

Метод гомологии для индцирования рентгенограмм

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

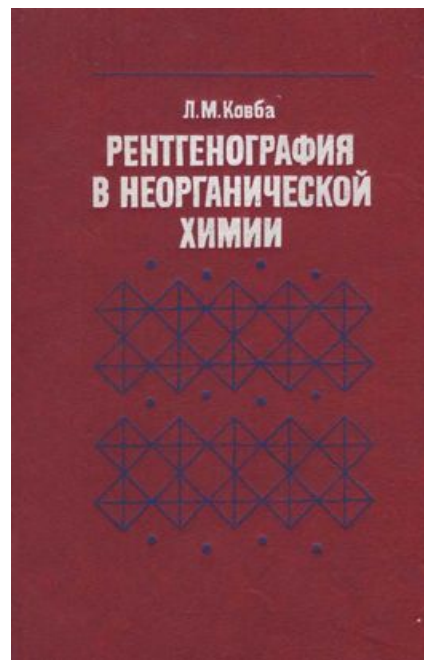
Можем ли мы извлечь полезную информацию из интенсивностей рефлексов для успешного индцирования рентгенограммы?

Можем ли предположить модель структуры при определении параметров элементарной ячейки?

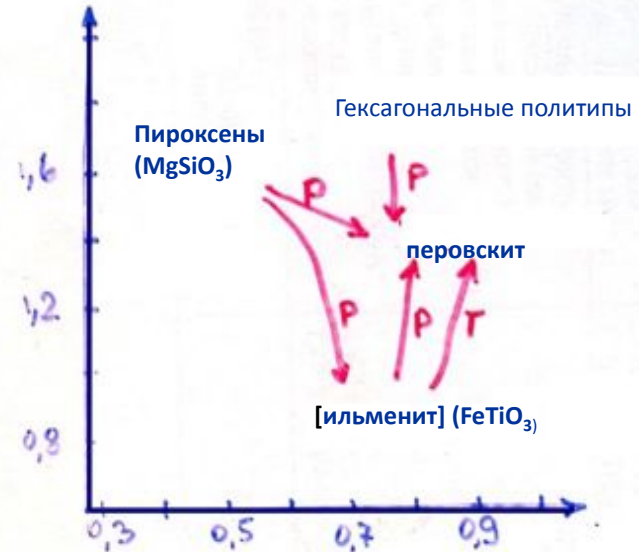
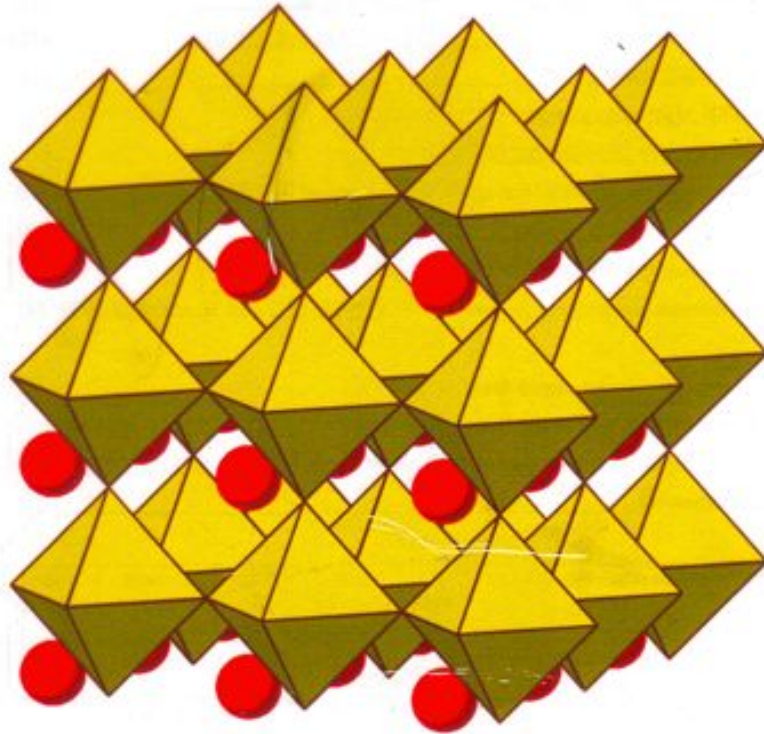
Попробуем научиться индцированию с помощью «древних» методов, развитых до компьютерной эры.

“homologos” – подобный (Greek)

Творческий вклад проф. Л.М. Ковбы в развитие метода структурной гомологии для применения в неорганической химии



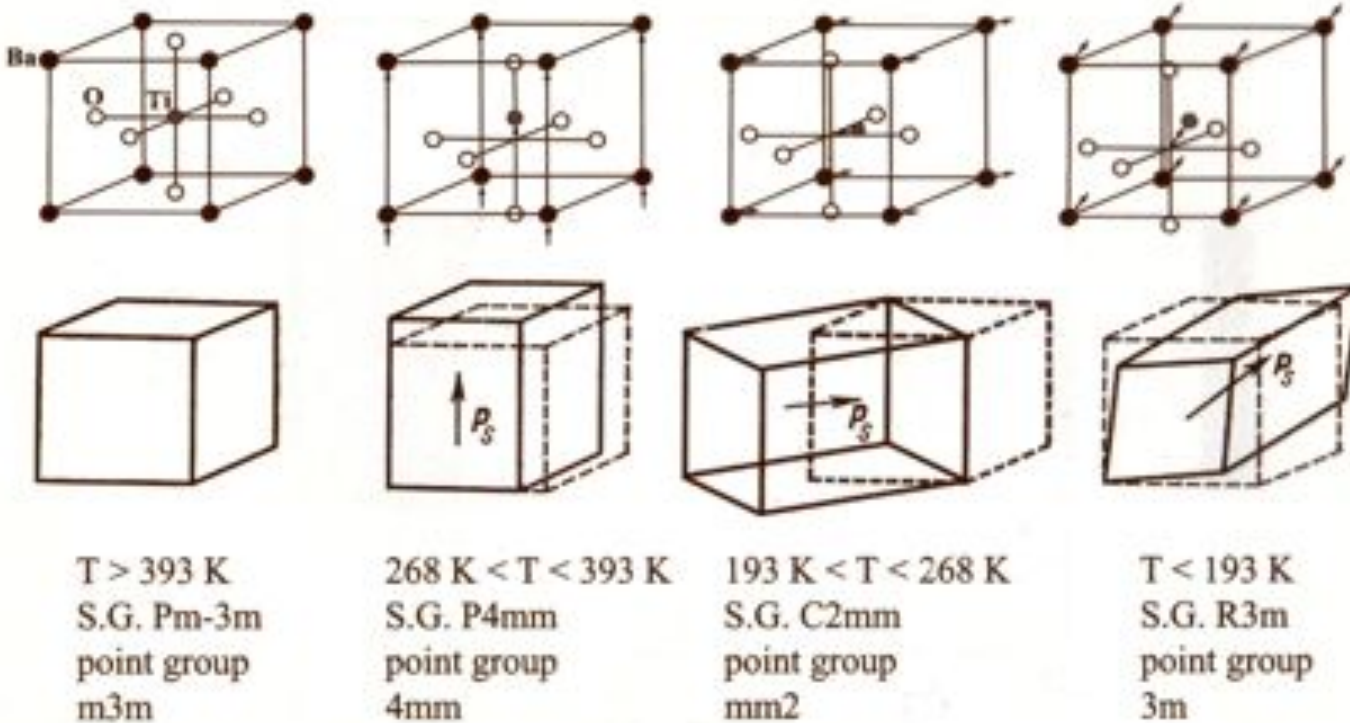
Структура перовскита



$$\frac{R_A + R_x}{\sqrt{2}(R_B + R_x)} = 1 = t$$

3. Breaking symmetry down \Rightarrow no inversion center, appearance of polar directions

BaTiO₃



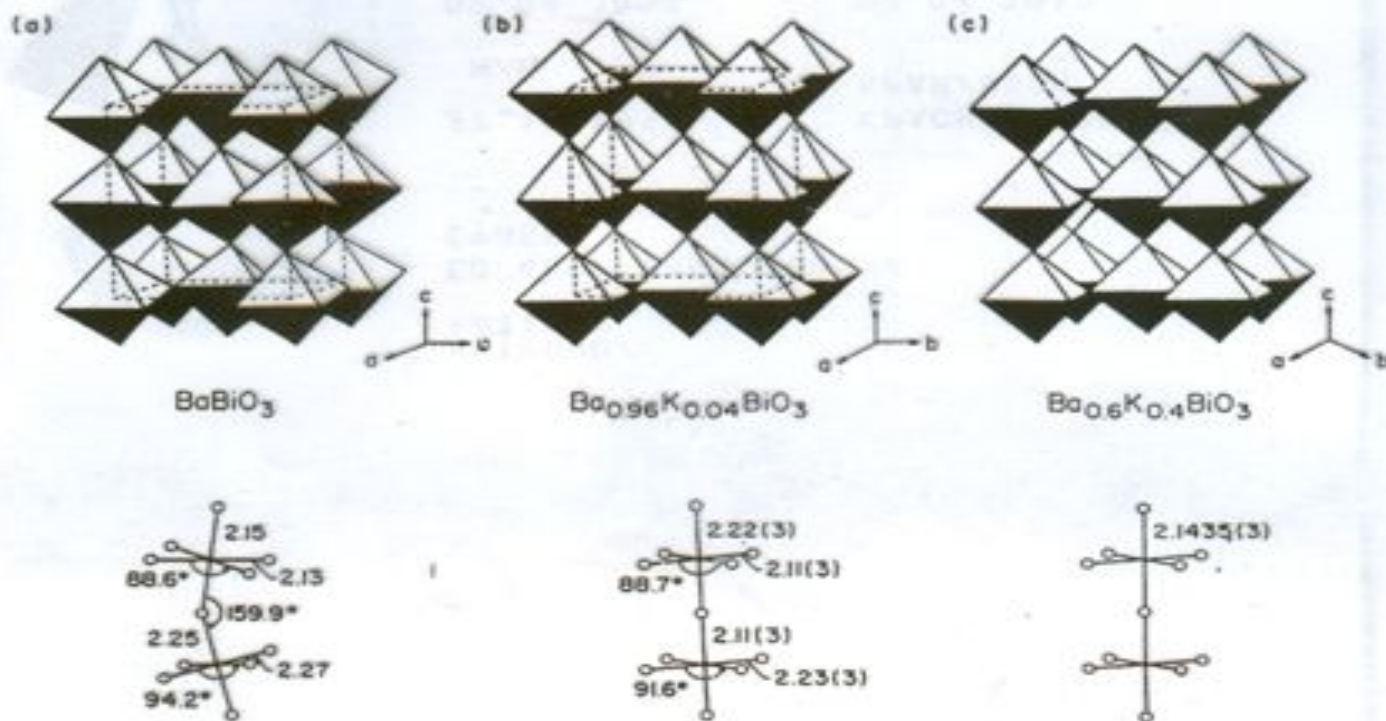
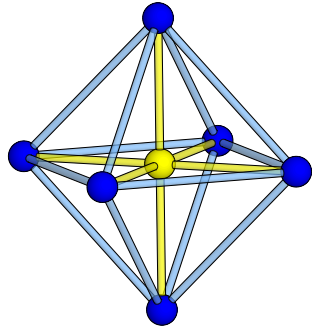
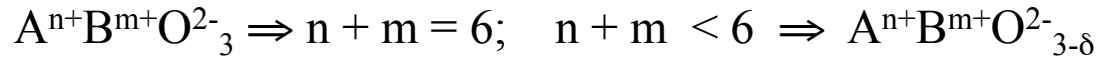
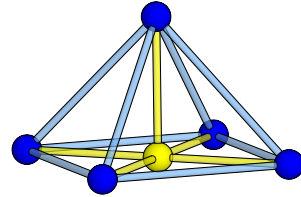


Figure : Crystal structures of several members of the $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ series: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.04$, and (c) $x = 0.40$. Unit cells are indicated by dotted lines in upper figure. Bismuth-oxygen bonding is depicted in the lower figures. From Schneemeyer et al.

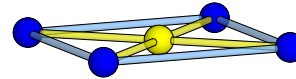
4. Anion-deficient structures:



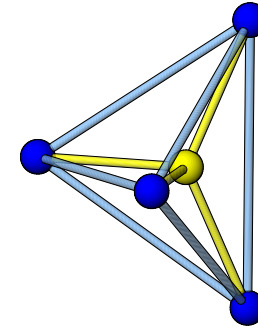
CN = 6
octahedron



CN = 5
tetragonal
pyramid



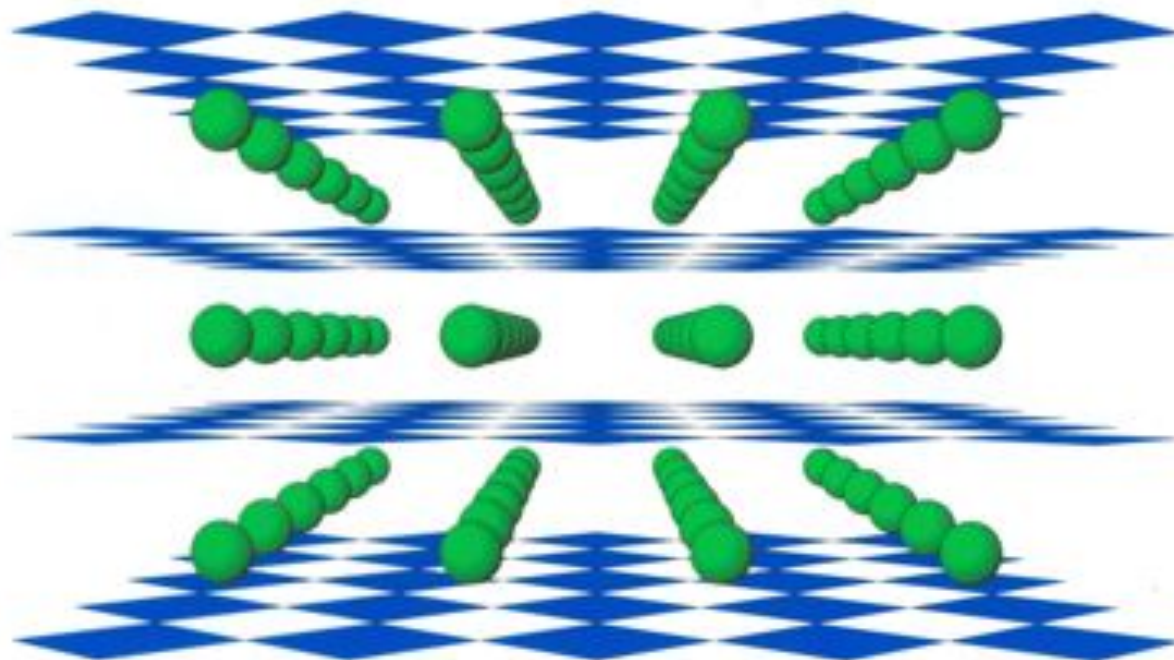
CN = 4
square



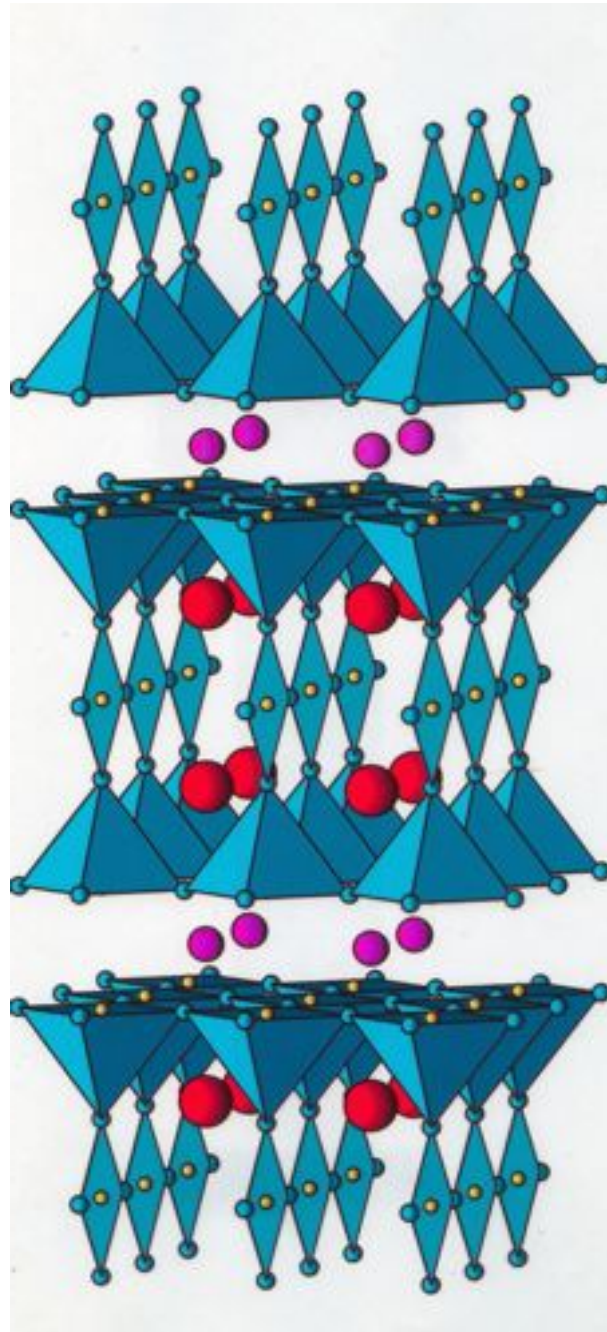
CN = 4
tetrahedron

Jahn-Teller cations (Mn^{3+} , Cu^{2+})

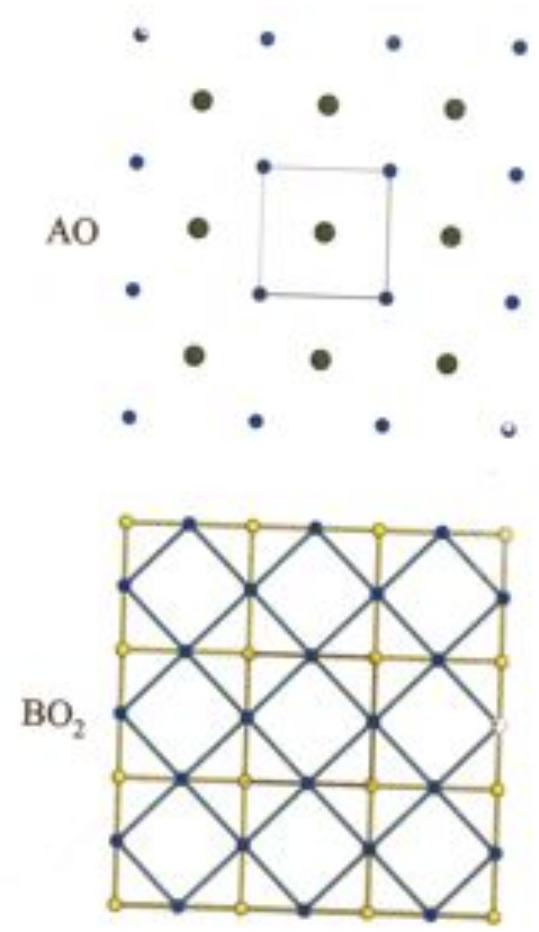
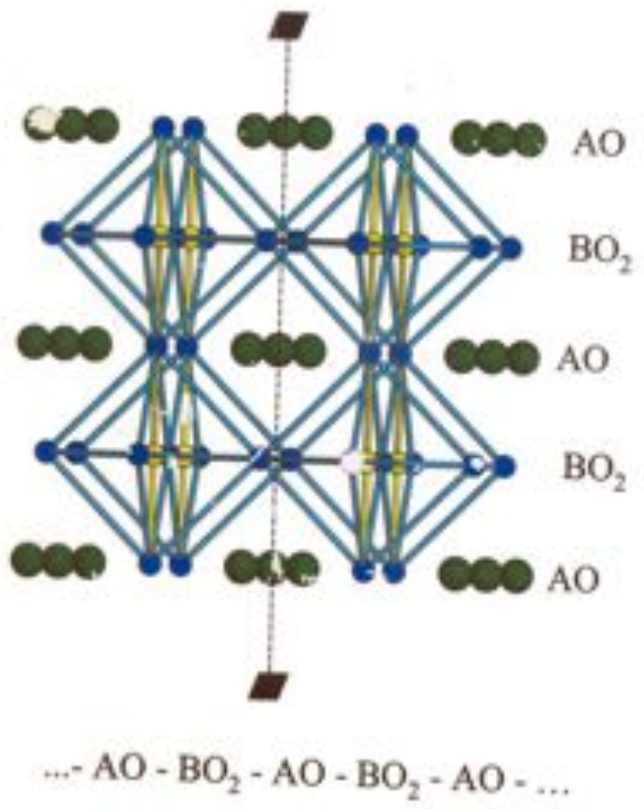
Small cations with
ionic B-O bonding
(Al^{3+} , Ga^{3+})

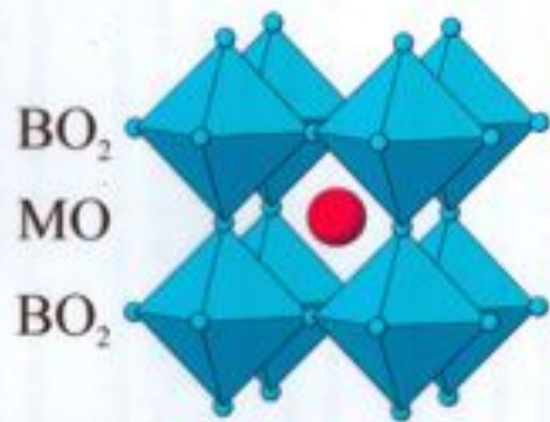


SrFeO2

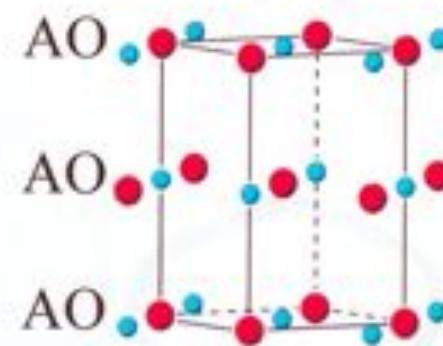
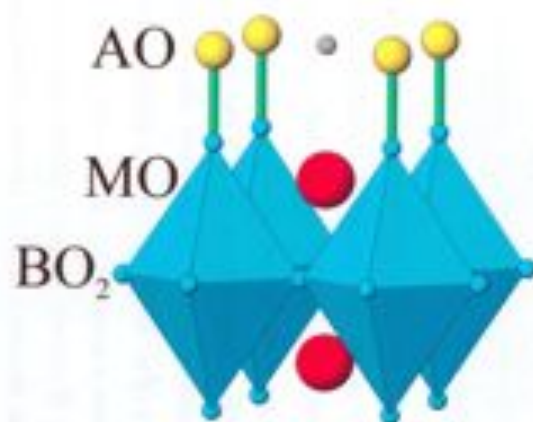


Perovskite as a layered structure

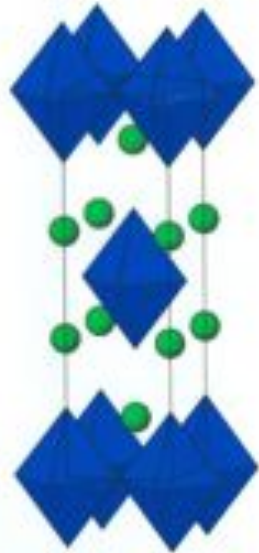




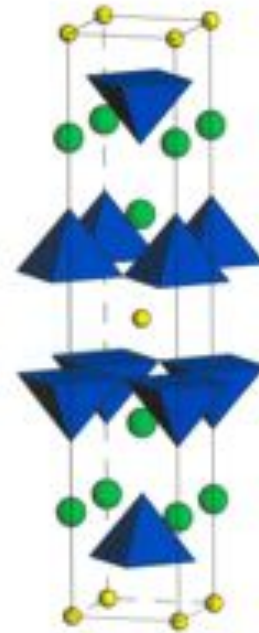
Перовскит
(MBO₃)

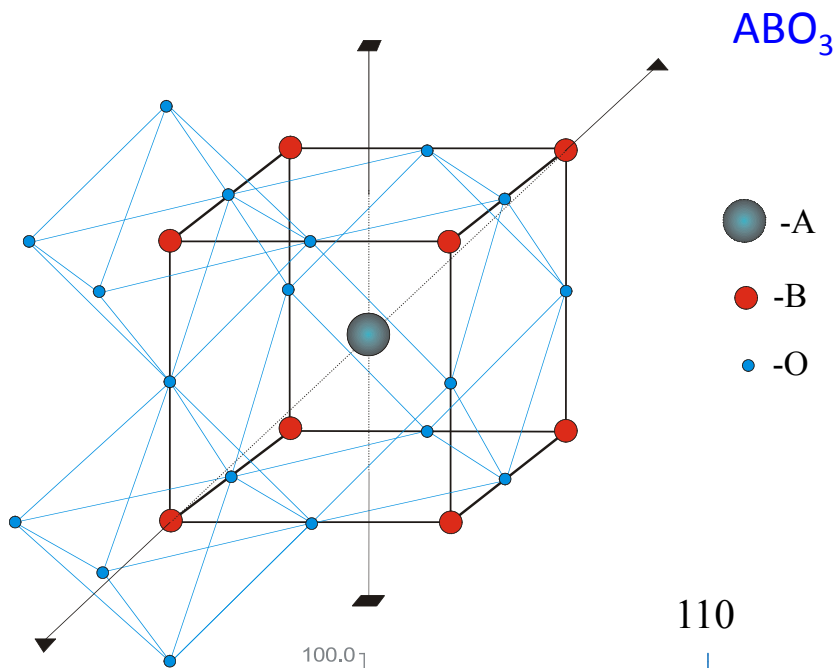


NaCl



● -La ● -Ca

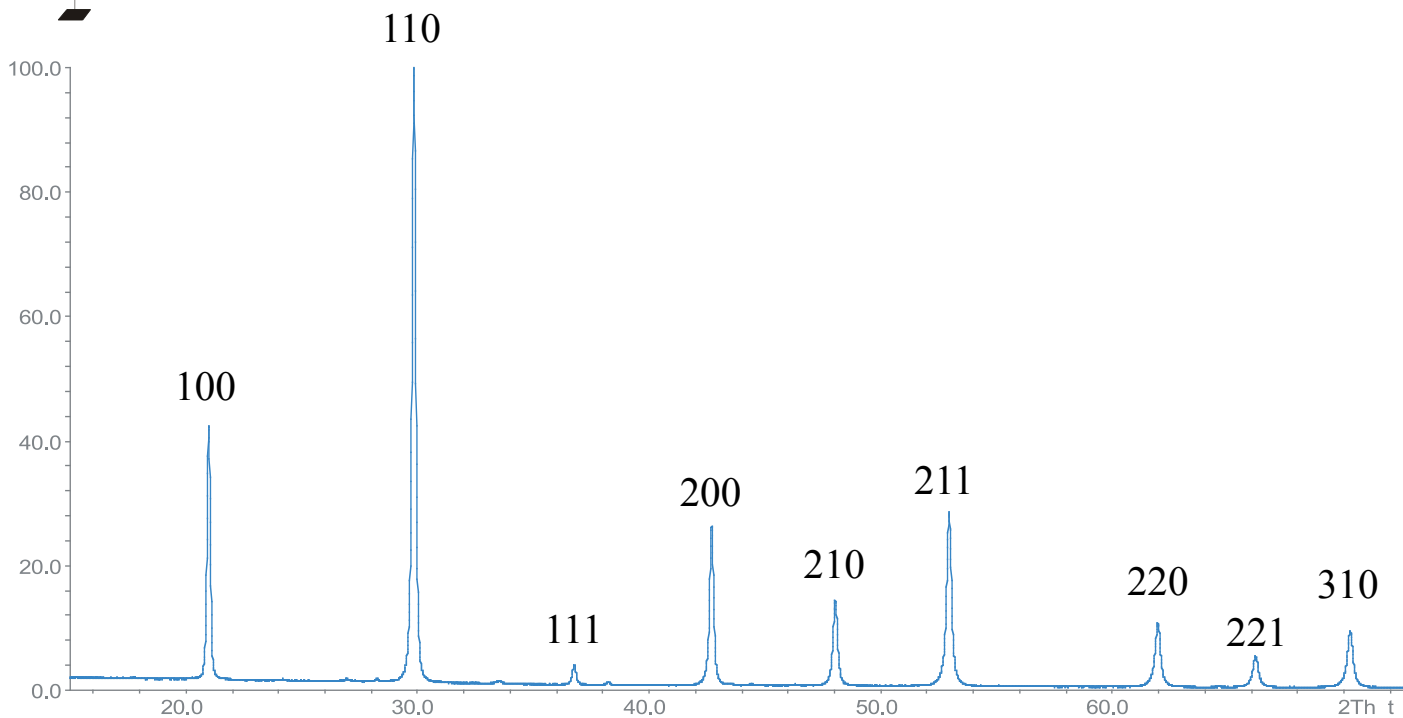




$$a \approx 3.7-4.3 \text{ \AA}$$

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} = 1$$

$A^n B^m O_3$: $(n + m) = 6$ идеальный состав
 $(n + m) < 6$ аниондефицитный
 $(n + m) > 6$ катиондефицитный



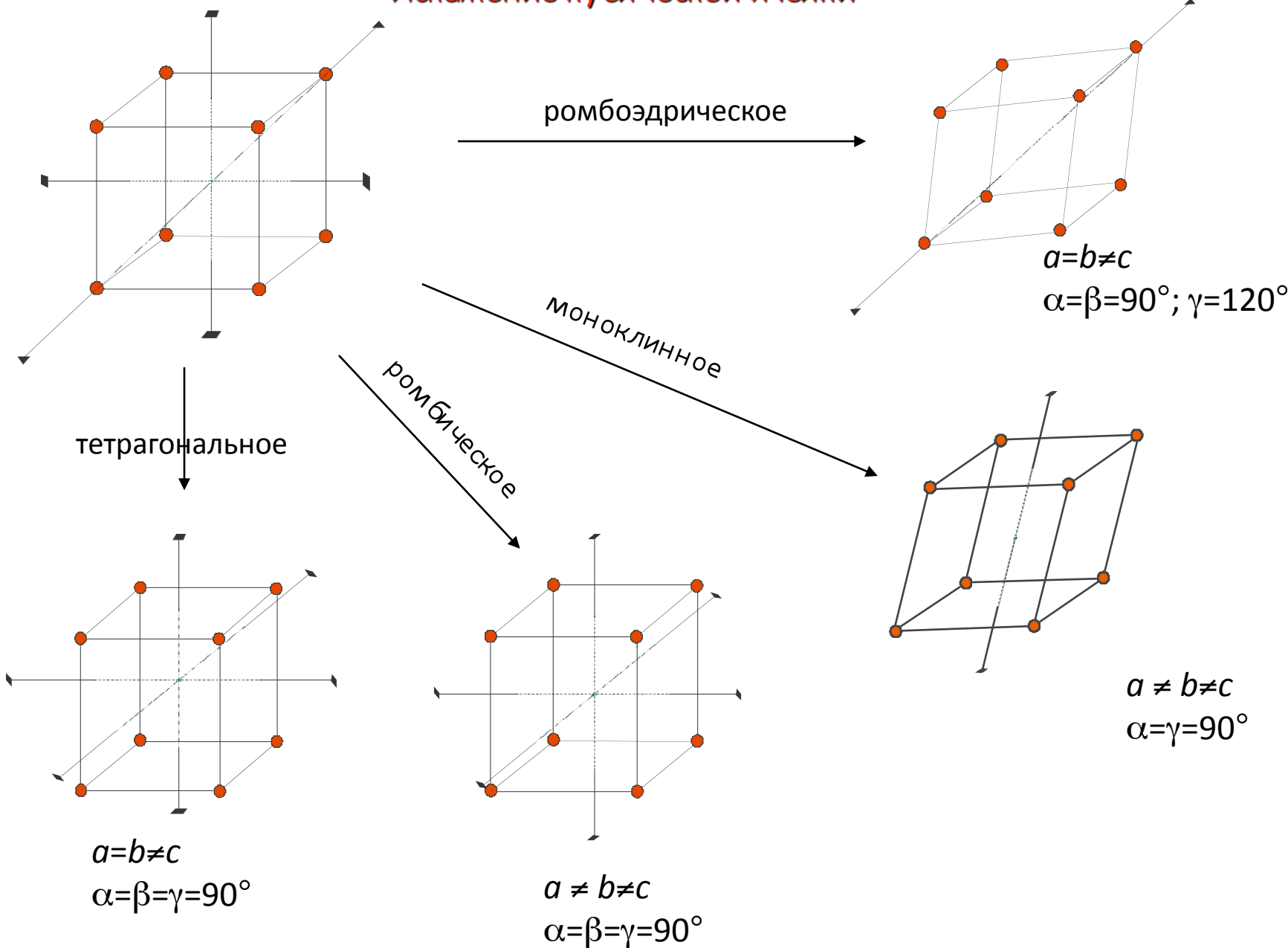
Индексирование рентгенограммы (кубическая симметрия)

$$d^{*2} = a^{*2} (h^2+k^2+l^2) \quad Q = 10^4/d^2$$

hkl	$(h^2+k^2+l^2)$	I-ячейка ($h+k+l=2n$)	F-ячейка ($h+k=2n$ etc.)
100	1	-	-
110	2	+ 1Q	-
111	3	-	+ 3Q
200	4	+ 2Q	+ 4Q
210	5	-	-
211	6	+ 3Q	-
220	8	+ 4Q	+ 8Q
300	9	-	-
221	9	-	-
310	10	+ 5Q	-
311	11	-	+ 11Q
222	12	+ 6Q	+ 12Q
320	13	-	-
321	14	+ 7Q	-
400	16	+ 8Q	+ 16Q

Анализируем отношения Q1 : Q2 : Q3....

Искажение кубической ячейки



Субструктура

Предположим, что новая структура с параметрами $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ является производной от более простой структуры – **субструктуры** с параметрами $(a_{sub}, b_{sub}, c_{sub}, \alpha_{sub}, \beta_{sub}, \gamma_{sub})$

1. Обычно субструктура является высокосимметричной, принадлежащей к простому структурному типу (перовскит, хлористый натрий, флюорит, рутил и др..)
2. Рефлексы являются **субструктурными**, если их h, k, l связаны с индесами $h_{sub}, k_{sub}, l_{sub}$ единичной матрицей с $\det=1$. Все остальные рефлексы являются сверхструктурными. Симметрия **субструктуры** может быть более низкой, чем симметрия сверхструктуры.
3. Если искажение структуры является не очень сильным, субструктурные рефлексы являются наиболее интенсивными.

100	100 010 001
110	110 101 011
111	111
200	200 020 002
210	210 201 012 021 102 120

Искажение субструктуры по отношению к структуре-прототипу приводит к расщеплению рефлексов субструктуры. **Анализ расщепления этих рефлексов позволяет определить характер искажения сверхструктуры.**

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^*$$

Субструктура

Предполагается, что искажение не изменяет существенно интенсивности рефлексов субструктуры.

Относительные интенсивности расщепленных рефлексов субструктуры определяются их кратностью.

Кратность (multiplicity) – число рефлексов, которые налагаются в одном дифракционном пике и принципиально не могут быть разрешены.

Для кубической решетки:

$$100 = 100, 010, 001, \bar{1}00, 0\bar{1}0, 00\bar{1} - \text{кратность } 6$$

$$110 = 110, 101, 011, \bar{1}10, \bar{1}01, 0\bar{1}1, 1\bar{1}0, 10\bar{1}, 01\bar{1}, \bar{1}\bar{1}0, \bar{1}0\bar{1}, 0\bar{1}\bar{1} - \text{кратность } 12$$

$$111 = 111, \bar{1}11, 1\bar{1}1, 11\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1, \bar{1}1\bar{1}, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1} - \text{кратность } 8$$

Если рефлексы с кратностью $m = q + p$ расщепляются на два рефлекса с кратностями q и p , отношение их интенсивностей будет равно q/p .

Матрица перехода

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} h_{old} \\ k_{old} \\ l_{old} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{new} \\ k_{new} \\ l_{new} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{old} \\ b_{old} \\ c_{old} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{new} \\ b_{new} \\ c_{new} \end{pmatrix}$$

Можно представить любое искажение ячейки:

tetragonal - rhombohedral – orthorhombic – monoclinic - anorthic

1. Векторы новой (искажённой) ячейки можно получить из векторов субъячейки при помощи матрицы перехода:

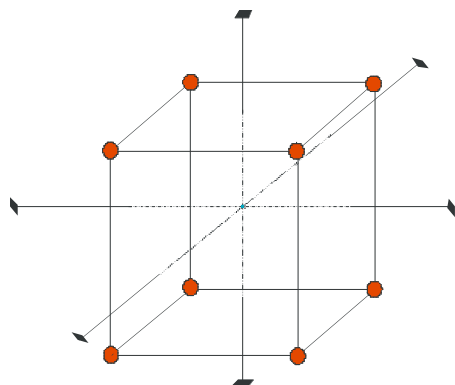
$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{\text{new}} &= m_{11} \mathbf{a}_{\text{sub}} + m_{12} \mathbf{b}_{\text{sub}} + m_{13} \mathbf{c}_{\text{sub}} \\ \mathbf{b}_{\text{new}} &= m_{21} \mathbf{a}_{\text{sub}} + m_{22} \mathbf{b}_{\text{sub}} + m_{23} \mathbf{c}_{\text{sub}} \\ \mathbf{c}_{\text{new}} &= m_{31} \mathbf{a}_{\text{sub}} + m_{32} \mathbf{b}_{\text{sub}} + m_{33} \mathbf{c}_{\text{sub}} \end{aligned}$$

2. Индексы Миллера для новой (искажённой) ячейки можно получить из индексов субъячейки при помощи той же матрицы перехода:

$$\begin{aligned} h_{\text{new}} &= m_{11} h_{\text{sub}} + m_{12} k_{\text{sub}} + m_{13} l_{\text{sub}} \\ k_{\text{new}} &= m_{21} h_{\text{sub}} + m_{22} k_{\text{sub}} + m_{23} l_{\text{sub}} \\ l_{\text{new}} &= m_{31} h_{\text{sub}} + m_{32} k_{\text{sub}} + m_{33} l_{\text{sub}} \end{aligned}$$

тетрагональное

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



$$a=b \neq c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

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

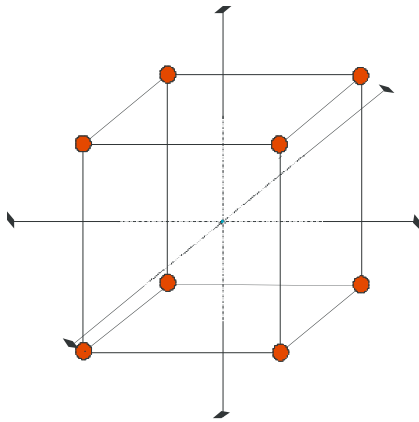
100	→	100		100 × 2
010	→	010		001 × 1
001	→	001		

110	→	110		110 × 1
011	→	011		101 × 2
101	→	101		

111	→	111		111 × 1
-----	---	-----	--	---------

ромбическое

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$



$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

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

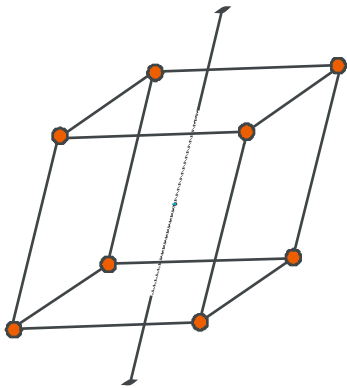
$$100 \rightarrow 100$$
$$010 \rightarrow 010$$
$$001 \rightarrow 001$$

$$110 \rightarrow 110$$
$$011 \rightarrow 011$$
$$101 \rightarrow 101$$

$$111 \rightarrow 111$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

МОНОКЛИННОЕ



$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2lhc^* a^* \cos \beta^*$$

$$100 \rightarrow 100$$

$$010 \rightarrow 010$$

$$001 \rightarrow 001$$

$$110 \rightarrow 110 (2x)$$

$$011 \rightarrow 011 (2x)$$

$$101 \rightarrow 101$$

$$-101 \rightarrow -101$$

$$111 \rightarrow 111$$

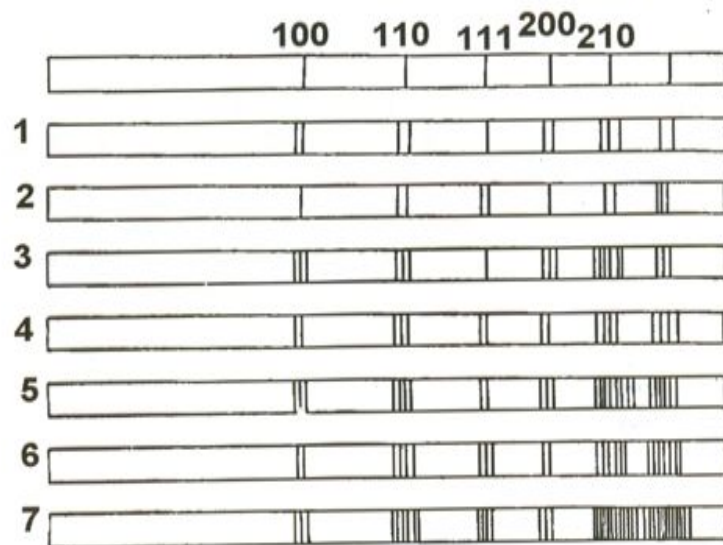
$$-111 \rightarrow -111$$

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

*- Multiplicity factors are equal

Расщепление рефлексов для примитивной кубической ячейки



- 1- Tetragonal
- 2 - Trigonal
- 3 - Orthorhombic, P-centered
- 4 - Orthorhombic, C-centered
- 5 - Monoclinic, P-centered
- 6 - Monoclinic, C-centered
- 7 - Triclinic

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

P

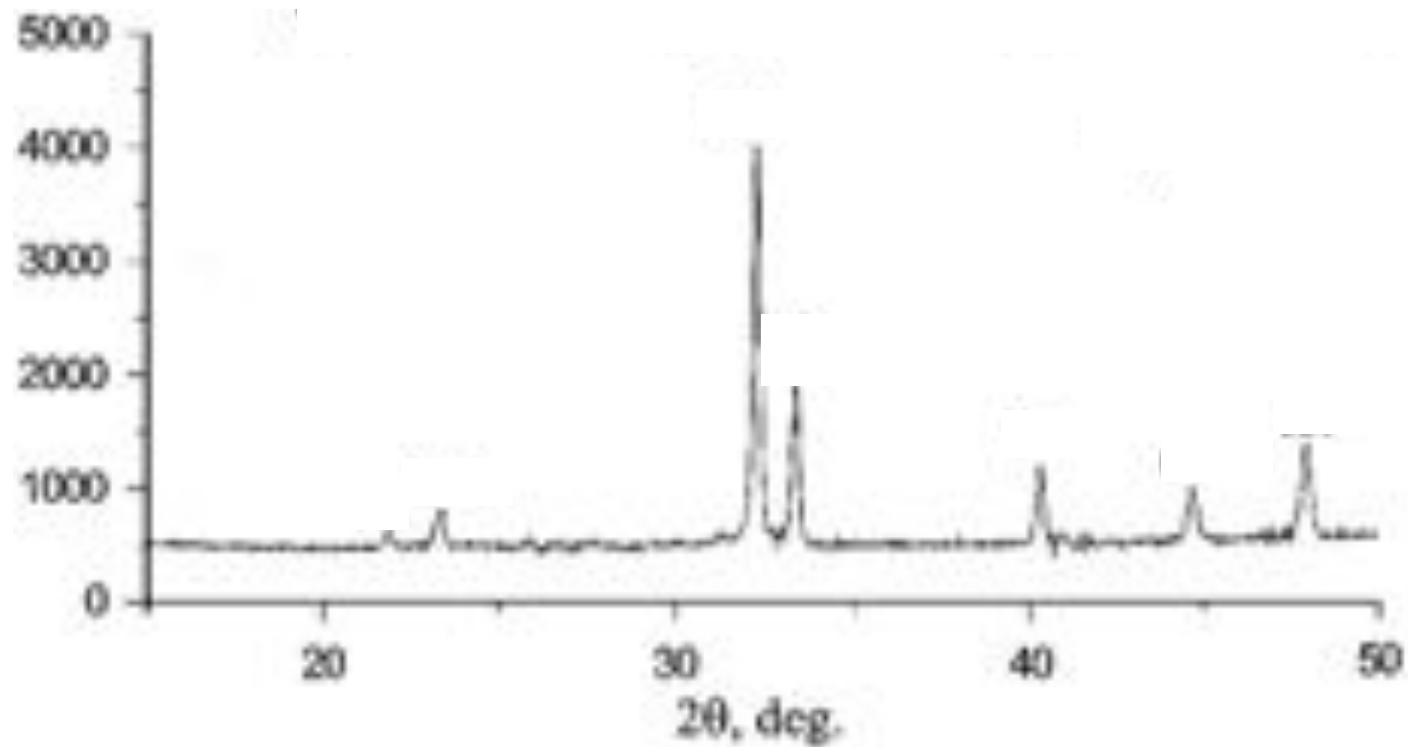
$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

R

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

C

Пример индицирования



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

d, Å	I, %	Q	Q_{subcell}	hkl_{subcell}	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:
 $a = 3.7893(7)\text{Å}$, $c = 4.048(1)\text{Å}$

06-0452

Wavelength = 1.54056

*

PbTiO3	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Lead Titanium Oxide	4.15	25	0	0	1	1.038	2	0	0	4
	3.90	50	1	0	0	1.003	2	1	0	4
	2.842	100	1	0	1	.9786	4	2	2	3
Macedonite, syn	2.758	55	1	1	0	.9747	4	4	0	0
	2.297	40	1	1	1	.9716	2	1	1	4
Rad.: CuK α λ : 1.5406 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.	2.076	18	0	0	2	.9693	4	3	2	2
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 5.12	1.950	30	2	0	0	.9491	2	4	0	1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5, 39 (1955)	1.833	14	1	0	2	.9476	2	3	0	3
	1.765	10	2	0	1	.9457	4	4	1	0
	1.744	12	2	1	0	.9220	6	4	1	1
	1.658	20	1	1	2					
Sys: Tetragonal S.G.: P4/mmm (123)	1.607	40	2	1	1					
a: 3.8993 b: c: 4.1532 A: C: 1.0651	1.421	14	2	0	2					
α : β : γ : Z: 1 mp:	1.384	4	0	0	3					
Ref: Ibid.	1.378	10	2	2	0					
	1.335	8	2	1	2					
	1.308	4	2	2	1					
	1.304	6	1	0	3					
	1.300	12	3	0	0					
Dx: 7.970 Dm: 7.620 SS/FOM: F ₃₀ = 88(.0113 . 30)	1.240	10	3	0	1					
Color: Yellow-brown	1.237	4	1	1	3					
Pattern taken at 26 C. Heated in PbO-rich atmosphere for 1/2	1.233	8	3	1	0					
hour at 1250 C. Spectroscopic analysis of sample: <0.1% Si; <0.01%	1.181	10	3	1	1					
Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Sn; <0.001% Ag. Perovskite SuperGroup, 1Q	1.148	6	2	2	2					
Group, PSC: TP5. See ICSD 16621 (PDF 72-1135); See ICSD 27949	1.128	4	2	0	3					
(PDF 74-1947); See ICSD 28624 (PDF 74-2495); See ICSD 29117	1.101	2	3	0	2					
(PDF 75-438); See ICSD 31152 (PDF 75-1605); See ICSD 1610 (PDF	1.084	8	2	1	3					
70-744); See ICSD 1611 (PDF 70-745); See ICSD 1612 (PDF 70-746);	1.081	4	3	2	0					
See ICSD 1613 (PDF 70-747); See ICSD 60188 (PDF 77-2002); See	1.060	10	3	1	2					
ICSD 61168 (PDF 78-298). Mwt: 303.10. Volume[CD]: 63.15.	1.046	8	3	2	1					



Индексирование рентгенограммы Ca_3ReO_6

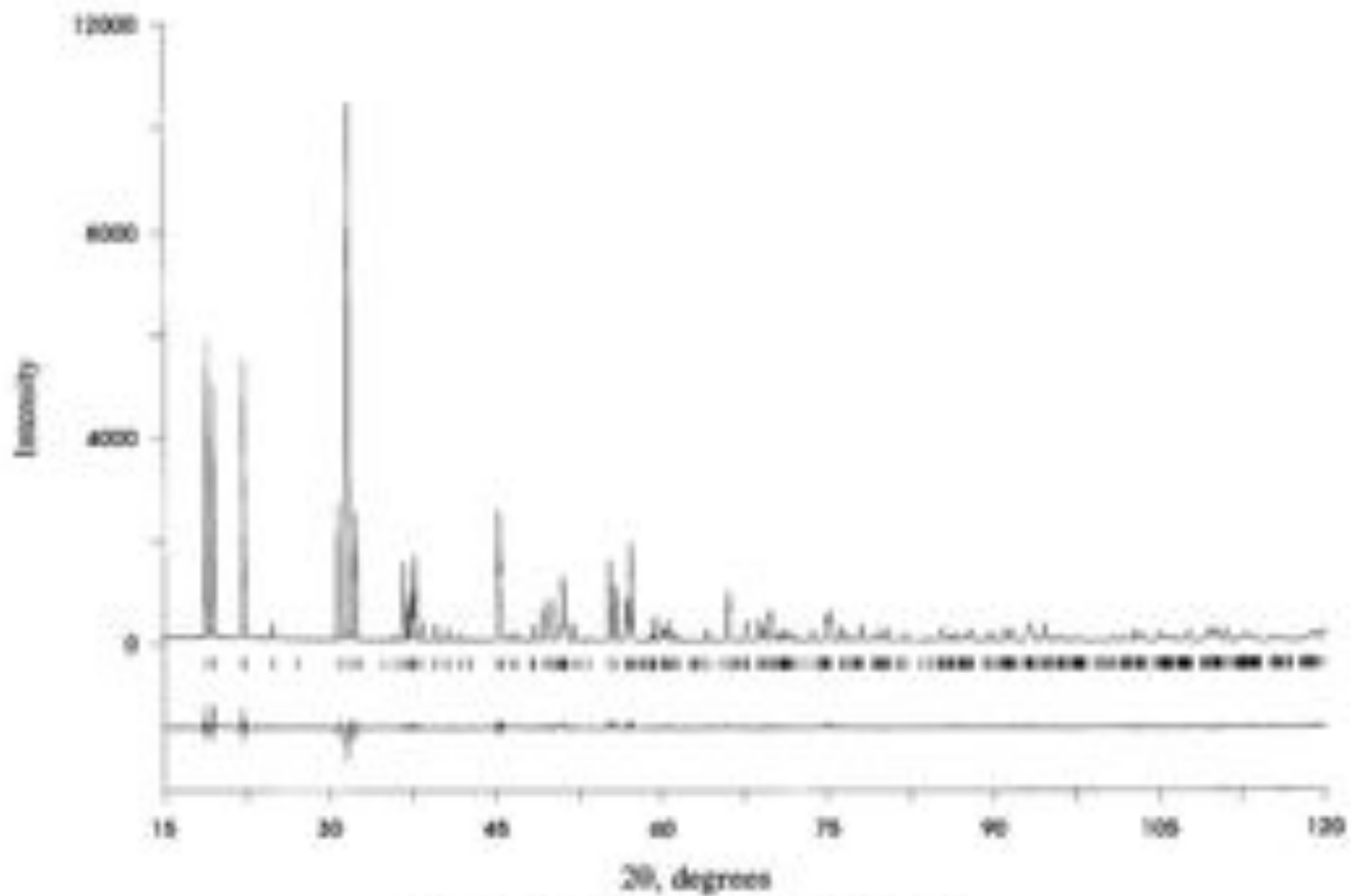


FIG. 1. Observed and difference X-ray patterns for Ca_3ReO_6 .

Индексирование рентгенограммы Ca_3ReO_6

d, Å	I, %	Q	Q_{subcell}	hkl_{subcell}	Splitting	hkl
4.6935	56.8	454				
4.5473	50.5	484				
4.0057	44.8	623	626	100	100, 001	100, 001
3.9920	23.1	628			010	010
3.5803	3.2	780				
2.9008	25.1	1188	1248	110	101	101
2.8270	100.0	1251			011, 110, 110, 011	011, 110
2.7676	22.9	1305			101̄	101̄
2.4460	15.1	1671				
2.4190	6.9	1709				
2.3972	9.7	1740				
2.3845	16.0	1759				
2.3465	3.8	1816	1874	111	111	111
2.2745	3.4	1932			111̄	111̄
2.2160	2.6	2036				
2.1609	1.4	2141				
2.1180	0.6	2229				
2.0026	24.4	2493	2502	200	200, 002	200, 002
1.9957	13.8	2511			020	020

1. Субструктура – примитивная кубическая
2. Расщепление соответствует моноклинному искажению (111 расщеплен)
3. Индексирование рефлексов в соответствии с их факторами кратности



моноклинная ячейка (β -установка)

$c = a = c$

4. Уточнение параметров:

$a = 4.0099(8)\text{Å}$,

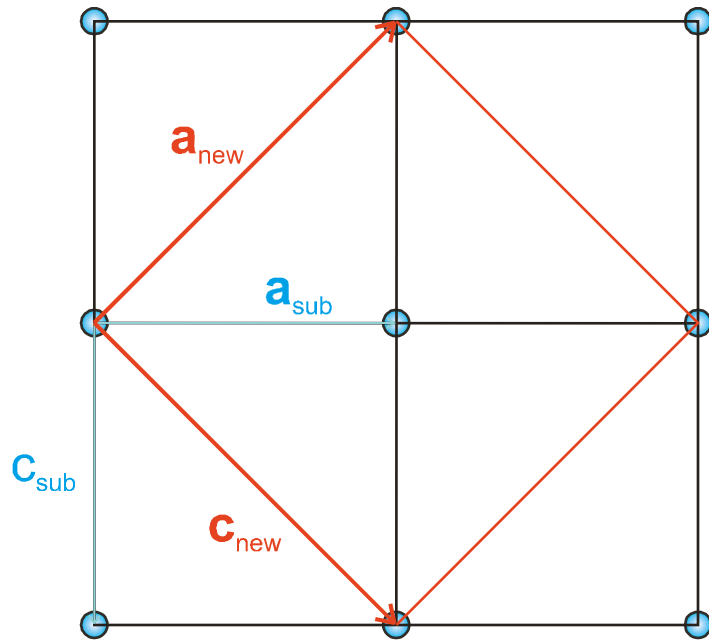
$b = 3.9917(4)\text{Å}$

$c = 4.0095(7)\text{Å}$

$\beta = 92.695(6)^\circ$

Индексирование рентгенограммы Ca_3ReO_6

Для моноклинной ячейки с $a=c$ всегда можно найти ромбическую ячейку с увеличенным объемом



$$\mathbf{a}_{\text{new}} = \mathbf{a}_{\text{sub}} - \mathbf{c}_{\text{sub}}$$

$$\mathbf{b}_{\text{new}} = \mathbf{b}_{\text{sub}}$$

$$\mathbf{c}_{\text{new}} = \mathbf{a}_{\text{sub}} + \mathbf{c}_{\text{sub}}$$

моноклинная $P \Rightarrow$ ромбическая B

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{\text{new}} \\ \mathbf{b}_{\text{new}} \\ \mathbf{c}_{\text{new}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{\text{sub}} \\ \mathbf{b}_{\text{sub}} \\ \mathbf{c}_{\text{sub}} \end{pmatrix}$$

$$\det = 2$$

Индексирование рентгенограммы Ca_3ReO_6

d, Å	I, %	Q	Q_{subcell}	hkl_{subcell}	Splitting	hkl_{sub}	hkl_{new}
4.6935	56.8	454					
4.5473	50.5	484					
4.0057	44.8	623	626	100	100, 001	100, 001	101
3.9920	23.1	628			010	010	010
3.5803	3.2	780					
2.9008	25.1	1188	1248	110	101	101	002
2.8270	100.0	1251			011, 110, $\bar{1}10, 0\bar{1}1$	011, 110	111
2.7676	22.9	1305			$10\bar{1}$	$\bar{1}01$	200
2.4460	15.1	1671					
2.4190	6.9	1709					
2.3972	9.7	1740					
2.3845	16.0	1759					
2.3465	3.8	1816	1874	111	111	111	012
2.2745	3.4	1932			$11\bar{1}$	$11\bar{1}$	210
2.2160	2.6	2036					
2.1609	1.4	2141					
2.1180	0.6	2229					
2.0026	24.4	2493	2502	200	200, 002	200, 002	202
1.9957	13.8	2511			020	020	020

Параметры В-центрированной ромбической ячейки :

$$a = 5.5363(3)\text{Å},$$

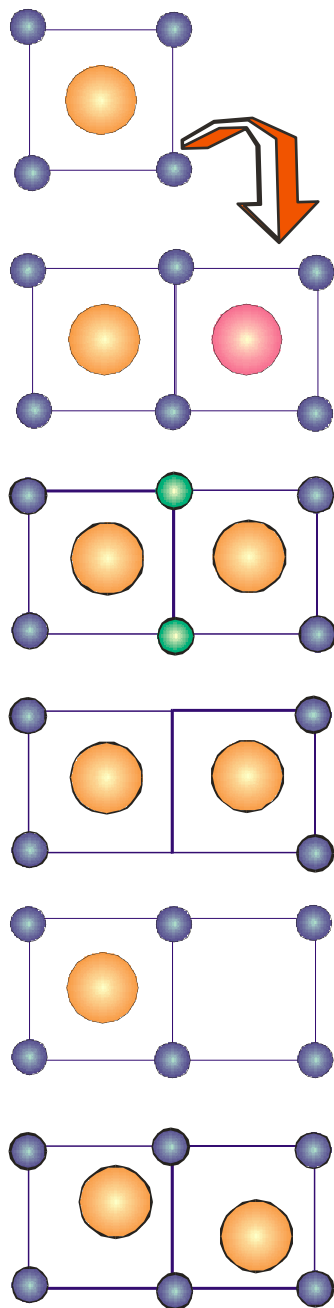
$$b = 3.9921(3)\text{Å}$$

$$c = 5.8022(4)\text{Å}$$

**Что делать с оставшимися
непроиндексированными
рефлексами ?**

**Индексировем их как рефлексы
сверхструктуры.**

Сверхструктура



1. Упорядочение катионов

2. Упорядочение анионов

3. Вакансии в анионной подрешётке

4. Вакансии в катионной подрешётке

5. Смещения атомов из идеальных позиций

Tetragonal $a < c$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

1. Суперструктура возникает при увеличении объёма элементарной ячейки
2. Интенсивности суперструктурных рефлексов зависят от степени искажения исходной субъячейки. Обычно они слабее интенсивностей субъячеечных линий.
3. Матрица перехода показывает как меняются направления и длины единичных векторов для новой ячейки
4. Индексы суперструктурных отражений **не могут** быть получены из матрицы перехода

Sub structure	Super structure
100	001
002	
110	101
102	
112	111
	103
	113

Индексирование рентгенограммы Ca_3ReO_6

d, Å	I, %	Q	Q_{subcell}	hkl_{subcell}	Splitting	hkl_{sub}	hkl_{new}	hkl_{ss}
4.6935	56.8	454						011
4.5473	50.5	484						110
4.0057	44.8	623	626	100	100, 001	100, 001	101	101
3.9920	23.1	628			010	010	010	020
3.5803	3.2	780						111
2.9008	25.1	1188	1248	110	101	101	002	002
2.8270	100.0	1251			011, 110, $\bar{1}10, 01\bar{1}$	011, 110	111	121
2.7676	22.9	1305			$10\bar{1}$	$\bar{1}01$	200	200
2.4460	15.1	1671						112
2.4190	6.9	1709						031
2.3972	9.7	1740						130
2.3845	16.0	1759						211
2.3465	3.8	1816	1874	111	111	111	012	022
2.2745	3.4	1932			$11\bar{1}$	$11\bar{1}$	210	220
2.2160	2.6	2036						131
2.1609	1.4	2141						122
2.1180	0.6	2229						221
2.0026	24.4	2493	2502	200	200, 002	200, 002	202	202
1.9957	13.8	2511			020	020	020	040

Поиск сверхструктуры – нетривиальная задача.

Наиболее информативны рефлексы при малых углах.

Необходимо проверить увеличение параметров субъединицы.

Необходимо проверить различные варианты hkl для малоугловых рефлексов.

В нашем случае – удвоение b -параметра:

$$Q_{010} = 628/4 = 157$$

$Q_{011} = 157 + 1188/4 = 454$ – первый рефлекс

$Q_{110} = 157 + 1305/4 = 483$ – второй рефлекс

Конечное уточнение параметров:

$$\begin{aligned} a &= 5.5366(3)\text{Å}, \\ b &= 7.9845(4)\text{Å} \\ c &= 5.8022(3)\text{Å} \end{aligned}$$

Что можно еще сделать?

Матрица перехода

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{ss} \\ \mathbf{b}_{ss} \\ \mathbf{c}_{ss} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{sub} \\ \mathbf{b}_{sub} \\ \mathbf{c}_{sub} \end{pmatrix}$$

Преобразование атомных координат - с помощью обратной матрицы

$$\begin{pmatrix} x_{ss} \\ y_{ss} \\ z_{ss} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{sub} \\ y_{sub} \\ z_{sub} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} h_{ss} \\ k_{ss} \\ l_{ss} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{sub} \\ k_{sub} \\ l_{sub} \end{pmatrix}$$

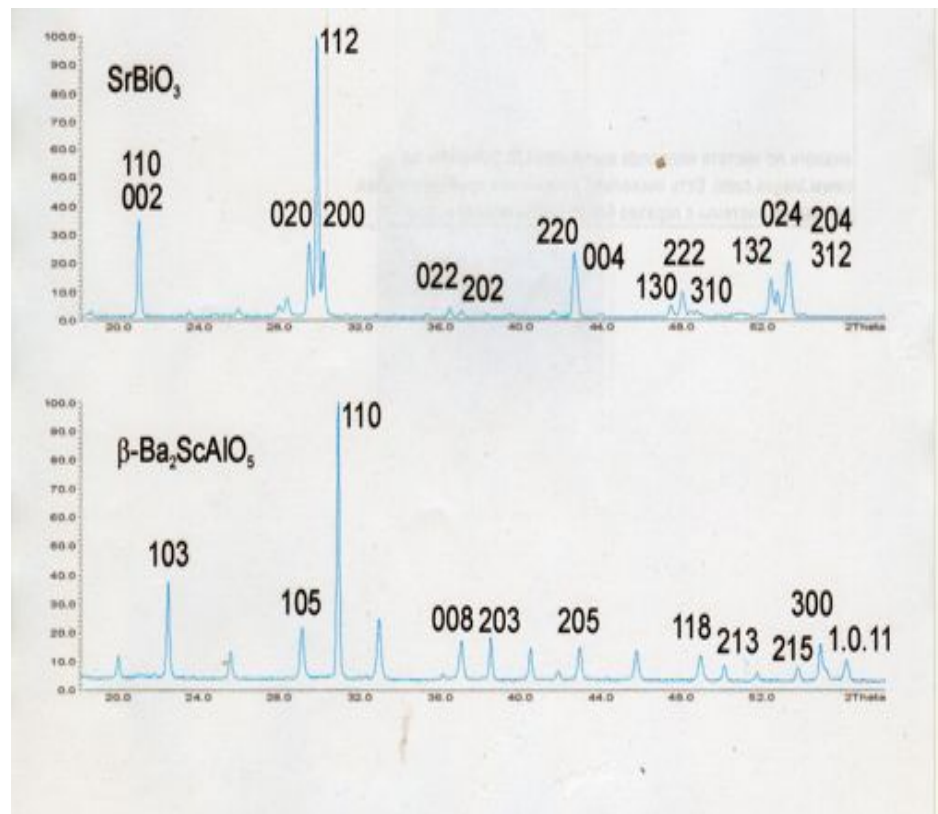
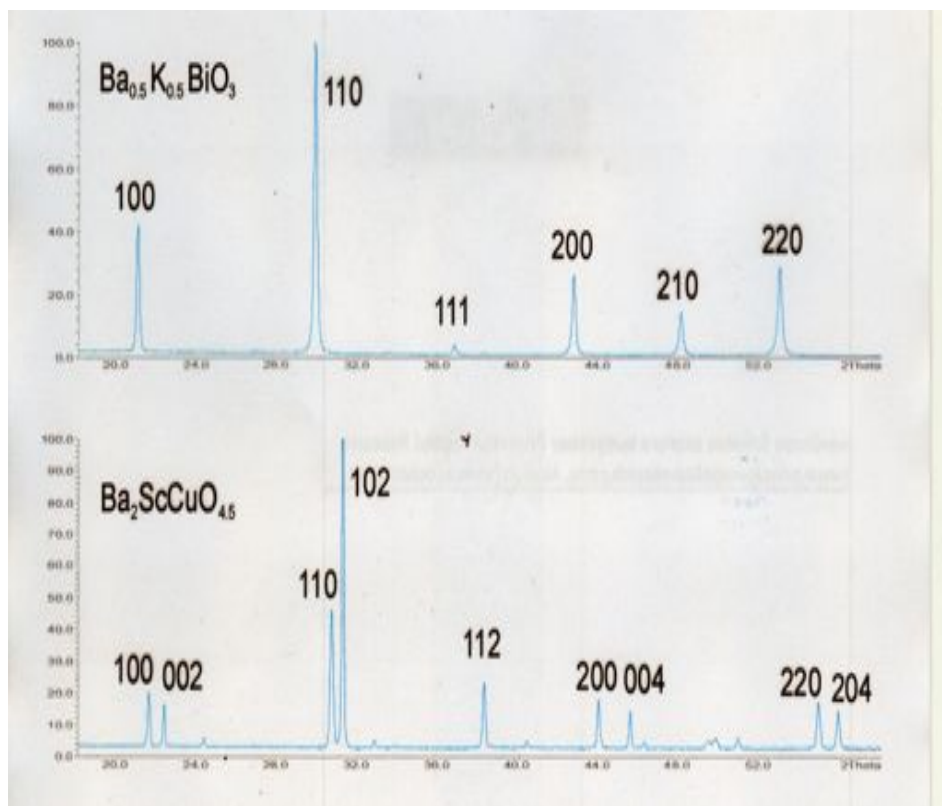
Определить стартовый набор атомных координат в сверхструктурной решетке для последующего уточнения структуры.



В добавлении к стандартному критерию *figure-of-merit*, правильность индцирования подтверждено кристаллохимическим соответствием со структурой-прототипом.

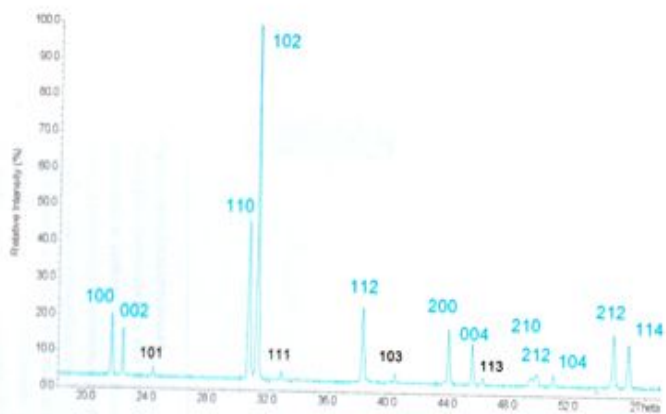
Индицирование рентгенограммы методом гомологии.

1. Подбор исходной субъектыки.
2. Определение типа искажения исходной субъектыки.
3. Проверка типа искажения и индицирование рентгенограммы.
4. Индицирование рентгенограммы при наличии сверхструктуры.



Structure of refinement of $\text{Ba}_2\text{ScCuO}_{4.5}$

Structure refinement of $\text{Ba}_2\text{ScCuO}_{4.5}$



Transformation matrixes:

Lattice and Miller indexes:

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

Coordinates:

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

$$\det = 2 (A_2B_2O_{6-x})$$

Subcell coordinates:

$$\begin{array}{l} A \text{ (Ba)} \quad - \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ B \text{ (Sc + Cu)} - 0 \ 0 \ 0 \\ O - \quad \quad \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \end{array}$$

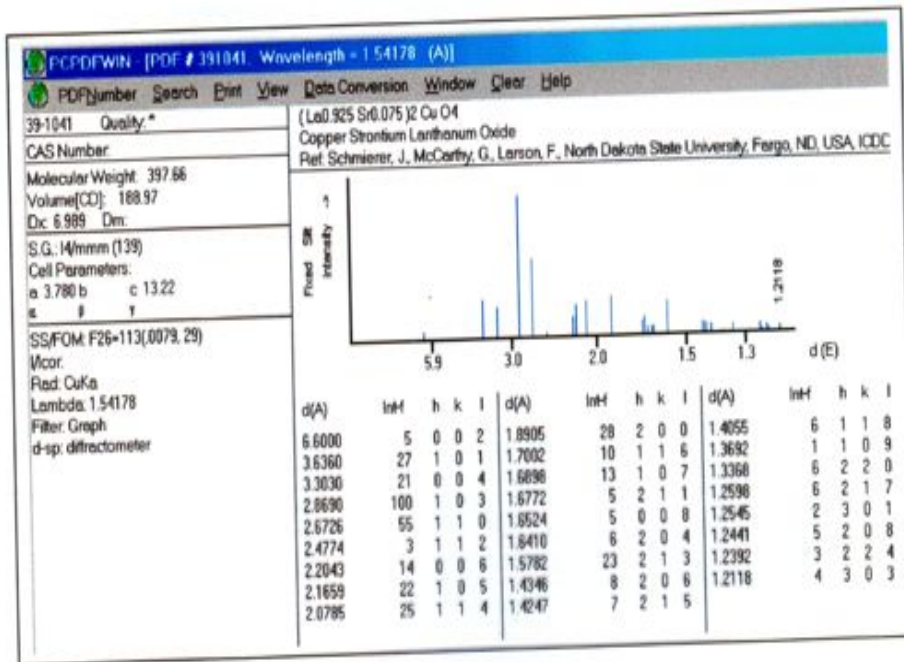
Supercell coordinates:

$$\begin{array}{l} \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}; \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{4} \\ 0 \ 0 \ 0; \ 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \ 0 \ 0; \ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}; \ 0 \ 0 \ \frac{1}{4} \\ 0 \ \frac{1}{2} \ 0; \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \ 0 \ 0 \ \frac{3}{4} \end{array}$$

Crystallographic data for $\text{Ba}_2\text{ScCuO}_{4.5}$ (P4/mmm, z = 1)

Atom	x	y	z ($\approx 1/4 \times n$)	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Ba	0.5	0.5	0.234(2)	0.6(2)
Sc	0	0	0	1.1(2)
Cu	0	0	0.5	1.2(1)
O(1)	0.5	0	0	0.4(1)
O(2)	0	0	0.27(1)	0.4(1)
O(3)	0.5	0	0.5	1, g=0.25

(LaSr)₂CuO₄ (n=1) – 6 layer packing



Sequence of layers:
(CuO₂)(MO)(OM)(O₂Cu)(OM)(MO)(CuO₂) – I-centered cell

Transformation matrix for cell:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \quad \det = 3 \Rightarrow 6 \text{ cations (A+B)}$$

Subcell reflections:

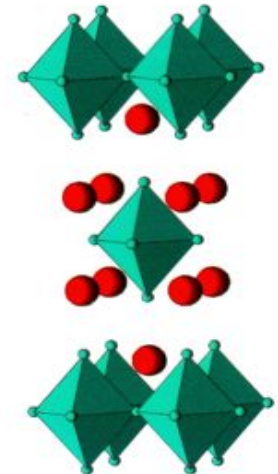
110 and 103; 200 and 006

Transformation matrix for coordinates:

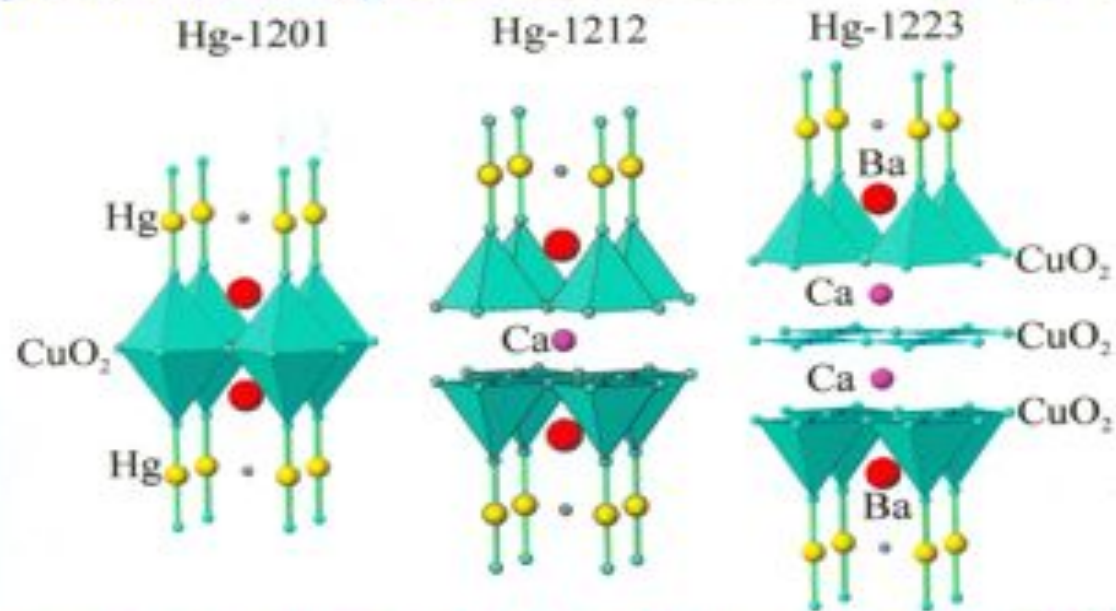
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{pmatrix}$$

Structural data from ICSD (#65383)

Atom	Wyck	X	Y	Z
Cu	2a	0	0	0
La, Sr	4e	0	0	0.3606
O1	4c	0	1/2	0
O2	4e	0	0	0.1826



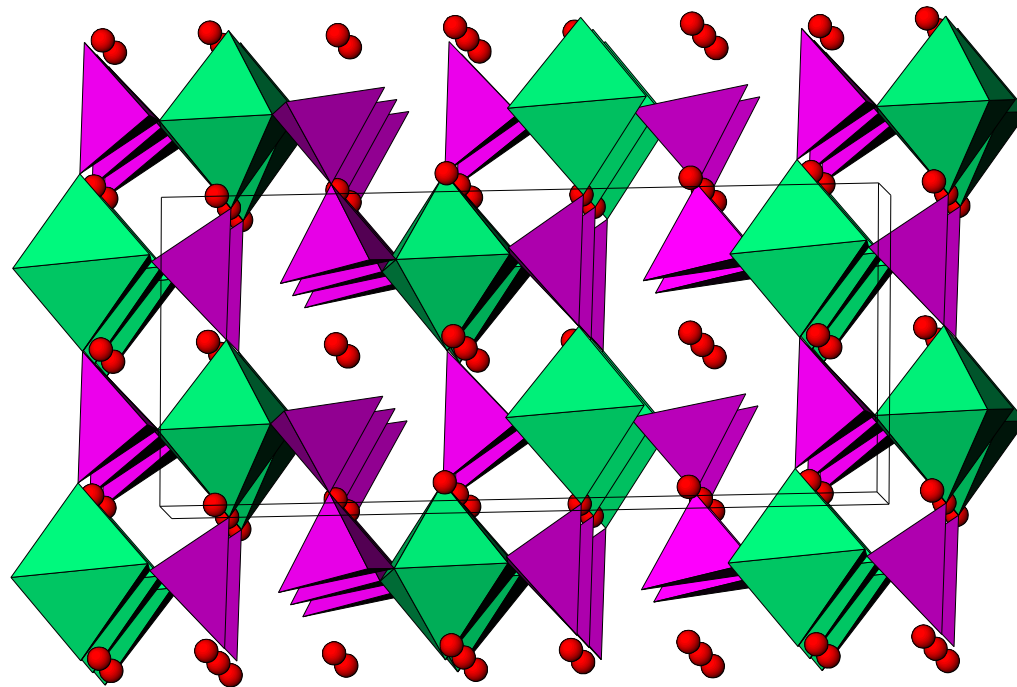
Hg-based superconducting Cu mixed oxides: $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$



Sequence of layers: $(\text{HgO}_6)(\text{BaO})(\text{CuO}_2)\{(\text{Ca})(\text{CuO}_2)\}_{n-1}(\text{BaO})(\text{HgO}_6)$
 $c \approx 9.5 + 3.2 \times (n-1)$ (Å)

Phase	N of layers	Subcell reflections			
ABO_3 (cubic perovskite)	2	100	110	111	200
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	4	100, 002	110, 102	112	200, 004
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$	6	100, 003	110, 103	113	200, 006
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	8	100, 004	110, 104	114	200, 008

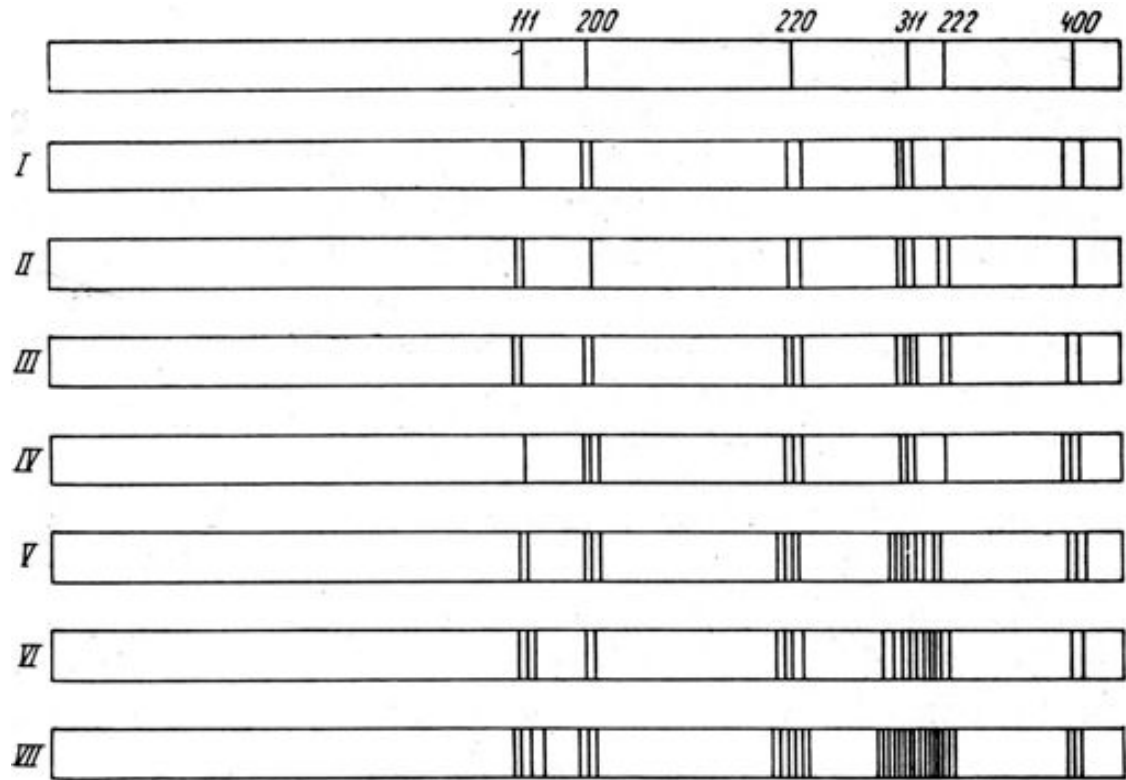
Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{YAl}_2\text{O}_{7.5}$



Параметры субъячейки:
 $a_{\text{cell}}=6.117\text{Å}$, $b_{\text{cell}}=5.902\text{Å}$,
 $c_{\text{cell}}=3.920\text{Å}$, $\beta=91.61^\circ$

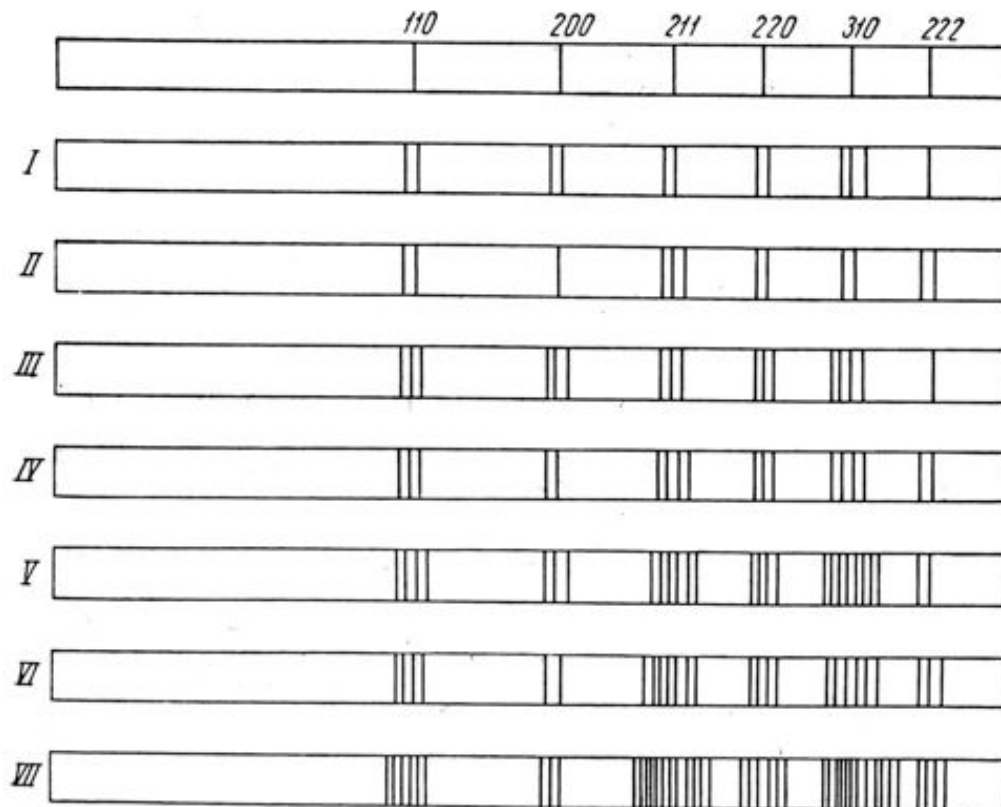
Параметры сверхструктуры
 $a=18.344(2)\text{Å}$, $b=5.903(3)\text{Å}$, $c=7.840(3)\text{Å}$,
 $\beta=91.61^\circ$, $z=4$, $P2/c$

Face-centered cubic lattice



№	Symmetry	Number of split reflections					
		111	200	220	311	222	400
I	tetragonal	1	2	2	2	1	2
II	trigonal	2	1	2	3	2	1
III	orthorhomb.	2	2	3	4	2	2
IV	orthorhomb.	1	3	3	3	1	3
V	monoclinic	2	3	4	6	2	3
VI	monoclinic	3	2	4	7	3	2
VII	triclinic	4	3	6	12	4	3

Body-centered cubic lattice



№	Symmetry	Number of split reflections					
		110	200	211	220	310	222
I	tetragonal	2	2	2	2	3	1
II	trigonal	2	1	3	2	2	2
III	orthorhomb.	3	3	3	3	6	1
IV	orthorhomb.	3	2	4	3	4	2
V	monoclinic	4	3	6	4	8	2
VI	monoclinic	4	2	7	4	6	3
VII	triclinic	6	3	12	6	12	4