



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

---

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА).  
Базы данных ICDD.

Практические подходы к индицированию  
дифрактограмм

**Павел Чижов**

---

**Москва 2010. Курс для 415 группы Химического ф-та МГУ. Лекция 4.**

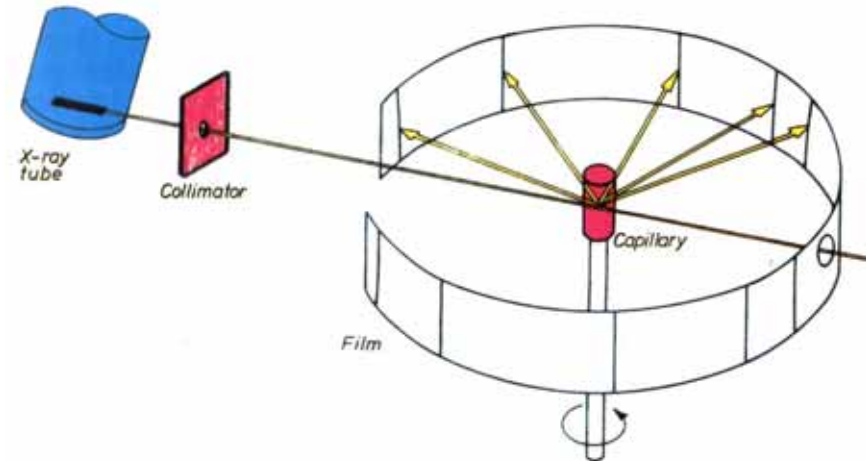
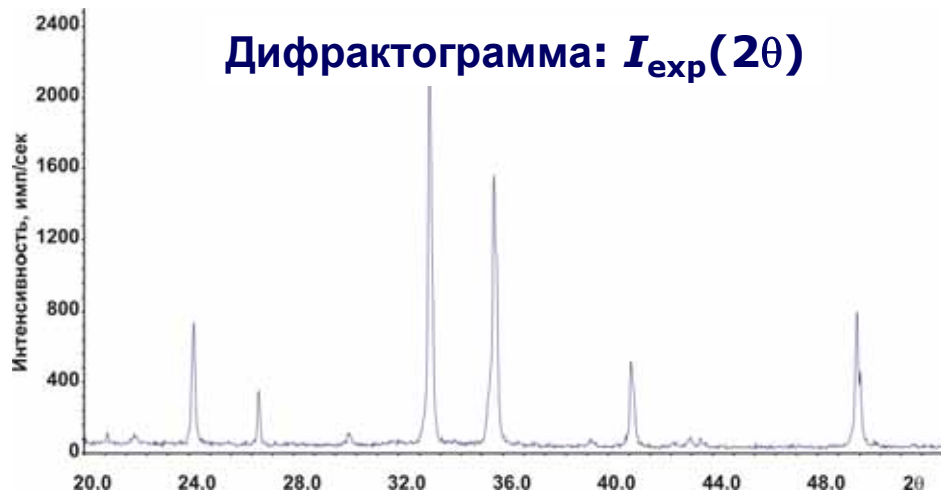
# Содержание

---

- 1. Физические основы рентгенофазового анализа.**
- 2. Базы данных ICDD.**
- 3. Практические аспекты РФА.**
- 4. Основная задача индицирования**
- 5. Уточнение параметров элементарной ячейки**
- 6. Индицирование дифрактограмм неизвестных соединений**

# 1. Физические основы РФА.

1. Дифракция рентгеновского излучения (РИ) – когерентное упругое рассеяние РИ с интерференцией вторичных волн.
2. Амплитуда дифрагировавшего РИ пропорциональна Фурье-компоненте электронной плотности.
3. Для периодической системы – монокристалла – Фурье образ состоит из узких максимумов.
4.  $3D = 3$  Фурье-индекса ( $h, k, l$  – индексы Миллера).
5. Для порошка - 1D проекция 3D картины.



# 1. Физические основы РФА.

---

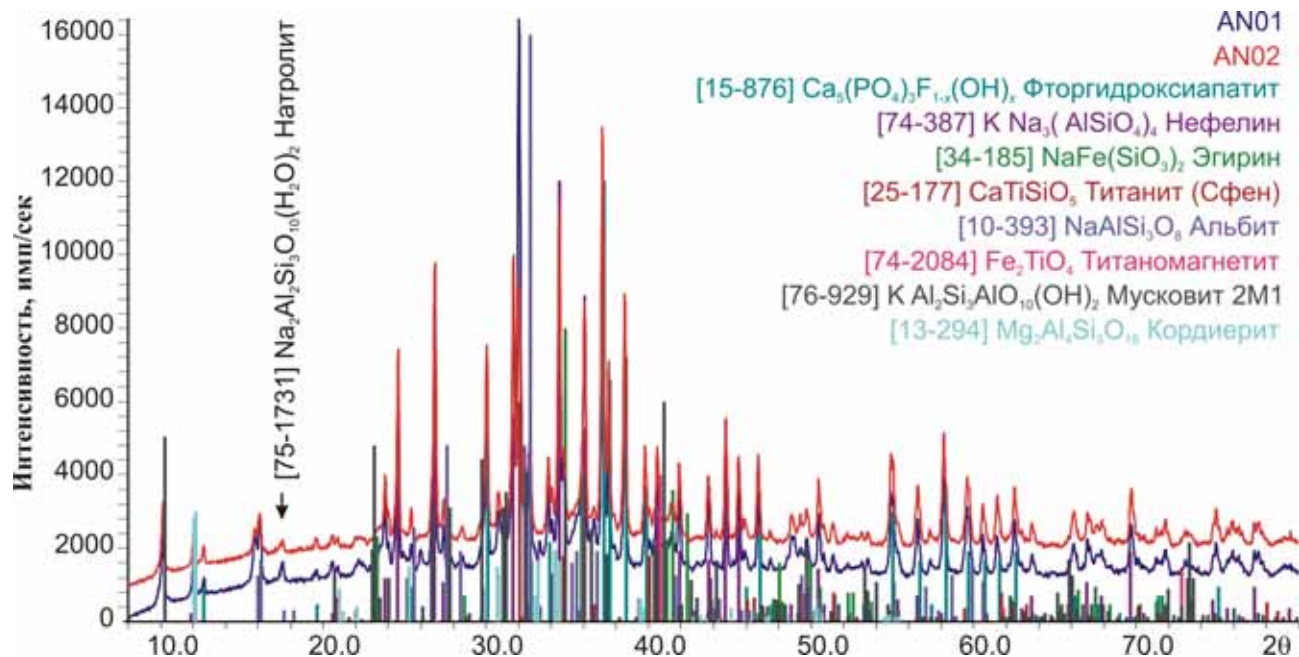
1. Распределение  $\rho(\mathbf{r})$  уникально для каждого соединения.
2.  $\rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow$  расположение атомов
2. От периодичности  $\rho(\mathbf{r})$  (параметров ячейки кристалла) зависит положение максимумов.
3. От вида функции  $\rho(\mathbf{r})$  (распределения атомов) внутри ячейки зависит интенсивность максимумов.
4. Ключ к РФА – интенсивность и положения максимумов. Определить их можно с использованием **профильного анализа**.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

!	D	2Theta	I(rel)	I(abs)	I(int)	FWHM	H	K	L	
	14.248472	6.1981	3.04	33	7.68	0.1781	0	1	0	
	9.814859	9.0027	6.16	66	14.78	0.1694	1	0	0	
	9.587812	9.2164	2.66	28	6.36	0.1688	1	1	0	
	7.140107	12.3866	4.38	47	9.89	0.1596	-1	1	0	M
	5.121028	17.3024	24.07	258	50.16	0.1472	-1	-1	1	
	4.758203	18.6331	25.94	278	52.98	0.1443	0	1	1	
	3.736961	23.7913	68.18	729	130.34	0.1350	0	-3	1	

# 1. Физические основы РФА.

1. Дифрактограмма = **«отпечаток пальца»** кристаллической фазы.
  - Дифрактограмма смеси фаз = суперпозиция дифрактограмм отдельных фаз.
2. Относительные интенсивности максимумов от разных фаз связаны с содержанием фаз в смеси – ключ к количественному РФА.
3. Как по виду дифрактограммы определить, что за фазы присутствуют в смеси? – **Сравнение с дифрактограммами стандартов.**



## 2. Базы данных ICDD.

A comprehensive database of  
powder diffraction patterns –  
ICDD PDF

( see: [www.icdd.com](http://www.icdd.com))



### **Release 2005**

	<b>PDF-2</b>	<b>PDF-4+</b>	<b>PDF-4 (Minerals)</b>	<b>PDF-4 (Organics)</b>
<b>Entry Source</b>				
Experimental	96,493	96,493	9,083	26,792
FIZ	68,404	59,223	7,507	1,202
CCDC	0	0	0	237,200
NIST	9,802	5,565	70	14
MPDS	0	78,769	1,166	0
<b>Total No. of Data sets</b>	<b>174,699</b>	<b>240,050</b>	<b>17,826</b>	<b>265,208</b>

(International Centre for Diffraction Data)

## 2. Базы данных ICDD.

---

### БД PDF-2

- Постоянно редактируется, дополняется и обновляется
- Каждый год добавляется - 2,500 экспериментальных и несколько тысяч расчетных рентгенограмм.

Компьютерный поиск начиная с 1985 г.

- Содержит рентгенограммы чистых фаз
- Выпуск 2010г. содержит > 300,000 активных рентгенограмм
- Contains SINGLE PHASE patterns!!
- Сейчас доступна в двух форматах:
  - CD-ROM диск (основной формат)
  - Книги (Sets 1-51 – только экспериментальные рентгенограммы)

# 2. Базы данных ICDD.

## Новая версия базы данных – ICDD PDF-4

Minerals 2001 Relational Database

File PDF Card Subfiles Elements Names References Structures Misc. Searches Global Searches Global Operators Tools Window Help

Construct Pearson Symbol Code

Crystal Symmetry: a Anorthic, m Monoclinic, **o Orthorhombic**, t Tetragonal, h Hexagonal

Lattice Centering: P Primitive, C End-Centered, **I Body-Centered**, F Face-Centered, R Rhombohedral

Atom Count: Lower Limit, Upper Limit

Search Save Print Preview Clear

Chemistry Unit Cell

PDF #	Pearson	SPGR	QM	Chemical Formula
75-1320	oI40.00	Imm2	C	Zn4 Si2 O7 (OH)2 (H2 O
75-0939	oI40.00	Imm2	C	Zn4 (OH)2 (H2 O) (Si2 O
75-0772	oI40.00	Imm2	C	Zn4 Si2 O7 (OH)2 (H2 O
74-1129	oI40.00	Imm2	C	Zn4 Si2 O7 (OH)2 (H2 O
74-0821	oI76.00	Immm	C	Pb2 Cu21 S15
71-2379	oI84.00	Ibmm	C	Mn7 Sb As O12
71-0667	oI36.00	Ibm2	C	Ca2 Fe1.52 Al.48 O5
70-1919	oI108.00	Ibam	C	Ba Na2 Al4 Si4 O16
<b>70-1789</b>	<b>oI40.00</b>	<b>Imaa</b>	<b>C</b>	<b>Sr Li2 (Al4 (OH)4 (P O4)</b>

Go to 112 Record

Sr Li2 (Al4 (OH)4 (P O4)4)  
Lithium Strontium Aluminum Phosphate Hydroxide

PDF #70-1789

PDF # Cu Kα1 1.54056Å fixed slit intensities linear intensity Print Card Print Graph Help

2θ	d (Å)	Int-f	h	k	l
11.16	7.923	487	0	2	0
13.32	6.642	20	0	1	1
15.32	5.778	287	2	0	0
18.19	4.873	188	1	2	1
18.99	4.669	198	2	2	0
20.36	4.359	907	2	1	1
20.73	4.282	140	0	3	1
22.42	3.962	6	0	4	0
24.31	3.658	45	0	0	2
25.87	3.441	36	2	3	1
26.14	3.406	204	1	1	2
26.71	3.335	327	1	4	1
26.82	3.321	252	0	2	2
27.27	3.267	99	2	4	0
28.48	3.131	598	3	2	1
28.87	3.090	999	2	0	2
30.72	2.908	517m	1	3	2
30.72	2.908	m	0	5	1
30.93	2.889	247	4	0	0
31.04	2.879	228	2	2	2
32.98	2.714	73	4	2	0
33.32	2.687	87	0	4	2

Lithium Strontium Aluminum Phosphate Hydroxide

Fixed Slit Intensity

PDF Exper. Physical Crystal Data Optical Misc. Cmts. User's

Card 70-1789 Status Active Quality C

Formula Sr Li2 (Al4 (OH)4 (P O4)4)

Name Lithium Strontium Aluminum Phosphate Hydroxide

Mineral Palermoite

Name

Also Called

Display Experimental Pattern Display 2D Structure Display Calculated Pattern

ave Clear Help Legend



## 2. Базы данных ICDD.

Каждому стандарту присваивается уникальный номер: XX-YYY-ZZZZ (шкаф – ящик – номер).



44-258

SbSBr	d,θ	Int.	hkl	d,θ	Int.	hkl
	Antimony Bromide Sulfide	6.296	26	110	1.9829	22
	4.876	3	020	1.8970	5	150,420
	4.195	27	120	1.8902	2	112
	4.119	9	200	1.8540	13	241,331
	3.794	16	210	1.8272	<1	401
<b>Rad.</b> CuKα <sub>1</sub> λ 1.54056 <b>Filter</b> Mono. <b>d-sp</b> Diff.						
<b>Cut off</b> 14.7 <b>Int.</b> Diffractometer <b>I/I<sub>cor.</sub></b> 3.02	3.673	6	011	1.7955	12	411
<b>Ref.</b> Antipov,E., Putilin,S., Shpanchenko,R., Moscow State University, Moscow, Russia. <i>ICDD Grant-in-Aid.</i> (1993)	3.354	4	111	1.7616	5	250
<b>Sys.</b> Orthorhombic <b>S.G.</b> Pnam(62)	3.145	9	220	1.7115	<1	151
<b>a</b> 8.2370(5) <b>b</b> 9.7491(6) <b>c</b> 3.9646(3) <b>A</b> 0.8449 <b>C</b> 0.4067	3.023	1	130	1.6774	1	222
<b>α</b> <b>β</b> <b>γ</b> <b>Z</b> 4 <b>mp</b> 330d	2.8818	100	121	1.6562	3	431
<b>Ref.</b> Ibid	2.8550	15	201	1.6246	2	060,510
<b>D<sub>x</sub></b> 4.876 <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b> F <sub>30</sub> =158(.005,36)	2.7413	12	211	1.5935	3	160,431
<b>Color</b> Orange	2.6430	16	310	1.5860	4	312
Pattern taken at 26 C. The sample was provided by Shevelkov, A., Dikarev, E., Moscow State University, Moscow, Russia. CAS#: 14794-85-5. Prepared by heating of stoichiometric mixture of Sb, S and SbBr <sub>3</sub> in sealed silica tube at 360 C for 10 hours followed by annealing at 310 C for 6 days. SbSBr melts with decomposition. Single crystal cell: a=8.212, b=9.720, c=3.963, S.G.=Pnam, Z=4, [Inushima, T., Uchinokura, K., <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , <b>24</b> 600 (1985)]. Silicon used as external standard. PSC: oP12.	2.5507	3	230	1.5730	1	440
	2.5136	16	031	1.5656	<1	232
	2.4641	4	221	1.5380	3	042
	2.4369	7	040	1.5266	3	322
	2.4037	12	131	1.5116	1	142,260
	2.3919	9	320	1.4762	<1	351
	2.3366	2	140	1.4692	2	530
	2.1992	3	311	1.4408	2	242,332
	2.0972	8	330	1.4124	<1	261
	2.0594	1	400	1.3986	<1	360
	2.0477	1	321	1.3779	1	531
	2.0131	5	141	1.3713	2	152

See following card.

## 2. Базы данных ICDD.

### Формат «карточки» (записи о стандарте) PDF-2 в WinXPow.

[81-1286] PDF-2 Sets 1-99 Quality: C Wavelength: 1.540598

Lead Vanadium Oxide Phosphate  
Pb3 ( P V O8 )

Rad.: CuK $\alpha$ 1 (1.54060) Filter: d-sp: calculated  
I/Icor.:8.52 Cutoff: 17.7 Int.: calculated  
Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Sys.: Rhombohedral S.G.: R-3m (166) V(redu): 187.6  
a: 5.64410(20) b: c: 20.40310(60) C: 3.6149  
A: B: C: Z: 3 mp:  
Dx: 7.357 Dm: SS/FOM: F30= 999.9 ( .0001, 33)  
ICSD: 072664

Ref.: Kiat, J.- M., Garnier, P., Calvarin, G., Pinot, M., J. Solid State Chem.,  
103, (1993), 490

ea: nwB: ey: Sign: 2V:

REM TEM 300. // REM RVP.

Hanawalt: 3.13/X 2.82/8 4.75/3 3.53/3 2.10/3 1.68/2 1.88/1 2.20/1 1.77/1 1.63/1  
Max-d: 6.80/1 4.75/3 4.41/1 3.53/3 3.40/1 3.13/X 2.82/8 2.61/1 2.50/1 2.43/1

d[A]	2Theta	Int.	h	k	l	d[A]	2Theta	Int.	h	k	l
6.8010	13.007	10	0	0	3	1.3602	68.986	6	0	0	15
4.7534	18.652	326	1	0	1	1.3527	69.425	7	1	3	1

## 2. Базы данных ICDD.

«Подбазы» БД PDF-2 (на примере ящиков 42 и 50).

Sub-File	Entries	Sub-File	Entries
Inorganic	43.308	Zeolites	626
Organic	16.539	Explosives	149
Metals and Alloys	11.630	Polymers	248
Minerals	3.954	Cement	360
Forensic Materials	3.612	Superconductors	139
Common Phases	3.202		
As of Set 42			

Sub-File	Entries	Sub-File	Entries
Inorganic	109.864	Zeolites	1.654
Organic	23.466	Explosives	190
Metals and Alloys	26.921	Polymers	608
Minerals	14567	Cement	392
Forensic Materials	3.722	Superconductors	2579
Common Phases	3.802		
As of Set 50		All w/excl	118.642

## 2. Базы данных ICDD.

---

Данные от качества дифракционного стандарта

### Знак "\*".

1. Химически охарактеризован.
2. Интенсивности измерены инструментально.
3. Хороший диапазон и сглаженный разброс интенсивностей
4. Линии с  $d \leq 2.50 \text{ \AA} : 2.222 \text{ \AA}$ .  $d \leq 1.200 \text{ \AA} : 1.1111 \text{ \AA}$ .
5. Нет серьезных систематических ошибок.
6. Нет линий с  $|\Delta 2\theta| \geq 0.05^\circ$ .
7. Средняя величина  $|\Delta 2\theta| \leq 0.03^\circ$ .
8. Нет неиндексированных, примесных линий или линий, не соответствующих погасаниям.

### Знак "I".

1. 1-3,6 выполняются менее жестко.
2. Линии с  $d \leq 2.00 \text{ \AA} : 1.111 \text{ \AA}$ .
3. Нет линий с  $|\Delta 2\theta| \geq 0.2^\circ$ .
4. Средняя величина  $|\Delta 2\theta| \leq 0.06^\circ$ .
5. Неиндексированных, примесных линий или линий, соответствующих погасаниям  $\leq 2$ , среди них нет сильнейших.

## 2. Базы данных ICDD.

Данные от качества дифракционного стандарта

### Знак "O".

1. 1-4 могут частично не выполняться.
2. Неиндексированных, примесных линий или линий, не соответствующих погасаниям >3.
3. Одна из 3-х сильнейших линий непроиндексирована.

### Отсутствие знака (B)

1. Не выполняются критерии \*, i, O.

### Знак "C".

2. Рентгенограмма рассчитана из структурных данных

Название	Содержание	Центр
Cambridge Structural Database (CSD)	Organic, Organo-metallic	Cambridge UK
Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)	Inorganic Materials	Karlsruhe FRG
NRCC Metals Data File (CRYSTMET)	Metals and Alloys	Ottawa Canada
Protein Data Bank (PDB)	Biological Macromolecules	Brookhaven USA
NBS Crystal Data NBS (CD)	Inorganic and Organic	Gaithersburg USA

## 2. Базы данных ICDD.

Методы поиска соответствия «эксперимент – стандарт» - *Search/Match*



**Автоматический  
поиск**

Исходные данные:  $\{d, I\}$

Параметры поиска:

1.  $|\Delta 2\theta|_{max}$
2. Минимальная  $I_{exp}$
3. Минимальное число линий соответствия
4. Максимальное число пропущенных линий
5. ...

Возможно введение  
дополнительных ограничений:  
подбаза, качество...



**Ручной поиск**

Исходные данные: Input

Параметры поиска:

1. Сильнейшие линии (3) – Hanawalt.
2. Линии при малых углах (8 первых) – Fink
3. Элементный состав фазы
4. Формула, название, минерал, цвет...
5. Симметрия, параметры ячейки...
6. ...

SQL



## 2. Базы данных ICDD.

---

Критерии качества для автоматического поиска.

$$F(\theta) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{i=1} |\theta_i^s - \theta_i^o|}{n_{\text{совп}} \Delta\theta}$$

$$F(I) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{i=1} |I_i^s - I_i^o|}{\frac{\sum_{i=1}^{i=1} I_i^s}{n}}$$

где  $n$  - общее число линий на рентгенограмме;

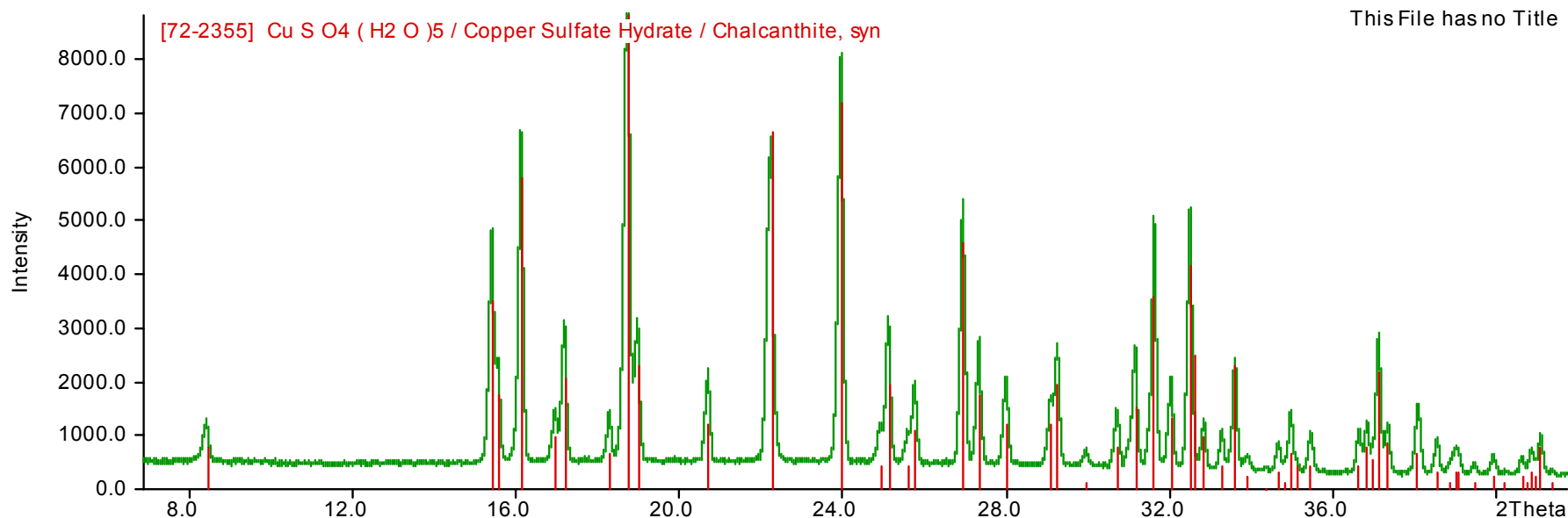
$s$  - для стандарта

$o$  - для наблюдаемой линии

После автоматического поиска результаты по умолчанию упорядочены по  $F(\theta)$ , после ручного – по номеру стандарта

# 3. Некоторые практические аспекты

Финальная стадия поиска – визуальный анализ соответствия  
«стандарт – эксперимент»



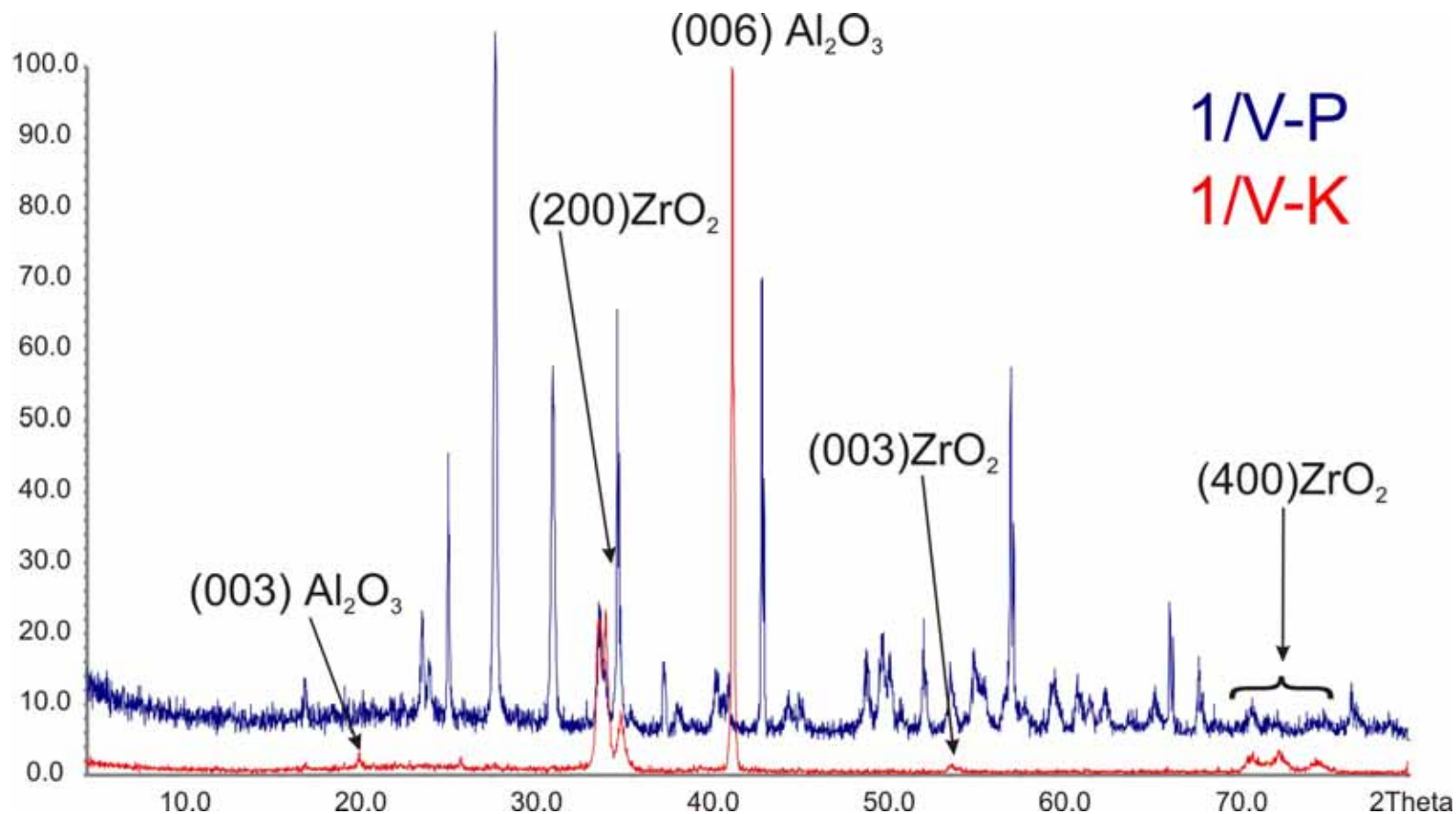
## Критерии соответствия:

1. Все линии стандарта должны присутствовать на экспериментальной дифрактограмме
2. Соотношение интенсивностей?
3. Качество стандарта –  $\ast, I, C$
4. Химический состав «образец/стандарт»



### 3. Некоторые практические аспекты

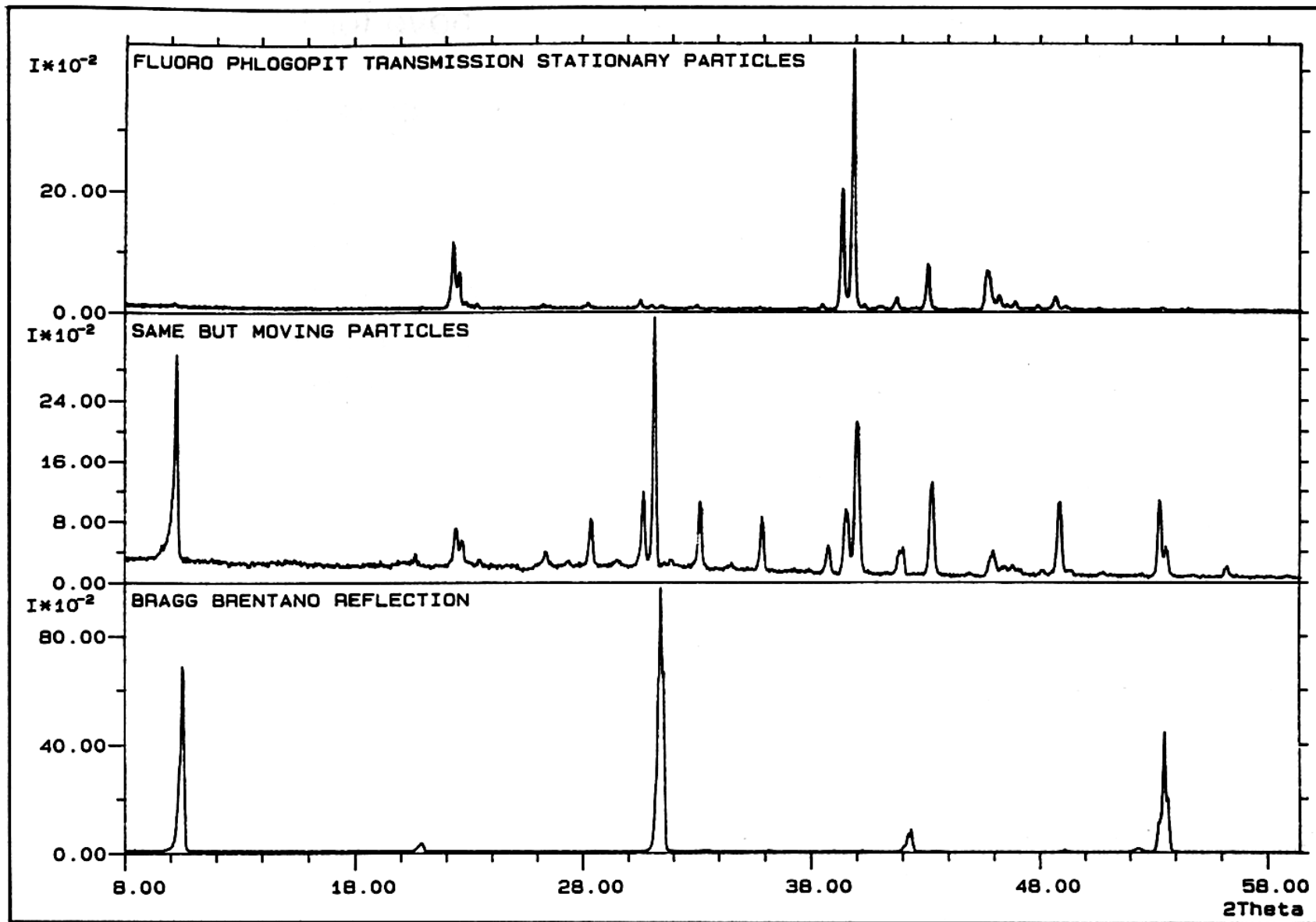
Текстура – нарушение случайной ориентации кристаллитов в поликристаллической пробе.



Скол и порошок  $ZrO_2/Al_2O_3/SiO_2$  композита

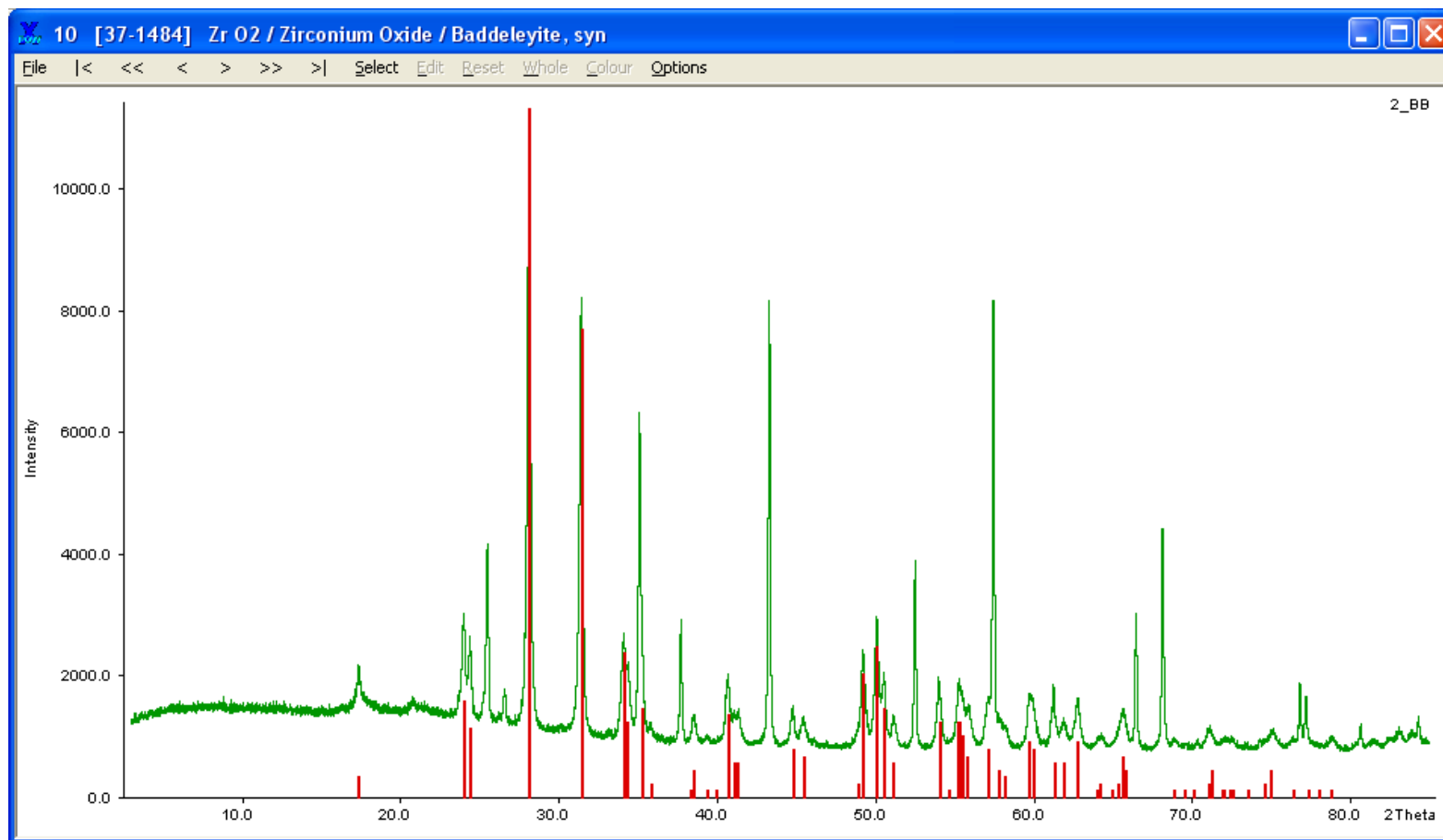
### 3. Некоторые практические аспекты

Влияние геометрии съемки на текстурирование.



# 3. Некоторые практические аспекты

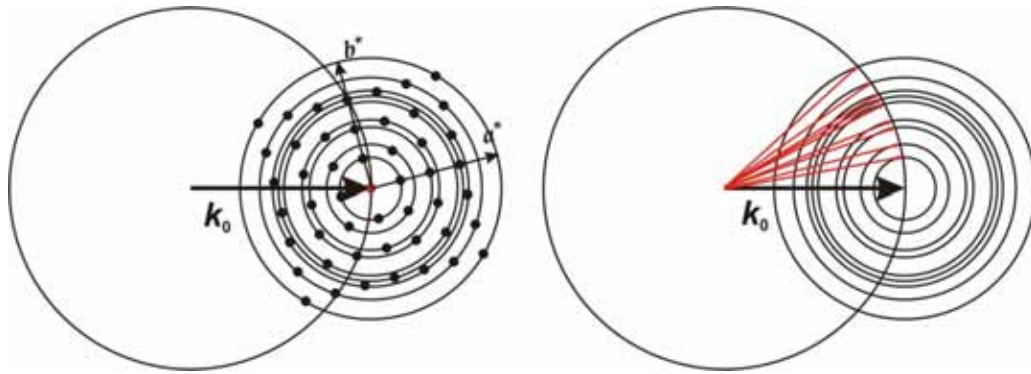
## Семинар по WinXPow!



# 4. Основная задача индирования

Основная задача индирования – определение  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , и, следовательно,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$

Порошок – модули векторов и углы между ними

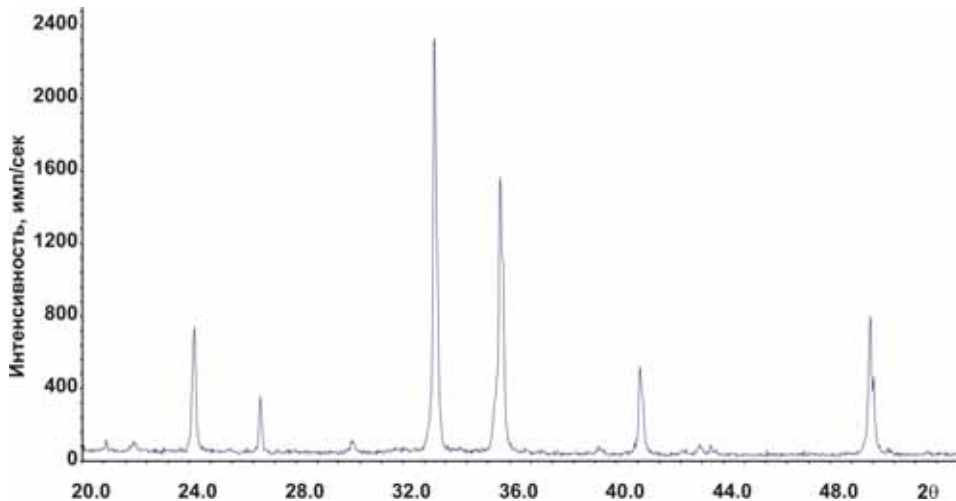


Межплоскостное расстояние  
 $d = \lambda/2\sin\theta$  –  
профильный анализ

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

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

$$d = f(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$$



## 5. Уточнение параметров элементарной ячейки

---

Общее выражение для  $d$ :

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

Несколько проще для высших сингоний

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

**Кубическая**

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

**Гексагональная**

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

**Тетрагональная**

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

**Орторомбическая**

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

**Моноклинная**

## 5.1 МНК линеаризованной задачи

---

Но в любом случае:

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

Тогда для  $n$  рефлексов:

$$\begin{array}{cccccc} Ah_1^2 + & Bk_1^2 + & Cl_1^2 + & Dh_1 k_1 + & Eh_1 l_1 + & Fk_1 l_1 = Q_1 \\ Ah_2^2 + & Bk_2^2 + & Cl_2^2 + & Dh_2 k_2 + & Eh_2 l_2 + & Fk_2 l_2 = Q_2 \\ Ah_3^2 + & Bk_3^2 + & Cl_3^2 + & Dh_3 k_3 + & Eh_3 l_3 + & Fk_3 l_3 = Q_3 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ Ah_n^2 + & Bk_n^2 + & Cl_n^2 + & Dh_n k_n + & Eh_n l_n + & Fk_n l_n = Q_n \end{array}$$

**Очевидно, что задача является вариационной... Применяем метод МНК**

## 5.1 МНК линеаризованной задачи

---

$$\begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & h_1k_1 & k_1l_1 & h_1l_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & h_2k_2 & k_2l_2 & h_2l_2 \\ & & & \dots & & \\ h_m^2 & k_m^2 & l_m^2 & h_mk_m & k_ml_m & h_ml_m \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_1 + \varepsilon_1 \\ Q_2 + \varepsilon_2 \\ \dots \\ Q_m + \varepsilon_m \end{pmatrix}, \text{ или}$$

$$\mathbf{A} \times \mathbf{X} = \mathbf{Q}$$

**И тогда:**

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A}^T \times \mathbf{A})^{-1} \times (\mathbf{A}^T \times \mathbf{Q})$$

## 5.2 Критерии правильности индцирования

N	H	K	L	Int.	d[obs]	Q[obs]	h <sup>2</sup> +k <sup>2</sup> +l <sup>2</sup>	Q[calc]
1 *	1	1	0	0.3	8.8360	128.1	2	128.0
2 *	2	0	0	11.8	6.2538	255.7	4	256.0
3 *	2	1	0	7.2	5.5934	319.6	5	320.0
4 *	2	1	1	23.3	5.1057	383.6	6	383.9
5 *	2	2	0	1.5	4.4208	511.7	8	511.9
6 *	2	2	1	6.2	4.1682	575.6	9	575.9
7 *	3	1	0	8	3.9542	639.6	10	639.9
8 *	3	1	1	59.7	3.7700	703.6	11	703.9
9 *	2	2	2	21.8	3.6092	767.7	12	767.9
10 *	3	2	0	8.3	3.4674	831.7	13	831.8
11 *	3	2	1	44.9	3.3414	895.7	14	895.9
12 *	4	0	0	21.2	3.1255	1023.7	16	1023.9
13 *	4	1	0	60	3.0321	1087.7	17	1087.9
14 *	3	3	0	100	2.9467	1151.7	18	1151.8
15 *	3	3	1	3.4	2.8680	1215.7	19	1215.8
16 *	4	2	0	36.8	2.7955	1279.6	20	1279.8
17 *	4	2	1	24.1	2.7282	1343.5	21	1343.8
18 *	3	3	2	47.5	2.6654	1407.6	22	1407.8
19 *	4	2	2	15.3	2.5520	1535.5	24	1535.7
20 *	4	3	0	17.4	2.5002	1599.7	25	1599.7
21 *	5	1	0	46.3	2.4516	1663.8	26	1663.8
22 *	5	1	1	2.4	2.4058	1727.8	27	1727.8
23 *	5	2	0	10.6	2.3214	1855.7	29	1855.7
24 *	5	2	1	6.8	2.2823	1919.8	30	1919.6
25 *	4	4	0	11.6	2.2098	2047.8	32	2047.6
26 *	4	4	1	6.4	2.1761	2111.7	33	2111.7
27 *	5	3	0	8.3	2.1438	2175.9	34	2175.7
28 *	5	3	1	9.2	2.1130	2239.8	35	2239.5
29 *	6	0	0	9.3	2.0834	2303.9	36	2303.6
30 *	6	1	0	1.3	2.0550	2368.0	37	2367.5
31 *	6	1	1	11.7	2.0279	2431.7	38	2431.7
32 *	6	2	0	2	1.9765	2559.8	40	2559.5
33 *	5	4	0	15.2	1.9523	2623.7	41	2623.7
34 *	5	4	1	20.7	1.9289	2687.7	42	2687.7
35 *	5	3	3	3.1	1.9063	2751.8	43	2751.5
36 *	6	2	2	1.7	1.8845	2815.8	44	2815.5
37 *	6	3	0	4.7	1.8635	2879.7	45	2879.7
38 *	6	3	1	23.1	1.8431	2943.8	46	2943.4
39 *	4	4	4	0.5	1.8041	3072.4	48	3071.4
40 *	6	3	2	9.7	1.7858	3135.7	49	3135.3

File title : Hg7SnP4Br6

Number of accepted peaks : 111

2Theta window : 0.050

Symmetry : Cubic P

Spacegroup : P 21 3 ( No. 198 )

Refined cell parameters :

Cell\_A : 12.50099(7)

Cell\_Volume: 1953.591(19)

Number of single indexed lines : 111

Number of unindexed lines : 0

$$F(30) = 327.7 ( 0.003, 32 )$$



## 5.2 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  $s \leq Q_{20}$

$M_{20} > 30$  : индицирование корректно

## 5.2 Критерии правильности индцирования

---

### 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

## 5.2 Критерии правильности индцирования

---

### 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.

## 5.2 Критерии правильности индицирования

---

### Полезные советы

- чем точнее профильный анализ, тем легче расчёты
- линии с большими  $d$  наиболее важны для определения параметра
- уточняйте параметр индицирования 'A' по сильным линиям по мере индицирования
- разброс ошибок  $\Delta Q$  должен быть одинаковым для всех углов
- ВСЕ сильные линии должны быть проиндицированы

## 6. Индексирование дифрактограмм неизвестных соединений

---

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

**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

## 6.2 Индексирование дифрактограммы кубического соединения

D	2Theta	Q	Q/Q1	Q/Q0
3.6190	24.579	763.52	1.00	3.00
3.1334	28.462	1018.52	1.33	4.00
2.8026	31.906	1273.11	1.67	5.00
2.3688	37.953	1782.09	2.33	7.00
2.2152	40.697	2037.78	2.67	8.01
1.8898	48.110	2800.07	3.67	11.00
1.8095	50.390	3054.18	4.00	12.00
1.7386	52.597	3308.10	4.33	13.00
1.6187	56.834	3816.61	5.00	15.00
1.5201	60.893	4327.49	5.67	17.00
1.4382	64.767	4834.38	6.33	19.00
1.4018	66.666	5088.94	6.67	20.00
1.3678	68.548	5344.83	7.00	21.00
1.3069	72.229	5854.70	7.67	23.00
1.2795	74.029	6107.99	8.00	24.00
1.2532	75.853	6367.00	8.34	25.02
1.2063	79.373	6872.54	9.00	27.00

$$Q_0 = Q_1 / 3 \approx 254.5$$

$$h^2 + k^2 + l^2 = 1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13,14,16\dots$$

**Есть сумма 7 -  
Необходимо уменьшить  $Q_0$ !**

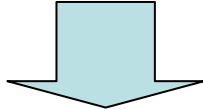
## 6.2 Индексирование дифрактограммы кубического соединения

---

D	2Theta	Q	Q/Q1	Q/Q0	h	k	l
3.6190	24.579	763.52	1.00	6.00	2	1	1
3.1334	28.462	1018.52	1.33	8.00	2	2	0
2.8026	31.906	1273.11	1.67	10.00	3	1	0
2.3688	37.953	1782.09	2.33	14.00	3	2	1
2.2152	40.697	2037.78	2.67	16.01	4	0	0
1.8898	48.110	2800.07	3.67	22.00	3	3	2
1.8095	50.390	3054.18	4.00	24.00	4	2	2
1.7386	52.597	3308.10	4.33	26.00	4	3	1
1.6187	56.834	3816.61	5.00	29.99	5	2	1
1.5201	60.893	4327.49	5.67	34.01	5	3	0
1.4382	64.767	4834.38	6.33	37.99	6	1	1
1.4018	66.666	5088.94	6.67	39.99	6	2	0
1.3678	68.548	5344.83	7.00	42.00	5	4	1

$$Q_0 = 127.27(4), a^2 = 10000/Q, a = 8.8641(14) \text{ \AA}$$

## 6.3 Метод Хесса - Липсона

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


$$\sin^2 \theta_{hkl} = A' h^2 + B' k^2 + C' l^2, \text{ где } A' = \frac{\lambda^2}{4} \times \frac{1}{a^2} \text{ и т.д.}$$

Тогда:

$$\sin^2 \theta_{h00} = A' h^2 \quad \sin^2 \theta_{0k0} = B' k^2 \quad \sin^2 \theta_{00l} = C' l^2$$

т.е.

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \sin^2 \theta_{h00} + \sin^2 \theta_{0k0} + \sin^2 \theta_{00l}$$

откуда:

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_{00l} &= \sin^2 \theta_{hkl} - \sin^2 \theta_{hk0} \\ \sin^2 \theta_{0k0} &= \sin^2 \theta_{hkl} - \sin^2 \theta_{h0l} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \Delta \sin^2 \theta \begin{cases} \rightarrow A' h^2 \\ \rightarrow B' k^2 \\ \rightarrow C' l^2 \end{cases}$$

и так далее...



## 6.3 Метод Ито

---

$$Q_{hkl} = h^2 A + k^2 B + l^2 C + hkD_1 + klD_2 + hlD_3$$

Надо найти 3 вектора обратной решётки (6 линий)

Можно рассматривать следующие соотношения:

$$Q_{hk0} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^*, \text{ или}$$

$$Q_{hk0} = h^2 A + k^2 B + hkD_1$$

тогда:

$$Q_{hk0} - Q_{h\bar{k}0} = 2hkD_1$$

$$Q_{hk0} + Q_{h\bar{k}0} = 2(Q_{h00} + Q_{0k0}) \quad \text{и так далее...}$$

## 6.3 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

File title : Potassium Iodide  
 Symmetry : **Cubic F**  
 Spacegroup : F m 3 m ( No. 225 )  
 Refined cell parameters :  
 Cell\_A : **7.0655(3)**  
 Cell\_Volume: 352.724(23)  
 Number of single indexed lines : 24  
**Number of unindexed lines : 0**

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.
1	21.765	1	1	1	21.769	-0.0038	42.0
2	25.208	2	0	0	25.188	0.0200	100.0
3	35.922	2	2	0	35.921	0.0006	70.0
4	42.381	3	1	1	42.395	-0.0138	29.0
5	44.393	2	2	2	44.378	0.0147	27.0
.....							
18	102.242	7	1	1	102.260	-0.0183	2.0
19	103.630	6	4	0	103.658	-0.0278	3.0
20	109.337	6	4	2	109.342	-0.0049	4.0
21	113.727	7	3	1	113.736	-0.0088	1.0
22	121.446	8	0	0	121.425	0.0212	2.0
23	128.037	8	2	0	128.059	-0.0215	3.0
24	135.389	6	6	0	135.362	0.0272	1.0

**Average delta(2Theta) = 0.018**

Maximum delta(2Theta) = 0.045 ( peak 15 ) = 2.5 \* average

**Figure of Merit F(24) = 51.5 ( 0.018, 26 )**