



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

---

## Индексирование дифрактограмм

*version 3.2 @ 08.11.2011*

---

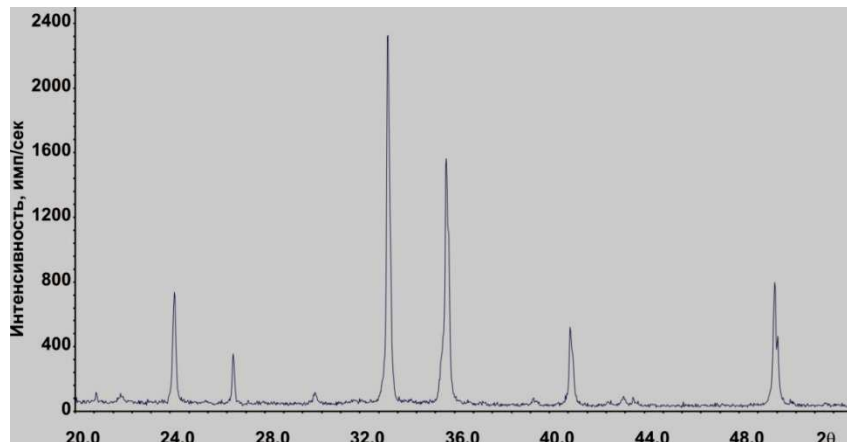
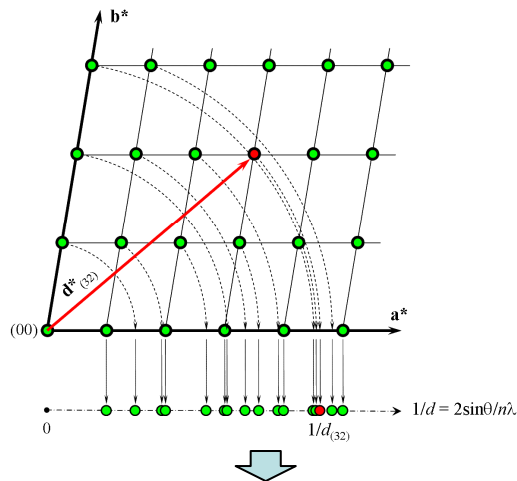
**Москва 2011**

# Задача индцирования

Наша цель - определить параметры элементарной ячейки

Проблема:

в порошковой дифракции трехмерная картинка спроецирована на одну ось (эквивалентная МОДУЛЮ вектора рассеяния)



Набор межплоскостных расстояний  
 $d = \lambda/2\sin\theta$  -  
получаем профильным анализом

$$\frac{1}{d^2} = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|^2$$

$$Q = \frac{10000}{d^2}$$

Очень неудачное обозначение -  
Это - HE вектор рассеяния

## Связь $d$ и параметров элементарной ячейки

Общее выражение для  $d$  (т.е. для триклинной сингонии):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl}{ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \gamma} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Несколько проще для высших сингоний

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

**Кубическая**

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4h^2 + k^2 + hk}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

**Гексагональная**

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

**Тетрагональная**

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

**(Орто)ромбическая**

«Средние сингонии»

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

**Моноклинная**

## Индицирование: постановка задачи

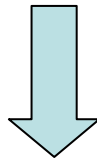
---

$$\frac{1}{d^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhk + Ehl + Fkl$$

**Для набора линий с неизвестными  $hkl$  необходимо подобрать индексы**

The only problem is : **TIME**. Calculations for the triclinic case with 1000 steps for each of the six cell parameters would lead to 1.000.000.000.000.000.000 (10<sup>18</sup>) tests, which corresponds to many centuries at the current speed of... However, an exhaustive search is quite manageable in grid search mode with a step of 0.01 Angstrom for cubic/hexagonal/tetragonal crystal systems.

(A. Le Bail)



McMaille is a "brute force" program that can be "almost exhaustive" in grid search mode, provided the grid steps are very short.

## Индицирование: постановка задачи

---

**Indexing is more an art than a science**  
**A. Le Bail**

### Методы индицирования рентгенограмм

1. Аналитические (вручную)
2. Подбор изоструктурного соединения
3. Автоиндицирование (программы)
4. Метод гомологии

# Искусственный пример: индцирование дифрактограммы «гипотетического кубического соединения»

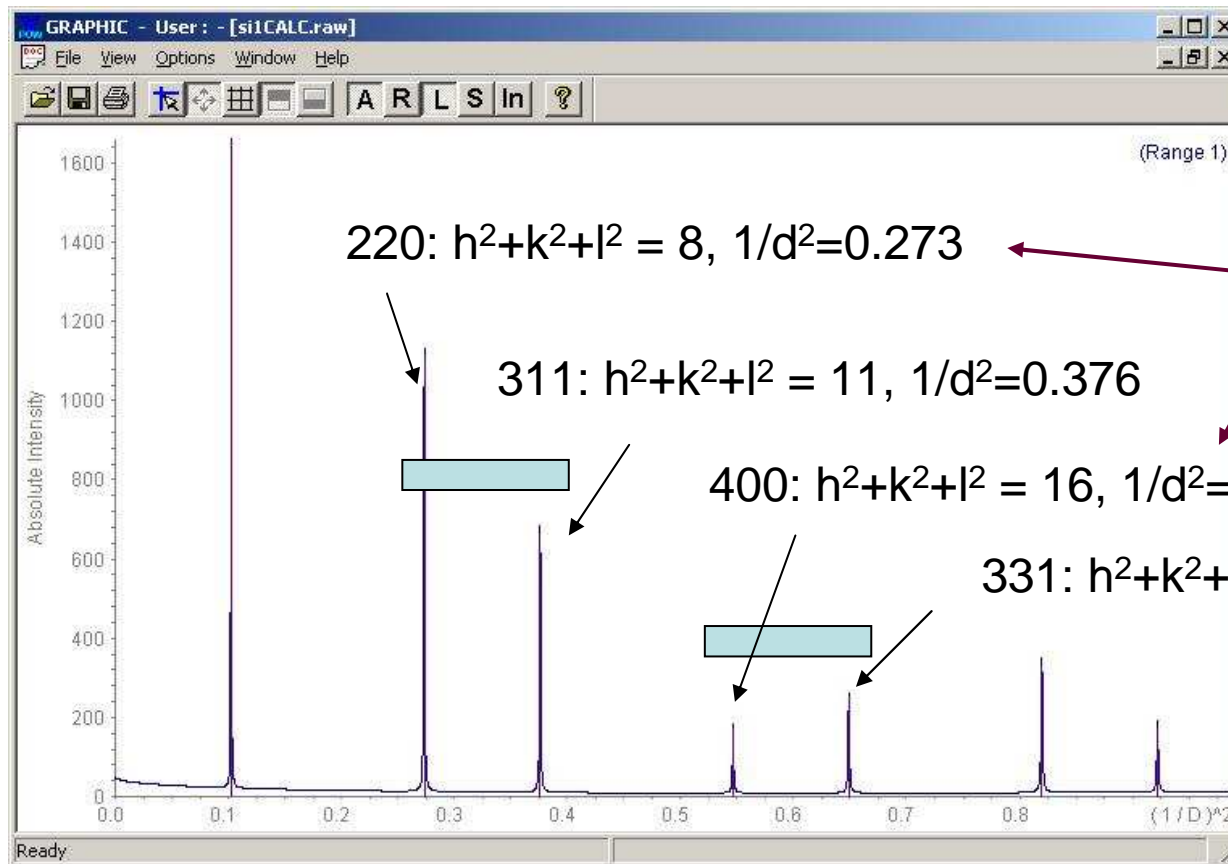
---

примитивная  
кубическая решетка,  
 $a = 10\text{\AA}$

$$Q = \frac{10000}{d^2}$$

	$2\theta$	$d$	$Q$	$h$	$k$	$l$
1	8.8357	10.0000	100	1	0	0
2	12.5081	7.0711	200	1	1	0
3	15.3345	5.7735	300	1	1	1
4	17.7246	5.0000	400	2	0	0
5	19.8367	4.4721	500	2	1	0
6	21.752	4.0825	600	2	1	1
7	25.1684	3.5355	800	2	2	0
8	26.7225	3.3333	900	2	2	1
9	28.1971	3.1623	1000	3	1	0
10	29.604	3.0151	1100	3	1	1
11	30.9526	2.8868	1200	2	2	2
12	32.2502	2.7735	1300	3	2	0

# Реальный пример: Si стандарт: $a \sim 5.41 \text{ \AA}$



# Средние сингонии

	D[h]	#[Y]	h[Y]	k[Y]	l[Y]	Q[Y]	A[Y]	B[Y]
1	8	11.051	0	0	1	156.25	-	1
2	4	22.206	0	0	2	625	-	4
3	3	29.757	1	0	0	1111.11111	1	-
4	2.80899	31.832	1	0	1	1267.35888	-	-
5	2.66667	33.58	0	0	3	1406.24648	-	8.99998
6	2.4	37.442	1	0	2	1736.11111	-	-
7	2.12132	42.584	1	1	0	2222.22294	2	-
8	2.05046	44.132	1	1	1	2378.46846	-	-
9	2	45.306	0	0	4	2500	-	16
10	1.99309	45.472	1	0	3	2517.36494	-	-
11	1.87409	48.539	1	1	2	2847.20746	-	-
12	1.6641	55.148	1	0	4	3611.11367	-	-
13	1.66011	55.292	1	1	3	3628.49283	-	-
14	1.6	57.559	0	0	5	3906.25	-	25
15	1.5	61.799	2	0	0	4444.44444	4	-
16	1.47431	62.998	2	0	1	4600.68371	-	-
17	1.45521	63.921	1	1	4	4722.24656	-	-
18	1.41176	66.135	1	0	5	5017.39456	-	-
19	1.40449	66.522	2	0	2	5069.47163	-	-
20	1.34164	70.00	2	1	0	5555.56207	5.00001	-
21	1.33333	70.581	0	0	6	5625.02813	-	36.00018
22	1.32316	71.206	2	1	1	5711.83	-	-
23	1.30736	72.201	2	0	3	5850.72403	-	-
24	1.27739	74.174	1	1	5	6128.48286	-	-
25	1.272	74.541	2	1	2	6180.53083	-	-
26	1.21842	78.427	1	0	6	6736.06023	-	-
27	1.2	79.87	2	0	4	6944.44444	-	-
28	1.1985	79.99	2	1	3	6961.83816	-	-
29	1.14286	84.755	0	0	7	7656.21172	-	48.99976
30	1.12887	86.058	1	1	6	7847.15329	-	-
31	1.11417	87.476	2	1	4	8055.5849	-	-
32	1.09431	89.484	2	0	5	8350.63044	-	-

Пример:  
 тетрагональная ячейка  
 $a = 3\text{\AA}$   
 $c = 8\text{\AA}$

два независимых ряда по Q  
 (hk0) + (00l)



# Напоминание 1: систематические погасания

---

часть теоретически возможных рефлексов может отсутствовать:

- центрировка
- открытые элементы симметрии
- «случайные» погасания

$$\mathbf{F}: h+k; k+l; h+l = 2n$$

$$\mathbf{I}: h+k+l = 2n$$

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{i kr} = \int \rho_{xyz} e^{i kr} d^3 r$$

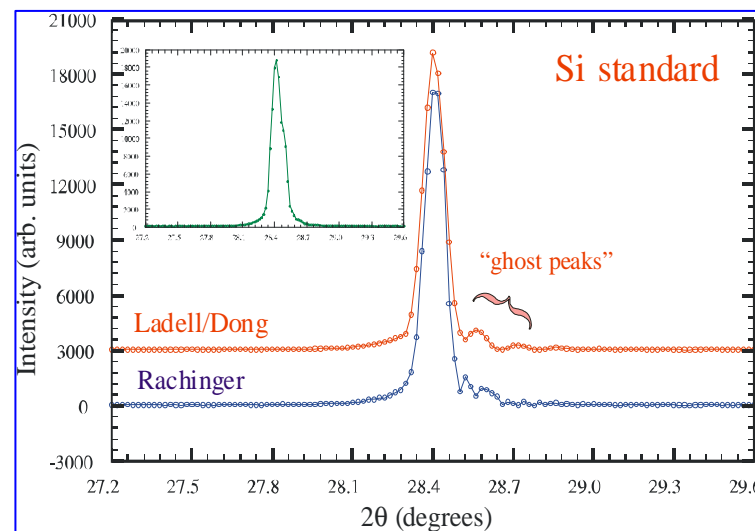
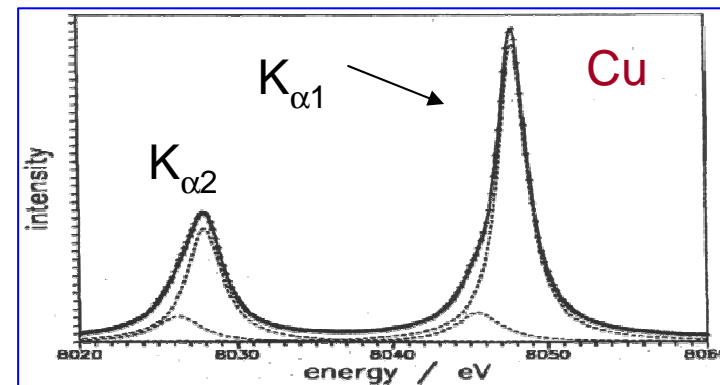
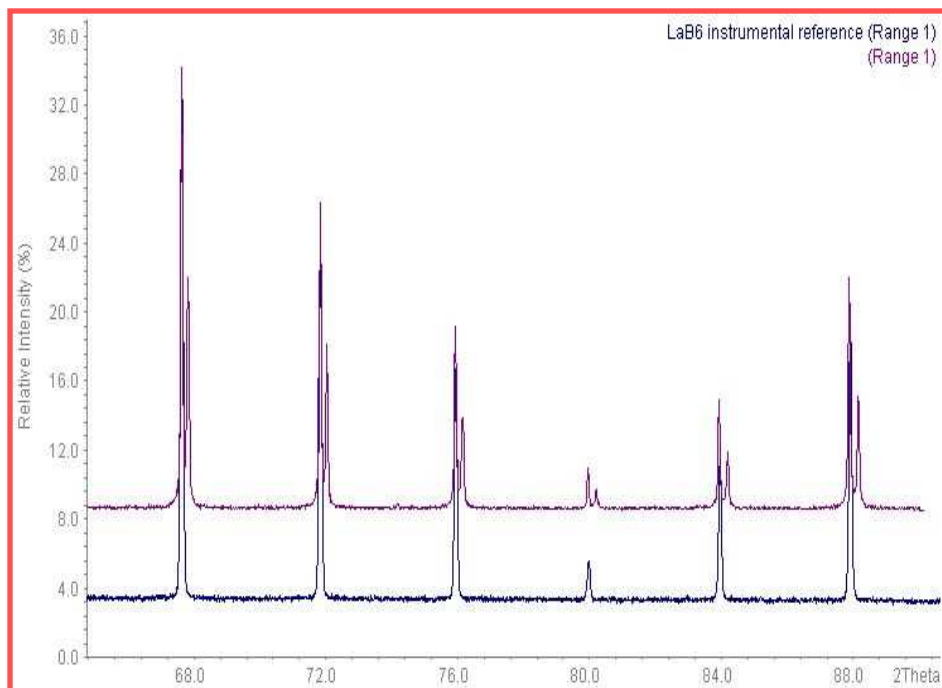
Можно определить пространственную группу на основании анализа систематических погасаний

Два основных алгоритма (по названиям соответствующих программ):

- DASH
- EXPO

## Напоминание 2: немонохроматичность...

“ $\alpha_2$ -stripping”:  
математическое «удаление второго пика»



## Напоминание о некогерентности (продолжение)

альтернатива  $\alpha_2$ -stripping -  
профильный анализ как 2 компоненты

- например, Xfit / профиль FP.  
или WinXPow (с ограничениями)

Background / Overall Parameters

Max. order: 6

Function:  Tchebyshev  Power series

0. order	1. order	2. order	3. order	4. order
0	0	0	0	0
<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed
5. order	6. order	7. order	8. order	9. order
0	0	0	0	0
<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed

Fix all Free all Add empirical background

Add Alpha2 Peaks Intensity ratio Alpha2:1: 0.5  Fixed

Use Asymmetry

Steps	H/L	S/L
50	0.0225	0.02
	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed

(H/L + S/L) / 2  H/L, S/L

OK Cancel

## Напоминание: три основные сложности при индицировании

---

- 1) примеси
- 2) неточное определение положения пиков  
(систематические ошибки)
- 3) "dominant zone"



необходимо постараться минимизировать инструментальные ошибки, приводящие к сдвигу положения пиков (напр.,  $\cos(\theta) / \sin(2\theta)$  в Б-Б геометрии)

предпочтительно использование внутреннего стандарта (Si, Ge...)

необходимо корректное описание профиля («хорошая» профильная функция, асимметрия...)

## Пробоподготовка, съемка ...

---

Powder indexing is not like structure analysis, which works well on good data, and will usually get by on poor data given a little more time and attention. Powder indexing works beautifully on good data, but **with poor data it will usually not work at all.**

"Data accuracy for powder indexing" – R. Shirley - NBS Spec. Publ. 567 (1980)

# Типичные ошибки при индицировании

## Почему это важно?

очень легко проиндицировать рентгенограмму неправильно

- в более низкой симметрии
- с завышенными параметрами элементарной ячейки
- одну фазу как смесь и наоборот

Пример: автоиндицирование по алгоритму Wisser (Treor)  
эталона Si ( $a \sim 5.41 \text{ \AA}$ )

INDEX - User : File : si1CALC.pft

File View Index Refine Help

P W V L R ?

Number of solutions accepted :

	cubic	hexagonal	tetragonal	orthorhombic			
	3	0	0	0			
Nr	System	a	b	c	FOM	Unind.	Volume
1	Cubic	5.4109	5.4109	5.4109	221.3	0	158.4
2	Cubic	7.6522	7.6522	7.6522	115.3	0	448.1
3	Cubic	9.3720	9.3720	9.3720	79.0	0	823.2

F(7)

$a' = a \cdot \sqrt{2}$

$a' = a \cdot \sqrt{3}$

## Иллюстрация важности точного определения $\{d_i\}$

$$2\theta^{\text{exp}} = 2\theta^{\text{th}} + ZS + x_1 * \cos(\theta) + x_2 * \sin(2\theta)$$

Тот же самый массив данных - Si - стандарт ( $a \sim 5.41 \text{ \AA}$ )  
Заданы произвольные значения  $x_1 + x_2$

INDEX - User : File : qsierr1.pft

File View Index Refine Help

Number of solutions accepted :

cubic	hexagonal	tetragonal	orthorhombic
0	3	0	0

Nr	System	a	b	c	FOM	Unind.	Volume
1	Hexag	6.8276	6.8276	14.6431	10.5	0	591.2
2	Hexag	10.0947	10.0947	13.3153	11.3	0	1175.1
3	Hexag	10.7808	10.7808	6.6225	9.8	0	666.6

## Иллюстрация важности точного определения $\{d_i\}$ : продолжение

---

$$2\theta^{\text{exp}} = 2\theta^{\text{th}} + ZS + x_1 * \cos(\theta) + x_2 * \sin(2\theta)$$

```
Symmetry : Cubic P
Initial cell parameters :
Cell_A : 5.4110
Refined cell parameters :
Cell_A : 5.4124(5)
Cell_Volume: 158.55(3)
Number of single indexed lines : 7
Number of unindexed lines : 0
```

```
2Theta zeropoint : 0.150(8)
```

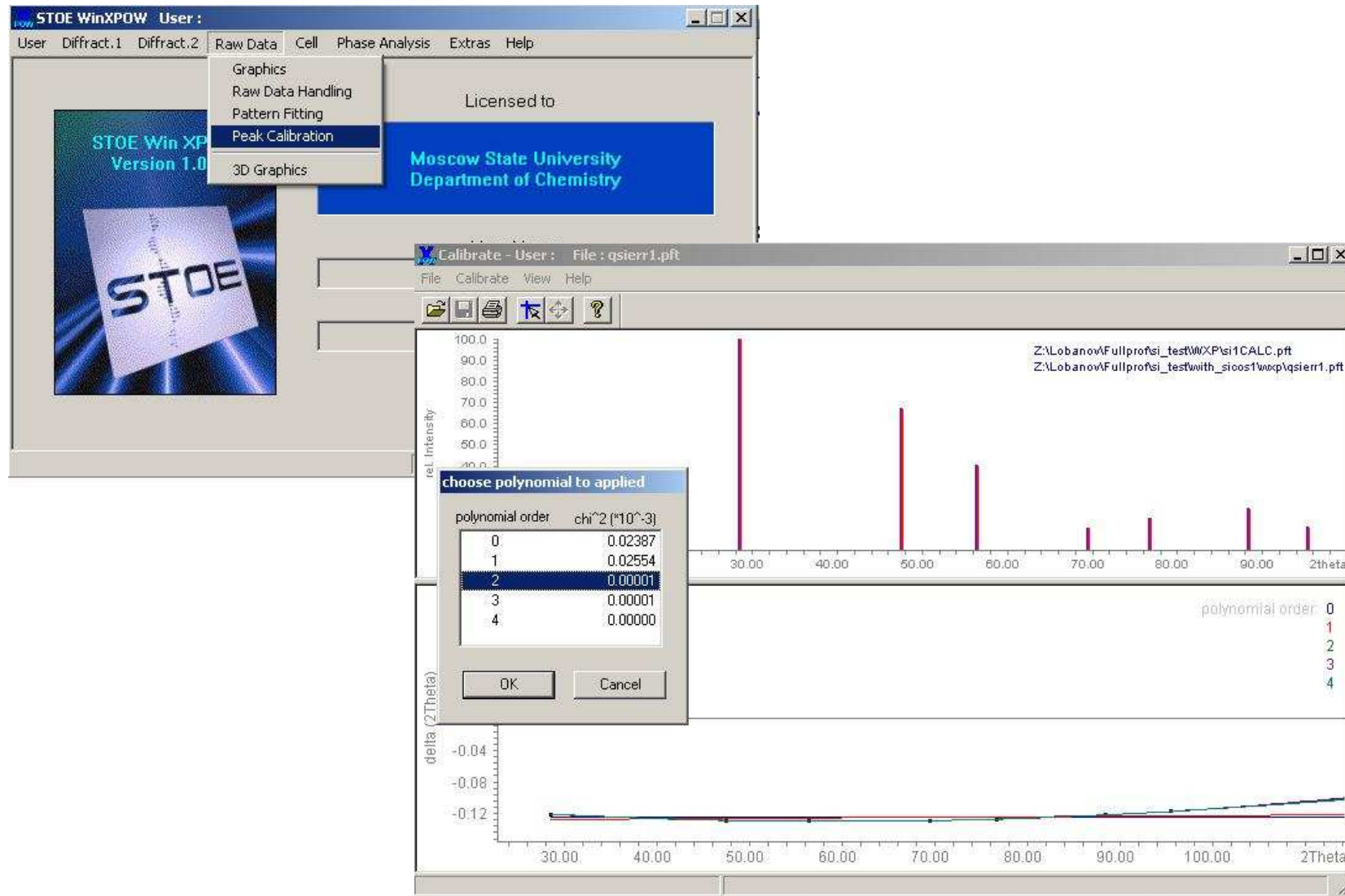
```
Final 2Theta window : 0.0200
```

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	28.531	1	1	1	28.542	-0.0107	100.0	3.1260	3.1249
2	47.479	2	2	0	47.475	0.0044	66.8	1.9134	1.9136
3	56.338	3	1	1	56.332	0.0059	39.8	1.6317	1.6319
4	69.406	4	0	0	69.401	0.0053	10.3	1.3530	1.3531
5	76.688	3	3	1	76.685	0.0032	15.0	1.2416	1.2417
6	88.408	4	2	2	88.410	-0.0018	19.5	1.1048	1.1048
7	95.375	5	1	1	95.381	-0.0061	10.6	1.0417	1.0416

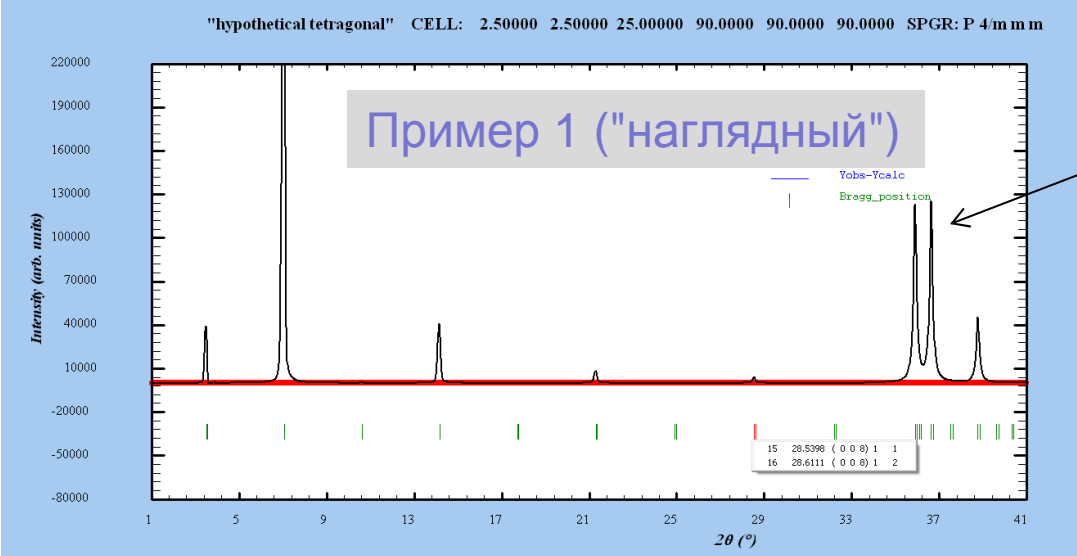
**большинство программ  
поддерживает опцию уточнения  
«сдвига нуля»,  
но мы не знаем его величину до  
индексирования,  
БЕЗ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА**



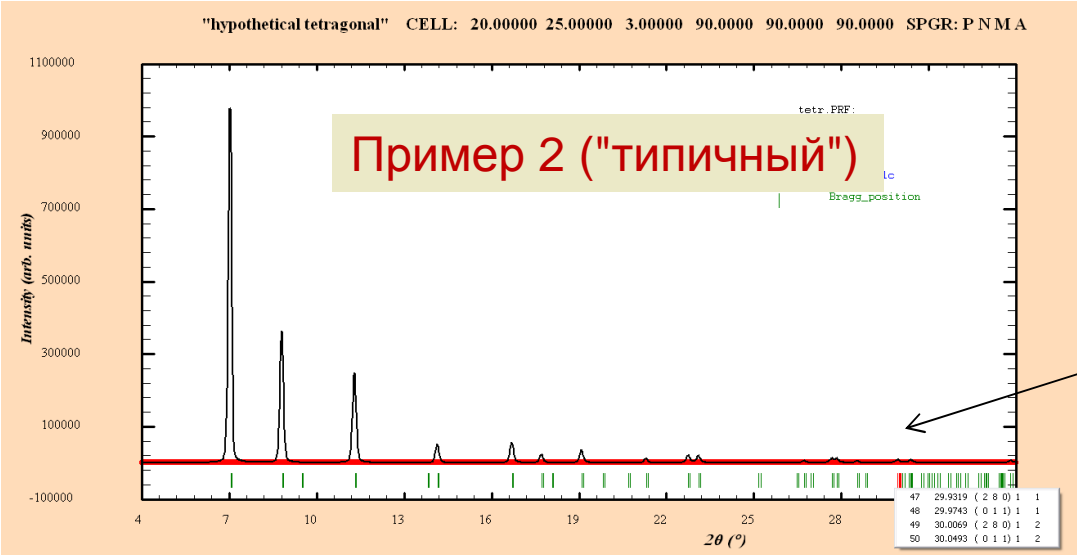
# Метод внутреннего стандарта в WinXPow



# Проблема "dominant zone"



первый рефлекс с (hk)-компонентой - (100)



дополнительно Pnma: 00l: l=2n

первый рефлекс с l-компонентой (011)

# Проблема неоднозначного выбора ЭЯ (geometrical ambiguities)

---

Напомним:

гексагональная сингония

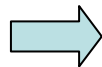
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

ромбическая сингония

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

частный случай:

$$\begin{aligned} a_o &= a_h/2 \\ b_o &= a_h \sqrt{3}/2 \\ c_o &= c_h \end{aligned}$$



$$1/d^2 = 4h_o^2/a_h^2 + 4k_o^2/3a_h^2 + l^2/c^2$$

$$h' = h+k$$

$$k' = h-k$$

$$1/d^2 = 4/3a_h^2 (h'^2 + h'k' + k'^2) + l^2/c^2$$

## “Классические” алгоритмы и программы автоиндирования

---

### **ITO**

J.Visser, J.Appl.Cryst. **2**, 89-95 (1969)

Основан на математических соотношениях в обратной решётке.  
Особенно удобен для низших симметрий.

### **TREOR**

P.-E. Werner et. al, J.Appl.Cryst. **18**, 367-370 (1985)

Использует метод проб и ошибок при переборе Миллеровских индексов для выбранных базовых линий.  
Особенно удобен для ромбической и высших симметрий.

### **DICVOL**

A.Boultif & D.Louër, J.Appl.Cryst. **24**, 987-993 (1991)

Метод последовательного разложения.  
Работает для всех симметрий

**Все вместе? – пакет «Crysfire»**

## Новые подходы / алгоритмы

---

- генетические алгоритмы (“GAIN”)
- singular value decomposition (SVD)
- ...

Z. Kristallogr. **219** (2004) 783–790

© by Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München

### **Renewed interest in powder diffraction data indexing**

Jörg Bergmann<sup>I</sup>, Armel Le Bail<sup>\*,II</sup>, Robin Shirley<sup>III</sup> and Victor Zlokazov<sup>IV</sup>

## Критерии правильности индицирования

---

1. Отклонение от расчётных значений.
2. Количество возможных линий.

Критерий  $M_{20}$  (Де-Вольф)

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \overline{\varepsilon} N_{\text{poss.}}},$$

где

$Q_{20}$  - значение  $Q_{\text{эксп.}}$  для 20-й линии;

$N_{\text{poss.}}$  - число теоретически возможных линий, включая полученную 20-ю;

$\overline{\varepsilon}$  - среднее расхождение между  $Q_{\text{расч.}}$  и  $Q_{\text{эксп.}}$  для всех линий с  $Q \leq Q_{20}$

$M_{20} > 30$  : индицирование корректно  
(как правило!!!)

## Критерии правильности индцирования - 2

---

### Критерий $F_N$ (Figure-of-Merit) (Смит-Снайдер)

$$F_N = \left( \frac{1}{|\overline{\Delta 2\theta}|} \right) \left( \frac{N}{N_{\text{poss.}}} \right),$$

где  $N$  - количество наблюдаемых линий;

$N_{\text{poss.}}$  - число теоретически возможных линий;

$|\overline{\Delta 2\theta}|$  - средняя абсолютная разница между  $2\theta_{\text{расч.}}$  и  $2\theta_{\text{эксп.}}$ .

$F_{30} > 20$  : индцирование корректно  
(как правило!!!)

## Практические советы

---

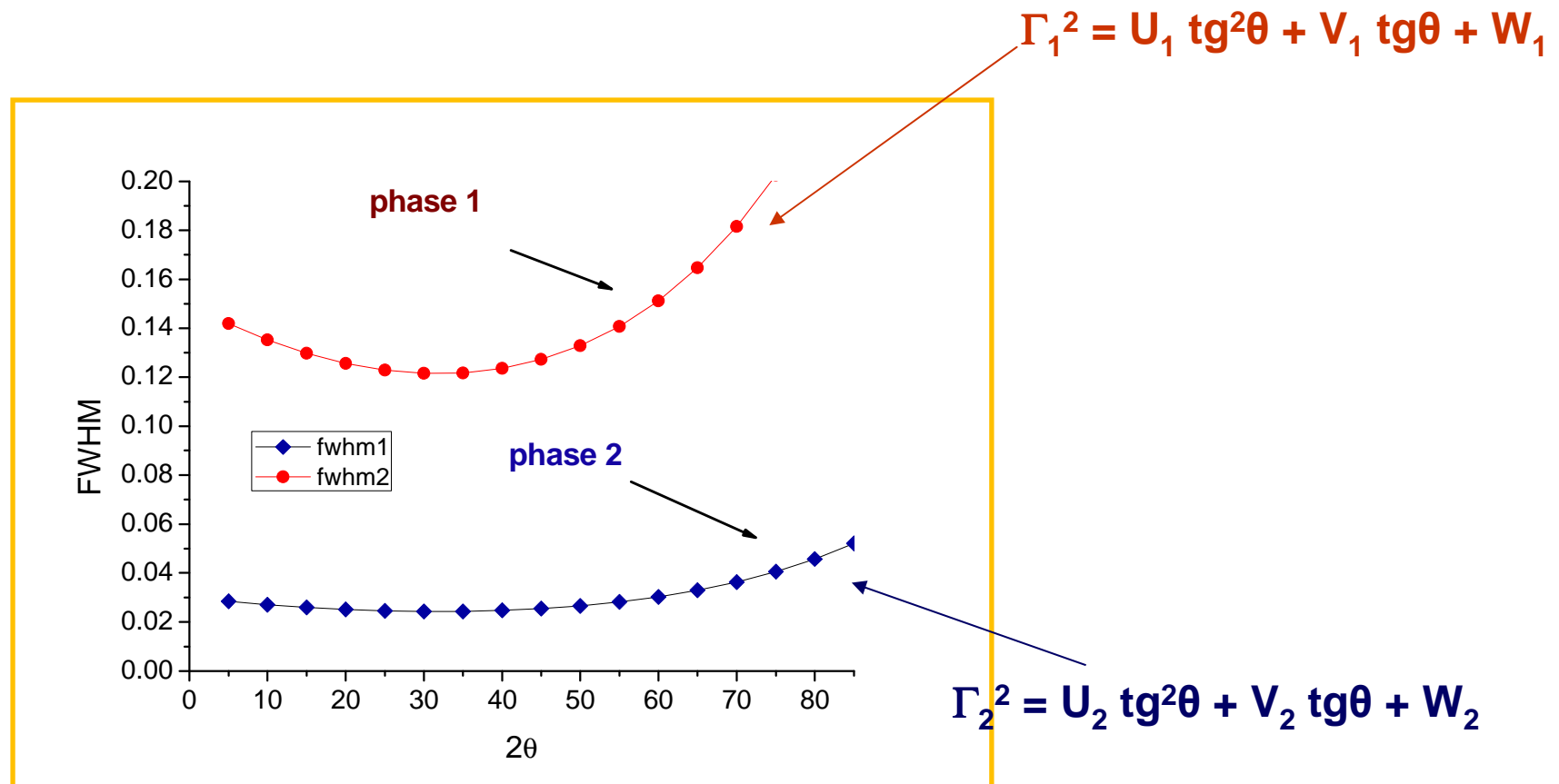
1) сначала имеет смысл сделать индицирование по основным (самым интенсивным) линиям

2) разброс ошибок  $\Delta Q$ : должен быть случайным (+/-):  
если есть систематика - скорее всего, есть систематическая ошибка определения  $\{d_i\}$



# Индицирование смеси неизвестных фаз

лучший подход (неуниверсален):  
разделение по разной полуширине и ее угловой зависимости



## Уточнение параметров ЭЯ: постановка задачи

---

Но в любом случае:

$$\frac{1}{d^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhk + Ehl + Fkl$$

Тогда для  $n$  рефлексов:

$$Ah_1^2 + Bk_1^2 + Cl_1^2 + Dh_1k_1 + Eh_1l_1 + Fk_1l_1 = Q_1$$

$$Ah_2^2 + Bk_2^2 + Cl_2^2 + Dh_2k_2 + Eh_2l_2 + Fk_2l_2 = Q_2$$

$$Ah_3^2 + Bk_3^2 + Cl_3^2 + Dh_3k_3 + Eh_3l_3 + Fk_3l_3 = Q_3$$

...                      ...                      ...                      ...                      ...

$$Ah_n^2 + Bk_n^2 + Cl_n^2 + Dh_nk_n + Eh_nl_n + Fk_nl_n = Q_n$$

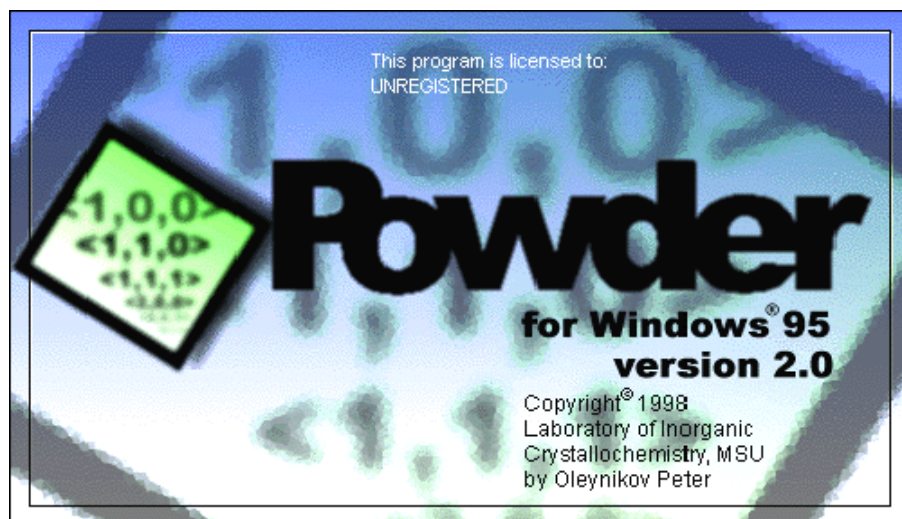
**Подбор наилучшего набора {A..F}:  
решается (обычно) методом МНК**

## Уточнение параметров ЭЯ: практика

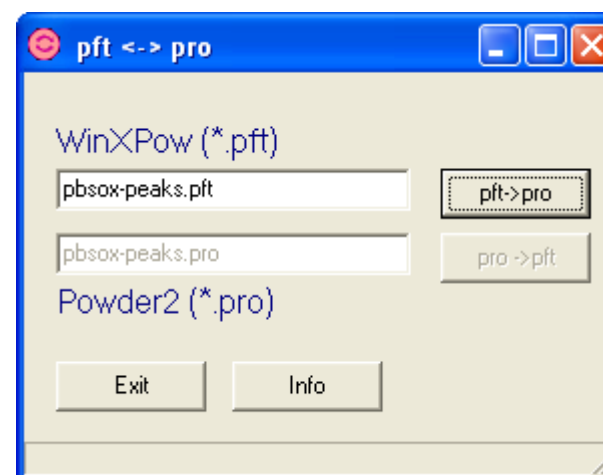
---

существует огромное количество программ для уточнения параметров ЭЯ

***очень удобная программа «для целей обучения-понимания»  
«Powder 2» (П.Н. Олейников)  
- не поддерживает «zero shift»***

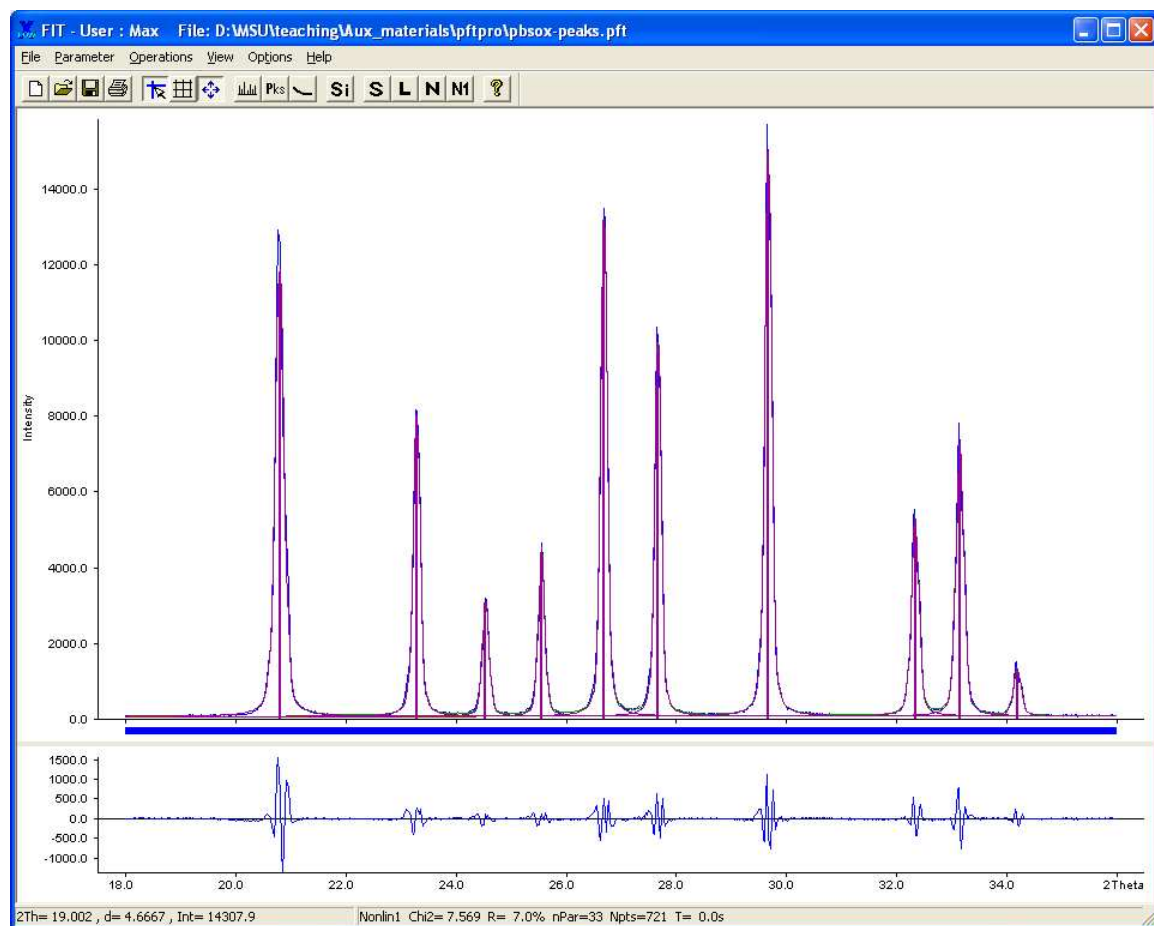


конвертер  
WinXPow -> Powder2



## Уточнение параметров ЭЯ: Powder 2

Пример: рентгенограмма  $\text{PbSO}_4$  из комплекта примеров «Fullprof»



наличие  $\alpha_2$ -компоненты игнорировали

# Уточнение параметров ЭЯ: Powder 2

orthorhombic P-centred cell parameters:  
 a = 8.500(0)  
 b = 5.400(0)  
 c = 6.900(0)  
 Volume = 316.71(0)  
 F(5) = 18.2(0.0196, 14)  
 M(5) = 39.3( 1.32, 14)

Set error window  
 Please enter dQ or 2Th value  
 3.000  
 delta Q error  
 2Theta error

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/Io	h	k	l	Q(calc)	deltaQ
1	20.799	4.2674	549.13	78	---	---	---	not indexed	---
2	23.285	3.8171	686.33	53	---	---	---	not indexed	---
3	24.539	3.6247	761.12	20	2	0	1	763.67	-2.55
4	25.552	3.4833	824.17	29	---	---	---	not indexed	---
5	26.687	3.3377	897.65	88	2	1	0	896.57	1.08
6	27.665	3.2219	963.33	66	---	---	---	not indexed	---
7	29.666	3.0090	1104.47	100	2	1	1	1106.61	-2.13
8	32.334	2.7665	1306.59	35	---	---	---	not indexed	---
9	33.146	2.7006	1371.13	49	0	2	0	1371.74	-0.61
10	34.186	2.6207	1456.01	8	3	0	1	1455.71	0.30

опция 1:

начинаем с примерных значений параметров ЭЯ (напр., данные по изоструктурному соединению)



опция 2:

начинаем с индексов Миллера отдельных рефлексов: (110) перовскита и т.п.



orthorhombic P-centred cell parameters:  
 a = 8.5373(2)  
 b = 5.401200(7)  
 c = 6.96151(6)  
 Volume = 321.006(4)  
 F(3) = 0.0(0.0000, 0)  
 M(3) = 0.0( 0.00, 0)

N	2Th(obs)	D(obs)	Q(obs)	I/Io	h	k	l	Q(calc)	deltaQ
1*	20.799	4.2674	549.13	78	0	1	1	549.13	0.00
2*	23.285	3.8171	686.33	53	1	1	1	686.33	0.00
3	24.539	3.6247	761.12	20	---	---	---	not indexed	---
4	25.552	3.4833	824.17	29	---	---	---	not indexed	---
5	26.687	3.3377	897.65	88	---	---	---	not indexed	---
6	27.665	3.2219	963.33	66	---	---	---	not indexed	---
7	29.666	3.0090	1104.47	100	---	---	---	not indexed	---
8	32.334	2.7665	1306.59	35	---	---	---	not indexed	---
9*	33.146	2.7006	1371.13	49	0	2	0	1371.13	0.00
10	34.186	2.6207	1456.01	8	---	---	---	not indexed	---

# Модификации метода Ритвельда для уточнения параметров ячейки

---

## Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection

Armel Le Bail<sup>a)</sup>

*Laboratoire des Oxydes et Fluorures, CNRS UMR 6010, Université du Maine, avenue O. Messiaen,  
72085 Le Mans Cedex 9, France*

Терминология / названия:

“pattern matching” / “profile matching” / “structureless fit”...

алгоритмы  Pawley  
Le Bail

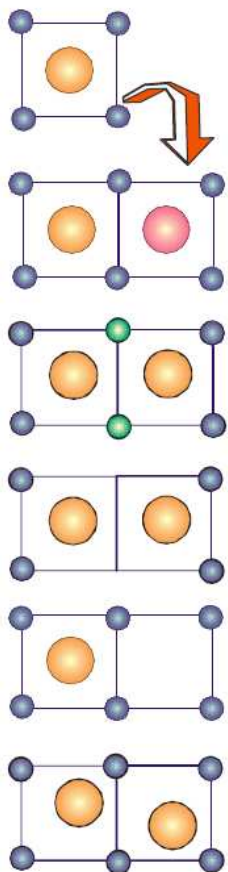
## Метод гомологии для индицирования рентгенограмм

Нужно ли всегда применять “brute force” программы для автоматического индицирования или во многих случаях проблема может быть решена с применением карманного калькулятора, опираясь на знание кристаллохимии?

Можем ли мы извлечь полезную информацию из интенсивностей рефлексов для успешного индицирования рентгенограммы?

Можем ли предположить модель структуры при определении параметров элементарной ячейки?

# Сверхструктура



1. Упорядочение катионов

2. Упорядочение анионов

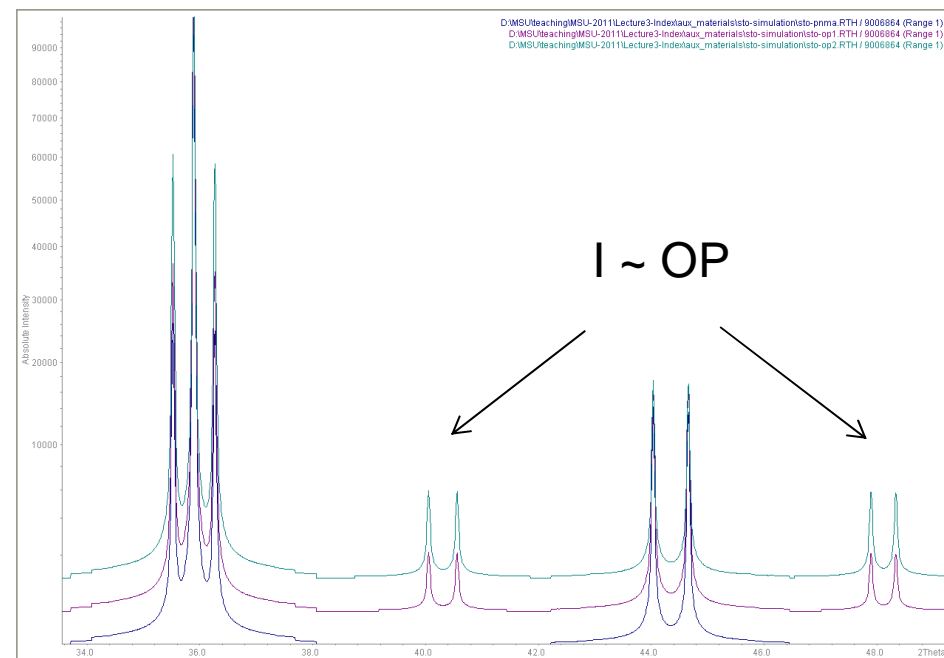
3. Вакансии в анионной подрешётке

4. Вакансии в катионной подрешётке

5. Смещения атомов из идеальных позиций

На дифрактограмме:

-расщепление  
«субструктурных» рефлексов  
-появление новых  
 («сверхструктурных») рефлексов





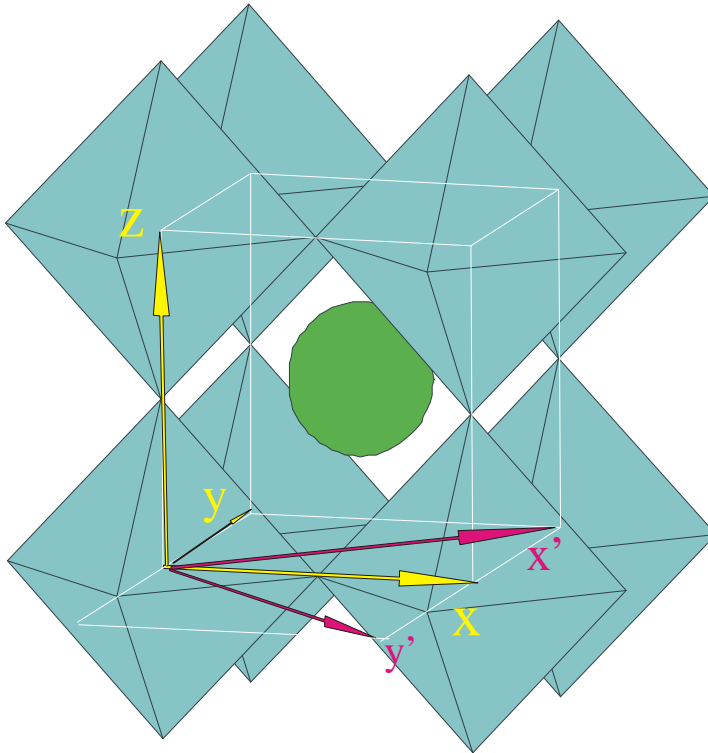
## Метод гомологии: алгоритм

---

1. Подбор субъязычки
2. Определение типа искажения
3. Проверка типа искажения
4. Индексирование сверхструктурных рефлексов

## Матрица перехода: пример

---



$$x' = x + y$$

$$y' = x - y$$

$$z' = 2z$$

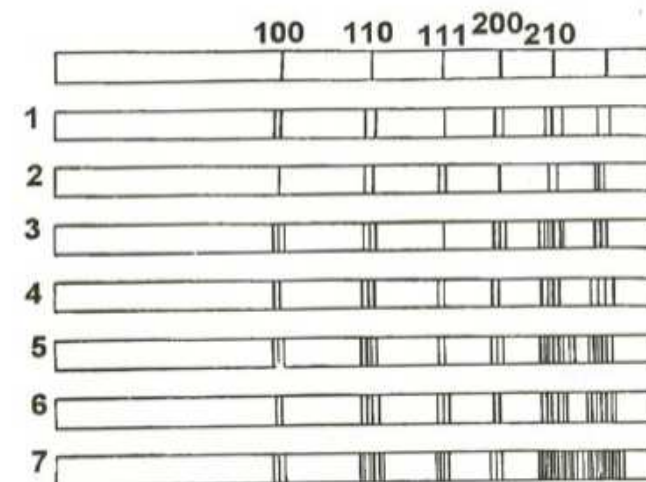
$$NEW = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} OLD$$

Это - в частности, самый распространенный тип искажения в перовскитах:  
тип  $GdFeO_3$  (пространственная группа  $Pnma$ )

# Использование метода гомологии: определение типа искажения

Distortions of Primitive Cubic Lattice  
(Miller indices and multiplicity factors)

Symmetry, Lattice type	Matrix	Indices			
		100	110	111	200
Cubic, P	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	100 3	110 6	111 4	200 3
Tetragonal, P	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	100, 001 2, 1	110, 101 2, 4	111 4	200, 002 2, 1
Trigonal, R	$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	101 3	012, 110 3, 3	021, 003 3, 1	202 3
Orthorhombic P	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	100, 010, 001 1, 1, 1	110, 101, 011 2, 2, 2	111 4	200, 020, 002 1, 1, 1
Orthorhombic C	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	110, 001 2, 1	200, 020, 111 1, 1, 4	201, 021 2, 2	220, 002 2, 1
Monoclinic, P	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	100, 010, 001 1, 1, 1	110, 011, 10-1, 101 2, 2, 1, 1	11-1, 111 2, 2	200, 020, 002 1, 1, 1
Monoclinic, C	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	110, 001 2, 1	200, 020, 11-1, 111 1, 1, 2, 2	20-1, 201, 021 1, 1, 1	220, 002 2, 1
Triclinic, P*	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	100, 010, 001	1-10, 110, 01-1, 011, 10-1, 101	111, 1-11, -111, 11-1	200, 020, 002



# Метод гомологии: простой пример

## Индексирование рентгенограммы $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}(\text{O},\text{F})_3$

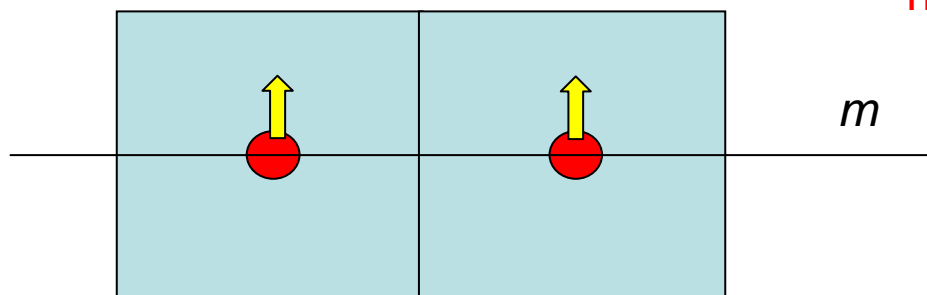
d, Å	I, %	Q	Q <sub>subcell</sub>	hkl <sub>subcell</sub>	Splitting	hkl
4.0453	4.4	611	653	100	001	001
3.7931	10.8	695			100, 010	100
2.7661	100.0	1307	1350	110	101, 011	101
2.6791	41.2	1393			110	110
2.2332	18.1	2005	2005	111	111	111
2.0242	13.8	2440	2613	200	002	002
1.8940	23.1	2787			200, 020	200

1. Анализ Q серий для субъячейки определяет тип решетки – примитивная кубическая
2. Расщепление рефлексов отвечает тетрагональному искажению
3. Соотношение интенсивностей для расщепленных рефлексов позволяет приписать индексы Миллера и определить параметры
7. Уточнение параметров ячейки:  
 $a = 3.7893(7)\text{Å}$ ,  $c = 4.048(1)\text{Å}$

# Сверхструктура без увеличения ячейки???

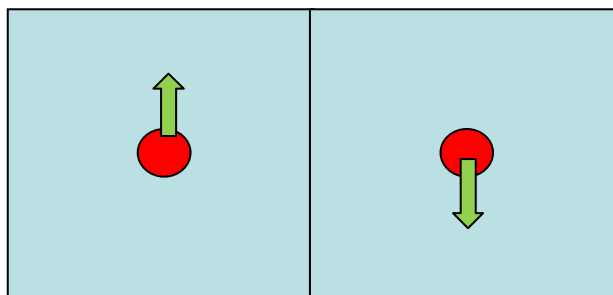
---

сегнетоэлектрики



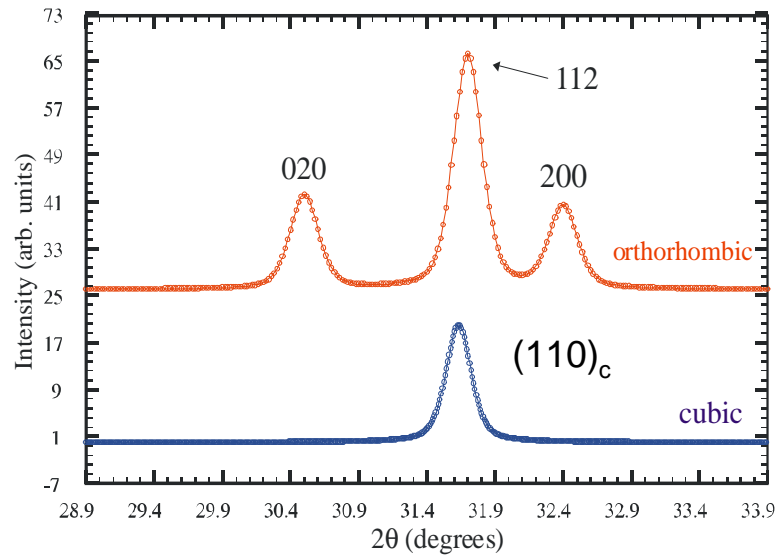
элементарная ячейка не меняется,  
но симметрия – меняется (понижается)

при антисегнетоэлектрическом переходе ячейка удваивается  
*примечание: если уже не была удвоена вследствие других эффектов*



# Метод гомологии: преобразование различных векторов

обратное пространство:  
преобразование индексов Миллера

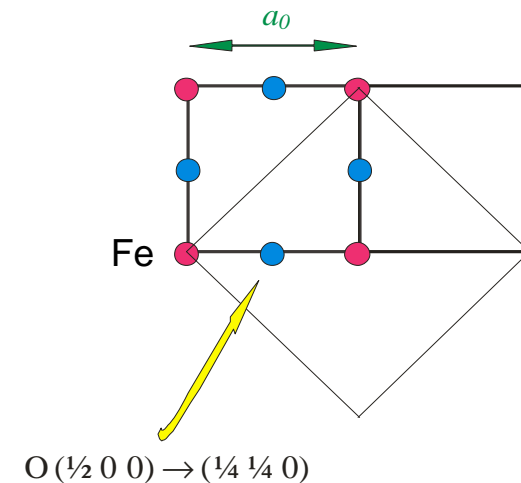


- компоненты вектора  $\alpha$  преобразуются *обратно* к матрице  $A$  = преобразуются **контравариантно** при преобразовании базиса

- компоненты вектора  $\beta$  преобразуются с матрицей преобразования  $A$ , говорят, что эти компоненты **преобразуются ковариантно** при изменении базиса

прямое пространство:  
преобразование координат атомов

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$



# Переходы группа-подгруппа

---



$Pnma$  (сокращенная запись) =  $P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$  (полная запись)

Три альтернативные установки:

$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$  (стандартная) =  $Pnma$

$P 2_1/b 2_1/n 2_1/m$  (циклическая перестановка - 1) =  $Pbnt$

$P 2_1/m 2_1/c 2_1/n$  (циклическая перестановка - 2) =  $Pmcp$

то есть переход:

$P n m a (P 2_1/m 2_1/c 2_1/n) \rightarrow P 1 2_1/c 1 (P2_1/c)$

# Как найти координаты атомов в сверхструктуре

Пример:  $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ :  $\text{Pnma} (\text{Pmcsn}) \rightarrow \text{P2}_1/\text{c}$   
*без изменения размера элементарной ячейки*

3 практических способа

- вручную (интернациональные таблицы++)
- “Cryscon” и т.п.
- программы теоретико-группового анализа ФП (см. ниже)

$\text{Pnma}$ :

$\text{Mn} @ 4b \{ (00\frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}00) + (0\frac{1}{2}0) + (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) \}$

$\text{Pmcsn}$ :

*[для этой позиции так получилось что координаты при цикл. перестановке не изменяются]*

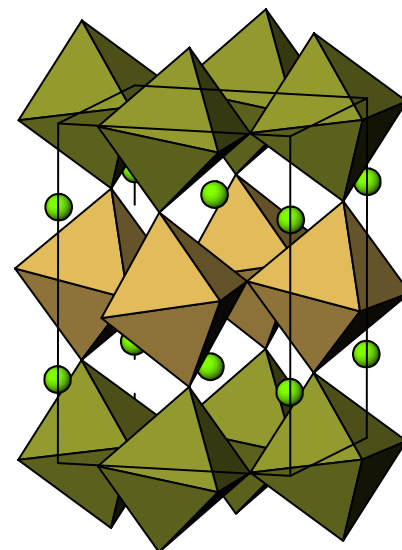
$\text{Mn} @ 4b \{ (00\frac{1}{2}) + (\frac{1}{2}00) + (0\frac{1}{2}0) + (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) \}$

$\text{P2}_1/\text{c}$ : **две позиции**

(2b):  $(\frac{1}{2}00) + (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

(2a):  $(0\frac{1}{2}0) + (00\frac{1}{2})$

аналогично расщепляются позиции кислорода  
(не все)



*При увеличении ячейки в ручном способе появляется дополнительная стадия  
– преобразование координат с помощью обратной матрицы перехода*

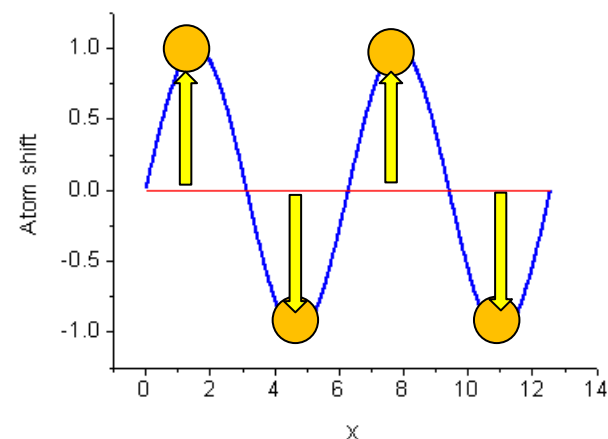
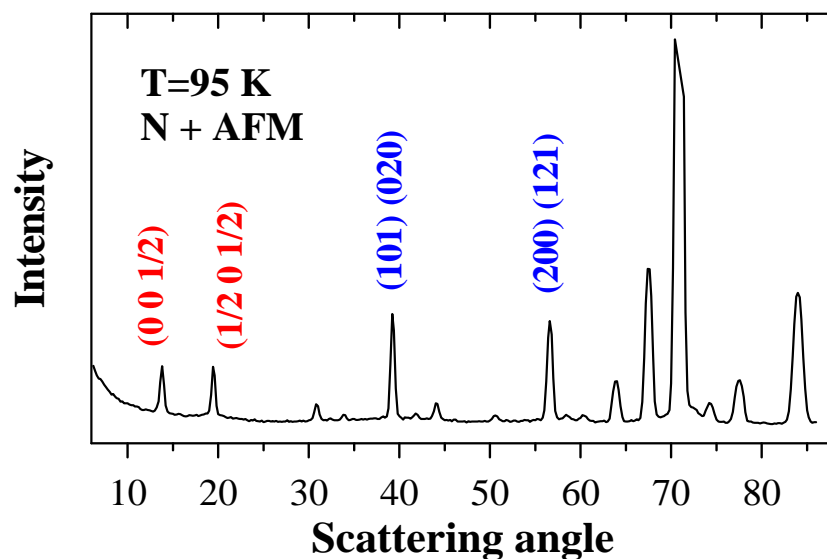
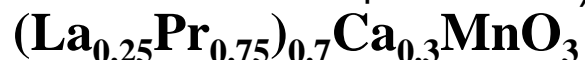


# Концепция "волнового вектора (магнитной) структуры"

МОЖНО ВМЕСТО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОВОЙ ЯЧЕЙКИ УВЕЛИЧЕННОГО ОБЪЕМА ИСПОЛЬЗОВАТЬ ТУ ЖЕ ЯЧЕЙКУ И ДРОБНЫЕ ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА

$$Q = g + k$$

Пример (дифракция нейтронов –  
из лекций ОИЯИ)



описание – как  
«волна смещений атомов»

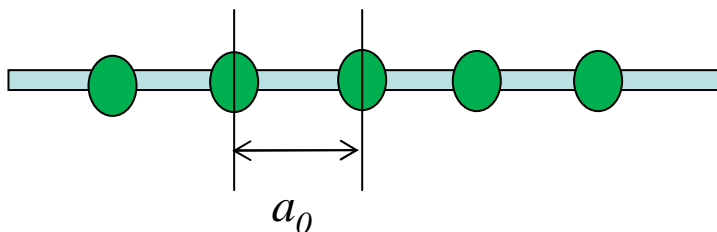
*(единственно возможна  
для несоразмерно  
модулированных структур)*

# Эквивалентность: 1D случай

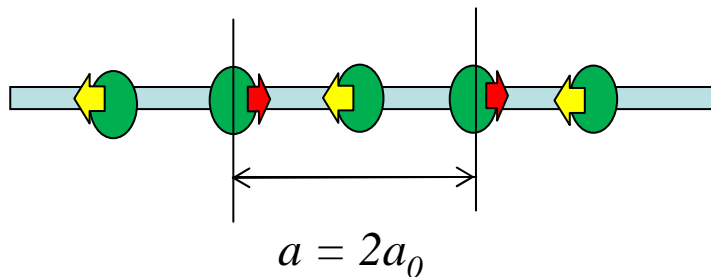
$$1/d^2 = h^2 / a^2$$



$$d = a / h$$



цепочка Пайерлса



Первый рефлекс ( $h=1$ ):

исходная цепочка

$$d = a_0$$

модулированная цепочка

$$h = 1$$

в терминах новой

«элементарной ячейки»

$$d = a = 2a_0 = a_0/h$$

$$h = 1/2$$

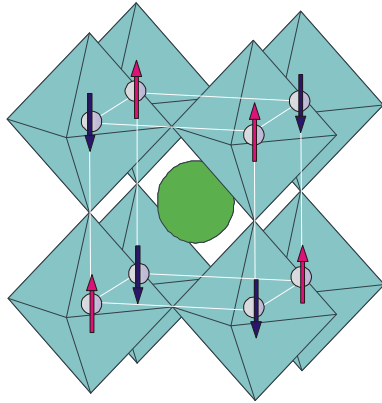
в терминах старой

«элементарной ячейки»

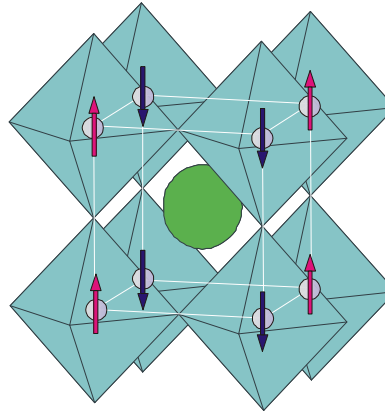
# Примеры

---

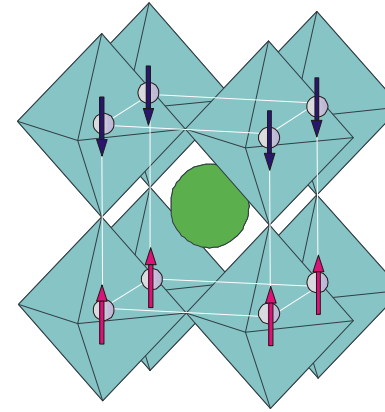
$$Q = g + k$$



G-type  
 $k = ( \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} )$



C-type  
 $k = ( \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 )$



A-type  
 $k = ( 0 0 \frac{1}{2} )$

рассмотрение для атомных смещений и магнитных моментов аналогично, кроме деталей (вектор / псевдовектор...)

*Аксиальный вектор (англ. axial, осевой) или псевдовектор — величина, преобразующаяся как вектор при операциях поворота, но, в отличие от вектора, не меняющая свой знак при инверсии (обращении знака) координат.*

## Систематический подход к сверхструктуре (фазовые переходы)

---

Строгая математика -  
на теории фазовых переходов Ландау + теории групп

Идея: фазовый переход - по одному неприводимому представлению

Описано в справочнике:  
Isotropy subgroups of the 230 crystallographic space groups  
(Авторы: Harold T. Stokes, Dorian M. Hatch)

методы аналогичны классификации нормальных колебаний для  
ИК (Раман) - спектроскопии

*Harold T. Stokes, Dorian M. Hatch*  
*«Introduction to isotropy subgroups and displacive phase transitions»*

## Систематический подход к сверхструктуре (фазовые переходы)

---

Компьютерная программа: «Isotropy»

ISODISPLACE is a tool for exploring the structural distortion modes of crystalline materials. It **provides a user-friendly interface** to many of the algorithms used by the Isotropy Software Suite

<http://stokes.byu.edu/isodisplace.html>

Новый термин – «Distortion-Mode Rietveld Refinement»:

refines symmetry-motivated distortion-mode amplitudes  
rather than atomic xyz coordinates

### **ИЗОТРОПИИ ГРУППА**

*множество  $G_x$  таких элементов заданной группы  $G$ , действующей на множестве  $M$  как группа преобразований, которые оставляют неподвижной точку  $x$ . Это множество оказывается подгруппой в  $G$  и называется группой изотропии точки  $x$ .*

*В этом же смысле употребляются термины:*

*стационарная подгруппа, стабилизатор,  $G$ -централизатор*

## Пример: искаженные перовскиты / нотация Глэзера

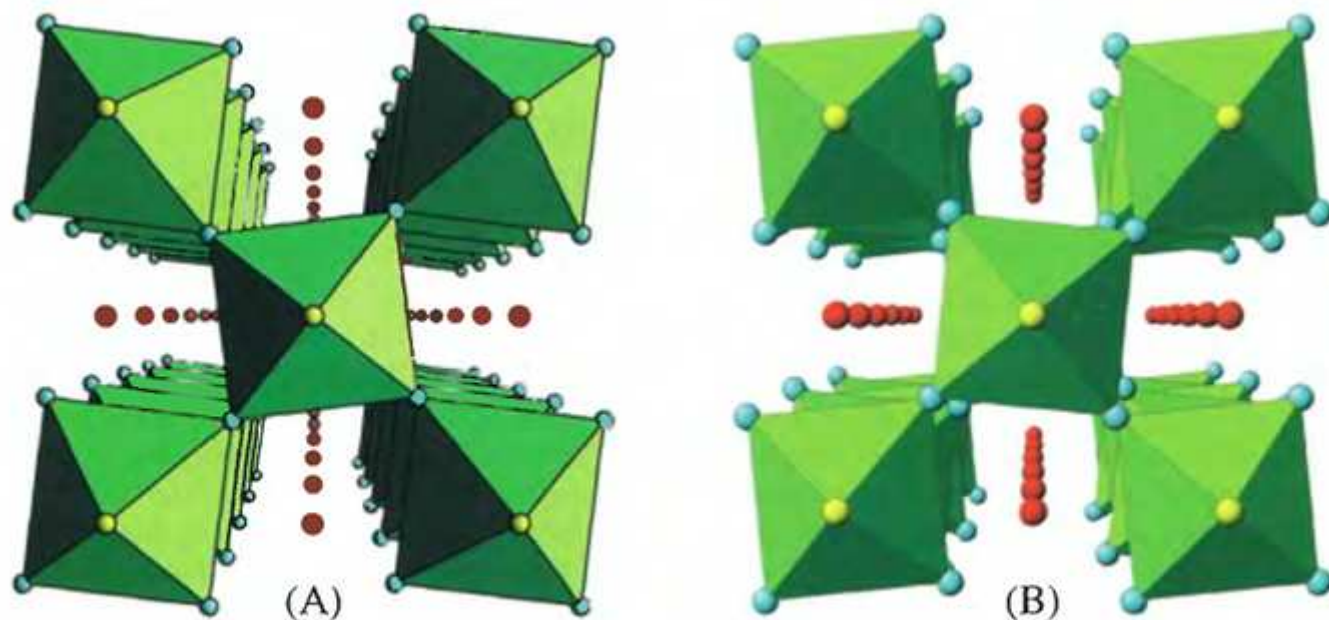


Fig. 2.1. Perspective views of: (A) the tilt system  $a^0a^0c^+$  generating the space group  $P4/mbm$  by in-phase tilting of octahedra; (B) the tilt system  $a^0a^0c^-$  generating the space group  $I4/mcm$  by anti-phase tilting of octahedra. A-site cations shown as red circles, X(1) anions as yellow circles and X(2) anions as blue circles.

$a^0a^0c^+$

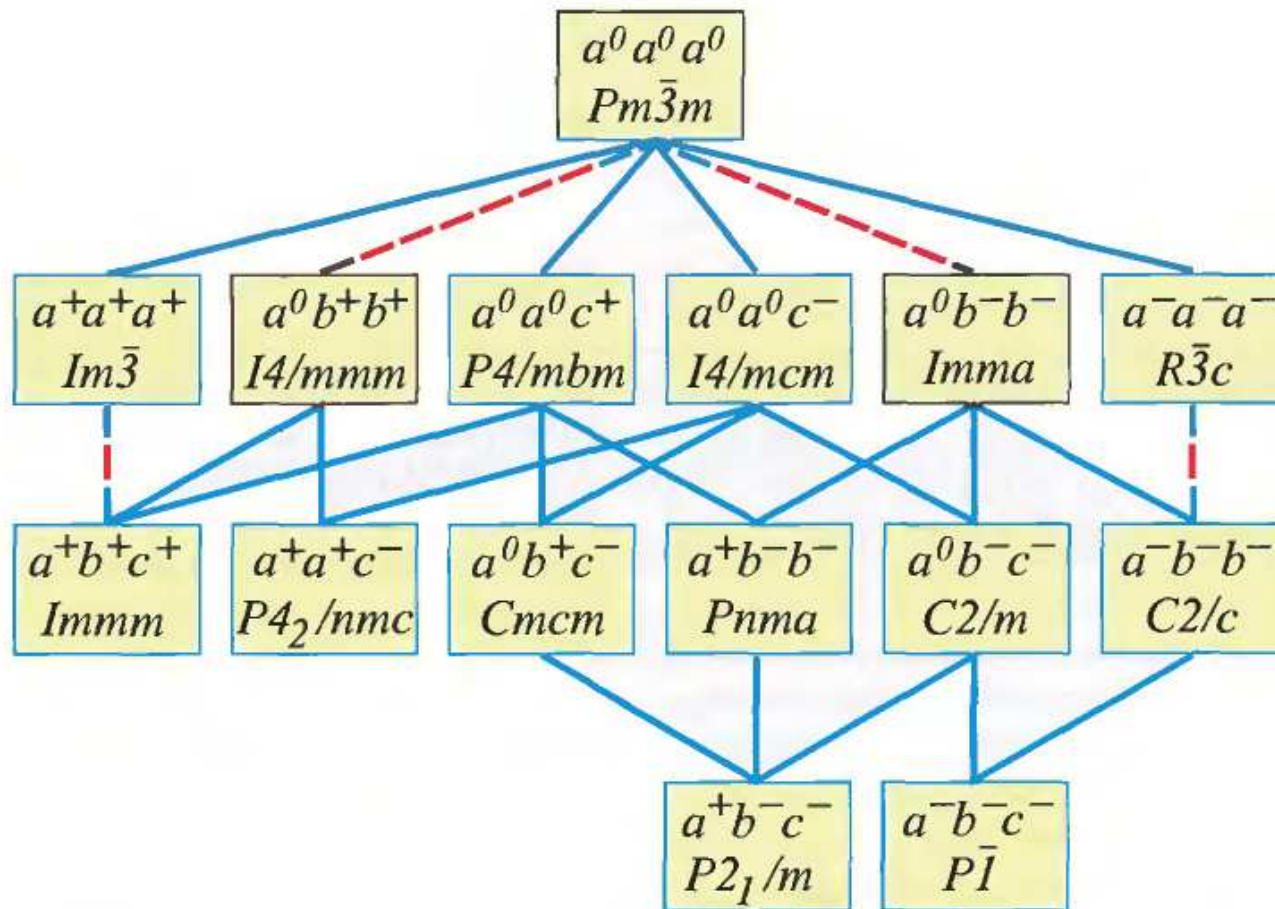
$a^0a^0c^-$

23 СИСТЕМЫ

*R.H. Mitchell, «Perovskites: Modern and Ancient»*

# Применение ТГ методов

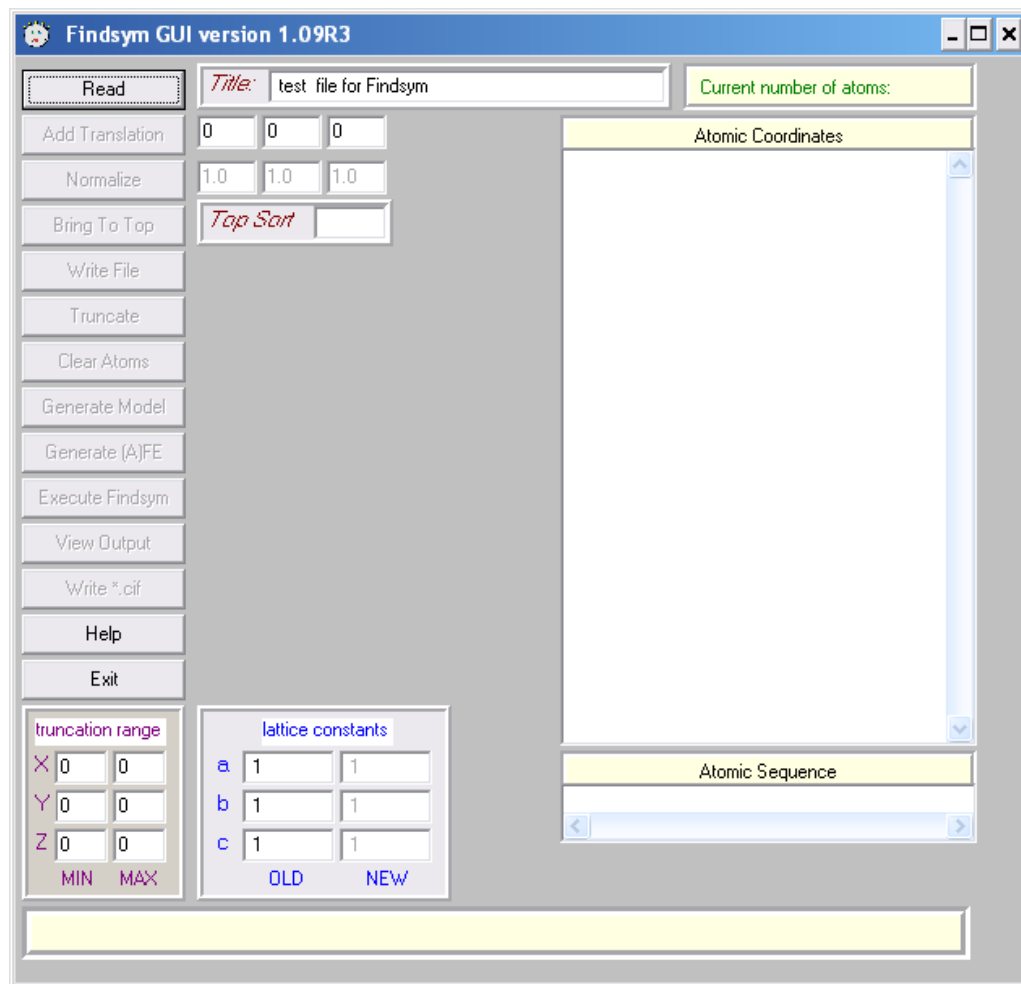
Применение к перовскитам - "разрешенные" Глэзеровские системы



## Другое интересное ПО

### Findsym

определяет пространственную группу по заданным координатам атомов



- написана той же группой в BYU (H.T. Stokes ++)
- есть "скромный" графический интерфейс ("FFS")



### Supercell

для определения ячейки сверхструктуры

- написана разработчиками пакета Fullprof
- синтаксис входного файла - Фуллпрофовский

реализовано два алгоритма:

- 1) "новая элементарная ячейка" ( $a' = ma_{0\dots}$ )
- 2) волновой вектор  
(подходит для модулированных структур)

**СПАСИБО  
ЗА ВНИМАНИЕ**