

Title: 3D electron diffraction: A new era in nanocrystallography

Abstract: Crystallography of nanocrystalline materials has undergone a major transformation in recent years with the advent of three-dimensional electron diffraction (3D ED). This approach enables the collection of single-crystal-quality data from nanometer-sized crystals, allowing atomic structure determination of materials previously inaccessible due to limited crystallinity. Although electron diffraction was long considered less suitable for accurate structure determination due to strong multiple scattering, the development of 3D-ED acquisition methods and nanometer-scale electron probes has significantly improved data quality. These advances allow structure solution of inorganic, organic, metal–organic, and biological materials from crystals far smaller than those required for X-ray diffraction, making 3D-ED a major breakthrough in structural science.

While electron diffraction is conceptually similar to X-ray diffraction, its theoretical treatment differs because of dynamical effects. In 3D-ED, these effects are substantially reduced, enabling routine structure determination using standard crystallographic software within the kinematical approximation. This presentation outlines key aspects and advances in electron diffraction, along with its fundamentals within the kinematical framework, and briefly addresses dynamical theory. It also demonstrates how partial atomic charges in chemical compounds can be experimentally determined from 3D ED data. Finally, a novel *ab initio* phasing method, based on physically motivated relationships linking the stationary Schrödinger and Poisson equations via effective (kinematical) Bloch-wave coefficients, is introduced. The approach employs gradient-based optimization and a reflection-promotion strategy analogous to that used in classical crystallographic Direct Methods, and has been validated on experimental datasets, yielding accurate atomic structures.

ΤΙΤΛΟΣ: Από τους ναοκρυστάλλους στις τρισδιάστατες δομές — πώς η ηλεκτρονική περίθλαση ανοίγει νέους δρόμους στη δομική ανάλυση

Περίληψη: Η κρυσταλλογραφία ναοκρυσταλλικών υλικών έχει γνωρίσει τα τελευταία χρόνια μια επανάσταση με την εμφάνιση της τρισδιάστατης ηλεκτρονικής περίθλασης (3D-ED). Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη συλλογή δεδομένων ποιότητας μονοκρυστάλλου από κρυστάλλους διαστάσεων στην τάξη μεγέθους των ναομέτρων, καθιστώντας δυνατό τον προσδιορισμό της ατομικής δομής υλικών που προηγουμένως ήταν απρόσιτα λόγω της περιορισμένης κρυσταλλικότητάς τους. Αν και η περίθλαση ηλεκτρονίων θεωρούνταν για πολλά χρόνια λιγότερο κατάλληλη για ακριβή δομικό προσδιορισμό, εξαιτίας της εμφάνισης φαινομένων όπως η έντονη πολλαπλή σκέδαση των ηλεκτρονίων, η ανάπτυξη μεθόδων συλλογής δεδομένων 3D-ED και ναομετρικής δέσμης ηλεκτρονίων έχει βελτιώσει σημαντικά την ποιότητα των δεδομένων. Οι εξελίξεις αυτές, μεταξύ άλλων, επιτρέπουν την επίλυση δομών ανόργανων, οργανικών, μεταλλο-οργανικών και βιολογικών υλικών από κρυστάλλους πολύ μικρότερους από αυτούς που απαιτούνται για περίθλαση ακτίνων-Χ, καθιστώντας τη 3D-ED μία από τις σημαντικότερες εξελίξεις στη δομική επιστήμη.

Παρόλο που η περίθλαση ηλεκτρονίων είναι εννοιολογικά παρόμοια με την περίθλαση ακτίνων-Χ, η παρουσία φαινομένων δυναμικής σκέδασης σε αυτήν περιορίζει σε μεγάλο βαθμό τη διαχείριση των δεδομένων της. Στην 3D-ED, τα φαινόμενα αυτά μειώνονται σημαντικά, επιτρέποντας τον συστηματικό προσδιορισμό δομών με τη χρήση καθιερωμένου κρυσταλλογραφικού λογισμικού στο πλαίσιο της κινηματικής προσέγγισης. Η παρουσίαση αυτή περιγράφει τις βασικές πτυχές και τις πρόσφατες εξελίξεις στην ηλεκτρονική περίθλαση, καθώς και τα θεμελιώδη στοιχεία της στο πλαίσιο της κινηματικής προσέγγισης, και αναφέρεται συνοπτικά στη δυναμική θεωρία. Επιπλέον, γίνεται αναφορά στον προσδιορισμό των μερικών ατομικών φορτίων σε χημικές ενώσεις από πειραματικά δεδομένα 3D-ED. Τέλος, εισάγεται μια καινοτόμος μέθοδος *ab initio* προσδιορισμού φάσεων, βασισμένη σε σχέσεις μεταξύ των εξισώσεων Schrödinger και Poisson μέσω κινηματικών συντελεστών κυμάτων Bloch. Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιεί βελτιστοποίηση με καταβατική κλίση (gradient descent) και παρόμοια στρατηγική με αυτήν των κλασικών Άμεσων Μεθόδων της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ, ενώ έχει ελεγχθεί σε πειραματικά σύνολα δεδομένων, παρέχοντας ακριβείς ατομικές δομές.