



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

*«Да, мой компас не указывает на север.
Но ведь нам и не на север нужно!»
Капитан Джек Воробей*

Уточнение кристаллических структур.
Метод Ритвельда.
Текстура поликристаллических объектов.

Наши планы 2025 – опять изменения!

Тип	№	Тема	Дата
Лекция	12	Метод Ритвельда	20.10.2024
Практикум	2	Анализ методом ЛеБея + решение	22.10.2024
Практикум	3	Уточнение структуры	27.10.2024
Лекция	13	Дифракция на несовершенных кристаллах	29.10.2024
Лекция	14	Количественный РФА	01.11.2024
Контрольная	2	Вторая часть курса	05.11.2024

Содержание

1. Метод Ритвельда

1.1 Вариационная задача.

1.2 Уточняемые параметры.

1.3 Текстура

1.4 Нелинейный МНК.

1.5 Факторы недостоверности.

1.6 Результаты уточнения кристаллической структуры

2. Методы ЛеБея и Паули.

1. Метод Ритвельда. Вариационная задача.

Экспериментальные данные:

2θ	Интенсивность, имп/с
38	15.5
38.01	15.5
38.02	20.5
38.03	18
38.04	16.5
38.05	17.5
38.06	20
38.07	19
38.08	18

Теоретическая рентгенограмма:

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

$I(2\theta)$ – Зависимость интенсивности от угла

$B(2\theta)$ – Зависимость фона от угла

k – Коэффициент пропорциональности

p_{hkl} – Фактор повторяемости

$|F_{hkl}|^2$ – Структурная амплитуда

LPG – Лоренцевский+поляризационный факторы

T_{hkl} – Коэффициент текстурирования

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

Уточнение: минимизация отклонения

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

i – номер экспериментальной точки

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

1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

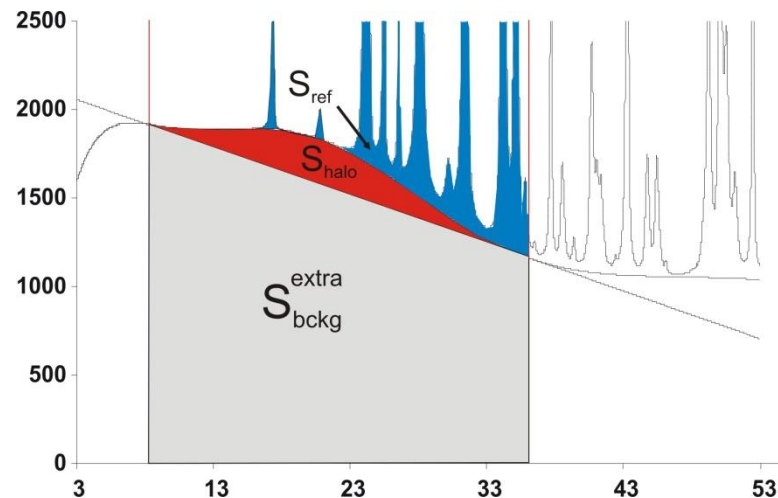
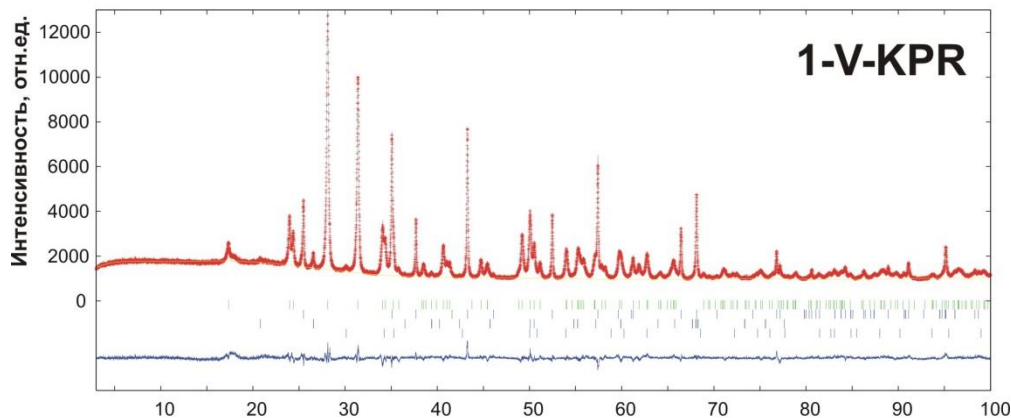
$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

1.1 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.

Число компонент: $f_i > 3\sigma(f_i)$



Аморфные фазы = широкие максимумы фона

1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

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

1.2 Коэффициент пропорциональности k – ключ к количественному анализу

1.3 p_{hkl} – определяется структурной моделью

1.4 LPG – обычно не уточняется

1.5 T_{hkl} – уточняется для текстурированных образцов.

1.6 $2\theta_{hkl}$ – 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.

1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

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

1.7 $P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$ – профильная функция.

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

PV (Thomson):

$$P = \eta G + (1 - \eta)L,$$

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

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

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

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

PVII:

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

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

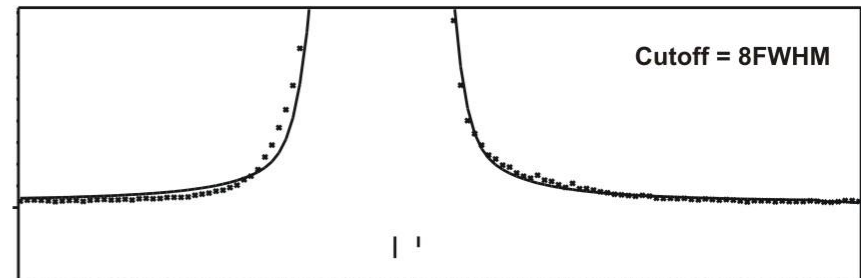
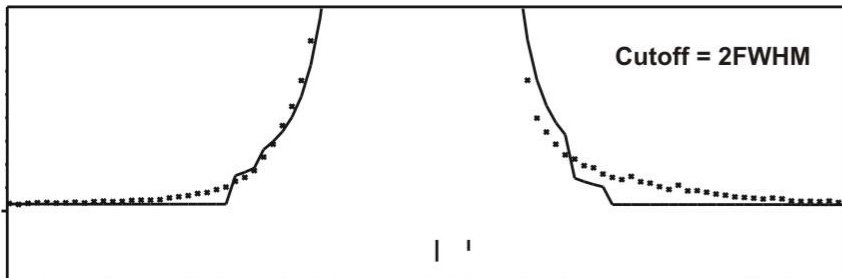
Уточняемые параметры : W, V, U, β
+ параметры асимметрии

Хорошее начальное приближение
профиля – залог успешного
уточнения

1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

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 – начинайте с W . Можно продолжать с V и U (протяженный эксперимент)
4. На первых этапах уточнения обязательно(!) следите за значениями параметров профильных функций.
5. Не ленитесь приравнивать профильные параметры микропримесей к параметрам основных фаз. Это помогает.
6. При такой ↓ ситуации проверьте значение **Cutoff** рефлексов.



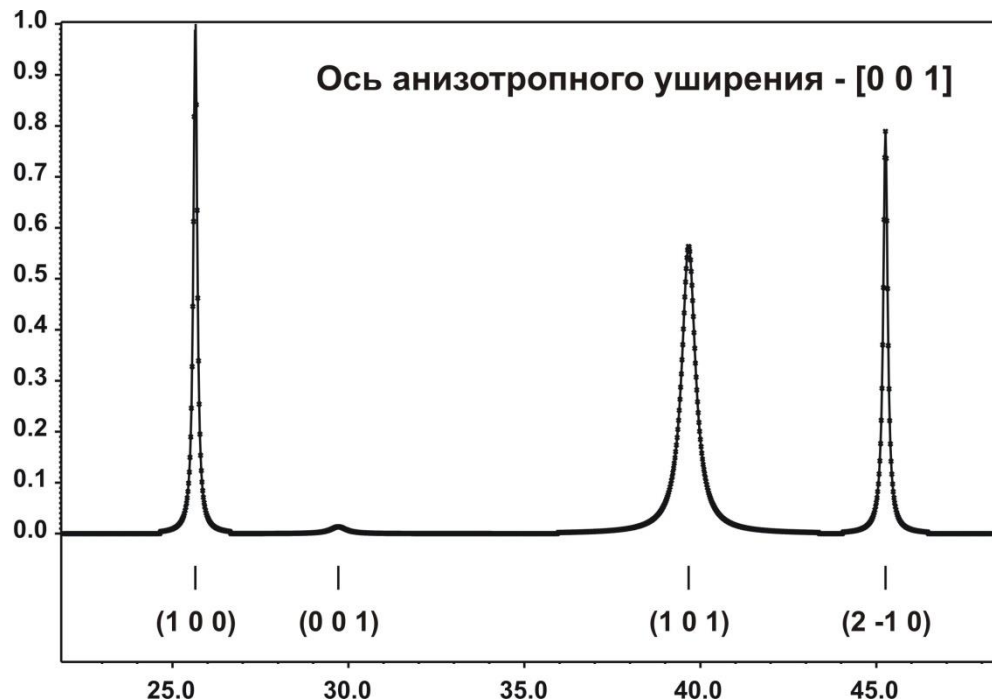
1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

Анизотропные уширения рефлексов:

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

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

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



1.2 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

Асимметрия рефлексов:

1)

$$P_{asym} = P \times \left(1 - \alpha \frac{x \times |x|}{\tan \theta} \right) \quad - \text{самый простой способ (например, Simpson)}$$

Здесь уточняем единственный параметр - α

2)

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

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!**

2.1 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

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

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

1. Координаты атомов
2. Заселенность атомов
3. Параметры атомного смещения (ADP) – обычно, как U_{iso} (или B_{iso})

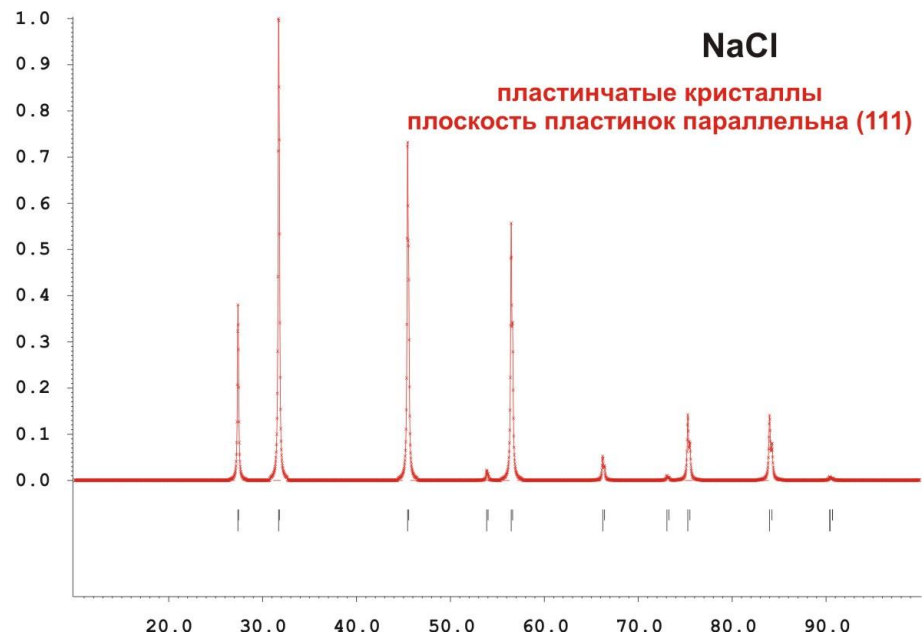
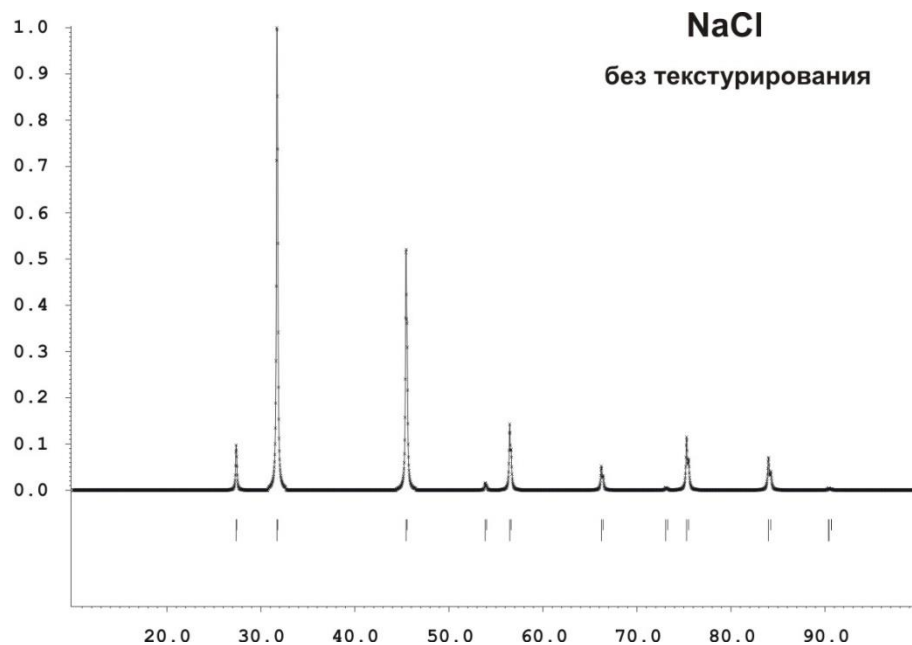
Стандартный порядок уточнения:

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

1.3. Текстура. Основные понятия о явлении текстурирования

Текстурирование (текстура) – наличие преимущественной ориентации кристаллитов в образце

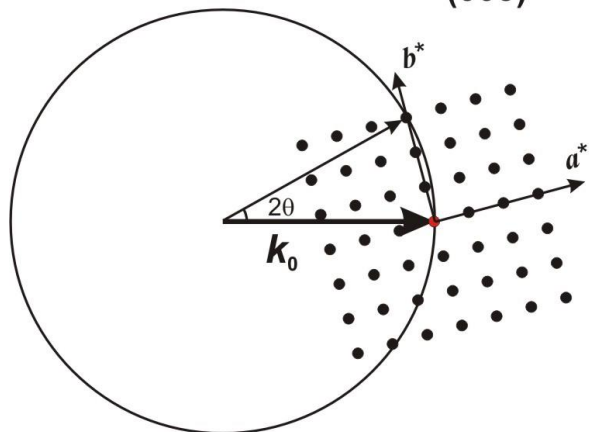
Текстурирование влияет на относительную интенсивность дифракционных максимумов



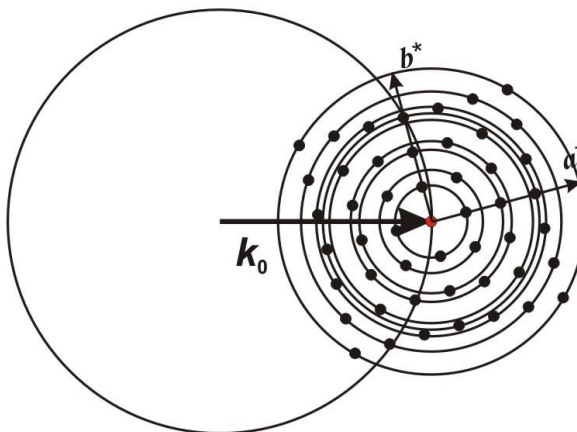
1.3. Текстура. Математическое описание явления

Формирование дифрактограммы поликристаллического образца

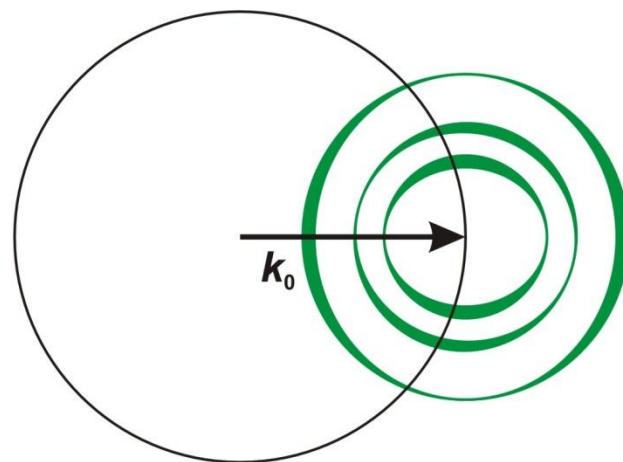
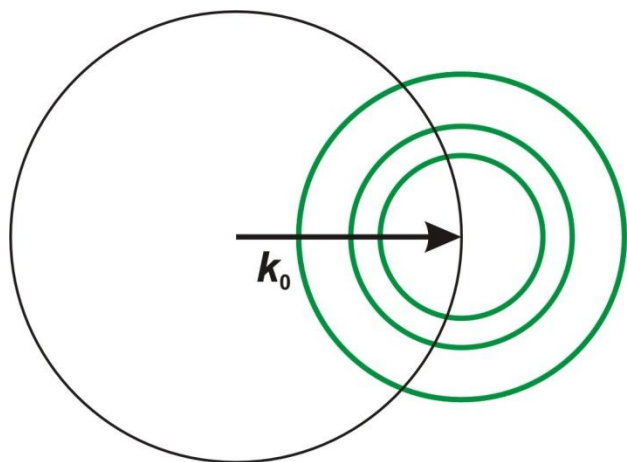
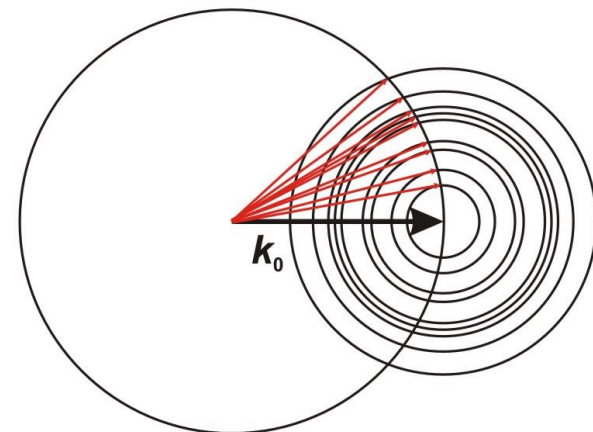
(003)



Текстуры нет



Присутствует текстурирование

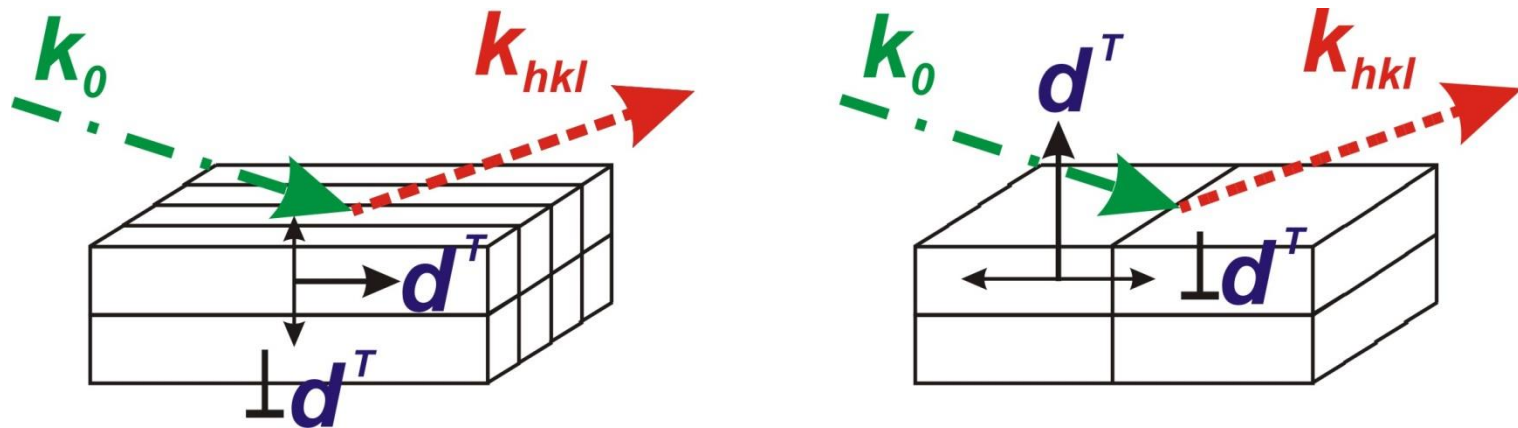


1.3. Математическое описание явления

$$I_{hkl} = p_{hkl} \times A \times LPG \times T(hkl) \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

T_{hkl} – пропорционален вероятности рефлекса попасть в отражающее положение

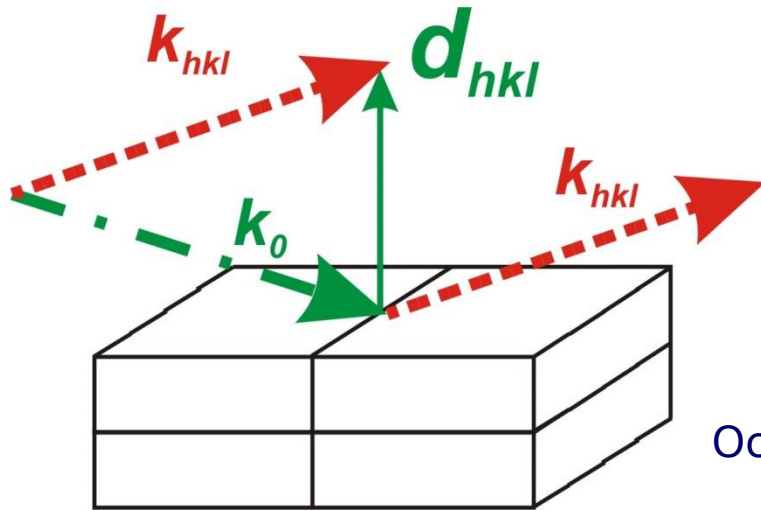
Два простейших случая: «игольчатые» и «пластинчатые» кристаллы:



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

1.3. Математическое описание явления

Изменение вероятности попадания в отражающее положение:



Зоны оси текстурирования:

- усиливаются для пластинчатых кристаллов
- ослабляются для игольчатых кристаллов

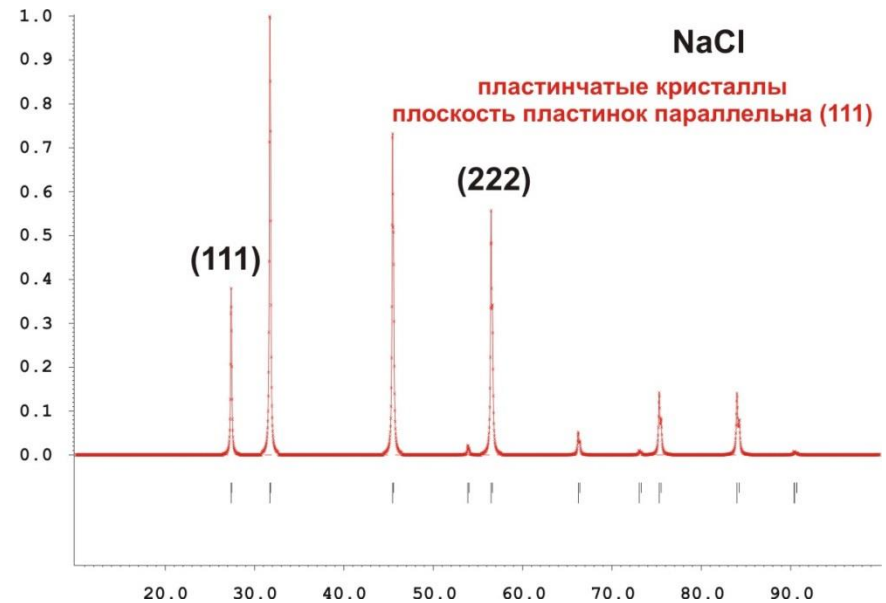
Основной эффект – для $\mathbf{d}_{hkl} \parallel \mathbf{d}^T$ и $\mathbf{d}_{hkl} \perp \mathbf{d}^T$

Пластинчатые кристаллы

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

Усиление рефлексов зоны [111]:

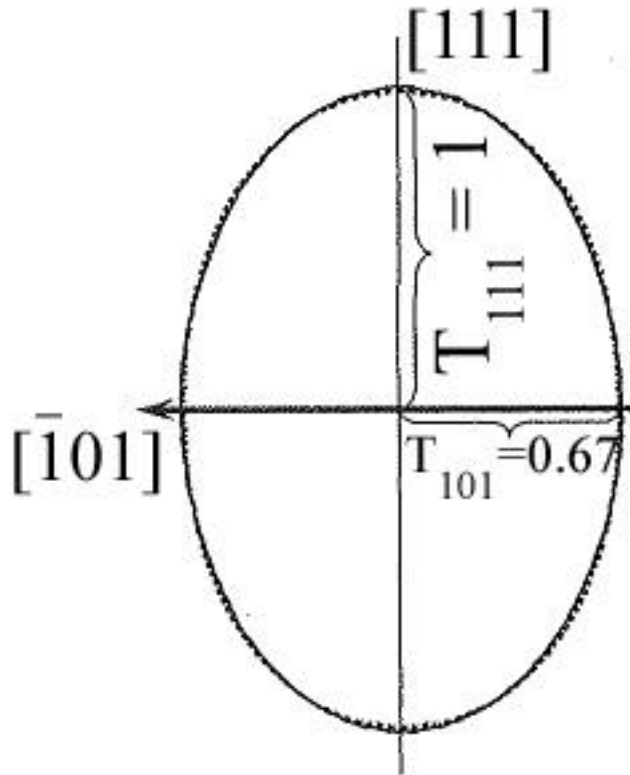
$$T_{111} > T_{110}$$



1.3. Математическое описание явления

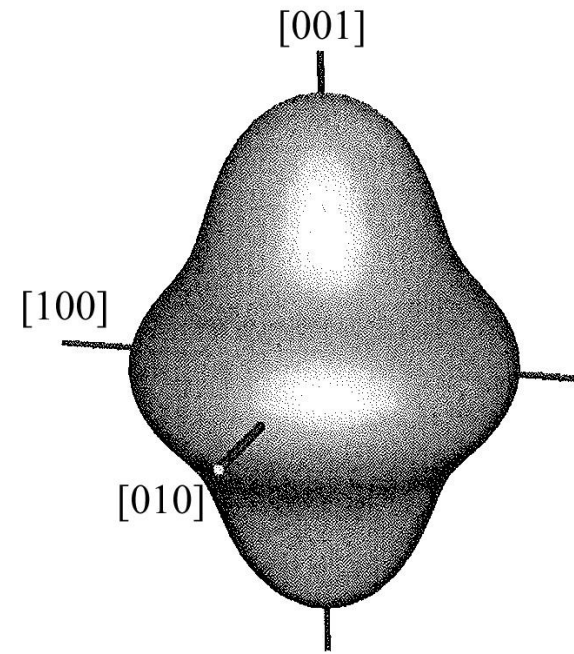
Более сложные случаи?

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



Сложной формы кристаллиты,
несколько осей текстурирования

$$T_{221} < T_{100} = T_{010} < T_{001}$$



Такие случаи, к счастью, редки ☺

1.3. Причины текстурирования

1. Морфология кристаллитов

- чешуйки, пластинки, иголки, сложные сростки

2. Неизотропное воздействие на образец

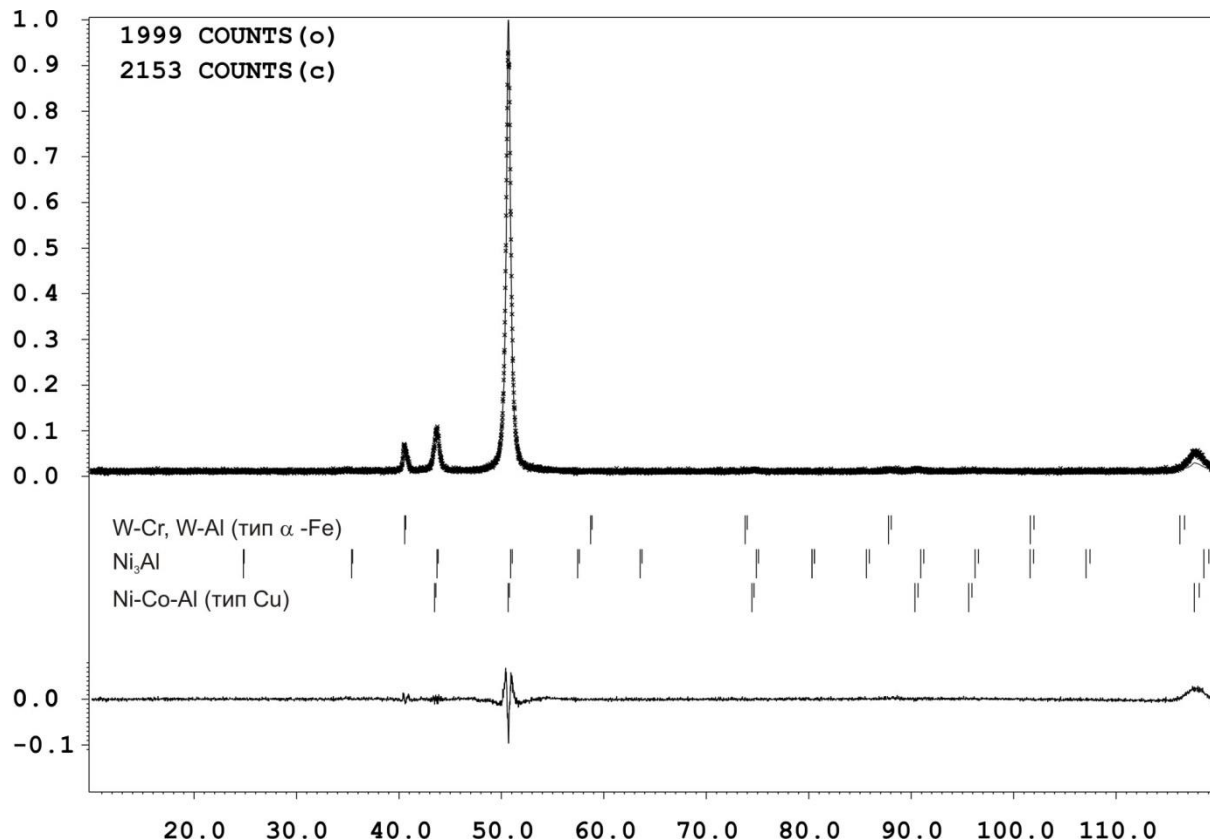
- градиент упругих сил (например, при прессовании, прокатке)
- температурный градиент (быстрая кристаллизация на холодной подложке)
- градиент электромагнитного поля (для ферромагнетиков)
- градиент электрических полей
- градиент химического потенциала

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

1.3. Причины текстурирования. Влияние прободготовки

Текстура увеличивается при:

- недостаточном истирании образца
- использовании массивных образцов (особенно металлов).
- прессовании образца

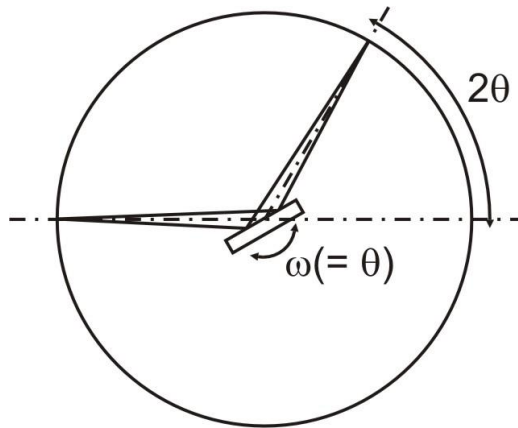


Сплав Al-Ni-Co:
(указано направление
текстурирования)

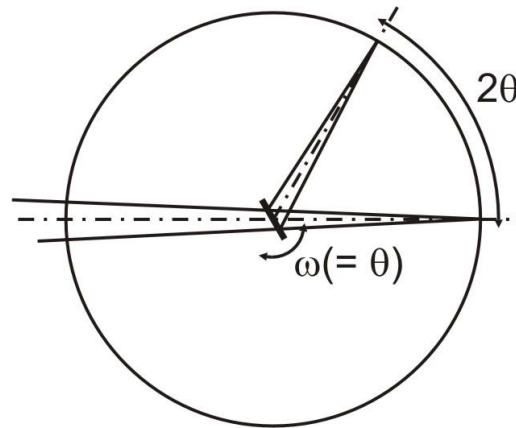
- 1) Ni-Co-Al ([001])
- 2) Ni₃Al ([111])
- 3) W-Cr-Al ([110])

1.3. Влияние геометрии съемки

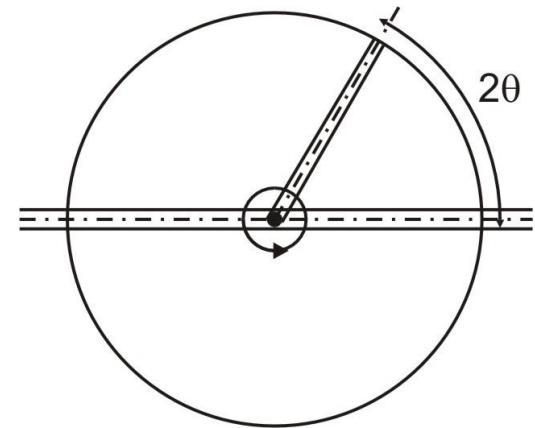
На отражение



На просвет

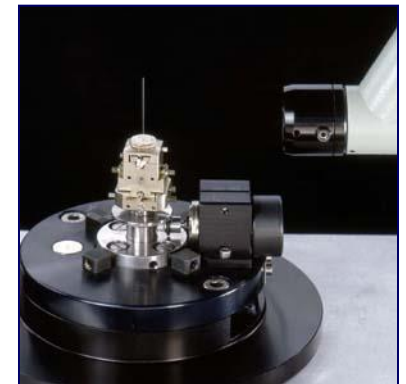
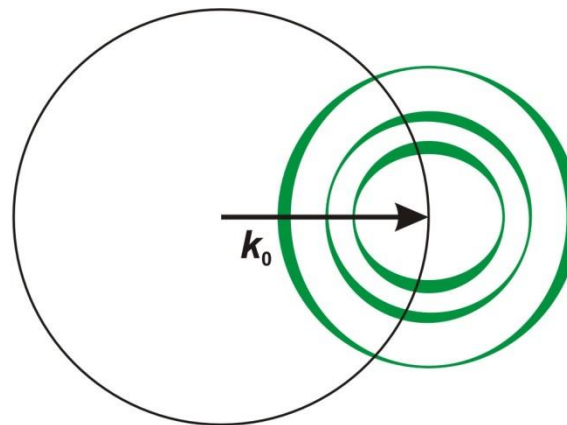
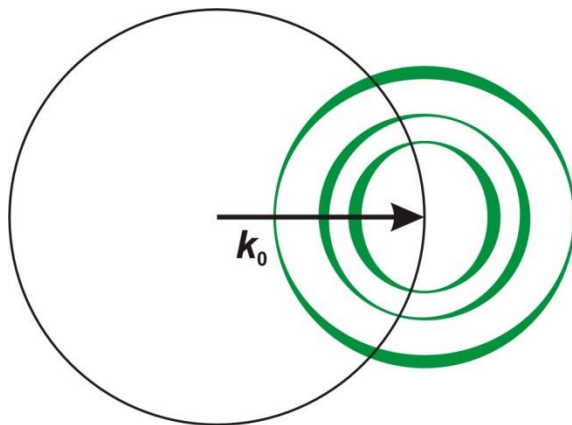


Дебая-Шеррера



«На просвет»

поворот на 90° ... «На отражение»



1.3. Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении

$$I_{hkl} = p_{hkl} \times A \times LPG \times T(hkl) \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

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

1) Выводим общий вид зависимости...

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

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

2) А давайте использовать зависимость с вариационными переменными!

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

где $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$ варьируются в ходе поиска минимума стандартного функционала метода Ритвельда

1.3. Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении

2) Какую же зависимость $T_{hkl} = T_{hkl}(\phi_{hkl}, \tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots)$ применить?

Стандартный выбор: функция Марча-Долласа

(N – число симметрически эквивалентных рефлексов)

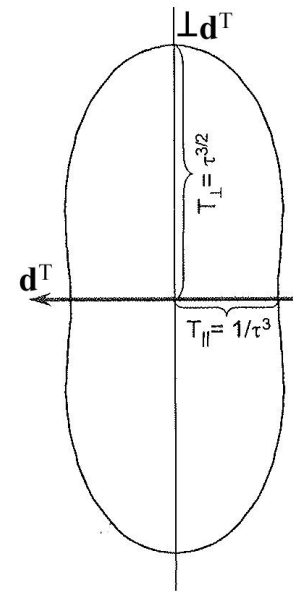
$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left(\tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right)^{-3/2} \text{ а еще } T_{hkl} = \alpha + (1 - \alpha) T_{hkl}^{MD}$$

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 ☺

1.3. Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении

Неприятности (2% случаев)

Двухосное и многоосное текстурирование

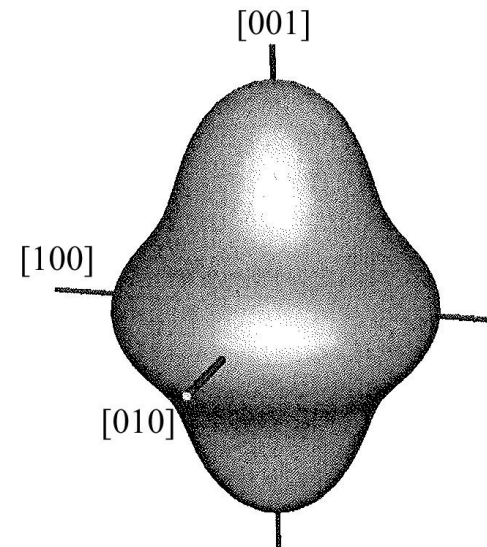
$$T_{total} = k_0 + \sum_{i=1}^{N_a} k_i T_i$$

- Суммирование с весами k_i для оси текстурирования i

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

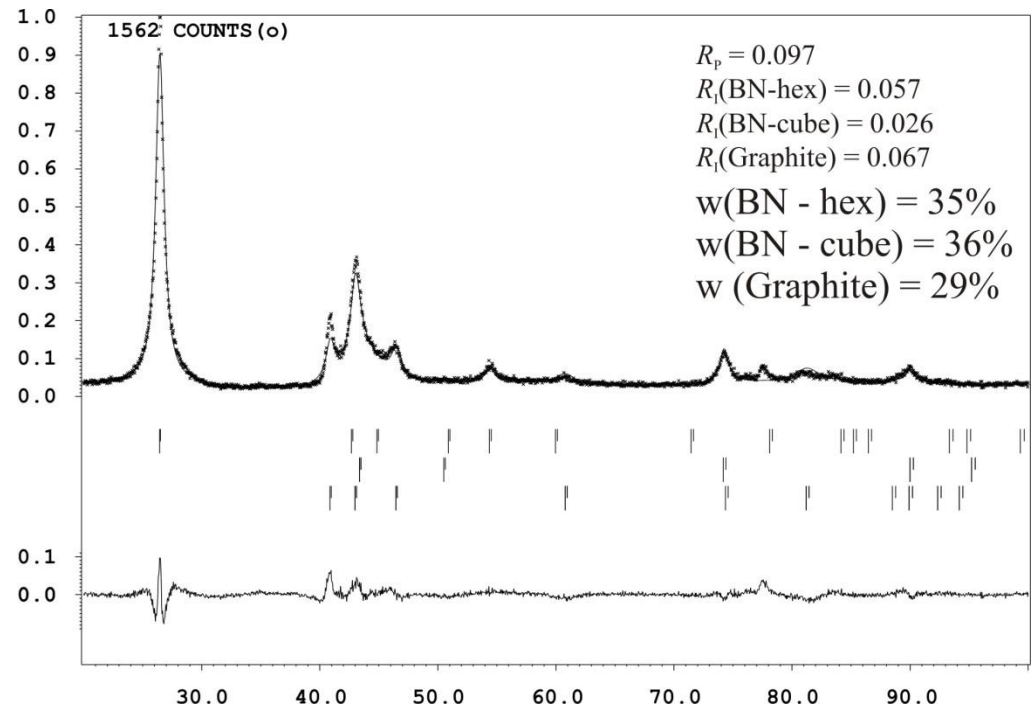
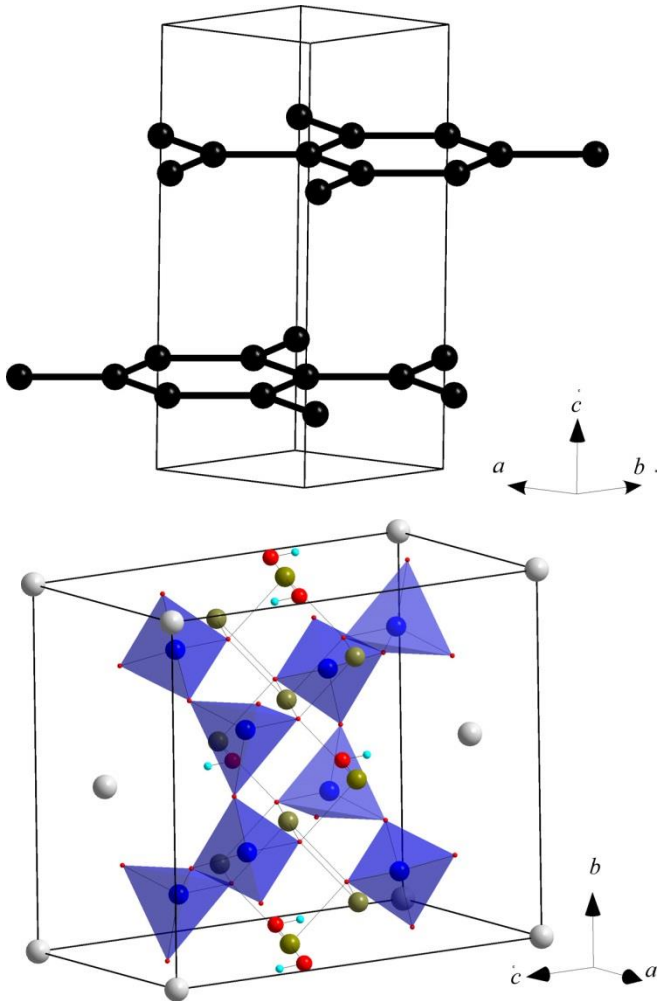
$$T(h) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l C_l^m k_l^m(h)$$

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



1.3. Выбор оси текстурирования

1. Для слоистых структур: нормаль к слоям
(графит – [001], BN – [001], слюда – [010] и т.п.):



Съемка с монокристаллической кремниевой подложкой.

Графит сильно текстурирован!
($\tau = 0.732$)

1.3. Выбор оси текстурирования

2. Для изотропных структур – нормали к «естественным» граням

NaCl – [100] или [111]

α - SiO₂ – [001] и т.п.

Руда NaCl/KCl

Текстурирование
основных фаз (001):

τ (NaCl) = 0.69

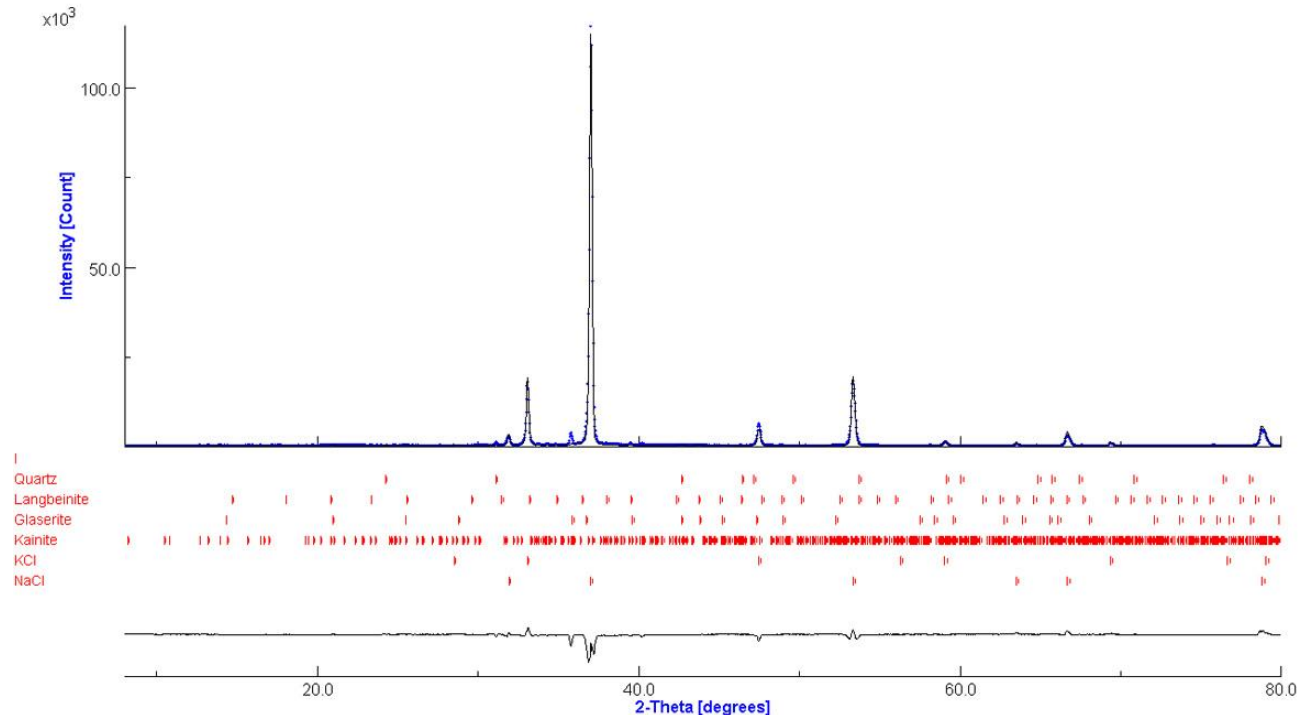
τ (KCl) = 0.72

$w(\text{NaCl}) = 70.2\%$

$w(\text{KCl}) = 14.6\%$

$w(\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3) = 4.16\%$

$w(\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2.34\%$



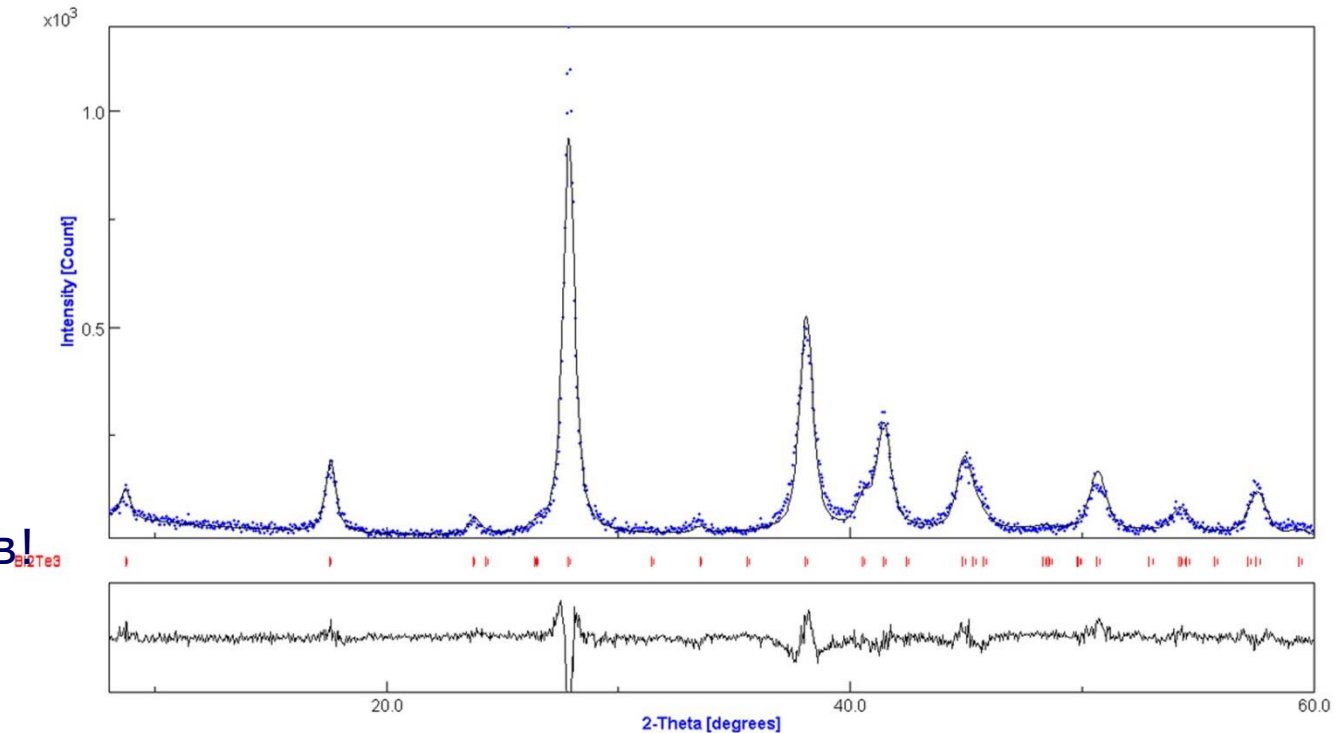
Подобная текстура встречается в
прессованных образцах и плохо измельченных
природных объектах

1.3. Выбор оси текстурирования

3. При большой разности в длинах ребер ячейки – иголки растут вдоль малого ребра (или ребер!).
4. Ось симметрии в моноклинных, тетрагональных и гексагональных структурах



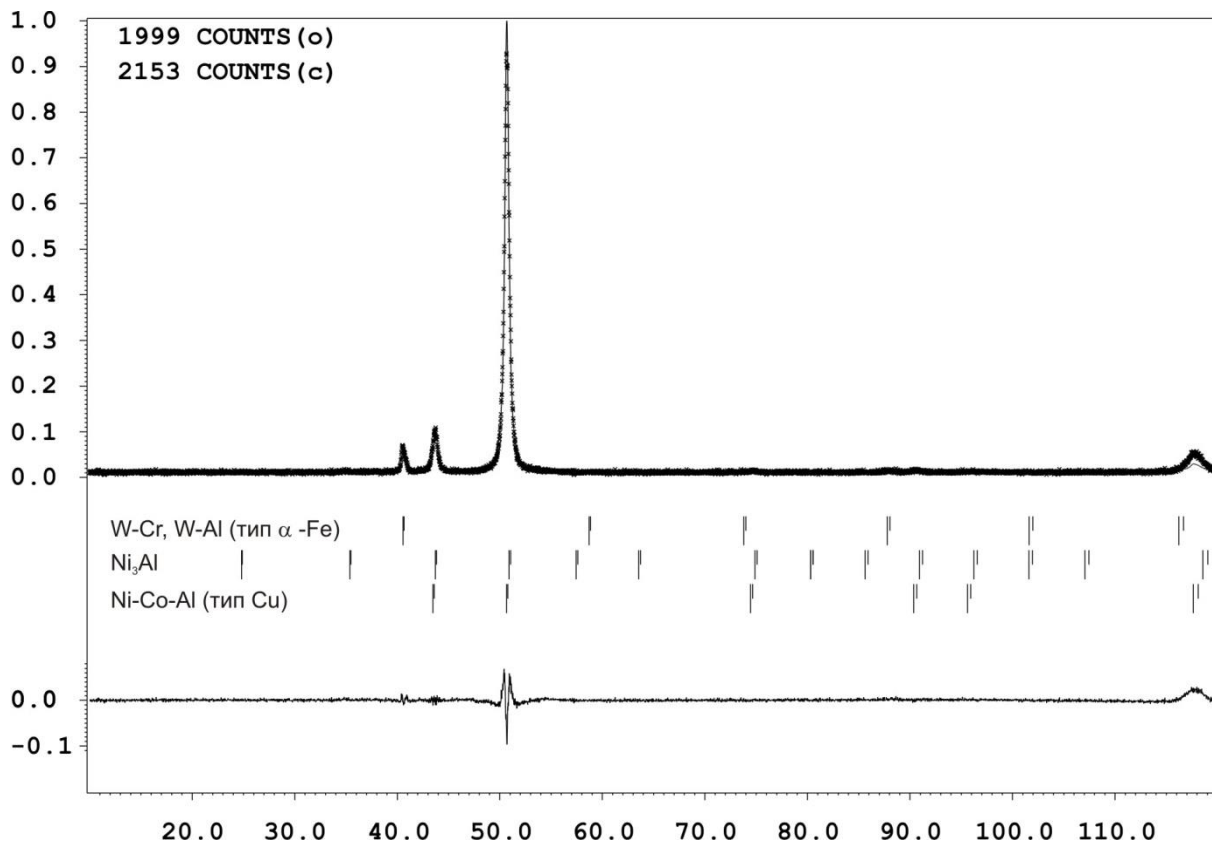
Наблюдается
текстура
(ось [001]) даже
для специально
истертых образцов!



5. «Пробы и ошибки» - иногда крайне эффективно ☺

1.3. Особенности уточнения, сложные случаи

1. УТОЧНЕНИЕ текстуры возможно ТОЛЬКО для фаз с достаточным количеством рефлексов РАЗНЫХ зон!



Сплав Al-Ni-Co:
(указано направление
текстурирования)

- 1) Ni-Co-Al ([001])
- 2) Ni_3Al ([111])
- 3) W-Cr-Al ([110])

Корреляция
 τ /коэффициент
пропорциональности
около 0.99.

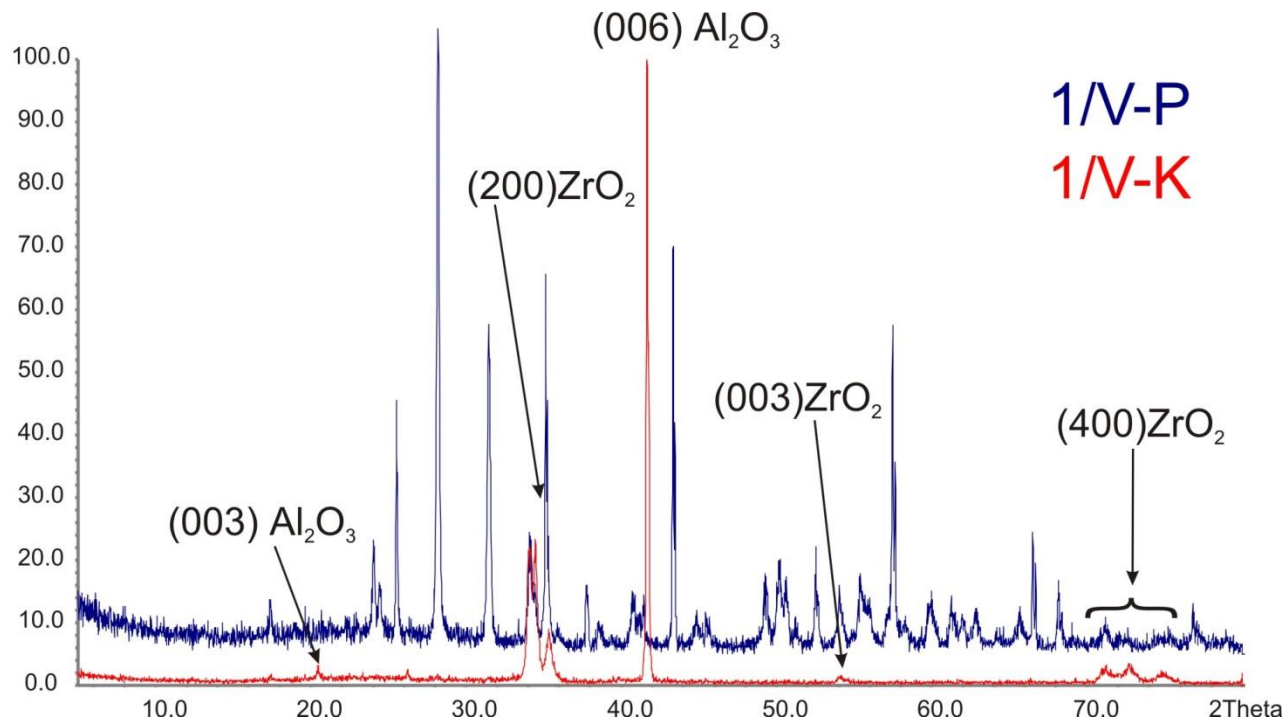


Нестабильное уточнение!

В таких случаях фиксируйте τ на некотором малом значении

1.3. Особенности уточнения, сложные случаи

2. Правильный выбор оси текстурирования – залог верного уточнения.
3. Если $\tau = 1 \pm 3\sigma$ - отключайте текстуру (или меняйте ось ☺)
4. Близкие к 1 коэффициенты корреляции τ с другими переменными – признак неверного уточнения
(ось, модель текстурирования, структурная модель и т.п.)



Текстура может
осложнить даже
качественный
фазовый анализ!

Скол ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂
композита:
практически 100%
[001] ориентация Al₂O₃
и
[100]_c – ZrO₂.

1.4 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 введением линейных уравнений!

Метод Ритвельда – это практически всегда нелинейный МНК.

1.5 Стандартные отклонения. Факторы недоверности.

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

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

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

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

Стандартное отклонение зависит от первой производной функции невязки

Полный аналог аналогичных параметров профильного анализа

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

$$\chi^2 = (GOF)^2 = S^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

«Бреговский R-фактор». Кстати, в методе Ритвельда:

$$R_B = R_I = \frac{\sum_{h,k,l} |I_{hkl}^{эксн} - I_{hkl}^{расч}|}{\sum_{h,k,l} I_{hkl}^{эксн}}$$

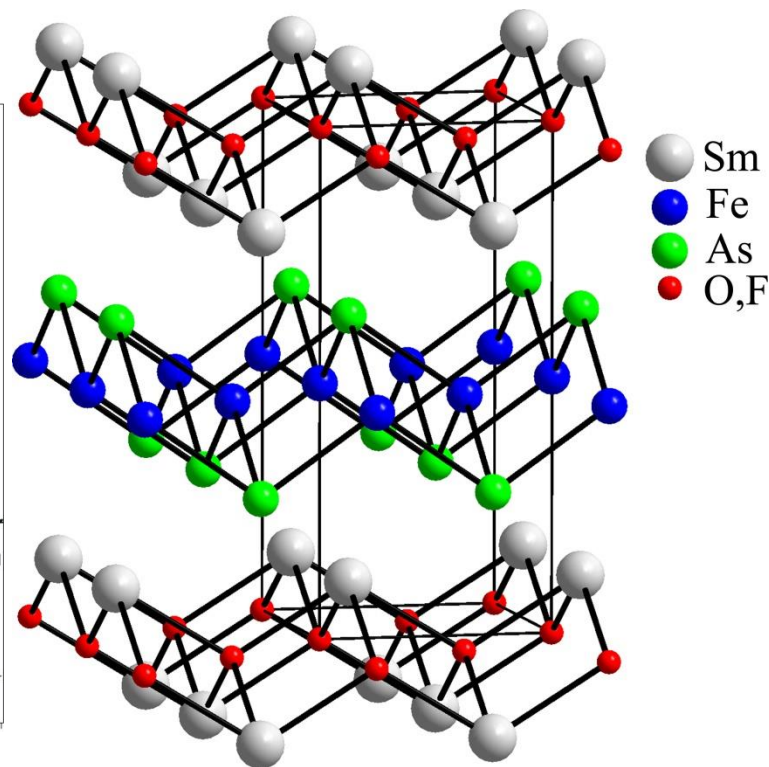
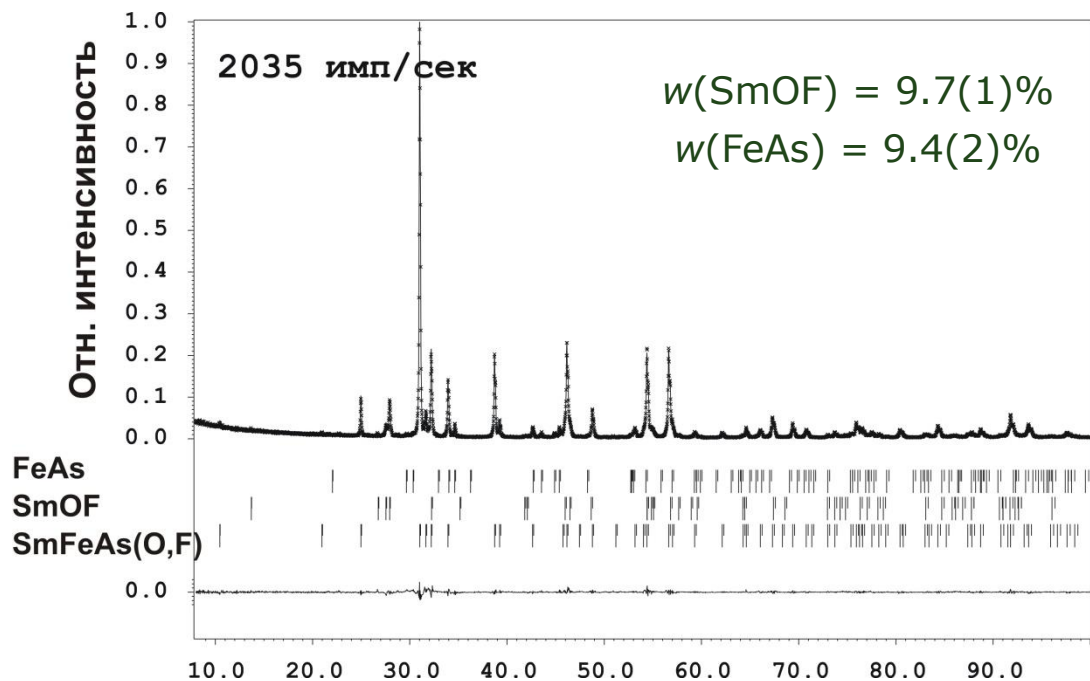
$$I_{hkl}^{эксн}(2\theta) = (I_{эксн}(2\theta) - B(2\theta)) \frac{I_{hkl}^{расч}(2\theta)}{\sum_{hkl} I_{hkl}^{расч}(2\theta)}$$

1.5 Философия уточнения

1. Ваша цель – узнать больше об объекте исследования.
2. Вашей целью не является(!) хорошее описание экспериментальных данных! Это важная характеристика процесса, но не главная!
3. Физическая достоверность модели важнее качества описания дифрактограммы.
4. Пока у Вас есть расхождения «теория/эксперимент» – есть что уточнять. Как только все идеально – Вы молодец! Но уточнять уже больше нечего, и новых данных о системе Вы не получите.
5. Как только Вы включаете в уточнение параметр, физического смысла которого Вы не понимаете – Вы сошли с безопасного участка.

1.6 Результаты уточнения кристаллической структуры.

Высокотемпературный сверхпроводник SmFeAs(O,F)



$R_I = 1.5\%$!

$P4/nmm$
 $a = 3.93401(4) \text{ \AA}$
 $c = 8.4852(2) \text{ \AA}$

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				

2. Методы ЛеБеля и Паули.

Необходимы для расчетов $|F|$ для последующего решения структуры!

Паули:

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

При этом $|F_{hkl}|^2$ – варьируемые параметры!

ЛеБель:

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

При этом $|F_{hkl}|^2$ – неизменны в цикле МНК!

Интенсивности рассчитываются по аналогии с

$$I_{hkl}^{эксн}(2\theta) = (I_{эксн}(2\theta) - B(2\theta)) \frac{I_{hkl}^{расч}(2\theta)}{\sum_{hkl} I_{hkl}^{расч}(2\theta)}$$

При начальном единичном приближении.

Не являются методами уточнения структуры!