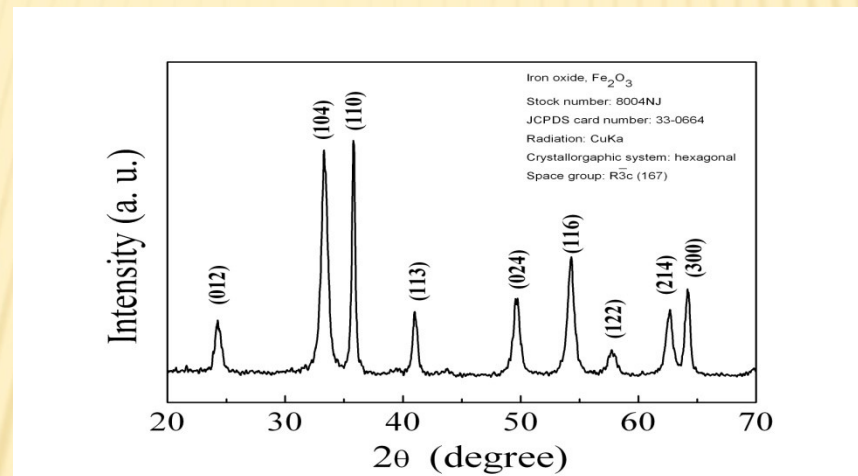
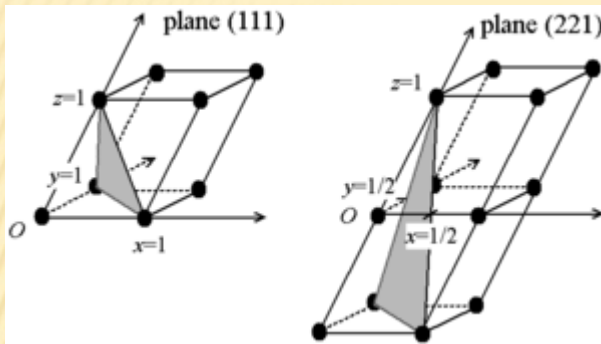


ИНДЕКСИРАНЕ ПО ДАННИ ОТ РЕНТГЕНОВИ ПРАХОВИ ДИФРАКТГРАМИ

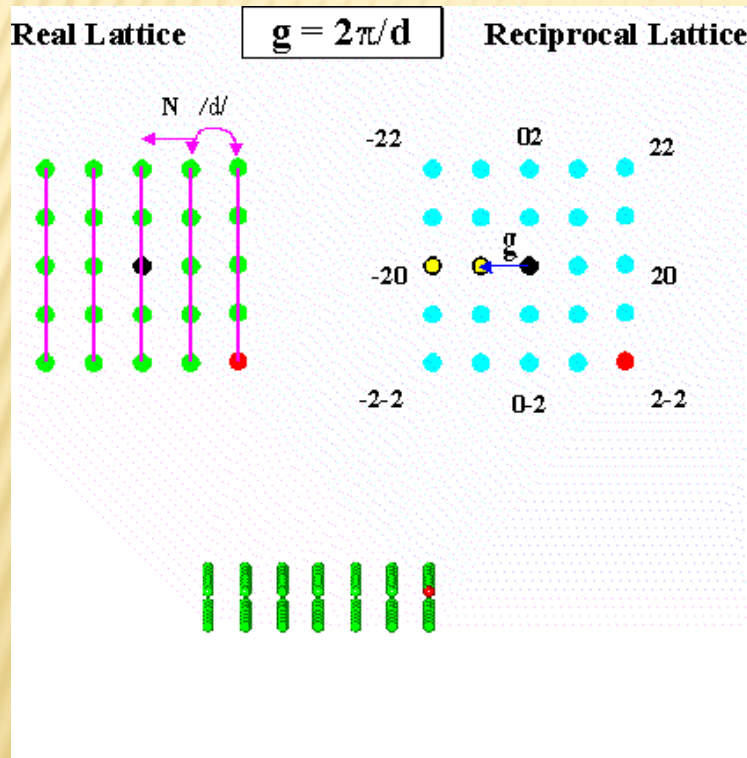
Индексирането е процес на определяне **размерите на елементарната клетка** от позициите на пиковете. Да се индексира прахова дифрактограма означава да се определят **Милерови индекси, hkl** , за всеки пик.



Индексирането е процес на индуктивно изведени разсъждения, базирани на вътрешни правила сред набор от наблюдавани **d^*** стойности, чрез които могат да се определят техните индекси (**hkl**) и да се реконструира **обратното пространство**, така че да бъдат получени неизвестните до този момент **параметри на елементарната клетка**.



три цели числа, приети условно като **h**, **k** и **l**, затворени в кръгли скоби (**hkl**) и наречени индекс на Милър - например (001) (110) (102). Ориентацията на тези плоскости може да бъде определена чрез координатите на точките, в които те се пресичат с основните **кристалографски оси** на твърдото тяло.



Тримерна решетка от имагинерни точки, където разстоянията имат размерност с обратна дължина.

Точките са подредени така, че:

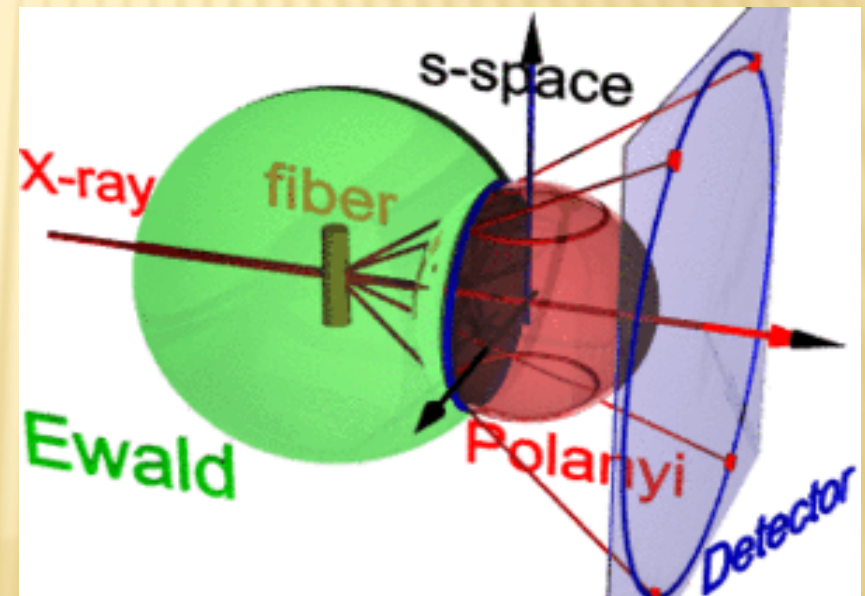
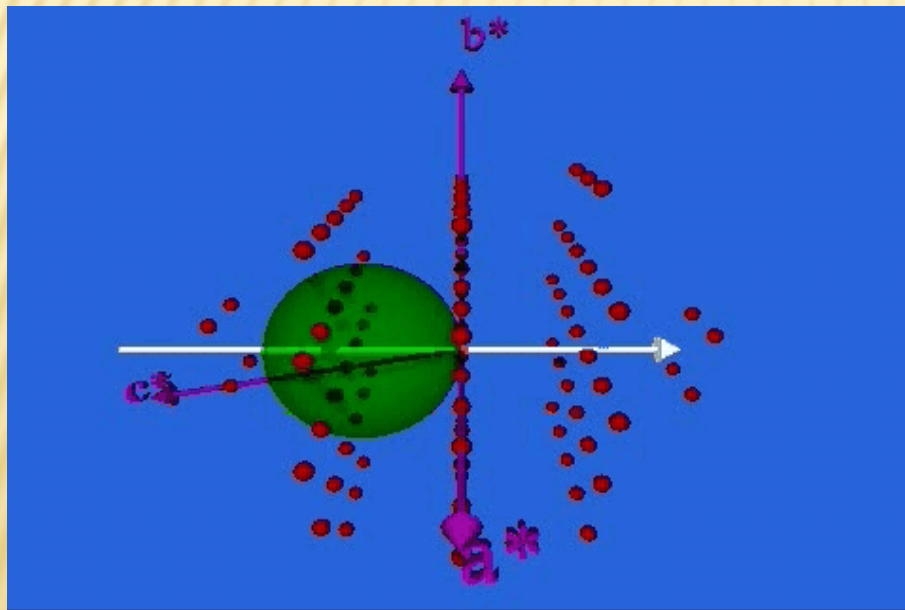
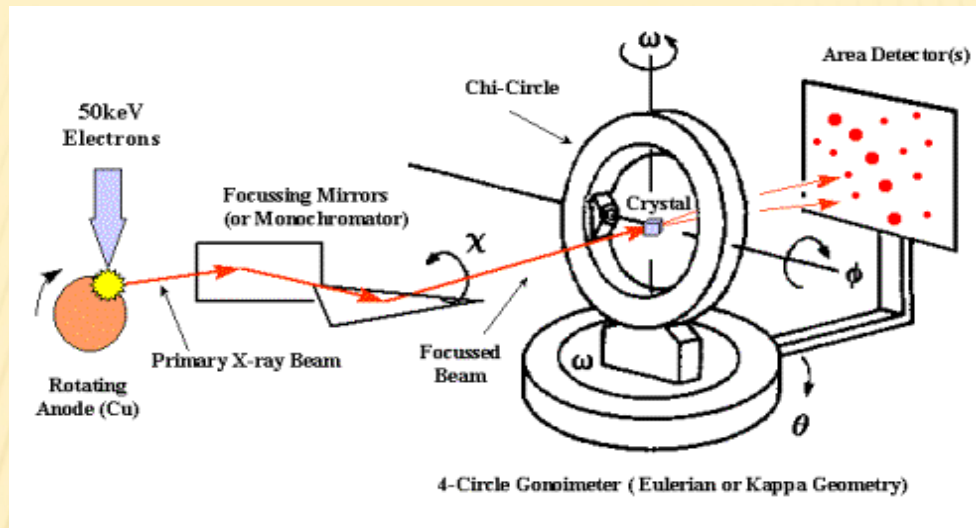
$$g = 2\pi/d \quad g \parallel N$$

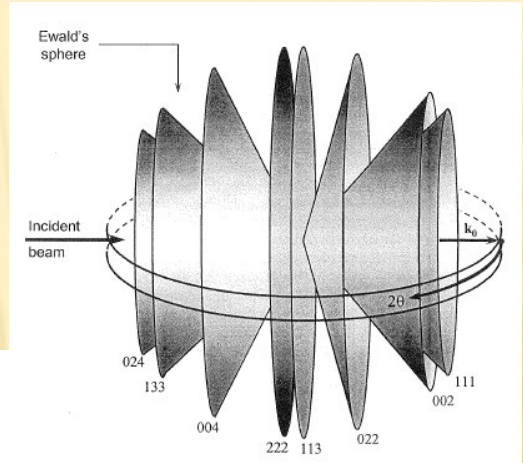
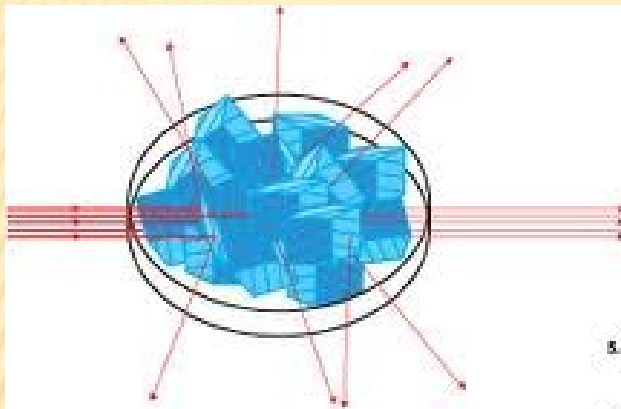
Като знаем, че:

$$g_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad \text{и} \quad g_{hkl} = 1/d = d^*$$

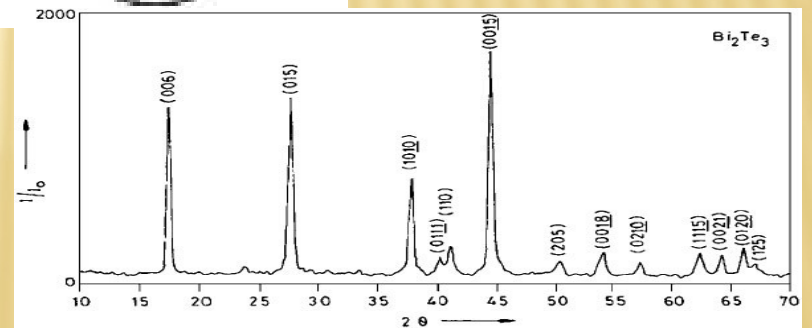
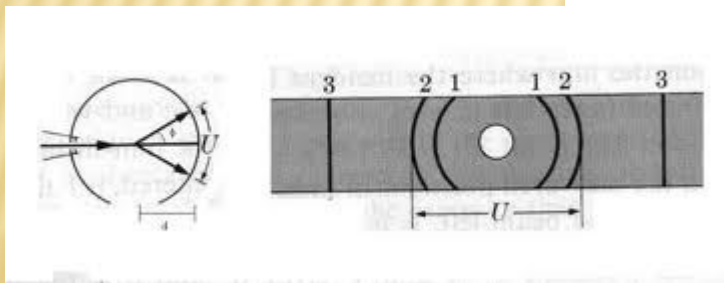
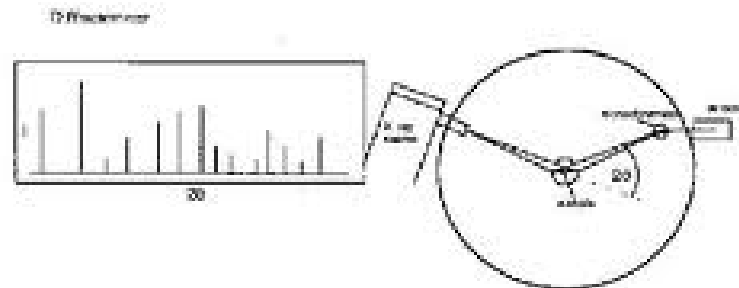
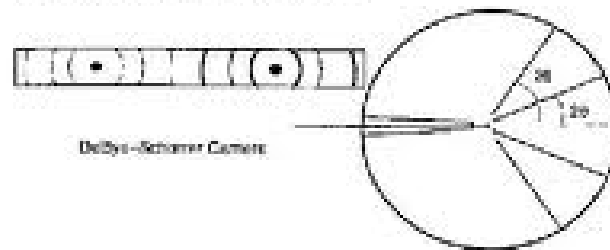
Следва, че:

$$d^*_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$$





5.4. X-ray Powder Diffraction Instruments



Индексирането е процес на определяне **размерите на елементарната клетка** от позициите на пиковете. Да се индексира прахова дифрактограма означава да се определят **Милерови индекси, hkl**, за всеки пик.

Индексирането е процес на индуктивно изведени разсъждения, базирани на вътрешни правила сред набор от наблюдавани **d*** стойности, чрез които могат да се определят техните индекси (**hkl**) и да се реконструира **обратното пространство**, така че да бъдат получени неизвестните до този момент **параметри на елементарната клетка**.

$$\mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

пример за орторомбичната кристална система:

$$(d_{hkl}^*)^2 = (ha^*)^2 + (kb^*)^2 + (lc^*)^2$$

и понеже $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$, а $d^* = 1/d$, $a^* = 1/a$, $b^* = 1/b$, $c^* = 1/c$
то:

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

Защо е необходимо индексирането ?

1. Структурен анализ по прахови данни

Модерните методи за решаване на структури (Rietveld refinement) позволяват това да стане *ab initio* по прахови данни за повечето твърди фази със средна размерност и умерена сложност, **НО САМО** ако е известна елементарната клетка. Така, индексирането се превръща в **неизбежна стъпка** към достигане на крайната цел.

2. Стандартна картичка за фазова идентификация

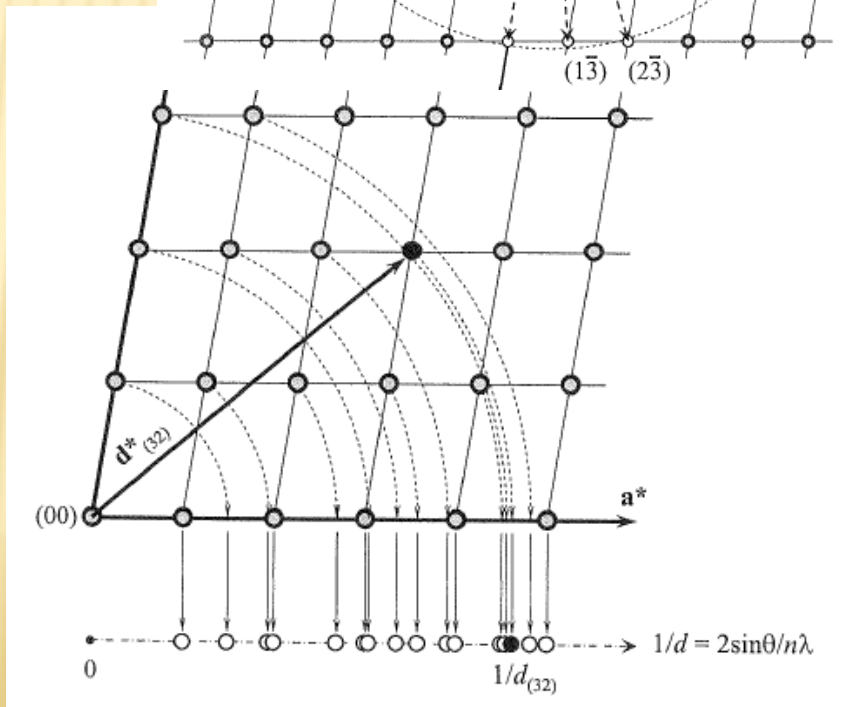
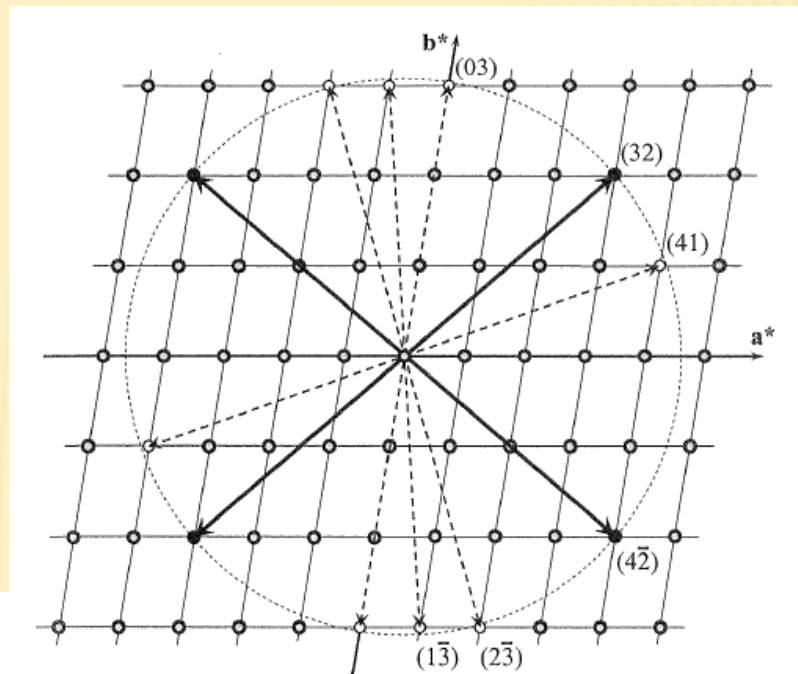
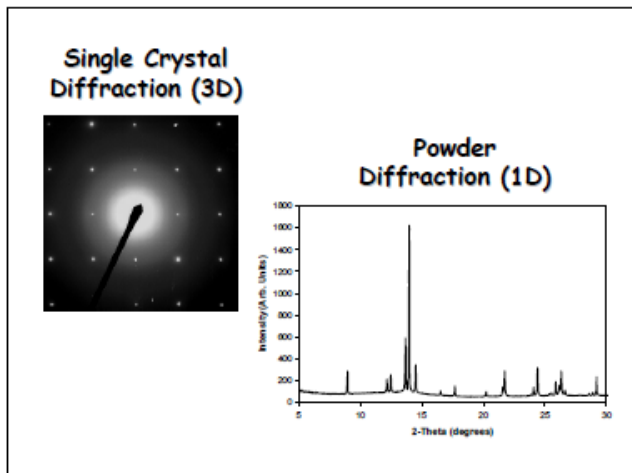
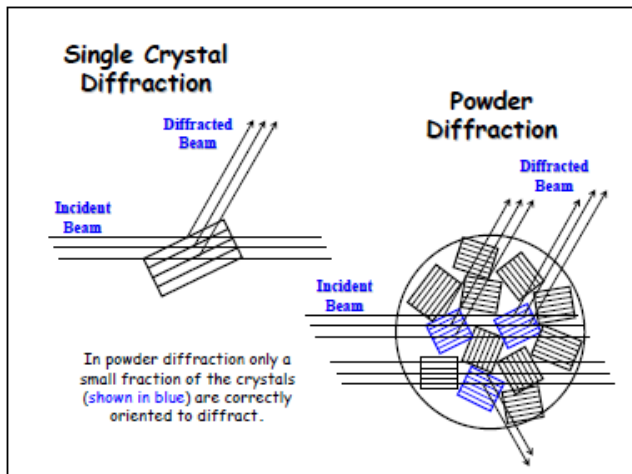
Човек може да е сигурен, че подобна картичка изобразява единствена (чиста) твърда кристална фаза само ако тя е **изцяло** индексирана.

3. Фармасевтични полиморфи

Във фармацевтиката полиморфите на едно съединение често се различават по важни свойства като разтворимост, биоусвояемост и др. За да се узакони дадено лекарство и да се изготви патент е необходима щателна характеристика на полиморфите му. Така, че индексирането придобива търговско значение, т.к. е по-лесно да се защити патент върху конкретен полиморф ако еднозначно се покаже, че това е чист монофазен продукт.

Защо индексирането по прахови данни е трудно ?

1. Степени на свобода при индексирането – поне 9 (често 10) срещу 20-30 полезни наблюдавани линии
2. 3D vs 1D peak – line overlap
3. Неопределеност на индексите при високите ъгли



“Вътрешни” правила за индексирание

$$1) \mathbf{g}_{hkl} = \mathbf{1/d} = \mathbf{d^*}_{hkl} = \mathbf{ha^* + kb^* + lc^*} \quad \mathbf{g} \parallel \mathbf{N}$$

$$2) (\mathbf{d^*}_{hkl})^2 = (\mathbf{ha^*})^2 + (\mathbf{kb^*})^2 + (\mathbf{lc^*})^2$$

$$(\mathbf{d^*}_{hkl})^2 = (\mathbf{ha^*})^2 + (\mathbf{kb^*})^2 + (\mathbf{lc^*})^2 + \\ 2\mathbf{hka^*b^*} \cos \gamma^* + 2\mathbf{hla^*c^*} \cos \beta^* + 2\mathbf{klb^*c^*} \cos \alpha^*$$

$$3) \sin \theta_{hkl} = \lambda / 2d_{hkl} \quad d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta_{hkl} \quad 1/d_{hkl} = 2 \sin \theta_{hkl} / \lambda$$

$$(\mathbf{d^*}_{hkl})^2 = 1/d_{hkl}^2 = 4 \sin^2 \theta_{hkl} / \lambda^2$$

$$4) (\mathbf{d^*}_{hkl})^2 = 1/d_{hkl}^2 = 4 \sin^2 \theta_{hkl} / \lambda^2 = [\mathbf{h^2/a^2} \sin^2 \alpha + 2\mathbf{kl/bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \\ \mathbf{k^2/b^2} \sin^2 \beta + 2\mathbf{hl/ac} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \mathbf{l^2/c^2} \sin^2 \gamma + 2\mathbf{hk/ab} (\cos \alpha \cos \beta - \\ \cos \gamma)] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

$$5) d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$$

“Вътрешни” правила за индексирание

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

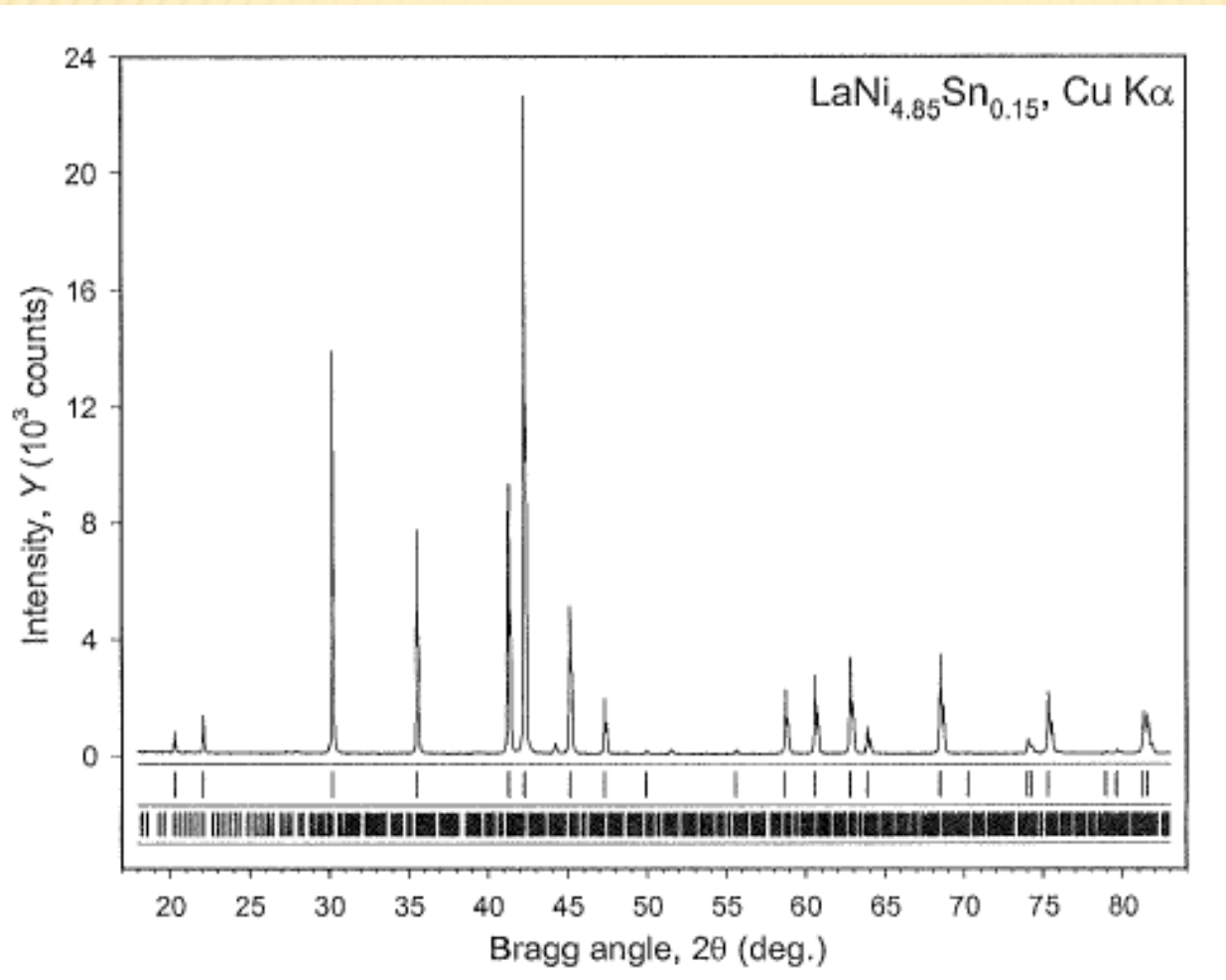
Tetragonal:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

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

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

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

Надеждност на индексирането



$$a = 24.74 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N \left(2\theta_{h_i k_i l_i}^{obs} - 2\theta_{h_i k_i l_i}^{calc} \right)^2$$

Надеждност на индексирането (общи положения)

- 1) Предпочитание към високите симетрии спрямо ниските (малък брой симетрично независими точки в обратната решетка – малък брой възможни Bragg рефлекси);
- 2) Предпочитание към по-малките обеми на елементарната клетка (по-малък брой на възможни индексни тройки необвързани с наблюдавани Bragg пикове);
- 3) Предпочитание към по-малкия брой възможни hkl рефлекси за дадения обхват на Bragg ъгли (предпочитание към всякакви видове центрировка на елементарната клетка - погасявания);
- 4)и все пак, $\varepsilon \rightarrow \min.....$

Надеждност на индексирането показатели за достоверност (Figures of Merits - FOMs)

1) F_n Smith and Snyder 1979

$$F_N = \frac{N}{N_{poss}} \times \frac{1}{|\overline{\Delta 2\theta}|} = \frac{N^2}{N_{poss} \sum_{i=1}^N |2\theta_i^{obs} - 2\theta_i^{calc}|}$$

N – брой на наблюдаваните Bragg рефлексии;

N_{poss} – брой на независимите Bragg рефлексии, възможни до N -тия наблюдаван дифракционен пик;

$|\Delta 2\theta|$ – средна абсолютна разлика между наблюдаваните и изчислени $2\theta_{hkl}$

$$F_n = Value(|\Delta 2\theta|, N_{poss})$$

$$F_{22} = 208.4 (0.005, 23)$$

$$F > 10; \Delta 2\theta < 0.02^\circ; N_{poss} \geq N$$

Надеждност на индексирането показатели за достоверност (Figures of Merits - FOMs)

2) M_{20} P.M. de Wolff 1968

$$M_{20} = \frac{1}{N_{\text{poss}}} \times \frac{Q_{20}}{2 |\overline{\Delta Q}|} = \frac{10Q_{20}}{N_{\text{poss}} \sum_{i=1}^{20} |Q_i^{\text{obs}} - Q_i^{\text{calc}}|}$$

N_{poss} – брой на симетрично независимите Bragg рефлекси, възможни до 20-тия наблюдаван дифракционен пик;

$Q = d^{*2} = 1/d^2$ – квадратът от дължината на вектора на обратната решетка;

Q_{20} – съответната Q стойност на 20-тия наблюдаван Bragg пик;

$|\Delta 2Q|$ – средна абсолютна разлика между наблюдаваните и изчислени Q_{hkl} за първите 20 Bragg пика

M_{20} FOMs $> 6-10$ и зависят от сложността на дифрактограмата и големината на обема по сравнение с F_n . F_n не зависи толкова от броя на пиковете като M_N

Автоматични *ab initio* алгоритми за индексирание

$$1/d^* = d_{hkl} = \lambda/2\sin\theta_{hkl} = f(\dots)$$

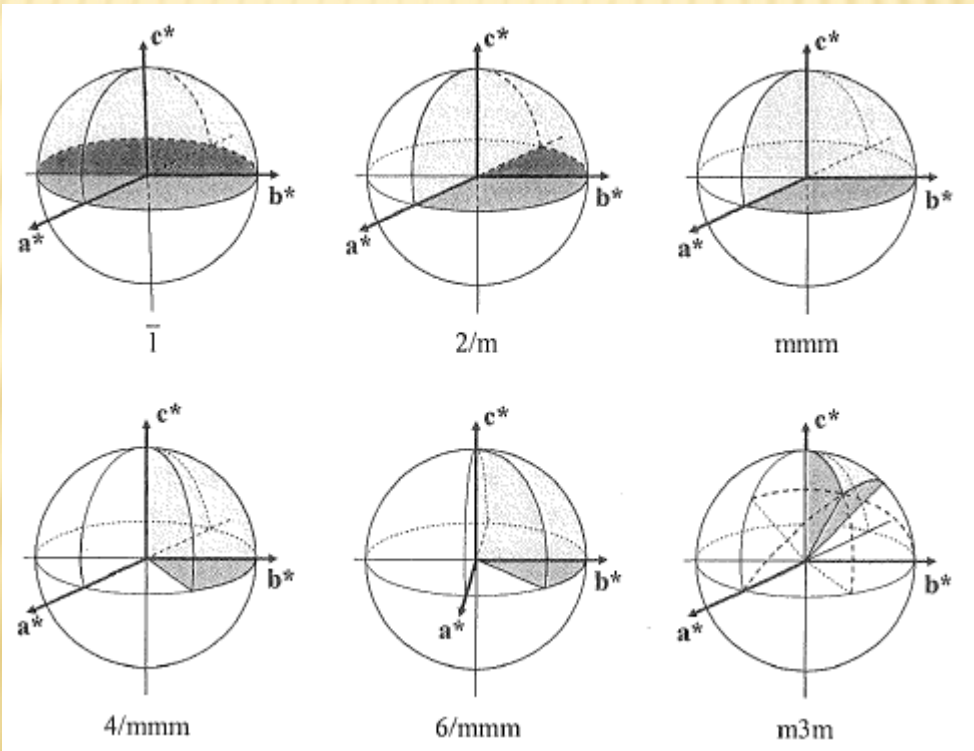
директно (реално) пространство

обратно пространство

triclinic crystal system

$2 < a, b, c < 12 \text{ \AA}$, step 0.01 \AA
 $90 < \alpha, \beta, \gamma < 120^\circ$, step 0.1°

Минимум 6 Bragg рефлекса
 от нискоъгловата област



$$h = \pm 2; k = \pm 2; l = 2$$

$$1.6 \times 10^{11}$$

$$h = \pm 1; k = \pm 1; l = 1$$

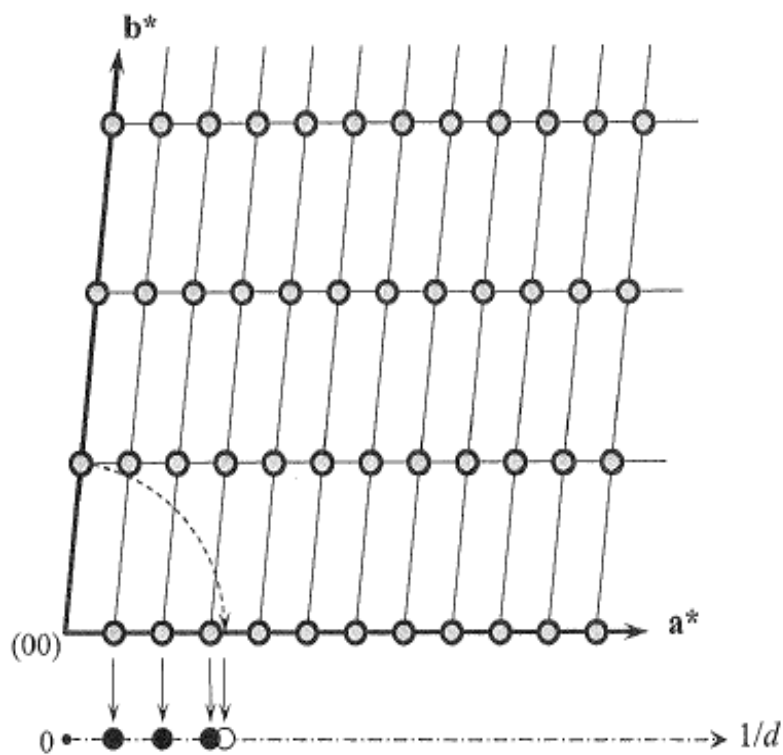
$$2.4 \times 10^7$$

$$2.7 \times 10^{15}$$

• Метод на пробите и грешките

Всяка пермутация на hkl е последвана от определяне на опитна елементарна клетка и пробване да се индексират 10-30 последващи рефлекса в малкоъгловата област.

Bragg рефлекси > брой неизвестни параметри на елементарната клетка



• Метод на търсене на зони

едномерни зони – $h00, h10, 0k0, \dots$

двумерни зони – $h0l, hk1, \dots$

тримерни зони – hkl

Не изисква допускане на кристална система и резултатът е примитивна елементарна клетка, която следва да се конвертира в една от 14 Bravais решетки - редукция.

Delaunay-Ito reduction
Niggli reduction

Метод на най-малките квадрати

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1m}x_m = y_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2m}x_m = y_2$$

...

$$a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nm}x_m = y_n$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nm} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_m \end{pmatrix}; \quad \mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{y}$$

$n < m$ – безкрайно много решения

$n = m$ – едно решение (ако има такова)

$n > m$ – решение чрез МНК

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1m}x_m - y_1 = \varepsilon_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2m}x_m - y_2 = \varepsilon_2$$

...

$$a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nm}x_m - y_n = \varepsilon_n$$

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_m) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2$$

$$\frac{\partial \Phi(x_1, x_2, \dots, x_m)}{\partial x_1} = 0$$

$$\frac{\partial \Phi(x_1, x_2, \dots, x_m)}{\partial x_2} = 0$$

...

$$\frac{\partial \Phi(x_1, x_2, \dots, x_m)}{\partial x_m} = 0$$

Метод на най-малките квадрати

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & 2h_1k_1 & 2h_1l_1 & 2k_1l_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & 2h_2k_2 & 2h_2l_2 & 2k_2l_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_n^2 & k_n^2 & l_n^2 & 2h_nk_n & 2h_nl_n & 2k_nl_n \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{12} \\ S_{13} \\ S_{23} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} 4 \sin^2 \theta_1 / \lambda^2 \\ 4 \sin^2 \theta_2 / \lambda^2 \\ \dots \\ 4 \sin^2 \theta_n / \lambda^2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \gamma + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \alpha + \\ & + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \\ & + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \\ & + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)] = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \end{aligned}$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$S_{11} = a^{*2} = \frac{b^2 c^2 \sin^2 \gamma}{V^2}$$

$$S_{22} = b^{*2} = \frac{a^2 c^2 \sin^2 \beta}{V^2}$$

$$S_{33} = c^{*2} = \frac{a^2 b^2 \sin^2 \alpha}{V^2}$$

$$S_{12} = a^* b^* \cos \gamma^* = \frac{abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{V^2}$$

$$S_{13} = a^* c^* \cos \beta^* = \frac{ab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)}{V^2}$$

$$S_{23} = b^* c^* \cos \alpha^* = \frac{a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{V^2}$$

Програмен пакет **Crysfire** (за неспециалисти ине само....)

Свободен за достъп и не е комерсиален

Включва 8 модифицирани програми:

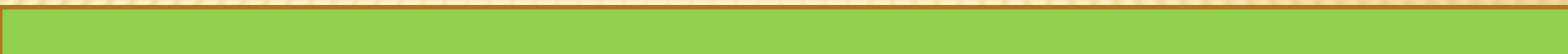
**ITO12, FJZN6, DICVOL91, TREOR90, POWDER
[TAUP], TMO [KOHLE], LZON, LOSH**

www.ccp14.ac.uk/tutorial/crys/index.html

Автоиндексиране – препъни-камъни

- Неточно измерени данни (d или 2θ) sample displacement; zero shift (юстировка; вътрешен стандарт; програми за аналитично „фитване на пикове” – Winfit, XFit.....)
- Замърсявания (impurities) – (различни програми; пропускане на слабо-интензивни пикове; промяна в синтезните условия)
- Псевдосиметрия
- Неадекватен брой пикове

I20 Merit Volume V/V1 BL IndexProg a b c alpha beta gamma



20		2.00	I	KOHLv7.01b	11.9458	11.6399	9.3825	90.000	96.068	90.000
20		2.00	B	KOHLv7.01b	11.6427	11.6400	10.5765	90.000	115.162	90.000
20		2.00	P	KOHLv7.01b	9.3825	23.2804	5.9729	90.000	96.066	90.000
20		2.00	P	KOHLv7.01b	18.7652	11.6398	5.9730	90.000	96.068	90.000



20		5.14	P	DICVOL91/log	30.9784	29.1189	3.6991	90.000	90.000	90.000
----	--	------	---	--------------	---------	---------	--------	--------	--------	--------



$a = 9.3811; \quad b = 11.6385; \quad c = 5.9726$
 $\beta = 96.079$

PDF 00-040-1461

$V = 648.43$

Благодаря за вниманието !

И.....

**Не пропускайте мероприятията, проведени под
егидата на **Българско Кристалографско дружество.....****

.....има полза !!!.....

ИЗПОЛЗВАНИ ИЗТОЧНИЦИ:

1. Vitalij K. Pecharsky, Peter Y. Zavalij. 2003. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. *Kluwer Academic Publishers* . 713 pp.
2. Anthony K. Cheetham. 2006. Structure Determination from Powder Diffraction Data. INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY, BOOKSERIES, Edited by: W.I.F.DAVID, K.SHANKLAND, L.B.McCUSKER, Ch.BAERLOCHE R, *OXFORD university press*.
3. Various internet based materials searched and found by the Google browser.