



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

---

Приложение 1.  
Математические основы метода Ритвельда.

---

**Москва 2011. Курс для 3 курса ФНМ МГУ.**

# Содержание

---

## **1. Метод Ритвельда**

1.1 Вариационная задача.

1.2 Уточняемые параметры.

1.3 Нелинейный МНК.

1.4 Дэмпинг

1.5 Факторы недоуверности.

## **2. Методы Паули и ЛеБеля**

## 1.1 Метод Ритвельда. Вариационная задача.

Экспериментальные данные:

$2\theta$	Интенсивность, имп/с
38	15.5
38.01	15.5
38.02	20.5
38.03	18
38.04	16.5
38.05	17.5
38.06	20
38.07	19
38.08	18

Теоретическая рентгенограмма:

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

$I(2\theta)$  – Зависимость интенсивности от угла

$B(2\theta)$  – Зависимость фона от угла

$k$  – Коэффициент пропорциональности

$p_{hkl}$  – Фактор повторяемости

$|F_{hkl}|^2$  – Структурная амплитуда

$LPG$  – Лоренцевский+поляризационный факторы

$T_{hkl}$  – Коэффициент текстурирования

$P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$  – Профильная функция

Уточнение: минимизация отклонения

$$\Phi = \sum_i w_i (I_{\text{эксн}} - I_{\text{теор}})^2$$

$i$  – номер экспериментальной точки

$w_i$  – статистический вес ( $1/I_{\text{эксн}}$ )

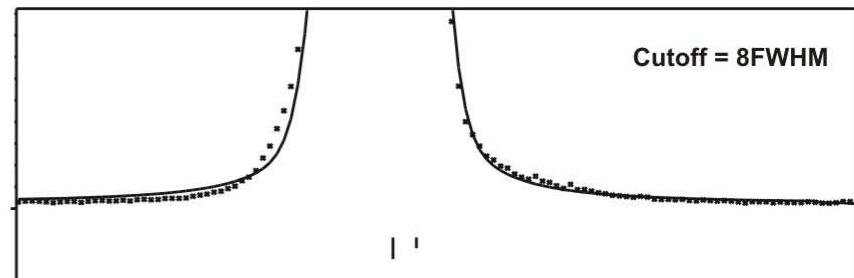
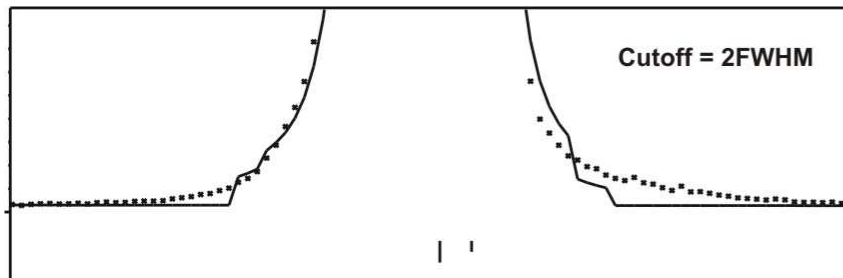
## 1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

$$F_{hkl}^{calc} = \sum_j g_j t_j(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$$

1. Коэффициент пропорциональности
2. Сдвиг нуля.
3. Параметры поляризации (?).
4. Параметры элементарной ячейки.
5. Параметры профильной функции.
6. Параметры текстурирования.
7. Координаты атомов
8. Заселенность атомов
9. Параметры атомного смещения (ADP) – обычно, как  $U_{iso}$  (или  $B_{iso}$ )

**Вклад рефлекса рассматривается в некоторой окрестности  $2\theta_{hkl}$**



### 1.3 Метод Ритвельда. Нелинейный МНК.

**$N$  – число точек на дифрактограмме**

$$I_{calc}^1(B, k, P \dots) = I_{exp}^1$$

$$I_{calc}^2(B, k, P \dots) = I_{exp}^2$$

...

$$I_{calc}^N(B, k, P \dots) = I_{exp}^N$$

$$\frac{\partial I_{calc}^1(B)}{\partial B} \Delta B + \frac{\partial I_{calc}^1(k)}{\partial k} \Delta k + \dots = I_{exp}^1 - I_{calc}^1(B, k, \dots)$$

$$\frac{\partial I_{calc}^2(B)}{\partial B} \Delta B + \frac{\partial I_{calc}^2(k)}{\partial k} \Delta k + \dots = I_{exp}^2 - I_{calc}^2(B, k, \dots)$$

...

$$\frac{\partial I_{calc}^N(B)}{\partial B} \Delta B + \frac{\partial I_{calc}^N(k)}{\partial k} \Delta k + \dots = I_{exp}^N - I_{calc}^N(B, k, \dots)$$

Расчет приращений:

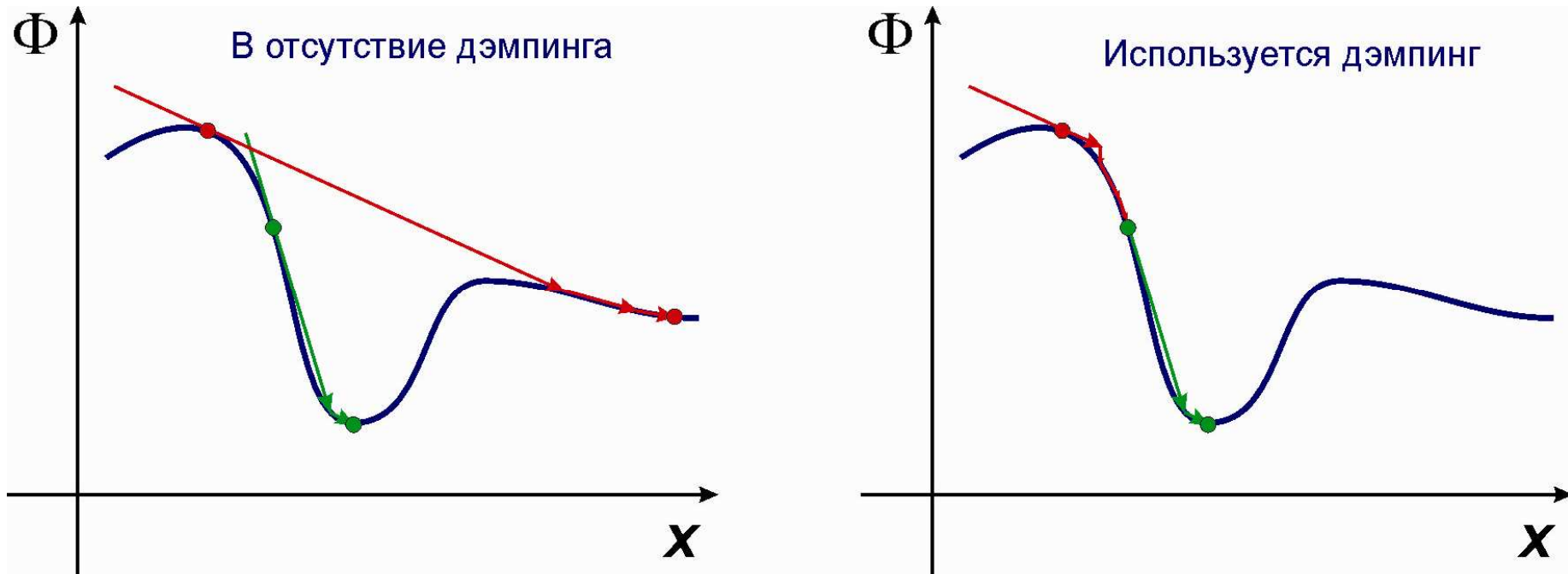
$$\Delta \mathbf{x} = (\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A})^{-1} (\mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{y})$$

Новые значения  **$\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{y}$**

**С корреляциями можно и нужно бороться введением линейных уравнений!**

**Метод Ритвельда – это практически всегда нелинейный МНК.  
(Выше приведен метод Гаусса – Ньютона)**

## 1.4 Метод Ритвельда. Дэмппинг.



$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + d\Delta\mathbf{x}$$

В различных ПК понятие дэмппинг-фактора вводится по разному:

$$d = m \in 0 \div 1 \quad - \text{Jana}$$

$$d = 2^{-m} \quad - \text{Rietan}$$

$$d \propto \frac{1}{m} \quad - \text{GSAS}$$

**В GSAS в т.ч.**

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \mathbf{d}\Delta\mathbf{x}$$

$$x'_i = x_i + d_i\Delta x_i$$

## 1.5 Стандартные отклонения. Факторы недоверности.

$$\sigma(x_j) = \sqrt{\frac{(A^T W A^{-1})_{jj} \sum_i w_i (y_i)^2}{n - m}}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |I_{теор} - I_{эксн}|}{\sum_i I_{эксн}}$$

$$R_{wP} = \left[ \frac{\sum_i w_i (I_{теор} - I_{эксн})^2}{\sum_i w_i (I_{эксн})^2} \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (I_{теор} - I_{эксн})^2}{n - p}$$

**Стандартное отклонение зависит от первой производной функции невязки**

**Полный аналог аналогичных параметров профильного анализа**

**«Брегговский R-фактор». Кстати, в методе Ритвельда:**

$$R_B = R_I = \frac{\sum_{h,k,l} |I_{hkl}^{эксн} - I_{hkl}^{расч}|}{\sum_{h,k,l} I_{hkl}^{эксн}}$$

$$I_{hkl}^{эксн}(2\theta) = (I_{эксн}(2\theta) - B(2\theta)) \frac{I_{hkl}^{расч}(2\theta)}{\sum_{hkl} I_{hkl}^{расч}(2\theta)}$$

## 2. Методы ЛеБеля и Паули.

---

**Необходимы для расчетов  $|F|$  для последующего решения структуры!**

**Паули:**

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

При этом  $|F_{hkl}|^2$  – варьируемые параметры!

**ЛеБель:**

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

При этом  $|F_{hkl}|^2$  – неизменны в цикле МНК!

Интенсивности рассчитываются по аналогии с

$$I_{hkl}^{эксн}(2\theta) = (I_{эксн}(2\theta) - B(2\theta)) \frac{I_{hkl}^{расч}(2\theta)}{\sum_{hkl} I_{hkl}^{расч}(2\theta)}$$

При начальном единичном приближении.

**Не являются методами уточнения структуры!**