



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Качественный рентгенофазовый анализ.

Базы данных ICDD+COD.

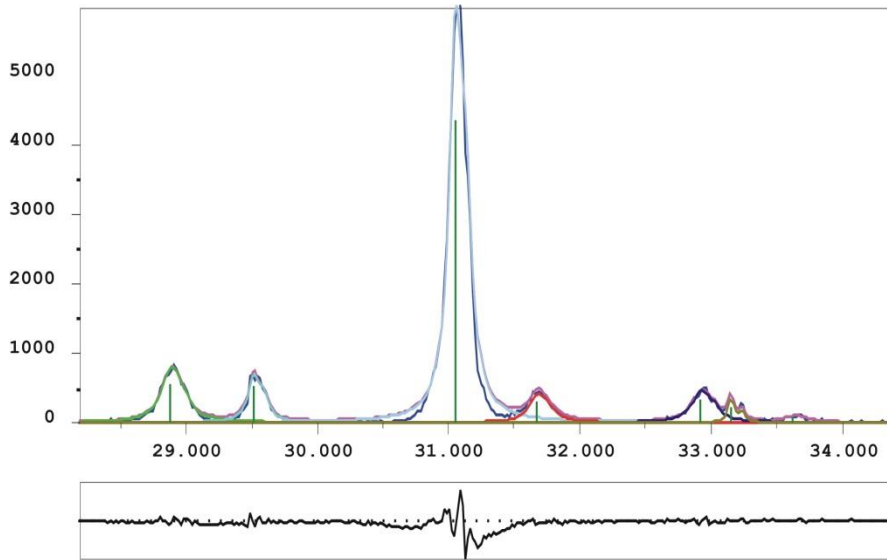
Наши планы 2025

Тип	№	Тема	Дата
Лекция	9	Качественный РФА	06.10.2024
Лекция	10	Индицирование дифрактограмм	08.10.2024
Практикум	1	Профильный анализ и индицирование	13.10.2024
Лекция	11	Решение структур	15.10.2024
Лекция	12	Метод Ритвельда	20.10.2024
Лекция	13	Дифракция на несовершенных кристаллах	22.10.2024
Практикум	2	Анализ методом ЛеБея + решение	27.10.2024
Практикум	3	Уточнение структуры	29.10.2024
Лекция	14	Количественный РФА	03.11.2024
Контрольная	2	Вторая часть курса	05.11.2024

Содержание

1. Качественный РФА.
2. Базы данных ICDD+COD
3. Некоторые практические аспекты

0.1 Профильный анализ - результаты



Профильный анализ:

$$I_{theor}(2\theta) = B(\theta) + \sum_i P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta)$$

Наилучшая оценка качества уточнения

– по виду разностной дифрактограммы!

Для качественной рентгенограммы $R_p \sim 1 - 3 \%$, $\chi^2 = 0.8 - 2$

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)

0.1 Профильный анализ - результаты

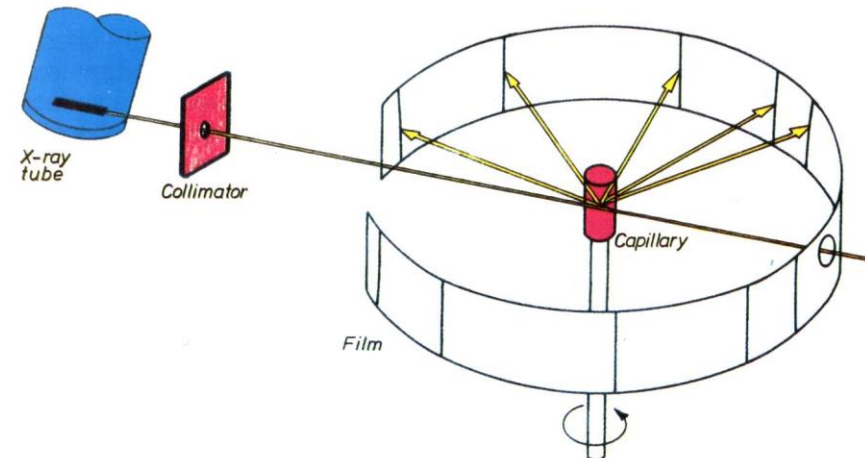
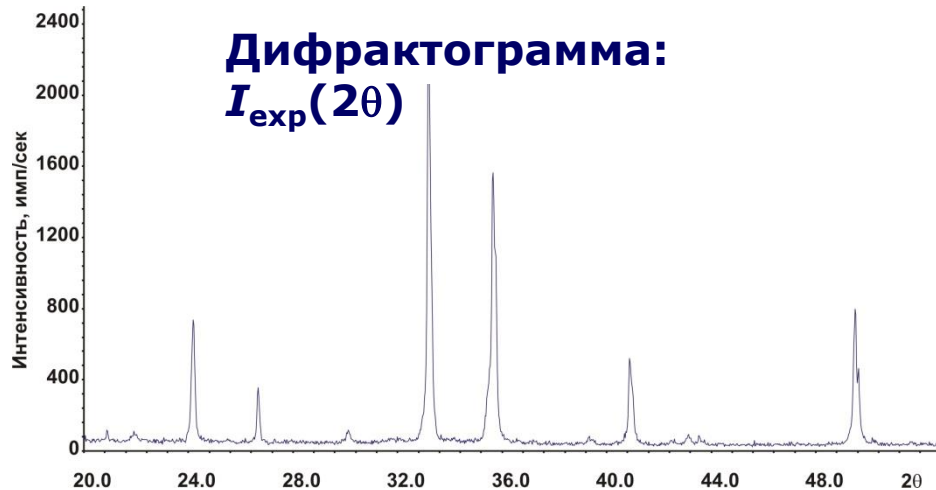
Результат профильного анализа (файл *.pft в WinXPow)

!	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	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. 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 ☺

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. Для порошка - 1D проекция 3D картины.



1. Физические основы РФА.

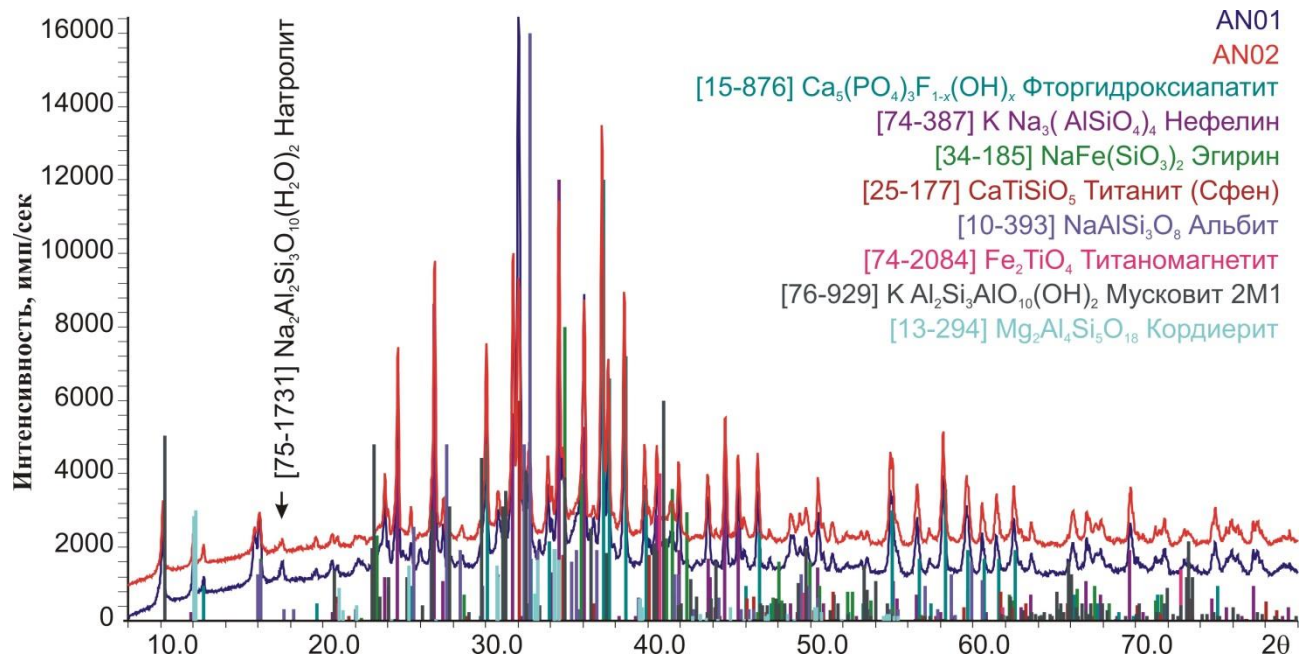
1. Распределение $\rho(r)$ уникально для каждого соединения.
2. $\rho(r) \leftrightarrow$ расположение атомов
2. От периодичности $\rho(r)$ (параметров ячейки кристалла) зависит положение максимумов.
3. От вида функции $\rho(r)$ (распределения атомов) внутри ячейки зависит интенсивность максимумов.
4. 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.
2. Дифрактограмма смеси фаз = суперпозиция дифрактограмм отдельных фаз.
3. Относительные интенсивности максимумов от разных фаз связаны с содержанием фаз в смеси – ключ к количественному РФА.
4. 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

	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)

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 2013г. содержит ~ 300,000 активных рентгенограмм
- Сейчас доступна в двух форматах:
 - DVD-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 O)
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	oI40.00	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

PDF # Cu Kα1 1.54056Å 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

0. 500.

0. 10. 20. 30. 40. 50. 60.

°2θ

Periodic Table

ave Clear Help Legend

2. Базы данных ICDD.

Каждому стандарту присваивается уникальный номер: XX-YYY-ZZZZ (шкаф – ящик – номер).



44-258

SbSBr	d,θ			d,θ		
	Int.	hkl	Int.	hkl		
Antimony Bromide Sulfide	26	110	22	002		
	3	020	5	150,420		
	27	120	2	112		
	9	200	13	241,331		
	16	210	<1	401		
Rad. CuKα 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.						
	6	011	12	411		
	4	111	5	250		
	9	220	<1	151		
	1	130	1	222		
	100	121	3	431		
	15	201	2	060,510		
	12	211	3	160,431		
	16	310	4	312		
	3	230	1	440		
	16	031	<1	232		
	4	221	3	042		
	7	040	3	322		
	12	131	1	142,260		
	9	320	<1	351		
	2	140	2	530		
	3	311	2	242,332		
	8	330	<1	261		
	1	400	<1	360		
	1	321	1	531		
	5	141	2	152		

See follwing card.

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 $d \leq 2.50 \text{ \AA} : 2.222 \text{ \AA}$. $d \leq 1.200 \text{ \AA} : 1.1111 \text{ \AA}$.
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 неиндицированных, примесных линий или линий, не соответствующих погасаниям.

Знак "I".

1. 1-3,6 выполняются менее жестко.
2. Линии с $d \leq 2.00 \text{ \AA} : 1.111 \text{ \AA}$.
3. Нет линий с $|\Delta 2\theta| \geq 0.2^\circ$.
4. Средняя величина $|\Delta 2\theta| \leq 0.06^\circ$.
5. Неиндицированных, 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. Неиндцированных, примесных линий или линий, не соответствующих погасаниям >3 .
3. Одна из 3-х сильнейших линий непроиндцирована.

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

2.1 База данных COD.

← → ↻ crystallography.net/cod/search.html ☆ ⚡ ⚙ 🔍 📄 📁 📂 📅 📆 📇 📈 📉 📊 📋 📌 📍 📎 📏 📐 📑 📒 📓 📔 📕 📖 📗 📙 📚 📛 📜 📝 📞 📟 📠 📡 📢 📣 📤 📥 📦 📧 📨 📩 📪 📫 📬 📭 📮 📯 📰 📱 📲 📳 📴 📵 📶 📷 📸 📹 📺 📻 📼 📽 📾 📿 📰 📱 📲 📳 📴 📵 📶 📷 📸 📹 📺 📻 📼 📽 📾 📿



Crystallography Open Database

COD Home

Home
What's new?

Accessing COD Data

Browse
Search
Search by structural
formula

Add Your Data

Deposit your data
Manage depositions
Manage/release
prepublications

Documentation

COD Wiki
Obtaining COD
License
Querying COD
Citing COD
COD Mirrors
Advice to donators
Useful links

Search

(For more information on search see the [hints and tips](#))

Search by COD ID:		Search
-------------------	----------------------	--------

OpenBabel FastSearch:	Enter SMILES :	
		Search

Note: substructure search by SMILES is currently available in a subset of COD containing 207871 structures.

text (1 or 2 words)		
journal		
year		
volume		
issue		
DOI		

<https://www.crystallography.net>

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.

$$F_{\theta} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \left| \theta_i^{std} - \theta_i^{exp} \right|}{n_{coinc} \Delta \theta}$$

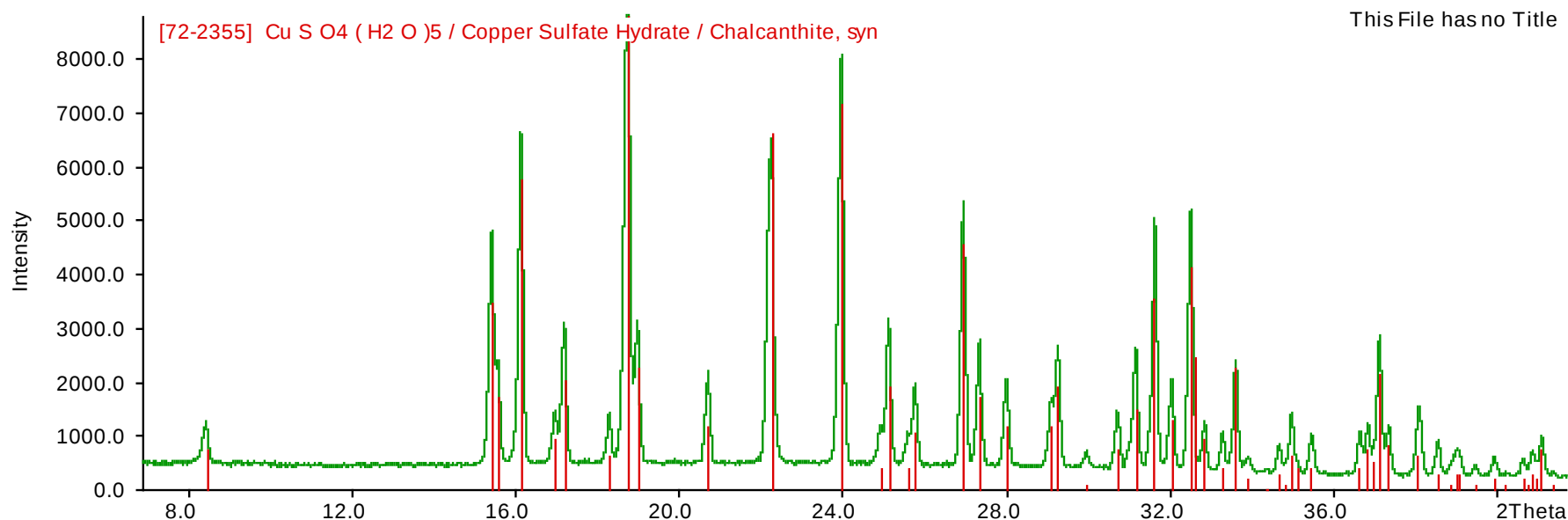
где n - общее число линий на рентгенограмме;
std - для стандарта
exp - для наблюдаемой линии

Аналогичный критерий можно ввести и для интенсивностей...

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

3. Некоторые практические аспекты

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

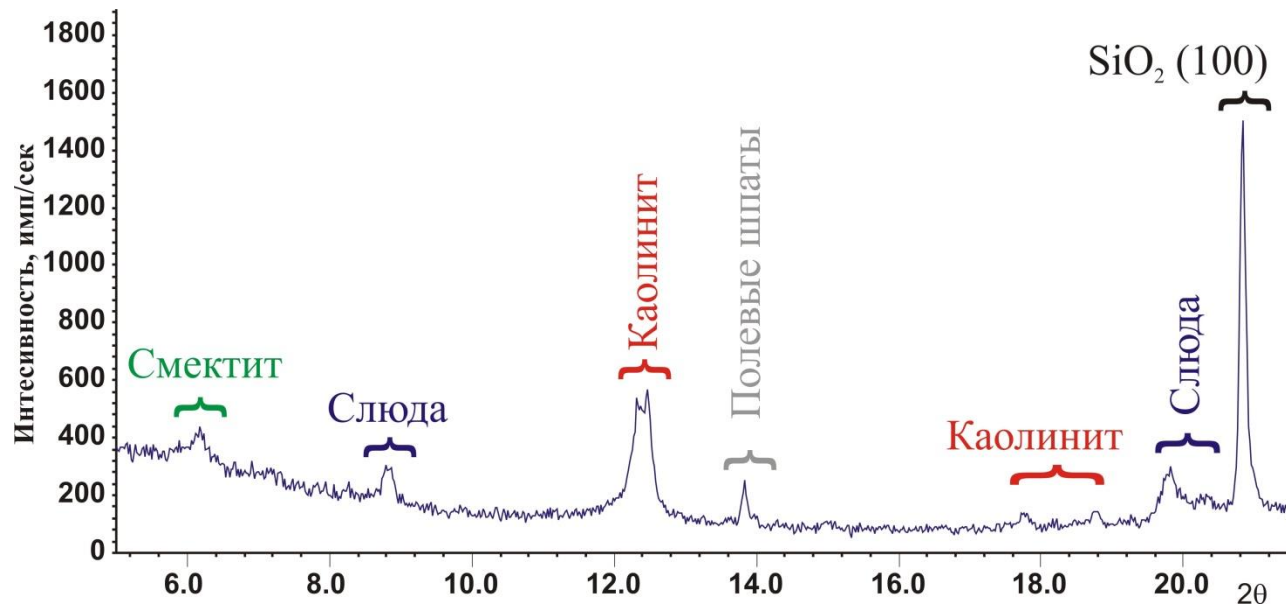


Критерии соответствия:

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

3. Некоторые практические аспекты

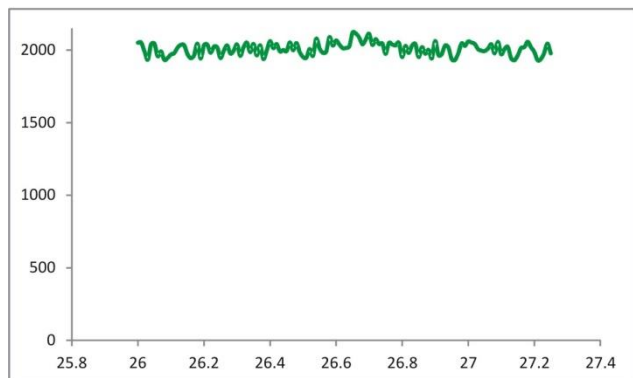
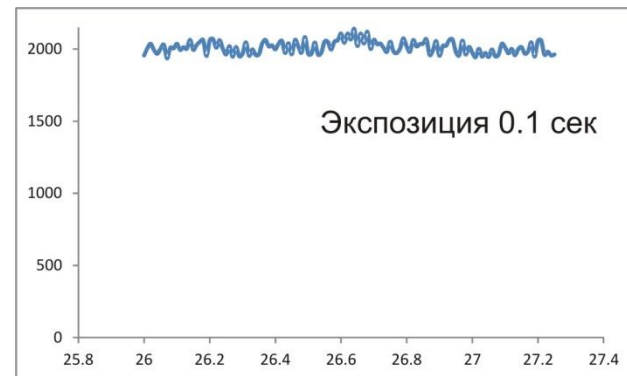
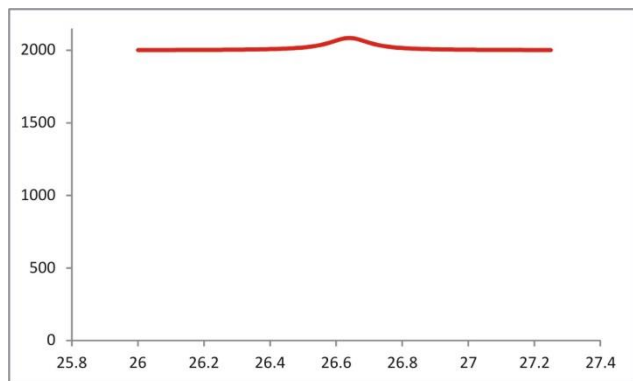
Анализ микропримесей: иногда наблюдается 1-2 рефлекса.



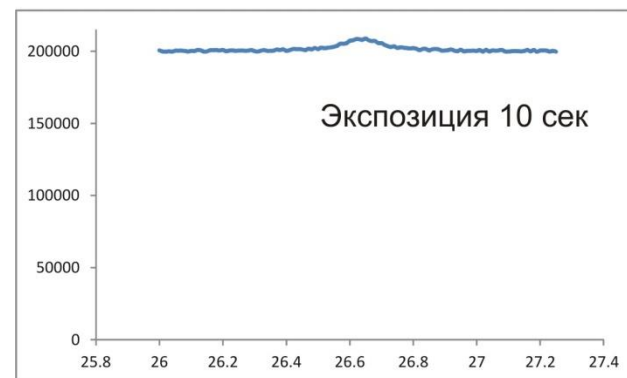
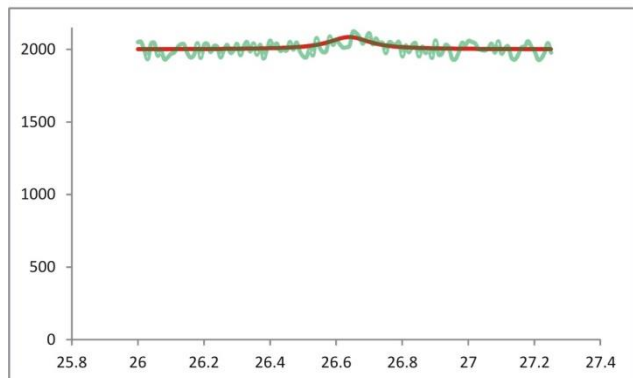
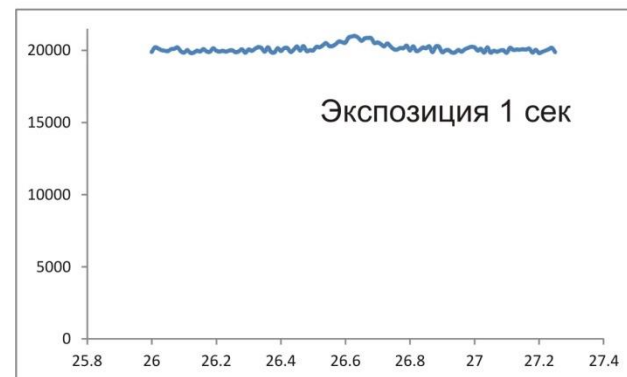
- Многие рефлексy не видны – точная идентификация затруднена!
- Легко перепутать с рефлексами от основных фаз.
- Ситуация крайне усложняется при перекрывании рефлексов.
- Будьте особенно аккуратны при определении микропримесей.

3. Некоторые практические аспекты

Анализ микропримесей: малые интенсивности сигнала

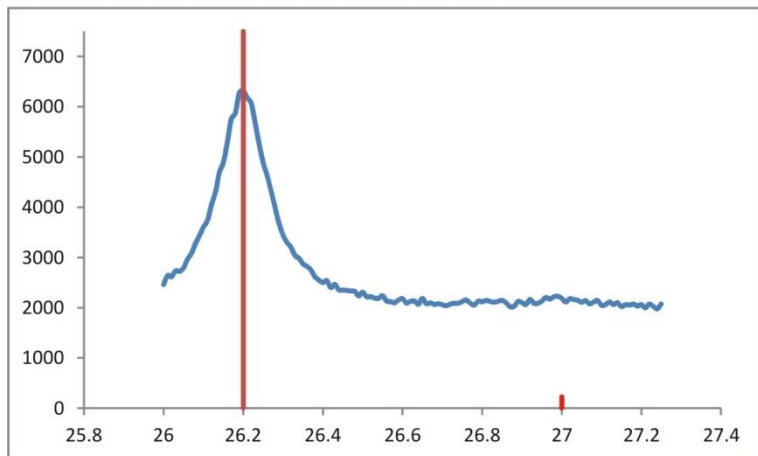
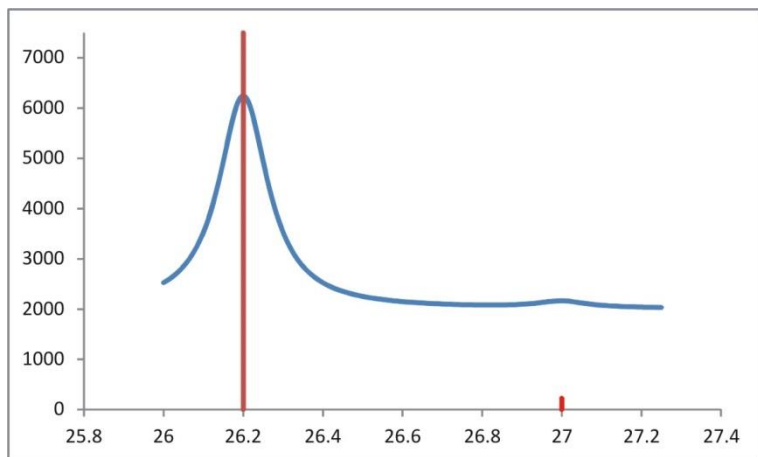


Съемка лучшего
качества для
анализа
микропримесей!

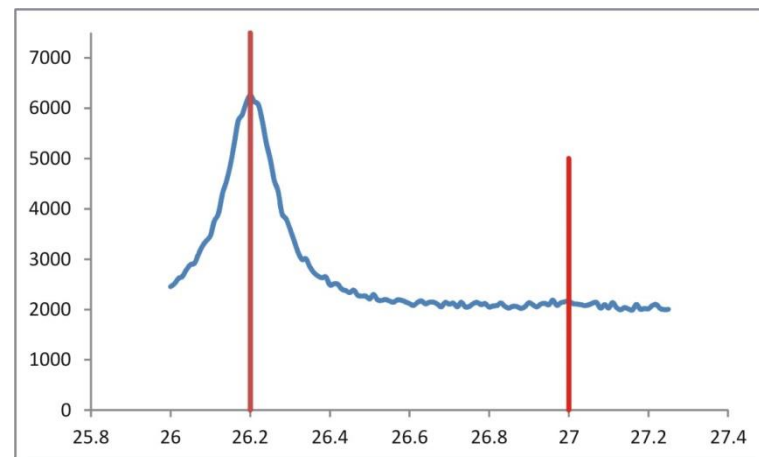


3. Некоторые практические аспекты

Данные не
противоречат
присутствию
примеси



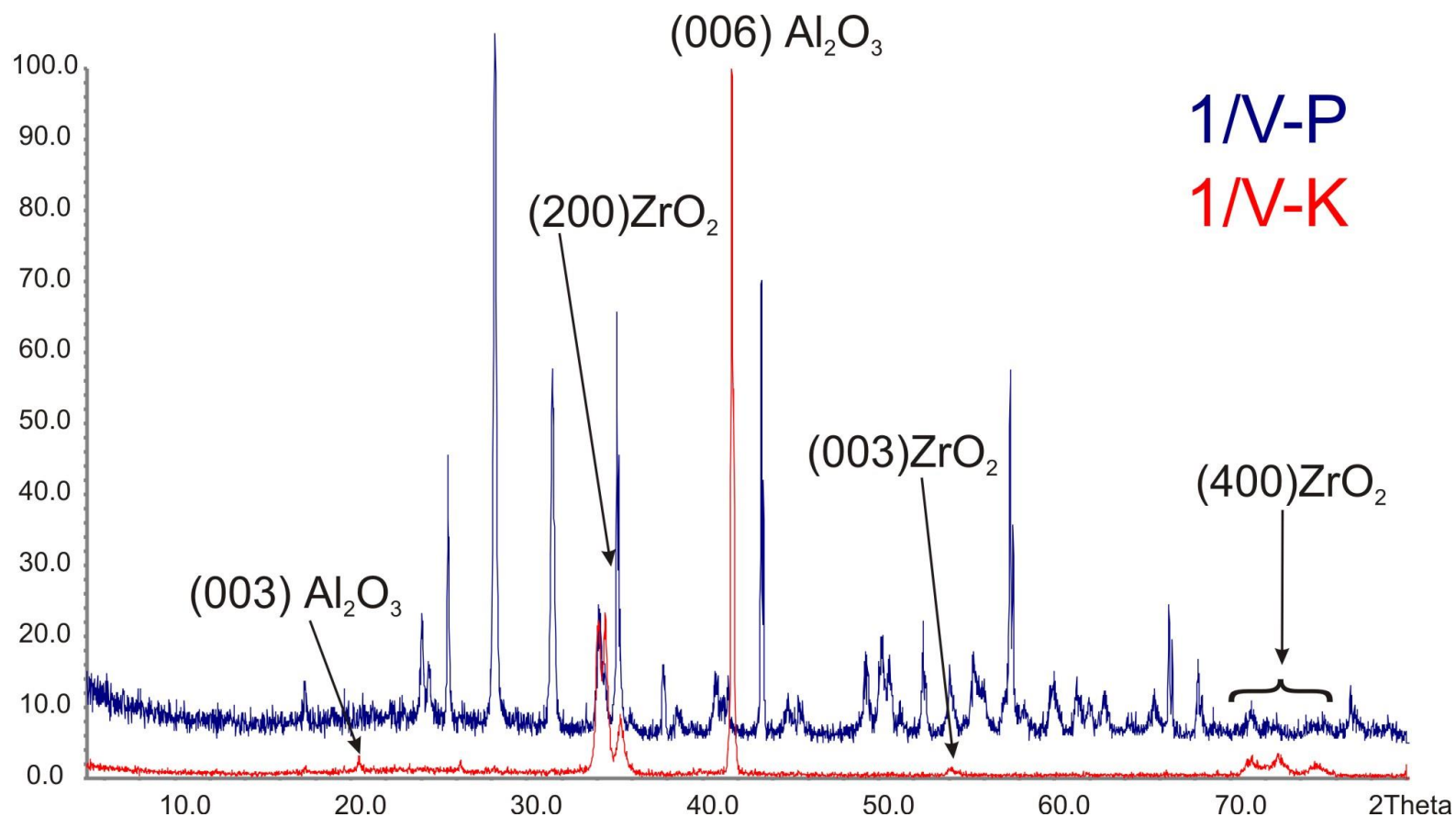
Примесь,
вероятно,
отсутствует



Помните про
использование
всей информации
об образце!

3. 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