



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

Качественный рентгенофазовый анализ.
Базы данных ICDD.

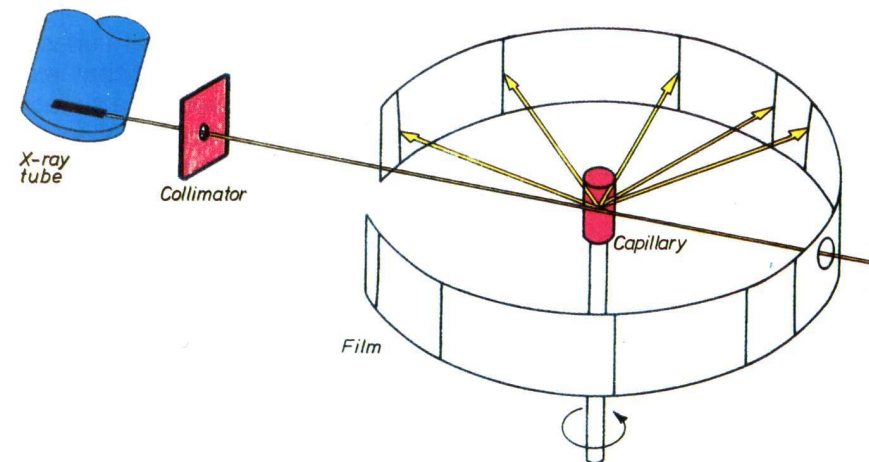
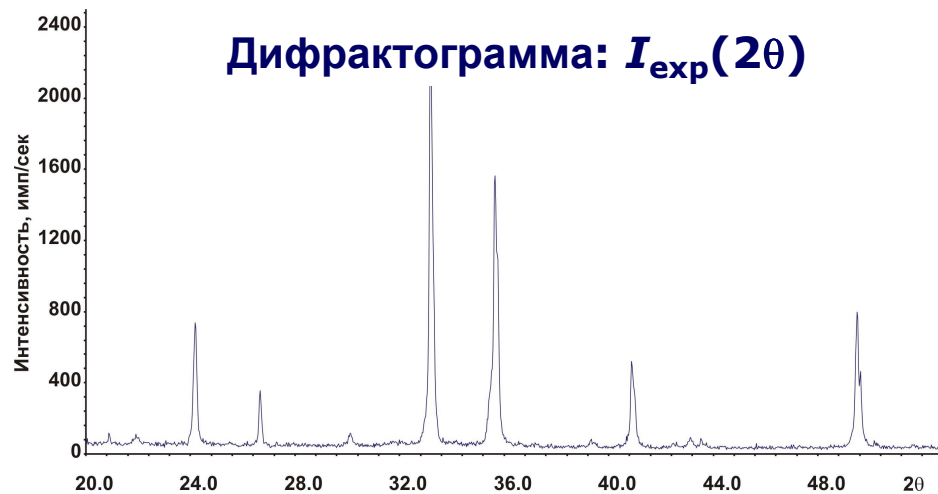
Москва 2012. Курс для ФНМ МГУ.

Содержание

- 1. Физические основы рентгенофазового анализа.**
- 2. Базы данных ICDD.**
- 3. Программное обеспечение.**
- 4. Некоторые практические аспекты.**

1. Физические основы РФА.

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



1. Физические основы РФА.

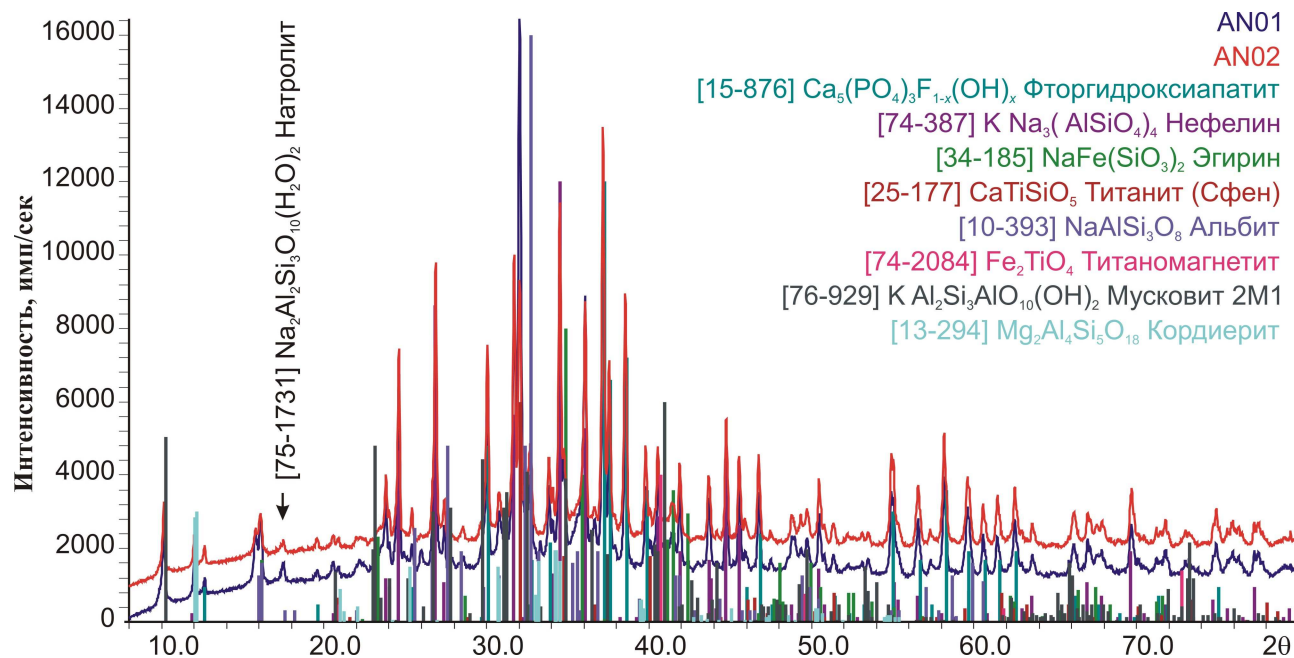
1. Распределение $\rho(\mathbf{r})$ уникально для каждого соединения.
2. $\rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow$ расположение атомов
2. От периодичности $\rho(\mathbf{r})$ (параметров ячейки кристалла) зависит положение максимумов.
3. От вида функции $\rho(\mathbf{r})$ (распределения атомов) внутри ячейки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

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

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

1. Физические основы РФА.

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



2. Базы данных ICDD.

A comprehensive database of
powder diffraction patterns –
ICDD PDF

(see: www.icdd.com)



Release 2005

Entry Source	PDF-2	PDF-4+	PDF-4 (Minerals)	PDF-4 (Organics)
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)

2. Базы данных ICDD.

БД PDF-2

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

Компьютерный поиск начиная с 1985 г.

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

2. Базы данных ICDD.

Новая версия базы данных – ICDD PDF-4

Minerals 2001 Relational Database

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

Construct Pearson Symbol Code

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

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

Atom Count: Lower Limit, Upper Limit

Search Save Print Preview Clear

Chemistry Unit Cell

PDF #	Pearson	SPGR	QM	Chemical Formula
75-1320	oI40.00	Imm2	C	Zn4 Si2 O7 (OH)2 (H2 O)
75-0939	oI40.00	Imm2	C	Zn4 (OH)2 (H2 O) (Si2 O7)
75-0772	oI40.00	Imm2	C	Zn4 Si2 O7 (OH)2 (H2 O)
74-1129	oI40.00	Imm2	C	Zn4 Si2 O7 (OH)2 (H2 O)
74-0821	oI76.00	Immm	C	Pb2 Cu21 S15
71-2379	oI84.00	Ibmm	C	Mn7 Sb As O12
71-0667	oI36.00	Ibm2	C	Ca2 Fe1.52 Al.48 O5
70-1919	oI108.00	Ibam	C	Ba Na2 Al4 Si4 O16
70-1789	oI140.00	Imaa	C	Sr Li2 (Al4 (OH)4 (PO4)4)

Go to 112 Record

Sr Li2 (Al4 (OH)4 (PO4)4)
Lithium Strontium Aluminum Phosphate Hydroxide

PDF #70-1789

Cu Kα1 1.54056A fixed slit intensities linear intensity Print Card Print Graph Help

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

Lithium Strontium Aluminum Phosphate Hydroxide

Fixed Slit Intensity

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

Card 70-1789 Status Active Quality C

Formula Sr Li2 (Al4 (OH)4 (PO4)4)

Name Lithium Strontium Aluminum Phosphate Hydroxide

Mineral Palermoite

Name

Also Called

Display Experimental Pattern Display 2D Structure Display Calculated Pattern

Intensity

2θ

63	64	65	66	67	68	69	70	71
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
158.93	162.5	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97		
97	98	99	100	101	102	103		
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
247	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)		

Save Clear Help Legend

2. Базы данных ICDD.

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

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

Lead Vanadium Oxide Phosphate
Pb3 (P V O8)

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

Sys.: Rhombohedral S.G.: R-3m (166) V(redu): 187.6
a: 5.64410(20) b: c: 20.40310(60) C: 3.6149
A: B: C: Z: 3 mp:
Dx: 7.357 Dm: SS/FOM: F30= 999.9 (.0001, 33)
ICSD: 072664
Ref.: Kiat, J.- M., Garnier, P., Calvarin, G., Pinot, M., J. Solid State Chem.,
103, (1993), 490

ea: nwB: ey: Sign: 2V:

REM TEM 300. // REM RVP.

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

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

2. Базы данных ICDD.

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

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

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

2. Базы данных ICDD.

Данные от качества дифракционного стандарта

Знак "*".

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

Знак "I".

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

2. Базы данных ICDD.

Данные от качества дифракционного стандарта

Знак "O".

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

Отсутствие знака (B)

1. Не выполняются критерии *, i, O.

Знак "C".

2. Рентгенограмма рассчитана из структурных данных

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

2. Базы данных ICDD.

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



**Автоматический
поиск**

Исходные данные: $\{d, I\}$

Параметры поиска:

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

Возможно введение
дополнительных ограничений:
подбаза, качество...



Ручной поиск

Исходные данные: Input

Параметры поиска:

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

SQL



2. Базы данных ICDD.

Критерии качества для автоматического поиска.

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

где n - общее число линий на рентгенограмме;

s - для стандарта

o - для наблюдаемой линии

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

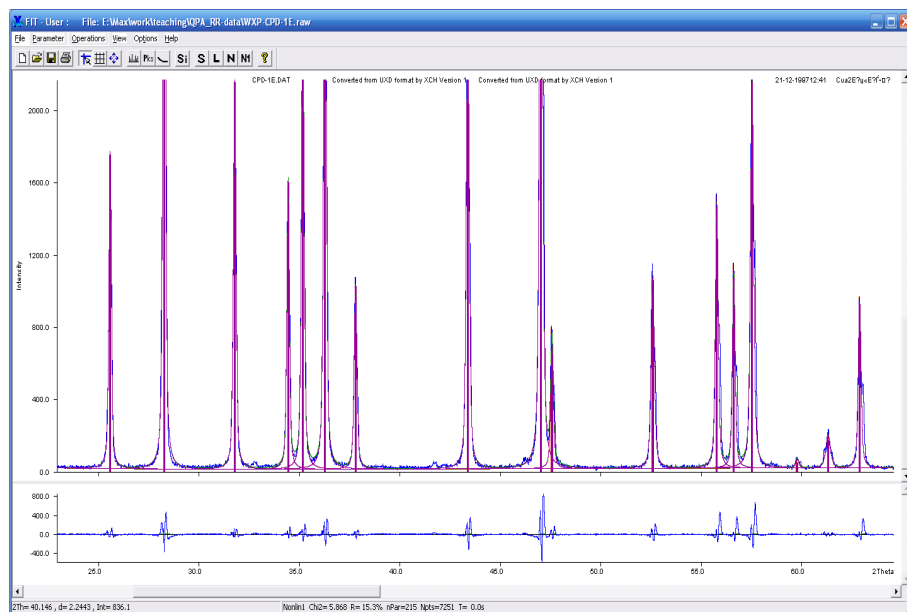
3. Программное обеспечение - WinXPow

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 α_2 -stripping)



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

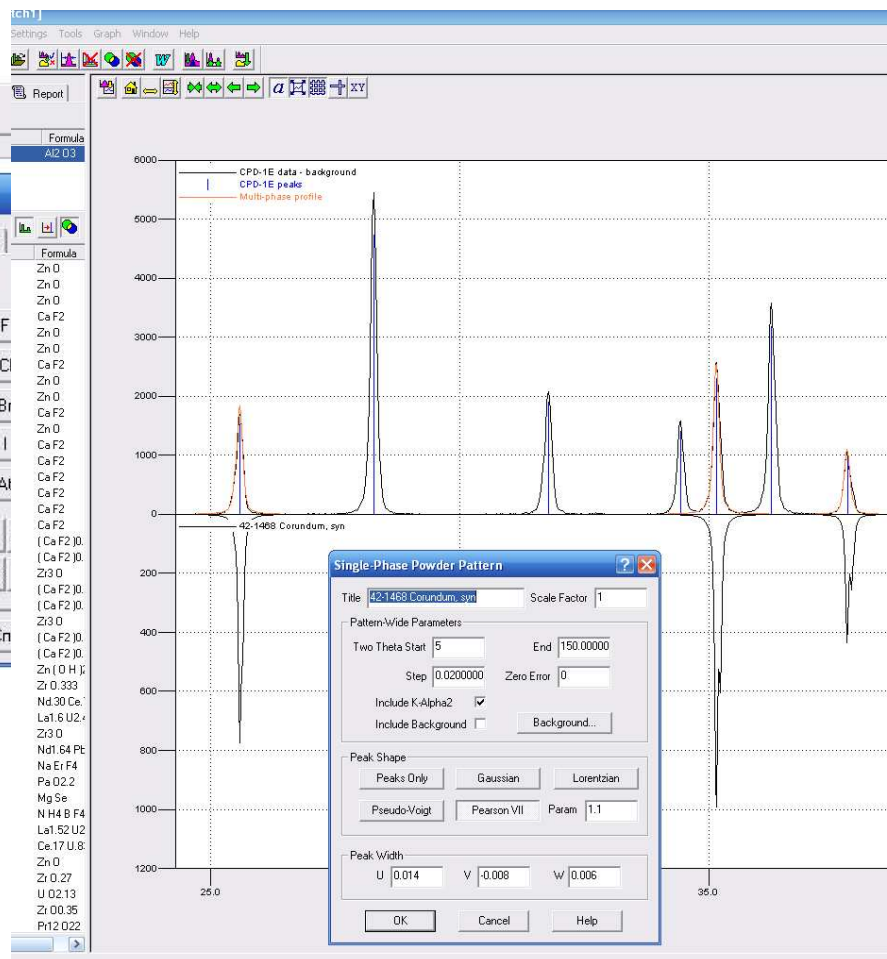
File Select Search View Edit Options Help

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

3. Программное обеспечение – Crystallographica CSM

Полностью автоматический поиск!

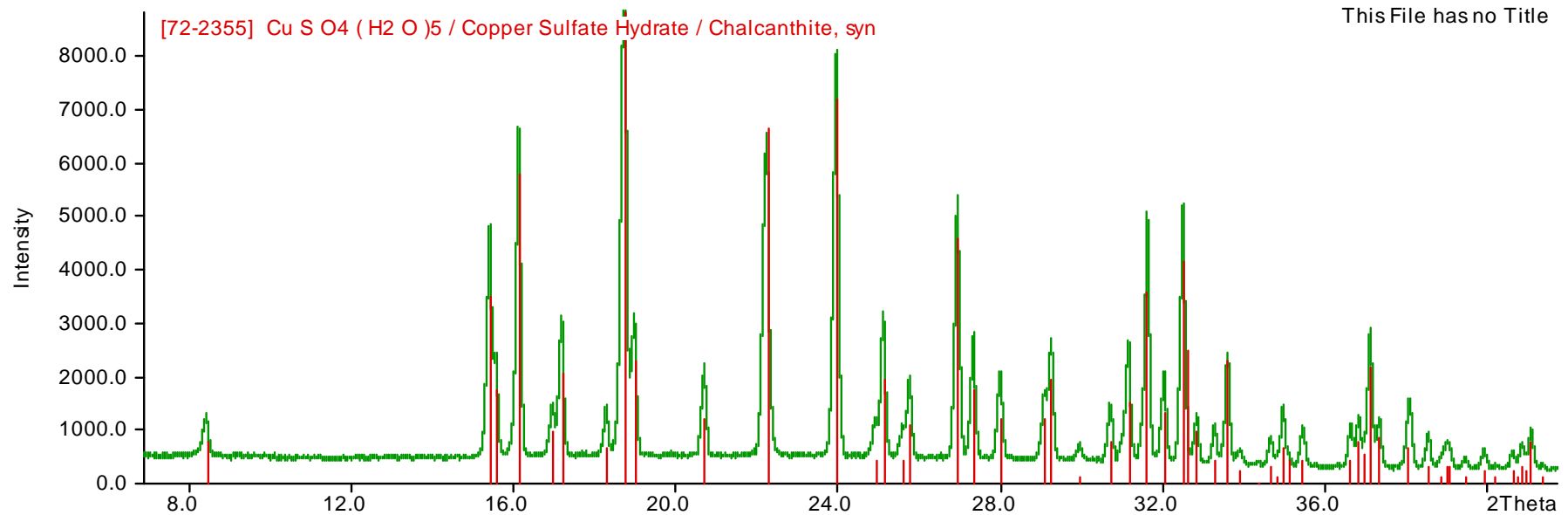
The screenshot shows the 'Crystallographica Search-Match' application window. The 'Matched Materials' table is empty. The 'Candidate Materials' list includes entries like '42-1468 Corundum, syn' with formula Al2O3. A 'Restrictions' dialog box is open, showing a periodic table with 'Al' and 'Si' highlighted, and a 'Standards must include' section with 'At least one' selected.



- Поиск по пикам/дифрактограмме
- Поиск по разности
- Удобный интерфейс

4. Некоторые практические аспекты

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

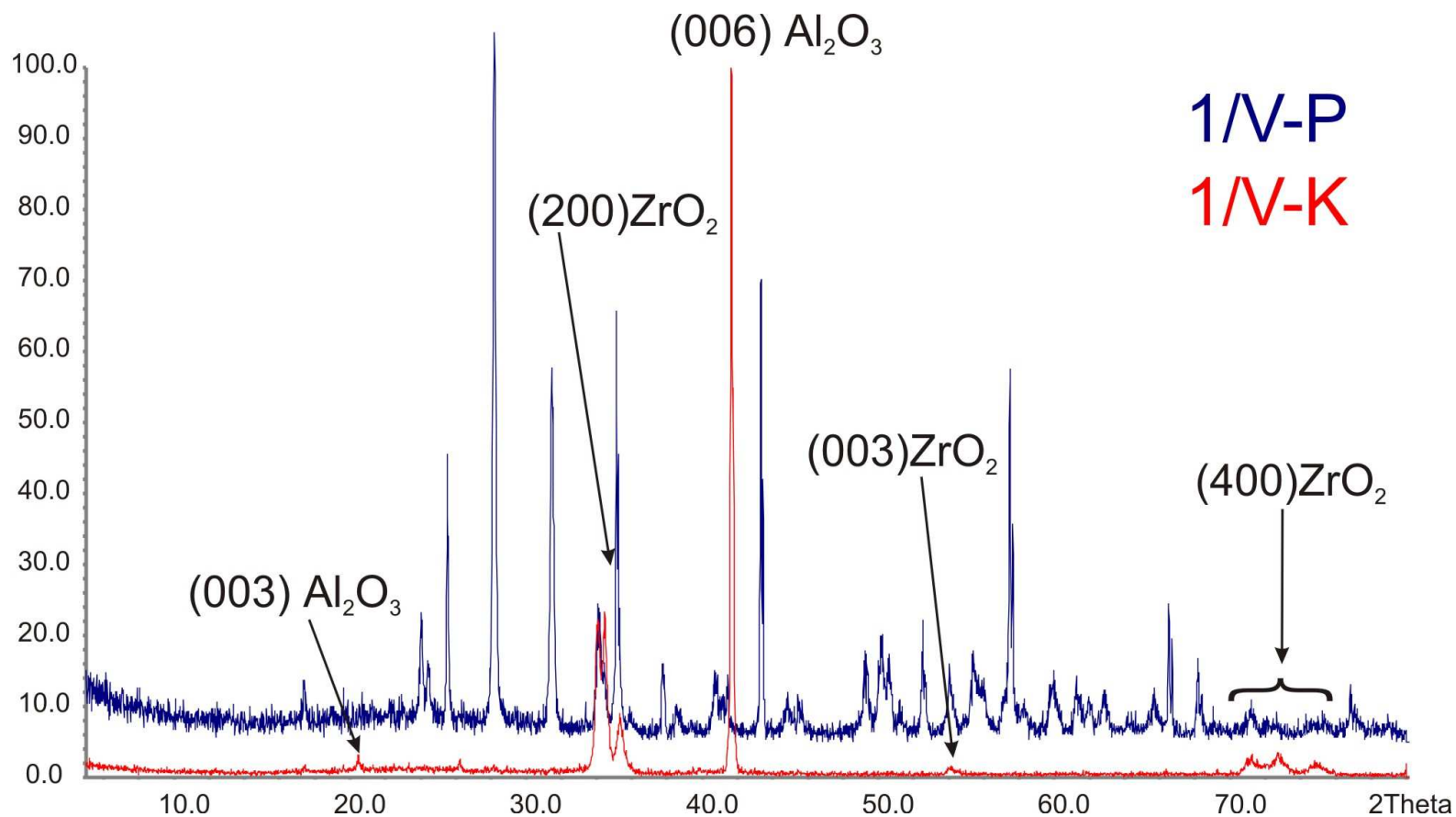


Критерии соответствия:

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

4. Некоторые практические аспекты

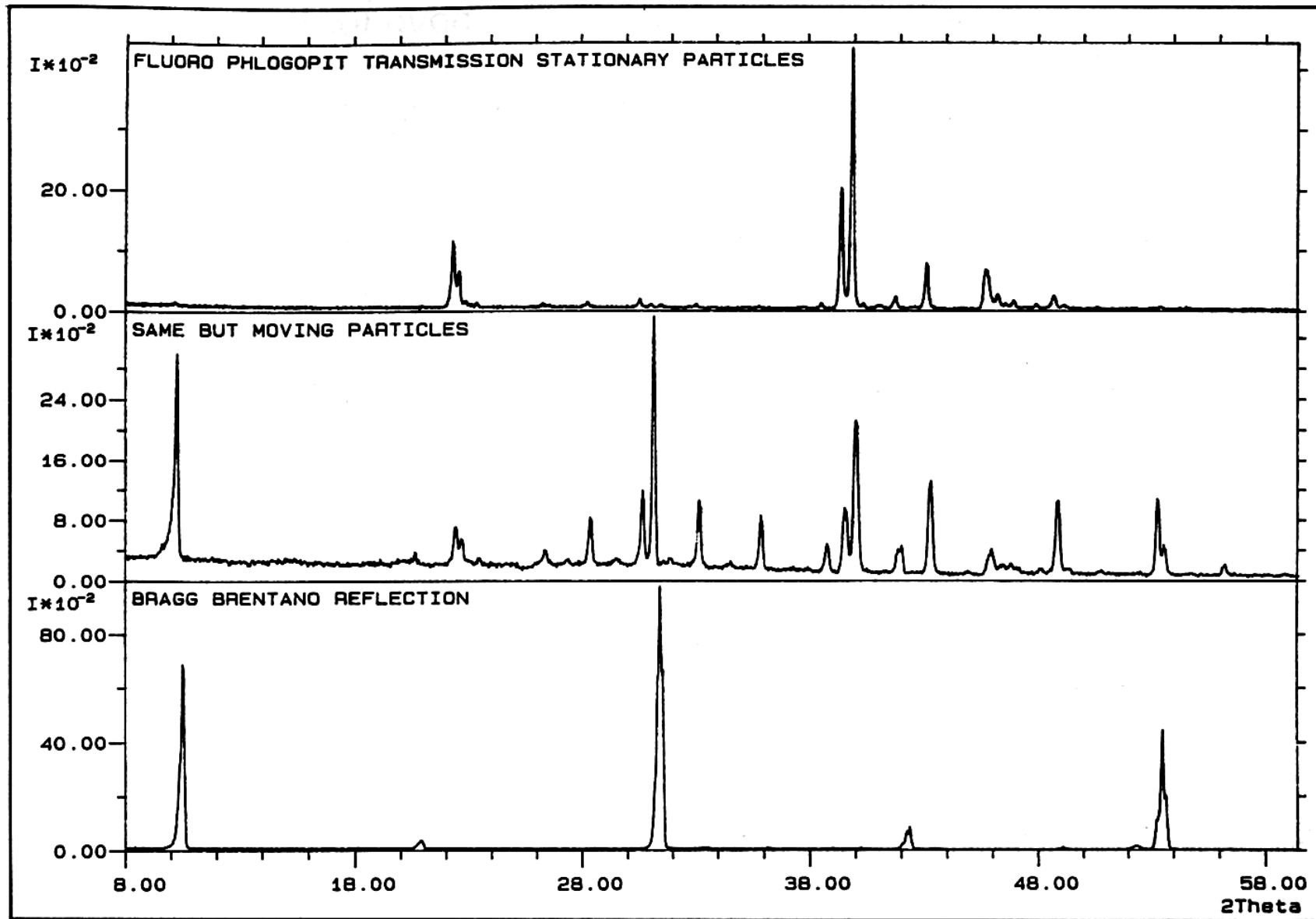
Текстура – нарушение случайной ориентации кристаллитов в поликристаллической пробе.



Скол и порошок $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ композита

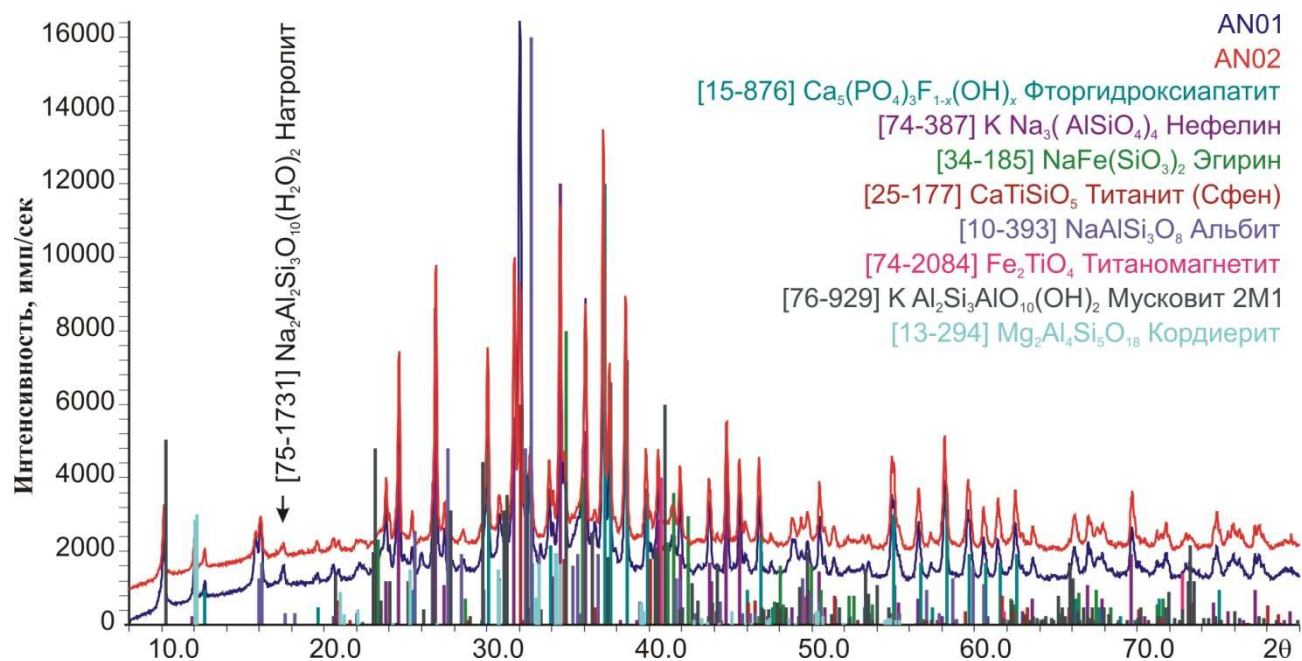
4. Некоторые практические аспекты

Влияние геометрии съемки на текстурирование.



4. Некоторые практические аспекты

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



4. Некоторые практические аспекты

Семинар по WinXPow!

