

УДК 548.736

ПЛАНИРОВАНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ. I. ОПТИМИЗАЦИЯ СБОРА ДАННЫХ НА СОВРЕМЕННЫХ ДИФРАКТОМЕТРАХ

© 2025 г. А. П. Дудка^{1,*}¹Отделение “Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: dudka@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 20.12.2024 г.

После доработки 13.02.2025 г.

Принята к публикации 21.02.2025 г.

Показаны недостатки заданий-“стратегий” на съемку дифракционных экспериментов, которые создает программное обеспечение дифрактометров. Причиной этих недостатков является то, что традиционно используемая целевая функция решает ограниченную, локальную задачу, например получения наилучшего покрытия обратного пространства. Предложен подход, который реализует принципы статистической рандомизации эксперимента и позволяет достичь стратегической цели структурного анализа – получения модели, способной отразить тонкие детали атомного строения. Найдено сбалансированное по большинству факторов задание на съемку, которое за меньшее время приводит к получению экспериментальных данных более высокого качества, чем то, что дают традиционные задания. Использование кристалла-эталона, ранее измеренного десятки раз на дифрактометрах по всему миру, показало преимущество экспериментальных данных, получаемых новым способом. Повышение сбалансированности и точности данных дало максимальное улучшение значений критериев уточнения до $R1/wR2 = 0.53/0.59\%$ и $\Delta\rho = -0.47/+0.30 \text{ э}/\text{Å}^3$. В достижении стратегической цели исследования кристалла-эталона (подтверждение ангармонической модели параметров атомных смещений) можно было убедиться не только по “очищению” разностных синтезов Фурье электронной плотности, что порой визуально и субъективно, но и по статистически безупречному снижению R -факторов уточнения на 30–40 отн. %. Данные такого высокого качества нужны для исследования динамики структурных моделей при внешних воздействиях, для обнаружения и моделирования фазовых переходов, критических точек, био- и химической активности соединений, проверки расчетных методов структур.

DOI: 10.31857/S0023476125050207, EDN: VNHDOI

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в развитии дифракционной техники за последние полвека очевиден, но он имеет некоторые особенности. Основным успехом стало ускорение эксперимента и создание программного обеспечения (ПО), ориентированного на автоматизацию. Это важные достижения: стало возможным массовое исследование кристаллов со сложными элементарными ячейками и проведение серий экспериментов при изменении внешних условий.

Проблема. Ясно, что не ускорение работ является целью структурного анализа. К сожалению, и в рутинных, и в прецизионных исследованиях практически не заметно улучшение точности структурных результатов (уменьшение отклонения модельных данных от экспериментальных) и их достоверности (приближение получаемых моделей

к некоторой “истинной величине”). Кроме того, каждый раз с обновлением экспериментального оборудования точность получаемых результатов требует новой проверки.

Парадоксально лишь на первый взгляд, что самое относительно точное структурное исследование [1] выполнено с использованием данных, полученных на дифрактометре с точечным детектором 1987 г. выпуска многоступенчатым способом, отличным от штатного [2].

Переход к дифрактометрам с двумерными фотопластинами и CCD-детекторами ознаменовал революцию в скорости съемки. Но тенденция точности результатов была негативной, особенно в начале 2000-х гг., из-за многочисленных преобразований сигнала в цепи детектора, нарушавших интенсивности рефлексов [3, 4]. Для борьбы с этим

недостатком был разработан новый вид редукции данных — многопараметрическое шкалирование [5, 6], которое, по сути, “заметало мусор под ковер” и по этой причине было исключено в случае точечных детекторов ранее. Достойные упоминания результаты было затруднительно получить без огромной избыточности данных и перерасхода времени [7]. Но даже в такой ситуации экспериментальные данные часто содержали систематические ошибки, иногда даже искажающие (переопределяющие) необходимые коррекции [8].

Частичная балансировка сбора данных плюс сопряжение задания на съемку с постобработкой данных заметно улучшило ситуацию [9]. В такой методике “волонтаристская” коррекция данных в угоду каждой конкретной ситуации заменялась на калибровку детектора и гониометра, что приводило к точным и воспроизводимым результатам [10]. Например, использование созданного в [9] задания на съемку улучшило исследование [11].

Но прогресс оборудования снова “испортил” положение. Измерительная техника на рентгеновских лазерах на свободных электронах обладает исключительной разрешающей способностью в пространстве и во времени, что позволяет получать многомасштабные, сверхбыстрые и динамичные характеристики. Однако для полного раскрытия такого потенциала необходимо найти компромисс между эффективностью получения и качеством эксперимента [12], так как новое оборудование приводит к многочисленным искажениям данных, которые могут отрицательно сказаться на точном определении амплитуд структурных факторов [13].

Появление детекторов с гибридными регистрирующими элементами поначалу воспринималось как панацея. Действительно, наличие в каждом пикселе всех необходимых функций, включая дискриминацию и усиление, должно давать передаточное число 1 : 1 и автоматически исключать негативное влияние, в частности загрязнение дифракционных картин сигналами от космических лучей и гармоник падающего излучения [14, 15]. К сожалению, конкретные результаты оказались хуже ожидаемых. В частности, наблюдались большое расхождение между интенсивностями эквивалентных и повторно измеренных рефлексов и ухудшение соотношения “эксперимент–модель” для ранее изученных образцов. Это стало следствием неожиданных артефактов, возникающих при регистрации детектором: пониженной интенсивности в углах, ступенчатых областей фона. Поэтому для современных дифрактометров также необходима проверка независимо от декларируемого производителями совершенства их технических характеристик.

К чему приводят искажения интенсивностей и неправильная оценка их стандартных неопределенностей? Что означает ухудшение точности?

“Истинная” структурная модель неопределима, возможно лишь приближение к ней. Но такой критерий, как воспроизводимость результатов в повторных исследованиях, вполне доступен для анализа. Неблагоприятное состояние классического структурного анализа в этом аспекте обсуждалось в [16]. С аналогичными проблемами в анализе результатов малоуглового рассеяния можно ознакомиться в [17]. Методику любой науки нельзя считать устоявшейся, если она не обеспечивает воспроизводимость результатов в повторных независимых исследованиях. Это ведет к неоправданному перерасходу ресурсов, так как уже в среднесрочной перспективе потребуется пересмотр таких результатов.

Но не это является основным недостатком. Если результаты анализа различаются в повторных исследованиях одних и тех же кристаллов, значит, они будут непредсказуемым, необъяснимым образом различаться в экспериментах при внешних воздействиях. В сравнительном, например, многотемпературном исследовании “экспериментальные структурные” точки должны быть согласованы между собой и соответствовать проверяемым теоретическим зависимостям (электрической проводимости, био- и каталитической активности и т.п.) в том смысле, что отклонение от предсказаний теории должно соответствовать реальным процессам, а не быть только следствием ошибок. Поэтому существует целый класс исследований на стыке структурного анализа и физики/химии/биологии, для которых точность получаемых в настоящее время дифракционных результатов недостаточна. Такое обстоятельство затрудняет моделирование и создание количественных теорий обусловленности и предсказания свойств кристаллов исходя из их структуры подобно тому, как это сейчас делают из первых принципов. Для этих фундаментальных целей нужно повысить достоверность структурных результатов, что вполне достижимо. Например, если структурный анализ базируется на данных, измеренных методом маятниковых биений Като (*X-ray single-crystal pendellösung method*), то точность измерений структурных факторов будеткратно лучше точности измерений на обычных дифрактометрах. Вопрос в том, как нужно усовершенствовать эксперимент, чтобы повысить точность результатов при сохранении имеющейся представительности данных.

Решение проблемы может быть получено с помощью более широкого использования методов математической статистики. Статистическая наука, как известно, определяет требования к анализу в критериях эффективности (относительной точности данных — precision) и смещения (абсолютной точности данных, т.е. приближения к идеальной модели — accuracy). Известная иллюстрация рассматривает четыре мишени в тире, соответствующие четырем комбинациям следов выстрелов по кучности

(эффективность) и по отклонению от центра мишени (смещение). В структурном анализе им отвечают критерии уточнения модели структуры (факторы расходимости) и воспроизводимость результатов (редко проверяют). Оба критерия оценивают степень достоверности (приближения к “истине”).

Достоверности окончательного вывода достигают особым планированием эксперимента в соответствии с принципом рандомизации Фишера: “Если при проведении эксперимента проводится размещение экспериментальных объектов по комбинациям факторов, то это должно делаться случайным образом с использованием равных вероятностей” [18].

Принцип рандомизации неприменим к структурному анализу в полном объеме, так как не все факторы можно варьировать. Но сложности в этом аспекте часто можно обойти. Например, невозможно варьировать фактор пропускания, но можно менять размер и форму образцов. “Идеальные” величины интенсивностей взаимозависимы, но искажающих их факторов столь много (начиная со статистики счета квантов), что они приближены к случайным величинам. Поэтому закономерно, что в опытном порядке структурный анализ сформировал методику, в которой работает принцип рандомизации Фишера. Примеры – усреднение эквивалентных и повторно измеренных рефлексов и сам способ уточнения модели структуры методом наименьших квадратов, особенно с учетом весов измеренных отражений. Усреднение влияния положительных и отрицательных ошибок не только повышает относительную точность результатов (эффективность оценки), но и направляет результаты в сторону “истинной” величины (несмещенность оценки). Тем не менее более активное и осознанное применение этого общего статистического закона способно привести к значительному прогрессу. Поэтому рассмотрим эксперимент, вскрывающий механизм работы принципа рандомизации.

На дифрактометре с точечным детектором измерим все существующие отражения в полной сфере обратного пространства; это можно сделать даже с одинаковой статистической ошибкой. Следующим шагом к первому полному эксперименту добавим измерения, выбранные неслучайным образом, например все сильные рефлексy из первого октанта. Второй вариант будет нарушать принцип рандомизации Фишера и отдалит решение от “истинного” значения, при том что R -факторы уточнения, несомненно, понизятся. А причиной такого, казалось бы, нелогичного поведения будет, например, то обстоятельство, что в выбранном направлении менее точно определен размер образца, и это разбалансирует ошибки коррекции на поглощение излучения.

Задача сбора данных – получить ровно то количество измерений, в котором для каждой пары (интенсивность, ошибка) можно найти

“противоположную” пару для “погашения” влияния ошибок на результат измерений.

Работа посвящена созданию сбалансированного задания на съемку дифракционного эксперимента, обладающего важными преимуществами по локальным критериям (покрытие, избыточность, лакуны, время съемки), критериям структурного анализа (R -факторы уточнения, экстремумы разностного фурье-синтеза электронной плотности), стратегическим (физико-химическим) критериям (для кристалла-эталоны это подтверждение ангармонической модели параметров атомных смещений способом, не оставляющим сомнений даже без калибровки дифрактометра и других специальных методов обработки данных).

Для этого описана использованная экспериментальная установка, кристалл-эталон и ПО, перечислены используемые в дифрактометрии термины и критерии, выявлены шесть недостатков штатных заданий на съемку (“стратегий”) и анонсированы способы устранения пяти из них, построено новое задание, обсуждаются преимущества нового задания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифрактометры. Для построения задания на съемку ~200 полномерных экспериментов проведены на дифрактометре XtaLAB Synergy R, DW system с детектором HyPix-Arc 150 (Rigaku Oxford Diffraction) на MoK_α -излучении при 296 К. Детектор HyPix-Arc 150 состоит из 1215×775 (Ш \times В) регистрирующих элементов гибридного типа, расположенных на трех пластинах, соединенных с небольшим зазором под нужным углом так, чтобы сформировать поверхность, близкую к цилиндрической. На расстоянии 36 мм от кристалла детектор в одном положении позволяет провести измерения во всем доступном диапазоне углов рассеяния 2θ . Три температурные приставки использованного экземпляра дифрактометра приводят к дополнительным конструктивным ограничениям. Поэтому детектор был отодвинут на расстояние 45.6 мм от центра гониометра, и для получения максимального разрешения по межплоскостному расстоянию детектор нужно было устанавливать не менее чем в два положения. Дифрактометр оснащен мощным источником рентгеновского излучения с вращающимся анодом и рентгеновской оптикой, позволяющими автоматически переключаться между Mo- и Ag-излучениями с помощью управляющей программы.

В момент приобретения, вероятно, это был лучший прибор на рынке. И на нем ожидали получать улучшенные структурные результаты по сравнению с двумя референсными дифрактометрами. Первый из них – это Xcalibur с CCD-детектором EOS S2 производства фирмы Rigaku Oxford Diffraction

(десятки референсных экспериментов), а второй – CAD-4 Enraf-Nonius (Нидерланды) с точечным детектором (около десяти экспериментов). Также при анализе учитывали результаты десятков экспериментов с образцами кристалла-эталоны, проведенных сотрудниками фирм Bruker и Rigaku для демонстрации преимуществ их продукции, и результаты, полученные коллегами из других организаций. Эксперименты проведены при комнатной температуре.

Кристалл-эталон. На всех приборах с 2005 г. проводили эксперименты с кристаллом-эталоном из семейства лангасита $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS) ($a = 8.1056(2)$, $c = 4.9800(1)$ Å, пр. гр. $P321$, $Z = 1$). Эксперименты [19] (Enraf-Nonius) и [10] (Xcalibur) взяты как референсные. Набор уточняемых структурных параметров CTGS включает в себя 39 параметров в рутинной модели независимых атомов или 84 параметра в ангармонической модели атомных смещений для пяти независимых атомов из семи. Уточнение выполнено по 3000–4000 независимым рефлексам при ультравысоком разрешении $(\sin\theta/\lambda)_{\max} \sim 1.35 \text{ \AA}^{-1}$. Результаты четырех новых заданий сравнивали с референсными [10] и между собой. В [10] применялись самые эффективные средства анализа, включая калибровку дифрактометра [9] и объединение двух наборов данных методом экспериментального сравнения [16]. Результаты [10] по относительной точности, по-видимому, недостижимы только за счет улучшения задания, но даже приближения к ним будет достаточно, так как такого еще не удавалось.

Стратегической целью исследования структуры кристалла-эталоны CTGS является доказательство ангармонического характера атомных смещений. Анализ температурной динамики этой характеристики поможет понять, возможен ли фазовый переход в каком-либо кристалле из семейства лангасита. Анализ сосуществования в одном образце разных по атомным координатам или составу элементарных ячеек поможет понять фундаментальные аспекты формирования элементов симметрии в кристаллах.

Программное обеспечение. Расчет интегральных интенсивностей проведен с помощью программы CrysAlisPro [20] в двух режимах. Автоматический (autored) дает “воспроизводимую” точку отсчета, но это не лучший вариант. Второй режим [9] является частью представляемого метода. Уточнение структурных параметров и синтеза Фурье электронной плотности выполнены с использованием программы ASTRA [16]. Для проведения и проверки манипуляций с ранами и фреймами отснятых экспериментов была написана новая программа FindRun и скрипты, автоматизирующие вычисления. Улучшение финальных результатов анализа оценивал “Эксперт по ранами” [21].

НЕКОТОРАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ И КРИТЕРИИ ДИФРАКТОМЕТРИИ

В дифрактометрии используются некоторые транслитерируемые термины. Ран (run) – интервал пошагового сканирования вокруг одной из осей гониометра с измерением числа квантов излучения на каждом шаге и записью на диск дифракционных картин (кадров, фреймов – frames). После каждой записи дифракционная картина обнуляется.

Задание на съемку на дифрактометре – это последовательность ранов при последовательном переборе положений других осей. Составление задания на съемку является локальной технической задачей, однако в штатном ПО дифрактометров называют эту операцию претенциозно – “стратегией”.

Все модели дифрактометров имеют разные конструкции, поэтому бесполезно приводить задания на съемку конкретного вида. Тем не менее предложенное здесь задание легко переносимо на другие приборы.

Основные критерии (целевая функция) при составлении штатного задания – “стратегии” локальные: покрытие (coverage) в полной сфере обратного пространства; покрытие второго вида как отношение числа измеренных независимых рефлексов (после усреднения симметрично-эквивалентных рефлексов) к числу рефлексов, возможных в симметрично-независимой области обратного пространства; время проведения эксперимента. Также рассчитываются избыточность (redundancy) и другие справочные величины. В программе FindRun к основным локальным критериям добавлены число одиночных рефлексов при уточнении модели и число отсутствующих малоугловых рефлексов с $\sin\theta/\lambda = 0-0.5 \text{ \AA}^{-1}$.

НЕДОСТАТКИ ШТАТНЫХ ЗАДАНИЙ НА СЪЕМКУ (“СТРАТЕГИЙ”)

Рассмотрим способы балансировки задания на съемку. Начнем с обсуждения причин, почему балансировка не удается в штатном ПО дифрактометра. В штатном ПО дифрактометра невозможно стратегическое целеполагание, так как оптимизируются локальные критерии – покрытие и т.п. Приоритетной целью должно стать улучшение значений критериев исследования в целом, которое применительно к сбору данных возможно при создании условий для работы принципа рандомизации Фишера.

Штатное ПО создает новое задание для каждого эксперимента, что затрудняет анализ причинно-следственных связей между заданием и результатами структурного анализа. Казалось бы, учет специфики чего-либо всегда полезен. Но в сборе данных преимущества применения такой тактики оказываются слабыми или даже мнимыми, а потери – весомыми. Действительно, для некоторых

косоугольных или сильно анизотропных ячеек можно найти индивидуальное задание с лучшим покрытием. Проверка для триклинной сингонии показала, что выигрыш в покрытии составляет 0.05–0.15 абс. %, что не компенсирует потерю обсуждаемых преимуществ. Просканировать обратное пространство можно большим числом способов. Но это не отменяет того факта, что доступное пространство для конкретного гониометра фиксировано. Поэтому оправданно ввести ограничения на параметры задания для съемки, имея в виду полезные цели, которых можно достичь с таким заданием. В настоящей работе такими целями являются настройка и доводка задания в ходе создания или эксплуатации, а также подготовка калибровки дифрактометра. Для этого создается единственное задание на съемку для всех исследуемых кристаллов данной отражательной способности.

Избыточность по штатному заданию завышена и не сбалансирована, что удлиняет время проведения эксперимента. Программа стартует исходя из ориентации образца и последовательно добавляет раны. На заключительном этапе расчетов это приводит к необходимости закрывать просветы между областями, уже назначенными к измерению. Новая “заплата” в большинстве случаев более крупная, чем последовательно получаемые, и у этих наложений не будет областей “антагонистов” с той же избыточностью. Рост несбалансированной избыточности при этом возможен до 10 и более, при идеальном пределе в пр. гр. $P1$, равном единице. Решение: отталкиваться от углов гониометра, а не от ориентации осей ячейки каждого нового кристалла; добавлять сразу порции ранов и распределять перекрытия (избыточность) равномерно, коль скоро их невозможно избежать.

Штатное ПО фактически отменяет калибровку дифрактометра. В штатном варианте калибровка возможна, только если будет найдена ее аналитическая модель. А пока ее нет, применяют эмпирическое шкалирование, причем в тот момент, когда измерения искажены целым букетом коррелирующих факторов и ошибок. Заранее заготовленная калибровка не применяется. Единственное задание на съемку больше пригодно для создания калибровочных карт.

Штатное ПО допускает пропуски ближних рефлексов, которые оказывают наибольшее влияние на уточнение модели структуры. Это не сильно портит покрытие и проходит незамеченным. Вариант решения – добавление сразу слоев обратного пространства начиная с малых углов рассеяния. На двумерных детекторах не может быть достигнута одинаковая точность измерений (эта тема остается за рамками работы).

При низком разрешении (по требованиям Международного союза кристаллографов это всего лишь $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) получить 100%-покрытие легко. При исследовании кристаллов-эталонных

обнаружено, что по мере увеличения разрешения даже с детекторами большой площади и на синхротронах временные затраты возрастают кратно. А в итоге не достигают улучшения значений критериев уточнения модели структуры, ожидаемого при таких затратах. В целом анализ показал, что 2/3 времени эксперимента расходуется неэффективно.

ПОСТРОЕНИЕ ЗАДАНИЯ НА СЪЕМКУ

Предлагаемое задание сконструировано по простым правилам.

Задание строят для дифрактометра, а не для кристалла. Поэтому имеются всего два задания – рутинное и прецизионное, различающиеся разрешением (числом положений детектора). Прецизионное задание для Xcalibur включает в себя четыре положения детектора: $\theta = 0^\circ, 38^\circ, 76^\circ, 113^\circ$, а для Synergy – два: $\theta = 0^\circ$ и 85° при расстоянии кристалл–детектор $D = 45.6 \text{ мм}$. Экспозицию подбирают под конкретный образец (Synergy и CTGS: 1.5, 3–4 с при $\theta = 0^\circ, 85^\circ$ и $\Delta\omega = 0.5^\circ$), но состав ранов это не меняет. Отметим низкую затратность измерения важных малоугловых рефлексов в положении детектора $\theta = 0^\circ$, поэтому допускать пропуски таких рефлексов неоправданно.

Далее для выбранного θ нужно определить фиксированный угол κ (χ в эйлеровой геометрии) так, чтобы получить максимально длительное непрерывное сканирование по оси ω . Такие значения легко увидеть на карте столкновений гониометра (рис. 1). Также нужно принять во внимание конструктивные ограничения, возникающие из-за

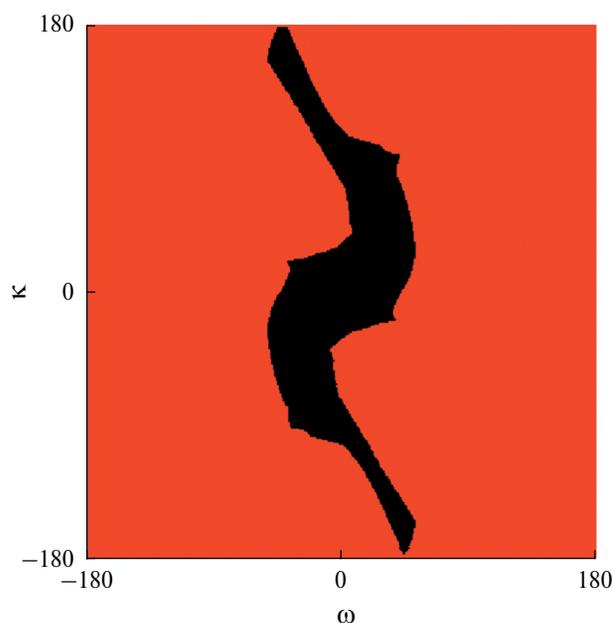


Рис. 1. Карта столкновений гониометра Synergy для $\theta = 0^\circ$. Наибольший интервал сканирования по ω , близкий к 90° , открывается при $-22^\circ \leq \kappa \leq +22^\circ$.

температурных приставок, в частности для Xcalibur выбран единственный угол $\kappa = 20^\circ$, чтобы предотвратить обмерзание образца; для Synergy $\kappa < 65^\circ$, если опущена гелиевая приставка. Проверка вариантов шага в интервале $0.1^\circ\text{--}2^\circ$ дала оптимум $\Delta\omega = 0.5^\circ$. Проверка φ -сканирований показала их систематическое отличие от ω -сканирований, поэтому до выяснения причин этих различий их совместное использование нецелесообразно.

Фиксированный угол φ выбрать наиболее просто: полный интервал 360° нужно разбить на равные части (2–10), число которых зависит от угла θ , чтобы требуемое покрытие, избыточность и время получить без значительных перекрытий и пропусков. Пример для Synergy: $\theta = 0^\circ, \varphi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$.

Можно добавить еще от одного до пяти нерегулярных ранов при промежуточных значениях θ или

к, если необходимо повысить покрытие. Эта операция требует пробных шагов (желательна программа типа FindRun; альтернатива – съемка с избыточными ранами и отбраковка их до оптимума), но не всегда она нужна, например в случае Xcalibur этого нет.

Был проведен перебор вариантов заданий с изменением образцов, размеров образцов, их держателей, геометрии сканирования, шага и экспозиции сканирования, типа излучения, смены температуры съемки в диапазоне 25–300 К и т.п. в попытках приблизиться к референсным результатам [10]. Можно выделить четыре характеристических задания, которые отражают разнообразие сотен проведенных экспериментов и представляют интерес: базовое, “стратегию”, максимум, оптимум. Диаграмма задания-оптимум на съемку (рис. 2) дает наглядное представление о его балансировке.

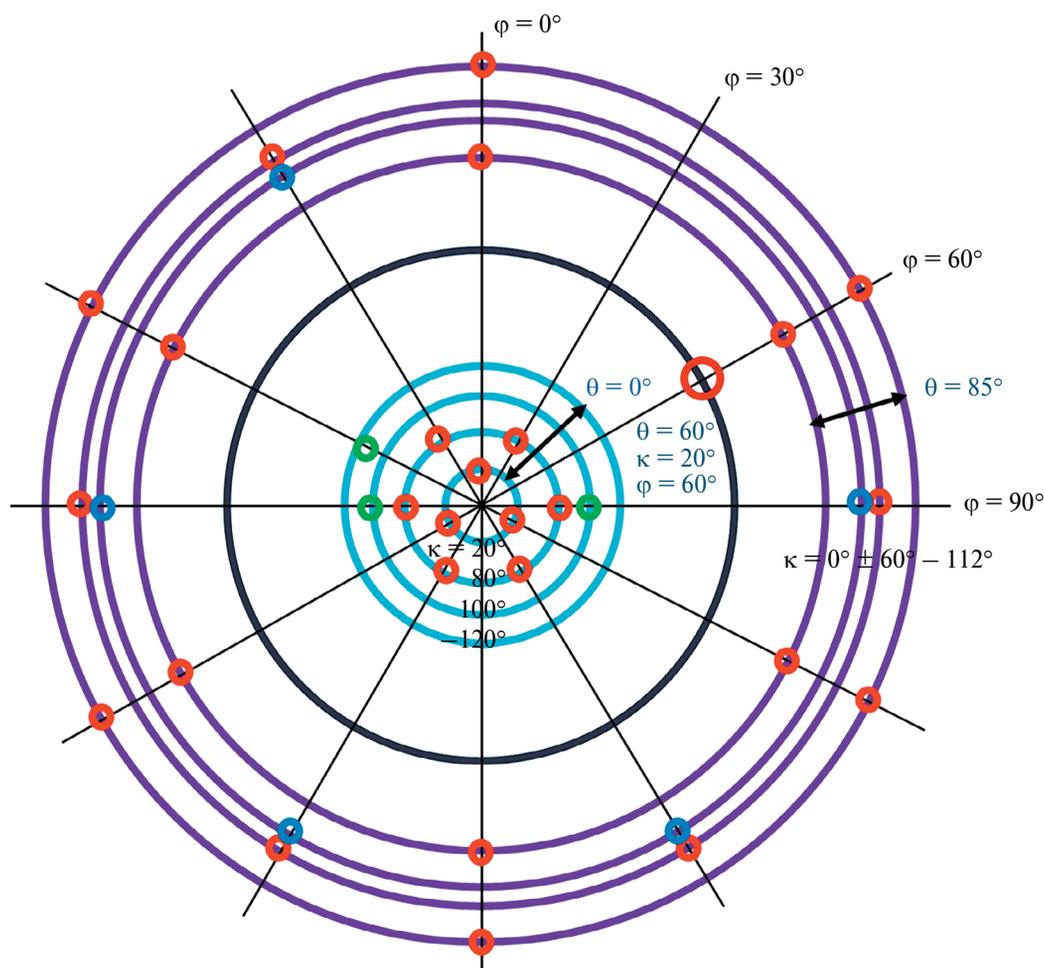


Рис. 2. Диаграмма задания-оптимум на съемку. Окружности задают множество значений угла $\varphi = 0^\circ\text{--}360^\circ$. Для лучшей ориентации проведены лучи через $\Delta\varphi = 30^\circ$, 37 ранов обозначены кружками, некоторым из них приписаны значения углов. Каждому из трех фиксированных углов $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 85^\circ$ отвечает окружность своего цвета и радиуса. Если фиксированные углы κ для данного θ различаются, то радиусы окружностей немного возрастают при увеличении $|\kappa|$. Для $\theta = 0^\circ$ имеются четыре значения $\kappa = 20^\circ, 80^\circ, 100^\circ, -120^\circ$ и четыре окружности. Для $\theta = 85^\circ$ также имеются четыре значения $\kappa = 0^\circ, -60^\circ, +60^\circ, -112^\circ$. Заданы четыре дополнительных рана: три при $\theta = 0^\circ$ и $\kappa = 100^\circ, -120^\circ$ (нужны для измерения всех малоугловых рефлексов) и один ран при $\theta = 60^\circ$ компенсирует влияние неортогональности ячейки кристалла-эталона.

Таблица 1. Критерии качества референсных [19, 10] и проведенных экспериментов

Описание	Время, ч	N_{runs}	CovP1	RedP1	CovSG	N_{total}	N_{ref}	Обработка	Модель	R1, %	wR2, %	$\Delta\rho_{\text{min}}, \text{э}/\text{Å}^3$	$\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э}/\text{Å}^3$
[19]	2 нед		~100	~1	~100	15646	2427	[19]	1	0.98	1.42		
[10]	2 × 160	2 × 38	~80	~2 × 5	99.9	2 × 43593	3890	[10]	1	0.553	0.572	-0.54	+0.52
Базовое	1:54	11	45.9	2.206	79.6	23966	3194	Autored	1	1.531	1.791	-0.80	+1.28
								[9]	2	1.493	1.730	-0.64	+0.92
“Стратегия”	12:14	156	91.5	5.253	99.3	114756	3989	Autored	1	0.951	1.109	-1.03	+1.06
								[9]	2	0.840	0.965	-0.44	+0.52
Максимум	13:41	64	78.7	5.028	99.5	94597	3990	Autored	1	0.739	0.882	-1.44	+0.77
								[9]	2	0.534	0.587	-0.47	+0.30
Оптимум	2:53	37	73.3	2.724	98.3	47768	3947	Autored	1	0.865	1.096	-1.66	+0.76
								[9]	2	0.636	0.705	-0.51	+0.29

Примечание. N_{runs} – число раундов; CovP1 – покрытие в пр. гр. P1; RedP1 – избыточность в пр. гр. P1; CovSG – покрытие в пр. гр. P321; N_{total} – общее число измеренных рефлексов; N_{ref} – число независимых рефлексов в уточнении; модель 1 независимых атомов включает в себя 39 параметров, а ангармоническая модель 2 – 84 параметра; в [19] $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$, в остальных случаях $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} \sim 1.354 \text{ \AA}^{-1}$.

Базовое задание для Synergy 1 : 54 было составлено по аналогии с заданием для Xcalibur [9], но с учетом других конструктивных ограничений. Задание-“стратегия” было заказано в штатном ПО в бескомпромиссном варианте: на что способен дифрактометр за 12 ч 14 мин (табл. 1)?

Задание-максимум. Представим, что проведены все возможные сканирования для данного прибора. То есть с мелким шагом по фиксированным углам были выполнены сканирования максимальной амплитуды. С какого-то момента дробление шага потеряет смысл, так как покрытие будет 100% идеальное везде, за исключением области держателя образца. Большого объема данных дифрактометр измерить не может. Затем при контроле балансировки последовательно отбракуем раны, наименее значимые по указанным критериям. Отбраковку будем проводить до тех пор, пока длительность нового задания не станет сопоставима с длительностью задания-“стратегии”. Для сокращения трудоемкости вычислений построение задания целесообразно организовать в обратном направлении – к “легко и однозначно” определяемому сбалансированному заданию при $\theta = 0^\circ$ нужно добавлять порции-слои при $\theta = 85^\circ$ и дополнительные компенсационные раны при обнаруженном $\theta = 60^\circ$.

Задание-оптимум есть подмножество задания-максимум, оно получено путем вычеркивания “сопряженных” раундов до достижения желаемого времени проведения эксперимента около 3 ч при сохранении в целом локальных и стратегических критериев.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Референсные и новые полученные результаты представлены в табл. 1.

Референсный эксперимент на дифрактометре Enraf-Nonius [19] приведен, чтобы иллюстрировать тезис, что за прошедшие 40 лет относительная точность структурных результатов улучшилась мало.

Референсный эксперимент на дифрактометре Xcalibur. Подчеркнем, что в [10] были применены самые передовые и разнообразные коррекции данных, включая калибровку дифрактометра, поправку на поглощение для не совсем сферического образца, объединение двух наборов данных, полученных за 160 ч каждый. К достигнутым в [10] значениям критериев $R1/wR2 = 0.486/0.488\%$ и $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -0.42/+0.36 \text{ э}/\text{Å}^3$ для 3890 рефлексов никто не смог приблизиться за десятилетие попыток.

Базовое задание для Synergy. Его показатели покрытия и избыточности вполне удовлетворительные, но число независимых рефлексов в уточнении оказалось недостаточным (3194 рефлекса), R-факторы уточнения высокие, а экстремумы разностного синтеза заметные. Главное, мало значим переход к ангармонической модели атомных смещений. Такой эксперимент не выдерживает сравнения ни с референсными, ни со многими другими, проведенными в мире.

Задание-“стратегия” для Synergy. Даже в бескомпромиссном варианте длительностью 12:14 достигнуты не очень хорошие значения критериев ($R \approx 1\%$ и $|\Delta\rho_{\text{min,max}}| \approx 0.5 \text{ э}/\text{Å}^3$) для 3989 рефлексов. Избыточность данных была неоправданная,

некоторые малоугловые рефлексы отсутствовали. Это не позволило взять его за основу для создания оптимального задания.

Задание-максимум для Synergy. Трудоемкость его создания компенсировалась невероятной относительной точностью, достигнутой при таких ограниченных обстоятельствах: $R1/wR2 = 0.534/0.587\%$ и $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.47/+0.30 \text{ э}/\text{Å}^3$ для 3990 рефлексов, что уже приближается к лучшим референсным результатам [10]. При этом баланс положительных и отрицательных невязок близок к идеалу: 52/3990. Это задание наиболее подходит для единичных прецизионных экспериментов по исследованию электронной плотности в кристаллах.

Задание-оптимум для Synergy. После удаления из задания-максимум почти половины наименее значимых рафов и сокращения времени эксперимента до 2:53 были получены R -факторы $R1/wR2 = 0.635/0.705\%$ и экстремумы разностного синтеза электронной плотности $\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max} = -0.51/+0.29 \text{ э}/\text{Å}^3$ для 3944 рефлексов. Это, конечно, хуже, чем ранее, но ненамного, и при все еще хорошем соотношении положительных и отрицательных невязок уточнения 202/3944. Это задание, учитывая его приемлемую длительность, можно считать безальтернативным для длительных многотемпературных серий.

Чувствительность модели к расширению. Это является стратегической целью и определяет перспективы дальнейших исследований. В референсном исследовании [19] переход к ангармонической модели оказался вообще незначимым. Во всех остальных случаях переход был значимым в статистическом смысле [22], но снижение R -факторов уточнения было в разной степени. Точка отсчета — это референсное исследование [10], где получено снижение основного $wR2$ -фактора на ~ 0.1 абс. % ($0.572 \rightarrow 0.488$) и “очищение” разностных синтезов $\Delta\rho$ на $0.3 \text{ э}/\text{Å}^3$ ($0.52 \rightarrow 0.21$). При базовом задании снижения $wR2$ почти нет, а экстремумы разностных синтезов слишком высоки. В случае задания-“стратегии” снижение $wR2$ очень велико — на 0.14 абс. %, уменьшение $\Delta\rho$ также велико — на $0.54 \text{ э}/\text{Å}^3$, но сами эти критерии слишком плохие. И только в случае заданий максимум и оптимум крайне значимое улучшение критериев происходит на низком абсолютном уровне: $\Delta(wR2) \approx 0.3$ абс. % (40 отн. % для максимум!), а $\Delta(\Delta\rho) \approx 0.5 \text{ э}/\text{Å}^3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа служит иллюстрацией известного высказывания, что нет ничего практичнее хорошей теории. Использование принципа рандомизации Фишера — теории общенаучного значения — позволило создать задание на съемку на дифрактометре, которое привело к структурным результатам высокой относительной точности и, по многим критериям, с невысоким уровнем систематических

ошибок. Такие экспериментальные данные обладают высокой чувствительностью к оправданным расширениям модели. Это открывает хорошие перспективы для построения теорий структурной обусловленности свойств кристаллов.

Удивительно, что все эти преимущества достигнуты без каких-либо дополнительных математических методов обработки данных. Есть основания надеяться, что после калибровки дифрактометра Synergy и проведения других известных коррекций экспериментальных данных новые результаты еще улучшатся.

Предложенная методика легко переносима на любые дифрактометры с двухкоординатными детекторами. Диаграммы заданий будут похожими, возможно, понадобится смена численных значений фиксированных углов гониометра. Актуальность и экономическая эффективность методики очевидна — применяя ее, исследователи могут получить прибор с характеристиками, которые не достижимы ни при каких ресурсах, если использовать только штатное ПО. Текст задания-оптимум на съемку можно получить у автора по запросу или свободно скачать с яндекс-диска: <https://disk.yandex.ru/d/7wkQwvFp83kLDQ>.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”. Дифракционные эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП “Структурная диагностика материалов” КККиФ НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dudka A.P., Khrykina O.N., Bolotina N.B. et al. // J. Alloys Compd.* 2017. V. 692. P. 535. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.059>
2. *Дудка А.П. // Кристаллография.* 2008. Т. 53. № 4. С. 744.
3. *Otwinowski Z., Borek D., Majewski W., Minor W. // Acta Cryst. A.* 2003. V. 59. P. 228. <https://doi.org/10.1107/S0108767303005488>
4. *Paciorek W.A., Meyer M., Chapuis G. // J. Appl. Cryst.* 1999. V. 32. P. 11. <https://doi.org/10.1107/S0021889898005172>
5. *Paciorek W.A., Meyer M., Chapuis G. // Acta Cryst. A.* 1999. V. 55. P. 543. <https://doi.org/10.1107/S0108767398015037>
6. *Pflugrath J.W. // Acta Cryst. D.* 1999. V. 55. P. 1718. <https://doi.org/10.1107/S090744499900935X>
7. *Zhurov V.V., Zhurova E.A., Pinkerton A.A. // J. Appl. Cryst.* 2008. V. 41. P. 340. <https://doi.org/10.1107/S0021889808004482>
8. *Domagala S., Nourd P., Diederichs K., Henn J. // J. Appl. Cryst.* 2023. V. 56. P. 1200. <https://doi.org/10.1107/S1600576723004764>
9. *Dudka A. // J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. № 6. P. 1440. <https://doi.org/10.1107/S0021889810037131>

10. Дудка А.П. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 209.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116020077>
11. Smirnova E.S., Alekseeva O.A., Dudka A.P. et al. // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. P. 954.
<https://doi.org/10.1107/S2052520619010473>
12. Zhou Z., Li C., Fan L. et al. // J. Appl. Cryst. 2024. V. 57. P. 741.
<https://doi.org/10.1107/S1600576724002899>
13. Ketawala G., Reiter C.M., Fromme P., Botha S. // J. Appl. Cryst. 2024. V. 57. P. 529.
<https://doi.org/10.1107/S1600576724000116>
14. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 27.
<https://doi.org/10.1107/S0021889809051577>
15. Krause L., Herbst-Irmer R., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 1907.
<https://doi.org/10.1107/S1600576715020440>
16. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602.
<https://doi.org/10.1107/S0021889807010618>
17. Paw B.R., Smales G.J., Anker A.S. et al. // J. Appl. Cryst. 2023. V. 56. P. 1618.
<https://doi.org/10.1107/S1600576723008324>
18. Кендалл М., Стьюарт А. Многомерный статистический анализ и временные ряды. М.: Наука, 1976. 736 с.
19. Клименкова А.А., Максимов Б.А., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 238.
20. Rigaku Oxford Diffraction, 2018, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
21. Дудка А.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 372.
22. Hamilton W.C. // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 502.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X65001081>

THE DESIGN OF THE CRYSTALS STRUCTURE STUDY. I. OPTIMIZATION OF DATA COLLECTION ON MODERN DIFFRACTOMETERS

A. P. Dudka*

*Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics
of the NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 119333 Russia*

**E-mail: dudka@crys.ras.ru*

Abstract. The disadvantages of the “strategy” scan-lists for diffraction experiments created by the diffractometer software are shown. The reason for these disadvantages is that the traditionally used target function has a limited, local meaning, for example, to obtain the best coverage of the reciprocal space. An approach is proposed that implements the principle of statistical randomization of the experiment and makes it possible to achieve the strategic goal of structural analysis – obtaining a model capable of reflecting the subtle details of the atomic structure. A scan-list balanced by most factors has been found, which in less time leads to obtaining experimental data of significantly higher quality than traditional lists. The use of a reference crystal, previously measured dozens of times on diffractometers around the world, has shown the advantage of experimental data obtained by a new method. Increasing the balance and accuracy of the data resulted in a maximum improvement in the values of the refinement criteria to $R1/wR2 = 0.53/0.59\%$ and $\Delta\rho = -0.47/+0.30 \text{ e}/\text{\AA}^3$. The achievement of the strategic goal of the research of the reference crystal (confirmation of the anharmonic model of atomic displacement parameters) could be confirmed not only by the “purification” of difference Fourier syntheses of electron density, which is sometimes visual and subjective, but also by a statistically flawless decrease in the R -factors of refinement by 30–40 relative %. Data of such high quality are needed to study the dynamics of structural models under external conditions, for the detection and modeling of phase transitions, critical points, bio- and chemical activity of compounds, verification of computational methods of structures.