

На правах рукописи

**Залого Александр Николаевич**

**АВТОМАТИЗАЦИЯ ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО  
АНАЛИЗА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕТИЧЕСКИХ АЛГОРИТМОВ**

Специальность 01.04.01— приборы и методы экспериментальной физики

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Красноярск – 2016**

Работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов исследования Центра коллективного пользования Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск.

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Якимов Игорь Степанович, профессор кафедры композиционных материалов и физико-химии металлургических процессов Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

Официальные оппоненты: к.ф.-м.н. Молокеев Максим Сергеевич, научный сотрудник лаборатории кристаллофизики, ФГБУН Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, г. Красноярск.

д.ф.-м.н. Цыбуля Сергей Васильевич, зав. лабораторией, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск.

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д\_003.055.01 при Институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН по адресу: 660036г. Красноярск Академгородок, 50, строение № 38

С диссертацией можно ознакомиться в центральной библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук

Втюрин А.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Информация об атомной кристаллической структуре веществ накапливается в структурных базах данных и используется для объяснения и прогнозирования физических и химических свойств веществ и материалов. Для веществ, получаемых в поликристаллической форме, основным методом изучения структуры служит рентгеновская порошковая дифракция. Исследование структуры включает определение приближенной модели структуры и ее оптимизацию. Оптимизация выполняется с помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда, основанного на расчете дифрактограмм из структурных моделей и минимизации относительной невязки между расчетной и экспериментальной дифрактограммами (профильного R-фактора) по нелинейному МНК. Поиск же моделей кристаллической структуры новых порошковых веществ остается значительной проблемой.

В последние годы значительная часть структур порошковых веществ определяется с помощью вычислительноемких стохастических методов глобальной оптимизации в прямом пространстве<sup>1</sup> (Монте-Карло, имитации отжига, генетические алгоритмы), что обусловлено быстрым увеличением производительности компьютеров. Основным из них служит метод имитации отжига, реализованный в ряде известных программ (*FOX, DASH, TOPAS, EXPO*). В меньшей степени применяют генетические алгоритмы (программы *EAGER, MAUD, GEST*). Генетические алгоритмы имитируют эволюционные процессы естественного биологического отбора и включают формализованные операции парного скрещивания, мутаций и селекции над множеством случайно сгенерированных структурных моделей. Оба метода используют для минимизации целевые функции, основанные, как и в методе Ритвельда, на разности между расчетной и экспериментальной дифрактограммами. Проблемой этих методов является ухудшение сходимости при увеличении сложности определяемых структур, связанное с нелинейным повышением вероятности стагнации в локальных минимумах гиперповерхности R-фактора. Известны попытки улучшения сходимости за счет параллельных вычислений на суперкомпьютерных кластерах (варианты программ *FOXgrid, DASHgrid*). Преимуществом генетических алгоритмов является то, что их конструкция является наиболее подходящей для реализации на суперкомпьютерных кластерах и дает потенциальную возможность использования для структурного анализа всей мощи параллельных вычислений. В целом же вопрос, может ли рациональное применение параллельных вычислений обеспечить синергичный эффект и кардинально повысить эффективность структурного анализа в прямом пространстве, остается практически неизученным.

Отмеченные проблемы препятствуют более широкому распространению порошкового дифракционного анализа в прямом пространстве. Данная работа направлена на развитие подхода для их решения, основанного на разработке новых автоматизированных методов математической обработки экспериментальных дифракционных данных, интегрирующих полнопрофильный анализ по Ритвельду, генетические алгоритмы и параллельные вычисления.

**Целью работы** является разработка и исследование эффективности автоматизированных методов полнопрофильного рентгеноструктурного анализа для определения структуры в прямом пространстве, основанных на интеграции метода Ритвельда, генетических алгоритмов и параллельных вычислений на базе многоядерных ПК и суперкомпьютерных кластеров.

---

<sup>1</sup> A. Meden and I. R. Evans // *Structure determination from powder diffraction data: past, present and future challenges* // *Crystal Research and Technology*. Article first published online: 29 JUN 2015. DOI: 10.1002/crat.201500048.

Для реализации этой цели потребовалось **решение следующих задач**.

1. Разработка мультипопуляционного параллельного генетического алгоритма и эволюционного метода МПГА определения кристаллической структуры в прямом пространстве, включающего случайную генерацию множеств (популяций) структурных моделей и их циклическую эволюцию путем парных скрещиваний, случайных мутаций, селекции по R-фактору, обменов между популяциями и регулярного полнопрофильного уточнения лучших моделей.
2. Разработка программного графического интерфейса для исследований по автоматизации и интеграции с МПГА полнопрофильного анализа поликристаллических материалов, реализованного в двух вариантах: на базе оптимизированного кода метода Ритвельда<sup>2</sup> и на базе консольной программы метода минимизации производной разности (МПР)<sup>3</sup>.
3. Разработка математического обеспечения, реализующего новый метод МПГА на многоядерных ПК и суперкомпьютерном кластере и обеспечивающего параллельную коэволюцию различных популяций структурных моделей на разных вычислительных узлах.
4. Исследование сходимости МПГА и эффекта от использования параллельных вычислений при поиске известных (тестовых) кристаллических структур разной сложности.
5. Сравнение эффективности поиска тестовых структур по МПГА и по некоторым известным современным программам структурного анализа в прямом пространстве.
6. Апробация МПГА при определении ранее неизвестных кристаллических структур.

**Научная новизна** заключается в следующем.

1. Предложен автоматизированный комплексный метод поиска и полнопрофильного уточнения моделей кристаллической структуры веществ в прямом пространстве по данным порошковой дифракции, основанный на мультипопуляционном параллельном генетическом алгоритме. Разработано его математическое обеспечение для многоядерных ПК и суперкомпьютерных кластеров. Экспериментально установлено, что увеличение количества параллельных эволюционных вычислительных процессов значительно увеличивает вероятность сходимости поиска и позволяет определять более сложные структуры.

2. С помощью мультипопуляционного параллельного генетического алгоритма определены новые кристаллические структуры комплексных соединений  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_3$  и  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4][\text{PdBr}_4]$ .

**Практическая ценность результатов работы:**

1. Программы мультипопуляционного параллельного генетического алгоритма для определения кристаллических структур неорганических соединений по данным порошковой дифракции на многоядерных ПК и суперкомпьютерных кластерах внедрены в лаборатории рентгеновских методов ЦКП СФУ.

2. Программный графический интерфейс для автоматизированного полнопрофильного анализа многофазных поликристаллических материалов с интегрированной в него программой метода минимизации производной разности выставлен для общего пользования на сайте разработчика данного метода (<http://sites.google.com/site/ddmsuite>). Программа структурного анализа МПГА выставлена для общего пользования на сайте ЦКП СФУ.

<sup>2</sup> V. Favre-Nicolin, R. Cerny. FOX, free objects for crystallography: a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction // J. Appl. Cryst. (2002). 35, pp.734–743.

<sup>3</sup> Solovyov L.A. The Derivative Difference Minimization Method / Chapter 10. Powder Diffraction Theory and Practice, ed. R.E. Dinnebier and S.J.L. Billinge // Royal Society of Chemistry, 2008. -507p.

### **Автор выносит на защиту:**

1. Мультипопуляционный параллельный генетический алгоритм и математическое обеспечение МПГА для поиска и полнопрофильного уточнения моделей кристаллической структуры веществ в прямом пространстве по данным порошковой дифракции.

2. Экспериментальные результаты исследования сходимости МПГА на известных тестовых кристаллических структурах разной сложности и оценки повышения эффективности структурного анализа за счет параллельных вычислений на многоядерных ПК и суперкомпьютерном кластере СФУ.

3. Результаты определения с помощью МПГА неизвестных структур комплексных соединений  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_3$  и  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4][\text{PdBr}_4]$ .

**Публикации.** По теме диссертации имеется 22 публикации (11 – в Российских журналах, рекомендованных ВАК, и реферируемых иностранных журналах, и 11 – в сборниках научных трудов и тезисов докладов на российских и международных конференциях).

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы доложены на международных конгрессах «Цветные металлы», Красноярск, 2009 и 2013 г.г.; на школе-конференции «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам», Черногоровка, 2010 г.; на European Crystallographic Meeting, ESM-26, Darmstadt, Germany, 2010 г.; на VI Национальной кристаллохимической конференции, Суздаль, 2011 г.; на IX конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Красноярск, 2012 г.; на конференции EMRS 2014 Fall Meeting, Варшава, 2014 г.

**Личный вклад автора.** Все основные результаты получены лично диссертантом. Им разработаны мультипопуляционный генетический алгоритм, программное обеспечение, выполнены основные эксперименты и структурные исследования. Постановка задач, обсуждение методов, алгоритмов, результатов и подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка, включающего 151 источник, и трёх приложений. Диссертация изложена на 149 страницах машинописного текста, включает 50 рисунков и 29 таблиц.

Автор выражает признательность д.х.н. Кирику С.Д., профессору СФУ, и Соловьеву Л.А., сотруднику ИХХТ СО РАН, за помощь при выполнении диссертационной работы.

### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи диссертационной работы, положения, выносимые на защиту, новизна, практическая значимость результатов, апробация работы, личный вклад автора.

**В первой главе** приведен краткий обзор существующих методов порошковой дифракции и описаны общие этапы определения кристаллической структуры. Дано описание генетических алгоритмов и полнопрофильного метода Ритвельда как средств решения оптимизационных структурных задач. Описаны методы определения кристаллических структур в прямом пространстве. Основными из них в настоящее время являются варианты метода имитации отжига. Их недостатком является последовательный подход, основанный

на большом числе ( $\sim 10^6$ - $10^9$ ) малых вариаций структурной конфигурации, что позволяет эффективно применять полнопрофильное уточнение по Ритвельду только на заключительном этапе. Альтернативные методы на базе генетических алгоритмов параллельно генерируют и улучшают в процессе эволюции сразу множество (*популяцию*) структурных моделей. Общим недостатком обоих подходов является частая преждевременная стагнация процесса поиска в многочисленных локальных минимумах R-фактора. В результате обзора определены цель и задачи диссертационных исследований.

**Вторая глава** содержит описание эволюционного метода МПГА определения кристаллической структуры в прямом пространстве и его программного обеспечения для многоядерных ПК и суперкомпьютерных кластеров. Приведены результаты экспериментального исследования сходимости МПГА и эффекта от использования параллельных суперкомпьютерных вычислений при поиске известных (тестовых) кристаллических структур разной сложности. Представлено сравнение сходимости МПГА и современных программ FOX и DASH поиска структуры в прямом пространстве.

**Мультипопуляционный параллельный генетический алгоритм** объединяет набор однопопуляционных генетических алгоритмов, реализующих эволюцию независимых популяций структурных моделей с периодическими случайными обменами (миграцией) лучших моделей между популяциями. Схема МПГА изображена на рисунке 1.

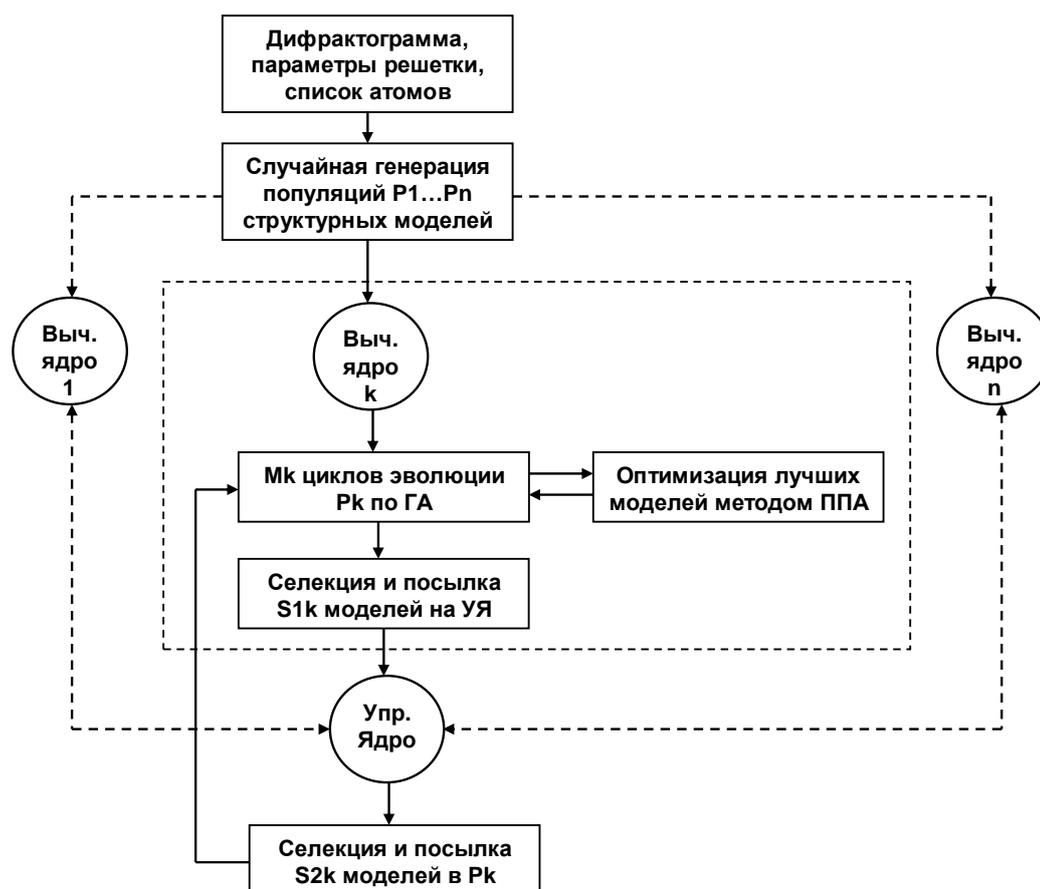


Рисунок 1 – Схема мультипопуляционного параллельного генетического алгоритма

Исходными данными служат список атомов и, возможно, атомных фрагментов (полиэдров, молекул), параметры решетки, пространственная группа симметрии и порошковая дифрактограмма. Предварительно, выполняется декомпозиция дифрактограммы по встроенному методу Ле Бэйла с определением профильных параметров. Полученное

значение профильного R-фактора служит целевым для эволюции. Далее МПГА выполняет случайную генерацию  $n$  различных популяций  $P$  структурных моделей и на каждом из  $n$  вычислительных ядер ПК или кластера запускает индивидуальный однопопуляционный ГА. Субъектами эволюции являются вектора, скомпонованные из значений искомым профильных и структурных параметров моделей структуры, идентичных используемым в методе Ритвельда. Предусмотрены две формы представления координат: бинарная или вещественная. Эволюция структурных моделей выполняется с помощью вероятностных генетических операций «селекции», «рекомбинации (скрещивания)» и «мутации» над векторами, кодирующими эти модели. Целевой функцией является профильный R-фактор. Селекция применяется при выборе «родительских» пар векторов для их скрещивания. Предусмотрены пропорциональный и турнирный варианты селекции. В первом случае производится отбор из всей популяции моделей с вероятностью, обратно пропорциональной R-фактору, во втором – лучших моделей (с минимальным R-фактором) из случайно выбранных подмножеств. Основной операцией скрещивания является равновероятный случайный обмен координат векторов с получением двух потомков, лучший из которых подвергается мутации и включается в следующее поколение популяции. Мутация происходит путем вероятностного изменения значений случайно выбранных координат вектора – потомка. Основные генетические операции дополнены необязательными операциями «клонирования» (копирования части моделей) и «локального элитизма» (копирования лучшей модели на несколько поколений). Оптимизация лучших моделей путем уточнения методом ППА также представляет отдельную операцию. В МПГА может использоваться два варианта ППА. Первый – по оптимизированному коду метода Ритвельда<sup>2</sup>, существенно ускоряющему вычисления. Второй – по коду нового метода МПР<sup>3</sup>. В результате уточнения атомы в некоторых моделях могут попадать в их действительные позиции в структуре с соответствующим снижением R-факторов и распространяться в популяции в результате селекции. Для ускорения сходимости введен ряд функций, «мягко» предотвращающих формирование некорректных структурных моделей. К их числу относятся штрафование значений целевой функции при чрезмерном сближении атомов. Из работы<sup>2</sup> заимствованы функции динамической заполняемости атомной позиции сближающимися к ней одноименными атомами и «схлопывания» сближившихся атомов, «размноженных» элементами симметрии (для установки в частную позицию).

Основной операцией МПГА является селекция и случайная миграция структурных моделей между популяциями на разных вычислительных ядрах. Для этой цели структурные модели с относительно низким R-фактором, получаемые на рабочих ядрах, накапливаются на управляющем ядре (УЯ) и часть из них, выбираемая селекцией, периодически рассылается обратно в разные популяции на ядрах. Поскольку гиперповерхность R-фактора обладает очень большим количеством локальных минимумов<sup>4</sup> стагнация в разных популяциях практически всегда происходит в разных локальных минимумах. Поэтому хорошо организованная миграция может обеспечивать выходы из локальных минимумов. Циклы МПГА продолжаются до сходимости одной из моделей на УЯ к целевому значению R-фактора, затем модель подвергается заключительному полнопрофильному уточнению.

**Программное обеспечение МПГА** разработано на языке C++ в версиях для многоядерных ПК (от 4-х ядер) и для суперкомпьютерного кластера на базе библиотеки

---

<sup>4</sup> Kenneth Shankland, et al. A benchmark method for global optimization problems in structure determination from powder diffraction data // *J. Appl. Cryst.* (2010). 43, 401–406.

распараллеливания вычислений MPICH. Визуально-графический интерфейс обеспечен возможностью интерактивного управления при работе на многоядерных ПК путем динамического контроля графиков сходимости и 3D - структурных моделей, и коррекции ряда управляющих параметров МПГА. Этот же интерфейс обеспечивает интерактивную подготовку заданий. Задание управляющих параметров МПГА иллюстрируется на рисунке 2. Основными являются количество моделей в популяции, количество и периодичность уточнения по МНК индивидов лучших структур в методе Ритвельда и количество индивидов для обмена между популяциями на рабочих ядрах ПК (слева); коэффициенты, задающие количественные характеристики операций скрещивания, мутаций и турнирной селекции (справа); а также количественные ограничения на топологию структурных моделей при их поиске (внизу).

Настройки ПГА | График сходимости | Лучший по PRF | Лучший по DDM | 3D модель

Параметры работы ГА:  Rwp  Chi<sup>2</sup>      Количество рабочих ядер 3

|   |     |
|---|-----|
| Бит на каждую координату                | 0   |
| Размер популяции                        | 300 |
| Кол-во поколений                        | 500 |
| Кол-во индивидов для лок.поиска по МНК  | 3   |
| Порог фитнеса для запуска МНК           | 120 |
| Регулярность запуска МНК, поколений     | 10  |
| Кол-во циклов МНК при лок.поиске        | 2   |
| Диапазон поколений для обмена           | 3   |
| Сколько индивидов отправлять при обмене | 1   |
| Кол-во поколений локального элитизма    | 3   |
| Записывать в лог всех индивидов         | 0   |

| Номер ядра | Размер турнира | К. скрещивания | К. мутации |
|------------|----------------|----------------|------------|
| 1          | 3              | 0,75           | 0,9        |
| 2          | 3              | 0,75           | 1          |
| 3          | 3              | 0,75           | 1,1        |

Параметры поиска структуры:

|   |     |
|---|-----|
| Минимальная дистанция по-умолчанию          | 1.6 |
| Кoeffициент штрафа при сближении < min_dist | 0.8 |
| Исп. динамическую заполняемость ат.позиций  | 0   |
| Исп. схлопывание на элементах симметрии     | 1   |
| Фактор сохранения начальных значений        | 0   |

AntiBump      Bonds      Жесткие фрагменты

Рабочие файлы:

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| Границы варьирования | no        |
| Данные об образце    | Ca2Al3O6F |

Рисунок 2 – Окно с заданием управляющих параметров МПГА поиска структуры Ca<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>6</sub>F

**Экспериментальное исследование сходимости МПГА** выполнено в результате поиска известных кристаллических структур разной сложности, приведённых в таблице 1. Первые 3 структуры и структура Er<sub>10</sub>W<sub>2</sub>O<sub>21</sub> определялись по их расчетным и зашумленным дифрактограммам, имитирующим экспериментальные. Целью было изучение «чистой» эволюционной сходимости координат атомов в структурах различной степени сложности, без влияния на сходимость погрешностей, вносимых за счет определения профильных параметров. В результате выработаны эффективные установки управляющих параметров генетических операторов и методика поиска структур по МПГА. Остальные структуры определялись по экспериментальным дифрактограммам веществ.

Таблица 1 – Список тестовых кристаллических структур для МПГА

| Химическая формула соединения   | Параметры решетки; пр. группа симметрии; число формульных единиц Z в ячейке    | Число атомов в независимой части ячейки | Число степеней свободы атомных координат | Rwp-фактор структуры МПГА после уточнения по МПР | Целевой Rwp-фактор из процедуры Ле Бэйла |
|---|--|---|--|--|--|
| Ba <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>  | a= 7.671Å, b= 10.391Å, c= 5.891Å; P n a 21; Z=4;                               | 7                                       | 21                                       | 0,79   | 0,52                                     |
| K <sub>4</sub> SnO <sub>4</sub>   | a=6,48Å, b=6,51Å, c=9,70Å, α=71,82°, β=99,89°, γ=113,13°; P-1; Z=2;            | 9                                       | 27                                       | 0,78   | 0,50                                     |
| K <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub>   | a=10,9Å, b=7,6Å, c=7,32Å, α=119,3°, β=88,4°, γ=117,7°; P -1; Z=2;              | 10                                      | 30                                       | 3,2  | 2,23                                     |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>6</sub> F *                      | a=17,3205Å, c=6,9988Å; R -3; Z=12;   | 9                                       | 25                                       | 8,03   | 7,65                                     |
| [Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )    | a= 7.081Å, b= 7.081Å, c=3.801Å, α= 91.91°, β= 98.665°, γ= 97.283°; P -1; Z=2;  | 6                                       | 15                                       | 5,93   | 4,54                                     |
| Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>       | a= 5.003Å, b= 5.42Å, c= 6.32Å, α= 91.38°, β= 111.81°, γ= 100.36°; P -1; Z=2;   | 8                                       | 14                                       | 5,42   | 4,16                                     |
| Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>       | a= 7.464Å, c= 5.225Å; P 3; Z=3;  | 10                                      | 25                                       | 6,97   | 5,77                                     |
| Er <sub>10</sub> W <sub>2</sub> O <sub>21</sub>                         | a= 15.82Å, b= 10.481Å, c= 10.541Å; P b c n; Z=4;                               | 18                                      | 54                                       | 3,32   | 2,9                                      |
| EuNdCuS <sub>3</sub>  | a= 11.044Å, b= 4.066Å, c= 11.415Å; P n m a; Z=4;                               | 6                                       | 12                                       | 15,9   | 13,21                                    |
| CaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O*<br>* | a= 6.249Å, b= 8.224Å, c= 10.438Å, α= 94.93°, β= 105.97°, γ= 107.52°; P-1; Z=2; | 15                                      | 22                                       | 8,02   | 7,4                                      |
| Bi <sub>3</sub> FeO <sub>11</sub> Sb <sub>2</sub> ***                   | a = 9.51521 Å; Pn-3; Z=4   | 7                                       | 25                                       | 6,98   | 5,76                                     |

\*) из работы<sup>5</sup> по дифрактограмме, представленной авторами;

\*\*\*) из конкурса SDPDRR-3<sup>6</sup>, с заданием молекулы тартрата C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> как жесткого фрагмента;

\*\*\*\*) из работы<sup>7</sup> по дифрактограмме синхротронного излучения, представленной авторами.

**Рассмотрим методику структурного анализа по МПГА** на примере определения структуры Ca<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>6</sub>F. В работе<sup>6</sup> отмечено, что данная структура была определена в прямом пространстве за 2 этапа с помощью программы TOPAS, включающей процедуру имитации отжига. Сначала определялись координаты 2-х атомов Ca и ориентация 2-х тетраэдров AlO<sub>4</sub> (18 степеней свободы, Rwp=16.3), затем координаты фтора (занимающего 2/3 из 18 атомных позиций). После финального уточнения по методу Ритвельда был достигнут Rwp = 7.38%.

При поиске этой структуры по МПГА на 4-х ядерном ПК определялись позиции сразу всех 9 атомов независимой части ячейки (25 атомных координат, т.к. один из атомов Ca расположен в частной позиции на оси Z), на этом этапе – с одинаковыми значениями изотропного температурного фактора (~1,5). Управляющие параметры МПГА приведены на рис. 2.

<sup>5</sup> Zhiguo Xia, Maxim S. Molokeev, et al. Crystal and local structure refinement in Ca<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>6</sub>F explored by X-ray diffraction and Raman spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 5952-5957.

<sup>6</sup> A. Le Bail, L. M. D. Cranswick. Third structure determination by powder diffractometry round robin (SDPDRR-3) // Powder Diffr. Volume 24, Issue 3, pp. 254-262 (September 2009).

<sup>7</sup> A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, Y.V. Zubavichus et al. New complex bismuth oxides in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system and their properties // Journal of Solid State Chemistry 225(2015), p.97-104.

Заданы турнирная селекция, коэффициент скрещивания 0,75 (с клонированием 25% моделей) и разные коэффициенты вероятности мутации (в среднем, случайное изменение одной атомной координаты в модели). Для межпопуляционной миграции заданы высылка с рабочих ядер на УЯ по 1 модели на каждом поколении эволюции и обратная рассылка по 1 модели на каждое из рабочих ядер через 3 поколения. В качестве компенсации малых объемов миграции использовалась операция локального элитизма в течение 3-х поколений. Полнопрофильное локальное уточнение по МНК выполнялось на каждом из рабочих ядер раз в 10 поколений для 3-х моделей. Минимальное количество циклов уточнения по МНК вначале равно 2, но с понижением R-фактора постепенно увеличивается (до 8). При поиске других структур таблицы 1 частоты МНК и миграции были выше, а параметры генетических операций близки к указанным на рисунке 2. Графики сходимости МПГА представлены на рисунке 3.

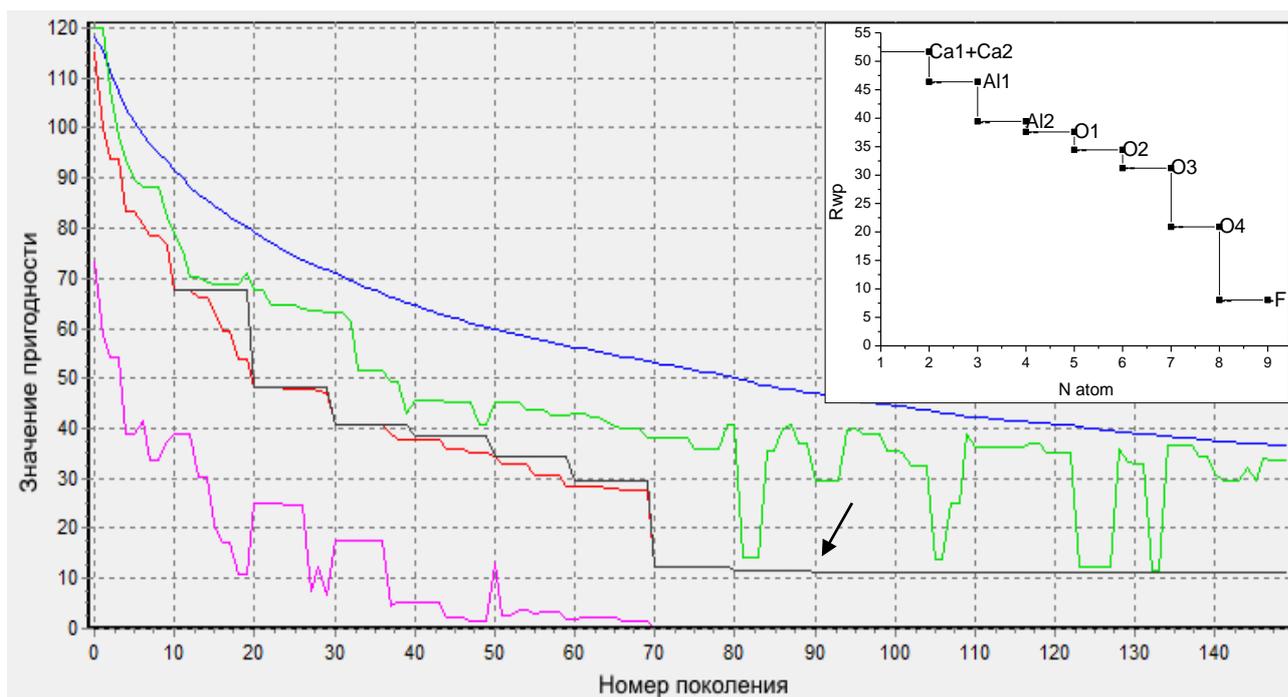


Рисунок 3 – Графики сходимости МПГА на УЯ при поиске структуры  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$ . Красная линия – значение пригодности для лучшего индивида на данном поколении; чёрная – лучшая пригодность, полученная при уточнении части индивидов по МНК; фиолетовая – показывает вклад штрафа в значение лучшей пригодности; зелёная – показывает лучшую пригодность для наихудшего из рабочих ядер; синяя – средняя пригодность индивидов, накопленных на управляющем ядре. Вверху справа - сравнительный график снижения  $R_{wp}$  при последовательной расстановке атомов в действительные позиции в структуре.

Динамика изменения этих графиков позволяет анализировать процесс сходимости структурных моделей, накапливаемых на управляющем ядре. Значение пригодности ( $Y = R_{wp} + \text{штраф}$ ) для лучшей структурной модели, поступившей к текущему поколению на УЯ с рабочих ядер, отображается красной линией. На нулевом поколении, при начальной случайной генерации на 3-х рабочих ядах 900 структурных моделей, оно составило 120%. Черная линия отображает аналогичные значения для лучшего решения, получаемого в результате уточнения по МНК, а ступеньки на ней отражают частоту уточнения - 1 раз в 10 поколений. Поэтому красная линия ниже или равна черной. Ступенчатая форма последней отражает роль полнопрофильного уточнения для достижения результата. Фиолетовая линия показывает размер штрафа на R-фактор за «нефизичные» сближения атомов в лучшей модели. Синяя линия изображает среднее значение R-фактора для лучшей половины

структурных моделей, накопленных на УЯ. В случае ее сближения с черной до достижения последней целевого значения R-фактора. Это служит индикатором стагнации процесса эволюции. Зеленая линия показывает худшее значение R-фактора для всех лучших моделей на всех вычислительных ядрах на данном поколении. Ее скачки вверх иллюстрируют разрушение лучшей модели в какой-либо из популяций, а скачки вниз – включение одной из лучших моделей во все популяции. Из-за случайного характера миграции сближение зеленой линии с черной почти всегда запаздывает, а расстояние между ними характеризует скорость распространения лучших структурных моделей с УЯ по популяциям. Аналогичные графики можно построить и для анализа сходимости на индивидуальных рабочих ядрах.

Процесс сходимости МПГА к действительной структуре  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$  можно описать с помощью графиков рисунка 3. Для сравнения вверху справа приведен график снижения  $R_{\text{wp}}$ -фактора при последовательной ручной расстановке атомов в действительные позиции в структуре. Этот график хорошо интерпретирует ступенчатый вид черного графика пригодности. Его первая ступенька ( $Y=68$ ) соответствует размещению атомов кальция вблизи их действительных позиций в структуре. Следующая ступенька ( $Y=48$ ) – автоматическому уточнению по МНК позиций кальция и нахождению 1-го атома алюминия. Следующие 5 ступенек – последовательному определению позиций 2-го алюминия и, далее, 4-х легких атомов. Скачки вверх зеленых графиков показывают периодическое разрушение мутациями уже найденных лучших моделей на некоторых рабочих ядрах (это не влияет на сходимость на УЯ, но обеспечивает разнообразие моделей). Наконец, последняя ступенька с резким уменьшением значения пригодности ( $Y=12$ ) соответствует нахождению последнего легкого атома. С этого момента фиолетовый график штрафов равен нулю, что показывает отсутствие некорректных межатомных расстояний (т.е.  $Y=R_{\text{wp}}$ ). Две последние малые черные ступеньки соответствуют уточнению по МНК позиций легких атомов. Момент сходимости к минимальному значению  $R_{\text{wp}}$ -фактора (11,15%) лучшей структурной модели, отмечен стрелкой.

Решения кристаллических структур по стохастическому методу МПГА могут отыскиваться в различных кристаллографических установках. Поэтому атомные координаты полученного решения нормализуются при помощи функции трансляции атомных позиций в независимую часть ячейки, которая входит в состав библиотеки `ObjCryst++`<sup>2</sup>. В таблице 2 приведено сравнение нормализованных атомных координат структуры из работы<sup>6</sup> с полученной по МПГА, максимальное отклонение между координатами менее 0,007, а среднее ~ 0,002.

Таблица 2 – Сравнение нормализованных атомных координат для действительной структуры\*  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$  и структуры, найденной при помощи МПГА ( $R_{\text{wp}} = 11,15\%$ )

| Ат. | X*      | X <sub>МПГА</sub> | \Delta  | Y*      | Y <sub>МПГА</sub> | \Delta  | Z*      | Z <sub>МПГА</sub> | \Delta  |
|-----|---------|-------------------|---------|---------|-------------------|---------|---------|-------------------|---------|
| Ca1 | 0.14163 | 0.14348           | 0.00185 | 0.88983 | 0.89163           | 0.00180 | 0.59070 | 0.59289           | 0.00219 |
| Ca2 | 0.00000 | 0.00000           | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000           | 0.00000 | 0.27710 | 0.27608           | 0.00102 |
| Al1 | 0.07388 | 0.07479           | 0.00091 | 0.87673 | 0.87570           | 0.00103 | 0.03490 | 0.03627           | 0.00137 |
| Al2 | 0.25977 | 0.26093           | 0.00116 | 0.97658 | 0.97806           | 0.00148 | 0.23066 | 0.23693           | 0.00627 |
| O1  | 0.26096 | 0.26489           | 0.00393 | 0.87363 | 0.87479           | 0.00116 | 0.77911 | 0.77314           | 0.00597 |
| O2  | 0.11132 | 0.11314           | 0.00182 | 0.97131 | 0.97155           | 0.00024 | 0.88275 | 0.87576           | 0.00699 |
| O3  | 0.14758 | 0.14918           | 0.00160 | 0.89152 | 0.89193           | 0.00041 | 0.21582 | 0.21186           | 0.00396 |
| O4  | 0.32532 | 0.32467           | 0.00065 | 0.93420 | 0.93937           | 0.00516 | 0.13927 | 0.14344           | 0.00416 |
| F   | 0.00780 | 0.00585           | 0.00195 | 0.90146 | 0.90335           | 0.00189 | 0.51323 | 0.51760           | 0.00437 |

После полнопрофильного уточнения по МПР данной структурной модели  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}$ , включающего уточнение атомных координат и температурных факторов всех атомов, достигнуто

значение  $R_{wp}$ -фактора 8,03% при среднем отклонении значений координат менее 0,0005 (что хорошо соответствует точности, указанной в работе<sup>5</sup>). Сравнение уточненной и экспериментальной дифрактограмм представлено на рисунке 4.

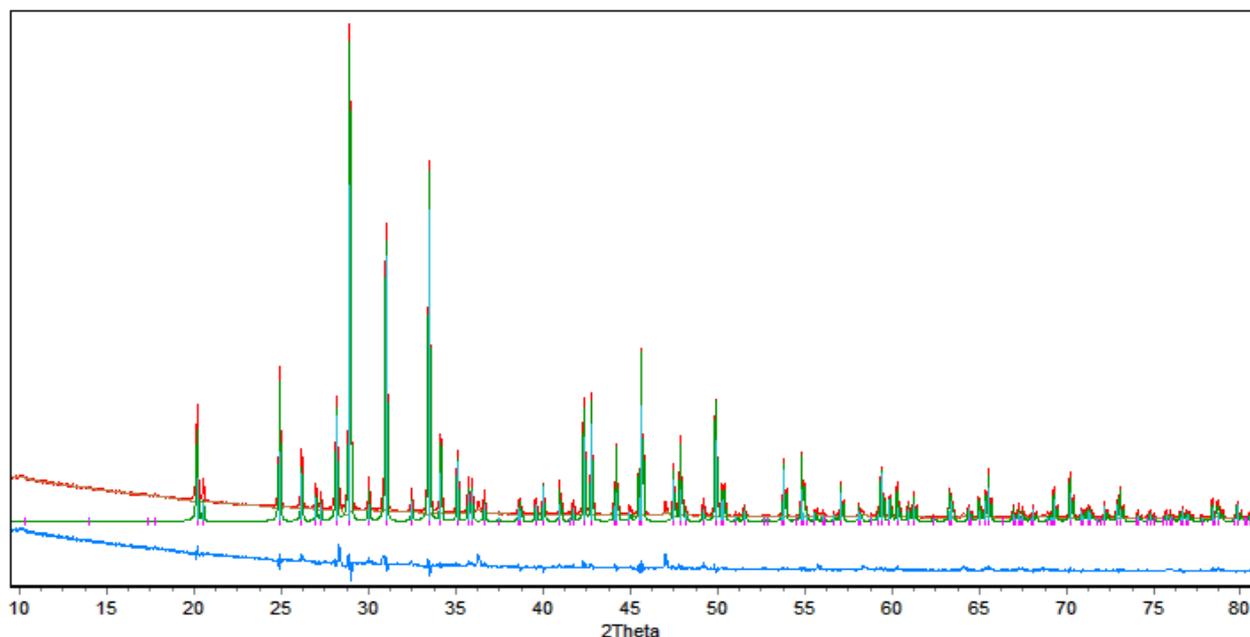


Рисунок 4 – Расчетная (зеленая) и экспериментальная (красная) дифрактограммы, и их разность для найденной по МПГА и уточнённой по МПР структуры  $Ca_2Al_3O_6F$ ;  $R_{wp}$  8,03%

**Экспериментальная оценка эффективности от использования параллельных вычислений** выполнена в результате усреднения характеристик многократных пусков поиска различных тестовых структур по МПГА на 4-х ядерном ПК, суперкомпьютерном кластере и в режиме однопопуляционного ГА (при отключении режима миграции). Оцениваемыми характеристиками эффективности являлись надежность и скорость поиска, и сложность определяемых структур. Результаты сведены в таблице 3, из которой можно сделать следующие выводы. Надежность (процент сходимости) структурного анализа по МПГА на 4-х ядерном ПК в 2 – 3 раза выше, чем в однопопуляционном ГА, а на кластере с использованием 24 ядер в 2 – 4 раза выше, чем на 4-х ядерном ПК. Среднее время работы программы (на данном ПК) наоборот уменьшается, примерно, в полтора – два раза. Главным же выводом является то, что увеличение числа вычислительных ядер позволяет определять более сложные структуры.

Таблица 3 – Сравнение характеристик эффективности определения структур по МПГА на 4-х ядерном ПК, вычислительном кластере и в однопопуляционном ГА

| Тестовая структура         | Число степеней свободы атомных координат | Размер популяции | Число пусков программы | Процент сходимости, % | Среднее время сходимости, мин. | Средний $R_{wp}$ -фактор МПГА и $\sigma(R_{wp})$ при сходимости |
|----------------------------|--|------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------------|---|
| Однопопуляционный ГА на ПК |  |                  |                        |                       |                                |   |
| $Ba_2CrO_4$                | 21                                       | 50               | 100                    | 70                    | 2,0                            | 2,13  |
| $K_4SnO_4$                 | 27                                       | 100              | 100                    | 33                    | 3,08                           | 5,53 (0,001)  |
| $K_2PbO_2$                 | 30                                       | 100              | 100                    | 27                    | 5,2                            | 7,75 (0,001)  |
| $Ca_2Al_3O_6F$             | 25                                       | 300              | 50                     | 8                     | 19,6                           | 11,15 (0,006)   |
| $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  | 22                                       | 300              | 20                     | 0                     |                                | -   |
| $Er_{10}W_2O_{21}$         | 54                                       | 500              | 20                     | 0                     |                                | -   |

| МПГА на 4-х ядерном ПК  |    |     |     |     |      |              |
|---|----|-----|-----|-----|------|--------------|
| Ba <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                                  | 21 | 50  | 100 | 100 | 1,2  | 2,1          |
| K <sub>4</sub> SnO <sub>4</sub>                                   | 27 | 100 | 100 | 76  | 1,8  | 5,53 (0,01)  |
| K <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub>                                   | 30 | 100 | 100 | 64  | 2,8  | 7,76 (0,03)  |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>6</sub> F                  | 25 | 300 | 50  | 28  | 12,5 | 11,15 (0,01) |
| CaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 22 | 300 | 20  | 30  | 4,5  | 9.87         |
| Er <sub>10</sub> W <sub>2</sub> O <sub>21</sub>                   | 54 | 500 | 20  | 10  | 55,8 | 4.52         |
| МПГА на кластере (24 ядра)  |    |     |     |     |      |              |
| K <sub>4</sub> SnO <sub>4</sub>                                   | 27 | 100 | 20  | 100 |      | 5,53 (0,01)  |
| CaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O | 22 | 300 | 20  | 60  |      | 9.87         |
| Er <sub>10</sub> W <sub>2</sub> O <sub>21</sub>                   | 54 | 700 | 20  | 40  |      | 4.52         |

Сравнение сходимости МПГА с известными современными программами глобальной оптимизации дифрактограмм в прямом пространстве FOX и DASH (метод имитации отжига) показало, что при *ab initio* поиске некоторых тестовых структур (без задания структурных фрагментов) МПГА имеет более высокие показатели надежности, в частности, точную тестовую структуру Er<sub>10</sub>W<sub>2</sub>O<sub>21</sub> в 10-ти пусках FOX и DASH найти не удалось ни разу.

**В третьей главе** описан процесс и результаты определения с помощью МПГА кристаллических структур комплексных соединений [Pd(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>][PdBr<sub>4</sub>] и [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Br<sub>3</sub>, синтезированных из стандартных химических реактивов чистотой не ниже “х.ч. – ч.д.а.” Синтез [Pd(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>][PdBr<sub>4</sub>] был выполнен следующим образом. Концентрированный раствор H<sub>2</sub>PdBr<sub>4</sub>, полученный растворением палладиевой черни в смеси бромистоводородной кислоты и брома, и упаренный до начала кристаллизации PdBr<sub>2</sub>, разбавили водой в 4 раза и охладили до 0°C. В полученный раствор добавили 10-15 %-ый водный раствор метиламина (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), также охлаждённый до 0°C, до достижения pH раствора 6-8. В результате образовался мелкокристаллический розовый осадок. Синтез [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Br<sub>3</sub> выполнен следующим образом. Комплексное соединение [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O растворили в минимальном количестве воды при 30-40 °C и добавили концентрированный раствор бромиды калия в мольном соотношении Pt : Br = 1 : (3-4). Образовавшиеся осадки этих соединений отфильтровали, промыли водой и затем этанолом, и сушили на фильтре. Дифрактограммы получены с использованием CuKα излучения на дифрактометре X’Pert PRO с детектором PIXcel (PANalytical), снабженным графитовым монохроматором. Условия съемки: диапазон от 5 до 90° по шкале 2θ, шагом 0,013°, Δt – 50 с. В результате индирования дифрактограмм и определения пространственной группы симметрии определены следующие кристаллографические характеристики этих соединений: [Pd(CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>][PdBr<sub>4</sub>] - пр. гр. *P4/mnc*, параметры ячейки *a*=10.6866(7) Å, *c*=6.7262(3) Å, *V*=768.16(10) Å<sup>3</sup>, *Z*=4; [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Br<sub>3</sub> - пр. гр. *I41/a*, параметры ячейки *a*=17.2587(5) Å; *c*=15.1164(3) Å, *V*=4502,61(10) Å<sup>3</sup>, *Z*=16. Соответствие всех позиций дифракционных рефлексов расчетным значениям, вычисленным по параметрам кристаллической решетки, подтвердило чистоту синтеза.

Определение кристаллической структуры выполнялось с помощью МПГА на компьютере с процессором Intel i7-3770, имеющем 8 вычислительных ядер: 7 для процессов эволюционного поиска структуры в независимых популяциях и одно в качестве управляющего для регулярного накопления лучших структурных моделей из популяций и межпопуляционного обмена. Был выбран вариант МПГА с вещественным кодированием атомных координат и периодической локальной оптимизацией лучших структурных моделей по программе МНК метода Ритвельда. Процесс эволюционного поиска структуры после запуска МПГА выполняется автоматически, контроль выполняется визуально по графикам сходимости, распреде-

ления атомов популяций в кристаллической ячейке и соответствия экспериментальной дифрактограммы с расчетными для лучших структурных моделей, получаемых на данном этапе эволюции. Для работы МПГА требуется предварительная настройка параметров поиска, от качества которой зависит вероятность сходимости структурных моделей к истинной структуре. Настройка была выполнена путем эмпирического выбора параметров в процессах поиска известных кристаллических структур комплексных соединений  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_2\text{O}_4)$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ . Выбранные настройки приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Настройки параметров МПГА, выбранные для поиска структур

| Параметр  | Значение |
|---|----------|
| Размер популяций (количество структурных моделей)   | 300      |
| Регулярность запуска локального поиска по МНК, поколений  | 10       |
| Циклов МНК при запуске локального поиска  | 5        |
| Количество структурных моделей, которые подвергались локальному поиску при каждом запуске МНК                 | 3        |
| Регулярность отправки структурных моделей с управляющего ядра на рабочие, поколений                           | 9        |
| Количество отправляемых структурных моделей   | 2        |
| Количество поколений для локального элитизма (временного сохранения в популяции лучшей структурной модели)    | 3        |
| Размер турнира (количество структурных моделей для турнирного отбора при селекции)                            | 3        |
| Коэффициент скрещивания (доля структурных моделей, участвующих в вероятностной парной рекомбинации их атомов) | 0,75     |
| Коэффициент мутации атомных координат структурной модели  | 1,5      |

### Определение структуры соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_3$ .

В результате уточнения по методу Ле Бэйла получены значения профильных параметров и целевое значение профильного R-фактора, равное 5.49%. По данным статистики распределения межатомных расстояний в структурах разных соединений аналогичного состава, рассчитанной по программе Diamond<sup>8</sup>, были наложены ограничения на длины межатомных расстояний. Аналогично установлены ограничения на минимальные межатомные расстояния для других пар атомов.

При поиске структуры по МПГА искомыми параметрами являлось расположение в ячейке трех атомов Br и априори известного структурного фрагмента  $\text{PtN}_5\text{Cl}$ . На этом этапе атомы водорода не учитывались, а параметры изотропных тепловых колебаний атомов были взяты из структур близкого состава. Общее число степеней свободы при поиске этой структуры составило 16. Графики сходимости МПГА представлены на рисунке 5. Из рисунка 5 видно, что уже к 40 поколению эволюции достигнуто значение пригодности 15% и структура в основном сформировалась. Однако, она еще недостаточно корректна, т.к. часть межатомных расстояний в ней выходят за ограничения (уровень штрафов около 3%). К сотому поколению штрафы исчезают и все межатомные расстояния становятся корректными, а пригодность совпадает со значениями R-фактора. Далее, R-фактор постепенно снижается с 13,5 до 12%, в основном, за счет уточнения ориентации фрагмента  $\text{PtN}_5\text{Cl}$ , и к 240-му поколению процесс сходимости завершается. При этом, лучшие структурные модели постепенно распространяются по популяциям на рабочих ядрах (минимизируется зелёная линия). Следует

<sup>8</sup> Crystal Impact Diamond / Scientific Computing World (2002), 63, 19-21.

отметить, что практически все резкие спады пригодности происходят за счет локальных оптимизаций структурных моделей по МНК (красные линии совпадают с черными).

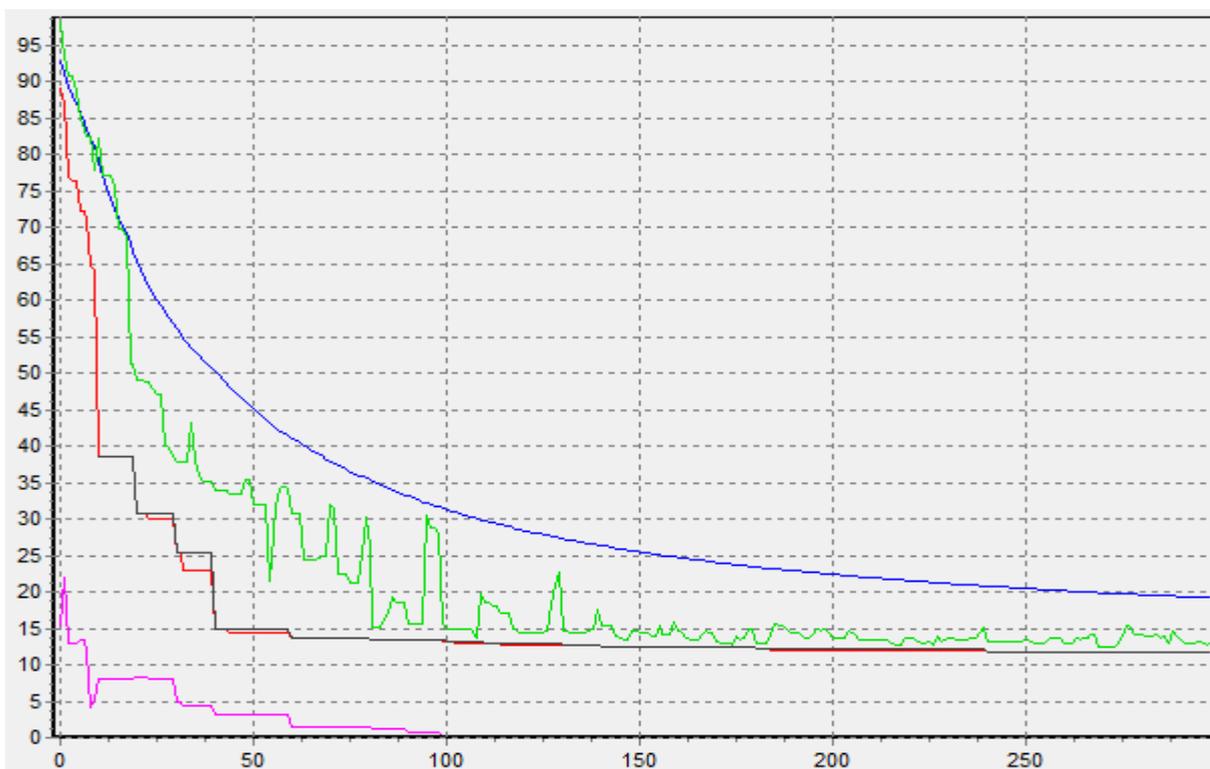


Рисунок 5 – График сходимости при поиске структуры  $[Pt(NH_3)_5Cl]Br_3$  по МПГА; по оси X - номер поколения; по оси Y – значение функции пригодности; пригодность лучшей структурной модели - красная линия, величина штрафов - фиолетовая.

Полученная модель структуры уточнена по программе полнопрофильного анализа DDM вместе с параметрами тепловых колебаний и получен R-фактор 6,78 %, который выше целевого на 1,3%. Кроме того, атомы Br демонстрировали слишком низкое значение коэффициента изотропных тепловых колебаний. На основании этого был сделан вывод о том, что в атомных позициях Br происходит статистическое замещение части его атомов на более лёгкие атомы Cl, подтвержденный в ходе дальнейшего уточнения. Затем, в структуру были добавлены положения атомов водорода, кристаллохимически связанные с азотами в группах  $NH_3$ , а позиции групп уточнены по DDM.

Финальный вариант решения имеет профильный R-фактор 5,65 %, хорошо соответствующий целевому. На рисунке 6 приведено сравнение экспериментальной дифрактограммы с полученной в результате финального уточнения. Схема расположения атомов этой структуры приведена на рисунке 7. Координаты атомов структуры  $[Pt(NH_3)_5Cl]Br_3$ , их изотропные тепловые параметры и коэффициенты заполнения кристаллографических позиций приведены в таблице 5. Химическая формула окончательного решения, рассчитанная по данным таблицы 5, имеет вид  $[Pt(NH_3)_5Cl]Br_{2.4}Cl_{0.6}$ .

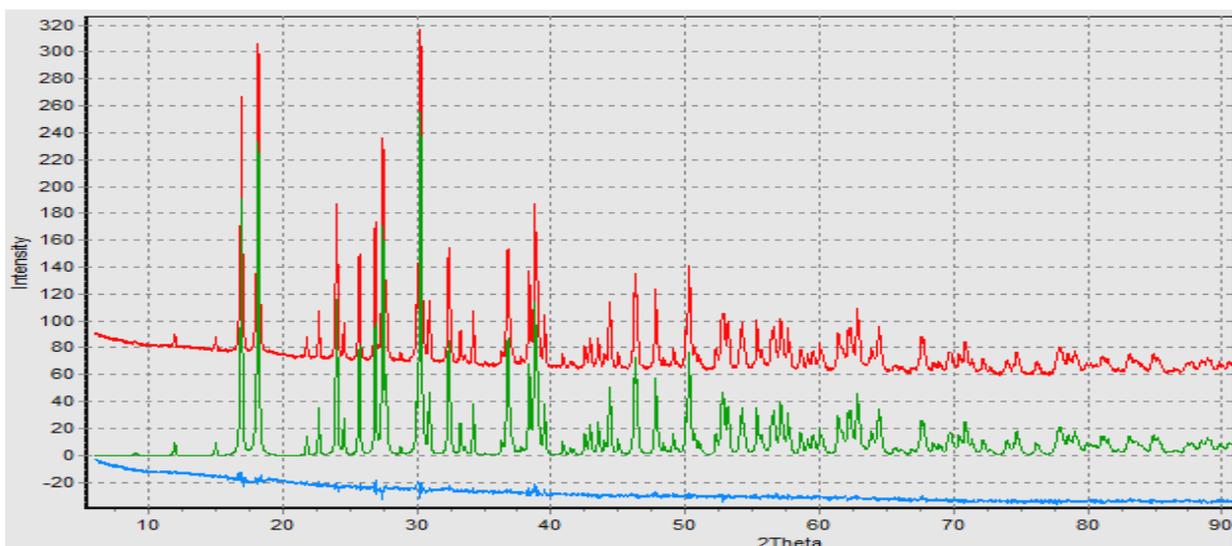


Рисунок 6 – График сравнения экспериментальной дифрактограммы  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_{2.4}\text{Cl}_{0.6}$  с уточнением по МПР; красная линия обозначает экспериментальную дифрактограмму, зелёная – рассчитанную, синяя - разность между ними; R-фактор 5.648 %

Таблица 5 – Кристаллическая структура соединения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_{2.4}\text{Cl}_{0.6}$

| Атом | X           | Y           | Z           | Uiso     | Occup.    |
|------|-------------|-------------|-------------|----------|-----------|
| Pt   | 0.24579(10) | 0.26841(7)  | 0.50209(15) | 0.015(6) | 1.0       |
| Br1  | 0.12571(23) | 0.28267(24) | 0.23195(38) | 0.026(6) | 0.896(12) |
| Cl1  | 0.12571(23) | 0.28267(24) | 0.23195(38) | 0.026(6) | 0.104(12) |
| Br2  | 0.28375(21) | 0.52788(18) | 0.48527(24) | 0.030(6) | 0.921(9)  |
| Cl2  | 0.28375(21) | 0.52788(18) | 0.48527(24) | 0.030(6) | 0.079(9)  |
| Br3  | 0.14937(29) | 0.30820(26) | 0.76687(42) | 0.025(6) | 0.587(12) |
| Cl3  | 0.14937(29) | 0.30820(26) | 0.76687(42) | 0.025(6) | 0.413(12) |
| Cl4  | 0.1262(5)   | 0.32560(38) | 0.4936(9)   | 0.030(6) | 1.0       |
| N1   | 0.3534(10)  | 0.2167(11)  | 0.5192(16)  | 0.011(7) | 1.0       |
| N2   | 0.2130(17)  | 0.1903(12)  | 0.4063(12)  | 0.011(7) | 1.0       |
| N3   | 0.2792(15)  | 0.3501(13)  | 0.5946(13)  | 0.011(7) | 1.0       |
| N4   | 0.2008(15)  | 0.1954(13)  | 0.5960(12)  | 0.011(7) | 1.0       |
| N5   | 0.2872(14)  | 0.3424(12)  | 0.4083(13)  | 0.011(7) | 1.0       |
| H11  | 0.39        | 0.24        | 0.49        | 0.038    | 1.0       |
| H12  | 0.37        | 0.22        | 0.58        | 0.038    | 1.0       |
| H13  | 0.35        | 0.17        | 0.49        | 0.038    | 1.0       |
| H21  | 0.25        | 0.16        | 0.34        | 0.038    | 1.0       |
| H22  | 0.17        | 0.16        | 0.43        | 0.038    | 1.0       |
| H23  | 0.20        | 0.22        | 0.35        | 0.038    | 1.0       |
| H31  | 0.33        | 0.34        | 0.61        | 0.038    | 1.0       |
| H32  | 0.25        | 0.35        | 0.64        | 0.038    | 1.0       |
| H33  | 0.28        | 0.40        | 0.57        | 0.038    | 1.0       |
| H41  | 0.15        | 0.21        | 0.60        | 0.038    | 1.0       |
| H42  | 0.23        | 0.20        | 0.65        | 0.038    | 1.0       |
| H43  | 0.21        | 0.14        | 0.58        | 0.038    | 1.0       |
| H51  | 0.25        | 0.38        | 0.39        | 0.038    | 1.0       |
| H52  | 0.33        | 0.37        | 0.43        | 0.038    | 1.0       |

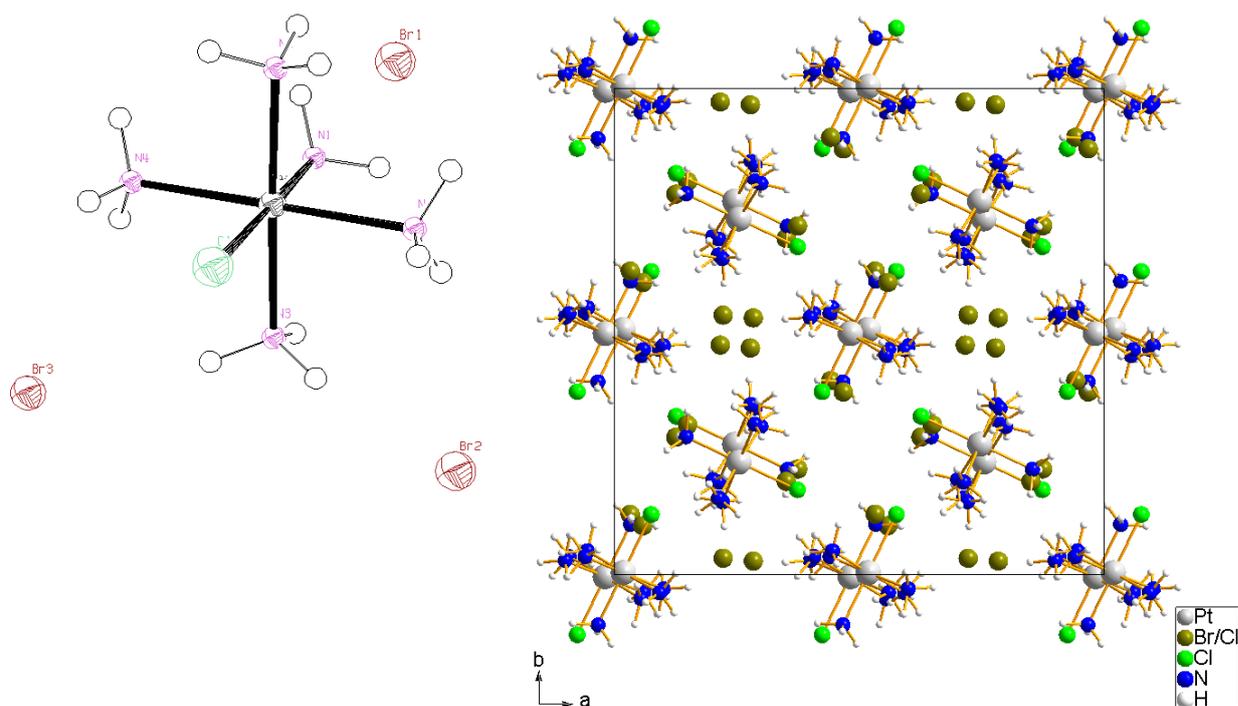


Рисунок 7 – Кристаллическая структура соединения  $[Pt(NH_3)_5Cl]Br_{2.4}Cl_{0.6}$ :  
 слева - комплексный катион  $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$  в окружении трех независимых анионов  $Br^-$ ;  
 справа – проекция структуры на плоскость  $ab$  кристаллической ячейки

Кристаллическая структура построена из комплексных катионов  $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$  и трех кристаллографически независимых анионов  $Br^-$ . Все атомы располагаются в общих позициях. Комплексный катион из-за присутствия в нем атома хлора имеет вид неправильного октаэдра с длинами связей:  $Pt-Cl4 = 2,291 \text{ \AA}$ ;  $Pt-N1 = 2,077 \text{ \AA}$ ;  $Pt-N2 = 2,058 \text{ \AA}$ ;  $Pt-N3 = 2,067 \text{ \AA}$ ;  $Pt-N4 = 2,051 \text{ \AA}$ ;  $Pt-N5 = 2,038 \text{ \AA}$ . Атомы  $N1$  и  $Cl4$  лежат в вершинах октаэдра, остальные четыре азота в его основании. Углы  $N-Pt-N$  в основании октаэдра отклоняются от прямых и меняются от  $86,9^\circ$  до  $93,2^\circ$ . Угол между атомами в вершинах октаэдра  $N1-Pt-Cl4$  составил  $176^\circ$ . Полученные длины связи хорошо соответствуют межатомным расстояниям в близких структурах. Хорошее соответствие длин межатомных связей статистике их распределения в структурах аналогичного состава и низкое значение профильного R-фактора свидетельствуют об адекватности найденной кристаллической структуры этого соединения. Контроль с помощью on-line сервиса IUCr CheckCIF/PLATON [150] подтвердил корректность структуры.

#### Определение структуры соединения $[Pd(CH_3NH_2)_4][PdBr_4]$

В результате уточнения по методу Ле Бэйла определены профильные параметры дифрактограммы и целевое значение R-фактора, равное 6,88%. По данным статистики распределения межатомных расстояний введены ограничения на межатомные расстояния. Исходя из пр. гр. ( $P4/mnc$ ) и ячейки ( $V=768.16 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ) было сделано предположение, подтвержденное в результате применения метода Паттерсона, что тяжелые атомы палладия лежат на грани перпендикулярной к оси  $c$ , причём один из них в начале координат, другой – в центре грани, а лёгкие неводородные атомы также расположены на этой грани. С учётом этого число степеней свободы атомных координат при поиске структуры составило 6. На рисунке 8 представлены графики сходимости МПГА, где видно, что уже к 10 поколению эволюции достигнуто значение пригодности 13% и структура в основном сформировалась.

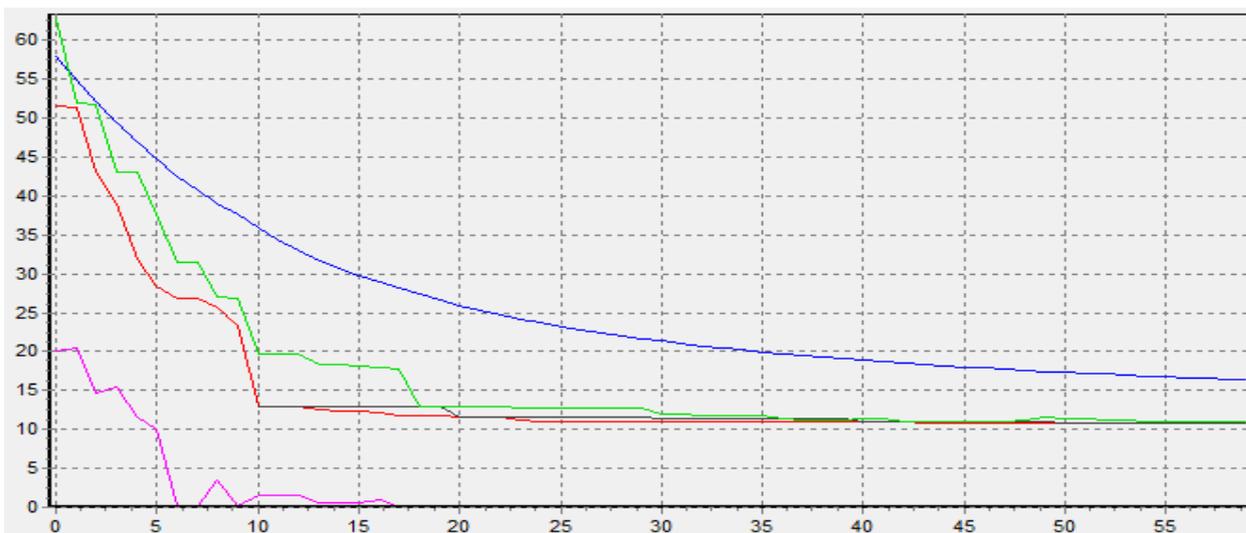


Рисунок 8 – График сходимости при поиске структуры  $[Pd(CH_3NH_2)_4][PdBr_4]$  по МПГА; по оси X - номер поколения; по оси Y – значение функции пригодности; пригодность лучшей структурной модели - красная линия, величина штрафов - фиолетовая.

Далее происходит уточнение позиций атомов С и N, и к 23-му поколению процесс сходимости практически завершается. Полученная модель структуры была уточнена по программе DDM, проведено совместное уточнение всех профильных и структурных параметров, а также параметра текстуры для ее эллипсоидной модели (в соответствии с сингонией соединения). Всего было уточнено 19 параметров (10 профильных, 3 параметра текстуры и 6 координат атомов), в итоге был получен R-фактор 7,67%. После этого, в структуру были добавлены положения атомов водорода, кристаллохимически связанные с азотами и углеродами в группах  $CH_3$  и  $NH_2$ , а позиции групп уточнены по DDM. Finalный вариант решения имеет профильный R-фактор 7,49%, близкий к целевому. На рисунке 9 приведено сравнение экспериментальной дифрактограммы с полученной в результате финального уточнения.

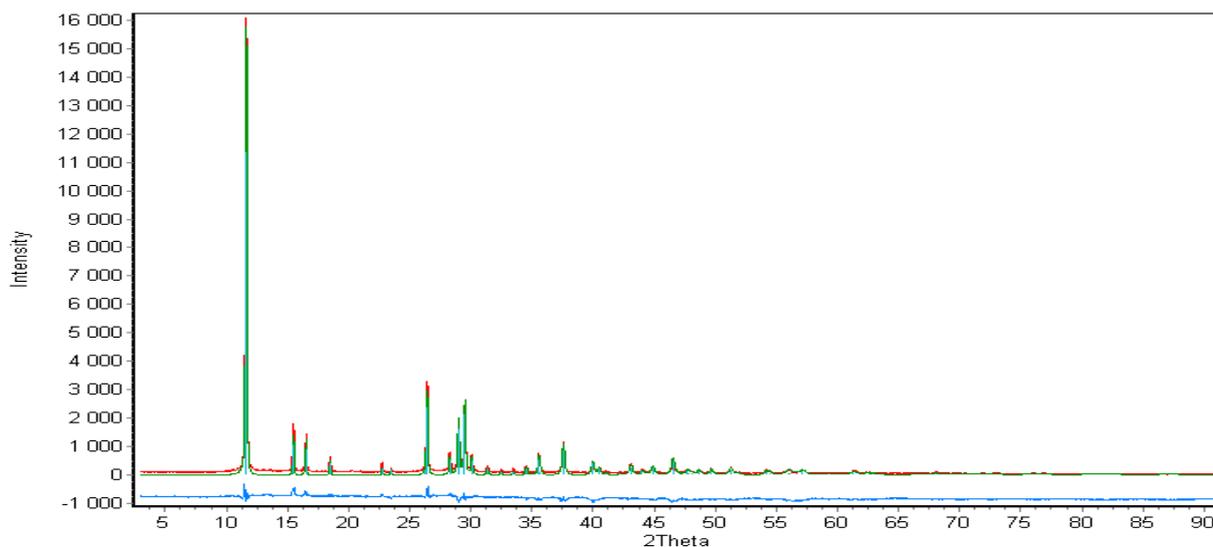


Рисунок 9 – Экспериментальная и расчетная дифрактограммы  $[Pd(CH_3NH_2)_4][PdBr_4]$  после уточнения по МПР, внизу их разница;  $R_{wp} = 7,49\%$

Найденная по МПГА и уточненная по МПР кристаллическая структура соединения  $[Pd(CH_3NH_2)_4][PdBr_4]$  изображена на рис. 10, атомные координаты приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Кристаллическая структура  $[Pd(CH_3NH_2)_4][PdBr_4]$

| Атом       | x         | y         | z    | Uiso       | Occup. |
|------------|-----------|-----------|------|------------|--------|
| <i>Pd1</i> | 0         | 0         | 0    | 0.036(6)   | 2      |
| <i>Pd2</i> | 0.5       | 0.5       | 0    | 0.032(8)   | 2      |
| <i>N1</i>  | 0.152(7)  | 0.117(8)  | 0    | 0.02       | 8      |
| <i>H1</i>  | 0.15      | 0.17      | 0.10 | 0.02       | 16     |
| <i>Cl</i>  | 0.267(12) | 0.044(8)  | 0    | 0.02       | 8      |
| <i>H2</i>  | 0.27      | -0.01     | 0.12 | 0.02       | 16     |
| <i>H3</i>  | 0.33      | 0.10      | 0    | 0.02       | 8      |
| <i>Br1</i> | 0.2997(8) | 0.4007(9) | 0    | 0.0273(33) | 8      |

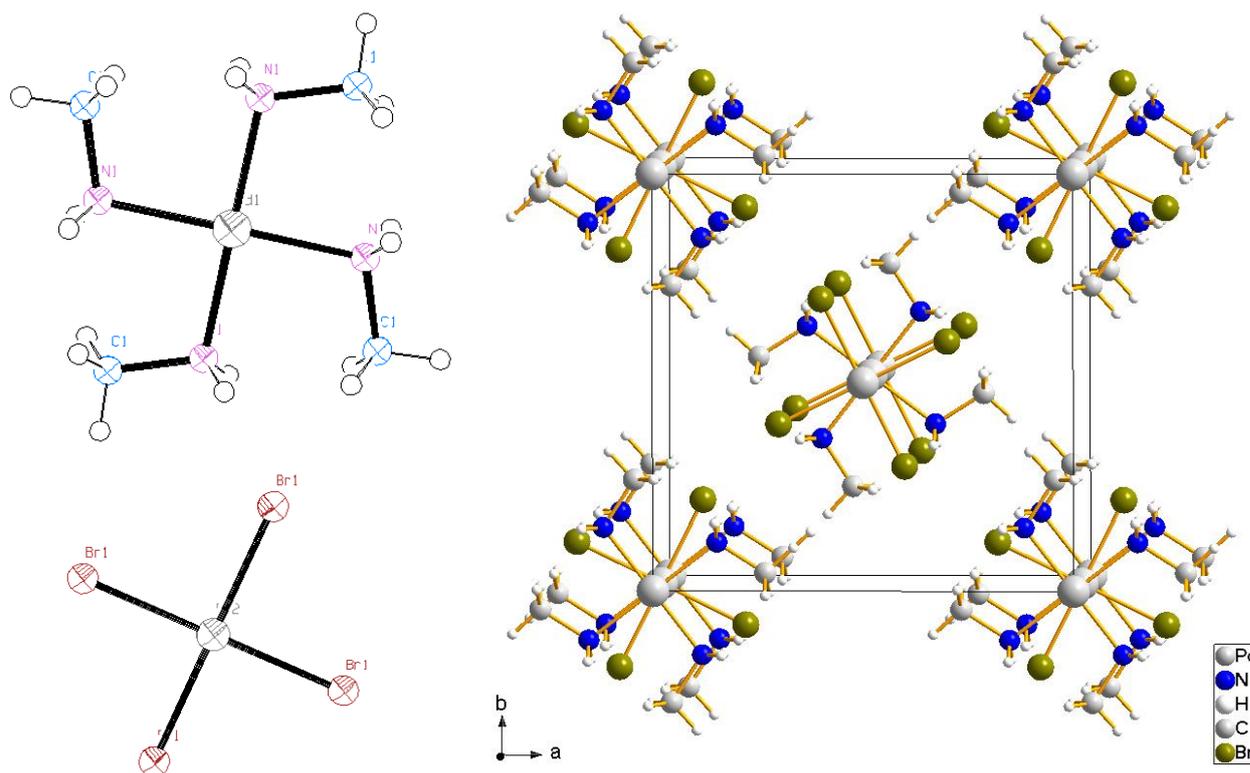


Рисунок 10 – Кристаллическая структура  $[Pd(CH_3NH_2)_4][PdBr_4]$ :  
слева – плоско-параллельно фрагменты  $[Pd(CH_3NH_2)_4]$  и  $[PdBr_4]$ ;  
справа – проекция структуры на плоскость *ab* кристаллической ячейки

Кристаллическая структура содержит две плоские квадратные части:  $[Pd(CH_3NH_2)_4]$  и  $[PdBr_4]$ , которые располагаются параллельно друг относительно друга. Группа метиламин координируется к палладию через азот с расстоянием около 2,0542(1) Å (угол *Pd-N-C* 109,798(2)°). Расстояние *N-C* составляет 1,4561(1) Å; *Pd-Br*, соответственно, 2,3894(1) Å. Локализованы все атомы водорода. Длина связи *C...H* составляет 0,96 Å, углы в группе *CH<sub>3</sub>* 111,02° и 109,94°. Длина связи *N...H* составляет 0,87 Å, угол, соответственно, 106,2°. Полученные длины связи хорошо соответствуют межатомным расстояниям в близких структурах. Соответствие длин межатомных связей, в т.ч. для водородных атомов, и низкое значение профильного R-фактора свидетельствуют об адекватности найденной кристаллической структуры соединения  $[Pd(CH_3NH_2)_4][PdBr_4]$ . Контроль с помощью on-line сервиса IUCr CheckCIF/PLATON подтвердил корректность структуры.

## Основные результаты и выводы

1. Разработан оригинальный мультипопуляционный параллельный генетический алгоритм для эволюционного поиска и полнопрофильного уточнения моделей кристаллической структуры по дифрактограмме в прямом пространстве. Разработано математическое обеспечение МПГА, реализующее мультипопуляционный генетический алгоритм с использованием параллельных вычислений на многоядерных ПК и суперкомпьютерных кластерах.
2. В результате определения 11-ти известных кристаллических структур разной сложности помощью МПГА изучены характеристики сходимости и надежности мультипопуляционного алгоритма. Показано, что увеличение числа вычислительных ядер позволяет определять более сложные структуры, надежность определения структур на 4-х ядерном ПК в 2–3 раза выше, чем в однопопуляционном ГА, а на суперкомпьютерном кластере - в 2–4 раза выше, чем на 4-х ядерном ПК. Сравнение с 2 современными программами глобальной оптимизации в прямом пространстве показало, что при *ab initio* поиске ряда структур МПГА имеет более высокие показатели надежности.
3. С помощью мультипопуляционного генетического алгоритма определены новые кристаллические структуры комплексных соединений  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_{2.4}\text{Cl}_{0.6}$  и  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4][\text{PdBr}_4]$ .

## Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Burakov S. V. Research on convergence of multipopulation binary- and real-coded genetic algorithms for solution of crystal structure from X-Ray powder diffraction data / S. V. Burakov, A. N. Zaloga, E. S. Semenkin, I. S. Yakimov. // *Crystal Research and Technology*, vol.50, Issue 9-10 (2015), page 724-728.
2. Alexandr Zaloga. On the Application of Co-Operative Swarm Optimization in the Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data / Alexandr Zaloga, Sergey Burakov, Eugene Semenkin, Igor Yakimov, Shakhnaz Akhmedova, Maria Semenkina and Evgenii Sopov // *Lecture Notes in Computer Science Volume 9140*, 2015, pp 89-96
3. Залого А.Н. Мультипопуляционный генетический алгоритм моделирования кристаллической структуры вещества из рентгенодифракционных данных / А.Н. Залого, С.В. Бураков, Семенкин Е.С., И.С. Якимов // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Химия»*. Том 7, номер 4. 2014. - С.573-581.
4. Бураков С.В. Применение самоконфигурируемого генетического алгоритма для моделирования атомной кристаллической структуры химических соединений по данным рентгеновской дифракции / Бураков С.В., Залого А.Н., Панькин С.И., Семенкин Е.С., Якимов И.С. // *Программные системы и вычислительные методы*. №4. 2014. С. 500-512.
5. Yakimov I.S. Method of Evolutionary Structure\_Sensitive Quantitative X-Ray Phase Analysis of Multiphase Polycrystalline Materials / Yakimov I.S., Zaloga A.N., Solov'ev L.A., and Yakimov Y.I. // *Inorg. Materials*. 2012. V.48. No.14. P.1285–1290.
6. Якимов И.С. Регуляризация методов нестандартного рентгенофазового анализа / Якимов И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н., Пиксина О.Е., Якимов Я.И. // *Журнал Структурной химии*. – № 2, 2011, с 329-335.
7. Якимов И.С. Метод эволюционного структурно-чувствительного количественного рентгенофазового анализа многофазных поликристаллических материалов / И.С. Якимов, Л.А. Соловьев, Залого А.Н., Я.И. Якимов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – №1, 2011, с. 29-34.
8. Yakimov Y.I. DDMSuite – a powder diffraction full-profile analysis system / Yaroslav I. Yakimov, Leonid A. Solovyov, Alexandr N. Zaloga, Igor S. Yakimov // *Acta Cryst.* (2010) A66, s316.
9. Yakimov I.S. RETRIEVE - a system for XRPD phase and structure analysis / Yakimov I.S., Piksina O.E., Yakimov Y.I., Dubinin P.S., Zaloga A.N. // *Z. Kristallogr. Suppl.* 30. Germany. 2009. -P. 209-214.
10. Якимов И.С. Разработка отраслевых стандартных образцов электролита алюминиевых электролизеров / И.С. Якимов, П.С. Дубинин, О.Е.Пиксина, С.Д.Кирик, Залого А.Н. // *Стандартные образцы*. 2008.-с.34-42.

11. Burakov S. V. Multi-Population Two-level Genetic Algorithm for Determination of Crystal Structure From X-Ray Powder Diffraction Data / S. V. Burakov, A. N. Zaloga, Y. I. Yakimov, P. S. Dubinin, E. S. Semekin and I. S. Yakimov // Proceedings of the 2<sup>nd</sup> National conference on information technology and computer science CITCS-2015. March 21-22, 2015. Shanghai, China. P. 614-620.
12. Burakov S.V. A Research of convergence of multi-population binary and real genetic algorithms for crystal structure solution from X-ray powder diffraction data / S. V. Burakov, A. N. Zaloga, E. S. Semekin, I. S. Yakimov // Сборник тезисов конференции ERMS 2014 Fall Meeting, 15-19 September, Warsaw, Poland.
13. Бураков С.В. Эволюционное мультипопуляционное моделирование атомной кристаллической структуры новых веществ и материалов из рентгенодифракционных данных / С.В. Бураков, А.Н. Залого, П.С. Дубинин, О.Е. Пиксина, И.С. Якимов // Тезисы докл. XVIII Межд. науч. конф. «Решетневские чтения», Красноярск. часть 2. 11–14 ноября 2014 г., с.233-234 .
14. Залого А.Н. Автоматизированное определение криолитового отношения нестандартным методом эволюционного полнопрофильного рентгенофазового анализа / Залого А.Н., Якимов И.С. // Статья в сборнике материалов V international congress «Non-ferrous metals» - XXXI international conference «ICSOVA». Krasnoyarsk, September 4–6, 2013. – С. 798-801.
15. Якимов И.С. Методы рентгеновского структурнофазового порошкового дифракционного анализа многофазных веществ и материалов / И.С. Якимов, П.С. Дубинин, А.Н. Залого, О.Е. Пиксина, Л.А. Соловьев, Я.И. Якимов. // Сборник тезисов IX конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Красноярск, 2012 г.
16. Залого А.Н. Разработка интерактивно-графического интерфейса для полнопрофильного анализа поликристаллов по методу минимизации производной разности // Сборник тезисов конференции-школы «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам», г. Черногловка. 2010.
17. Якимов И.С. Новые разработки в области рентгеновского технологического контроля состава электролита алюминиевого производства / Якимов И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н., Пиксина О.Е., Кирик С.Д., Ружников С.Г., Шиманский А.Ф. // Статья в сборнике материалов 1-го международного конгресса «Цветные металлы–2009». Красноярск. 2009. – Часть 2, с. 319-322
18. Якимов И.С. Регуляризация методов нестандартного рентгенофазового анализа / Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е., Залого А.Н., Якимов Я.И. // Сборник тезисов 1-й Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск. 2009.
19. Yakimov I.S. Retrieve for XRD phase and structure analysis of powder patterns / I.S. Yakimov, O.E. Piksina, Y.I. Yakimov, P.S. Dubinin, A.N. Zaloga // 11th European Powder Diffraction Conference. Poland, Warsaw. 2008.
20. Якимов И.С. Лабораторная система рентгеновского анализа состава электролита / И.С.Якимов, П.С. Дубинин, О.Е.Пиксина, С.Д.Кирик, С.Г.Ружников, А.Ф.Шиманский, А.Н. Залого, М.А.Озерский // Алюминий Сибири – 2008 г.: Сб. научн. статей. – Красноярск: ООО «Версо». 2008.
21. Якимов И.С. Интерактивно-графический интерфейс программы DDM полнопрофильного анализа поликристаллов / И.С. Якимов, Л.А. Соловьев, Залого А.Н., Я.И. Якимов // Сборник тезисов VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск. 2008.
22. Залого А.Н. Моделирование кристаллической структуры комплексных соединений платиновых металлов с помощью параллельных вычислений на основе генетических алгоритмов и данных рентгеновской дифракции / Залого А.Н., Дубинин П.С., Кирик С.Д., Мулагалеев Р.Ф, Соловьев Л.А., Якимов И.С. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2016 9. Issue 1. 105-117.

---

Подписано в печать \_\_. \_\_. 2016. Заказ № \_\_

Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 70 экз.

Типография Сибирского федерального университета

660041 Красноярск, пр. Свободный, 82а