



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

---

Профильный анализ.

# Содержание

---

## **1. Общий вид дифрактограммы**

1.1 Форматы дифракционных данных.

1.2 Дифракционный максимум (рефлекс).

## **2. Профильный анализ.**

2.1 Форма рефлекса.

2.2 Аппроксимирующие функции.

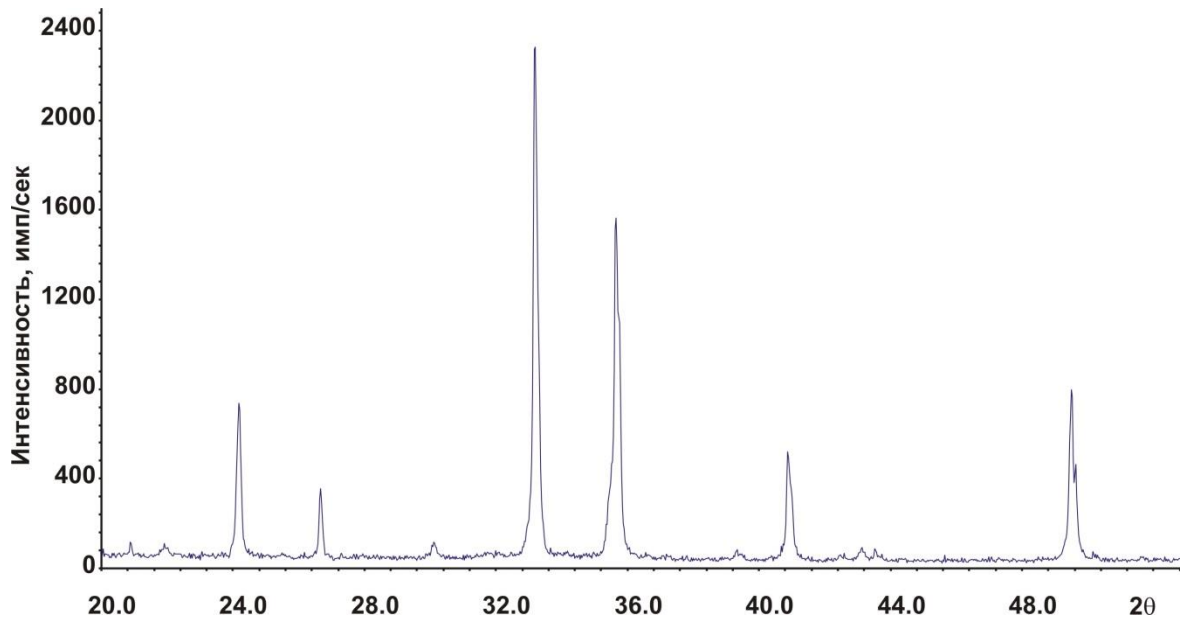
2.3 Уточнение фона.

2.4 Нелинейный МНК.

2.5 Критерии качества анализа.

2.6 Некоторые практические аспекты.

# 1. Общий вид дифрактограммы.

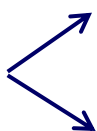


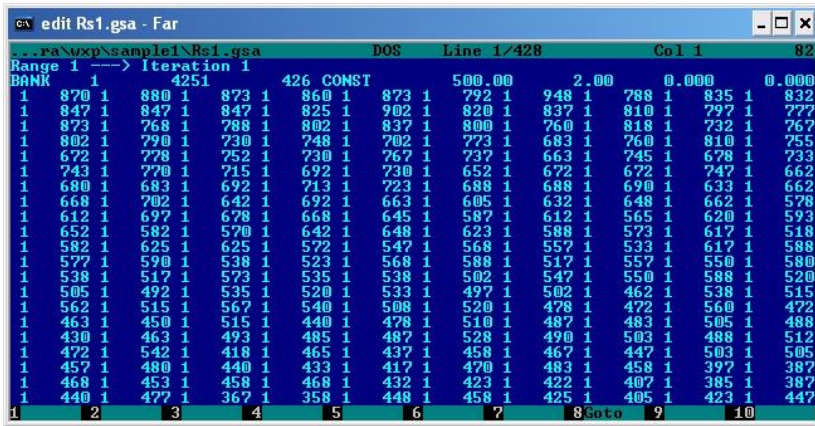
**Дифрактограмма:**  
 $I_{\text{exp}}(2\theta)$

$2\theta$	$I$ , имп/сек
20	64.48
20.03	58.92
20.06	86.71
20.09	54.47
...	...
24.11	380.21
24.14	638.69
<b>24.17</b>	<b>738.74</b>
24.2	705.39
24.23	511.4
24.26	361.31
...	...
53	31.13

Определение положения и интенсивности  
дифракционных максимумов (рефлексов) –  
ключ к фазовому анализу, индицированию, подбору  
структурной модели и т.д.

# 1.1 Форматы дифракционных данных. Конвертирование данных

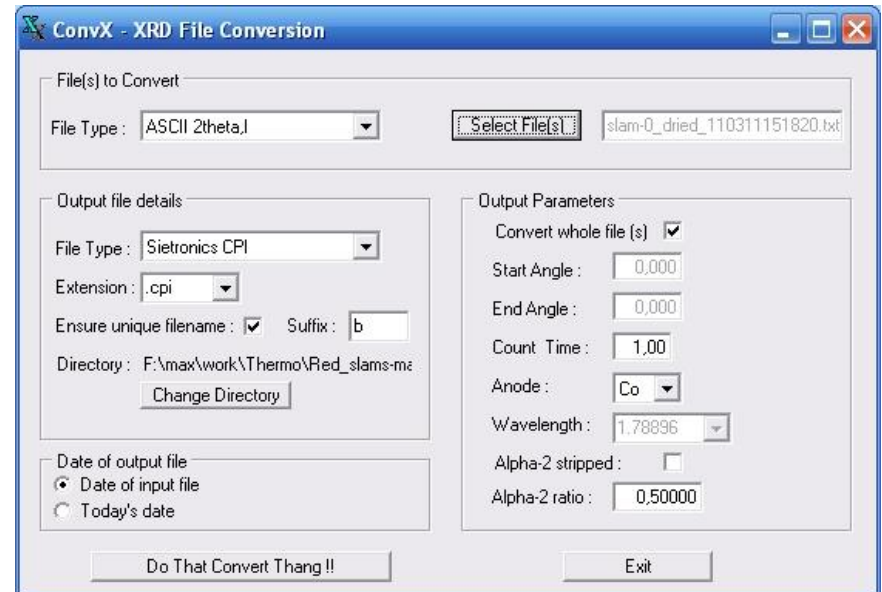
Форматы данных  Текстовые (ASCII)  
Двоичные (binary)



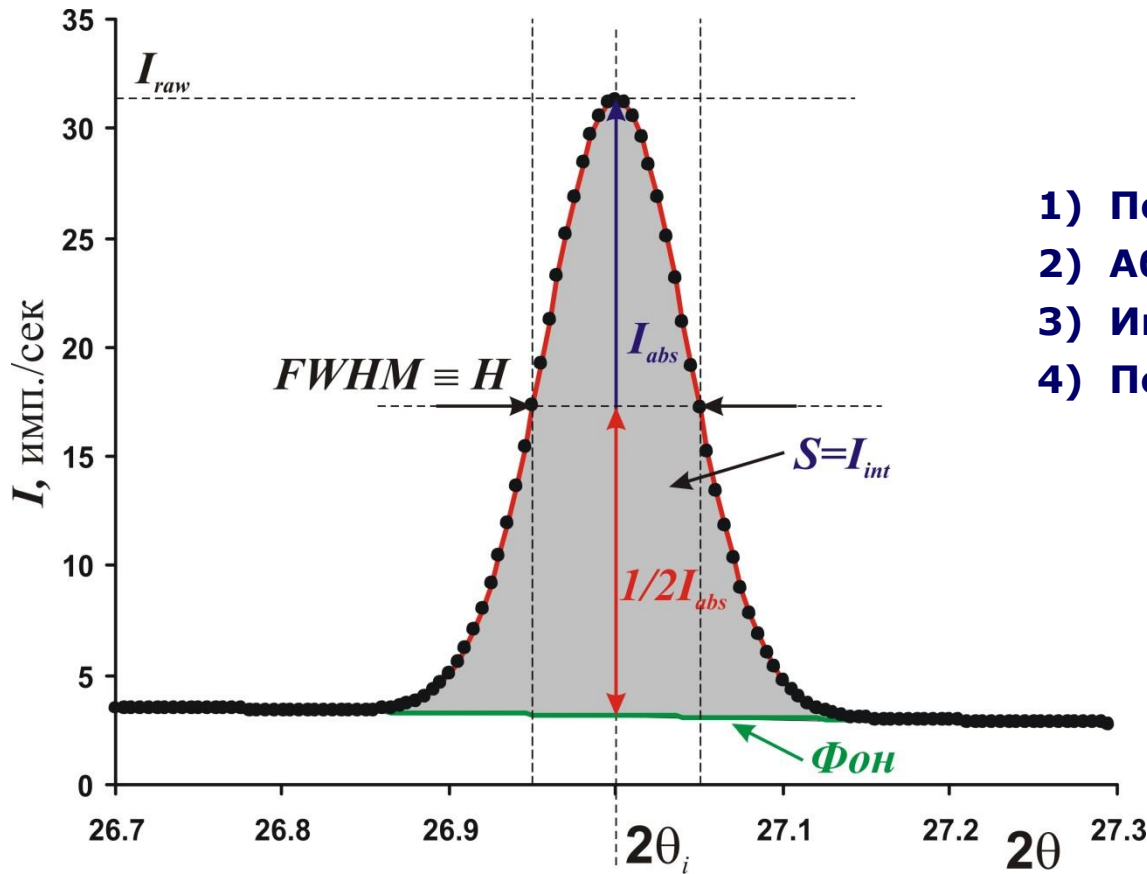
```
edit Rs1.gsa - Far
...ra\exp\sample1\Rs1.gsa      DOS      Line 1/428      Col 1      82
Range 1 ---> Iteration 1
BANK 1 4251
1 870 1 880 1 873 1 860 1 873 1 792 1 948 1 788 1 835 1 832
1 847 1 847 1 847 1 825 1 902 1 820 1 837 1 810 1 797 1 777
1 873 1 768 1 788 1 802 1 837 1 800 1 760 1 818 1 732 1 767
1 802 1 790 1 730 1 748 1 702 1 773 1 683 1 760 1 810 1 755
1 672 1 778 1 752 1 730 1 767 1 737 1 663 1 745 1 678 1 733
1 743 1 770 1 715 1 692 1 730 1 652 1 672 1 672 1 747 1 662
1 680 1 683 1 692 1 713 1 723 1 688 1 688 1 690 1 633 1 662
1 668 1 702 1 642 1 692 1 663 1 605 1 632 1 648 1 662 1 578
1 612 1 697 1 678 1 668 1 645 1 587 1 612 1 565 1 620 1 593
1 652 1 582 1 570 1 642 1 648 1 623 1 588 1 573 1 617 1 518
1 582 1 625 1 625 1 572 1 547 1 568 1 557 1 533 1 617 1 588
1 577 1 590 1 538 1 523 1 568 1 588 1 517 1 557 1 550 1 580
1 538 1 517 1 573 1 535 1 538 1 502 1 547 1 550 1 588 1 520
1 505 1 492 1 535 1 520 1 533 1 497 1 502 1 462 1 538 1 515
1 562 1 515 1 567 1 540 1 508 1 520 1 478 1 472 1 560 1 472
1 463 1 450 1 515 1 440 1 478 1 510 1 487 1 483 1 505 1 488
1 430 1 463 1 493 1 485 1 487 1 528 1 490 1 503 1 488 1 512
1 472 1 542 1 418 1 465 1 437 1 458 1 467 1 447 1 503 1 505
1 457 1 480 1 440 1 433 1 417 1 470 1 483 1 458 1 397 1 387
1 468 1 453 1 458 1 468 1 432 1 423 1 422 1 407 1 385 1 387
1 440 1 477 1 367 1 358 1 448 1 458 1 425 1 405 1 423 1 447
```

Стандартное ПО для конвертации форматов:

- Xfit
- Powder4
- PowdII...



# 1.1 Дифракционный максимум (рефлекс).



Как определить все эти параметры с высокой точностью?

## Основные параметры рефлекса:

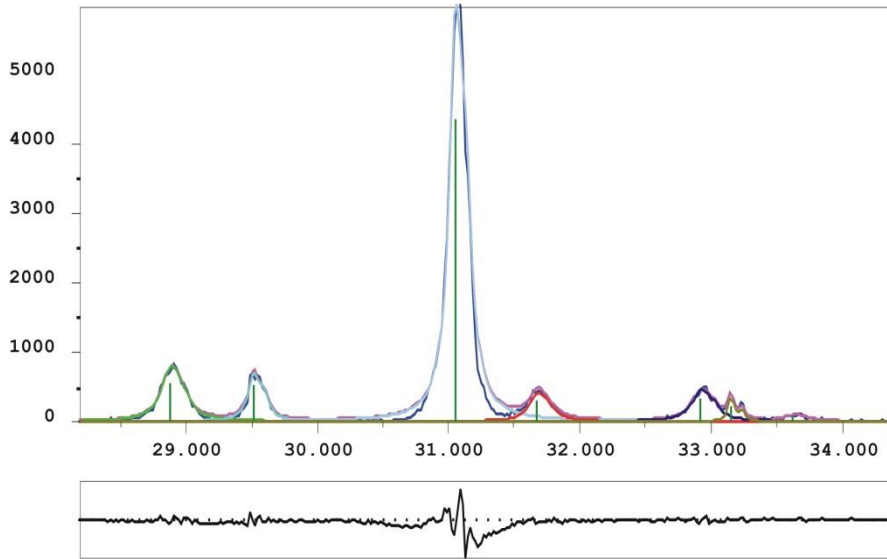
- 1) Положение  $2\theta_i$
- 2) Абсолютная интенсивность  $I_{abs}$
- 3) Интегральная интенсивность  $I_{int}$
- 4) Полуширина  $FWHM$  (или  $H$ )

Положение рефлекса - положение его центра тяжести!

$$2\theta_i \neq 2\theta(I_{max})!$$

$$2\theta_i = \frac{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} I(2\theta) \times 2\theta \times d(2\theta)}{\int_{2\theta_{min}}^{2\theta_{max}} I(2\theta) \times d(2\theta)}$$

## 2. Профильный анализ



Профильный анализ –  
определение  
положения и  
интенсивностей  
дифракционных максимумов  
(рефлексов)

**Дифрактограмма:  $I_{\text{exp}}(2\theta)$**

**Профильный анализ:**

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

**Цель уточнения:**

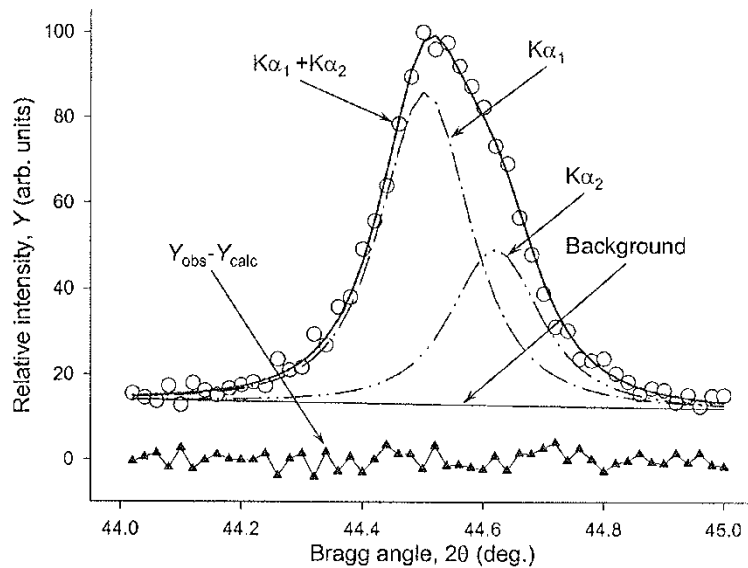
$$\min \Phi = \sum_{k=1}^{k=N} w_k (I_{\text{exp}}^k - I_{\text{theor}}^k)^2$$

$$w_k = 1/I_{\text{exp}}, k \text{ — номер точки}$$

**Уточняемые параметры:**

- **Функция фона  $B(2\theta)$  – полином**
- **Вид профильной функции  $P(2\theta-2\theta_i, H, I)$**
- **Положение  $2\theta_i$  для каждого рефлекса  $i$**
- **Полуширина  $FWHM_i$  для каждого рефлекса  $i$**
- **Интенсивность  $I_i$  для каждого рефлекса  $i$**

## 2.1 Профильный анализ. Форма рефлекса.



Форма рефлекса может быть описана строго:

$$PSF(2\theta) = \Omega(2\theta) \otimes \Lambda(2\theta) \otimes \Psi(2\theta) + B(2\theta)$$

где:

- **PSF** – Peak Shape Function
- **B(2θ)** – функция фона
- **Ω(2θ)** – Инструментальная функция
- **Λ(2θ)** – Спектр источника (например  $K\alpha_{1+2}$ )
- **Ψ(2θ)** – Функция образца

Обычно для исключения процедуры свертки используют аппроксимирующие аналитические функции:

- Функция Гаусса
- Функция Лоренца
- Функция Войта (псевдо-Войт)
- Функция Пирсона

## 2.2 Аппроксимирующие функции.

Обычно профильные функции нормированы на 1, тогда:

$$P_i(I_i, H_i, 2\theta_i, 2\theta) = I_i \times P(H_i, x), x = \frac{2\theta - 2\theta_i}{H_i} \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} P(H_i, x) dx = 1, \int_{-\infty}^{+\infty} P_i(H_i, x) dx = I_i$$

Отсюда интенсивность рефлекса  $\equiv$  площадь рефлекса.

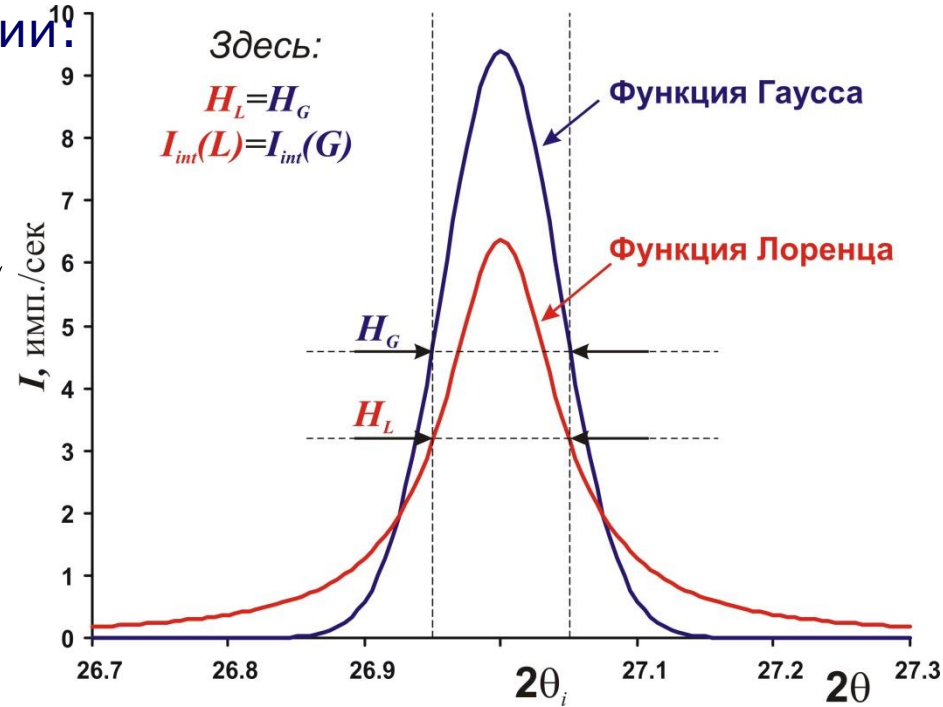
Базовые аппроксимирующие функции:

Функция Гаусса:

$$G(x) = \frac{C_G}{\sqrt{\pi H}} \exp(-C_G x^2), C_G = 4 \ln 2$$

Функция Лоренца:

$$L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}, C_L = 4$$



«Хвосты»  $L(x)$  намного «длиннее»!



## 2.2 Аппроксимирующие функции.

Зачастую необходимо использовать промежуточные функции:

Функция Войта (псевдо-Войт,  $PV$ ):

$$PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x), \eta = 0 - 1$$

Функция Пирсона (Pearson VII):

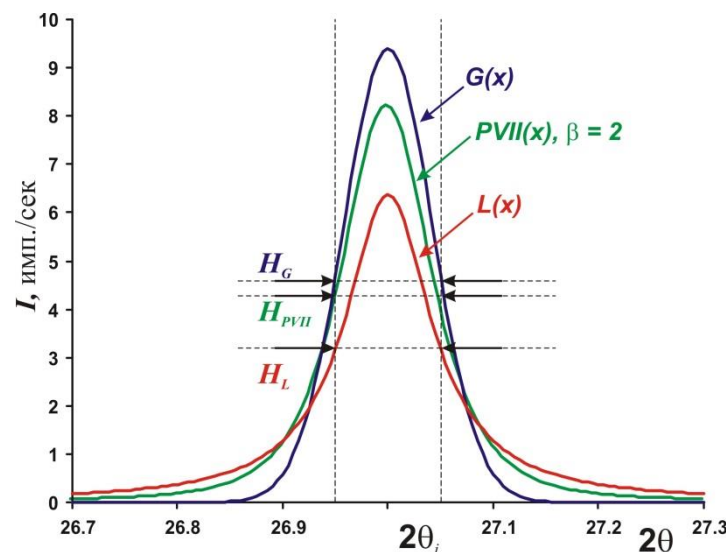
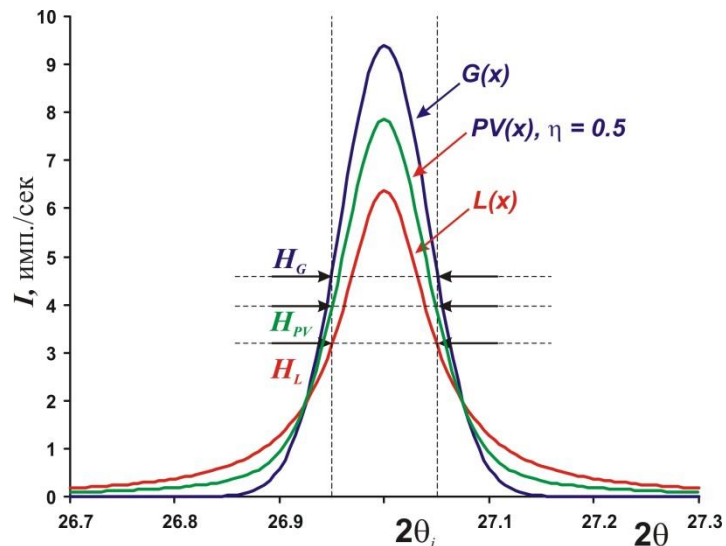
$$PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P^{1/2}}{\sqrt{\pi H}} (1 + C_P x^2)^{-\beta},$$

$$C_P = 4(2^{1/\beta} - 1), \beta = 1 - \infty$$

При этом:

$$PVII(x) \equiv L(x), \beta = 1$$

$$PVII(x) \rightarrow G(x), \beta \rightarrow \infty$$



## 2.2 Аппроксимирующие функции.

**Рефлексы обычно асимметричны (до  $\sim 30^\circ 2\theta$ ):**

Простейший метод учета асимметрии:

$$P_{asym} = P \times \left( 1 - \alpha \frac{x \times |x|}{\tan \theta} \right) \quad \text{или несколько более сложный метод FCJ (Finger-Cox-Jephcoat)}$$

**Split-PVII(x): учет асимметрии рефлекса:**

Для правой и левой частей пика  
отдельно уточняются:

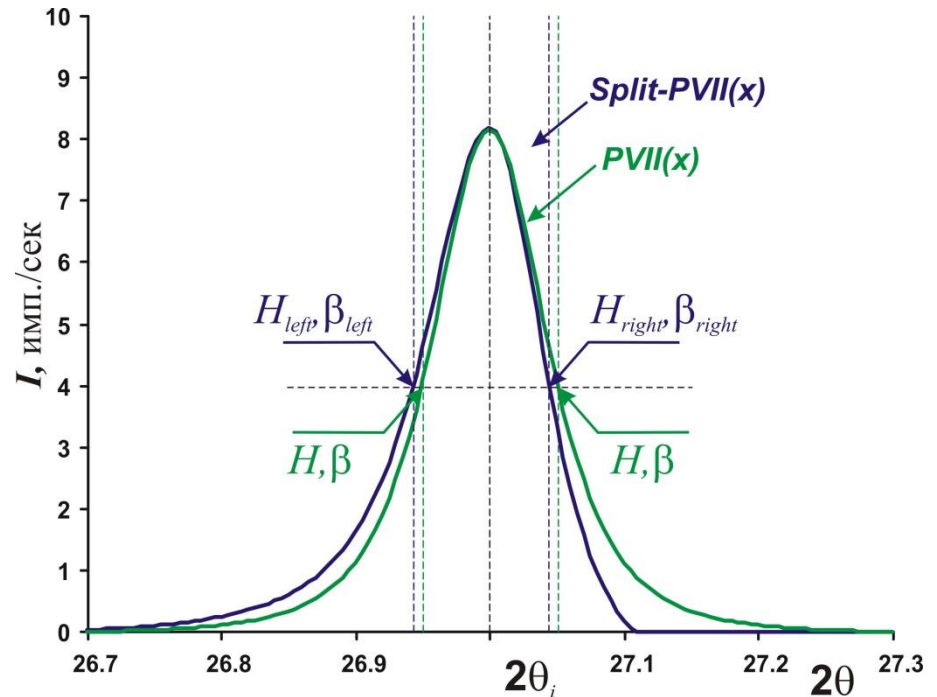
$H_{left}$  и  $H_{right}$

Обычно:

$\beta_{left}$  и  $\beta_{right}$

$H_{left} > H_{right}$ ,  $\beta_{left} < \beta_{right}$

Уточнение асимметрии (Split-PVII)  
возможно и необходимо  
для сильных рефлексов с  $2\theta < 30^\circ$



## 2.2 Аппроксимирующие функции.

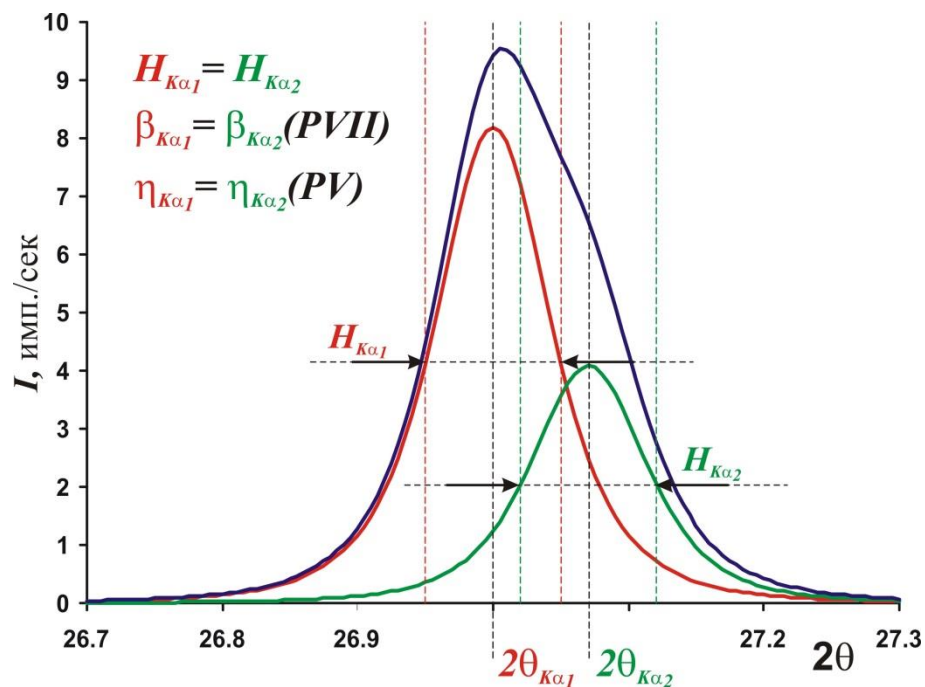
При работе с полихроматическим излучением профильная функция усложняется:

$$P_i(I_i, H_i, 2\theta_i, 2\theta) = I_i \times (P(H_i, x^{\alpha_1}) + 0.498P(H_i, x^{\alpha_2})), K\alpha_2 / K\alpha_1 = 0.498$$

При этом положения рефлексов связаны друг с другом:

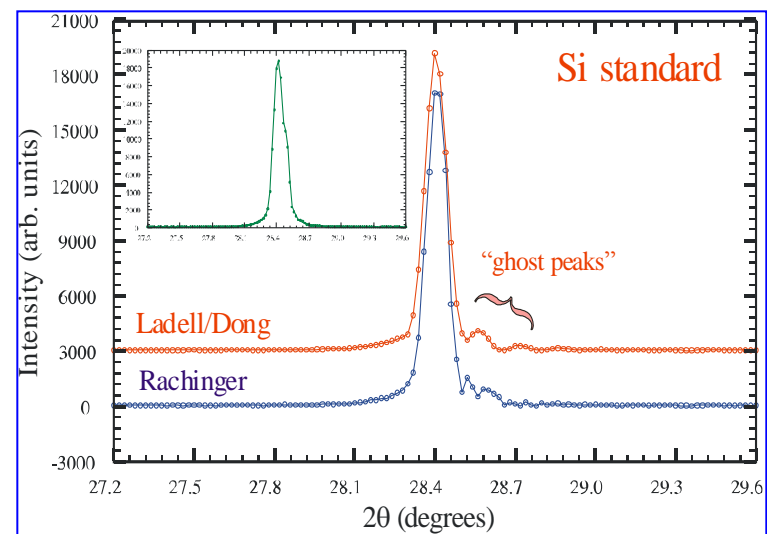
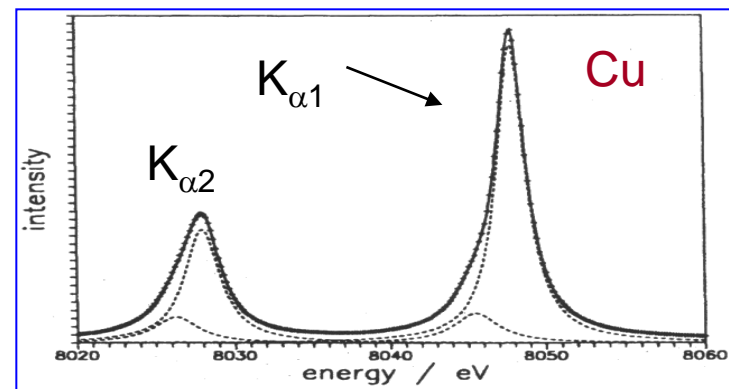
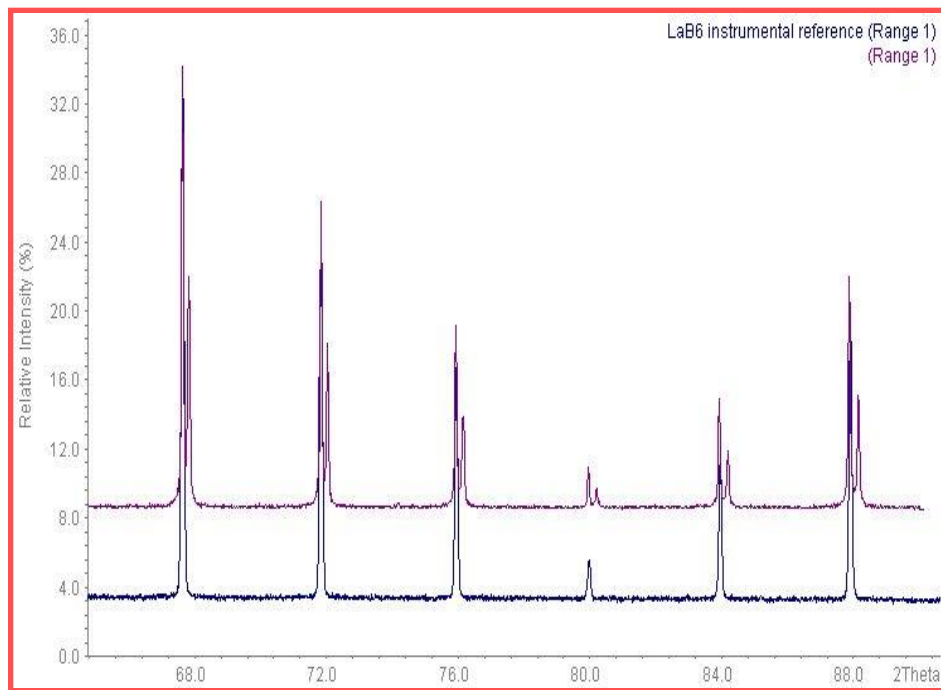
$$\frac{\sin \theta_{\alpha_1}}{\sin \theta_{\alpha_2}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1.5406\text{Å}}{1.5443\text{Å}} = 0.9976$$

Обычно в программах для  
профильного анализа имеется  
возможность уточнения для  
полихроматического излучения  
(например, опция **Fit  $K\alpha_2$**  в  
**WinXPow**)



## 2.2 Аппроксимирующие функции.

Другая возможность: “ $\alpha_2$ -stripping”  
математическое «удаление второго пика»



## 2.2 Аппроксимирующие функции.

Полуширины рефлексов и параметры, связанные с формой могут уточняться в виде угловой зависимости:

$$H_G = \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta}$$

$$H_L = \frac{LX}{\cos \theta} + LY \tan \theta$$

Для функции PV:

$$\eta = \eta_0 + \eta_1(2\theta) + \eta_2(2\theta)^2$$

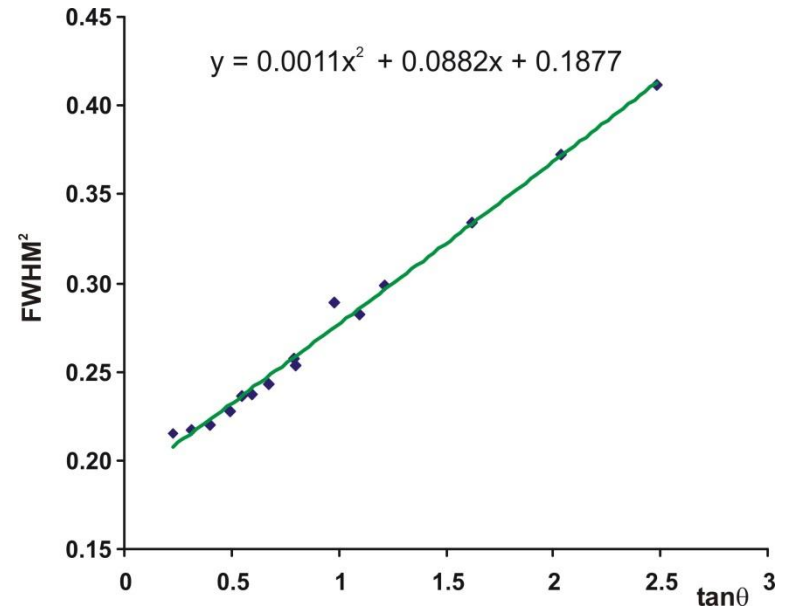
Для функции PVII:

$$H_{PVII} = \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta}$$

$$\beta = \beta_0 + \beta_1 / 2\theta + \beta_2 / (2\theta)^2$$

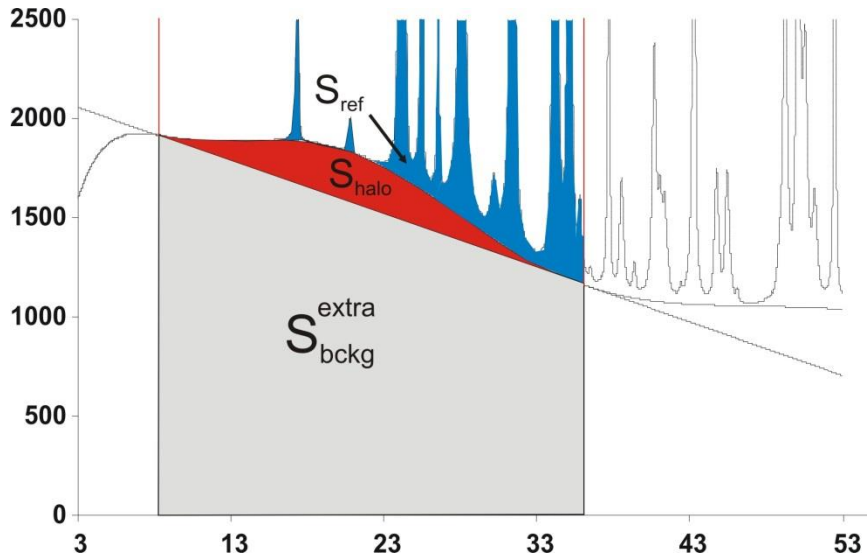
**В WinXPow - H уточняется по Кальотти для группы рефлексов (или отдельно для каждого рефлекса),  $\eta$  уточняется без угловой зависимости для группы рефлексов.**

Зависимость Кальотти



Обычно при использовании PV принимают:  
 $H = f(H_G, H_L)$   
 $\eta = f(H_G, H_L)$

## 2.3 Уточнение фона



Как определить  
необходимость/  
достаточность степени  $n$ ?

1. Фоновая кривая не описывает рефлексы ☺
2. Все коэффициенты, кроме последнего,  $> 3s$ .
3. Последний, очевидно, при этом лишний.

Фон обычно уточняют в виде гладкого полинома степени  $n$

Варианты полиномиальных функций:

- Обычный полином  
( $a_0 + a_1 \tan\theta + \dots$ )
- Полиномы Чебышева
- Полиномы Лежандра
- Cos-GSAS полиномы
- Все они хороши (особенно для простого фона).

В WinXPow – полиномы Чебышева и простые степенные. Число коэффициентов 1 – 10.

## 2.4 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  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{y}$

$\mathbf{A}$

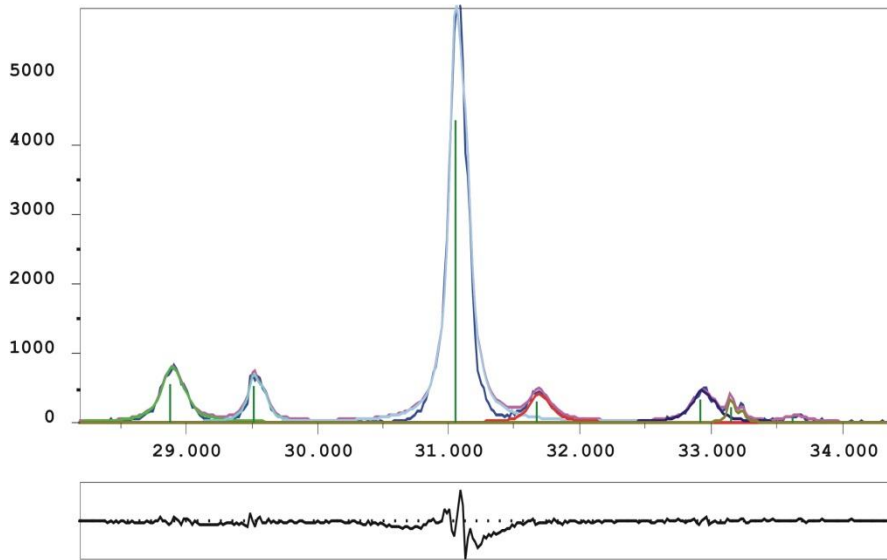
$\Delta \mathbf{x}$

$\mathbf{y}$

**Задача линеаризуется, но зачастую нестабильна из-за корреляций!**

Иные методы решения вариационной задачи (*Genesis, Maximal Entropy*) – нормальная практика в профильном анализе

## 2.5 Критерии качества анализа



Наилучшая оценка качества уточнения  
– по виду разностной дифрактограммы!

### Критерии качества

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

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

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

( $n$  – число точек,  $p$  –  
число уточняемых  
параметров)

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



## 2.6 Некоторые практические аспекты.

---

### **1. Оптимальный выбор профильной функции зависит от типа дифрактометра.**

Обычный выбор: PV или PVIII для сильных рефлексов, L для слабых.

### **2. При нестабильности задачи:**

Уменьшайте область уточнения.

По очереди фиксируйте переменные

Разбивайте рефлексы на группы

Уточняйте полуширину с угловой зависимостью (аккуратно!)

Проверьте фон!

### **3. Не всегда, но часто – правильное число рефлексов в широком максимуме = лучшая сходимость**

### **4. Асимметрию на первых этапах не уточняйте.**

### **5. Лучший критерий качества анализа – разностная дифрактограмма.**

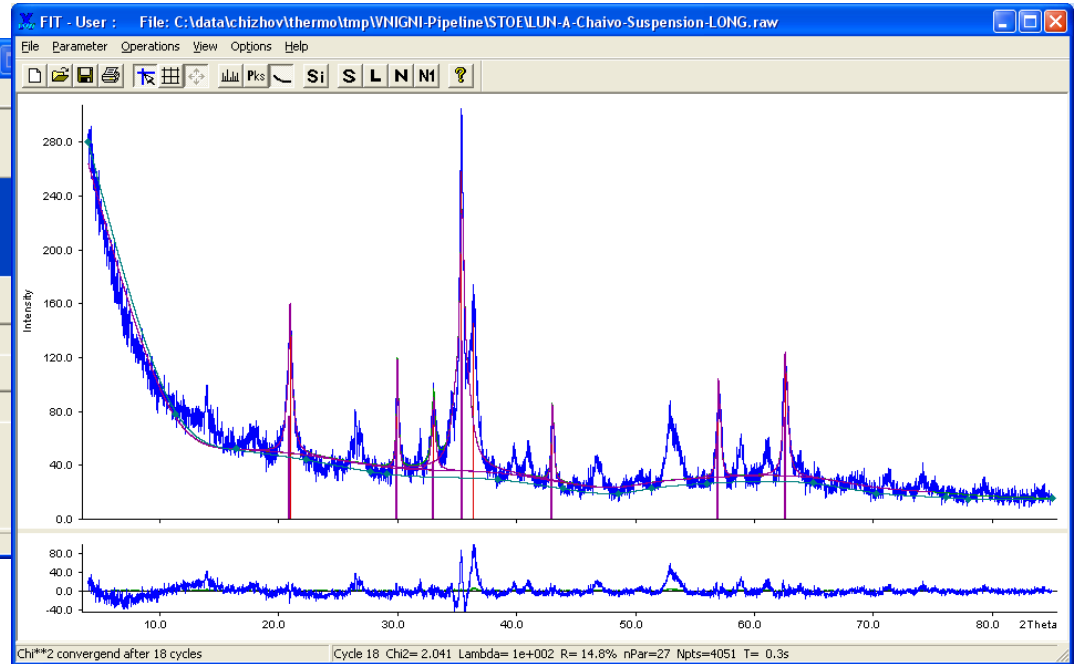
## 2.6 Некоторые практические аспекты.

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  $2\theta$
3. Относительная интенсивность (%)
4. Абсолютная интенсивность (в максимуме, за вычетом фона)
5. Интегральная интенсивность
6. Полуширина
7. Индексы  $h,k,l$  – после индицирования ☺

# Пример 1: комплекс STOE WinXPOw



**Background / Overall Parameters**

Max. order: 5 Function:  Tscheychev  Power series

0. order	1. order	2. order	3. order	4. order
-1487.64	-2746.12	-1843.98	-1023.98	-325.084
<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed
5. order	6. order	7. order	8. order	9. order
-95.0128	0	0	0	0
<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed

Add empirical background

Add Alpha2 Peaks Intensity ratio Alpha2:1 0.5  Fixed

Use Asymmetry Steps 50 H/L 0.0225 S/L 0.02

H/L, S/L  H/L + S/L / 2  Fixed  Fixed

**Edit Peaks**

	2Theta	Intensity	Halfwidth	Group
<input type="checkbox"/> Fixed	28.2786	1950.85	0.05	1
<input type="checkbox"/> Fixed	31.789	70.08 (344.7)	0.0450	1
<input type="checkbox"/> Fixed	34.431	50.12 (246.5)	0.0427	1
<input type="checkbox"/> Fixed	36.274	114.34 (562.4)	0.0413	1
<input type="checkbox"/> Fixed	47.028	1998.28 (9828.6)	0.0403	1
<input type="checkbox"/> Fixed	55.779	584.46 (2874.7)	0.0395	1

**Edit Groups**

Profile Function  Pearson  Pseudo-Voigt  Halfwidth as Function

Int.Factor	Zeroshift	Profile Param.	W	V	U
1	0	0.590659	0.07	-0.04	0.03
<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input type="checkbox"/> Fixed	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed	<input checked="" type="checkbox"/> Fixed

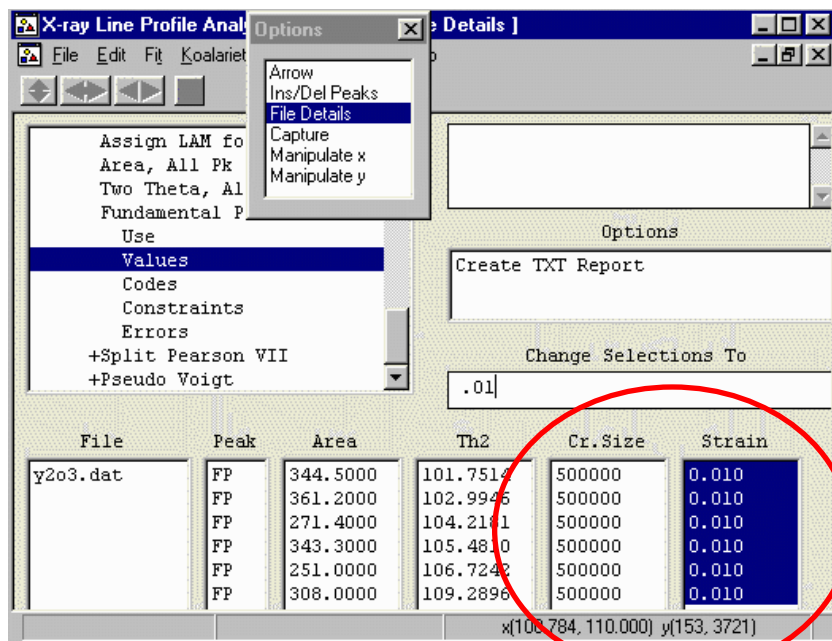
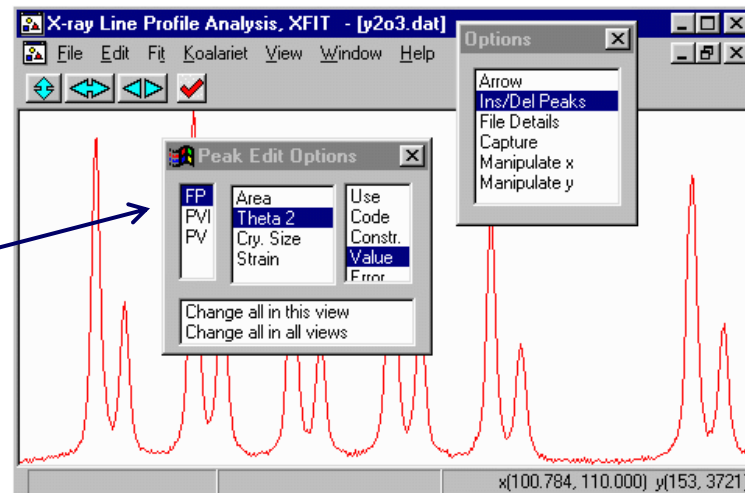
1 (6) 1.0000 F 0.0000 F PVoigt 0.5907 V 0.0700 V -0.0400 F 0.0300 F

Подробное руководство на PXRD в разделе ФНМ 2012!

# Пример 2: программа Xfit

Позволяет делать экспресс-оценку микроструктурных параметров

Выбор профильной функции (FP = фундаментальные параметры)



# Conclusion + a piece of advice

**Самое важное в профильном анализе – практический опыт.**

