



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

---

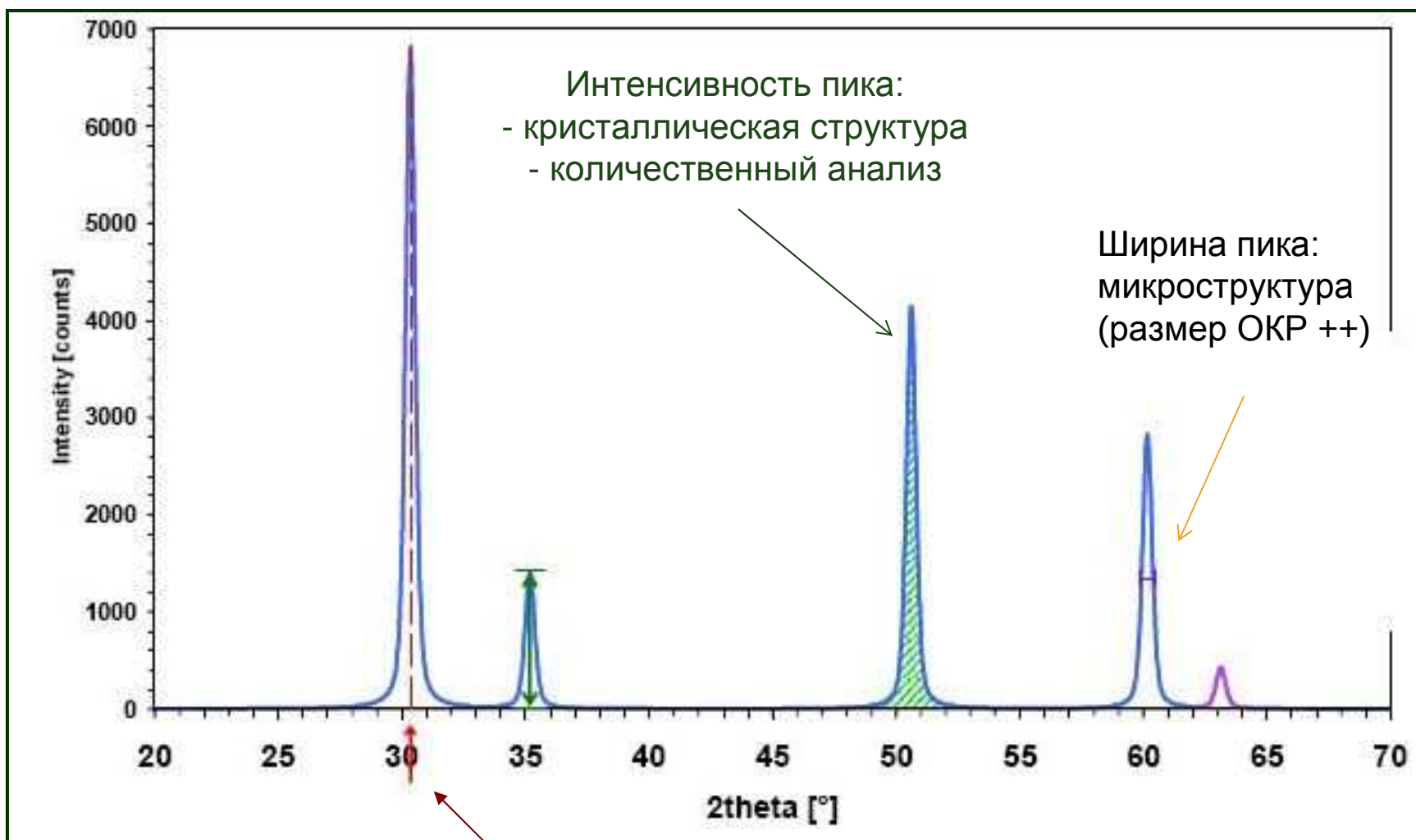
## Профильный анализ дифрактограмм

---

---

**Москва 2011**

# Информация, «зашитая» в дифрактограмме



Положение пика:  
метрика решетки  
(параметры ЭЯ)

Дифрактограмма –  
«отпечаток пальцев» вещества

# Форматы дифракционных данных. Конвертирование данных

Форматы данных

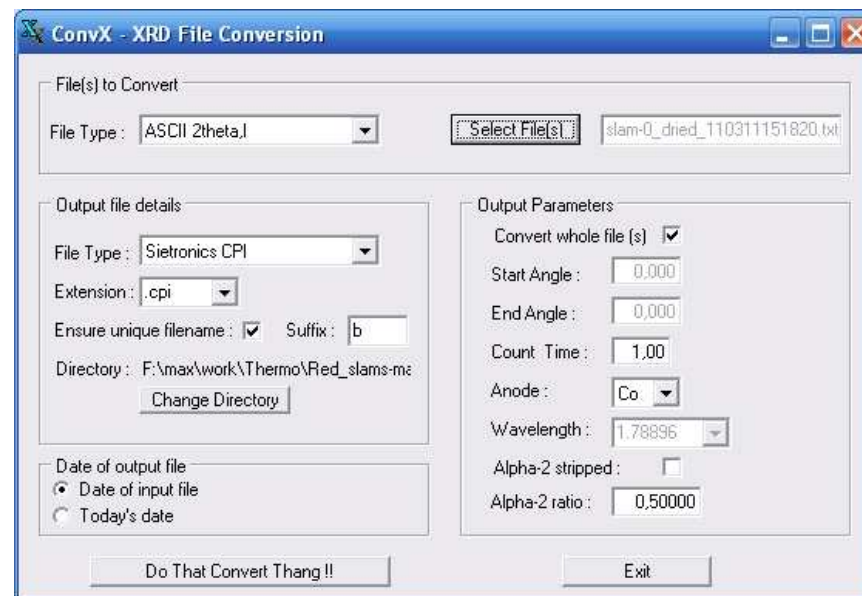
Текстовые (ASCII)

Двоичные (binary)

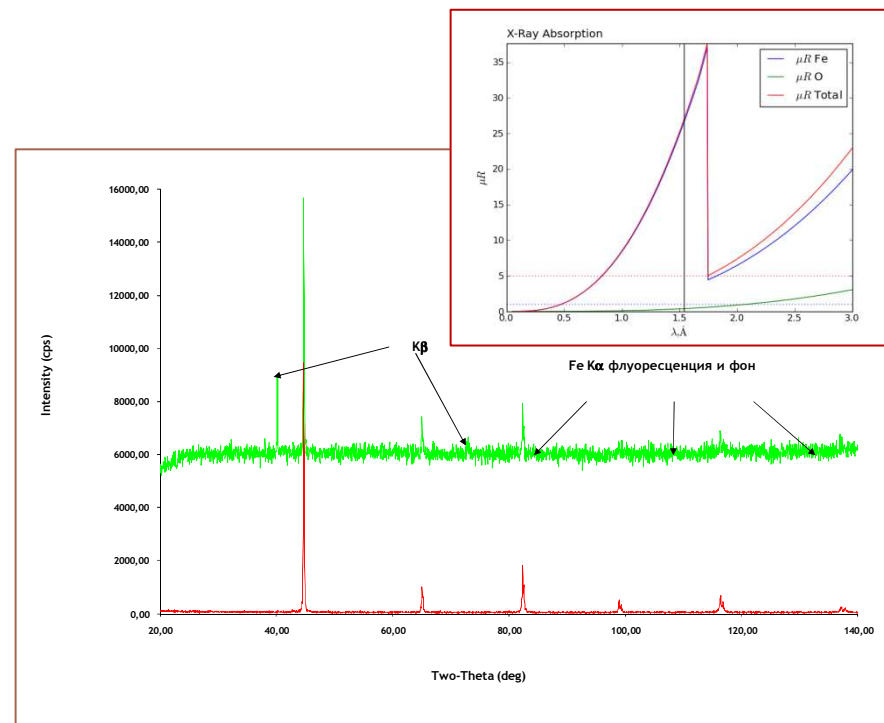
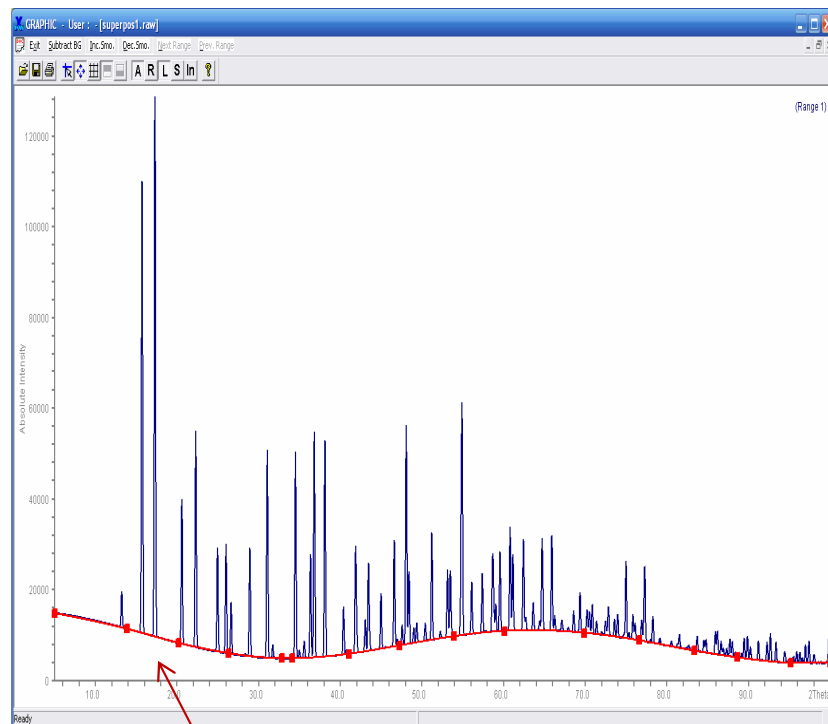
|                              |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |        |   |     |            |     |  |       |  |  |       |  |  |
|------------------------------|-----|---|-----|---|-----|---|-----|---|-----|---|-----|---|-----|---|--------|---|-----|------------|-----|--|-------|--|--|-------|--|--|
| C:\edit Rs1.gsa - Far        |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   | -      |   |     | □          |     |  | X     |  |  |       |  |  |
| ...ra\exp\nsample\in Rs1.gsa |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   | DOS    |   |     | Line 1/428 |     |  | Col 1 |  |  | 82    |  |  |
| Range 1 ---> Iteration 1     |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |        |   |     |            |     |  |       |  |  |       |  |  |
| BANK 1 4251 426 CONST        |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   |     |   | 500.00 |   |     | 2.00       |     |  | 0.000 |  |  | 0.000 |  |  |
| 1                            | 870 | 1 | 880 | 1 | 873 | 1 | 860 | 1 | 873 | 1 | 792 | 1 | 948 | 1 | 788    | 1 | 835 | 1          | 832 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 847 | 1 | 847 | 1 | 847 | 1 | 825 | 1 | 902 | 1 | 820 | 1 | 837 | 1 | 810    | 1 | 797 | 1          | 777 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 873 | 1 | 768 | 1 | 788 | 1 | 802 | 1 | 837 | 1 | 800 | 1 | 760 | 1 | 760    | 1 | 732 | 1          | 767 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 802 | 1 | 790 | 1 | 730 | 1 | 748 | 1 | 702 | 1 | 773 | 1 | 683 | 1 | 760    | 1 | 810 | 1          | 755 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 672 | 1 | 778 | 1 | 752 | 1 | 730 | 1 | 767 | 1 | 737 | 1 | 663 | 1 | 745    | 1 | 678 | 1          | 733 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 743 | 1 | 770 | 1 | 715 | 1 | 692 | 1 | 723 | 1 | 652 | 1 | 672 | 1 | 672    | 1 | 747 | 1          | 662 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 680 | 1 | 683 | 1 | 692 | 1 | 713 | 1 | 730 | 1 | 688 | 1 | 688 | 1 | 690    | 1 | 633 | 1          | 662 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 668 | 1 | 702 | 1 | 642 | 1 | 692 | 1 | 663 | 1 | 605 | 1 | 632 | 1 | 648    | 1 | 662 | 1          | 578 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 612 | 1 | 697 | 1 | 678 | 1 | 668 | 1 | 645 | 1 | 587 | 1 | 612 | 1 | 565    | 1 | 620 | 1          | 593 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 652 | 1 | 582 | 1 | 570 | 1 | 642 | 1 | 648 | 1 | 623 | 1 | 588 | 1 | 573    | 1 | 617 | 1          | 518 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 582 | 1 | 625 | 1 | 625 | 1 | 572 | 1 | 547 | 1 | 568 | 1 | 557 | 1 | 533    | 1 | 617 | 1          | 588 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 577 | 1 | 590 | 1 | 538 | 1 | 523 | 1 | 568 | 1 | 588 | 1 | 517 | 1 | 557    | 1 | 550 | 1          | 580 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 538 | 1 | 517 | 1 | 573 | 1 | 535 | 1 | 538 | 1 | 502 | 1 | 547 | 1 | 550    | 1 | 588 | 1          | 520 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 505 | 1 | 492 | 1 | 535 | 1 | 520 | 1 | 533 | 1 | 497 | 1 | 502 | 1 | 462    | 1 | 538 | 1          | 515 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 562 | 1 | 515 | 1 | 567 | 1 | 540 | 1 | 508 | 1 | 520 | 1 | 478 | 1 | 560    | 1 | 560 | 1          | 472 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 463 | 1 | 450 | 1 | 515 | 1 | 440 | 1 | 478 | 1 | 510 | 1 | 487 | 1 | 483    | 1 | 505 | 1          | 488 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 430 | 1 | 463 | 1 | 493 | 1 | 485 | 1 | 487 | 1 | 528 | 1 | 490 | 1 | 503    | 1 | 488 | 1          | 512 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 472 | 1 | 542 | 1 | 418 | 1 | 465 | 1 | 437 | 1 | 458 | 1 | 467 | 1 | 447    | 1 | 503 | 1          | 505 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 457 | 1 | 480 | 1 | 440 | 1 | 433 | 1 | 417 | 1 | 470 | 1 | 483 | 1 | 458    | 1 | 397 | 1          | 387 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 468 | 1 | 453 | 1 | 458 | 1 | 468 | 1 | 432 | 1 | 423 | 1 | 422 | 1 | 407    | 1 | 385 | 1          | 387 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 440 | 1 | 477 | 1 | 367 | 1 | 358 | 1 | 448 | 1 | 458 | 1 | 425 | 1 | 405    | 1 | 423 | 1          | 447 |  |       |  |  |       |  |  |
| 1                            | 2   | 3 | 4   | 5 | 6   | 7 | 8   | 9 | 10  |   |     |   |     |   |        |   |     |            |     |  |       |  |  |       |  |  |

Стандартное ПО для конвертации форматов:

- Xfit
- Powder4
- PowdII...



# Фон



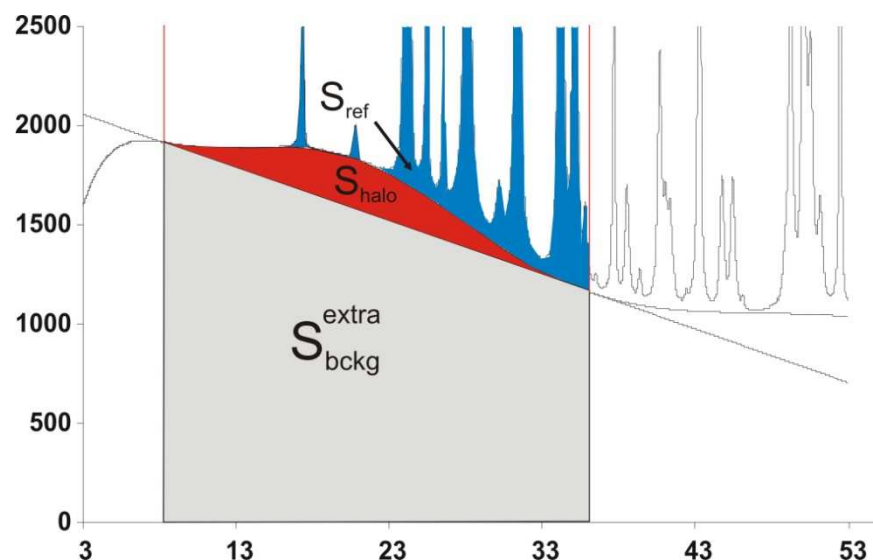
Фон: «истинный» фон + «аморфная» составляющая

Методы ФРРА (PDF): требуется знать «истинный фон»

Thermo ARL  
9900 Workstation



## Фон - 2



Как определить  
необходимость/  
достаточность степени  $n$ ?

1. Фоновая кривая не описывает рефлексy
2. Все коэффициенты, кроме последнего,  $> 3\sigma$
3. Последний, очевидно, при этом лишний

Что делать с фоном?  
Подход 1: описать и вычесть



Но...

Фон обычно уточняют в виде  
гладкого полинома степени  $n$

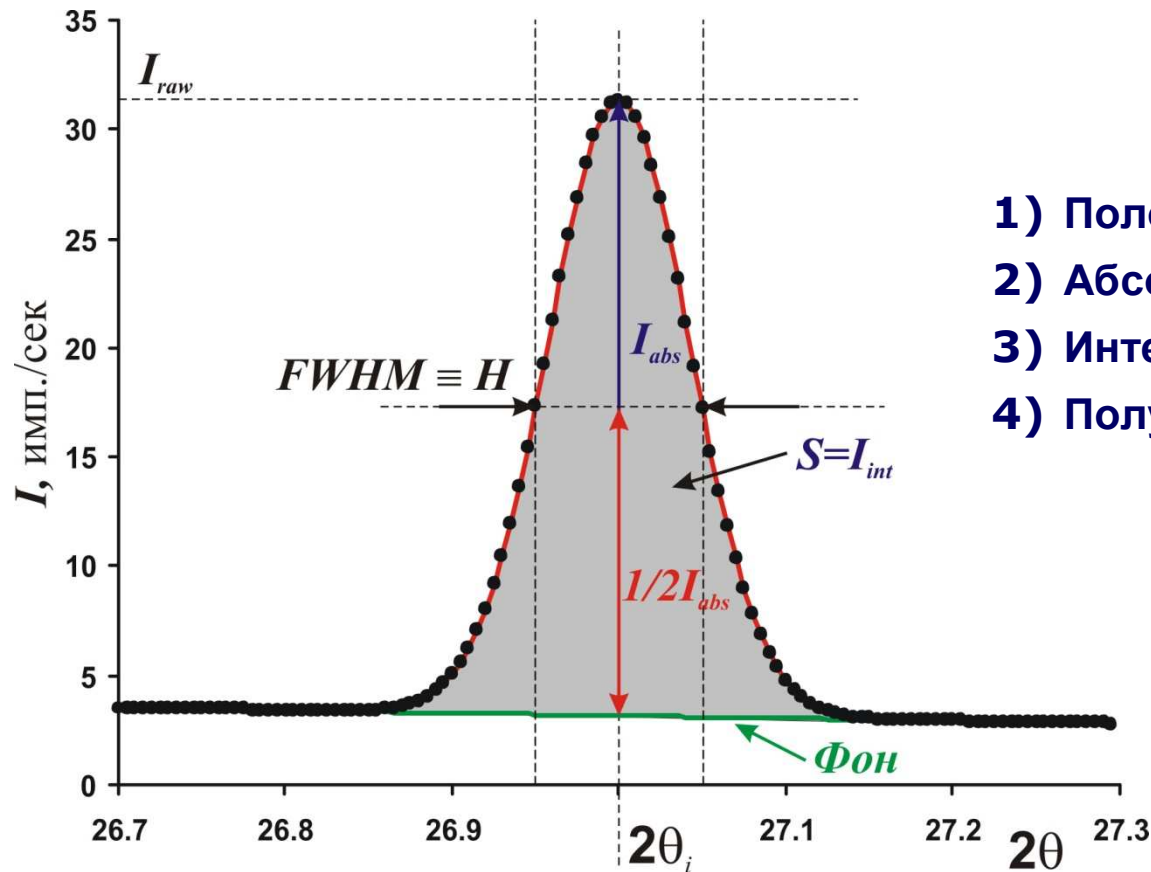
Варианты полиномиальных функций:

- Обычный полином  
( $a_0 + a_1 \tan \theta + \dots$ )
- Полиномы Чебышева
- ...

В WinXPow

СТЕПЕНЬ = -1  $\Leftrightarrow$  ФОН = 0

# Дифракционный максимум (рефлекс).



Основные параметры рефлекса:

- 1) Положение  $2\theta_i$
- 2) Абсолютная интенсивность  $I_{abs}$
- 3) Интегральная интенсивность  $I_{int}$
- 4) Полуширина ***FWHM*** (или ***H***)

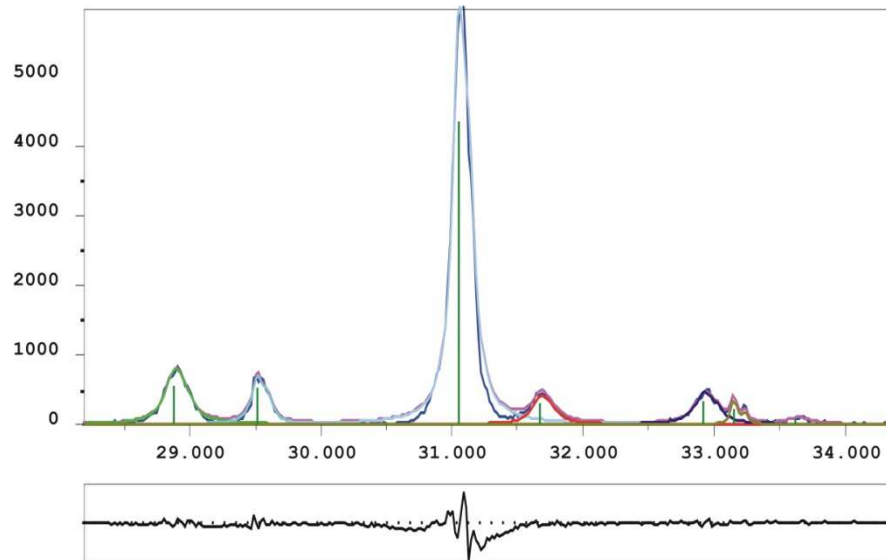
Положение рефлекса -  
положение его центра  
тяжести!

$$2\theta_i \neq 2\theta(I_{max})!$$

Как определить все эти параметры  
с высокой точностью?

$$2\theta_i = \frac{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} I(2\theta) \times 2\theta \times d(2\theta)}{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} I(2\theta) \times d(2\theta)}$$

# Профильный анализ: постановка задачи



Профильный анализ –  
определение  
положения, интенсивностей и  
полуширин  
дифракционных максимумов  
(рефлексов)

Дифрактограмма:  $I_{\text{exp}}(2\theta)$

Профильный анализ:

$$I_{\text{theor}}(2\theta) = B(\theta) + \sum_i P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta)$$

Цель уточнения:

$$\min \Phi = \sum_{k=1}^{k=N} w_k (I_{\text{exp}}^k - I_{\text{theor}}^k)^2$$

$$w_k = 1/I_{\text{exp}}, k - \text{номер точки}$$

Уточняемые параметры:

- Функция фона  $B(2\theta)$  – полином
- Вид профильной функции  $P(2\theta - 2\theta_i, H, I)$
- Положение  $2\theta_i$  для каждого рефлекса  $i$
- Полуширина  $FWHM_i$  для каждого рефлекса  $i$
- Интенсивность  $I_i$  для каждого рефлекса  $i$

# «Базовые» аппроксимирующие функции

Обычно профильные функции нормированы на **1**, тогда:

$$P_i(I_i, H_i, 2\theta_i, 2\theta) = I_i \times P(H_i, x), x = \frac{2\theta - 2\theta_i}{H_i} \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} P(H_i, x) dx = 1, \int_{-\infty}^{+\infty} P_i(H_i, x) dx = I_i$$

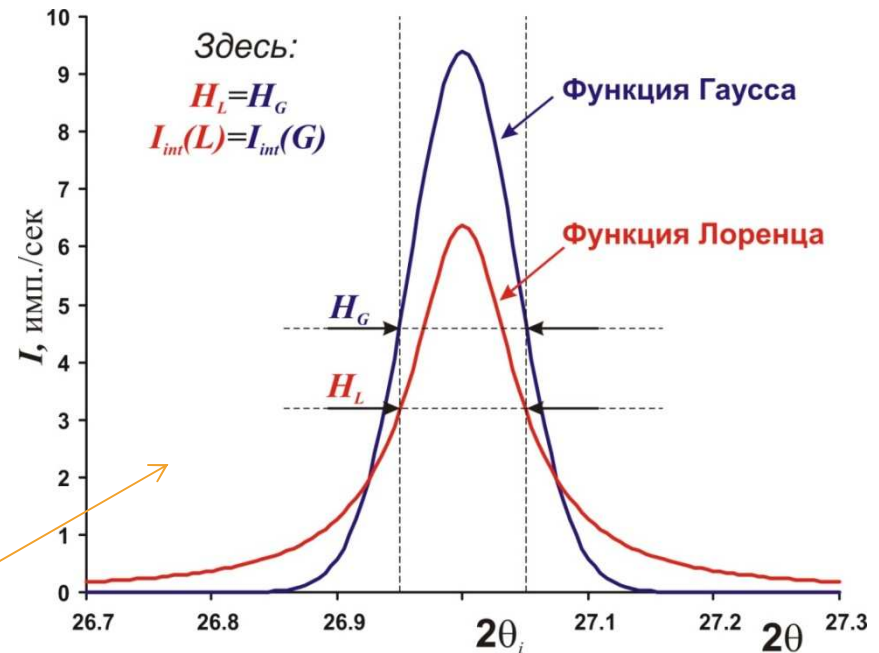
Отсюда интенсивность рефлекса  $\equiv$  площадь рефлекса.

Функция Гаусса:

$$G(x) = \frac{C_G}{\sqrt{\pi H}} \exp(-C_G x^2), C_G = 4 \ln 2$$

Функция Лоренца:

$$L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}, C_L = 4$$



«Хвосты»  $L(x)$  намного «длиннее»!

Бывает случай «суперлоренцевой» формы пика (микроструктура)



# Аппроксимирующая функция – 1: pV

Зачастую необходимо использовать промежуточные функции:

«Нормальную» функцию Войта ( $V=G*L$ ) использовать неудобно

свёртка (convolution)

$$(f * g)(t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) g(t - \tau) d\tau$$

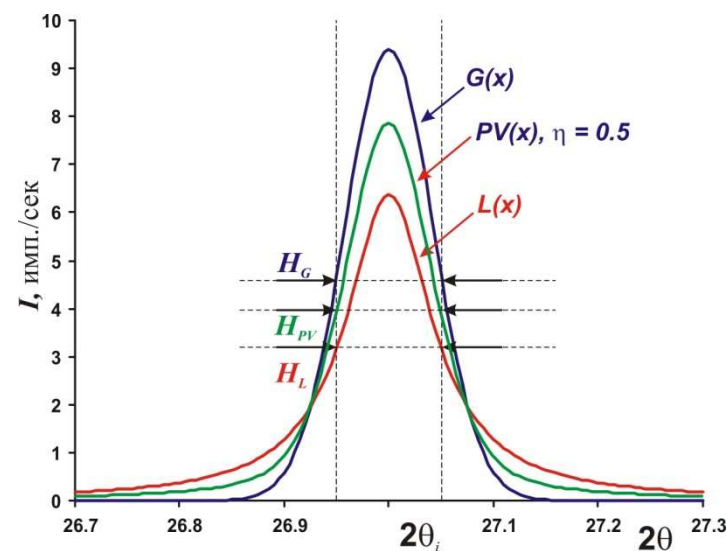
Функция «псевдо-Войта»:

$$PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x), \eta = 0 - 1$$

**Внимание:**

в разных программах параметр  $\eta$  определяется по-разному:

$PV(x) = L(x)$  при  $\eta=0$  или  $\eta=1$

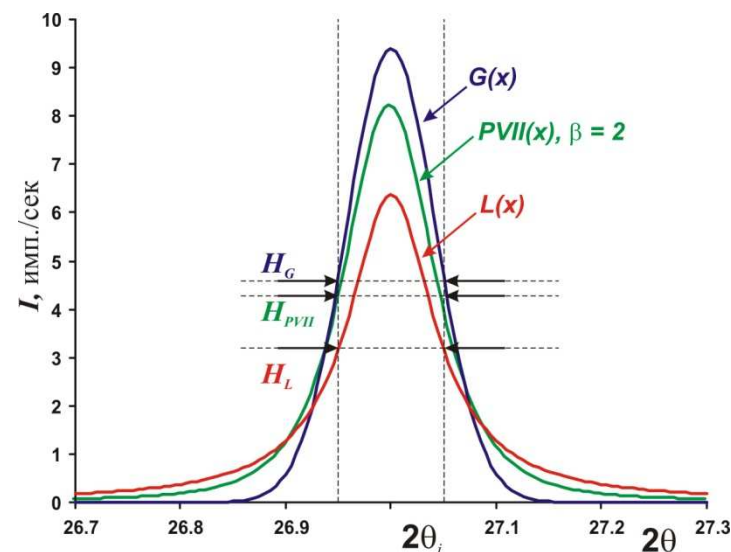


## Аппроксимирующая функция – 2: PVII

Функция Пирсона (Pearson VII):

$$PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta},$$

$$C_P = 4(2^{1/\beta} - 1), \beta = 1 - \infty$$

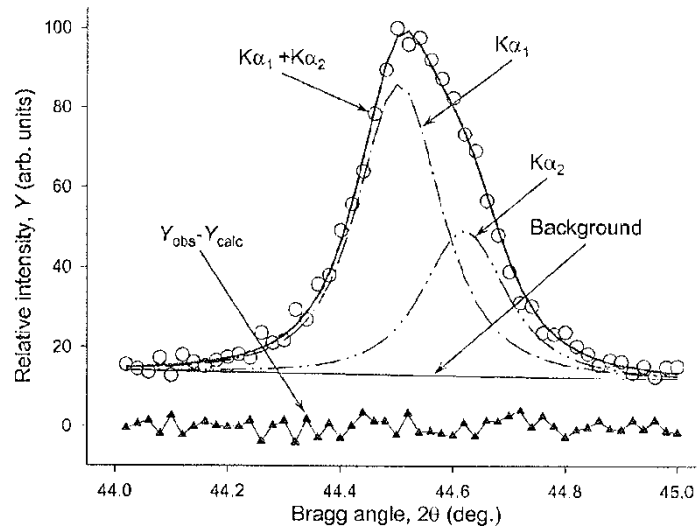


При этом:

$$PVII(x) \equiv L(x), \beta = 1$$

$$PVII(x) \rightarrow G(x), \beta \rightarrow \infty$$

# Понятие о методе ФП



obtaining better results by  
better defining the physics  
("Topas" manual)

Форма рефлекса может быть описана строго:

$$PSF(2\theta) = \Omega(2\theta) \otimes \Lambda(2\theta) \otimes \Psi(2\theta) + B(2\theta)$$

где:

- **$PSF$**  – Peak Shape Function
- **$B(2\theta)$**  – функция фона
- **$\Omega(2\theta)$**  – Инструментальная функция
- **$\Lambda(2\theta)$**  – Спектр источника (например  $K\alpha_{1+2}$ )
- **$\Psi(2\theta)$**  – Функция образца

Подход 1:  
определяется по стандарту ( $LaB_6$ )

Подход 2 (ФП):  
рассчитывается из условий  
эксперимента

# Асимметрия формы пика

Рефлексы обычно асимметричны (до  $\sim 30^\circ 2\theta$ ):

Метод учета асимметрии:

введение дополнительных множителей в профильную функцию стандартно – т.н. FCJ (Finger-Cox-Jephcoat)

Альтернативный метод: **split-функции**  
(обычно **Split-PVII**)

Для правой и левой частей пика  
отдельно уточняются:

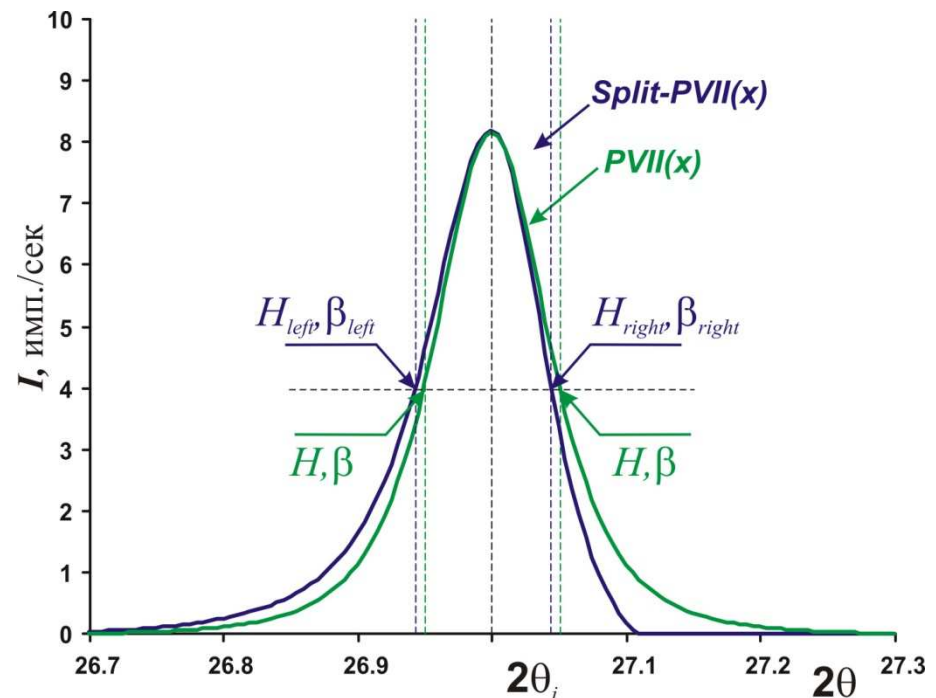
$H_{left}$  и  $H_{right}$

Обычно:

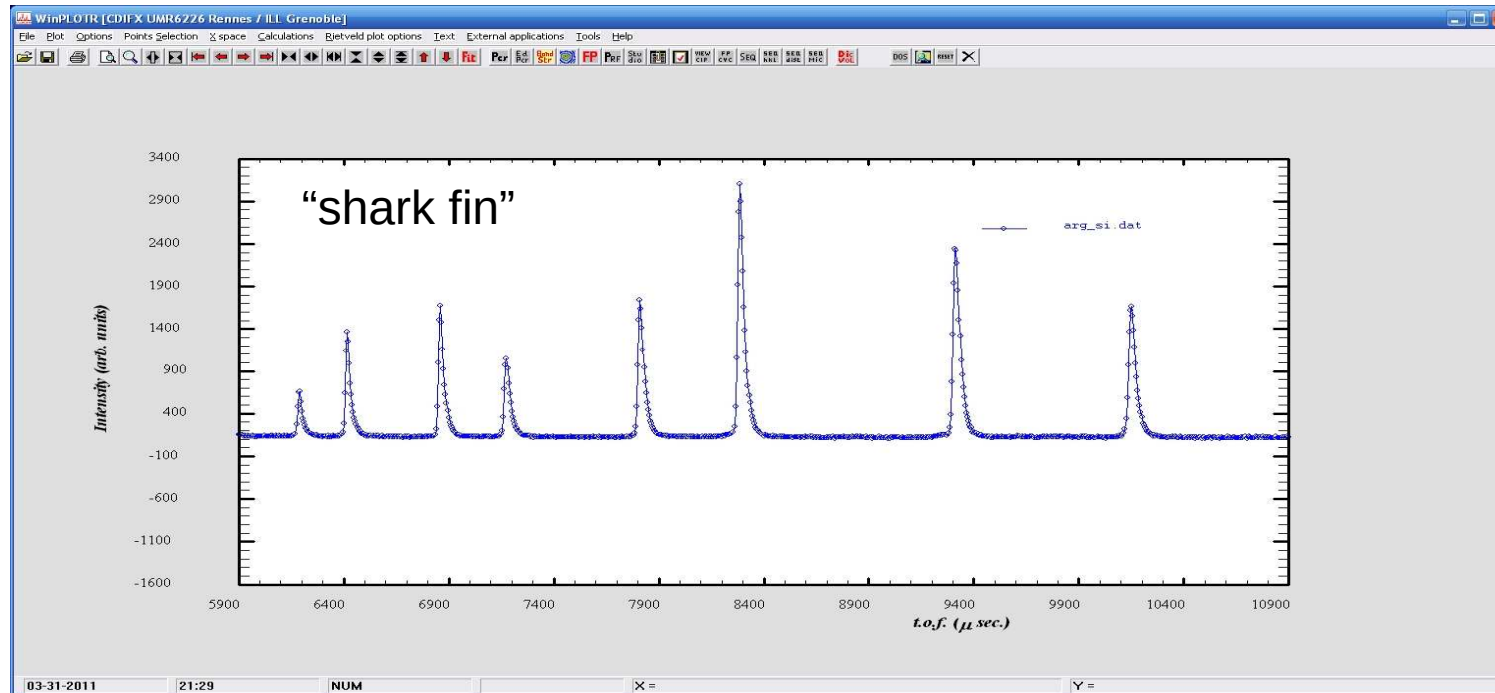
$\beta_{left}$  и  $\beta_{right}$

$H_{left} > H_{right}$ ,  $\beta_{left} < \beta_{right}$

Уточнение асимметрии (Split-PVII)  
возможно и необходимо  
для сильных рефлексов с  $2\theta < 30^\circ$



# Лирическое отступление: профильная функция для ТОФ-дифракции нейтронов



$$H(\Delta T) = \int G(\Delta T - \tau) E(\tau) d\tau$$

where

$$E(\tau) = 2N e^{\alpha\tau} \text{ for } \tau < 0$$

and

$$E(\tau) = 2N e^{-\beta\tau} \text{ for } \tau > 0$$

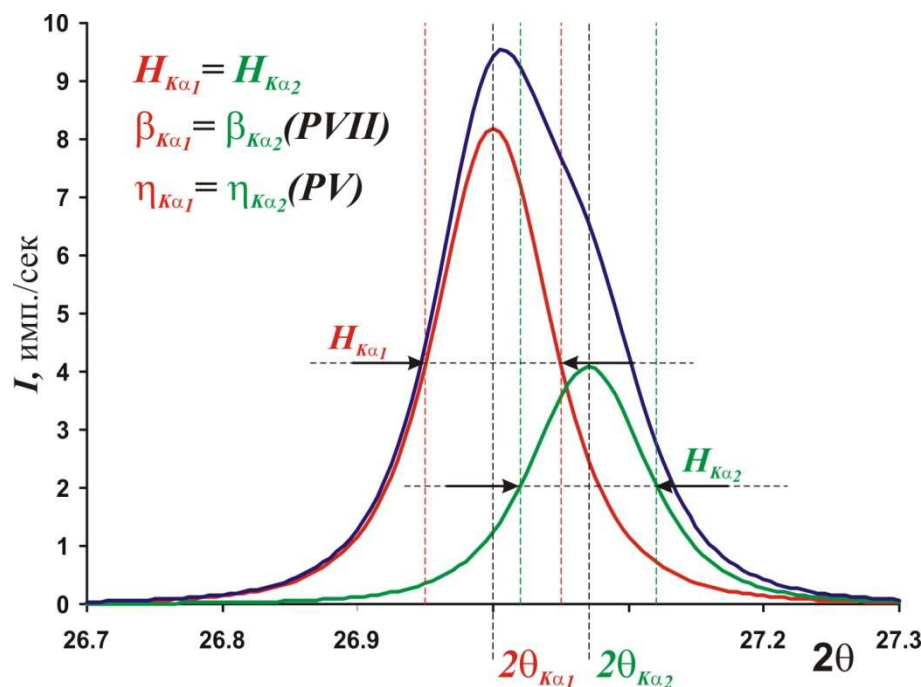
# Случай полихроматического излучения - 1

При работе с полихроматическим излучением  
профильная функция усложняется:

$$P_i(I_i, H_i, 2\theta_i, 2\theta) = I_i \times \left( P(H_i, x^{\alpha_1}) + 0.498 P(H_i, x^{\alpha_2}) \right), K\alpha_2 / K\alpha_1 = 0.498$$

При этом положения рефлексов связаны друг с другом:

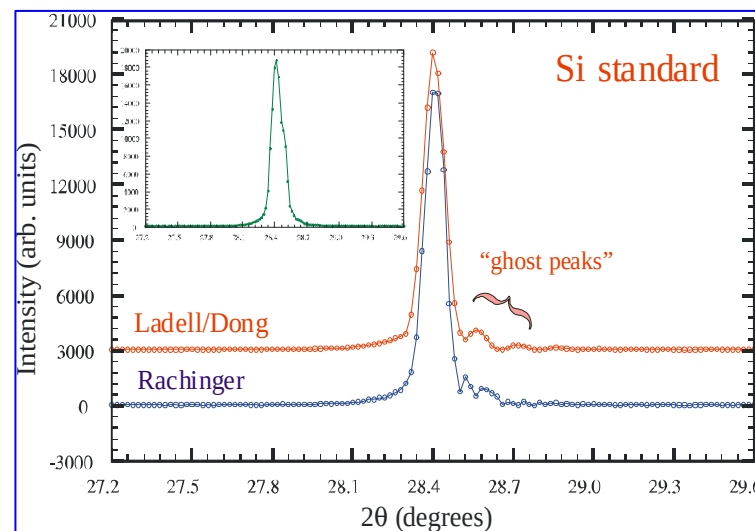
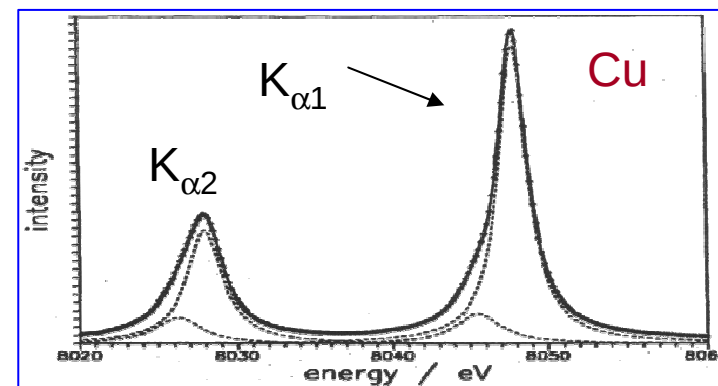
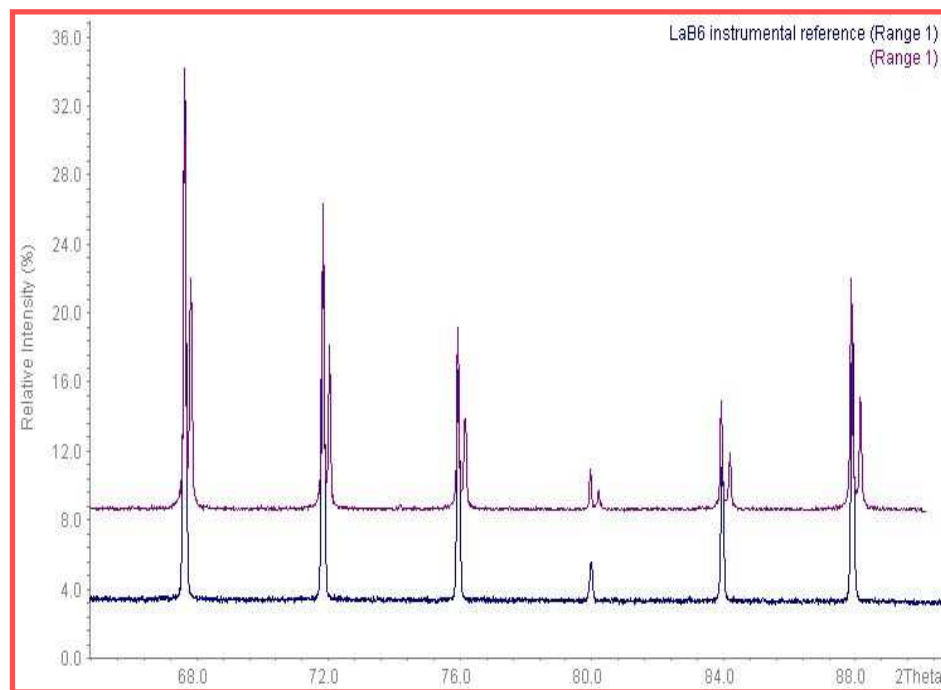
$$\frac{\sin \theta_{\alpha_1}}{\sin \theta_{\alpha_2}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1.5406 \text{ \AA}}{1.5443 \text{ \AA}} = 0.9976$$



# Случай полихроматического излучения - 2

Обычно в программах для профильного анализа имеется возможность  
уточнения для полихроматического излучения  
(например, опция **Fit  $K\alpha_2$**  в **WinXPow**)

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



# Угловая зависимость полуширины

Полуширины рефлексов и параметры, связанные с формой могут уточняться в виде угловой зависимости:

$$H_G = \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta} + P/\cos^2 \theta$$

$$H_L = \frac{LX}{\cos \theta} + LY \tan \theta$$

Физический смысл параметров:

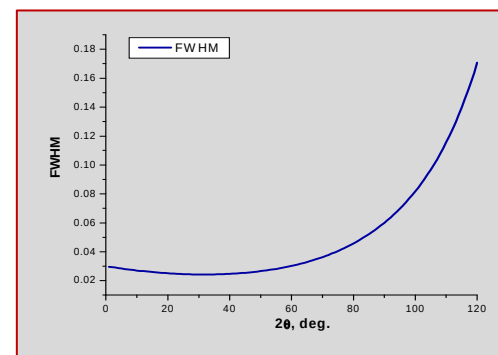
~  $\tan(\theta)$ : микронапряжения

~  $1/\cos(\theta)$ : размер «частиц» (ОКР)

Стандарты профиля:

LaB<sub>6</sub>, NAC (Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>14</sub>), иногда Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (отожженный)

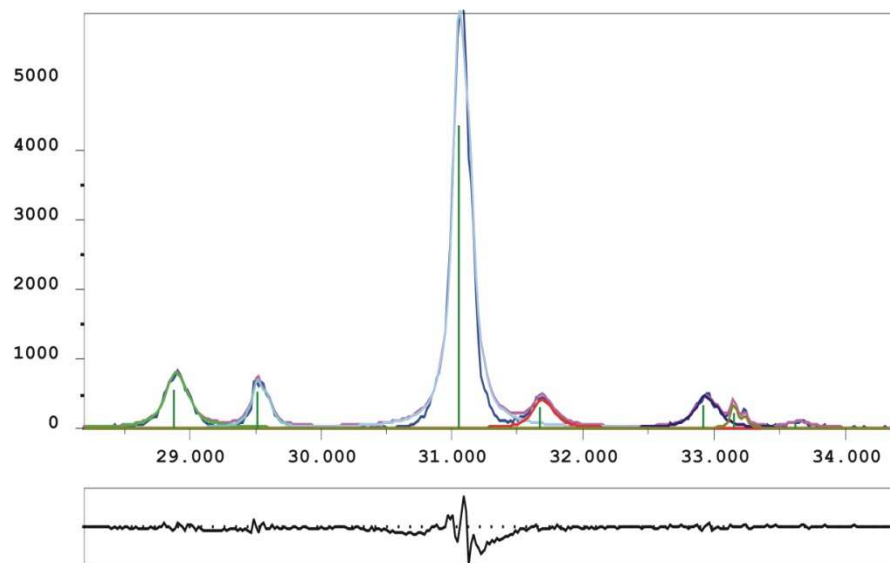
Зависимость Кальотти  
(Cagliotti)



**В WinXPow -  $H$  уточняется по Кальотти для группы рефлексов (или отдельно для каждого рефлекса),  $\eta$  уточняется без угловой зависимости для группы рефлексов.**



# Критерии качества анализа - 1



Для качественной рентгенограммы:

$$R_p \sim 1 - 3 \%, \chi^2 < 2$$

Нюансы:

- 1) возможны различные определения R-факторов (включая или не включая фон)
- 2) зависит от статистики и т.п.: нет универсального критерия «хорошего уточнения»

## Математические критерии качества

$$R_p = \frac{\sum_i |I_{теор} - I_{эксн}|}{\sum_i I_{эксн}}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (I_{теор} - I_{эксн})^2}{\sum_i w_i (I_{эксн})^2} \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (I_{теор} - I_{эксн})^2}{n - p}$$

( $n$  – число точек,  $p$  – число уточняемых параметров)

# Критерии качества анализа - 2

## Наилучшая оценка качества уточнения – по виду разностной дифрактограммы!

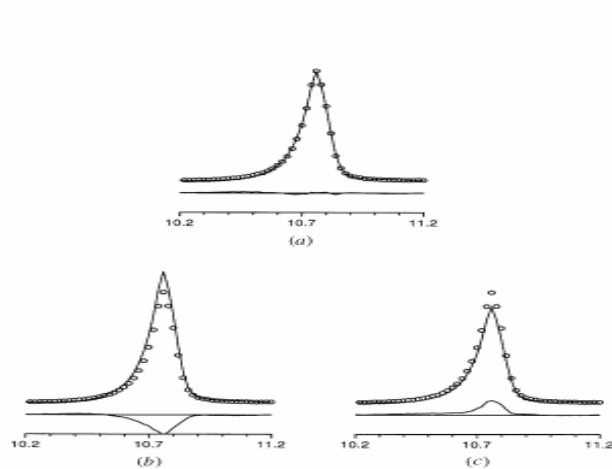


Fig. 2. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for (a) a good fit of a peak, (b) a calculated intensity that is too high and (c) a calculated intensity that is too low. The characteristic difference profile for an intensity is either positive or negative and concentrated at the centre of the peak.

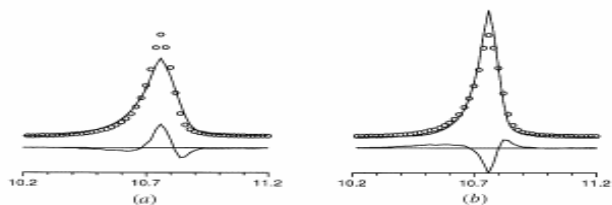


Fig. 3. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with (a) too large an FWHM and (b) too small an FWHM. The characteristic difference profiles for an FWHM mismatch have '—/+—' or '+/—/+' character.

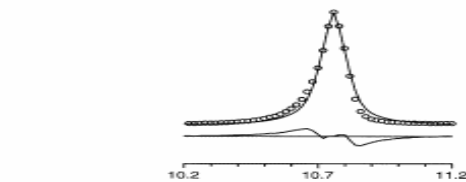


Fig. 4. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with too symmetric a peak-shape function. The characteristic difference profile has a '+/—' character and is most pronounced for the 'tails' of the peak.

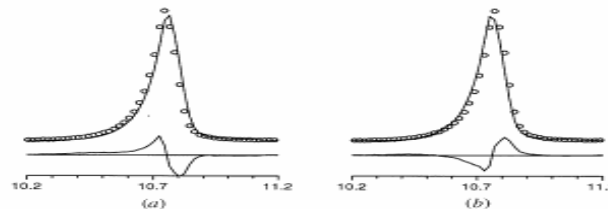


Fig. 5. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with  $2\theta$  (a) too large and (b) too small. The characteristic difference profiles for a  $2\theta$  mismatch have a '+/—' or a '—/+—' character.

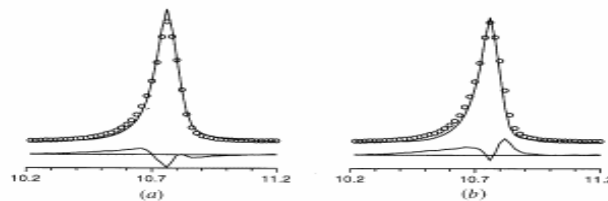


Fig. 6. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for some combinations of incorrect profile parameters (closer to a real refinement situation): (a) an FWHM that is too small combined with a peak asymmetry that is too small, and (b) an FWHM that is too small combined with an intensity that is too small.

*J. Appl. Cryst.* (1999). 32, 36-50

*"Rietveld refinement guidelines"*

*L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër and P. Scardi*

# Практические советы

---

## 1. Оптимальный выбор профильной функции зависит от типа дифрактометра **и микроструктуры материала**

Обычный выбор: PV или PVII для сильных рефлексов, L для слабых.

## 2. При нестабильности задачи:

Уменьшайте область уточнения

По очереди фиксируйте переменные

Разбивайте рефлексы на группы

Фиксируйте долю G/L ( $\eta$ ) на начальных этапах

Устанавливайте начальные значения FWHM ниже экспериментальных

Делайте «пошаговое уточнение» (кнопка "N1")

Уточняйте полуширину с угловой зависимостью (аккуратно!)

## 3. Асимметрию на первых этапах не уточняйте.

## 4. Лучший критерий качества анализа – разностная дифрактограмма

# Формат файла пиков в «WinXPow»

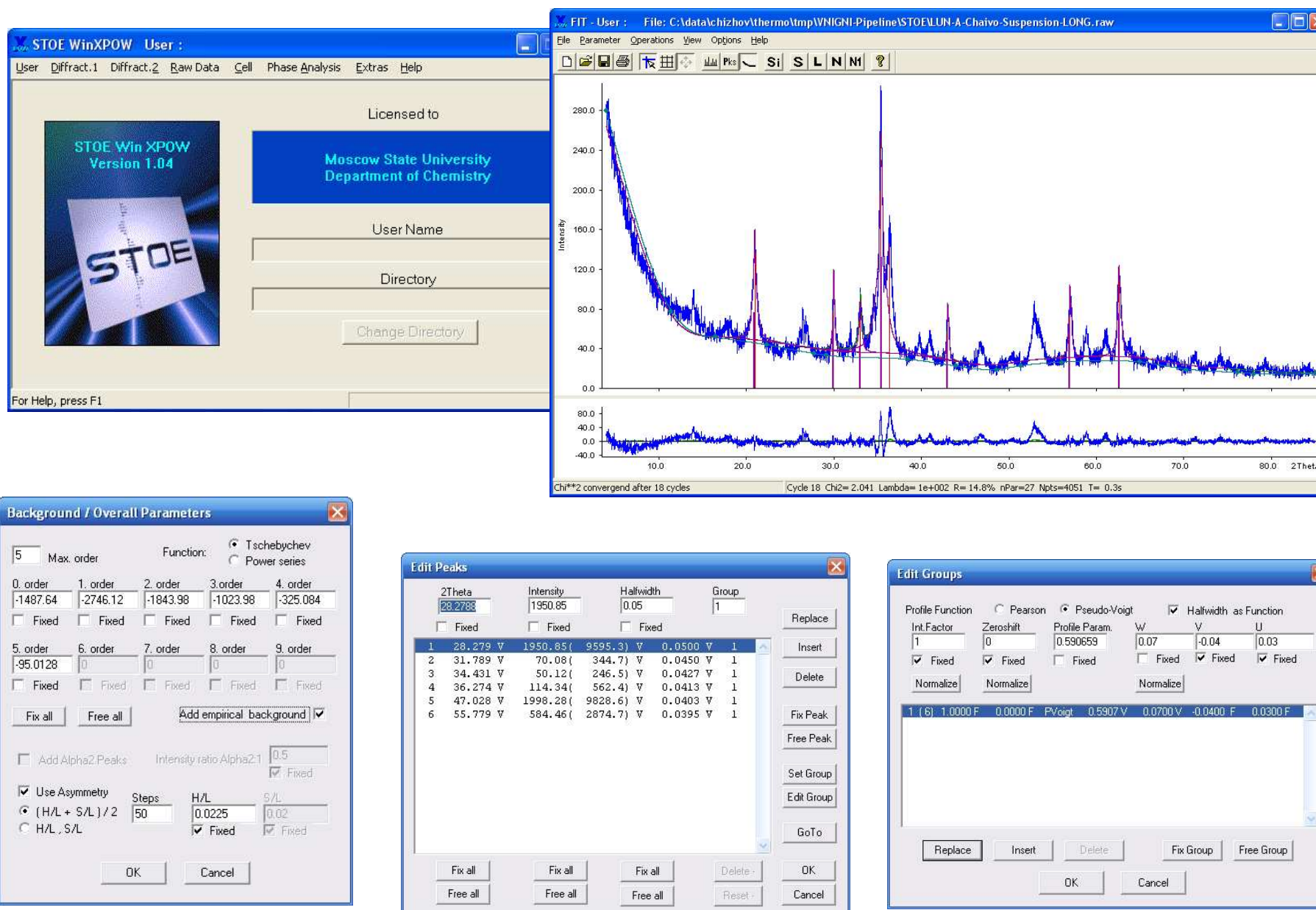
---

Результат профильного анализа (файл \*.pft в WinXPow)

| ! | 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 |
|   | 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. Межплоскостное расстояние
2. Угол  $2\theta$
3. Относительная интенсивность (%)
4. Абсолютная интенсивность (в максимуме, за вычетом фона)
5. Интегральная интенсивность
6. Полуширина
7. Индексы  $h,k,l$  – после индицирования

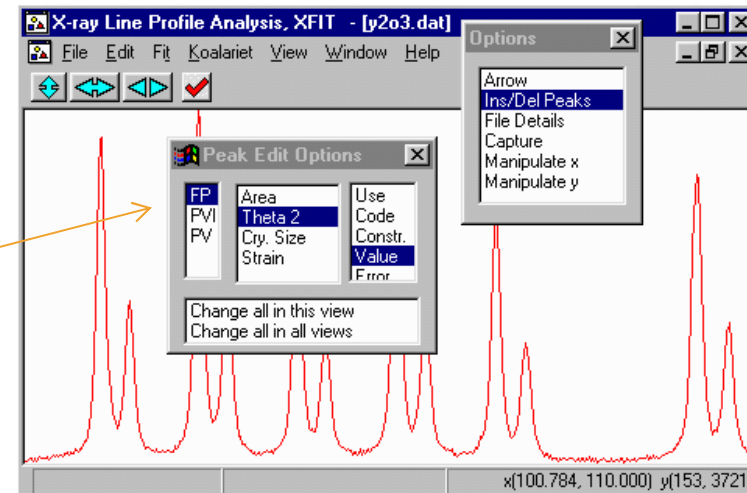
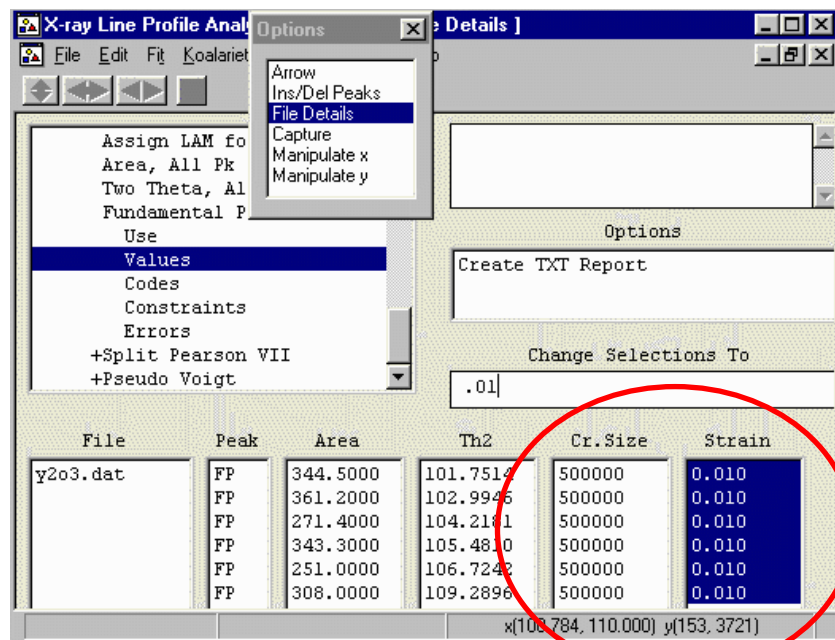
# Пример 1: комплекс STOE WinXPow



## Пример 2: программа Xfit

Позволяет делать экспресс-оценку  
микроструктурных параметров

Выбор  
профильной функции  
(FP =  
фундаментальные  
параметры)



# Выводы

---

**Основной вывод:**

**Самое важное в профильном анализе – практический опыт**



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

---

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА).  
Базы данных ICDD.

---

---

**Москва 2011**



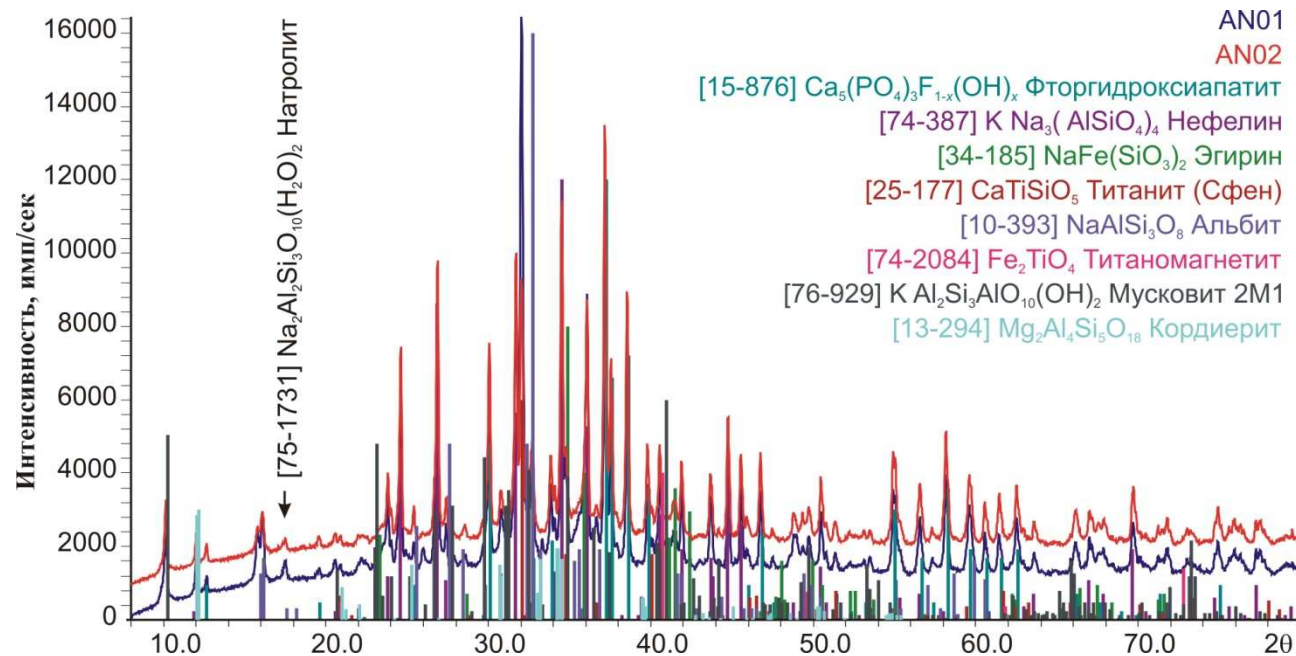
# Физические основы РФА

---

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**.

# Физические основы РФА - 2

1. Дифрактограмма = «**отпечаток пальцев**» 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.**



# Базы данных ICDD

---

A comprehensive database of  
powder diffraction patterns –  
ICDD PDF

(International Centre for  
Diffraction Data -  
[www.icdd.com](http://www.icdd.com))



## ***Release 2005***

|                               | <b>PDF-2</b>   | <b>PDF-4+</b>  | <b>PDF-4<br/>(Minerals)</b> | <b>PDF-4<br/>(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)

# 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 рентгенограмм
- Contains SINGLE PHASE patterns!!
- Сейчас доступна в двух форматах:
  - CD-ROM диск (основной формат)
  - Книги (Sets 1-51 – только экспериментальные рентгенограммы)

# Базы данных ICDD: структура карточки данных

Каждому стандарту присваивается уникальный номер

44-258



| SbSBr                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | d, Å   | Int. | hkl | d, Å   | Int. | hkl     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|-----|--------|------|---------|
| Antimony Bromide Sulfide                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 6.296  | 26   | 110 | 1.9829 | 22   | 002     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 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 |
| <b>Rad.</b> CuK $\alpha_1$ $\lambda$ 1.54056 <b>Filter</b> Mono. <b>d-sp</b> Diff.<br><b>Cut off</b> 14.7 <b>Int.</b> Diffractometer <b>I/I<sub>cor.</sub></b> 3.02<br><b>Ref.</b> Antipov, E., Putilin, S., Shpanchenko, R., Moscow State University, Moscow, Russia. <i>ICDD Grant-in-Aid</i> . (1993)<br><b>Sys.</b> Orthorhombic <b>S.G.</b> Pnam(62)<br><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<br>$\alpha$ $\beta$ $\gamma$ <b>Z</b> 4 <b>mp</b> 330d<br><b>Ref.</b> Ibid<br><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)<br><b>Color</b> Orange<br>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. | 3.794  | 16   | 210 | 1.8272 | <1   | 401     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 3.673  | 6    | 011 | 1.7955 | 12   | 411     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 3.354  | 4    | 111 | 1.7616 | 5    | 250     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 3.145  | 9    | 220 | 1.7115 | <1   | 151     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 3.023  | 1    | 130 | 1.6774 | 1    | 222     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 2.8818 | 100  | 121 | 1.6562 | 3    | 431     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 2.8550 | 15   | 201 | 1.6246 | 2    | 060,510 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 2.7413 | 12   | 211 | 1.5935 | 3    | 160,431 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 2.6430 | 16   | 310 | 1.5860 | 4    | 312     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 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     |
| See follwing card.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 2.0131 | 5    | 141 | 1.3713 | 2    | 152     |

# Базы данных ICDD: «уровни качества стандартов»

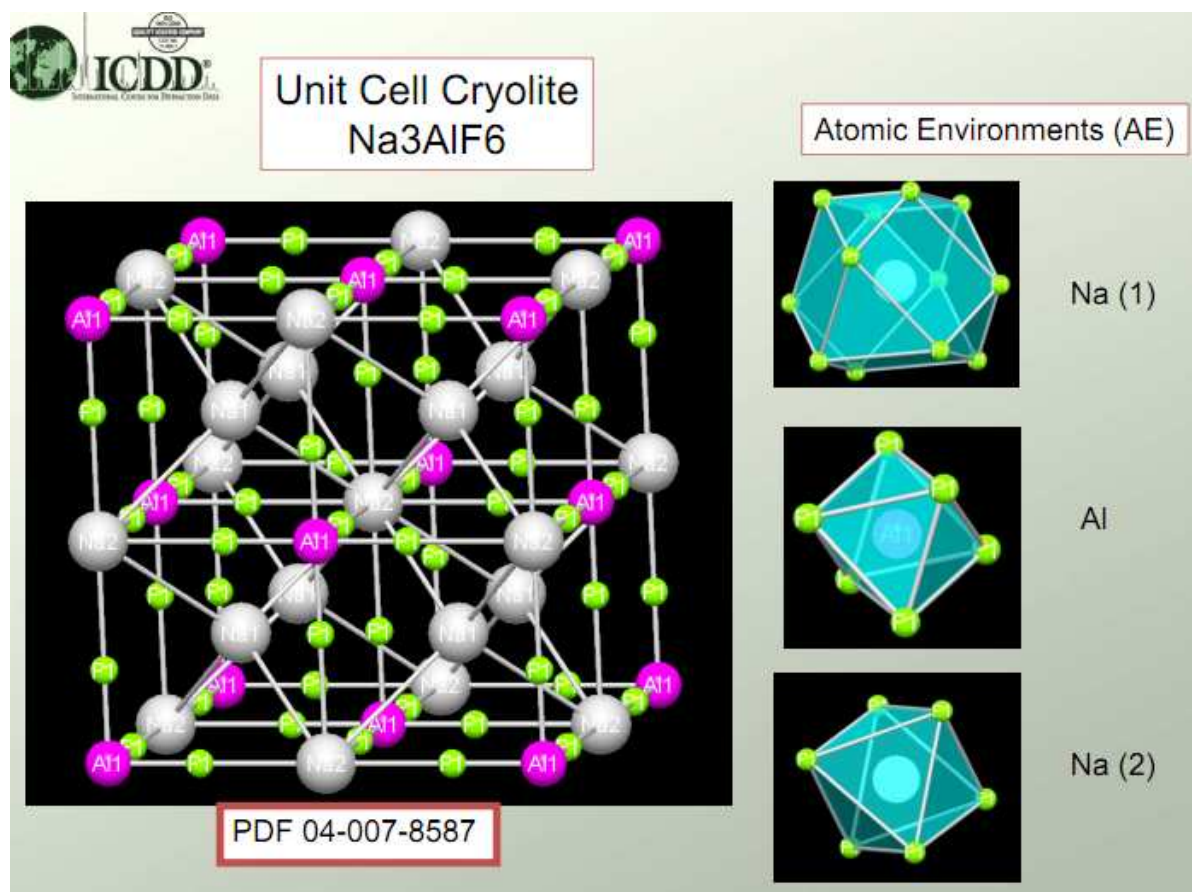
---

**Знак "\*" > Знак "I" > Знак "O" > Отсутствие знака (B)**

**Знак "C"** = 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 |

# Новая база данных PDF-4: встроенная программа визуализации структуры



PDF-4 содержит большое число «карточек»,  
содержащих СТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ

# Базы данных ICDD: алгоритмы поиска

---

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*

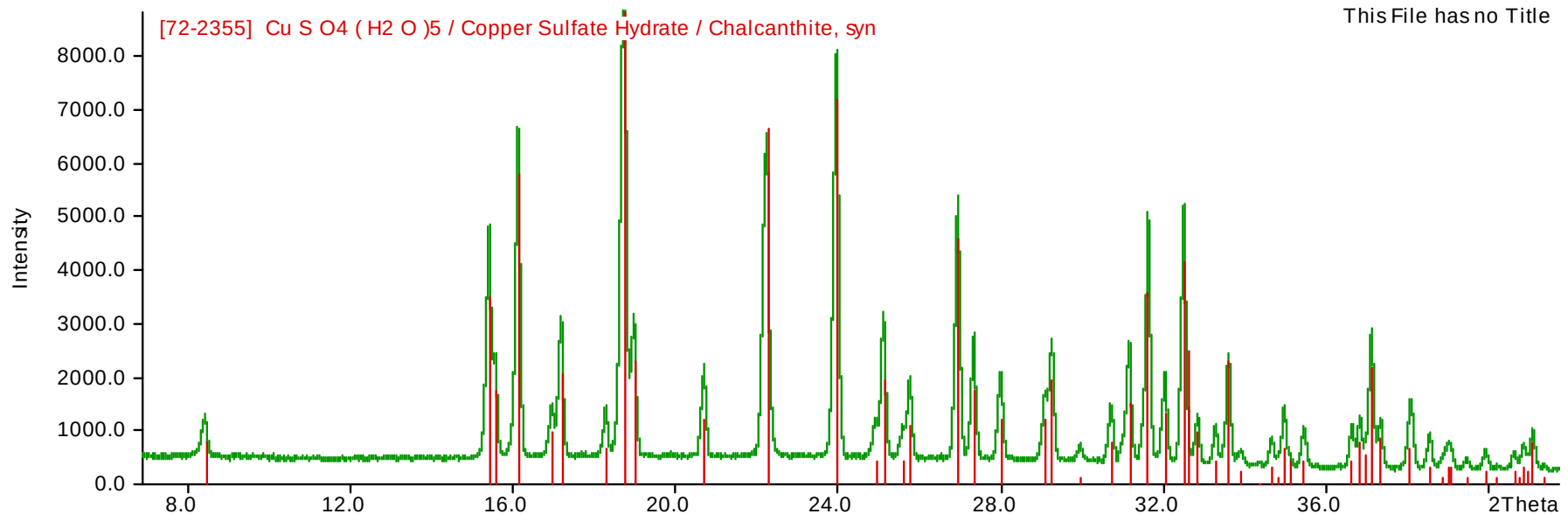
Параметры поиска:

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. ...



# Практические аспекты

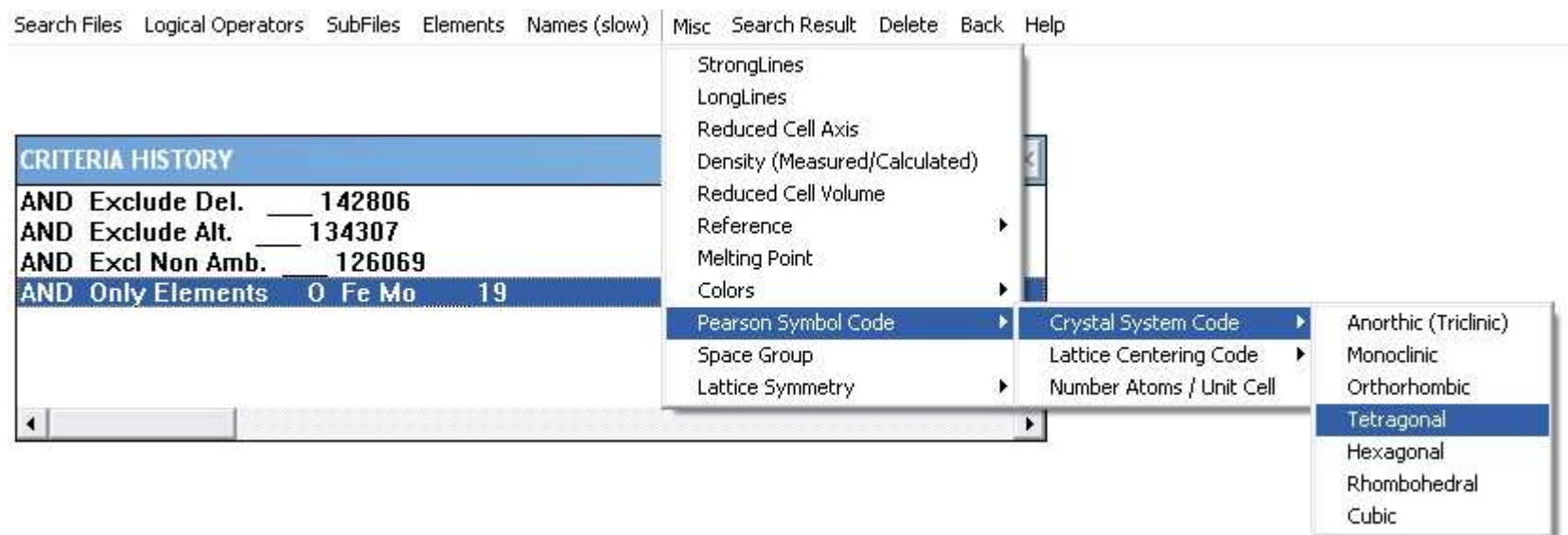
Финальная стадия поиска – визуальный анализ соответствия  
«стандарт – эксперимент»



## Критерии соответствия:

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

# Интерфейс поиска в старых версиях PDF-2: PCPDFWin



The screenshot shows the 'SEARCH RESULT' panel. The 'Display Matched Item Number' is 1 to 19. The 'Print Search Result' button is visible. The table below shows the search results:

| ID      | Chemical Name                         | Chemical Formula | 3 Strongest Lines | Sys |
|---------|---------------------------------------|------------------|-------------------|-----|
| 89-4313 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe Mo O          | 2.09 2.16 1.60    | H   |
| 89-2367 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe ( Mo O4 )     | 3.40 3.39 3.30    | M   |
| 89-2366 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe ( Mo O4 )     | 6.33 3.17 2.11    | M   |
| 83-1701 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe2 ( Mo O4 )3   | 3.87 3.46 4.08    | M   |
| 74-1429 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe2 Mo3 O8       | 3.55 5.03 2.50    | H   |
| 73-0236 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe2 Mo O4        | 2.57 4.91 1.50    | C   |
| 42-0324 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe1.67 Mo1.33 O4 | 2.57 4.93 2.13    | C   |
| 42-0317 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe1.89 Mo4.11 O7 | 8.56 5.65 2.39    | O   |
| 36-0526 | Kamiokite, syn, Iron Molybdenum Oxide | Fe2 +2 Mo3 +4 O8 | 3.54 5.02 2.50    | H   |
| 35-0183 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe2 ( Mo O4 )3   | 3.24 3.89 3.92    | M   |
| 33-0661 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe2 ( Mo O4 )3   | 3.89 3.95 3.50    | O   |
| 31-0642 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe2 ( Mo O4 )3   | 3.87 3.47 3.93    | M   |
| 28-0488 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe Mo O4         | 3.37 3.79 2.02    | X   |
| 25-1403 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe2 Mo O4        | 2.57 4.93 1.64    | C   |
| 22-1115 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe Mo O4         | 3.16 6.32 3.52    | M   |
| 22-0629 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe Mo O4         | 2.89 2.98 2.95    | A   |
| 22-0628 | Iron Molybdenum Oxide                 | Fe Mo O4         | 3.40 6.81 2.27    | M   |

# Интерфейс поиска в версии 2010: DDView

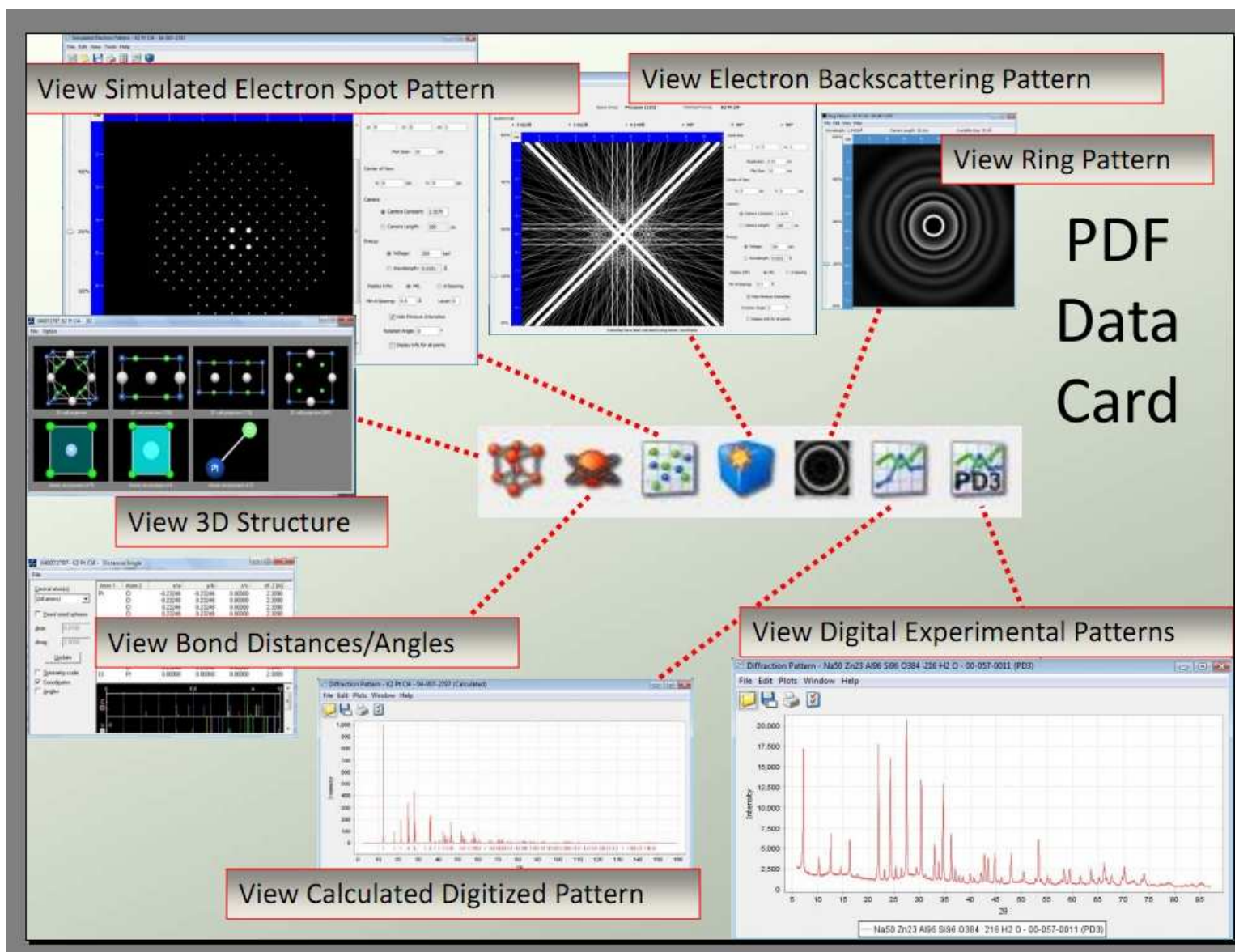
The screenshot displays the DDView search interface with several key components:

- Top Panel:** Includes a search bar and tabs for Subfiles, Database Filters, Periodic Table, Elements, Names, References, Structures, and Miscellaneous. A periodic table is visible in the background.
- Left Panel:** Contains filters for Pearson Symbol Code, Author's Cell, Crystal Data, Reduced Cell, and Author-Defined Space Group. The "Author-Defined Space Group" filter is highlighted in red.
- Right Panel:** Contains filters for AET (Atomic Environment Type), Compound Name, Common Name, Mineral Name, All Names, Zeolite Classification, and Mineral Classification. The "Compound Name" filter is highlighted in red.
- Bottom Panel:** Includes a search bar, "Show Results", "Undock Page", and "Reset Page" buttons.

Annotations on the image highlight specific features:

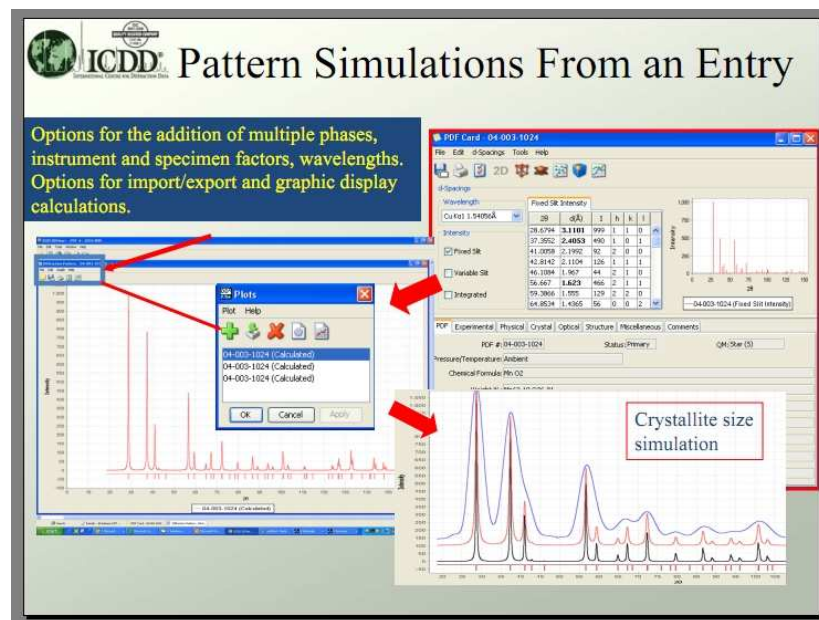
- Select Elements in Periodic Table:** Points to the periodic table in the top panel.
- Select Compound Name:** Points to the "Compound Name" filter in the right panel.
- Select Author Defined Space Group:** Points to the "Author-Defined Space Group" filter in the left panel.
- Selected filters highlighted in red:** Points to the red highlights on the "Author-Defined Space Group" and "Compound Name" filters.

# Новая база данных PDF-4: возможности





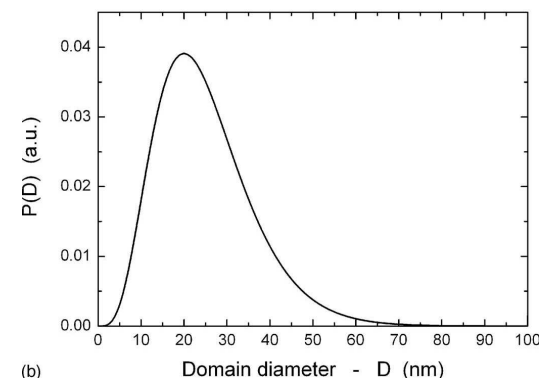
# Новая база данных PDF-4: возможности



## Опция «Particle Size»:

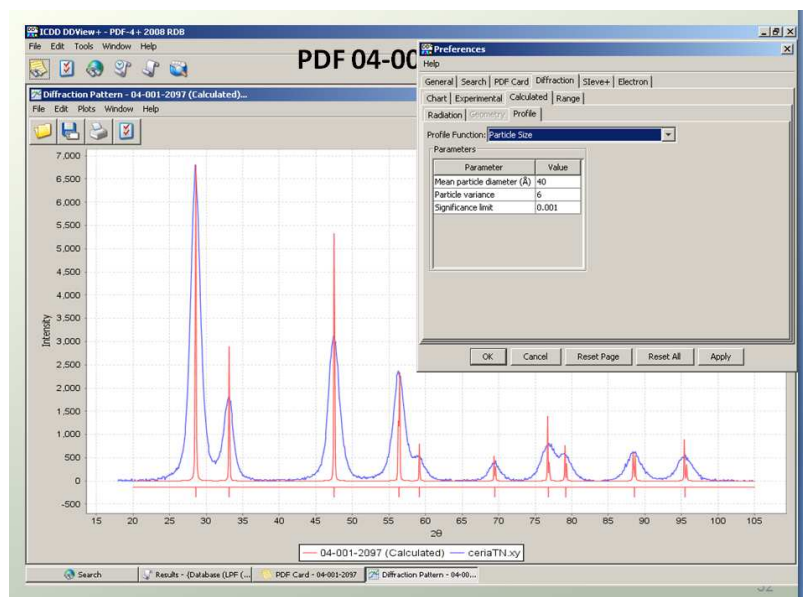
Gamma distribution of diameters of spherical coherent-scattering domains

$$P_{\Gamma}(D) = \frac{\sigma}{\mu \Gamma(\sigma)} \left( \frac{\sigma D}{\mu} \right)^{\sigma-1} e^{-\sigma D / \mu}$$

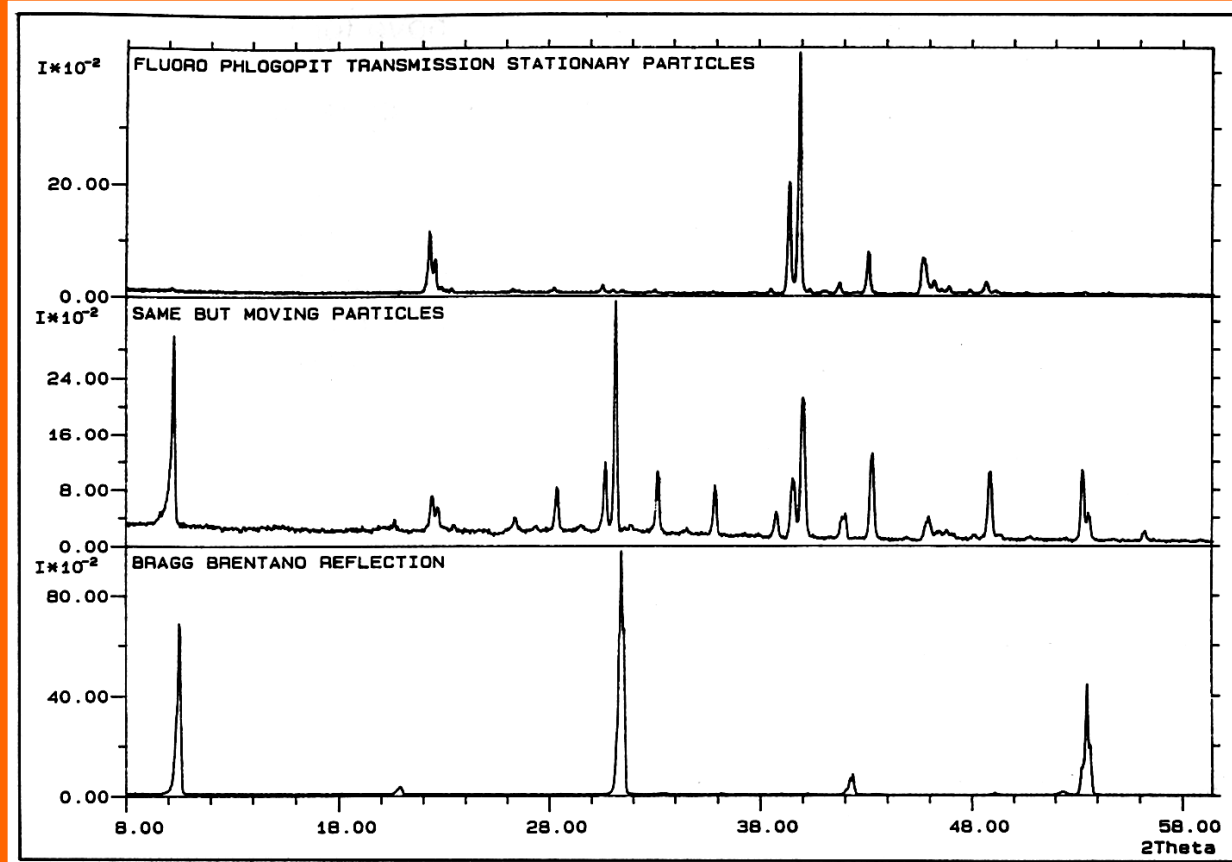


**Gamma distribution**

**μ: mean    σ: variance**



# Потенциальная проблема: текстурирование



Текстура – нарушение случайной ориентации кристаллитов в поликристаллической пробе

## Потенциальная проблема 2: неизвестные фазы

---

"неизвестные" - понимается как "которых нет в базе данных"

вариант: твердый раствор на основе известной фазы

(с измененными значениями параметров элементарной ячейки)

# Реализация РФА в WinXPow

Поиск — только по пикам  
(необходим предварительный профильный анализ)

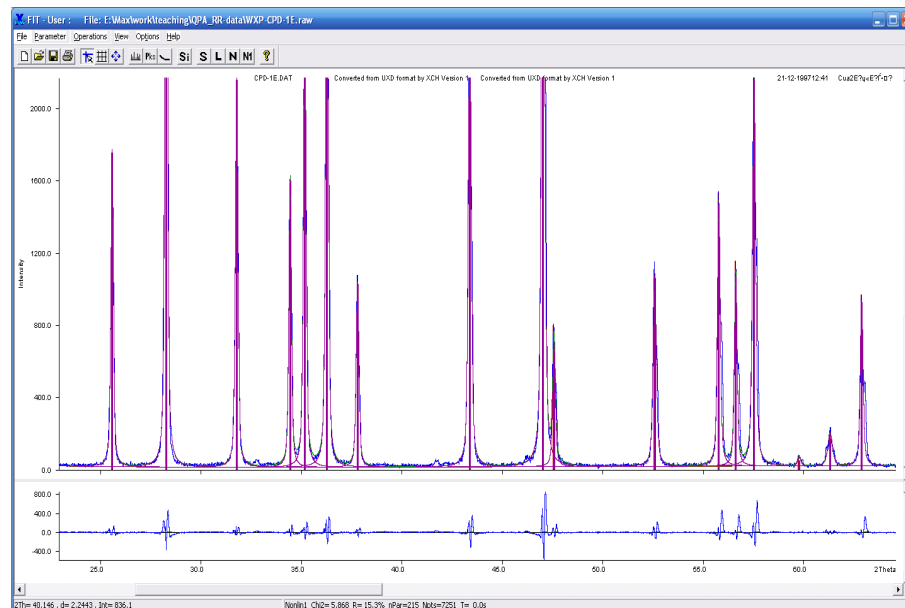
Пример:  
образец из «QPA round-robin» #1E  
состав

Corundum 55.12%

Fluorite 29.62%

Zincite 15.25%

быстрый тест  
(без  $\alpha 2$ -stripping)



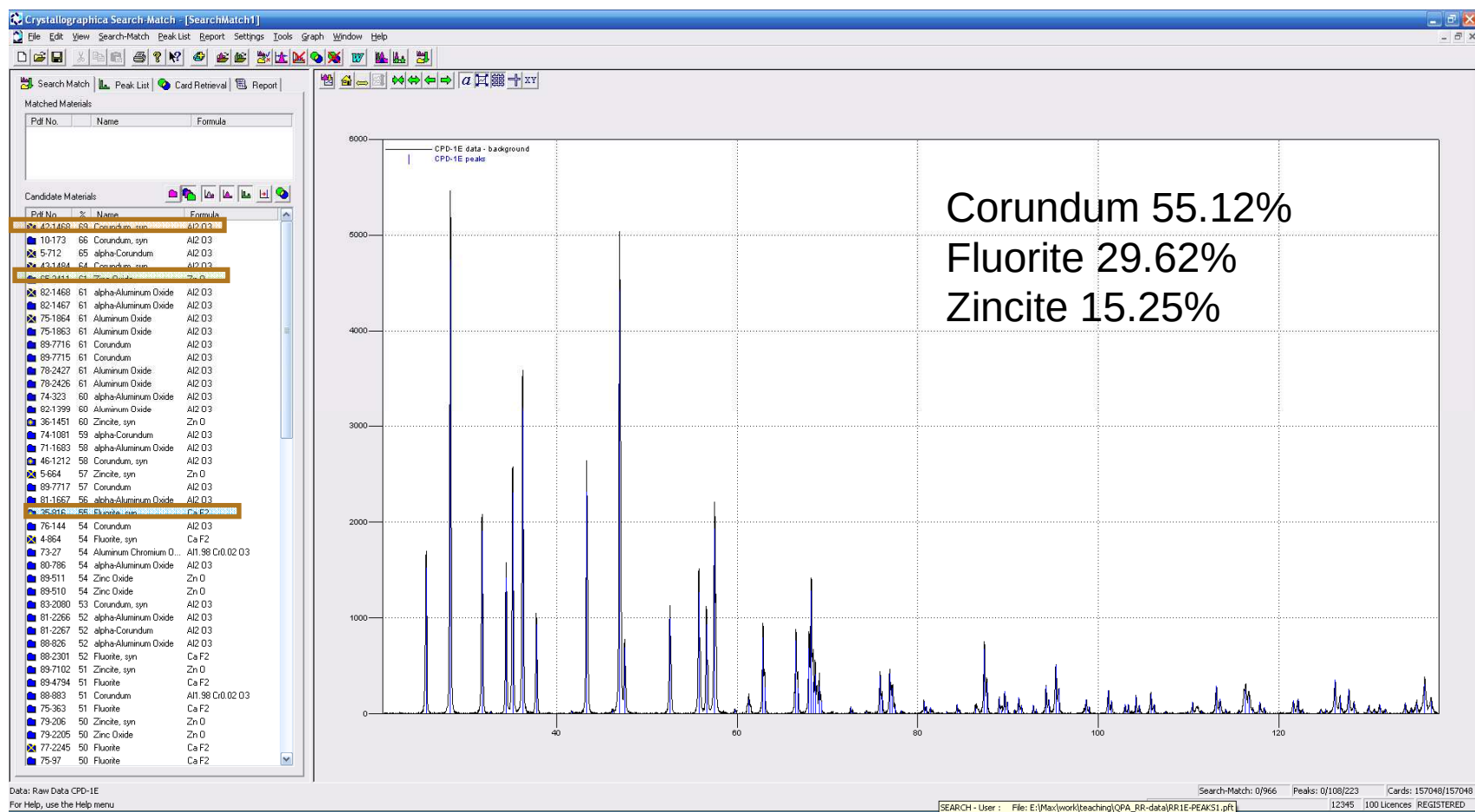
SEARCH - User : File: E:\Maxwork\teaching\QPA\_RR-data\RR1E-PEAKS1.pft

|    |           |                                                       |
|----|-----------|-------------------------------------------------------|
| 1  | [77-2251] | ( Ca F2 )0.85 ( Y F3 )0.15 / Calcium Yttrium Fluoride |
| 2  | [77-2250] | ( Ca F2 )0.90 ( Y F3 )0.10 / Calcium Yttrium Fluoride |
| 3  | [77-2245] | Ca F2 / Calcium Fluoride                              |
| 4  | [77-2246] | ( Ca F2 )0.94 ( Y F3 )0.06 / Calcium Yttrium Fluoride |
| 5  | [77-2248] | ( Ca F2 )0.75 ( Y F3 )0.25 / Calcium Yttrium Fluoride |
| 6  | [77-2247] | ( Ca F2 )0.85 ( Y F3 )0.15 / Calcium Yttrium Fluoride |
| 7  | [37-1378] | Y6 Te5 O19.2 / Yttrium Tellurate                      |
| 8  | [77-2249] | ( Ca F2 )0.68 ( Y F3 )0.32 / Calcium Yttrium Fluoride |
| 9  | [35- 816] | Ca F2 / Calcium Fluoride / Fluorite, syn              |
| 10 | [48-2115] | C18 H16 N2 O4 Zn / Zinc bis(8-quinolinol) hydroxide   |
| 11 | [77-2093] | Ca F2 / Calcium Fluoride                              |
| 12 | [77-2094] | Ca F2 / Calcium Fluoride                              |
| 13 | [86-2479] | Sm2 O3 / Samarium Oxide                               |
| 14 | [79-2115] | Sm3 Sb5 O12 / Samarium Antimony Oxide                 |
| 15 | [75-2015] | Pa O2.2 / Protactinium Oxide                          |
| 16 | [75- 206] | H Cl / Hydrogen Chloride                              |
| 17 | [31-1570] | C8 H10 N4 O2 ! H2 O / Caffeine hydrate                |
| 18 | [79-2205] | Zn O / Zinc Oxide                                     |
| 19 | [77-2042] | Na Y F4 / Sodium Yttrium Fluoride                     |
| 20 | [36-1451] | Zn O / Zinc Oxide / Zincite, syn                      |
| 21 | [75- 80]  | La1.52 U2.48 O8.9 / Lanthanum Uranium Oxide           |
| 22 | [43- 158] | Sm3 Sb5 O12 / Samarium Antimony Oxide                 |
| 23 | [77- 379] | Na Si Al O4 / Sodium Aluminum Silicate                |
| 24 | [75- 132] | Ce.17 U.83 O2 / Cerium Uranium Oxide                  |
| 25 | [74-2432] | U O2.13 / Uranium Oxide                               |
| 26 | [15- 813] | Sm2 O3 / Samarium Oxide                               |
| 27 | [46-1212] | Al2 O3 / Aluminum Oxide / Corundum, syn               |
| 28 | [77-2041] | Na Er F4 / Sodium Erbium Fluoride                     |
| 29 | [74-1282] | Zr3 O / Zirconium Oxide                               |
| 30 | [75- 154] | Nd.30 Ce.70 O1.85 / Neodymium Cerium Oxide            |
| 31 | [ 4- 38]  | C6 H11 Ag O2 / Silver caproate                        |
| 32 | [75- 81]  | La1.6 U2.4 O8.81 / Lanthanum Uranium Oxide            |
| 33 | [10- 173] | Al2 O3 / Aluminum Oxide / Corundum, syn               |
| 34 | [75- 548] | Pr.6 Gd.4 O1.620 / Praseodymium Gadolinium Oxide      |
| 35 | [46-1968] | C16 H20 Cl N3 ! H Cl / Chloropyramine hydrochloride   |
| 36 | [78- 402] | Nd.5 Pa.5 O2 / Neodymium Protactinium Oxide           |
| 37 | [33-1813] | C8 H12 N2 ! H2 S O4 / 2-Phenylethyl-hydrazine sulfate |
| 38 | [78- 418] | Am.5 Pa.5 O2 / Americium Protactinium Oxide           |
| 39 | [18-1895] | C6 H6 Ag O3 P / Silver phenyl phosphonate             |
| 40 | [82- 255] | Y Ba2 Cu3 O6.35 / Yttrium Barium Copper Oxide         |



# Удобная реализация авто-РФА: Crystallographica

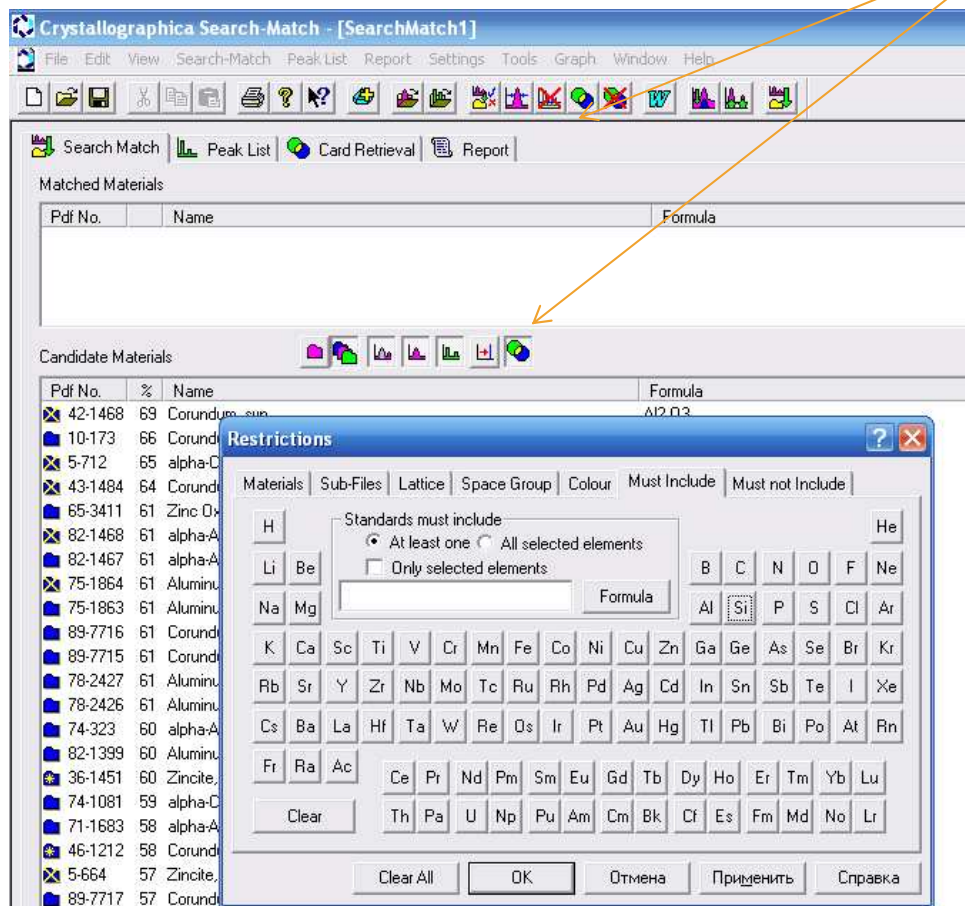
Образец из «QPA round-robin»: #1E



# Удобная реализация авто-РФА: Crystallographica

*удобный продуманный интерфейс*

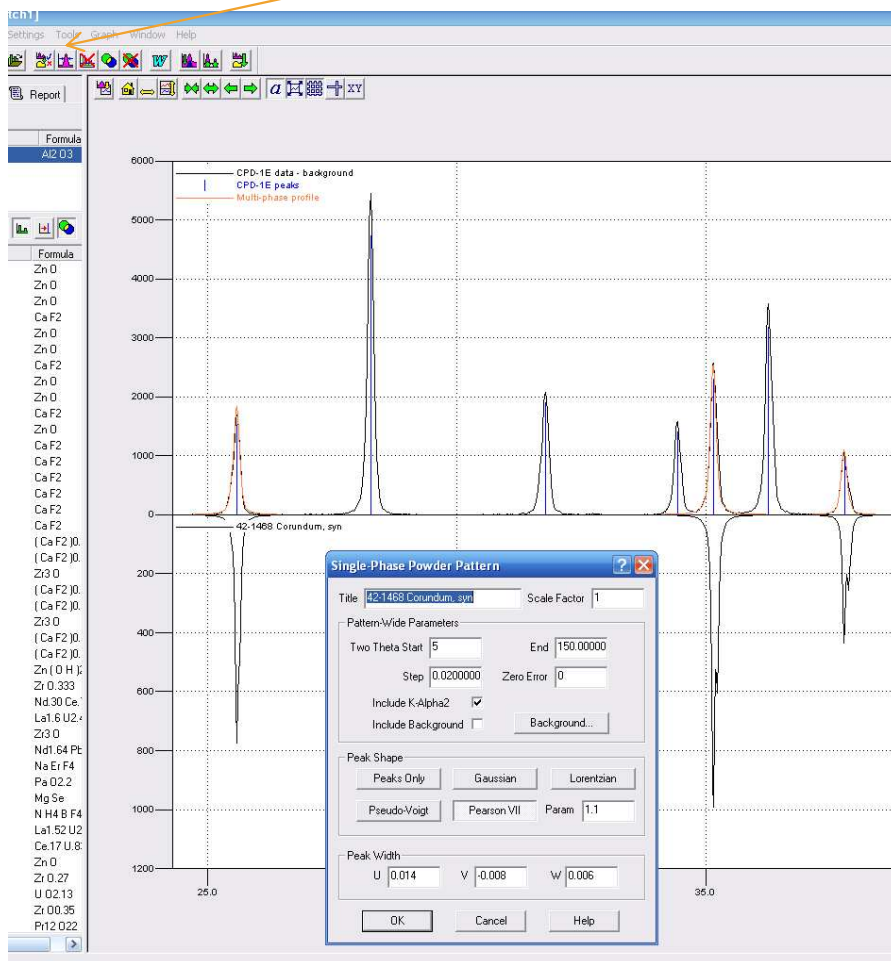
настройка и вкл/выкл  
доп. условий (restrictions)



# Удобная реализация авто-РФА: Crystallographica

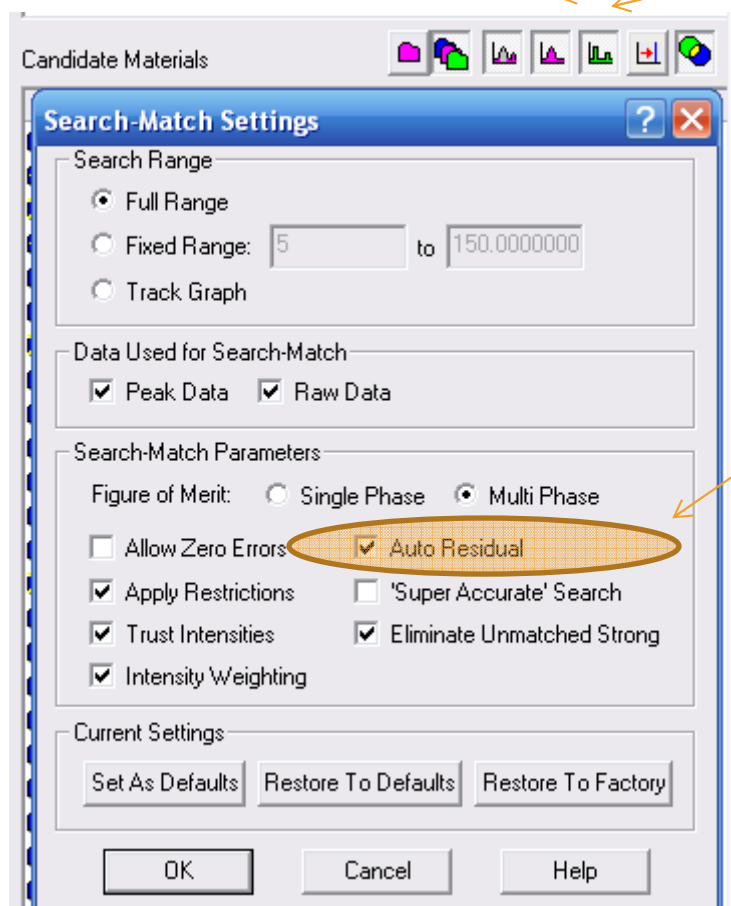
*удобный продуманный интерфейс*

параметры  
симулированной дифрактограммы



# Удобная реализация авто-РФА: Crystallographica

*удобный продуманный интерфейс*



режимы поиска  
по исходным данным / по пикам

поиск по всему профилю или  
"за вычетом уже найденных фаз"

удобно делать "итерационный" поиск

# Аналогичное решение от ICDD: Sieve+

1. Import raw experimental data file  
"TreePhases.UDF" for search/match

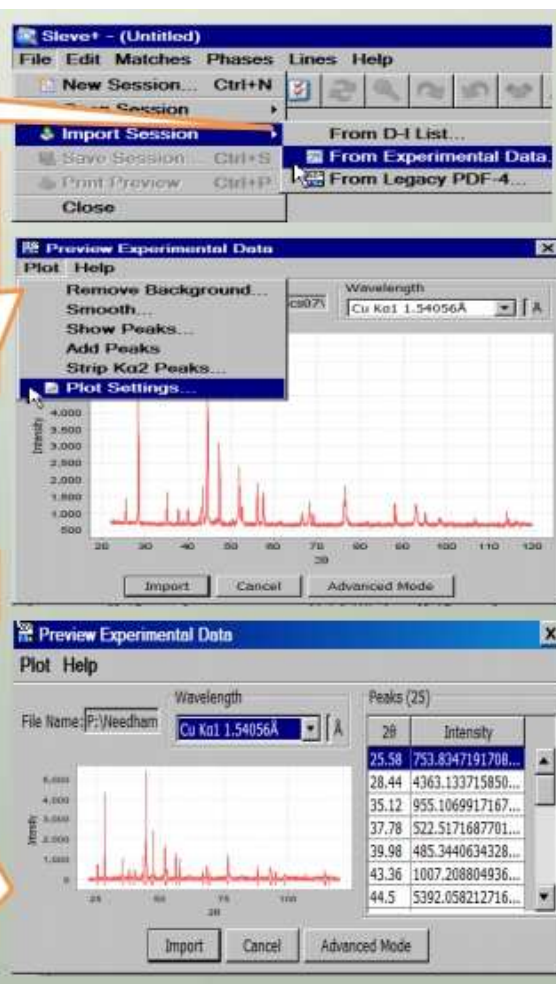
2. Data reduction  
Background Subtraction (Automatic, Manual),  
Smoothing (Savitzky-Golay), Show Peaks,  
Add Peaks, Strip Ka2 Peaks, Plot Settings  
(Zero point correction)

Manual background subtraction



Show Peaks - 2<sup>nd</sup>  
derivatives parameters

At the end of Data Reduction  
Tick marks shown at the bottom of the plot  
indicate all peaks for search. Also, a peak  
table on the right side shows the total  
number of peaks. An alternative data file  
import method (Advanced mode) is shown  
on the next slide).



Sieve+

- реализована как plugin к DDView
- поставляется за отдельную плату

# Тем не менее

- 1) качественный анализ сложных многокомпонентных образцов - по-прежнему очень трудоемкая и не всегда однозначно решаемая задача
- 2) желательны независимые данные о хим. составе (РСМА или аналог.)
- 3) необходимо тщательная подготовка образца для минимизации текстуры

