

Рентгенофазовый анализ

- область применения
- базы данных
- база ICDD PDF2
- системы поиска

Немного истории...

1895 г. - открытие рентгеновских лучей (W.C. Röntgen)

1912 г. - открытие дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах (Max von Laue). Появление рентгеновской кристаллографии.

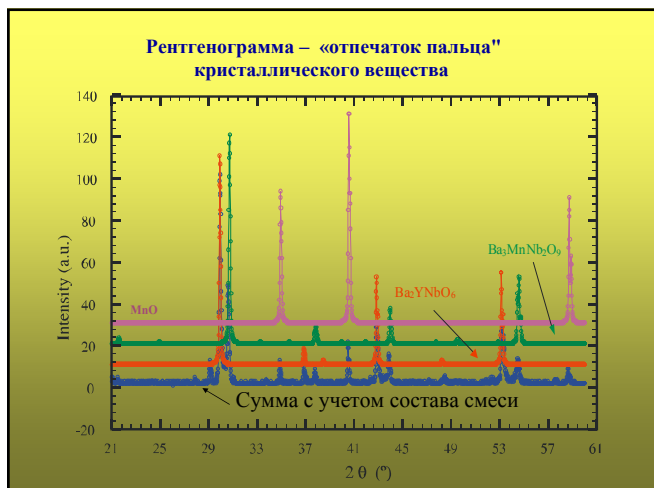
1935 г. - первый порошковый дифрактометр (Le Galley).

1945 г. - порошковый дифрактометр с геометрией по Брэггу-Брентано (Friedman).

1947 г. - первый коммерческий порошковый дифрактометр (North American Philips).

Основы:

1. Рентгенограмма - специфическая характеристика кристаллического вещества.
2. Каждое соединение всегда дает одинаковый спектр.
3. Рентгенограмма смеси есть сумма рентгенограмм чистых веществ.



Область применения:

1. Идентификация известных соединений.
2. Построение фазовых диаграмм.
3. Поиск новых соединений.
4. Контроль технологических процессов.

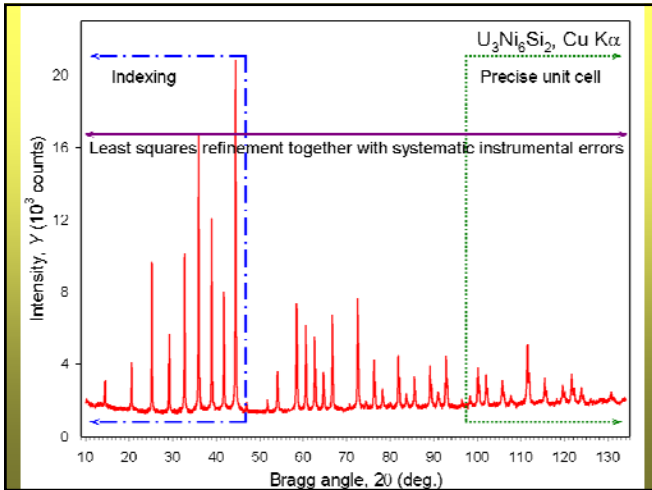
Рентгенограмма - набор межплоскостных расстояний (d , Å) и соответствующих интенсивностей (I)

h	k	l	D	2θ	$I(\text{rel})$	$I(\text{abs})$	$I(\text{int})$	$FWHM$	H	K	L
14	248472	6	1.981	3.04	33	7.68	0.1781	0	1	0	
9	814859	9	0.027	6.16	66	14.78	0.1694	1	0	0	
9	587812	9	2.164	2.66	28	6.36	0.1688	1	1	0	
7	140107	12	3.866	4.38	47	9.89	0.1596	-1	1	0	
5	121028	17	3.024	24.07	258	50.16	0.1472	-1	-1	1	
4	758203	18	6.331	25.94	278	52.98	0.1443	0	1	1	
3	736961	23	7.913	68.18	729	130.34	0.1350	0	-3	1	

$2d \sin\theta = n\lambda$
 θ – зависит от λ .

Интенсивность зависит от:

- способа приготовления образца
- геометрии съёмки
- «природы» вещества (напр. кристалличность)

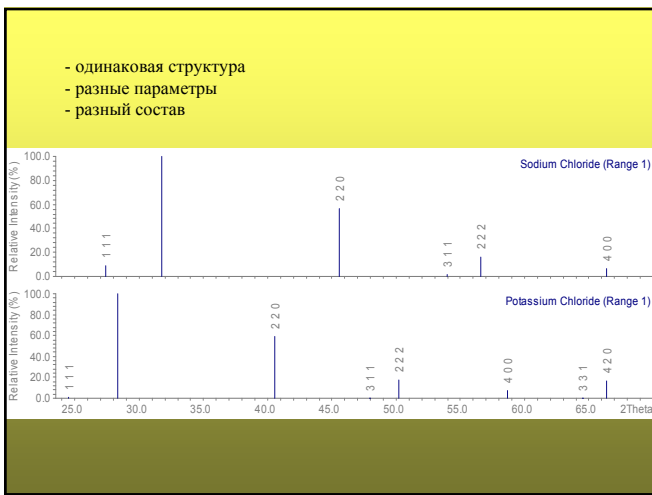


Положение линий определяется:

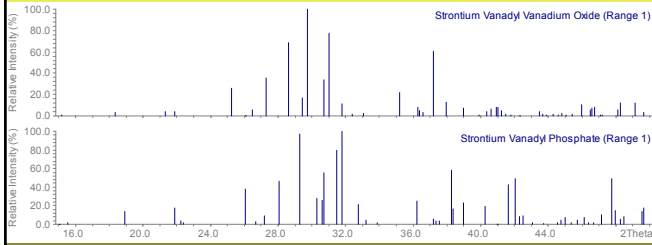
- параметрами элементарной ячейки
- симметрией решётки

Интенсивность линий определяется:

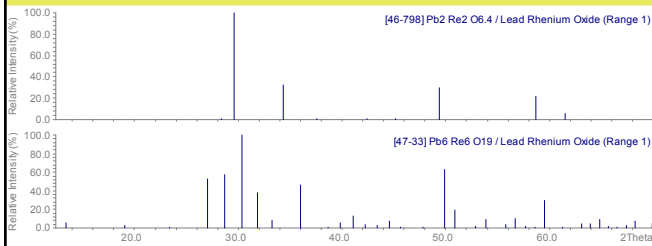
- положением и типом атомов в элементарной ячейке



- одинаковая структура
- близкие параметры
- разный состав



- разная структура
- близкие параметры
- близкий состав



Требования к базе данных

- полнота и правильность представленных данных
- постоянное обновление
- удобная система поиска

Использование баз данных порошковых стандартов



Структурные базы 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

ICSD используется для расчётных стандартов

A comprehensive database of powder diffraction patterns – ICDD PDF

(see: www.icdd.com)

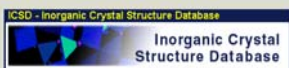
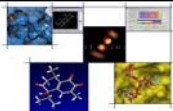


Release 2005

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

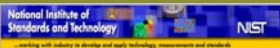
(International Centre for Diffraction Data)

Five Database Collaborations Utilized in the Powder Diffraction File



Cambridge Structural Database

Entry Source	2007 PDF-2	2007 PDF-4+	2007 PDF-4/Minerals	2007 PDF-4/Organics
00-ICDD	100,511	100,511	10,683	28,677
01-ICSD	88,996	66,580	11,404	1,644
02-CSD	0	0	0	262,019
03-NIST	10,067	5,123	85	15
04-LPF	0	100,018	3,689	0
Release 2007	199,574	272,232	25,861	312,355
Release 2006	186,107	254,873	19,254	286,464



Linus Pauling File

PDF-2 база

- 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 2005г. содержит ~172,230 активных рентгенограмм
- Contains SINGLE PHASE patterns!!
- Сейчас доступна в двух форматах:
 - CD-ROM диск
 - Книги (Sets 1-51 – только экспериментальные рентгенограммы)

С 1950 г. файлы выходят ежегодно (1995-1950=45 Set).

С 1980 г. каждый файл содержит 1500 неорганических стандартов и до 500 органических.

Если номер отсутствует ⇒ карточка заменена более достоверной.

Cards → Fiche → Tape → Disk → CD-ROM

Состав некоторых подбаз для 42-го и 50-го “ящика”

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

44-258



SbSBr	d.θ	Int.	hkl	d.θ	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
	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/L _α 3.02	3.673	6	011	1.7955	12	411
Ref. Antipov, E., Putin, S., Shpanchenko, R., Moscow State University, Moscow, Russia. ICDD Grant-in-Aid (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
D. 4.876 D ₁₀₀ SS/FOM F ₅₀₀ =158(005.36)	2.7413	12	211	1.5935	3	160,431
Color Orange	2.6430	16	310	1.5860	4	312
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, Imaishina, T., Uchinokura, K., <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 24 600 (1985). Silicon used as external standard. PSC: oP12	2.5307	3	240	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 following card.

Формат карточки PDF-2 (пакет WinXPow)

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

Lead Vanadium Oxide Phosphate
Pb3 (P V O8)

Rad.: CuKα1 (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

Формат карточки PDF-1 (пакет WinXPow)

PDF_Number: [81-1286] Wavelength: 1.54060

Chemical formula:

Pb3 (P V O8)

Chemical name:

Lead Vanadium Oxide Phosphate

I/Icor: 8.52 QM: C Sys: R

D_space 2Theta Int.

1	6.8015	13.006	1
2	4.7533	18.652	33
3	4.4081	20.128	7
4	3.5290	25.216	30
5	3.4007	26.184	0
6	3.1326	28.470	100
7	2.8220	31.681	83
8	2.6066	34.377	0
9	2.5034	35.841	2
10	2.4266	37.016	5
11	2.3766	37.824	5
12	2.2670	39.729	7

Оценка "качества" стандарта

Знак "++"

1. Химически охарактеризован.
2. Интенсивности измерены инструментально.
3. Хороший диапазон и сглаженный разброс интенсивностей
4. Линии с $d \leq 2.50E : 2.222E$. $d \leq 1.200E : 1.111E$.
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 "+"

1. 1-3,6 выполняются менее жестко.
2. Линии с $d \leq 2.00E : 1.111E$.
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.

Знак "0"

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

Отсутствие знака

Не выполняются критерии *, i, O.

Знак "C"

Рентгенограмма рассчитана из структурных данных

Что мешает сделать РФА?

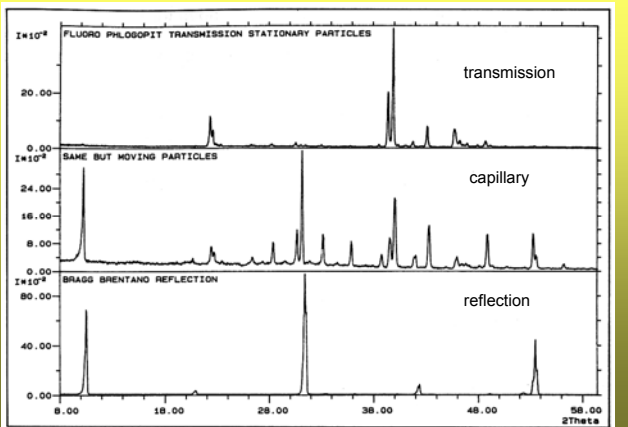
Ошибки в определении углов 2θ :

- плохо снятый эксперимент ☹
- плохой промер хорошо снятого эксперимента ☺

Ошибки в определении интенсивностей:

- преимущественная ориентация кристаллитов (текстура)

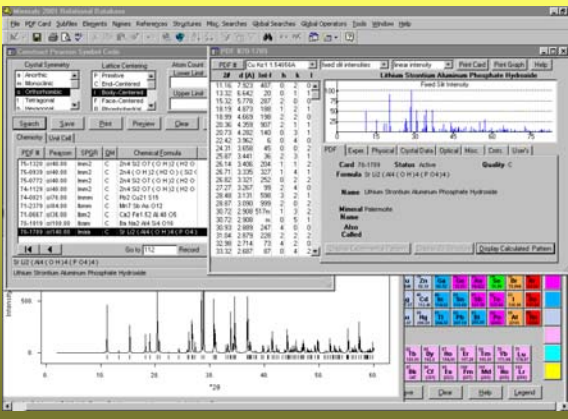
Преимущественная ориентация (текстура) и геометрия съемки



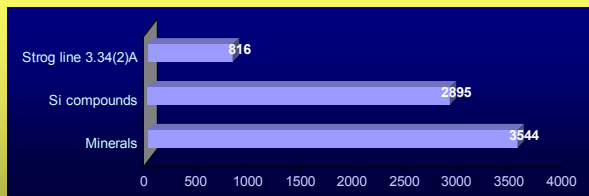
Системы поиска для PDF2 базы

Index	ввод	Параметры поиска
Alphabetic	Формула	Символы химических элементов
Hanavalt	I/d	3 сильные линии
Fink	d/I	первые 8 линий
OFGI	Функциональные группы	Комбинация органических функциональных групп
Boolean		d-расстояния, химия, сильные линии, физические свойства, функциональные группы и т.д.

Новая версия базы - PDF-4



Boolean search example



Всего 'Inorganic File': 96354

A 'and' B 'and' C = 27

Параметры для автоматического поиска по базе

Критерии близости по θ и I :

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

где n - общее число линий на рентгенограмме;
s - для стандарта
o - для наблюдаемой линии

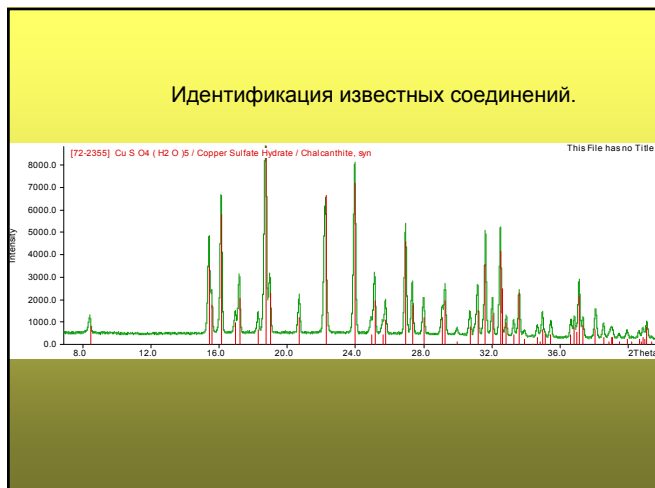
Дополнительные условия:

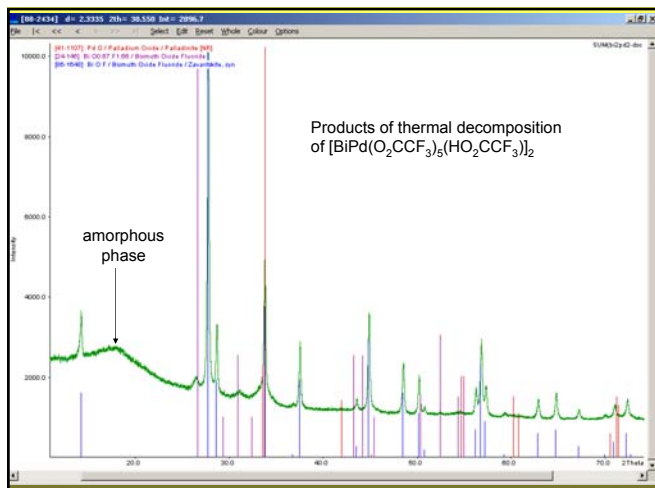
- №№ включенных (исключенных) стандартов
- Элементы и/или функциональные группы, которые присутствовать (или должны отсутствовать).
- Число найденных линий

Задача № 117
Дата сдачи: 01.04.00
ФИО: П.Петров

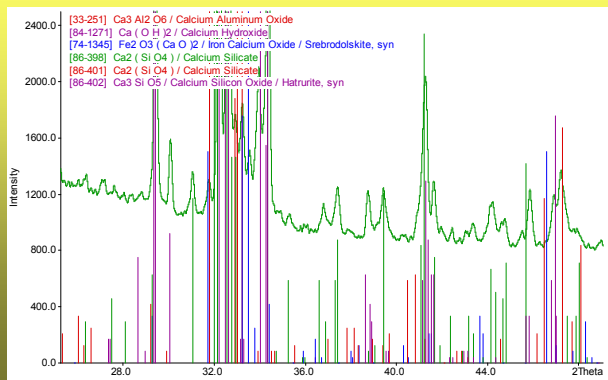
Исходная рентгенограмма		Стандарт Al ₂ O ₃ Карточка 10-173		Стандарт K1 Карточка 4-471	
d, E	I, %	d, E	I, %	d, E	I, %
4.070	20			4.080	42
3.540	40			3.530	100
3.475	80	3.479	75		
2.550	100	2.552	90		
2.500	30			2.498	70
2.133	10			2.131	29
2.083	100	2.085	100		

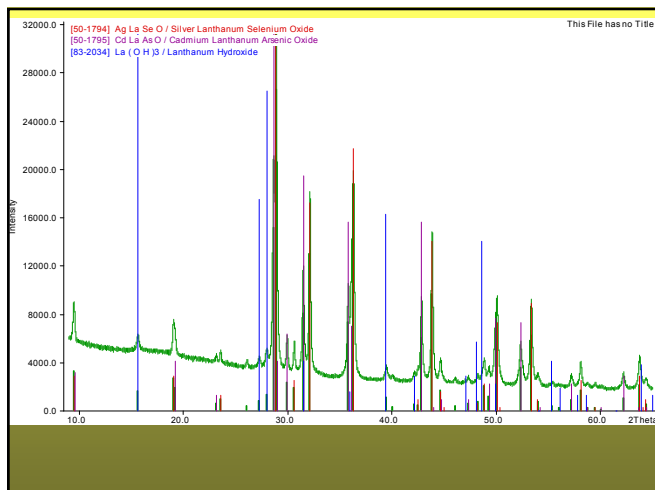




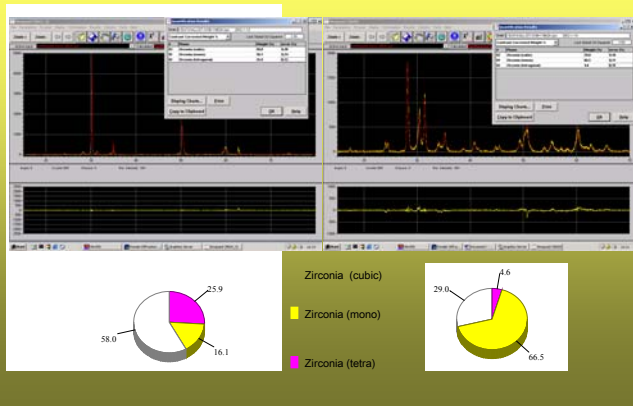


Фазовый анализ клинкера





Количественный анализ полиморфизма ZrO₂





FIT.exe - профильный анализ

- поиск пиков
- МНК
- сохранение файла с пиками

SEARCH.exe - РФА

- загружаем *.pks & *.raw
- поиск по сильным линиям (Hanavalt)
- оформляем задачу

