

Dyfrakcja rentgenowska (XRD) w analizie fazowej

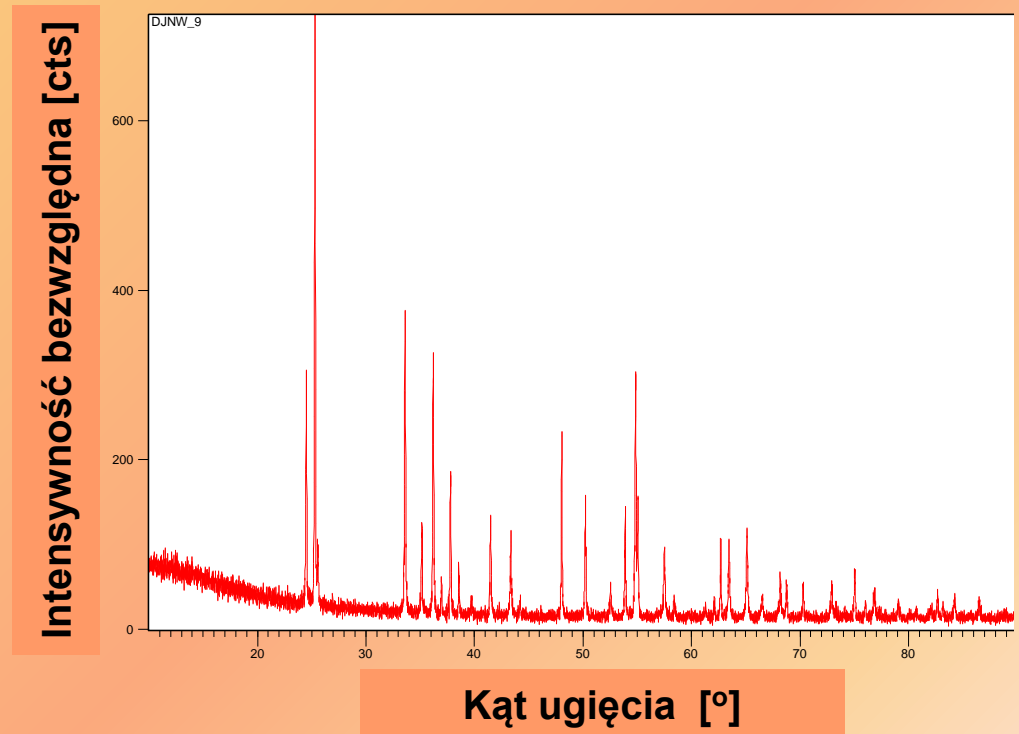
Wykład 7

1. Opracowanie wyników pomiaru XRD.
2. Korzystanie z kart identyfikacyjnych.
3. Parametry sieciowe a układ krystalograficzny.
4. Wskaźnikowanie rentgenogramów.
5. Metoda różnic wskaźnikowania rentgenogramów substancji z układu regularnego.
6. Metoda ilorazów wskaźnikowania rentgenogramów substancji z układu regularnego.
7. Wyznaczanie parametrów komórki elementarnej substancji z różnych układów krystalograficznych.
8. Możliwość określenia typu sieci Bravais'a na podstawie wywskaźnikowanych rentgenogramów.
9. Gęstość rentgenowska.

Rentgenogram (dyfraktogram) – wynik pomiaru XRD w technice licznikowej, najczęściej w postaci wykresu;

- wynik pomiaru intensywność promieniowania ugiętego w funkcji kąta ugięcia,

-zależność intensywności bezwzględnej (poziomu zliczeń [cts]) od kąta ugięcia [°].



Co możemy odczytać z rentgenogramu?

1. Czy próbka jest amorficzna czy krystaliczna?

2. Jeśli próbka jest krystaliczna:

➤ Położenia refleksów (kąty 2θ),

➤ Intensywność refleksów

intensywność bezwzględna [cts];

intensywność względna [%];

$$I_w = I_{bw(n)} / I_{bw(max)} * 100\%; \quad I_w = P_{bw(n)} / P_{bw(max)} * 100\%$$

pole pod pikiem;

➤ Szerokość połówkowa refleksu,

➤ Profil (symetryczność) refleksu.

Lista pików (danych pomiarowych) opracowana na podstawie rentgenogramu

No.	Pos. [°]	d[Å]	d _{card} [Å]	Δd [Å]	High [cts]	Rel. Int. [%]	Rel.Int [%]	ΔI [%]	phase	hkl	FWHM [°]	Area [cts*°]
1	20,8496	4,25710	4,25478		2721,83	21,1	21,8		SiO ₂	100	0,0520	196,15
2	26,6316	3,34450	3,34321		12956,89	100,0	100,0		SiO ₂	101	0,0520	1003,34
3	36,5359	2,45740	2,45650		746,87	5,8	6,8		SiO ₂	110	0,0662	63,08
4	39,4582	2,28187	2,28123		504,67	3,9	6,8		SiO ₂	012	0,0645	41,99
5	40,2803	2,23717	2,23636		259,91	2,0	3,2		SiO ₂	111	0,0737	24,46
6	42,4424	2,12808	2,12739		409,79	3,2	4,8		SiO ₂	200	0,0677	35,74
7	45,7907	1,97995	1,97957		629,67	4,9	2,6		SiO ₂	021	0,0660	55,95
8	50,1279	1,81833	1,81777		993,16	7,7	10,1		SiO ₂	112	0,0790	99,88
9	54,8608	1,67213	1,67160		438,54	3,4	3,8		SiO ₂	202	0,0724	40,74
10	55,3112	1,65957	1,65906		91,83	0,7	1,3		SiO ₂	103	0,0872	10,04
11	59,9481	1,54181	1,54138		703,72	5,4	7,1		SiO ₂	211	0,0878	77,12

Dane zawarte w kartach identyfikacyjnych

Name and formula

Reference code: 01-075-0443
Mineral name: Quartz
ICSD name: Silicon Oxide
Empirical formula: O₂Si
Chemical formula: **SiO₂**

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P3121
Space group number: 152
a (Å): 4,9130
b (Å): 4,9130
c (Å): 5,4050
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 120,0000
Calculated density (g/cm³): 2,65
Volume of cell (10⁶ pm³): 112,98
Z: 3,00
RIR: 3,04

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Modelled additional pattern
Pharmaceutical
Quality: Calculated (C)

Comments

Additional pattern: See PDF 46-1045.
ICSD collection code: 029122
Test from ICSD: No R value given.
At least one TF missing.

References

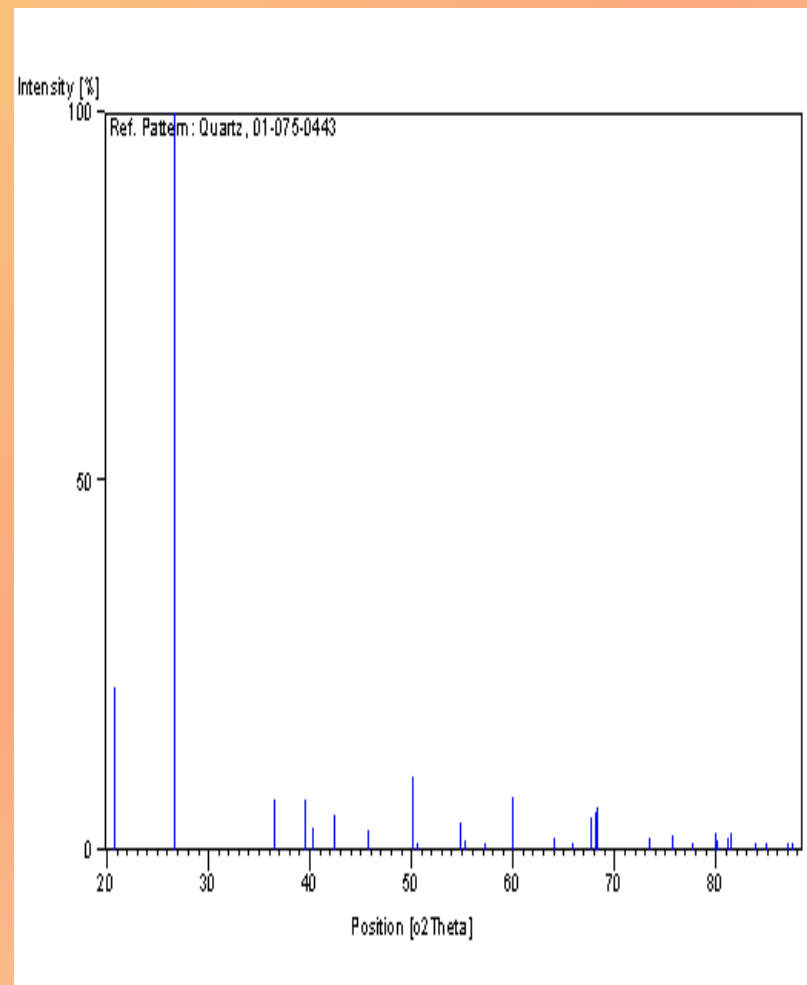
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Brill, R., Hermann, C., Peters, C., *Naturwissenschaften*, **27**, 676, (1939)

Dane zawarte w kartach identyfikacyjnych cd.

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4,25478	20,861	21,8
2	1	0	1	3,34321	26,642	100,0
3	1	1	0	2,45650	36,550	6,8
4	0	1	2	2,28123	39,470	6,8
5	1	1	1	2,23636	40,296	3,2
6	2	0	0	2,12739	42,457	4,8
7	0	2	1	1,97957	45,800	2,6
8	1	1	2	1,81777	50,145	10,1
9	0	0	3	1,80167	50,624	0,3
10	2	0	2	1,67160	54,880	3,8
11	1	0	3	1,65906	55,330	1,3
12	2	1	0	1,60816	57,240	0,2
13	2	1	1	1,54138	59,967	7,1
14	1	1	3	1,45281	64,040	1,6
15	2	1	2	1,38198	67,751	4,3
16	0	2	3	1,37487	68,149	5,1
17	3	0	1	1,37182	68,322	5,8
18	0	1	4	1,28786	73,471	1,6
19	0	3	2	1,25583	75,668	1,9
20	2	2	0	1,22825	77,681	0,9
21	1	2	3	1,19974	79,891	2,2
22	2	2	1	1,19771	80,053	1,3
23	1	1	4	1,18395	81,177	1,7
24	3	1	0	1,18006	81,501	2,4
25	3	1	1	1,15291	83,847	0,9

Stick Pattern



Przykładowy fragment karty identyfikacyjnej

14-0696		Wavelength = 1.5405							
BPO₄		d (Å)	Int	h	k	l			
Boron Phosphate		3.632	100	1	0	1			
Rad.: CuKα1	λ: 1.5405	Filter	d-sp: Guinier 114.6	3.322	4	0	0	2	
Cut off:	Int.: Film	I/Icor.: 3.80	3.067	4	1	1	0		
Ref: De Wolff. Technisch Physische Dienst. Delft		2.254	30	1	1	2			
The Netherlands. ICDD Grant-In-Aid		1.973	2	1	0	3			
		1.862	8	2	1	1			
Sys.: Tetragonal	S.G. I $\bar{4}$ (82)	1.816	4	2	0	2			
a: 4.338	b:	c: 6.645	A:	C: 1.5318	1.661	1	0	0	4
α:	β:	γ	Z: 2	mp:	1.534	2	2	2	0
		1.460	8	2	1	3			
Ref: Ibid		1.413	1	3	0	1			
		1.393	1	2	2	2			
Dx: 2.809	Dm:	SS/FOM:F ₁₈ =89(.0102 . 20)	1.372	2	3	1	0		
		1.319	4	2	0	4			
PSC: tI12. To replace 1-519. Deleted by 34-0132.		Mwt: 105.78	1.271	1	1	0	5		
Volume [CD]: 125.05		1.268	2	3	1	2			
		1.211	2	3	0	3			
		1.184	2	3	2	1			

2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

All rights reserved. PCPDFWIN v.2.3

Obliczanie parametrów komórki elementarnej

Położenie refleksu zależy wyłącznie od **struktury** substancji krystalicznej - **odległości międzyplaszczynowych** występujących w danej sieci krystalicznej z określonego układu krystalograficznego; pośrednio od parametrów komórki elementarnej:

np.: dla układu regularnego: $1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$
dla układu heksagonalnego:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Układ refleksów jednoznacznie charakteryzuje każdą substancją krystaliczną (nie istnieją dwie różne fazy krystaliczne o takich samych rentgenogramach).

Znając d oraz hkl można wyliczyć parametry sieciowe.

$$\begin{array}{c}
 h/a \\
 k/b \\
 l/c
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{ccc}
 h/a & \cos\gamma & \cos\beta \\
 k/b & 1 & \cos\alpha \\
 l/c & \cos\alpha & 1
 \end{array} \right| \\
 +k/b \\
 +l/c
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{ccc}
 1 & h/a & \cos\beta \\
 \cos\gamma & k/b & \cos\alpha \\
 \cos\beta & l/c & 1
 \end{array} \right| \\
 +l/c
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{ccc}
 1 & \cos\gamma & h/a \\
 \cos\gamma & 1 & k/b \\
 \cos\beta & \cos\alpha & l/c
 \end{array} \right|
 \end{array}$$

$$1/d_{hkl}^2 =$$

$$\begin{array}{c}
 \left| \begin{array}{ccc}
 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\
 \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\
 \cos\beta & \cos\alpha & 1
 \end{array} \right|
 \end{array}$$

Po uwzględnieniu wzoru Braggów wzór przyjmuje postać:

$$h/a \begin{vmatrix} h/a & \cos\gamma & \cos\beta \\ k/b & 1 & \cos\alpha \\ l/c & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix} + k/b \begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos\beta \\ \cos\gamma & k/b & \cos\alpha \\ \cos\beta & l/c & 1 \end{vmatrix} + l/c \begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & h/a \\ \cos\gamma & 1 & k/b \\ \cos\beta & \cos\alpha & l/c \end{vmatrix}$$

$$\sin^2 \theta = n^2 \lambda^2 / 4$$

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}$$

Dla układów prostokątnych

$$\sin^2 \theta = n^2 \lambda^2 / 4 \cdot (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)$$

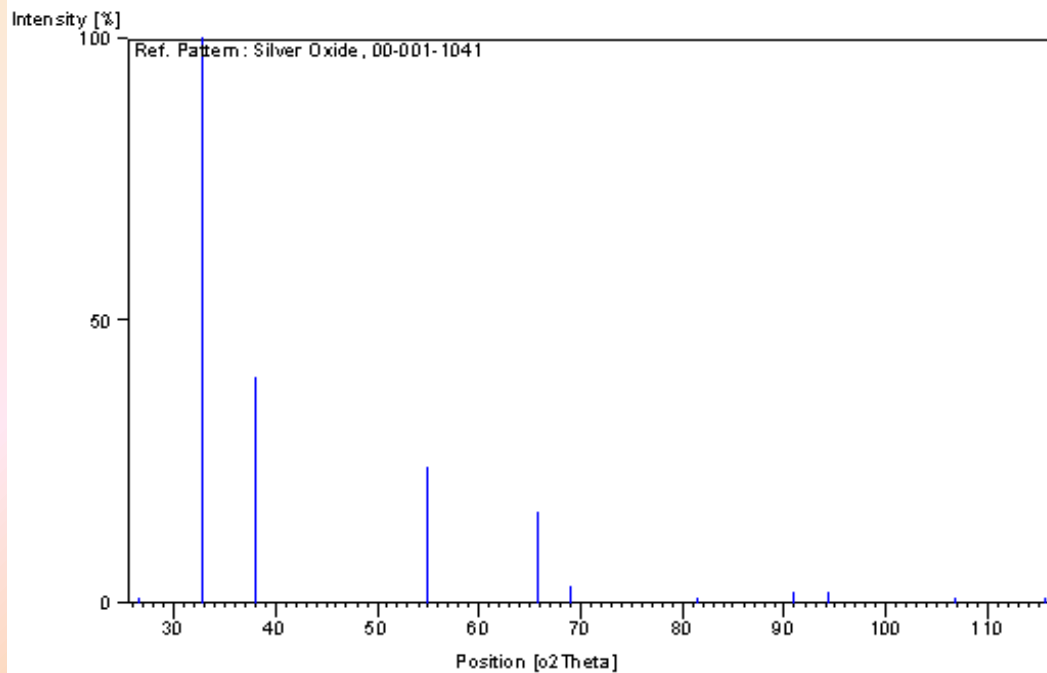
Wyznaczanie parametrów komórki elementarnej

układ krystalograficzny	parametry	uwagi
regularny	a	
heksagonalny	a, c	układy dwóch równań
tetragonalny	a, c	układy dwóch równań
ortorombowy	a, b, c	układy trzech równań
jednoskośny	a, b, c, γ	układy czterech równań
trójskośny	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	układy sześciu równań

Parametry sieciowe są wyznaczone tym dokładniej, im więcej równań (układów równań) utworzymy (im większą ilością danych pomiarowych dysponujemy).

Wskaźnikowanie rentgenogramu – dobieranie wskaźników Millera dla poszczególnych refleksów na rentgenogramie (dla jakiej rodziny płaszczyzn sieciowych (hkl) uzyskujemy refleks o położeniu 2θ ?; dla jakiej rodziny płaszczyzn sieciowych (hkl) odległość międzypłaszczyznowa wynosi d_{hkl} ?)

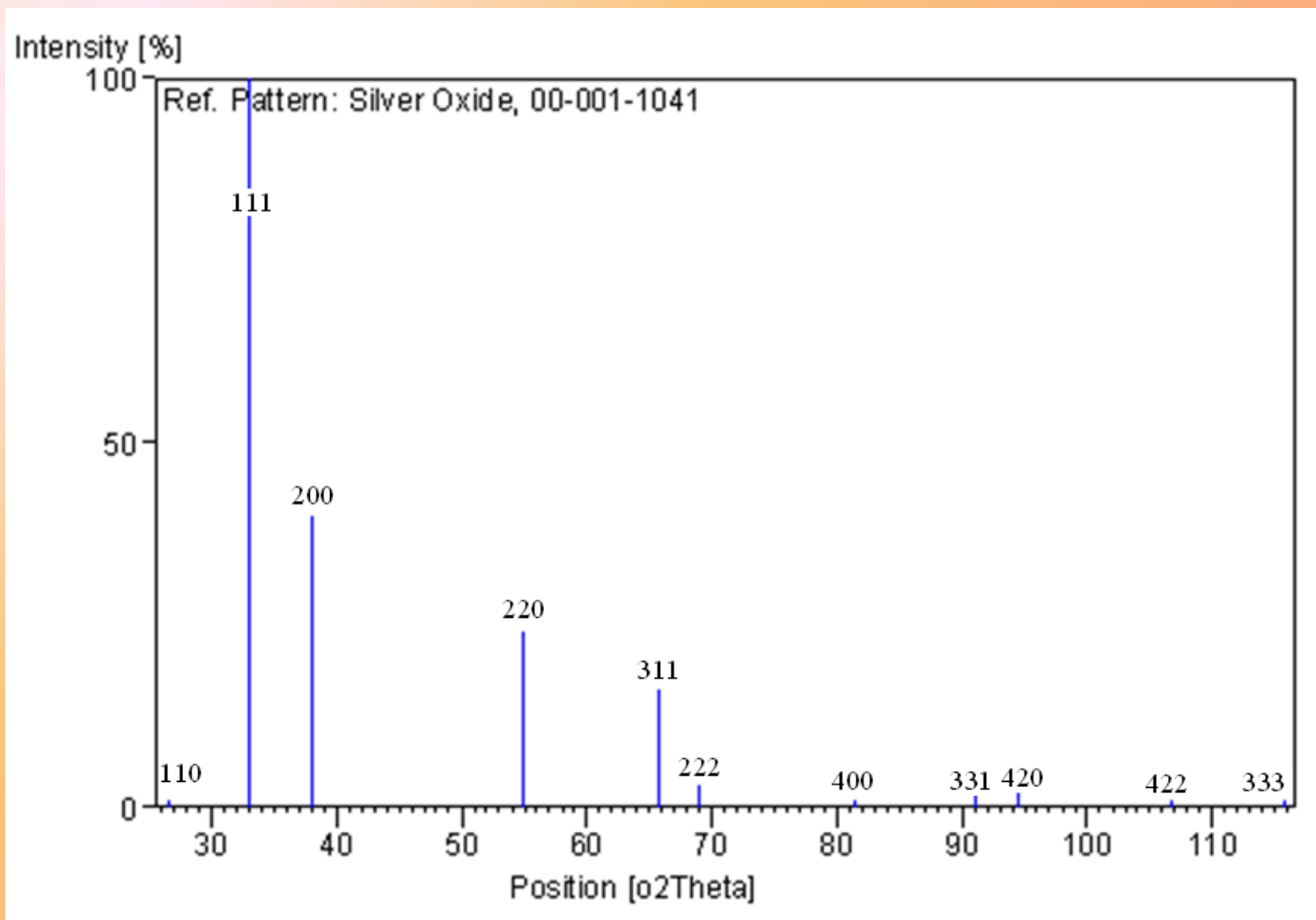
- 1. Dobieranie wskaźników na podstawie kart identyfikacyjnych**
- 2. Wyznaczanie wskaźników metodą obliczeniową, na podstawie wyników pomiarów XRD**



Rentgenogram
wzorcowy
i lista pików ze
wskaźnikami (hkl)

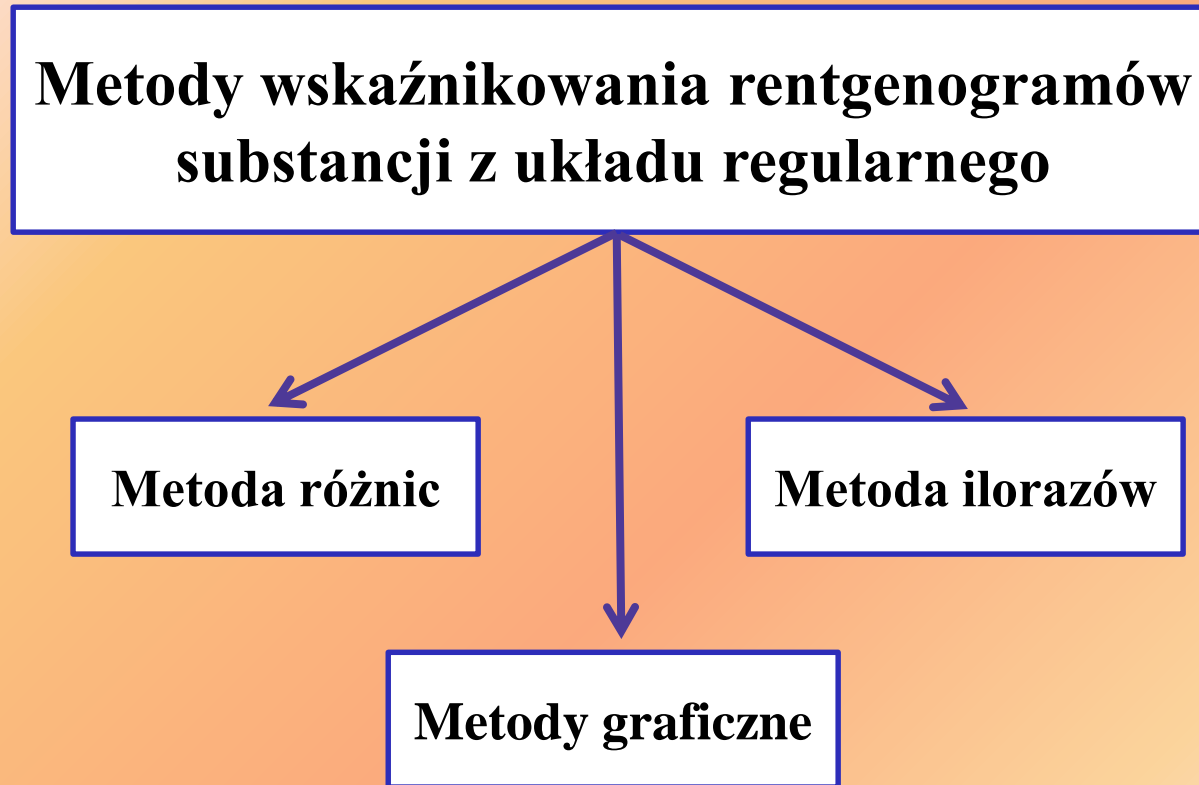
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [°]	I [%]
1	1	1	0	3,35000	26,587	1,0
2	1	1	1	2,72000	32,902	100,0
3	2	0	0	2,36000	38,101	40,0
4	2	2	0	1,67000	54,937	24,0
5	3	1	1	1,42000	65,703	16,0
6	2	2	2	1,36000	68,999	3,0
7	4	0	0	1,18000	81,506	1,0
8	3	3	1	1,08000	90,998	2,0
9	4	2	0	1,05000	94,381	2,0
10	4	2	2	0,96000	106,719	1,0
11	3	3	3	0,91000	115,662	1,0

Wzorcowy rentgenogram z podanymi wskaźnikami płaszczyzn hkl



Metody wskaźnikowania zależą od układu krystalograficznego

**Im niższa symetria układu, tym trudniejsze jest wskaźnikowanie
(większa ilość niewiadomych w równaniu kwadratowym)**



$N=h^2+k^2+l^2$	<i>hkl</i> – typ P	<i>hkl</i> – typ F	<i>hkl</i> – typ I
1	100		
2	110		110
3	111	111	
4	200	200	200
5	210		
6	211		211
8	220	220	220
9	221		
9	300		
10	310		310
11	311	311	
12	222	222	222
13	320		
14	321		321
16	400	400	400
17	410		
17	322		
18	330		330
18	411		411
19	331	331	
20	420	420	420
21	421		
22	332		332
24	422	422	422
25	430		
25	500		

XRD

Wskaźnikowanie metodą różnic

Opiera się na zależności:

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$$

lub

$$\sin^2 \theta = n^2 \lambda^2 / 4 \cdot (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$$



$$1/d_{hkl}^2 = A \cdot N_n$$

gdzie $A = 1/a^2$



$$\sin^2 \theta = B \cdot N_n$$

$B = n^2 \lambda^2 / 4 \cdot 1/a^2$

Tworząc „tytułowe” różnice otrzymujemy:

$$1/(d_{hkl})_{n+1}^2 - 1/(d_{hkl})_n^2 = A \cdot (N_{n+1} - N_n)$$

$$\sin^2 \theta_{n+1} - \sin^2 \theta_n = B \cdot (N_{n+1} - N_n)$$

Przy założeniu, że co najmniej jedna różnica $\cdot (N_{n+1} - N_n) = 1$

łatwo wyznaczyć stałą **A** lub **B**

Obliczając różnice dla wszystkich sąsiadujących ze sobą par refleksów i wybierając wartość /wartości (średnia arytmetyczna) najmniejsze można wyznaczyć wartości N_n a następnie wskaźniki hkl oraz parametr sieciowy a .

Jeśli N_n przyjmują wartości nie dające się rozłożyć na $(h^2 + k^2 + l^2)$ należy je wszystkie pomnożyć przez 2 lub 3.

Wskaźnikowanie metodą ilorazów

Opiera się na zależności:

$$1/d_{hkl}^2 = A \cdot N_n$$

$$\sin^2 \theta = B \cdot N_n$$

Tworząc „tytułowe” ilorazy otrzymujemy:

$$1/(d_{hkl})_n^2 : 1/(d_{hkl})_1^2 = N_n : N_1$$

$$\sin^2 \theta_n : \sin^2 \theta_1 = N_n : N_1$$

Wartość N_1 może wynosić:

1 – wszystkie ilorazy $N_n : N_1$ będą całkowite,

2 – wystąpią ilorazy całkowite oraz typu $\dots,5$ (np.: 2,5; 10,5 itp.),

3 – wystąpią ilorazy całkowite oraz typu $\dots,33$ i $\dots,66$ (np.: 2,66; 4,33 itp.).

N_n obliczamy jako iloczyn wyznaczonych ilorazów przez N_1 , a następnie obliczamy wskaźniki hkl oraz parametr sieciowy a.

Jeżeli wszystkie ilorazy $N_n : N_1$ będą całkowite, ale N_n przyjmują wartości nie dające się rozłożyć na $(h^2+k^2+l^2)$ należy je pomnożyć przez 2 lub 3.

Wskaźnikowanie graficzne

Opiera się na liniowej zależności:

$$1/d_{hkl}^2 = A \cdot N_n$$

lub

$$\sin^2 \theta = B \cdot N_n$$

Współcześnie wskaźnikowanie jest najczęściej prowadzone przy pomocy specjalistycznego oprogramowania, wykorzystującego zazwyczaj kompilację różnych metod wskaźnikowania.

Ogólnodostępne są komputerowe bazy danych rentgenowskich, prezentujące wywskaźnikowane zestawy wartości d_{hkb} charakterystyczne dla poszczególnych faz krystalicznych.

Wskaźnikowanie pozwala na:

- **przypisanie poszczególnym rodzinom płaszczyzn wskaźników hkl (możemy wskazać, jakie są odległości międzypłaszczyznowe dla danych rodzin płaszczyzn (hkl)),**
- **określenie typu sieci Bravais'a**
(np. dla sieci prymitywnych występują refleksy dla wszystkich rodzin płaszczyzn sieciowych;
a dla sieci przestrzennie centrowanych tylko dla płaszczyzn, dla których suma $(h+k+l)$ jest parzysta),
- **wyliczenie parametrów sieciowych**
(tym dokładniejsze, im większy zakres pomiarowy).

Przewidywanie wyglądu rentgenogramu na podstawie zestawu danych krystalograficznych

Znając typ sieci Bravais'a (grupę przestrzenną do której należy analizowana substancja krystaliczna) można przewidzieć dla jakich wskaźników hkl pojawią się refleksy na rentgenogramie



Znając parametry komórki elementarnej można z wzoru na $1/d_{hkl}^2$ policzyć odległości międzypłaszczyznowe (i znając długości fali policzyć na podstawie wzoru Braggów kąty ugięcia)

GĘSTOŚĆ RENTGENOWSKA

$$\rho_R = \frac{A \cdot Z}{V} \cdot 1,6602 \cdot 10^{-24} \left[g / cm^3 \right]$$

A – ciężar cząsteczkowy [g/mol]

Z – liczba formuł w komórce elementarnej

V - objętość komórki elementarnej [cm³]

1,6602 · 10⁻²⁴ - jednostka masy atomowej

$$V = abc \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}$$

Name and formula

Reference code: 00-001-0936
PDF index name: Cesium Chloride
Empirical formula: ClCs
Chemical formula: CsCl

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm3m
Space group number: 221
a (Å): 4.1180
b (Å): 4.1180
c (Å): 4.1180
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Measured density (g/cm³): 3.97
Volume of cell (10⁶ pm³): 69.83
Z: 1.00

Status, subfiles and quality

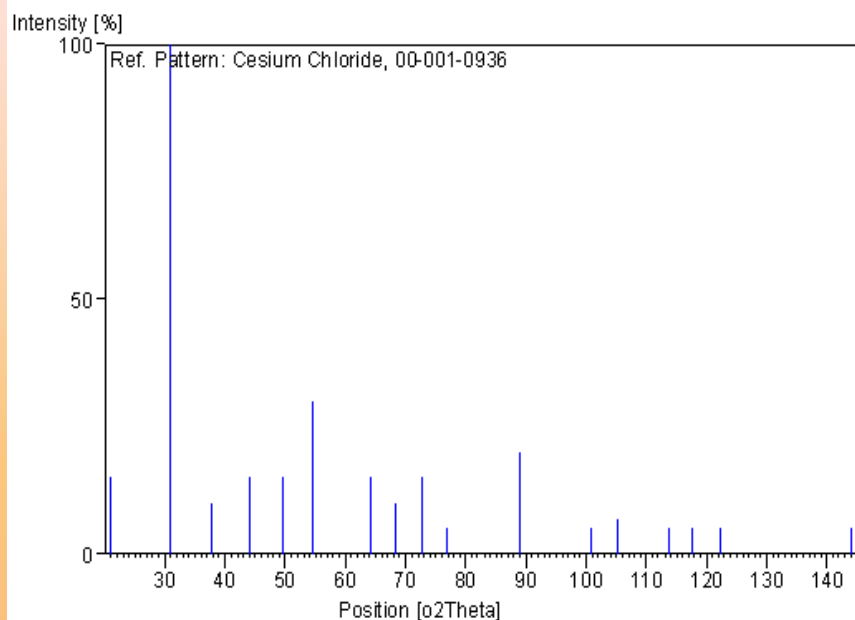
Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by NBS.
Color: Colorless
General comments: Transforms to cubic form 456 C.
Optical data: B=1.6418

References

Primary reference: Davey., *Phys. Rev.*, **21**, 143, (1923)



Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4.200	21.136	15.0
2	1	1	0	2.900	30.808	100.0
3	1	1	1	2.380	37.768	10.0
4	2	0	0	2.050	44.142	15.0
5	2	1	0	1.840	49.498	15.0
6	2	1	1	1.680	54.582	30.0
7	2	2	0	1.450	64.179	15.0
8	3	0	0	1.370	68.425	10.0
9	3	1	0	1.300	72.675	15.0
10	3	1	1	1.240	76.809	5.0
11	3	2	1	1.100	88.898	20.0
12	4	1	0	1.000	100.762	5.0
13	3	3	0	0.970	105.145	7.0
14	4	2	0	0.920	113.709	5.0
15	4	2	1	0.900	117.716	5.0
16	3	3	2	0.880	122.171	5.0
17	5	1	0	0.810	143.974	5.0

Name and formula

Reference code: 00-001-1041
PDF index name: Silver Oxide
Empirical formula: Ag₂O
Chemical formula: Ag₂O

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm-3m
Space group number: 221
a (Å): 4.7200
b (Å): 4.7200
c (Å): 4.7200
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Measured density (g/cm³): 7.14
Volume of cell (10⁶ pm³): 105.15
Z: 2.00

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Blank (B)

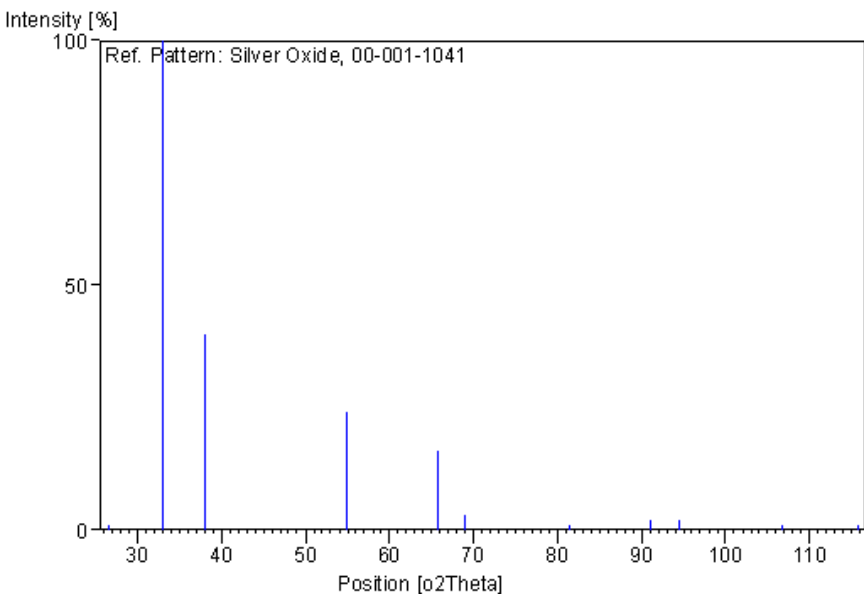
Quality:

Comments

Deleted by: replaced by NBS, Set 12.
Color: Brown
Melting point: 300d

References

Primary reference: Hanawalt. et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475,
(1938)
Optical data: *Data on Chem. for Cer. Use, Natl. Res.*
Council Bull. 107
Unit cell: *The Structure of Crystals, 1st Ed.*



Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.350	26.587	1.0
2	1	1	1	2.720	32.902	100.0
3	2	0	0	2.360	38.101	40.0
4	2	2	0	1.670	54.937	24.0
5	3	1	1	1.420	65.703	16.0
6	2	2	2	1.360	68.999	3.0
7	4	0	0	1.180	81.506	1.0
8	3	3	1	1.080	90.998	2.0
9	4	2	0	1.050	94.381	2.0
10	4	2	2	0.960	106.719	1.0
11	3	3	3	0.910	115.662	1.0

Name and formula

Reference code: 00-029-0950
PDF index name: Niobium Selenide
Empirical formula: NbSe₃
Chemical formula: NbSe₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: Pm
Space group number: 6
a (Å): 10.0060
b (Å): 3.4780
c (Å): 15.6260
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 109.3000
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 6.40
Measured density (g/cm³): 6.41
Volume of cell (10⁶ pm³): 513.24
Z: 6.00

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Indexed (I)
Quality:

Comments

References

Primary reference: Meerschaut, A., Rouxel, J.
Less-Common Met., **39**, 197, (1975)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	9.43000	9.371	100.0
2	-1	0	2	7.05000	12.546	40.0
3	1	0	1	6.96000	12.708	40.0
4	1	0	2	5.04000	17.583	60.0
5	0	0	3	4.90000	18.089	60.0
6	2	0	0	4.72000	18.785	100.0
7	-2	0	3	4.17000	21.290	40.0
8	-1	0	4	3.90000	22.783	20.0
9	0	1	2	3.14000	28.401	80.0
10	0	0	5	2.94500	30.326	40.0
11	3	0	1	2.88500	30.972	60.0
12	-2	1	0	2.80100	31.925	40.0
13	-2	1	3	2.66900	33.550	20.0
14	-3	0	5	2.63100	34.049	40.0
15	-1	1	4	2.59400	34.550	60.0
16	-2	0	6	2.55500	35.094	20.0
17	2	0	4	2.52300	35.554	20.0
18	0	0	6	2.45500	36.573	80.0
19	-3	0	6	2.35400	38.201	60.0
20	-1	1	5	2.32100	38.766	100.0

