



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

Метод Ритвельда

*version 3.1
@ 23.11.2011*

Москва 2011

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

Немного о РЕШЕНИИ структур

метод Ритвельда – метод УТОЧНЕНИЯ структуры (требуется МОДЕЛЬ).
Решение структуры – нахождение этой модели

Дифракция с порошка: плюсы и минусы

- ⊖ *плохое качество экспериментальных данных (1D вместо 3D)*
- ⊖ *трудности при индцировании*
- ⊖ *перекрывание рефлексов*
- ⊖ *текстура*
- ⊖ *неоднозначный выбор пространственной группы*
- ⊖ *возможно наличие примесей в образце*

- ⊕ *нет двойникования*

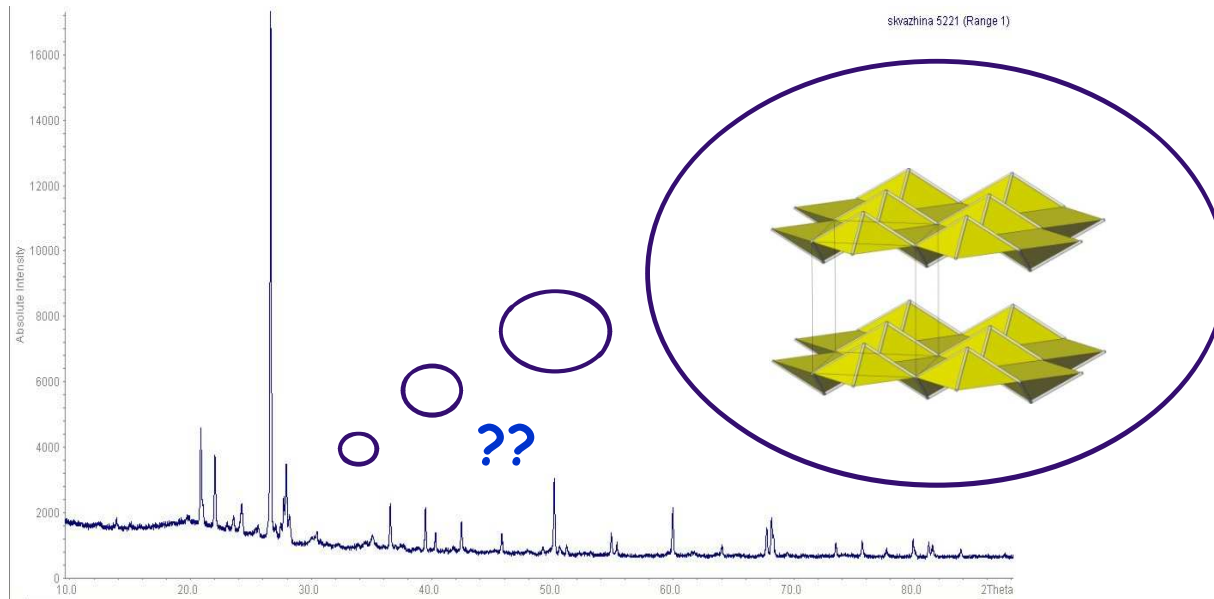
Порошковая дифракция – мощный инструмент для решения кристаллических структур, но монокристаллы лучше не перетирать

Тем не менее...

**1963 – первая кристаллическая структура,
расшифрованная “*ab initio*”
по порошковым данным**

Title	The crystal structure of beta plutonium metal
Author(s)	Zachariasen, W.H.; Ellinger, F.H.
Reference	Acta Crystallographica (1963), v.16, pp.369-375
Space Group	<i>I 2/m</i>
Unit Cell	$a = 9.284(3)$ $b = 10.463(4)$ $c = 7.859(3)$ $\beta = 92.13(2)$
Vol	762.88
Z	34

На пути к решению структуры...



Необходимые «шаги» для успешного решения структуры

Получение однофазного образца с хорошей кристалличностью

Съёмка рентгеновского эксперимента высокого качества

Индексирование

Определение пространственной группы

Извлечение величин интенсивностей рефлексов

Поиск модели кристаллической структуры (решение)

Уточнение структуры методом Ритвельда

часто называют «profile matching»

Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection

Armel Le Bail^{a)}

*Laboratoire des Oxydes et Fluorures, CNRS UMR 6010, Université du Maine, avenue O. Messiaen,
72085 Le Mans Cedex 9, France*

(Received 30 June 2005; accepted 12 October 2005)

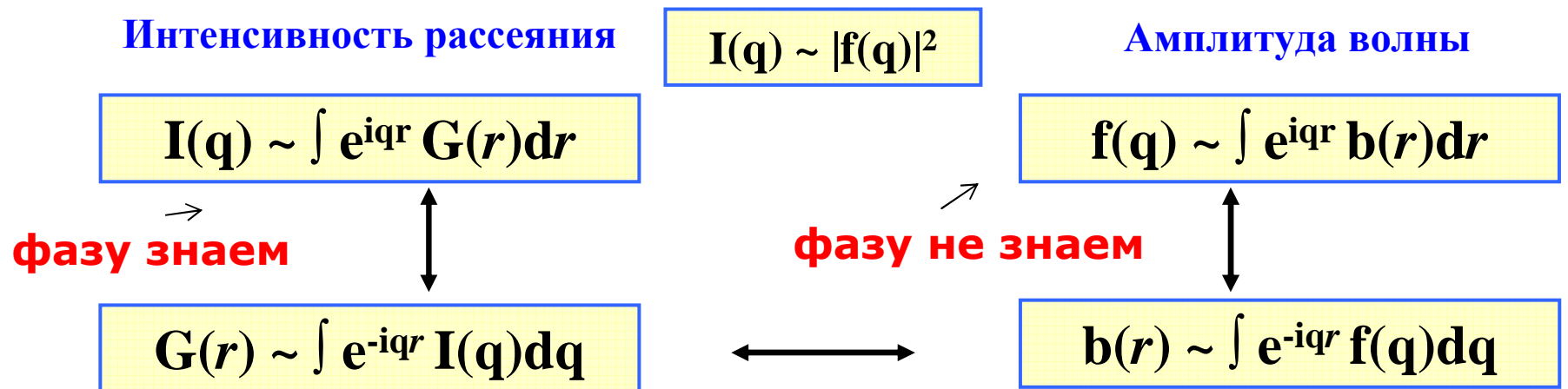
Methods extracting fast all the peak intensities from a complete powder diffraction pattern are reviewed. The genesis of the modern whole powder pattern decomposition methods (the so-called Pawley and Le Bail methods) is detailed and their importance and domains of application are decoded from the most cited papers citing them. It is concluded that these methods represented a decisive step toward the possibility to solve more easily, if not routinely, a structure solely from a powder sample. The review enlightens the contributions from the Louër's group during the rising years 1987–1993. © 2005 International Centre for Diffraction Data. [DOI: 10.1154/1.2135315]

Два основных метода:

- Pawley
- Le Bail

... these methods represent a decisive step toward the possibility to solve more easily, **if not routinely**, a structure solely from a powder sample

Проблема фазы и функция Паттерсона



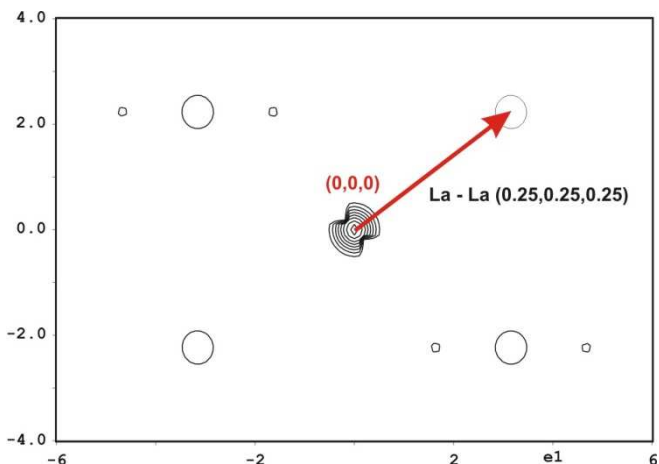
Парная корреляционная функция

Рассеивающая плотность

Максимумы функции Паттерсона – межатомные вектора

$$G(r) = \int b(u) b(u + r) du$$

самосвертка рассеивающей плотности



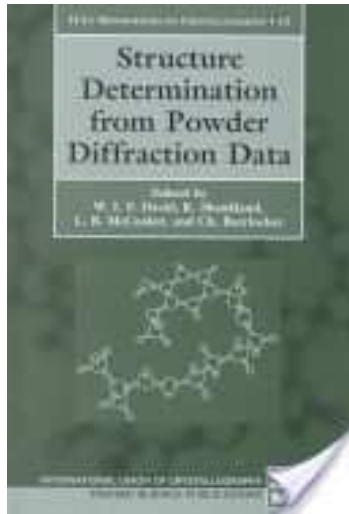
Функция Паттерсона (или ее непрерывный аналог – PDF = ФРРА) рассчитывается непосредственно из экспериментальных данных

Решение кристаллических структур. Прямые методы.

На самом деле, информация о фазах скрыта в распределении $|F|$!

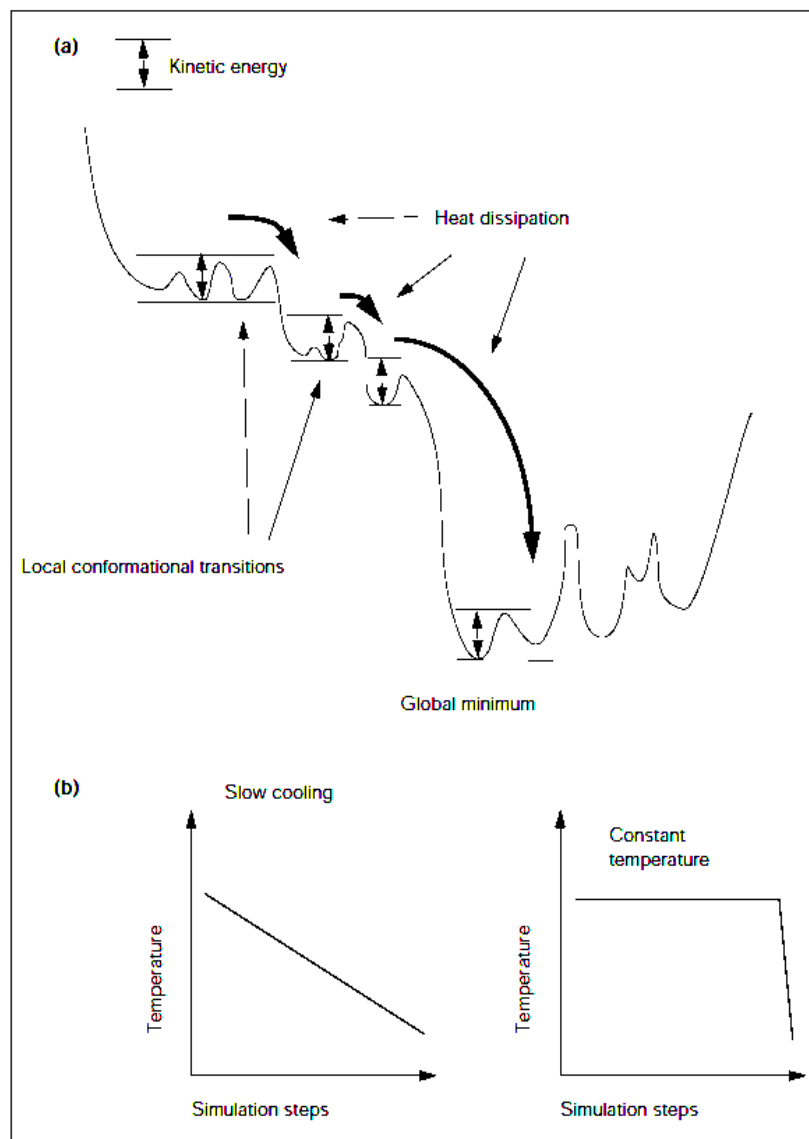
$$\rho(x, y, z) = \sum_{h,k,l} |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \geq 0 \forall x, y, z$$

Карле, Хауптманн – Нобелевская премия по химии 1986



обширная специальная литература...

Real space methods



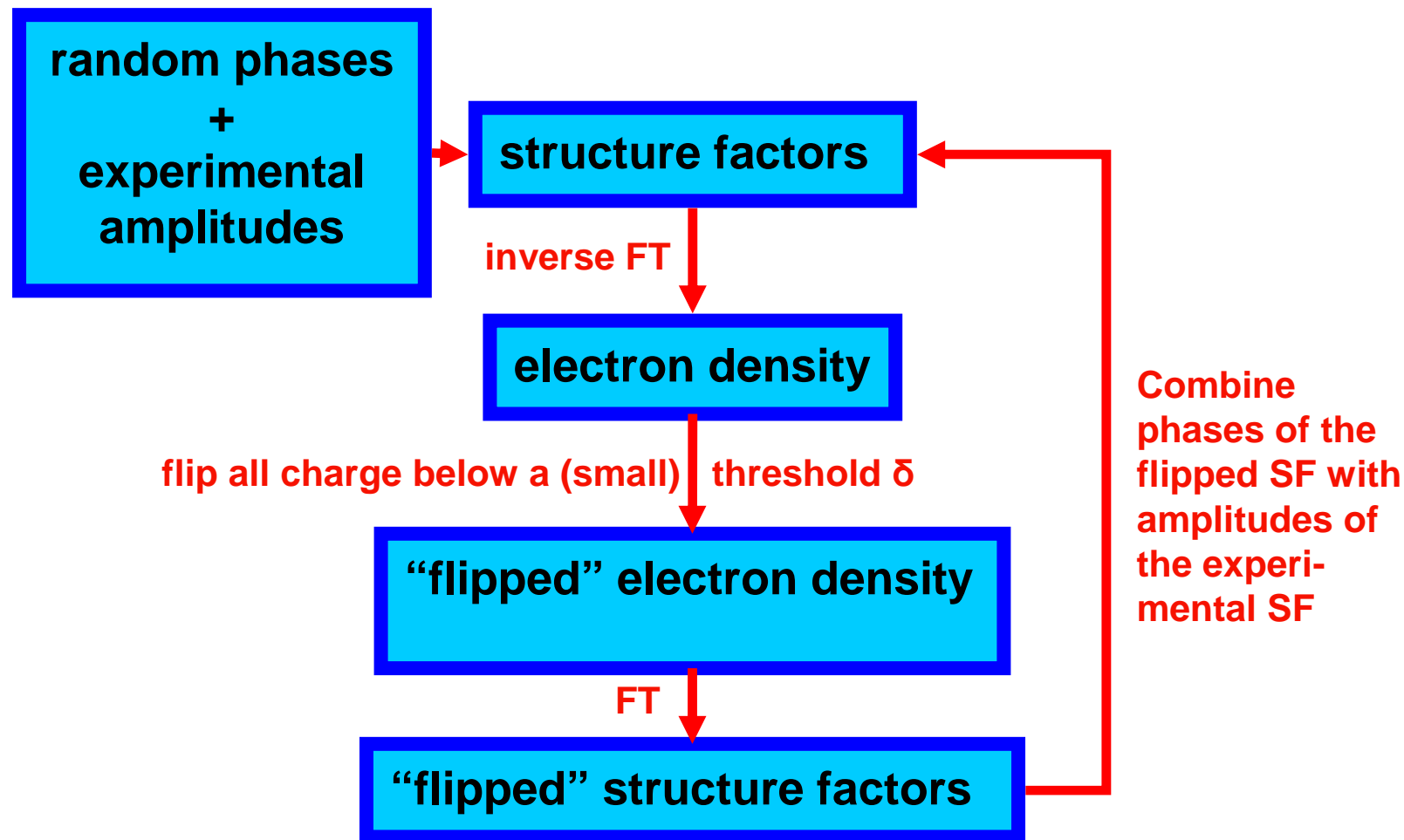
"Monte-Carlo-like" (real space) methods

This is a "last chance" program which we recommend to use only after failing with classical methods (Direct and Patterson methods)

**A. Le Bail
(manual for "Espoir")**

←
**наиболее популярная реализация:
"simulated annealing"**

“state of the art”: charge flipping

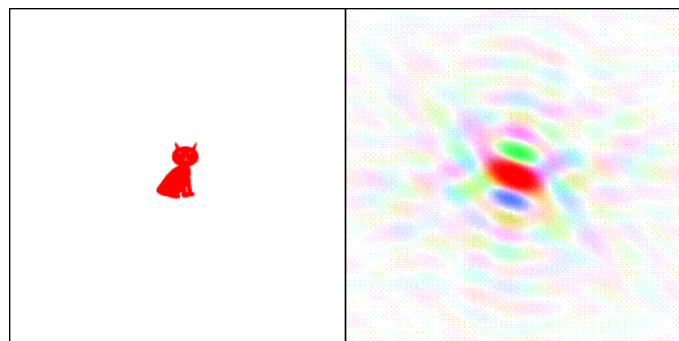
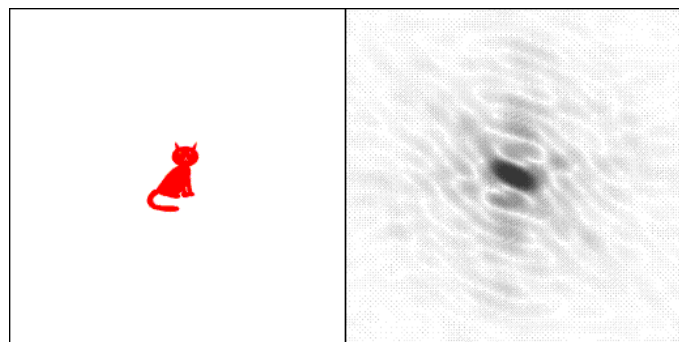


Acta Cryst. (2004). A60, 134-141
Ab initio structure solution by charge flipping
[G. Oszlányi](#) and [A. Süto](#)

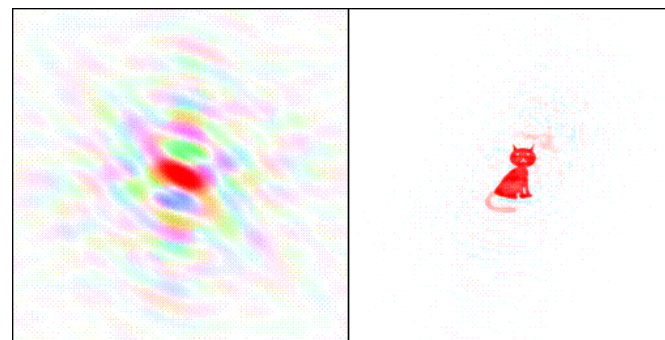
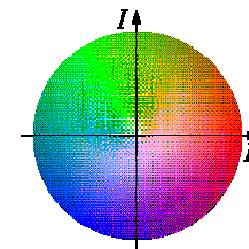
Разностный Фурье-синтез: «structure completion»

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum F_{hkl} e^{-ikr}$$

In practice phase is unknown =>
here F_{hkl} is a “mixture”:
modulus $|F|$ - from “experimental”
phase - from calculated model



CARTOON EXAMPLE
(from "Kevin Cowtan's
Book of Fourier")

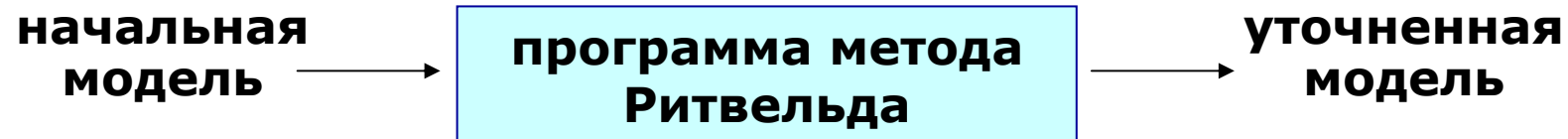


**“indexing is increasingly the limiting step in determining
ab initio crystal structures from powders”**

R. Shirley, 2004

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

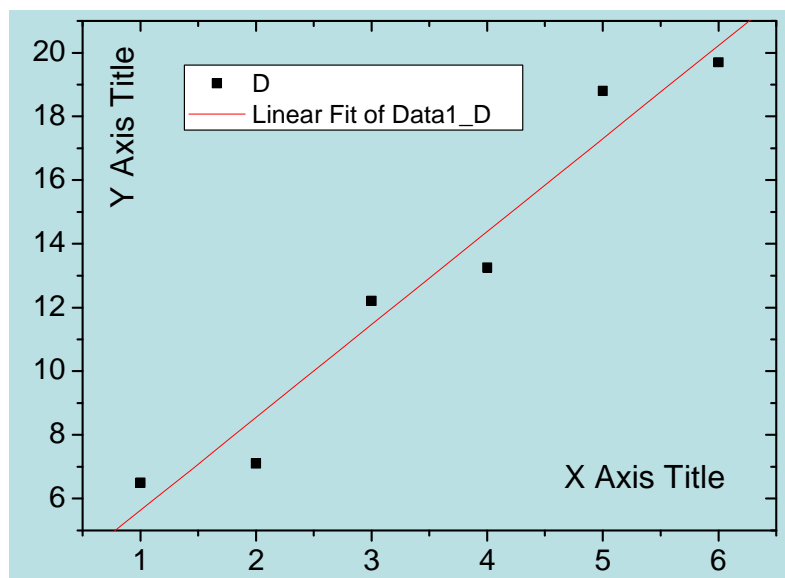
w_i – статистический вес ($1/I_{\text{эксн}}$)

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

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}



С корреляциями можно и нужно бороться линейными уравнениями!

Наиболее стандартные алгоритмы НМНК для метода Ритвельда:

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

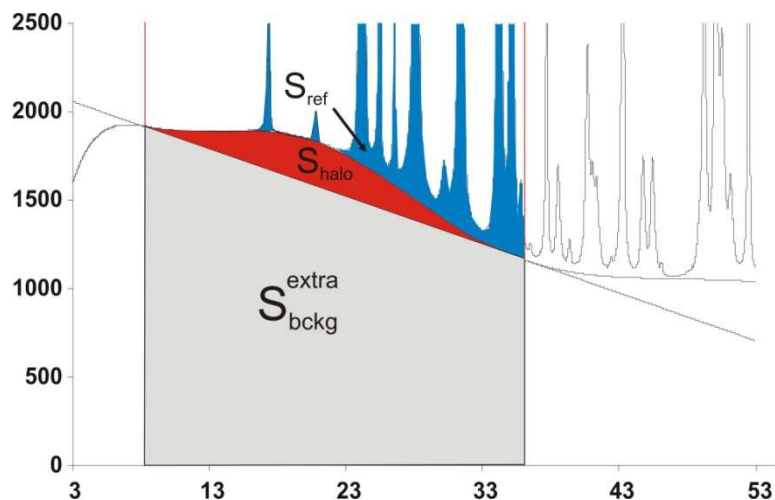
Метод Ритвельда. Фон.

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

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.

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):

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

↓

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

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

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

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

PVII:

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

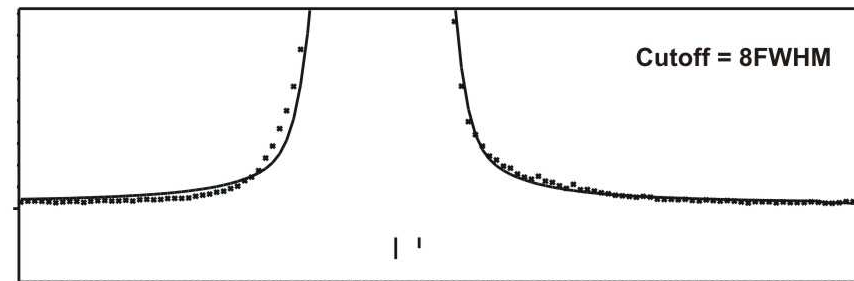
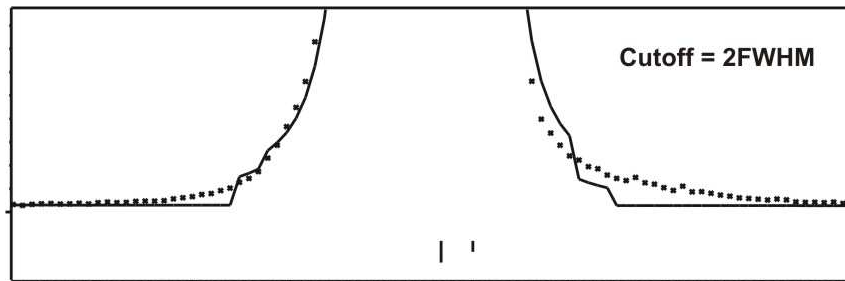
$$FWHM^2 = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta$$

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

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

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 $FWHM$ (модель) была меньше $FWHM$ (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 Fundamental Parameters (FP)
вклад G рассчитывается теоретически

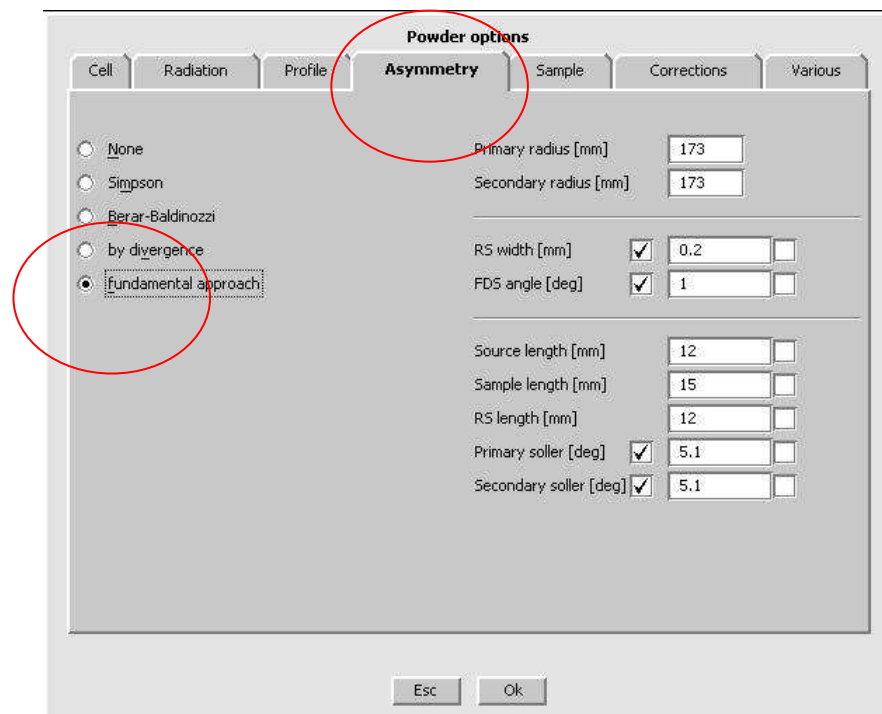
Плюсы FP:

1) стабильность уточнения

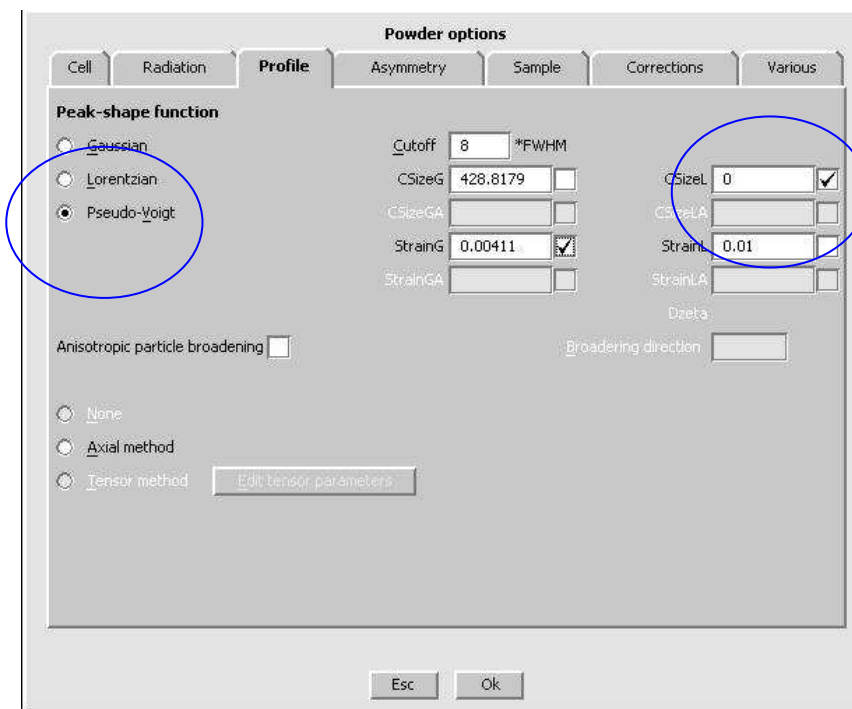
2) микроструктурные параметры (размер ОКР, микронапряжения)

- в одну стадию

Метод FP: практика



ПО «Jana 2006»

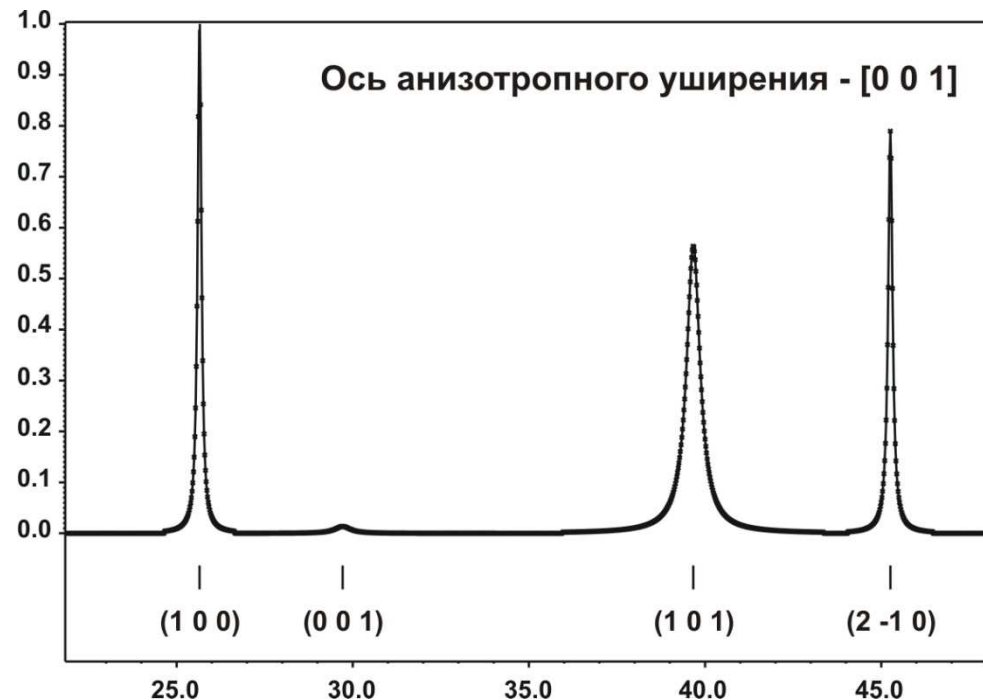


Анизотропное уширение

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

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

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



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]

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

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!**

"Стандартная последовательность" уточнения параметров

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

$$F_{hkl}^{calc} = \sum_j g_j t_j(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$$

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

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!!!**

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

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

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 (монокроматор и т.п.)

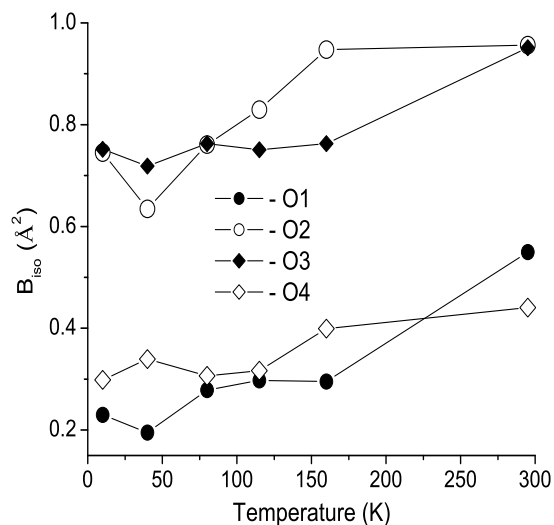
А если тепловые завышены?

разумные значения ADP (в координатах $B_{iso} = 8\pi^2U$):

B (тяжелые атомы) $\sim 0.2 - 0.5$

B (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**

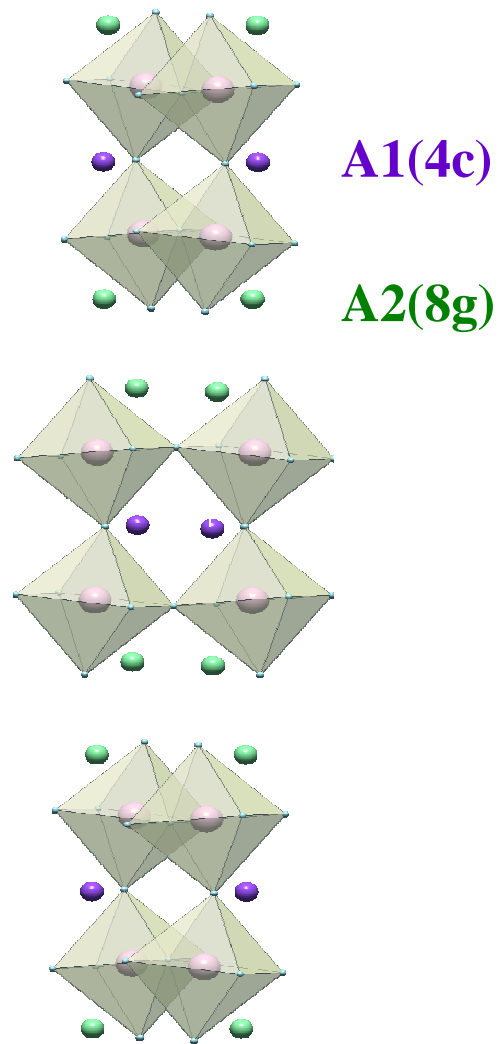


static
+ dynamic

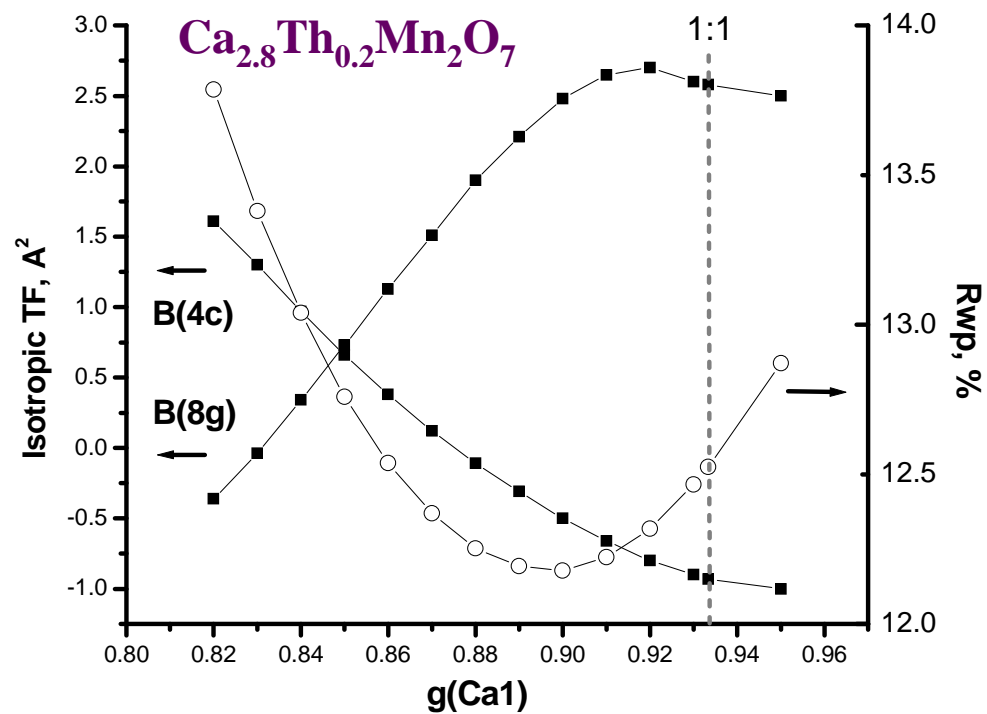
pure dynamic
(temperature)

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

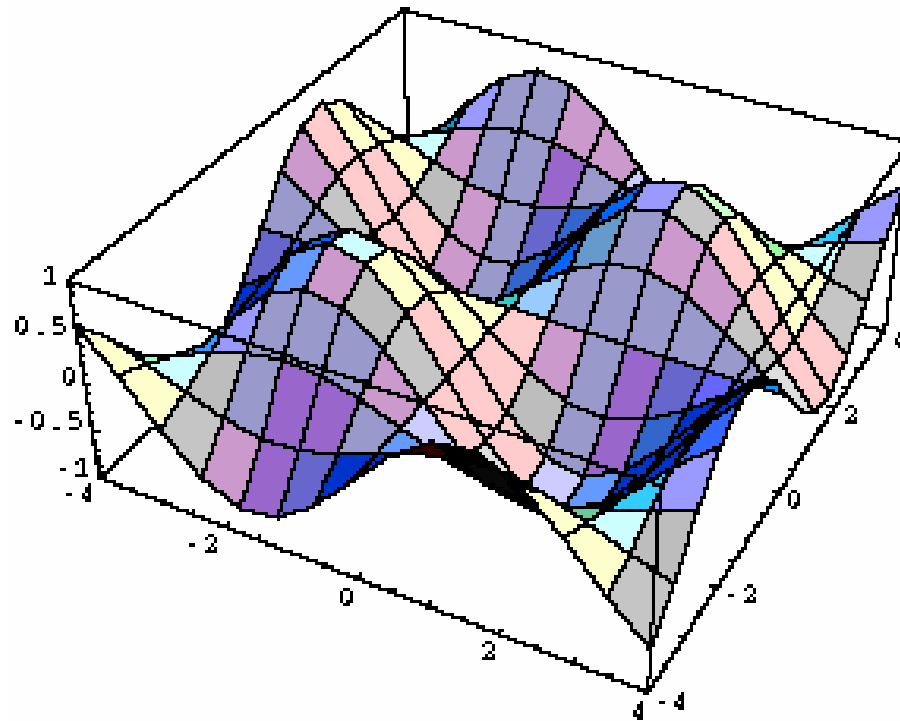
А если тепловые завышены? (часть2)



Пример
определения модели
распределения элементов



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



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

«Pitfalls» полнопрофильных методов - 2: Корреляция

“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**

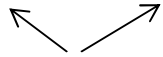
структурные

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)

$$y = ax + b \sin x$$



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

$$\Phi = \sum_i w_i (I_{\text{эксп}} - I_{\text{теор}})^2 + \alpha \Phi_2$$

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.

Стандартные отклонения (ошибки) уточняемых параметров

$$\sigma(x_j) = \sqrt{\frac{(A^T W A^{-1})_{jj} \sum_i w_i (y_i)^2}{n - m}}$$

обычно величины СО -
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"

Программы для метода Ритвельда

GSAS
Fullprof
Rietan

**пленки, мультислои...
+ «базовый» WPPM**

MAUD

модулированные структуры + FP (J2006)

Jana

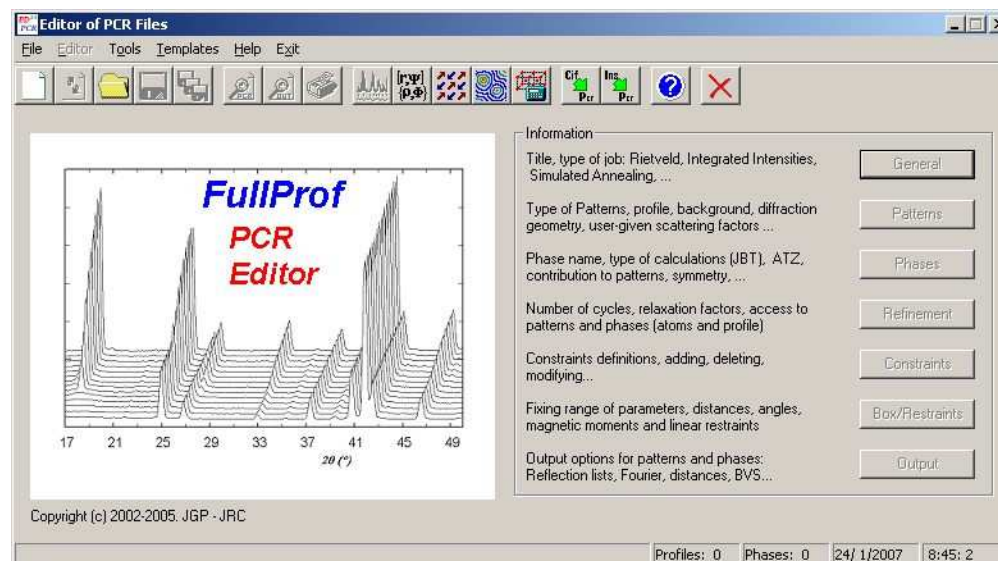
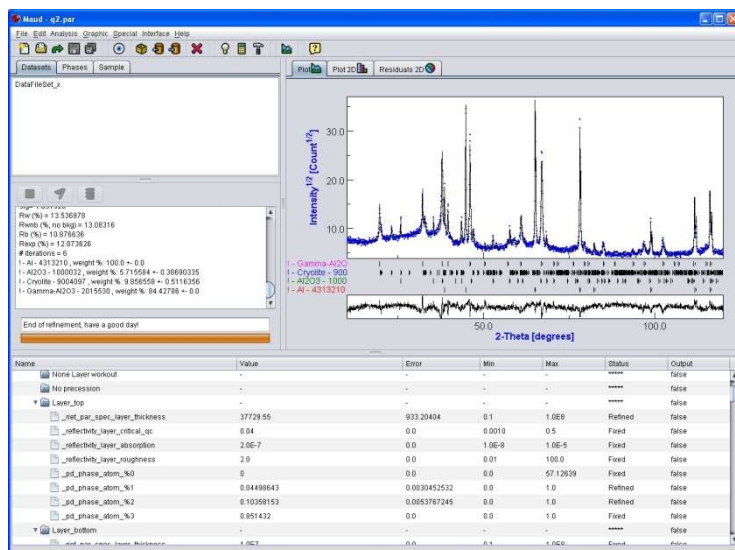
FP-профиль

Topas
Siroquant

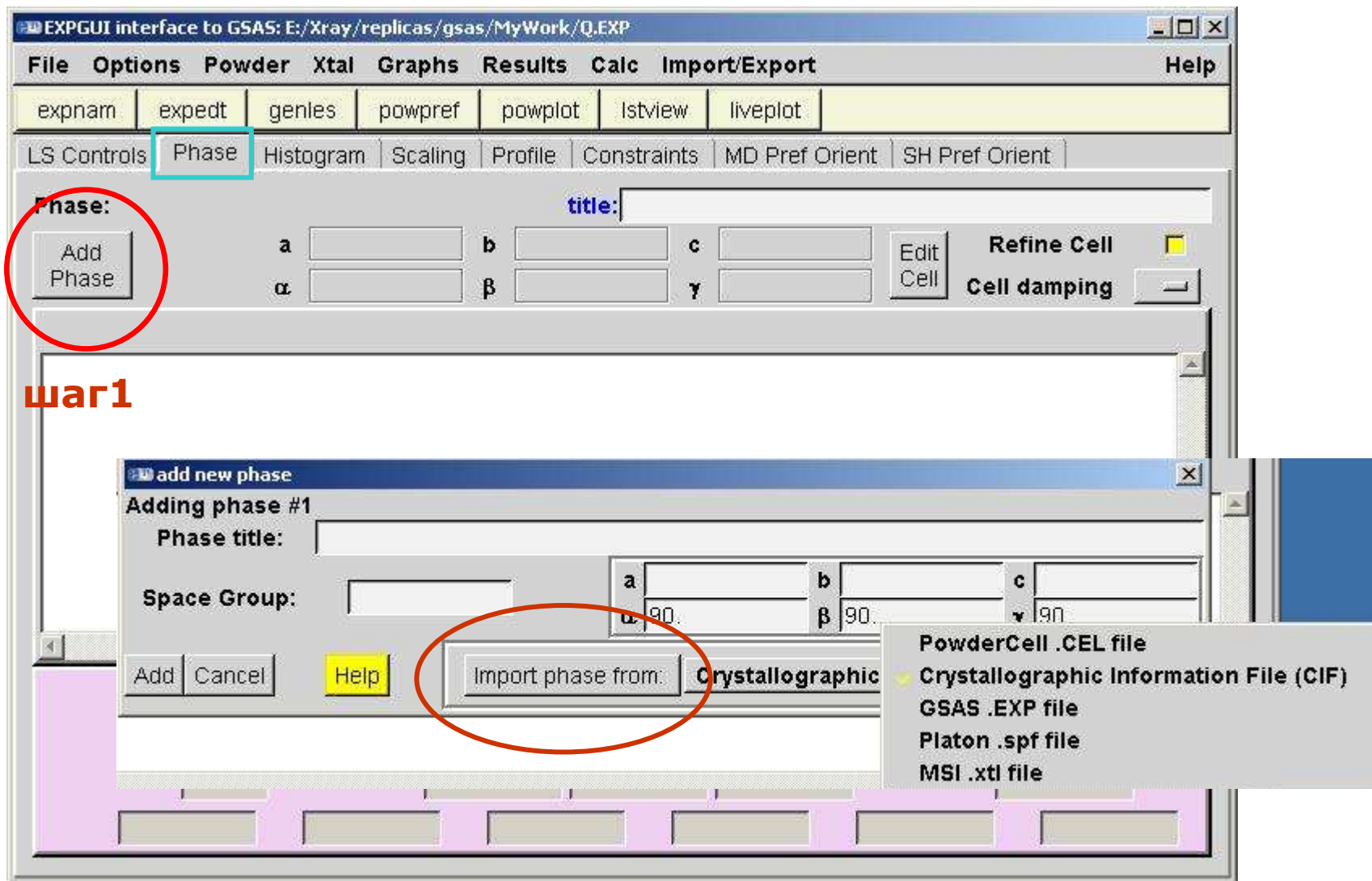
коммерческие

...

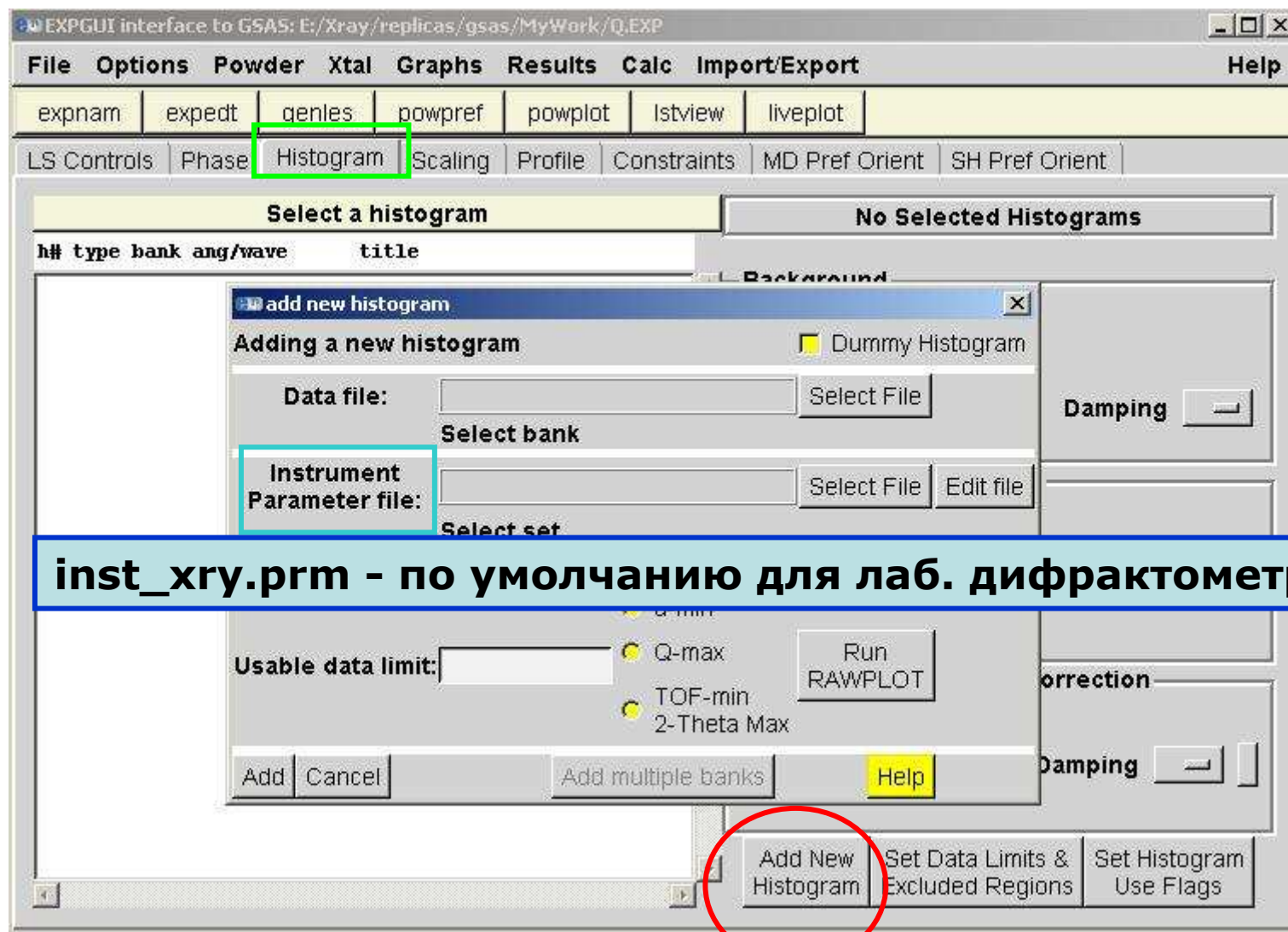
количественный анализ



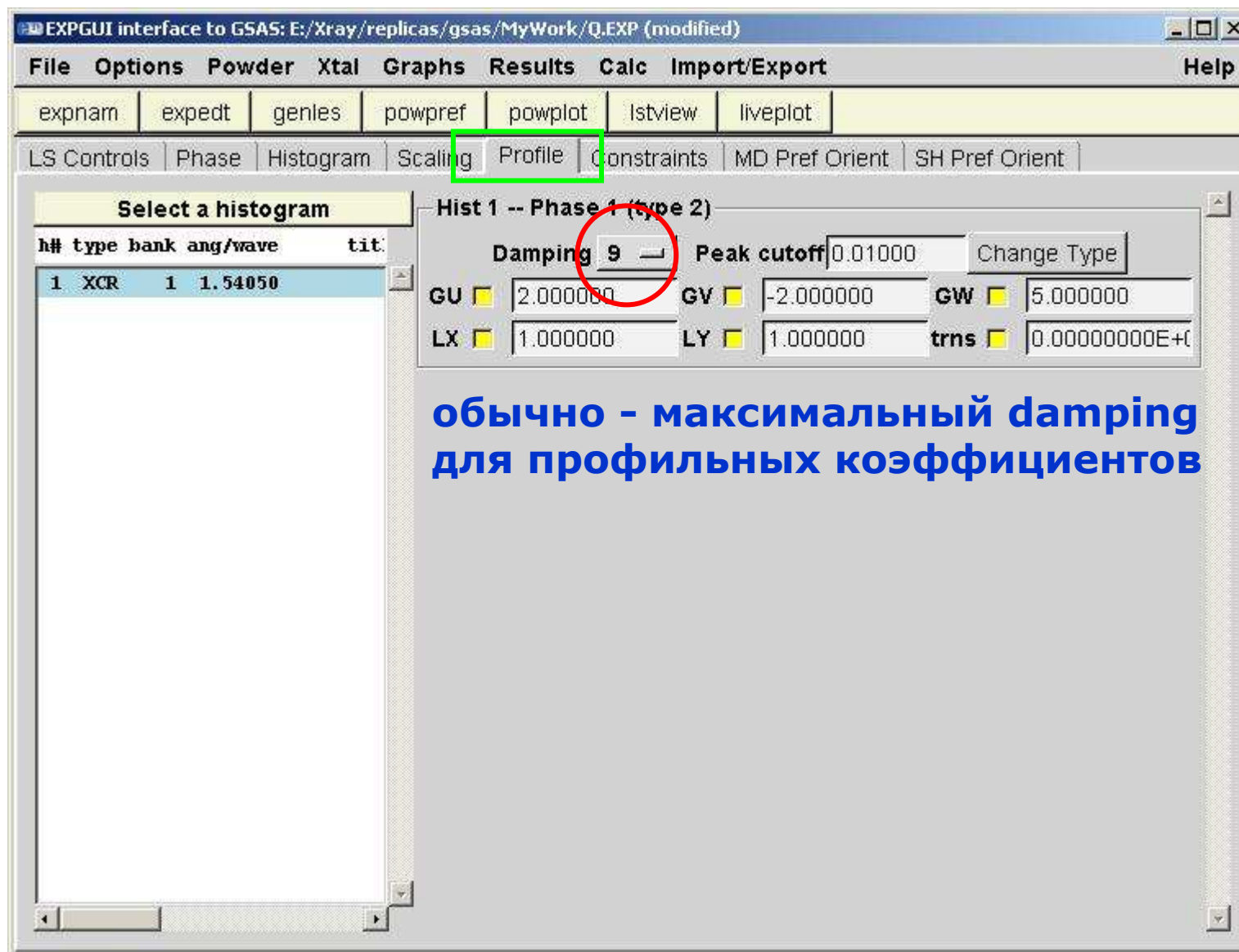
GSAS по пунктам. 1. Начальная модель структуры.



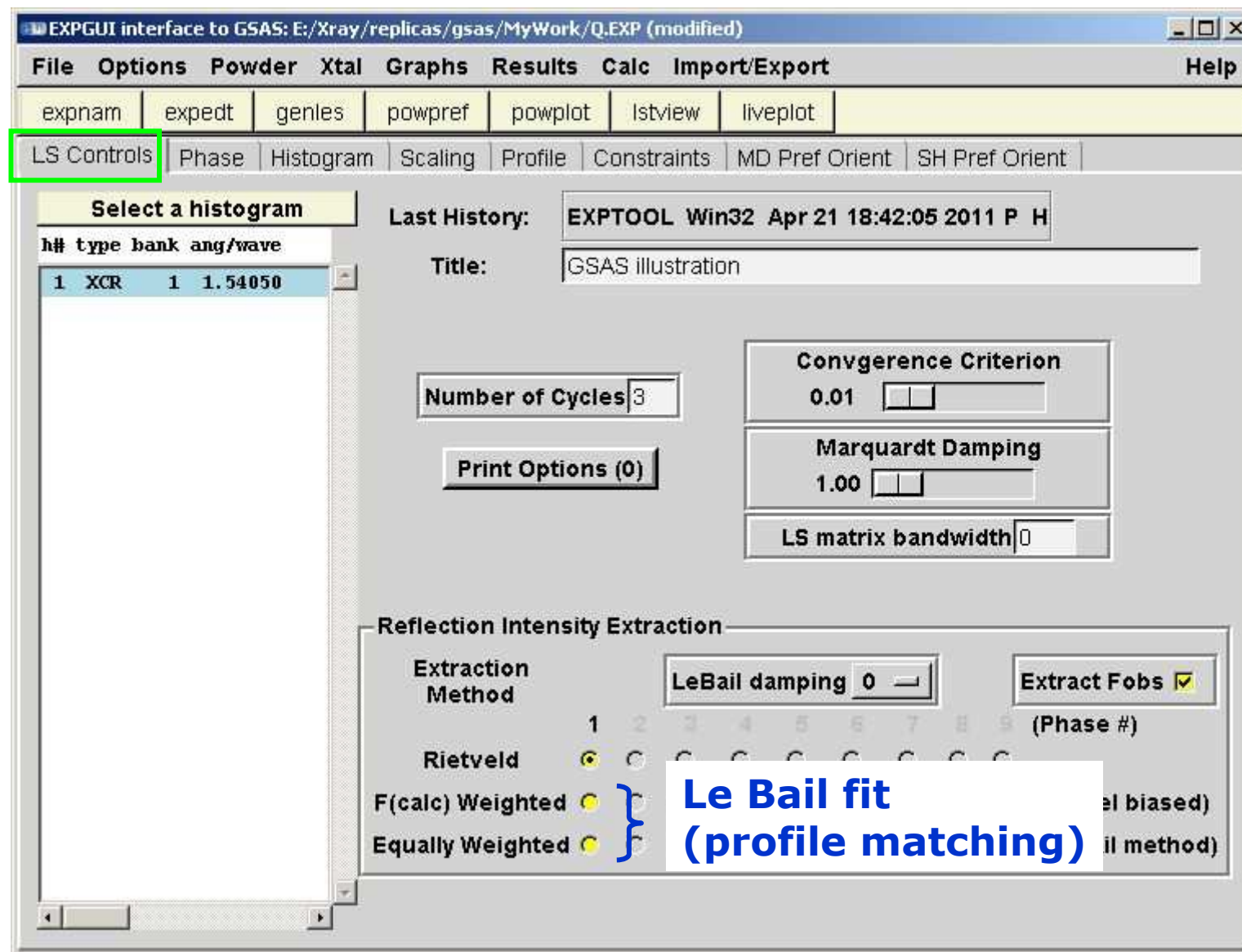
GSAS по пунктам. 2. Рентгенограмма.



GSAS по пунктам. 3. Профильная функция.



GSAS по пунктам. 4. Общие настройки.



GSAS по пунктам. 5. "Завязки"

The screenshot shows the EXPGUI interface with the 'Constraints' dialog box open. The dialog box is titled 'New Constraint' and 'Editing new constraint'. It contains three columns for different phases, each with a multiplier of 1. The columns show the following data:

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

The main window shows a table with the following data:

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

Annotations in the main window:

- A blue arrow points to the 'New Constraint' button, with the text 'например, для легких атомов' (for example, for light atoms) next to it.
- A red arrow points to the 'Profile' button, with the text 'например, для разных фаз' (for example, for different phases) next to it.
- The 'Atomic' button is circled in blue.
- The 'Profile' button is circled in red.

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: "exnam", "expedt", "genes", "powpref", "powplot", "lstview", "liveplot", "LS Controls", "Phase", "Histogram", "Scaling", "Profile", "Constraints", "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 "MD Pref Orient" panel is titled "March-Dollase Preferential Orientation" and contains a table with columns "Phase 1", "h", "k", "l", "Ratio", and "Damping". The table has one row: "Plane 1" with values "0.00", "0.00", "1.00", "1.00000", and a checked checkbox. There is an "Add plane" button below the table. The "SH Pref Orient" panel is currently empty.

Phase 1	h	k	l	Ratio	Damping
Plane 1	0.00	0.00	1.00	1.00000	<input checked="" type="checkbox"/>

функция Марча-Долласа
(одноосная текстура)

ODF = разложение
по сферическим гармоникам

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

The screenshot shows the EXPGUI interface to GSAS. The main menu bar includes File, Options, Powder, Xtal, Graphs, Results, Calc, Import/Export, and Help. Below the menu bar, several buttons are highlighted with colored circles and arrows pointing to descriptive text:

- expedit** (blue circle): редактор входного (*.exp) файла
- genles** (red circle): основной модуль - нелинейный МНК
- powpref** (blue circle): «разбивает рентгенограмму на пики»
- lstview** (green circle): просмотр результатов
- liveplot** (green circle): просмотр «картинки»

The interface also features a 'Select a histogram' table and a 'March-Dollase Preferential Orientation' section.

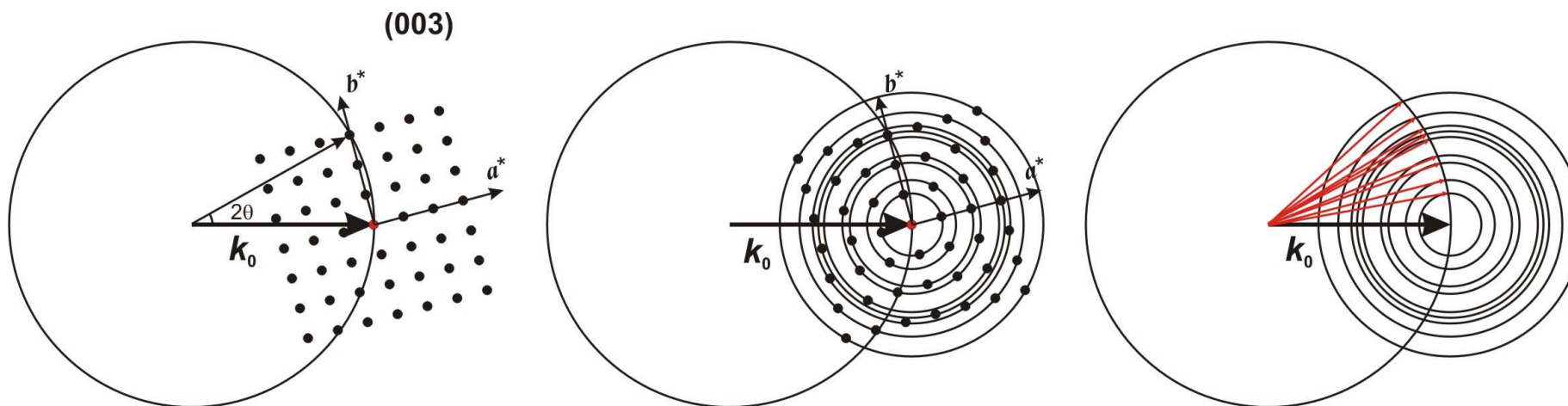
h#	type	bank	ang/wave	title
1	XCR	1	1.54050	

March-Dollase Preferential Orientation

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

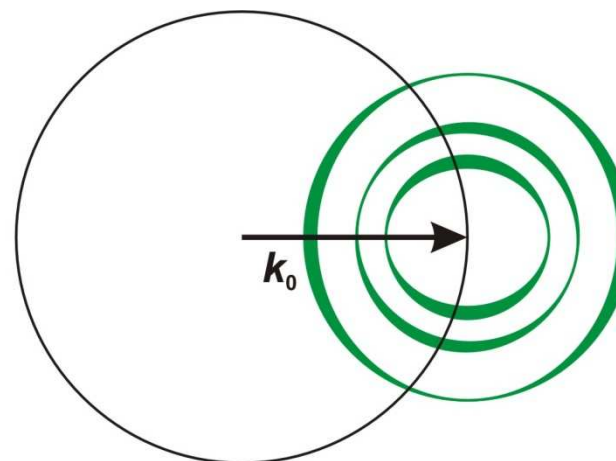
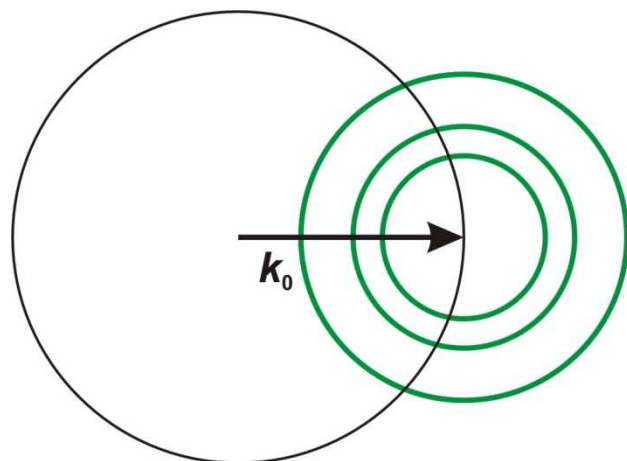
Buttons: Add plane

Текстура: описание явления



Текстуры нет

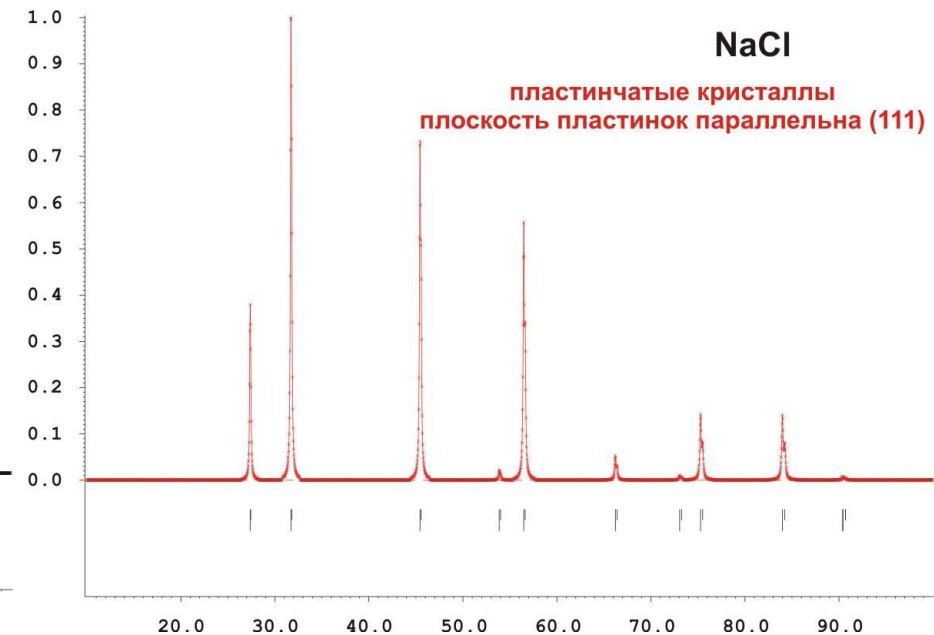
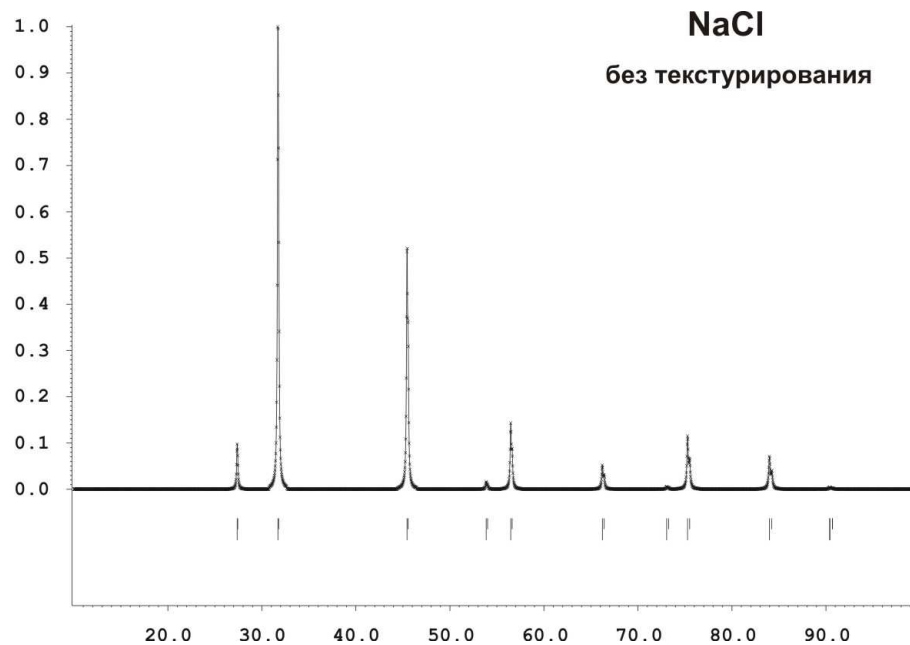
Присутствует текстурирование



Текстура (preferred orientation)

Текстурирование (текстура) – наличие преимущественной ориентации кристаллитов в образце

влияет на **относительную интенсивность** дифракционных максимумов



может затруднить даже **КАЧЕСТВЕННЫЙ** РФА

Причины текстурирования

1. Морфология кристаллитов

- чешуйки, пластинки, иголки, сложные сростки

2. Неизотропное воздействие на образец

- градиент упругих сил (например, **при прессовании**, прокатке)
- температурный градиент (быстрая кристаллизация на холодной подложке)
- градиент электромагнитного поля (для ферромагнетиков)
- градиент электрических полей
- градиент химического потенциала

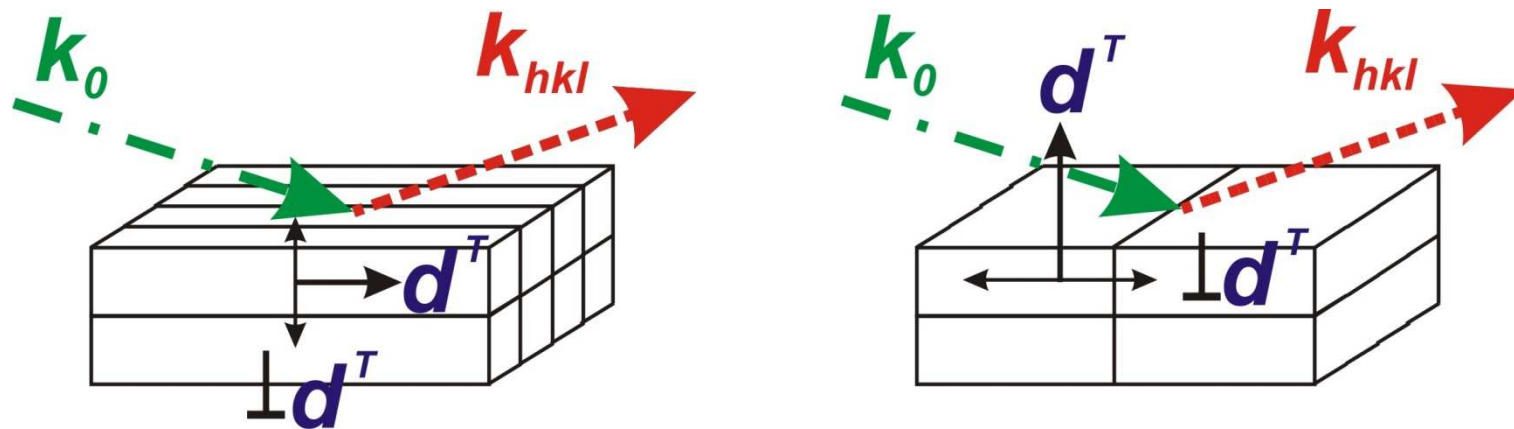
*Правильная пробоподготовка и грамотный выбор
режима съемки
в большинстве случаев помогают устранить
нежелательное текстурирование!*

**часто используется аморфный «спейсер»
(например, крахмал)**

Текстура: описание явления (продолжение)

Появляется вклад в интенсивность, пропорциональный вероятности рефлекса попасть в отражающее положение

Два простейших случая: «игольчатые» и «пластинчатые» кристаллы:

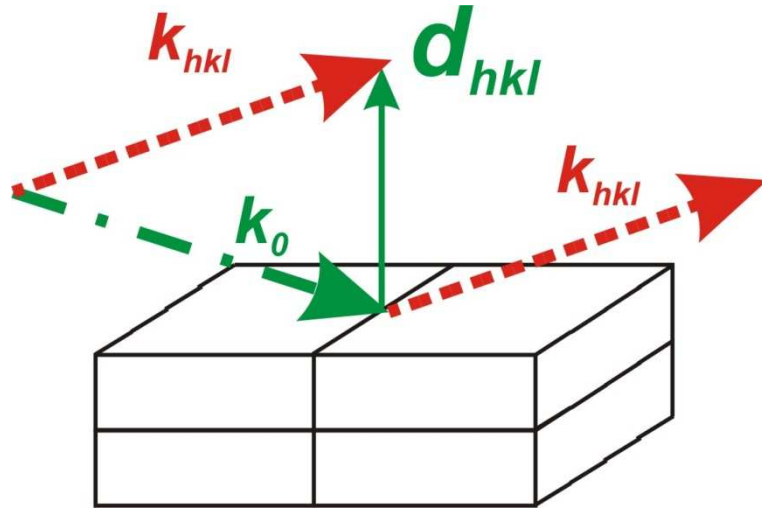


Направление \mathbf{d}^T – т.н. «ось текстурирования»
(например, [001] в графите)

Основной эффект – для рефлексов: $\mathbf{d}_{hkl} \parallel \mathbf{d}^T$ и $\mathbf{d}_{hkl} \perp \mathbf{d}^T$

Текстура: описание явления (продолжение)

Изменение вероятности попадания в отражающее положение:



Зоны оси текстурирования:

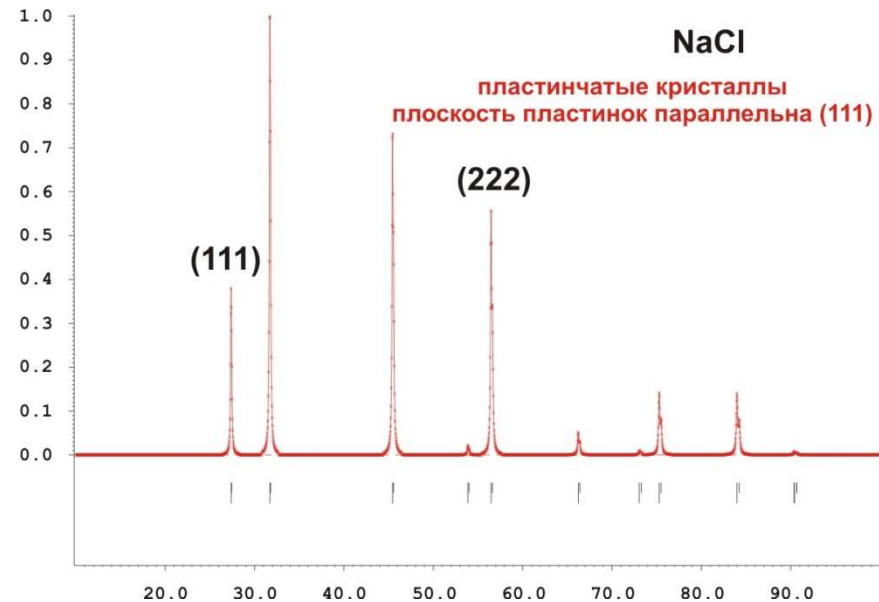
- усиливаются для пластинчатых кристаллов
- ослабляются для игольчатых кристаллов

Пластинчатые кристаллы

$$\mathbf{d}^T = [111]$$

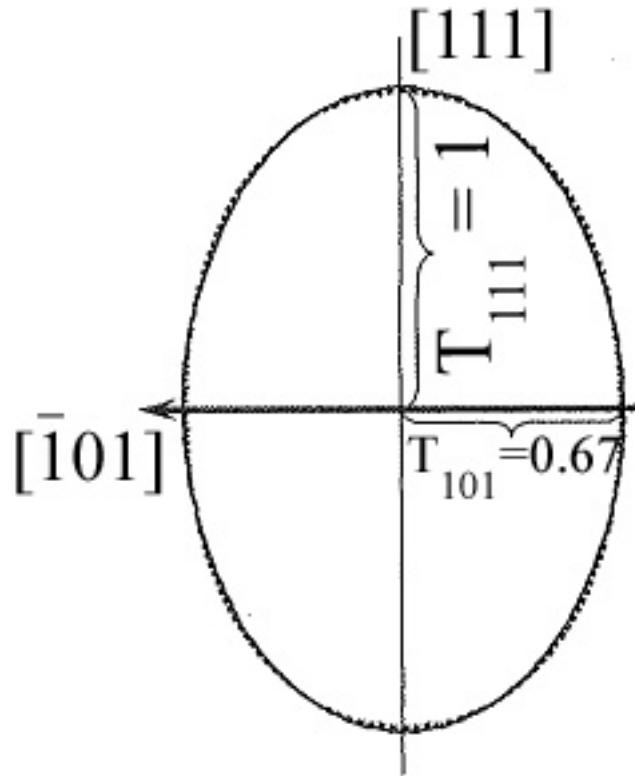
Усиление рефлексов зоны [111]:

$$T_{111} > T_{110}$$



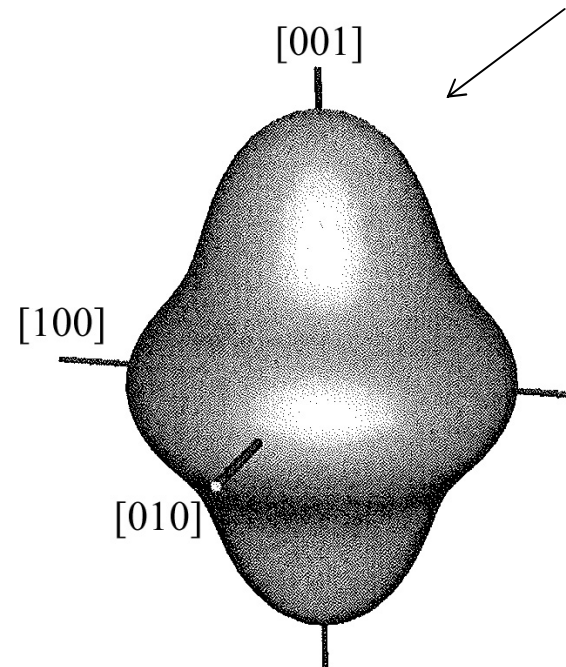
Более сложные случаи?

Простейший случай
(пластинки)
был таким...
($T_{111} > T_{110}$)



Сложной формы кристаллиты,
несколько осей текстурирования...

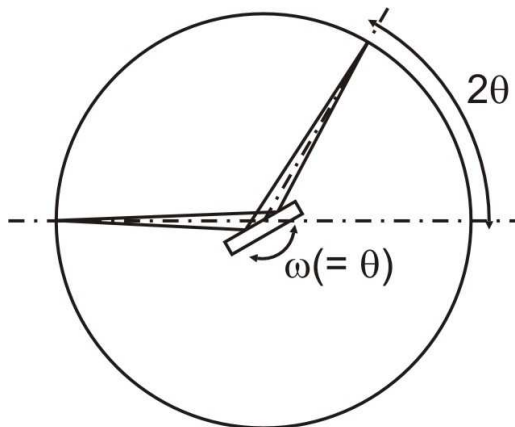
ODF:
Orientation Distribution Function



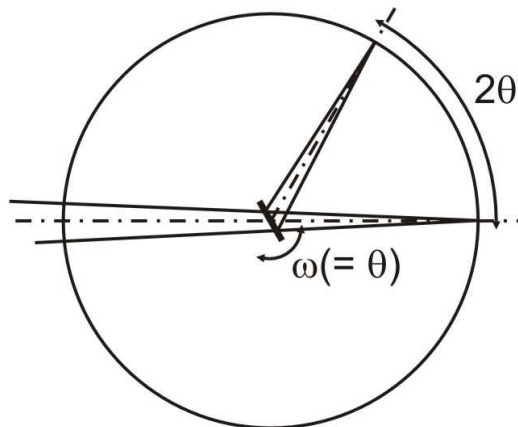
Такие случаи, к счастью, редки

Влияние геометрии съемки

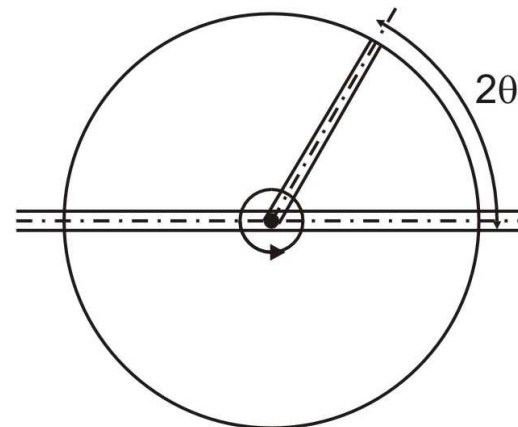
На отражение



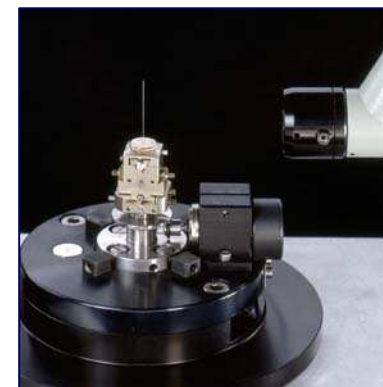
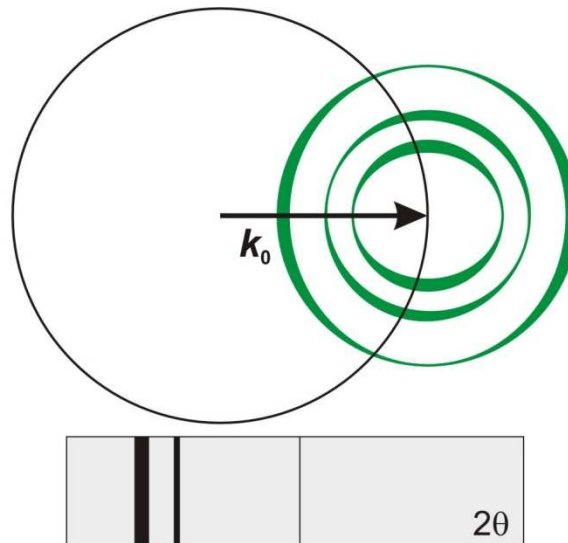
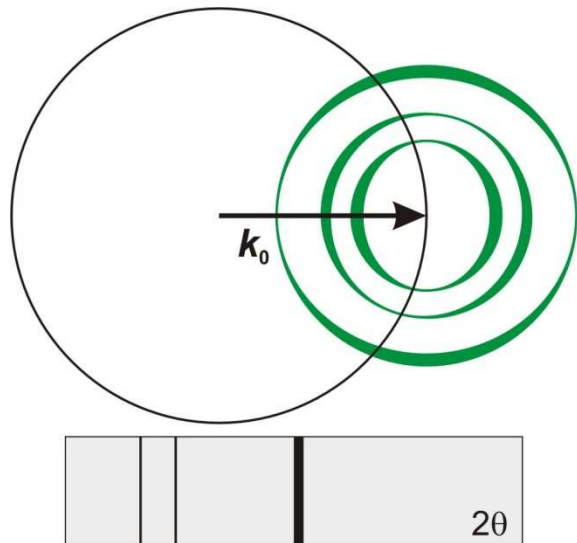
На просвет



Дебая-Шеррера



«На просвет» поворот на 90°... «На отражение»



Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

Нужно определить зависимость $T_{hkl}(\mathbf{d}_{hkl}, \mathbf{d}^T)$!

Логично, $T_{hkl} \propto \phi_{hkl}$, где $\cos \phi_{hkl} = \frac{\mathbf{d}_{hkl} \cdot \mathbf{d}^T}{d_{hkl} \cdot d^T}$

$$T_{hkl} = T_{hkl}(\phi_{hkl}, \tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots)$$

$\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$ новые варьируемые переменные метода Ритвельда

Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении - 2

Какую же зависимость применить?

$$T_{hkl} = T_{hkl}(\phi_{hkl}, \tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots)$$

Стандартный выбор: функция Марча-Долласа
(N - число симметрически эквивалентных рефлексов)

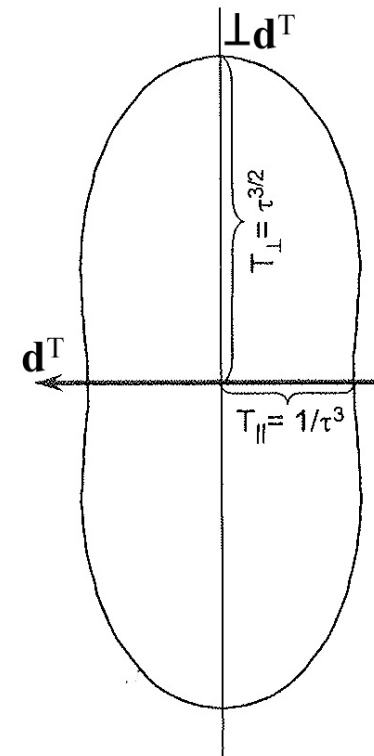
$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right)^{-3/2}$$

Единственный варьируемый параметр τ

$\tau < 1$ - пластинчатые кристаллы, $T_{\parallel} > T_{\perp}$

$\tau = 1$ - нет текстурирования, $T_{\parallel} = T_{\perp}$

$\tau > 1$ - игольчатые кристаллы, $T_{\parallel} < T_{\perp}$



Функция Марча-Долласа - идеальный выбор для одноосной текстуры!
Подходит в 98% случаев

Неприятности (2% случаев)

Двухосное и многоосное текстурирование

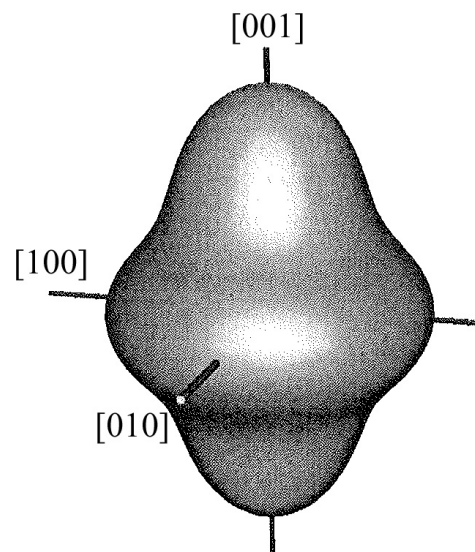
$$T_{total} = k_0 + \sum_{i=1}^{N_a} k_i T_i$$

Суммирование с весами k_i для оси текстурирования i

Или описание зависимости $T_{hkl}(\mathbf{d}_{hkl}, \mathbf{d}^T)$ набором сферических гармоник:

$$T(h) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l C_l^m k_l^m(h)$$

Необходимость в таком описании текстуры встречается очень редко.
Для уточнения можно использовать GSAS или MAUD

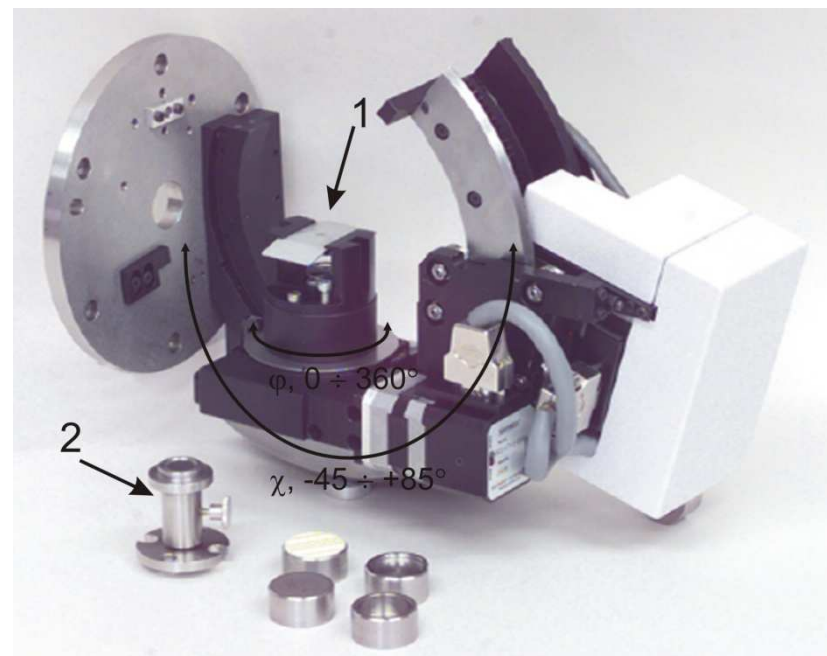
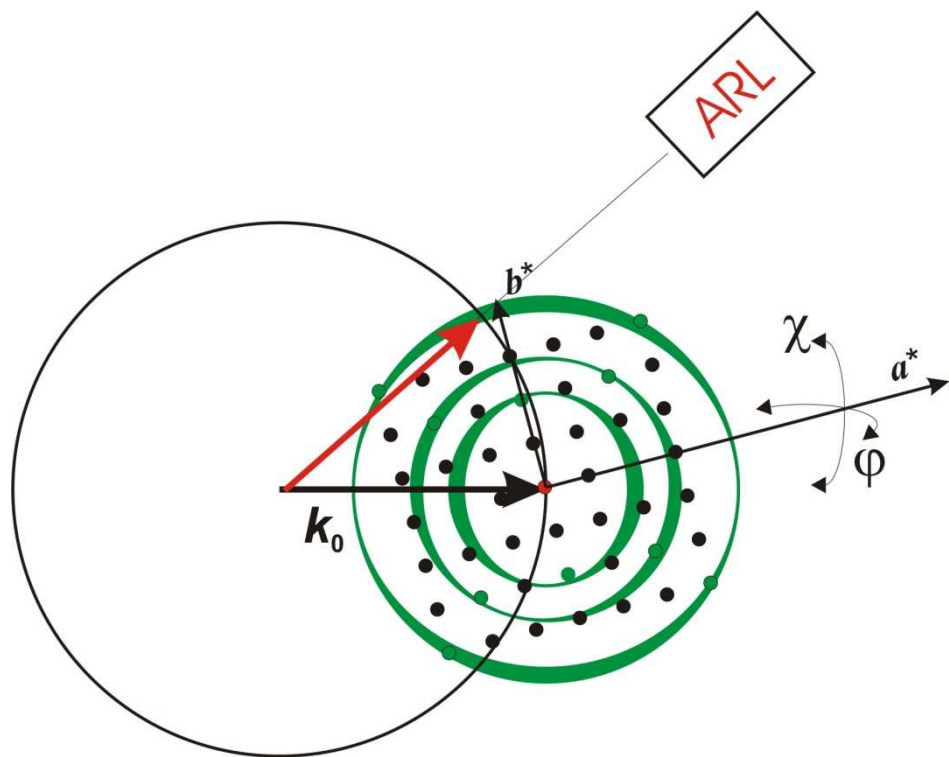


Выбор оси текстурирования

1. Для слоистых структур: нормаль к слоям
(графит - [001], BN - [001], слюда - [010] и т.п.):
2. Для изотропных структур - нормали к «естественным» граням
NaCl - [100] или [111] / α - SiO₂ - [001] и т.п.
3. При большой разности в длинах ребер ячейки - иголки растут вдоль малого ребра (или ребер!).
4. Ось симметрии в моноклинных, тетрагональных и гексагональных структурах
5. «Тробы и ошибки» - иногда крайне эффективно
CaCO₃: [104]

Исследование текстуры образцов

Иногда текстурирование само по себе является объектом исследования...
- машиностроение (физ-мех. свойства часто определяются текстурой!!!)

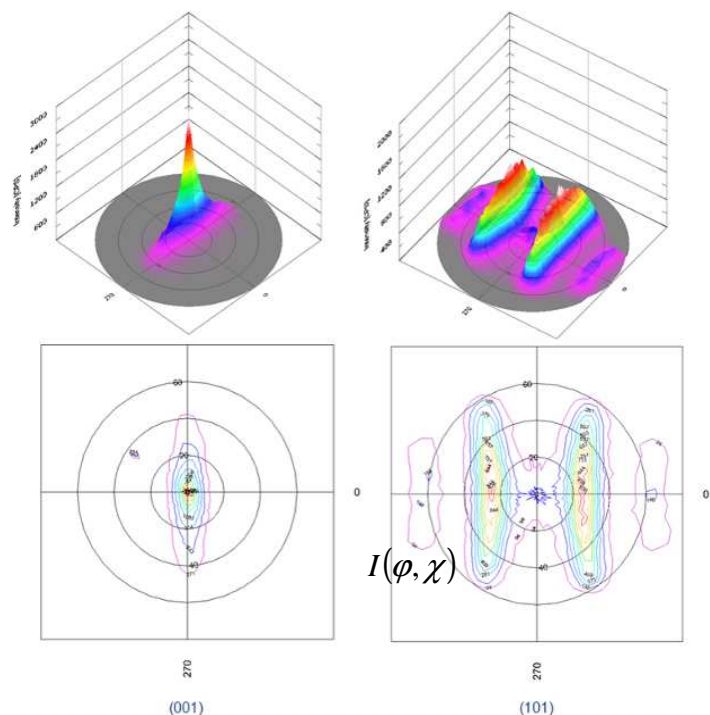


Интенсивность сигнала пропорциональна доле кристаллитов, находящихся в отражающем положении!

$$I(\varphi, \chi) \sim P(\mathbf{d}_{hkl} \parallel \Delta \mathbf{k})$$

Исследование текстуры образцов: полюсные фигуры

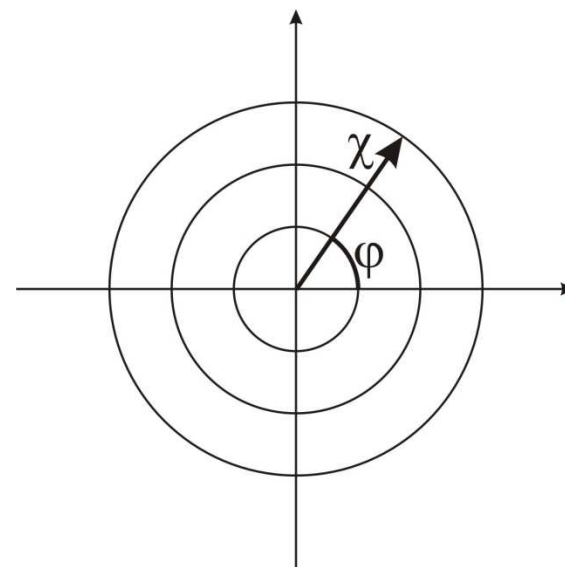
Прямые полюсные фигуры:



Есть целый ряд методов расчета ODF из данных полюсных фигур.

Программы:
BearTex, POPLA, LaboTex,
MulTex...

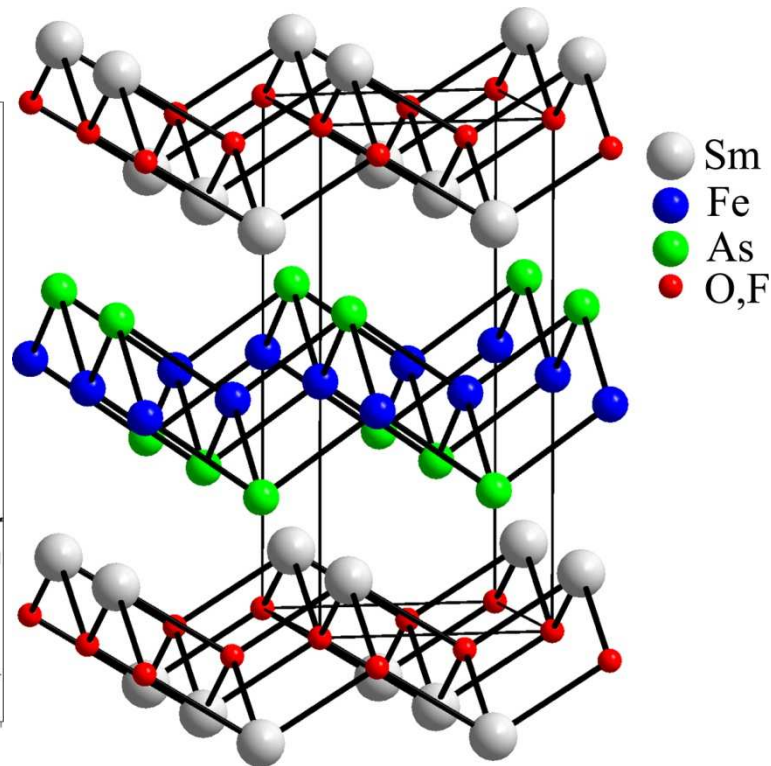
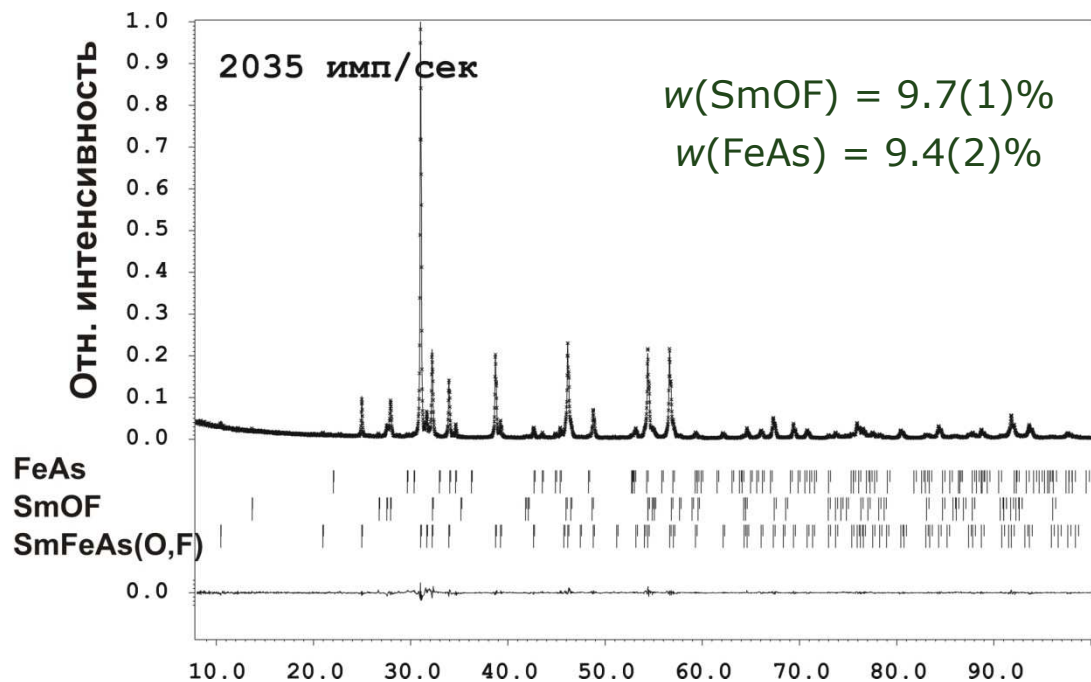
Обычно изображаются в проекционных координатах (сходны с полярными):



Центросимметричность дифракционных данных и симметрия образца позволяет сканировать не всю сферу!

Результаты уточнения кристаллической структуры

Высокотемпературный сверхпроводник
SmFeAs(O,F)



$R_I = 1.5\%!$

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				

P4/nmm

$a = 3.93401(4) \text{ \AA}$

$c = 8.4852(2) \text{ \AA}$

Даже для
многофазных смесей!

Микроструктурные параметры «для адептов метода Ритвельда»

*"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»):

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

$$e = \beta_D/4,$$

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

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

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

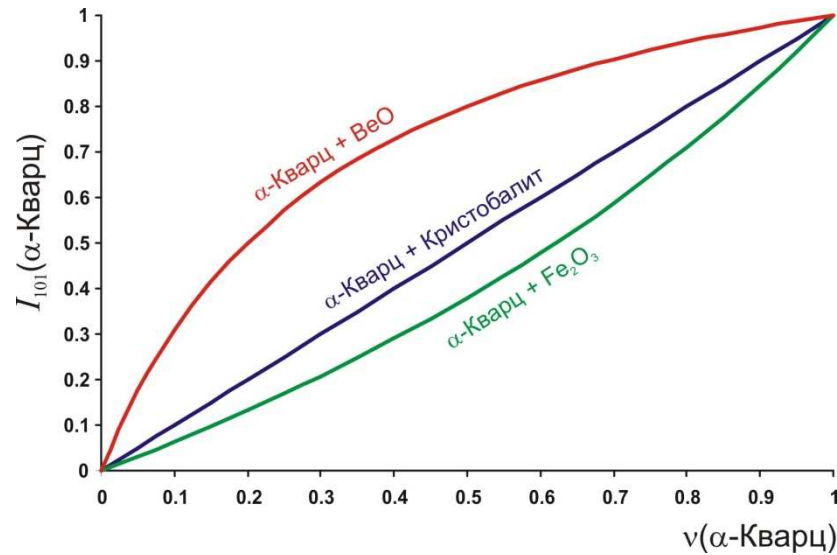
$$\beta_{DL} = (X - X_s)\pi^2/360,$$

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

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

Количественный РФА

Зависимость интенсивности рефлекса от содержания фазы:



$$I_S = I_S^0 \times v_k \times \frac{\mu_k}{\bar{\mu}}$$

↑
интенсивность
рефлекса
«чистой фазы»

↑
средний
коэффициент
поглощения
смеси
(сам зависит от
содержания
фазы k)

- интенсивность рефлекса данной фазы зависит от состава смеси в целом;
- зависимость интенсивности рефлекса фазы от доли этой фазы нелинейна

Микроабсорбция

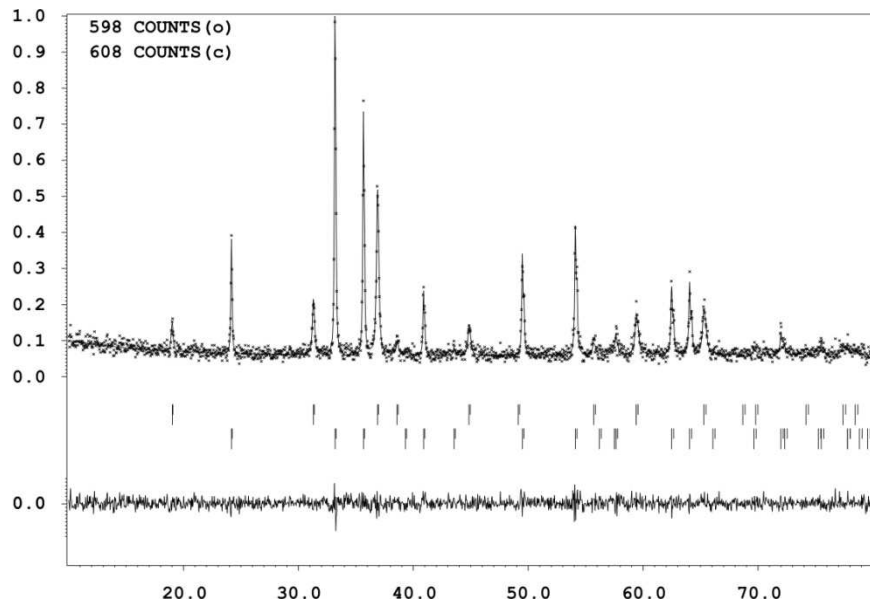
Критично - при невыполнении условия:

$$\mu_j \bar{l}_j \ll 1 \nabla j$$

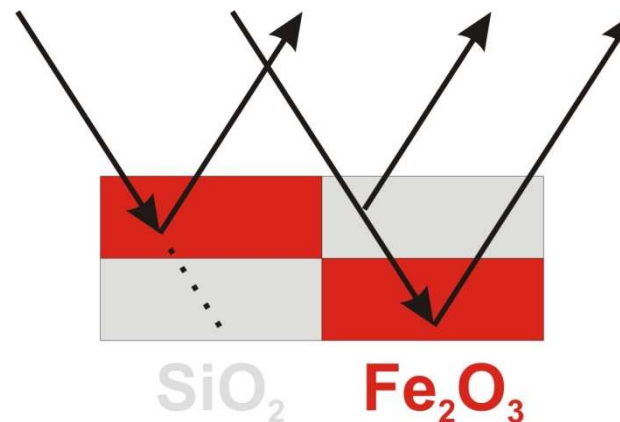
(для Fe₂O₃ на CuKα – 0.5 мкм)

Коррекция – метод Brindley:
НО (!!!)

есть неизвестный параметр – размер «домена фазы»



Микроабсорбция – нарушение случайного характера распространения РИ в образце



Результаты количественного РФА

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.640(8)$$

$$\omega(\text{Co}_3\text{O}_4) = 0.360(9)$$

Реальный состав смеси:

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0.5$$

$$\omega(\text{Co}_3\text{O}_4) = 0.5$$

Метод Ритвельда для количественного РФА

Метод внутреннего/внешнего стандарта...

- Калибровка желательна
- Анализируются отдельные рефлексы
- Крайне чувствителен к перекрыванию рефлексов.
- В варианте I_{abs} крайне чувствителен к изменениям кристалличности образца
- Учет изменений геометрии элементарной ячейки производится оператором
- Не учитывает изменение интенсивности рефлексов в твердых растворах

Полнопрофильное уточнение (метод Ритвельда)

- Не требует калибровки
- Анализируется вся дифрактограмма
- Слабо чувствителен к перекрыванию рефлексов
- Слабо чувствителен к изменениям кристалличности образца
- Автоматический учет изменений геометрии элементарной ячейки
- Автоматический учет изменения интенсивности рефлексов в твердых растворах

И снова про стандартные отклонения...

какая реальная погрешность количественного РФА методом Ритвельда?

$$w[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 46.4 \pm 0.4\%$$

← ??????

Основные «но»:

- математический алгоритм расчета СО
- **неоднозначность выбора структурной модели**
- (для плохо закристаллизованных образцов)
неоднозначность разделения сигнал-фон
- **микроабсорбция**

Проблема аморфной фазы в количественном РФА

$$k = \Phi_0 \times \frac{m_{phase}}{ZMV_c}$$

Обычно определяют относительный фазовый состав: $\Sigma w = 100\%$

$$w_{phase} = \frac{(kZMV_c)_{phase}}{\sum (kZMV_c)}$$

←
нормируется на 100%
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
фаз
(поскольку только для
них есть Брэгговские
пики → k)

Альтернатива?
Метод $k\mu$

$$w_{phase} = \frac{k_{phase} \times ZMV_c}{\Phi_0 S_{beam}} \times \sum w_{el} \frac{\mu_{el}}{\rho_{el}}$$

**Постоянная
инструмента**

↗
«абсолютное» содержание

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ