The Swiss-Norwegian Beam Lines at ESRF

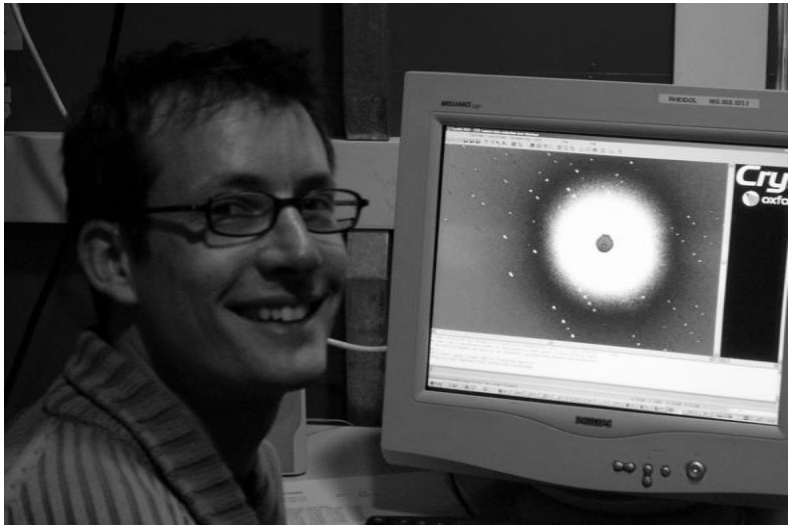
Переход от данных позиционно-чувствительного детектора к структурным факторам.

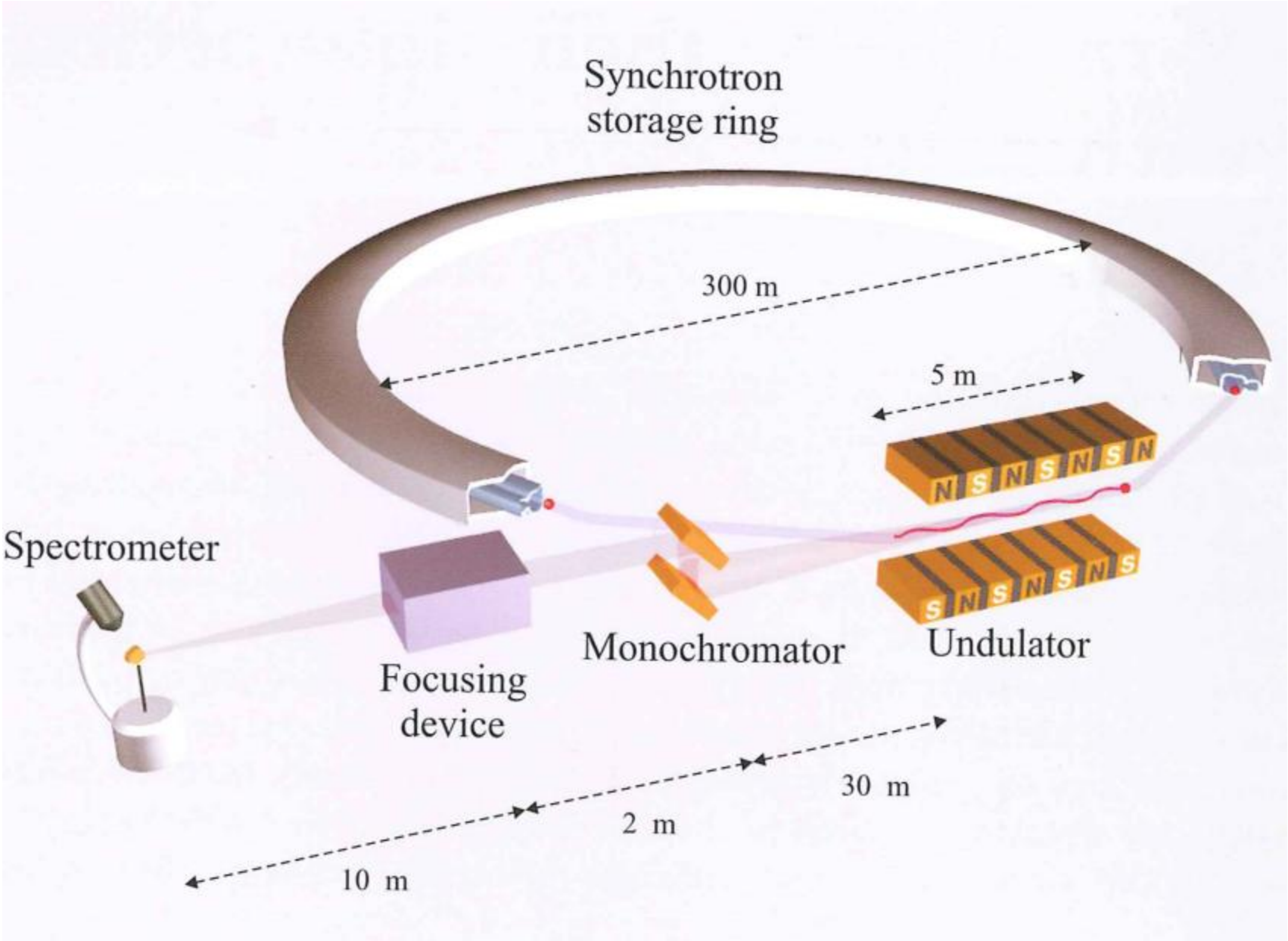
Д. Ю. Чернышов
SNBL at ESRF, Grenoble, France
Кафедра кристаллографии, СПбГУ, Санкт-Петербуг

Фонд Дмитрия Зимина
Династия

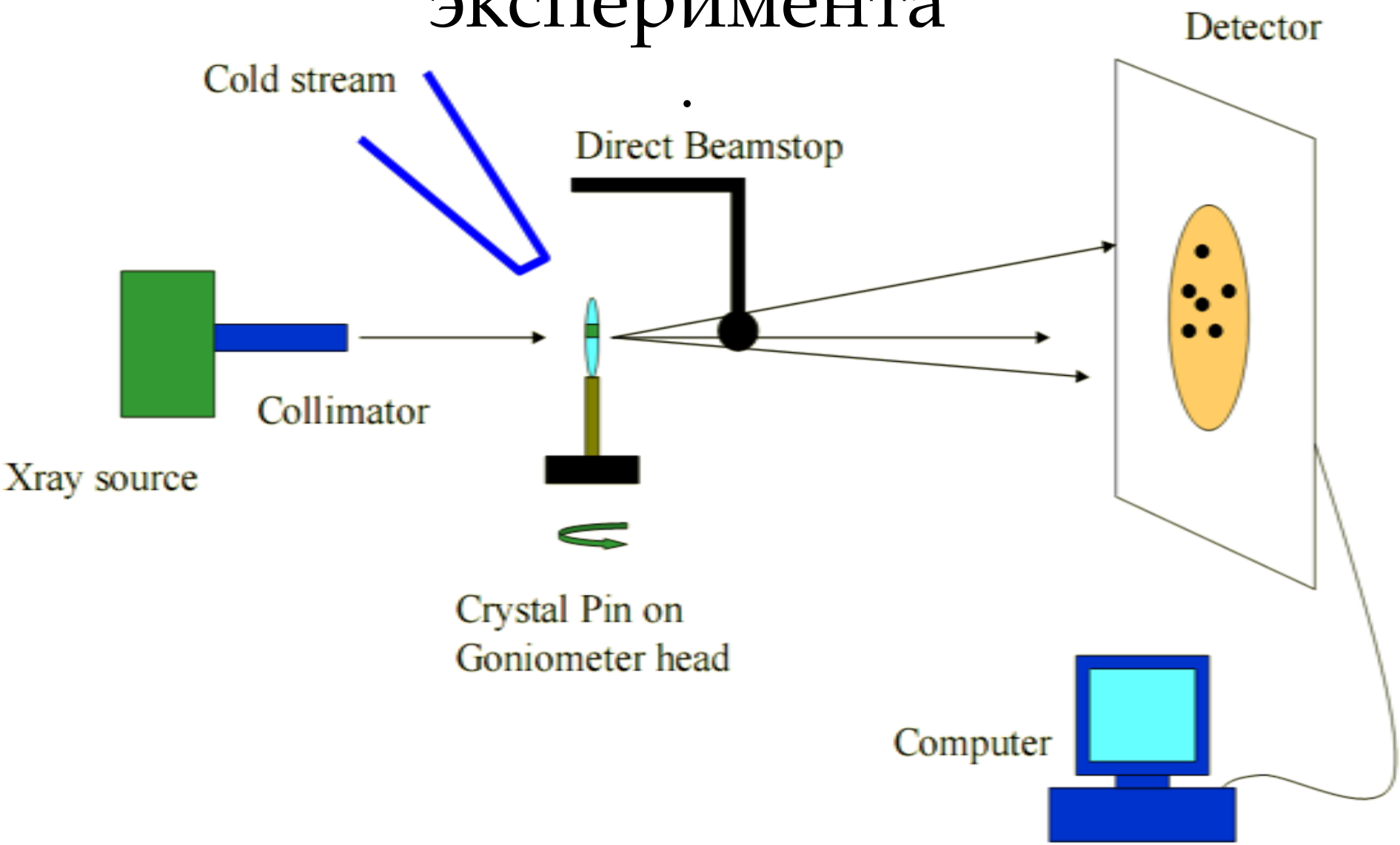
План лекции

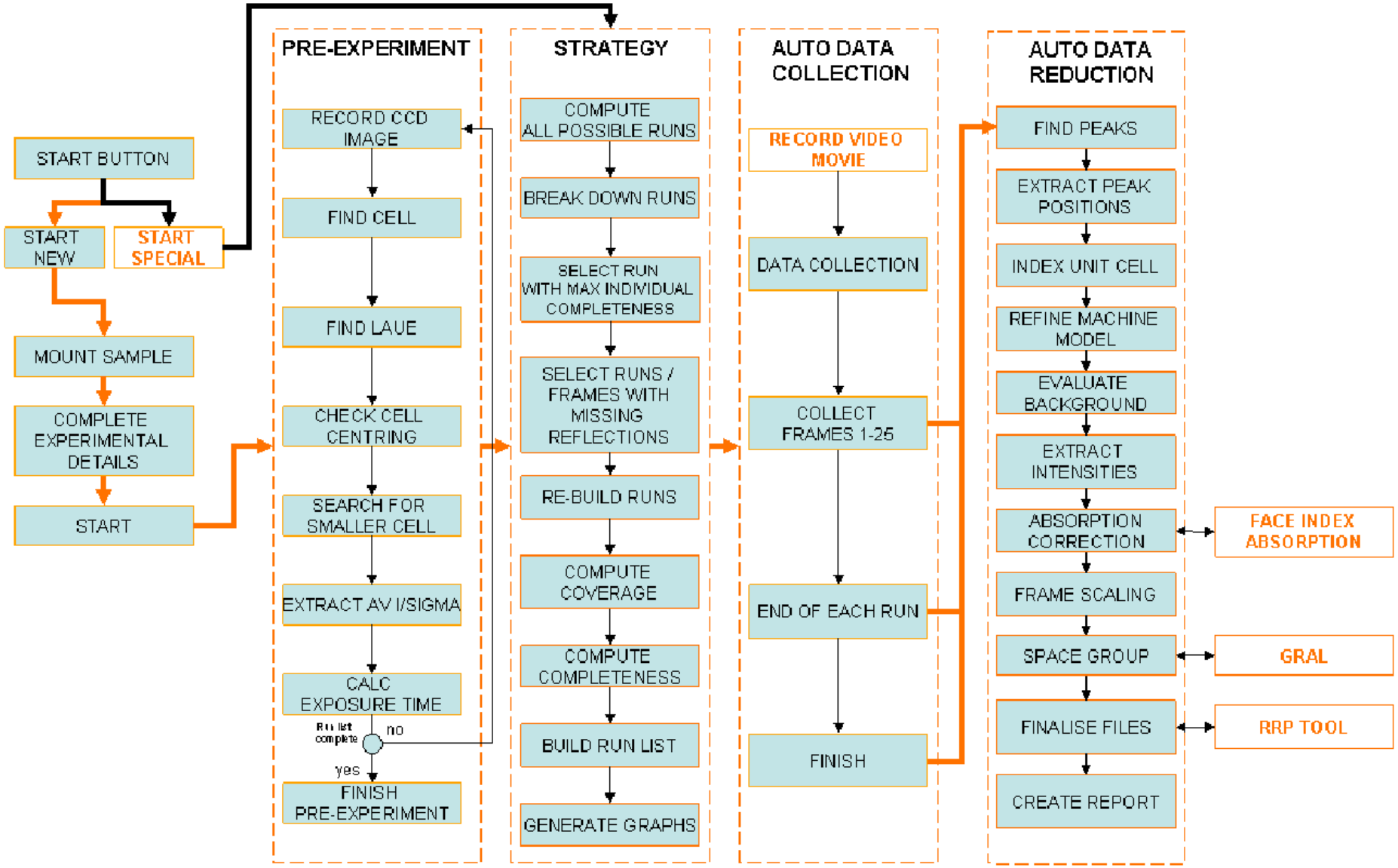
1. Введение. Общая схема дифракционного эксперимента –еще раз.
2. Поправки связанные с детектором и геометрией измерения.
3. "индицирование данных"
4. "интегрирование данных"
5. реконструкция слоев в обратном пространстве
6. шкалирование данных
7. Заключение. Общая схема подготовки данных и ее возможные вариации.




Synchrotron
storage ring
300 m
5 m
N S N S N S N
S N S N S N S
Spectrometer
Focusing
device
Monochromator
Undulator
30 m
2 m
10 m

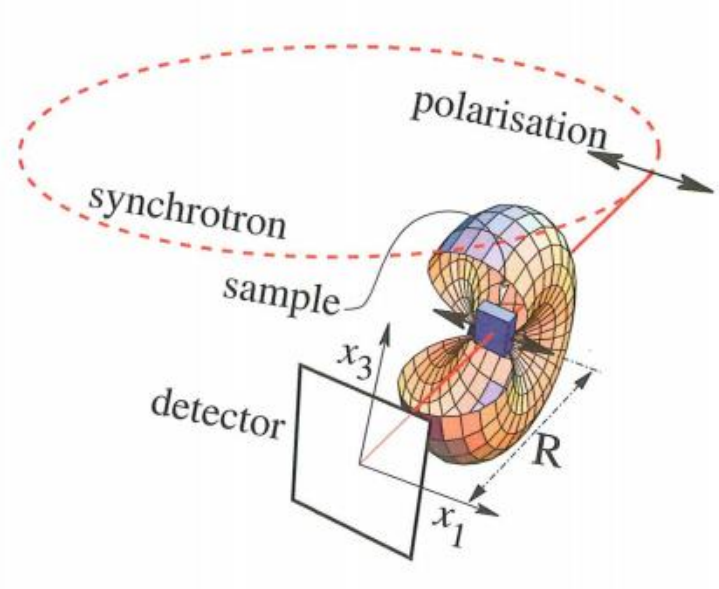
Общая схема дифракционного эксперимента




START BUTTON
START NEW
START SPECIAL
MOUNT SAMPLE
COMPLETE EXPERIMENTAL DETAILS
START
PRE-EXPERIMENT
RECORD CCD IMAGE
FIND CELL
FIND LAUE
CHECK CELL CENTRING
SEARCH FOR SMALLER CELL
EXTRACT AV I/SIGMA
CALC EXPOSURE TIME
Run list complete
no
yes
FINISH PRE-EXPERIMENT
STRATEGY
COMPUTE ALL POSSIBLE RUNS
BREAK DOWN RUNS
SELECT RUN WITH MAX INDIVIDUAL COMPLETENESS
SELECT RUNS / FRAMES WITH MISSING REFLECTIONS
RE-BUILD RUNS
COMPUTE COVERAGE
COMPUTE COMPLETENESS
BUILD RUN LIST
GENERATE GRAPHS
AUTO DATA COLLECTION
RECORD VIDEO MOVIE
DATA COLLECTION
COLLECT FRAMES 1-25
END OF EACH RUN
FINISH
AUTO DATA REDUCTION
FIND PEAKS
EXTRACT PEAK POSITIONS
INDEX UNIT CELL
REFINE MACHINE MODEL
EVALUATE BACKGROUND
EXTRACT INTENSITIES
ABSORPTION CORRECTION
FACE INDEX ABSORPTION
FRAME SCALING
SPACE GROUP
GRAL
FINALISE FILES
RRP TOOL
CREATE REPORT

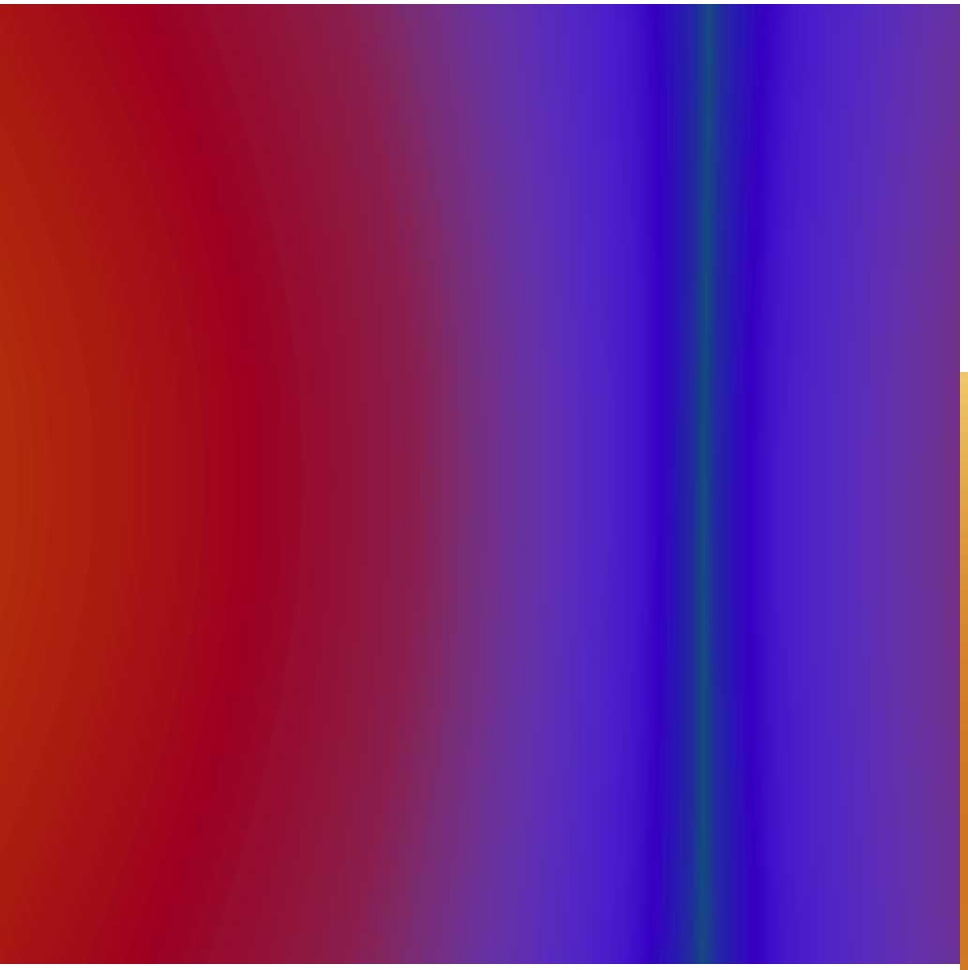
Поправки связанные с детектором и геометрией измерения.

$$I_{hkl} = I^{o}\ (\lambda^3 / \omega)\ (V_x\ L\ p\ A/V^2)\ |F(hkl)|^2$$



- Поправка Лоренца (учитывает скорость прохода узла обратной решетки через сферу Эвальда)
- Поправка на поляризацию – учитывает влияние поляризации рентгеновских лучей на интенсивность дифрагированного излучения

Trigonometric intensity factors. H. Lipson, J. I. Langford and H.-C. Hu. *International Tables for Crystallography* (2006). Vol. C, ch. 6.2, pp. 596-598

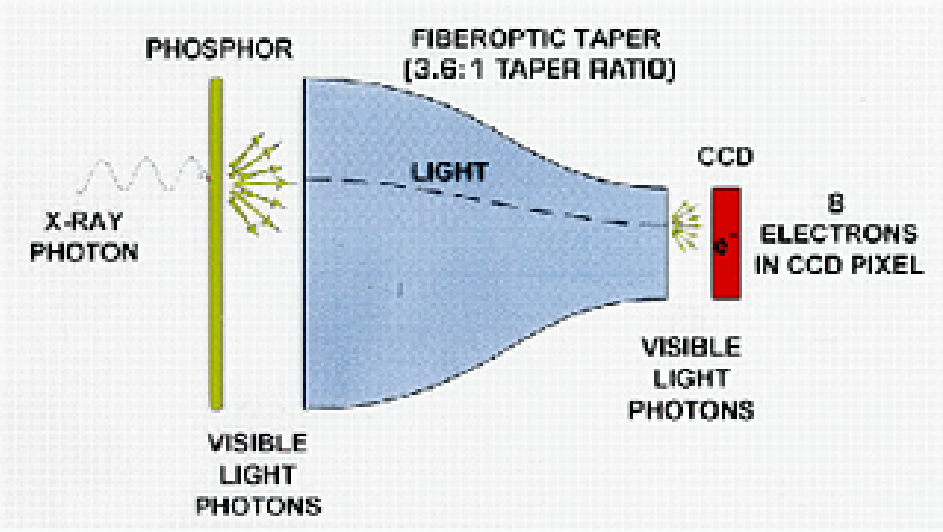


Пример корректировочной карты для поправки Лоренца

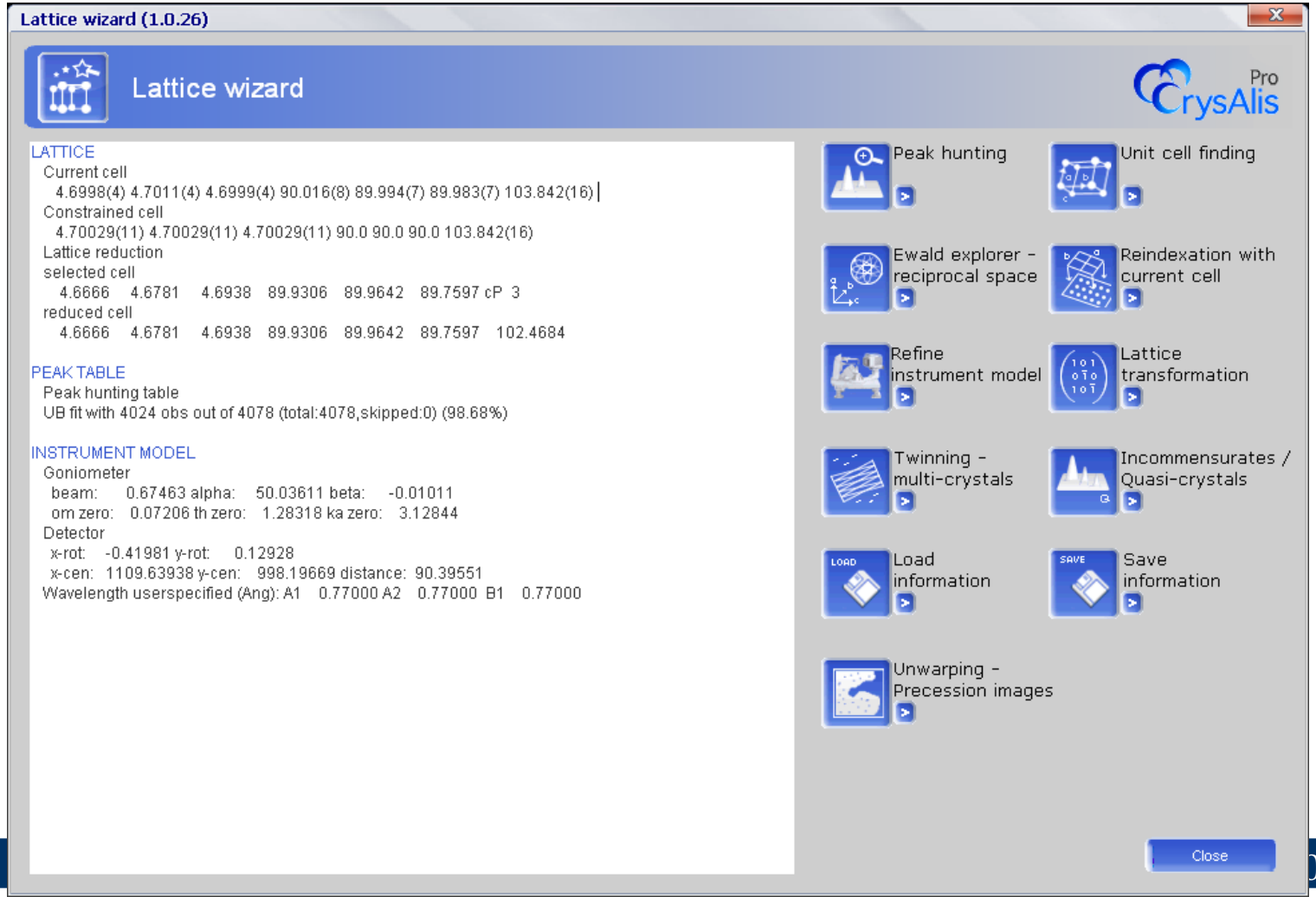
Пример корректировочной карты для поляризационной поправки

Дополнительные коррекции для CCD

- Dark current frames
- Spike correction (image correlation)
- Flat Field correction
- Geometric corrections



Поиск отражений и нахождение трансляционной симметрии и ориентации кристалла



Ориентация кристалла

- The UB matrix is the product of the U matrix (orientation matrix) and the B matrix (material matrix).

$$\mathbf{h}_{\varphi j} = \mathbf{U}\mathbf{B}\mathbf{h}_j \equiv \mathbf{V}\mathbf{h}_j$$

$$\mathbf{h}_j \equiv \{h_{1j}, h_{2j}, h_{3j}\}$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_1 & b_2 \cos\beta_3 & b_3 \cos\beta_2 \\ 0 & b_2 \sin\beta_3 & -b_3 \sin\beta_2 \cos\alpha_1 \\ 0 & 0 & 1/a_3 \end{pmatrix}$$

Acta Cryst. (1967). **22**, 457

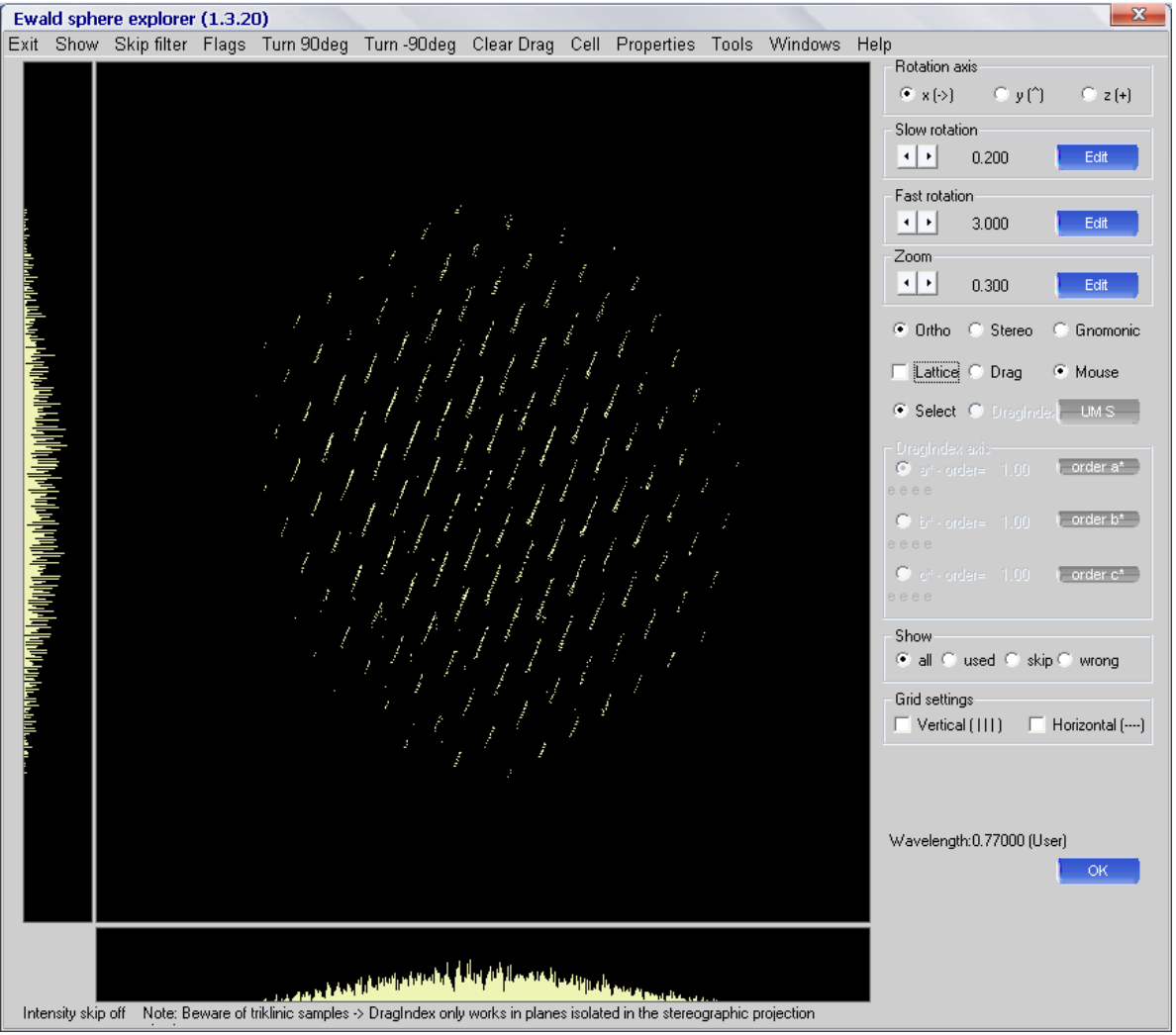
Angle Calculations for 3- and 4- Circle X-ray and Neutron Diffractometers

By William R. Busing and Henri A. Levy

Поиск рефлексов

- Просмотр нескольких сотен графических изображений
- Вычисление пиковой и фоновой интенсивности
- Составление таблицы максимальных (выше заданной отсечки) интенсивностей
- Отсечение «хвостов»

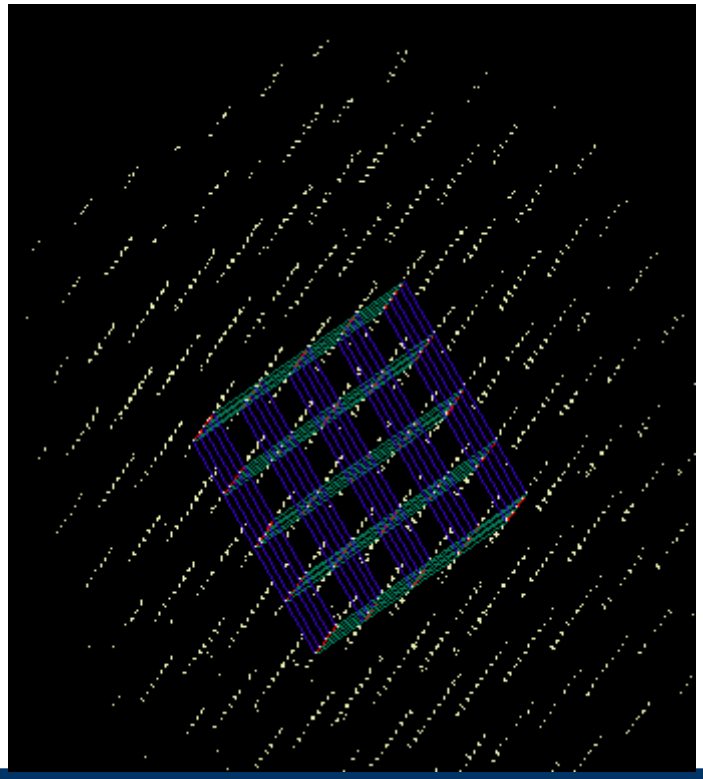
Индицирование рефлексов



«вручную»

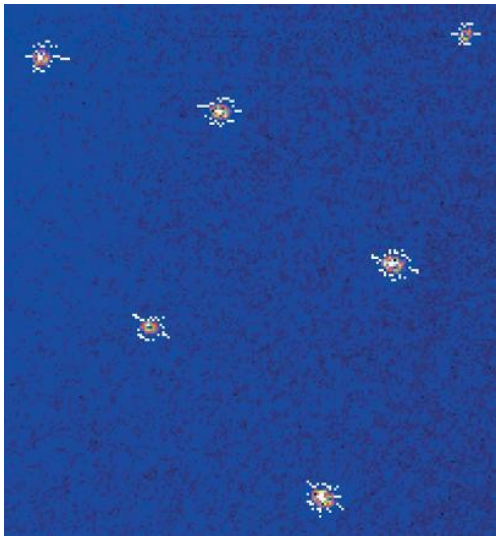
«random search »

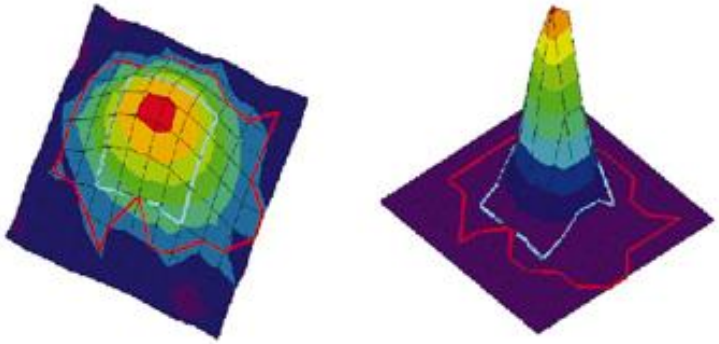
« algoritmic search »



"интегрирование данных"

- Вычисление позиций пиков, определение и вычитание фона.
- Уточненение 3D профиля рефлексов
- Расчет интегральных интенсивностей
- Варианты:
  - Shoe-box integration
  - Learnable profiles
  - Matrix-free integration



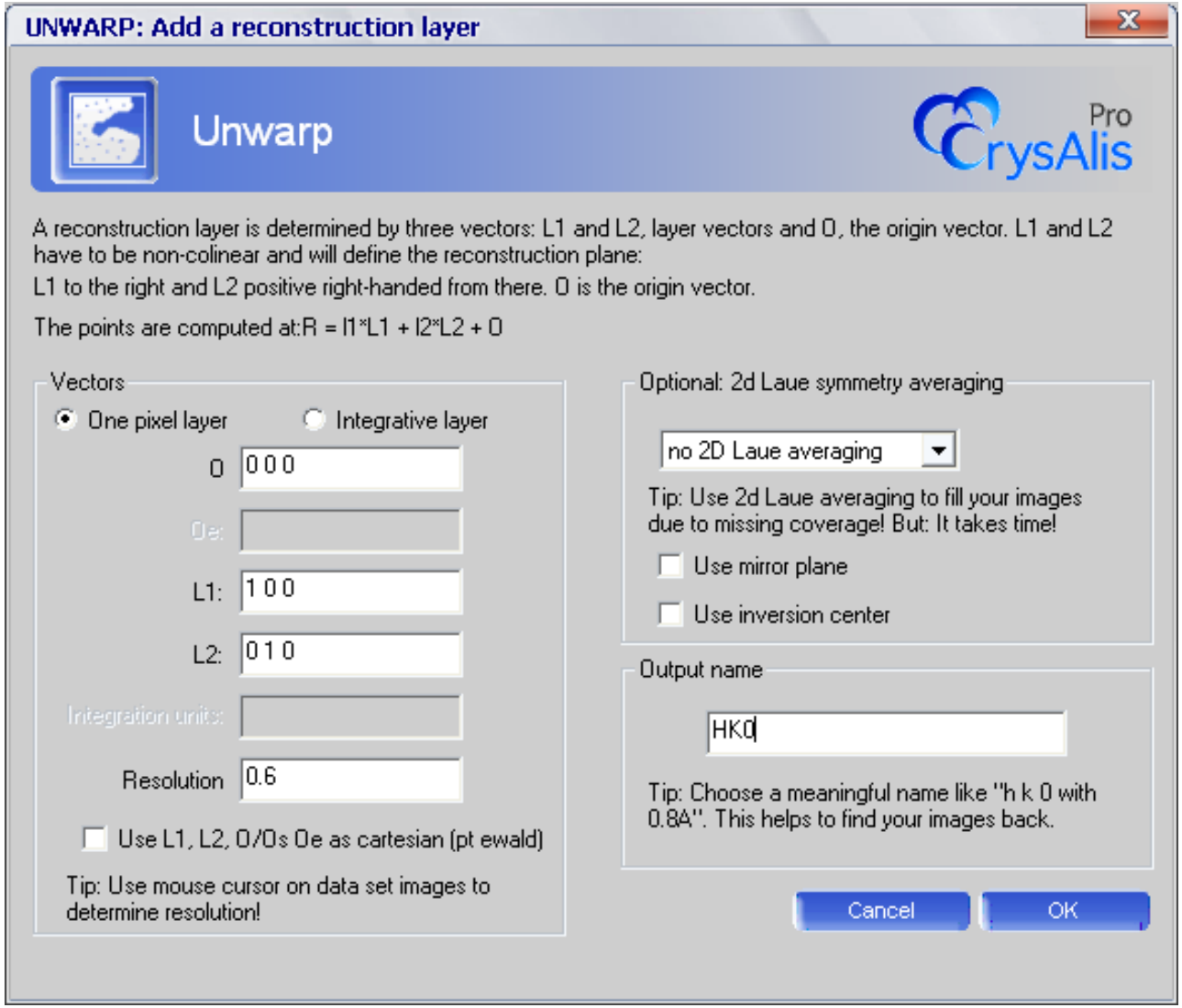


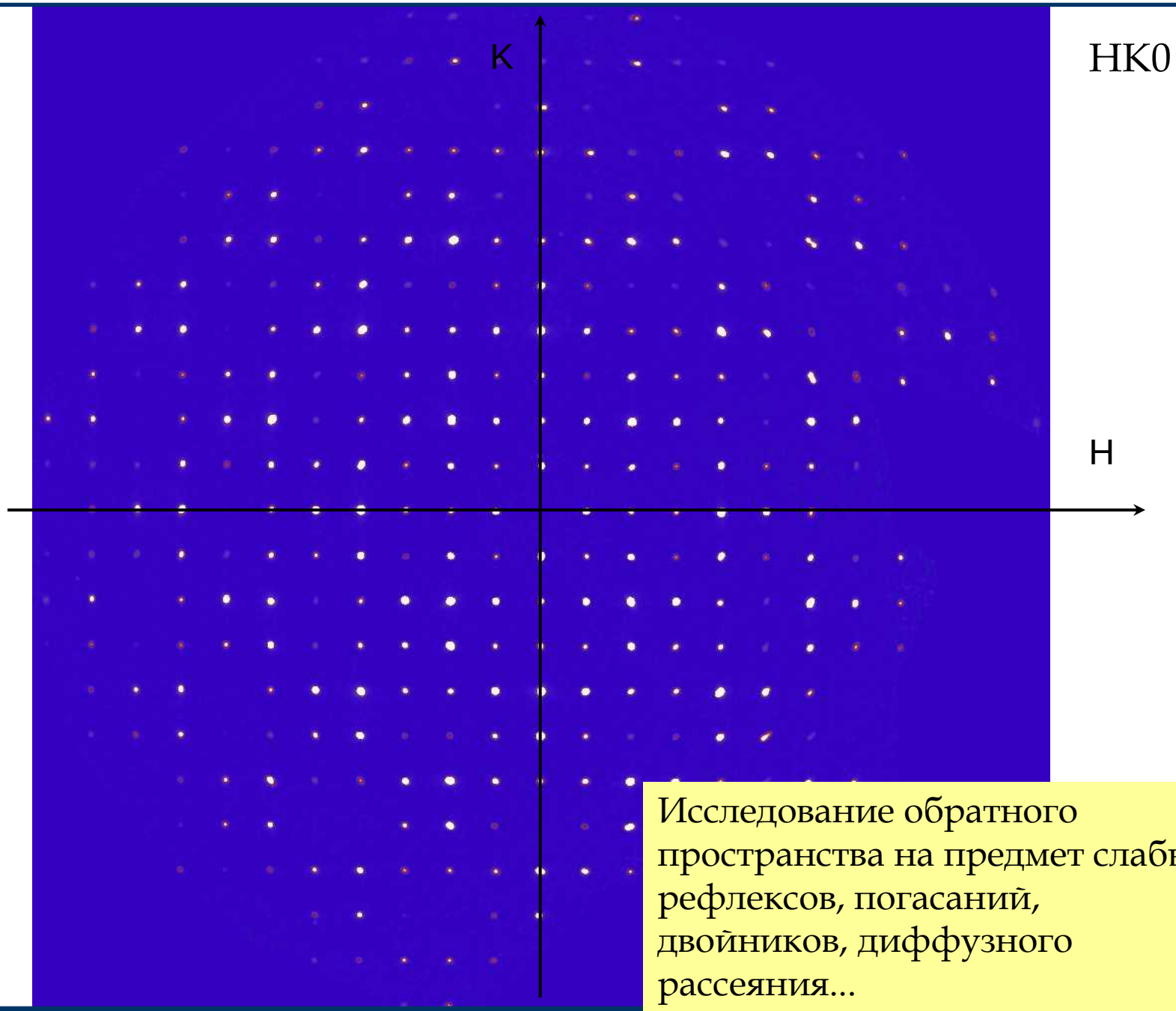
Journal of
Applied
Crystallography
ISSN 0021-8898

Matrix-free integration of image-plate diffraction data

Ralf Müller* and Georg Roth

реконструкция слоев в обратном пространстве



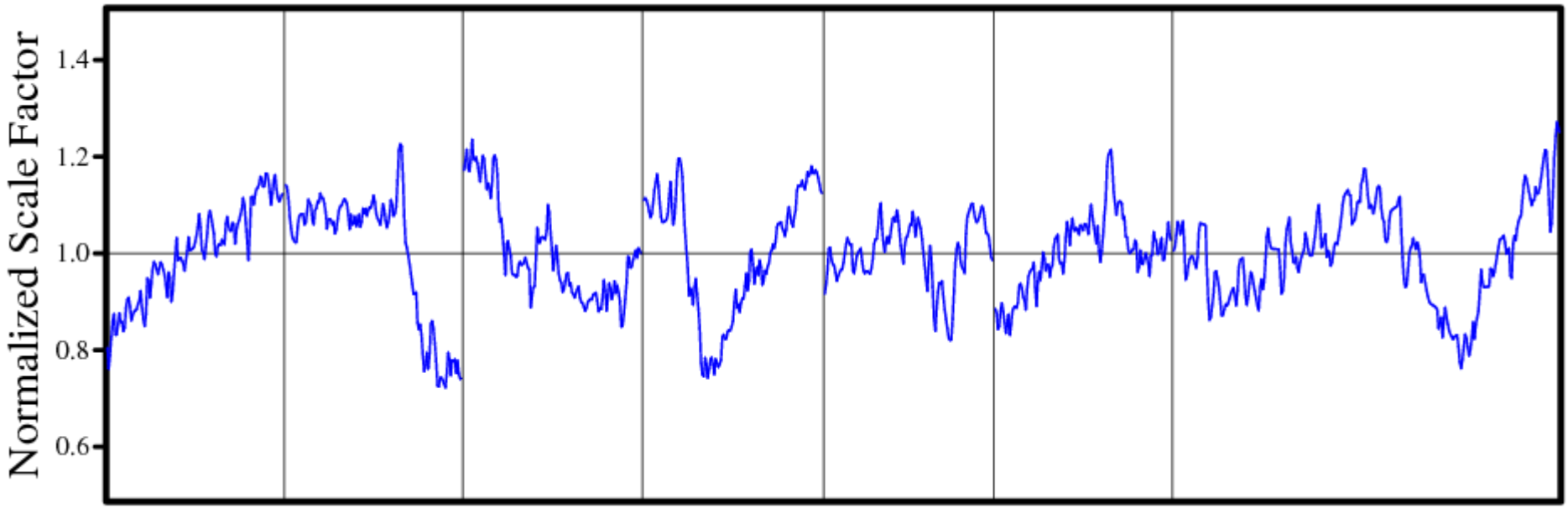


Исследование обратного пространства на предмет слабых рефлексов, погасаний, двойников, диффузного рассеяния...

Шкалирование данных

$$I_{hkl} = I^{o} (\lambda^3 / \omega) (V_x L p A/V^2) |F(hkl)|^2$$

- Изменение интенсивности падающего излучения
- Анизотропное поглощение
- Влияние способа закрепления образца, клея и пр.
- High redundancy!



Общая схема

«Пре-эксперимент»
Определение матрицы ориентации
Выбор стратегии измерений

Измерение полного и избыточного набора данных

Уточнение матрицы ориентации, интегрирование данных

Инспекция обратного пространства, если требуется – пересмотр матрицы интеграции и повторное интегрирование

Шкалирование данных, отбраковка рефлексов

HKL-file
H K L F^2 $\sigma(F^2)$

Дальнейшая работа с данными

- Определение пространственной группы (систематические погасания!)
- Создание исходного файла для решения структуры
- Решение структуры
- Уточнение структуры
- Создание crystallographic information file (CIF)
- Анализ и описание структуры
- Публикация структурных данных

Спасибо за внимание.

$$
\begin{array}{ccc}
\rho(\mathbf{r}) & \overset{\mathscr{F}_3}{\Leftrightarrow} & A(\mathbf{s}) \\
\star 2 \Downarrow & & \Downarrow |\ |^2 \\
P(\mathbf{r}) & \underset{\mathscr{F}_3}{\Leftrightarrow} & I(\mathbf{s})
\end{array}
$$