



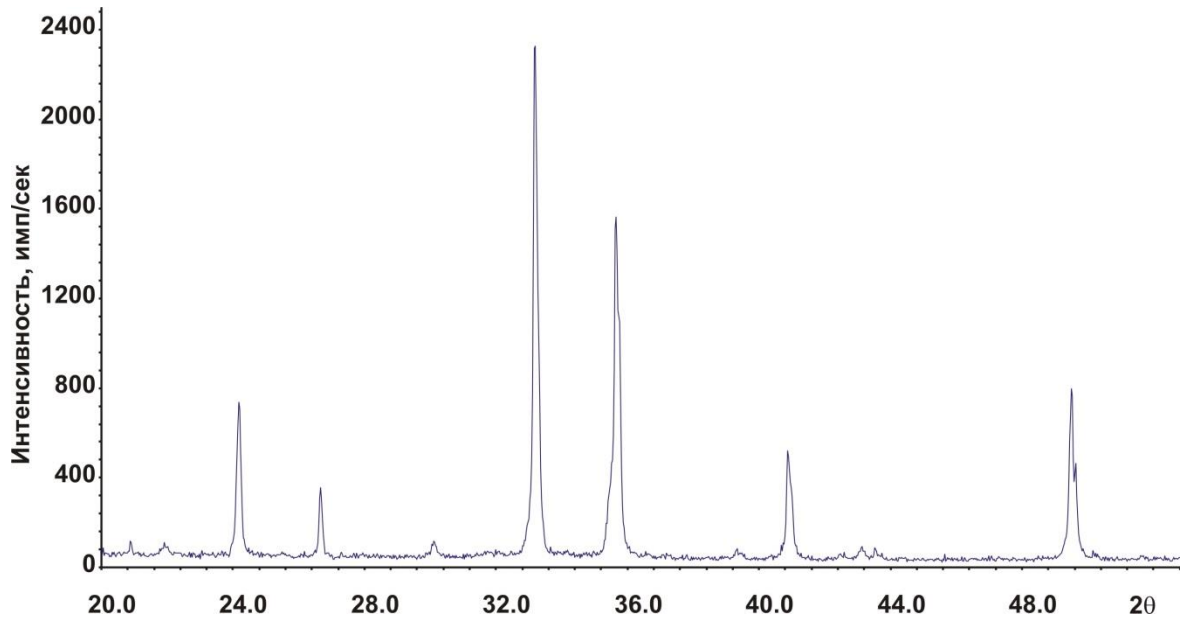
Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Обработка дифрактограмм. Профильный анализ.

Содержание

- 1. Общий вид дифрактограммы.**
- 2. Профильный анализ.**

1. Общий вид дифрактограммы.

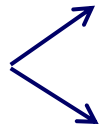


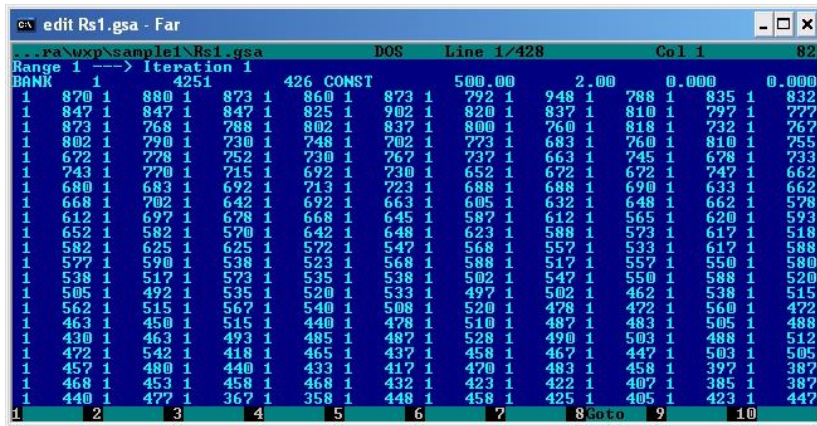
Дифрактограмма: $I_{\text{exp}}(2\theta)$

2θ	I , имп/сек
20	64.48
20.03	58.92
20.06	86.71
20.09	54.47
...	...
24.11	380.21
24.14	638.69
24.17	738.74
24.2	705.39
24.23	511.4
24.26	361.31
...	...
53	31.13

Определение положения и интенсивности
дифракционных максимумов (рефлексов) –
ключ к фазовому анализу, индцированию, подбору
структурной модели и т.д.

1.1 Форматы дифракционных данных. Конвертирование данных

Форматы данных  Текстовые (ASCII)
Двоичные (binary)



edit Rs1.gsa - Far

...ra\exp\sample1\Rs1.gsa DOS Line 1/428 Col 1 82

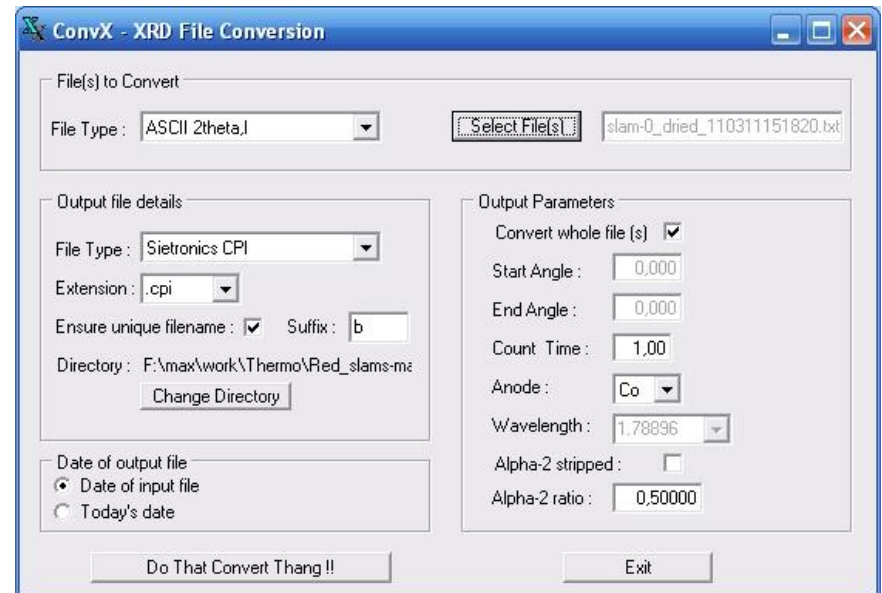
Range 1 ---> Iteration 1

BANK 1 4251

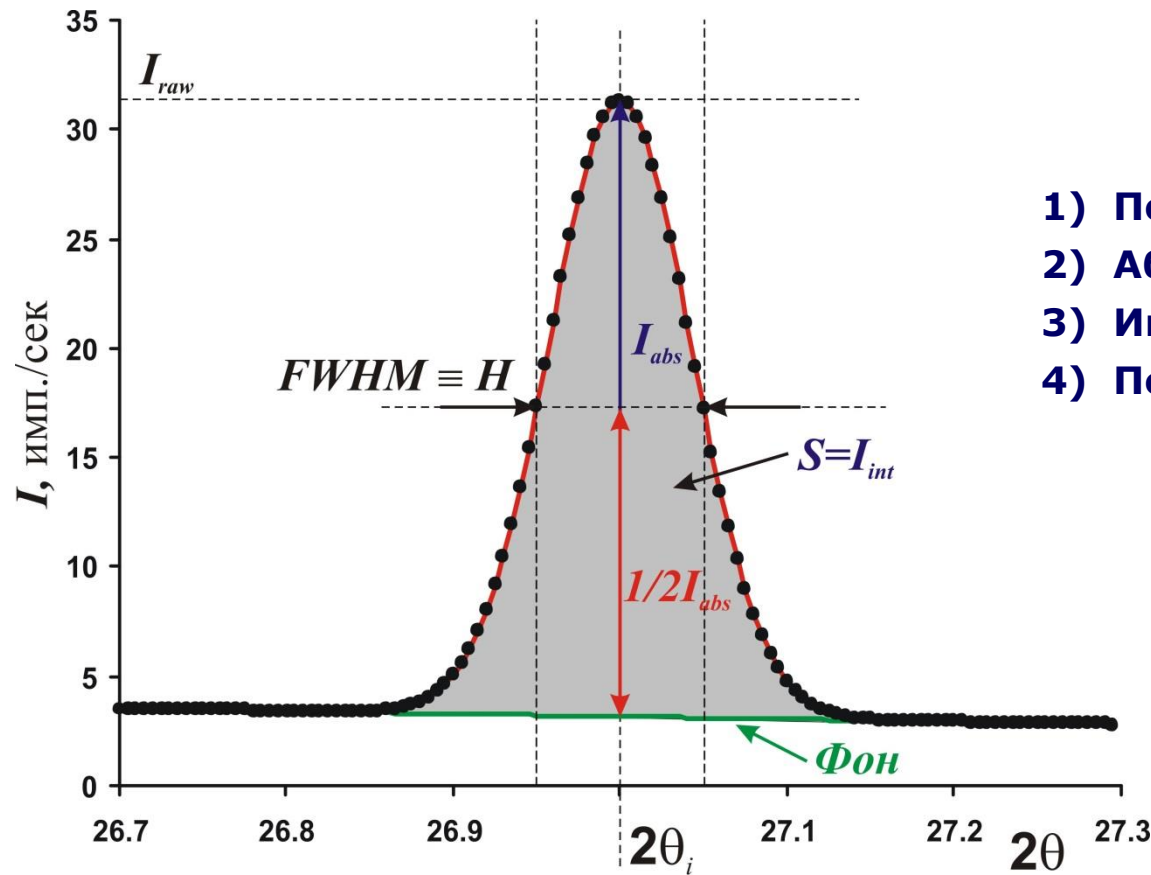
1	870	1	880	1	873	1	860	1	873	1	792	1	948	1	788	1	835	1	832
1	847	1	847	1	847	1	825	1	902	1	820	1	837	1	810	1	797	1	777
1	873	1	768	1	788	1	802	1	837	1	800	1	760	1	818	1	732	1	767
1	802	1	790	1	730	1	748	1	702	1	773	1	683	1	760	1	810	1	755
1	672	1	778	1	752	1	730	1	767	1	737	1	663	1	745	1	678	1	733
1	743	1	770	1	715	1	692	1	730	1	652	1	672	1	672	1	747	1	662
1	680	1	683	1	692	1	713	1	723	1	688	1	688	1	690	1	633	1	662
1	668	1	702	1	642	1	692	1	663	1	605	1	632	1	648	1	662	1	578
1	612	1	697	1	678	1	668	1	645	1	587	1	612	1	565	1	620	1	593
1	652	1	582	1	570	1	642	1	648	1	623	1	588	1	573	1	617	1	518
1	582	1	625	1	625	1	572	1	547	1	568	1	557	1	533	1	617	1	588
1	577	1	590	1	538	1	523	1	568	1	588	1	517	1	557	1	550	1	580
1	538	1	517	1	573	1	535	1	538	1	502	1	547	1	550	1	588	1	520
1	505	1	492	1	535	1	520	1	533	1	497	1	502	1	462	1	538	1	515
1	562	1	515	1	567	1	540	1	508	1	520	1	478	1	472	1	560	1	472
1	463	1	450	1	515	1	440	1	478	1	510	1	487	1	483	1	505	1	488
1	430	1	463	1	493	1	485	1	487	1	528	1	490	1	503	1	488	1	512
1	472	1	542	1	418	1	465	1	437	1	458	1	467	1	447	1	503	1	505
1	457	1	480	1	440	1	433	1	417	1	470	1	483	1	458	1	397	1	387
1	468	1	453	1	458	1	468	1	432	1	423	1	422	1	407	1	385	1	387
1	440	1	477	1	367	1	358	1	448	1	458	1	425	1	405	1	423	1	447

Стандартное ПО для конвертации форматов:

- Xfit
- Powder4
- PowdII...



1.2 Дифракционный максимум (рефлекс).



Как определить все эти
параметры с высокой
точностью?

**Основные параметры
рефлекса:**

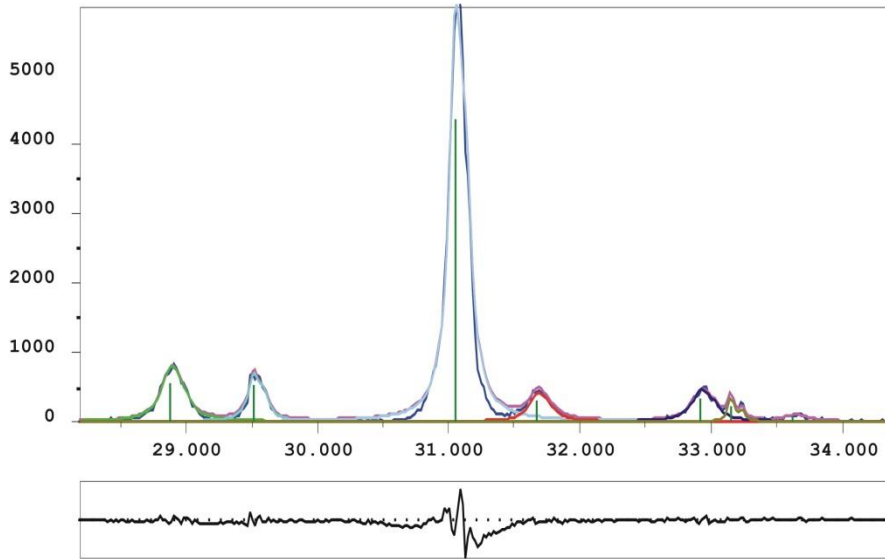
- 1) Положение $2\theta_i$
- 2) Абсолютная интенсивность I_{abs}
- 3) Интегральная интенсивность I_{int}
- 4) Полуширина $FWHM$ (или H)

**Положение рефлекса -
положение его центра
тяжести!**

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

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

2. Профильный анализ



Профильный анализ –
определение
положения и
интенсивностей
дифракционных максимумов
(рефлексов)

Дифрактограмма: $I_{\text{exp}}(2\theta)$

Профильный анализ:

$$I_{\text{theor}}(2\theta) = B(\theta) + \sum_i P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta)$$

Цель уточнения:

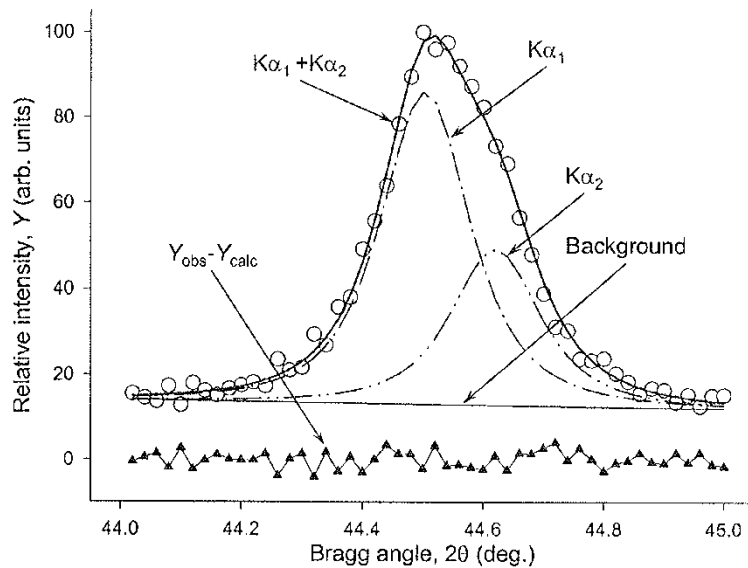
$$\min \Phi = \sum_{k=1}^{k=N} w_k (I_{\text{exp}}^k - I_{\text{theor}}^k)^2$$

$$w_k = 1/I_{\text{exp}}, k \text{ — номер точки}$$

Уточняемые параметры:

- **Функция фона $B(2\theta)$ – полином**
- **Вид профильной функции $P(2\theta - 2\theta_i, H, I)$**
- **Положение $2\theta_i$ для каждого рефлекса i**
- **Полуширина $FWHM_i$ для каждого рефлекса i**
- **Интенсивность I_i для каждого рефлекса i**

2.1 Профильный анализ. Форма рефлекса.



Форма рефлекса может быть описана строго:

$$PSF(2\theta) = \Omega(2\theta) \otimes \Lambda(2\theta) \otimes \Psi(2\theta) + B(2\theta)$$

где:

- ***PSF*** – Peak Shape Function
- ***B*(2θ)** – функция фона
- ***Ω*(2θ)** – Инструментальная функция
- ***Λ*(2θ)** – Спектр источника (например $K\alpha_{1+2}$)
- ***Ψ*(2θ)** – Функция образца

Обычно для исключения процедуры свертки используют аппроксимирующие аналитические функции:

- **Функция Гаусса**
- **Функция Лоренца**
- **Функция Войта (псевдо-Войт)**
- **Функция Пирсона**

2.2 Аппроксимирующие функции.

Обычно профильные функции нормированы на 1, тогда:

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

Отсюда интенсивность рефлекса $\equiv$ площадь рефлекса.

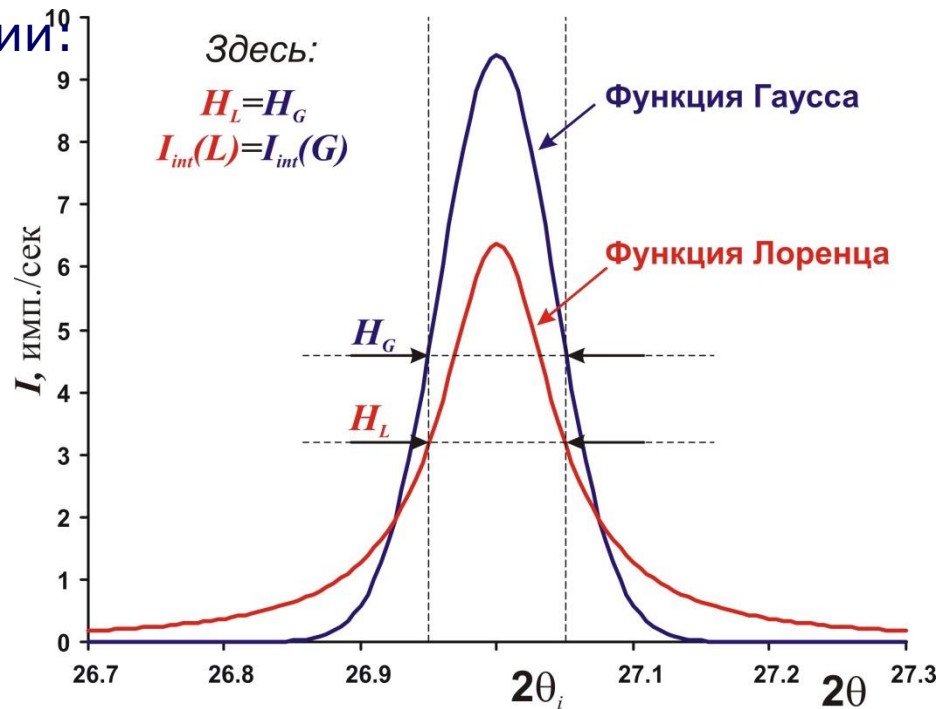
Базовые аппроксимирующие функции:

Функция Гаусса:

$$G(x) = \frac{C_G}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2), C_G = 4 \ln 2$$

Функция Лоренца:

$$L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}, C_L = 4$$



«Хвосты» $L(x)$ намного «длиннее»!

2.2 Аппроксимирующие функции.

Зачастую необходимо использовать промежуточные функции:

Функция Войта (псевдо-Войт, PV):

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

Функция Пирсона (Pearson VII):

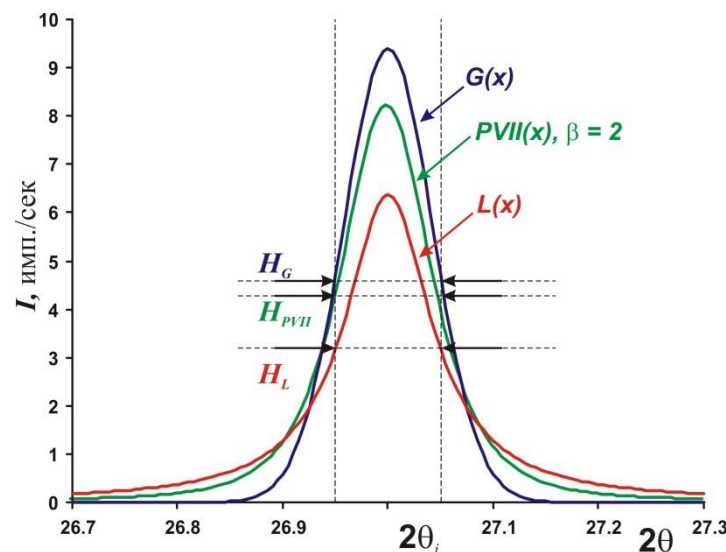
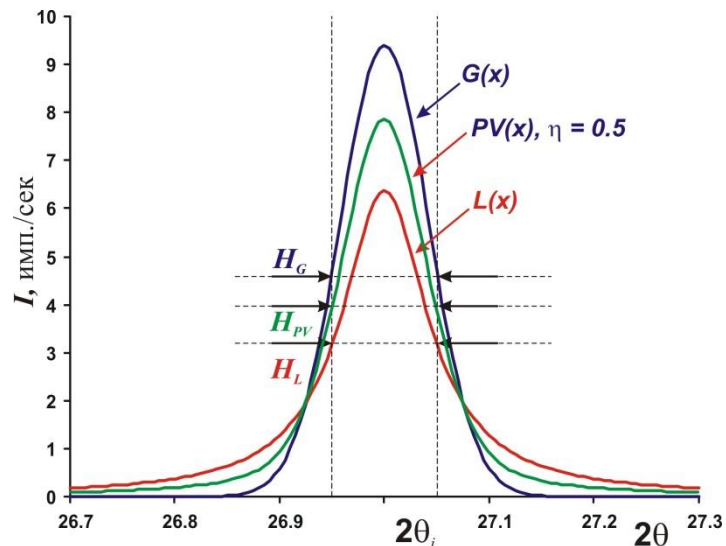
$$PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta},$$

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

При этом:

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

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



2.2 Аппроксимирующие функции.

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

Простейший метод учета асимметрии:

$$P_{asym} = P \times \left(1 - \alpha \frac{x \times |x|}{\tan \theta} \right) \quad \text{или несколько более сложный метод FCJ (Finger-Cox-Jephcoat)}$$

Split-PVII(x): учет асимметрии рефлекса:

Для правой и левой частей пика
отдельно уточняются:

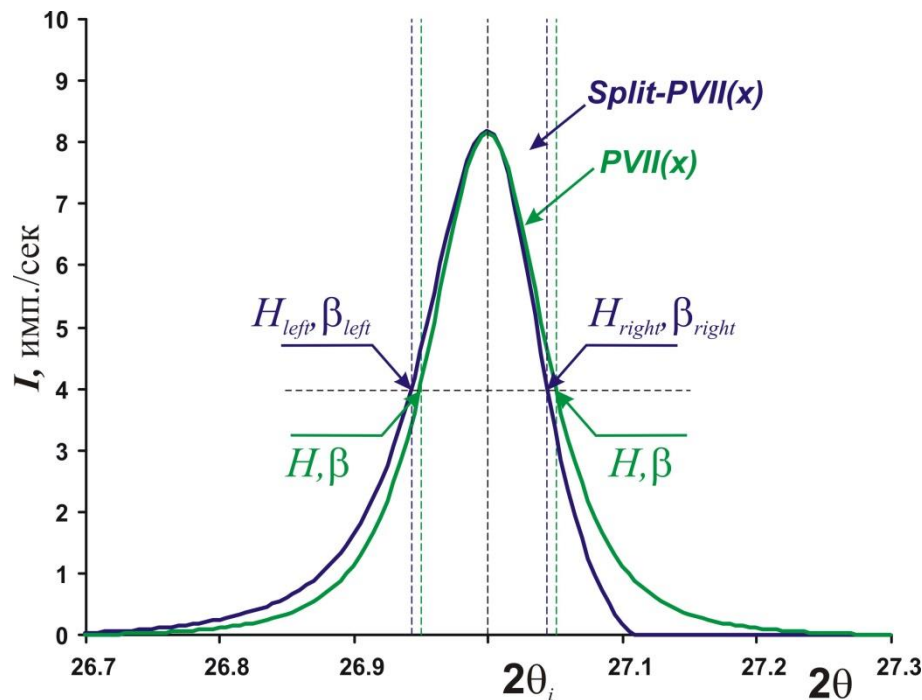
H_{left} и H_{right}

Обычно:

β_{left} и β_{right}

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

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



2.2 Аппроксимирующие функции.

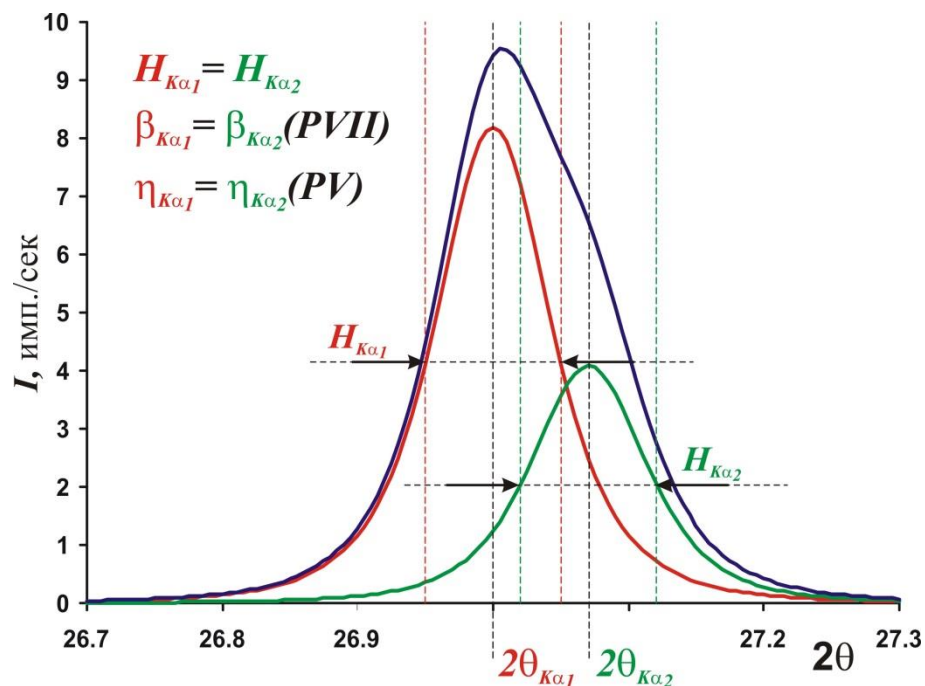
При работе с полихроматическим излучением профильная функция усложняется:

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

При этом положения рефлексов связаны друг с другом:

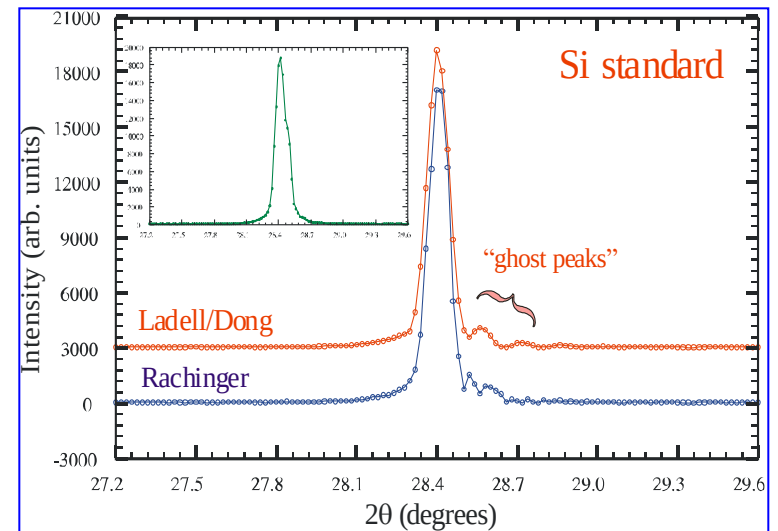
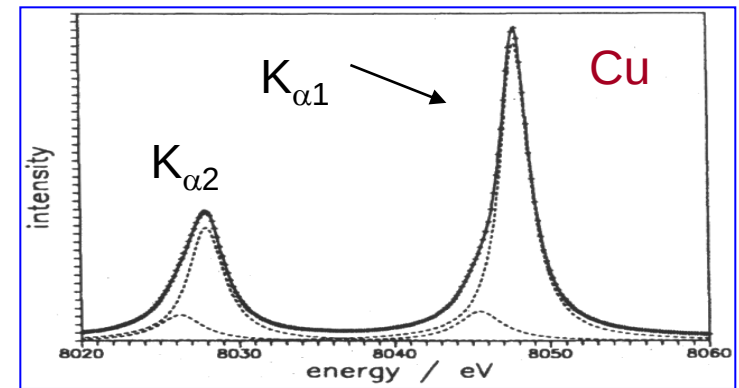
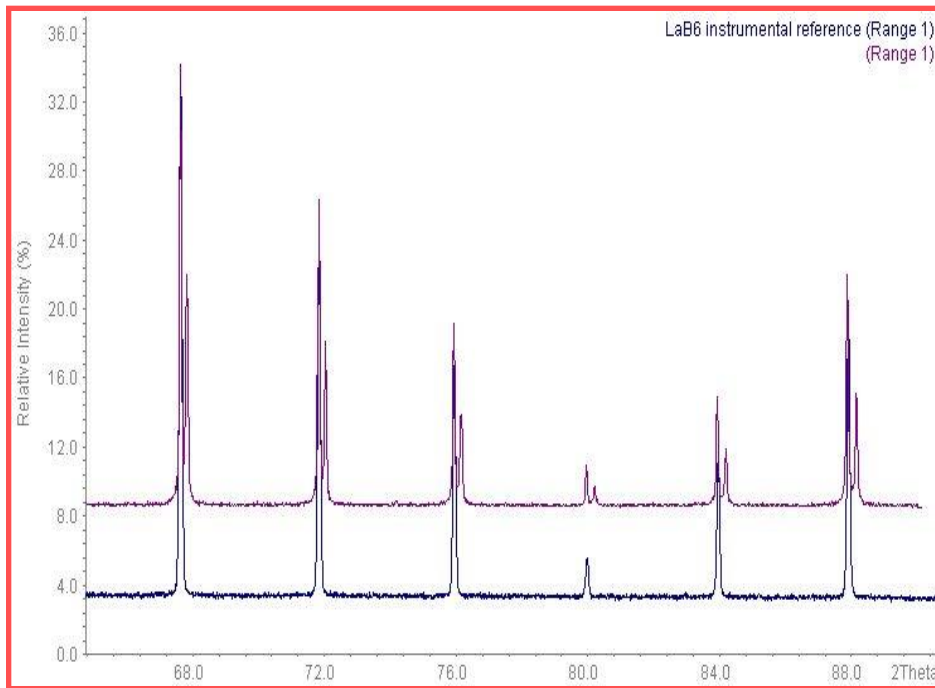
$$\frac{\sin \theta_{\alpha_1}}{\sin \theta_{\alpha_2}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1.5406 \text{ \AA}}{1.5443 \text{ \AA}} = 0.9976$$

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



2.2 Аппроксимирующие функции.

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



2.2 Аппроксимирующие функции.

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

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

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

Для функции PV:

$$\eta = \eta_0 + \eta_1(2\theta) + \eta_2(2\theta)^2$$

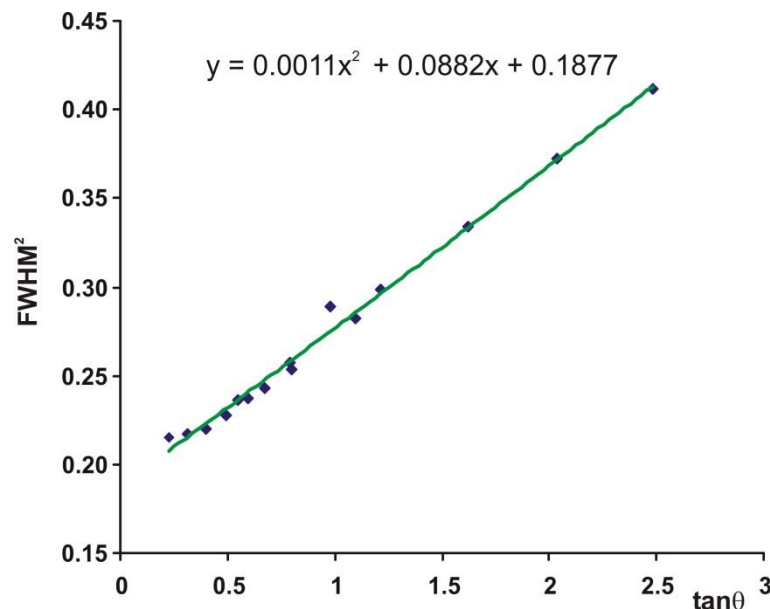
Для функции PVII:

$$H_{PVII} = \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta}$$

$$\beta = \beta_0 + \beta_1 / 2\theta + \beta_2 / (2\theta)^2$$

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

Зависимость Кальотти

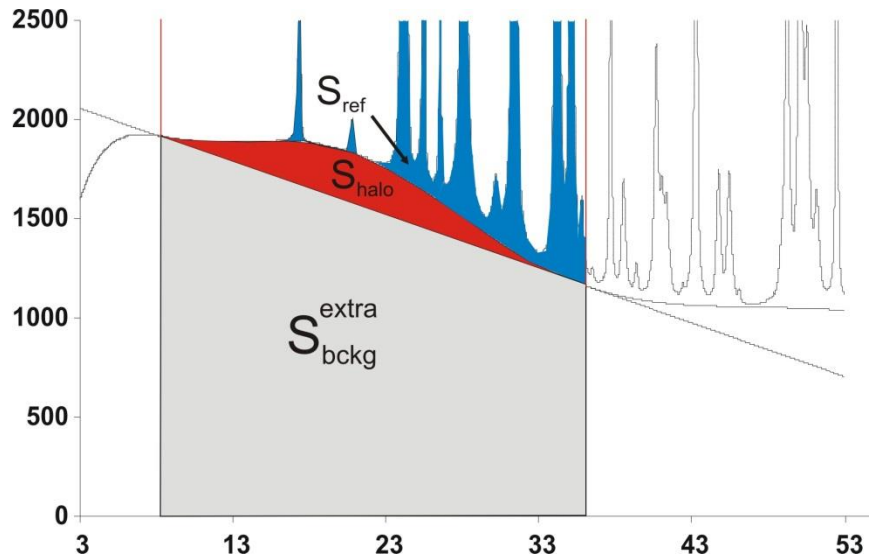


Обычно при использовании PV принимают:

$$H = f(H_G, H_L)$$

$$\eta = f(H_G, H_L)$$

2.3 Уточнение фона



Как определить
необходимость/
достаточность степени n ?

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

Фон обычно уточняют в виде
гладкого полинома степени n

Варианты полиномиальных функций:

- Обычный полином
($a_0 + a_1 \tan \theta + \dots$)
- Полиномы Чебышева
- Полиномы Лежандра
- Cos-GSAS полиномы
- Все они хороши (особенно для простого фона).

В WinXPow – полиномы
Чебышева и простые
степенные. Число
коэффициентов 1 – 10.

2.4 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 $\mathbf{A}$, $\mathbf{y}$

$\mathbf{A}$

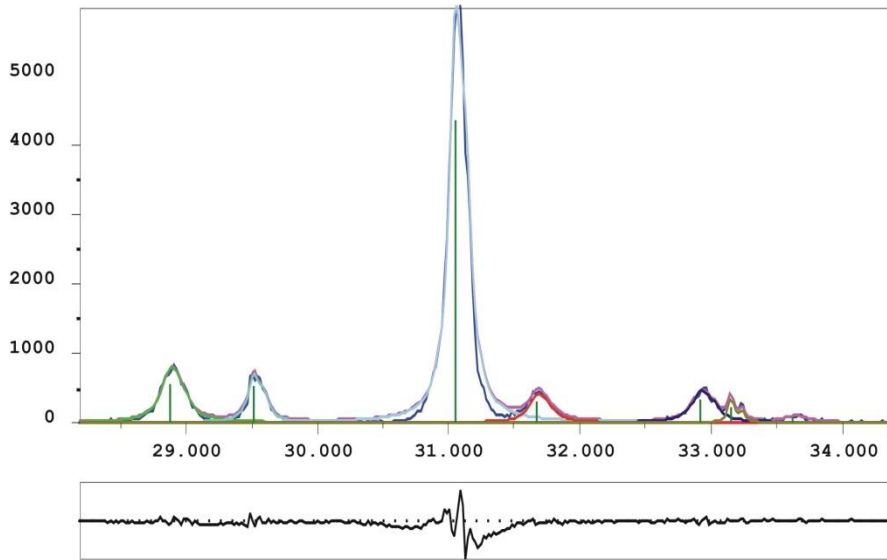
$\Delta \mathbf{x}$

$\mathbf{y}$

**Задача линеаризуется, но
зачастую нестабильна из-за
корреляций!**

Иные методы решения вариационной задачи (*Genesis, Maximal Entrophy*) –
нормальная практика в профильном анализе

2.5 Критерии качества анализа



Наилучшая оценка качества уточнения
– по виду разностной дифрактограммы!

Критерии качества

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

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

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

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

Для качественной рентгенограммы $R_p \sim 1 - 3 \%$, $\chi^2 = 0.8 - 2$

2.6 Некоторые практические аспекты.

1. Оптимальный выбор профильной функции зависит от типа дифрактометра.

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

2. При нестабильности задачи:

Уменьшайте область уточнения.

По очереди фиксируйте переменные

Разбивайте рефлексy на группы

Уточняйте полуширину с угловой зависимостью (аккуратно!)

Проверьте фон!

3. Не всегда, но часто – правильное число рефлексов в широком максимуме = лучшая сходимость

4. Асимметрию на первых этапах не уточняйте.

5. Лучший критерий качества анализа – разностная дифрактограмма.

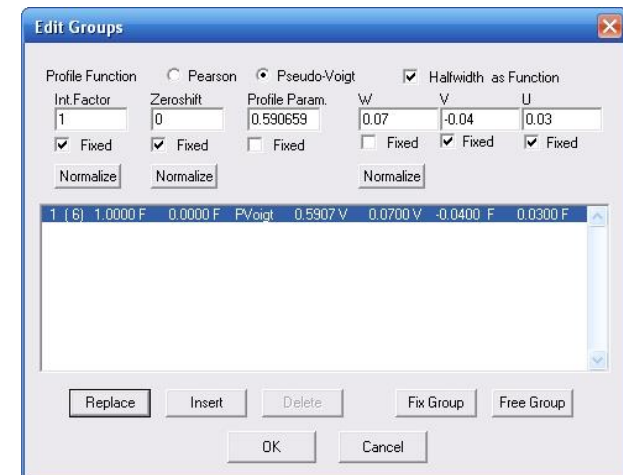
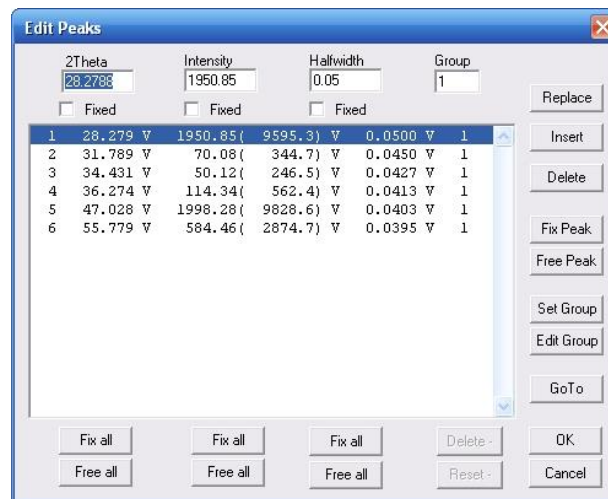
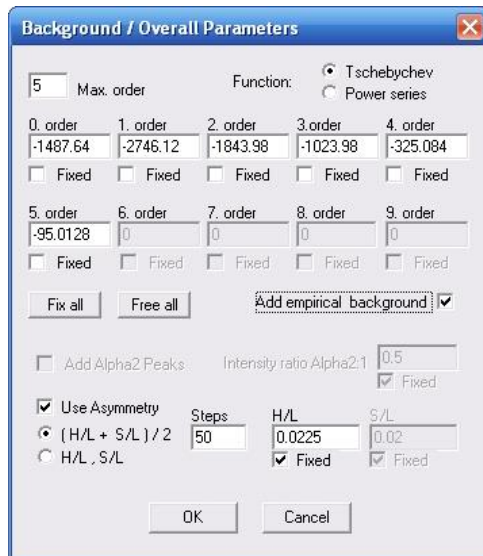
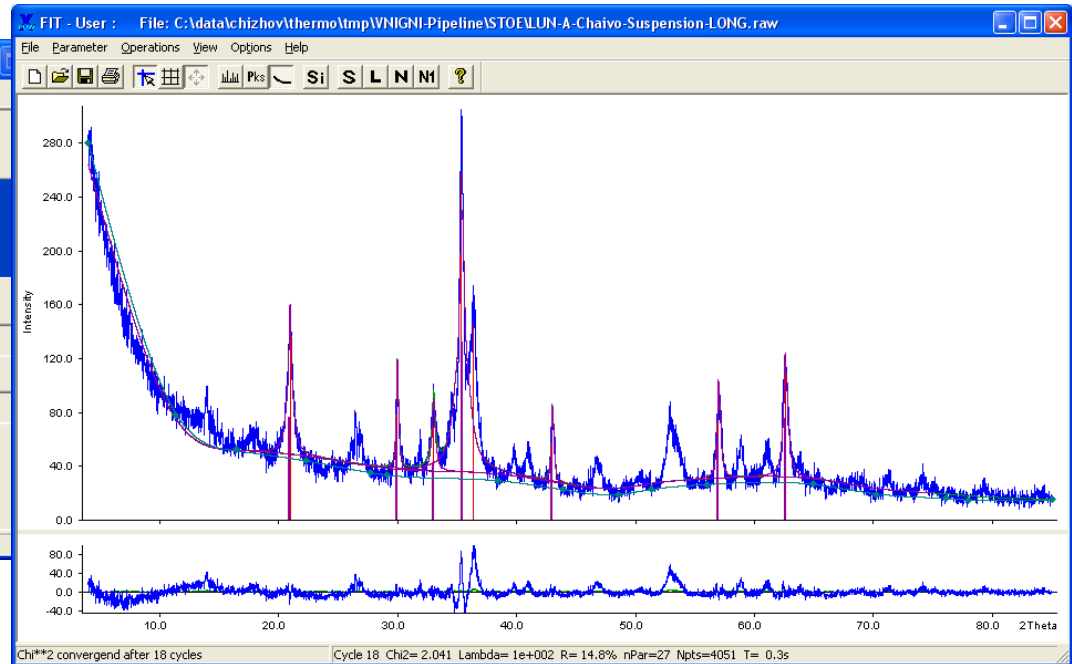
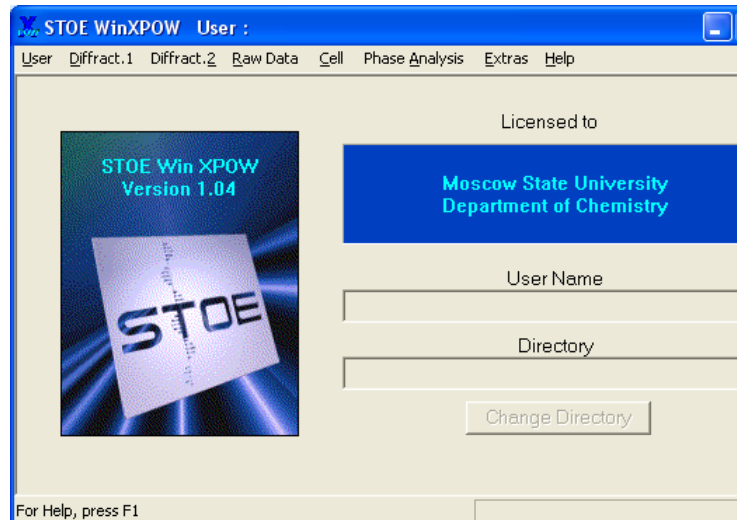
2.6 Некоторые практические аспекты.

Результат профильного анализа (файл *.pft в WinXPow)

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

1. Межплоскостное расстояние
2. Угол 2θ
3. Относительная интенсивность (%)
4. Абсолютная интенсивность (в максимуме, за вычетом фона)
5. Интегральная интенсивность
6. Полуширина
7. Индексы h,k,l – после индицирования ☺

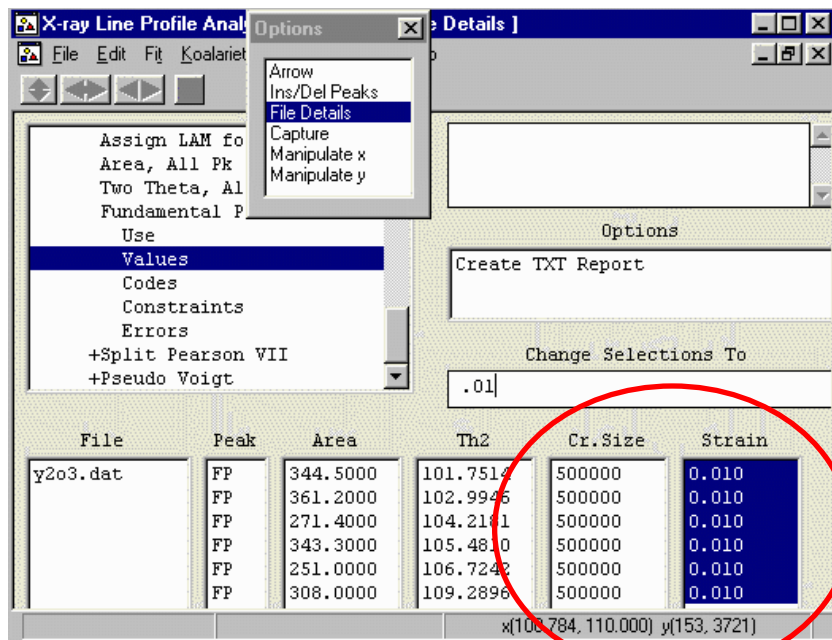
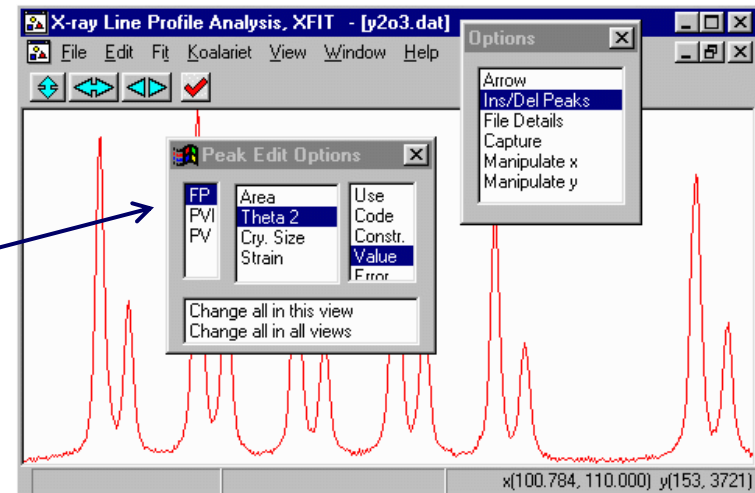
Пример 1: комплекс STOE WinXPow



Пример 2: программа Xfit

Позволяет делать экспресс-оценку
микроструктурных параметров

Выбор
профильной функции
(FP =
фундаментальные
параметры)



Conclusion + a piece of advice

Самое важное в профильном анализе – практический опыт.

