

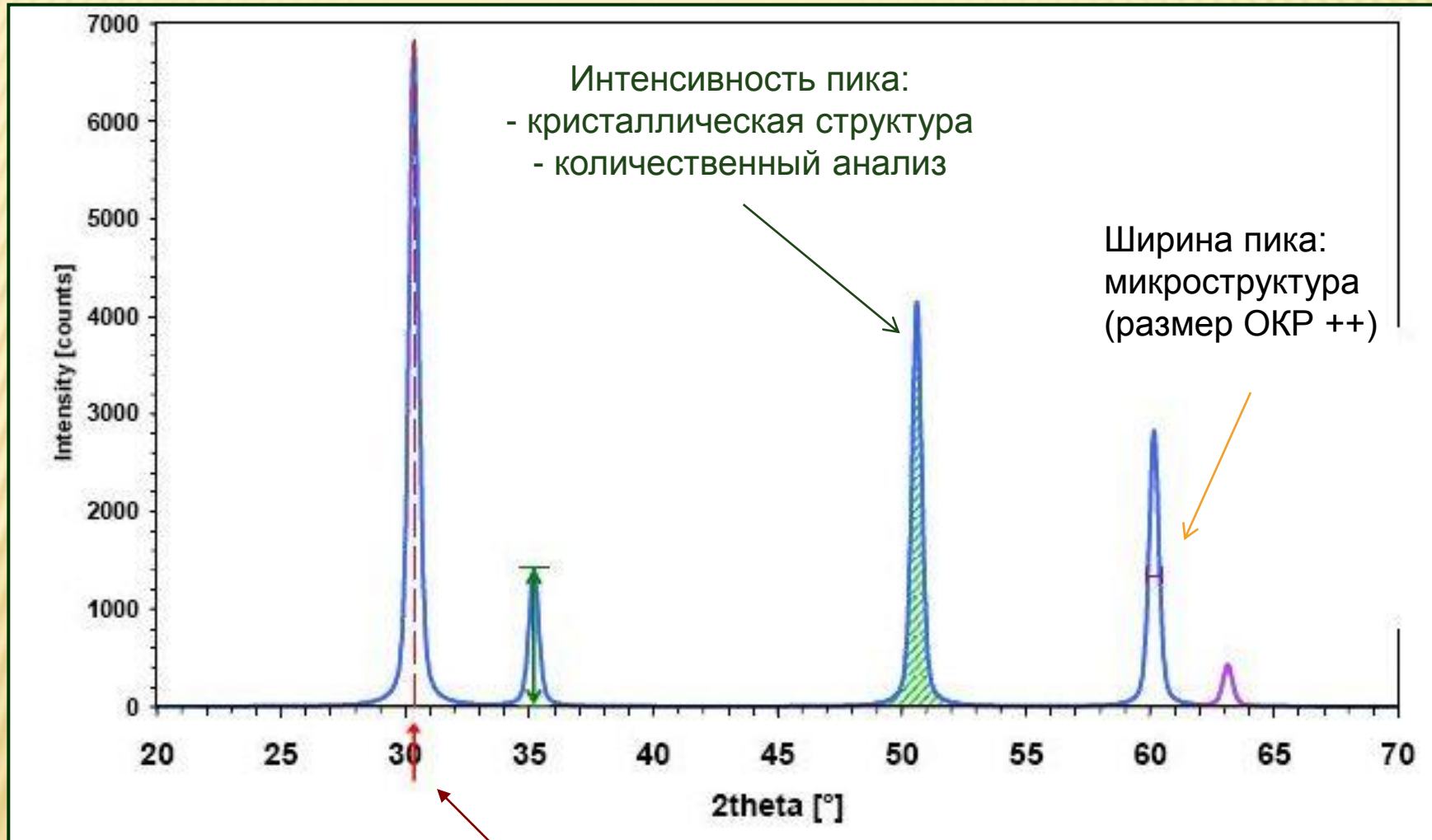


**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

Профильный анализ дифрактограмм

Москва 2011

Информация, «зашитая» в дифрактограмме



Положение пика:
метрика решетки
(параметры ЭЯ)

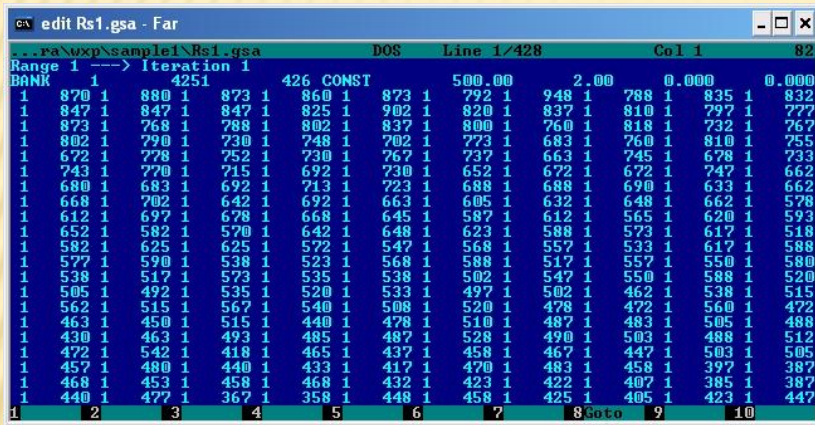
Дифрактограмма –
«отпечаток пальцев» вещества

Форматы дифракционных данных. Конвертирование данных

Форматы данных

Текстовые (ASCII)

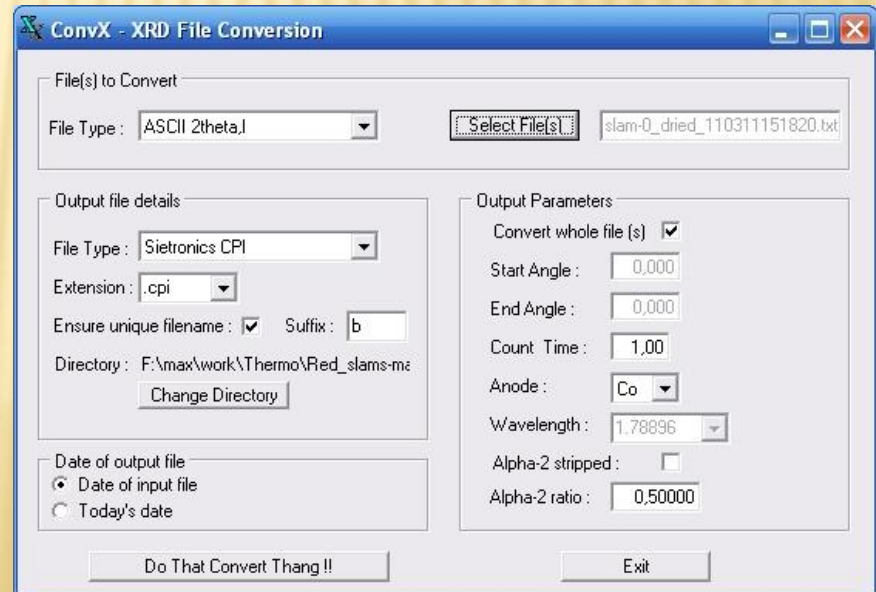
Двоичные (binary)



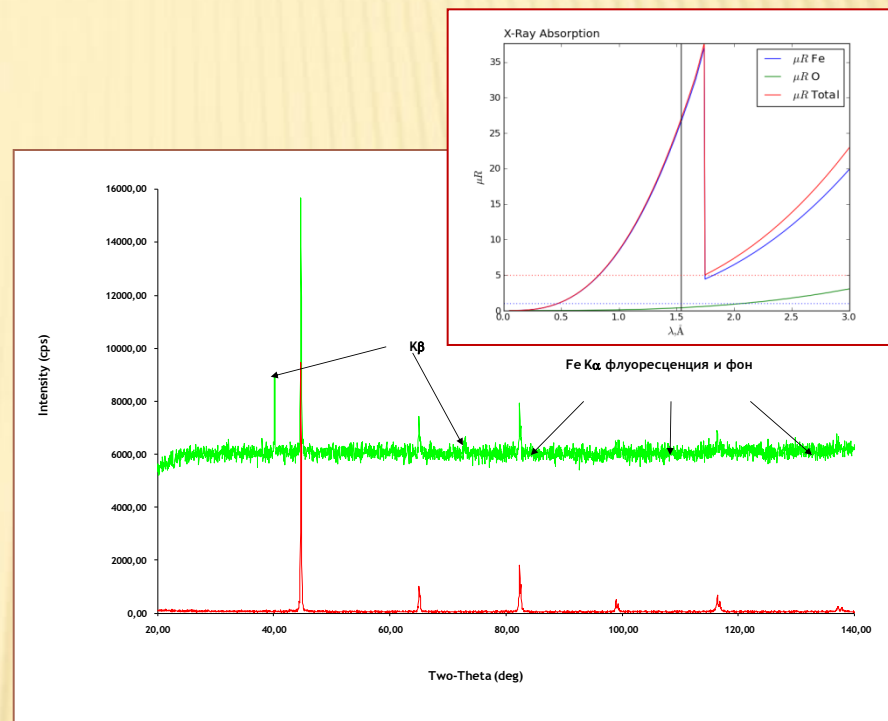
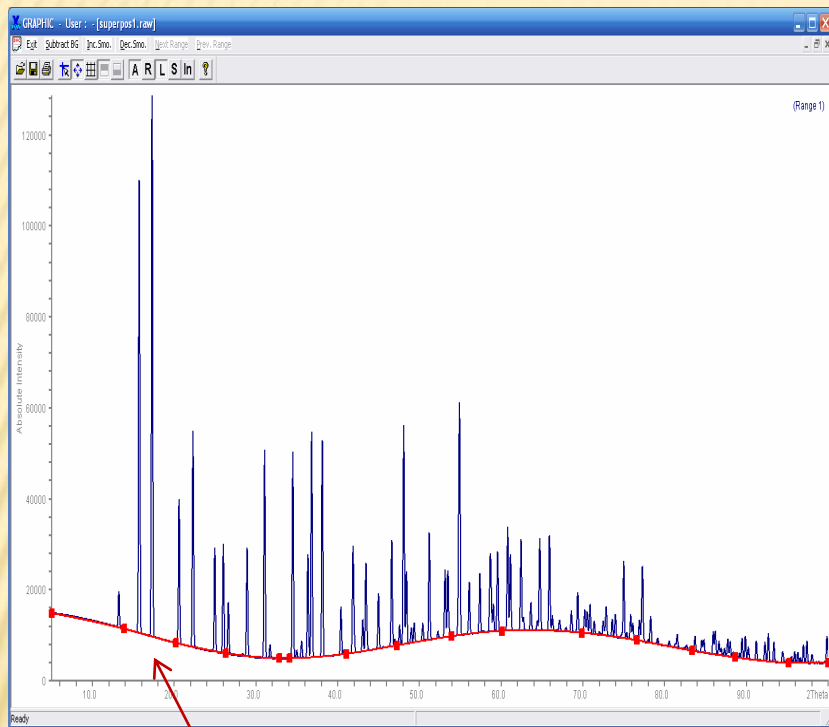
```
edit Rs1.gsa - Far
...ra\exp\sample1\Rs1.gsa      DOS      Line 1/428      Col 1      82
Range 1 ---> Iteration 1
BANK 1 4251
1 870 1 880 1 873 1 860 1 873 1 792 1 948 1 788 1 835 1 832
1 847 1 847 1 847 1 825 1 902 1 820 1 837 1 810 1 797 1 777
1 873 1 768 1 788 1 802 1 837 1 800 1 760 1 818 1 732 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 1 487 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 1 422 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...



Фон



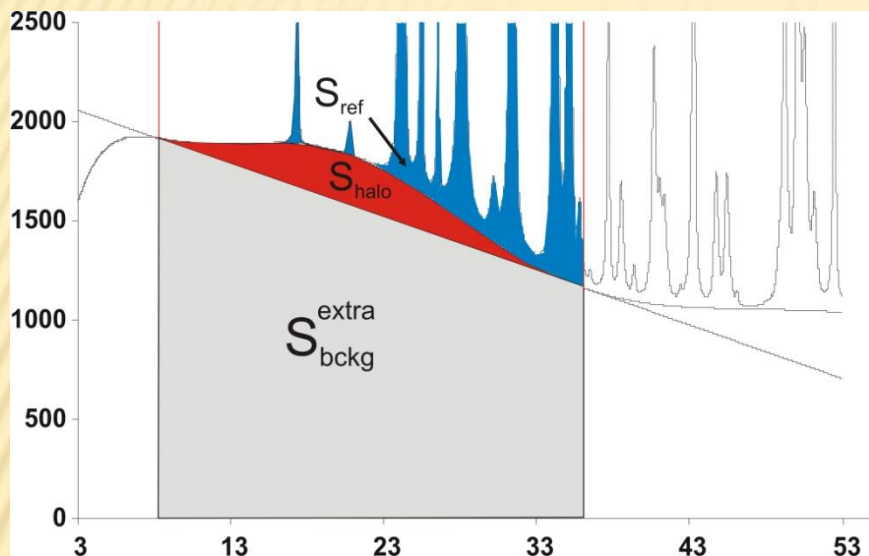
Фон: «истинный» фон + «аморфная» составляющая

Методы ФРРА (PDF): требуется знать «истинный фон»

Thermo ARL
9900 Workstation



Фон - 2



Как определить
необходимость/
достаточность степени n ?

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

Что делать с фоном?
Подход 1: описать и вычесть



Но...

Фон обычно уточняют в виде
гладкого полинома степени n

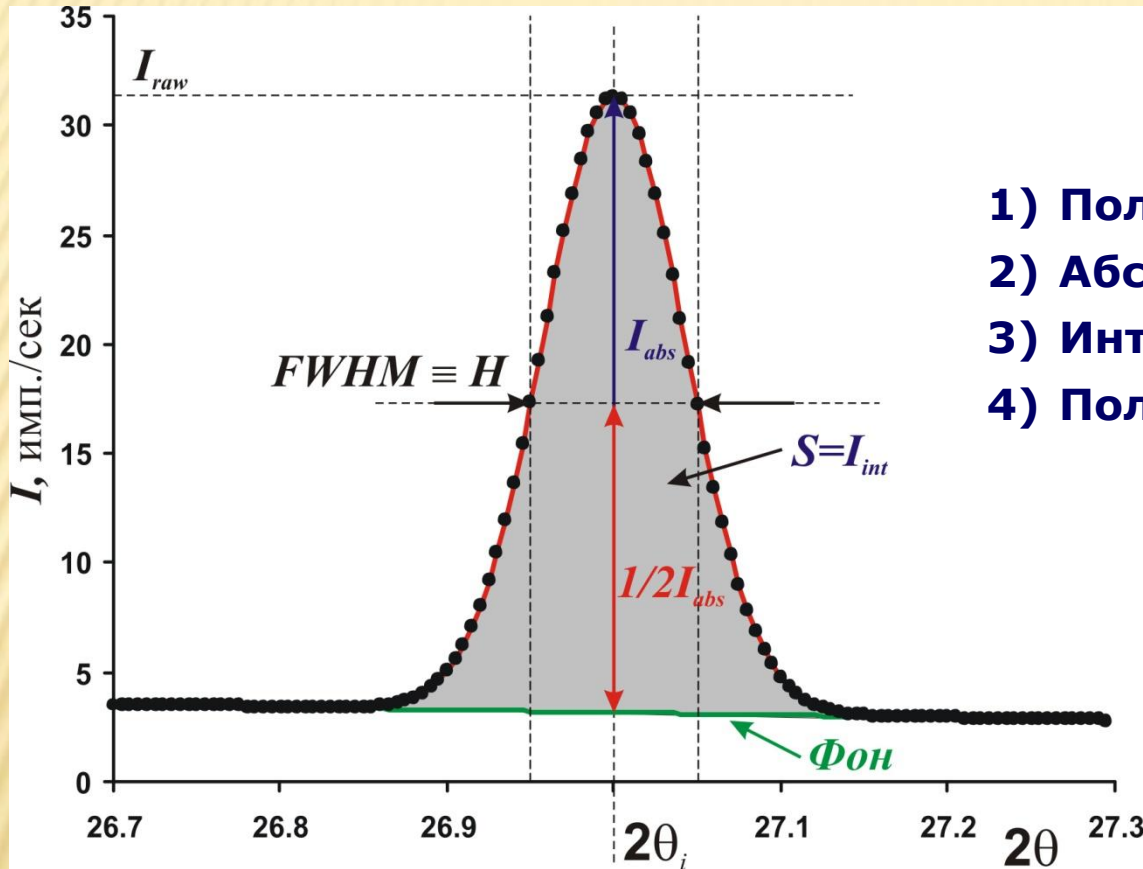
Варианты полиномиальных функций:

- Обычный полином
($a_0 + a_1 \tan \theta + \dots$)
- Полиномы Чебышева
- ...

В WinXPow

СТЕПЕНЬ = -1 \Leftrightarrow ФОН = 0

Дифракционный максимум (рефлекс).



Основные параметры рефлекса:

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

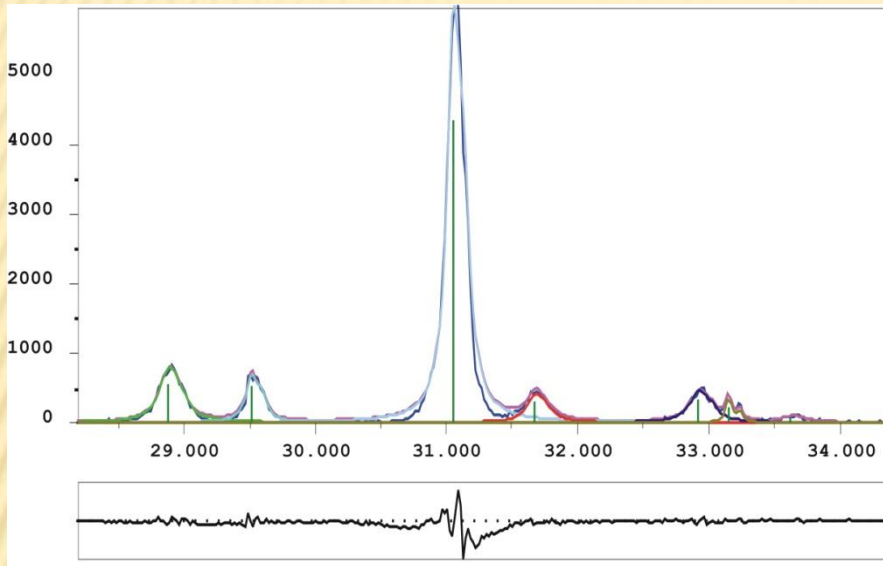
Положение рефлекса -
положение его центра
тяжести!

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

Как определить все эти
параметры с высокой
точностью?

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

Профильный анализ: постановка задачи



Профильный анализ –
определение
положения,
интенсивностей и
полуширин
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**

«Базовые» аппроксимирующие функции

Обычно профильные функции нормированы на 1, тогда:

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

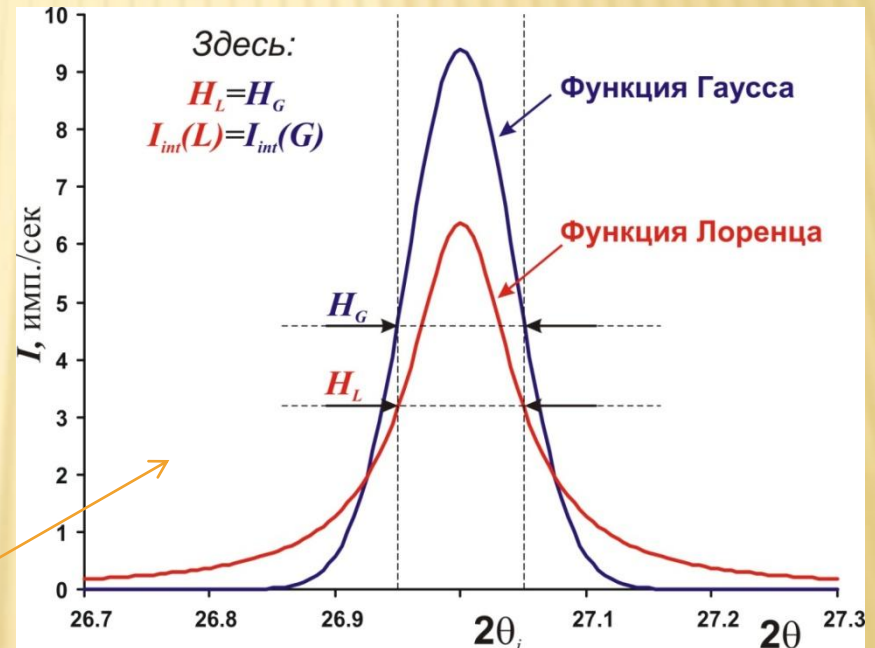
Отсюда интенсивность рефлекса \equiv площадь рефлекса.

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»!

Бывает случай «суперлоренцевой» формы пика (микроструктура)

Аппроксимирующая функция – 1: pV

Зачастую необходимо использовать промежуточные функции:

«Нормальную» функцию Войта ($V=G*L$) использовать неудобно

свёртка (convolution)

$$(f * g)(t) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) g(t - \tau) d\tau$$

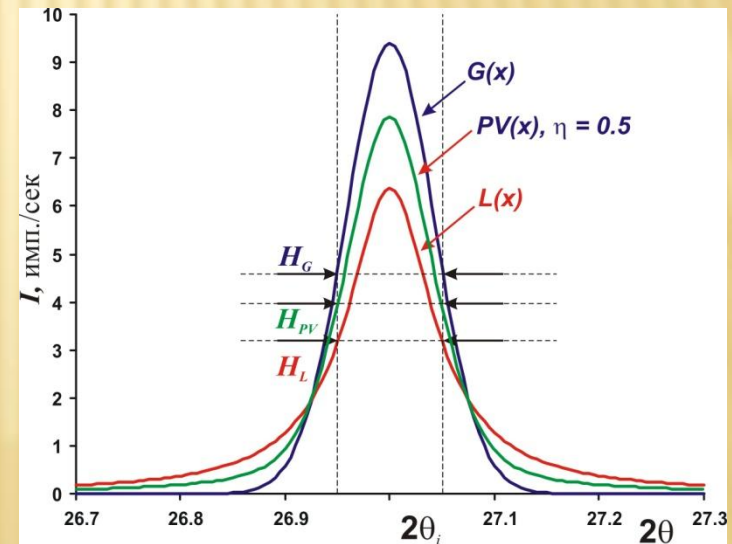
Функция «псевдо-Войта»:

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

Внимание:

в разных программах параметр η определяется по-разному:

$PV(x) = L(x)$ при $\eta=0$ или $\eta=1$

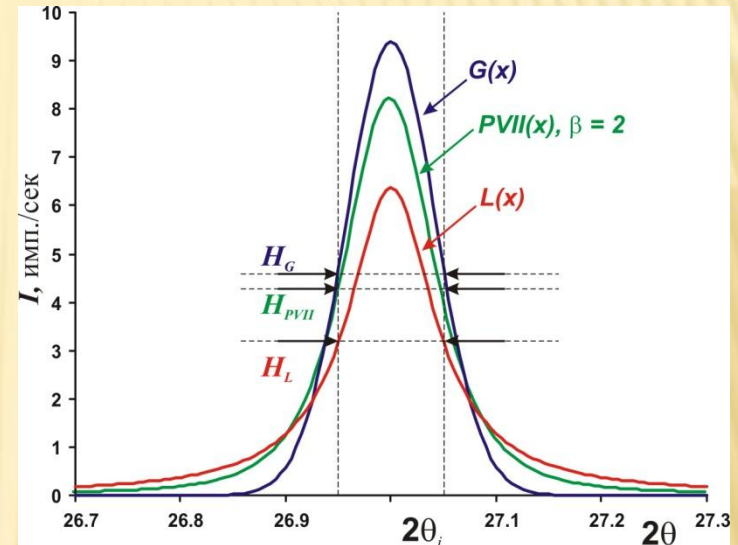


Аппроксимирующая функция – 2: PVII

Функция Пирсона (Pearson VII):

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

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

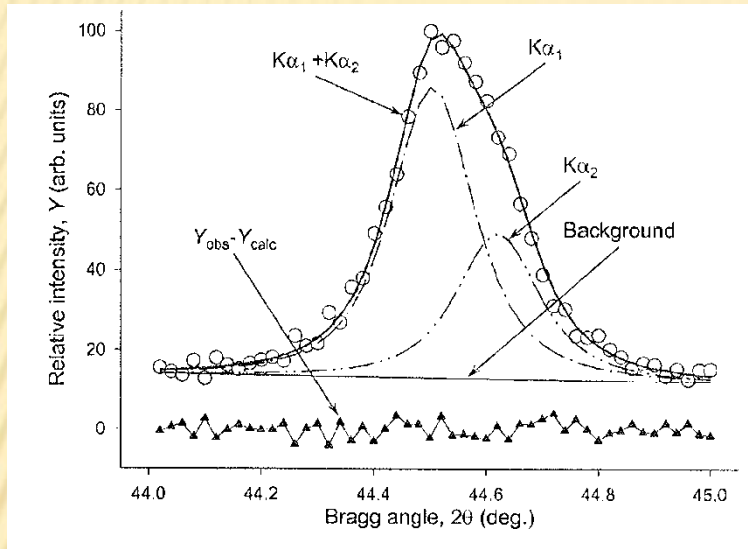


При этом:

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

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

Понятие о методе ФП



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

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**

Подход 1:

определяется по стандарту (LaB₆)

Подход 2 (ФП):

рассчитывается из условий
эксперимента

Асимметрия формы пика

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

Метод учета асимметрии:

введение дополнительных множителей в профильную функцию стандартно – т.н. FCJ (Finger-Cox-Jephcoat)

Альтернативный метод: split-функции (обычно Split-PVII)

Для правой и левой частей пика
отдельно уточняются:

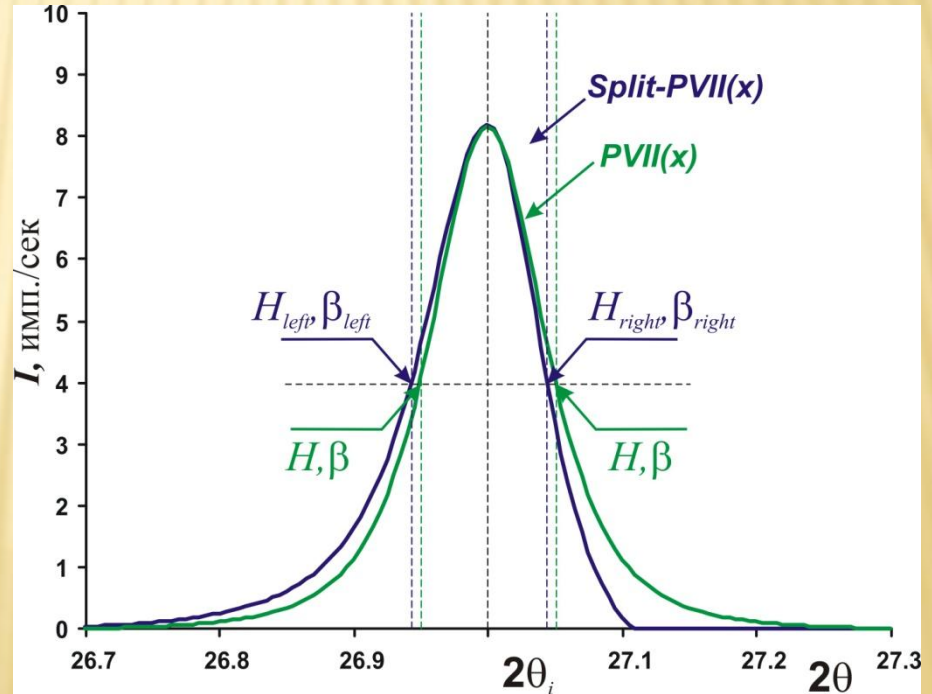
H_{left} и H_{right}

Обычно:

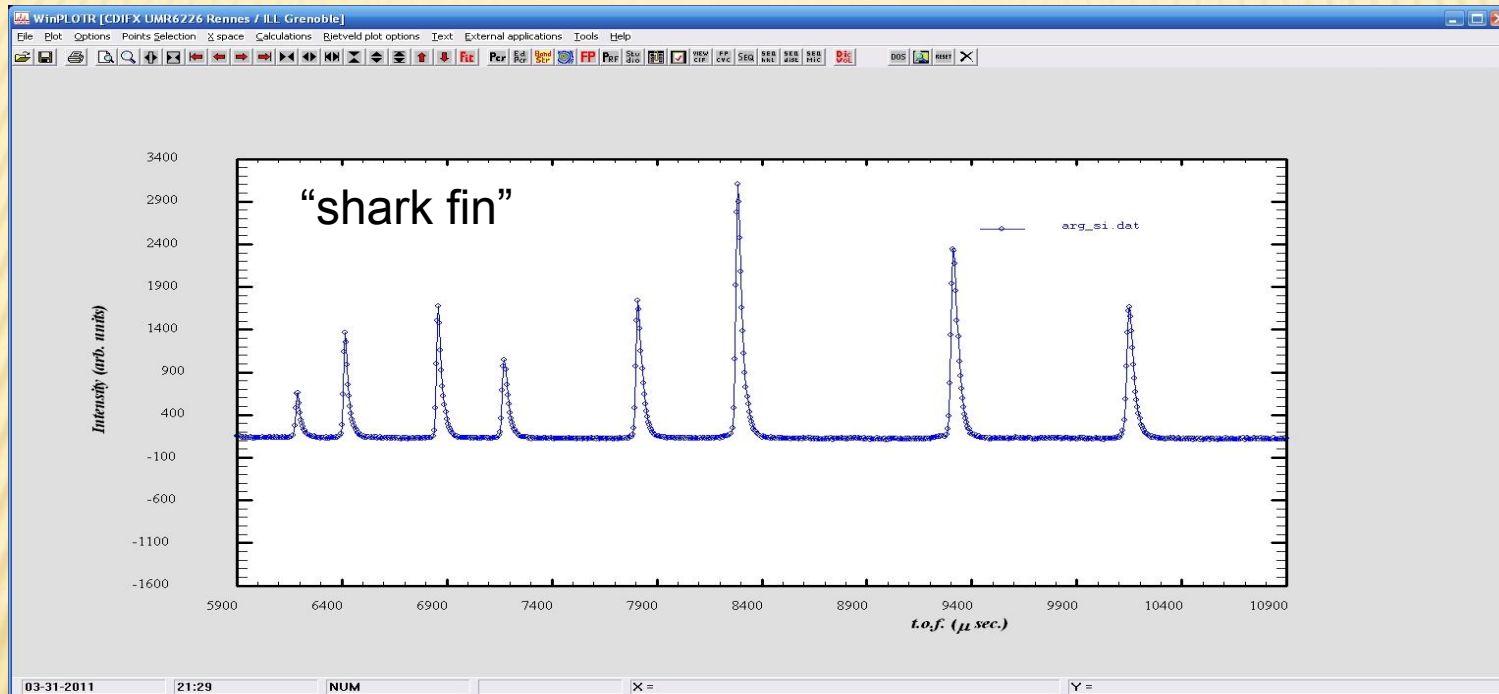
β_{left} и β_{right}

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

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



Лирическое отступление: профильная функция для TOF-дифракции нейтронов



$$H(\Delta T) = \int G(\Delta T - \tau) E(\tau) d\tau$$

where

$$E(\tau) = 2N e^{\alpha\tau} \text{ for } \tau < 0$$

and

$$E(\tau) = 2N e^{-\beta\tau} \text{ for } \tau > 0$$

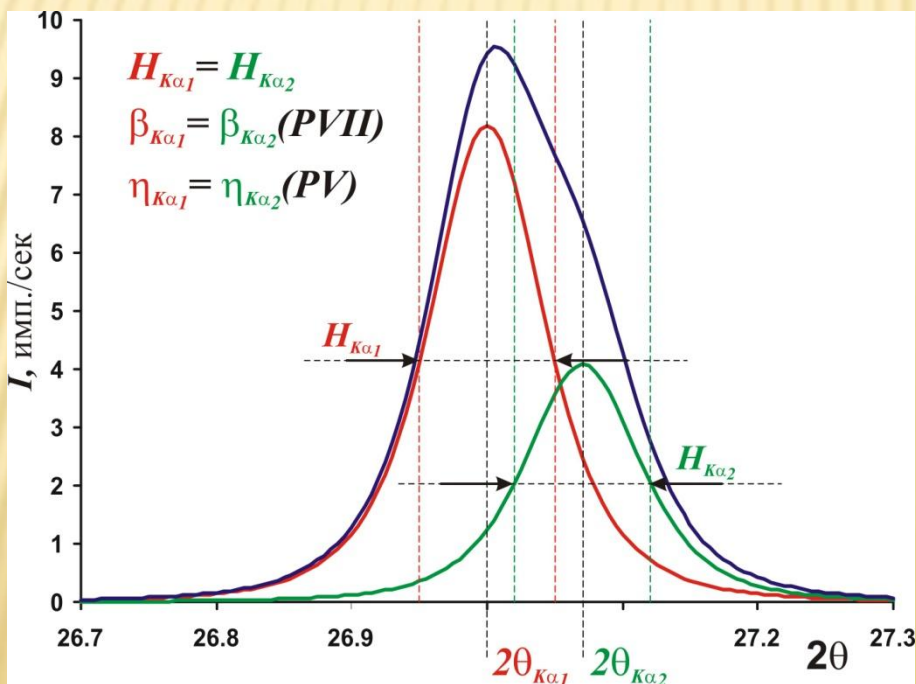
Случай полихроматического излучения - 1

При работе с полихроматическим излучением профильная функция усложняется:

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

При этом положения рефлексов связаны друг с другом:

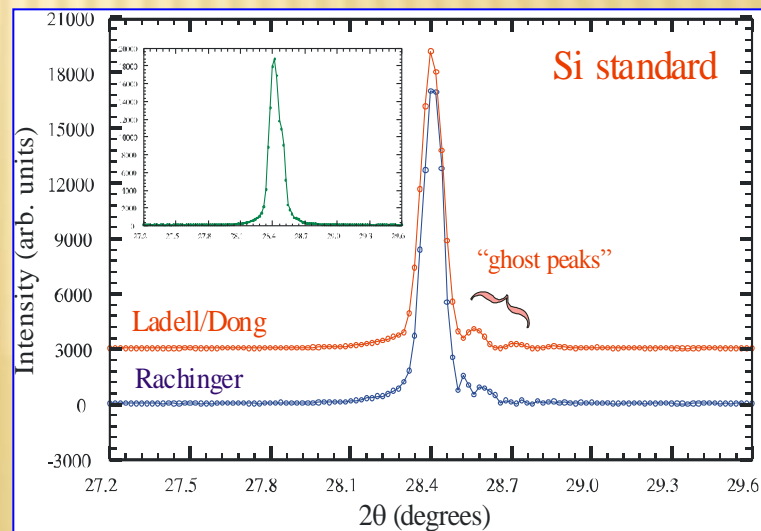
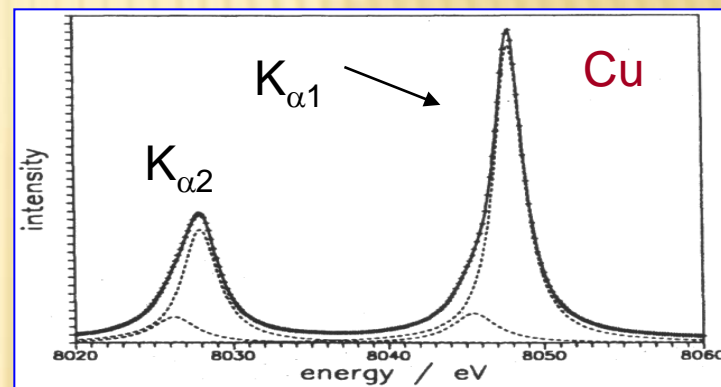
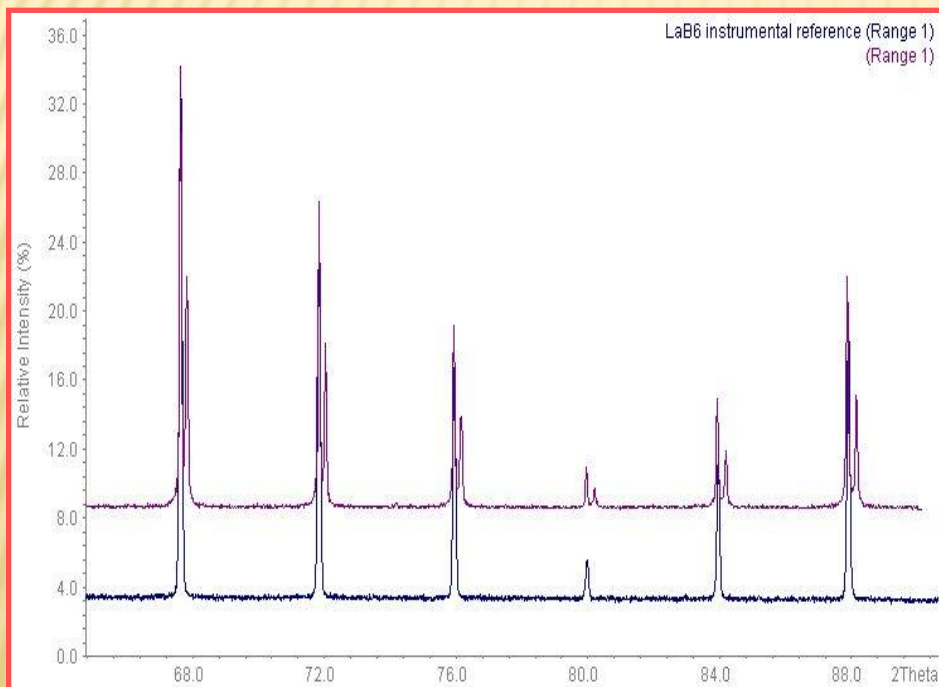
$$\frac{\sin \theta_{\alpha_1}}{\sin \theta_{\alpha_2}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1.5406 \text{ \AA}}{1.5443 \text{ \AA}} = 0.9976$$



Случай полихроматического излучения - 2

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

Другая возможность: “ α_2 -stripping” математическое «удаление второго пика»



Угловая зависимость полуширины

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

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

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

Физический смысл параметров:

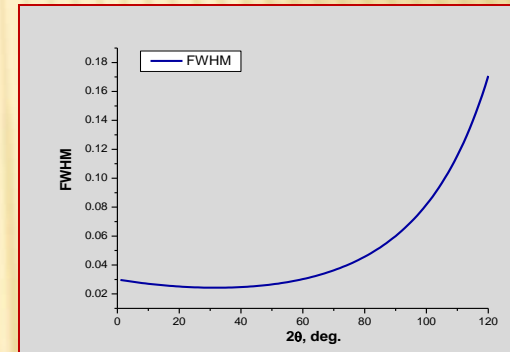
~ $\tan(\theta)$: микронапряжения

~ $1/\cos(\theta)$: размер «частиц» (ОКР)

Стандарты профиля:

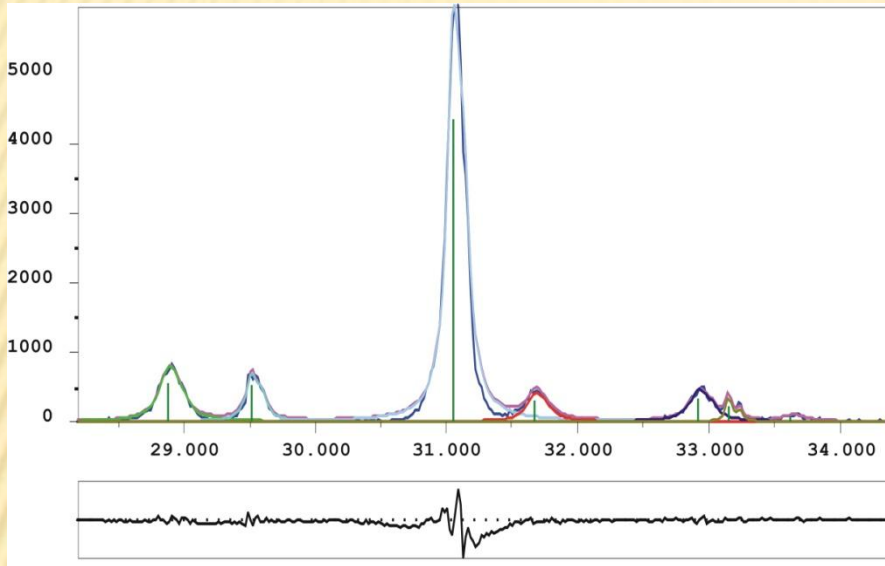
LaB₆, NAC (Na₂Ca₃Al₂F₁₄), иногда Y₂O₃ (отожженный)

Зависимость Кальотти (Cagliotti)



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

Критерии качества анализа - 1



Для качественной рентгенограммы:
 $R_p \sim 1 - 3 \%$, $\chi^2 < 2$

Нюансы:

- 1) возможны различные определения R-факторов (включая или не включая фон)
- 2) зависит от статистики и т.п.: нет универсального критерия «хорошего уточнения»

Математические критерии качества

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

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

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

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

Критерии качества анализа - 2

Наилучшая оценка качества уточнения – по виду разностной дифрактограммы!

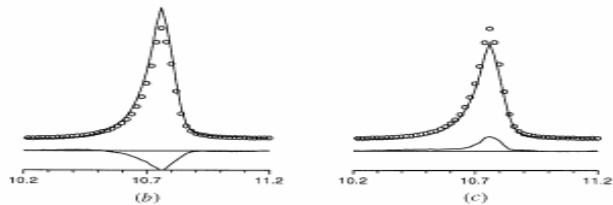
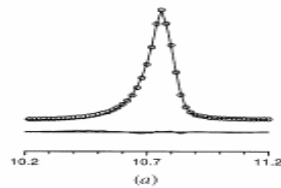


Fig. 2. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for (a) a good fit of a peak, (b) a calculated intensity that is too high and (c) a calculated intensity that is too low. The characteristic difference profile for an intensity is either positive or negative and concentrated at the centre of the peak.

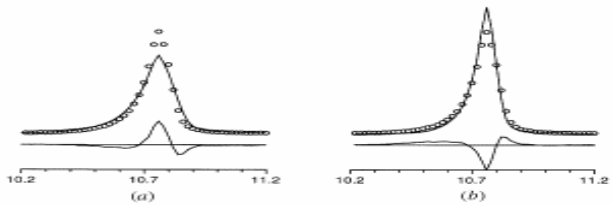


Fig. 3. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with (a) too large an FWHM and (b) too small an FWHM. The characteristic difference profiles for an FWHM mismatch have '−/+−' or '+/−/+' character.

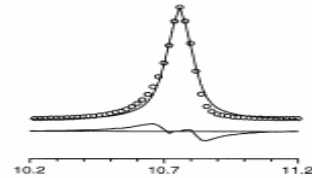


Fig. 4. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with too symmetric a peak-shape function. The characteristic difference function has a '+/−' character and is most pronounced for the 'tails' of the peak.

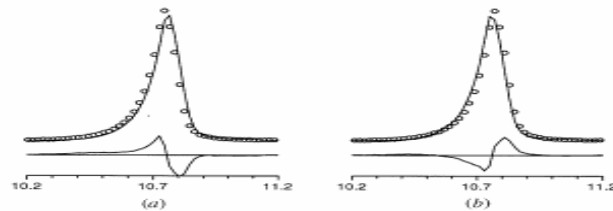


Fig. 5. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with 2θ (a) too large and (b) too small. The characteristic difference profiles for a 2θ mismatch have a '+/−' or a '−/+−' character.

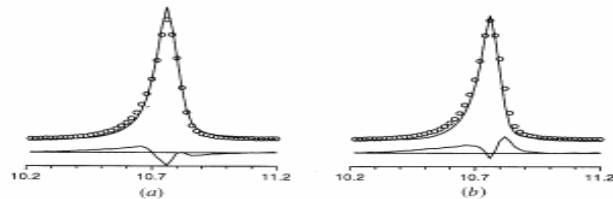


Fig. 6. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for some combinations of incorrect profile parameters (closer to a real refinement situation): (a) an FWHM that is too small combined with a peak asymmetry that is too small, and (b) an FWHM that is too small combined with an intensity that is too small.

J. Appl. Cryst. (1999). 32, 36-50
"Rietveld refinement guidelines"

L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër and P. Scardi

Практические советы

1. Оптимальный выбор профильной функции зависит от типа дифрактометра и микроструктуры материала

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

2. При нестабильности задачи:

Уменьшайте область уточнения

По очереди фиксируйте переменные

Разбивайте рефлексы на группы

Фиксируйте долю G/L (η) на начальных этапах

Устанавливайте начальные значения FWHM ниже экспериментальных

Делайте «пошаговое уточнение» (кнопка "N1")

Уточняйте полуширину с угловой зависимостью (аккуратно!)

3. Асимметрию на первых этапах не уточняйте.

4. Лучший критерий качества анализа – разностная дифрактограмма

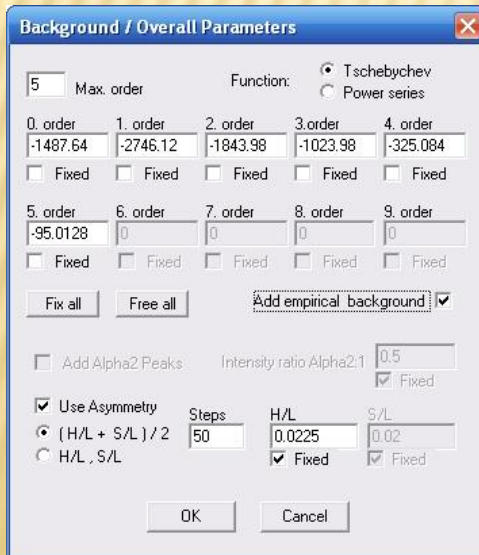
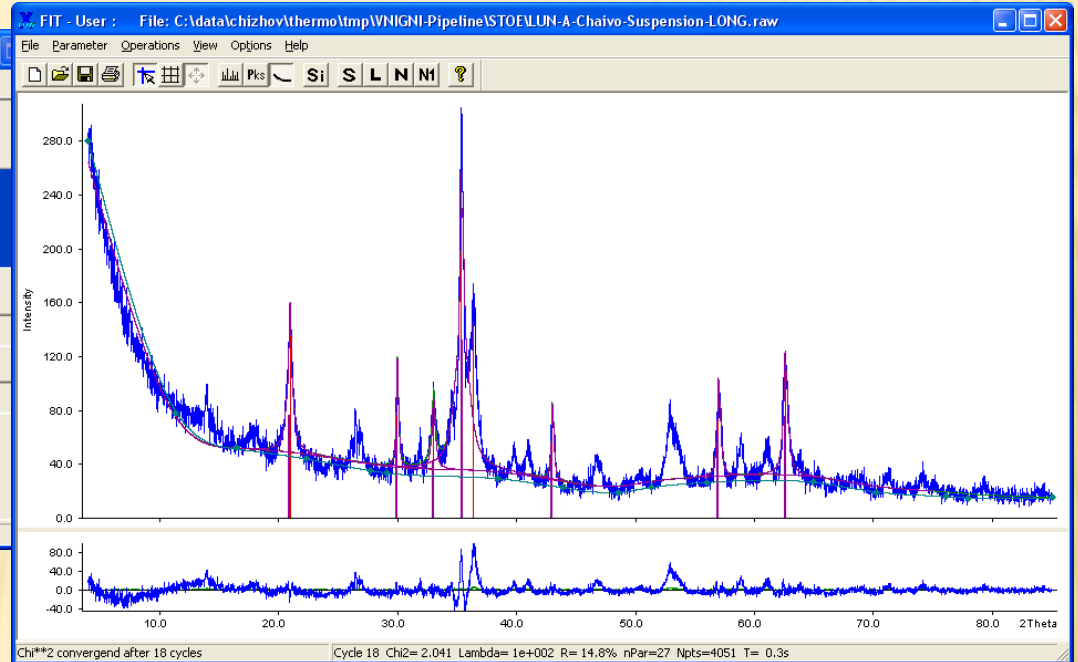
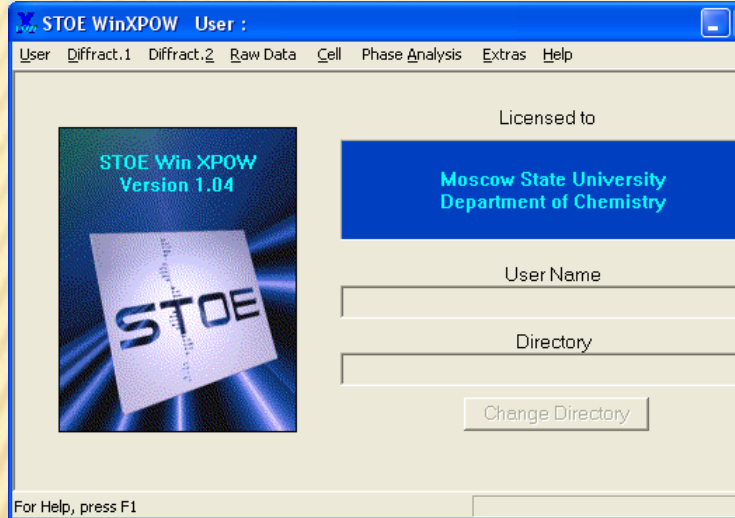
Формат файла пиков в «WinXPow»

Результат профильного анализа (файл *.pft в WinXPow)

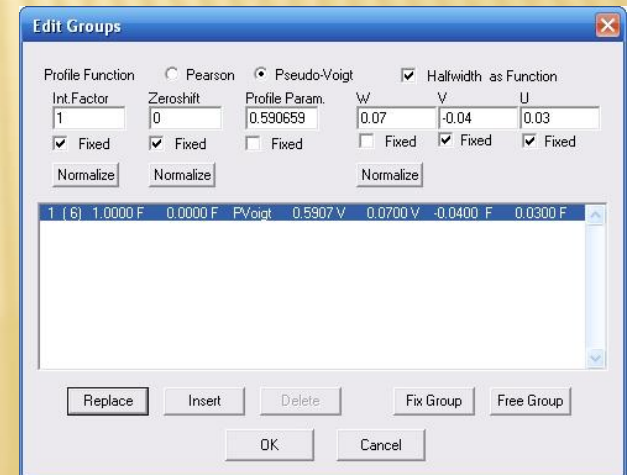
!	D	2Theta	I (rel)	I (abs)	I (int)	FWHM	H	K	L
14.248472	6.1981	3.04	33	7.68	0.1781	0	1	0	
9.814859	9.0027	6.16	66	14.78	0.1694	1	0	0	
9.587812	9.2164	2.66	28	6.36	0.1688	1	1	0	
7.140107	12.3866	4.38	47	9.89	0.1596	-1	1	0	M
5.121028	17.3024	24.07	258	50.16	0.1472	-1	-1	1	
4.758203	18.6331	25.94	278	52.98	0.1443	0	1	1	
3.736961	23.7913	68.18	729	130.34	0.1350	0	-3	1	

1. Межплоскостное расстояние
2. Угол 2θ
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



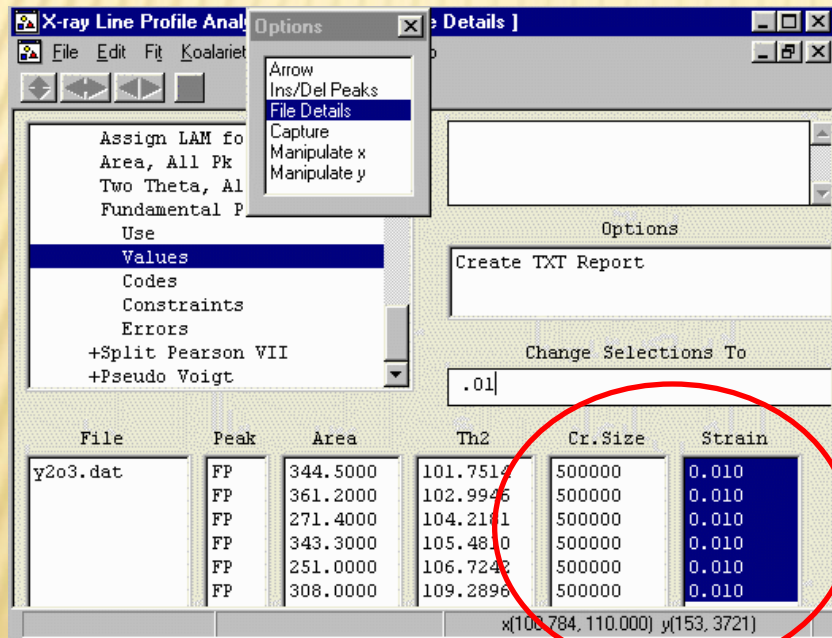
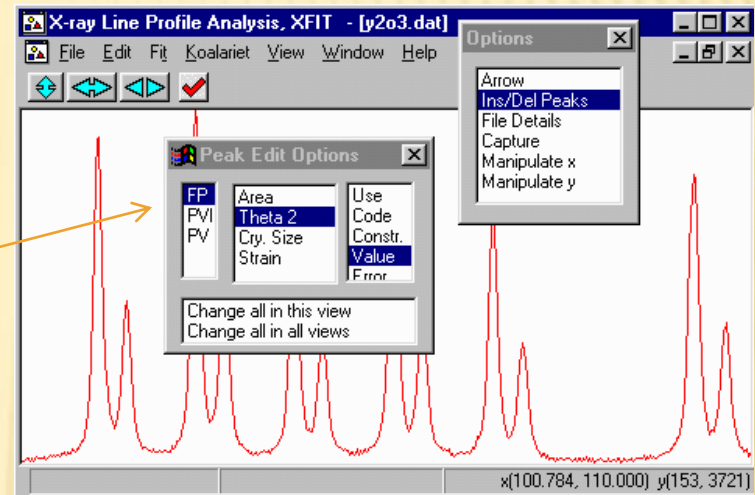
	2Theta	Intensity	Halfwidth	Group
	28.2788	1950.85	0.05	1
1	28.279	1950.85 (9595.3)	0.0500	1
2	31.789	70.08 (344.7)	0.0450	1
3	34.431	50.12 (246.5)	0.0427	1
4	36.274	114.34 (562.4)	0.0413	1
5	47.028	1998.28 (9828.6)	0.0403	1
6	55.779	584.46 (2874.7)	0.0395	1



Пример 2: программа Xfit

Позволяет делать экспресс-оценку микроструктурных параметров

Выбор профильной функции (FP = фундаментальные параметры)



Выводы

Основной вывод:

Самое важное в профильном анализе – практический опыт