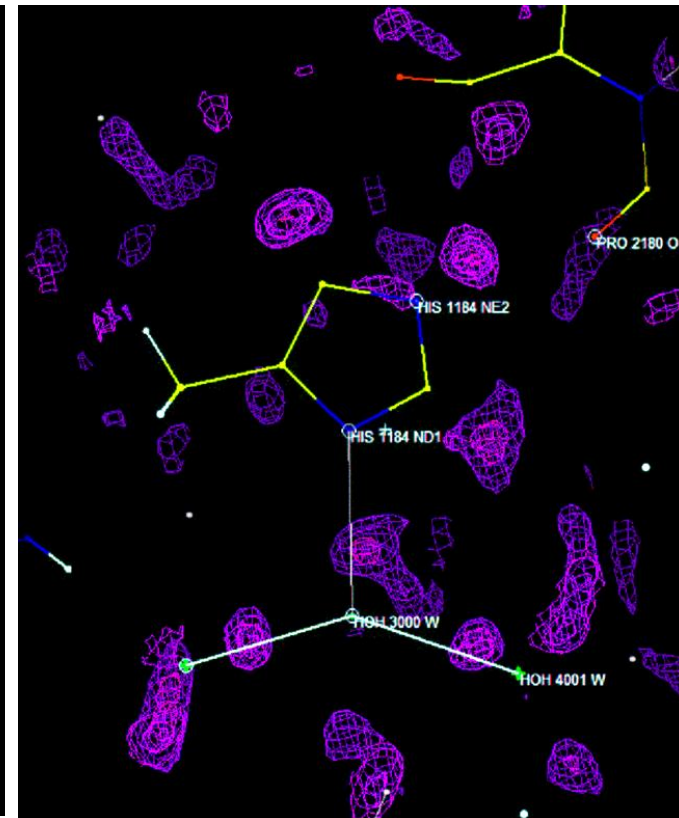
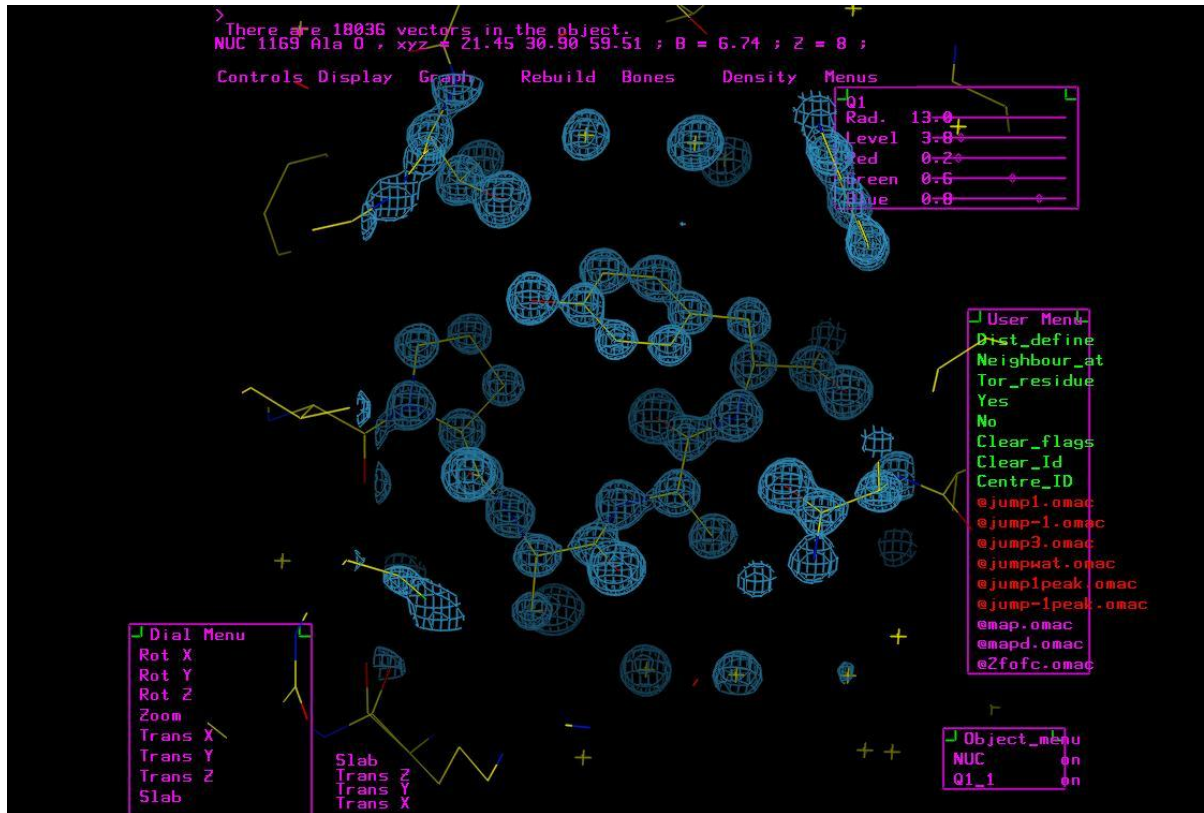


Р и с. 240
Набор сечений разностных синтезов, по которому локализованы атомы водорода (изолинии проведены в произвольной шкале) в структуре парабромбензильного эфира 2H-тиоцирина (Smith e. a., 1972)

Современное представление на экране компьютера

$\rho(xyz)$

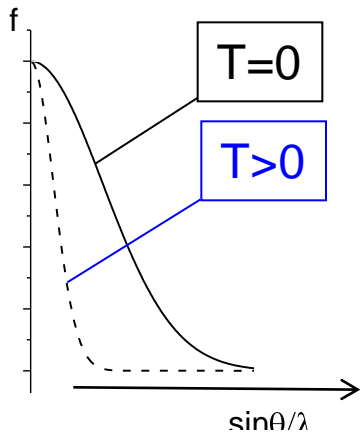
$\delta\rho(xyz)$



Температурный фактор

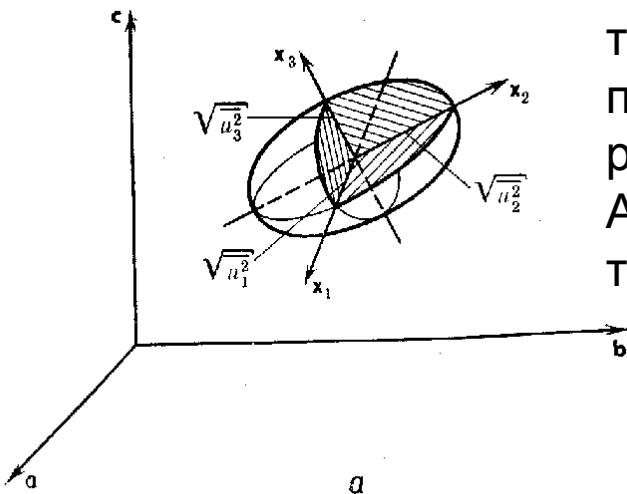
$F_{hkl} \sim \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$ структурная амплитуда

При увеличении температуры электронная плотность атомов размывается в пространстве из-за теплового движения; их рассеивающая способность снижается



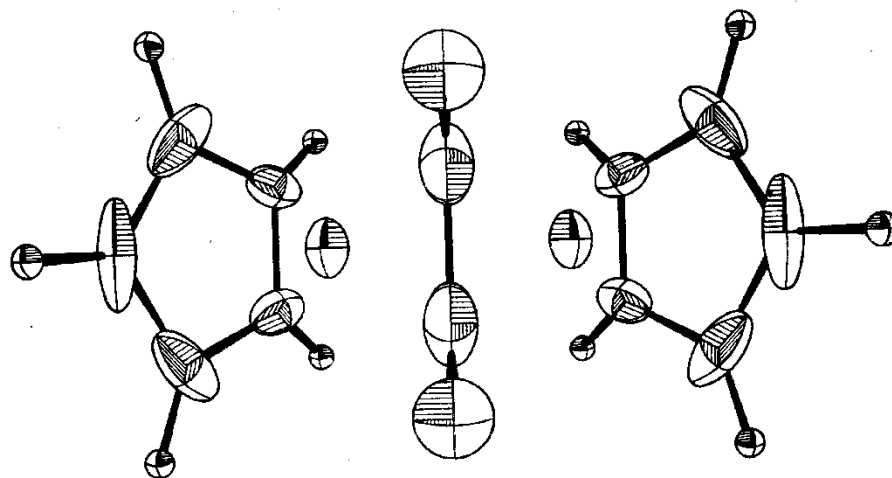
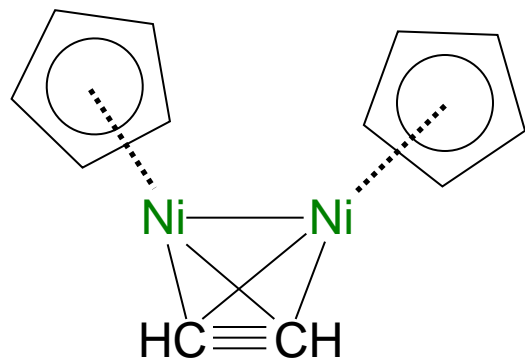
$$f_j = f_j^{(0)} \tau_j = f_j^{(0)} e^{-u_j^2 S^2}$$

где $f_j^{(0)}$ – рассеивающая способность неподвижного атома,
 $\tau_j = \exp[-B_j(\sin\theta/\lambda)^2]$ (<1) – температурный фактор,
 B_j – параметр смещения в изотропном приближении
 $B_j = 8\pi^2 u_j^2 \approx 78.9 u_j^2$



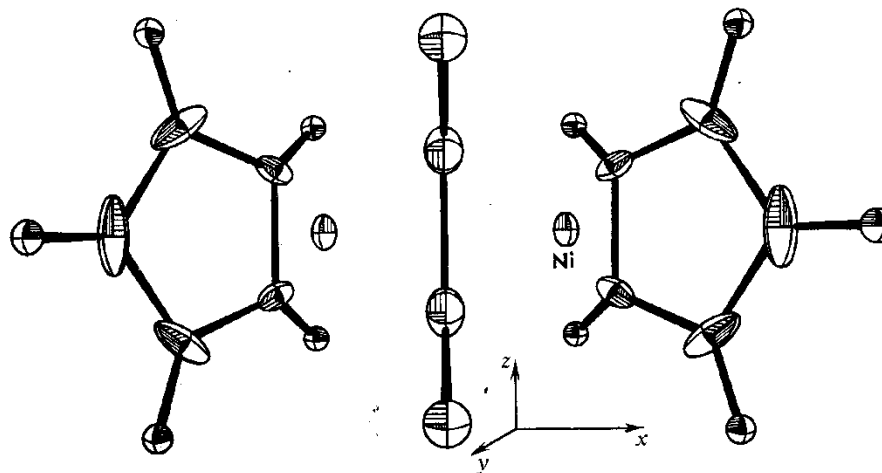
тепловой параметр в анизотропном гармоническом приближении: $\|B_{ij}\|$ – симметричный тензор 2-го ранга (6 варьируемых параметров).
 Ангармоническое приближение – симметричный тензор n-го ранга, (15 пар-ров, ...)

Бис-циклопентадиенил-μ-ацетилен-диникель



300 K

1
1
1



77 K

R-фактор (фактор расходимости):

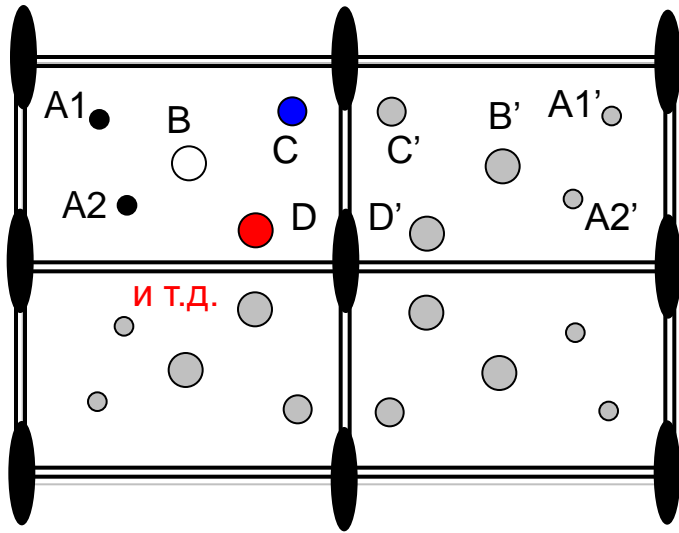
$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{hkl}^{\text{выч.}}| - |F_{hkl}^{\text{эксп.}}|)}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{\text{эксп.}}|}$$

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.) $\leq 1^\circ$.

Главный результат РСА – атомная структура кристалла:
расположение атомов в симметрически независимой части
его элементарной ячейки и их тепловые параметры

Pmm2



Длины связей, валентные углы и т.д.
рассчитывают из координат атомов
и параметров ячейки. Отсюда же
рассчитывают набор $\{F_{hkl}^{в.ч.}\}$

Модельный пример:

вещество X, $a = \dots, b = \dots, c = \dots,$

$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 90^\circ, Z = \dots,$ группа Pmm2,

5 атомов в независимой части ячейки

Кристаллическая структура X

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

A(1)

A(2)

B

C

D

Текстовый файл name.hkl

h	k	l	интенс.	фон
0	-1	0	0.10	0.10
0	-3	0	-0.80	1.10
0	-4	0	2326.90	25.70
0	-5	0	2.40	2.30
0	-6	0	2.20	2.90
0	-7	0	0.70	2.90
0	-8	0	932.00	21.00
0	-9	0	3.60	3.80
0	-10	0	1275.30	25.60
0	-11	0	8.30	3.80
0	-12	0	1392.50	26.70
0	-13	0	7.50	3.50
0	-14	0	256.80	14.10
0	-15	0	17.80	6.00
0	-16	0	1457.90	35.90
0	-17	0	29.80	7.80
0	-18	0	665.50	26.80
0	-19	0	33.20	8.30
0	-20	0	768.40	29.90
0	-21	0	22.00	7.20
0	-22	0	424.50	21.10
0	-23	0	5.50	4.80

Систематические
погасания

Текстовый файл name.ins

```

TITL vas3 in lba2
CELL 0.71073 11.6820 34.4430 7.0970
90.000 90.000 90.000
ZERR 8.00 0.0112 0.0297 0.0107
0.000 0.000 0.000
LATT -2
SYMM -X, -Y, Z
SYMM 0.5+X, 0.5-Y, Z
SYMM 0.5-X, 0.5+Y, Z
SFAC C H O CL
UNIT 112 80 24 32
TEMP -100
    
```

**Место для координат атомов и другой
структурной информации**

x/a	y/b	z/c	U _{ij} ...
---	---	---	---

END

Программа Olex: расшифровка и уточнение структур в РСА

Tutorials

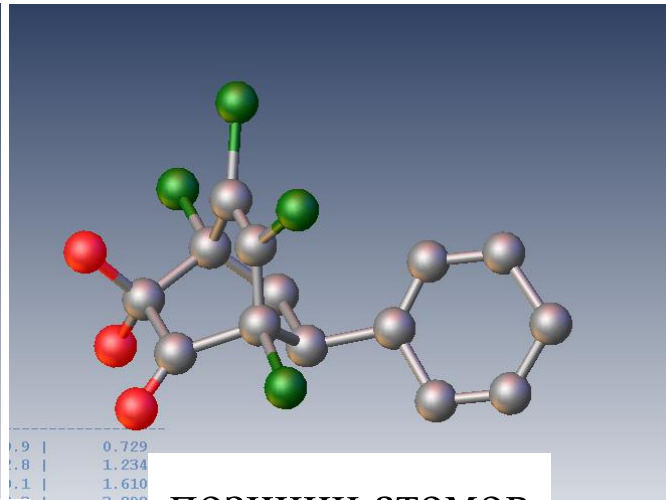
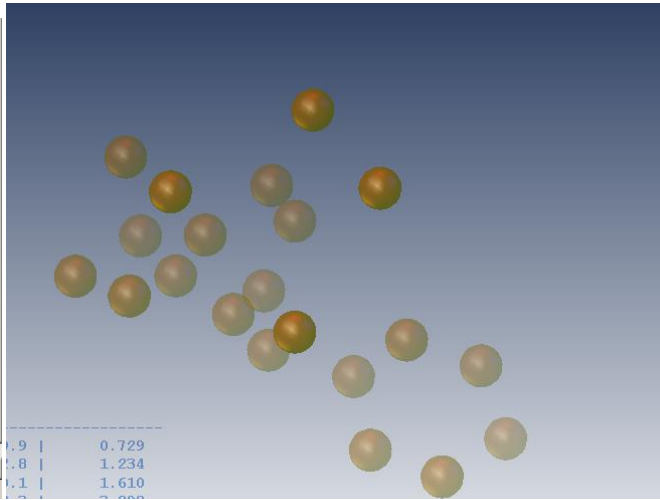
Extension Modules

Settings

News

Please cite us in your publications:
Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H.,
OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program (2009).
J. Appl. Cryst., 42, 339-341.

Version 1.2.7



позиции атомов

синтез Фурье с пробными F_{hkl}

RU

File Edit View Structure Mode Tools Model Select Help

изотропное приближение, R=11.65%

R1: 0.1165 for 3467 reflections $I \geq 2\sigma(I)$
wR2 = 0.2983, GooF: 1.7028
Difference map: max=3.20, min=-2.70
Largest shift/esd is 4.7244 for C11.uiso
Checking absolute structure...
Hooft y: 0.13(6)
Flack x: 0.2(2)
Refinement CIF file has been merged with the meta-data cif file
Deleting Q16Q.Q16 Q19Q.Q19 Q14Q.Q14 Q18Q.Q18 Q13Q.Q13 Q11Q.Q11 Q5Q.Q5 Q8Q.Q8 Q12Q.Q12 Q20Q.Q20

problem_1

C:\бак\2016_весна\задачи\problem_1.ins

C14H10O3Cl4

a = 11.682(11)	$\alpha = 90^\circ$	Z = 8
b = 34.44(3)	$\beta = 90^\circ$	Z' = 1
c = 7.097(11)	$\gamma = 90^\circ$	V = 2856(6)

R1 = 11.65%

Shift	4.724	Max Peak	3.2	Min Peak	-2.7	GooF	1.703	0.2(2)
-------	-------	----------	-----	----------	------	------	-------	--------

Home Work View Tools Info

Start

- Open Existing Structure or Data File
- Sample Structures: [Sucrose](#) | [THPP](#) | [Co110](#) | [ZP2](#) | [ZZULI2](#) | [Water](#) | 183
- Documentation: [Online](#) | [Static PDF](#)
- GUI Width: [Narrow Panel](#) | [Standard Panel](#)

Tutorials

Extension Modules

Settings

News

Please cite us in your publications:
Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H.,
OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program (2009).
J. Appl. Cryst., 42, 339-341.

Этапы расшифровки и уточнения структуры по программе Olex 2



problem_1 Iba2

C:\Базы\2016_весна\..._адачи\problem_1.ins

C14H10O3Cl4

a = 11.682(11)	$\alpha = 90^\circ$	Z = 8	R1 = 6.70%
b = 34.44(3)	$\beta = 90^\circ$	Z' = 1	
c = 7.097(11)	$\gamma = 90^\circ$	V = 2856(6)	

Shift: 0.287 Max Peak: 0.7 Min Peak: -0.7 Goof: 1.079 0.18(13)

Home Work View Tools Info

Start

- Open Existing Structure or Data File
- Sample Structures: Sucrose | THPP | Co11
- Documentation: Online | Static PDF
- GUI Width: Narrow Panel | Standard Panel

Tutorials

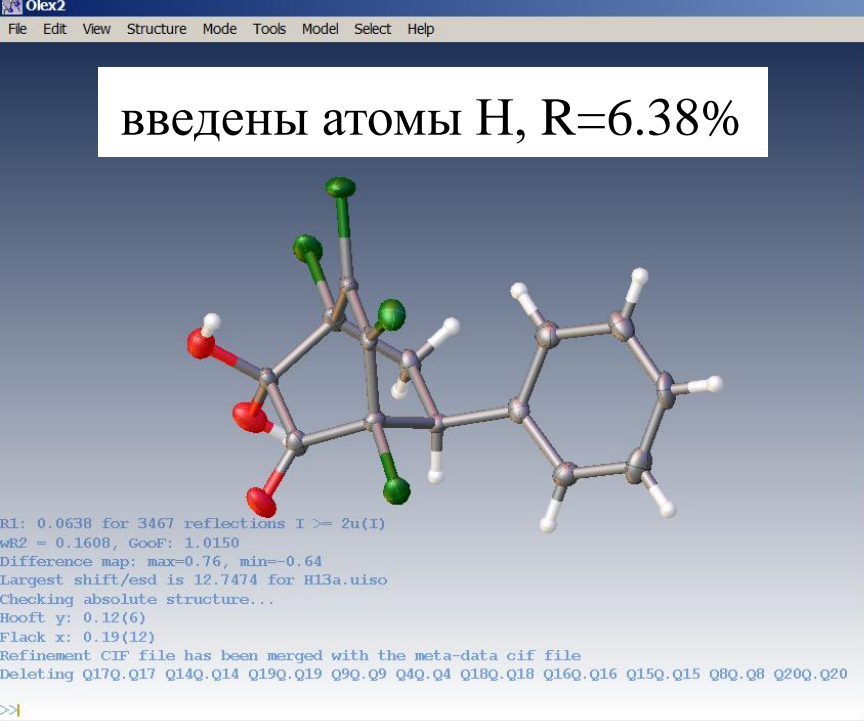
Extension Modules

Settings

News

Please cite us in your publications:
 Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H.
 OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program (2009).
 J. Appl. Cryst., 42, 339-341.

некоторые из максимумов $\Delta\rho_{эл}$
 в разностном ряде Фурье
 — это позиции атомов Н



problem_1 Iba2

C:\Базы\2016_весна\..._адачи\problem_1.ins

C14H10O3Cl4

a = 11.682(11)	$\alpha = 90^\circ$	Z = 8	R1 = 6.38%
b = 34.44(3)	$\beta = 90^\circ$	Z' = 1	
c = 7.097(11)	$\gamma = 90^\circ$	V = 2856(6)	

Shift: 12.747 Max Peak: 0.8 Min Peak: -0.6 Goof: 1.015 0.19(12)

Home Work View Tools Info

Start

- Open Existing Structure or Data File
- Sample Structures: Sucrose | THPP | Co110 | ZP2 | ZZULI2 | Water | 183
- Documentation: Online | Static PDF
- GUI Width: Narrow Panel | Standard Panel

Tutorials

Extension Modules

Settings

News

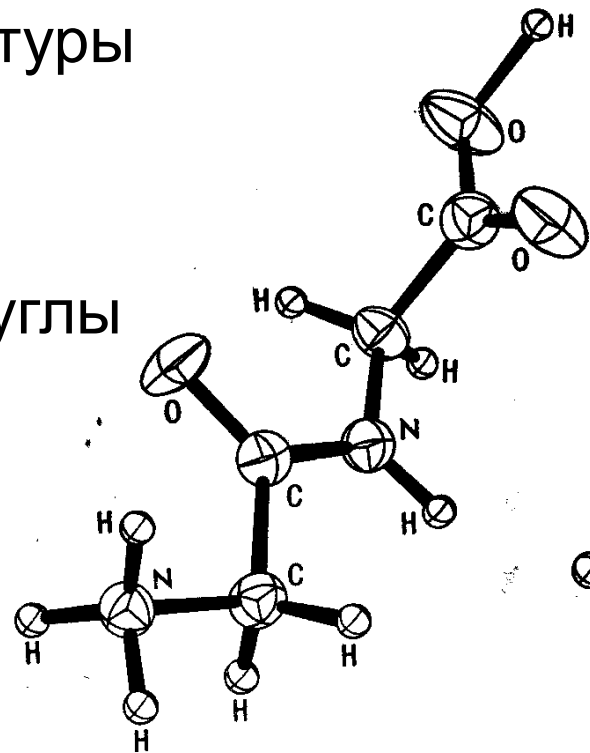
Please cite us in your publications:
 Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H.
 OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program (2009).
 J. Appl. Cryst., 42, 339-341.

OLEX²

кристаллическая
 структура найдена,
 ее уточнение МНК
 завершено

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 $T = \exp[-1/4 (B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)]$ по результатам высокоуглового уточнения (для атомов H приведены изотропные температурные факторы)

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

Современная форма: crystallography information file (*.cif)

ражениям.

Кристалл I ромбический, при 153 K $a = 6,1460(6)$, $b = 11,855(1)$, $c = 15,544(1)$ Å, $Z = 4$, пр. гр. $R\bar{3}m$, 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

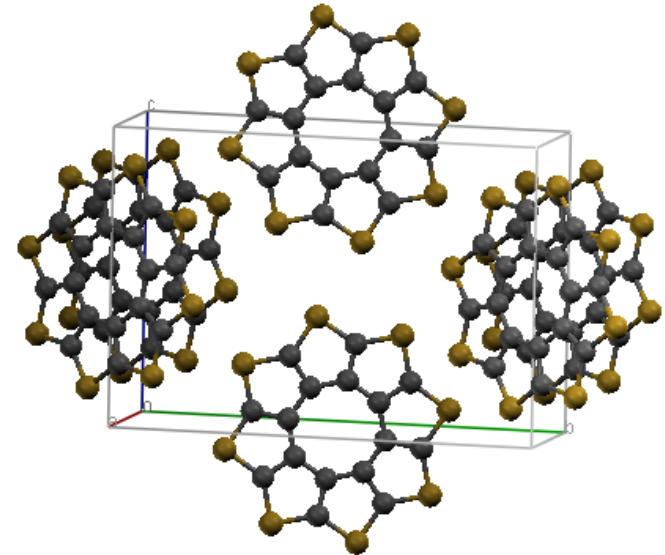
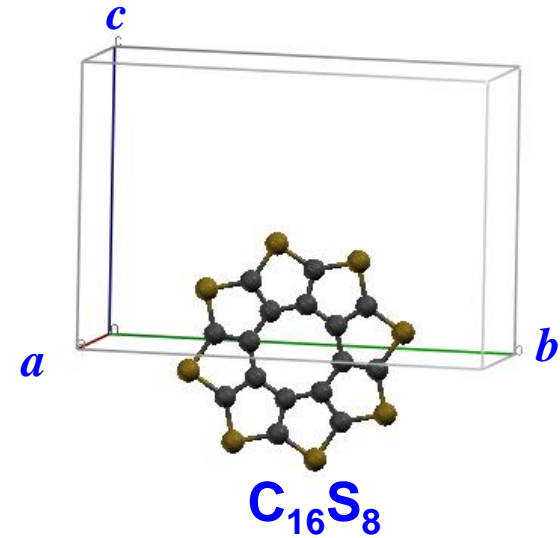
Полная информация о кристаллической структуре: *crystallography information file (*.cif)*

'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and
6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting Monoclinic
_symmetry_space_group_name_H-M **'P21/n'**
_symmetry_space_group_name_Hall '-P 2yn'

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
'-x, -y, -z'
'x-1/2, -y-1/2, z-1/2'

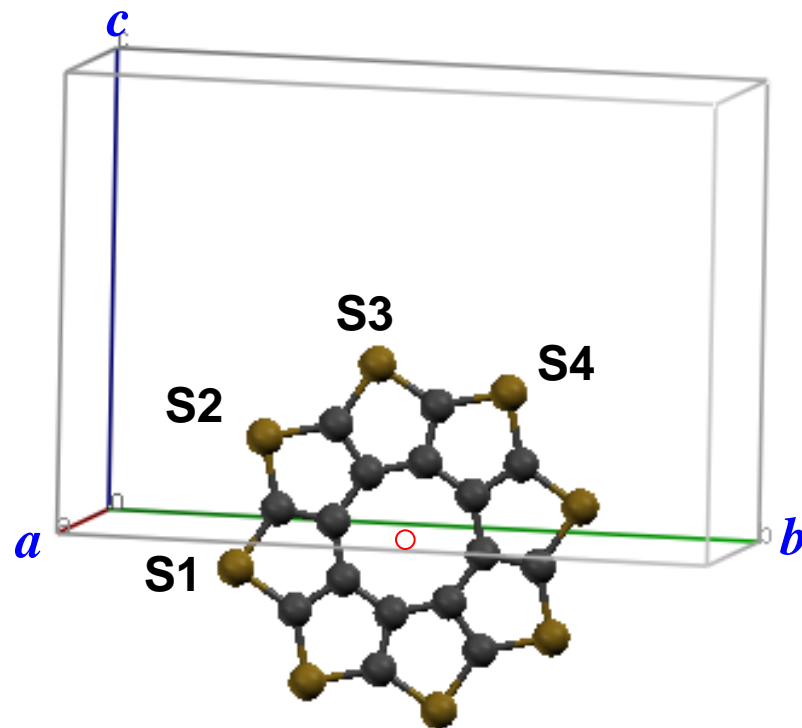
_cell_length_a	3.86640(10)
_cell_length_b	16.5115(2)
_cell_length_c	11.1393(2)
_cell_angle_alpha	90.00
_cell_angle_beta	94.0035(8)
_cell_angle_gamma	90.00
_cell_volume	709.40(2)
_cell_formula_units_Z	2



Положения атомов в элементарной ячейке кристалла:
фракционные координаты в симметрически независимой части ячейки

V.G.Nenajdenko, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7367:

loop_				
_atom_site_label				
_atom_site_type_symbol				
_atom_site_fract_x				
_atom_site_fract_y				
_atom_site_fract_z				
---	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	
S1 S	0.94498(5)	0.271159(11)	-0.058458(17)	
S2 S	0.82094(5)	0.302381(11)	0.220396(17)	
S3 S	0.50706(6)	0.448621(12)	0.372048(17)	
S4 S	0.18694(5)	0.626066(12)	0.305399(17)	
C1 C	0.68218(19)	0.41603(4)	-0.08675(6)	
C2 C	0.68130(19)	0.39919(4)	0.03801(6)	
C3 C	0.57806(19)	0.44130(4)	0.14081(6)	
C4 C	0.42654(19)	0.51790(4)	0.16133(6)	
C5 C	0.8172(2)	0.35326(4)	-0.15073(7)	
C6 C	0.8147(2)	0.32353(4)	0.06676(7)	
C7 C	0.6376(2)	0.39732(4)	0.24550(7)	
C8 C	0.3728(2)	0.53106(4)	0.28098(6)	



**Программы визуализации
структур**

1. **Diamond** (неорганика)
2. **Mercury** (молекулярные кристаллы)