

Приложение 4.

Полнопрофильный анализ дифрактограмм (анализ методом Ритвельда) в ПО Jana 2006.

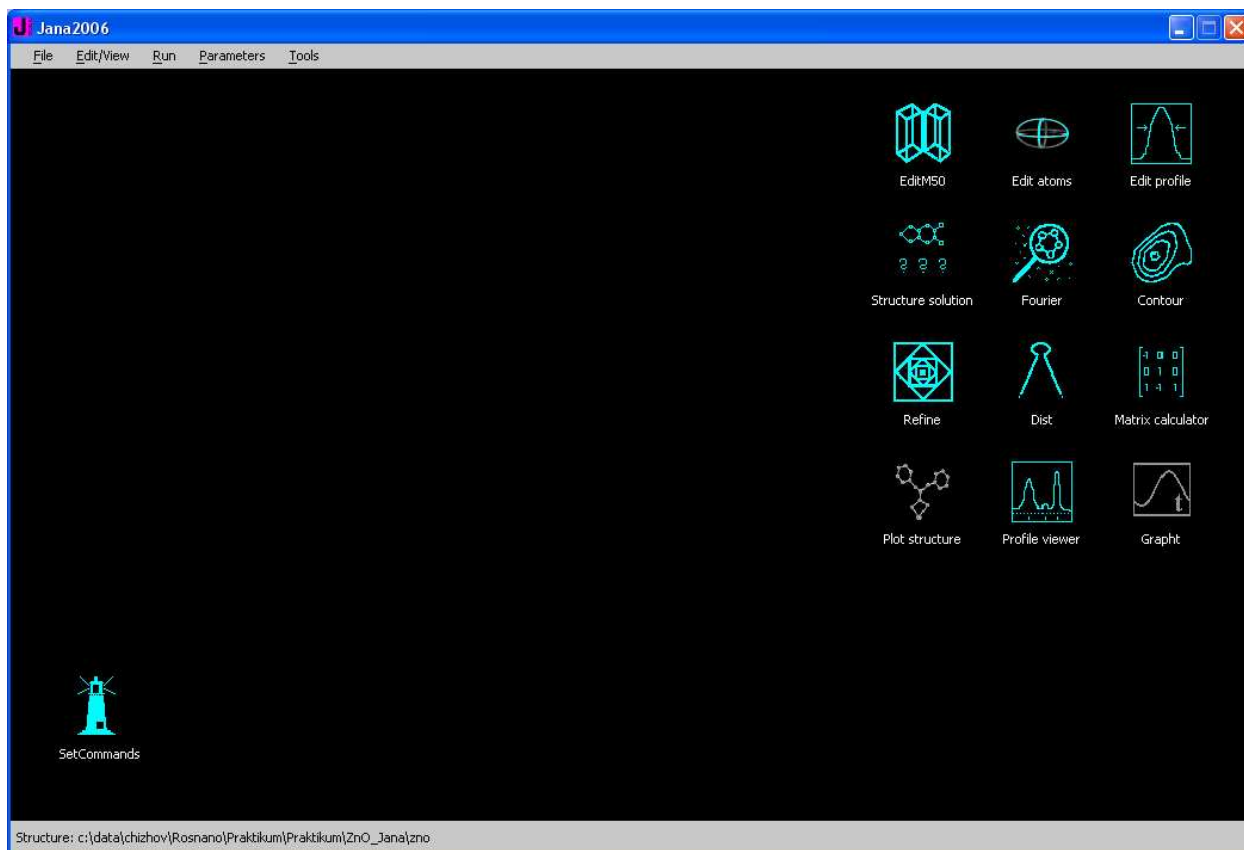
Оглавление

1. Начало работы и создание нового эксперимента	3
2. Первые шаги. Ввод данных о структуре фазы.....	4
3. Импорт порошковой дифрактограммы.	11
4. Проведение уточнения дифрактограммы. Начальное приближение. .	15
5. Проведение уточнения.	23

1. Начало работы и создание нового эксперимента

После запуска Jana2006 (далее просто Jana) Вы попадаете в основное (красивое черное) окно программного интерфейса.

Jana2006 (релиз 30/05/2011):



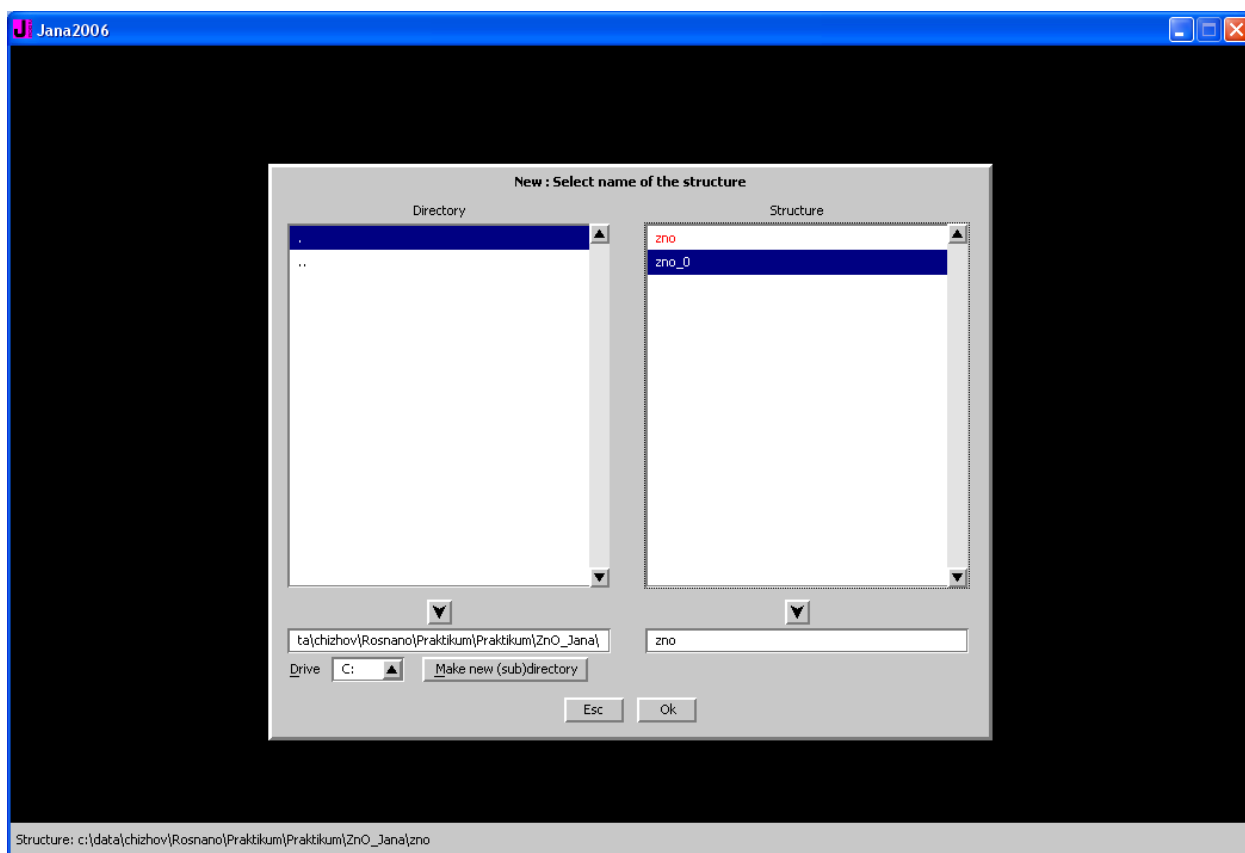
В основном окне присутствуют значки, каждый из которых отвечает за запуск того или иного модуля. В окне интерфейса также присутствует верхнее меню, в котором содержится большая часть всех функциональных команд (в т.ч. и дублирующихся значками). Далее по тексту значки будут обозначаться курсивным названием (например «*EditM50*») пункты верхнего меню – жирным шрифтом в виде структур типа **File/Structure/Open**, что значит пункт меню **File** - подпункт **Structure** – подпункт **Open**.

Эксперимент – или, как принято говорить, уточнение – в Jana представляет собой некоторое количество файлов с единым именем и разными расширениями: *<structurename>.m50*, *<structurename>.m40* и т.п. Поэтому обычно рекомендуется простое правило: один эксперимент – один каталог, т.е. каждый новый эксперимент помещается в новый каталог. Это значительно упорядочивает работу.

Чтобы создать эксперимент, в верхнем меню выберите **File/Structure/New**. Кстати, Jana по умолчанию при запуске открывает последний эксперимент (и выбирает каталог в

котором он находится в качестве рабочего). Имя эксперимента отображается в нижней строке состояния основного окна интерфейса.

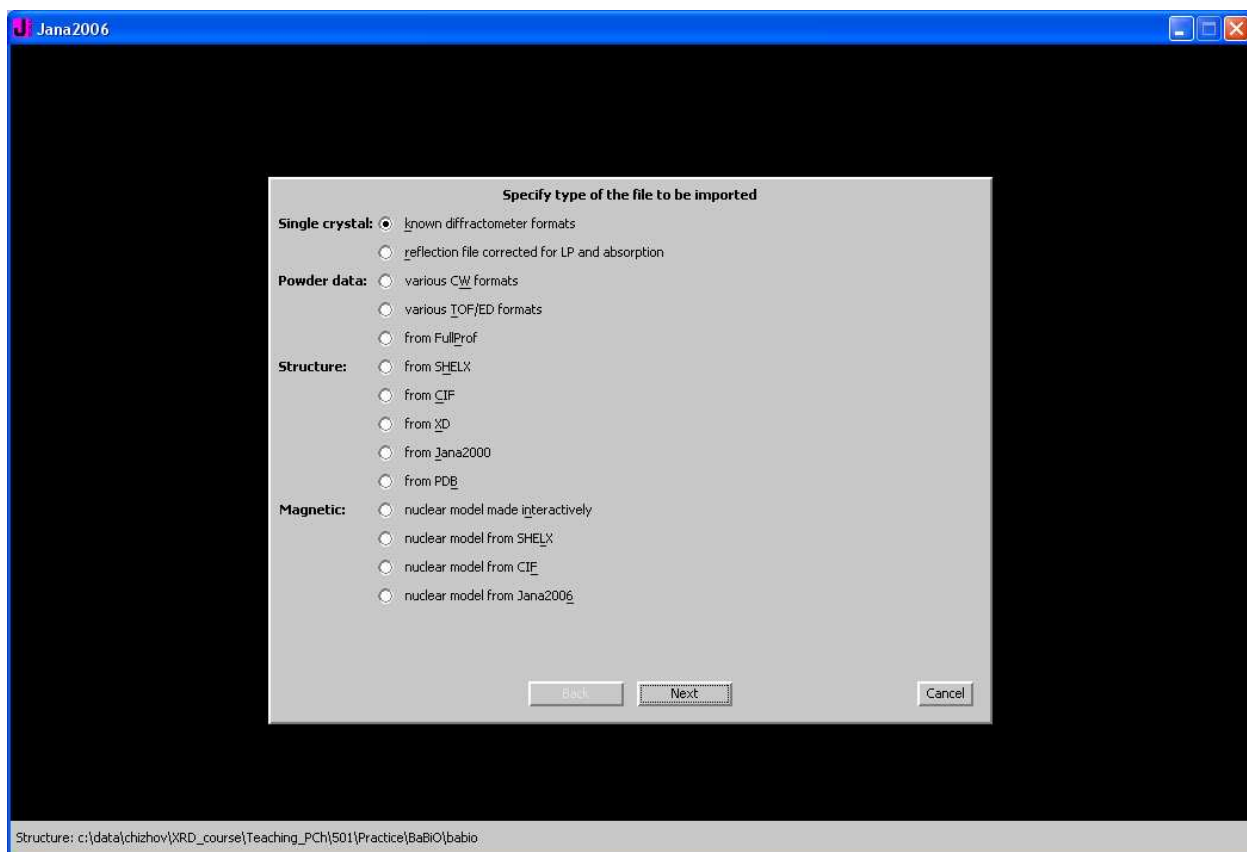
По команде откроется диалоговое окно, в котором слева отображаются каталоги, справа – «головные» файлы эксперимента (выделены красным цветом):



При желании Вы можете сменить диск, создать новый каталог кнопкой «*Make subdir*» и т.п. Если Вы выберете уже существующий в каталоге файл с экспериментом, то при нажатии кнопки ОК откроется указанный эксперимент, если введете в строке справа внизу новое имя – откроется новый эксперимент с указанным именем. Эксперимент при этом создается в том каталоге, который выбран в левой части панели! **Важно:** при выборе существующего эксперимента щелкайте на нужном Вам файле двойным щелчком.

2. Первые шаги. Ввод данных о структуре фазы.

После создания нового эксперимента (будем считать, что мы создали эксперимент **Vacor** в каталоге ...**1-Vacor**\) Вам необходимо ввести (или загрузить из CIF-файла) данные о структуре одной или нескольких фаз, а также загрузить экспериментальные данные (дифрактограмму). В Jana2006 после создания новой структуры после создания новой структуры диалоговое окно загрузки данных откроется автоматически:

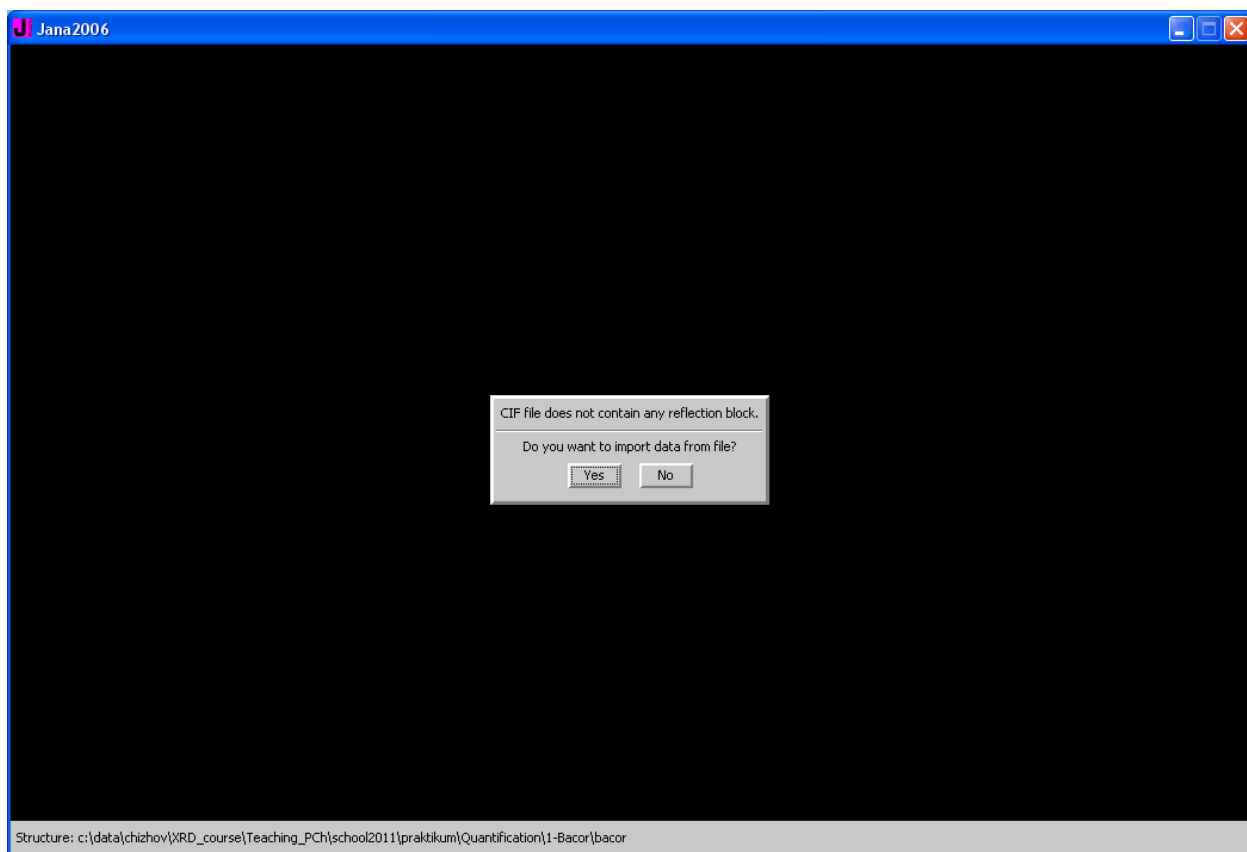


Программа предлагает Вам на выбора загрузку файлов разных форматов с разными типами данных: результатами монокристалльного эксперимента (**Single Crystal**), результатами порошкового эксперимента (**Powder data**, причем предлагаются разнообразные виды данных – Ваши данные обычно относятся к типу CW, т.е. Constant Wavelength), данными о кристаллической структуре фазы (**Structures**) и данными о магнитной структуре (**Magnetic**).

При уточнении дифрактограммы, все фазы на которой известны (т.е., если Вы не планируете решать структуру), наиболее удобным является выбор загрузки структурных данных из CIF-файла (**Structures → From CIF**). Разумеется, что перед началом уточнения следует провести качественный рентгенофазовый анализ и подобрать файлы со структурными данными. В рассматриваемом нами эксперименте в образце присутствует две фазы: α -ZrO₂ (баддейлит) и α -Al₂O₃ (корунд) Выберем файл ZrO₂.cif.

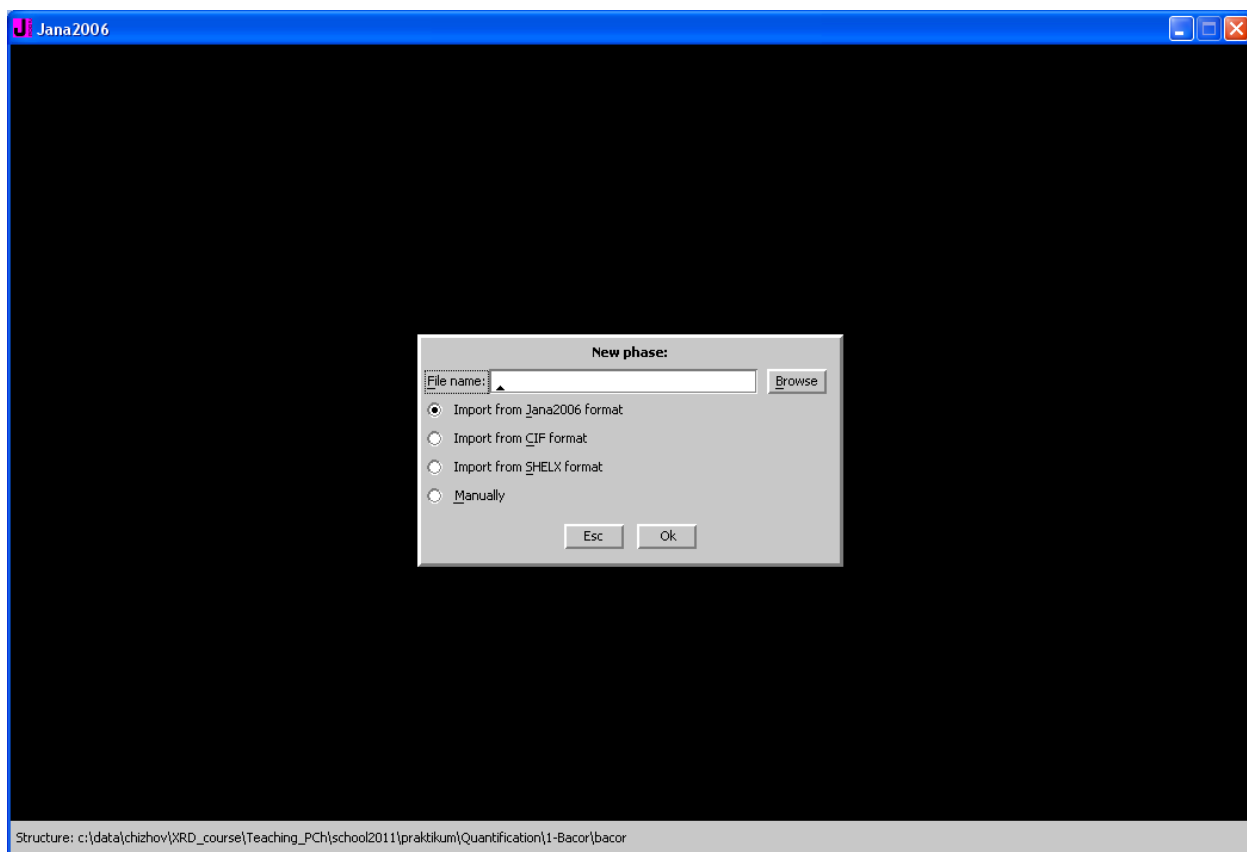
После выбора файла Jana автоматически откроет текстовый файл Vasog.m50, в котором содержится импортированная информация о симметрии фазы, метрике элементарной ячейке и составе. Вы можете проверить корректность импорта, или просто закрыть файл.

Т.к. в CIF-файле обычно отсутствует информация об эксперименте (т.е. дифрактограмма или массив рефлексов с монокристалльного дифрактометра), то Jana выдаст запрос следующего вида:



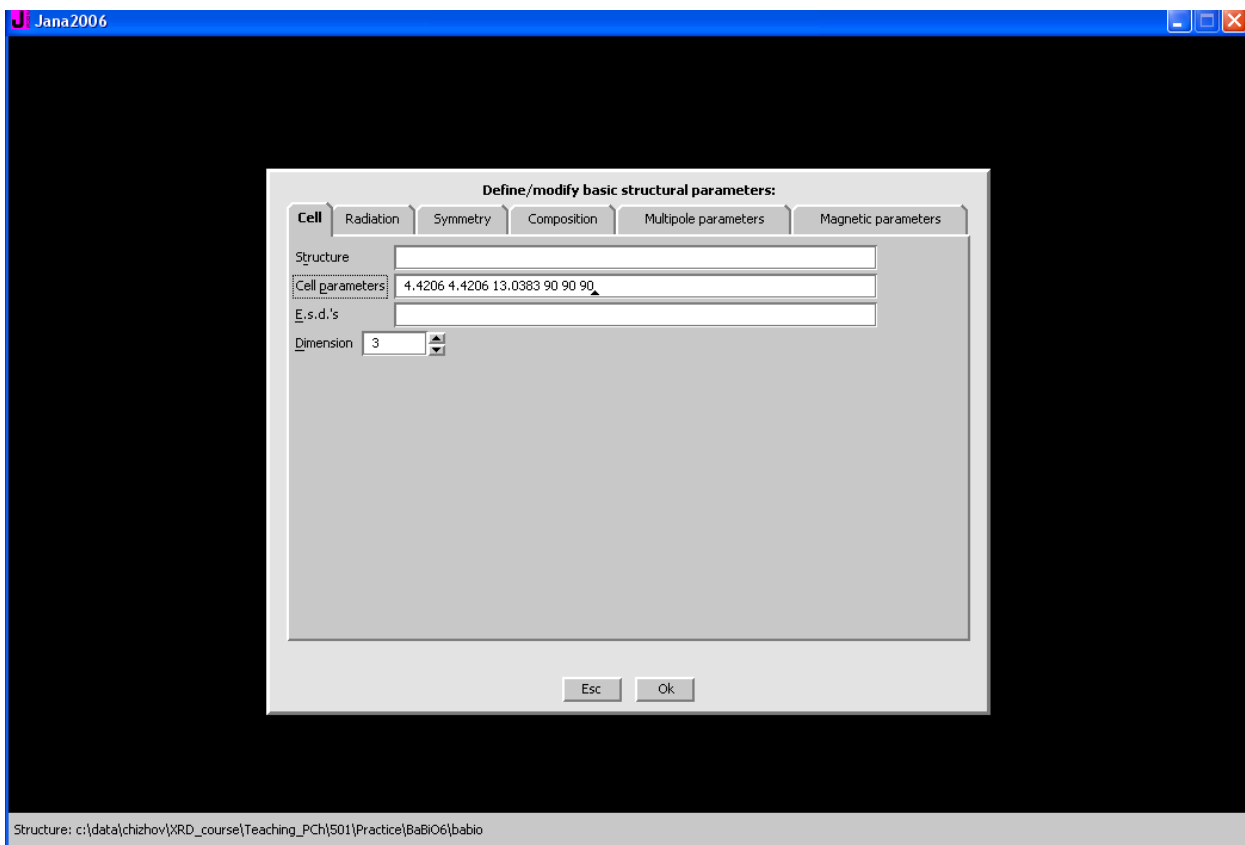
Если Вы хотите импортировать порошковую дифрактограмму сейчас, нажмите **Yes**, если хотите сделать это позже – то **No**. Процедура импорта в том случае, если нажать **Yes**, будет аналогична описанной ниже.

После этого, если Вы работаете с многофазной смесью, Вы можете создать новую (вторую) фазу и импортировать для нее структурные данные. Для этого в верхнем меню выбираете пункт **Tools/Phases/New** и в появившемся окне с помощью кнопки **Browse**:



выбираете необходимый CIF-файл (в нашем случае это **Al₂O₃.cif**). После того, как Вы нажмете **ОК** и программа импортирует данные, она автоматически откроет файл **Bacor.m50** в текстовом редакторе. Вы можете проверить корректность импорта или просто закрыть его.

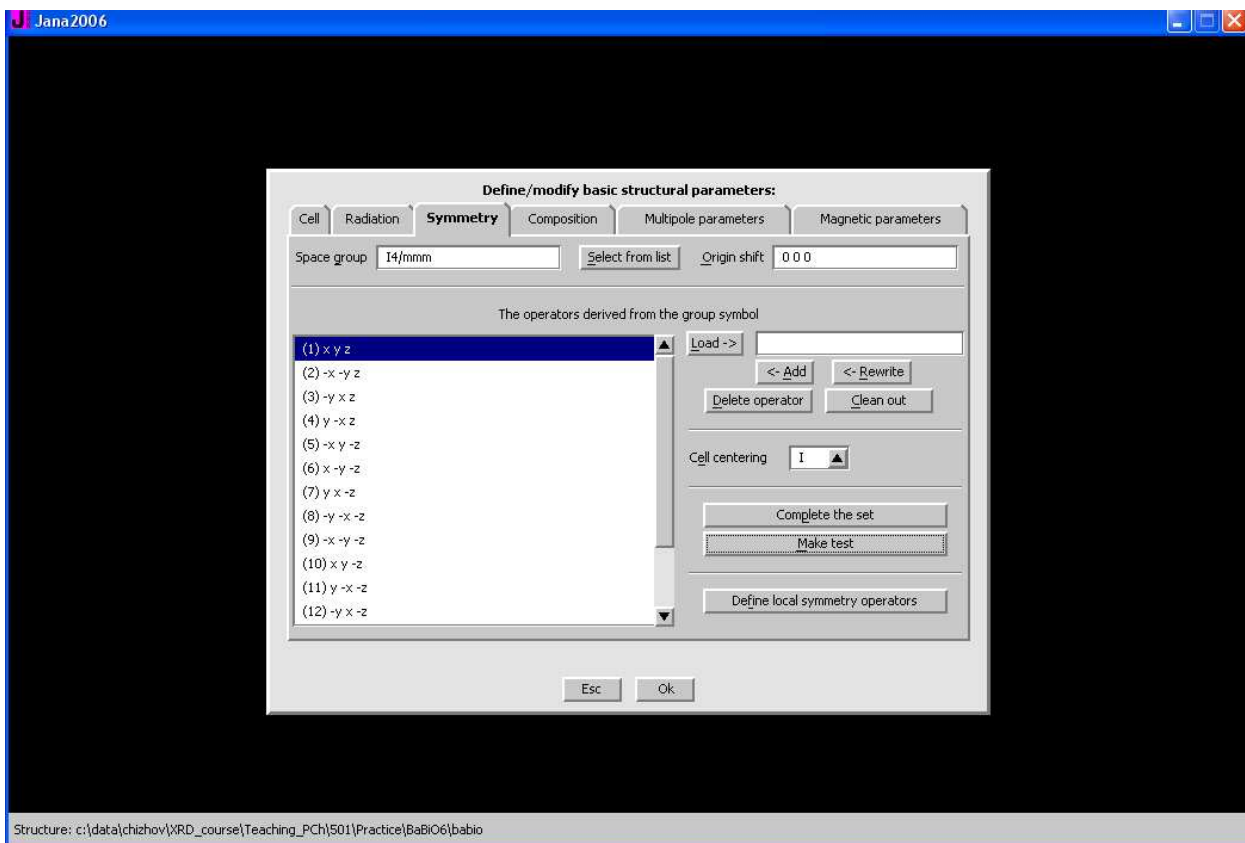
Если у Вас нет CIF-файла для какой-либо из фаз, Вы всегда можете ввести структурные данные вручную, с помощью редактора файла M50 (может быть вызван кнопкой *EditM50* или вызывается автоматически при создании новой фазы без импорта структуры из CIF-файла):



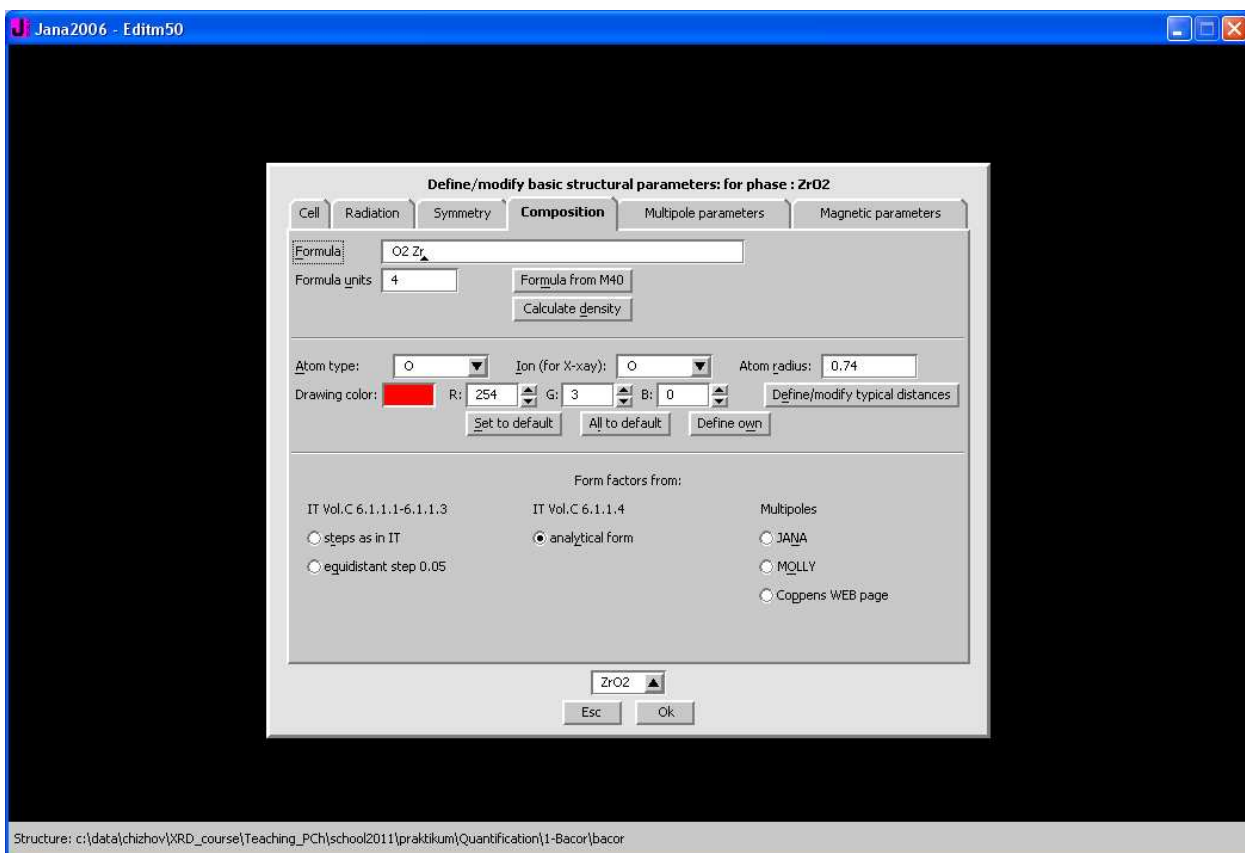
Окно редактора содержит несколько вкладок. Вам надо последовательно ввести данные в каждую из них. Первая вкладка посвящена данным о параметрах элементарной ячейки. Укажите **все 6 параметров** элементарной ячейки в строке «Cell parameters» через пробел. Разделитель разрядов – точка (т.е. 4.4206 а не 4,4206). Параметры указываются в ангстремах, углы – в углах:). Можно указать название структуры (не очень нужно), среднеквадратичные отклонения (т.е. E.s.d.) указывать не надо – это нужно только для монокристалла, в порошке параметры – величины уточняемые. Двойникование (twinning) для порошка вообще не актуально, размерность 3 (по умолчанию) – если Вы, конечно, не маньяк от многомерной кристаллографии:).

После ввода параметров ячейки перейдите на третью вкладку (**Symmetry**). Здесь необходимо выбрать пространственную группу.

Укажите ее в строке «Space group» так, как напечатали бы в текстовом редакторе (т.е. I4/mmm вместо $I4/m\bar{m}m$, P31212 вместо $P3_12_12$ и т.п.). После того, как Вы напечатали группу – щелкните мышкой на любом пустом поле. Если программа опознала группу – в строках с номерами появятся операции симметрии в виде x,y,z . Можете проверить правильность опознавания по интернациональным таблицам (но это для параноиков – Jana очень хорошо распознает группы). При необходимости выбора нестандартной установки – укажите вектор сдвига начала координат в строке «Origin shift».



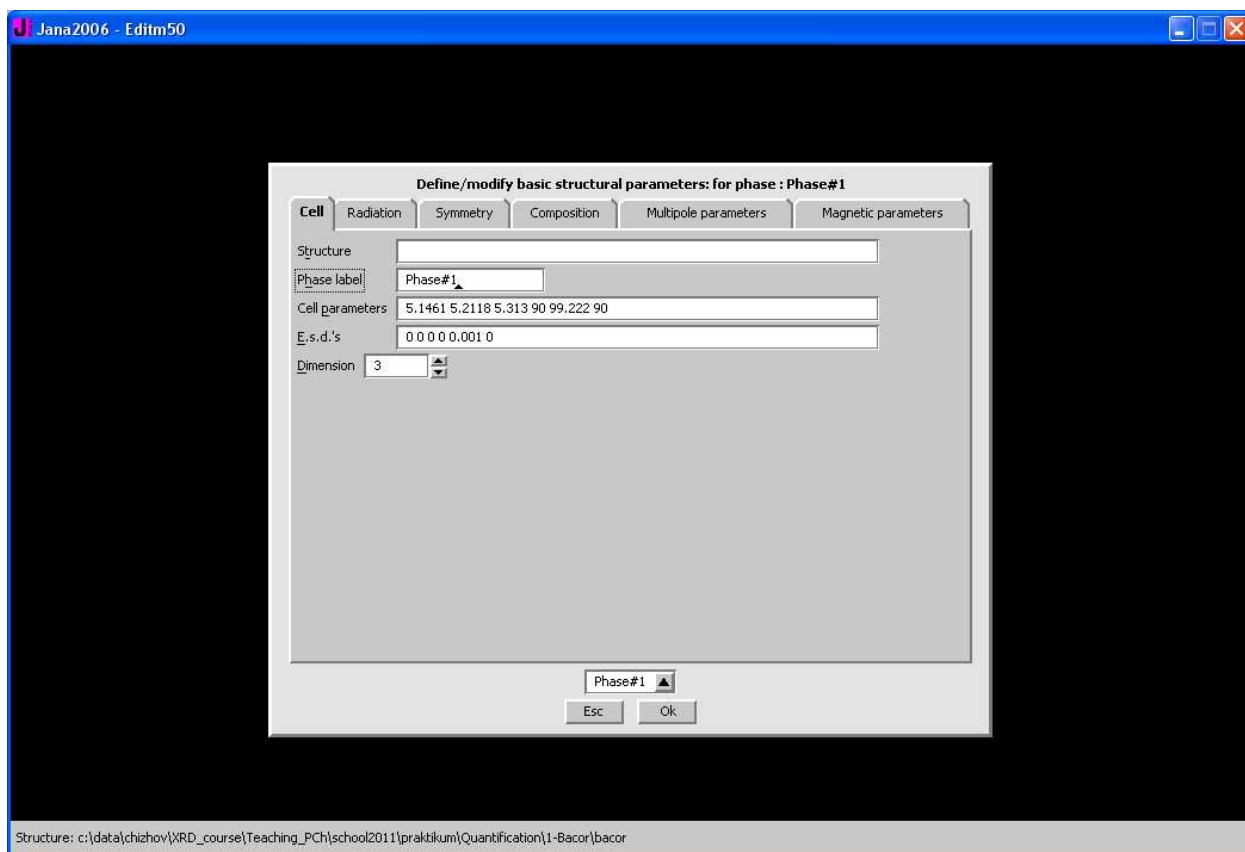
Состав фазы (в случае, если структура вводится вручную) указывается во вкладке **Composition**:



Здесь первая строка (**Formula**) предназначена для указания химической формулы соединения (учтите, что корректным является ввод, при котором для каждого элемента

указывается индекс, а элементы разделены пробелами: Ca₁ C₁ O₃ для CaCO₃). Скобки при вводе использовать не следует. Число формульных единиц в ячейке (*Z*) указывается в строке **Formula Units**. Кнопка *Formula from M40* служит для пересчета формулы по структурным данным непосредственно из эксперимента (это удобно в том случае, если Вы уточняете заселенности атомов), кнопка *Calculate Density* – для расчета кристаллографической плотности и линейного коэффициента поглощения для избранной длины волны. Выбор атомных рассеивающих факторов (нижняя часть вкладки **Composition**) по умолчанию вполне разумен, и без особых причин изменять его не стоит.

Кстати, если Вы даже импортировали несколько фаз и CIF-файлов, редактор M50 будет полезен, т.к. даст возможность поменять названия фаз (Phase#1, Phase#2 по умолчанию) на более релевантные (в нашем случае это будет ZrO₂ и Al₂O₃). Название фазы указывается в строке **Phase Label** в первой вкладке редактора, вызываемого кнопкой *EditM50*:



Поменять названия можно сразу для обеих фаз, переключившись после исправления первого названия на вторую фазу с помощью селектора фаз в нижней части окна.

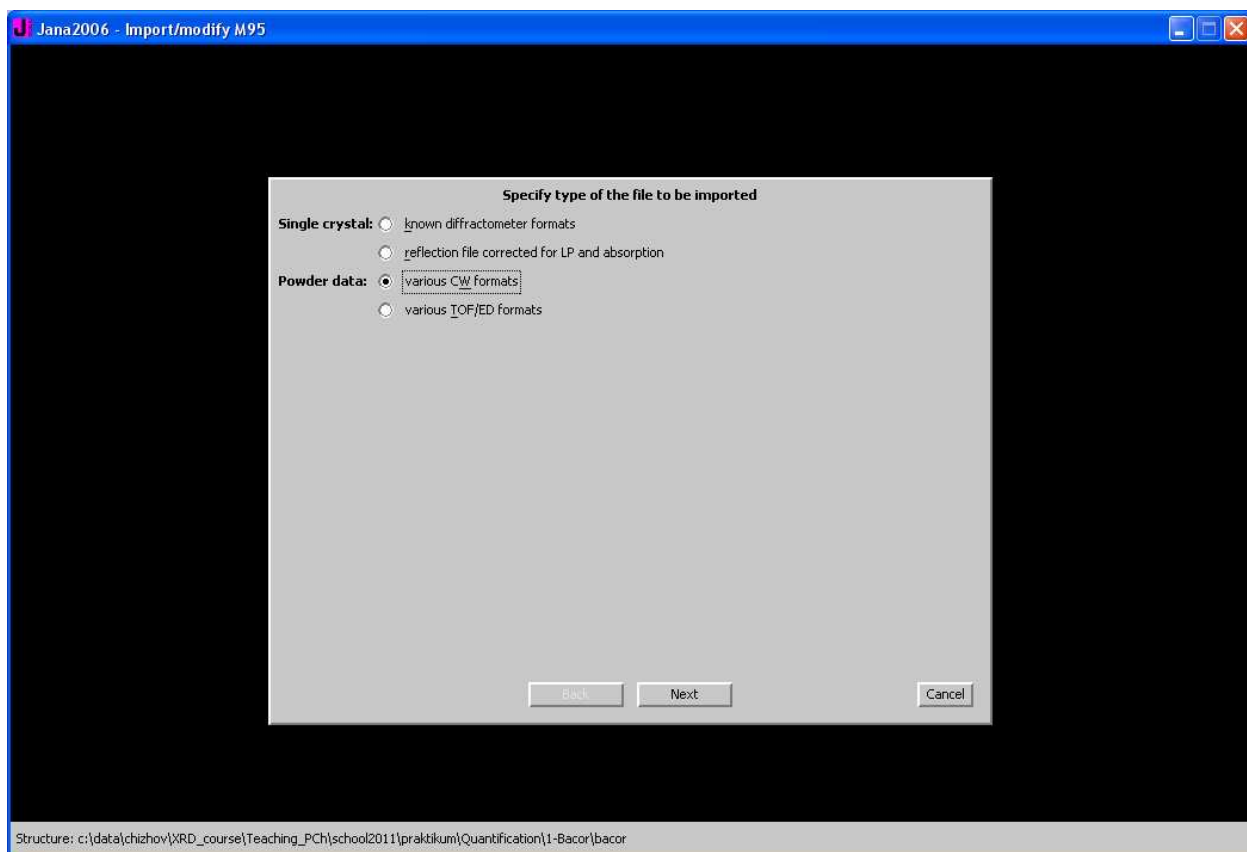
Вкладка «**Radiation**» предназначена для указания параметров эксперимента, но удобнее (и правильнее) будет указать эти параметры непосредственно при импорте дифракционных данных.

После нажатия кнопки *OK* в нижней части окна редактора программа спросит Вас о том, хотите ли Вы сохранить изменения и закроет редактор. *Esc* – выход без сохранения.

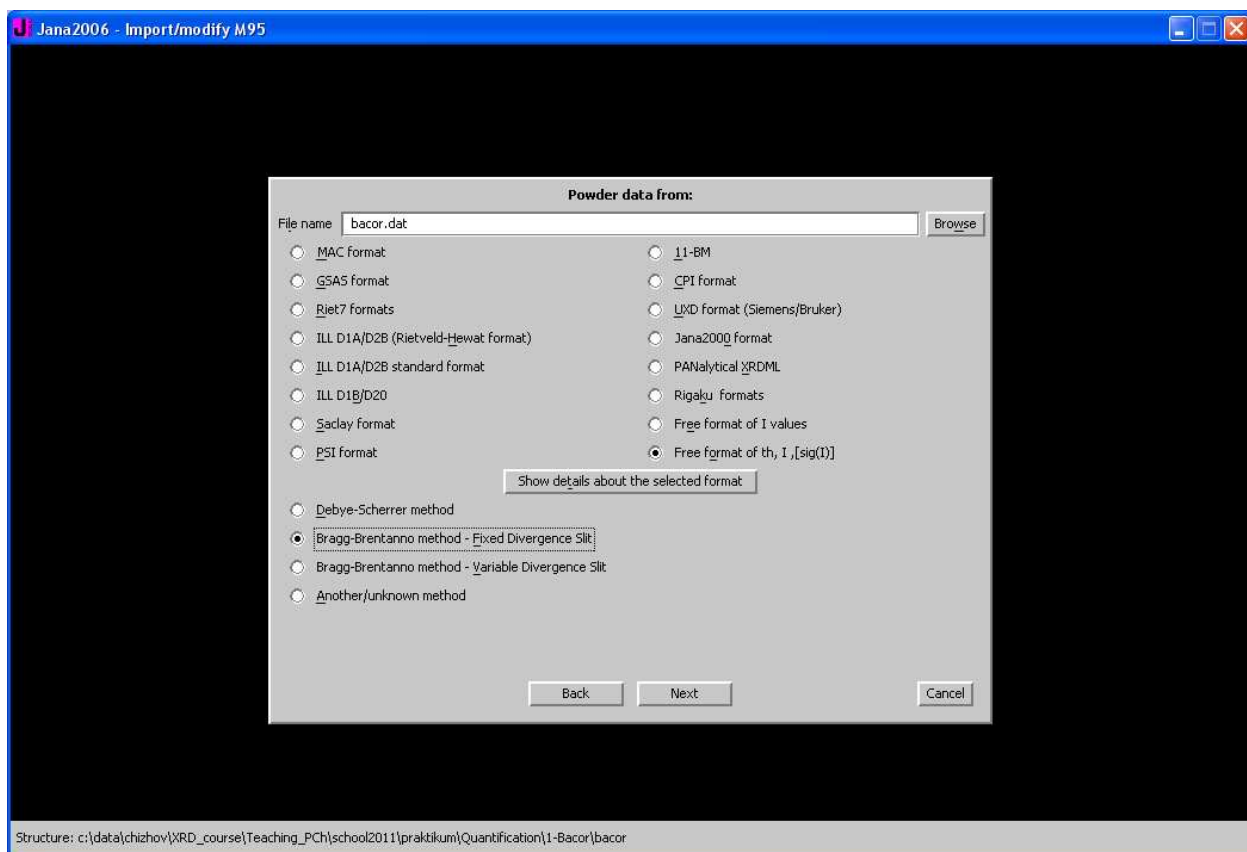
3. Импорт порошковой дифрактограммы.

Для ввода дифракционных данных (экспериментальной дифрактограммы) первым делом надо перевести дифрактограмму в понимаемый Jap'ой формат. Jana понимает много форматов, но я бы рекомендовал использовать т.н. **Free Format** – простой двухколоночный текстовый файл (колонки, соответственно – 2θ и I). Для этого Вы можете воспользоваться конвертерами форматов (присутствуют на диске).

Для импорта порошковой дифрактограммы воспользуйтесь командой верхнего меню «**File/Reflection File/Import/Modify Reflection File**». В открывшемся окне следует выбрать тип данных «**various CW formats**»:

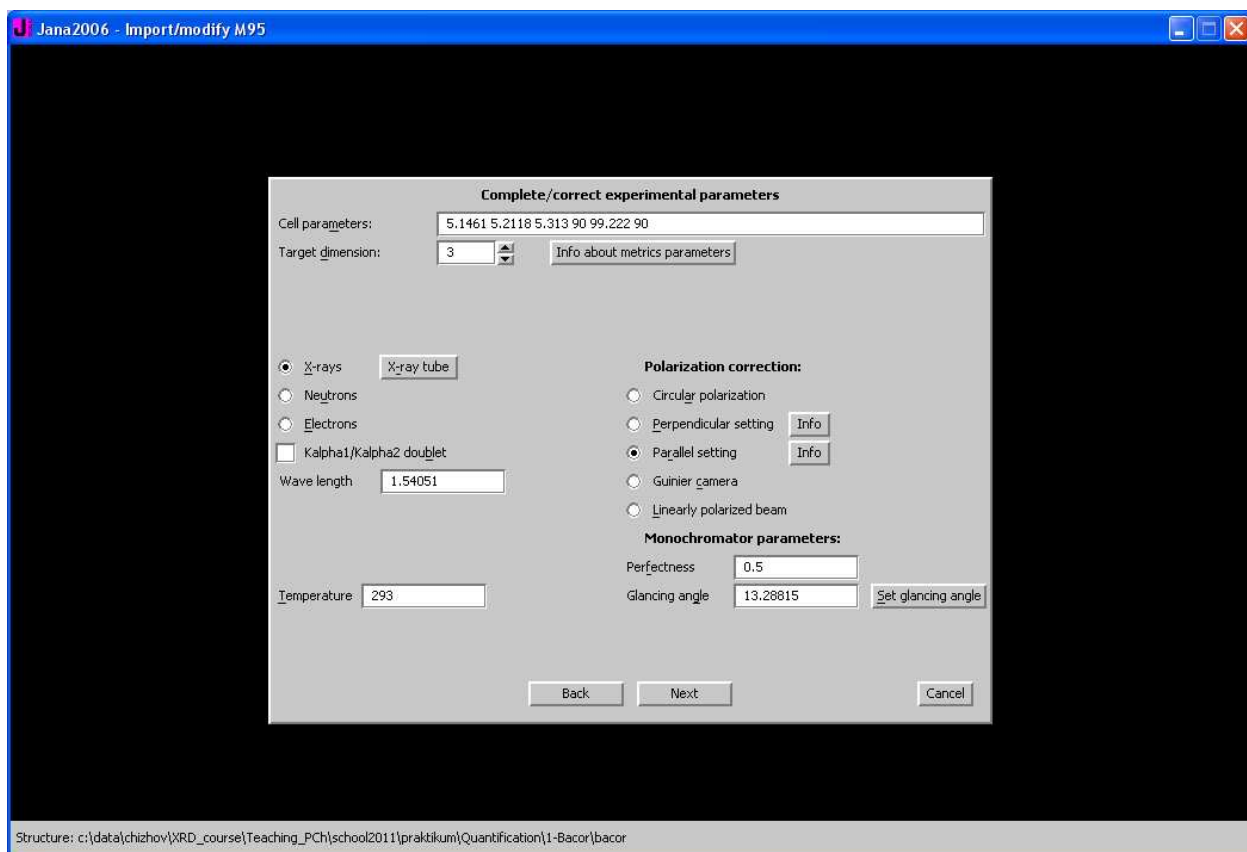


И, после нажатия кнопки *Next*, Вы попадаете в первое окно мастера импорта:



В этом окне Вам следует выбрать формат файла дифрактограммы (весьма удобно использовать двухколоночные файлы $2\theta - I$, т.е. **Free format of $th, I, [sig(I)]$**) и имя файла (например, с помощью кнопки **Browse** – поиск начинается в рабочем каталоге эксперимента).

После выбора формата и имени файла стоит указать тип съемки (обычно – **Bragg-Brentano Fixed Divergence Slit**) и нажать кнопку *Next*:



В открывшемся окне в первой строке будут указаны параметры элементарной ячейки первой из Ваших фаз. В нижней части окна есть ряд важных значащих параметров. Слева (раздел **Polarization correction**):

Perpendicular setting – дифракционные плоскости монохроматора и образца взаимно перпендикулярны. На удивление хорошо подходит для геометрии «на просвет» в порошке, хотя теоретически должна использоваться для монокристалльных дифрактометров.

Parallel setting – дифракционные плоскости монохроматора и образца параллельны. Классический вариант для порошковых дифрактометров (особенно хорошо подходит для геометрии «на отражение»).

Guinier camera – камера Гинье (геометрия Зеемана-Болина).

Linearly polarized beam – синхротрон.

Параметры монохроматора:

Glancing angle - θ (не 2θ !) для монохроматора (если таковой не используется – то 0). Для кварца (101) на $\text{CuK}\alpha_1$ $2\theta = 26.64^\circ$, т.е. $\theta = 13.32^\circ$. Можно воспользоваться кнопкой *Set Glancing Angle* для выбора материала монохроматора и плоскости отражения. Параметр Perfectness без особых оснований оставляйте равным 0.5. **При отсутствии монохроматора указывайте Parallel setting и Glancing angle = 0.**

Справа (параметры источника):

X-Rays – Вы работаете с рентгенограммами:!)! Нейтроны и т.п. указывать не надо.

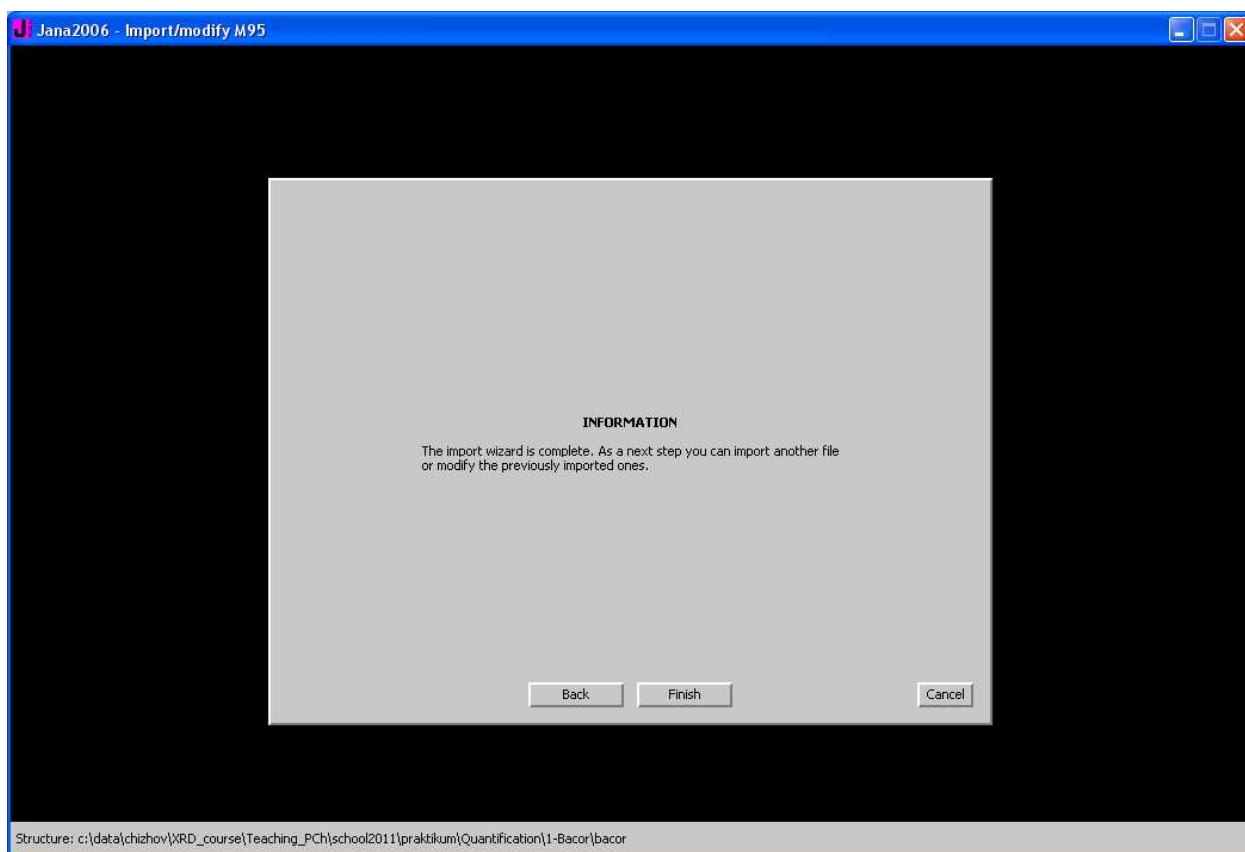
X-Ray Tube – выбор материала анода рентгеновской трубки (у нас медь).

Kalpha1/Kalpha2 doublet – дуохроматическое излучение (например, $\text{CuK}\alpha_{1+2}$). При невыбранном окошке – монохроматическое (например, $\text{CuK}\alpha_1$).

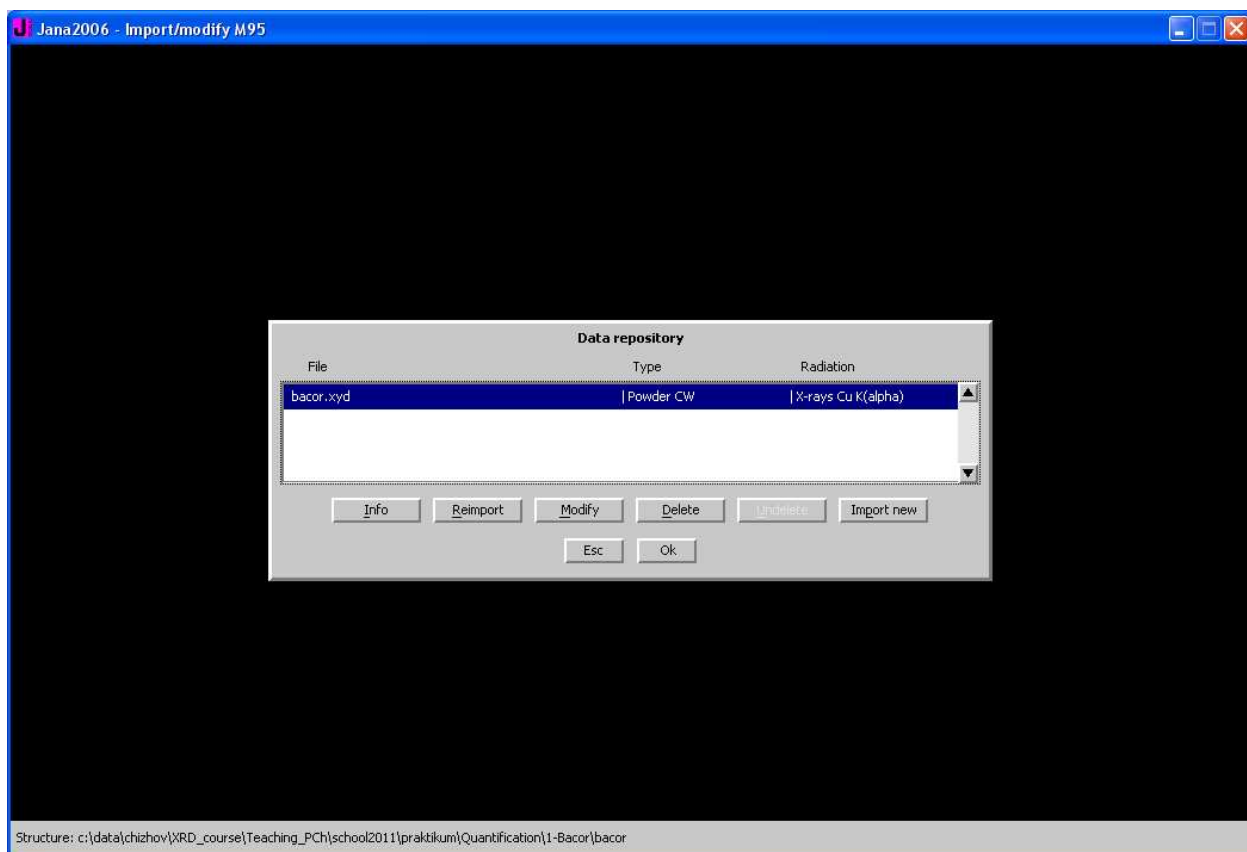
Wavelength #1 (и **#2** для дуохроматического) – длина волны. Обычно автоматически выбирается после выбора материала анода. Вручную нужно указывать, в основном, для синхротрона.

Соотношение компонент в дублете (**I(#2)/I(#1)**) без особых оснований изменять не стоит. Температура в нашем случае особой роли играть не будет – оставляем комнатную (**293 K**).

После нажатия кнопки *Next* программа считает (и укажет на экране) точки эксперимента и сообщит о завершении работы мастера импорта:



После чего Вы нажимаете кнопку *Finish* и попадаете в окно со списком загруженных файлов данных (он у Вас, естественно, один):



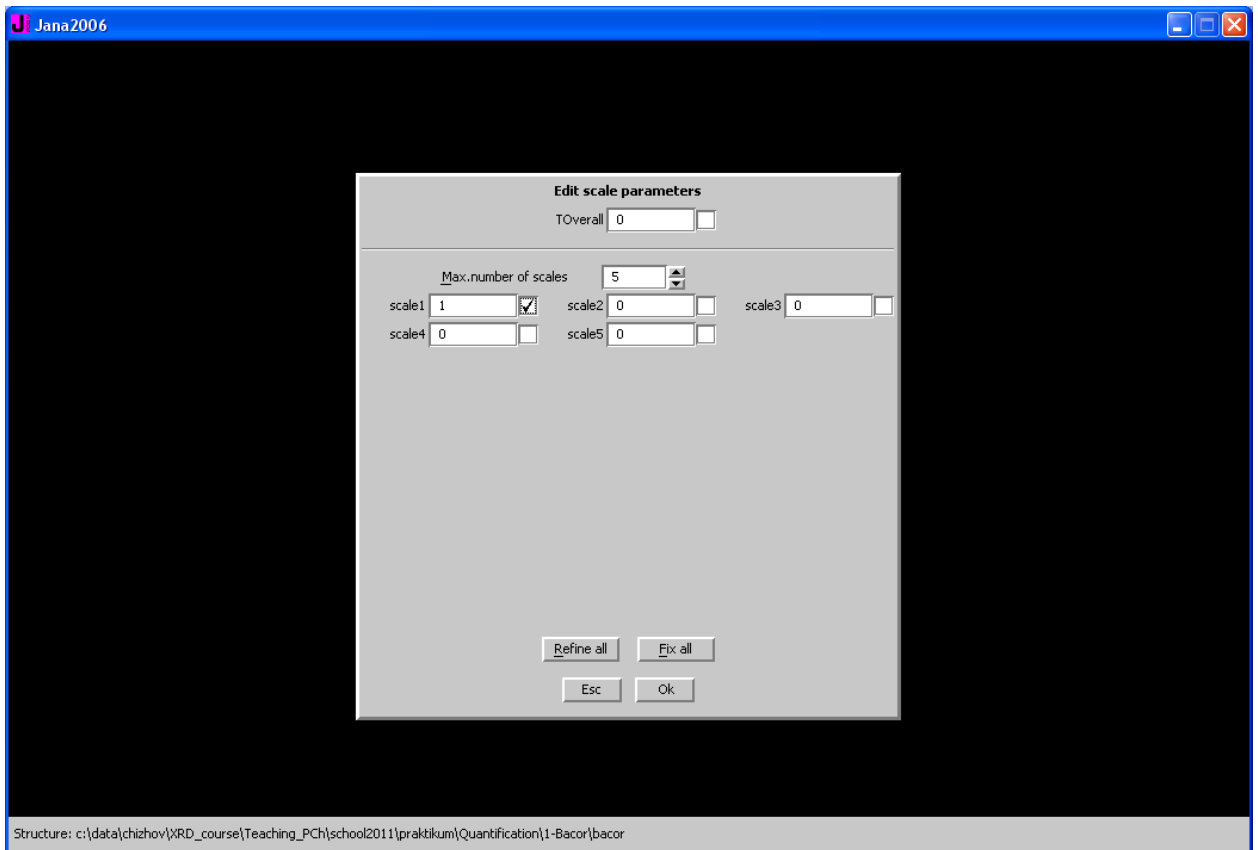
Стоит отметить, что в случае анализа сходных образцов Вы сможете с помощью этого окна (оно также вызывается с помощью команды верхнего меню «**File/Reflection File/Import/Modify Reflection File**») импортировать дифрактограмму следующего образца (кнопка *Import New*) и удалить дифрактограмму предыдущего (кнопка *Delete*) с сохранением всех остальных параметров эксперимента.

В вышеуказанном окне для возврата в основной интерфейс нажмите кнопку *OK* и согласитесь с внесением изменений.

4. Проведение уточнения дифрактограммы. Начальное приближение.

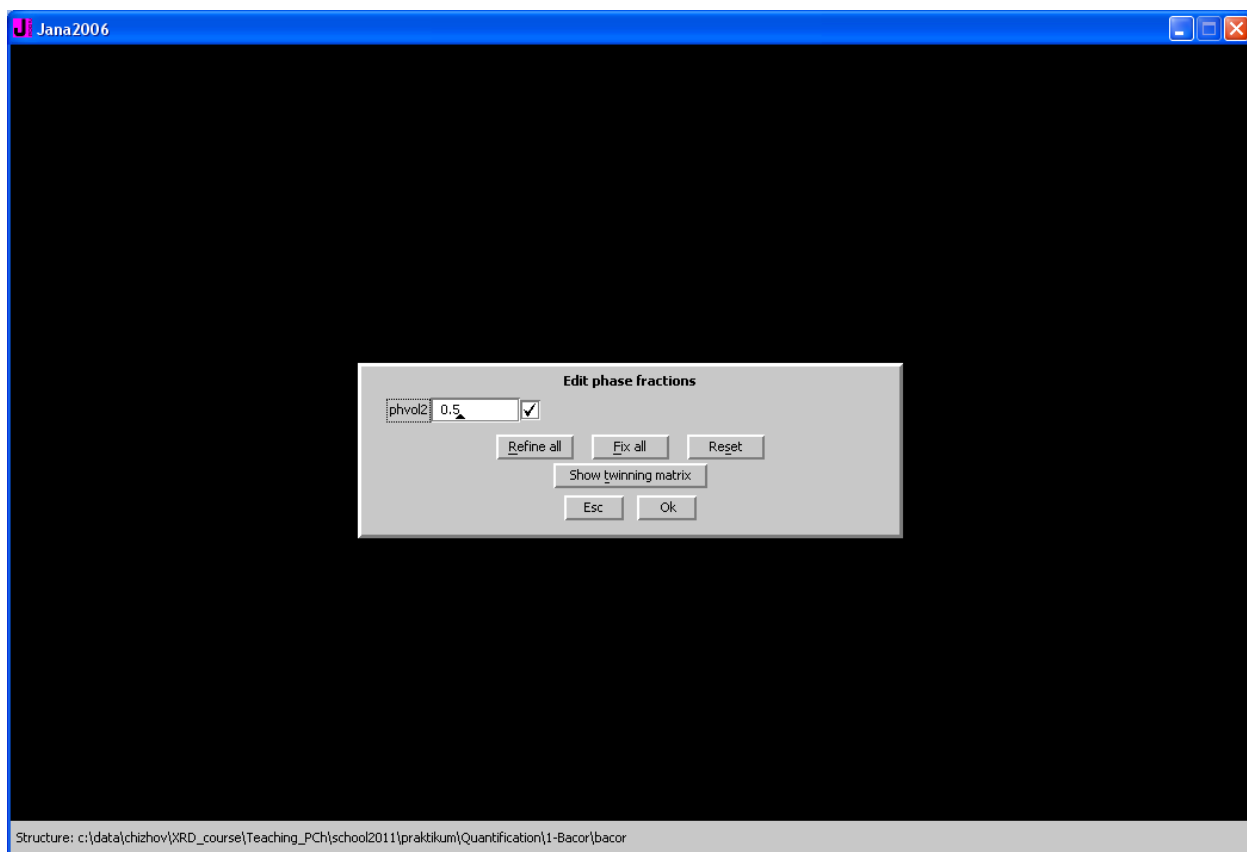
Для того, чтобы начать уточнение, Вам необходимо указать начальное приближение параметров описания профиля и фона, а также определиться с порядком уточнения переменных. Необходимо указать коэффициенты пропорциональности («шкальные коэффициенты») как уточняемые и (что обычно необходимо) изменить параметры МНК.

Jana рассчитывает не индивидуальные шкальные коэффициенты для отдельных фаз, а некоторый общий коэффициент **Scale1** и объемные доли фаз v_i . В этом случае уточняются параметры **Scale1** и все объемные доли, кроме одной (т.к. сумма объемных долей равна единице и объемная доля первой фазы может быть рассчитана по разности). Чтобы включить уточнение параметра **Scale1** с помощью команды верхнего меню «**Parameters/Scale**» откройте соответствующее окно:



и поставьте галочку (в Jana галочка справа от значения переменной означает уточнение) у переменной **Scale1** (значение переменной = 1 изменять не стоит). Нажмите ОК и согласитесь с изменениями.

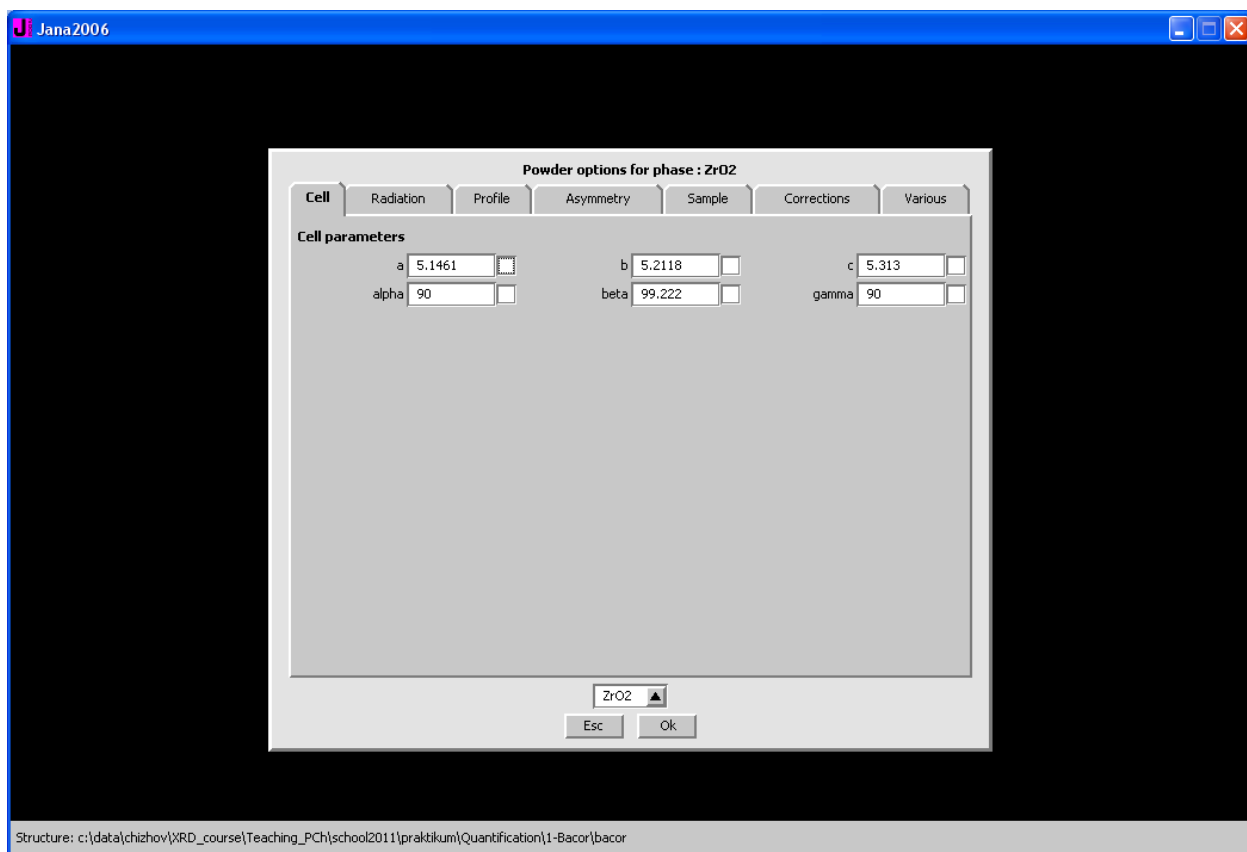
Для включения уточнения объемных долей фаз (Jana сама рассчитает массовые доли в конце уточнения) откройте окно с помощью команды верхнего меню «**Parametrs/Phase fractions**», откорректируйте (Приблизительно! Значение по умолчанию для второй и последующих фаз составляет 1% - 0.01 в нотации Jana) значения объемных долей фаз и включите уточнение всех переменных. Нажмите ОК и согласитесь с изменениями.



Учтите, что на первых этапах уточнения может понадобиться зафиксировать объемные доли микропримесей (0.1-3 %) на подобных малых значениях (очевидно, 0.001-0.03).

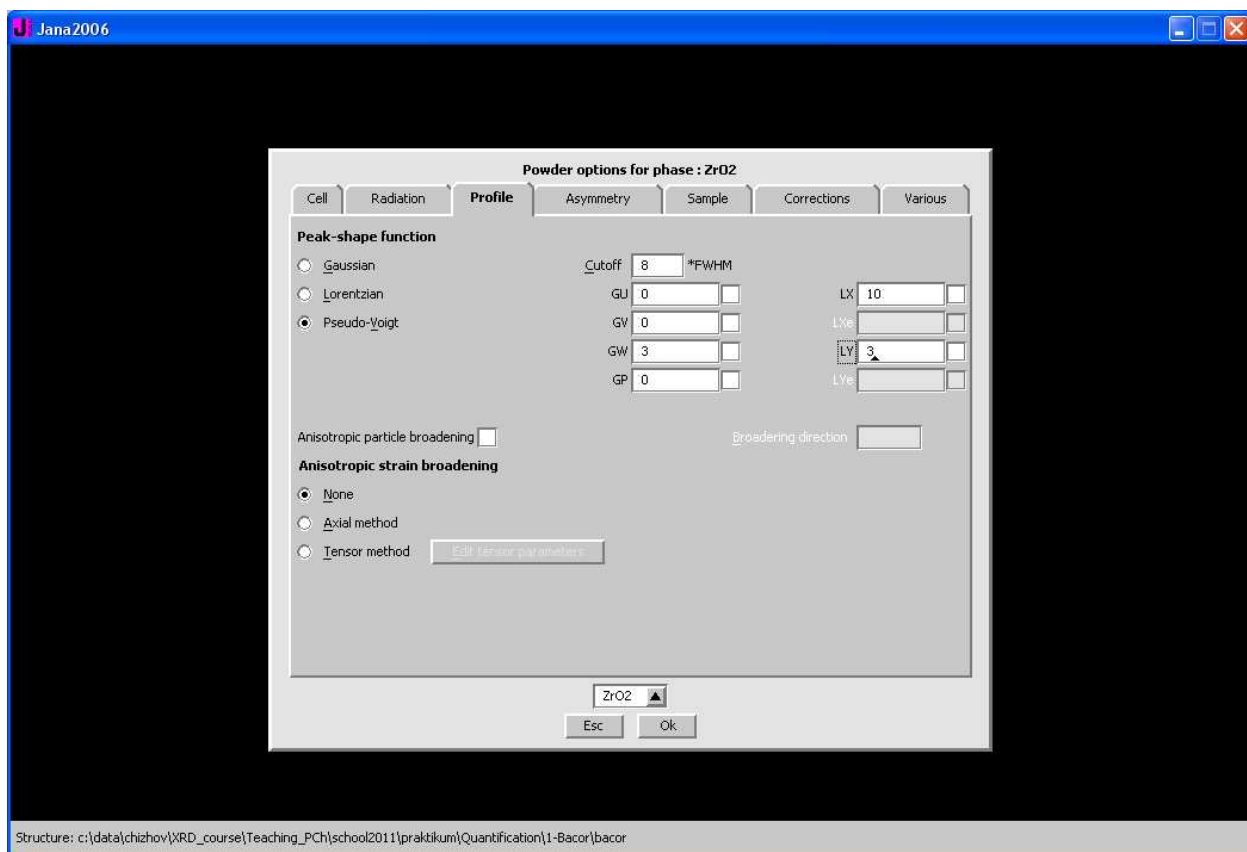
Следующим шагом будет задание начального приближения и уточняемых переменных, необходимых для описания дифрактограммы. Вы можете запустить интерфейс с параметрами описания дифрактограммы с помощью значка *Edit Profile* в основном интерфейсе.

В появившемся окне Вы увидите несколько вкладок. Во вкладке **Cell** можно выбирать, уточнять или не уточнять те или иные параметры ячейки (Помните общее правило? Первые несколько циклов уточняется только фон и шкальные коэффициенты). Учтите, Jana сама накладывает симметрические ограничения на параметры, и то, что уточнять не надо, уточнять не будет, даже если вы включите в уточнение все шесть параметров ячейки для кубической фазы. Стоит отметить, что можно указывать параметры для каждой фазы, переключаясь от фазы к фазе с помощью селектора фаз в нижней части окна.



Данные вкладки «**Radiation**» Вы уже указали при импорте дифрактограммы.

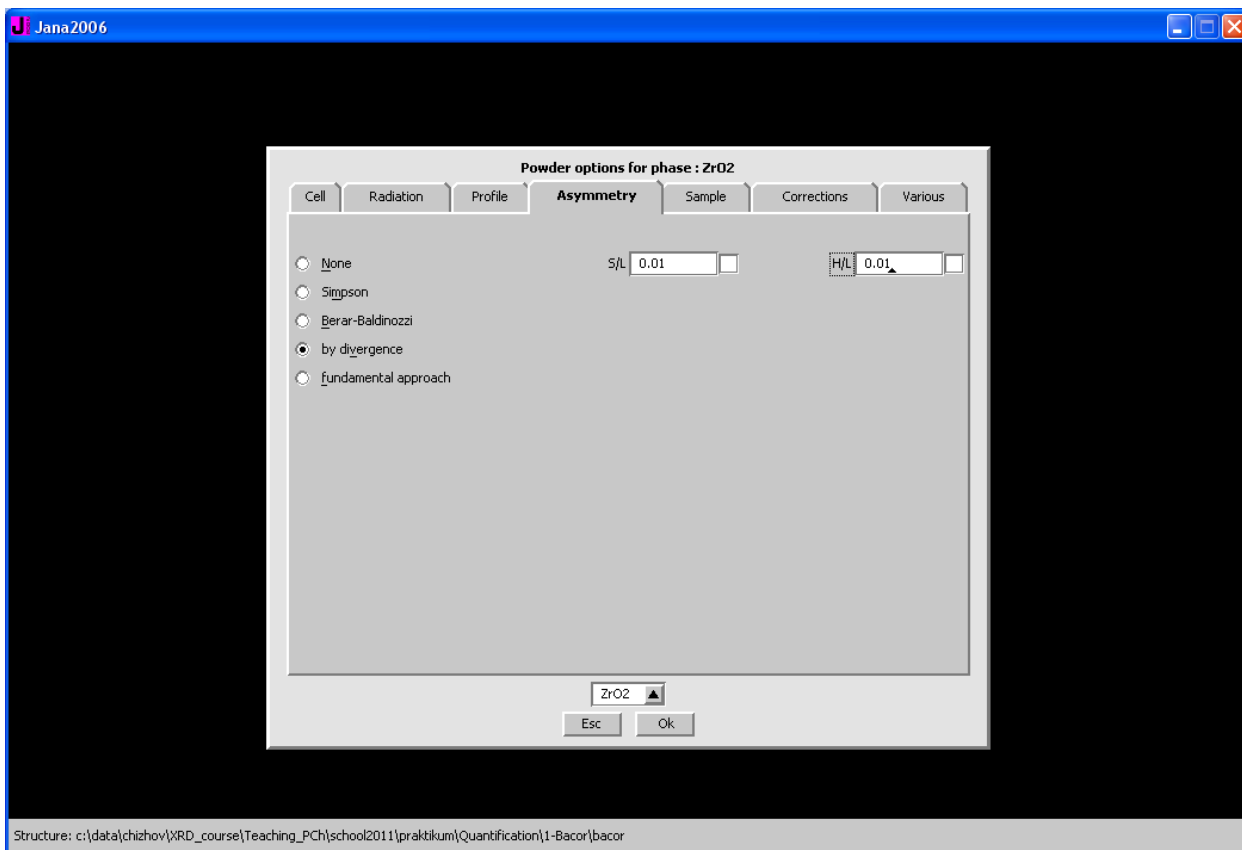
Во вкладке «**Profile**» - данные о профильной функции. В ней Вам необходимо выбрать профильную функцию и начальные приближения профильных параметров. Из общих соображений можно посоветовать использование функции типа псевдо-Войт. В современных инструментах лоренцевский вклад является определяющим, поэтому в гауссовской части из параметров GU, GV, GW (и GP) хорошо если получится уточнить GW и GV (частенько можно обойтись одним GW). LX и LY обычно нужны оба – опять же, из-за того, что лоренцевский вклад значителен, хотя для сильно напряженных кристаллов иногда приходится уточнять только LY и GW . Для «удобства пользователей» профильные параметры в Jana умножены на фиксированную величину (100) относительно реальных значений, так что они являются целыми числами. Для начала можете выбрать следующее приближение: $W = 3$, $LX = 10$, $LY = 3$, остальные величины обнулите. Параметр Cutoff (указывающий на учет вклада рефлекса только в определенной окрестности максимума, выражается в полуширинах) по умолчанию выбран равным 8, и для большинства задач этого хватает. При необходимости в дальнейшем можно его увеличить.



Анизотропные уширения рефлексов (отличия в угловых зависимостях полуширин рефлексов для разных зон) могут понадобиться, а могут и не понадобиться. На первом этапе включать их точно не надо.

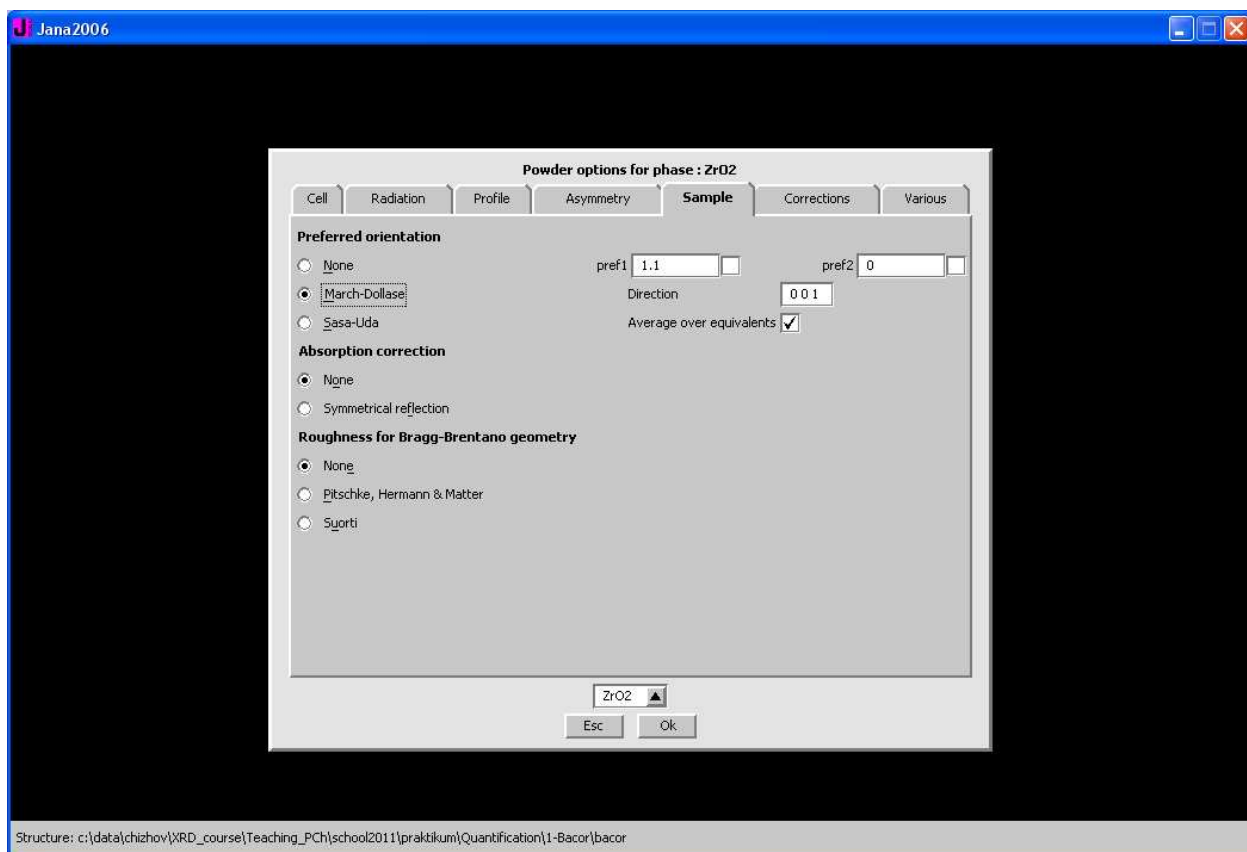
Асимметрию (вкладка **Asymmetry**) лучше всего уточнять по расходимости (**by divergence**). На первом этапе ее лучше не уточнять, хотя указать какие-то реальные значения для S/L и H/L стоит. В приведенном ниже скриншоте выбраны значения 0.01 и 0.01 – это соответствует инструментам со слабо выраженной асимметрией на малых углах (например, Thermo ARL X'tra и Thermo ARL 9900 Workstation). Для обычных дифрактометров (особенно с θ - θ гониометрами большого радиуса) эти значения составляют до 0.02-0.005. При уточнении асимметрии стоит помнить, что:

- 1) Одновременное уточнение H/L и S/L нестабильно! Приравняйте эти значения друг к другу используя функцию **Equations** модуля «*Refine*» (см. ниже).
- 2) Если Вы работаете с многофазным образцом – очень и очень рекомендуется приравнять указанные величины для всех фаз в смеси с помощью все тех же **Equations**. Асимметрия, все-таки, является характеристикой инструмента, а не фазы.



В Jana2006 существует вариант работы с асимметрией/профильной функцией по т.н. методу фундаментальных параметров (честный расчет инструментального и спектрального вкладов + уточнение микроструктурных параметров фазы: размера ОКР и концентрации микронапряжений). Он выбирается во вкладке **Asymmetry**, вариант **fundamental approach**. Этот подход нужен, в первую очередь, для анализа микроструктуры полнопрофильными методами. Вы можете подробнее прочесть о нем в «Практическом руководстве по анализу микроструктуры».

Следующая вкладка – **Sample**, характеристика образца. Наиболее важная часть здесь – выбор модели текстурирования (**Preferred orientation**). Весьма рекомендуется использование модели Марча-Долласа, про выбор оси текстурирования – в лекциях. Включайте текстуру после уточнения фона, шкальных коэффициентов, параметров ячейки и профильных параметров.



Далее в этой же вкладке:

Коррекция поглощения:

None – варианты бесконечного толстого образца «на отражение», бесконечно тонкого «на просвет». Это именно то, что стоит выбрать.

Cylindrical sample – для капилляров в геометрии Дебая-Шеррера, необходимо указать произведение μr ($\mu d = 0 \rightarrow$ **None**). Этот вариант, разумеется, неактивен для указанной нами симметричной геометрии Брега-Брентано.

Symmetrical transmission – ясно из названия, требуется указать μd ($\mu d = 0 \rightarrow$ **None**). Этот вариант также неактивен для указанной нами симметричной геометрии Брега-Брентано.

Symmetrical reflection – также все ясно, требуется указать также μd ($\mu d = \infty \rightarrow$ **None**).

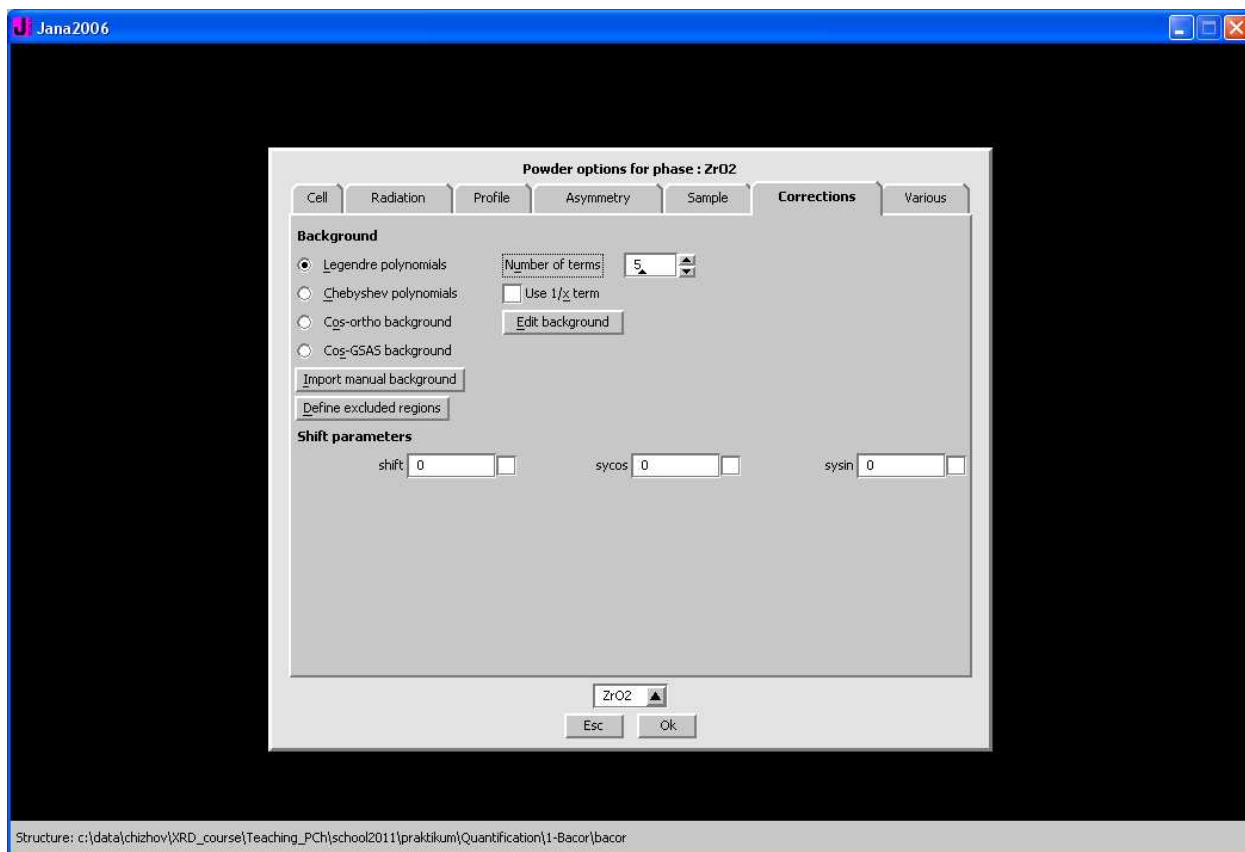
В Jana2006 для переменной щели первичного пучка и нестандартных вариантах присутствует также т.н. **Illumination factor** – описание зависимости облучаемой площади от угла (по отношению к нормальной зависимости). Это необходимо только для хитрых схем с переменной величиной щелей и/или оптики параллельного пучка. Выбирайте (если нужно) **None**.

Также в этой вкладке присутствует функция учета неоднородности образца (три варианта – **None**; **Pitschke, Hermann & Matter**, **Suorti**). В нашем случае она не нужна, желающие узнать подробнее могут прочесть *Pecharsky & Zavalij*.

Во вкладке **Corrections** Вам необходимо указать параметры функции для описания фона.

Выбор полиномов – полностью за Вами (все работают неплохо, включая Лежандра по умолчанию). Число компонент (**Number of terms**) – также на Ваше усмотрение (помните про правило 3σ !). Для простого фона начинайте с 5-6 компонент, для сложного – с 10-12.

Важно! Чтобы параметры фона уточнялись в цикле МНК необходимо нажать на кнопку **Edit Background** и поставить напротив параметров галочки (например, кнопкой **Refine All**):



Кстати, нулевое начальное приближение – это нормально.

Вторая важная часть во вкладке **Corrections** – коррекция сдвига нуля. Без серьезных оснований используйте только линейную коррекцию (**shift**, значение реального сдвига в градусах умножено здесь на 100). Учтите, что фон и сдвиг нуля – общие для всех фаз (селектор фаз здесь просто не имеет смысла).

Также во вкладке **Corrections** кнопкой **Define Excluded Regions** можно задать области дифрактограммы, не включаемые в расчет (грязь, широкие максимумы аморфных фаз, пустые участки в начале дифрактограммы).

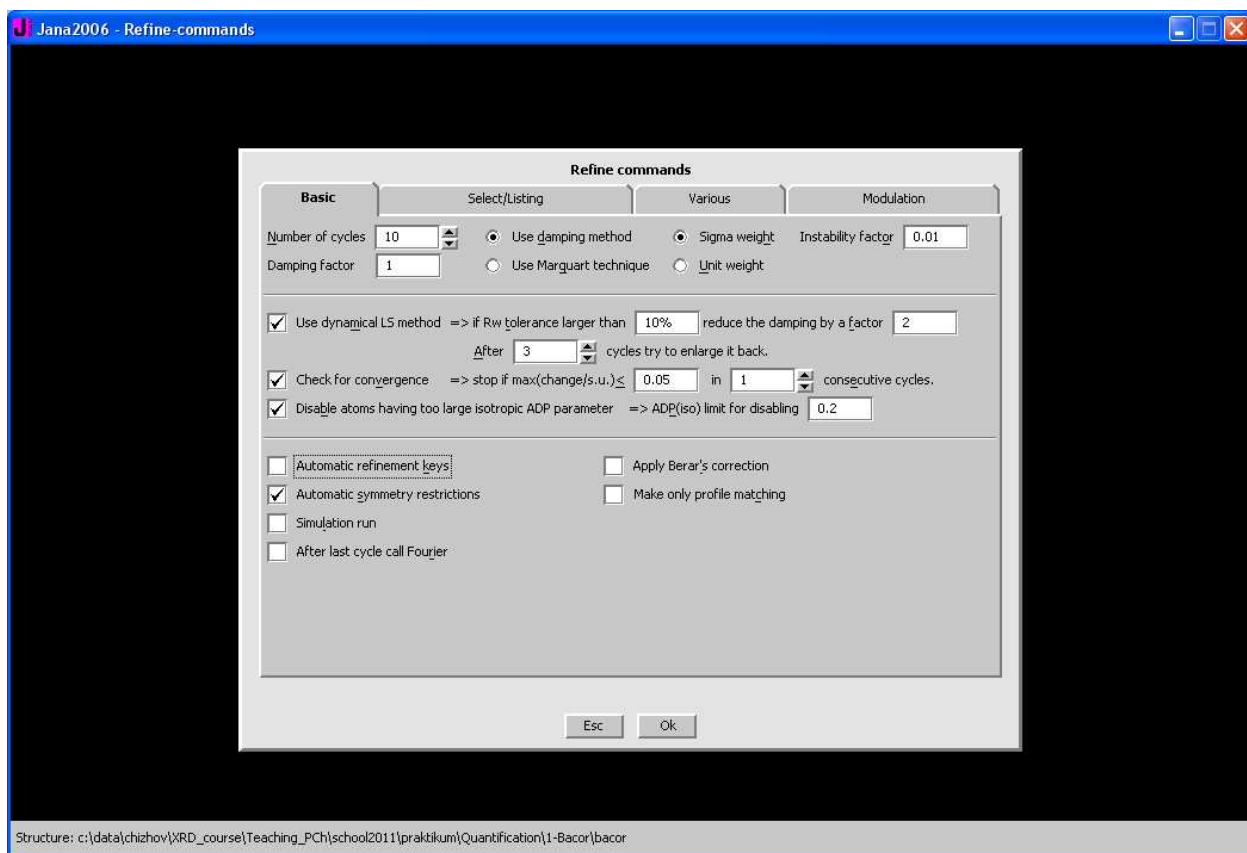
В Jana2006 присутствует еще и вкладка **Various**, в которой есть ряд интересных опций: общий **Cutoff** для всех фаз, уточнение длины волны (обычно нужно для синхротрона) и т.п.

После того, как Вы задали начальное приближение и нажали кнопку ОК на диалоговом окне, согласившись с вопросом о внесении изменений в файлы, можно переходить непосредственно к уточнению

5. Проведение уточнения.

Перед началом уточнения следует отредактировать параметры МНК, для чего в основном окне необходимо щелкнуть правой кнопкой мыши на значке «*Refine*»:

В открывшемся окне **ОБЯЗАТЕЛЬНО!** отключите галочку на опции **Automatic Refinement Keys**.



Далее, оставаясь во вкладке **Basic** Вы можете указать:

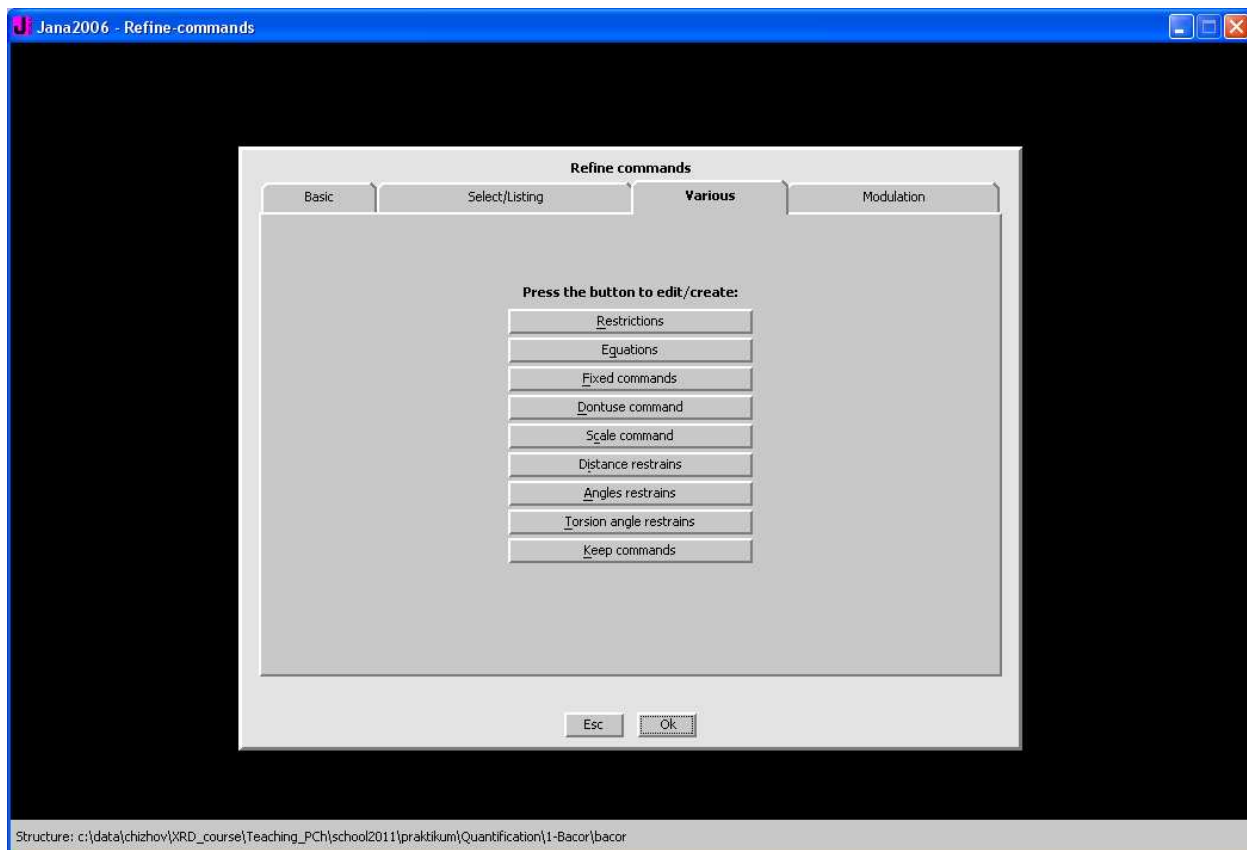
Число циклов (**Number of cycles**) – есть два подхода к выбору числа циклов. Либо указать очень много (100) и останавливать уточнение, либо указать разумное число (10). Будем считать, что указано 10.

Фактор демпинга (**Damping**) – его необходимо уменьшать (<1) при нестабильности МНК. Jana2006 также позволяет делать это автоматически (**Use dynamical LS**). Начинать стоит со значения 1.

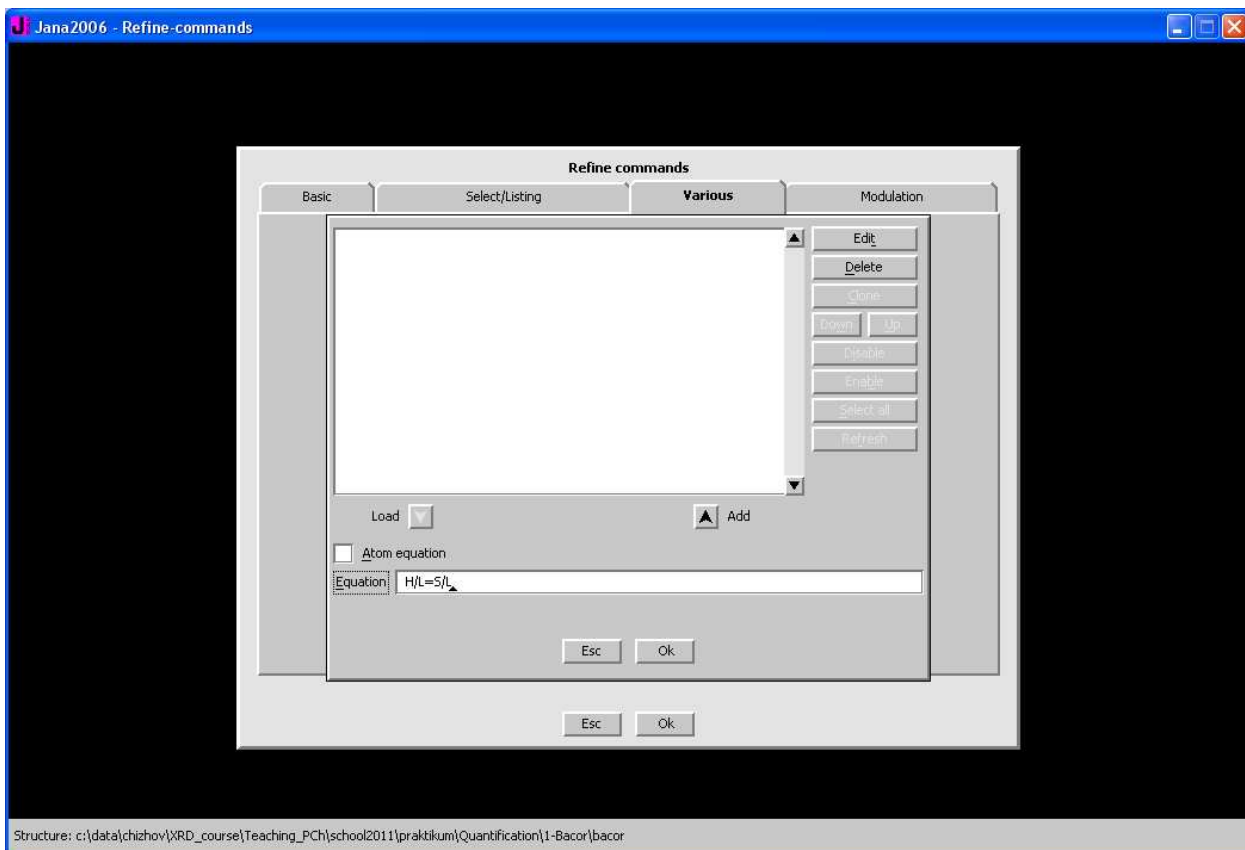
Весовая схема – используйте **Sigma** (т.е. $1/\sigma^2$).

ЕЩЕ РАЗ! ВАЖНО! ВАЖНО! ВАЖНО! Обязательно отключите опцию **Automatic refinement keys** – иначе будет уточняться все и сразу, что приведет к потенциальной нестабильности.

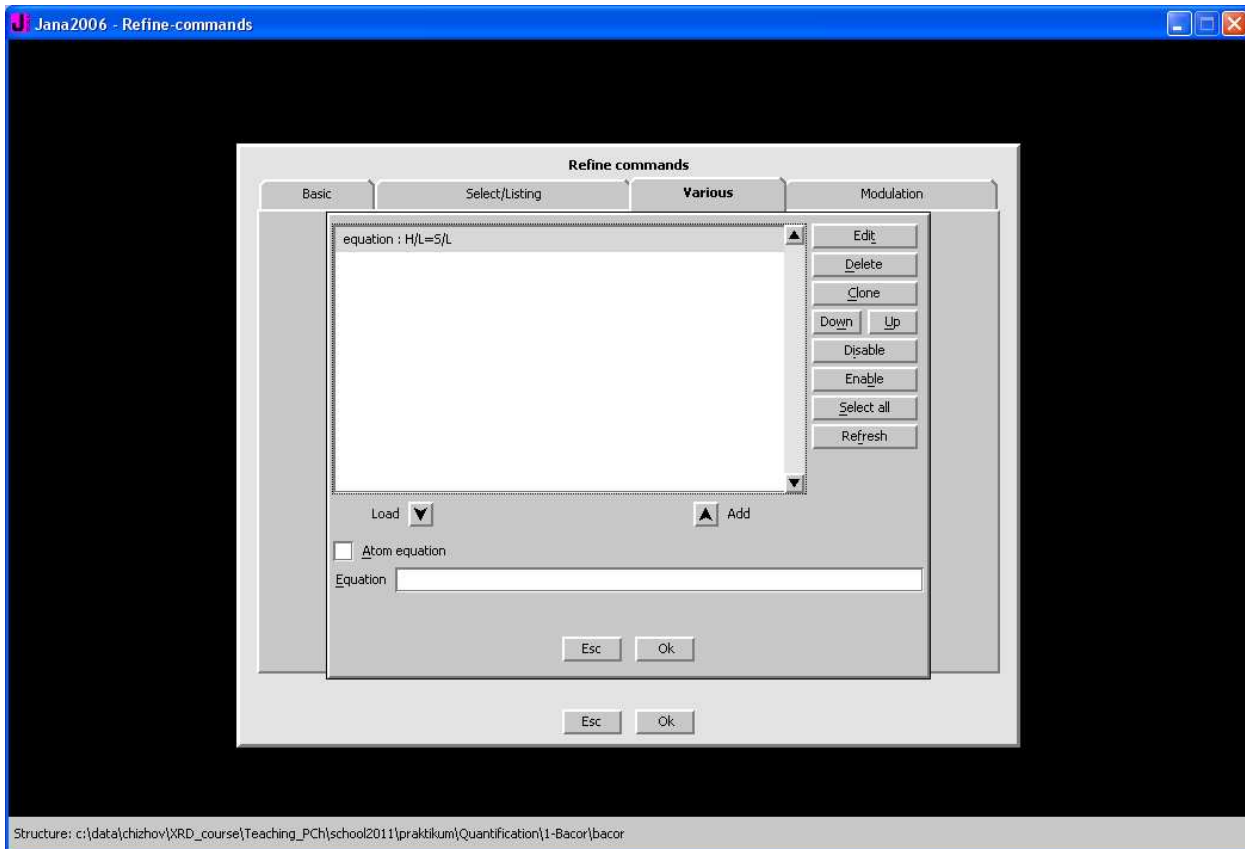
Остальные вкладки/пункты сейчас менее интересны за исключением **Equations** (в Jana2006 это кнопка во вкладке **Various**):



Выбрав этот пункт/кнопку Вы попадете в диалоговое окно такого типа:



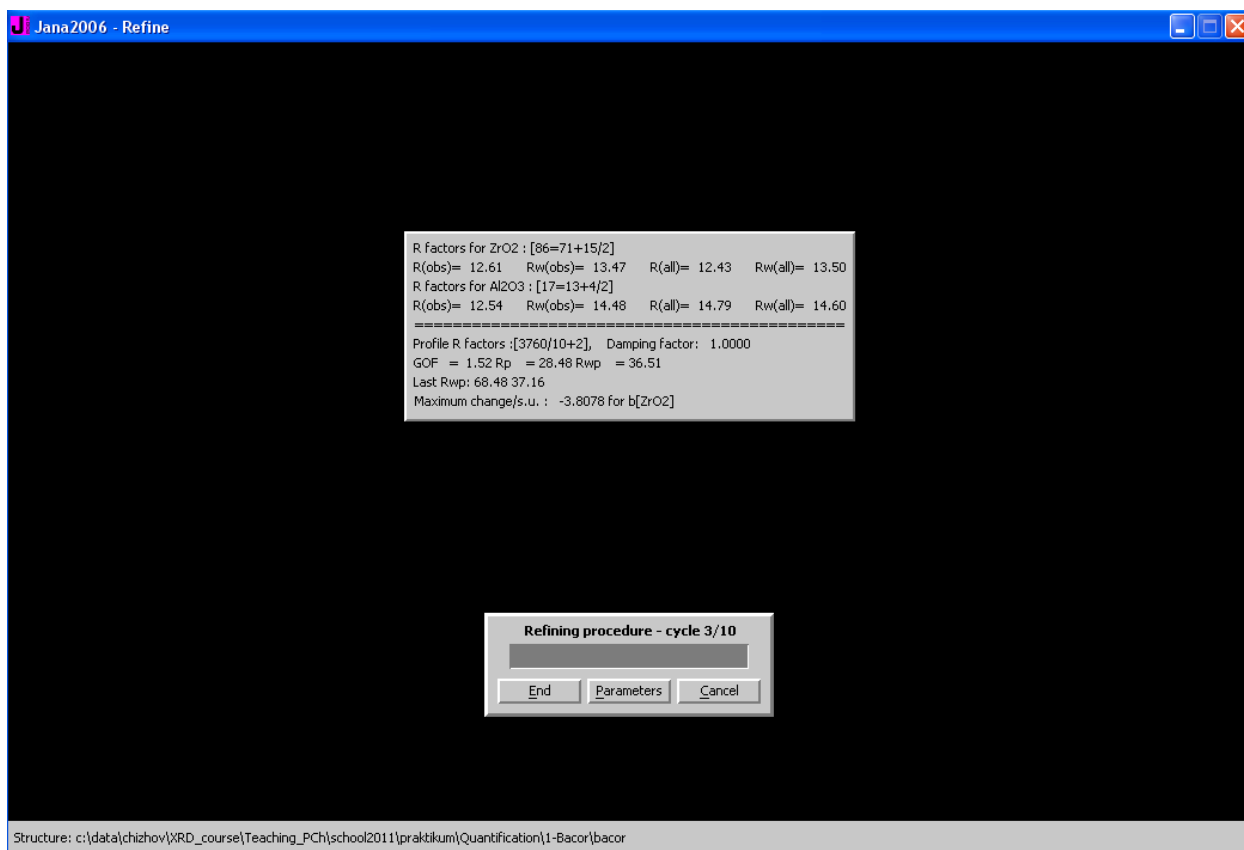
где можно вводить линейные уравнения. Вводите Вы их в нижней строке **Equation** (например, $H/L=S/L$) и добавляете кнопкой **Add**. Например:



Здесь добавлено уравнение, приравнивающее значения параметров асимметрии H/L и S/L . Для многофазных смесей формат записи будет таким: $H/L[\text{<имя фазы 1>}]=S/L[\text{<имя$

фазы 2>], например $H/L[\text{ZrO}_2] = S/L[\text{ZrO}_2]$ или $H/L[\text{ZrO}_2] = S/L[\text{Al}_2\text{O}_3]$. Вообще, наиболее корректно приравнивать все параметры асимметрии для всех фаз. Зачастую удобно приравнивать и некоторые атомные параметры (например, тепловые параметры U_{iso}) – в этом случае вместо названий фаз указываются названия атомов (в Jana все атомы всех фаз обязательно имеют уникальные названия): $U_{iso}[\text{O1}] = U_{iso}[\text{O2}]$. Учтите, что после введения уравнения продолжает уточняться параметр, указанный справа, а параметр, указанный слева визуально приравнивается к правому (и не уточняется), хотя с математической точки зрения, они, разумеется, эквивалентны.

После этого нажимаете везде ОК. Программа обязательно спросит, что ей делать дальше – сохранять/не сохранять/сохранять и запускать МНК/не сохранять и запускать МНК. Вы можете сразу запустить МНК и следить за изменением факторов недоверности в появившемся окне:



Наиболее интересная информация здесь – значения χ^2 (в Jana2006 это **GOF** – Goodness Of Fit) R_{wp} и **Maximum.change/s.u.** (т.е. максимальное по массиву уточняемых переменных $\{q_i\}$ отношение $\Delta q_i / \sigma_i$ в цикле). При нормальном ходе уточнения они должны монотонно уменьшаться и выходить на плато (а после того, как **Maximum.change/s.u.** станет < 0.05 уточнение автоматически останавливается). Если картина обратная – необходимо проверять начальное приближение, уменьшать количество уточняемых переменных и т.п. Кстати, вы можете в любой момент остановить уточнение (кнопка **End** – но программа

проведет еще два цикла), отменить уточнение (кнопка **Cancel** – просто прервет процесс) и поменять параметры (кнопка **Parameters** – позволяет изменить **Damping factor** и число циклов).

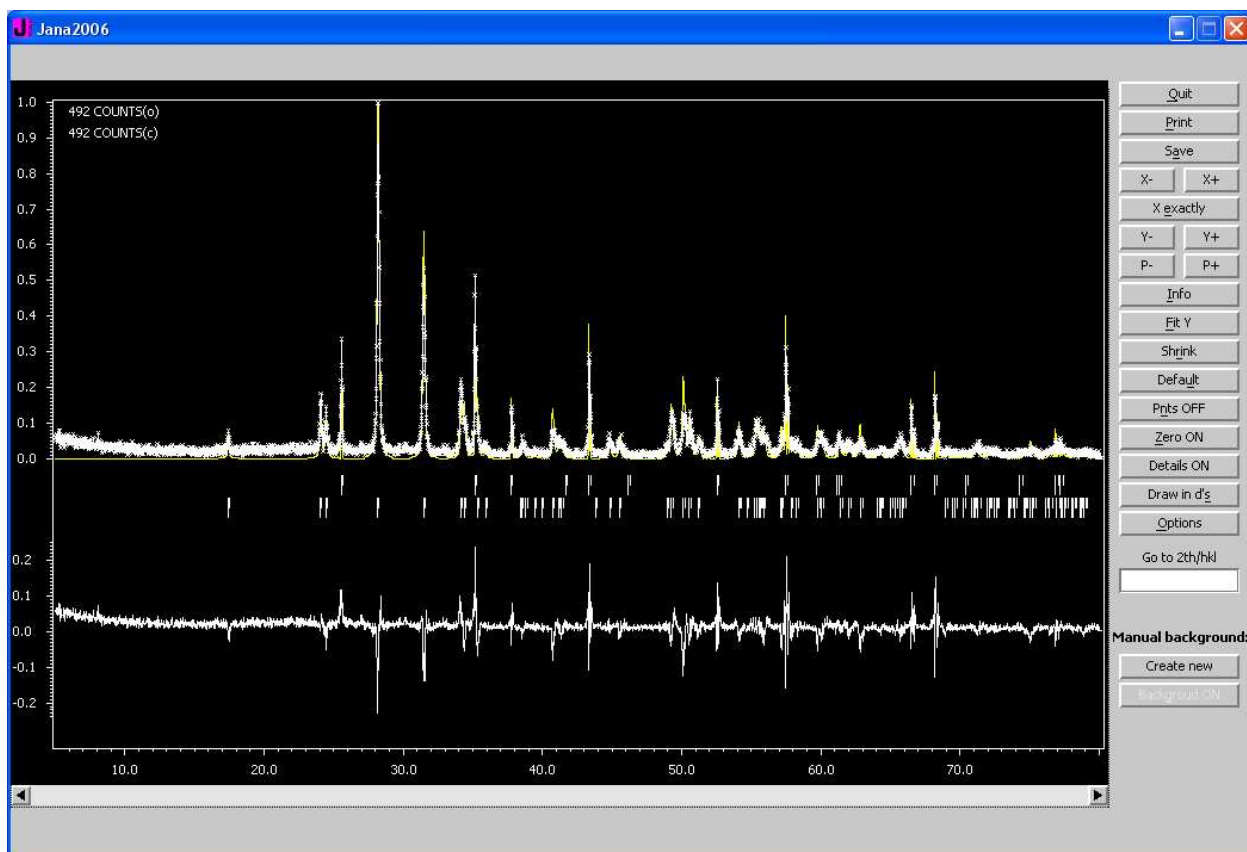
После завершения уточнения программа предложит Вам просмотреть файл с отчетом. Можно согласиться, а можно просмотреть его потом с помощью команды верхнего меню **(Edit/View)/View of Refine**.

В появляющемся текстовом файле (он также доступен в рабочем каталоге – расширение *.REF*) приведено большое количество данных. Наиболее интересные для Вас – значения уточняемых параметров (приводятся для последних 5 циклов + стандартные отклонения в последнем цикле), значения факторов недостоверности (находятся выше данных об уточняемых параметрах) и массовые доли фаз (в самых последних строках отчета).

Если уточнение привело к расходимости (явный рост χ^2 и R_{wp}) и полученные в результате уточнения параметры, очевидно, неверны – Вы можете восстановить исходные (существовавшие до запуска процедуры МНК) данные с помощью команды **Tools/Recover files**.

После завершения уточнения (либо после прерывания Вами, либо по истечению числа циклов, либо потому, что уточнение сошлось - **Maximum.change/s.u.** <0.05) Вы можете посмотреть на результат (теоретическую, экспериментальную и разностную дифрактограмму) кнопкой «*View Profile*»:

Окно просмотра обладает весьма user-friendly интерфейсом; единственное, на что стоит обратить внимание – на кнопку **Shrink** (показывает всю дифрактограмму).



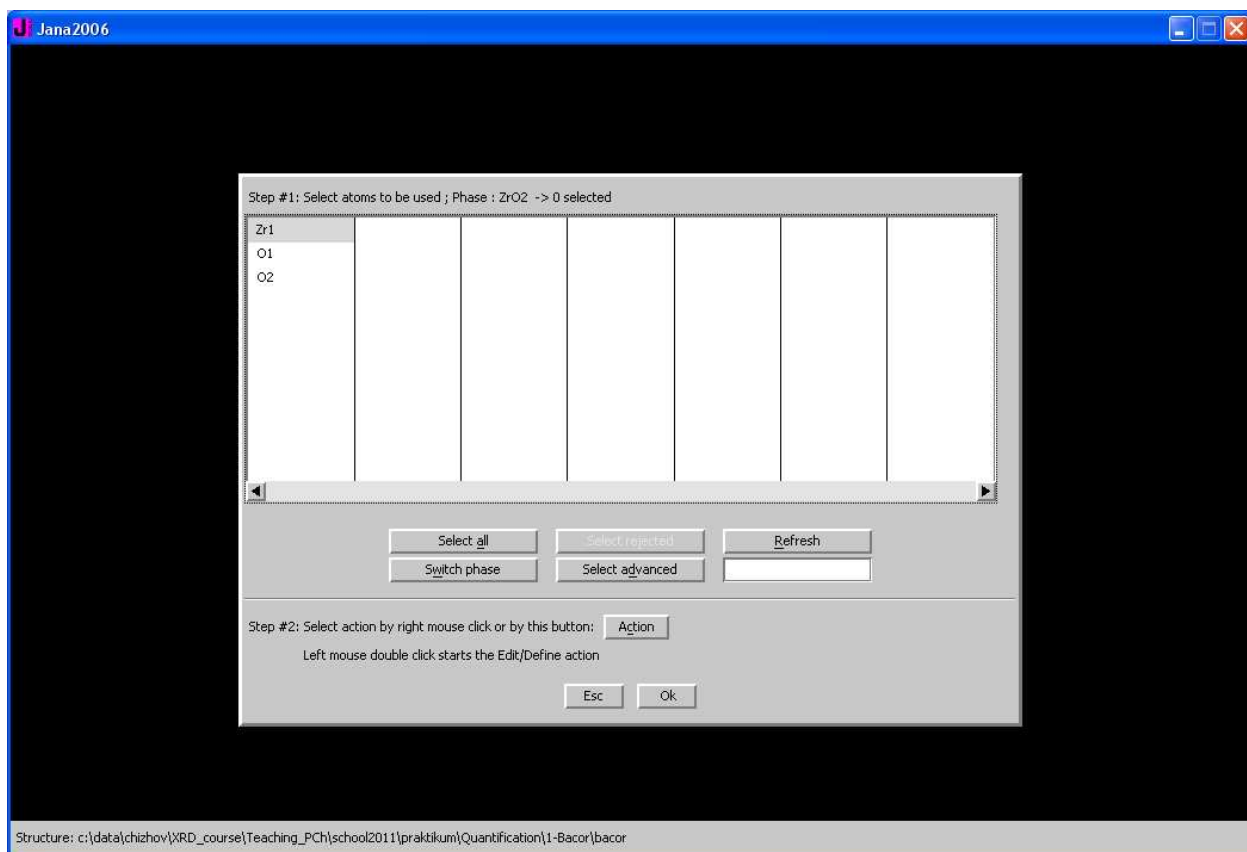
Кстати, с помощью кнопки **Save As** дифрактограмму можно сохранить в виде рисунка.

Обычно для достижения хорошей сходимости необходимо несколько раз запустить процедуру МНК, постепенно увеличивая число уточняемых переменных и контролируя результат. Порядок уточнения в методе Ритвельда:

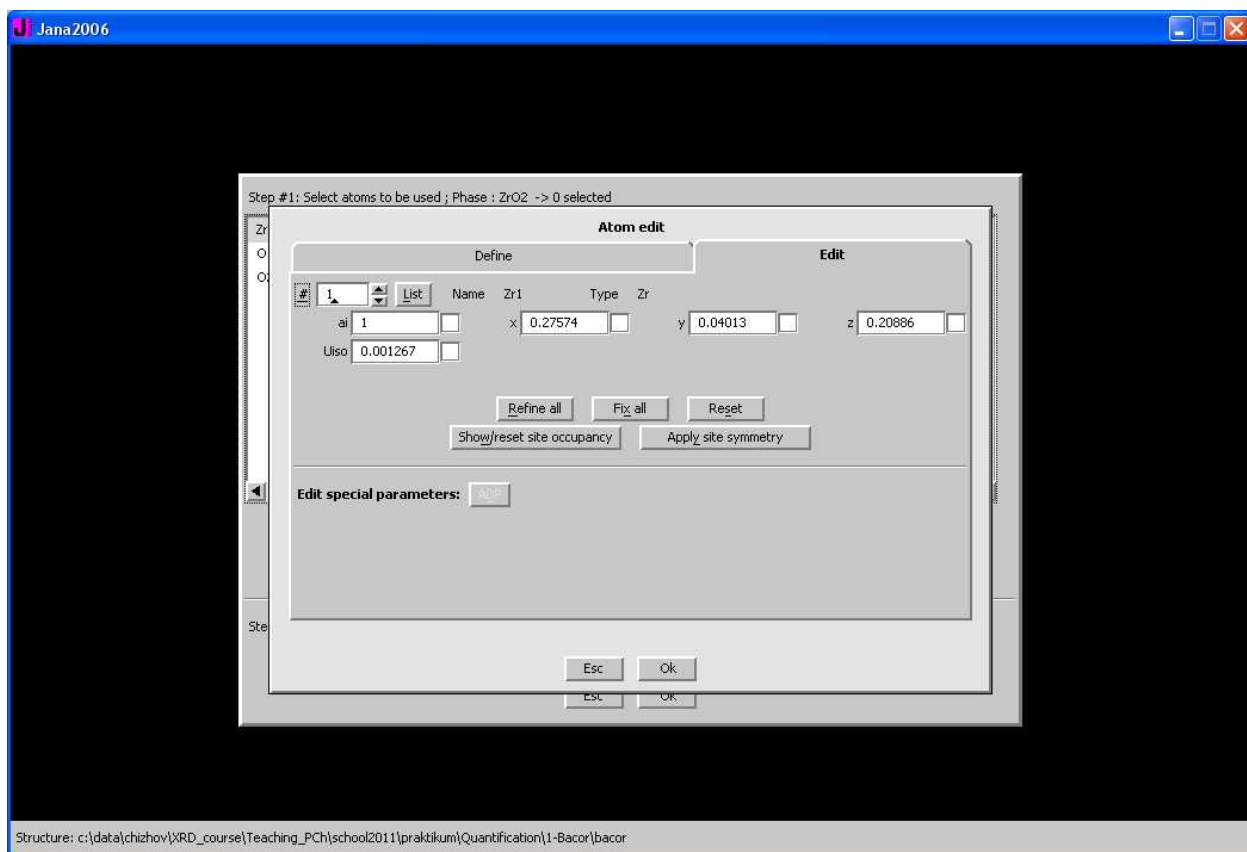
- 1) Scale factor, фон
- 2) Параметры элементарной ячейки, сдвиг нуля.
- 3) Профильные параметры
- 4) Асимметрия
- 5) Текстура
- 6) Координаты тяжелых атомов
- 7) Координаты легких атомов
- 8) Тепловые параметры тяжелых атомов
- 9) Тепловые параметры легких атомов

Пункты №№2 и 3 могут меняться местами – в зависимости от того, что подходит хуже (профиль или положение рефлексов).

Для корректировки атомных параметров и включения их в уточнение воспользуйтесь командой **Parameters/Atoms/Edit**.



Двойной щелчок на атоме открывает окно параметров атома, во вкладке **Edit** которого приводятся координаты, заселенности (помните, что Jana нормирует заселенности на отношение кратности позиции атома к кратности общей позиции!) и параметры атомного смещения атомов. Для переключения между фазами используйте кнопку **Switch phase** (см. рисунок выше).



ВАЖНО! При анализе многофазных смесей запускать уточнение атомных параметров обычно не требуется! Делайте это весьма аккуратно!

В конце стоит упомянуть, значения каких параметров необходимо контролировать. В первую очередь это профильные параметры. Итак, при правильном описании профиля:

- 1) $LX, LY > 0$. Если это не так – фиксируйте отрицательное значение на нуле.
- 2) $GW > 0$ (обязательно!) или $GW > 0, GV > 0$ или $GW > 0, GV < 0, GU > 0$ (последние два случая – менее строгие). Если это не так (особенно если $GW < 0$ при параметрах $GV, GU = 0$) – переходите на чистую функцию Лоренца.

3) Корреляции – приводятся в конце отчета об уточнении – команда **(Edit/View)/View of Refine**

4) Параметры атомного смещения (если Вы их уточняете) – они не должны превышать 0.1 и быть положительными.

В результате уточнения Вы должны получить хорошего качества разностную дифрактограмму и разумные значения факторов недоверности (см. отчет об уточнении, **(Edit/View)/View of Refine**). Там же (в конце) приведены и массовые доли фаз.

Удачи в экспериментах!