



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

Уточнение кристаллических структур.
Метод Ритвельда.

Содержание

1. Метод Ритвельда

1.1 Вариационная задача.

1.2 Уточняемые параметры.

1.4 Нелинейный МНК.

1.5 Факторы недостоверности.

1.6 Результаты уточнения кристаллической структуры

2. Методы ЛеБея и Паули.

1. Метод Ритвельда. Вариационная задача.

Экспериментальные данные:

2θ	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.

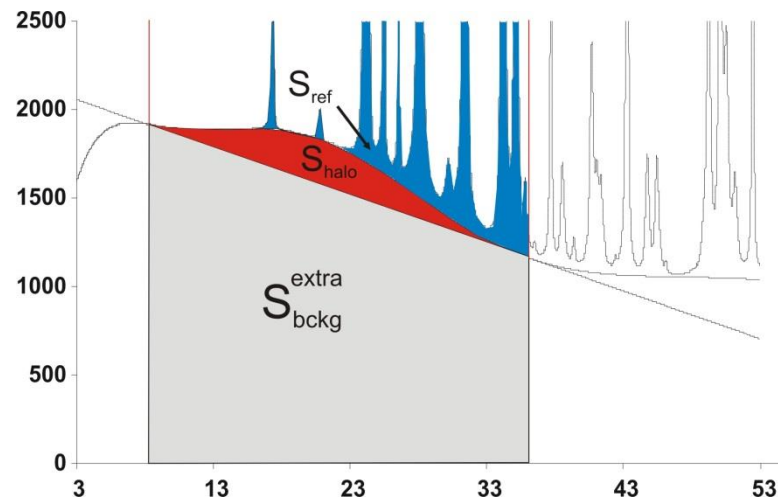
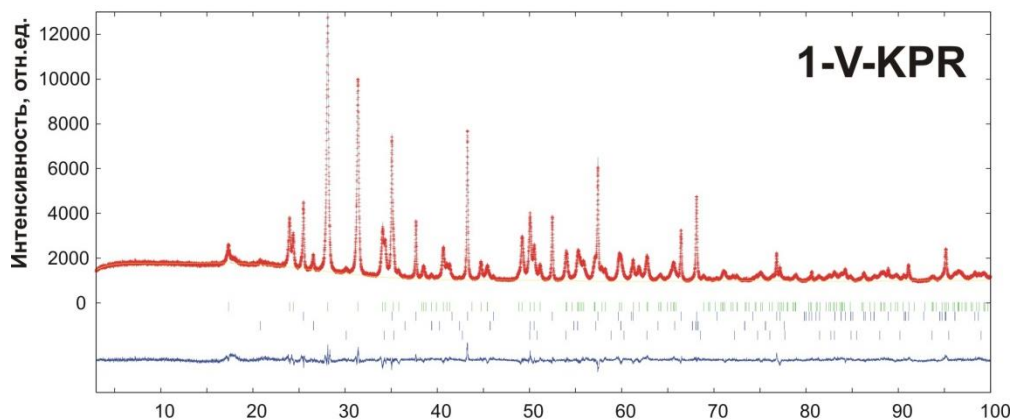
$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

1.1 Параметры фона

$$B(2\theta) = f_0 + f_1(2\theta) + f_2(2\theta)^2 + f_3(2\theta)^3 + \dots$$

$\{f_i\}$ – числовые коэффициенты, ортогональные полиномы и т.п.

Число компонент: $f_i > 3\sigma(f_i)$



Аморфные фазы = широкие максимумы фона

1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

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

1.2 Коэффициент пропорциональности k – ключ к количественному анализу

1.3 p_{hkl} – определяется структурной моделью

1.4 LPG – обычно не уточняется

1.5 T_{hkl} – уточняется для текстурированных образцов.

1.6 $2\theta_{hkl}$ – уточнение параметров элементарной ячейки и «сдвига нуля»

$$2\theta_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) + \Delta_{2\theta}$$

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки

Параметры элементарной ячейки уточняются для всех основных фаз и для примесных фаз, число рефлексов для которых больше числа уточняемых переменных

$\Delta_{2\theta}$ – «сдвиг нуля». Уточняем в 99.9% случаев. Для параноиков: уточнение зависимостей $\Delta_{2\theta} = f(\sin\theta)$ или $\Delta_{2\theta} = f(\cos\theta)$ или $\Delta_{2\theta} = f(\tan\theta \dots \tan^n\theta)$. Обычно приводит к нестабильности уточнения.

1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

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

1.7 $P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ – профильная функция.

$$P_{hkl} = P(2\theta_{hkl}, U, W, V, LX, LY, \dots)$$

PV (Thomson):

$$P = \eta G + (1 - \eta)L,$$

$$FWHM_G^2 = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta$$

$$FWHM_L = \left(\frac{LX}{\cos \theta} \right) + LY \tan \theta$$

$$\eta \sim \left(\frac{FWHM_L}{FWHM_G} \right)$$

Уточняемые параметры:
 W, V, U, LX, LY + параметры
асимметрии.

PVII:

$$P \sim (1 + f(\beta)(2\theta_{hkl} - 2\theta)^2)^{-\beta},$$

$$FWHM^2 = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta$$

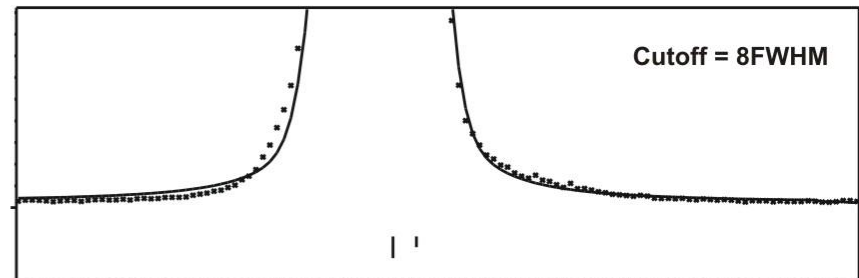
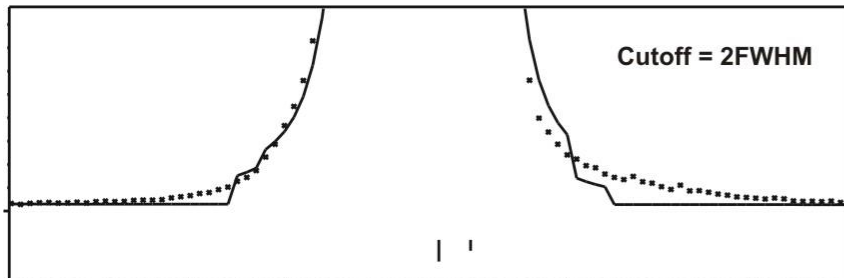
Уточняемые параметры : W, V, U, β
+ параметры асимметрии

Хорошее начальное приближение
профиля – залог успешного
уточнения

1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

Уточнение параметров профильной функции:

1. Для современных инструментов лоренцевский вклад значителен.
2. Обязательно уточняйте $LX!$ LY – по ситуации (протяженный эксперимент, твердый раствор).
3. Гауссовский вклад – начинайте с W . Можно продолжать с V и U (протяженный эксперимент)
4. На первых этапах уточнения обязательно(!) следите за значениями параметров профильных функций.
5. Не ленитесь приравнивать профильные параметры микропримесей к параметрам основных фаз. Это помогает.
6. При такой ↓ ситуации проверьте значение **Cutoff** рефлексов.



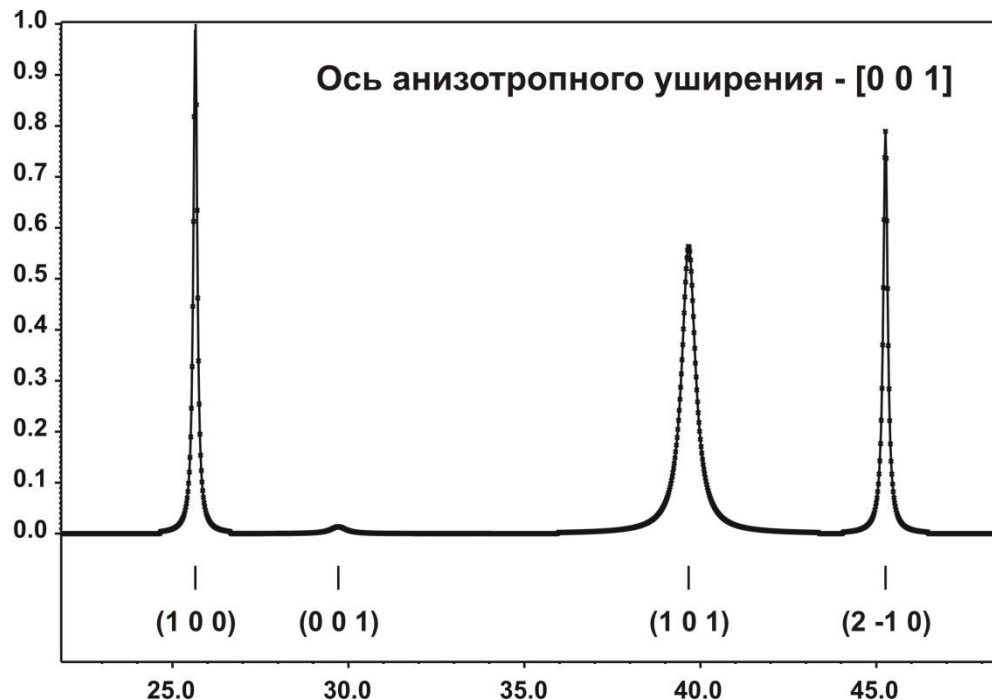
1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

Анизотропные уширения рефлексов:

$$FWHM_L = \left(\frac{(LX + LXe \cos \phi_1)}{\cos \theta} \right) + (LY + LYe \cos \phi_2) \tan \theta$$

ϕ_1 – угол между осью анизотропного уширения (размер ОКР) и рефлексом

ϕ_2 – угол между осью анизотропного уширения (микронапряжения) и рефлексом



1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

Асимметрия рефлексов:

1)

$$P_{asym} = P \times \left(1 - \alpha \frac{x \times |x|}{\tan \theta} \right) - \text{самый простой способ (например, Simpson)}$$

Здесь уточняем единственный параметр - α

2)

$$P_{asym} = P * f(S/L, H/L) - \text{по расходимости (by divergence)}$$

S/L , H/L – угловые размеры щелей на первичном/вторичном пучках

Очень(!) часто приходится уточнять их с уравнением $H/L=S/L$.

**Уточняйте асимметрию после нескольких итераций
уточнения основных профильных параметров!**

2.1 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. Координаты атомов
2. Заселенность атомов
3. Параметры атомного смещения (ADP) – обычно, как U_{iso} (или B_{iso})

Стандартный порядок уточнения:

1. k , параметры фона
2. Параметры элементарной ячейки + профильные параметры
3. Профильные параметры + параметры элементарной ячейки
4. Текстура
5. Координаты тяжелых атомов
6. Координаты легких атомов
7. ADP/заселенность тяжелых атомов
8. ADP/заселенность легких атомов

1.4 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}

\mathbf{A}

$\Delta \mathbf{x}$

\mathbf{y}

С корреляциями можно и нужно бороться введением линейных уравнений!

Метод Ритвельда – это практически всегда нелинейный МНК.

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

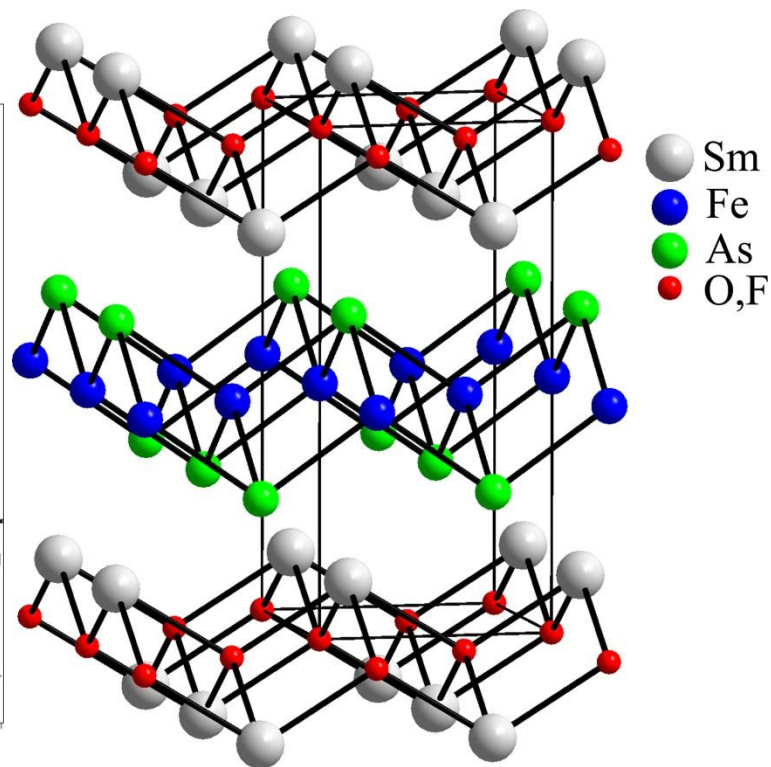
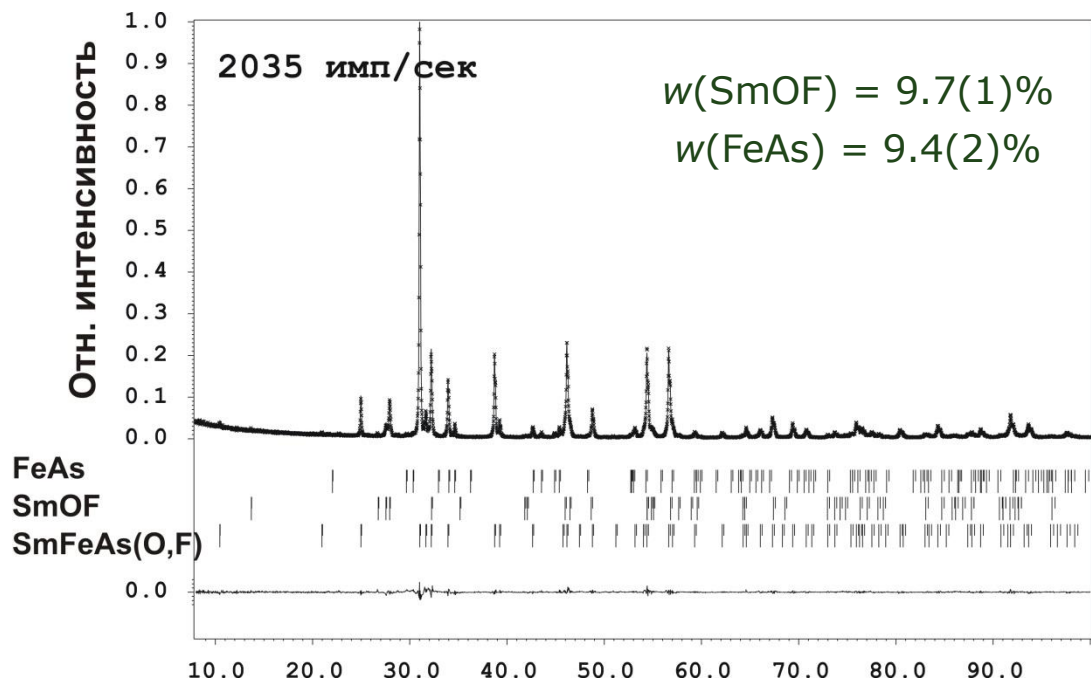
«Брегговский R-фактор». Кстати, в методе Ритвельда:

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

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

1.6 Результаты уточнения кристаллической структуры.

Высокотемпературный сверхпроводник SmFeAs(O,F)



$R_1 = 1.5\%$!

$P4/nmm$
 $a=3.93401(4)\text{\AA}$
 $c=8.4852(2)\text{\AA}$

Даже для
многофазных смесей!

Атом	Позиция	g	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
Sm	$2c$	1	0	$1/2$	$0.1414(1)$	$0.0038(7)$
Fe	$2b$	1	0	0	$1/2$	$0.0010(9)$
As	$2c$	1	0	$1/2$	$0.6612(2)$	$0.0042(8)$
O	$2a$	0.95	0	0	0	$0.020(4)$
F		0.05				

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!