

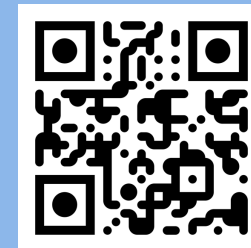
Skoltech

Energy

Center for
Energy Science
and Technology

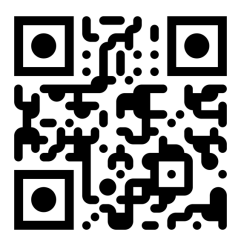
к.х.н., н.с., Дихтяр Юрий
y.dikhtyar@skoltech.ru

X Международная школа-
конференция молодых учёных
2025 «Электродные материалы:
диалог теории и эксперимента»



**Основы профильного анализа по методу
Ле-Бэля и уточнения кристаллических
структур по методу Ритвельда исходя из
данных порошковой дифракции**

План



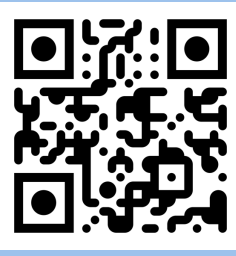
1 Введение,
актуальность

4 Критерии качества
уточнения

2 Профильный анализ
по методу Ле-Бэля

5 Краткая памятка

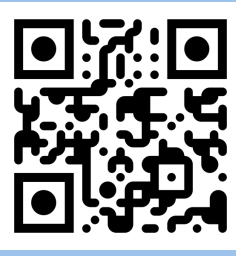
3 Уточнение
кристаллической
структуры по методу
Ритвельда



1 Введение: +, —

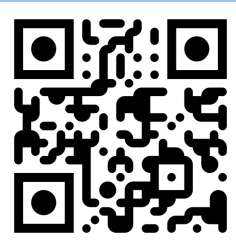
Порошковая дифракция (плюсы и минусы)

- 1D проекция 3D обратного пространства
- Неоднозначное индицирование в общем случае
- Перекрывание рефлексов
- Текстурирование
- Неоднозначный выбор пространственной группы
- Сложность получения однофазного образца
- Нет двойникования
- Достаточно «легкий» эксперимент
- Порошок получить легче, чем монокристалл
- Статистическое изображение многофазных образцов

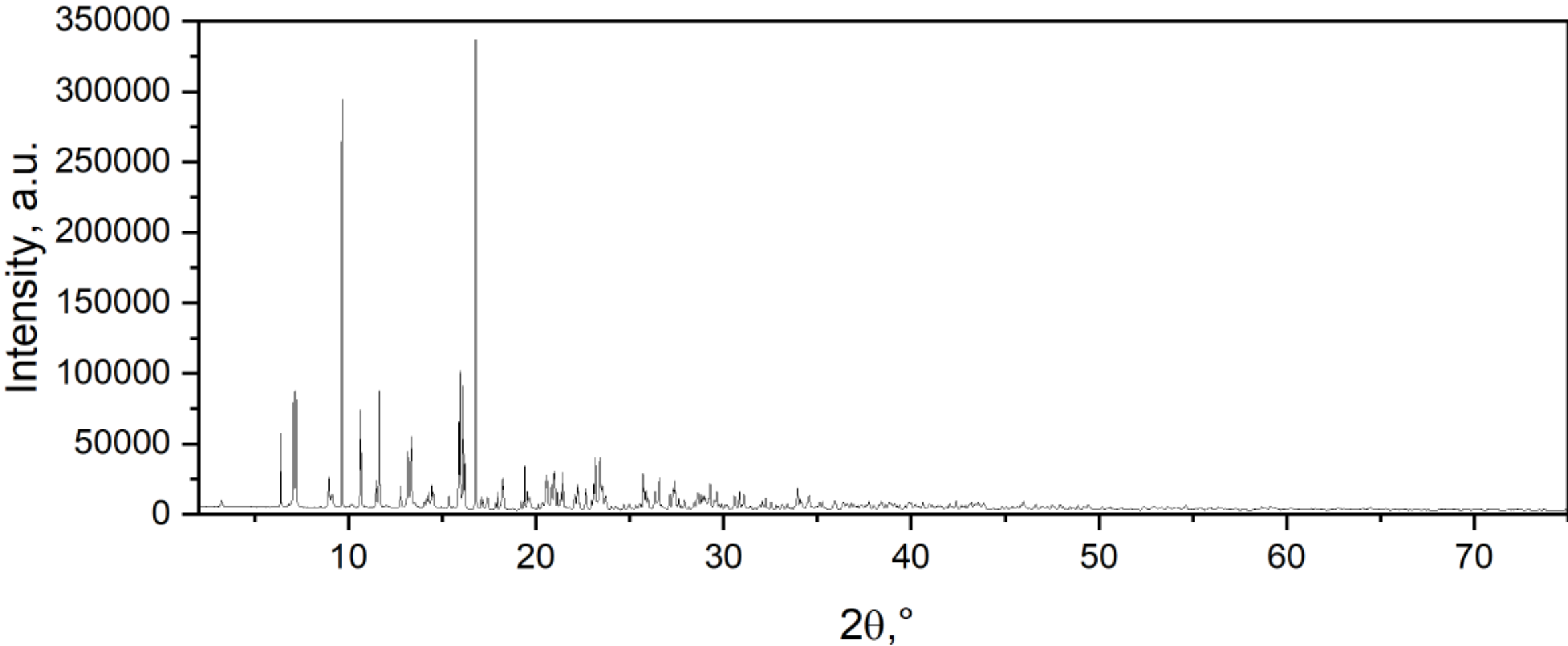


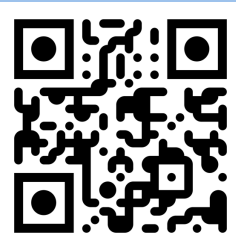
1 Введение: предварительные шаги

- 1) Получение однофазного образца, с высокой кристалличностью (большим размером областей когерентного рассеяния = ОКР)
- 2) Правильная подготовка образца (исключение текстурирования)
- 3) Дифракционный эксперимент высокого качества (подходящая длина волны излучения, высокая интенсивность излучения, правильно настроенная оптика, максимальное соответствие геометрии съемки, высокое разрешение детектора без насыщения по интенсивности = «зашкал», достаточное время для накопления данных)

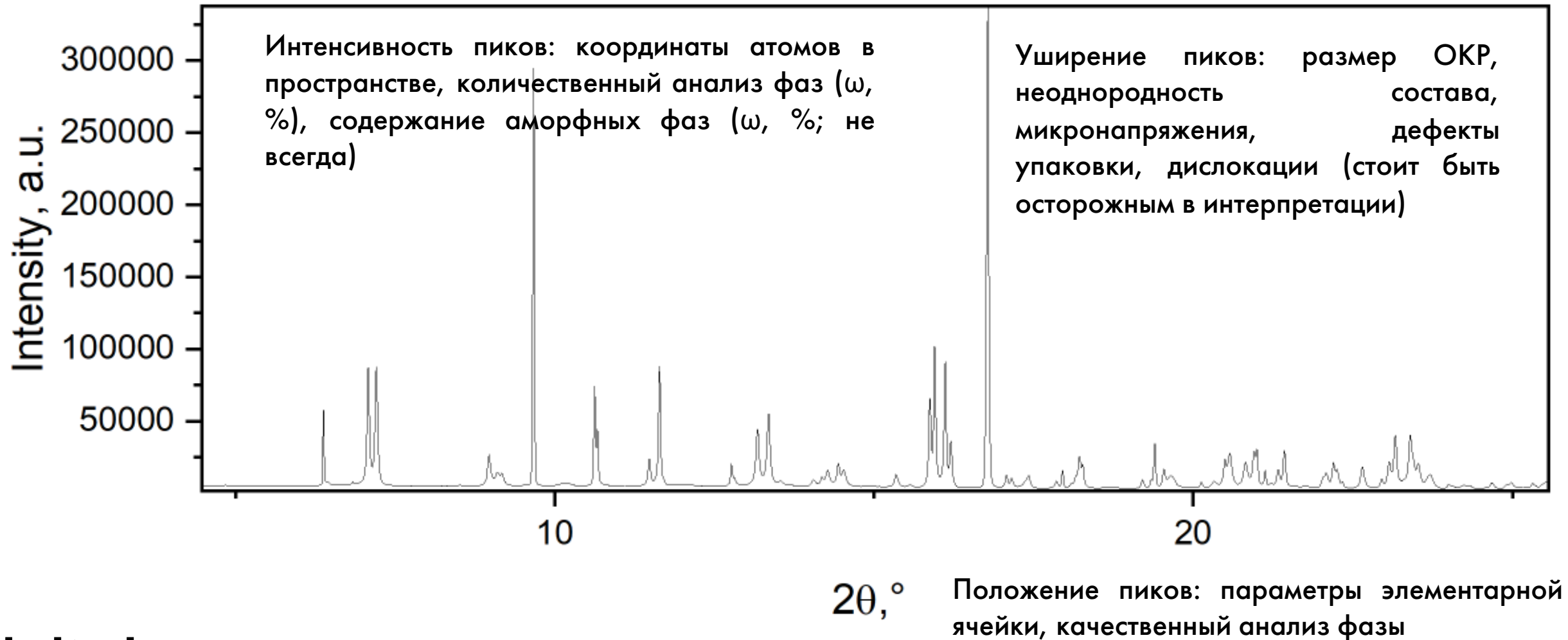


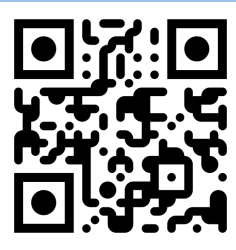
1 Введение: типичная дифрактограмма и...



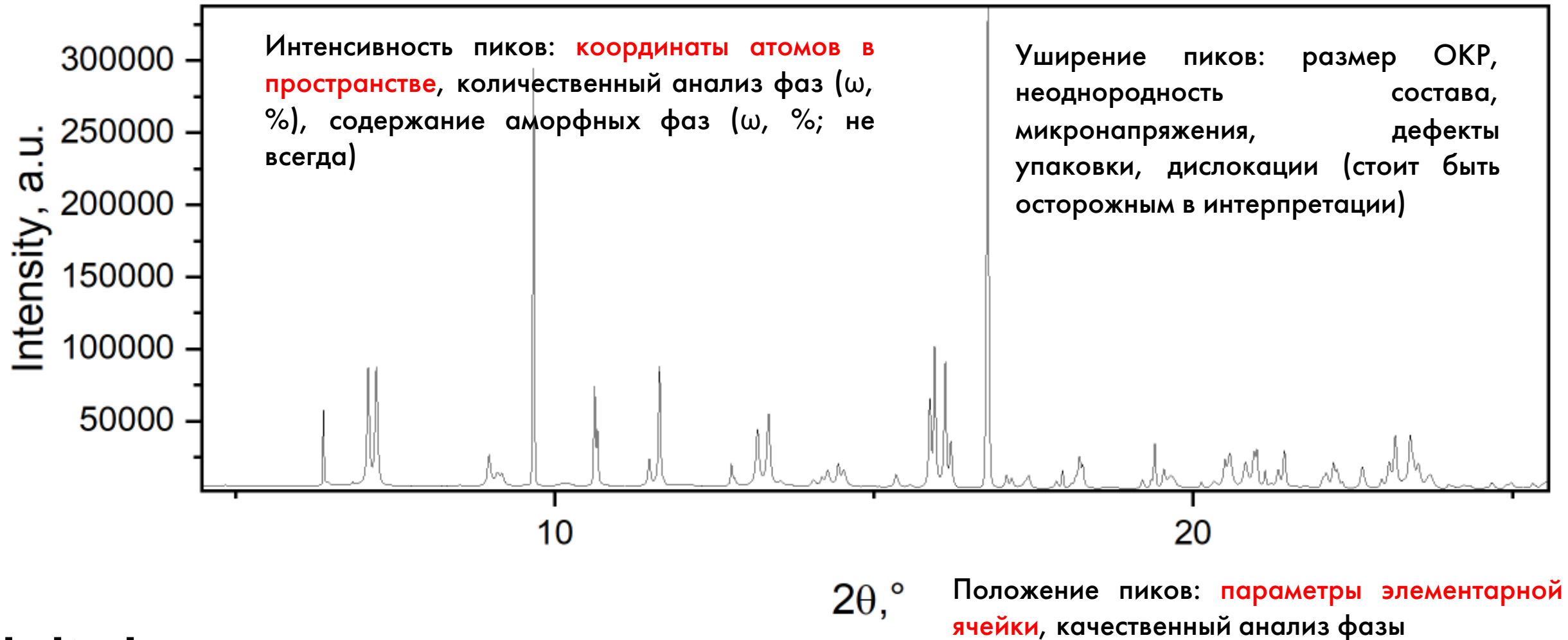


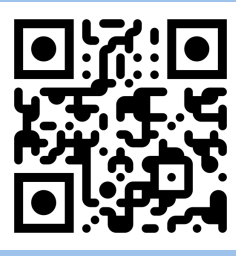
1 Введение: ...полезная информация в ней



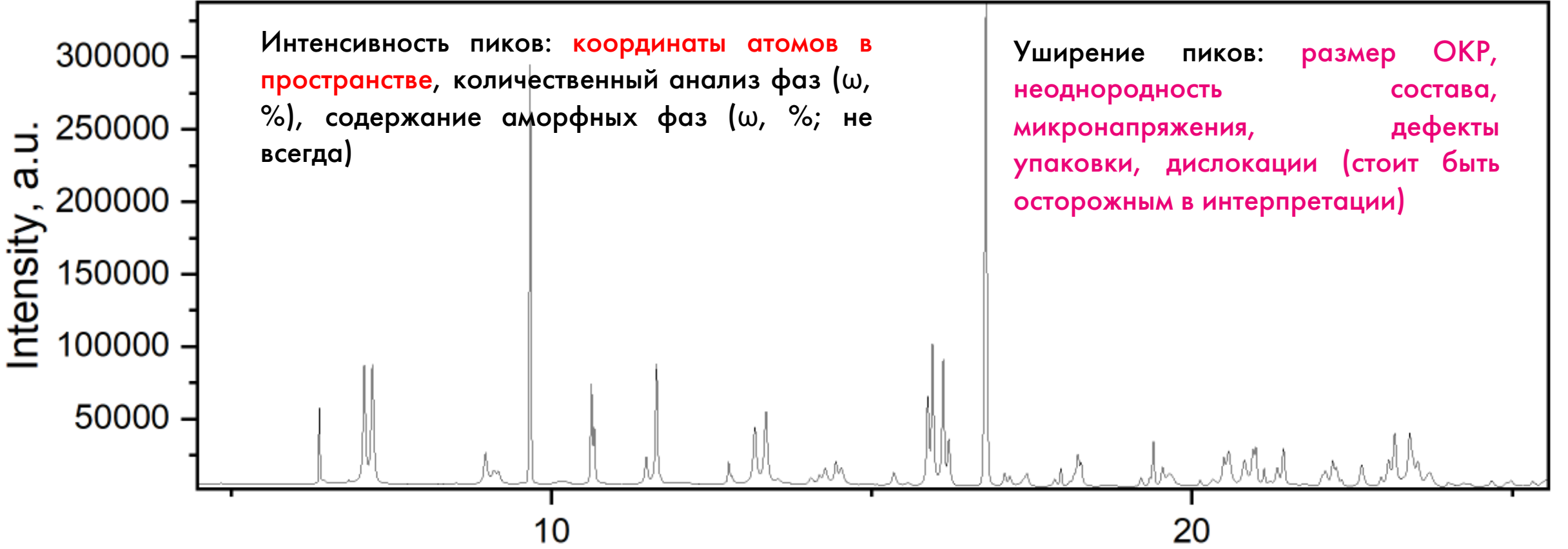


1 Введение: ...полезная информация в ней





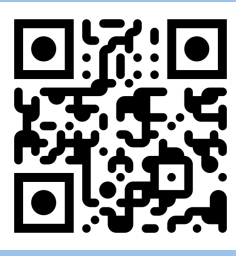
1 Введение: ...полезная информация в ней



Интенсивность пиков: **координаты атомов в пространстве**, количественный анализ фаз (ω , %), содержание аморфных фаз (ω , %; не всегда)

Уширение пиков: **размер ОКР, неоднородность состава, микронапряжения, дефекты упаковки, дислокации** (стоит быть осторожным в интерпретации)

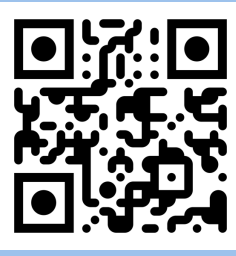
$2\theta, ^\circ$ Положение пиков: **параметры элементарной ячейки**, качественный анализ фазы



1 Введение: дальнейшие шаги

- 1) Индексирование
- 2) Определение пространственной группы
- 3) Грамотное описание интенсивностей рефлексов
- 4) Поиск подходящей исходной модели (решение структуры, «умный» подбор)
- 5) Уточнение структуры по методу Ритвельда

2 Профильный анализ, Ле-Бэль



Основная задача: совпадение теоретической и экспериментальной дифрактограммы.

Как описать профиль?

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

$I(2\theta)$ зависимость интенсивности от угла

$|F_{hkl}|^2$ структурная амплитуда

$B(2\theta)$ зависимость интенсивности фона от угла

$LPG(2\theta)$ Лоренцевский и поляризационный фактор

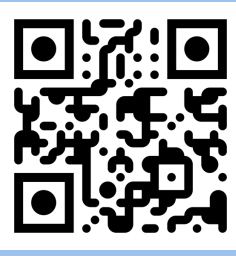
s шкальный фактор (количественный анализ)

T_{hkl} текстурный фактор

p_{hkl} фактор повторяемости

A фактор поглощения

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



2 Профильный анализ, Ле-Бэль

Основная задача: совпадение теоретической и экспериментальной дифрактограммы.

Как описать профиль?

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

$I(2\theta)$ зависимость интенсивности от угла

$B(2\theta)$ зависимость интенсивности фона от угла

~~s шкальный фактор (количественный анализ)~~

p_{hkl} фактор повторяемости

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

~~Нет в Ле-Бэле~~

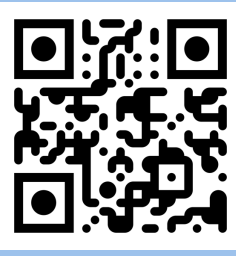
~~$|F_{hkl}|^2$ структурная амплитуда~~

$LPG(2\theta)$ Лоренцевский и поляризационный фактор

T_{hkl} текстурный фактор

~~A фактор поглощения~~

2 Профильный анализ, Ле-Бэль



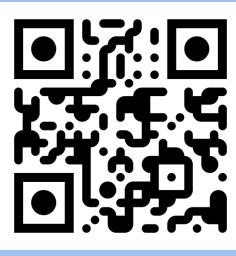
Разность экспериментальной и вычисленной интенсивности минимизируют нелинейным методом наименьших квадратов

$$\Phi = \sum_i w_i (I_{\text{эксп}}(2\theta) - I(2\theta))^2 \rightarrow \min \quad w_i - \text{статистический вес } (1/I_{\text{эксп}})$$

Наиболее распространенные алгоритмы НМНК:

- 1) Marquardt (самый ходовой)
- 2) Gauss-Newton
- 3) Conjugate directions (самый стабильный и самый медленный)

2 Профильный анализ, Ле-Бэль



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

$B(2\theta)$ зависимость интенсивности фона от угла

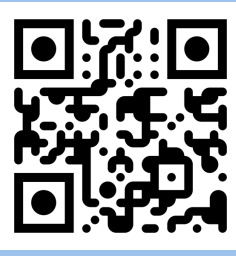
Можно описать при помощи:

- 1) Полиномы Лежандра
- 2) Полиномы Чебышева
- 3) Вручную

О чем стоит помнить:

- 1) Чем меньше число полиномов использовано, тем лучше
- 2) Фон должен быть описан адекватно (аморфная составляющая не должна быть включена в фон)

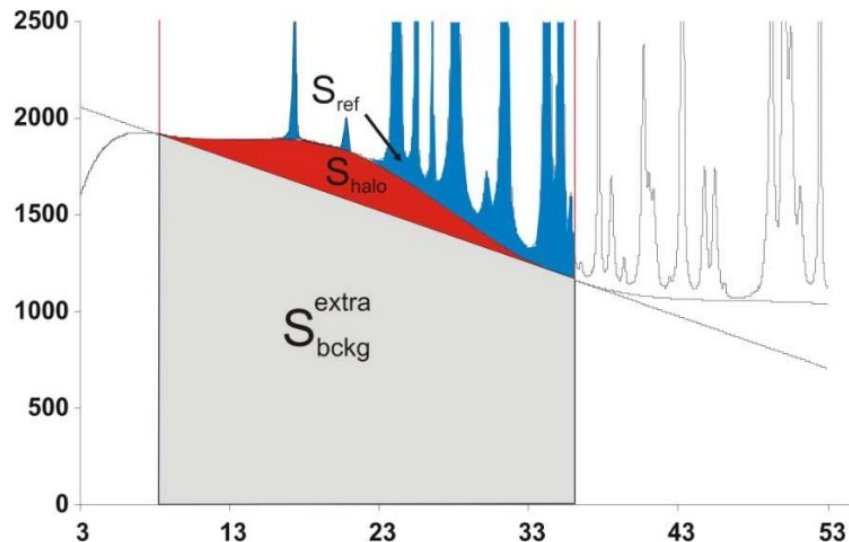
2 Профильный анализ, Ле-Бэль



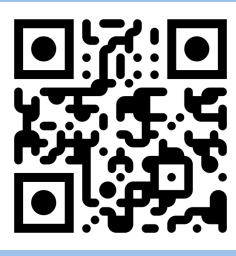
$$I(2\theta) = B(2\theta) + s \times \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG(2\theta) \times T_{hkl} \times A \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

$B(2\theta)$ зависимость интенсивности фона от угла

Фон должен быть описан адекватно (аморфная составляющая не должна быть включена в фон)



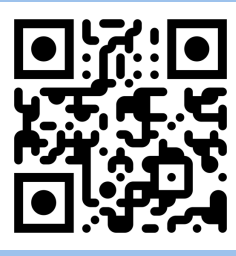
2 Профильный анализ, Ле-Бэль



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

p_{hkl} фактор повторяемости

Зависит от симметрии кристалла, определяется структурной моделью



2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

$LPG(2\theta)$ Лоренцевский и поляризационный фактор. Обычно не уточняется

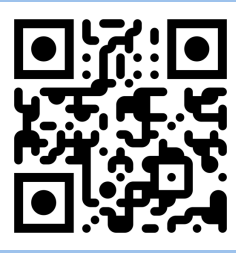
Фактор Лоренца показывает, сколько времени находился узел обратной решетки на сфере Эвальда во время измерения

$$L = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad \text{Геометрия на просвет}$$

$$P = 1 + \cos^2 2\theta \quad \text{Поправка на поляризацию для источника без монохроматора}$$

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{\text{mono}} \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_{\text{mono}}} \quad \text{Поправка на поляризацию для источника с монохроматором}$$

Угол монохроматора — это угол поворота соответствующей плоскости кристалла монохроматора



2 Профильный анализ, Ле-Бэль

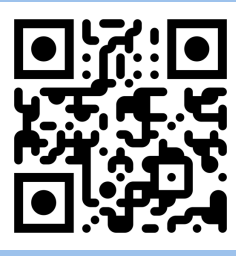
$$I(2\theta) = B(2\theta) + s \times \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG(2\theta) \times T_{hkl} \times A \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

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

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

Уточнение параметров
элементарной ячейки

«Сдвиг нуля»



2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

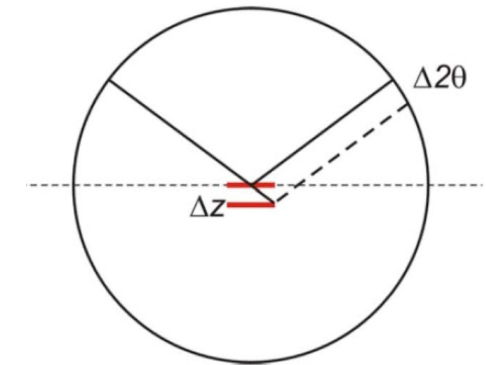
$P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ профильная функция

$\Delta_{2\theta}$ уточняется всегда, потому как практически невозможно абсолютно правильно ориентировать правильно (с точки зрения геометрии) образец

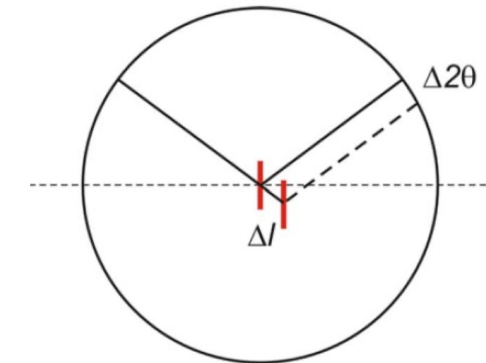
Shift – арифметическая поправка (уточняется чаще всего)

Sycos – поправка, связанная со смещением образца

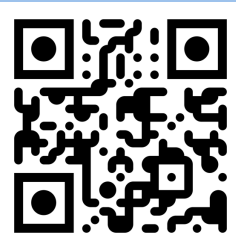
Sysin – поправка, связанная с прозрачностью образца



effect of the sample displacement in the reflection geometry



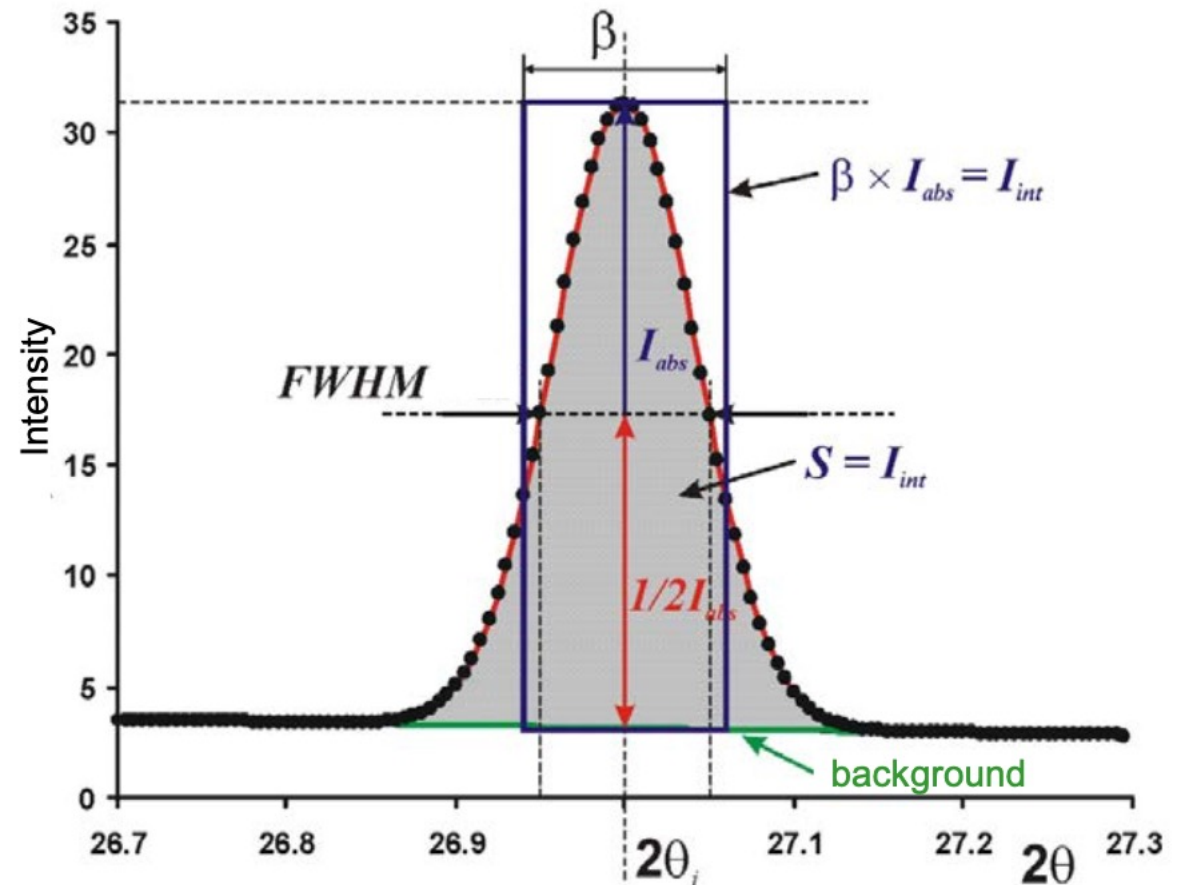
effect of the sample displacement in the transmission geometry



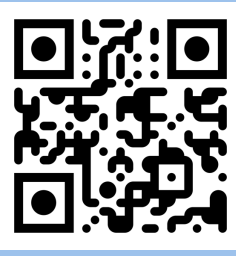
2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

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



2 Профильный анализ, Ле-Бэль



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

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

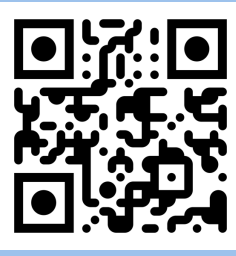
Функция Гаусса (хорошо описывает вершины пиков)

$$G(b_G, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b_G}} \exp\left\{-\frac{x^2}{2b_G^2}\right\}, b_G^2 = \frac{H_G^2}{8\ln 2} \quad H_G = \text{FWHM}$$

Функция Лоренца (хорошо описывает боковые части пика, значительный вклад в современных инструментах)

$$L(b_L, x) = \frac{1}{2\pi b_L} \times \frac{1}{1 + \left(\frac{2x}{b_L}\right)^2}, b_L = H_L \quad H_L = \text{FWHM}$$

2 Профильный анализ, Ле-Бэль



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

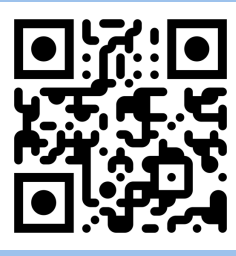
$P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ профильная функция

Функция Псевдо-Войта (линейная комбинация Лоренца и Гаусса)

$$pV(H, x) = \eta L(H, x) + (1 - \eta)G(H, x)$$

$$H^5 = H_G^5 + 2.69269H_G^4H_L + 2.42843H_G^3H_L^2 + 4.47163H_G^2H_L^3 + 0.07842H_GH_L^4 + H_L^5$$

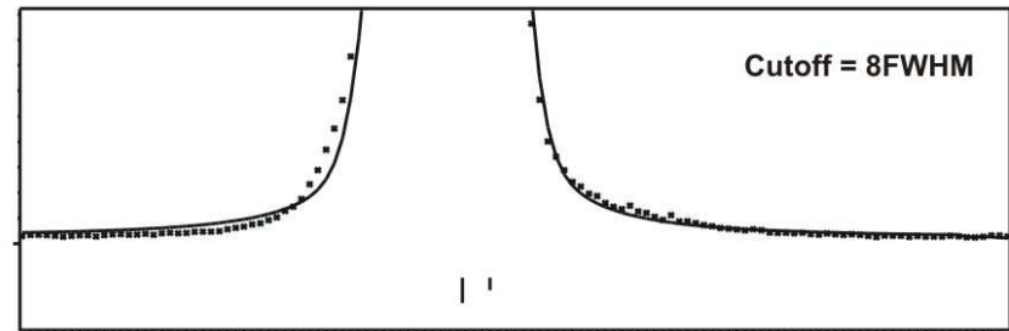
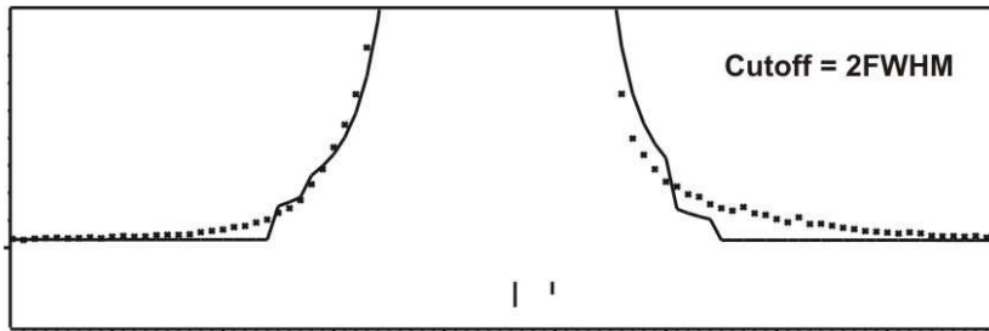
$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3$$



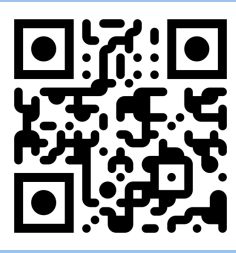
2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

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



Cutoff – параметр перехода пика в фон, надо быть аккуратным, если пики близко расположены друг к другу

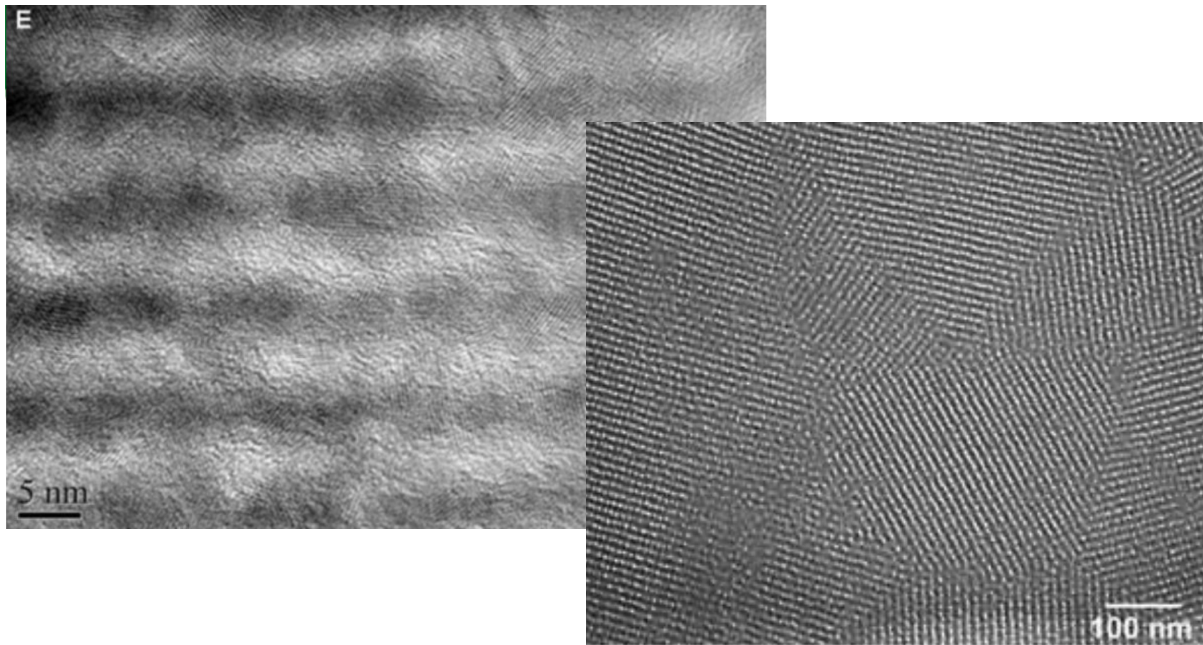


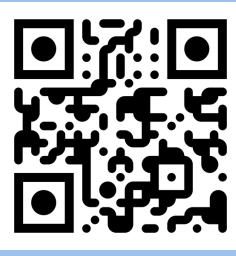
2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

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

FWHM напрямую зависит от размера ОКР и микронапряжений. ОКР \neq размер кристаллита





2 Профильный анализ, Ле-Бэль

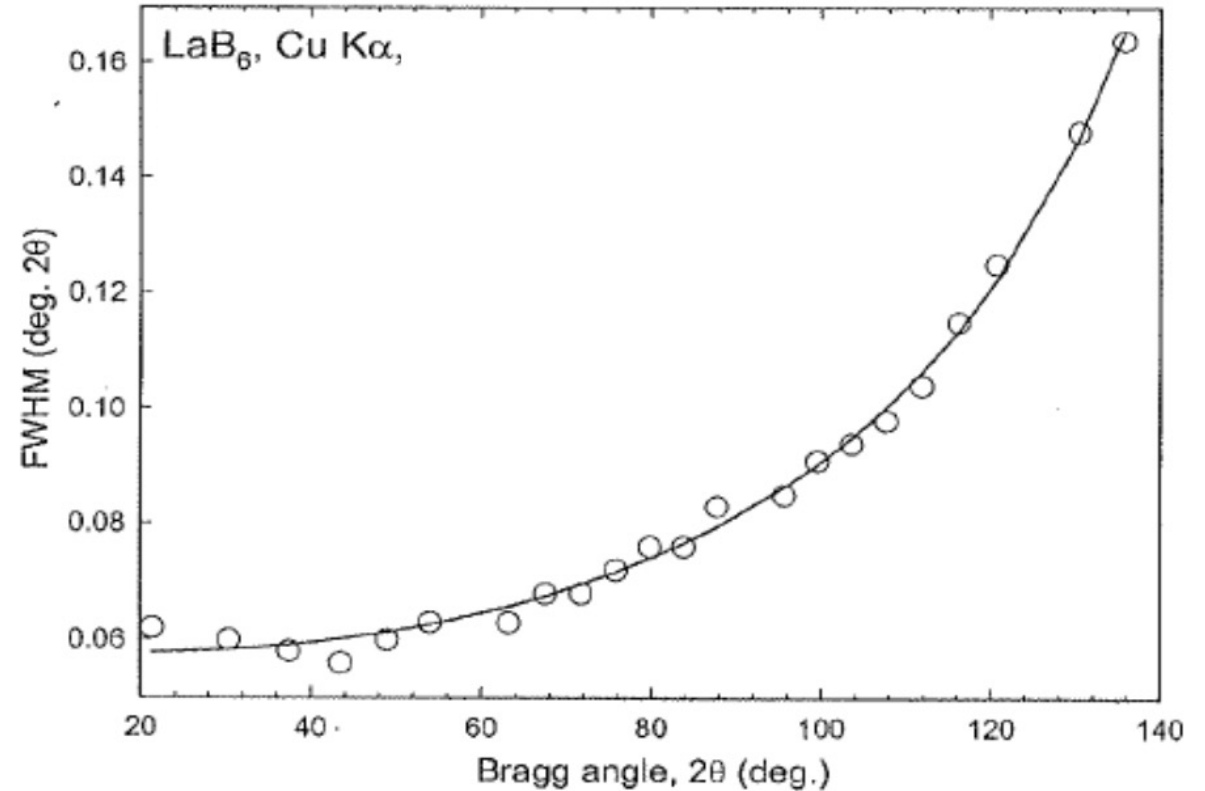
$$I(2\theta) = B(2\theta) + s \times \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG(2\theta) \times T_{hkl} \times A \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

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

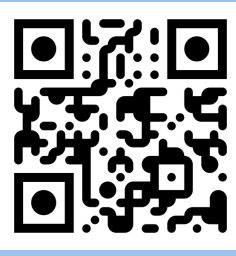
$$\text{FWHM} = \underbrace{\text{FWHM}_{\text{инструмент}} + \text{FWHM}_{\text{образец}}}$$

Определяется по
дифракционному стандарту
(LaB_6 , Al_2O_3)

Уширение может быть изотропным и
анизотропным



2 Профильный анализ, Ле-Бэль



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

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

Изотропное уширение

$$H_L = b_L = \frac{X_L}{\cos\theta} + Y_L \tan\theta$$

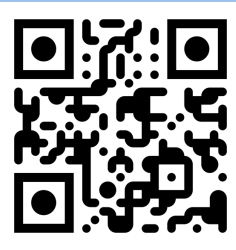
$$\frac{H_g}{8\ln 2} = b_G^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + \frac{P}{\cos^2\theta}$$

U, V, P нельзя уточнять совместно,
так как $1 + \tan^2 = \frac{1}{\cos^2\theta}$

X_L, P – изотропное размерное уширение

Y_L, V, U – изотропное уширение из-за микронапряжений

Гауссова компонента уширения в основном идет от инструмента



2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

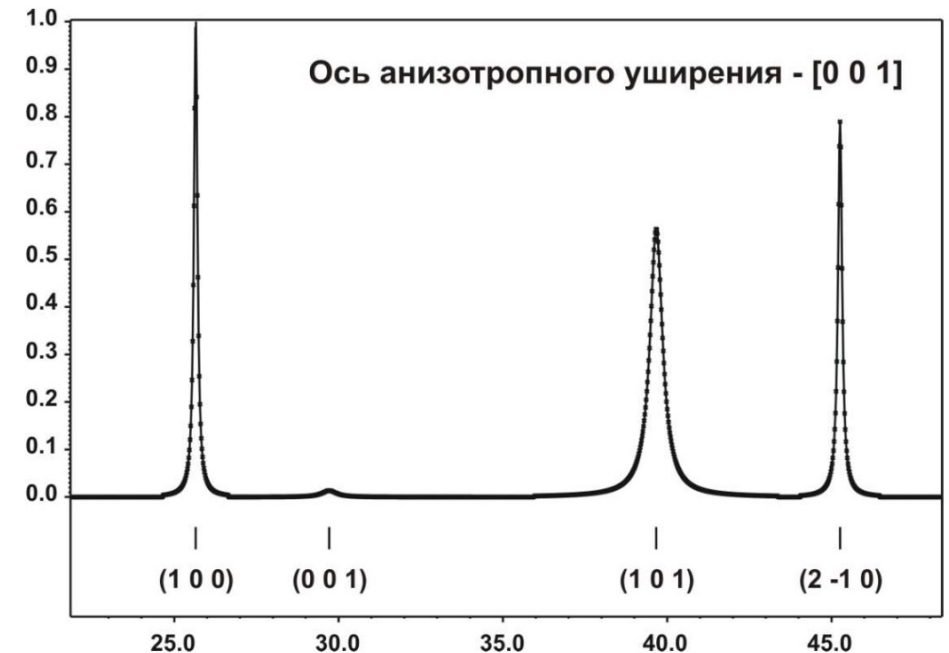
$P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ профильная функция

Анизотропное уширение

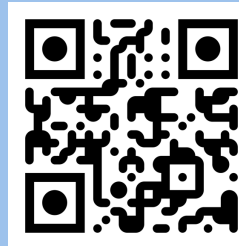
$$H_L = b_L = \frac{X_L + X_L e \cos \varphi}{\cos \theta} + (Y_L + X_L e \cos \phi) \tan \theta$$

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

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



2 Профильный анализ, Ле-Бэль



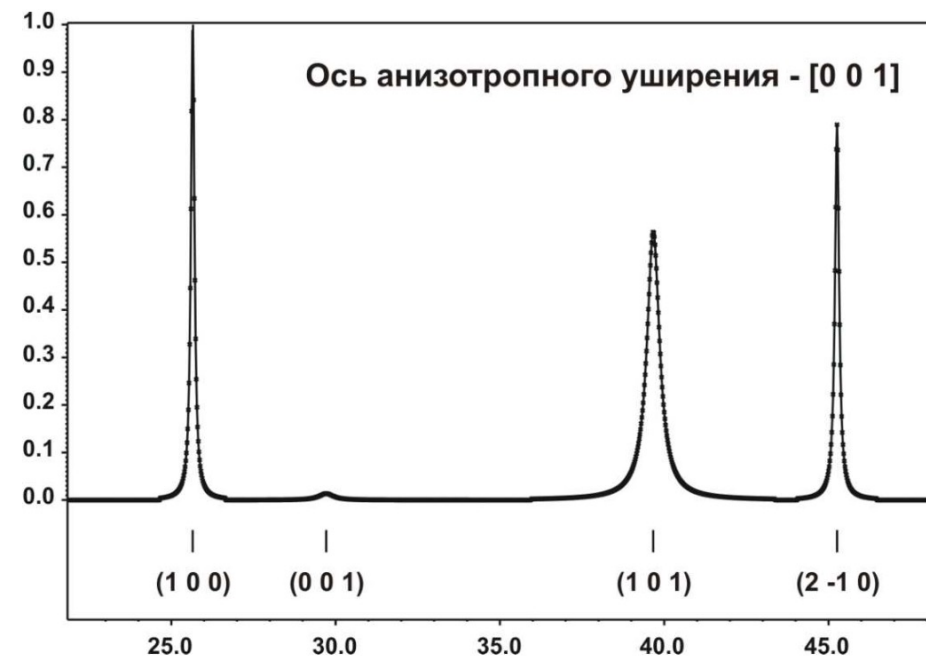
$$I(2\theta) = B(2\theta) + s \times \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG(2\theta) \times T_{hkl} \times A \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

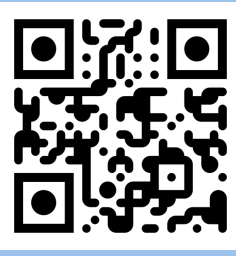
$P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ профильная функция

Анизотропное уширение

Можно уточнять сферическими гармониками по Стефенсону

dx.doi.org/10.1107/S0021889898006001



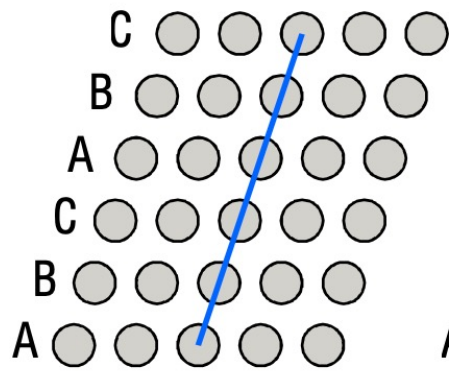


2 Профильный анализ, Ле-Бэль

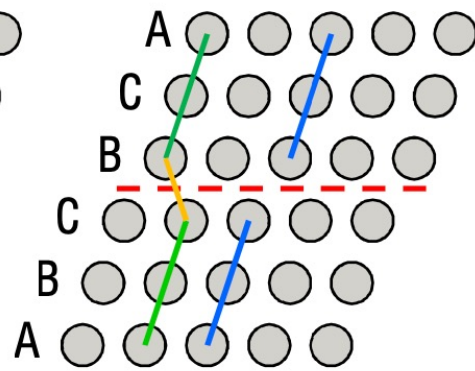
$$I(2\theta) = B(2\theta) + s \times \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG(2\theta) \times T_{hkl} \times A \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

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

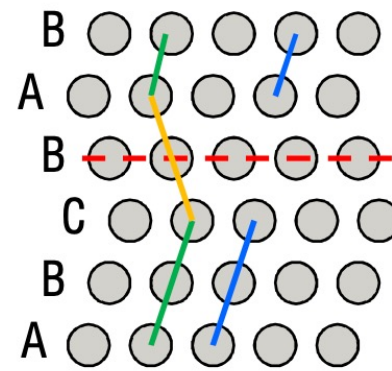
Уширение из-за дефектов упаковки



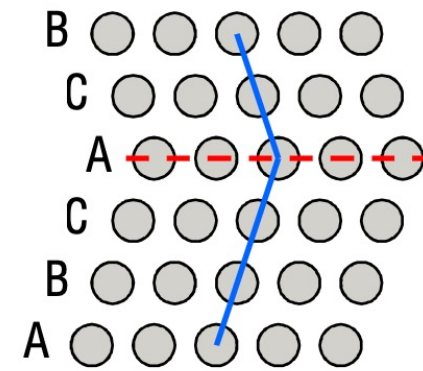
ideal cubic stacking



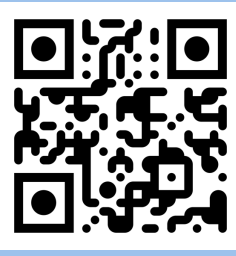
intrinsic stacking fault



extrinsic stacking fault



twin boundary



2 Профильный анализ, Ле-Бэль

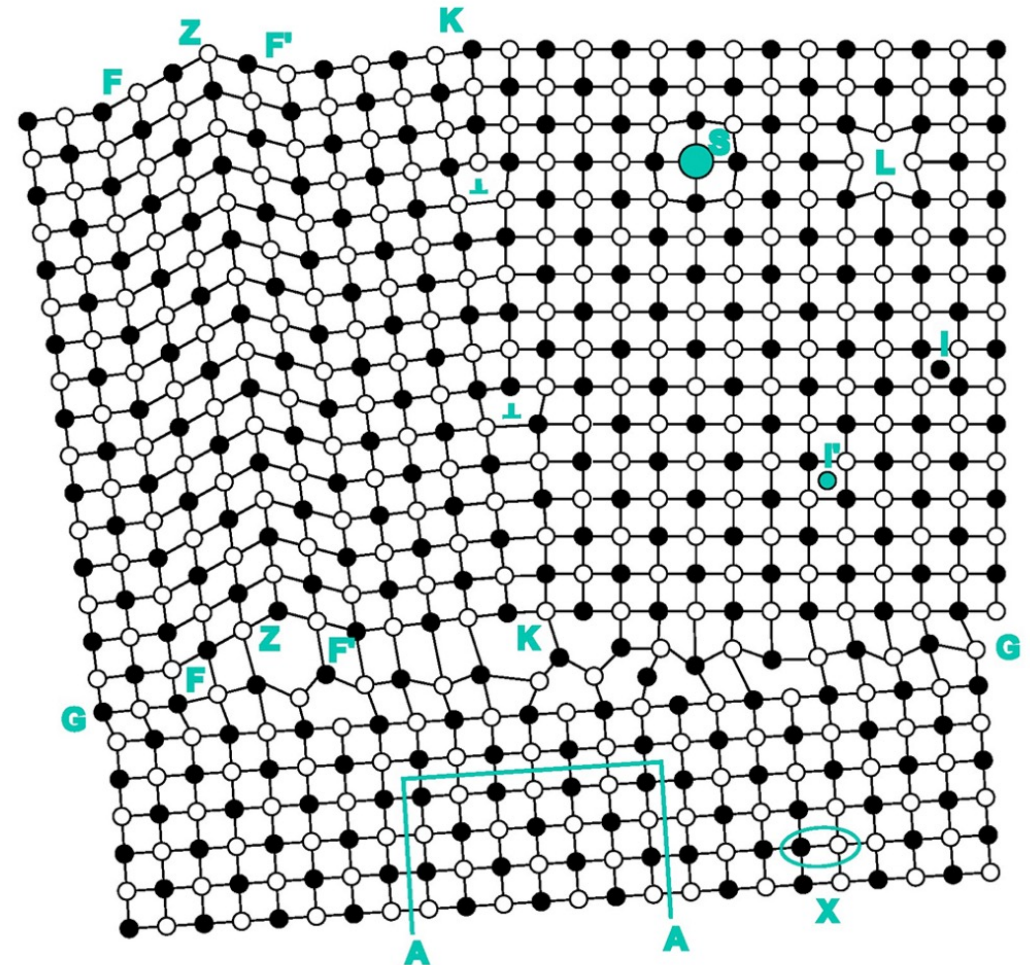
$$I(2\theta) = B(2\theta) + s \times \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG(2\theta) \times T_{hkl} \times A \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

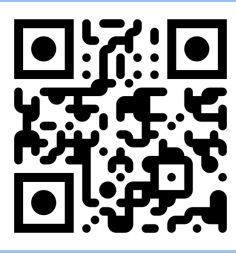
$P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ профильная функция

Уширение за счет много чего...

10.1021/acs.chemmater.2c03481

- A** : antiphase boundary
- F, F', Z** : stacking faults
- ⊥** : dislocations
- G, K** : grain boundaries
- L** : vacancy
- I** : interstitial
- S** : substitutional impurity
- I'** : interstitial impurity
- X** : antisite



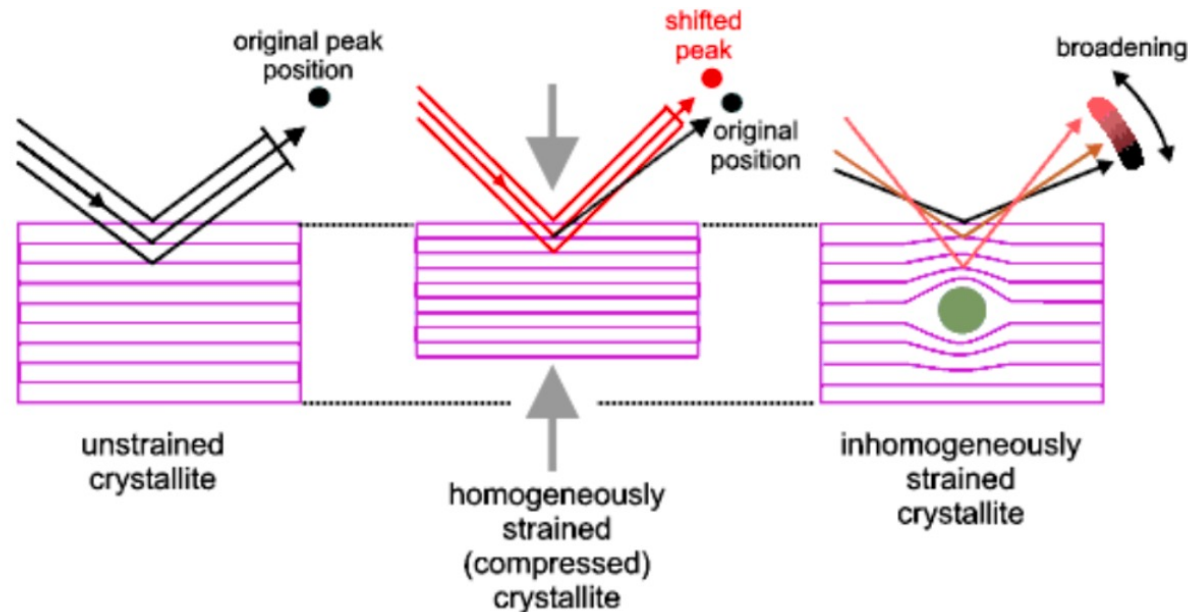


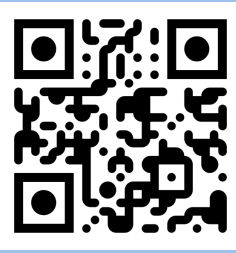
2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

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

Анализ микронапряжений – тема отдельной лекции





2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

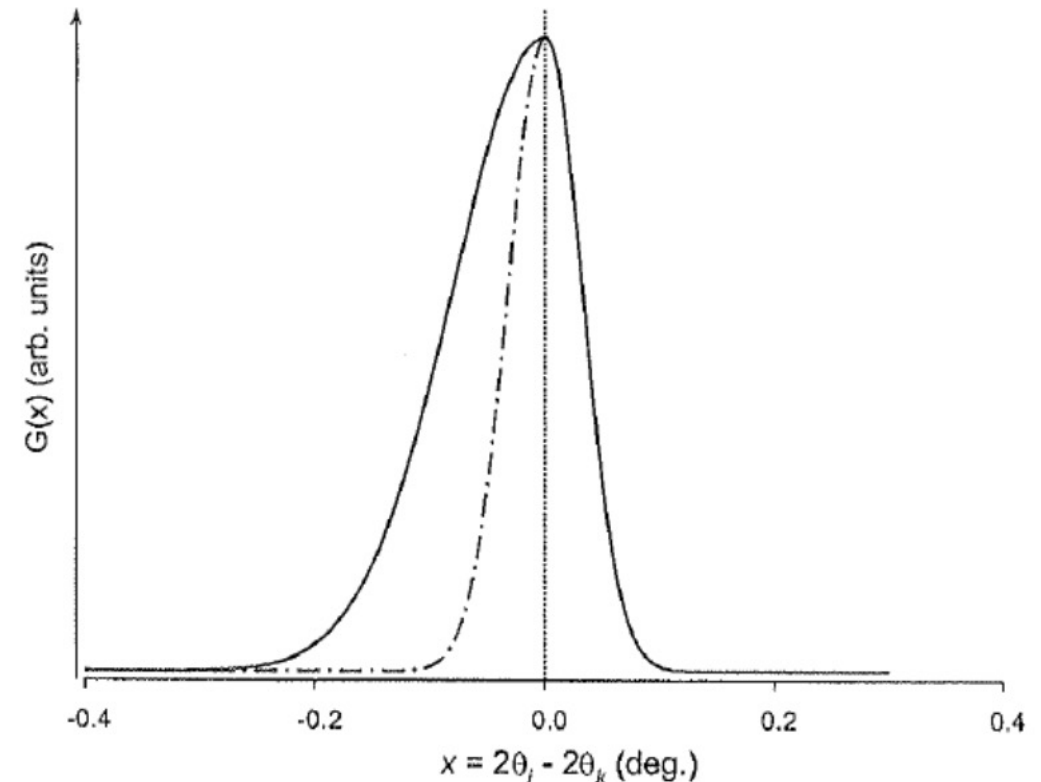
$P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ профильная функция

Асимметрия пика

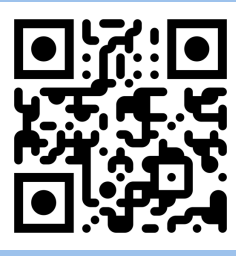
Самый распространенный подход сейчас – концепция “by axial divergence” (Finger, Cox and Jephcoat)

$H/L = S/L$; “height” and “sample”

Рекомендуется приравнивать и уточнять только после достаточно хорошего уточнения профильных параметров



2 Профильный анализ, Ле-Бэль



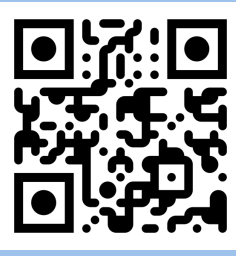
$$I(2\theta) = B(2\theta) + s \times \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG(2\theta) \times T_{hkl} \times A \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

T_{hkl} текстурный фактор

Основные причины:

- 1) Морфология кристаллитов (пластинки, палочки, сложные «тела вращения»)
- 2) Неизотропное воздействие на образец (прессование, прокатка, закалка, градиент химического потенциала, градиент электромагнитного поля для ферромагнетиков итд)

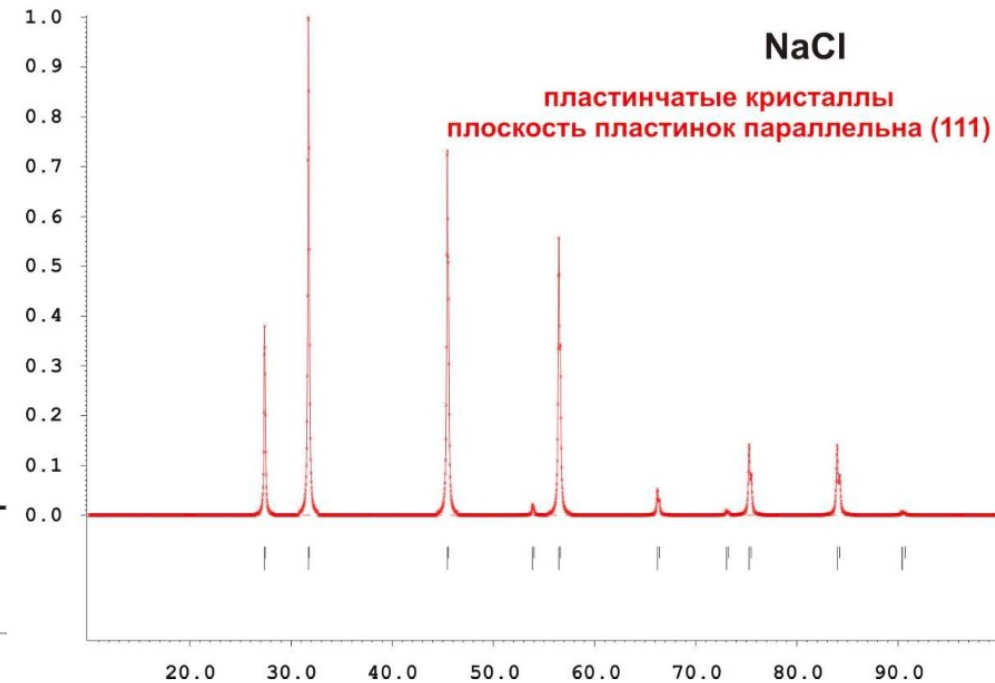
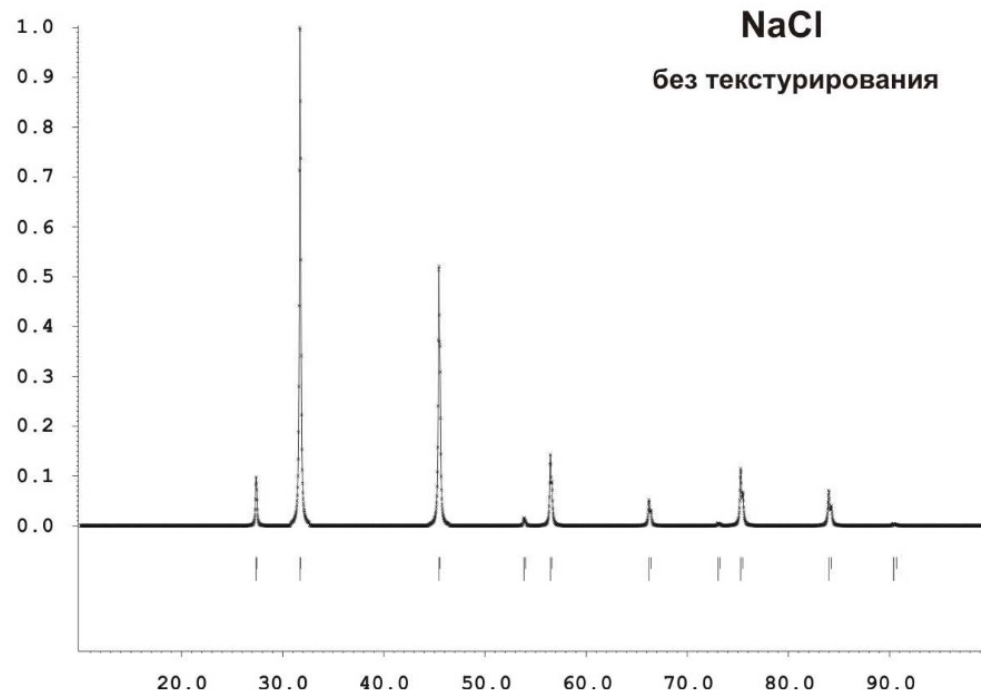
Крайне легко внести эффект текстурирования при подготовке образца для съемки в геометрии на отражение. Можно использовать аморфную «болванку» – крахмал, например

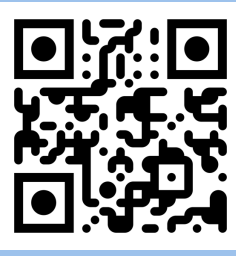


2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

T_{hkl} текстурный фактор





2 Профильный анализ, Ле-Бэль

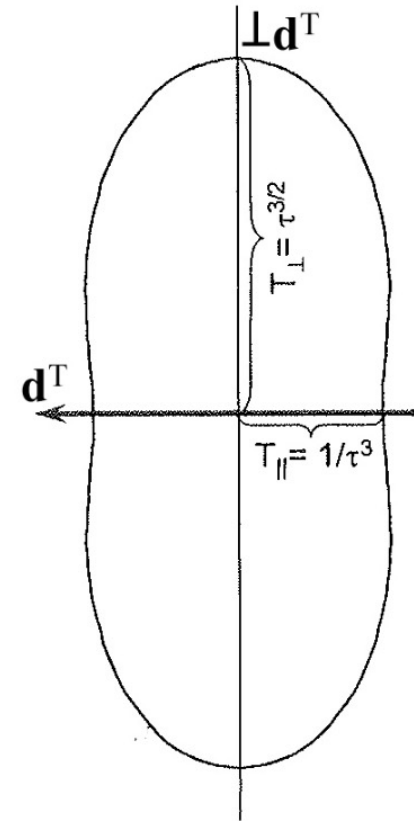
$$I(2\theta) = B(2\theta) + s \times \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG(2\theta) \times T_{hkl} \times A \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

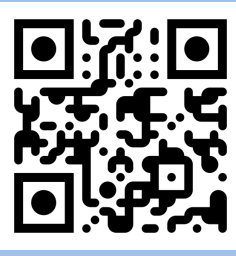
T_{hkl} текстурный фактор

Функция March-Dollase

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

φ_{hkl}^i – угол между вектором преимущественной ориентации и вектором обратной решетки в направлении корректируемого Брэгговского пика





2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

T_{hkl} текстурный фактор

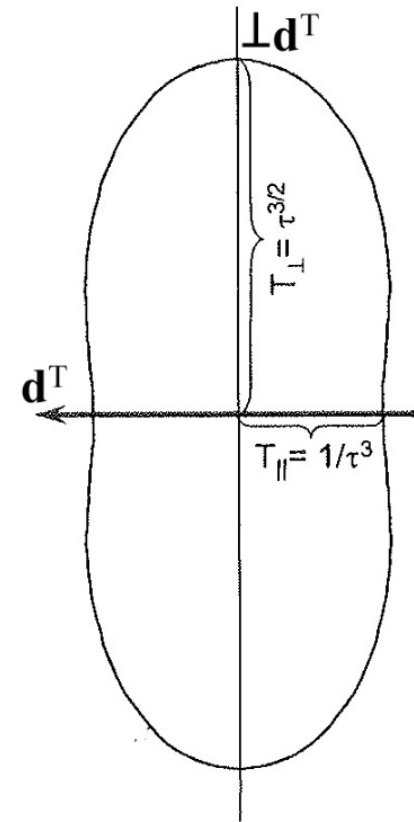
Функция March-Dollase

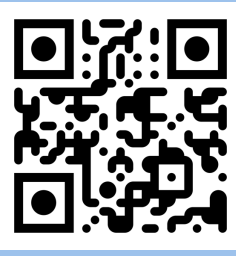
$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\tau^2 \cos^2 \varphi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \varphi_{hkl}^i \right)^{-\frac{3}{2}}$$

$\tau < 1$ – пластинки

$\tau = 1$ – нет текстурирования

$\tau > 1$ – палочки



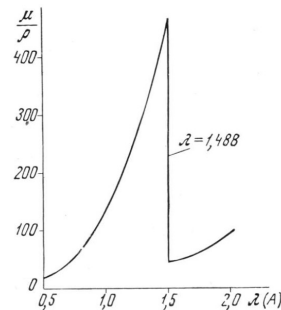


2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

A фактор поглощения

Надо следить за тем, чтобы образец сам не поглощал рентгеновское излучение, иначе интенсивность снизится

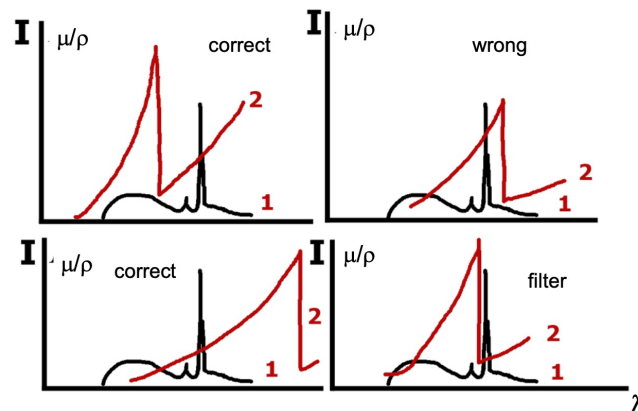


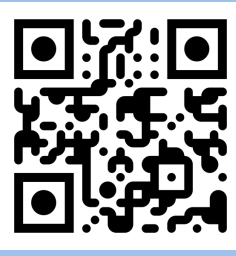
μ/ρ – mass absorption coefficient

$$\mu/\rho = k\lambda^3 Z^3$$

$\lambda_\beta < \lambda_{\text{filter}} < \lambda_\alpha$ - condition for filtering

1 – incident radiation spectrum
2 – absorption spectrum



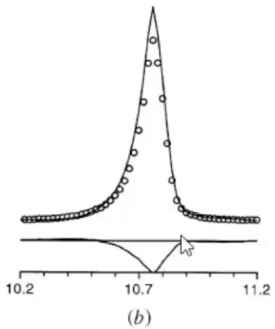


2 Профильный анализ, Ле-Бэль

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

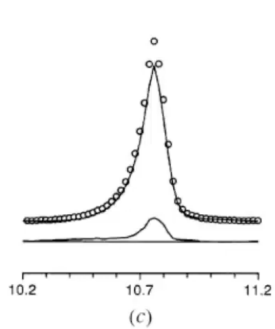
Хорошее уточнение профиля – залог хорошего уточнения по методу Ритвельда

Peak intensity error

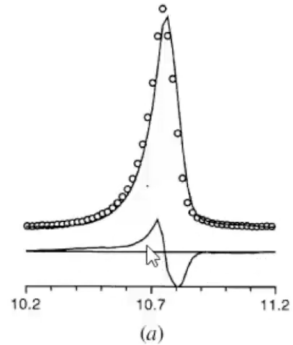


Calculated peak too strong
(- diff curve)

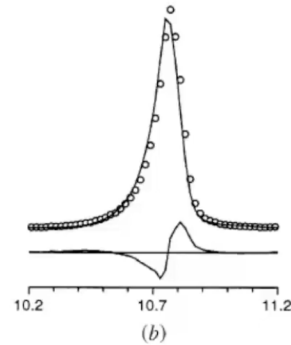
Peak position error



Calculated peak too weak
(+ diff curve)

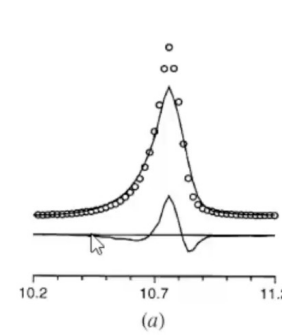


Calculated peak position too high
(+/- diff curve)

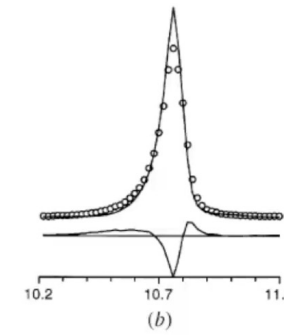


Calculated peak position too low
(-/+ diff curve)

Peak width error

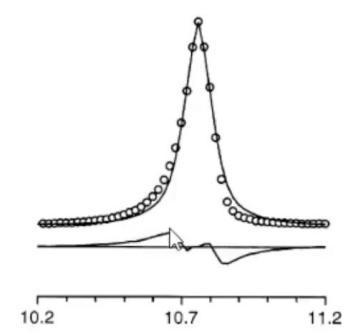


Calculated peak width too large
(-/+/- diff curve)

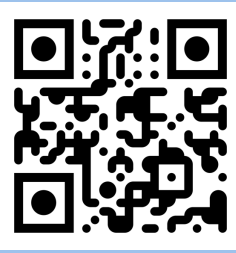


Calculated peak width too small
(+/-/+ diff curve)

Peak asymmetry error



Calculated peak too symmetric
(+/- diff curve)



3 Уточнение, метод Ритвельда

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

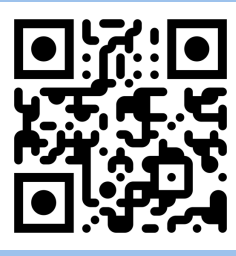
$|F_{hkl}|^2$ структурная амплитуда

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

Уточняются:

- 1) Координаты атомов
- 2) Заселенность атомов
- 3) Параметры атомного смещения

F_{atom} – функция атомного рассеяния (табличная величина)



3 Уточнение, метод Ритвельда

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

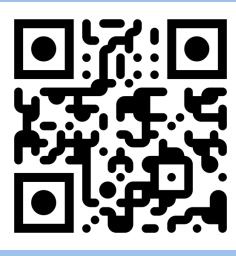
$|F_{hkl}|^2$ структурная амплитуда

Порядок уточнения:

- 1) Координаты тяжелых атомов
- 2) Координаты легких атомов
- 3) Тепловые / заселенность тяжелых атомов
- 4) Тепловые / заселенность легких атомов

Тепловые параметры и заселенность обычно сильно коррелируют – не стоит уточнять одновременно

3 Уточнение, метод Ритвельда

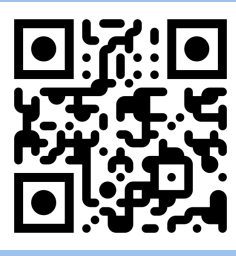


$$I(2\theta) = B(2\theta) + s \times \sum_{hkl} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG(2\theta) \times T_{hkl} \times A \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

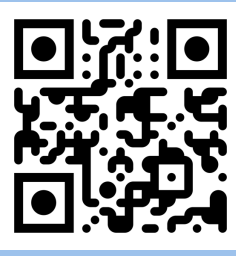
$|F_{hkl}|^2$ структурная амплитуда

Тепловые параметры не могут быть отрицательными. Лучше зафиксировать в 0.

4 Критерии качества уточнения



Стоит стремиться как к можно меньшему числу уточняемых параметров – «зафитить» можно любой профиль, но насколько эта аппроксимация будет отражать реальность?



4 Критерии качества уточнения

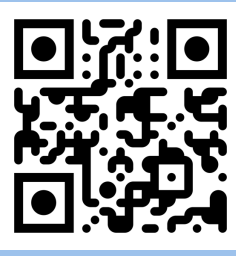
$$R_I = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{obs} - I_{hkl}^{calc}|}{\sum_{hkl} I_{hkl}^{obs}}$$
$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |\sqrt{I_{hkl}^{obs}} - \sqrt{I_{hkl}^{calc}}|}{\sum_{hkl} \sqrt{I_{hkl}^{obs}}}$$

} quality of the model

$$R_P = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}}$$

} quality of the model and profile fit

4 Критерии качества уточнения

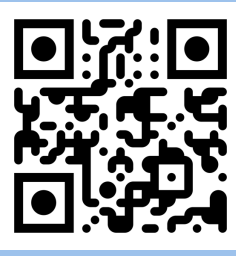


Лучшее качество данных может привести к худшим R-факторам при той же структурной модели.

Рекомендуется R-факторы Ритвельда устремлять к R-факторам Ле-Бэля.

Лучше всего оценивать качество уточнения по расстояниям в основных структурообразующих элементах.

5 Краткая памятка



- 1) Уточняем фон
- 2) Уточняем параметры элементарной ячейки
- 3) Уточняем шифт
- 4) Уточняем изотропные профильные параметры, начиная с Лоренца
- 5) Уточняем анизотропные профильные параметры (если необходимо)
- 6) Уточняем асимметрию
- 7) Уточняем текстуру (если необходимо)
- 8) Уточняем координаты тяжелых атомов
- 9) Уточняем координаты легких атомов
- 10) Уточняем тепловые / заселенность тяжелых атомов
- 11) Уточняем тепловые / заселенность легких атомов

Thx

