



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

---

# Практические подходы к индицированию дифрактограмм

---

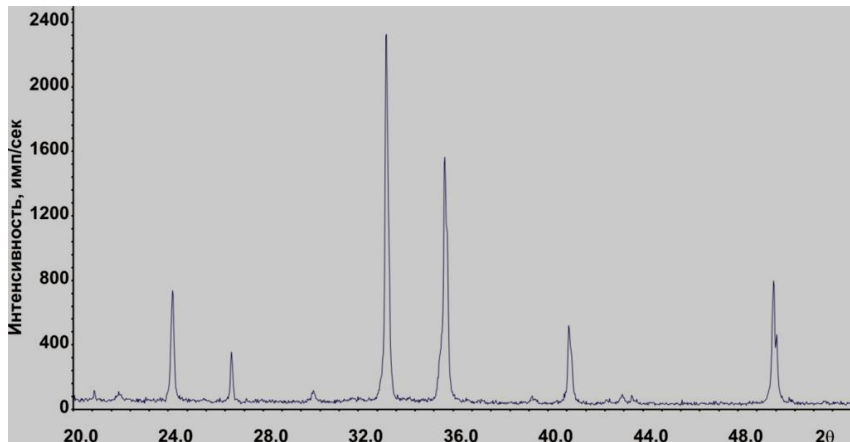
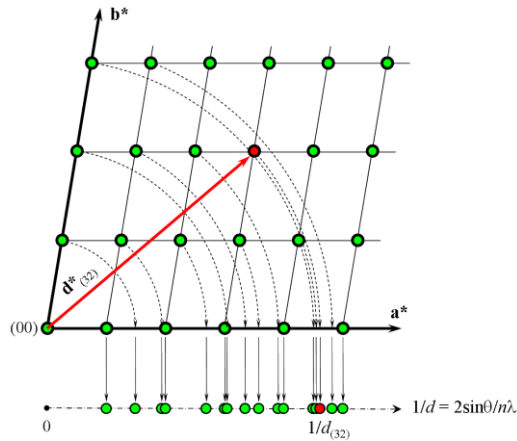
**Москва 2011**

# «В чем вообще проблема?»

Наша цель - определить параметры элементарной ячейки

Проблема:

в порошковой дифракции трехмерная картинка спроецирована на одну ось



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 – НЕ вектор рассеяния

# Связь $d$ и параметров элементарной ячейки

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

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

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**

## Индексирование: постановка задачи

---

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

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

Методы индексирования рентгенограмм

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

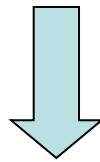
**Indexing is more an art than a science**  
**A. Le Bail**

## «Фундаментальная проблема»

---

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 ( $10^{18}$ ) 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.

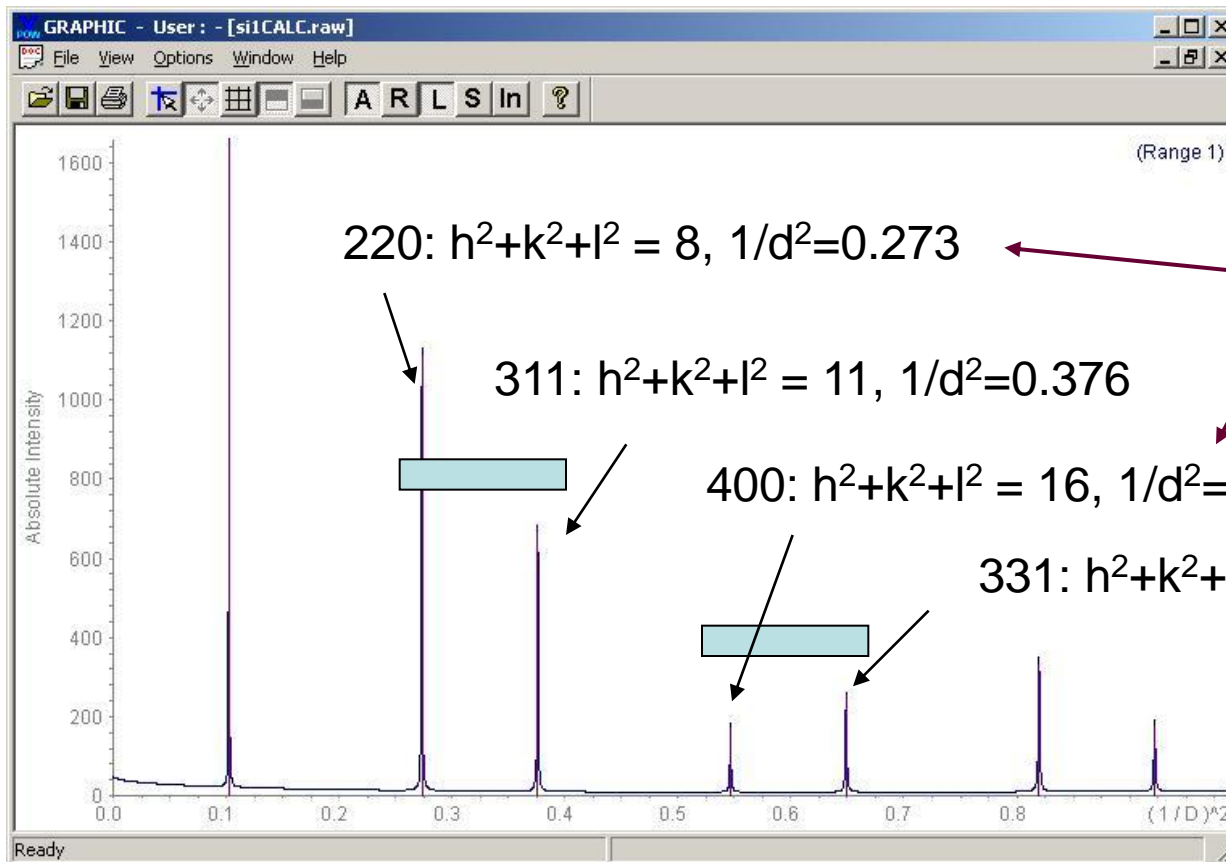
# Искусственный пример: индцирование дифрактограммы «гипотетического кубического соединения»

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

	$2\theta$	$d$	$Q$	$h$	$k$	$l$
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

# Пример 2: Si стандарт: $a \sim 5.41 \text{ \AA}$

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



# Напоминание: систематические погасания

---

часть теоретически возможных рефлексов может отсутствовать:

- центрировка
- открытые элементы симметрии
- «случайные» погасания

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

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

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

Можно определить пространственную группу на основании анализа систематических погасаний

Если >1 возможности: обычно выбирается наиболее симметричная (если нет экспериментальных данных в пользу обратного - напр., сегнетоэлектричество)



# Средние сингонии

	D[Å]	$\theta$ [°]	h[°]	k[°]	l[°]	Q[Å]	A[°]	B[°]
1	8	11,051	0	0	1	1250	–	1
2	4	22,206	0	0	2	2500	–	2
3	3	29,757	1	0	0	3333,33333	1	–
4	2,80899	31,832	1	0	1	3559,99843	–	–
5	2,66667	33,58	0	0	3	3749,99531	–	3
6	2,4	37,442	1	0	2	4166,66667	–	–
7	2,12132	42,584	1	1	0	4714,04597	1,41421	–
8	2,05046	44,132	1	1	1	4876,95444	–	–
9	2	45,306	0	0	4	5000	–	4
10	1,99309	45,472	1	0	3	5017,33489	–	–
11	1,87409	48,539	1	1	2	5335,92303	–	–
12	1,6641	55,148	1	0	4	6009,25425	–	–
13	1,66011	55,292	1	1	3	6023,69722	–	–
14	1,6	57,559	0	0	5	6250	–	5
15	1,5	61,799	2	0	0	6666,66667	2	–
16	1,47431	62,998	2	0	1	6782,834	–	–
17	1,45521	63,921	1	1	4	6871,86042	–	–
18	1,41176	66,135	1	0	5	7083,35694	–	–
19	1,40449	66,522	2	0	2	7120,02221	–	–
20	1,34164	70,08	2	1	0	7453,56429	2,23607	–
21	1,33333	70,581	0	0	6	7500,01875	–	6
22	1,32316	71,206	2	1	1	7557,66498	–	–
23	1,30736	72,201	2	0	3	7649,00257	–	–
24	1,27739	74,174	1	1	5	7828,46272	–	–
25	1,272	74,541	2	1	2	7861,63522	–	–
26	1,21842	78,427	1	0	6	8207,3505	–	–
27	1,2	79,87	2	0	4	8333,33333	–	–
28	1,1985	79,99	2	1	3	8343,76304	–	–
29	1,14286	84,755	0	0	7	8749,97813	–	7
30	1,12887	86,058	1	1	6	8858,41594	–	–
31	1,11417	87,476	2	1	4	8975,29102	–	–
32	1,09431	89,484	2	0	5	9138,1784	–	–

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

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

## Пробоподготовка, съемка ...

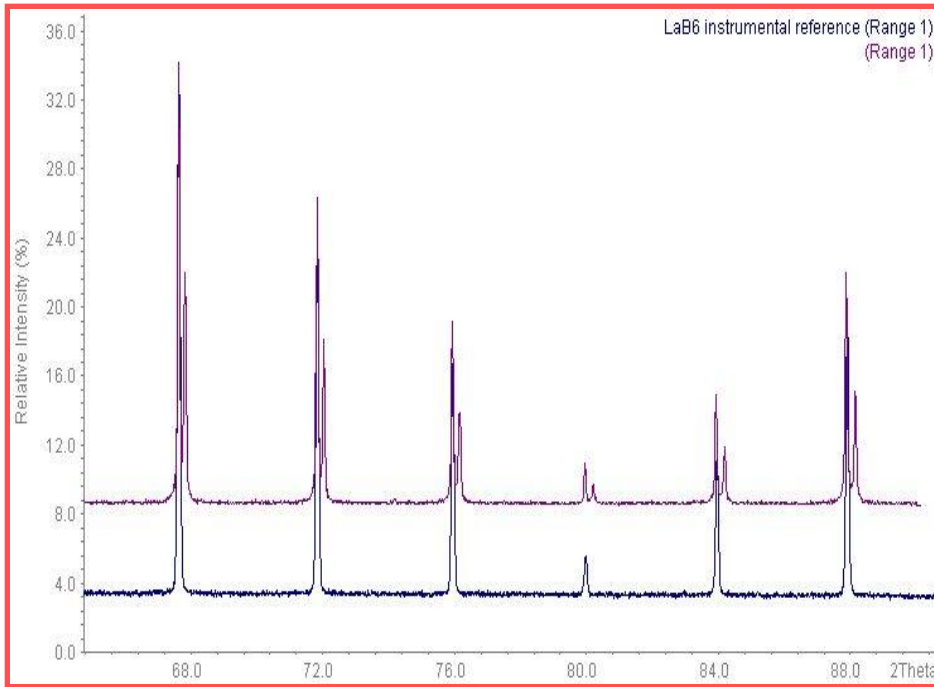
---

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.**

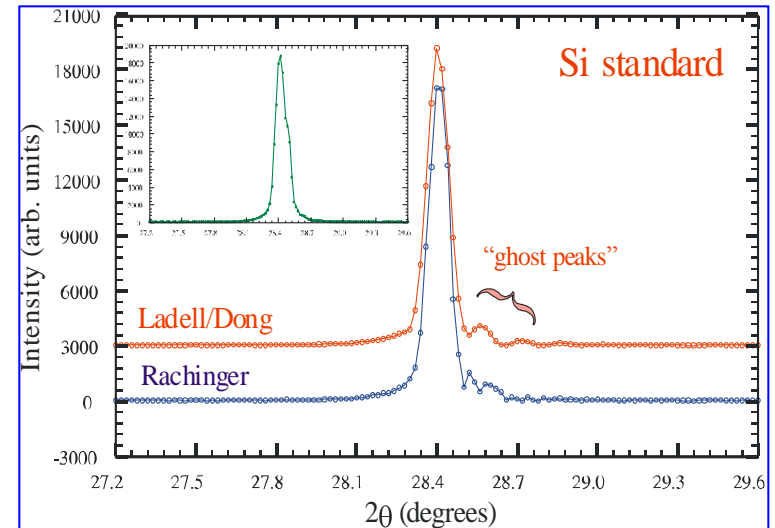
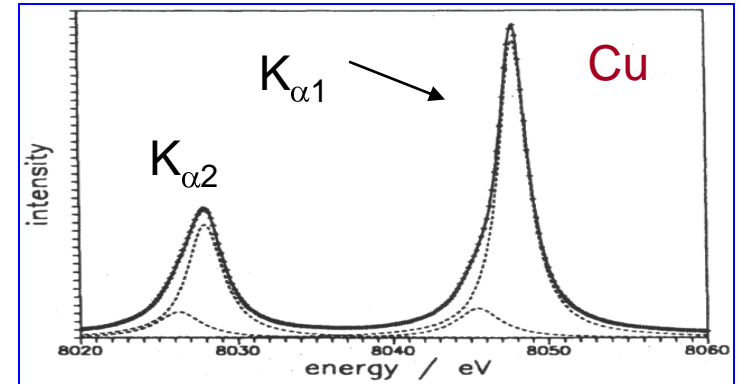
"Data accuracy for powder indexing" – R. Shirley - NBS Spec. Publ. 567 (1980)

# Напоминание о немонохроматичности...

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



альтернатива:  
профильный анализ как 2 компоненты  
(например, Xfit / профиль FP...)



# Три основные сложности

---

- 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...)

# Типичные ошибки при индцировании

## Почему это важно?

очень легко проиндцировать рентгенограмму неправильно

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

Пример: автоиндцирование 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  $x_1 + x_2$

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
```

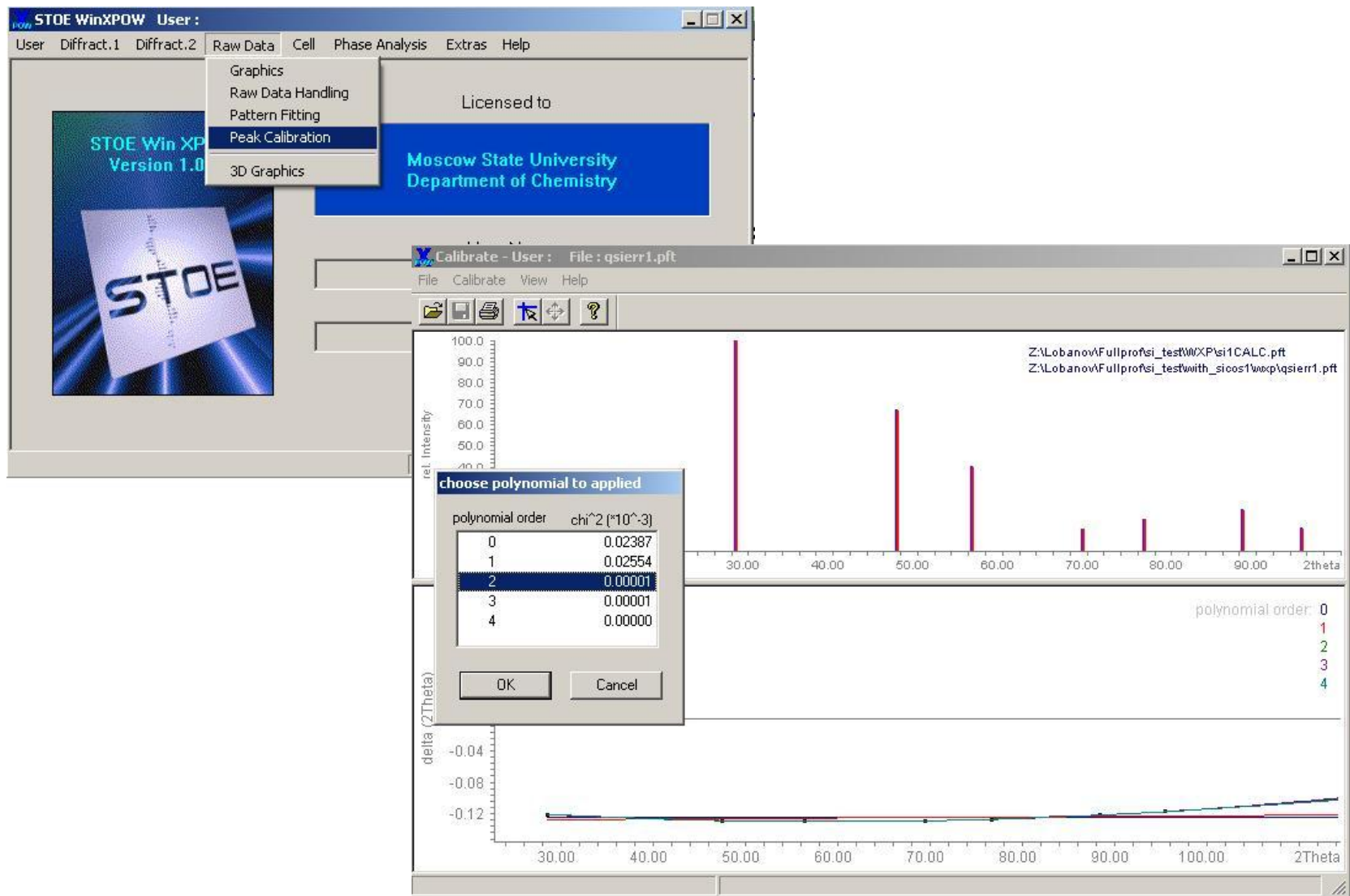
```
2Theta zeropoint : 0.150(8)
```

```
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





# Критерии правильности индцирования

---

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

Критерий  $M_{20}$  (Де-Вольф)

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

где

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

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

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

$M_{20} > 30$  : индцирование 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!!!)

# Критерии правильности индцирования: замечания

---

## Число теоретически возможных линий

Необходимо учитывать все погасания, найденные на рентгенограмме, и не включать их в значение  $N_{\text{poss}}$ .

### Систематические наложения рефлексов:

а). Только один набор индексов для плоскости (без учёта фактора повторяемости) : например, (100) для кубической сингонии, а не все шесть возможных.

б). Некоторым различным наборам  $hkl$  могут соответствовать одинаковые межплоскостные расстояния (например, (333) и (511) для кубической сингонии).

Для случайно налагающихся рефлексов, имеющих примерно одинаковые значения  $d$  (которые не могут быть экспериментально разделены), все различные индексы считаются в  $N$  и  $N_{\text{poss}}$  как отдельные линии.

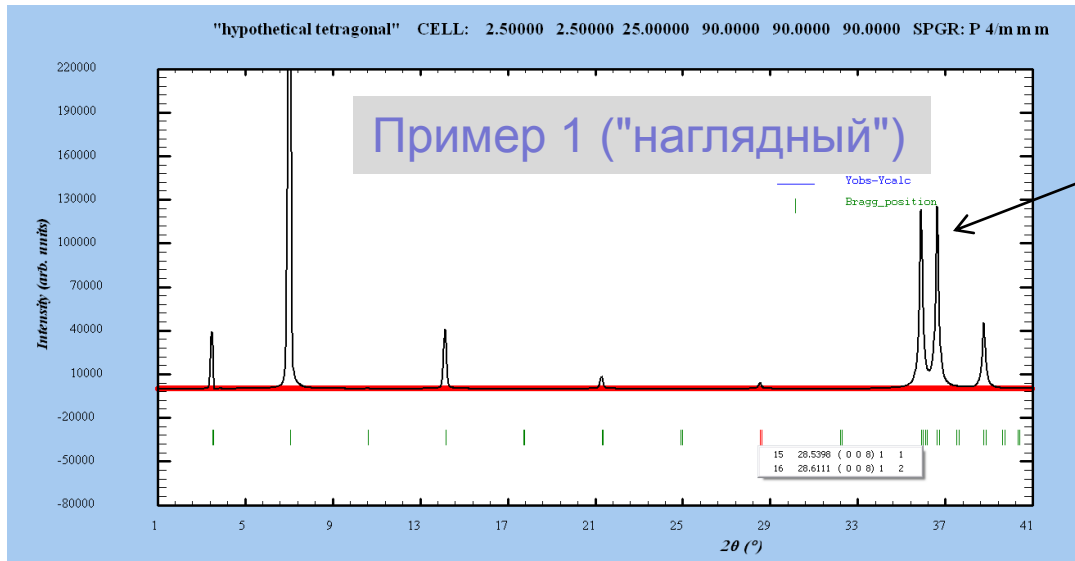
# Практические советы

---

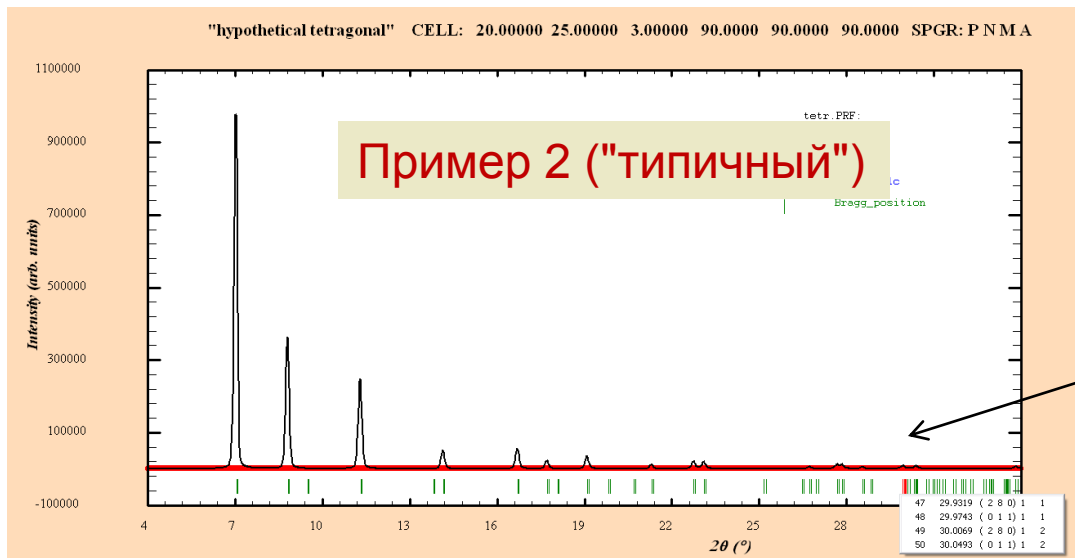
1) сначала имеет смысл сделать индицирование по основным (самым интенсивным) линиям

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

# Проблема "dominant zone"



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



дополнительно Pnma: 00l: l=2n

первый рефлекс с l-компонентой (011)

# “Классические” алгоритмы и программы автоиндицирования

---

## **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

# Новые подходы / алгоритмы

---

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

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

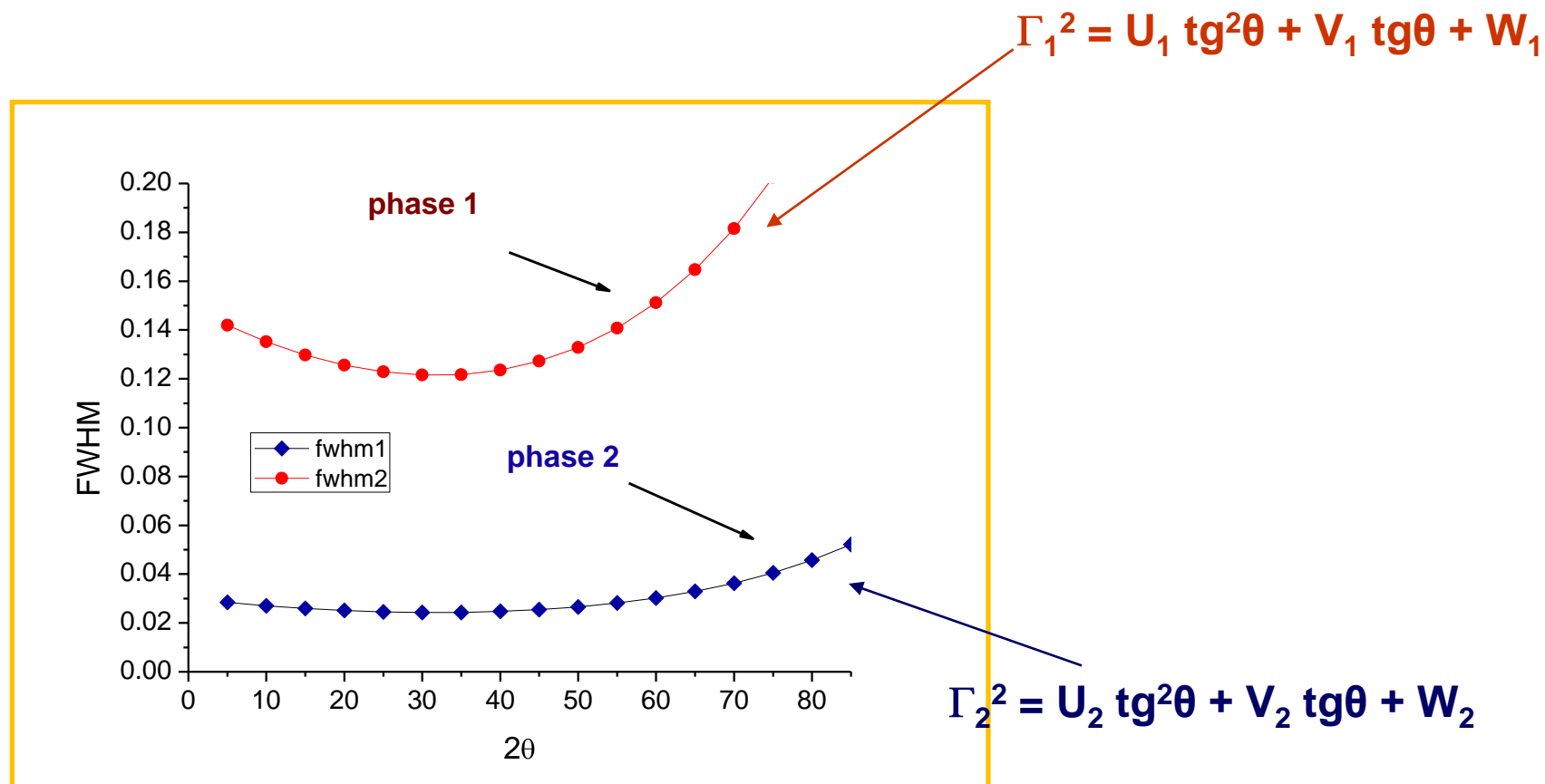
© by Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München

## **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>

# Индексирование смеси неизвестных фаз

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





## МНК линеаризованной задачи (уточнение параметров ЭЯ)

---

Но в любом случае:

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

Тогда для  $n$  рефлексов:

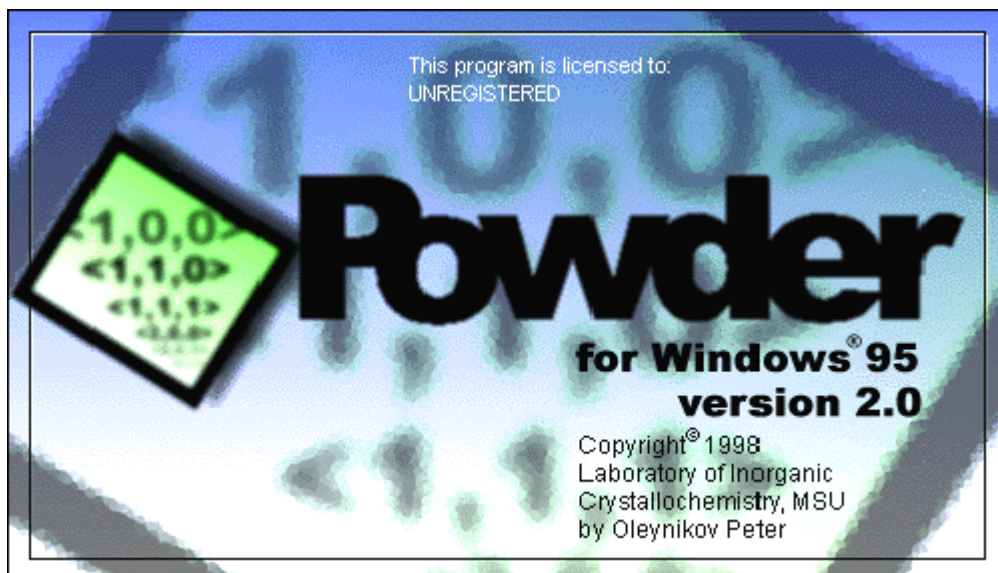
$$\begin{array}{cccccc} Ah_1^2 + & Bk_1^2 + & Cl_1^2 + & Dh_1k_1 + & Eh_1l_1 + & Fk_1l_1 = Q_1 \\ Ah_2^2 + & Bk_2^2 + & Cl_2^2 + & Dh_2k_2 + & Eh_2l_2 + & Fk_2l_2 = Q_2 \\ Ah_3^2 + & Bk_3^2 + & Cl_3^2 + & Dh_3k_3 + & Eh_3l_3 + & Fk_3l_3 = Q_3 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ Ah_n^2 + & Bk_n^2 + & Cl_n^2 + & Dh_nk_n + & Eh_nl_n + & Fk_nl_n = Q_n \end{array}$$

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

## уточнение параметров ЭЯ: практика

---

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



**СПАСИБО  
ЗА ВНИМАНИЕ**

version 2.0 @ 10.04.2011