



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

Метод Ритвельда

*version 4.2
@ 26.04.2012*

Москва 2012

Применения метода Ритвельда

1. (традиционное):

уточнение кристаллической структуры

2. уточнение магнитной структуры (дифракция нейтронов)

3. микроструктурные параметры

(профильные коэффициенты или FP)

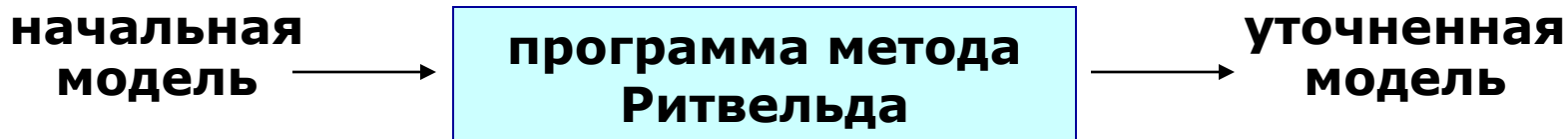
4. количественный РФА

5. (модификации метода)

получение структурных амплитуд для решения структур

Метод Ритвельда. "Три уровня понимания"

Уровень 1 (черный ящик)



Уровень 2:

метод Ритвельда - итерационная процедура минимизации отклонения между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами

i – номер экспериментальной точки

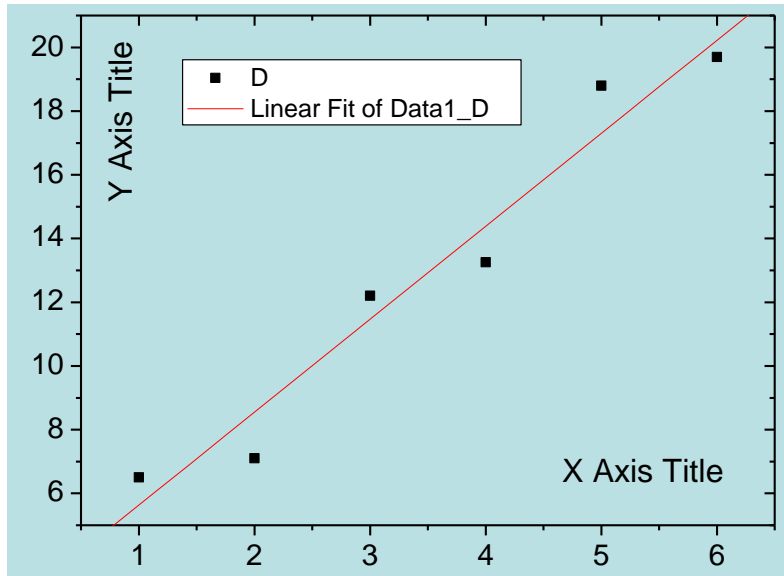
w_i – статистический вес ($1/I_{\text{эксп}}$)

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

Уровень 3:

детальное понимание математики алгоритма минимизации...

Иллюстрация подхода: простая линейная регрессия



$$y = A + Bx$$

**в данном случае есть
аналитическое решение:**

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \\ &= \frac{\bar{y} (\sum_{i=1}^n x_i^2) - \bar{x} \sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2} \\ b &= \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \\ &= \frac{(\sum_{i=1}^n x_i y_i) - n \bar{x} \bar{y}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2} \end{aligned}$$

но можно подойти по-другому (итерационный подход):

- 1) задать произвольные начальные A и B**
- 2) изменять их в цикле итераций чтобы минимизировать $\Sigma(y_i - A - Bx_i)^2$**

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 линейными уравнениями!

Наиболее стандартные алгоритмы НМНК для метода Ритвельда:

- Marquardt (практически всегда – по умолчанию)
- Gauss-Newton
- conjugate gradients (очень стабильный, но очень медленный)

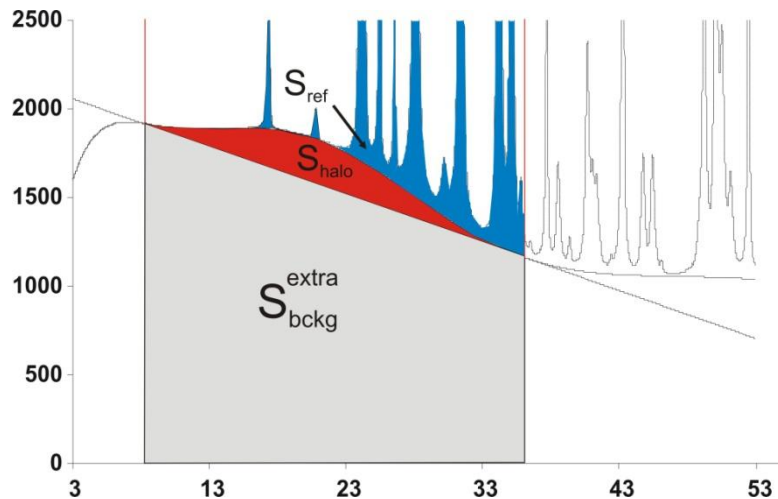
Метод Ритвельда. Фон.

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

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.



некоторые программы
(например, Fullprof)
поддерживают поточечный
(и уточняемый) фон

Аморфные фазы = широкие максимумы фона

Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

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

Коэффициент пропорциональности k (scale factor) – ключ к количественному анализу

p_{hkl} – определяется структурной моделью

LPG – обычно не уточняется

T_{hkl} – уточняется для текстурированных образцов.

$2\theta_{hkl}$ – 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.

Откуда берется структурная модель

вариант 1 -
из решения

вариант 2 -
изоструктурное соединение - структурные базы данных

- PDF 4 (ICDD)
- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)
- *American Mineralogist Crystal Structure Database:*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

Профильная функция

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

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

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

PV (TCH):

$$P = \eta G + (1 - \eta)L, \quad + P / \cos^2 \theta$$

↓

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

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

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

Уточняемые параметры:
 $W, V, U, P(Z), LX, LY$ +
параметры асимметрии.

PVII:

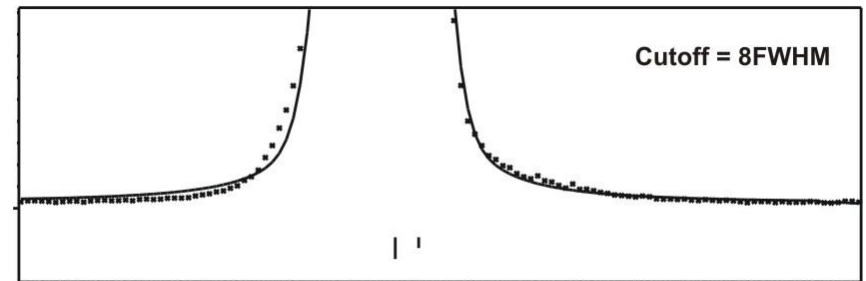
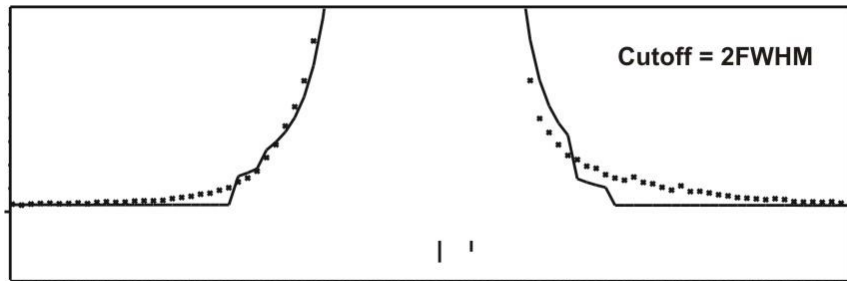
$$P \sim (1 + f(\beta)(2\theta_{hkl} - 2\theta)^2)^{-\beta},$$
$$FWHM^2 = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta$$

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

**Хорошее начальное
приближение профиля – залог
успешного уточнения**

Уточнение профиля: cutoff

При такой ↓ ситуации проверьте значение **Cutoff** рефлексов.



2 способа задания cutoff:

1) GSAS: $I=0$ если $I < k * I_{max}$

2) Fullprof: $I=0$ если $\Delta(2\theta) > N * FWHM$

Уточнение профиля: практика

"The refinement is unstable... leading to a program crash... and a frustrated crystallographer"

E. Prince, in "The Rietveld method" (Ed. by R.A. Young)

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
вариант 1 – начинайте с W . Можно продолжать с V и U (протяженный эксперимент)
вариант 2 - вообще не уточнять V и W - фиксировать на значениях для LaB_6
4. На первых этапах уточнения обязательно (!) следите за значениями параметров профильных функций.
5. Выбирайте начальные параметры профиля так чтобы $FWHM(\text{модель})$ была меньше $FWHM(\text{эксп.})$
6. Не ленитесь приравнивать профильные параметры микропримесей к параметрам основных фаз. Это помогает.

*внимание: в разных программах
 X и Y определены по-разному!*

Напоминание о методе FP

- профильная функция как свертка (direct convolution)

$$Y(2\theta) = (W * G * S)$$

W – спектр источника

G – "инструмент" (щели...)

S – вклады от образца

*"obtaining better results by
better defining the physics"
("Topas" manual)*

в методе фундаментальных параметров (FP)

вклад G рассчитывается теоретически

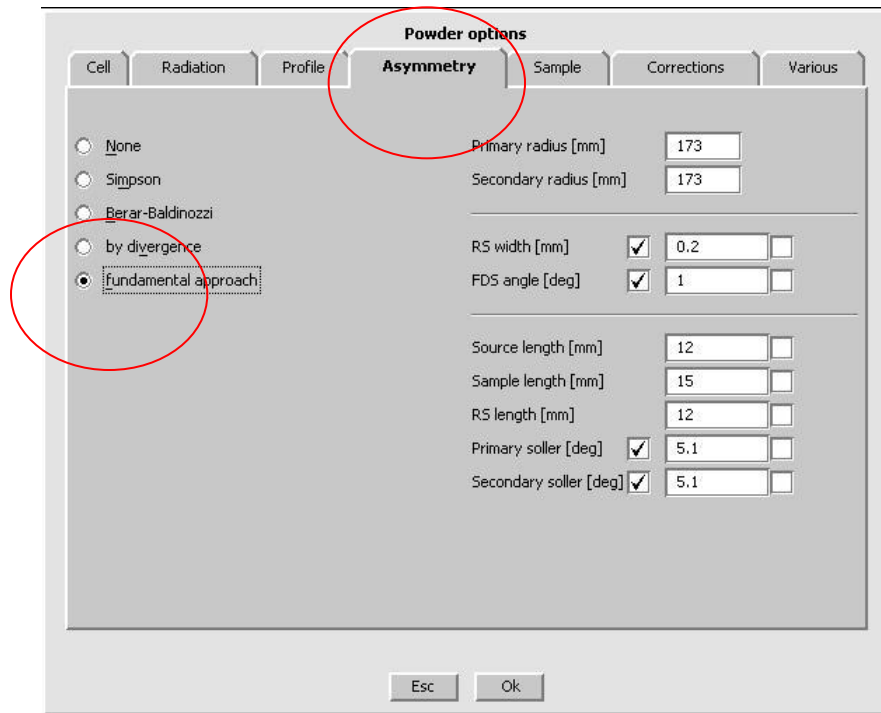
Плюсы FP:

1) стабильность уточнения

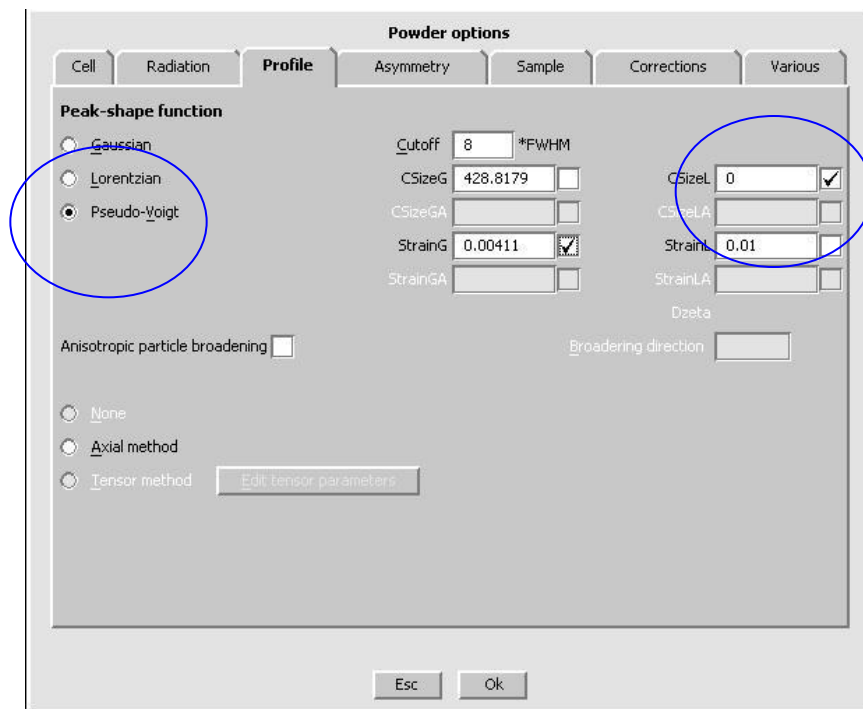
2) микроструктурные параметры (размер ОКР, микронапряжения)

- в одну стадию

Метод FP: практика



ПО «Jana 2006»

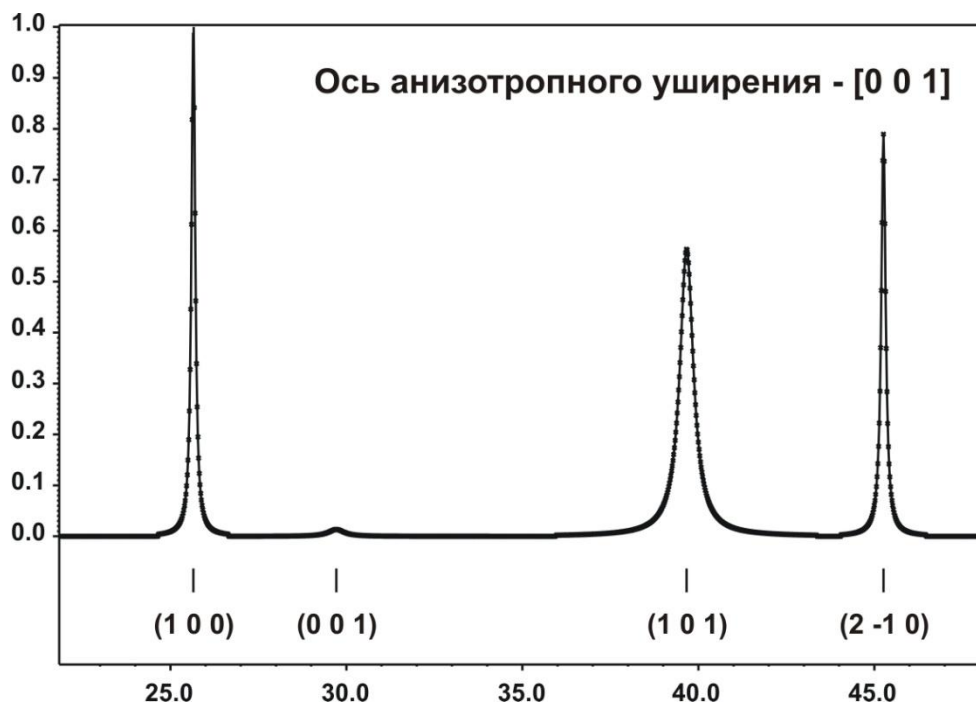


Анизотропное уширение

$$FWHM_L = \left(\left[L_X + L_X \cos \phi_1 \right] / \cos \theta \right) + \left[L_Y + L_Y \cos \phi_2 \right] \tan \theta$$

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

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



Асимметрия профиля

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) [Finger-Cox-Jephcoat, FCJ]

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

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!**

"Стандартная последовательность" уточнения параметров

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

$$F_{hkl}^{calc} = \sum_j g_j t_j \left[\sum_{hkl} e^{2\pi i (x_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j \right]_{hkl}$$

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

Сколько структурных параметров уточнять?

зависит от качества данных и сложности модели структуры!!!

Заселенность атомов

- обычно не уточняем, если нет указаний на наличие нестехиометрии

Параметры атомного смещения ("тепловые", ADP)

- для легких атомов часто уточняется в виде

"общий параметр для группы атомов"

- уточнение анизотропных ADP - не всегда оправдано

- **корреляция с заселенностью!!!**

Полезная возможность - "завязки" (constraints)

Факторы недоверности (R-факторы)

R - "structure factors" $R_F = \frac{\sum |I_{hkl}(obs)^{1/2} - I_{hkl}(calc)^{1/2}|}{\sum I_{hkl}(obs)^{1/2}}$

Bragg

$$R_I = \frac{\sum |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)|}{\sum I_{hkl}(obs)}$$

суммирование
по всем
рефлексам

pattern (profile)

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)}$$

weighted profile

$$R_{wp} = \sqrt{\left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum (y_i(obs))^2} \right\}}$$

суммирование
по всем точкам
на
дифрактограмме

"These measures of goodness of fit must not substitute for scientific judgement"

***E. Prince, in "The Rietveld method"
(Ed. by R.A. Young)***

Интерпретация R-факторов

- 1) есть два варианта как считать R-факторы:
с фоном или без
некоторые программы считают так, некоторые по-другому
- 2) лучшее качество данных может привести к худшим R-факторам
при той же структурной модели

- основной эффект - разрешение / описание профиля
- 3) рекомендуется сделать “structureless fit” (Pawley или Le Bail) –
чтобы получить значения R-факторов,
к которым надо стремиться

R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?

Brian H. Toby

BESSRC/XOR, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois

(Received 19 December 2005; accepted 27 January 2006)

The definitions for important Rietveld error indices are defined and discussed. It is shown that while smaller error index values indicate a better fit of a model to the data, wrong models with poor quality data may exhibit smaller values error index values than some superb models with very high quality data. © 2006 International Centre for Diffraction Data. [DOI: 10.1154/1.2179804]

“Проблема отрицательных тепловых”

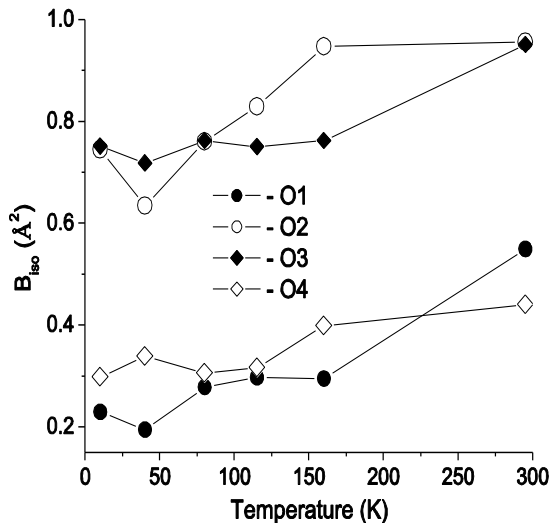
Амплитуда колебания не может быть отрицательной – тогда что же это значит?

1. просто неправильная модель структуры
2. поглощение: не применялась коррекция или неправильная коррекция
3. корреляция (с заселенностями, тепловыми параметрами других атомов...)
4. невозможность корректного определения линии фона на дальних углах
5. инструментальные факторы (монохроматор и т.п.)

А если тепловые завышены?

разумные значения ADP (в координатах $B_{iso} = 8\pi^2U$):
В (тяжелые атомы) $\sim 0.2 - 0.5$
В (легкие атомы) $\sim 0.3 - 1.0$

если инструментальные поправки – корректны, может быть указанием на наличие **статических смещений атомов**, **неправильной модели распределения элементов** или на наличие **сверхструктуры**

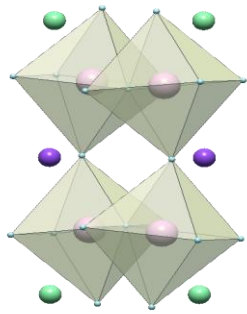


static
+ dynamic

pure dynamic
(temperature)

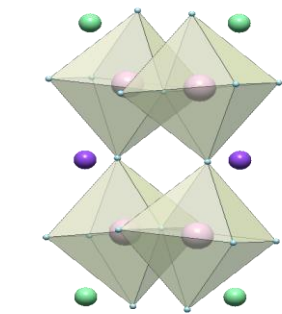
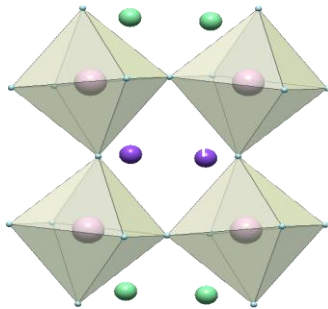
именно поэтому термин "ADP"
более корректен,
чем «тепловой параметр»

А если тепловые завышены? (часть2)

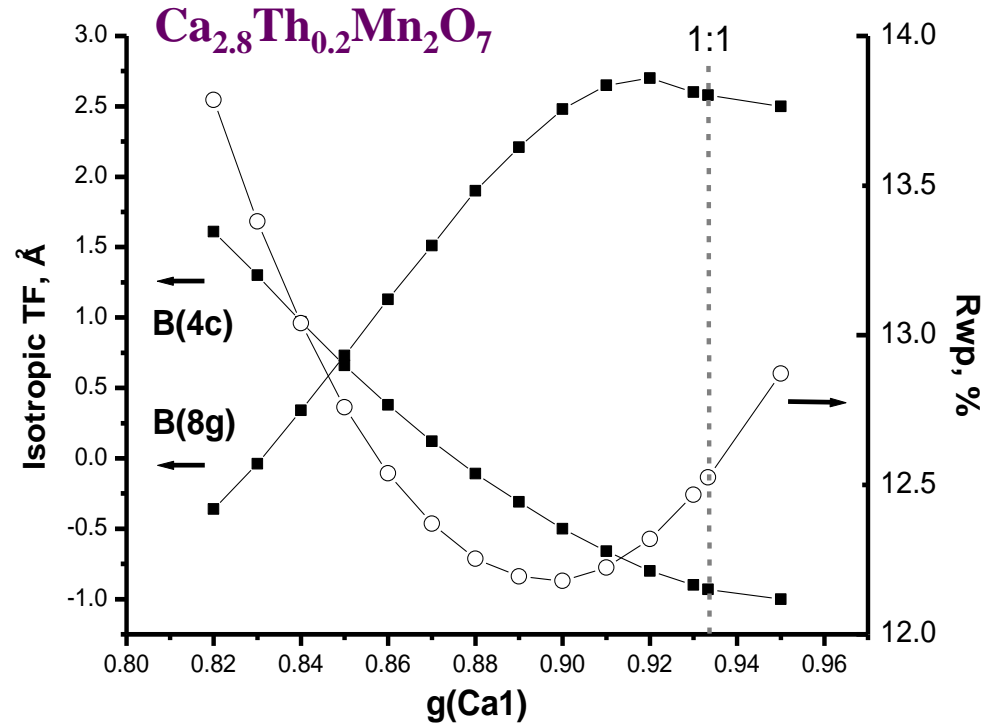


A1(4c)

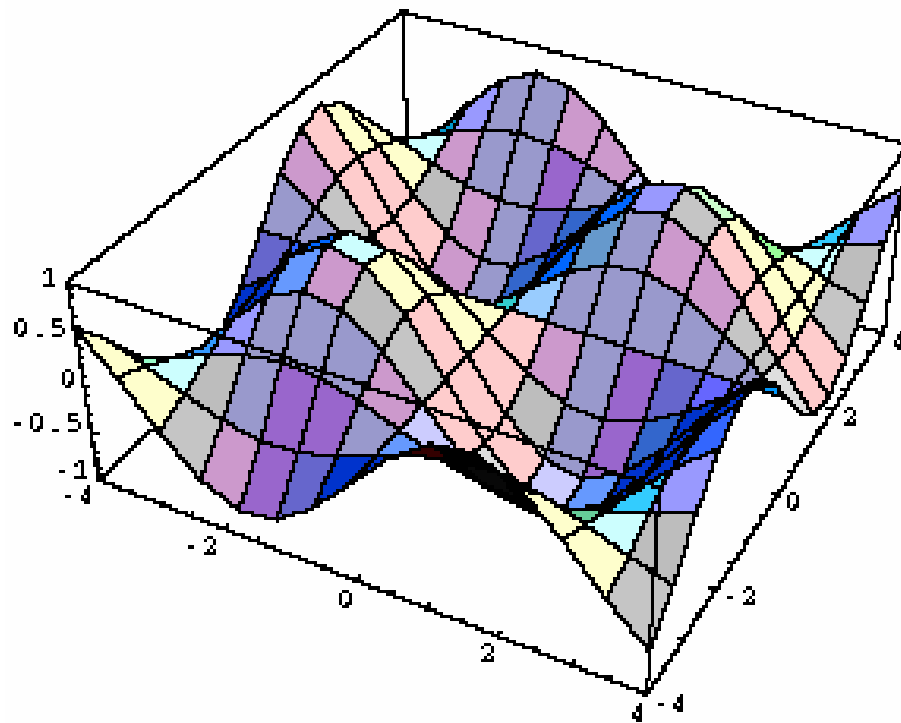
A2(8g)



Пример
определения модели
распределения элементов



«Pitfalls» полнопрофильных методов - 1: «ложные минимумы»



В зависимости от начальных условий уточнение (даже в модели ФР) может приводить к разным решениям

“accuracy of highly correlated results, no matter how precisely refined, must be considered doubtful.”

E.A. Payzant, in “Principles and Applications of Powder Diffraction” (ed.by A. Clearfield et al., Ch.9)

профильные параметры КАК ПРАВИЛО сильно коррелированы ->
посмотрите матрицу корреляции

**Полезная возможность - "завязки" (constraints)
= линейные уравнения на уточняемые параметры**

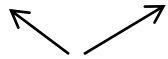
структурные

профильные

- уменьшение числа уточняемых параметров (борьба с корреляцией)
напр, тепловые легких атомов – как один параметр
- необходимость: совместная заселенность позиции ($\sum g_i = 1$)

Корреляция (продолжение)

$$y = ax + b \sin x \quad (\text{при малых } x)$$



коррелированные параметры

матрица корреляции

недиагональные элементы (коэффициенты корреляции)
показывают насколько коррелируют параметры

$$\rho = \frac{E(X - EX)(Y - EY)}{\sqrt{DX \cdot DY}}$$

$\rho = 0$ - величины независимы

$\rho \rightarrow \pm 1$ - величины полностью коррелированы

"Классика корреляции":

тепловые параметры и заселенности

вообще, а легких атомов - в особенности

Restraints

$$\Phi = \sum_i w_i \left(\overset{\text{экс}}{\text{п}} - I_{\text{теор}} \right)^2 + \alpha \Phi_2$$

произвольная функция
уточняемых параметров

Φ_2 может включать

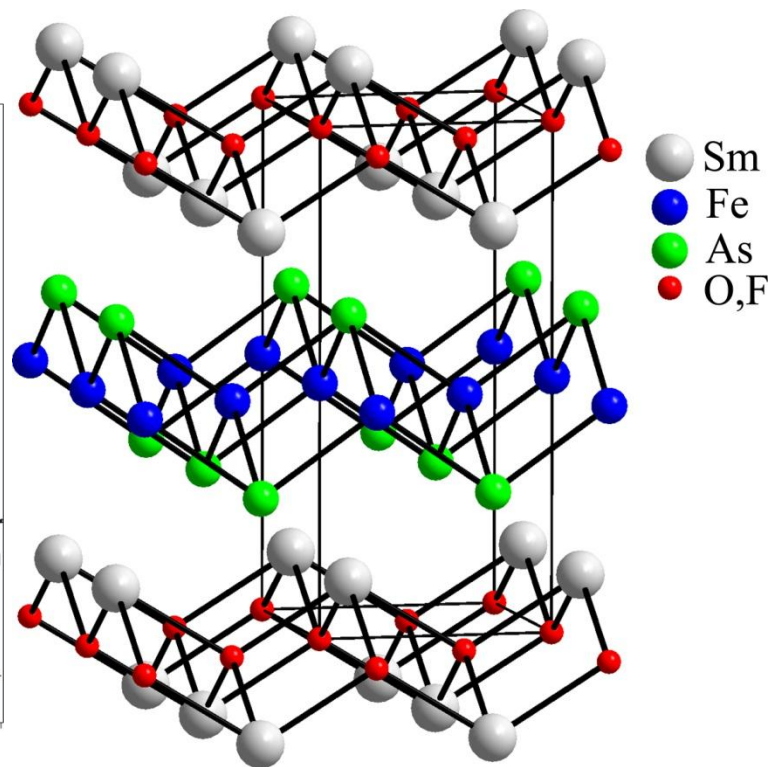
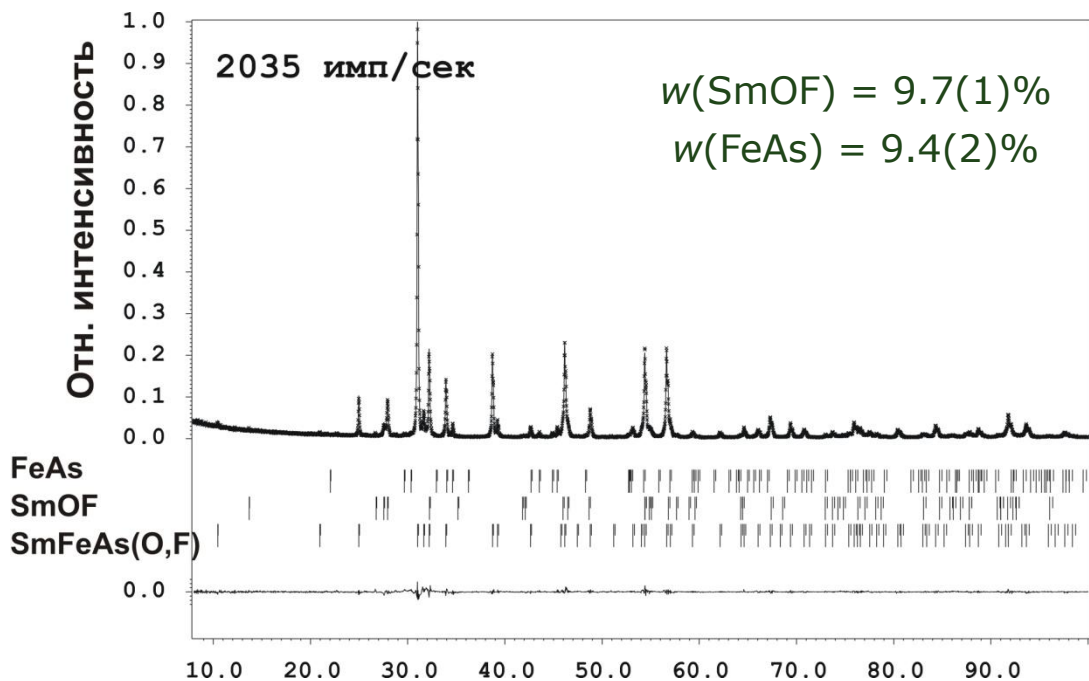
- потенциал взаимодействия
(как функцию межатомных расстояний)
- геометрические ограничения (характерные валентные углы)
- ограничения (нежесткие) на хим. состав
- ...

В зависимости от значения α задача может в пределе сводиться к

- «обычному» Ритвельду
- оптимизации структуры по потенциалу взаимодействия и т.п.

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				

Стандартные отклонения (ошибки) уточняемых параметров

$$\sigma_{\psi_j} = \sqrt{\frac{A^T W A^{-1} \sum_i w_i \psi_i^2}{n - m}}$$

обычно величины CO - нереалистично низкие
(«чистая математика - абсолютно точные и абсолютно бесполезные»)

Fullprof output file:

Standard deviations concern the **PRECISION** of parameters and represent **ACCURACY** only if there is no systematic errors

A better estimate of the accuracy of structural parameters is obtained multiplying sigmas by the parameter SCOR

-> SCOR = 2.3385 { Berar's formula }

-> SCOR = 3.1710 { Pawley's formula }

Ref:

H.G. Scott - J. Appl. Cryst. (1983). 16, 159-163

"The estimation of standard deviations in powder diffraction Rietveld refinements"

"Size-strain parameters can be extracted directly from Rietveld peak profile parameters, *with some thought*"

P. Woodward

Gaussian part: $\Gamma^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + P/(\cos^2\theta)$
(modified Cagliotti law)

Lorentzian part: $\Gamma = X/(\cos\theta) + Y \tan\theta$

*Важно: нет общепринятого обозначения для профильных коэффициентов:
(разное ПО может «менять местами» X&Y
также могут появляться / исчезать дополнительные множители (8ln2 и т.п.)*

Можно извлечь “Gaussian size” & “Lorentzian size”

Как их скомбинировать?

Решение (источник – описание к программе «DDM»):

$$D_V = 1/\beta_S, \quad D_A = 1/2\beta_{SL},$$

$$e = \beta_D/4,$$

$$\beta_S = [2\beta_{SL} + (\beta_{SL}^2 + 9\beta_{SG}^2)^{1/2}]/3,$$

$$\beta_D = [2\beta_{DL} + (\beta_{DL}^2 + 9\beta_{DG}^2)^{1/2}]/3,$$

$$\beta_{SL} = (Y - Y_s)\pi^2/360\lambda,$$

$$\beta_{DL} = (X - X_s)\pi^2/360,$$

$$\beta_{SG} = [(Z - Z_s)/\pi\ln 2]^{1/2}\pi^2/360\lambda,$$

$$\beta_{DG} = [(U - U_s)/\pi\ln 2]^{1/2}\pi^2/360,$$

Программы для метода Ритвельда

GSAS
Fullprof
Rietan

пленки, мультислои...
+ «базовый» WPPM

MAUD

модулированные структуры + FP (J2006)

Jana

FP-профиль

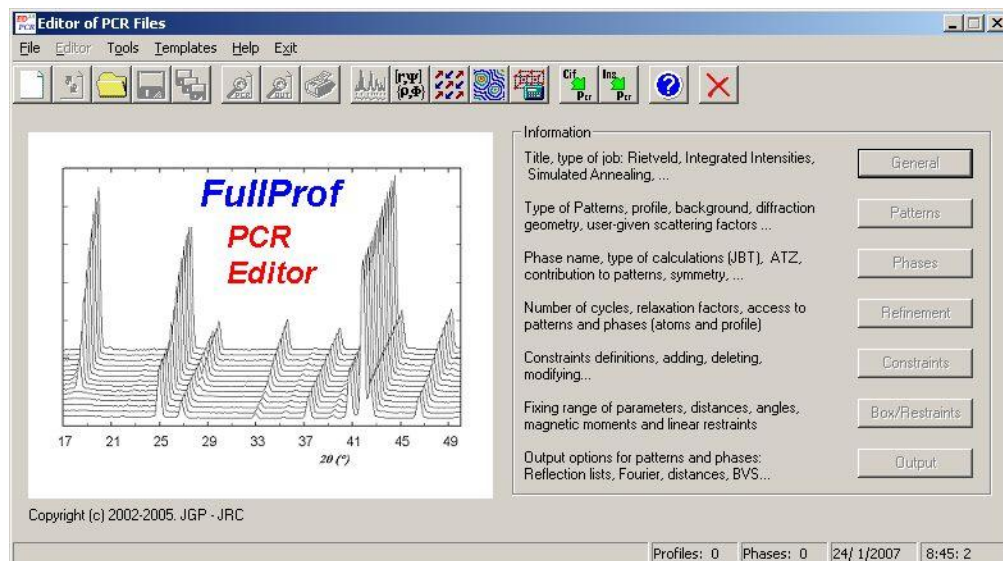
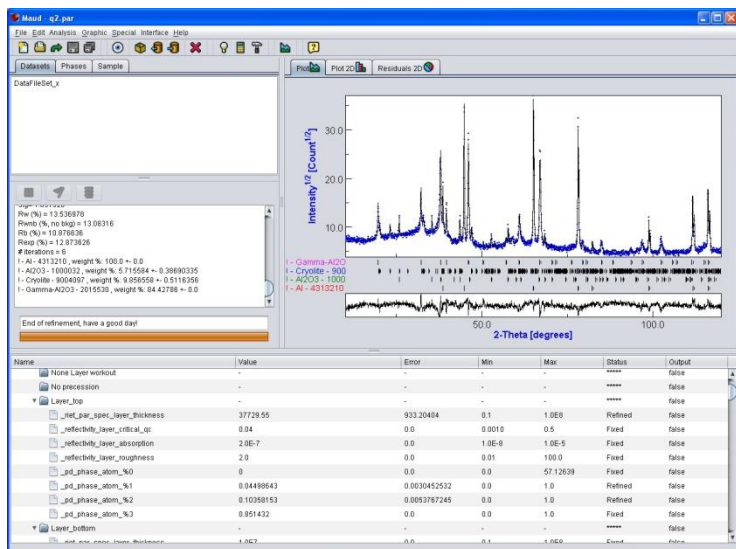
Topas

Siroquant

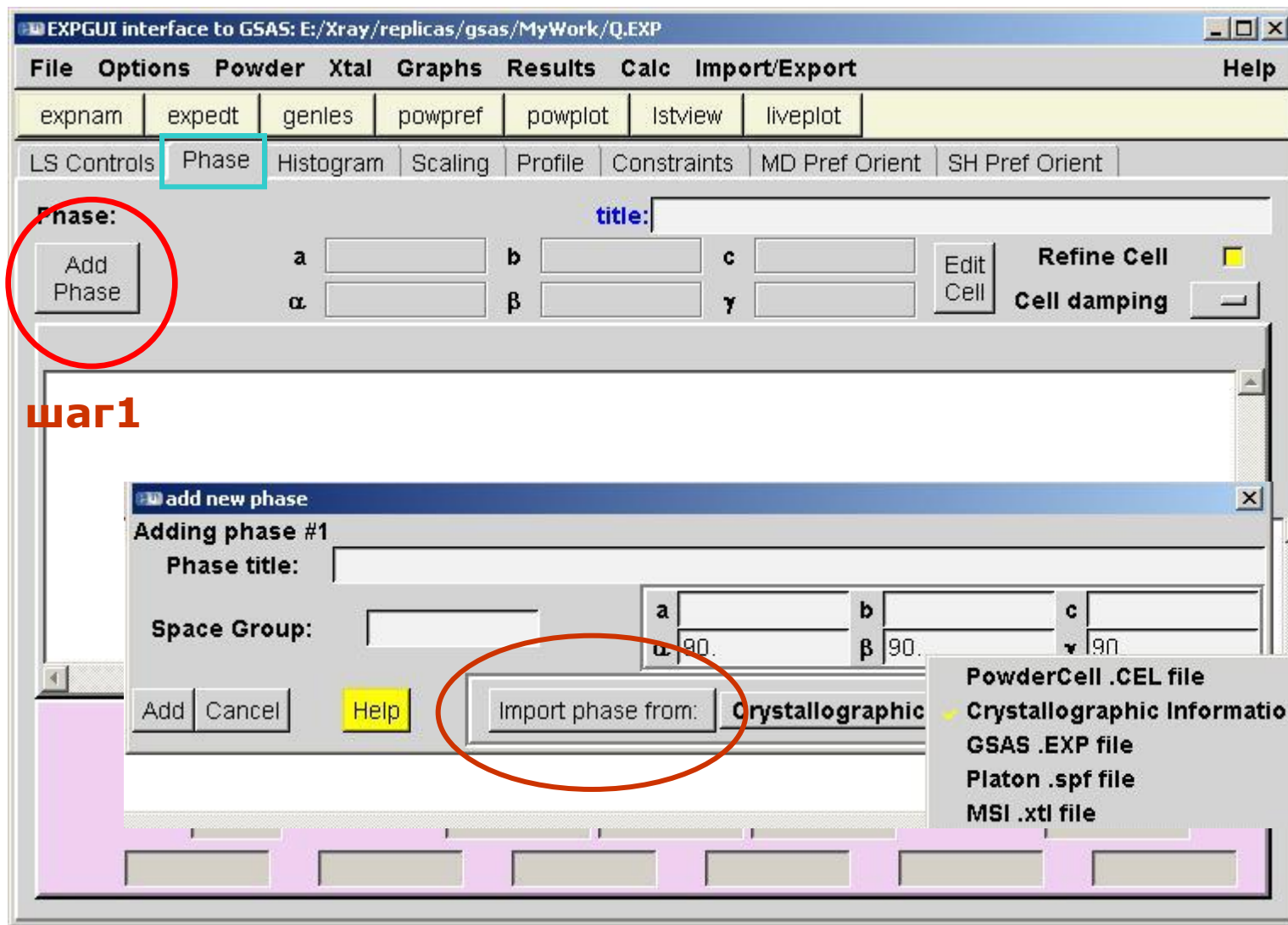
количественный анализ

...

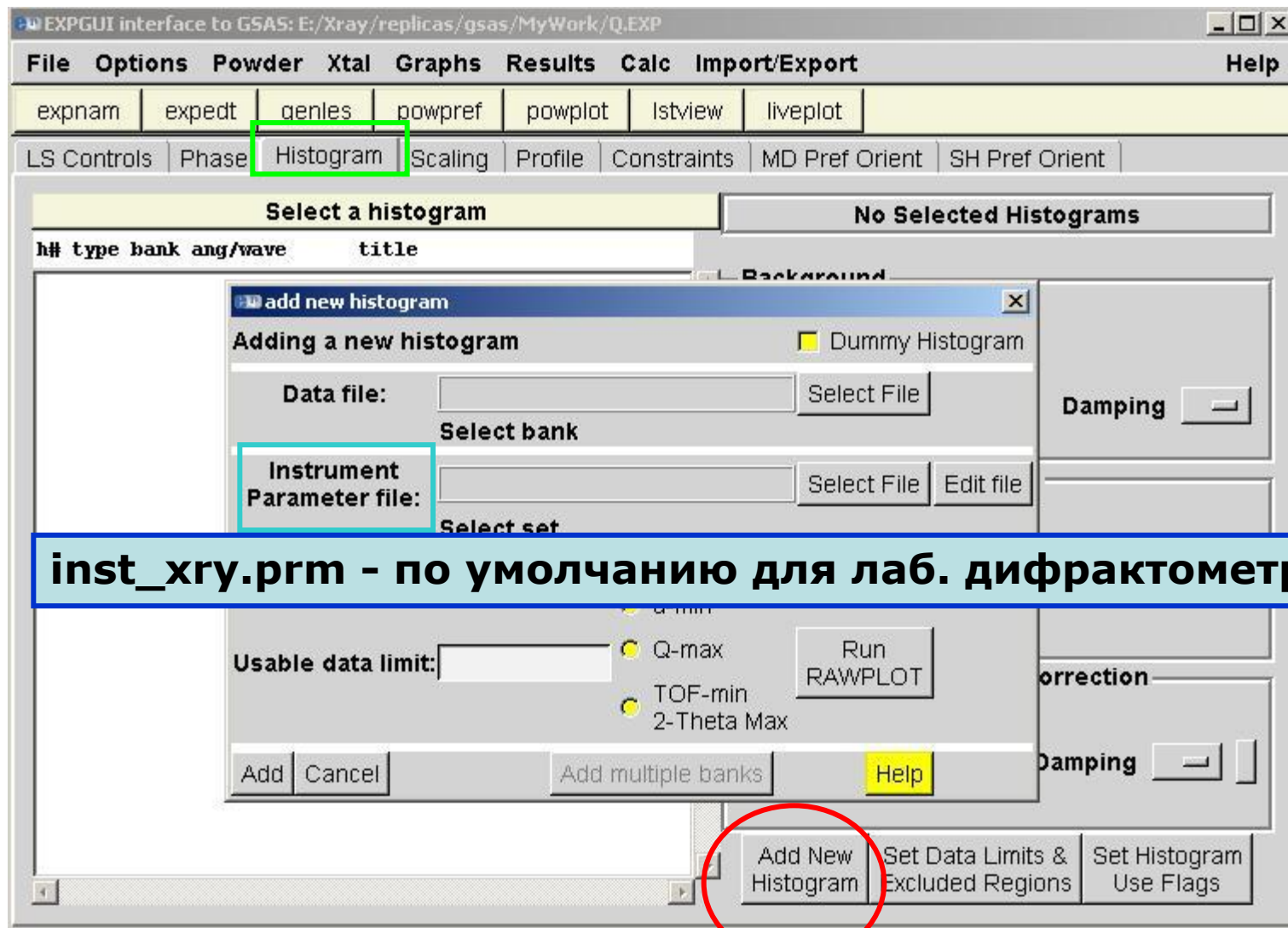
коммерческие



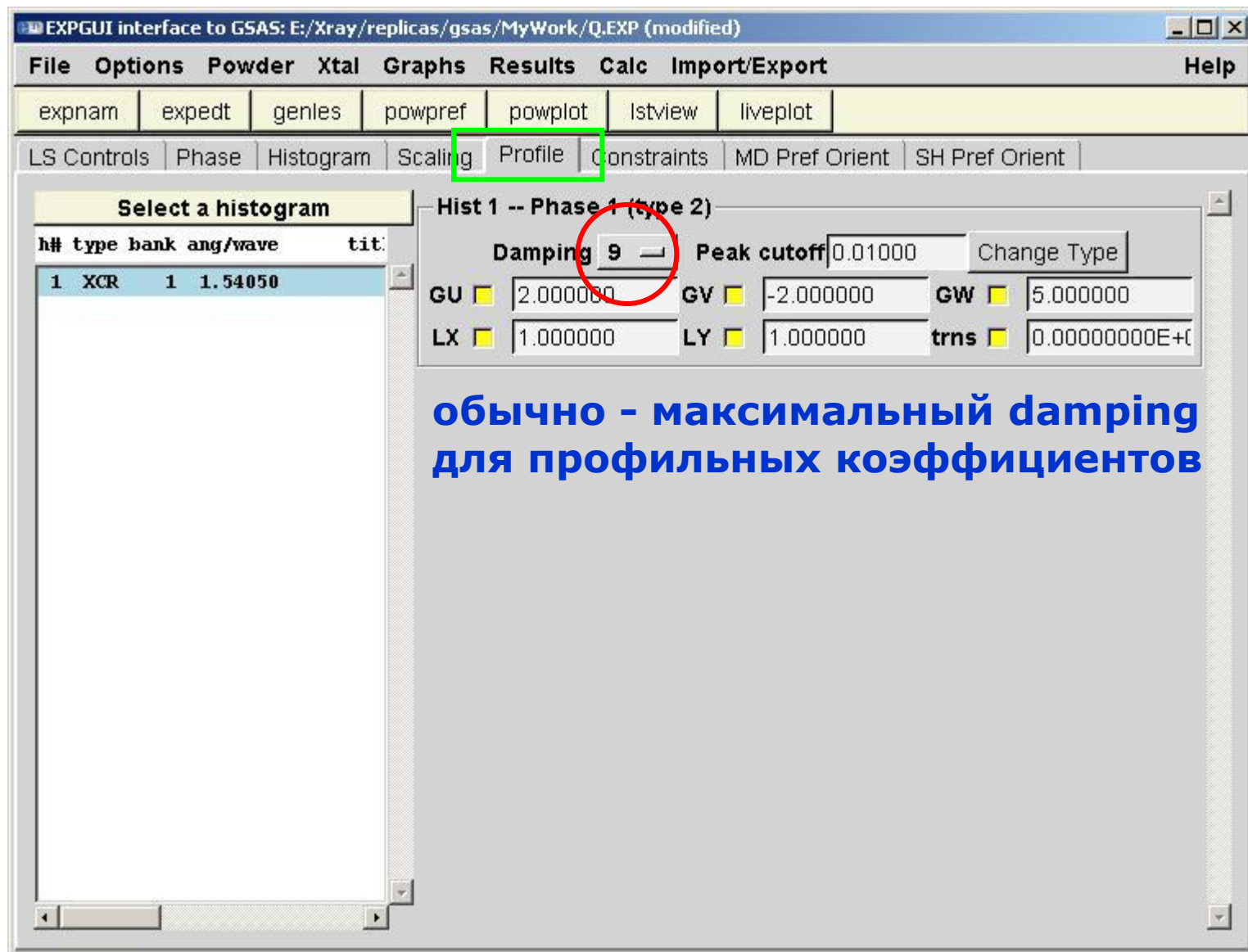
GSAS по пунктам. 1. Начальная модель структуры.



GSAS по пунктам. 2. Рентгенограмма.



GSAS по пунктам. 3. Профильная функция.



The screenshot shows the EXPGUI interface with the 'Profile' tab selected. The 'Damping' parameter is set to 9, which is circled in red. The 'Peak cutoff' is set to 0.01000. The 'Change Type' button is visible. The histogram settings are as follows:

h#	type	bank	ang/wave	tit:
1	XCR	1	1.54050	

Below the histogram settings, the following parameters are displayed:

GU	<input type="checkbox"/>	2.000000	GV	<input type="checkbox"/>	-2.000000	GW	<input type="checkbox"/>	5.000000
LX	<input type="checkbox"/>	1.000000	LY	<input type="checkbox"/>	1.000000	trns	<input type="checkbox"/>	0.000000000E+0

обычно - максимальный damping для профильных коэффициентов

GSAS по пунктам. 4. Общие настройки.

The screenshot shows the EXPGUI interface to GSAS. The title bar reads "EXPGUI interface to GSAS: E:/Xray/replicas/gsas/MyWork/Q.EXP (modified)". The menu bar includes "File", "Options", "Powder", "Xtal", "Graphs", "Results", "Calc", "Import/Export", and "Help". Below the menu bar are several tabs: "expnam", "expedt", "genles", "powpref", "powplot", "lstview", "liveplot", "LS Controls", "Phase", "Histogram", "Scaling", "Profile", "Constraints", "MD Pref Orient", and "SH Pref Orient". The "LS Controls" tab is highlighted with a green box.

On the left side, there is a "Select a histogram" section with a table:

h#	type	bank	ang/wave
1	XCR	1	1.54050

Below the table is a scrollable area. To the right of the table, the "Last History:" field shows "EXPTOOL Win32 Apr 21 18:42:05 2011 P H" and the "Title:" field shows "GSAS illustration".

There are several control fields:

- "Number of Cycles" is set to 3.
- "Print Options (0)" is a button.
- "Convergence Criterion" is set to 0.01.
- "Marquardt Damping" is set to 1.00.
- "LS matrix bandwidth" is set to 0.

The "Reflection Intensity Extraction" section includes:

- "Extraction Method" is set to "LeBail damping" with a value of 0.
- "Extract Fobs" is checked.
- There are radio buttons for "Rietveld", "F(calc) Weighted", and "Equally Weighted". The "Rietveld" button is selected.
- A blue box with white text is overlaid on the "Equally Weighted" button, containing the text: **Le Bail fit (profile matching)**.

GSAS по пунктам. 5. "Завязки"

EXPGUI interface to GSAS: E:/Xray/replicas/gsas/MyWork/Q.EXP (modified)

File Options Powder Xtal Graphs Results Calc Import/Export

expnam expedt genes powpref powplot lstview liveplot

LS Controls Phase Histogram Scaling Profile Constraints MD Pre

#	Phase	Atom(s)	Variable	Multiplier	Atom(s)
1	edit	1	3-5	UIISO	x 1.0000

на пример, для легких атомов

на пример, для разных фаз

New Constraint

Atomic Macromol Profile

Delete

New Constraint

Editing new constraint

Phase	1	1	1
Atom(s)	Pb1 1 PB S1 2 S 01 3 0- 02 4 0- 03 5 0-	Pb1 1 PB S1 2 S 01 3 0- 02 4 0- 03 5 0-	Pb1 1 PB S1 2 S 01 3 0- 02 4 0- 03 5 0-
Variable	UIISO	UIISO	UIISO
Multiplier	1.0	1.0	1.0

New Column

Save Cancel Changes Help

GSAS по пунктам. 6. Текстура.

The screenshot shows the EXPGUI interface to GSAS. The window title is "EXPGUI interface to GSAS: E:/Xray/replicas/gsas/MyWork/Q.EXP (modified)". The menu bar includes File, Options, Powder, Xtal, Graphs, Results, Calc, Import/Export, and Help. Below the menu bar are several tabs: expnam, expedt, genes, powpref, powplot, Istview, and liveplot. A second row of tabs includes LS Controls, Phase, Histogram, Scaling, Profile, Constrains, MD Pref Orient, and SH Pref Orient. The "MD Pref Orient" tab is selected and circled in blue. The "SH Pref Orient" tab is circled in red. The main window is divided into two panes. The left pane is titled "Select a histogram" and contains a table with the following data:

h#	type	bank	ang/wave	title
1	XCR	1	1.54050	

The right pane is titled "March-Dollase Preferential Orientation". It contains a table with the following data:

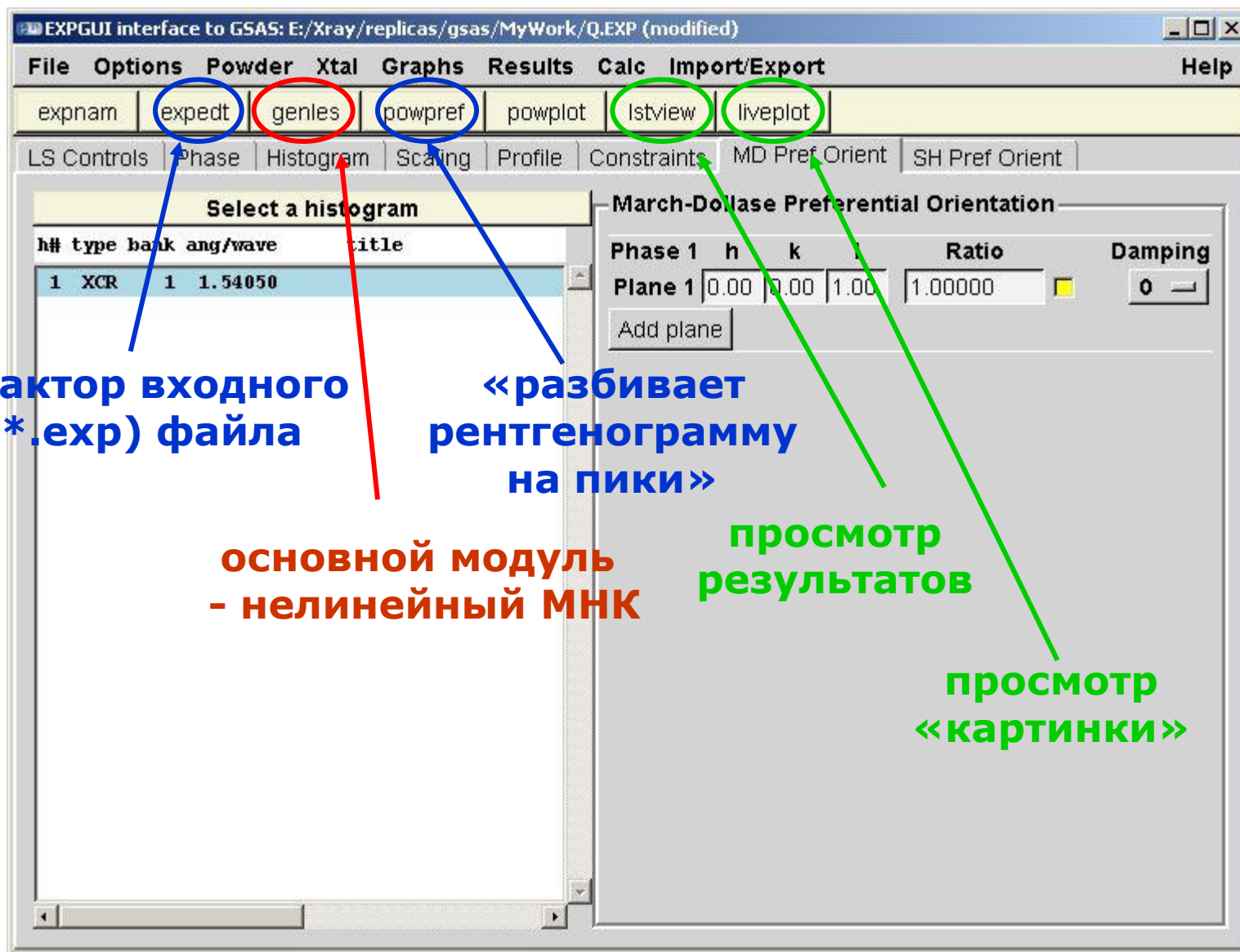
Phase 1	h	k	l	Ratio	Damping
Plane 1	0.00	0.00	1.00	1.00000	0

There is an "Add plane" button below the table. A blue arrow points from the text "функция Марча-Долласа (одноосная текстура)" to the "MD Pref Orient" tab. A red arrow points from the text "ODF = разложение по сферическим гармоникам" to the "SH Pref Orient" tab.

функция Марча-Долласа
(одноосная текстура)

ODF = разложение
по сферическим гармоникам

GSAS по пунктам. 7. «Кнопки» - запуск подпрограмм



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Стандартные отклонения (ошибки) уточняемых параметров

$$\sigma_{\psi_j} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \psi_i^2}{n - m}}$$

обычно величины СО -
нереалистично низкие
(«чистая математика -
абсолютно точные и абсолютно
бесполезные»)

Для большей реалистичности применяют различные поправочные коэффициенты (2-3, $\sqrt{\Delta}$...); "equivalent integrated intensity esd's"...

см. H.G. Scott - *J. Appl. Cryst.* (1983). 16, 159-163

"The estimation of standard deviations in powder diffraction Rietveld refinements"

Clearly then, by sufficiently increasing N and T , the standard deviations in a Rietveld refinement may be made arbitrarily small, regardless of the value of Q , i.e. even if the model provides a poor fit to the data. This apparent absurdity arises because the e.s.d.'s calculated by Rietveld refinement in this limit are measures of the precision of the parameters, which in the presence of model errors give little information about the accuracy of the parameters.

In considering the reliability of a physical measurement, it is important to distinguish between precision and accuracy. Precision refers to the statistical variation likely to occur in the measurement, and this can be determined by repeated measurements. Accuracy, on the other hand, refers to the difference between the measured value of a quantity and its 'true' value, assuming that a true value exists. The accuracy can never be greater than the precision, and may well be much less if the measurements are subject to uncorrected systematic errors. A similar distinction applies to