



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

Профильный анализ дифрактограмм

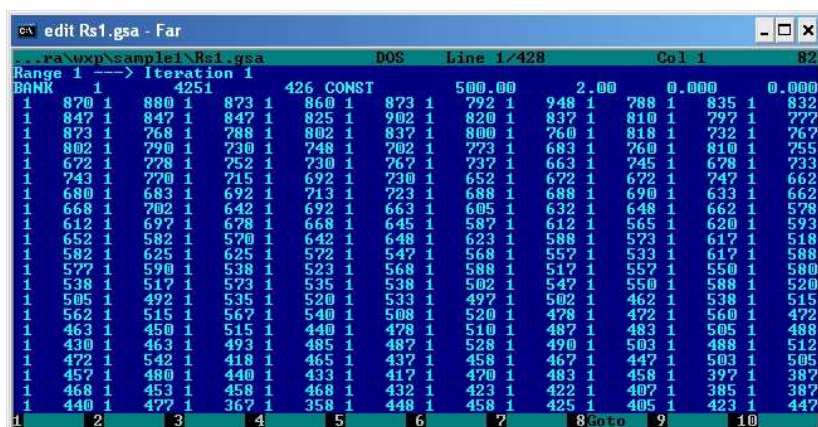
Москва 2011

Форматы дифракционных данных. Конвертирование данных

Форматы данных

Текстовые (ASCII)

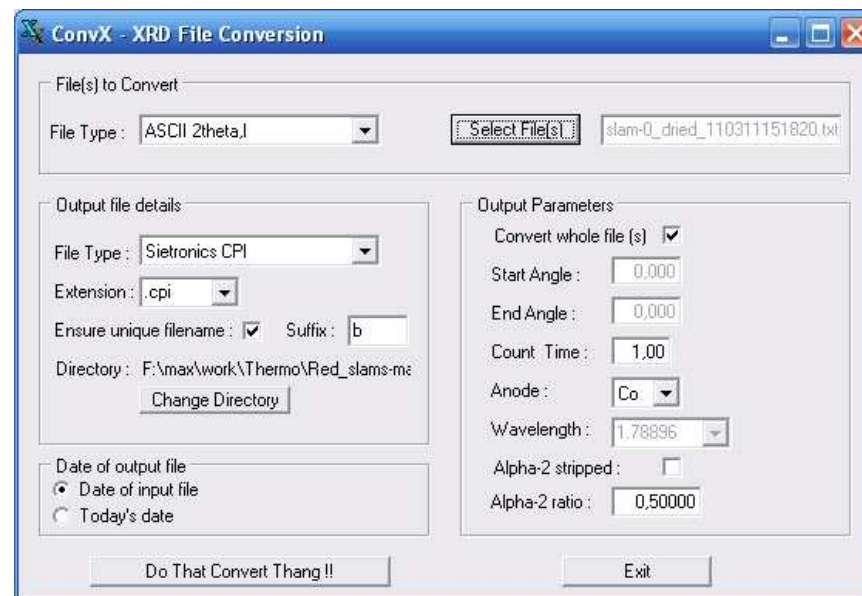
Двоичные (binary)



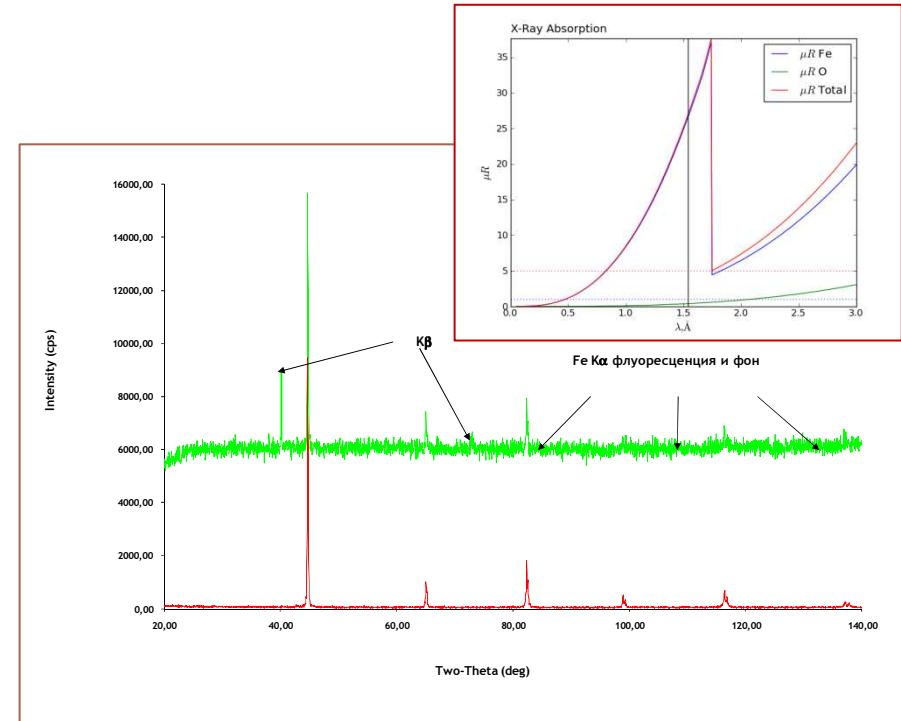
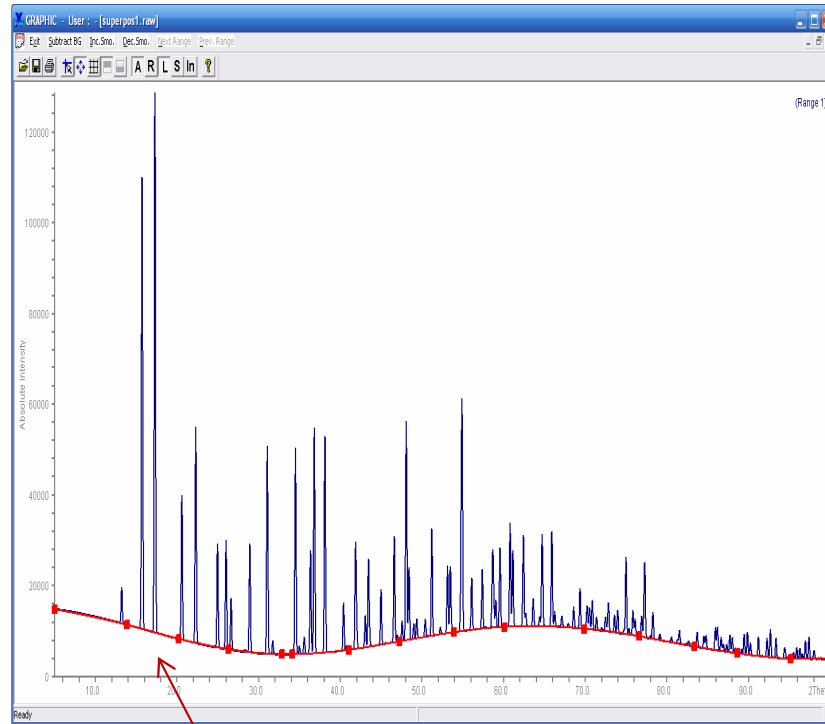
```
edit Rs1.gsa - Far
...pa\w\p\sample1\Rs1.gsa      DOS      Line 1/428      Col 1      82
Range 1 ---> Iteration 1
BANK 1 4251 426 CONST 500.00 2.00 0.000 0.000
1 870 1 880 1 873 1 860 1 873 1 792 1 948 1 788 1 835 1 832
1 847 1 847 1 847 1 825 1 902 1 820 1 837 1 810 1 797 1 777
1 873 1 768 1 788 1 802 1 837 1 800 1 760 1 818 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 1 730 1 652 1 672 1 672 1 747 1 662
1 680 1 683 1 692 1 713 1 723 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 1 472 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
```

Стандартное ПО для конвертации форматов:

- Xfit
- Powder4
- Powdll...



Фон



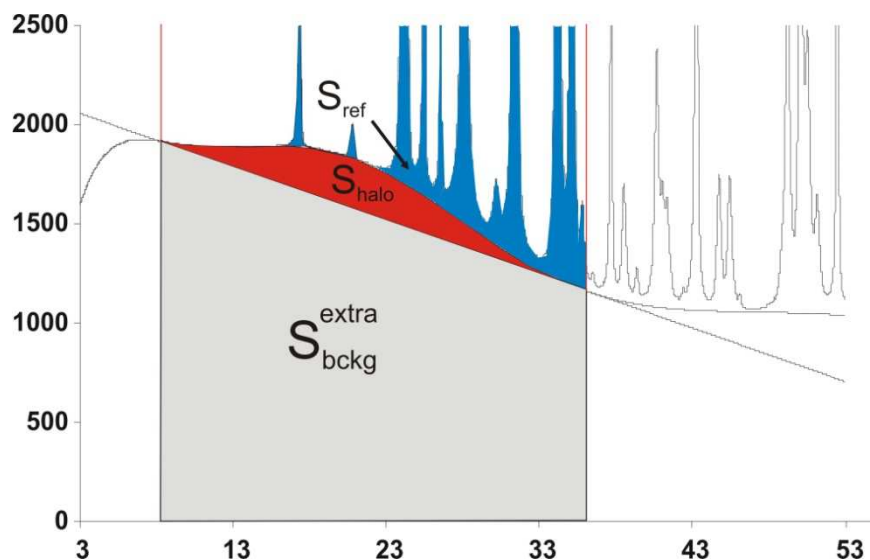
Фон: «истинный» фон + «аморфная» составляющая

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

Thermo ARL
9900 Workstation



Фон - 2



Как определить
необходимость/
достаточность степени n ?

1. **Фоновая кривая не описывает рефлекссы**
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

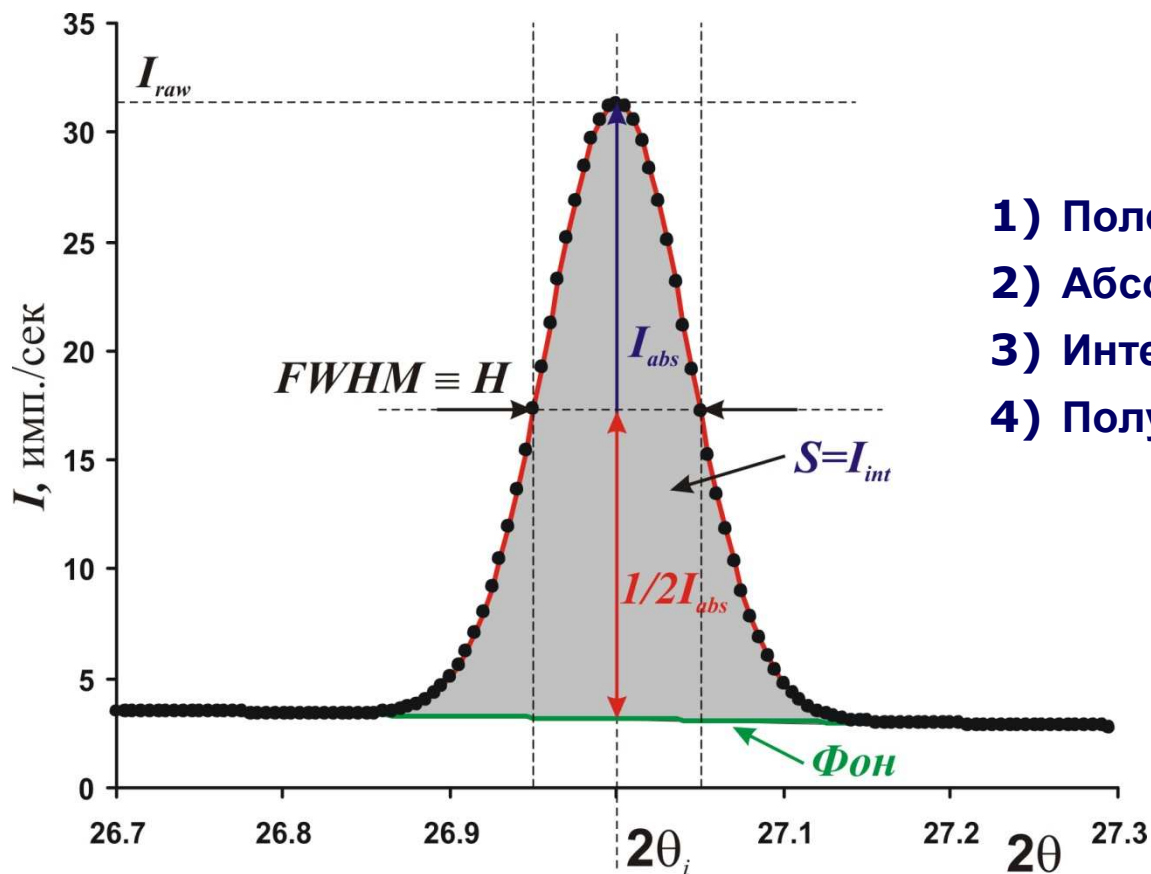
Варианты полиномиальных функций:

- **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)

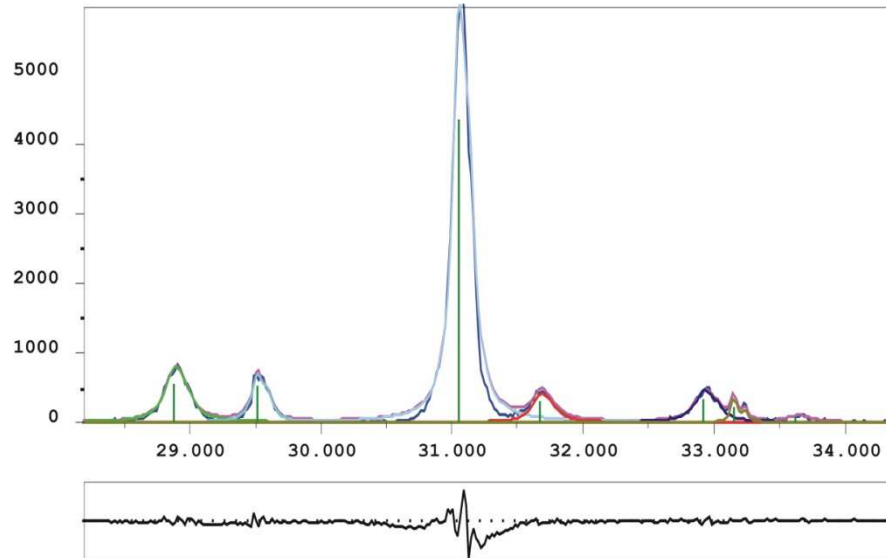
Положение рефлекса - положение его центра тяжести!

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

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

Как определить все эти параметры с высокой точностью?

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:

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

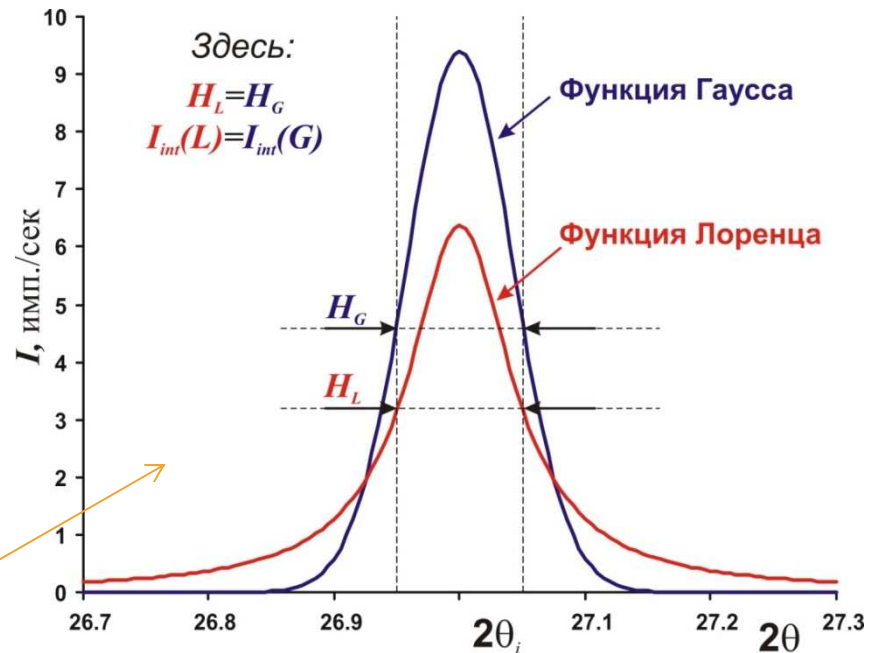
Отсюда интенсивность рефлекса \equiv площадь рефлекса.

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)

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

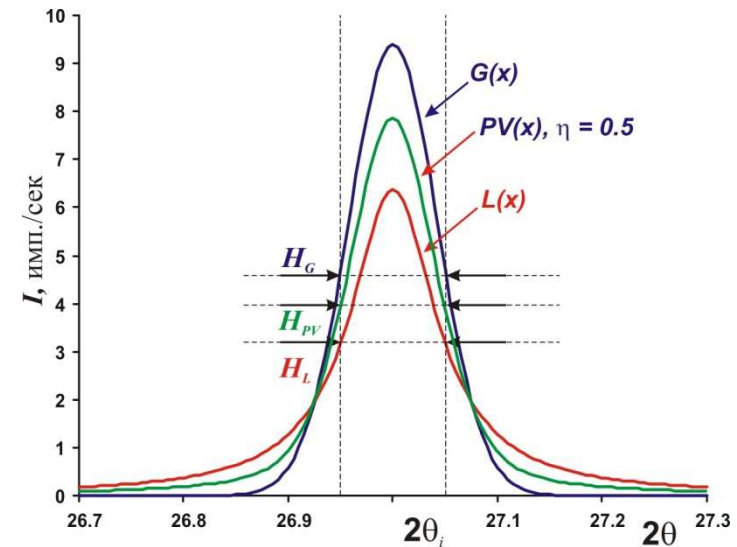
Функция «псевдо-Войта»:

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

Внимание:

в разных программах параметр η определяется по-разному:

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

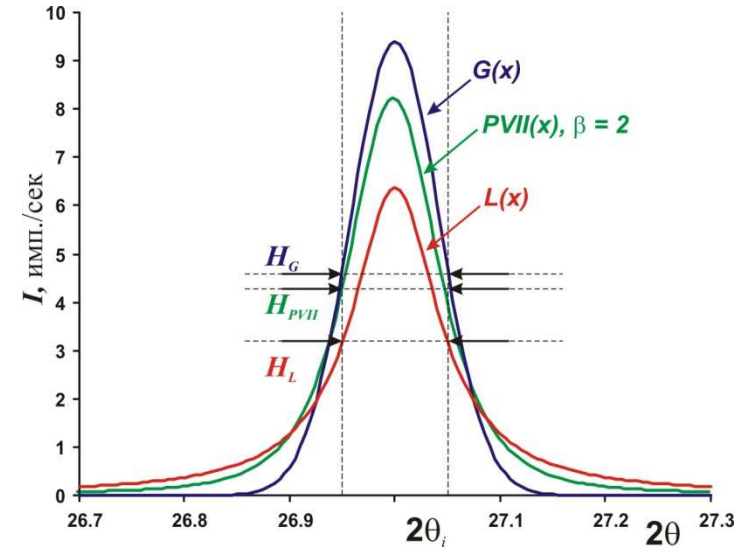


Аппроксимирующая функция – 2: PVII

Функция Пирсона (Pearson VII):

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

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

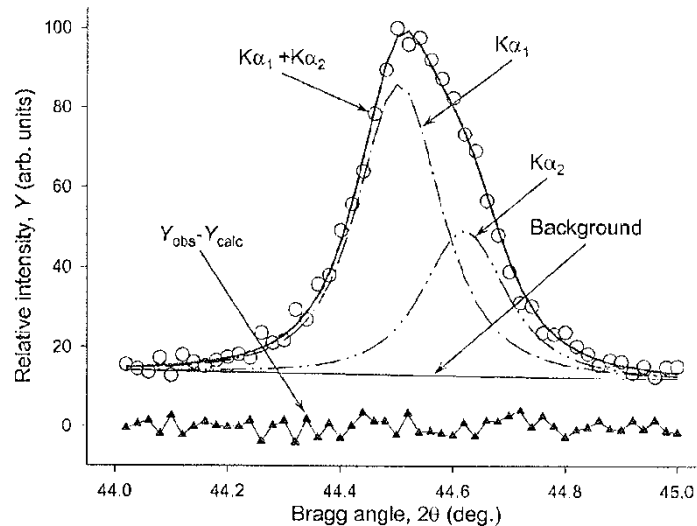


При этом:

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

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

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(2θ)** – функция фона
- **Ω(2θ)** – Инструментальная функция
- **Λ(2θ)** – Спектр источника (например $K\alpha_{1+2}$)
- **Ψ(2θ)** – 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:

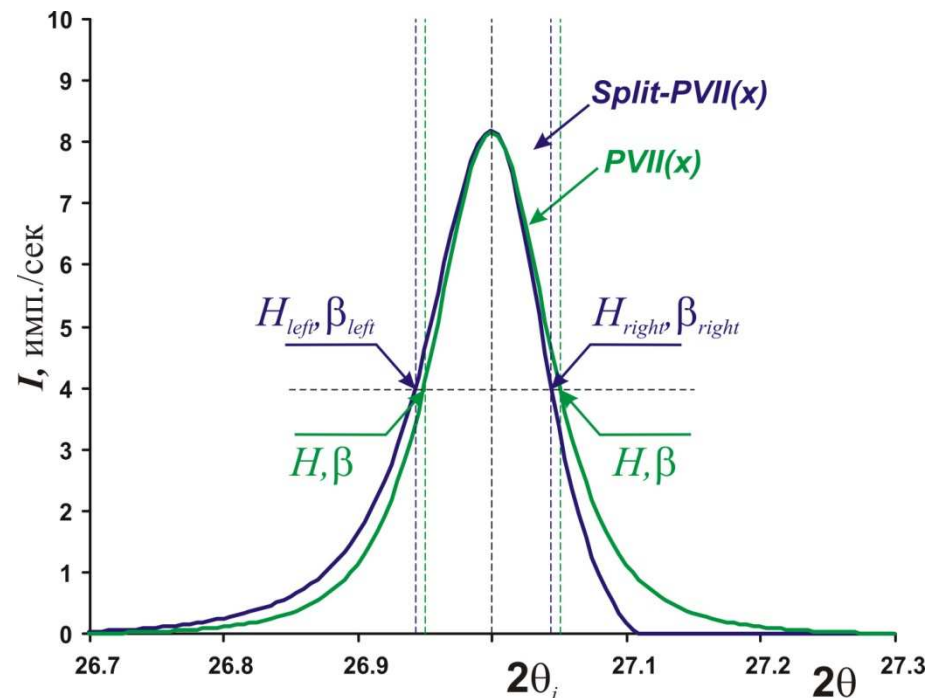
β_{left} и β_{right}

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

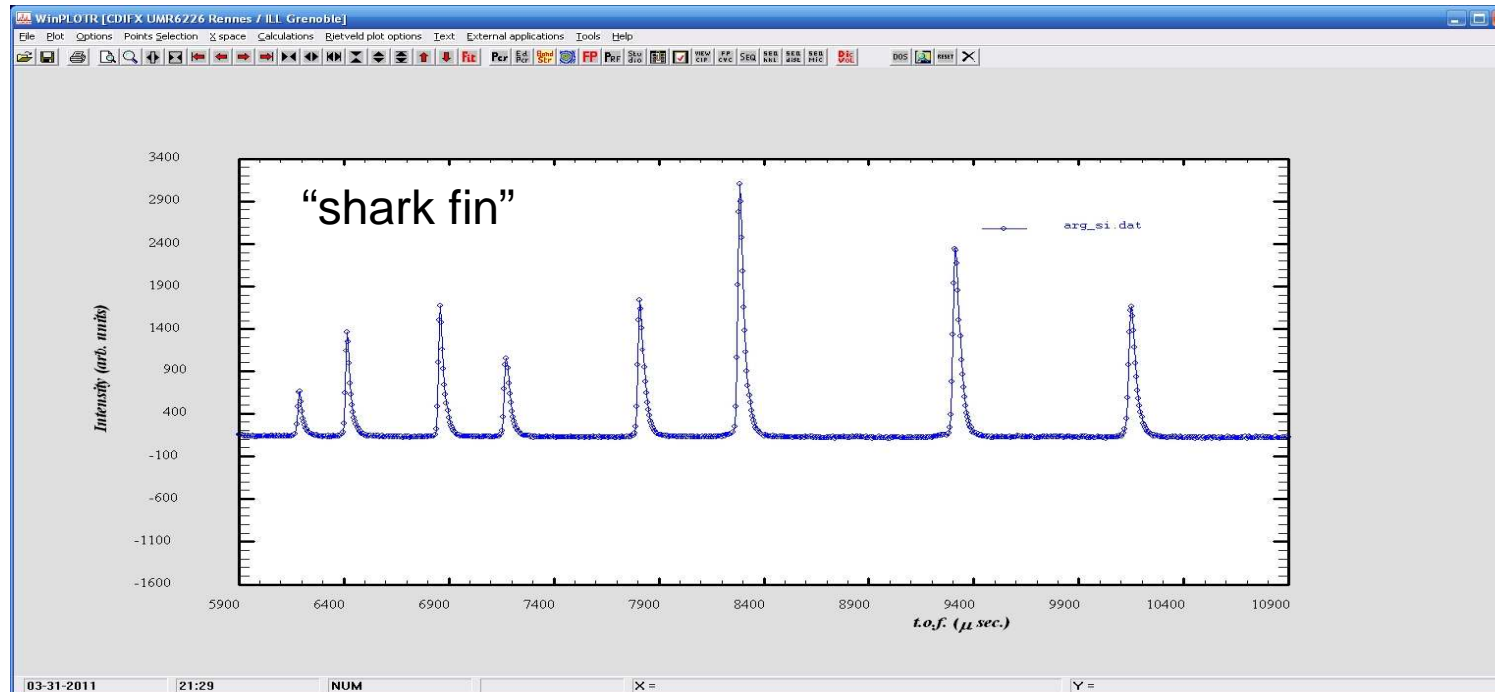
Уточнение асимметрии (Split-PVII)

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

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

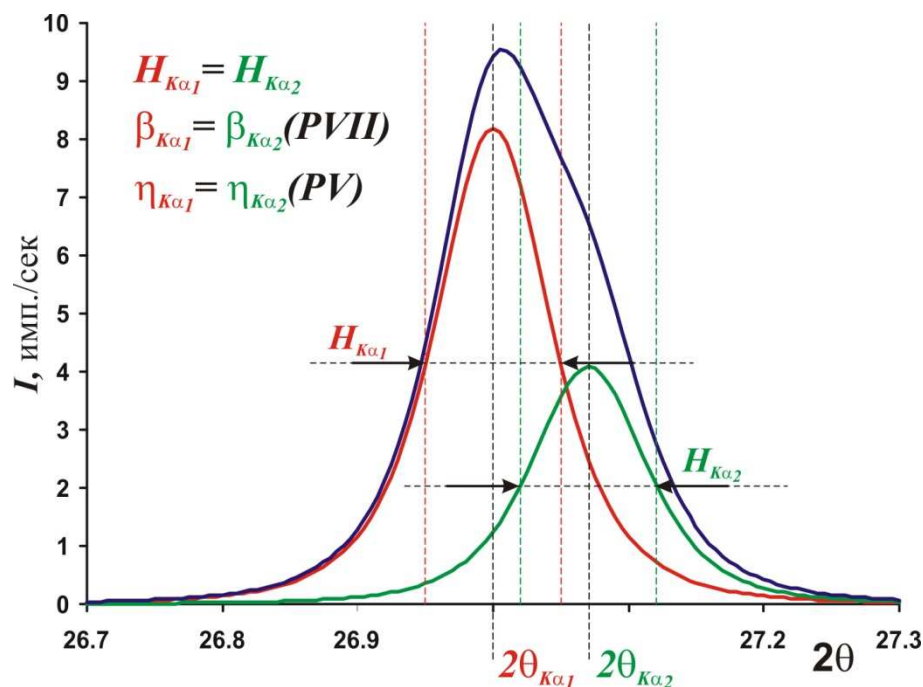
Случай полихроматического излучения - 1

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:

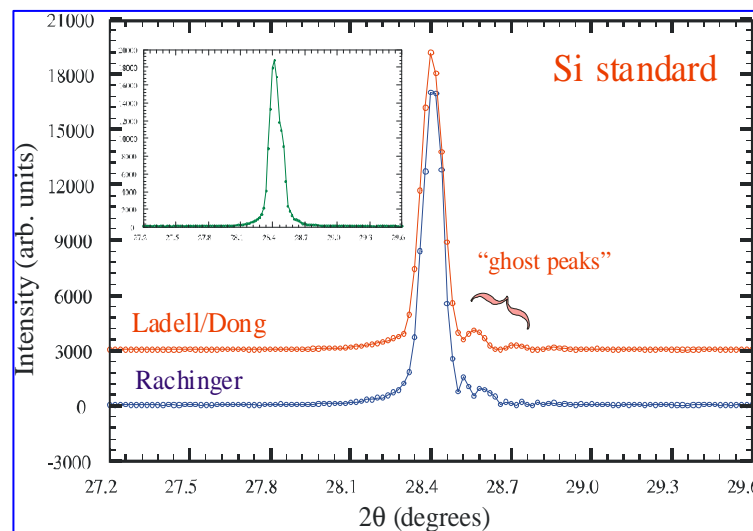
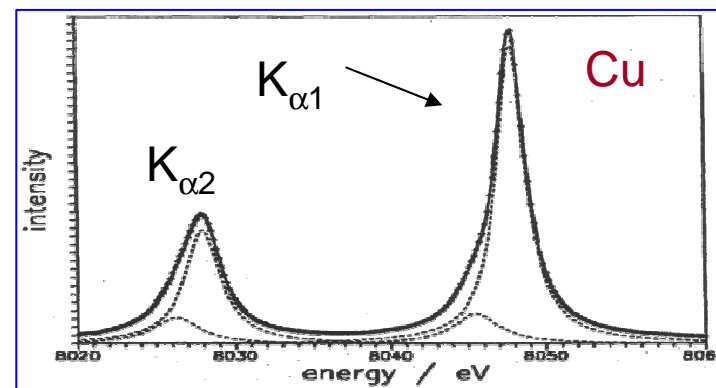
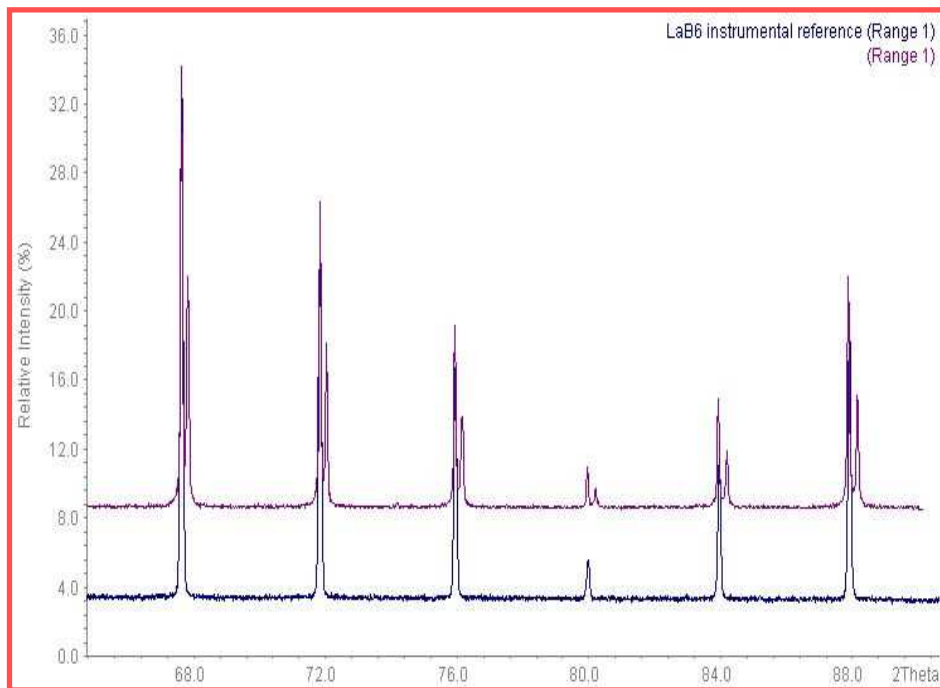
$$\frac{\sin \theta_{\alpha_1}}{\sin \theta_{\alpha_2}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1.5406 \text{ \AA}}{1.5443 \text{ \AA}} = 0.9976$$



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: “ α_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:

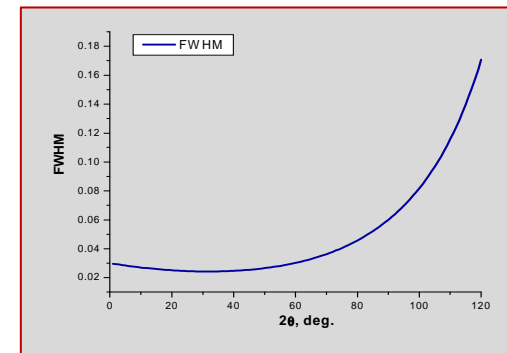
~ $\tan(\Theta)$: микронапряжения

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

Стандарты профиля:

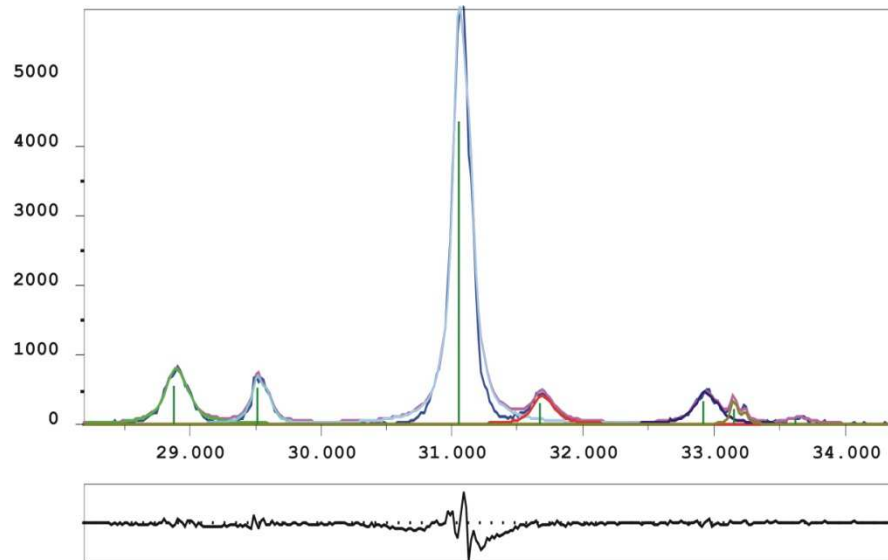
LaB₆, NAC (Na₂Ca₃Al₂F₁₄), иногда Y₂O₃ (отожженный)

Зависимость Кальотти
(Cagliotti)



В WinXPow - H уточняется по Кальотти для группы рефлексов (или отдельно для каждого рефлекса), η 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!

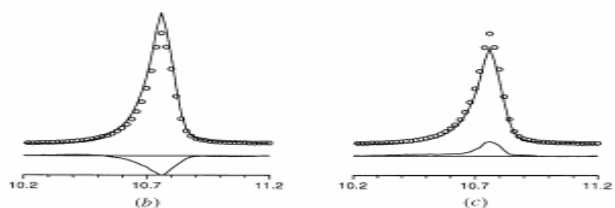
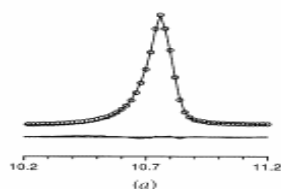


Fig. 2. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for (a) a good fit of a peak, (b) a calculated intensity that is too high and (c) a calculated intensity that is too low. The characteristic difference profile for an intensity is either positive or negative and concentrated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

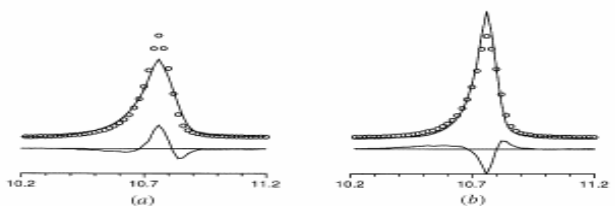


Fig. 3. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with (a) too large an FWHM and (b) too small an FWHM. The characteristic difference profiles for an FWHM mismatch have '-/+-' or '+/-+' character.

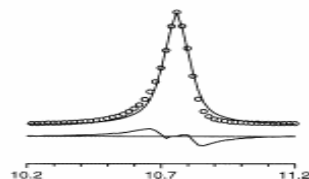


Fig. 4. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with too symmetric a peak-shape function. The characteristic difference profile has a '-/+-' character and is most pronounced for the 'tails' of the peak.

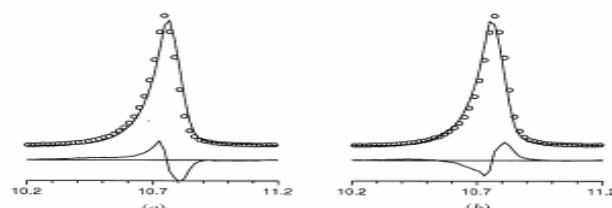


Fig. 5. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with 2θ (a) too large and (b) too small. The characteristic difference profiles for a 2θ mismatch have a '-/+-' or a '+/-+' character.

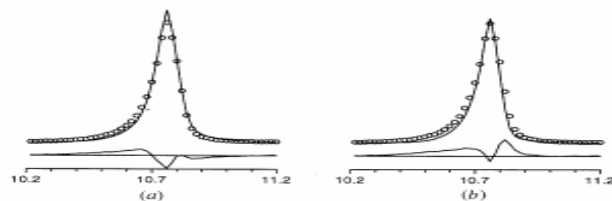


Fig. 6. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for some combinations of incorrect profile parameters (closer to a real refinement situation): (a) an FWHM that is too small combined with a peak asymmetry that is too small, and (b) an FWHM that is too small combined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

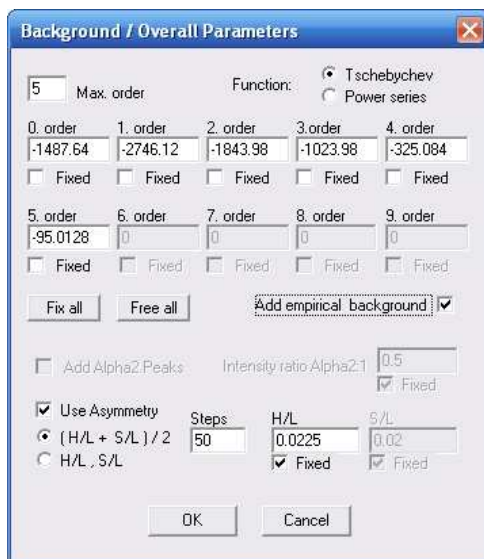
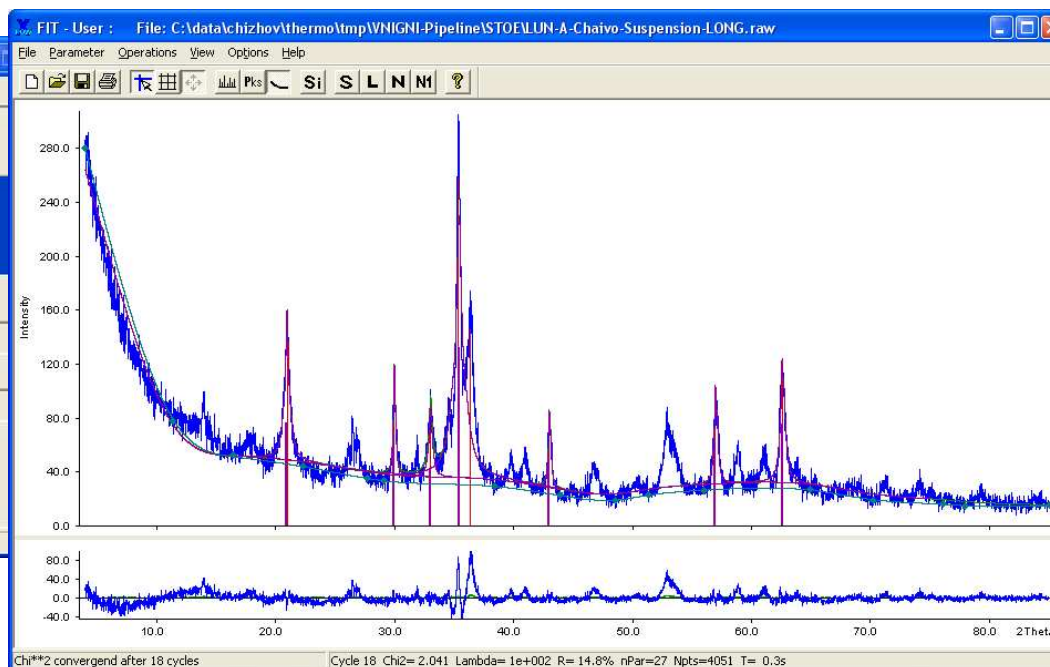
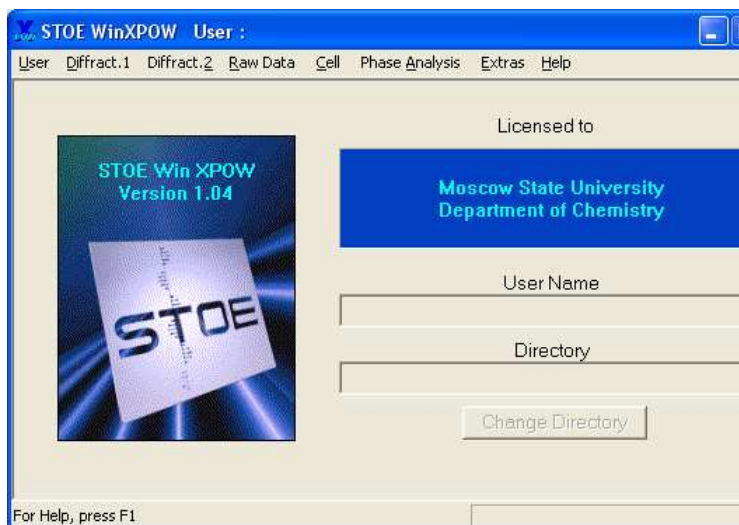
Формат файла пиков в «WinXPow»

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 2θ
3. Относительная интенсивность (%)
4. Абсолютная интенсивность (в максимуме, за вычетом фона)
5. Интегральная интенсивность
6. Полуширина
7. Индексы h,k,l – после индицирования

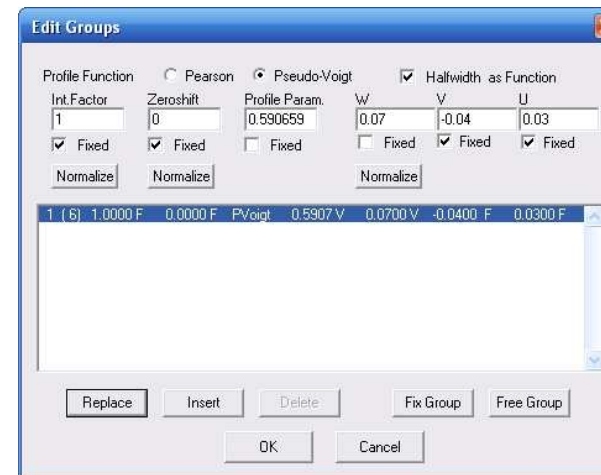
Пример 1: комплекс STOE WinXPow



Edit Peaks

| | 2Theta | Intensity | Halfwidth | Group |
|---|---------|-----------|-----------|-------|
| | 28.2788 | 1950.85 | 0.05 | 1 |
| 1 | 28.279 | 1950.85 | 0.0500 | 1 |
| 2 | 31.789 | 70.08 | 0.0450 | 1 |
| 3 | 34.431 | 50.12 | 0.0427 | 1 |
| 4 | 36.274 | 114.34 | 0.0413 | 1 |
| 5 | 47.028 | 1998.28 | 0.0403 | 1 |
| 6 | 55.779 | 584.46 | 0.0395 | 1 |

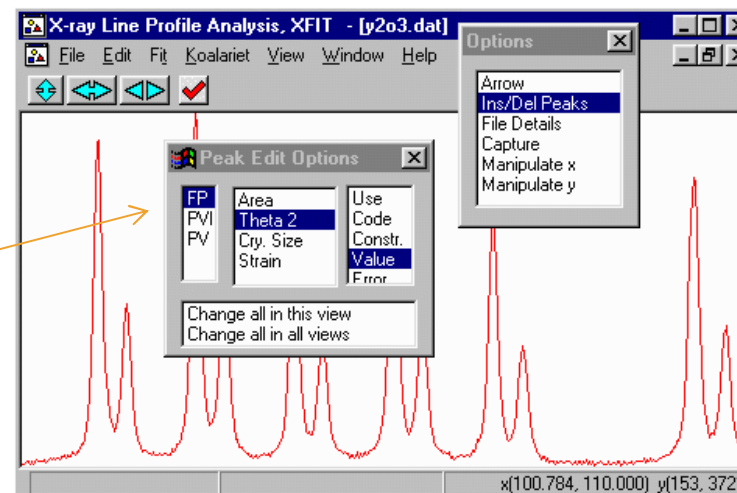
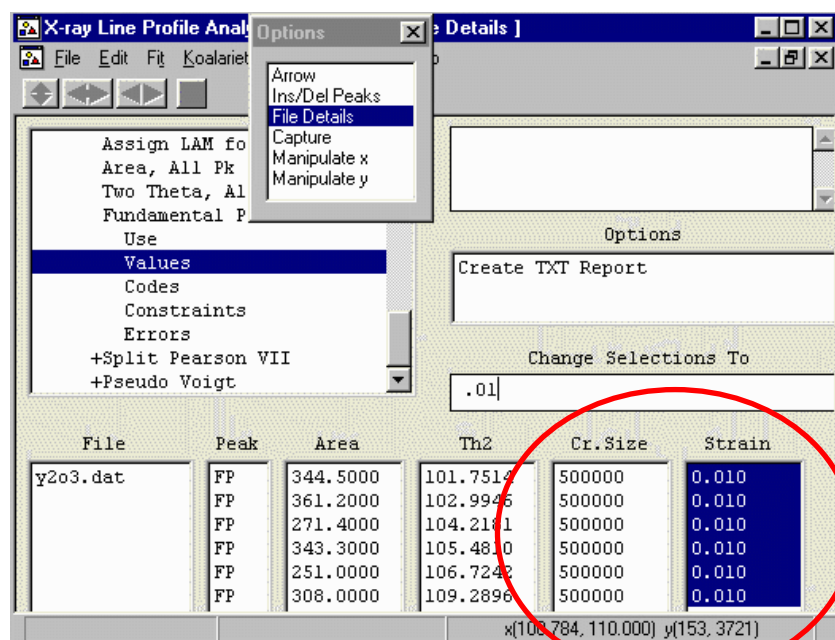
Fix all Free all Add empirical background



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.

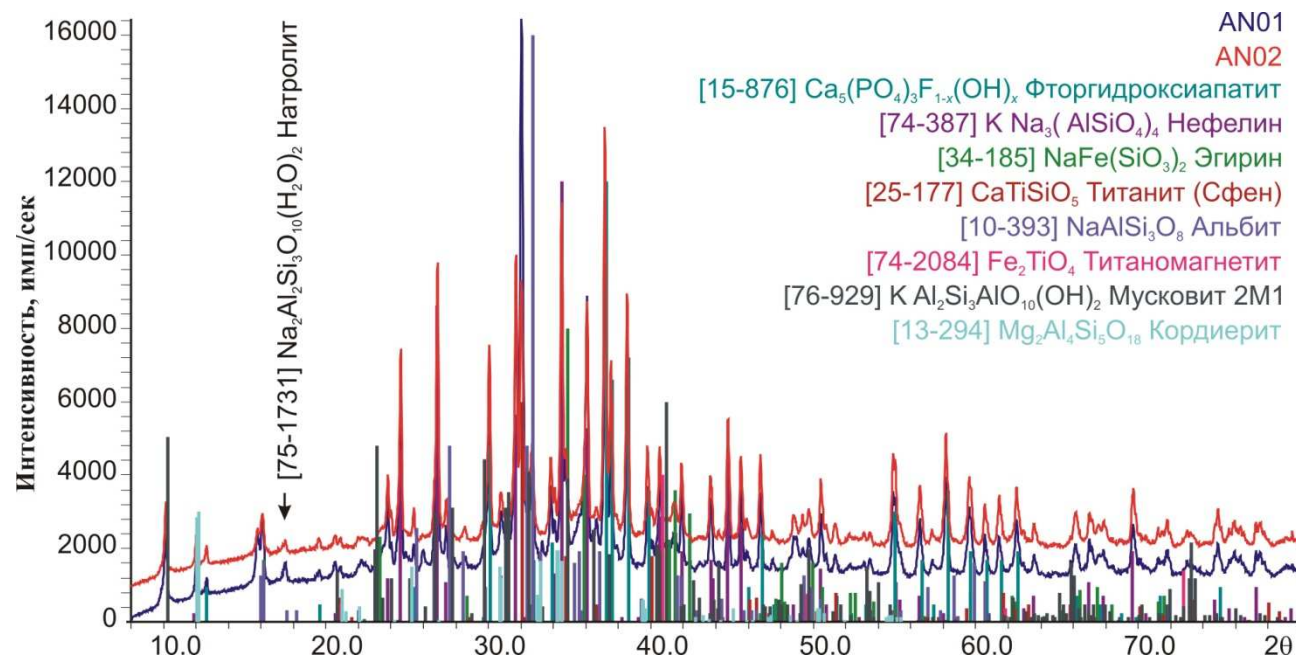
Москва 2011

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)



Release 2005

| | PDF-2 | PDF-4+ | PDF-4 (Minerals) | PDF-4 (Organics) |
|-------------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Entry Source | | | | |
| 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 |
| Total No. of Data sets | 174,699 | 240,050 | 17,826 | 265,208 |

(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



| | d,θ | Int. | hkl | d,θ | Int. | hkl |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------|-----|--------|------|---------|
| SbSBr | 6.296 | 26 | 110 | 1.9829 | 22 | 002 |
| | 4.876 | 3 | 020 | 1.8970 | 5 | 150,420 |
| Antimony Bromide Sulfide | 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 |
| Rad. CuKα ₁ λ 1.54056 Filter Mono. d-sp Diff. | | | | | | |
| Cut off 14.7 Int. Diffractometer I/I_{cor.} 3.02 | 3.673 | 6 | 011 | 1.7955 | 12 | 411 |
| Ref. 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 |
| Sys. Orthorhombic S.G. Pnam(62) | 3.145 | 9 | 220 | 1.7115 | <1 | 151 |
| a 8.2370(5) b 9.7491(6) c 3.9646(3) A 0.8449 C 0.4067 | 3.023 | 1 | 130 | 1.6774 | 1 | 222 |
| α β γ Z 4 mp 330d | 2.8818 | 100 | 121 | 1.6562 | 3 | 431 |
| Ref. Ibid | 2.8550 | 15 | 201 | 1.6246 | 2 | 060,510 |
| | 2.7413 | 12 | 211 | 1.5935 | 3 | 160,431 |
| D_x 4.876 D_m SS/FOM F ₃₀ =158(.005,36) | 2.6430 | 16 | 310 | 1.5860 | 4 | 312 |
| Color Orange | 2.5507 | 3 | 230 | 1.5730 | 1 | 440 |
| 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 ₃ 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> , 24 600 (1985)]. Silicon used as external standard. PSC: oP12. | 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 follwing card. | | | | | | |

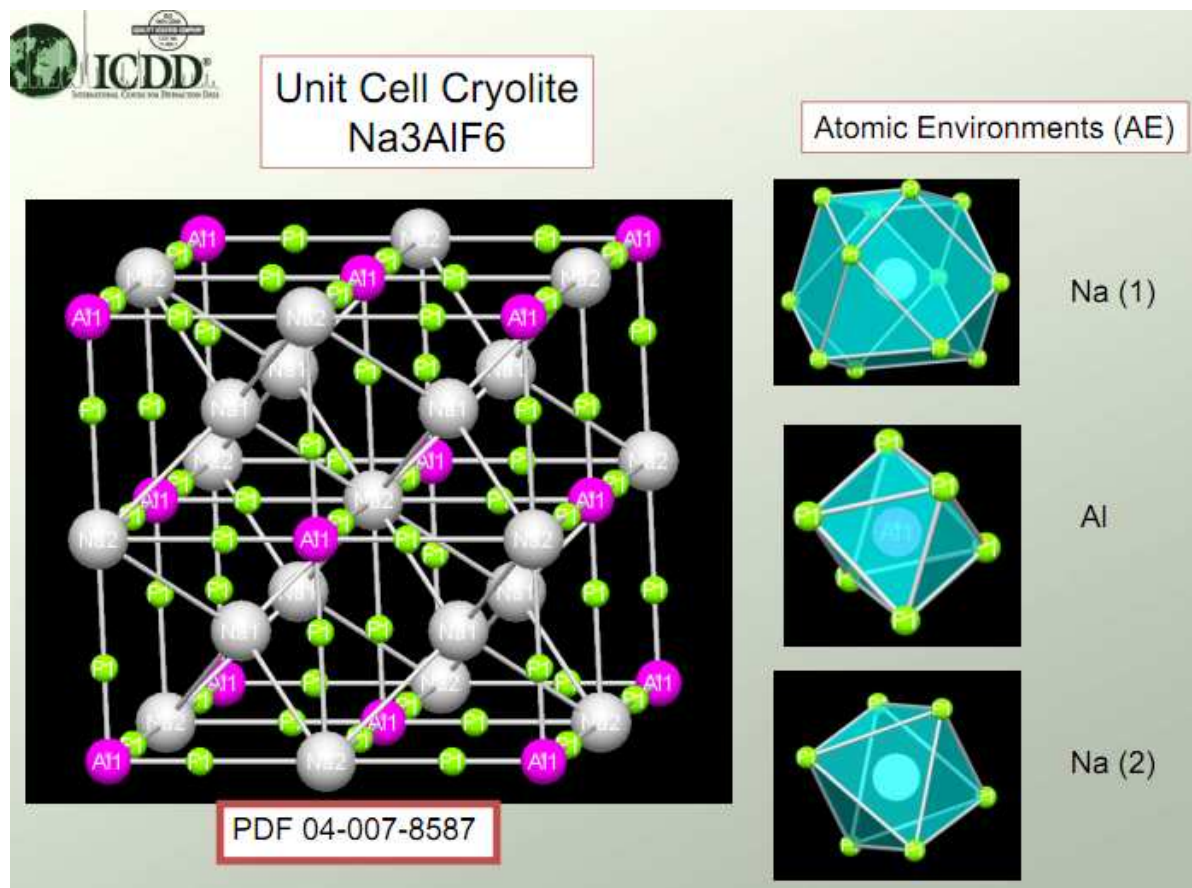
Базы данных ICDD: «уровни качества стандартов»

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

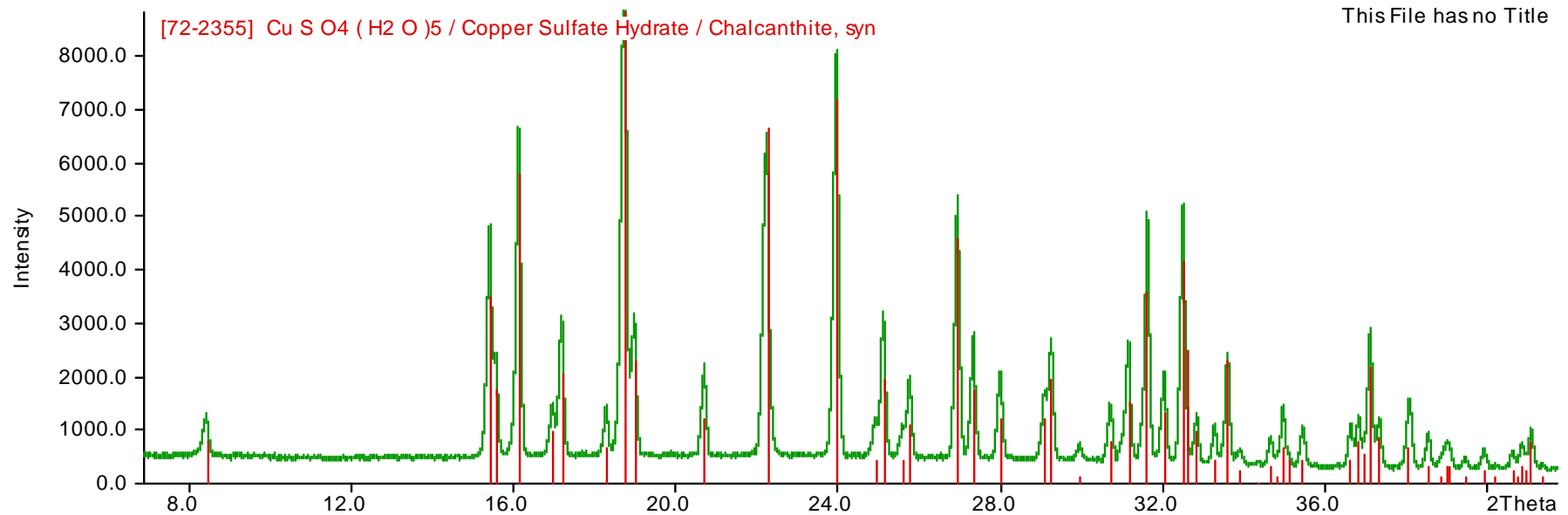
Исходные данные: Input

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

Search Files Logical Operators SubFiles Elements Names (slow) Misc Search Result Delete Back Help

CRITERIA HISTORY

AND Exclude Del. ___ 142806
 AND Exclude Alt. ___ 134307
 AND Excl Non Amb. ___ 126069
 AND Only Elements 0 Fe Mo 19

- StrongLines
- LongLines
- Reduced Cell Axis
- Density (Measured/Calculated)
- Reduced Cell Volume
- Reference
- Melting Point
- Colors
- Pearson Symbol Code
- Space Group
- Lattice Symmetry

- Crystal System Code
 - Anorthic (Triclinic)
 - Monoclinic
 - Orthorhombic
 - Tetragonal
 - Hexagonal
 - Rhombohedral
 - Cubic
- Lattice Centering Code
- Number Atoms / Unit Cell

CRITERIA HISTORY

AND Exclude Del. ___ 142806
 AND Exclude Alt. ___ 134307
 AND Excl Non Amb. ___ 126069
 AND Only Elements 0 Fe Mo 19

SEARCH RESULT

Display Matched Item Number: 1 to 19

Print Search Result

OK Cancel

| 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 |
| 33-0861 | 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 image displays the DDView search interface, which includes a periodic table at the top, a search bar, and several filter panels. The periodic table shows elements H, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Ar, and Kr. The search bar contains the text "Potassium Platinum Chloride". The "Author-Defined Space Group (SPGR)" panel is open, showing a list of space groups with "P4/mmm" selected. The "Zeolite Classification" and "Mineral Classification" panels are also visible. The interface is annotated with text boxes and arrows pointing to specific features.

Select Elements in Periodic Table

Select Compound Name

Select Author Defined Space Group

Selected filters highlighted in red

Search

Global Operator Numeric Input Help

Subfiles/Database Filters Periodic Table Elements Names References Structures Miscellaneous

Period 1 1 H 1.008

Period 2 3 Li 6.941 4 Be 9.012

Period 3 5 B 10.811 6 C 12.01 7 N 14.007 8 O 15.999 9 F 18.998 10 Ne 20.180

Period 4 11 Na 22.990 12 Mg 24.305 13 Al 26.981 14 Si 28.086 15 P 30.974 16 S 32.06 17 Cl 35.453 18 Ar 39.948 19 K 39.098 20 Ca 40.078 21 Sc 44.956 22 Ti 47.88 23 V 50.942 24 Cr 52.00 25 Mn 54.938 26 Fe 55.845 27 Co 58.933 28 Ni 58.69 29 Cu 63.546 30 Zn 65.38 31 Ga 69.723 32 Ge 72.63 33 As 74.922 34 Se 78.96 35 Br 79.904 36 Kr 83.80

(Pt And Cl)

Inner Operators Outer Operators

Author-Defined Space Group

Reduced Cell Axis

a Å ESD: Å

b Å ESD: Å

c Å ESD: Å

Reduced Cell Volume (RedCell Vol)

Å³ ESD: Å³

Author-Defined Space Group (SPGR)

Not Contains Exactly P4/mmm

Author-Defined Aspect Symbol

Not Contains Exactly

Prototype Structure

Not Contains Elements Contains Phrase

Chemical Formula Order Alphabetical Order

LPF Prototype Structure

Not Contains Elements Contains Phrase

Chemical Formula Order Alphabetical Order

Search

Global Operator Numeric Input Help

Subfiles/Database Filters Periodic Table Elements Names References Structures Miscellaneous

Compound Name

Not Contains Words Contains Phrase Potassium Platinum Chloride

Common Name

Not Contains Words Contains Phrase

Mineral Name

Not Contains Words Contains Phrase

All Names

Not Contains Words Contains Phrase

Zeolite Classification

Not Contains Exactly

ABW - U-A(BW)

ACO - ACP-1

AEL - APO4-18

AEL - APO4-11

AEN - APO-EN3

AET - APO4-8

AFG - Afghanite

AFI - APO4-5

AFN - APO-14

AFO - APO4-41

AFR - SAPO-40

AFS - MAPSO-46

AFT - APO4-52

AFX - SAPO-56

AFY - CoAPO-50

AHT - APO4-H2

Mineral Classification

Not Contains Exactly

AEN - Aenigmatite (Group)

ALC - Alacite (Group)

VRL - Alluaudite (Group)

ALM - Alum (Group)

ALN - Alunite (Supergroup)

AMB - Amblygonite (Group)

AMP - Amphibole (Family)

ANC - Analcime (Supergroup)

ANY - Ancylite (Supergroup)

ADA - Andalusite (Group)

ANT - Antlerite (Group)

APA - Apatite (Group)

APH - Aphantite (Supergroup)

APO - Apophyllite (Supergroup)

ARA - Aragonite (Group)

Structure: Please select a class

Search Show Results Unlock Page Reset Page

Search Show Results Unlock Page Reset Page Reset All

Новая база данных PDF-4: возможности

The image displays a screenshot of the PDF4 software interface, which is used for handling PDF data. The interface is centered around a horizontal toolbar containing several icons: a 3D molecular structure, a backscattering pattern, a ring pattern, a diffraction pattern, a graph, and a PDF file icon. Red dotted lines connect these icons to various windows and panels around the interface, each labeled with a specific function:

- View Simulated Electron Spot Pattern:** A window showing a simulated electron spot pattern on a dark background.
- View Electron Backscattering Pattern:** A window showing an electron backscattering pattern with a central bright spot and surrounding diffraction spots.
- View Ring Pattern:** A window showing a ring pattern, which is a common feature in PDF data.
- View 3D Structure:** A window showing a 3D molecular structure model.
- View Bond Distances/Angles:** A window showing a table of bond distances and angles for a specific structure.
- View Calculated Digitized Pattern:** A window showing a calculated digitized pattern, which is a graph of intensity versus 2θ.
- View Digital Experimental Patterns:** A window showing digital experimental patterns, which are graphs of intensity versus 2θ.

In the center of the interface, there is a large text label: **PDF Data Card**. The interface also includes various control panels and windows, such as a 'Structure' window showing a 3D model and a 'Diffraction Pattern' window showing a graph of intensity versus 2θ.

Новая база данных PDF-4: возможности

ICDD Pattern Simulations From an Entry

Options for the addition of multiple phases, instrument and specimen factors, wavelengths. Options for import/export and graphic display calculations.

Crystallite size simulation

Опция «Particle Size»:

Gamma distribution of diameters of spherical coherent-scattering domains

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

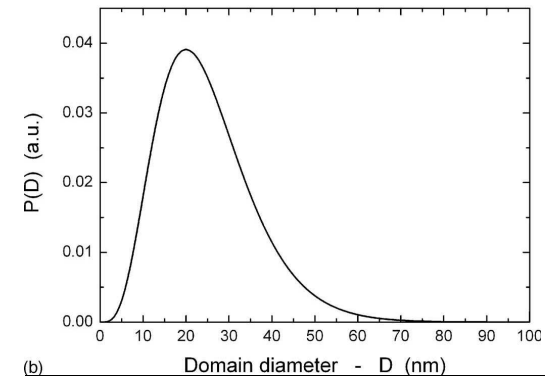
ICDD DDView - PDF-4+ 2008 R08

PDF 04-001-2097

Diffraction Pattern - 04-001-2097 (Calculated)

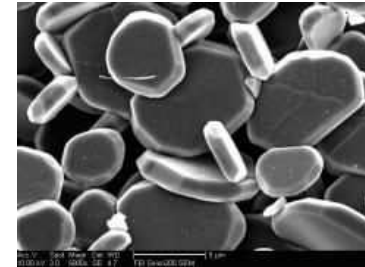
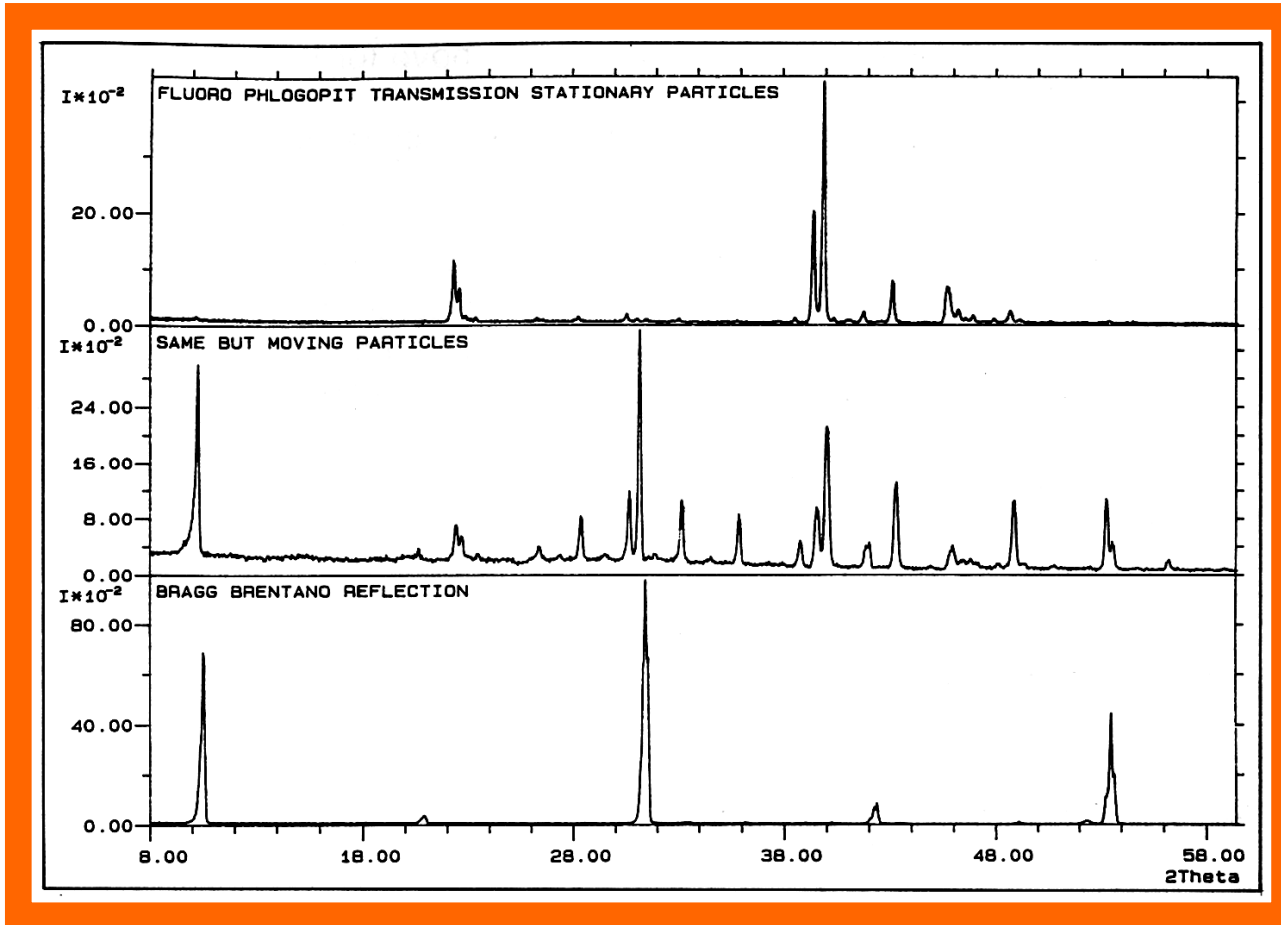
Parameters

| Parameter | Value |
|----------------------------|-------|
| Mean particle diameter (Å) | 40 |
| Particle variance | 6 |
| Significance limit | 0.001 |



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

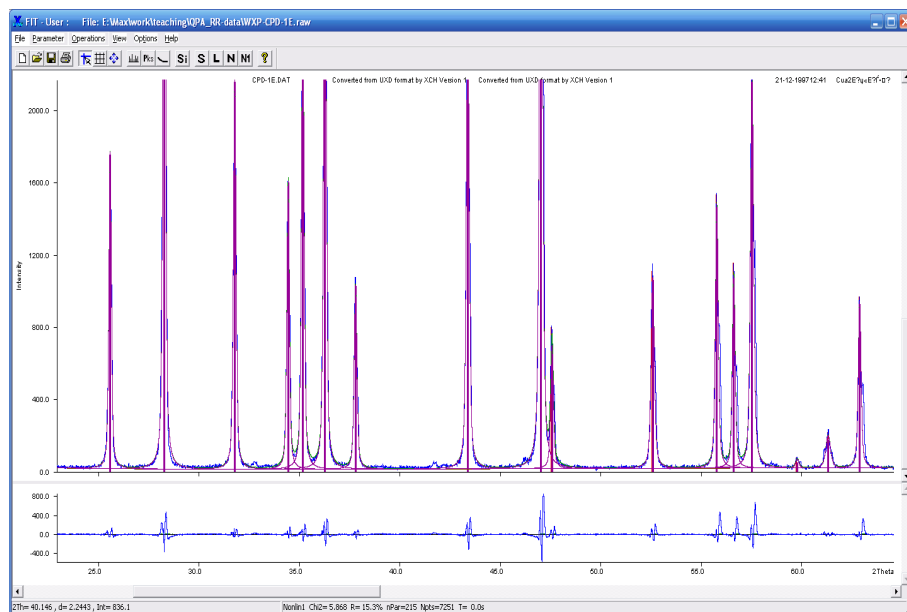
состав

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

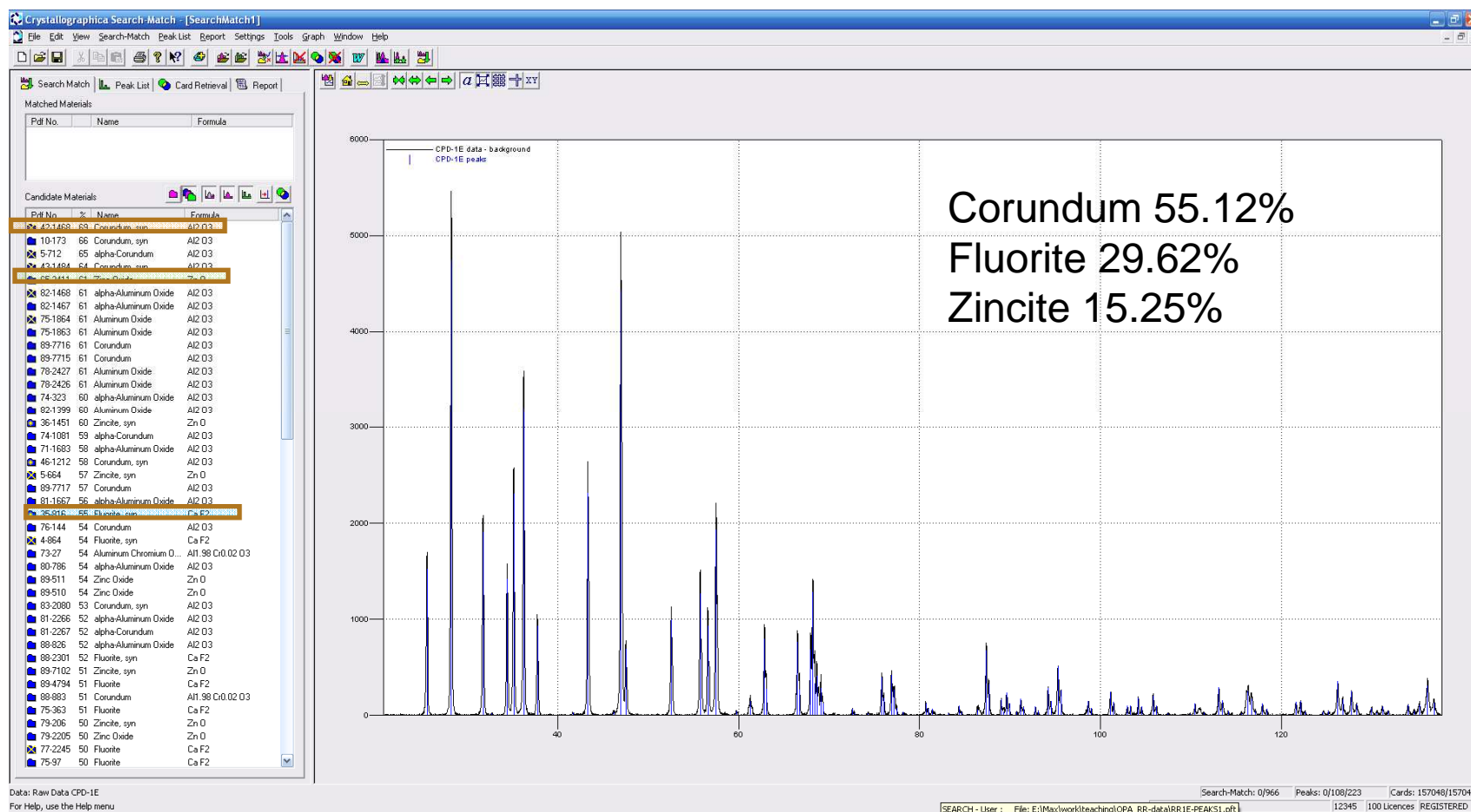
File Select Search View Edit Options Help

N d 2t I F A D * ?

| | | |
|----|-----------|-------------------------------------------------------|
| 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)

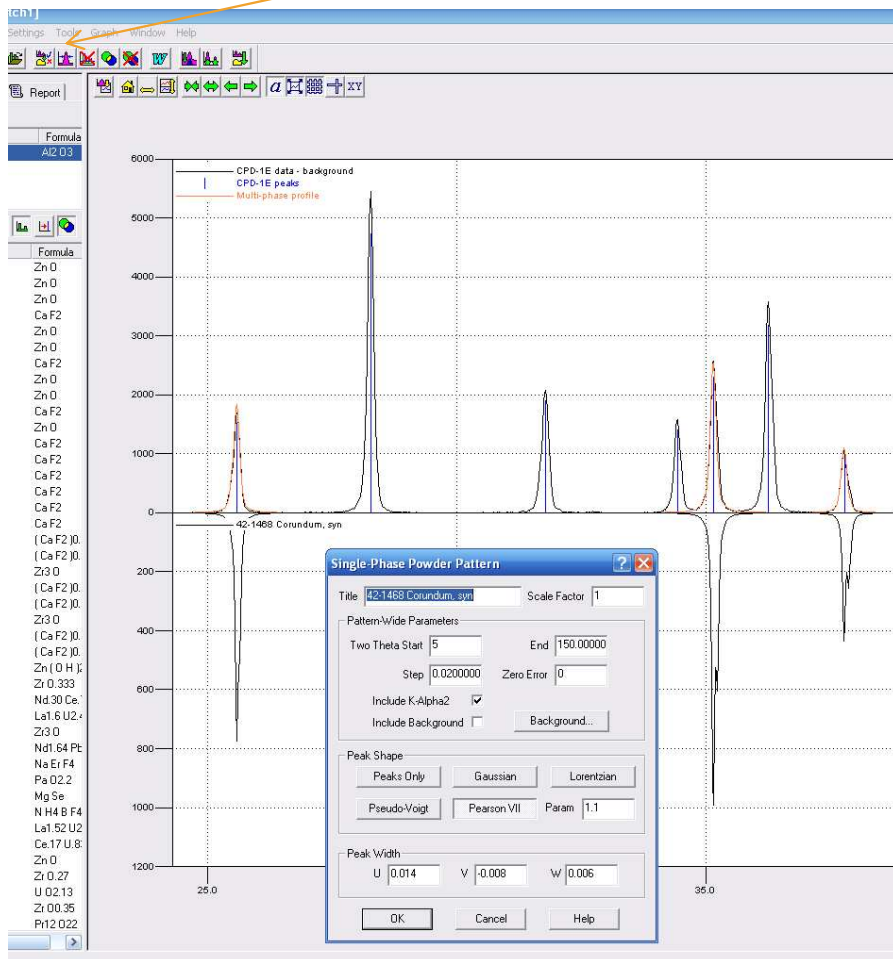
The screenshot shows the Crystallographica Search-Match software interface. The main window displays a list of 'Candidate Materials' with columns for Pdf No., %, Name, and Formula. A 'Restrictions' dialog box is open, allowing users to filter search results based on various criteria. The dialog has tabs for Materials, Sub-Files, Lattice, Space Group, Colour, Must Include, and Must not Include. The 'Materials' tab is active, showing a periodic table of elements with checkboxes for selection. A 'Standards must include' section is also visible, with radio buttons for 'At least one' and 'All selected elements', and a checkbox for 'Only selected elements'. A 'Formula' input field is present. Buttons for 'Clear', 'Clear All', 'OK', 'Отмена', 'Применить', and 'Справка' are at the bottom of the dialog.

| Pdf No. | % | Name | Formula |
|---------|----|----------------|--------------------------------|
| 42-1468 | 69 | Corundum, s... | Al ₂ O ₃ |
| 10-173 | 66 | Corundum | |
| 5-712 | 65 | alpha-Corundum | |
| 43-1484 | 64 | Corundum | |
| 65-3411 | 61 | Zinc Oxide | |
| 82-1468 | 61 | alpha-Alumina | |
| 82-1467 | 61 | alpha-Alumina | |
| 75-1864 | 61 | Aluminum Oxide | |
| 75-1863 | 61 | Aluminum Oxide | |
| 89-7716 | 61 | Corundum | |
| 89-7715 | 61 | Corundum | |
| 78-2427 | 61 | Aluminum Oxide | |
| 78-2426 | 61 | Aluminum Oxide | |
| 74-323 | 60 | alpha-Alumina | |
| 82-1399 | 60 | Aluminum Oxide | |
| 36-1451 | 60 | Zincite | |
| 74-1081 | 59 | alpha-Corundum | |
| 71-1683 | 58 | alpha-Alumina | |
| 46-1212 | 58 | Corundum | |
| 5-664 | 57 | Zincite | |
| 89-7717 | 57 | Corundum | |

Удобная реализация авто-РФА: Crystallographica

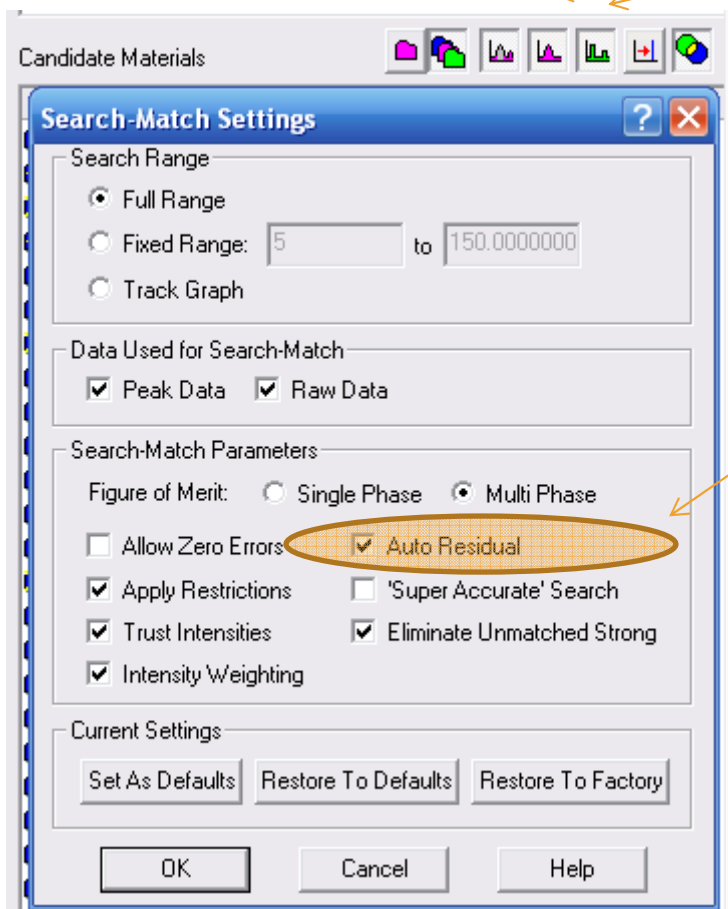
удобный продуманный интерфейс

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

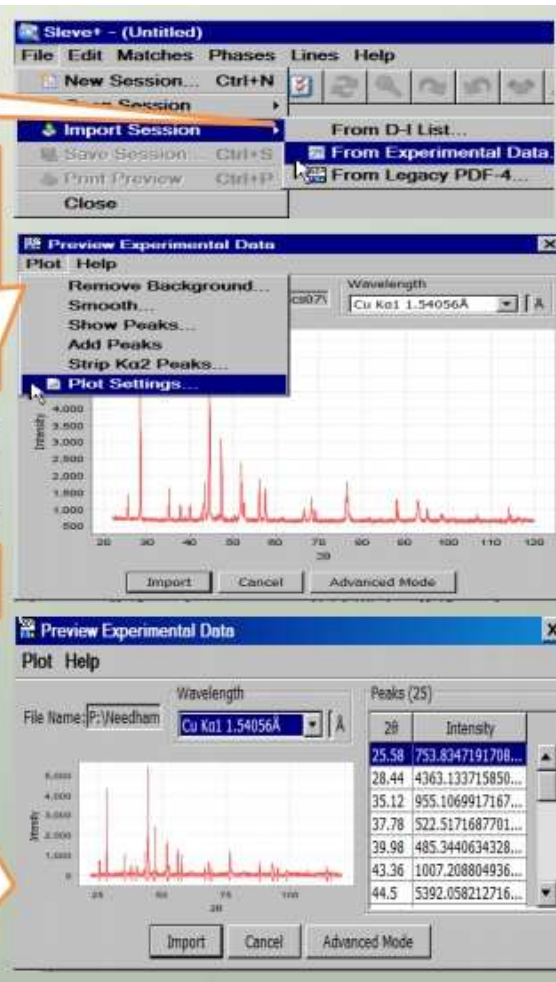
2. Data reduction
Background Subtraction (Automatic, Manual),
Smoothing (Savitzky-Golay), Show Peaks,
Add Peaks, Strip Ka2 Peaks, Plot Settings
(Zero point correction)

Manual background subtraction



Show Peaks - 2nd
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

