

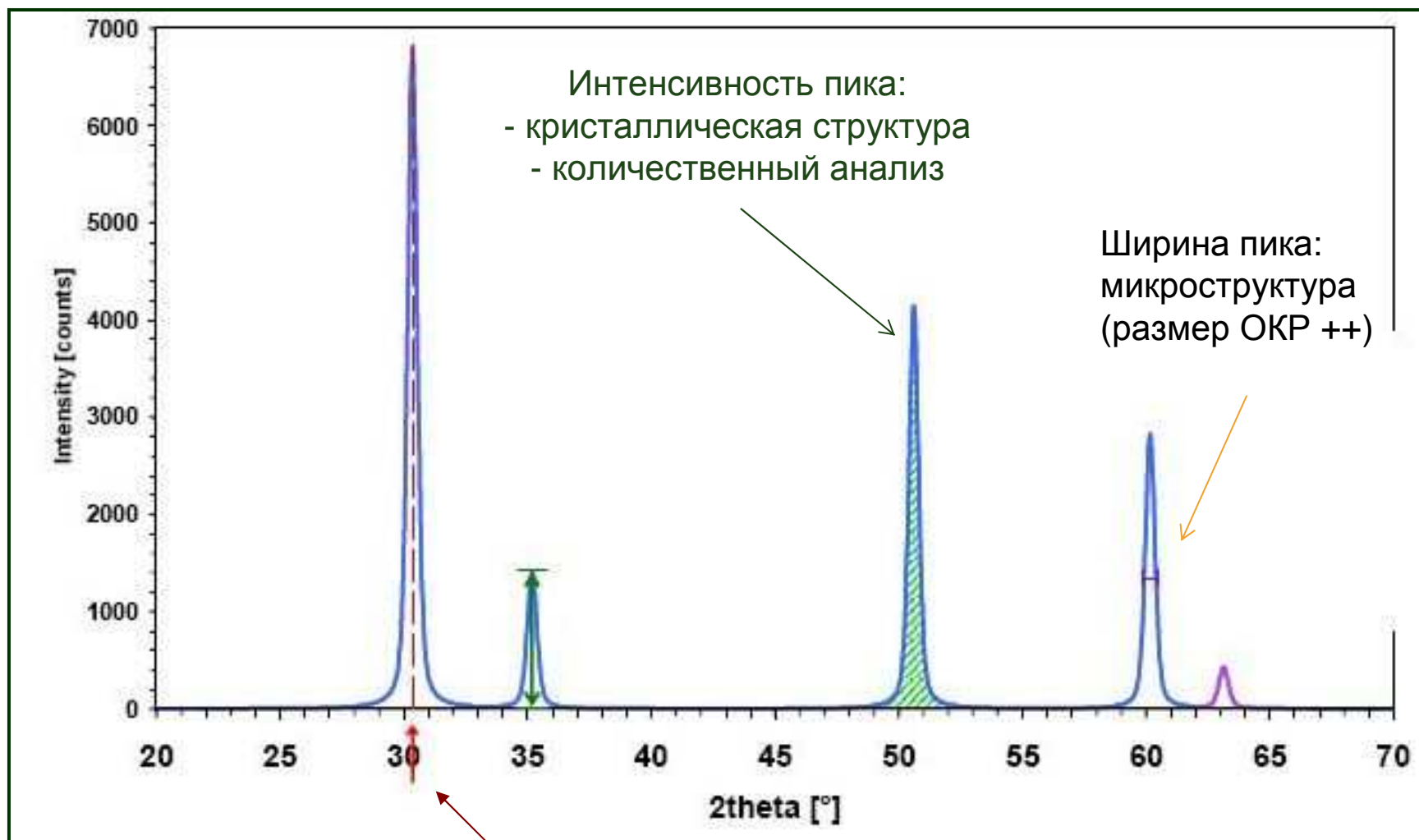


**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

Профильный анализ дифрактограмм

Москва 2011

Информация, «зашитая» в дифрактограмме



Положение пика:
метрика решетки
(параметры ЭЯ)

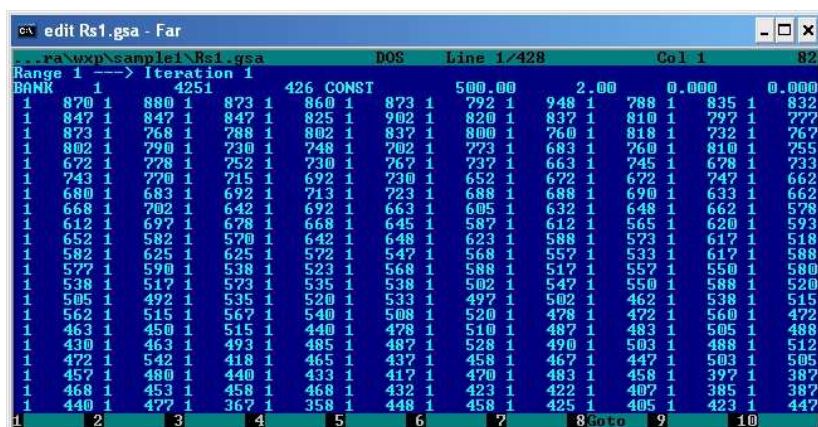
Дифрактограмма –
«отпечаток пальцев» вещества

Форматы дифракционных данных. Конвертирование данных

Форматы данных

Текстовые (ASCII)

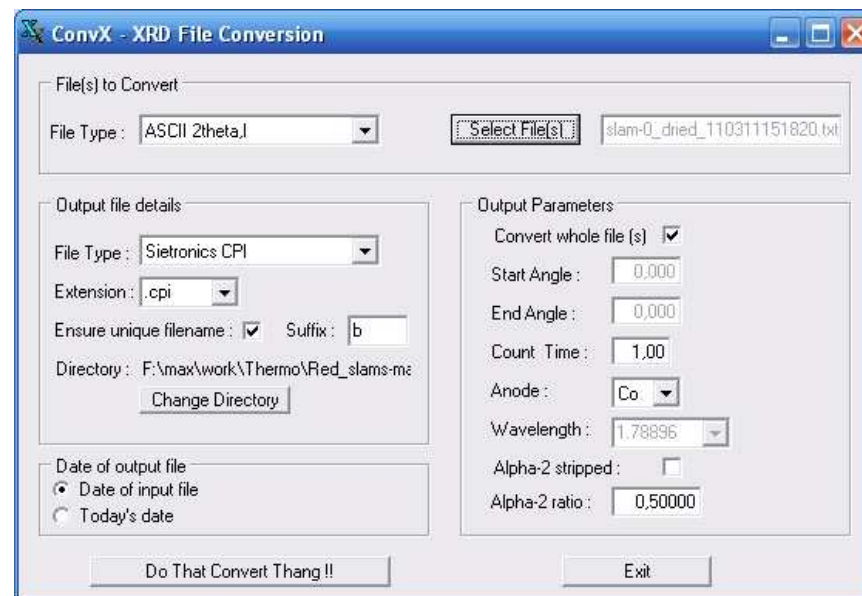
Двоичные (binary)



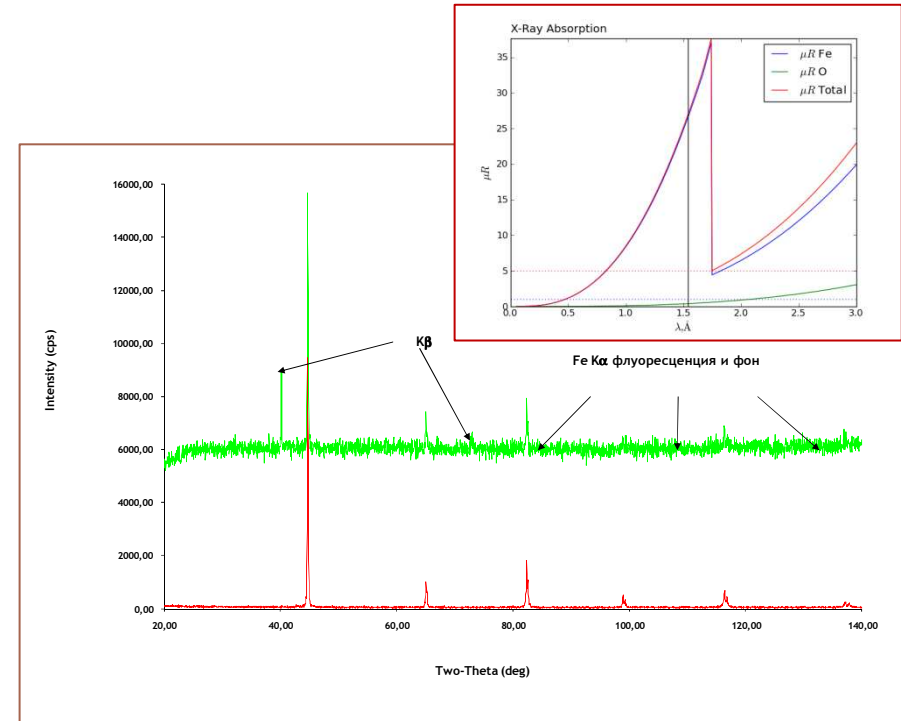
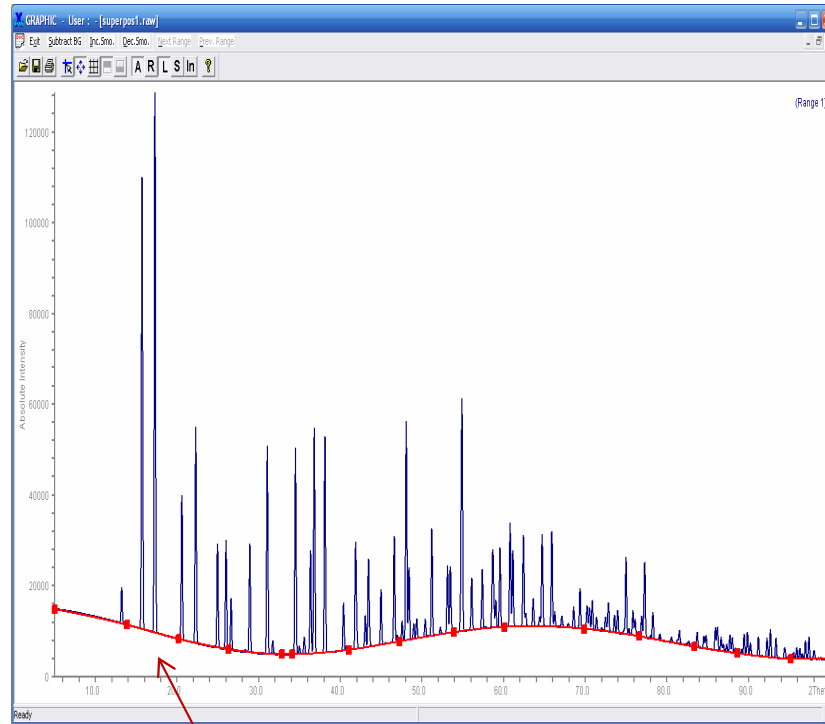
```
edit Rs1.gsa - Far
...pa\w\p\sample1\Rs1.gsa      DOS      Line 1/428      Col 1      82
Range 1 ---> Iteration 1
BANK 1 4251 426 CONST 500.00 2.00 0.000 0.000
1 870 1 880 1 873 1 860 1 873 1 792 1 948 1 788 1 835 1 832
1 847 1 847 1 847 1 825 1 902 1 820 1 837 1 810 1 797 1 777
1 873 1 768 1 788 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



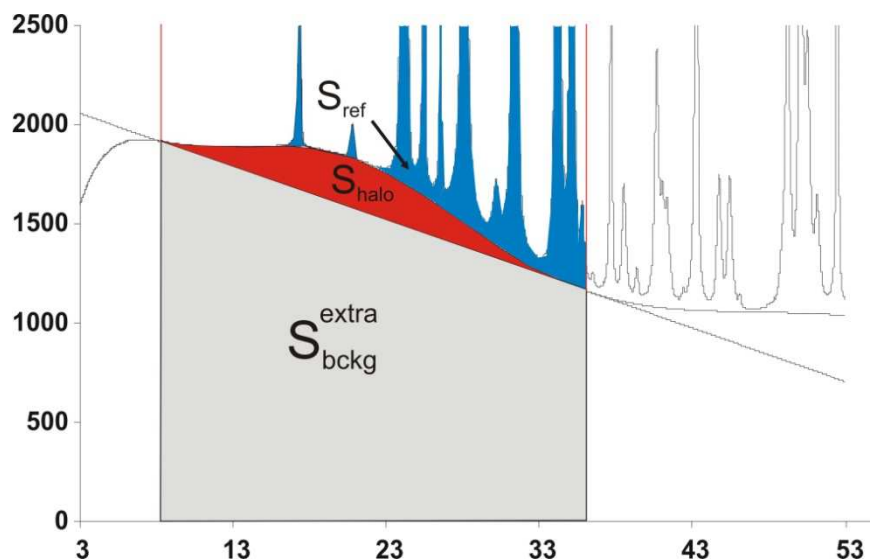
Фон: «истинный» фон + «аморфная» составляющая

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

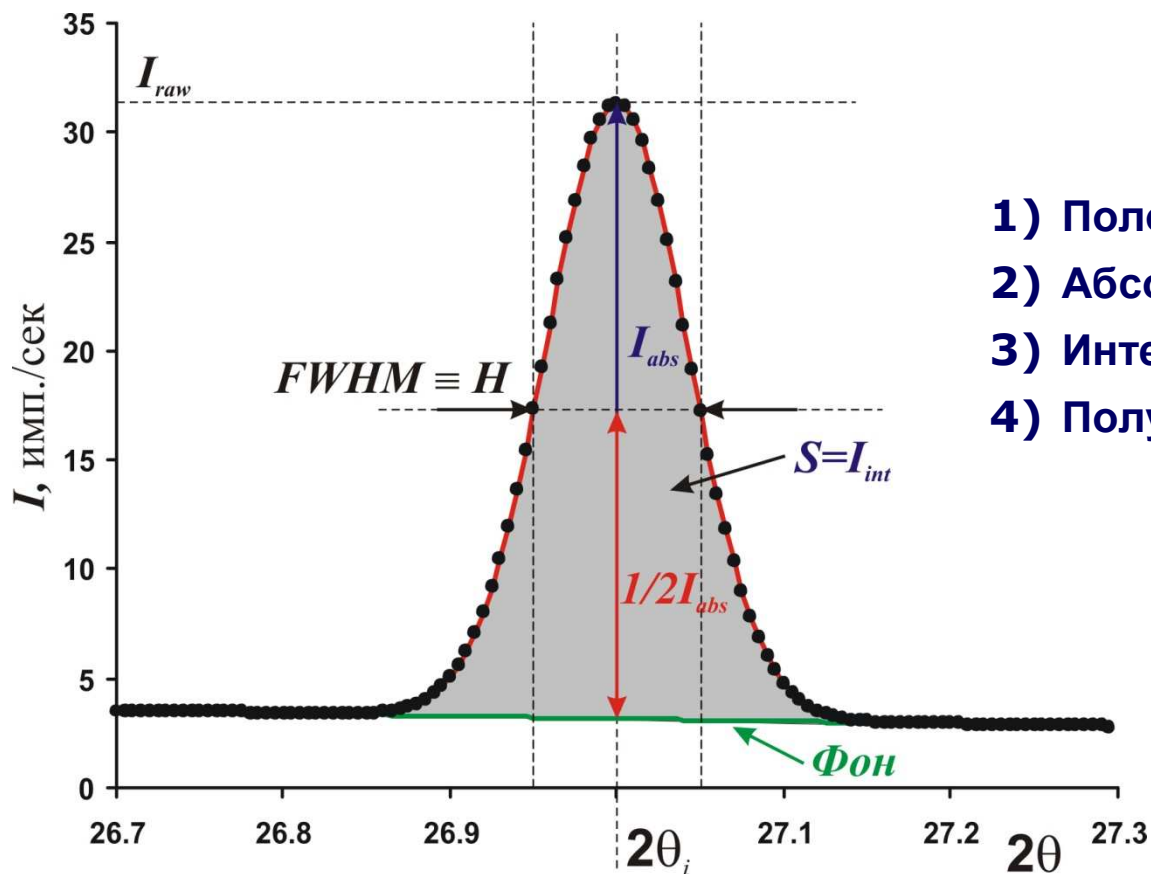
Варианты полиномиальных функций:

- **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)

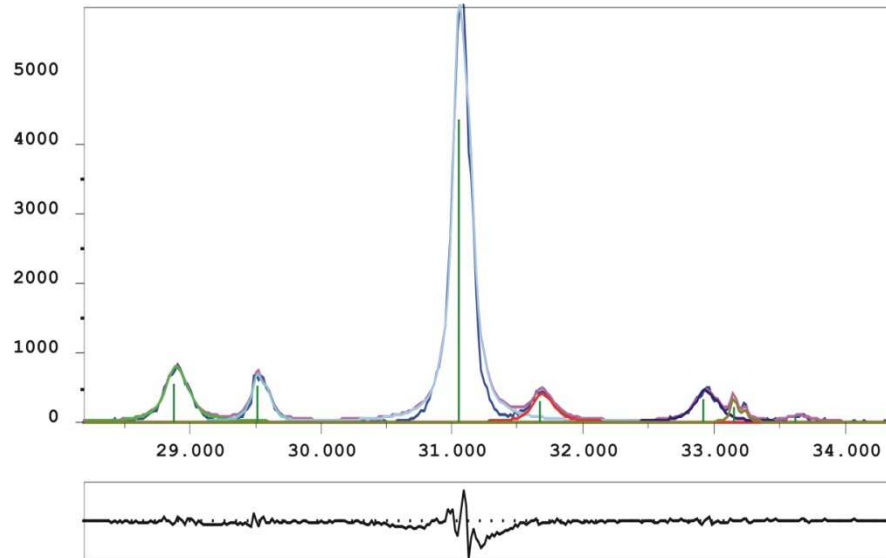
Положение рефлекса - положение его центра тяжести!

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

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

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:

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

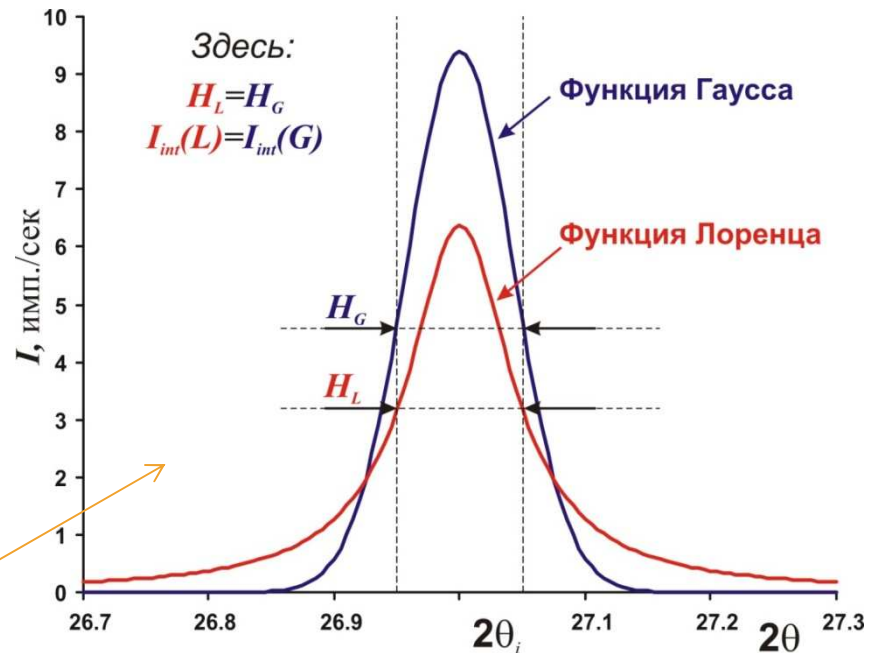
Отсюда интенсивность рефлекса \equiv площадь рефлекса.

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)

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

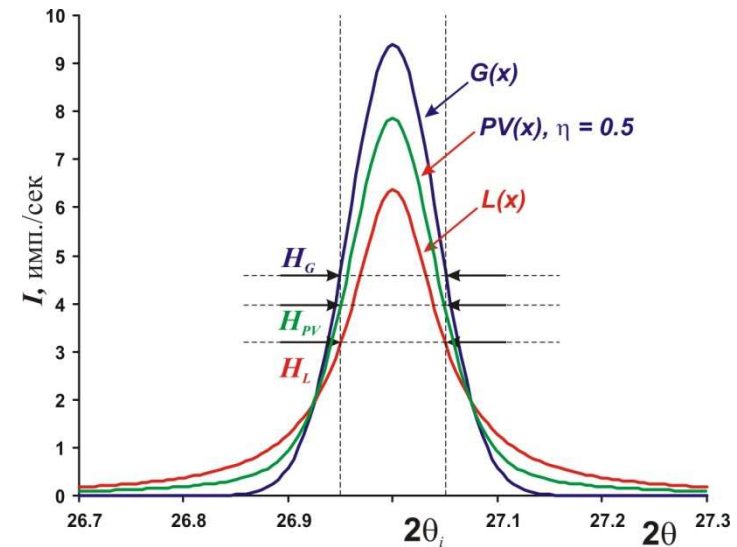
Функция «псевдо-Войта»:

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

Внимание:

в разных программах параметр η определяется по-разному:

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

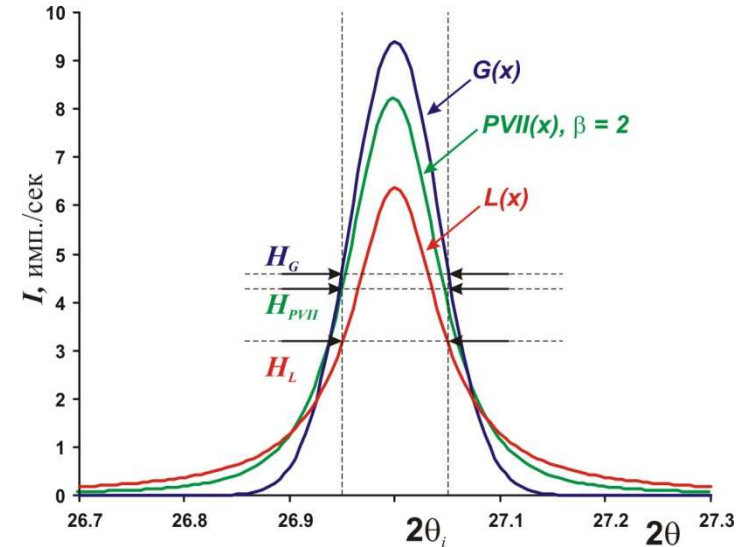


Аппроксимирующая функция – 2: PVII

Функция Пирсона (Pearson VII):

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

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

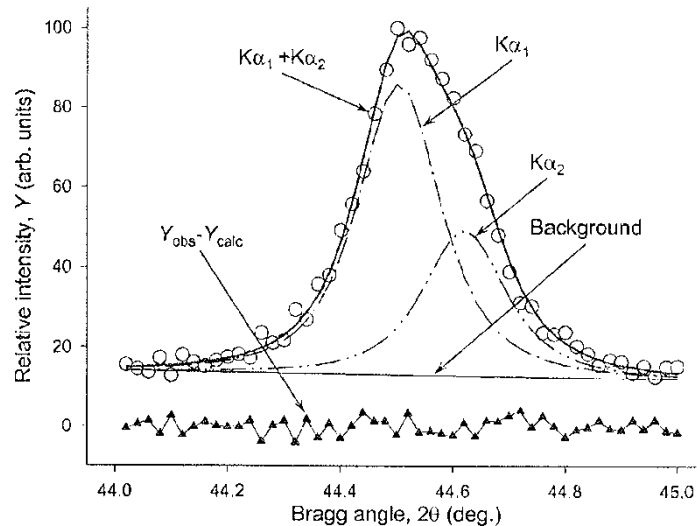


При этом:

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

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

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:

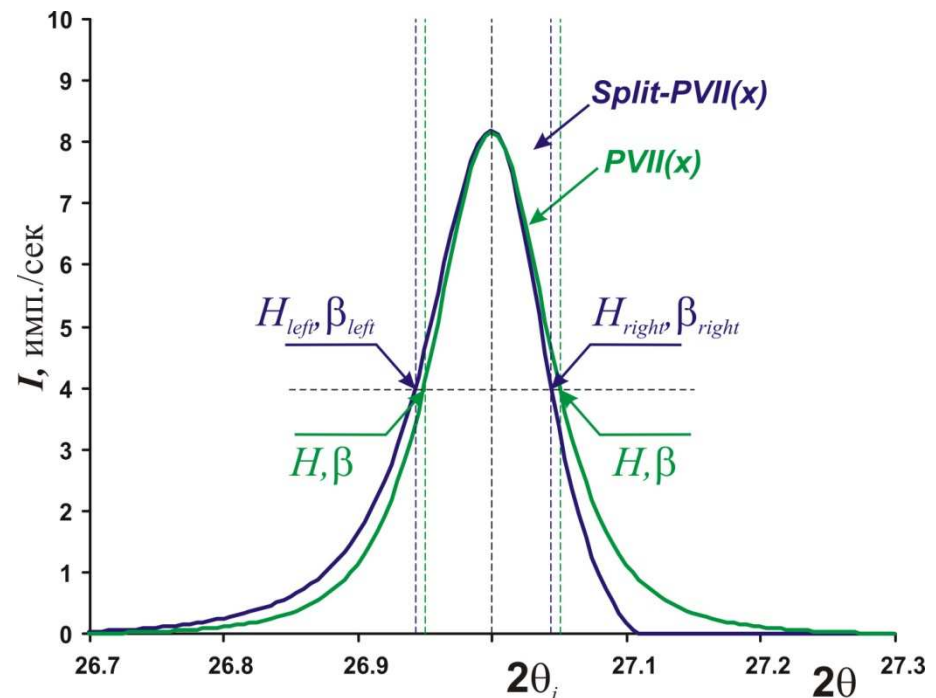
β_{left} и β_{right}

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

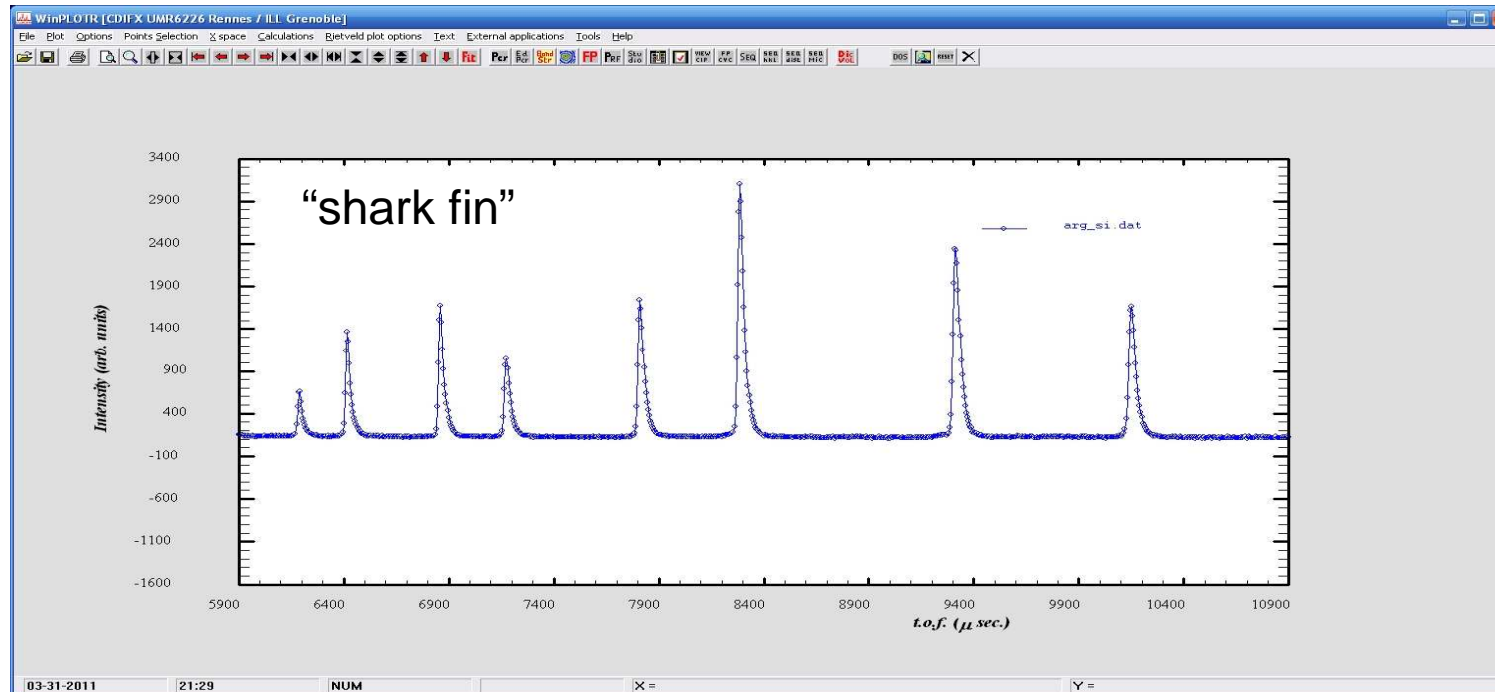
Уточнение асимметрии (Split-PVII)

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

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

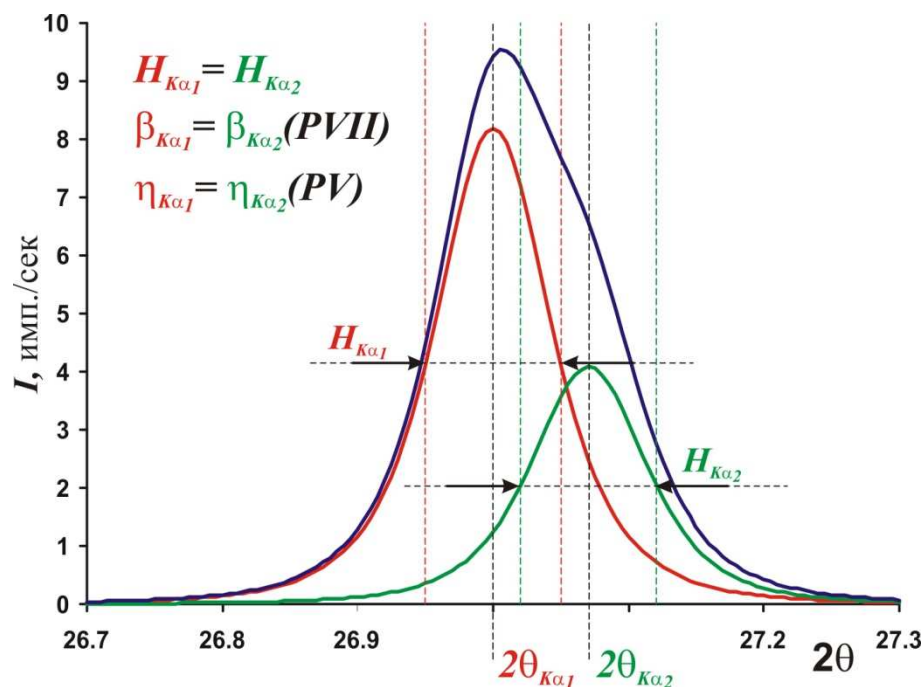
Случай полихроматического излучения - 1

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:

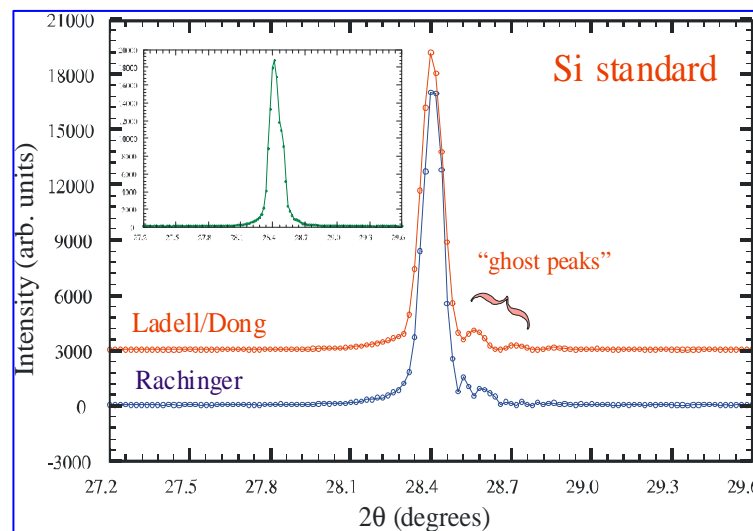
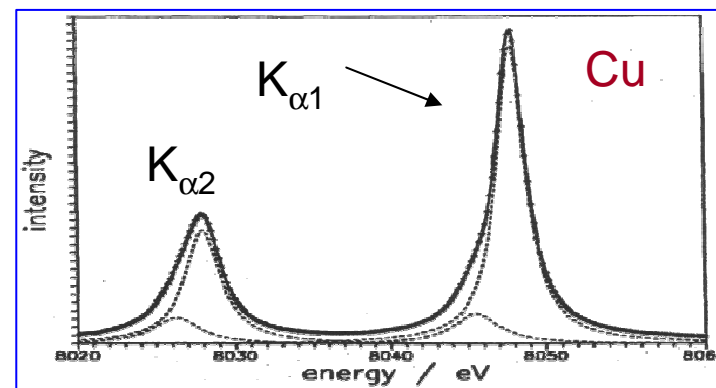
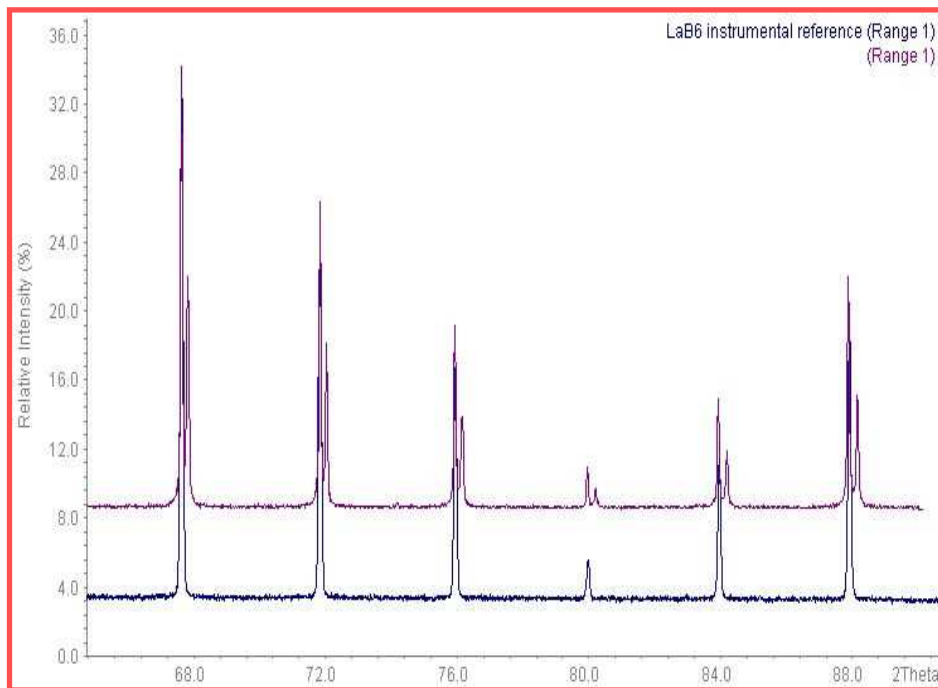
$$\frac{\sin \theta_{\alpha_1}}{\sin \theta_{\alpha_2}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1.5406 \text{ \AA}}{1.5443 \text{ \AA}} = 0.9976$$



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:

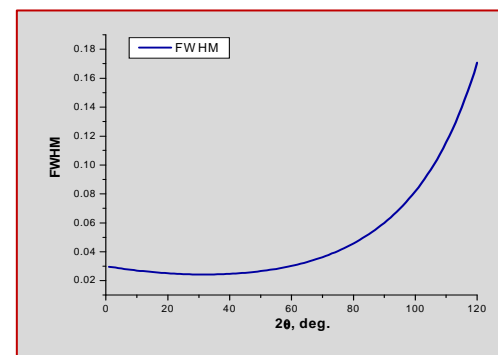
~ $\tan(\Theta)$: микронапряжения

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

Стандарты профиля:

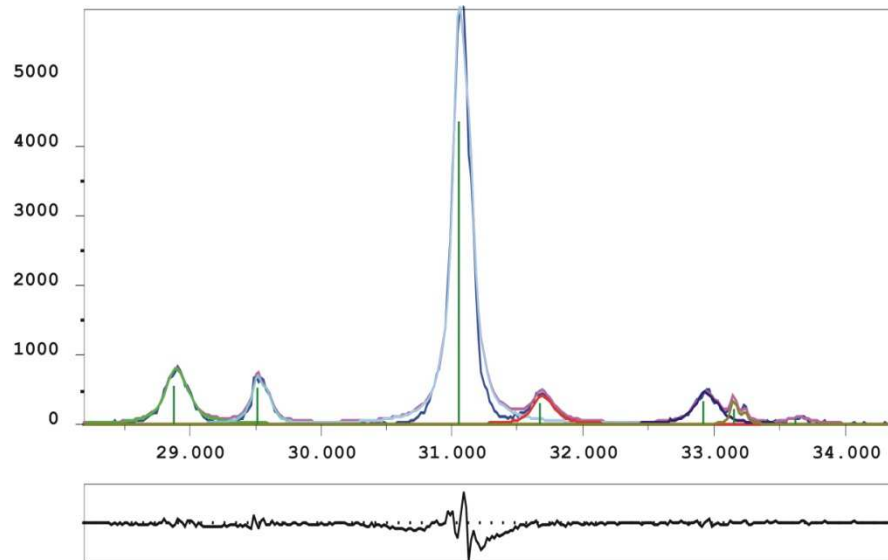
LaB₆, NAC (Na₂Ca₃Al₂F₁₄), иногда Y₂O₃ (отожженный)

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!

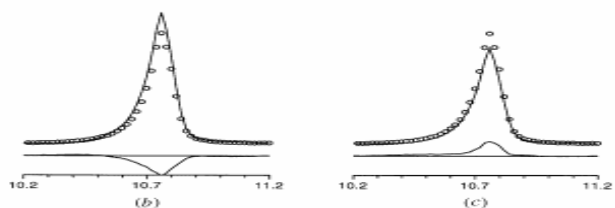
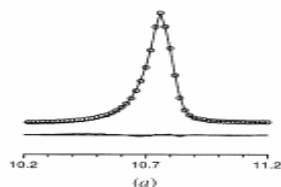


Fig. 2. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for (a) a good fit of a peak, (b) a calculated intensity that is too high and (c) a calculated intensity that is too low. The characteristic difference profile for an intensity is either positive or negative and concentrated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

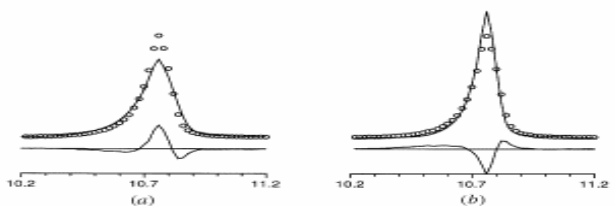


Fig. 3. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with (a) too large an FWHM and (b) too small an FWHM. The characteristic difference profiles for an FWHM mismatch have '-/+-' or '+/-+' character.

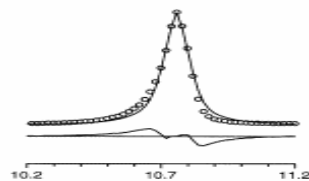


Fig. 4. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with too symmetric a peak-shape function. The characteristic difference profile has a '-+/-' character and is most pronounced for the 'tails' of the peak.

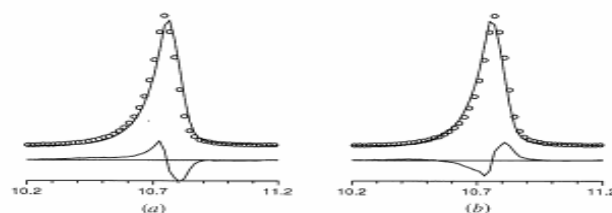


Fig. 5. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with 2θ (a) too large and (b) too small. The characteristic difference profiles for a 2θ mismatch have a '-+/-' or a '+/-+' character.

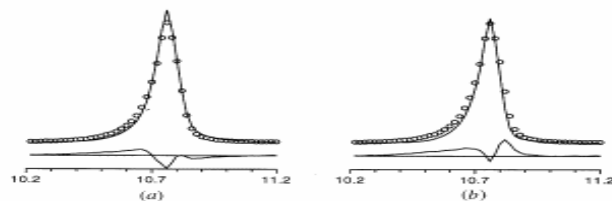


Fig. 6. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for some combinations of incorrect profile parameters (closer to a real refinement situation): (a) an FWHM that is too small combined with a peak asymmetry that is too small, and (b) an FWHM that is too small combined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

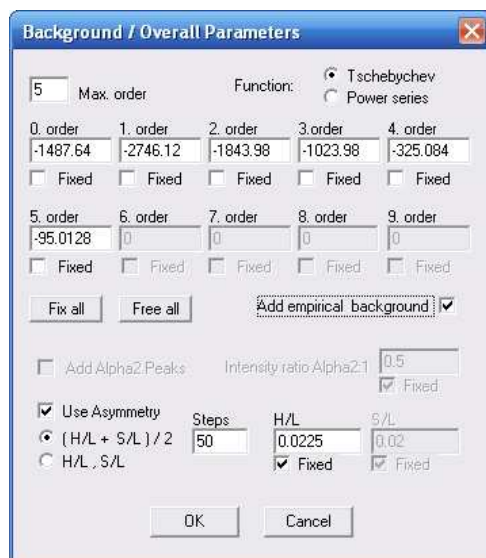
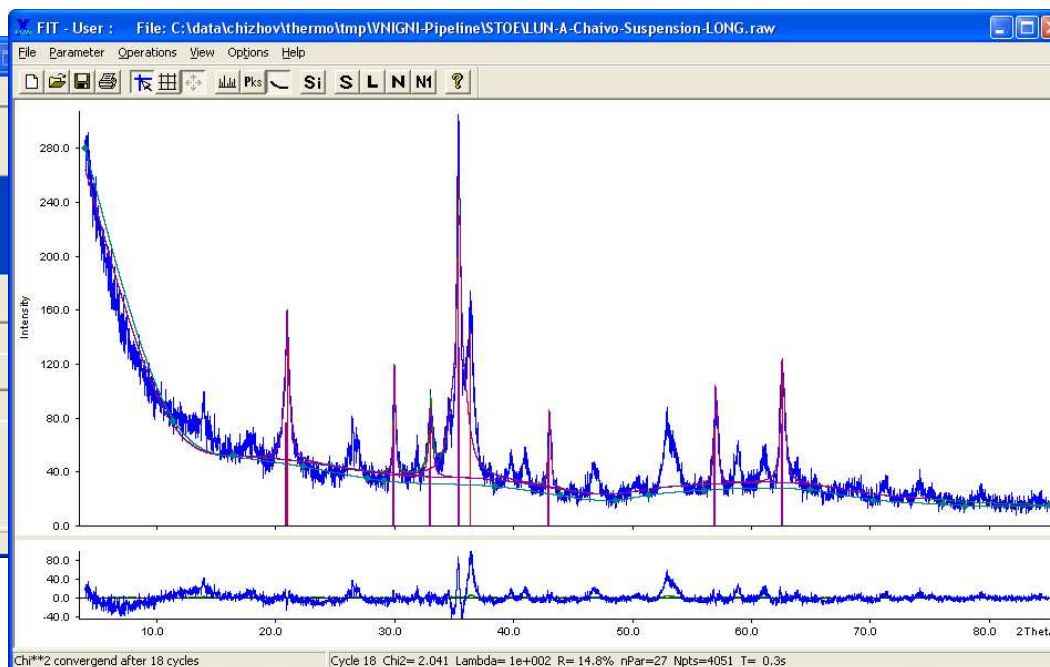
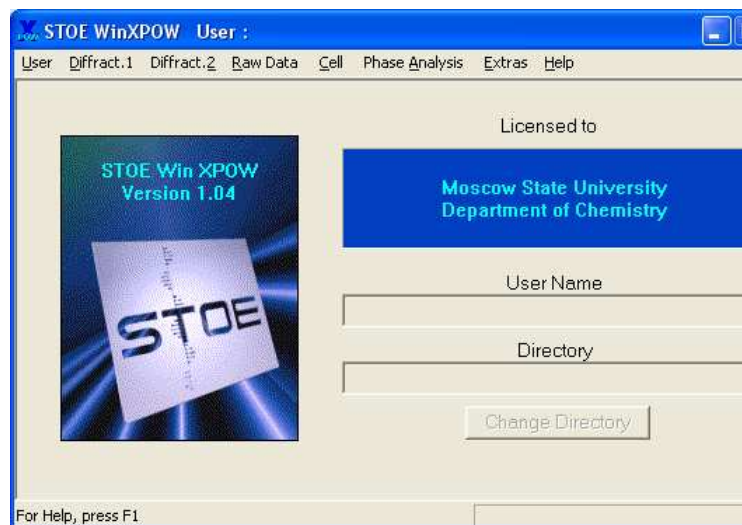
Формат файла пиков в «WinXPow»

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

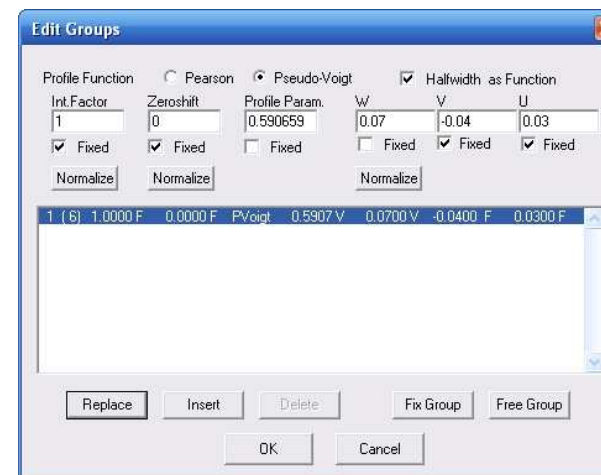
Пример 1: комплекс STOE WinXPow



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

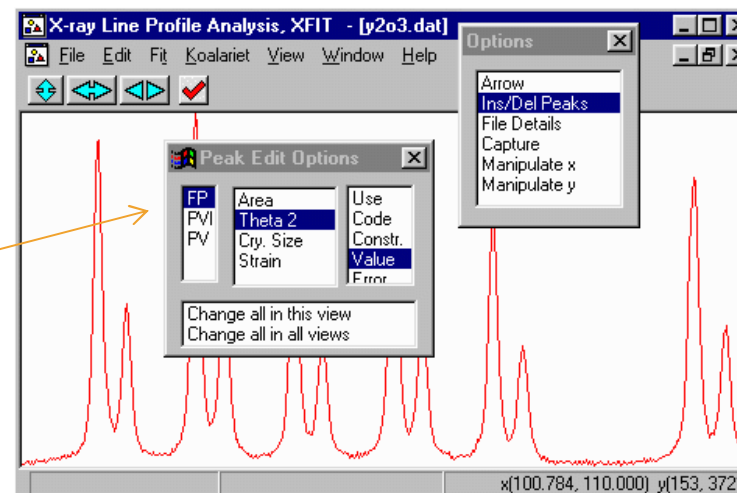
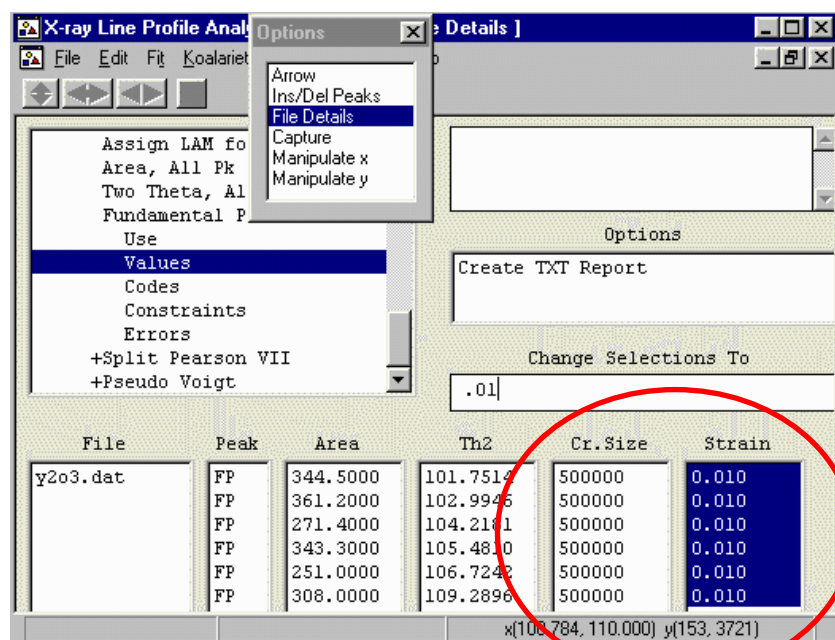
Fix all Free all Add empirical background



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.

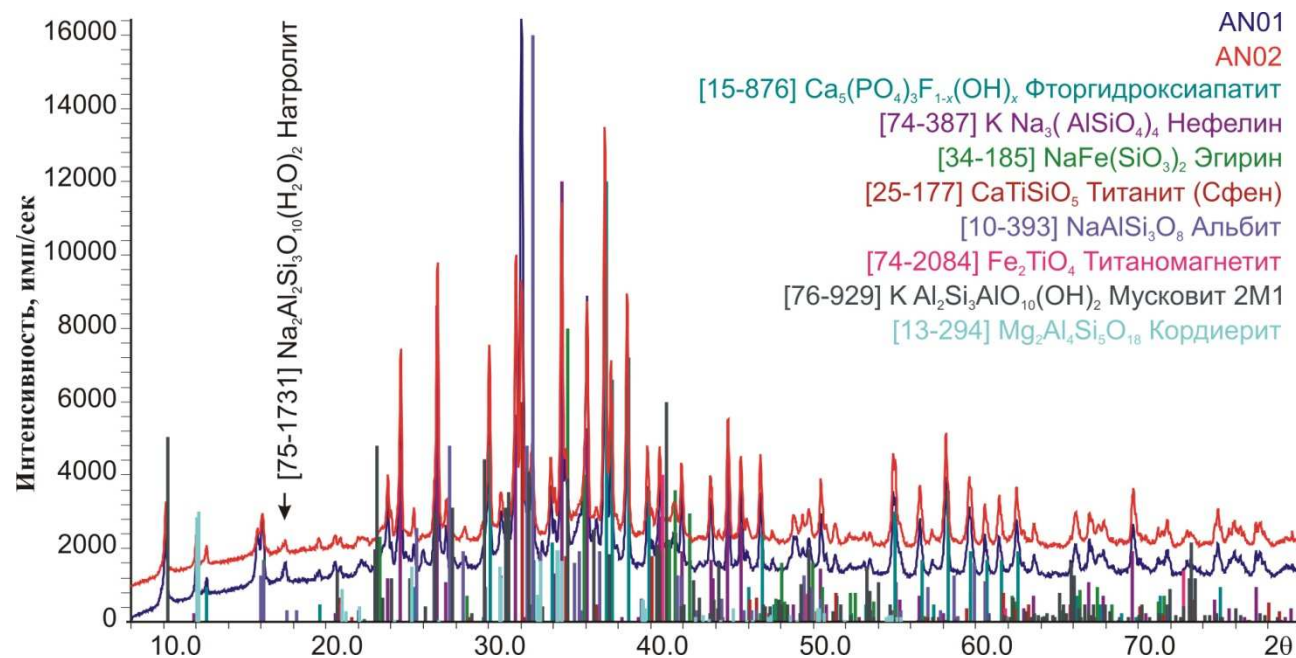
Москва 2011

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.						

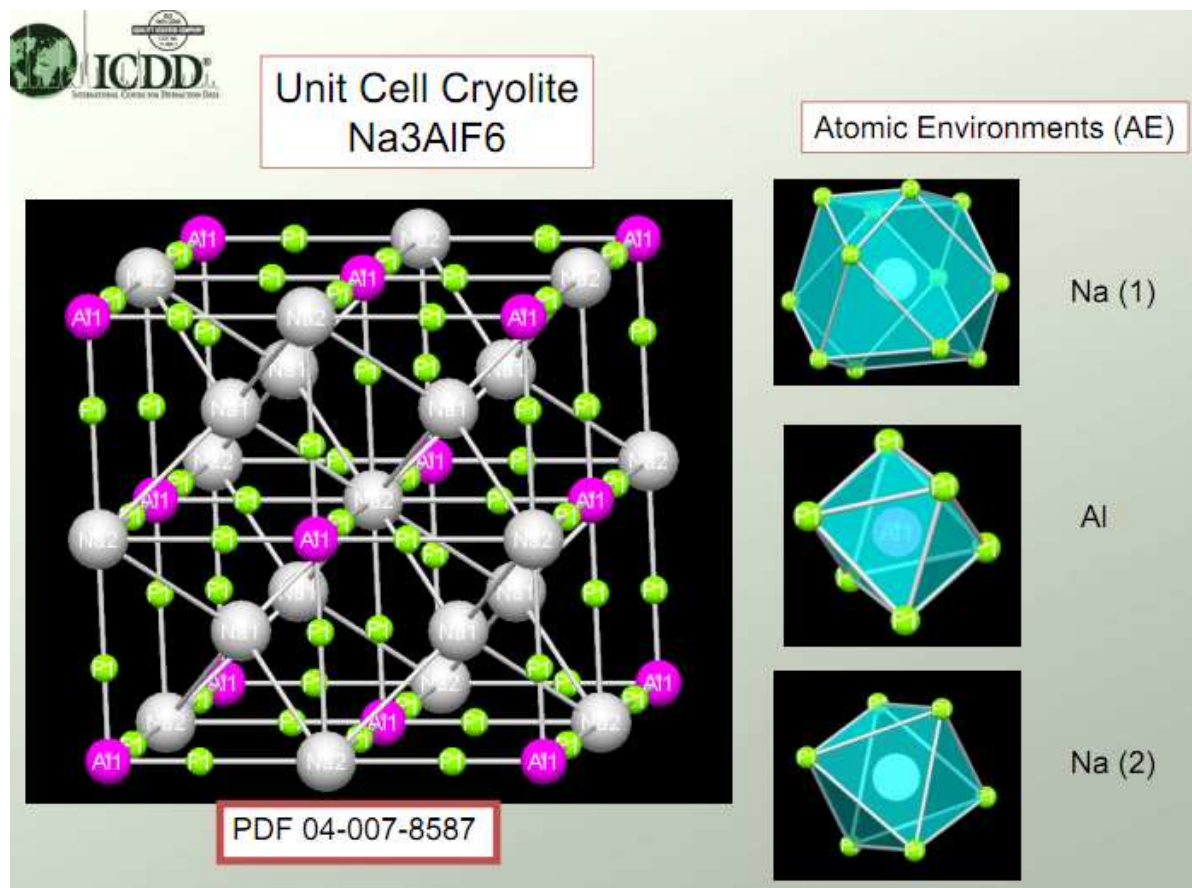
Базы данных ICDD: «уровни качества стандартов»

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

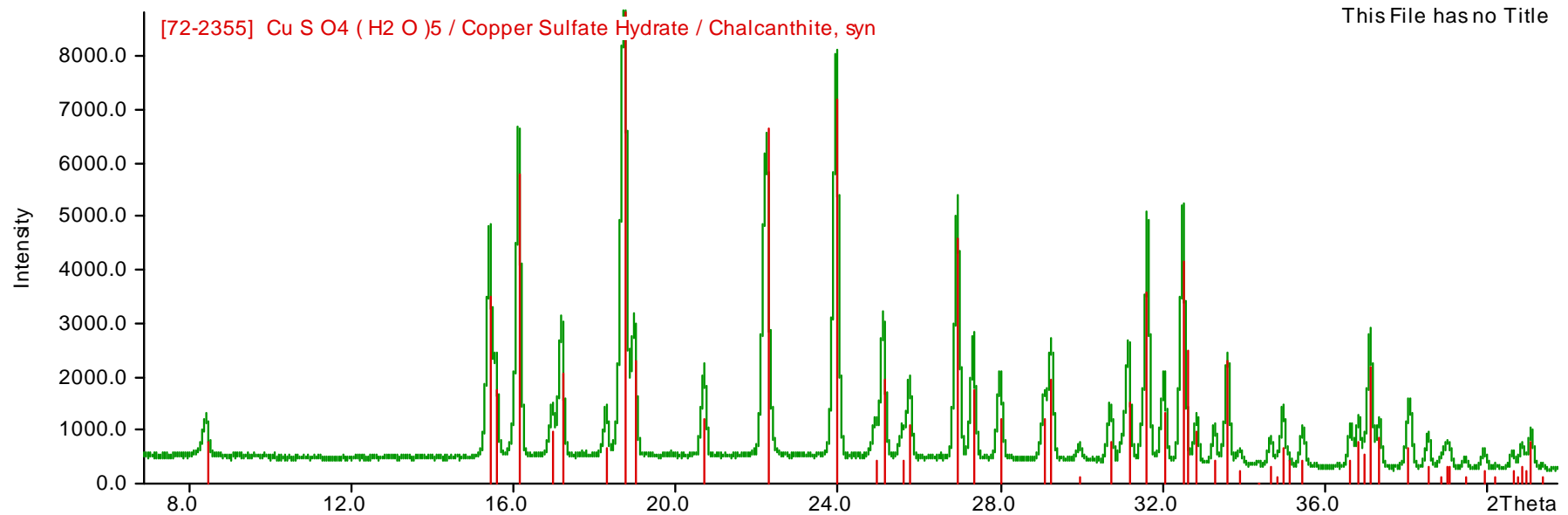
Исходные данные: Input

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 – \ast, 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

Новая база данных PDF-4: возможности

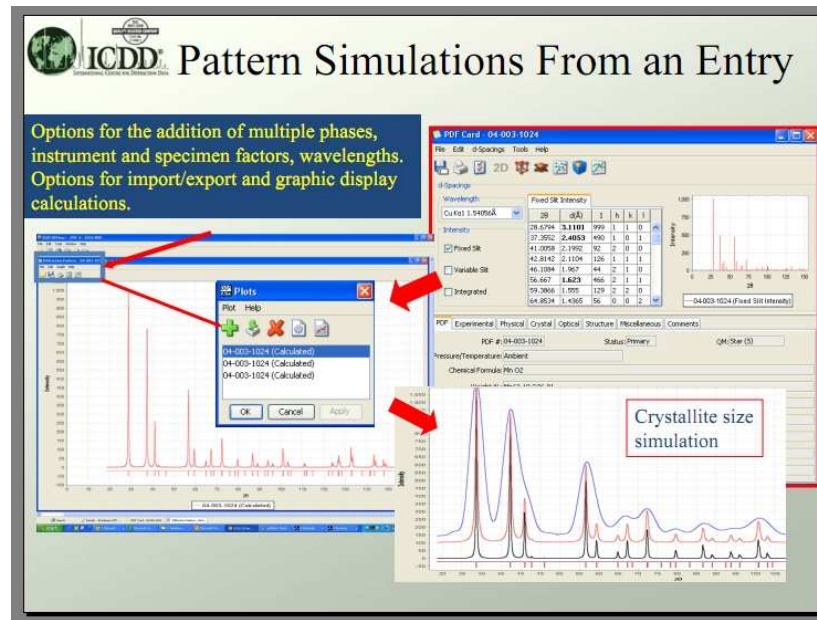
The image displays a screenshot of the PDF Data Card software interface, which is used for analyzing and visualizing PDF data. The interface is divided into several main sections, each with a red-bordered label:

- View Simulated Electron Spot Pattern:** Shows a simulated electron spot pattern on a black background.
- View Electron Backscattering Pattern:** Displays a simulated electron backscattering pattern with a central bright spot and surrounding diffraction spots.
- View Ring Pattern:** Shows a simulated electron ring pattern with concentric rings.
- View 3D Structure:** Displays a 3D ball-and-stick model of a crystal structure.
- View Bond Distances/Angles:** Shows a table of bond distances and angles for the structure.
- View Calculated Digitized Pattern:** Displays a calculated digitized pattern with intensity peaks.
- View Digital Experimental Patterns:** Shows a digital experimental pattern with intensity peaks.

In the center of the interface, there is a horizontal toolbar with several icons representing different data types and analysis tools. A large text label "PDF Data Card" is positioned on the right side of the interface. Red dotted lines connect the labels to the corresponding software windows and icons.

Atom 1	Atom 2	d (Å)	∠ (°)	∠ (°)
Na	O	0.2708	0.2708	0.0000
O	O	0.2246	0.2246	0.0000
O	O	0.2246	0.2246	0.0000
O	O	0.2246	0.2246	0.0000

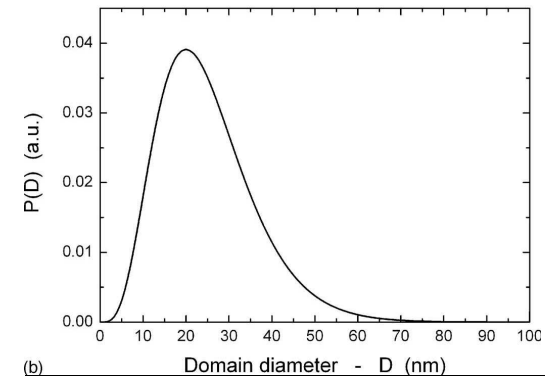
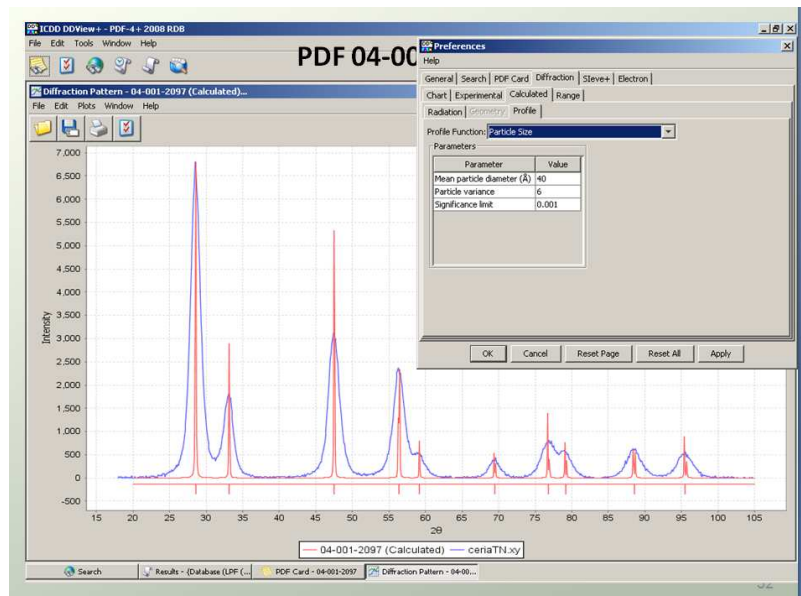
Новая база данных PDF-4: возможности



Опция «Particle Size»:

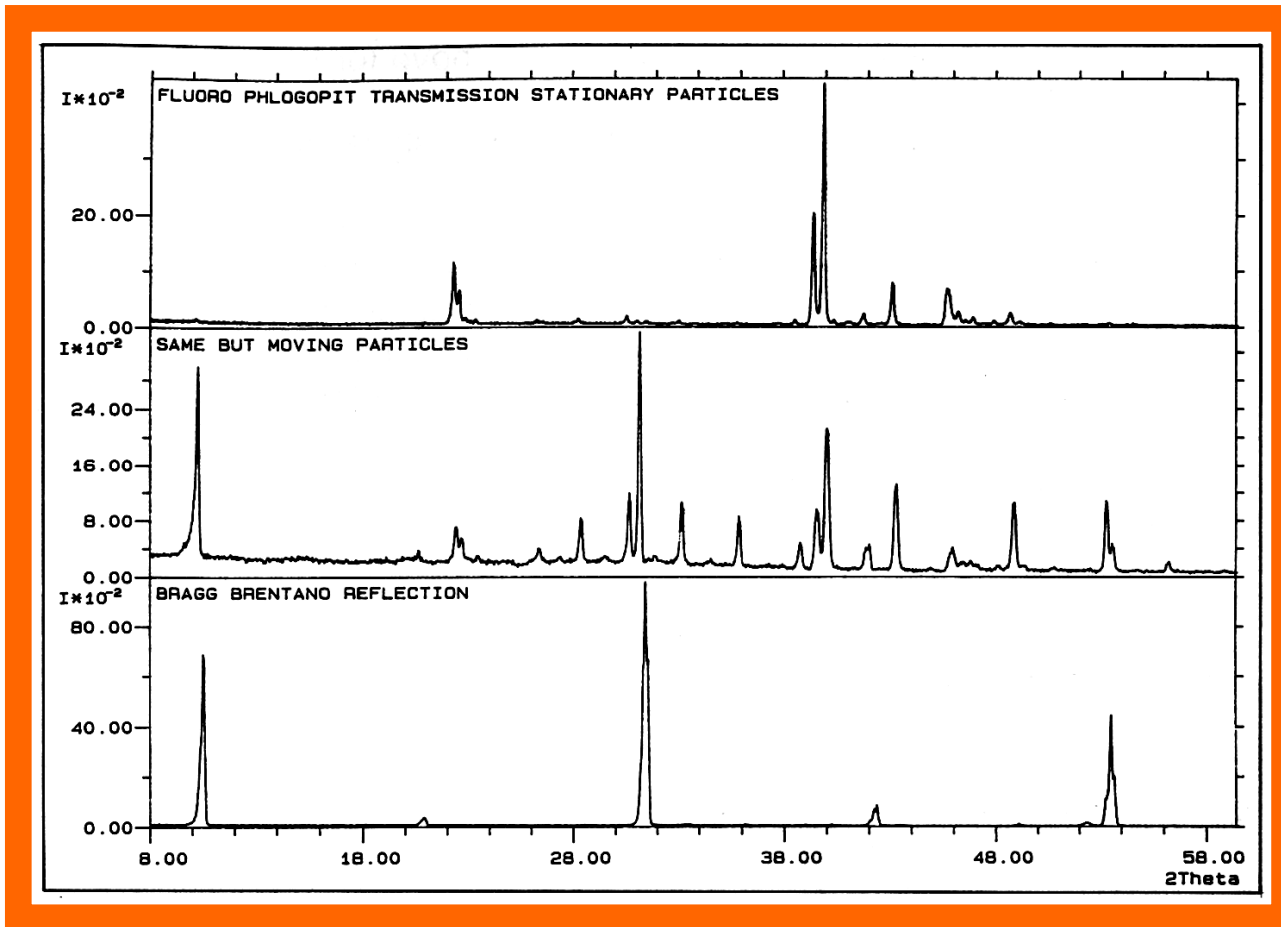
Gamma distribution of diameters of spherical coherent-scattering domains

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



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)

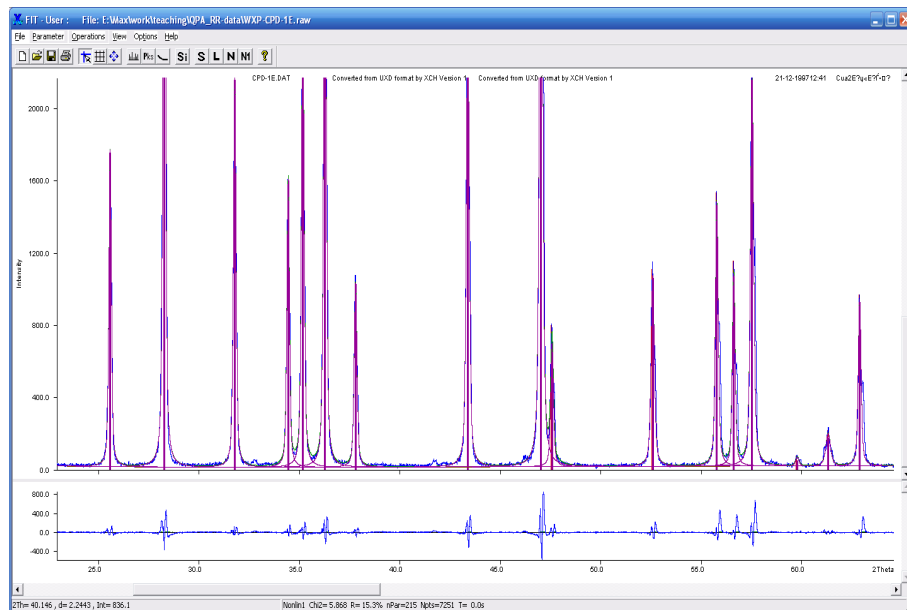
Пример:
образец из «QPA round-robin» #1E
состав

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

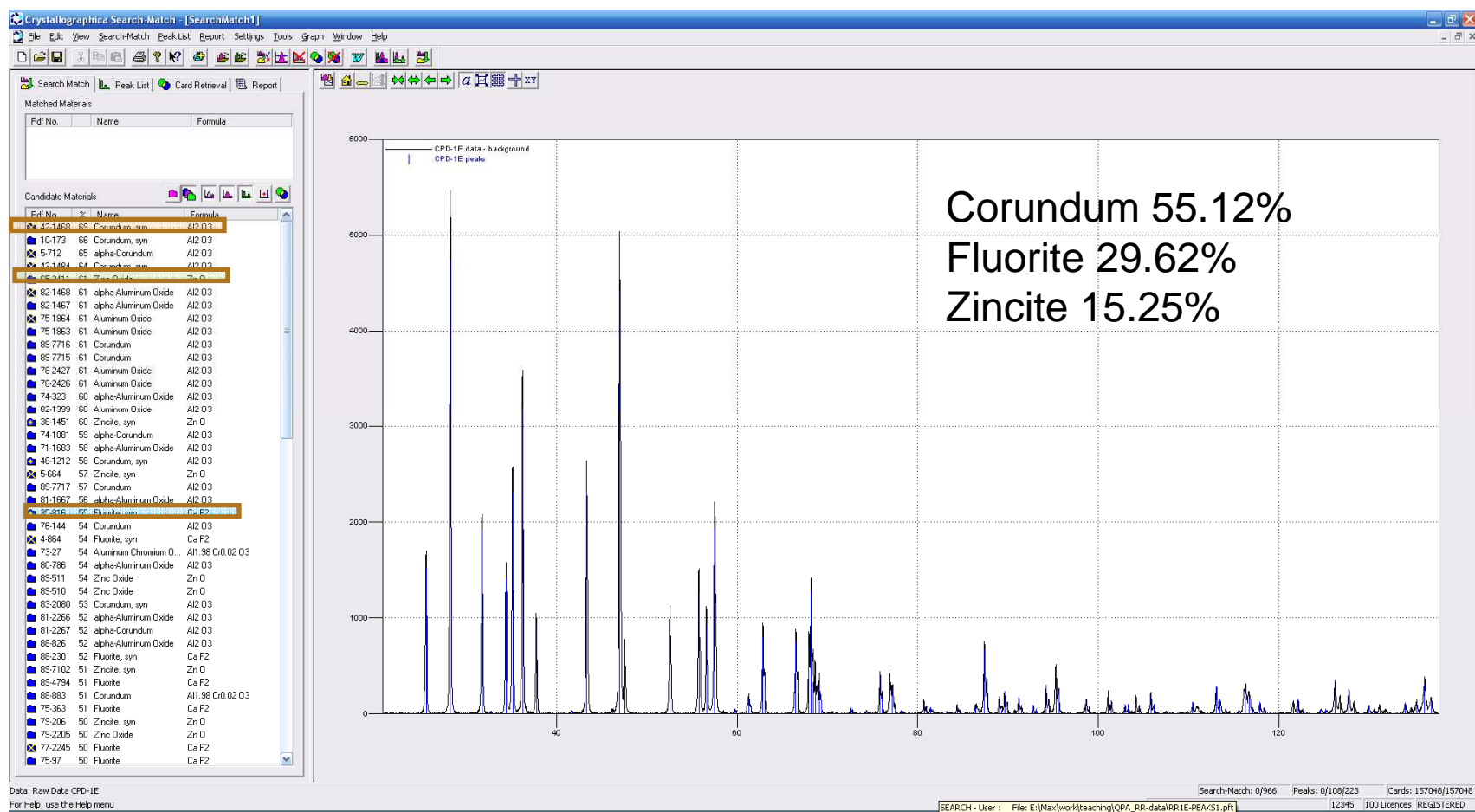
File Select Search View Edit Options Help

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

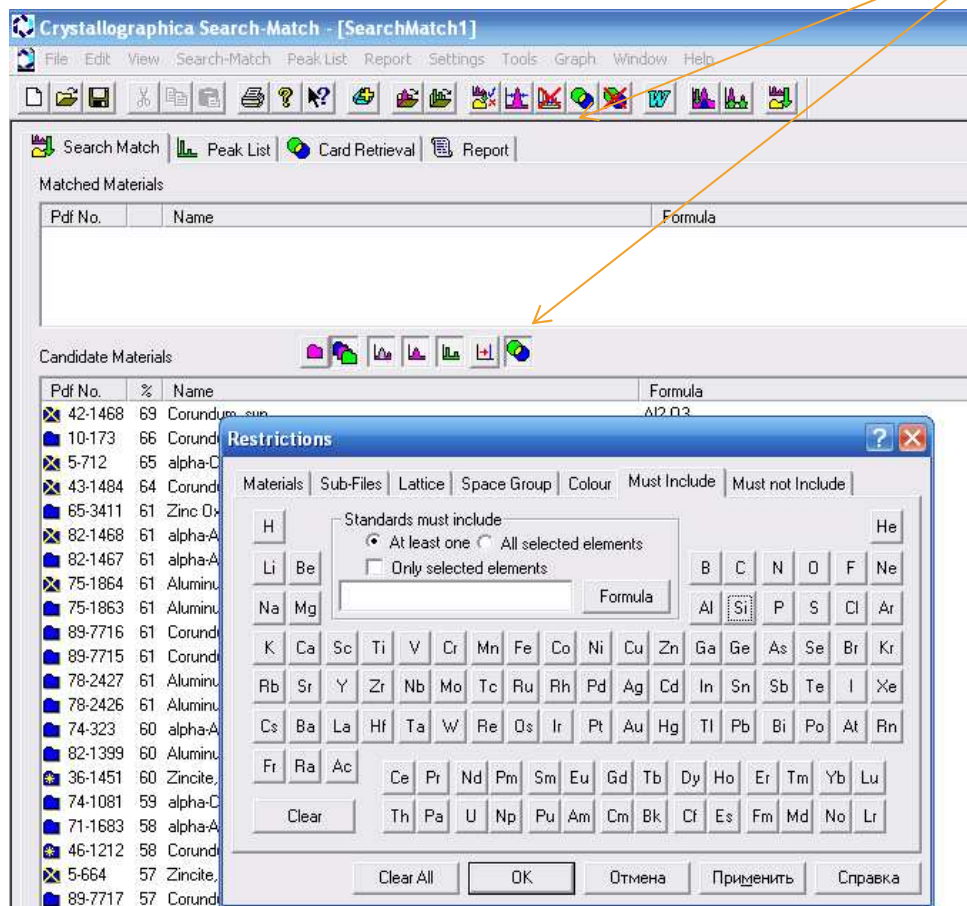
Образец из «QPA round-robin»: #1E



Удобная реализация авто-РФА: Crystallographica

удобный продуманный интерфейс

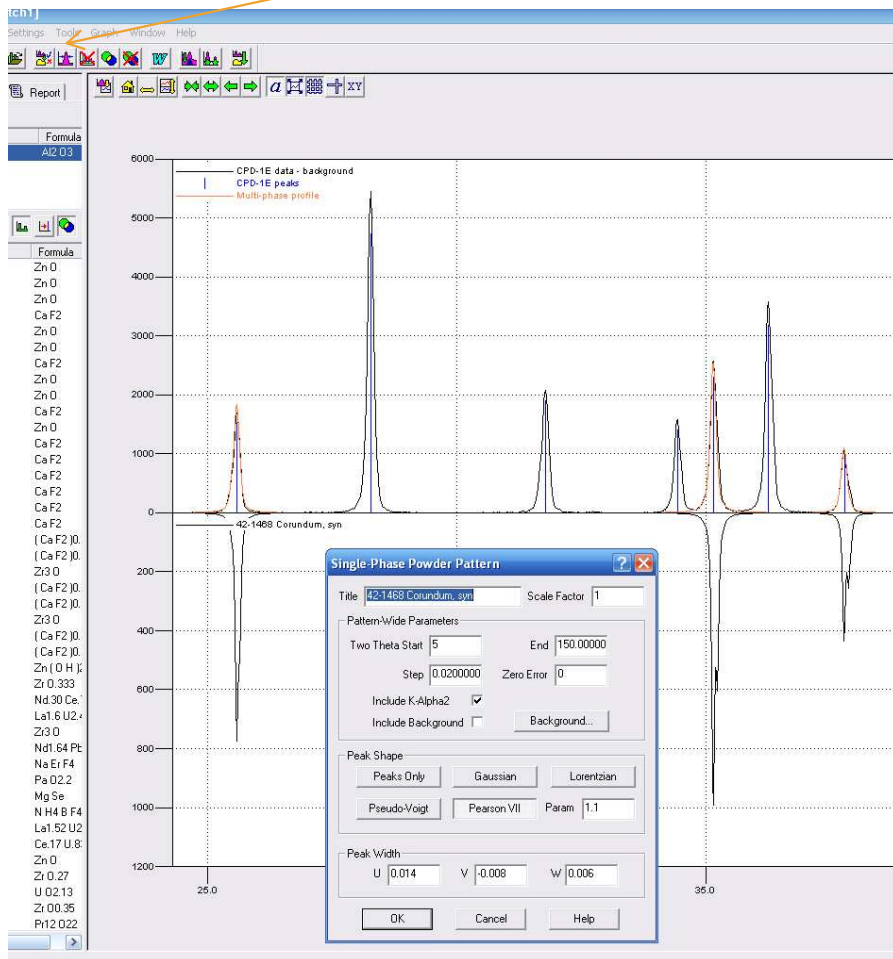
настройка и вкл/выкл
доп. условий (restrictions)



Удобная реализация авто-РФА: Crystallographica

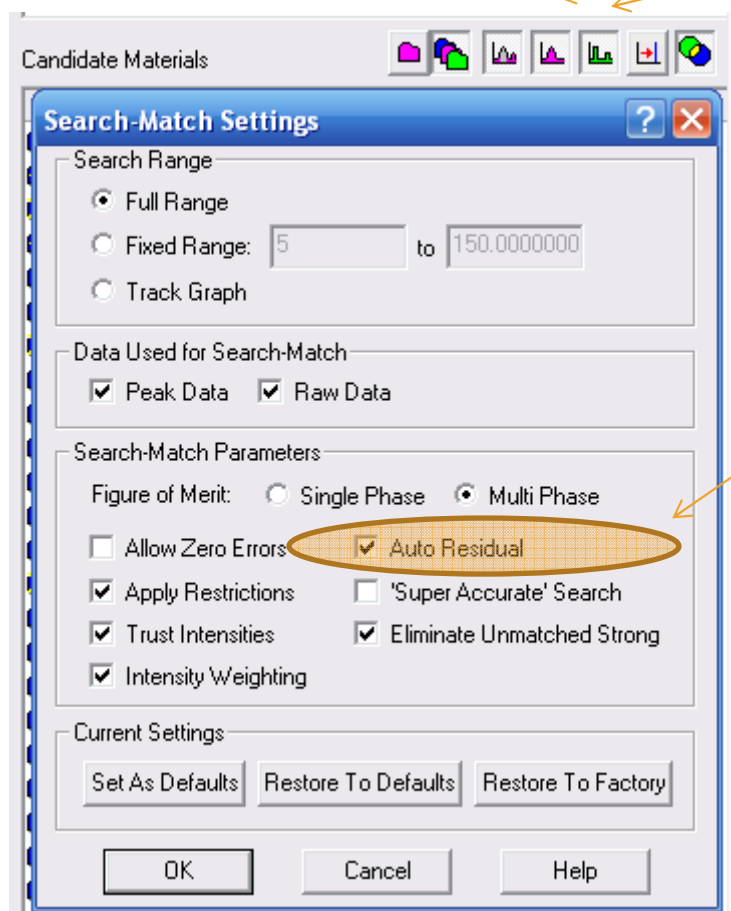
удобный продуманный интерфейс

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

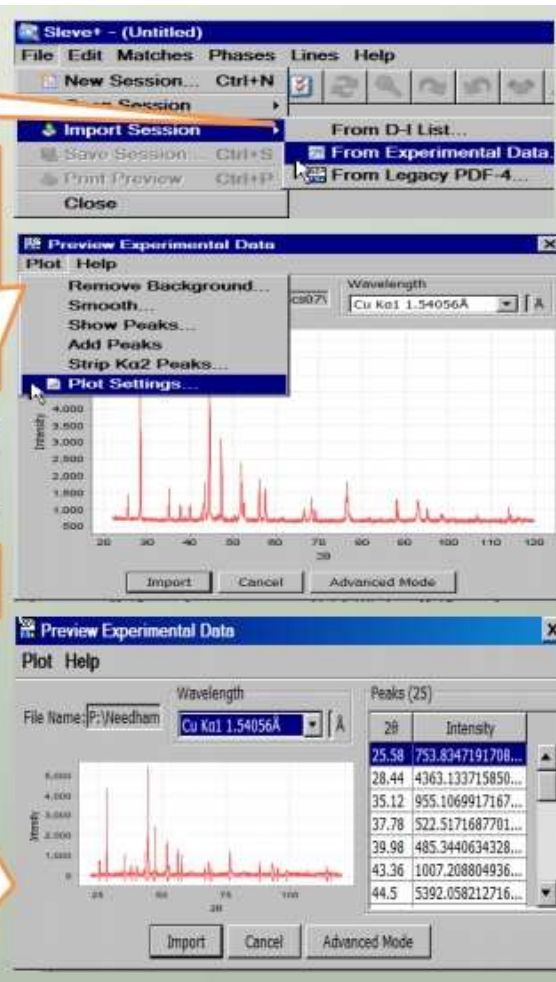
2. Data reduction
Background Subtraction (Automatic, Manual),
Smoothing (Savitzky-Golay), Show Peaks,
Add Peaks, Strip Ka2 Peaks, Plot Settings
(Zero point correction)

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

