

## Программа "INDEX".

Программа предназначена для индирования порошковых дифрактограмм чистой фазы (количество примесных линий незначительно) в предположении определенной сингонии от кубической до моноклинной. Входные данные – массив межплоскостных расстояний  $d_i$ , который образуется либо при вводе файла с отобранными линиями из программы "OUTSET" (расширение имени файла LIN), либо файла, создаваемого после клавиатурного ввода линий в программе "PHAN" (расширение LIM), либо файла, образованного после клавиатурного ввода линий в самой программе INDEX (расширение KEY). Ввод файла с линиями осуществляется подпрограммой F2. В случае ввода файла после индирования в распечатываемом результате присутствуют также относительные интенсивности экспериментальных линий  $I_i$ .

Подпрограмма F3 позволяет вводить экспериментальные межплоскостные расстояния  $d_i$  непосредственно с клавиатуры ( $0.1 \leq d \leq 32.767 \text{ \AA}$  с округлением до  $0.001 \text{ \AA}$ ), а также исправлять ранее введенные, в т.ч. и из файла,  $d_i$ . При вводе с клавиатуры сведения об интенсивностях экспериментальных линий отсутствуют. После ввода массив межплоскостных расстояний упорядочивается по убыванию  $d_i$  и может быть сохранен в файле.

Подпрограмма Alt/F3 позволяет ввести межплоскостные расстояния и относительные интенсивности фазы с указанным номером в банке качественного анализа (если в карточке фазы не определены сингония и периоды решетки) и произвести индирование.

Индирование осуществляется подпрограммой F4 методом прямого перебора вариантов. По задаваемым пользователем приемлемым диапазонам параметров решетки и сингонии составляется список индексов опорных линий, для которых  $d_1 \geq d_{\text{HKL}} \geq d_m$ , где  $d_1, d_2, \dots, d_m$  – межплоскостные расстояния для  $m$  первых опорных экспериментальных линий (число  $m$  также задается пользователем и должно быть не меньше, чем число параметров решетки в заданной сингонии). Например, для кубической сингонии список индексов пробных линий может иметь вид (100), (110), (111), (200), ..., (420). Допустим,  $m=1$ . Из этого списка по очереди выбираются линии и ставятся в соответствие первой экспериментальной линии с межплоскостным расстоянием  $d_i$ . Если из списка отобрана  $j$ -тая линия с индексами  $(H_j K_j L_j)$ , то предполагаемый период решетки

$$A = d_i \cdot \sqrt{H_j^2 + K_j^2 + L_j^2}$$

Сразу же производится контроль допустимости такого периода  $A$  по экспериментально наблюдаемому числу рефлексов  $n$  в области обратного пространства, ограниченной сферой радиуса  $r^* = 1/d_n$ , где  $d_n$  – последняя линия в упорядоченном массиве  $\{d_i\}$ , т.е.  $d_n = \min\{d_i\}$  (общее число экспериментальных линий –  $n$ ). Период  $A$  отбраковывается, если

$$n < \frac{n_{\text{теор}}}{R}, \quad (1)$$

где  $n_{\text{теор}} = \frac{4/3 \cdot \pi d_n^{-3}}{G \cdot (V_{\text{cell}}^*)_{\text{прим}}}$  – теоретическое число рефлексов,  $R$  – задаваемый пользователем

коэффициент от 2 до 5. Здесь  $G$  – порядок точечной группы высшего дифракционного класса данной сингонии, равный также количеству стандартных треугольников на всей сфере проекций или максимально возможному фактору повторяемости  $R_{\text{HKL}}$  для линии общего положения. Для кубической сингонии  $G = 48$ . Далее,  $(V_{\text{cell}}^*)_{\text{прим}}$  – объем примитивной ячейки обратной решетки. При приведении ячейки прямой решетки к примитивной для их объемов справедливо  $N_{\text{cell}}^{\text{прим}} = V_{\text{cell}}/F$ , где коэффициент  $F$  равен, соответственно, 1, 2, 2, 2, 2, 3, 4 для решеток Браве P, A, B, C, I, R, F (для ромбоэдрической решетки  $V$  – объем соответствующей гексагональной ячейки). Поскольку  $V_{\text{cell}}^* = 1/V_{\text{cell}}$ , то  $(V_{\text{cell}}^*)_{\text{прим}} = V_{\text{cell}}^* \cdot F$ . Можно также сказать, что при переходе от примитивной решетки Браве к решеткам Браве P, A, B, C, I, R, F (при

сохранении неизменными параметров ячейки) количество непогасающих рефлексов уменьшается в  $F$  раз. Окончательно запишем

$$n_{\text{теор}} = \frac{4/3\pi \cdot V_{\text{cell}}}{G \cdot F \cdot d_n^3} \quad (2)$$

Для кубической сингонии, если отбирается из списка линия (210), то  $F=1$  (т.к. решетки Браве  $I$  и  $F$  не допускают этой линии); если отбирается линия (211), то  $F=2$  (т.к. решетка Браве  $F$  не проходит, но  $I$  не исключена); если отбирается линия (220), то  $F=4$  (т.к. нельзя исключить решетки Браве  $F$ ). Чем выше коэффициент  $F$ , тем мягче условие отбраковки периода  $A$  на предварительном этапе (ниже порог отбраковки по числу рефлексов). Следует заметить, что выражение (2) справедливо лишь при  $d_n \rightarrow 0$ , т.е. в очень большой области обратного пространства, или при большом числе рефлексов, когда подавляющее число линий – линии общего положения с максимальным фактором повторяемости  $P_{\text{HKL}}=G$ , т.е. лежащие во внутренней области стандартного треугольника. Для линий, лежащих на вершинах и сторонах стандартного треугольника  $P_{\text{HKL}} < G$  и формула (2) дает заниженное число рефлексов, т.к. правильно было бы писать

$$n_{\text{теор}} = \frac{4/3\pi \cdot V_{\text{cell}}}{\langle P_{\text{HKL}} \rangle \cdot F \cdot d_n^3}$$

Это обстоятельство также снижает порог отбраковки. Отбраковка вариантов на предварительном этапе производится, кроме того, по задаваемым пользователем окнам допуска параметров ячейки. Например, пользователь считает приемлемым для себя при индцировании в рамках гексагональной сингонии лишь периоды решетки, лежащие в пределах:  $4.5 \leq A \leq 6.5 \text{ \AA}$  и  $24 \leq C \leq 28 \text{ \AA}$ . Индцирование в таком случае будет выполняться быстрее, чем при широких окнах:  $2.5 \leq A \leq 20 \text{ \AA}$  и  $2.5 \leq C \leq 60 \text{ \AA}$ .

Индцирование тригональных решеток осуществляется в рамках гексагональной сингонии. При этом, если из списка отбираются две линии (по числу параметров решетки) с  $H - K + L = 3m$  или  $-H + K + L = 3m$ , то коэффициент  $F=3$ , т.к. нельзя исключить решетку Браве  $R$ .

При переходе от высших сингоний к низшим список индексов опорных линий существенно удлиняется из-за понижения симметрии. Например, для моноклинной сингонии вместо одной линии (210) кубической сингонии в список могут войти линии (210), (201), (021) с различными межплоскостными расстояниями (в случае приемлемости этих расстояний). Для определения же четырех параметров решетки  $A, B, C, \beta$  из списка следует выбирать не одну линию, а четыре – всевозможными комбинациями, и ставить их в соответствие каким-то четырем экспериментальным линиям, например, с межплоскостными расстояниями  $d_i, d_j, d_k, d_l$ .

Если из индексного списка опорных линий отобраны линии  $(H_1K_1L_1), (H_2K_2L_2), (H_3K_3L_3), (H_4K_4L_4)$ , то составляется матрица

$$S = \begin{pmatrix} H_1^2 & H_1 \cdot L_1 & L_1^2 & K_1^2 \\ H_2^2 & H_2 \cdot L_2 & L_2^2 & K_2^2 \\ H_3^2 & H_3 \cdot L_3 & L_3^2 & K_3^2 \\ H_4^2 & H_4 \cdot L_4 & L_4^2 & L_4^2 \end{pmatrix},$$

эта матрица обращается и решается система уравнений  $S \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$ , т.е.  $\mathbf{x} = S^{-1} \cdot \mathbf{b}$ , где  $b_1 = d_i^{-2}$ ,

$$b_2 = d_j^{-2}, \quad b_3 = d_k^{-2}, \quad b_4 = d_l^{-2},$$

$$x_1 = \frac{1}{A^2 \cdot \sin^2 \beta}, \quad x_2 = \frac{2 \cos \beta}{A \cdot C \cdot \sin^2 \beta}, \quad x_3 = \frac{1}{C^2 \cdot \sin^2 \beta}, \quad x_4 = \frac{1}{B^2}.$$

Если  $x_1 \leq 0$  или  $x_3 \leq 0$  или  $x_4 \leq 0$  или  $4 \cdot x_1 \cdot x_3 \leq x_2^2$ , то решение отбрасывается, как не имеющее физического смысла, и перебор по  $i, j, k, l$  продолжается.

Если количество линий в индексном списке опорных линий  $N$ , а число параметров решетки  $n$  (для моноклинной сингонии  $n=4$ , для триклинной  $n=6$ ), то матрица  $S$  составляется и обращается  $C_N^n$  (число сочетаний) раз. Для ускорения расчета часть операций по ее обращению вынесена во внешние циклы, т.е. внутренний цикл перебора по  $(H_4K_4L_4)$  максимально разгружен. Если число экспериментальных опорных линий равно  $m$  ( $m \geq n$ ; это число задает пользователь), т.е. межплоскостные расстояния  $d_i, d_j, d_k, d_l$  выбираются из ряда  $d_1, d_2, d_3, \dots, d_m$ , или, другими словами, индексы  $i, j, k, l$  пробегает значения от 1 до  $m$  и не равны друг другу, то при однажды рассчитанной матрице  $S^{-1}$  производится перебор  $m!$  вариантов решений системы уравнений  $\mathbf{x} = S^{-1} \cdot \mathbf{b}$  с меняющимся столбцом свободных членов  $\mathbf{b}$ . Общее число рассматриваемых вариантов решения, таким образом, равно  $C_N^n \cdot m!$  и катастрофически быстро возрастает с увеличением  $N$  и  $m$ , как и время счета. Пользователь может ограничиться минимально возможным  $m=n$ , т.е. для моноклинной сингонии  $m=4$ , но при этом велика вероятность, что среди  $d_1, d_2, d_3, d_4$  окажутся зависимые линии (например, разные порядки отражения от одной и той же плоскости) и система уравнений окажется вырожденной. Задание  $m > n$  уменьшает вероятность случайного вырождения, но увеличивает время счета. Кроме того, при  $m > n$  снижается чувствительность определяемых по  $x$  параметров решетки к случайным ошибкам в экспериментальных  $d_i$ , но могут возникать близкие варианты расшифровки (индицирования).

После определения по  $x_1, x_2, x_3, x_4$  параметров решетки  $A, B, C, \beta$  производится их сравнение с задаваемыми пользователем окнами допуска, т.е. проверяются условия  $A_1 \leq A \leq A_2, \dots, \beta_1 \leq \beta \leq \beta_2$  и, если хотя бы одно из этих условий нарушается, вариант решения отбраковывается и продолжается перебор по  $d_i, d_j, d_k, d_l$ , т.е. по  $\mathbf{b}$ . Поэтому индицирование с узкими окнами существенно ускоряет перебор.

Если параметры решетки проходят отбор по окнам допуска, производится индицирование, т.е. рассчитывается весь спектр теоретических  $d/n$  при данных параметрах решетки в пределах стандартного треугольника высшего дифракционного класса данной сингонии и в диапазоне дифракционных векторов  $0 < q \leq 2\pi/d_{\min}$ , где  $d_{\min}$  – минимальное экспериментальное  $d/n$ . При отборе вариантов для ускорения процедуры сначала производится индицирование в пределах первых десяти экспериментальных линий (радиус сферы в обратном пространстве) и только при успешном завершении – в пределах первых двадцати экспериментальных линий. По найденным индексам первых двадцати экспериментальных линий (если их число больше 20) производится МНК-уточнение периодов решетки. Полномасштабное индицирование производится лишь при окончательном просмотре вариантов, прошедших предварительный отбор по двадцати линиям.

Спектр теоретических  $d/n$  упорядочивается и каждому экспериментальному межплоскостному расстоянию ставится в соответствие ближайшее теоретическое. Пользователь задает их допустимое несовпадение в виде  $\Delta d = c \cdot d^n$ , где  $c$  – коэффициент,  $n$  – степень (от 0 до 4), аналогично тому, как это задается в программе "PHAN". Одному экспериментальному  $d/n$  могут соответствовать и несколько теоретических с одинаковыми  $d/n$ , но разными индексами (в кубической сингонии это линии с одинаковой суммой квадратов индексов, например, (633), (525), (217) и т.п.). Все индексы ближайших линий запоминаются.

Если при индицировании не накладывалось ограничение определенной решетки Браве, а отобранные из списка линии (HKL) удовлетворяют нескольким решеткам Браве, индицирование последовательно проводится несколько раз для всех возможных решеток Браве. Если доля проиндицированных экспериментальных линий выше порога, установленного пользователем, вариант считается прошедшим отбор. Прошедшие отбор

варианты по окончании индицирования упорядочиваются по возрастающему объему элементарной ячейки. При этом варианты совпадающие с относительной точностью 0.0005 (по всем параметрам решетки) считаются эквивалентными.

Количественным критерием качества совпадения линий экспериментального и теоретического спектра служит

$$\langle \Delta d \rangle = \left( \frac{1}{n'} \cdot \sum_{i=1}^{n'} (d_i - d'_i)^2 \right)^{1/2},$$

где  $n' = \min(n, 20)$ ,  $d_i$  – межплоскостное расстояние  $i$ -той экспериментальной линии,  $d'$  – межплоскостное расстояние ближайшей к ней теоретической линии. Этот критерий ( $\langle \Delta d \rangle$  в ангстремах) выводится на печать в скобках в конце строки каждого варианта.

При просмотре вариантов может быть составлен список допустимых пространственных групп и повторено индицирование в предположении определенной пространственной группы.

В орторомбической сингонии варианты при просмотре в том случае, если окна допуска на периоды решетки А, В, С одинаковы или перекрываются, могут идти шестерками, образуемыми всевозможными перестановками А, В и С. Ранжировка  $A > B > C$  при отборе не действует, чтобы не ограничивать свободы выбора пространственных групп. В моноклинной сингонии аналогичным образом перестановочны периоды А и С, а, кроме того, углы  $\beta$  и  $180^\circ - \beta$ , в связи с чем диапазон углов желательно ограничивать с одной из сторон  $90^\circ$ .

В моноклинной сингонии из-за большого времени счета после прерывания (**Ctrl/Alt/Q**) запоминается номер последней просчитанной комбинации ( $i$  из числа сочетаний  $C_N^n$ ) и после просмотра отобранных вариантов при новом заходе в подпрограмму индицирования есть возможность продолжить счет не от нуля, а с последующего номера комбинации.

Просмотреть отобранные к моменту прерывания счета варианты возможно при индицировании в любой сингонии. На машине РС АТ 386/87 с частотой 33 МГц время, требуемое для индицирования фазы моноклинной сингонии при коротком списке индексных линий (до 20 линий) и при узких окнах допуска на параметры решетки, составляет примерно 3 мин.