

STRUKTURNÍ DATABÁZE ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ A SOFTWARE PRO PRÁŠKOVOU DIFRAKCI

R. Kužel

Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

Základní databázi pro strukturáře zabývající se anorganickými strukturami je zřejmě databáze anorganických struktur **ICSD** (Inorganic Crystal Structure Database) [1] vyvinutá a udržovaná v informačním centru FIZ v Karlsruhe. Obsahuje záznamy všech anorganických struktur publikovaných od roku 1915 a to zejména údaje o základní buňce a souřadnice atomů. Ke konci loňského roku zahrnovala 64 730 vstupů. Je aktualizována 2x ročně. Každý rok přibývá cca 2 000 záznamů. Všechny vstupy jsou kontrolovány několikrát a pocházejí pouze z kvalitních zdrojů. Kromě bibliografické informace obsahuje každý záznam jméno látky, chemický vzorec, prostorovou grupu, mřížové parametry, atomové souřadnice a teplotní faktory.

Od loňského roku je k dispozici nový software pro Windows (*FindIt*) vyvinutý ve spolupráci s NIST. Vyhledávat lze podle řady kritérií a jejich booleovských kombinací - prvkové složení, rozměry buňky, prostorová grupa, vzdálenosti atomů, R-faktor, redukovaná buňka, centrování, symetrie, bibliografické údaje. Software *FindIt* umožňuje 3D zobrazení struktury s interaktivním ovládáním a slušnou nabídkou možností. Dále pak výpočet a zobrazení práškového difraktogramu, přičemž je možno vybrat záření, tvarovou funkci (Pearsonova, pseudo-Voigtova) a šířkové parametry. Lze říci, že nový software představuje výrazné zlepšení. Roční jedinouživatelská licence databáze stojí 348 Euro pro akademické uživatele. Po jejím vypršení nelze databázi používat. Demo verze je k dispozici na webovských stránkách.

Již delší dobu existuje webovské rozhraní vyvinuté ILL v Grenoblu. Přístup může být osobní (heslo) či podle počítače (IP adresa). Intranetové demoverze mohou být instalovány na systémech Linux, HP, SGI, SUN. Demo verzi lze spustit i z domovských stránek databáze. Je plně funkční, ale pracuje pouze na malém podsouboru databáze [2]. Internetová či intranetová verze stojí v základní verzi 780 Euro (jeden současný přístup).

Každý práškař jistě zná "svoji" databázi práškových difrakčních záznamů. Původně jako kartotéku ASTM, později JCPDS a nyní **PDF-2** resp. **PDF-4** [3]. Poslední vydání z roku 2002 obsahuje celkem 148 379 záznamů, z toho 90 011 experimentálních a 54 378 spočtených z ICSD. Je třeba si uvědomit, že některé fáze mají více záznamů. Každý záznam obsahuje tabulku mezirovinných vzdáleností (d), relativních intenzit (I) a často i Millerovy indexy (hkl). Dále pak chemický vzorec, název sloučeniny, u minerálů jméno minerálu, strukturní vzorec, krystalovou soustavu, některé fyzikální charakteristiky, experimentální parametry a bibliografické informace. Navíc pak značku kvality dat. Každý vstup je indexován pro hledání v podsouborech (minerály, organické látky, polymery, kovy a slitiny, farmaceutika, keramika apod.)

K databázi je potřebné zakoupit základní prohlídací software **PCPDFWIN**. Umožňuje hledání podle různých

kritérií a jejich booleovských kombinací (obsažené prvky, chemické a fyzikální charakteristiky, centrování buňky, velikost redukované buňky, jména, reference, mezirovinné vzdálenosti silných linií resp. prvních linií).

Dále je možné koupit **PCSIWIN**, což je elektronický vyhledávací manuál založený na Hanawaltově a Finkově seznamu. Slouží tedy k nalezení fází přítomných ve vzorku. Na vstupu vyžaduje páry d/I (max 40) či $2/I$ a vlnovou délku. Tato informace může být kombinována s různými filtry (podsoubory databáze, prvky apod.). Program není navržen jako automatický Search/Match, ale jako šikovná pomůcka pro semi-manuální vyhledávání.

Jednouživatelská akademická licence přijde na 4 730 USD + 475 USD oba zmíněné programy. Ušetřit se dá na víceletých licencích. Jinak roční update stojí 840 USD. Neaktualizovanou verzi lze ale stále používat bez omezení. Aktualizace se ale vyplatí nejen kvůli novým záznamům. Průběžně se opravují chyby ve starých.

Novinkou minulého roku je databáze **PDF-4**. Jedná se o zásadní změnu koncepce. Výstupem jsou celé práškové difraktogramy a nikoli páry d, I . Tyto difraktogramy se počítají on-the-fly buď ze strukturních dat a nebo z experimentálních difraktogramů, přičemž je možno zadat určité parametry, popisující instrumentální i fyzikální efekty. Databáze je vytvořena jako soubor tabulek 31 polí a tvoří klasickou relační databázi. Software je integrován a je v ceně databáze. Databáze se prodává v několika verzích - Full, Metals and Alloys, Minerals. Full verze obsahuje 136 895 vstupů. V letošním roce byla uvedena verze Organics 2002, která využívá data z databáze CCDC. Obsahuje přes 146 000 organických a organometalických fází, z nichž 122 972 je spočteno z CCDC a přes 24 000 je experimentálních. Zobrazuje se 2D struktura a je umožněno vyhledávání podle dalších kritérií specifických pro organické materiály. Databáze je kupodivu o něco levnější než PDF-2, akademická jedinouživatelská a jednorocní licence pro Full verzi přijde na 3 640 USD, aktualizace na 690 USD. Na rozdíl od PDF-2 je ale časově zamčena a vyžaduje aktualizace. Verze Organics je za 6 090 USD s roční aktualizací za 2 800 USD.

Databáze **CRYSTMET** [4] je zaměřena na krystalografická data pro kovy, slitiny, intermetalika a minerály. Byla vyvinuta National Research Council of Canada. Obsahuje informace strukturní, bibliografické a částečně také fyzikální. Asi 50 % záznamů také atomové souřadnice. Software je pohodlný a umožňuje snadné hledání včetně nezbytných logických operací obdobně jako u ICSD. Navíc je kombinace s hledáním podle mezirovinných vzdáleností z práškového difraktogramu. Dovoluje také 3-D zobrazení struktur s kvalitní nabídkou možností a práškových difraktogramů. Tam je o něco slabší než *FindIt*. Vše se počítá on-fly. Demo verzi lze stáhnout z webovských stránek, které jsou jinak poměrně chudé na

informace. Roční jednorázová licence je za 1150 USD (již s akademickou slevou).

Nedávno se objevila zajímavá databáze snažící se integrovat řadu informací za účelem tzv. *materials design*. - **Pauling file**. Duchovním otcem je P. Villars. V současnosti je bohužel doména www.paulingfile.com nefunkční. Databáze je distribuována ASM International (cena 1950 USD, single user, [5])

Vznikla na základě projektu Japan Science and Technology Corporation (JST) a Materials Phases Data System (MPDS). Data byla soustředěna z 21 000 originálních publikací z více než 550 časopisů. Databáze pokrývá anorganické uspořádané látky, v současnosti binární systémy. Prohledávat se může až 200 polí zahrnujících informace o chemickém složení, krystalografické údaje (symetrie, základní buňka), údaje o určení struktury (záření, R-faktor, teplota, tlak, ...), fyzikální vlastnosti (mechanické, tepelné, elektrické, magnetické, optické), atomové prostředí (koordináční číslo, polyedr), bibliografické údaje, fázové diagramy. U čistých fází je dále práškový difraktogram. Software umožňuje hledat a graficky vynášet různé statistické závislosti a hledat zajímavá pravidla a korelace. Může tak sloužit k návrhu nových materiálů.

Binaries Edition obsahuje kolem 28 300 sad strukturálních údajů popisujících více než 10 000 různých fází, kolem 3 000 publikovaných a 27 000 spočtených práškových difraktogramů, asi 8 000 binárních fázových diagramů a 17 300 sad fyzikálních vlastností. Cena pro akademické uživatele je asi 1 500 Euro. Zdarma je možné přistupovat k databázi přes Internet na [6]. Je třeba se ale zaregistrovat.

Databáze povrchových struktur **NIST Surface Structure Database - SSD** [7] je v současné době komerční (cena 200 USD) a je jedinou spolehlivou databází obsahující informace o strukturách povrchů a rozhraní. Obsahuje nyní 1250 experimentálně určených struktur. Umožňuje nalézt také informaci o polohách adsorbovaných atomů i vazbách.

Známosti databázi NIST (National Institute of Standards) je **Crystal Data** [8] obsahující údaje o základní buňce, prostorové grupě a symbolu, hustotě a chemickém vzorci.

Na Internetu nalezeneme řadu dalších volně dostupných menších databází.

V demonstrační databázi **Crystal Lattice Structures** [9] lze nalézt jednotlivé základní strukturální typy klasifikované podle prostorových grup, Pearsonových symbolů či tzv. *Strukturbericht* symbolů. V současnosti obsahuje 247 strukturálních typů z 89 prostorových grup. Webové rozhraní nabízí statické pohledy na strukturu ze základních směrů, možnost otáčet strukturou (Java applet) či stažení atomových souřadnic. Dále pak příslušné primitivní a bazální vektory. Přístup je zdarma a databáze je vhodná i k výukovým účelům.

Pro mineralogy jsou jistě zajímavé databáze **Mineralogy Database** [10] a **Minocryst** [11]. První obsahuje 4281 minerálů. Lze tam nalézt informace o chemickém složení složení minerálů, krystalografické informace (práškový difraktogram, základní buňka), často pěkné obrázky minerálů, fyzikální charakteristiky (tvrdost, hustota,

optické vlastnosti) i mineralogickou klasifikaci. Druhá nese název "Krystalografická databáze pro minerály a jejich strukturální analogy". Je ruského původu a vznikla v roce 1985. Je kombinací strukturální databáze, počítaných práškových záznamů a programového vybavení. Je vydána ve dvou verzích: *stand-alone* a *WWW*. Obsahuje 4785 vstupů. Každý vstup pak jméno minerálu, chemický vzorec, prostorovou grupu, mřížové parametry, souřadnice atomů, teplotní faktory, okupance a bibliografické informace. Soubor programů zahrnuje výpočet práškového difraktogramu minerálu či směsi fází, bezstandardovou fázovou analýzu, zobrazení struktur a další. Přes Internet lze hledat pomocí jména, chemické formule, strukturálních údajů (kryst. soustava, prostorová grupa, mřížové parametry, meziovinné vzdálenosti), bibliografických údajů. Pomocí pěkných Java appletů lze struktury zobrazit a otáčet s nimi.

Ze speciálních databází dále můžeme zmínit databázi nesouměřitelných struktur [12] a zeolitů [13].

Zajímavý je krystalografický server v Bilbau [14] nabízející informace o prostorových grupách (např. generátory poloh v jednotlivých prostorových grupách, podgrupy apod.)

Obecně zajímavé jsou jistě periodické tabulky prvků [15]. Se zaměřením na rtg charakteristiky [16].

Na závěr k databázi krystalografického software. Základní odkaz lze nalézt na [17]. V kontextu tohoto příspěvku stojí za zmínku specializovaný server CCP14 [18], který lze nazvat pokladnicí software pro práškovou difrakci. Obsahuje ale spoustu odkazů i na další obecně užitečný software, diskusní skupiny apod. Naleznete zde programy či odkazy na programy na zpracování a indexaci práškových difraktogramů, určení mřížových parametrů, řešení a upřesňování struktur, jejich zobrazování. Lze se dozvědět i o používaných algoritmech. Záběr serveru je v podstatě širší než čistě na práškovou difrakci.

1. <http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/>.
2. <http://www.fiz-karlsruhe.de/fiz/products/icsd/>.
3. <http://www.icdd.com>.
4. <http://www.tothcanada.com>.
5. <http://www.asm-intl.org>.
6. <http://crystdb.nims.go.jp/>
7. <http://www.nist.gov/srd/nist42.htm>.
8. <http://www.nist.gov/srd/nist3.htm>.
9. <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>.
10. <http://webmineral.com/>.
11. <http://database.iem.ac.ru/minocryst/>.
12. <http://www.cryst.ehu.es/icsdb/index.html>.
13. <http://www.iza-structure.org/databases/>.
14. <http://www.cryst.ehu.es/>.
15. <http://www.webelements.com/>.
16. <http://www.csri.iit.edu/periodic-table.html>.
17. <http://www.iucr.ac.uk/sincris-top/logiciel/index.html>.
18. <http://www.ccp14.ac.uk/>.