

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Факультет хімії та екології

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

Любомир Гулай

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУК

Методичні рекомендації

до практичних робіт

для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти
спеціальності 102 Хімія

Луцьк

2024

УДК 548.312/.315(072)

Г 94

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 3 від 21 листопада 2024 р.).

Рецензенти:

Василина Шемет - кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри харчових технологій та хімії Луцького національного технічного університету.

Людмила Піскач - кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Гулай Любомир

Г 94 **Гулай Л. Д.** Методи визначення кристалічної структури сполук. Методичні рекомендації до практичних робіт. Для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності 102 Хімія. Луцьк: ПП Іванюк. В.П, 2024. – 42 с.

Наведено методики виконання та оформлення 4 практичних робіт, а також контрольні запитання. Для студентів спеціальності 102 Хімія.

УДК 548.312/.315(072)

© Гулай Л.Д., 2024

© Волинський національний університет
імені Лесі Українки, 2024

Зміст

ВСТУП	4
Практична робота №1. Обробка порошкової дифрактограми зразка	5
Практична робота №2. Індесування порошкограм	12
Практична робота №3. Розрахунок кристалічної структури сполуки відомого структурного типу методом полікристалу	19
Практична робота №4. Визначення кристалічної структури сполуки методом монокристалу	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	41

ВСТУП

Практичний курс дисципліни «Методи визначення кристалічної структури сполук» охоплює:

- характеристику основних методів дослідження кристалічної структури сполук;
- вибір методу дослідження в залежності від характеру вихідного зразка;
- підготовку зразка для дослідження;
- проведення рентгенівського дослідження методом полікристалу чи монокристалу;
- розрахунок кристалічної структури за результатами експерименту.

Методичні вказівки дають змогу оволодіти:

- основами проведення експерименту із дослідження кристалічної структури сполук;
- практичними методиками визначення кристалічної структури методом полікристалу та монокристалу.

Методичний посібник включає завдання розрахункового та описового характеру.

Практична робота №1

Обробка порошкової дифрактограми зразка

Мета роботи: засвоїти методику обробки порошкової дифрактограми зразка.

Прилади і матеріали: експериментальна порошкограма, програма WinCSD (Cell).

Теоретична частина

Дифрактограму полікристалічного зразка можна отримати за допомогою будь-якого порошкового дифрактометра, який дозволяє зберігати експериментальні дані в цифровому вигляді. В нашій роботі для отримання дифрактограм використано автоматичний дифрактометр ДРОН 4-13, який дає змогу проводити зйомку по точках. Для наших потреб достатньо проводити експеримент в інтервалі кутів 2θ рівному $10 - 100^\circ$ (крок зйомки становить $0,05^\circ$, час відліку в точці - 20 с). Отримана за таких умов дифрактограма може бути використана для якісного проведення розрахунку кристалічної структури сполуки.

В результаті проведеного експерименту отримуємо цифровий двомірний масив: кут 2θ - інтенсивність (I). Отримана дифрактограма після первинної обробки має формат *.prg, який використовується для роботи за допомогою програми WinCSD. Для роботи з іншими програмами потрібний інший формат дифрактограми, який можна отримати за допомогою допоміжних програм-перетворювачів. Дифрактограму зразка можна прочитати в будь-якому текстовому редакторі. Загальний вигляд її такий

```
10.0000 .05000
131 126 128 126 122 127 123 123 123 124
119 124 121 122 120 124 120 121 117 120
115 117 119 120 117 119 115 115 117 115
115 117 121 117 118 126 125 122 115 110
```

114 110 111 105 109 110 110 105 110 109
 105 109 110 108 105 107 107 110 105 110

.....

 40 38 34 35 37 36 33 33 31 32
 33 37 35 36 34 35 37 38 36 36
 33

Перша стрічка містить початковий кут зйомки ($10,0000^\circ$), а також крок зйомки ($0,0500^\circ$). Починаючи з другої стрічки і до останньої наведено значення інтенсивностей. Перше значення інтенсивності відповідає куту 2θ 10° . Наступні значення наведені з кроком $0,05^\circ$, тобто відповідають кутам 2θ $10,05^\circ$, $10,10^\circ$ і т.д. Останнє значення інтенсивності (33) відповідає куту 2θ 100° .

Загальний вигляд дифрактограми зразка сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ показано на рис. 1.1.

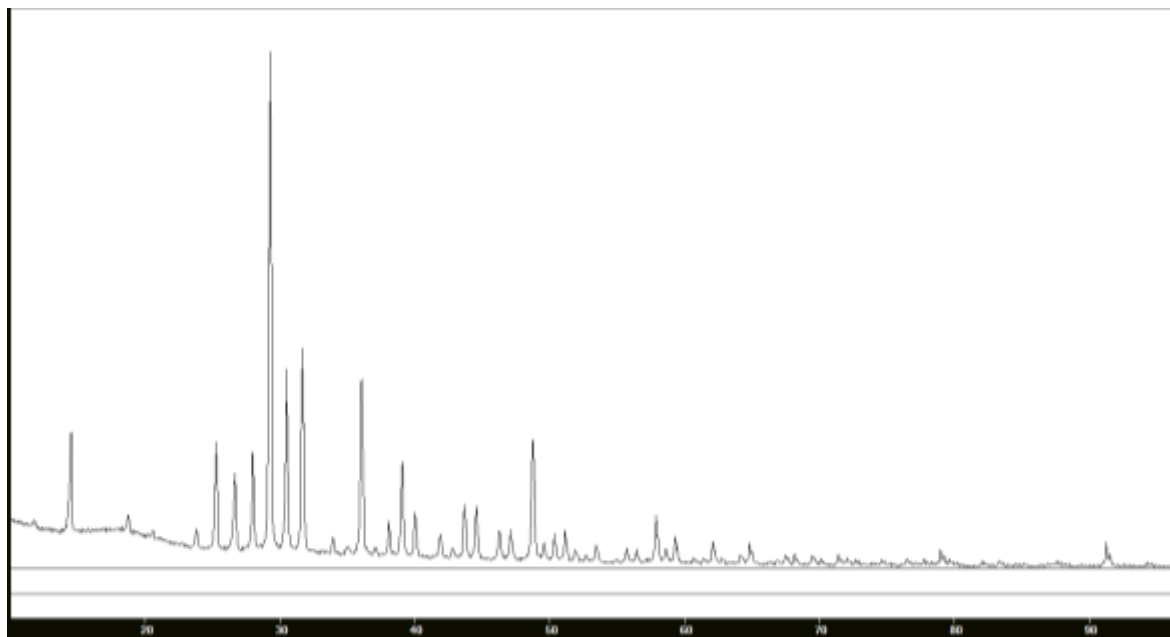


Рис. 1.1. Дифрактограма зразка сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$.

Вісь абсцис відповідає значенням кута 2θ , вісь ординат - інтенсивностям (I). Графічно дифрактограму можна умовно розділити на

складові. Нижня плавна лінія називається фоном. При розрахунку кристалічної структури сполуки лінія фону описується програмою WinCSD автоматично. Деякі версії програм вимагають ручного проведення лінії фону (програма DBWS). Горби різної інтенсивності називають відбиттями від площин, які можна провести в елементарній комірці. Чим вище співвідношення пік/фон, тим кращої якості є отримана дифрактограма.

Взаємозв'язок міжплощинних відстаней (d) і кутів 2Θ описує рівняння Брега

$$2d\sin\Theta = n\lambda, \text{ де}$$

d – міжплощинна відстань;

Θ - кут відбиття;

λ - довжина хвилі випромінювання;

n – порядок відбиття.

З наведеного вище рівняння Брега можна отримати значення кута Θ (чи 2Θ):

$$2\Theta = 2 \cdot \arcsin(n\lambda/2d).$$

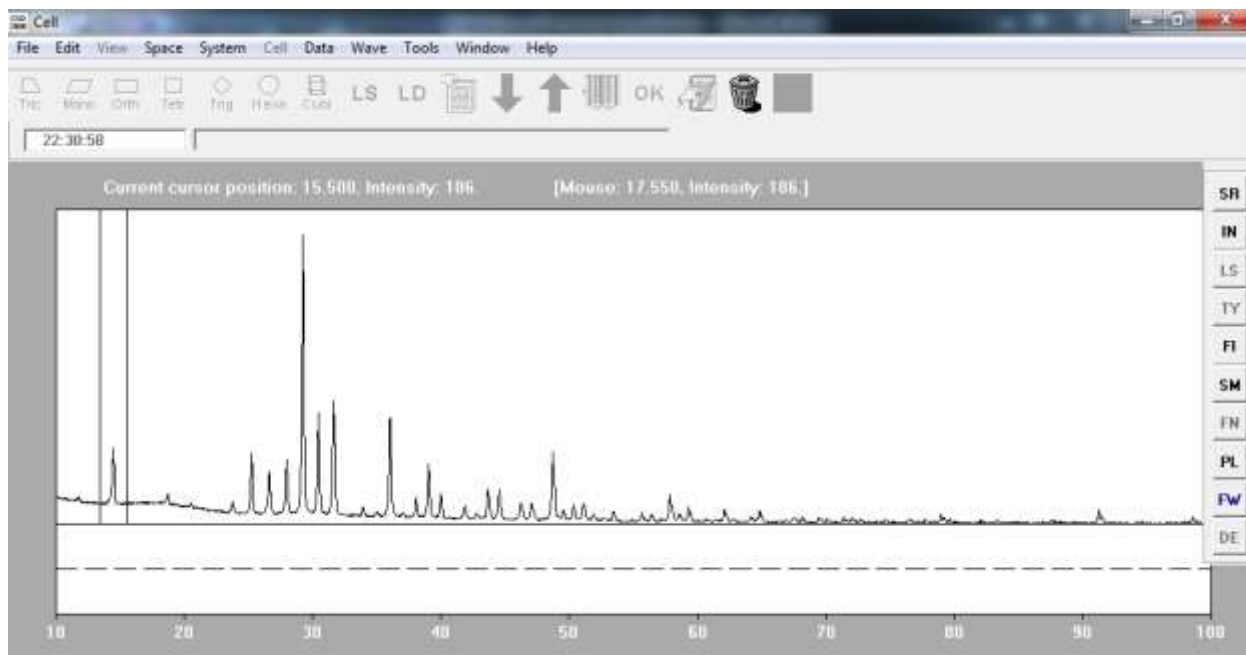
Кожній атомній площині у структурі сполуки відповідає певне відбиття. Чим більше атомів знаходиться в даній площині чи близько до неї, тим інтенсивнішим є відбиття.

Хід виконання роботи

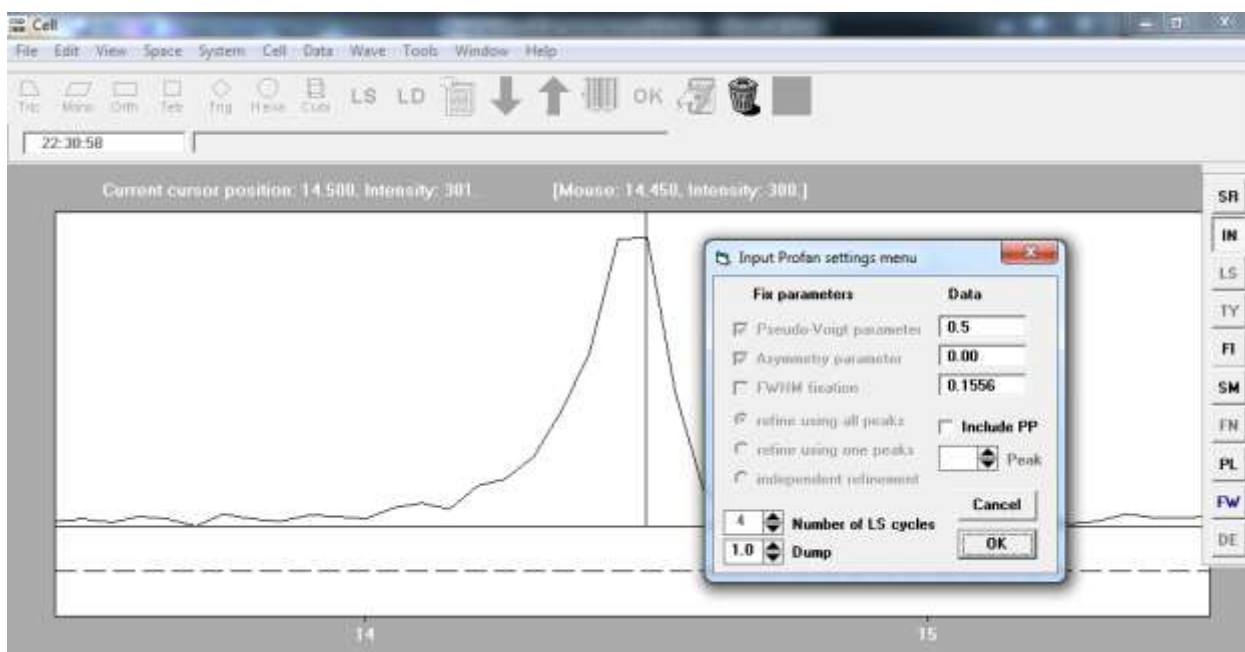
Для роботи потрібно заінсталювати програму WinCSD. Програму можна знайти у вільному доступі на офіційній сторінці за адресою <https://wincsd.eu/> [1]. Перед скачуванням програми потрібно зареєструватися. Разом із програмою потрібно скачати інструкцію, в якій вказано рекомендації з інсталяції програми. При публікації результатів роботи з програмою WinCSD слід цитувати посилання [2]. Всі робочі файли містяться в одній теці (рекомендовано WinCSD). В залежності від

поставленого завдання використовуємо різні підпрограми. В цій роботі використовуємо підпрограму Cell. Послідовність команд така:

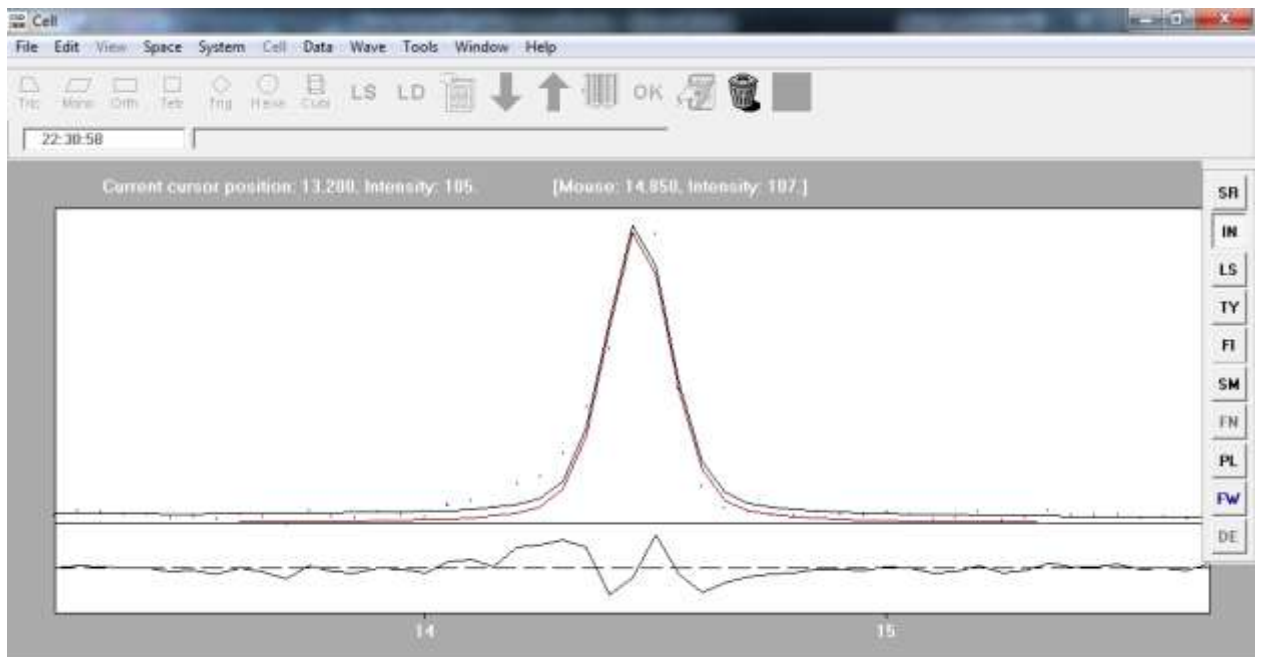
1. Запускаємо підпрограму Cell шляхом подвійного натискання лівої кнопки миші.
2. Відкриваємо (File→OpenPRO) файл з необхідною нам дифрактограмою зразка. Цей, а також наступні робочі файли потрібно розмістити в одній і тій же самій теці. Всі робочі файли повинні мати однакове ім'я. Вихідний файл дифрактограми має формат *.pro.
3. У верхньому рядку відкриваємо меню Window і вибираємо опцію Profan.
4. У верхньому рядку відкриваємо меню Wave і вибираємо тип випромінювання (за замовчуванням використовується $\text{CuK}\alpha$).
5. Після цього переходимо безпосередньо до роботи з дифрактограмою. За допомогою стрілок курсора (\leftarrow чи \rightarrow) вибираємо окремий пік або групу піків. Бажано вибирати невелику групу піків, які розташовані близько один до одного або перекриваються. У випадку піків, які добре відділяються один від одного, їх краще обробляти по одному. За допомогою кнопки Space (пробіл) фіксуємо ліву і праву границі.



6. Після вибору інтервалу натискаємо Esc для виходу. Вибраний інтервал відобразиться на всю ширину екрана. За допомогою стрілок курсора (← чи →) визначаємо наближено центр кожного піка і за допомогою кнопки Space фіксуємо його положення. Для виходу натискаємо кнопку Esc. Отримуємо вікно для проведення процедури точного визначення положень піків та їх інтенсивностей. Пропонується використати запропоновані параметри. Досвідчені користувачі можуть спробувати змінити запропоновані параметри. Натискаємо кнопку ОК.



Для кожного піка цю процедуру можна повторити декілька разів (кнопка LS меню справа), щоб отримати задовільний результат.



Якщо результат нас влаштовує, потрібно його зберегти за допомогою кнопки FW. Для відображення на екрані всієї дифрактограми потрібно натиснути кнопку PL. За подібною процедурою потрібно провести аналіз всієї дифрактограми, або більшої її частини. Якщо дифрактограма проста (містить небагато відбиті і вони не перекриваються між собою), то можна провести її аналіз у всьому кутовому інтервалі. У випадку складнішої дифрактограми (містить багато відбиті і вони перекриваються між собою, особливо у висококутовій області) можна обмежитись проведенням аналізу тільки низькокутового інтервалу.

Отримані результати аналізу кожного піка збережену у файлі з розширенням *.pks (перша колонка – інтенсивності, третя – кути 2θ). Файл *.pks можна відкрити в будь-якому текстовому редакторі. При потребі його можна відредагувати, видаливши «непотрібні» піки. Цей файл також відкривається за допомогою програми Cell. Значення кутів 2θ і інтенсивності заносимо в таблицю 1.1, так як їх будемо використовувати в наступній роботі при ручному індексуванні.

Результати аналізу дифрактограми зразка

2θ	Інтенсивність (I)

Контрольні запитання

1. Кут відбиття.
2. Міжплощинна відстань.
3. Інтенсивність відбиття.
4. Функція для опису піків дифрактограми.
5. Яка причина виникнення фону дифрактограми?

Практична робота №2

Індексування порошкограм

Мета роботи: засвоїти методики індексування дифрактограм подікрystalічних зразків.

Прилади і матеріали: експериментальна порошкограма, програма WinCSD (Cell).

Теоретична частина

Для кубічної сингонії індексування порошкограм в певній мірі просте.

Беремо до уваги рівняння Брега

$$2d\sin\Theta = n\lambda.$$

При $n = 1$ отримуємо вираз

$$\sin^2\Theta = \lambda^2/4d^2.$$

Квадратичне рівняння кубічної сингонії має вигляд:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2.$$

Взявши до уваги це рівняння і попереднє, отримуємо

$$\sin^2\Theta = (\lambda^2/4a^2)(h^2 + k^2 + l^2).$$

Співвідношення

$$\sin^2\Theta_1 / \sin^2\Theta_2 = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) / (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)$$

є співвідношенням цілих чисел. Звідси можна отримати суми $h^2 + k^2 + l^2$ і самі значення hkl . Після знаходження значень hkl для відбиття 2Θ обчислюємо величину періоду комірки для кожного з них за формулою:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Отримавши значення a для кожного відбиття, визначаємо середнє значення a шляхом ділення суми значень a на їх кількість.

Аналіз набору індексів hkl дозволяє визначити тип ґратки Браве (табл. 2.1).

Індекси hkl для різних типів ґраток Браве

$h^2 + k^2 + l^2$	Примітивна (P)	Об'ємноцентрована (I)	Гранецентрована (F)
1	100	-	-
2	110	110	-
3	111	-	111
4	200	200	200
5	210	-	-
6	211	211	-
8	220	220	220
9	221, 300	-	-
10	310	310	-
11	311	-	311
12	222	222	222
13	320	-	-
14	321	321	-
16	400	400	400
17	322, 410	-	-
18	330, 411	330, 411	-
19	331		331
20	420	420	420
21	421	-	-
22	332	332	-
24	422	422	422
25	430	-	-
26	431, 510	431, 510	-
27	333, 511	-	333, 511

Хід виконання роботи

1. Ручне індексування порошкограми сполуки кубічної сингонії.

Проведемо індексування порошкограми сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$. Попередній аналіз дифрактограми цієї сполуки вказав на можливу приналежність її кристалічної структури до кубічної сингонії. Отримані в роботі 1 значення кута 2Θ заносимо в таблицю 2.2. Заповнимо всі колонки таблиці 2.2. Враховуючи, що сума $h^2 + k^2 + l^2$ є цілим числом, визначимо індекси hkl для кожного відбиття (кут 2Θ). Отримавши значення індексів hkl відбиття, визначимо величину періоду комірки a для кожного з них. Ці значення повинні бути близькими. Знаходимо середню величину періоду комірки a . Проаналізувавши значення індексів hkl (табл. 2.1.), визначаємо тип ґратки Браве.

Таблиця 2.2

Індексування дифрактограми зразка

2Θ	Θ	$\sin\Theta$	$\sin^2\Theta$	$(h_n^2 + k_n^2 + l_n^2) /$ $(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl

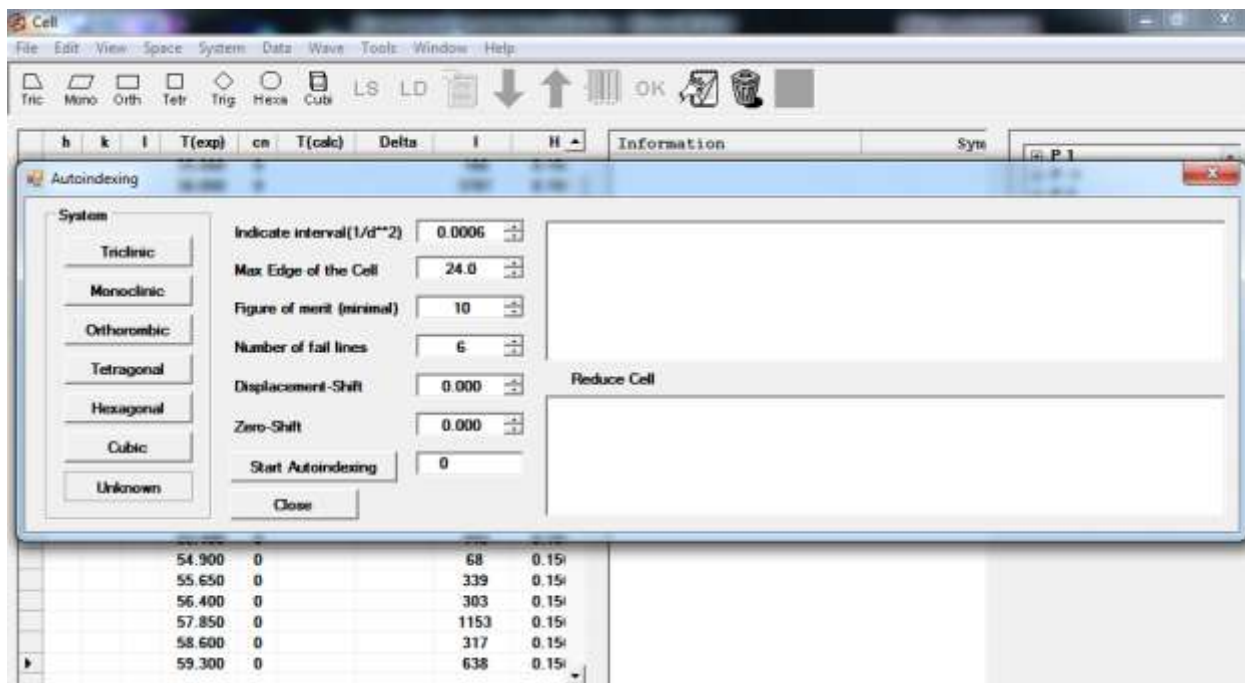
2. Індексування порошкограми сполуки за допомогою комп'ютерної програми.

Індексування проводимо за допомогою програми WinCSD (Cell).

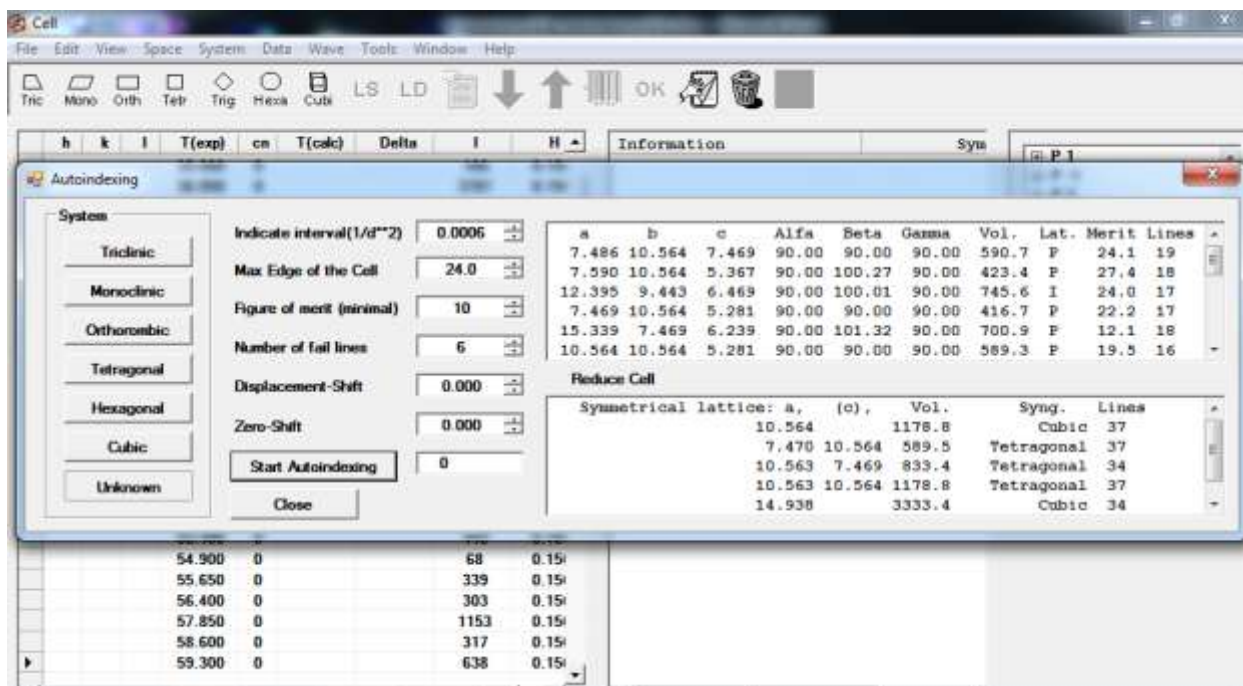
1. Відкриваємо програму Cell. Загружаємо проведені в роботі 1 результати обробки порошкограми сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$

(File→Open→ *.pks). Для отримання файла *.pks порошкограми нової сполуки необхідно провести її обробку як описано в роботі 1.

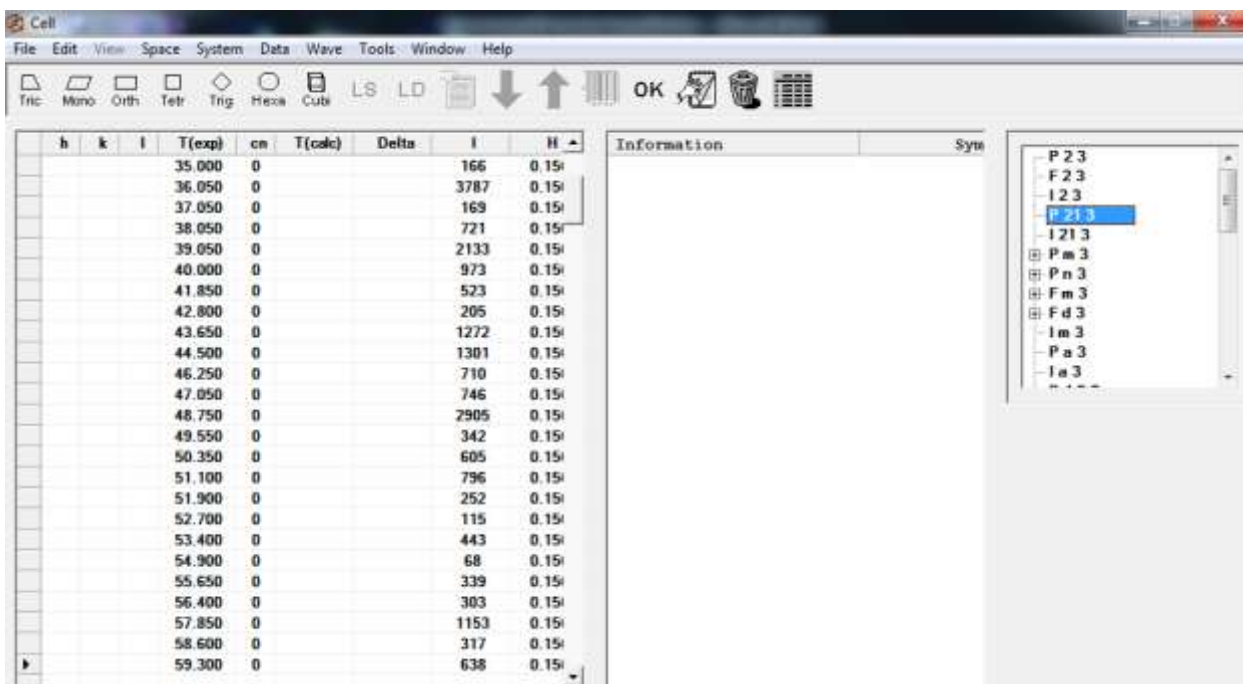
2. В меню Tools вибираємо опцію Autoindexing. Відкривається таке вікно



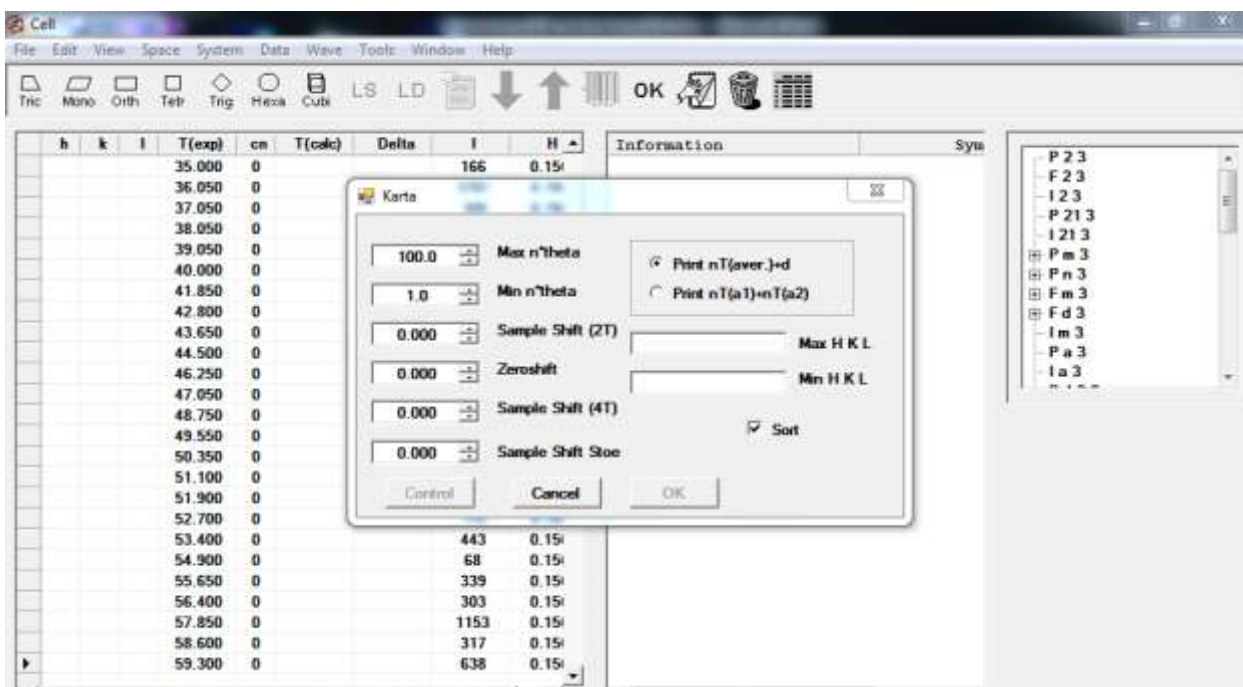
3. У випадку відомої сингонії для досліджуваної сполуки можна її вибрати. Можна працювати з невідомою сингонією (Unknown). У випадку невідомої сингонії отримуємо більше інформації, яку потрібно детально проаналізувати. Це потребує більш досвідченого користувача. Запуск індексування здійснюємо за допомогою кнопки Start Autoindexing. При виборі результату індексування потрібно враховувати кількість проіндексованих рефлексів (чим більше рефлексів проіндексовано, тим краще), сингонію (перевага надається вищій сингонії), об'єм комірки (перевага надається меншому значенню об'єму), показник Merrit (перевага надається більшому значенню). Відкривається таке вікно



- Верхнє вікно справа відображає результати індексування. Нижнє вікно відображає найкращі результати. Вибираємо необхідний (найкращий) результат. Для сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ вибираємо перший результат). В списку варіантів індексування також присутні параметри для тетрагональної сингонії із в два рази меншим об'ємом комірки. Перевагу в цьому випадку надаємо вищій сингонії. Подвійне натискування лівої кнопки мишки дозволяє вибрати цей результат.
- Справа з'являється вікно із списком можливих просторових груп кубічної сингонії. Для сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ потрібно вибрати просторову групу $P2_13$. Після вибору просторової групи натискаємо кнопку ОК. Відкривається таке вікно



6. В меню Tools вибираємо опцію Karta. Відкривається таке вікно



7. Натискаємо кнопки Control і Ok. Необхідно зберегти результати індексування (File→Save REF→Karta). Цей файл має розширення *.ref

8. Отримане значення періоду комірки можна використати як стартове значення при розрахунку структури сполуки. Точніше значення

можна отримати за допомогою уточнення параметрів комірки за значеннями кутів 2θ та індексів hkl методом найменших квадратів з використанням програми Lattice.

Контрольні запитання

1. В чому суть індексування порошкограми?
2. Що таке індекси площин?
3. Що таке параметри елементарної комірки?

Практична робота №3

Розрахунок кристалічної структури сполуки відомого структурного типу методом полікристалу

Мета роботи: засвоїти методику розрахунку кристалічної структури сполуки методом полікристалу, для якої відома модель її структури.

Прилади і матеріали: вихідна інформація про кристалічну структур сполуки, експериментальна порошкограма, програма WinCSD.

Теоретична частина

Дослідження кристалічної структури сполуки методом полікристалу виконується на основі порошкограми, отриманої в режимі зйомки по точках з певним кроком (переважно $0,05^\circ$) і збереженому на цифровому носії інформації. Визначення проводиться повнопрофільним методом Рітвельда. Є декілька програмних пакетів для визначення кристалічної структури методом полікристалу. В нашій роботі використаємо програму WinCSD.

Достовірність визначення виконується шляхом порівняння теоретично розрахованих інтенсивностей з експериментальними. Критерієм достовірності виступає фактор розбіжності (R -фактор):

$$R_I = \frac{\sum |I_{\text{спост.}} - I_{\text{розн.}}|}{\sum I_{\text{спост.}}}, \text{ де}$$

$I_{\text{спост.}}$ – спостережувані інтенсивності;

$I_{\text{розн.}}$ – розраховані інтенсивності,

$$R_P = \frac{\sum |I_{\text{спост.},i} - I_{\text{розн.},i}|}{\sum I_{\text{спост.},i}}, \text{ де}$$

$I_{\text{спост.},i}$ – спостережувана інтенсивність в i -точці;

$I_{\text{розн.},i}$ – розрахована інтенсивність в i -точці та

$$R_{wP} = \frac{\sum w_i |I_{\text{спост.},i} - I_{\text{розра.},i}|}{\sum w_i I_{\text{спост.},i}}, \text{ де}$$

$I_{\text{спост.},i}$ – спостережувана інтенсивність в i -точці;

$I_{\text{розра.},i}$ – розрахована інтенсивність в i -точці,

w_i – ваговий множник; $w_i = 1/\sigma^2(I_{\text{спост.},i})$, де σ – недостовірність (дисперсія).

Хід виконання роботи

Визначення кристалічної структури проведемо на прикладі сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ [3]. Аналіз літературних даних вказав на можливу подібність її структури із структурою сполуки Ag_7AsS_6 (просторова група $P2_13$, $a = 10,475$). Відомості про цю структуру можна взяти із *.cif файла або з оригінальної публікації [4]. Нижче наведено необхідну частину відповідного *.cif файла

Oesterreische Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, Sitzungsberichte ; 1992 129 * 9 11 OAWCAY 3 'Phase Transition' 1992 38 * 127 220 PHTRDP

```
_publ_author_name      'Pertlik, F.'
_cell_length_a          10.475(1)
_cell_length_b          10.475(1)
_cell_length_c          10.475(1)
_cell_angle_alpha       90.
_cell_angle_beta        90.
_cell_angle_gamma       90.
_cell_volume            1149.38
_cell_formula_units_Z   4
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 21 3'
_symmetry_Int_Tables_number 198
_refine_ls_R_factor_all 0.044
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
```

_symmetry_equiv_pos_as_xyz

- 1 '-z+1/2, -x, y+1/2'
- 2 '-y+1/2, -z, x+1/2'
- 3 '-x+1/2, -y, z+1/2'
- 4 '-z, x+1/2, -y+1/2'
- 5 '-y, z+1/2, -x+1/2'
- 6 '-x, y+1/2, -z+1/2'
- 7 'z+1/2, -x+1/2, -y'
- 8 'y+1/2, -z+1/2, -x'
- 9 'x+1/2, -y+1/2, -z'
- 10 'z, x, y'
- 11 'y, z, x'
- 12 'x, y, z'

loop_

_atom_type_symbol

_atom_type_oxidation_number

Ag1+ 1

As5+ 5

S2- -2

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_Wyckoff_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_occupancy

_atom_site_attached_hydrogens

Ag1 Ag1+ 4 a 0.3960(1) 0.3960(1) 0.3960(1) 1. 0

Ag2 Ag1+ 12 b 0.2315(1) 0.0233(1) 0.2590(1) 1. 0

Ag3 Ag1+ 12 b 0.3466(1) 0.8246(1) 0.9849(1) 1. 0

As1 As5+ 4 a 0.9973(1) 0.9973(1) 0.9973(1) 1. 0

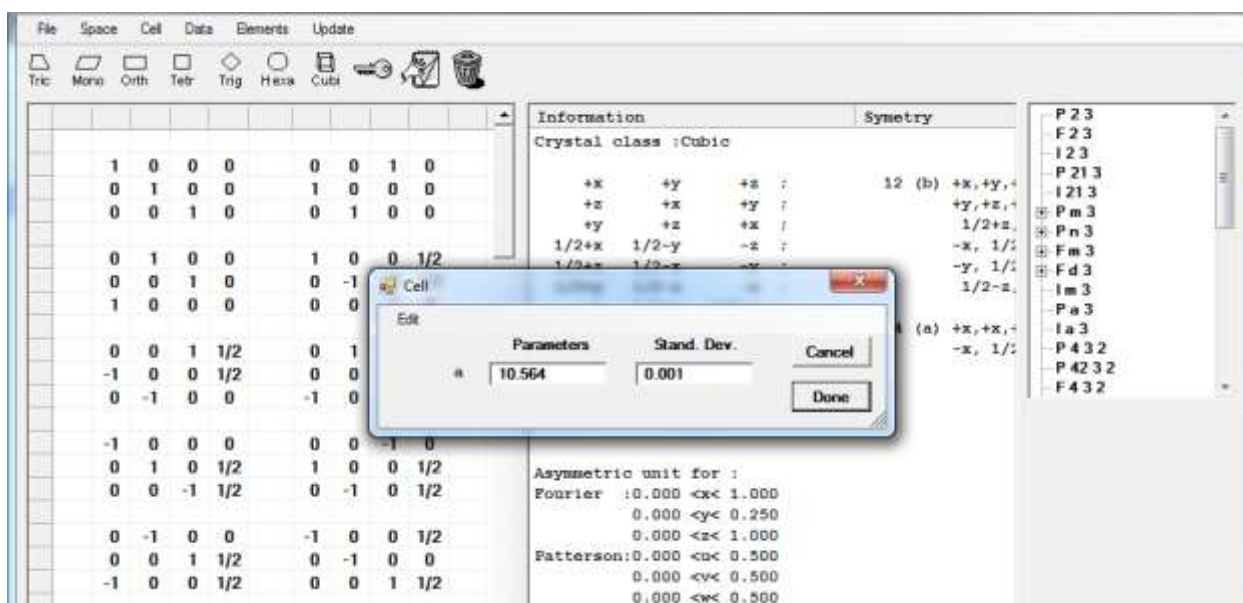
S1 S2- 4 a 0.5298(3) 0.5298(3) 0.5298(3) 1. 0

S2 S2- 4 a 0.8764(3) 0.8764(3) 0.8764(3) 1. 0

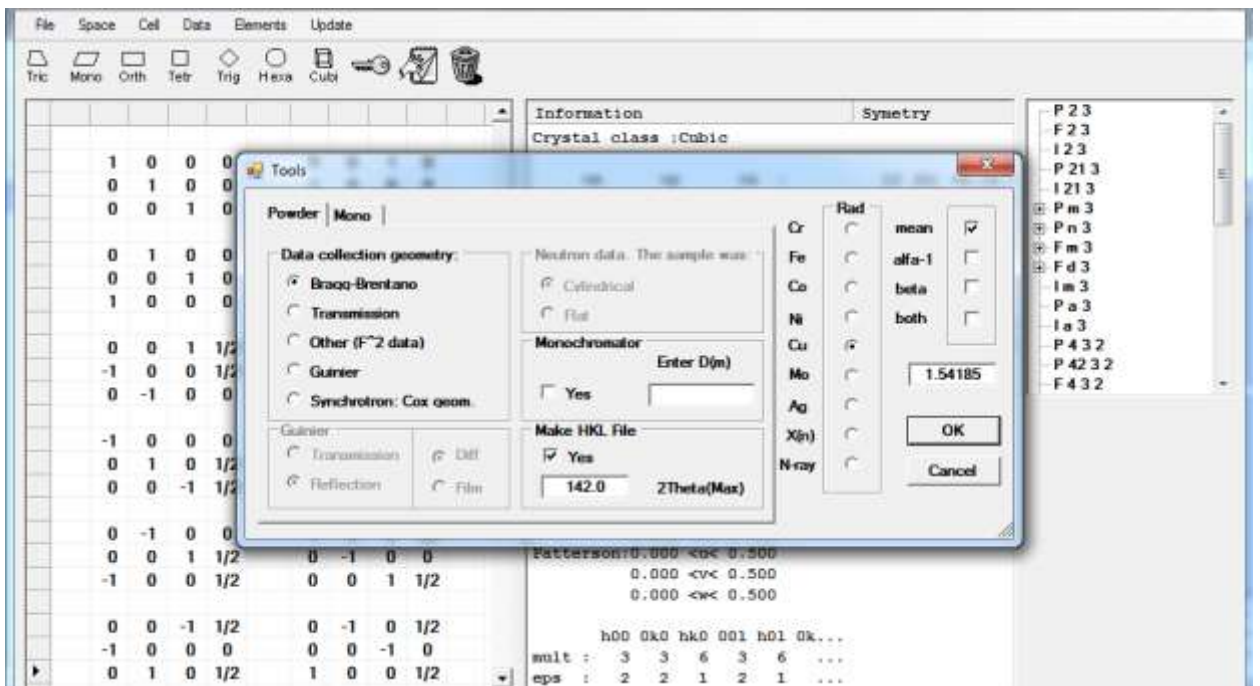
S3 S2- 4 a 0.2632(3) 0.2632(3) 0.2632(3) 1. 0

S4 S2- 12 b 0.1221(3) 0.8734(3) 0.1075(3) 1. 0

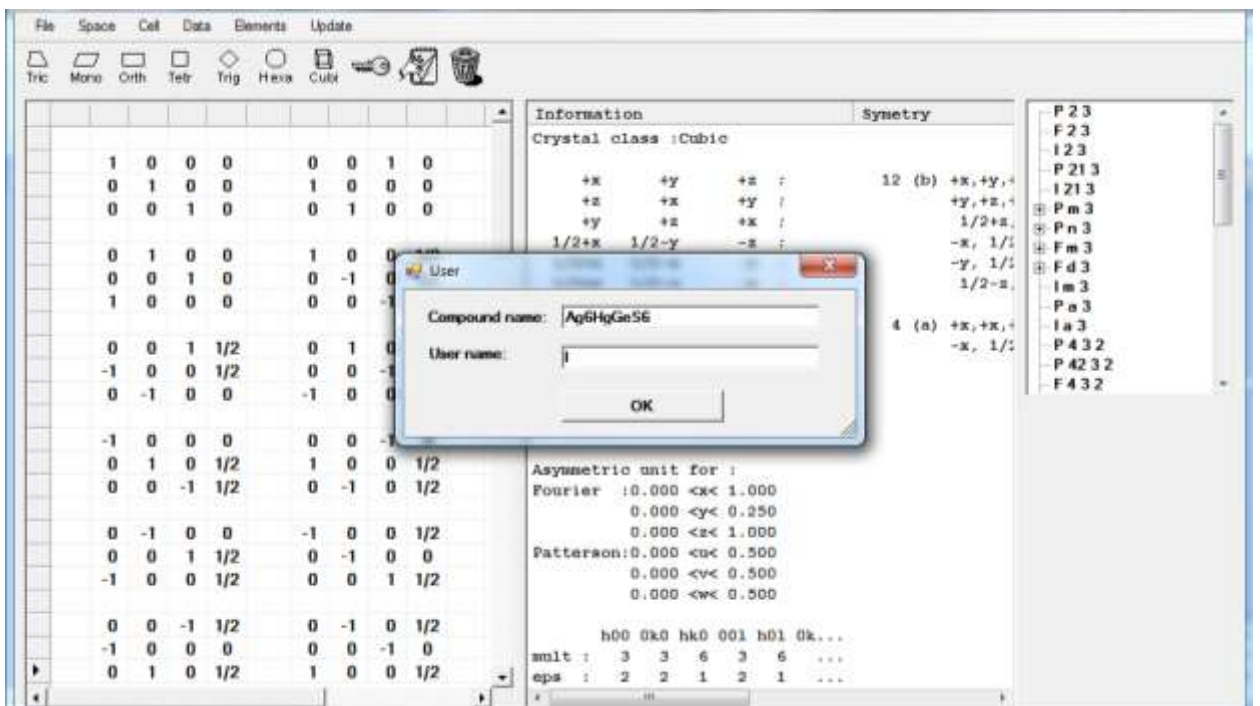
1. Запускаємо підпрограму Parin.
2. У верхній стрічці вибираємо кубічну сингонію (Cubi).
3. Із запропонованого в правому вікні переліку просторових груп кубічної сингонії вибираємо групу $P2_13$.
4. В верхній стрічці відкриваємо вікно Cell і вводимо параметр комірки, отриманий при індексуванні: $a = 10.564(1) \text{ \AA}$ (отримано в попередній роботі). Для завершення натискаємо кнопку Done.



5. В меню Data вибираємо вид дифрактометра і тип іонізуючого випромінювання. Для нашого випадку вибираємо порошковий дифрактометр (Powder) з геометрією Bragg-Brentano і випромінювання $\text{CuK}\alpha$ (в меню Rad вибираємо Cu і правіше в наступній колонці ставимо позначку біля mean).

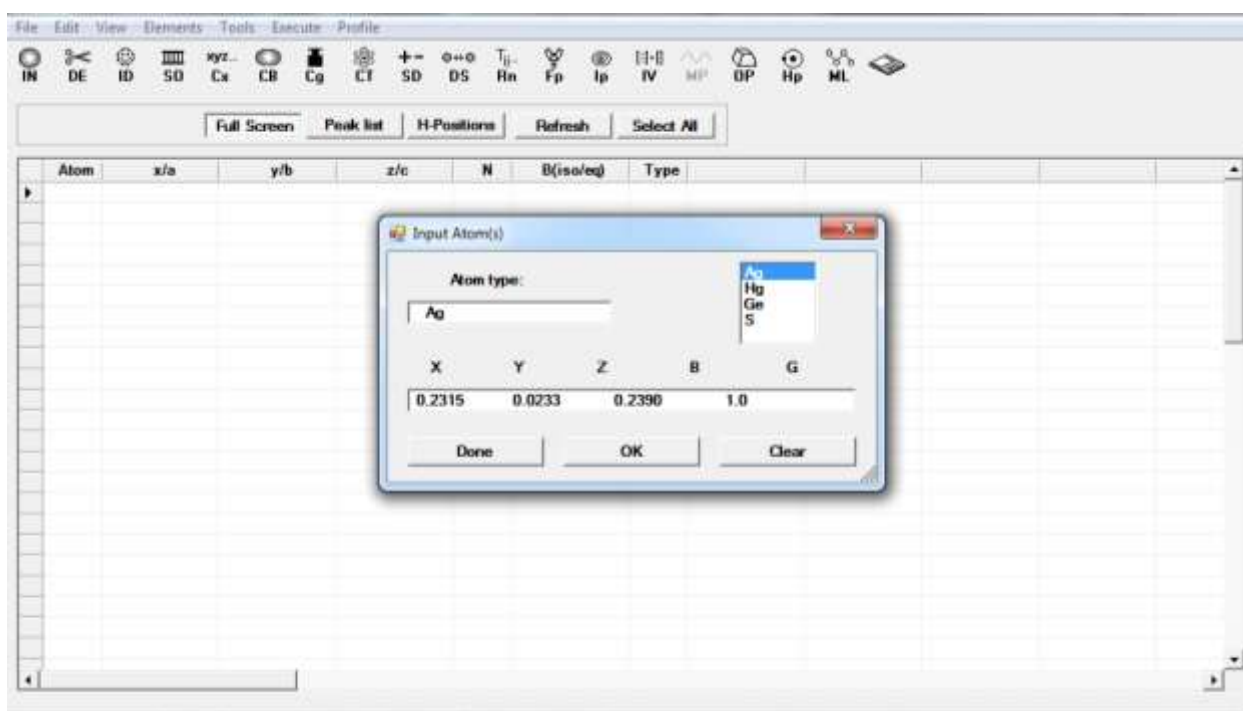


6. В верхньому рядку вибираємо Elements і вводимо тип атомів та їх кількість: Ag (24 атоми), Hg (4 атоми), Ge (4 атоми) і S (24 атоми).
7. Після завершення вводу атомів потрібно зберегти створений файл (File→Save *.par). Всі робочі файли повинні зберігатися в одній теці і мати однакове ім'я. Також вказуємо назву сполуки та ім'я користувача



8. Здійснюємо вихід з програми Parin (File→Exit).

9. В залежності від версії програми WinCSD виникає потреба додатково створити файли *.ref (програма Cell → Karta) і *.hkl (програма Edh → Refin). Деякі версії створюють ці файли автоматично.
10. Запускаємо підпрограму MainCSD.
11. Відкриваємо створений файл *.par (File→Open Par).
12. Для сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$ координати атомів наведено вище в цій роботі в *.cif файлі сполуки Ag_7AsS_6 . В структурі сполуки Ag_7AsS_6 існує три положення атомів Ag (4a, 12b і 12b). Якщо атоми Ag (4a) сполуки Ag_7AgS_6 замінити атомами Hg, а атоми As - атомами Ge, то отримуємо склад сполуки $\text{Ag}_6\text{HgGeS}_6$. Потрібно перевірити правильність такого припущення подальшим розрахунком. Вносимо координати всіх атомів за допомогою команди IN (зверху зліва).



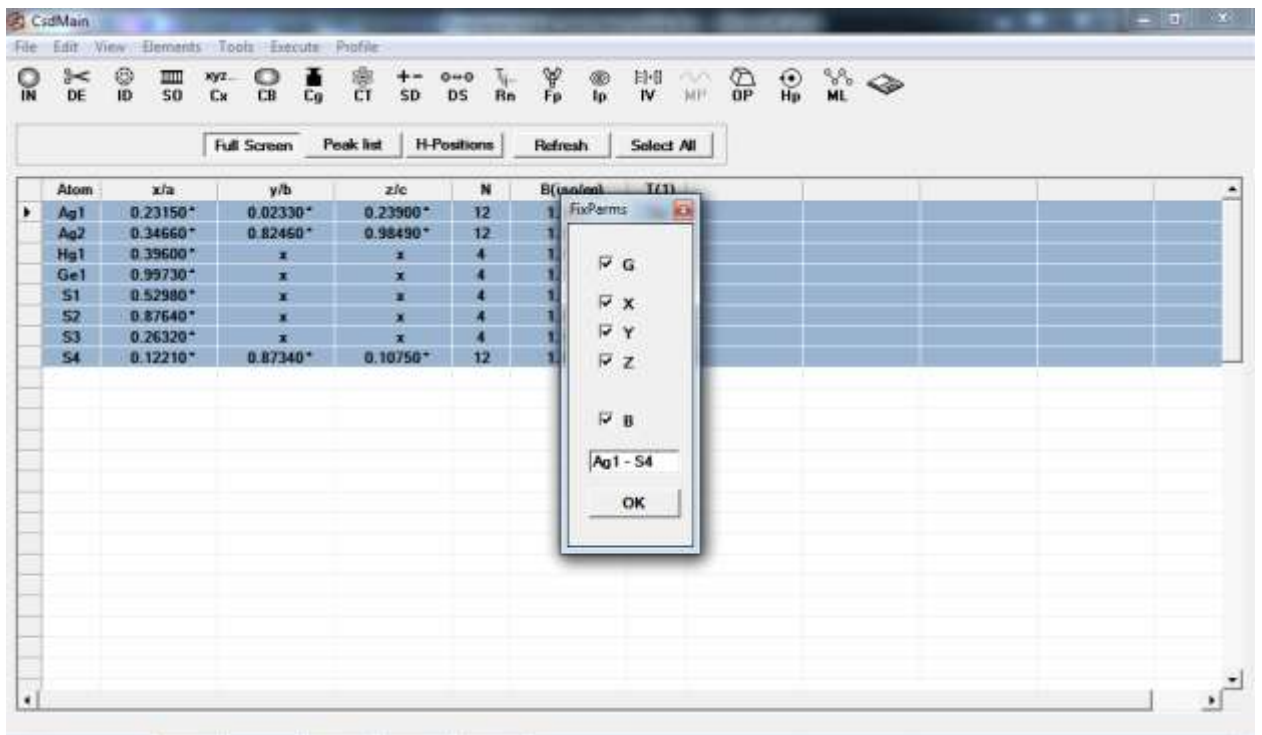
Після завершення внесення координат для першого атома натискаємо кнопку ОК. Інформація про перший атом відображається в загальному вікні. Очищаємо поле введення за допомогою кнопки Clear і вносимо координати для наступного атома і т.д. Після внесення координат для всіх атомів натискаємо кнопку Done. Якщо для якогось з

атомів потрібно змінити значення координат, це можна зробити за допомогою команди Сх. Хибно внесений атом можна видалити за допомогою команди DE. Зміст інших команд командної стрічки роботи з атомами розглянемо пізніше в процесі проведення розрахунку. Після завершення вводу координат усіх атомів робоче вікно програми буде мати вигляд

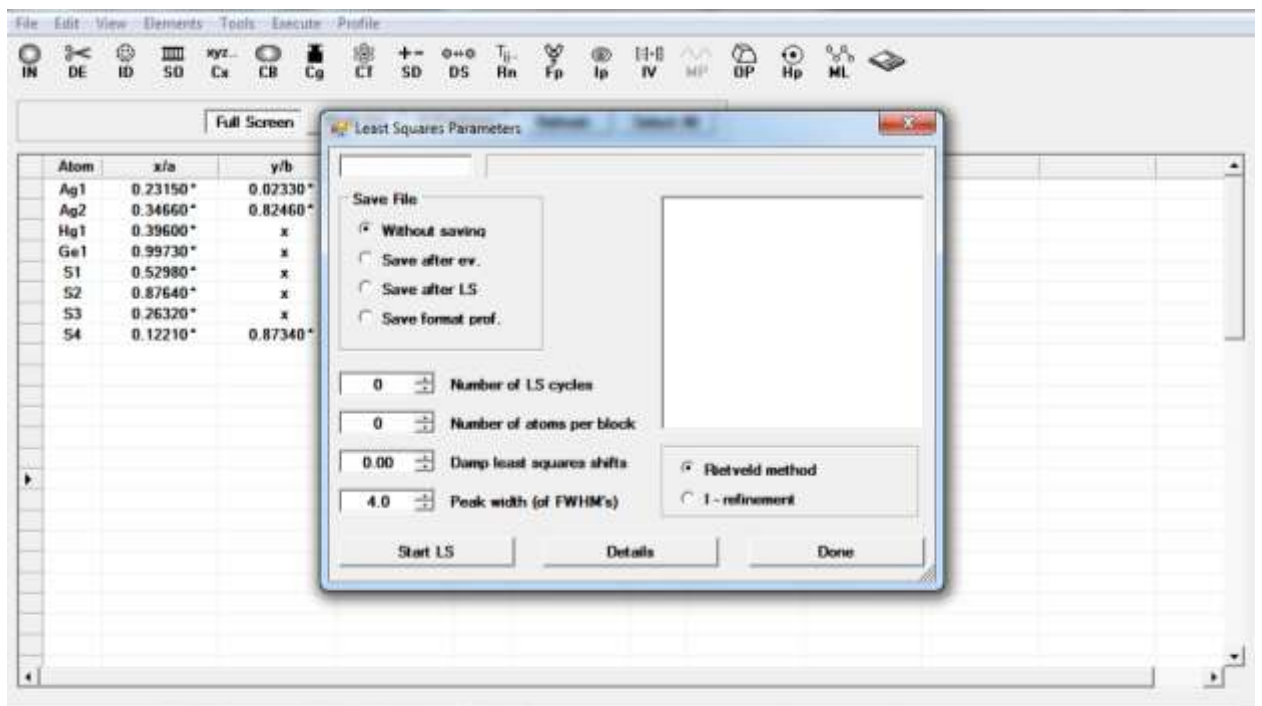
Atom	x/a	y/b	z/c	N	B(iso/eq)	T(1)
Ag1	0.23150	0.02330	0.23900	12	1.000	Ag
Ag2	0.34660	0.82460	0.98490	12	1.000	Ag
Hg1	0.39600	x	x	4	1.000	Hg
Ge1	0.99730	x	x	4	1.000	Ge
S1	0.52980	x	x	4	1.000	S
S2	0.87640	x	x	4	1.000	S
S3	0.26320	x	x	4	1.000	S
S4	0.12210	0.87340	0.10750	12	1.000	S

13. Потрібно зберегти отриманий файл (File→Save). Цю процедуру бажано проводити декілька разів в процесі розрахунку, так як у випадку помилки в роботі програми можна завантажити збережений файл.

14. Перед початком розрахунку потрібно виділити всі атоми і зафіксувати всі параметри

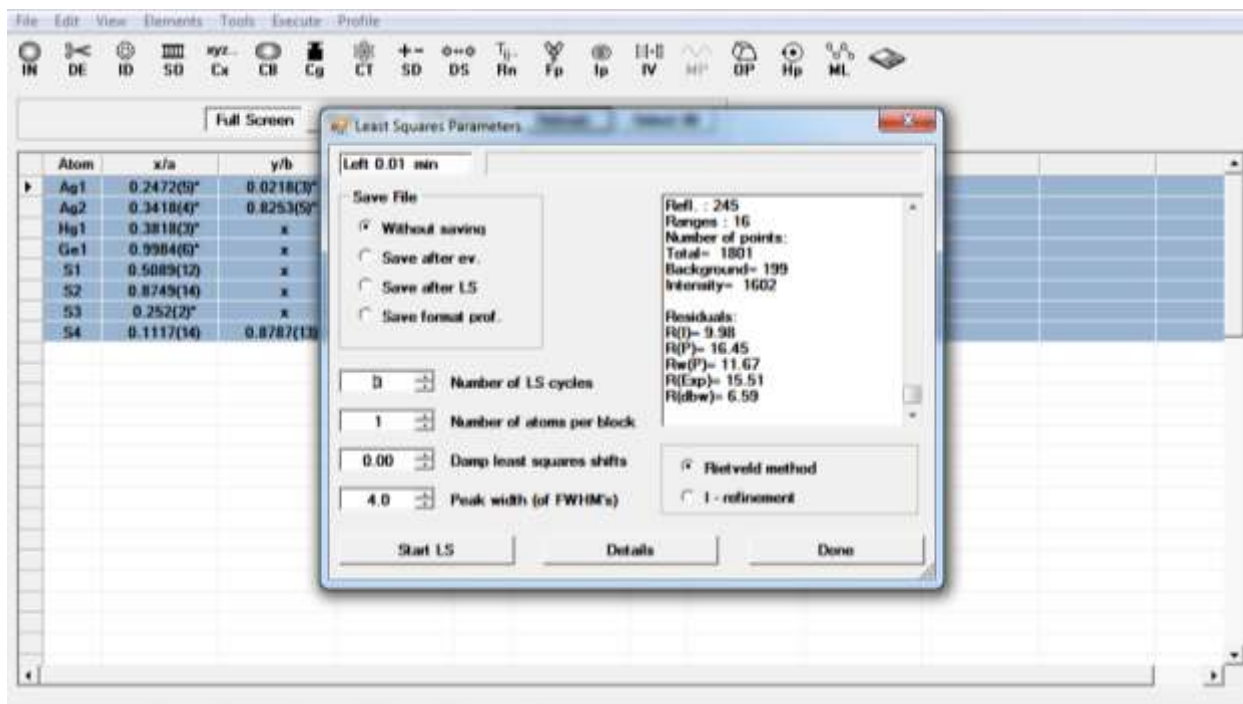


15. Правую кнопку миші натискаємо в межах робочого екрана і вибираємо опцію Least Square. Отримуємо таке меню

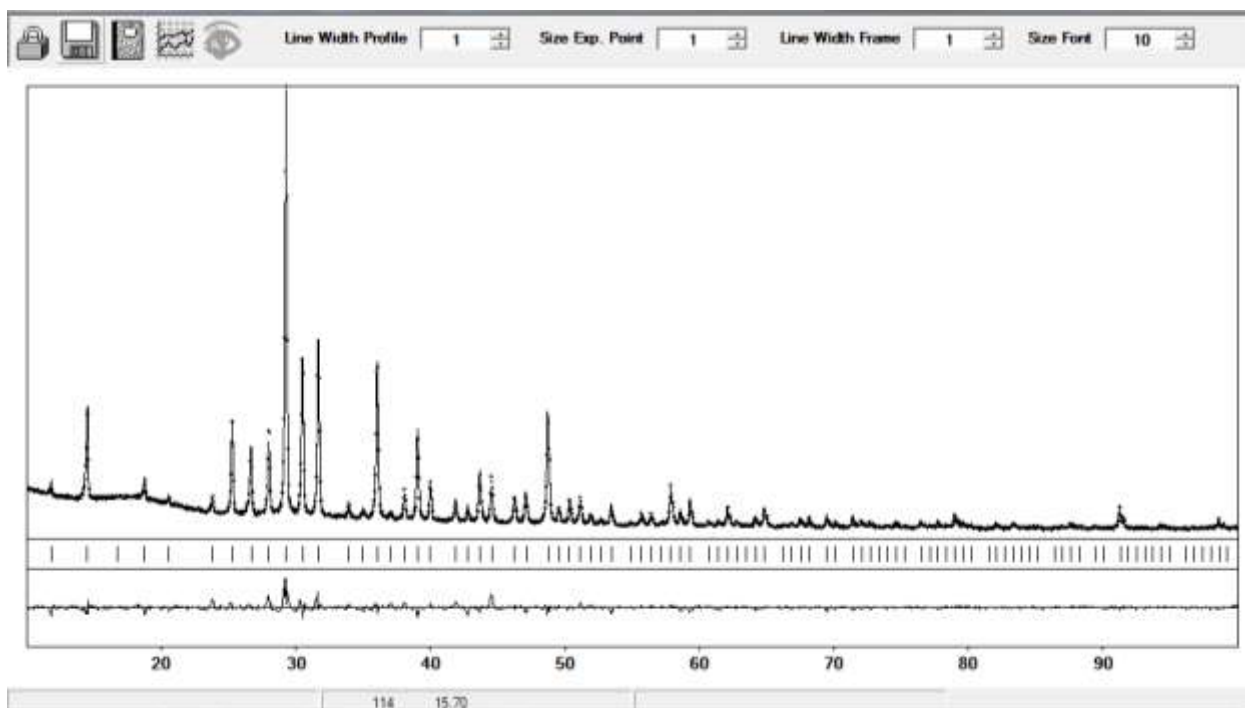


Вказуємо необхідні параметри для уточнення (зокрема, кількість циклів) і натискаємо кнопку Start. Після закінчення процесу уточнення отримуємо результат.

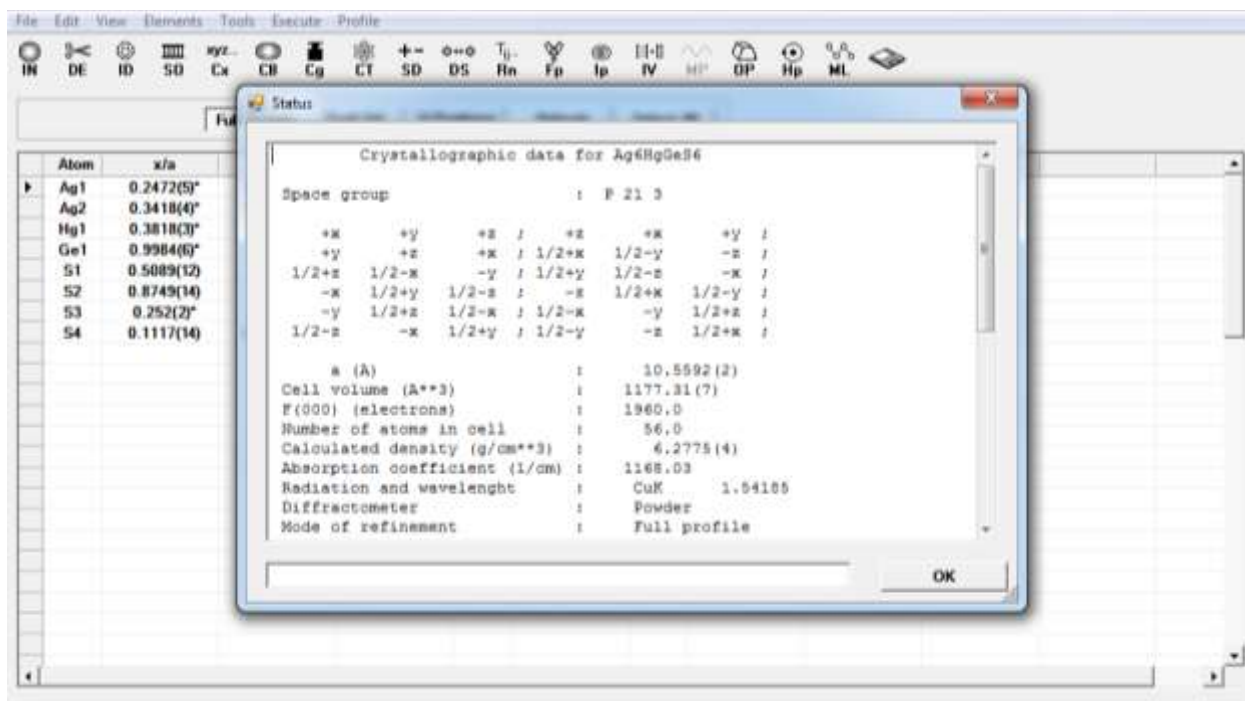
16. В верхній стрічці потрібно вибрати для уточнення параметри профілю (Profile). Уточнимо Asymetry, Geometry, Pseudo-Woigt.
17. Уточнюємо координати атомів та теплові параметри.
18. Міжатомні відстані можна згенерувати за допомогою команди (Ds).
Кінцевий результат має вигляд



19. Правою кнопкою миші натискаємо в межах робочого екрана і вибираємо опцію Graphic server. На екрані в окремому вікні отримуємо експериментальну (точки), розраховану (суцільна лінія) дифрактограми і різницеву між ними (лінія знизу). Цей рисунок можна зберегти в графічному форматі (зокрема *.bmp) (знак дискети). Рисунок збережено в робочій теці з тим самим іменем як і всі робочі файли. Також можна задати свої значення товщини ліній, розміру точок та шрифту (верхня стрічка).



20. В верхній стрічці можна згенерувати результати розрахунку у вигляді текстового файла (View→List). Результати розрахунку можна також зберегти в форматі *.pdf.



Контрольні запитання

1. Охарактеризувати повнопрофільний метод Рітвельда.

2. Охарактеризувати фактор розбіжності R_I .
3. Охарактеризувати фактор розбіжності R_P .
4. Охарактеризувати фактор розбіжності R_{wP} .
5. Які функції описують піки порошкограми?

Практична робота №4

Визначення кристалічної структури сполуки методом монокристалу

Мета роботи: засвоїти методику визначення кристалічної структури сполуки методом монокристалу.

Прилади і матеріали: масив експериментальних інтенсивностей з монокристалу, програма SHELXL.

Теоретична частина

Визначення кристалічної структури методом монокристалу виконується на основі масиву експериментальних інтенсивностей з монокристалу, отриманому з допомогою монокристального дифрактометра. Модель кристалічної структури сполуки отримують з допомогою Патерсонівських чи прямих методів і уточнюють з допомогою повноматричного методу найменших квадратів з використанням програми SHELX. На основі аналізу трьохмірного розподілу функції Патерсона, як правило, вдається однозначно визначити координати більшості атомів, виходячи з кристалографічних міркувань про можливу координацію атомів. Локалізація решти більш легких атомів проводиться по повних або різницевих синтезах Фур'є. Відсутність значних додаткових максимумів на заключних різницевих синтезах Фур'є після уточнення координат атомів і теплових параметрів служить, разом з фактором розбіжності, критерієм достовірності структури. Координати атомів і теплові поправки для всіх атомів уточнюють МНК в анізотропному наближенні. При визначенні структурних факторів розрахунок теплових коливань проводиться за формулою:

$$\tau = \exp\{-2\pi^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]\}, \text{ де}$$

U_{ij} – параметри анізотропних теплових коливань;

h, k, l – індекси відбиття;

a^* , b^* , c^* – параметри оберненої решітки кристалу.

Ці поправки включені в структурні амплітуди $|F(hkl)|$ як множники при атомних факторах розсіювання.

Оцінка достовірності вибраної моделі перевіряється за значеннями R -факторів:

$$R1 = \frac{\sum \| |F_{\text{спост.}}| - |F_{\text{розн.}}| \|}{\sum |F_{\text{спост.}}|}, \text{ де}$$

$F_{\text{спост.}}$ – спостережувані структурні фактори;

$F_{\text{розн.}}$ – розраховані структурні фактори та

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{\text{спост.}}^2 - F_{\text{розн.}}^2)^2}{\sum w(F_{\text{спост.}}^2)^2}}, \text{ де}$$

$F_{\text{спост.}}$ – спостережувані структурні фактори;

$F_{\text{розн.}}$ – розраховані структурні фактори та

w_i – ваговий множник. $w_i = 1/[\sigma^2(F_{\text{спост.}}^2) + (w_1 \cdot P)^2 + w_2 \cdot P]$, де

σ – недостовірність (дисперсія),

w_1, w_2 – коефіцієнти,

$P = [\max(F_{\text{спост.}}^2, 0) + 2 \cdot F_{\text{розн.}}^2] / 3$.

Хід виконання роботи

Для роботи потрібно встановити програму SHELX. Для цього потрібно відкрити посилання <https://shelx.uni-goettingen.de/> [5].

Registration
Downloads
Tutorials & talks
Web & manuals
Direct access users
SM GUIs etc.
MM GUIs etc.
SHELX workspaces
SHELX user list
Recent changes
FAQs
Back to first page

The SHELX homepage

SHELX is a set of programs for the determination of small (SM) and macromolecular (MM) crystal structures by single crystal X-ray and neutron diffraction. These stand-alone executables require **NO** libraries, extra files or environment variables. They are compatible with all modern versions of Linux, Windows and MacOSX, and are free for academic use. For-profit users are expected to pay a licence fee that covers development and support for all users.

The programs may be called from a GUI such as [shelXle](#), [Olex2](#), [Oscail](#) or [WinGX](#) (SM solution and refinement) or [hk2map](#), [XDSGUI](#), [CCP4i2](#) and [CCP4 online](#) (MM phasing), or from a command line in a terminal window (for Windows, this is called *Command Prompt* and may be found in *Accessories*). Several of the programs output an instruction summary if called without a filename. SHELX-2019 contains the following programs:

SHELXT - New small molecule (SM) structure solution program.

SHELXS - Classical direct methods for SM structure solution.

SHELXL - SM and MM refinement, more or less compatible with SHELX76 and SHELXL-97.

POB2INS - Preparation of .ins and optionally .hkl files for macromolecular refinement with SHELXL. For structures already deposited with the PDB, only the four character PDB code is required. In about 95% of cases where the PDB deposit includes reflection data, a SHELXL refinement may then be started without needing to change these files.

CIFTAB and **ShredCIF** - editing and processing SM CIF files from SHELXL.

SHELXC, **SHELXD** and **SHELXE** - MM phasing. SHELXD is also useful for SM direct methods.

Anode - preparation and analysis of MM anomalous density maps.

Спочатку потрібно зареєструватися. Для цього потрібно заповнити форму (Registration)

SHELX registration for academic use only

Please fill in the items on the form below (all except first name(s) and Post/zipcode are obligatory) and then hit Submit. Your input should consist only of normal ASCII characters (no umlauts etc.) To make life more difficult for automated spammers, the "Xtal question" should be the name of space group number 19 (case-sensitive, no brackets or embedded spaces). When the form has been filled in correctly, the downloading instructions will be emailed to the given address. If this email does not arrive within a few minutes, please check your spam folder and that there is no typo in your email address! In the case of duplicate registrations (same name and either same address or same email) only the most recent is retained. So if you are re-registering because you have lost the password, please give the address exactly as it appears in the users' list. This registration page is for academic use only, if necessary please go to the [for-profit registration](#).

First name(s)

Last name

Affiliation

City

Post/zipcode

Country

Email

Xtal question

Після реєстрації отримуємо на вказану адресу пароль доступу. Переходимо до вкладки Завантаження (Downloads). Завантажуємо необхідну версію програми

Index of /bin

Name	Last modified	Size	Description
Parent Directory			
lsassd	2022-12-29 21:13	-	
rsync	2022-12-29 21:14	-	
test	2023-04-18 21:09	-	
test_dmc	2018-12-28 20:50	-	
rsync3	2022-12-29 21:18	-	
rsync4	2021-08-18 13:13	-	

Apache Server at chelsi.uni-greifswald.de Port 80

Завантажені файли зберігаємо в окремій теці, наприклад «SHELX».

Після встановлення програми можна проводити визначення кристалічної структури сполуки. Визначення кристалічної структури проведемо для сполуки $\text{Pr}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ [6]. Результатом зйомки монокристалу на монокристальному дифрактометрі є два файли. Перший файл має розширення *.hkl і містить інтенсивності рефлексів та відповідні індекси hkl:

```
0 0 -2 -1.15 5.95
0 0 3 7.48 12.28
0 0 3 16.82 14.74
0 0 -3 7.99 10.11
0 0 3 4.22 11.07
0 0 4 240.40 17.34
0 0 4 264.66 14.00
0 0 4 237.33 14.15
0 0 -4 275.94 13.79
0 0 -5 106.19 13.12
0 0 5 81.11 14.75
0 0 5 82.95 16.02
0 0 5 75.48 19.89
0 0 6 4013.55 39.99
0 0 6 3903.94 38.29
0 0 6 3810.02 28.18
0 0 -6 3855.46 37.33
0 0 6 3834.49 41.98
0 0 7 176.99 16.03
0 0 7 168.53 21.04
0 0 7 171.44 12.28
```

Другий файл має розширення *.sum (може бути іншим). Він містить відомості про результати успішного індексування отриманих даних. Для нас буде цікавою така інформація

```
Cell: 8.893 9.918 14.184 97.89 92.84 89.34
```

```
Volume: 1237.63
```

Для роботи з програмою Shelx потрібно створити файл *.ins. В пакеті Shelx не наведено програми для аналізу вихідних даних і створення вихідного файла *.ins. Для створення цього файла можна скористатися програмою xprep чи створити його в текстовому редакторі, використавши інший файл. Для сполуки $\text{Pr}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ створений *.ins файл має вигляд

```
TITL p1b in P-1
CELL 0.71073 8.8920 9.9180 14.1830 82.100 87.150 89.330
ZERR 2.00 0.0018 0.0020 0.0028 0.030 0.030 0.030
LATT 1
SFAC SI S PR
UNIT 8 34 12
TREF
HKLF4
```

Переносимо файли *.ins та *.hkl в теку з програмою Shelx. Ці файли повинні мати однакову назву (в нашому випадку P1b.ins, P1b.hkl). Для роботи з програмою Shelx зручно використати будь-який менеджер файлів, в якому є можливість роботи з командною стрічкою. Для отримання моделі кристалічної структури використаємо прямі методи (програма Shelxs). Для цього в командній стрічці вводимо

```
shelxs P1b.
```

Після завершення розрахунку отримуємо декілька файлів з цією ж самою назвою, але різним розширенням. Результати розрахунку містяться у файлі з *.res, а покроковий процес розрахунку наведено в файлі *.lst.

Файл *.res має вигляд

```
TITL p1b in P-1
CELL 0.71073 8.8920 9.9180 14.1830 82.100 87.150 89.330
ZERR 2.00 0.0018 0.0020 0.0028 0.030 0.030 0.030
LATT 1
SFAC SI S PR
UNIT 8 34 12
```

L.S. 4
BOND
FMAP 2
PLAN 20

MOLE 1

PR1	3	0.0207	0.7692	0.4599	11.000000	0.05
PR2	3	-0.5526	0.7391	0.0012	11.000000	0.05
PR3	3	-0.1060	0.6157	0.1820	11.000000	0.05
PR4	3	0.0833	1.0803	0.1663	11.000000	0.05
PR5	3	-0.3734	0.9317	0.3261	11.000000	0.05
PR6	3	0.3293	0.4133	0.3422	11.000000	0.05
S7	2	-0.0395	0.8467	0.0481	11.000000	0.05
S8	2	-0.0124	0.5031	0.3768	11.000000	0.05
S9	2	-0.1042	0.8002	0.6570	11.000000	0.05
SI10	1	-0.3808	0.7899	0.1602	11.000000	0.05
SI11	1	-0.0699	0.8561	0.2788	11.000000	0.05
SI12	1	-0.1808	1.0209	0.4672	11.000000	0.05
SI13	1	-0.6617	0.9979	0.0585	11.000000	0.05
SI14	1	-0.3655	0.7182	-0.1670	11.000000	0.05
SI15	1	-0.7383	0.8817	-0.1465	11.000000	0.05
SI16	1	0.3129	0.6320	0.4631	11.000000	0.05
SI17	1	-0.2962	0.6957	0.4620	11.000000	0.05
SI18	1	0.0112	0.3709	0.1174	11.000000	0.05
SI19	1	0.2919	0.9105	0.3050	11.000000	0.05
SI20	1	-0.2549	0.9428	0.0787	11.000000	0.05
SI21	1	-0.7536	0.6181	0.1682	11.000000	0.05
SI22	1	-0.3206	0.5180	0.0441	11.000000	0.05
SI23	1	-0.2483	0.5022	0.4158	11.000000	0.05
SI24	1	-0.2308	0.5562	-0.0976	11.000000	0.05
SI25	1	-0.3496	0.4599	0.2900	11.000000	0.05
SI26	1	-0.1134	0.5199	0.1622	11.000000	0.05
SI27	1	-0.5209	1.1498	0.3950	11.000000	0.05
SI28	1	-0.2740	0.9387	0.6044	11.000000	0.05
SI29	1	-0.2154	0.5747	0.1802	11.000000	0.05
SI30	1	0.0700	0.8154	0.5109	11.000000	0.05
SI31	1	0.1373	0.7485	0.4893	11.000000	0.05
SI32	1	-0.4315	0.8932	0.2781	11.000000	0.05
SI33	1	-0.4400	0.7339	0.0225	11.000000	0.05
SI34	1	-0.1709	0.5843	0.1335	11.000000	0.05
SI35	1	-0.4967	0.7925	0.0457	11.000000	0.05
SI36	1	-0.6556	0.8000	0.0138	11.000000	0.05
SI37	1	-0.0030	0.5471	0.1781	11.000000	0.05
SI38	1	0.1883	1.1432	0.1638	11.000000	0.05
SI39	1	0.4445	0.4305	0.3511	11.000000	0.05
SI40	1	-0.2167	0.7687	0.5538	11.000000	0.05
SI41	1	-0.3196	0.7034	0.5591	11.000000	0.05
SI42	1	-0.1616	0.7793	-0.0183	11.000000	0.05
SI43	1	-0.5338	0.9250	0.2984	11.000000	0.05
SI44	1	0.5353	0.3509	0.3614	11.000000	0.05
SI45	1	0.2762	0.7543	0.5178	11.000000	0.05
SI46	1	-0.6624	0.7272	-0.0112	11.000000	0.05

SI47	1	0.1486	0.9552	0.3590	11.000000	0.05	
SI48	1	0.1896	1.0393	0.1456	11.000000	0.05	
Q1	1	0.1796	0.5005	0.1902	11.000000	0.05	25.76
Q2	1	0.6741	0.2893	0.2804	11.000000	0.05	25.66
Q3	1	0.0824	1.0147	0.4629	11.000000	0.05	25.31
Q4	1	-0.4762	0.6973	0.2013	11.000000	0.05	25.26
Q5	1	-0.5729	0.6595	0.3406	11.000000	0.05	25.11
Q6	1	-0.8648	0.7691	0.0788	11.000000	0.05	24.99
Q7	1	-0.2127	1.0367	0.2192	11.000000	0.05	24.27
Q8	1	0.2812	1.1845	0.2940	11.000000	0.05	23.87
Q9	1	0.1319	0.8915	0.1320	11.000000	0.05	23.85
Q10	1	-0.1588	1.1729	0.2659	11.000000	0.05	23.52
Q11	1	0.0633	0.7570	0.6342	11.000000	0.05	23.35
Q12	1	-0.0613	1.1075	0.3841	11.000000	0.05	23.31
Q13	1	0.3788	0.6137	0.2609	11.000000	0.05	23.30
Q14	1	-0.0069	0.6369	0.6638	11.000000	0.05	22.96
Q15	1	-0.5778	0.4627	0.1706	11.000000	0.05	22.74
Q16	1	-0.1799	0.2701	0.2936	11.000000	0.05	22.72
Q17	1	-0.5449	0.9567	0.4239	11.000000	0.05	22.71
Q18	1	-0.6209	0.6902	0.2927	11.000000	0.05	22.70
Q19	1	-0.6408	0.5523	0.0280	11.000000	0.05	22.68
Q20	1	0.2016	1.2088	0.2733	11.000000	0.05	22.25
Q21	1	0.1110	0.6648	0.6493	11.000000	0.05	21.71
Q22	1	-0.5506	0.6477	0.2289	11.000000	0.05	21.70
Q23	1	-0.0563	1.0508	0.0132	11.000000	0.05	21.55
Q24	1	-0.2234	0.3829	0.2325	11.000000	0.05	21.55
Q25	1	0.2932	0.8787	0.4302	11.000000	0.05	21.36
Q26	1	0.3796	0.7996	0.4219	11.000000	0.05	21.35
Q27	1	-0.4791	0.4748	0.0923	11.000000	0.05	21.19
Q28	1	0.0969	0.3211	0.1964	11.000000	0.05	21.11
Q29	1	-0.2207	0.7821	0.2982	11.000000	0.05	20.71
Q30	1	-0.4024	0.6839	0.2993	11.000000	0.05	20.64
Q31	1	0.1800	0.8317	0.1957	11.000000	0.05	20.60
Q32	1	0.1236	0.8272	0.2923	11.000000	0.05	20.58
Q33	1	-0.1202	0.4522	0.3140	11.000000	0.05	20.42
Q34	1	-0.6023	0.8487	0.1792	11.000000	0.05	20.38
Q35	1	-0.4204	1.1347	0.3276	11.000000	0.05	20.37
Q36	1	-0.2906	0.5781	0.3309	11.000000	0.05	20.31
Q37	1	-0.0679	0.4190	-0.0009	11.000000	0.05	20.15
Q38	1	-0.0424	0.3371	0.2425	11.000000	0.05	20.11
Q39	1	-0.1423	0.3562	0.1693	11.000000	0.05	20.09
Q40	1	-0.7836	0.8674	0.0889	11.000000	0.05	19.95
Q41	1	-0.5313	1.1151	0.4953	11.000000	0.05	19.95
Q42	1	-0.0361	1.0388	0.0621	11.000000	0.05	19.91
Q43	1	-0.2556	1.2319	0.2605	11.000000	0.05	19.87
Q44	1	-0.4629	0.5328	0.1779	11.000000	0.05	19.79
Q45	1	-0.0333	0.5336	0.0710	11.000000	0.05	19.78
Q46	1	-0.4220	0.4345	0.2152	11.000000	0.05	19.68
Q47	1	-0.5678	0.4907	0.0760	11.000000	0.05	19.63
Q48	1	0.3968	0.9171	0.2215	11.000000	0.05	19.61
MOLE	2						
HKLF4							

END

У файлі P1b.res запропоновано координати можливих атомів та додаткові максимуми.

Перейменовуємо файл P1b.res в P1b.ins. Аналізуючи список атомів та міжатомні відстані, наведені в файлі P1b.lst, редагуємо файл P1b.ins. Після редагування від має вигляд

```
TITL p1b in P-1
CELL 0.71073 8.8920 9.9180 14.1830 82.100 87.150 89.330
ZERR 2.00 0.0018 0.0020 0.0028 0.030 0.030 0.030
LATT 1
SFAC SI S PR
UNIT 8 34 12
```

```
L.S. 25
BOND
FMAP 2
PLAN 20
```

```
PR1 3 0.0207 0.7692 0.4599 11.000000 0.05
PR2 3 -0.5526 0.7391 0.0012 11.000000 0.05
PR3 3 -0.1060 0.6157 0.1820 11.000000 0.05
PR4 3 0.0833 1.0803 0.1663 11.000000 0.05
PR5 3 -0.3734 0.9317 0.3261 11.000000 0.05
PR6 3 0.3293 0.4133 0.3422 11.000000 0.05
S7 2 -0.0395 0.8467 0.0481 11.000000 0.05
S8 2 -0.0124 0.5031 0.3768 11.000000 0.05
S9 2 -0.1042 0.8002 0.6570 11.000000 0.05
SI10 1 -0.3808 0.7899 0.1602 11.000000 0.05
SI11 1 -0.0699 0.8561 0.2788 11.000000 0.05
SI12 1 -0.1808 1.0209 0.4672 11.000000 0.05
SI13 1 -0.6617 0.9979 0.0585 11.000000 0.05
SI14 1 -0.3655 0.7182 -0.1670 11.000000 0.05
SI15 1 -0.7383 0.8817 -0.1465 11.000000 0.05
SI16 1 0.3129 0.6320 0.4631 11.000000 0.05
SI17 1 -0.2962 0.6957 0.4620 11.000000 0.05
SI18 1 0.0112 0.3709 0.1174 11.000000 0.05
SI19 1 0.2919 0.9105 0.3050 11.000000 0.05
SI20 1 -0.2549 0.9428 0.0787 11.000000 0.05
SI21 1 -0.7536 0.6181 0.1682 11.000000 0.05
SI22 1 -0.3206 0.5180 0.0441 11.000000 0.05
SI23 1 -0.2483 0.5022 0.4158 11.000000 0.05
SI24 1 -0.2308 0.5562 -0.0976 11.000000 0.05
SI25 1 -0.3496 0.4599 0.2900 11.000000 0.05
SI26 1 -0.1134 0.5199 0.1622 11.000000 0.05
SI27 1 -0.5209 1.1498 0.3950 11.000000 0.05
SI28 1 -0.2740 0.9387 0.6044 11.000000 0.05
SI29 1 -0.2154 0.5747 0.1802 11.000000 0.05
SI30 1 0.0700 0.8154 0.5109 11.000000 0.05
```

```

SI31 1 0.1373 0.7485 0.4893 11.000000 0.05
SI32 1 -0.4315 0.8932 0.2781 11.000000 0.05
SI33 1 -0.4400 0.7339 0.0225 11.000000 0.05
SI34 1 -0.1709 0.5843 0.1335 11.000000 0.05
SI35 1 -0.4967 0.7925 0.0457 11.000000 0.05
SI36 1 -0.6556 0.8000 0.0138 11.000000 0.05
SI37 1 -0.0030 0.5471 0.1781 11.000000 0.05
SI38 1 0.1883 1.1432 0.1638 11.000000 0.05
SI39 1 0.4445 0.4305 0.3511 11.000000 0.05
SI40 1 -0.2167 0.7687 0.5538 11.000000 0.05
SI41 1 -0.3196 0.7034 0.5591 11.000000 0.05
SI42 1 -0.1616 0.7793 -0.0183 11.000000 0.05
SI43 1 -0.5338 0.9250 0.2984 11.000000 0.05
SI44 1 0.5353 0.3509 0.3614 11.000000 0.05
SI45 1 0.2762 0.7543 0.5178 11.000000 0.05
SI46 1 -0.6624 0.7272 -0.0112 11.000000 0.05
SI47 1 0.1486 0.9552 0.3590 11.000000 0.05
SI48 1 0.1896 1.0393 0.1456 11.000000 0.05
HKLF4
END

```

Наступним кроком є уточнення структури у вибраній моделі. Для цього в командній стрічці вводимо

```
shelxl P1b.
```

Аналізуємо отримані результати, міжатомні відстані, отримуємо модель структури

```

TITL p1b in P-1
      p1b.res
      created by SHELXL-2019/3 at 22:59:13 on 02-Oct-2024
CELL 0.71073  8.8920  9.9180 14.1830 82.100 87.150 89.330
ZERR  2.00  0.0018  0.0020  0.0028  0.030  0.030  0.030
LATT  1
SFAC SI S PR
UNIT 8 34 12

L.S. 25
BOND
FMAP 2
PLAN 20

WGHT  0.100000
FVAR  0.14533
PR1  3  0.020817  0.768499  0.459796  11.00000  0.01505
PR2  3 -0.552725  0.739149  0.001001  11.00000  0.01337
PR3  3 -0.105978  0.615573  0.182680  11.00000  0.01397
PR4  3  0.082769  1.079499  0.166430  11.00000  0.01453
PR5  3 -0.370611  0.933193  0.325447  11.00000  0.01685

```

```

PR6 3 0.330488 0.412716 0.342120 11.00000 0.01561
S1 2 -0.040509 0.851980 0.047336 11.00000 0.01567
S2 2 -0.013725 0.505168 0.377113 11.00000 0.01488
S3 2 -0.106054 0.799611 0.654922 11.00000 0.01479
S4 2 -0.384954 0.788869 0.161041 11.00000 0.01382
S5 2 -0.659497 1.000599 0.057653 11.00000 0.01557
S6 2 -0.367537 0.716595 -0.166821 11.00000 0.01710
S7 2 -0.742831 0.883179 -0.148836 11.00000 0.01584
S8 2 -0.752646 0.615815 0.168108 11.00000 0.01684
S9 2 -0.321876 0.518375 0.043908 11.00000 0.01456
S10 2 -0.069989 0.855469 0.278405 11.00000 0.01573
S11 2 -0.184136 1.019280 0.467534 11.00000 0.01464
S12 2 0.310662 0.634776 0.462053 11.00000 0.01638
S13 2 -0.296320 0.691491 0.459289 11.00000 0.01697
S14 2 0.008540 0.372437 0.114243 11.00000 0.01673
S15 2 0.299852 0.910592 0.302315 11.00000 0.01715
S16 2 -0.355490 0.470051 0.292051 11.00000 0.02001
S17 2 -0.517153 1.153316 0.397493 11.00000 0.01894
SI1 1 -0.250967 0.940873 0.077092 11.00000 0.01395
SI2 1 -0.250340 0.499467 0.415682 11.00000 0.01456
SI3 1 -0.230885 0.561134 -0.098813 11.00000 0.01409
SI4 1 -0.274481 0.941844 0.605603 11.00000 0.01417
HKLF4

```

REM p1b in P-1

REM wR2 = 0.1418, GooF = S = 0.626, Restrained GooF = 0.626 for all data

REM R1 = 0.0487 for 3934 Fo > 4sig(Fo) and 0.1629 for all 10342 data

REM 109 parameters refined using 0 restraints

END

WGHT 0.0531 0.0000

REM Highest difference peak 5.944, deepest hole -5.271, 1-sigma level 0.501

Отримано модель структури в ізотропному наближенні.

Якщо визначено положення всіх атомів, можна провести розрахунок в анізотропному наближенні. Для цього додаємо команду ANIS

WGHT 0.100000

FVAR 0.14533

ANIS

PR1

Задаємо ваговий множник

WGHT 0.0345

Для створення файлу *.cif додаємо команду

АСТА

Кристалічна структура сполуки визначена. Результати наведено в файлі *.cif.

При публікації результатів, отриманих з допомогою програми SHELXL потрібно цитувати одну з робіт, наведену на офіційній сторінці програми, зокрема [7].

Контрольні запитання

1. Що таке прямі методи?
2. Що таке метод Патерсона?
3. Що таке фактор розбіжності $R1$?
4. Що таке фактор розбіжності $wR2$?
5. Що таке ізотропне та анізотропне наближення?

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. <https://wincsd.eu/>.
2. Akselrud L., Grin Yu..WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.*2014. Vol. 47. P. 803.
3. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01424-4/](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01424-4/).
4. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(72\)90218-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(72)90218-8).
5. <https://shelx.uni-goettingen.de/>.
6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.168/>.
7. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218/>.

Навчально-методичне видання

Гулай Любомир Дмитрович

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУК

Методичні рекомендації

до практичних робіт

для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти спеціальності

102 Хімія

Друкується в авторській редакції