



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

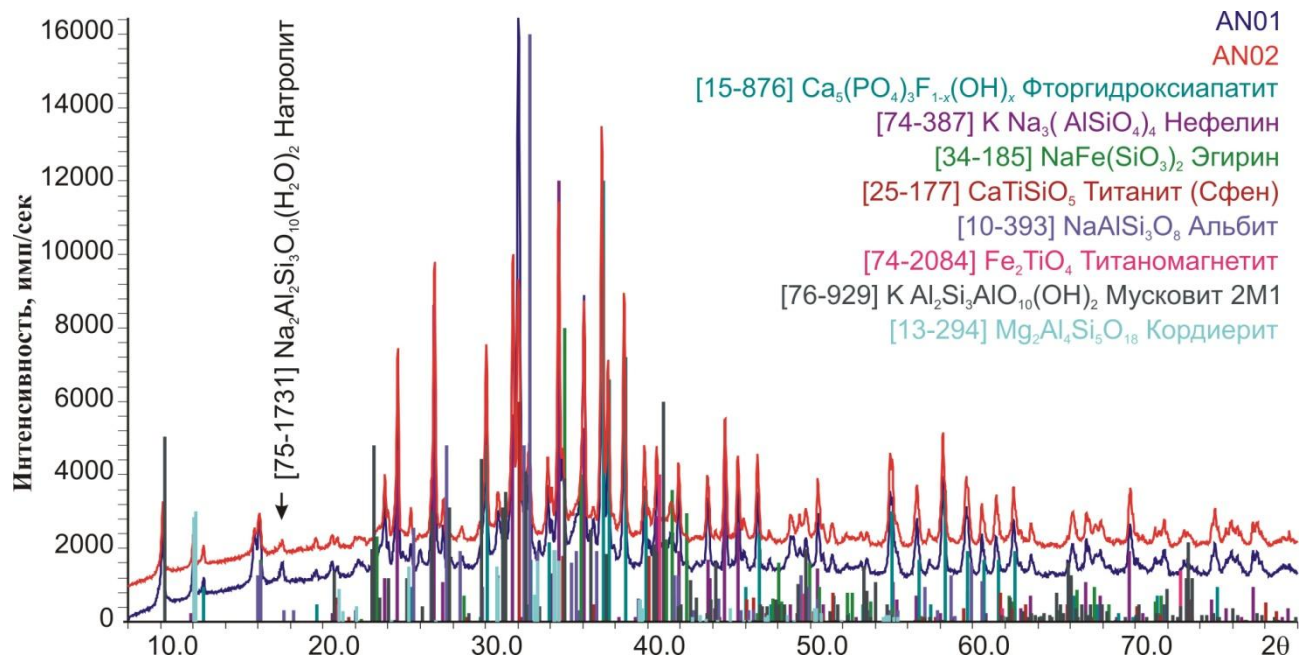
Качественный рентгенофазовый анализ (РФА).
Базы данных ICDD.

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



SbSBr	d,0	Int.	hkl	d,0	Int.	hkl
	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
Antimony Bromide Sulfide	3.794	16	210	1.8272	<1	401
	Rad. CuK α_1 λ 1.54056 Filter Mono. d-sp Diff.					
	Cut off 14.7 Int. Diffractometer I/I_{cor.} 3.02					
	Ref. Antipov,E., Putilin,S., Shpanchenko,R., Moscow State University, Moscow, Russia. <i>ICDD Grant-in-Aid.</i> (1993)					
	Sys. Orthorhombic S.G. Pnam(62)					
	a 8.2370(5)	b 9.7491(6)	c 3.9646(3)	A 0.8449	C 0.4067	
	α	β	γ	Z 4	mp 330d	
	Ref. Ibid					
	D_x 4.876 D_m SS/FOM F ₃₀ =158(.005,36)					
	Color Orange					
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.	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
	2.0131	5	141	1.3713	2	152
See follwing card.						

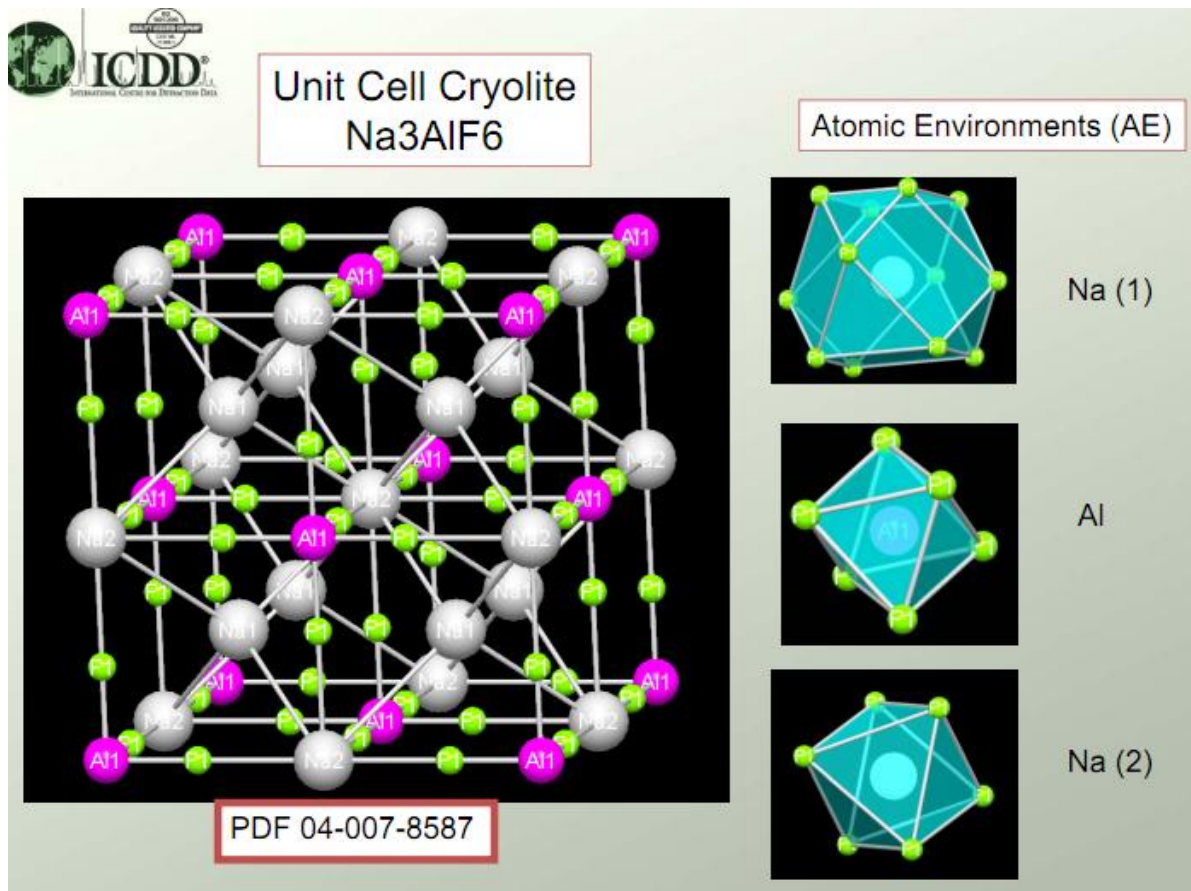
Базы данных ICDD: «уровни качества стандартов»

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

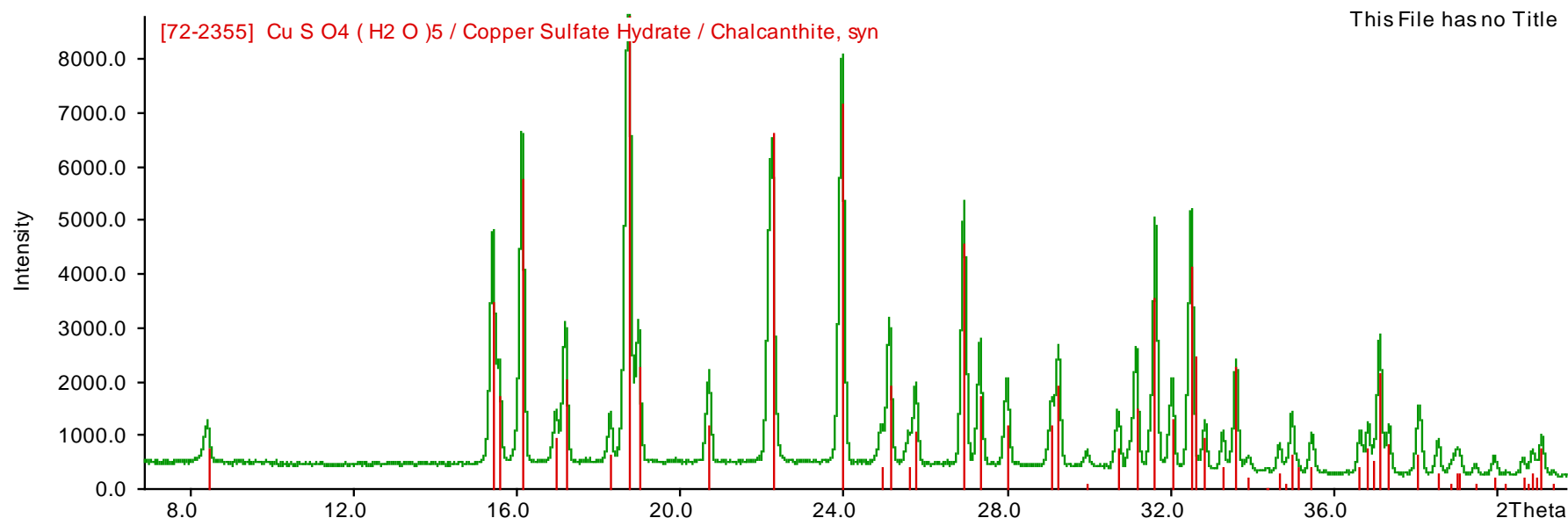
Исходные данные: *Input*

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

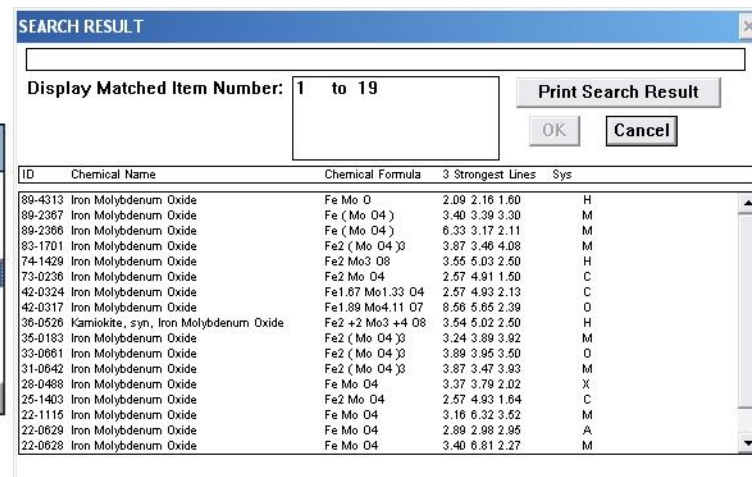
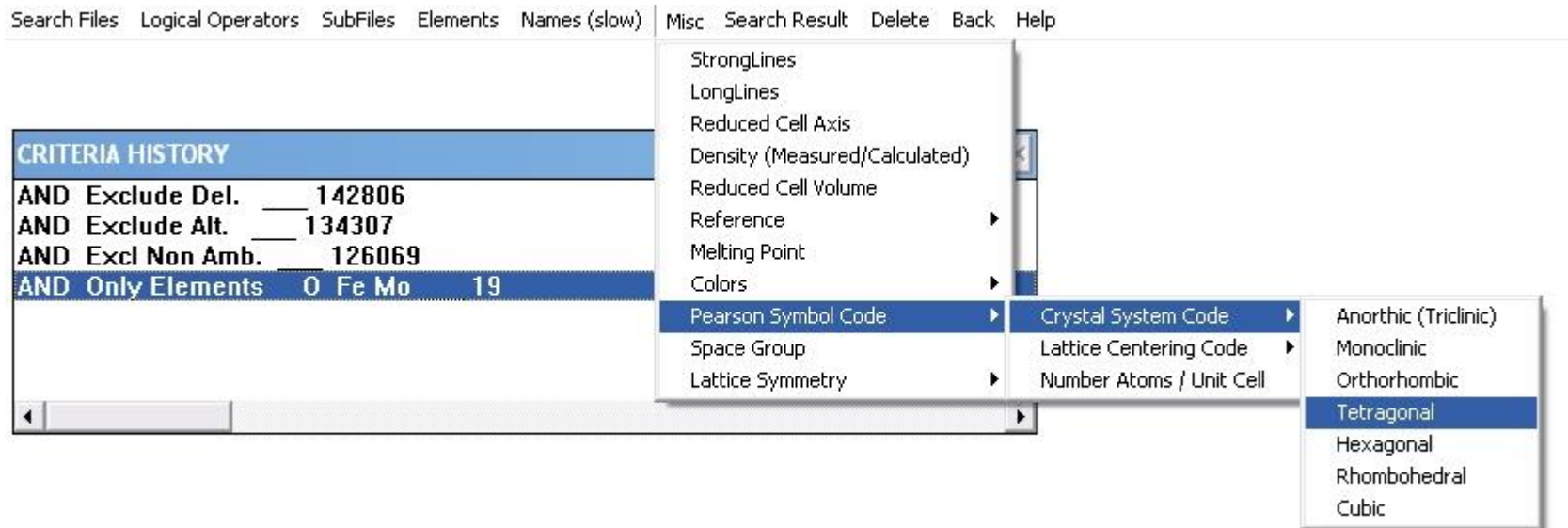
Финальная стадия поиска – визуальный анализ соответствия
«стандарт – эксперимент»



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



Интерфейс поиска в версии 2010: DDView

The screenshot displays the DDView 2010 search interface, which includes several windows and search filters. The main window shows a periodic table with elements highlighted in red. A search bar at the top right contains the text "Search Example". Below the periodic table, there are tabs for "Subfiles/Database Filters", "Periodic Table", "Elements", "Names", "References", "Structures", and "Miscellaneous". The "Structures" tab is active, showing a list of space groups. A dialog box titled "Author-Defined Space Group" is open, showing a list of space groups with "P4/mmm" selected. Another dialog box titled "Select Compound Name" is open, showing a list of compound names. The "Search" window at the bottom right shows search filters for "Compound Name", "Common Name", "Mineral Name", and "All Names". The "Zeolite Classification" and "Mineral Classification" sections are also visible. The interface includes buttons for "Search", "Show Results", "Undock Page", "Reset Page", and "Reset All".

Select Elements in Periodic Table

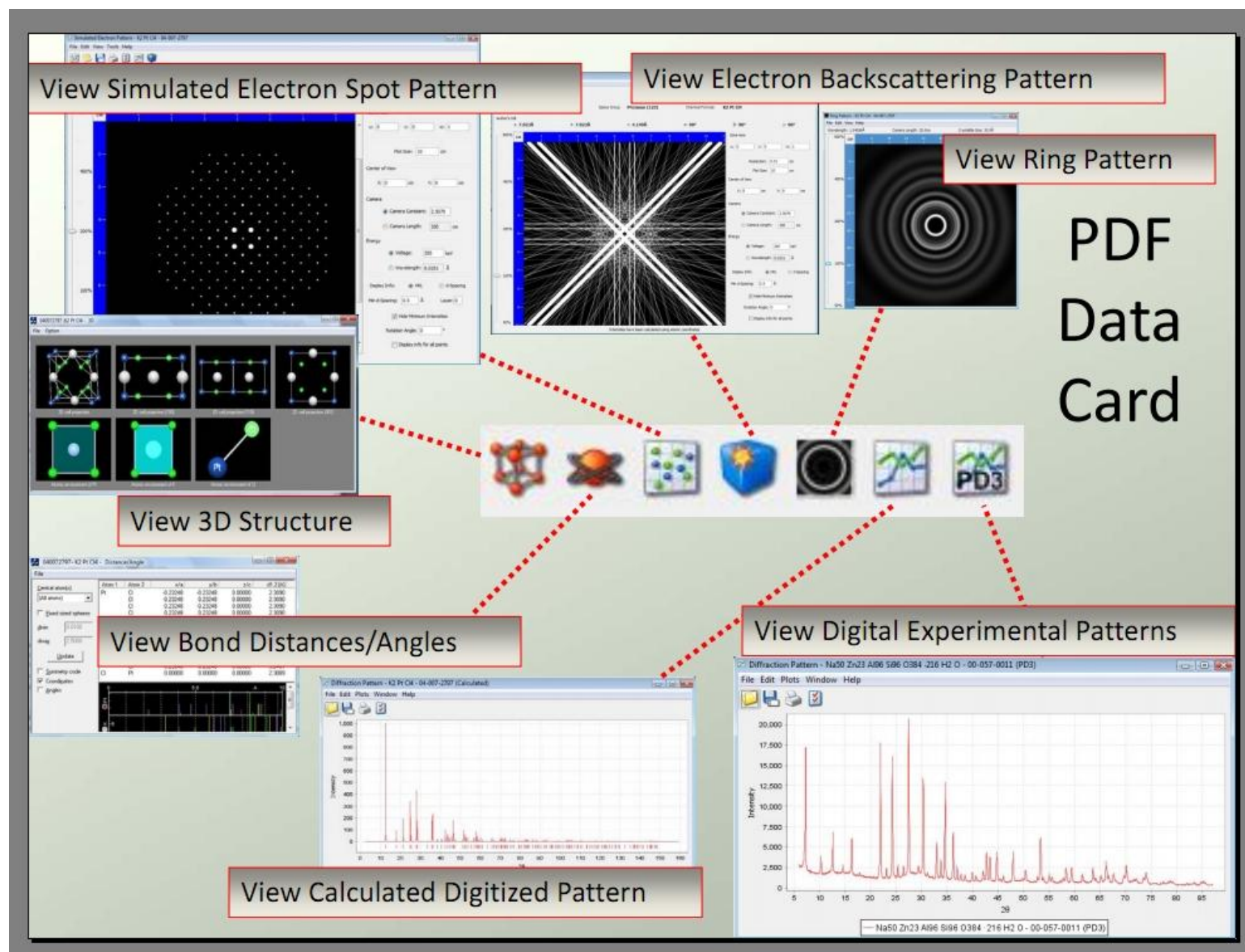
Search Example

Select Compound Name

Select Author Defined Space Group

Selected filters highlighted in red

Новая база данных PDF-4: возможности

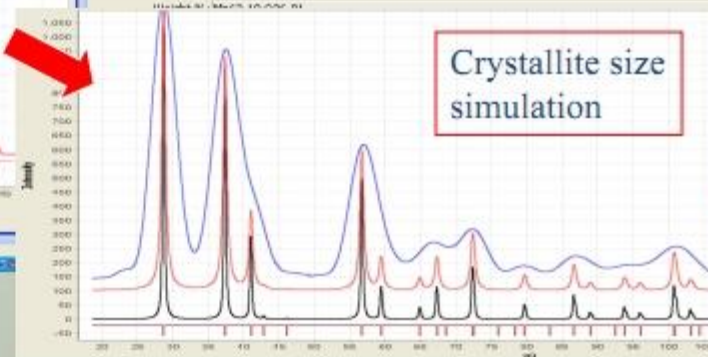
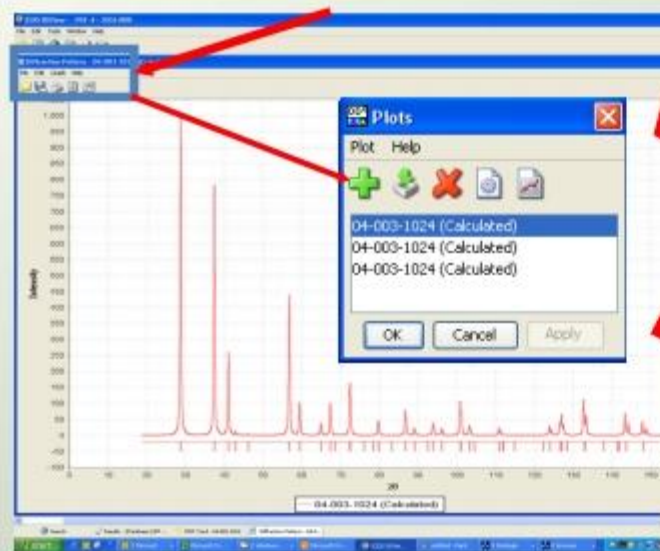


Новая база данных PDF-4: возможности



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.

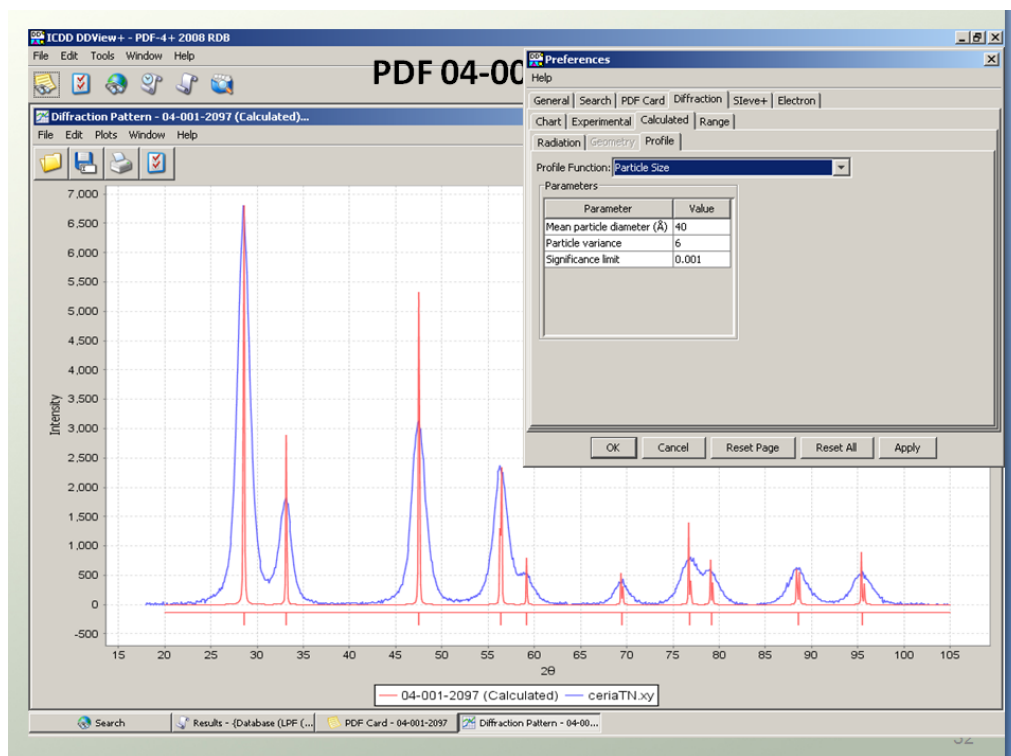


Новая база данных PDF-4: возможности

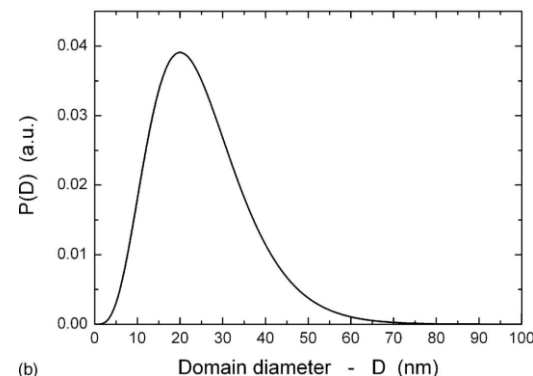
База данных PDF-4 поддерживает одну из самых современных реализаций модели дифракционного профиля

Опция «Particle Size»:

Gamma distribution of diameters of spherical coherent-scattering domains



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



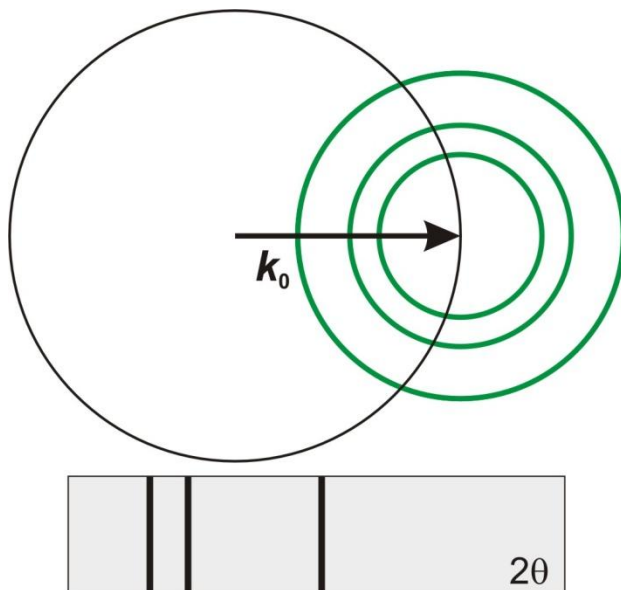
Gamma distribution

μ: mean σ: variance

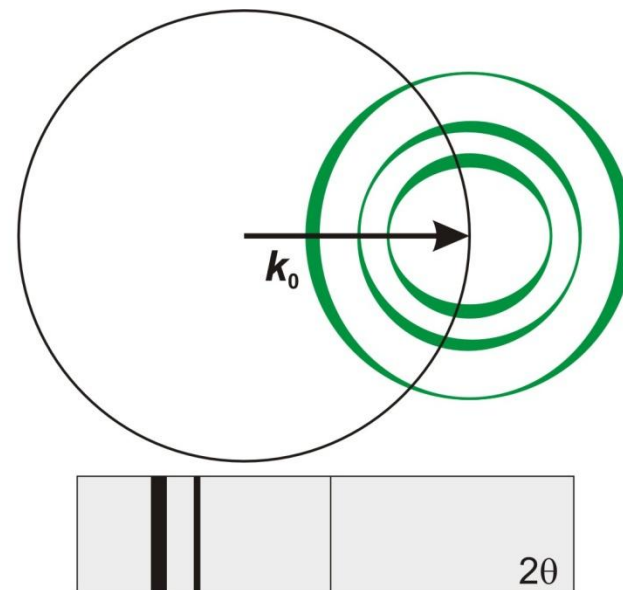
Потенциальная проблема: текстурирование

Текстура – нарушение случайной ориентации кристаллитов в поликристаллической пробе

Текстуры нет

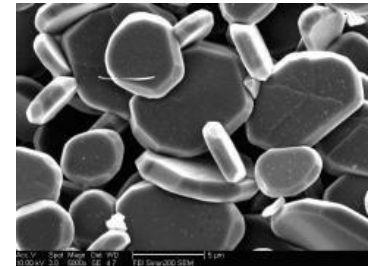
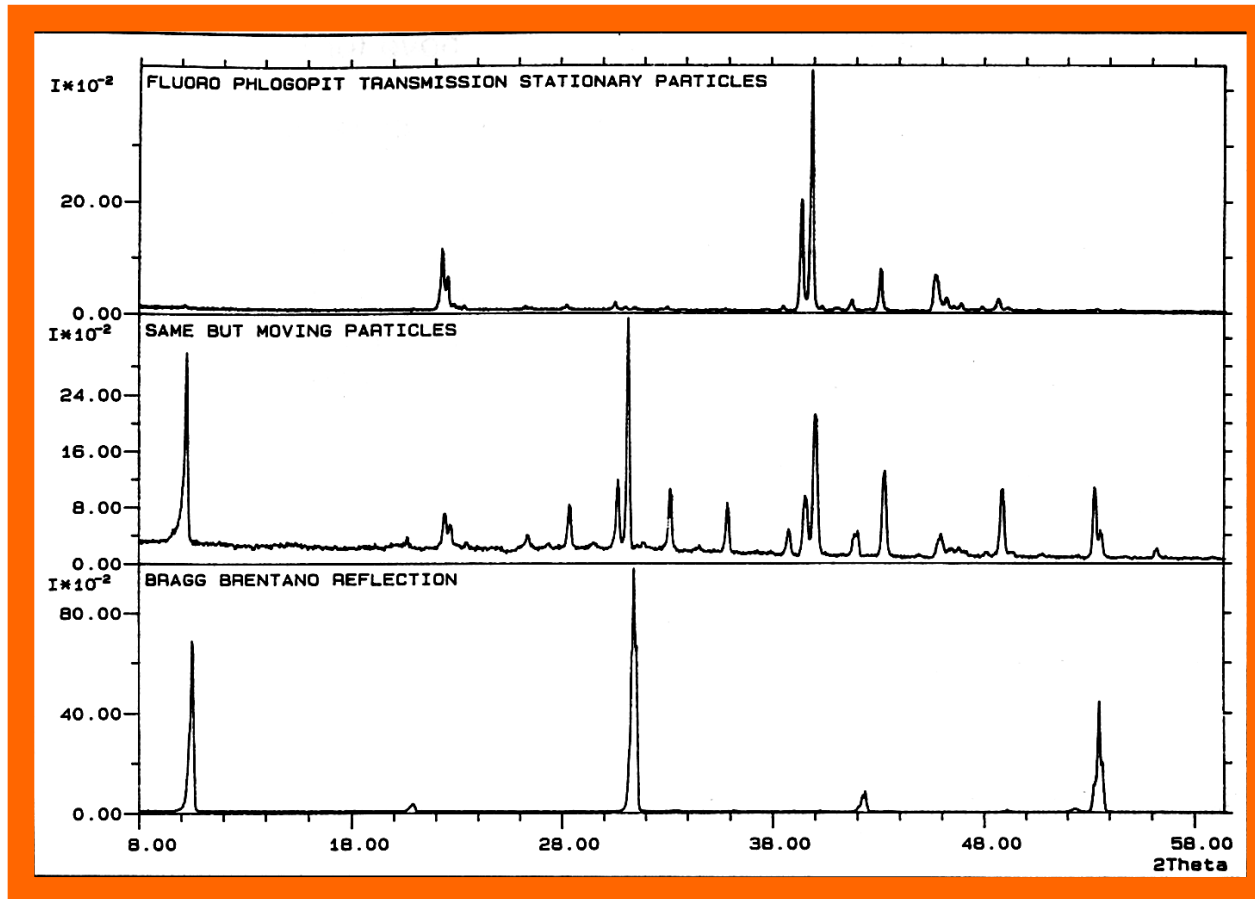


Присутствует текстурирование



Потенциальная проблема: текстурирование

зависит от геометрии съемки...



Приставка вращения образца –
позволяет устранить ОПРЕДЕЛЕННЫЙ ТИП текстуры



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)

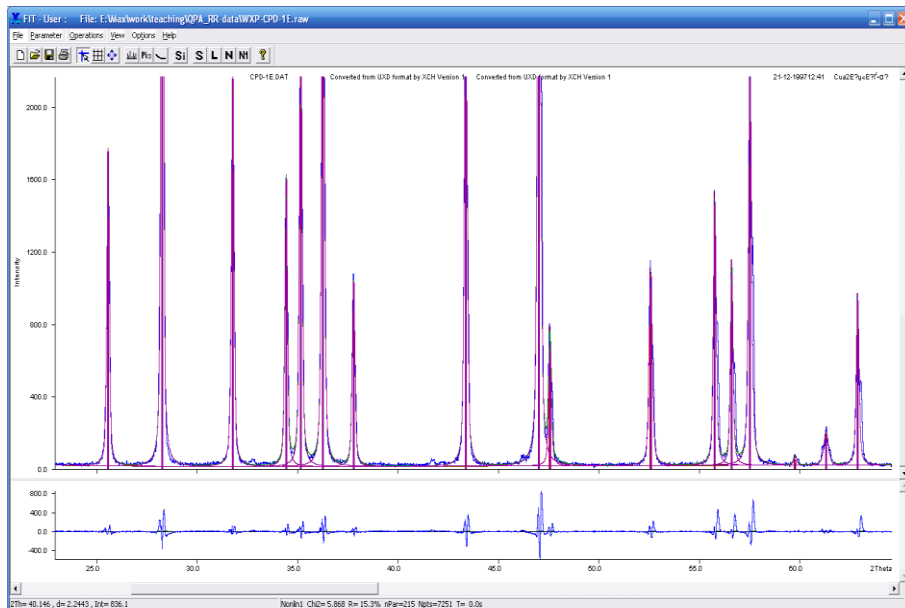
Пример:
образец из «QPA round-robin» #1E
состав

Corundum 55.12%

Fluorite 29.62%

Zincite 15.25%

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



SEARCH - User : File: E:\Max\work\teaching\QPA_RR-data\RR1E-PEAKS1.pft

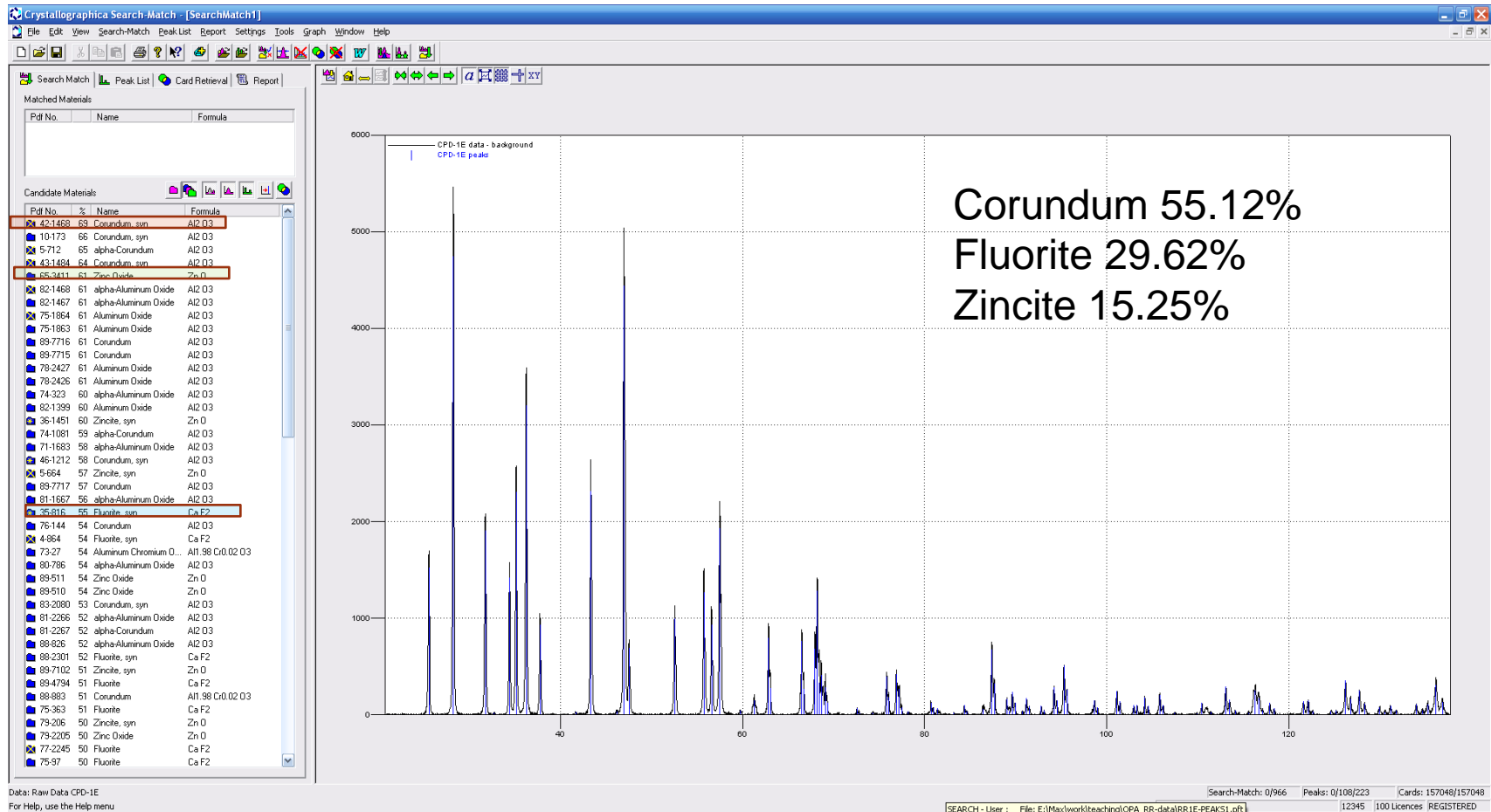
File Select Search View Edit Options Help

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

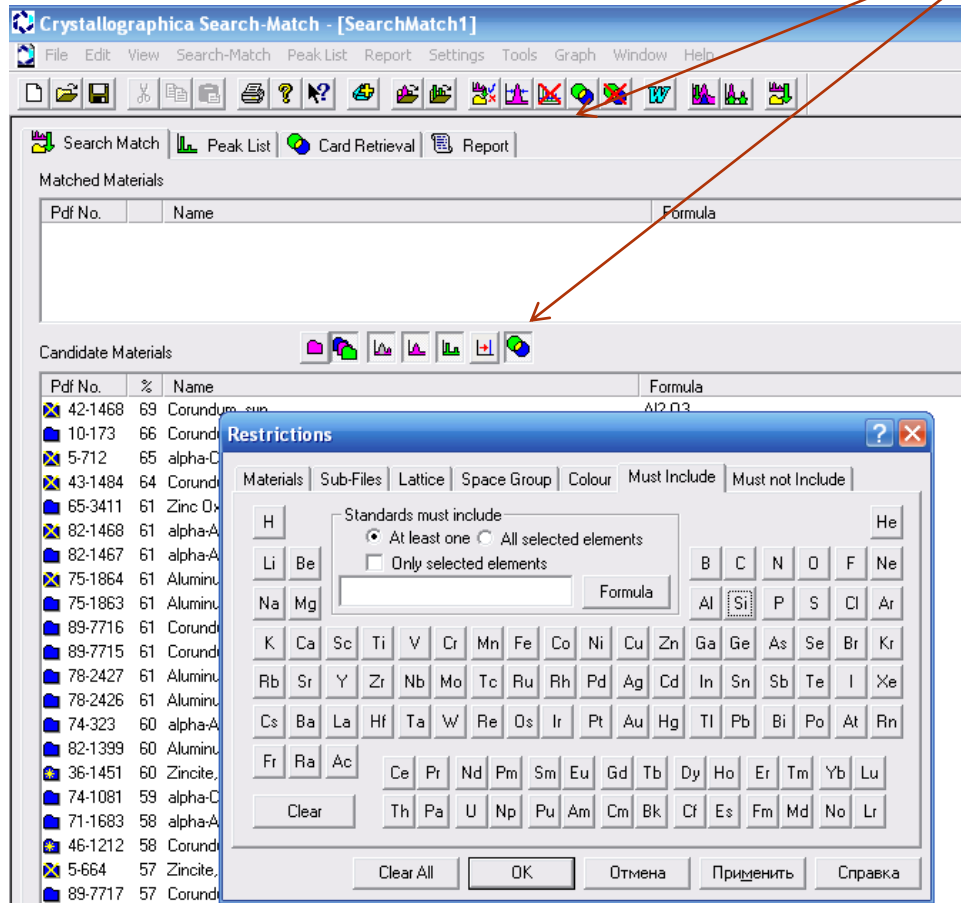
Образец из «QPA round-robin»: #1E



Удобная реализация авто-РФА: Crystallographica

удобный продуманный интерфейс

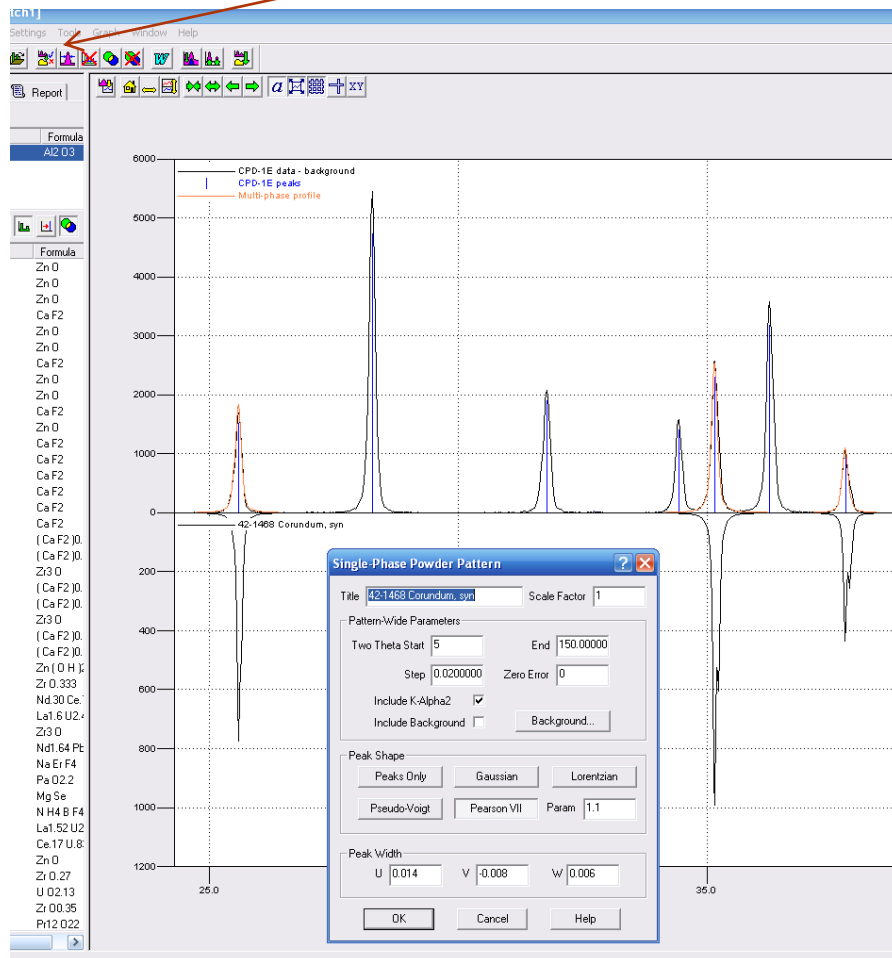
настройка и вкл/выкл
доп. условий (restrictions)



Удобная реализация авто-РФА: Crystallographica

удобный продуманный интерфейс

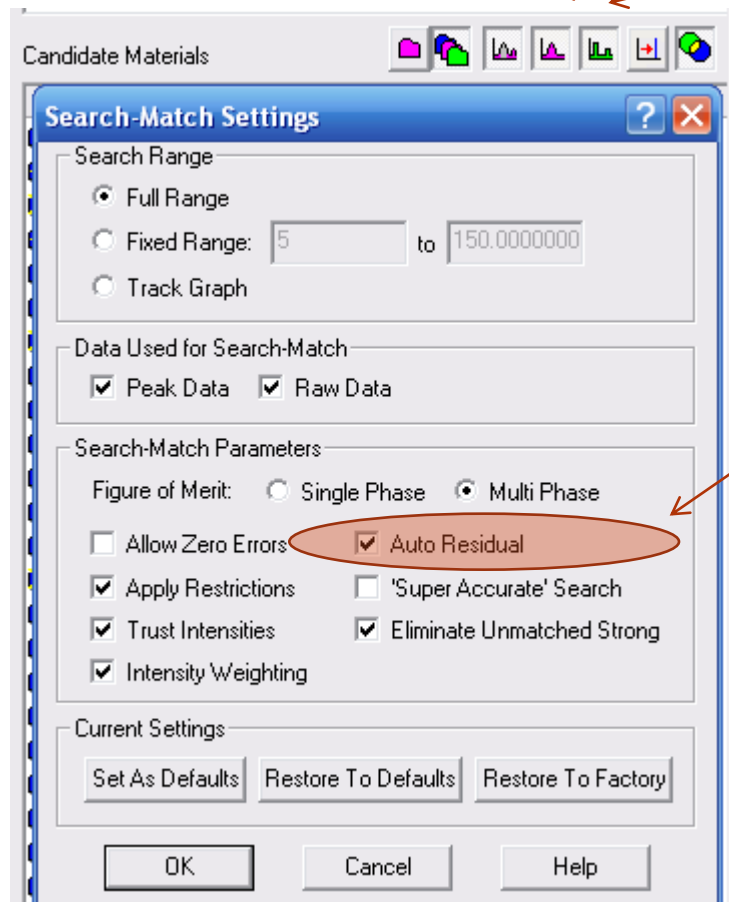
параметры
симулированной дифрактограммы



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"

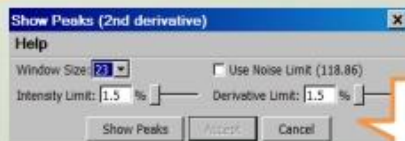
удобно делать "итерационный" поиск

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)

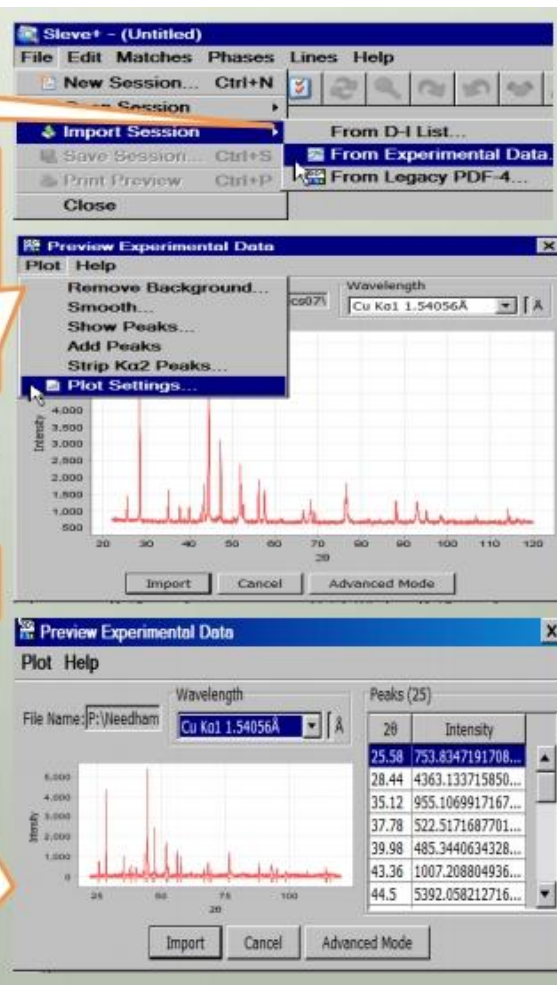
Manual background subtraction



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

