

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РИТВЕЛЬДА
ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПОРОШКОВОЙ
ДИФРАКТОМЕТРИИ**

М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова

Учебное пособие

Санкт-Петербургский университет

2016

Содержание

Введение

1. Метод Ритвельда. Теоретические основы.....	6
1.1. Основное уравнение метода Ритвельда.....	6
1.2. Способы описания фона.....	8
1.2.1. Интерполяция между выбранными точками.....	8
1.2.2. Аналитическая функция.....	9
1.3. Профильная функция для описания рентгеновского максимума.....	10
1.4. Асимметрия.....	12
1.5. Преимущественная ориентация (текстура).....	13
1.6. Структурный и температурный факторы.....	14
1.7. Факторы Лоренца и поляризации.....	15
1.8. Фактор повторяемости	16
1.9. Факторы расходимости / <i>R</i> -factors.....	17
1.10. Погрешности.....	18
2. Метод Ритвельда. Последовательность уточнения	19
2.1. Выбор стартовой модели.....	19
2.2. Порядок уточнения.....	21
2.3. Корреляционная матрица. Понятие глобального и ложного минимума	23
2.4. Окончание уточнения. Критерии правильности уточнения.....	24
3. Введение в программу FULLPROF.....	25
4. Метод Ритвельда в программе TOPAS.....	38
4.1. Уточнение кристаллической структуры однофазного образца.....	39
4.2. Программа Топас для количественного фазового анализа многофазной смеси	48
4.2.1. Количественный анализ многофазной смеси без стандарта.....	51
4.2.2. Количественный анализ многофазной смеси с использованием стандарта (spike phase) в присутствии аморфной составляющей.....	56
5. Метод Ритвельда в программе RietToTensor.....	58
5.1. Окно «Уточнение структуры».....	60
5.2. Окно «Зависимость параметров элементарной ячейки» и окно «Расчет тензора».....	63
Заключение.....	/.....65
Литература.....	66

Введение

Рентгенодифракционный анализ материалов является стандартным методом идентификации фаз и характеристики поликристаллических материалов. Исследование же атомной структуры подавляющего большинства кристаллических веществ выполнялось до недавнего времени методом монокристалльного дифракционного анализа с использованием рентгеновского излучения. Однако во многих случаях получение монокристалльных образцов, например, глинозёмов, оксидов железа, некоторых замещённых цеолитов и других для изучения их дифракционным методом является весьма сложной и трудоёмкой задачей. Иногда требуется исследовать именно мелкокристаллические фракции, поскольку кинетика химических и физических процессов (ионный обмен, сорбция, спекание и др.) в них отличается от таковой в крупных кристаллах. Более того иногда важным оказывается изучение кристаллической структуры с учетом физических особенностей поликристаллов: областей когерентного рассеяния – размера кристаллитов и наличие микронапряжений – дефектов, вызывающих уширение линий, текстуры в монолитном поликристаллическом образце – преимущественной ориентировки кристаллов в керамике и металлических образцах, приводящей к резкому изменению интенсивности пиков и т. п.

С точки зрения физики дифракционный анализ монокристаллов и поликристаллов эквивалентны. Основной причиной, почему дифракционный анализ порошков ранее не применялся для изучения атомного строения веществ, является проблема перекрывания дифракционных пиков, которая обусловлена одномерным характером порошковых данных, и отсюда трудности измерения индивидуальных интенсивностей брэгговских отражений. В последние десятилетия наметился значительный прогресс в решении этих проблем. Во-первых, большое применение в экспериментальной практике нашли автоматические дифрактометры. Во-вторых, разработаны алгоритмы по крайней мере частично решающие проблему перекрывания пиков. В настоящее время используются два подхода для получения структурной информации из порошковых данных. На начальной стадии обоих подходов необходимо определение параметров элементарной ячейки и сингонии кристалла.

1. *Метод выделения интенсивностей.* Первый из подходов – метод экстракции интенсивностей по Ле-Бойлу (LeBail, 2005), созданный в развитие метода Паули (Pawley 1981), находит интенсивности индивидуальных брэгговских отражений I_{hkl} , раскладывая дифрактограмму в ряд по профильным функциям отдельных рефлексов.
2. *Метод Ритвельда* впервые был использован для уточнения структуры по порошковым данным, полученным с помощью нейтронного излучения, в работах Ритвельда (Rietveld, 1967, 1969). Принцип метода состоит в том, чтобы

использовать независимые измерения интенсивности в каждой точке дифрактограммы, описывая профиль линии с использованием аналитических функций, вместо использования интегральной интенсивности рефлексов. Параметры функций, включающие структурные, приборные и другие характеристики, уточняются с помощью нелинейного метода наименьших квадратов.

В настоящем пособии кратко изложены основы метода Ритвельда и его возможности, рекомендуемая последовательность уточнения параметров и методика работы с некоторыми из программ. Особое внимание уделено количественному фазовому анализу многофазных смесей, что важно для описания и количественной оценки как минералогических проб, так и результатов синтеза. Дополнительным преимуществом метода является возможность уточнения структуры нескольких кристаллических фаз в гетерогенных образцах. Для описания выбраны распространенные некоммерческая и коммерческая программы FULLPROF и TOPAS соответственно. Поскольку авторы занимаются исследованиями в условиях переменных температур, то предлагается также программа RietToTensor, в которой удобно обрабатывать данные, полученные при различных температурах методом терморентгенографии.

Предполагается, что читатель знаком с теоретическими основами рентгеновской дифракции, рентгеноструктурного анализа и методами порошковой рентгеновской дифракции и имеет практические навыки работы с соответствующими вычислительными программами и базами данных: а) обработкой экспериментальных рентгенодифракционных данных (дифрактограммы), получаемых на автоматическом рентгеновском дифрактометре от поликристаллического препарата; б) идентификацией фаз и выполнением рентгенофазового анализа гетерофазных образцов; в) уточнением индентирования дифракционных пиков; г) определением параметров кристаллической решетки исследуемого вещества. С целью ознакомления с аппаратурой рентгеновской дифрактометрии, методиками проведения эксперимента и решения перечисленных выше задач можно рекомендовать читателю обратиться к следующим учебникам и монографиям (Франк-Каменецкий, 1983; Modern Powder Diffraction. Rev. Mineral., 1989; Пущаровский, 2000; Шепелев, 2004; и др.).

Не менее важным является знание основ кристаллографии и кристаллохимии: необходимо иметь представление о симметрии, пространственных группах, эквивалентных позициях, занимаемых атомами, и т. п.; без этих основ невозможно корректное уточнение и описание кристаллической структуры.

Рекомендуемая литература включает обобщающие источники (учебники, учебные пособия, монографии, обзорные статьи), знакомство с которыми может играть самостоятельную роль в приобщении молодежи к научной работе. К сожалению, практически отсутствует литература по методу Ритвельда на русском языке и большинство учебников приведено на английском языке.

В последние годы в СПбГУ в РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» приобретены современные автоматические дифрактометры для исследования поликристаллов и соответствующие программы, благодаря чему стало возможным осуществлять исследования на современном уровне, в частности уточнять кристаллическую структуру минералов и химических соединений по порошковым данным, нередко в гетерогенных образцах. Решение этой задачи важно при исследовании минералов, поскольку они часто встречаются в поликристаллическом виде в гетерогенных ассоциациях, при этом возможны изоморфные замещения. Все это и побудило авторов к написанию настоящего пособия.

Надеемся, что пособие окажется полезным студентам и аспирантам естественнонаучных факультетов и вузов, а также молодым специалистам, желающим изучить основы метода Ритвельда.

1. Метод Ритвельда. Теоретические основы

В основе метода лежит использование интенсивности (I_i) или количества импульсов в каждой точке дифракционной картины (2θ) в качестве независимого измерения вместо интегральной интенсивности рефлекса. Для описания профиля дифракционной линии вводятся аналитические функции, характеризующиеся несколькими дополнительными параметрами, которые уточняются вместе со структурными параметрами. Соответственно, вместо относительно малого количества интегральных интенсивностей дифракционных линий, количество которых, как правило, не позволяет уточнить структурные параметры всех атомов методом наименьших квадратов (МНК)¹, в порошковой дифрактограмме используется большое число независимых измерений. Это позволяет извлечь максимум информации, содержащейся в данных порошкового рентгенодифракционного эксперимента, и уточнить как структурные параметры, так и параметры профиля линии и фона.

В данной главе приводятся основные уравнения, участвующие в уточнении методом Ритвельда. Формулы даны в наиболее простом для понимания виде. Необходимо помнить, что в зависимости от источника излучения, геометрии съемки и уточняемого функционала они могут быть модифицированы в той или иной программе и, по желанию автора программы, приводятся или опускаются в инструкции пользователя. Теоретические и практические советы можно найти в монографиях (Young, 1993; Kern, 1998; Giacovazzo, 1992, 2001, 2012; Dinnebier & Billinge, 2008; и др.)

1.1. Основное уравнение метода Ритвельда

Для уточнения методом Ритвельда используется цифровая рентгенограмма, содержащая значения интенсивности дифракционной картины в зависимости от угла 2θ по точкам. С практической точки зрения удобно пользоваться индексом i для обозначения i -той точки дифрактограммы вместо значения угла 2θ . Тогда можно ввести уравнение

$$2\theta_i = 2\theta_0 + i \cdot \Delta 2\theta, \quad i \in [0, \dots, N-1], \quad (1.1)$$

где $2\theta_0$ – начальный угол съемки, $\Delta 2\theta$ – шаг съемки, i – номер данной точки дифрактограммы, N – общее число точек.

Тогда измеренная в точке i интенсивность y состоит из двух составляющих.

¹Напомним читателю, что для уточнения одного параметра МНК желательно иметь около 10 измерений, т. е. даже при наличии сотни наблюдаемых рефлексов можно уточнить не более 10–15 параметров, что означает корректное уточнение координат и изотропного фактора смещения (x, y, z, B_{iso}) только трех / четырех атомов.

$$y_i (\text{эксп.}) = y s_i (\text{эксп.}) + y b_i (\text{эксп.}), \quad (1.2)$$

где $y_i (\text{эксп.})$ – наблюдаемая интенсивность в точке i

$y s_i (\text{эксп.})$ – интенсивность, определяемая структурой в точке i

$y b_i (\text{эксп.})$ – интенсивность фона в точке i

Тогда N дискретных значений интенсивности описываются с помощью некой модельной функции с количеством уточняемых параметров M ($M \ll N$). Она определяется довольно сложным образом из модели прибора и модели кристаллической структуры:

$$y_i (\text{выч.}) = y_i (\text{прибор} + \text{структура})$$

Компоненты этой модельной функции, делающие вклад в расчетную интенсивность y_{ci} в точке i дифрактограммы, собственно и составляют базовое уравнения для уточнения структуры методом Ритвельда:

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}, \quad (1.3)$$

где :

s	-	фактор шкалы
$LP(2\theta_{hkl})$	-	фактор Лоренца и поляризации в позиции рефлекса hkl
M_{hkl}	-	фактор повторяемости плоскости hkl
F_{prof}	-	профильная функция рефлекса hkl в точке i
$ F_{hkl} ^2$	-	структурный фактор рефлекса hkl
P_{hkl}	-	текстурный параметр плоскости hkl
A	-	фактор поглощения
y_{bi}	-	интенсивность фона в точке i

Для оптимальной сходимости разность экспериментальной и вычисленной интенсивности минимизируем нелинейным методом наименьших квадратов:

$$\sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \rightarrow \min, \quad \text{где } w_i - \text{весовой фактор в точке } i.$$

Весовой фактор w_i можно представить как обратную дисперсию (среднеквадратичное отклонение) измеренной интенсивности в точке i , где статистическая ошибка отдельного измерения $y_i (\text{эксп.})$ считается подчиняющейся распределению Пуассона:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i(obs)}; \quad \sigma_i = \sqrt{y_i(obs)} = \sqrt{Z \cdot t},$$

где

Z – число импульсов в секунду

t – время в точке i .

1.2. Способы описания фона

Важным моментом для успешного уточнения структуры является четкое разделение интенсивности рефлекса и интенсивности фона. В некоторых случаях рассеивание фона, как нежелательная компонента дифрактограммы, может быть проигнорирована или вовсе удалена. Это может быть справедливо тогда, когда фон не является свойством исследуемого вещества. Но в обычном случае аккуратное описание фона является важным пунктом при описании профиля. До сих пор не существует универсальной модели описания фона, которая подходила бы для любого случая: либо слишком мало, либо слишком много интенсивности идет на фон, что приводит к искажению интегральной интенсивности рефлекса и дальнейшим искажениям тепловых факторов и заселенностей позиций. Особенно сложно дается описание высокого фона, вызванного различными факторами.

Ниже перечислены факторы, которые могут влиять на повышение фона:

- Рассеяние в окружении образца (воздух, держатель образца, неудачно подобранные щели на рентгеновской трубке и т.д.)
- Вторичная флюоресценция из-за неправильно выбранного излучения
- Недостаточная кристалличность исследуемой пробы
- Аморфная составляющая в изучаемом образце
- и т. д.

Для описания фона в точке i дифрактограммы существует множество подходов, основные описаны ниже:

1.2.1. Интерполяция между выбранными точками

Широко распространенный в прошлом подход состоит в описании фона с помощью линейной, квадратичной или кубической интерполяции между определенными пользователем вручную точками фона. Такая методика оптимально работает для высоко-симметричных соединений с небольшими параметрами

решетки, для которых легко определить фон в областях, где рефлексы не перекрываются между собой. Для низкосимметричных веществ найти такую область практически невозможно, особенно в дальнеугловой области съемки, поэтому интерполяция в данном случае не используется.

Усовершенствованный способ интерполяции определенных вручную точек фона используется в программе FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 1993):

$$y_{bi,calc} = A \cdot y_{bi,obs} \cdot [(1 + C) \cdot 2\theta + D] + B, \quad (1.4)$$

где

$y_{bi,calc}$ – рассчитанная интенсивность фона в точке i

$y_{bi,obs}$ – экспериментальная интенсивность фона в точке i , определенная вручную

A, B, C, D – уточняемые параметры

1.2.2. Аналитическая функция с уточняемыми параметрами

Долгое время было распространено использование полинома n -го порядка с переменным началом счета:

$$y_{bi} = \sum_{n=0}^n B_n \cdot \left[\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right]^n, \quad (1.5)$$

где

B_n коэффициенты полинома

$BKPOS$ начало счета в градусах 2θ

n степень полинома

Как правило, число коэффициентов полинома ограничено (например, в FULLPROF это число равно 12). Полином хорошо работает во многих случаях при моделировании незначительно волнообразного фона, но не является достаточно гибкой для описания фона большой кривизны и не имеет под собой никаких физических основ. Полином Чебышева, используемый в программе TOPAS, не имеет ограничений по числу коэффициентов, и может быть использован для описания очень сложных вариантов кривизны фона. К сожалению, на данный момент не существует универсального способа описания фона для количественного анализа смеси аморфной и кристаллической фаз. В таком случае пользуются либо методом подмешивания известного количества эталонного кристаллического вещества или довольствуются полуколичественной оценкой (больше-меньше) относительного количества аморфной составляющей.

1.3. Профильная функция для описания рентгеновского максимума

Если представить, что гониометр дифрактометра имеет бесконечно узкие щелевые устройства и изучаемое вещество имеет идеальную кристаллическую решетку, состоящую из больших кристаллитов, то полученная дифрактограмма представляла бы собой набор δ -функций, положение которых определяется углом отражения Брэгга-Вульфа, а высота – интенсивностью отражения. На самом деле профильная функция рентгеновского отражения является сверткой трех функций: инструментальной функции, функции рассеивания рентгеновских лучей и функции, определяемой свойствами кристаллической решетки образца. Поэтому рентгеновские отражения имеют ширину, которая складывается из уширения, определяемого геометрией дифрактометра, и уширения, которое связано с напряжениями и дефектами кристаллической решетки образца и степенью его дисперсности, и называются рентгеновскими пиками.

Рентгеновские пики имеют колоколообразную форму (Рис. 1.1) и для их аппроксимации нужны функции, имеющие такую же форму. Есть несколько аналитических функций, которые можно использовать как профильные функции $F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_k)$ для расчета модельной рентгенограммы.

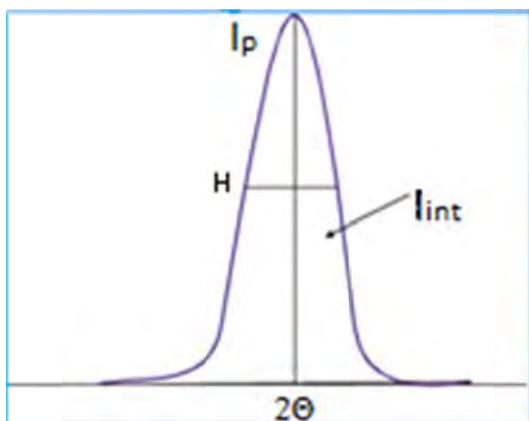


Рис. 1.1. Основные параметры дифракционного максимума
 I_p – интенсивность в максимальной точке пика,
 I_{int} – интегральная интенсивность,
 H – ширина на половине высоты (FWHM – Full Width at the Half of the Maximum)
 2θ – угол Брэгга-Вульфа.

Функция Гаусса (Gaussian)

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{C_0}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]; \quad C_0 = 4 \ln 2$$

Функция Лоренца (Lorentzian)

$$L = \frac{2\sqrt{C_0}}{\pi H_k} \frac{1}{1 + \frac{C_0}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2}; \quad C_0 = 4$$

Функция псевдо-Войта (pseudo-Voigt)

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

Функция Пирсон VII (Pearson VII)

$$P_{VII} = \frac{C_0}{H_k} \left[1 + \frac{4\left(\sqrt[m]{2} - 1\right)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-m}; \quad C_0 = \frac{2\sqrt{m}\left(\sqrt[m]{2} - 1\right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi(m-0.5)}},$$

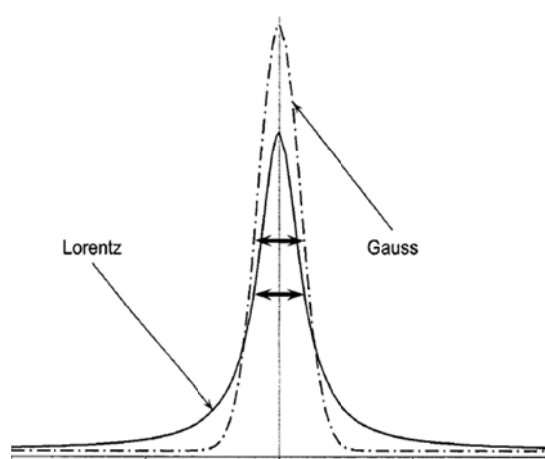
где

$H_k = FWHM$ – ширина k -того пика на половине его высоты (полуширина),

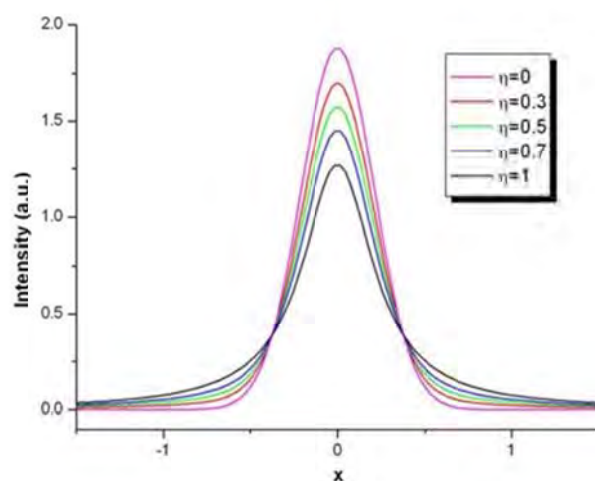
$2\theta_k$ – угол Брэгга-Вульфа в максимальной точке k -того пика (рассчитывается по параметрам элементарной ячейки),

$2\theta_i$ – текущий угол.

Функция Гаусса имеет округлую вершину и быстро спадающие боковые стороны, эта функция хорошо описывает вершины рентгеновских пиков (Рис. 1.2). Функция Лоренца имеет узкую острую вершину и медленно спадающие боковые склоны, эта функция хорошо описывает боковые части рентгеновских пиков.



а



б

Рис. 1.2. Профильные функции

а – Гаусса и Лоренца; б – Псевдо-Войта для разных η (Fullprof Manual).

Функция псевдо-Войта является линейной комбинацией этих двух функций и хорошо аппроксимирует весь рентгеновский профиль, поэтому для проведения уточнения структурных данных методом Ритвельда чаще всего используется

функция псевдо-Войта. Полуширина пиков для составляющей функции Гаусса (G) в функции псевдо-Войта рассчитывается по формуле Каглиоти (Caglioti et al, 1958):

$$FWHM = (U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W)^{1/2}$$

Полуширина для составляющей функции Лоренца (L) рассчитывается по формуле $X \operatorname{tg} \theta + Y/\cos \theta$. Параметры U, V, W, X, Y, η являются уточняемыми.

При использовании функции Пирсон VII полуширина рассчитывается по формуле $(U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W)^{1/2}$. Параметр m – изменяемый параметр.

Излучение, генерируемое рентгеновской трубкой, состоит из тормозного и характеристического излучения. Специально подобранные фильтры поглощают весь спектр, кроме самой сильной $K\alpha$ линии, которая является $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ дублетом с близкими длинами волн. Поэтому каждое рентгеновское отражение представляет собой сумму двух наложенных отражений от одной и той же серии параллельных плоскостей кристаллической решетки с разными длинами волн $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$. Профильная функция $F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_k)$ для расчета модельной рентгенограммы тоже берется как сумма двух профильных функций.

Преимущество метода Ритвельда в том, что даже сильно перекрывающиеся рефлексы относительно просто моделируются и уточняются. Однако для сложных многофазных смесей (например, для количественного анализа см. ниже) с очень высокой степенью перекрывания рефлексов не удастся достичь сходимости методом Ритвельда из-за того, что стандартные профильные функции не позволяют однозначно разложить интенсивности пиков. Использование так называемого подхода уточнения фундаментальных параметров (*Fundamental Parameters Approach – FPA* (Cheary, Coelho, Cline, 2004), реализованного в программе TOPAS, может даже в случае с большим количеством фаз приводить к успешному уточнению там, где не справляются традиционные функции типа псевдо-Войт и Пирсон VII. Преимущество FPA заключается в меньшем количестве уточняемых параметров, имеющих физический смысл (уточняемые параметры прибора, размер кристаллитов, напряжения в кристалле и т.д.)

1.4. Асимметрия

Инструментальная функция, определяемая геометрией прибора, несимметрична относительно своего максимума, особенно в области малых углов 2θ (Рис. 1.3). Поэтому необходимо ввести параметр асимметрии в формулу $F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_k)$ для расчета формы пика.

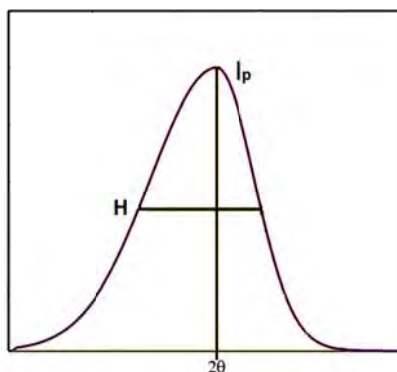


Рис. 1.3. Вид асимметричного рефлекса.

Параметр асимметрии рассчитывается по формуле (Riello et al, 1995):

$$a = 1 + \left[A \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k \operatorname{tg} \theta_k} \cdot \exp \left[\frac{-|2\theta_i - 2\theta_k|}{2H_k} \right] \right],$$

где H_k – ширина k -того пика на половине его высоты,

$2\theta_k$ – угол в максимальной точке k -того пика,

$2\theta_i$ – текущий угол,

A – уточняемый параметр асимметрии, начальное значение по умолчанию равно 0.

Существуют и более сложные формулы для учета асимметрии.

1.5. Преимущественная ориентация (текстура)

Текстура или преимущественная ориентация образуется, когда кристаллиты в образце имеют тенденцию ориентироваться в одном направлении. В металлических материалах текстура может возникать при кристаллизации, пластической деформации и некоторых других обработках. Текстура может также возникать при неаккуратном приготовлении образца для проведения съемки на дифрактометре. Текстура проявляется в том, что интенсивность дифрагированного пучка в этом направлении может значительно возрастать или уменьшаться. Для корректировки преимущественной ориентации часто используется модель March-Dollase (Dollase, 1986):

$$P(\alpha) = (r^2 \cos^2 \alpha + r^{-1} \sin^2 \alpha)^{3/2}$$

или модель Rietveld-Toraya (Toraya, Marumo, 1981):

$$P(\alpha) = (r_2 + (1 - r_2) \exp(-r_1 \alpha^2))$$

где α – угол между вектором преимущественной ориентации и вектором обратной решетки в направлении корректируемого брэгговского пика, уточняемый параметр r характеризует степень преимущественной ориентации. По умолчанию $r = 1$.

1.6. Структурный и температурный факторы

Пусть m – это порядок пространственной группы (общее число операторов преобразований симметрии), t – число независимых атомов. **Структурный фактор** может быть записан следующим образом:

$$F_H^2 = (A_H^2 + B_H^2)$$

$$A_H = \sum_{j=1}^t (n_j f_{j,H} T_{j,H} \sum_{r=1}^m (\cos 2\pi(hx_{j,r} + ky_{j,r} + lz_{j,r})))$$

$$B_H = \sum_{j=1}^t (n_j f_{j,H} T_{j,H} \sum_{r=1}^m (\sin 2\pi(hx_{j,r} + ky_{j,r} + lz_{j,r})))$$

$$f_{j,H} = f_{j,H}^0 + f_{j,H}' + i \cdot f_{j,H}'', i = \sqrt{-1}$$

- j – индекс по всем атомам в независимой части ячейки
- r – индекс по всем симметрично-эквивалентным атомам
- n_j – заселенность j -го атома
- $f_{j,H}$ – фактор рассеяния j -го атома в позиции рефлекса H –

величина, изменяющаяся в зависимости от $\sin\theta/\lambda$, табулированная для всех элементов (Debye, 1915)

$$f = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + c + \Delta f' + \Delta f''$$

Коэффициенты a, b, c можно найти в интернациональных кристаллографических таблицах $\Delta f', \Delta f''$ – факторы аномального рассеивания, важны для синхротронного излучения

$T_{j,H}$ – температурный фактор j -го атома в позиции рефлекса H

hkl – индексы дифракции рефлекса H

$hx_{j,r}, ky_{j,r}, lz_{j,r}$ – относительные координаты j -го атома в симметрично-эквивалентной позиции r

Температурный фактор описывает фигуру термических колебаний атома, которая в первом приближении есть эллипсоид или близкая ему поверхность 2-го порядка (тензор термических колебаний). Различают изотропные тепловые колебания и соответственно изотропный тепловой фактор:

$$T_{j,H} = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta_H}{\lambda^2}\right); B_j = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$$

B_j – изотропный температурный фактор j -го атома

λ – длина волны рентгеновского излучения

$\langle u^2 \rangle$ – среднеквадратичное отклонение атома от отражающей поверхности

и анизотропные колебания. Общая формула для расчета анизотропных тепловых колебаний:

$$T_{j,H} = \exp\left[-\left(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}\ell^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}h\ell + 2\beta_{23}k\ell\right)\right]$$

$\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ – анизотропные температурные факторы j -го атома.

1.7. Факторы Лоренца и поляризации

Фактор Лоренца показывает, сколько времени находился узел обратной решетки на сфере отражения во время измерения. Простейшая формула для учета геометрического фактора Лоренца при геометрии на просвет выглядит следующим образом:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{для монокристаллов})$$

Используют также $L = 1/(4\sin^2 \theta \cos \theta)$ (для порошков).

Поправка на поляризацию для источника без монохроматора:

$$P = 1 + \cos^2(2\theta)$$

С монохроматором:

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta_{mono}) \times \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\theta_{mono})}$$

$2\theta_{mono}$ – угол монохроматора, соответствующий плоскости кристалла монохроматора (напр. Ge ~ 27.3 и т. д.).

1.8. Фактор повторяемости

Фактор повторяемости или кратность M (multiplicity) рефлекса hkl ² (уравнение 1.3) определяется числом симметрически эквивалентных (и равных по интенсивности) отражений от параллельных семейств плоскостей, дающих вклад в данную дифракционную линию на порошковой рентгенограмме. Фактор повторяемости зависит от индексов отражения и симметрии кристалла. Минимальная величина M равна 2 по закону Фриделя.

Например, в кубической сингонии ($a = b = c$) отражения от семейств плоскостей (100), (010), (001), (-100), (0-10), (00-1) в порошковой дифракции по уравнению Брэгга-Вульфа неразличимы (одинаковый угол дифракции, одинаковая интенсивность), они все налагаются один на другой, внося вклад в дифракционную линию, обозначаемую дифракционным символом 100; интенсивность этого пика возрастает в шесть раз, т. к. $M = 6$.

Аналогично, рефлекс 110 – это отражения от плоскостей (110), (-110), (1-10), (-1-10), (101), (10-1), (-101), (-10-1), (011), (01-1), (0-11), (0-1-1), $M = 12$

Понижение симметрии структуры изменяет кратность M , при этом, как правило, согласно уравнению Брэгга-Вульфа возрастает количество рефлексов. Например:

Кубическая ($a = b = c$)	→	Тетрагональная ($a = b \neq c$)
100: $M = 6$	→	100: (100), (-100), (010), (0-10) $M = 4$ 001: (001), (00-1) $M = 2$
110: $M = 12$	→	110: $M = 4$ 101: $M = 8$
111: $M = 8$	→	111: $M = 8$

² Дифракционный символ рефлекса hkl принято писать без скобок в отличие от символа плоскости, записываемого в скобках (hkl).

1.9. Факторы расходимости / R-factors

Уровень соответствия экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм оценивается с помощью, так называемых, R -факторов (факторов расходимости от англ. *Residuals* или достоверности от *Rreliability*).

R -факторы условно делятся на «профильные», показывающие соответствие каждой измеренной точки рентгенограммы, включая точки фона, и «структурные», для расчета которых используются только экспериментальные точки, вносящие вклад в дифракционный максимум. Профильные делят на «профильный» R_p и «профильный-взвешенный» R_{wp} факторы:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Ожидаемый взвешенный профильный фактор R_{exp} рассчитывается по формуле:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{где}$$

N – число точек на дифрактограмме и P – число уточняемых параметров, C – число связанных (Constraint) уточняемых параметров

Показатель GOF (Goodness Of Fit)

$$GOF = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Разные программы используют также статистические показатели Durbin-Watson statistics, χ^2 и т. д. В настоящее время статистические показатели в данном виде потеряли особое значение, так как в большинстве случаев качество эксперимента достаточно велико.

Для оценки качества уточненной структурной модели чаще используют Брэгговский R -фактор R_B и реже структурный R_F :

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}} \qquad R_F = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum F_{obs}}$$

Необходимо помнить, что для гетерофазной смеси считают общие «профильные» R -факторы и структурные R -факторы для каждой компоненты отдельно.

1.10. Погрешности

Почти все уточняемые структурные, профильные и инструментальные параметры входят в формулу профильной функции нелинейно. Методы оценки нелинейных параметров представляют собой итерационный процесс, на каждой итерации методом наименьших квадратов определяются так называемые приращения (или сдвиги). Новая величина каждого уточняемого параметра определяется как сумма его значения, полученного на предыдущей итерации, и его приращения, полученного на текущей итерации. На каждой итерации рассчитывается ковариационная матрица для определения дисперсий приращений, которые являются также и дисперсиями уточняемых параметров. Корень квадратный из дисперсии (стандартное отклонение) приводится в скобках рядом со значениями параметров при отображении результатов уточнения.

2 МЕТОД РИТВЕЛЬДА. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ УТОЧНЕНИЯ

Для успешного уточнения методом Ритвельда необходима хорошо продуманная стратегия, основными пунктами которой, по-видимому, могут быть следующие:

- правильный выбор модели и стартовых значений для всех уточняемых параметров;
- правильная последовательность уточнения;
- использование графического контроля, корреляционной матрицы для оценки успешности уточнения.

Необходимо отметить, что никакая стратегия не поможет, если имеют место следующие проблемы:

- исходная структурная модель неверна;
- низкое качество пробы (кристалличность, чистота и т.д.);
- низкое качество измерений (систематические ошибки, неудачная длина волны, недостаточное время съемки и т.д.)

К сожалению, не существует универсальной стратегии, подходящей для любых задач, поэтому до сих пор не существует полностью автоматических программ для уточнения методом Ритвельда.

2.1. Выбор стартовой модели

Стартовая модель, необходимая для проведения первого цикла уточнения состоит из а) структурной модели и б) ряда моделей для описания свойств образца и параметров эксперимента.

Правильность структурной модели – это основополагающее требование к уточнению. Частично верная модель (например, недостающий атом) также может быть уточнена удачно с помощью, например разностных Фурье синтезов. Для описания характеристик пробы и прибора, напротив, существует множество альтернативных вариантов (например, разнообразные функции для описания фона, профиля пика и т.д.) Пригодность какой-либо модели для начала уточнения, определяется с одной стороны стабильностью уточнения ее параметров (предрасположенностью к корреляциям), с другой – близостью заданных величин реальным. Модели со стабильными линейными параметрами предпочтительны для старта. В таблице 1 (Kern, 1998) приведены характеристики основных уточняемых параметров.

Таблица 1. Основные уточняемые параметры и их характеристики

Параметр	Линей- ность	Стабиль- ность	Примечание
Фактор шкалы Scale factor (SF)	+	+	
Место нуля ZERO	-	+	Сильно коррелирует с параметрами ячейки и асимметрией пика
Смещение образца Displacement (DISP)	-	?	Сильно коррелирует с параметрами ячейки, асимметрией пика и W, U, V
Коэффициенты полинома 1, 2 степени Background B1,B2	+	+	
Параметры элементарной ячейки $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	-	+	Сильно коррелируют с местом нуля, смещением образца, асимметрией пика*
Коэффициенты полинома 3...N степени B3...BN	-	?	
W	-	+	W, U, V сильно коррелируют друг с другом
U	-	?	W, U, V сильно коррелируют друг с другом
V	-	-	W, U, V сильно коррелируют друг с другом
Параметры профильной функции NX,NY ...	-	?	Стабильны для простых функций типа Псевдо-Войт
Асимметрия Asymmetry (A)	-	?	Сильно коррелируют с местом нуля, смещением образца, параметрами ячейки
Текстура Preferred orientation (P)	-	-	Текстура, координаты, тепловые параметры и заселенность позиции сильно коррелируют,
Координаты атома x, y, z	-	?	Текстура, координаты, тепловые параметры и заселенность позиции сильно коррелируют,
Тепловые параметры атома B или β_{ij}	-	?	Текстура, координаты, тепловые параметры и заселенность позиции сильно коррелируют,
Заселенность позиции Occupation (n)	-	?	Текстура, координаты, тепловые параметры и заселенность позиции сильно коррелируют,

*В случае неудачно выбранных стартовых значений параметров ячейки, места нуля, смещения образца существует опасность попасть в ложный минимум, который может в некоторых случаях привести к «разносу» уточнения.

После выбора стартовой модели, полезно осмысленно дать начальные значения для уточняемых параметров. Их качество приведет не только быстрой сходимости (Convergence) уточнения, но и позволит избежать попадания в ложный минимум. В литературе и в руководствах пользователя к программам зачастую сложно найти эти значения, поэтому мы приведем их в таблице 2.

Таблица 2. Примеры стартовых значений для основных уточняемых параметров

Параметр	Стартовое значение	Примечание
SF	$\approx 0.1\text{E-}03 \div 0.1\text{E-}06$	Фактор шкалы зависит от суммарной измеренной интенсивности, стабилен, поэтому ошибка в несколько порядков не опасна.
B1	$\approx$ Среднее значение фона	1-й коэффициент полинома фона очень стабилен.
B1...BN	= 0	
ZERO, DISP	= 0	Если значение неизвестно заранее, ставим 0. Не уточнять одновременно. Сильная корреляция!
$a, b, c,$ α, β, γ	Из модели структуры	Параметры ячейки иногда уточняют отдельно друг от друга. Параметры по монокристалльным данным часто не точны. В случае твердых растворов, или нестандартных условий съемки (температура, давление и т.д.) могут сильно меняться.
Атомные параметры	Из модели структуры	Если есть несколько моделей, полезно брать средние значения, особенно для тепловых параметров, которые имеют большой разброс в зависимости от автора
W	$\approx (\text{FWHM})^2$	Квадрат FWHM (средней ширины пика на половине высоты)
V, U	= 0	
P	= 0 (RT); = 1 (MD)	RT – функция Rietveld-Toraya MD – функция March-Dollase
NX	= 0.5 (pV); = 1.5 (PVII)	pV – функция pseudo-Voight PVII – функция Pearson-VII
NY, NZ	= 0	
A	= 0	

2.2. Порядок уточнения

Как правило, для большинства программ, использующих метод Ритвельда, уточнение всех варьируемых параметров одновременно с самого начала невозможно, так как это может привести к полному несовпадению расчетной и экспериментальной кривых и разносу уточнения или к попаданию в ложный минимум. Напротив удачно выбранная последовательность подключения

параметров к уточнению чаще приводит к успеху. Универсальной последовательности не существует, но есть ряд правил, которых следует придерживаться:

1. В первую очередь уточняются линейные и стабильные параметры
2. В первом цикле можно не уточнять ни одного параметра, получив, таким образом, теоретическую рентгенограмму, чтобы удостовериться, что структурная модель и стартовые величины удачно подобраны, нет неучтенных примесей и т. д.
3. Сначала с помощью уточнения нуля счетчика, параметров ячейки, смещения образца, добиваются совпадения теоретической и экспериментальной кривых по 2θ . Осторожно!!! Эти величины коррелируют друг с другом.
4. После того как положения пиков верны, подгоняем интенсивность с помощью уточнения профилейных и структурных параметров.

Пример последовательности уточнения, которая работает успешно для большинства простых задач, приведен в таблице 3.

Таблица 3. Пример последовательности уточнения *

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Фон b0,b1,b2... Scale Factor	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
ZERO или DISP		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
a,b,c, α,β,γ			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
W				+	+	+	+	+	+	+	+	+
V					(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+
U						(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+
X1							+	+	+	+	+	+
X2, (X3)								+	(+)	(+)	(+)	+
Asymmetry									+	+	+	+
X, Y, Z										+	+	+
Тепловые параметры (B)											+	+
Текстура (P)												+

*- на основе таблицы 4.3. из (Kern, 1998)

Таблица условно разделена на 3 блока:

1 – Глобальные параметры съемки (фон, место нуля, смещение образца) и фазы (фактор шкалы, параметры ячейки).

2 – Профильные параметры (отвечают за профиль пика).

3 – Структурные параметры (могут не уточняться, если метод Ритвельда используется для количественного анализа).

В скобках даны параметры, которые часто невозможно уточнять вместе с другими из-за сильных корреляций. В этом случае они уточняются отдельно и потом фиксируются. Текстура уточняется только в том случае, если эффект текстурирования действительно имеет место быть. При добавлении новых уточняемых параметров, R- факторы, как правило, должны уменьшаться.

2.3. Корреляционная матрица. Понятие глобального и ложного минимумов

Задача уточнения параметров заключается в поиске минимума функционала, которым является «профильный-взвешенный» R_{wp} фактор (сумма квадратов разностей между экспериментальными данными и рассчитанной моделью в каждой точке рентгенограммы). Функционал зависит от многих неизвестных и представляет собой сложную поверхность в многомерном пространстве. Он имеет много так называемых локальных (ложных) минимумов, минимальный из всех минимумов называется глобальным минимумом и его поиском занимается процедура уточнения. Сходимость процедуры уточнения сильно зависит от начальных значений искомых параметров. Если рассчитанная модель далека от экспериментальных данных, то в процессе уточнения может быть найден один из локальных минимумов, тогда критерий сходимости будет сначала уменьшаться, а затем начнет увеличиваться, и процесс начнет расходиться. В этом случае необходимо выбрать более корректные начальные значения параметров.

Процесс уточнения может начать расходиться и по другой причине. На первых итерациях значения рассчитанных приращений бывают большими и процедура уточнения может попасть в локальный минимум. Для того чтобы гасить такие выбросы, используют демпфирующий коэффициент. Значения всех приращений умножаются на этот коэффициент после каждой итерации. Процесс уточнения будет идти медленнее, но избежит риска уйти в сторону от глобального минимума.

На каждой итерации уточнения рассчитываются ковариационная и корреляционная матрицы. Ковариационная матрица используется для определения стандартных отклонений уточняемых параметров, недиагональные элементы (коэффициенты корреляции) корреляционной матрицы показывают насколько параметры коррелируют друг с другом. Корреляционная зависимость – это взаимосвязь двух и более величин, изменение значения одной величины

приводит к изменению другой. Коэффициенты корреляции меняются от 0 до 1. При коэффициентах, близких к 0, параметры можно считать почти независимыми друг от друга, при коэффициентах, близких к 1, параметры сильно коррелированы. Сильно коррелированы - тепловые параметры и заселенности атомов. Эти величины нельзя уточнять одновременно, нужно уточнять по очереди.

2.4. Окончание уточнения. Критерии правильности уточнения.

Для оценки качества уточнения служат R -факторы (см. выше). Профильные факторы отражают качество уточнения всей дифрактограммы по точкам, включая фон, R_B и R_F отвечают за соответствие реальной кристаллической структуры и полученной модели. R_B всегда меньше, чем R_F , т.к. $I \sim F^2$. Кроме факторов расходимости, необходимо следить за кривой, изображающей разность между вычисленной и расчетной дифрактограммами. Типичные ошибки, которые легко выявляются на разностной кривой, представлены на рис. 2.1.

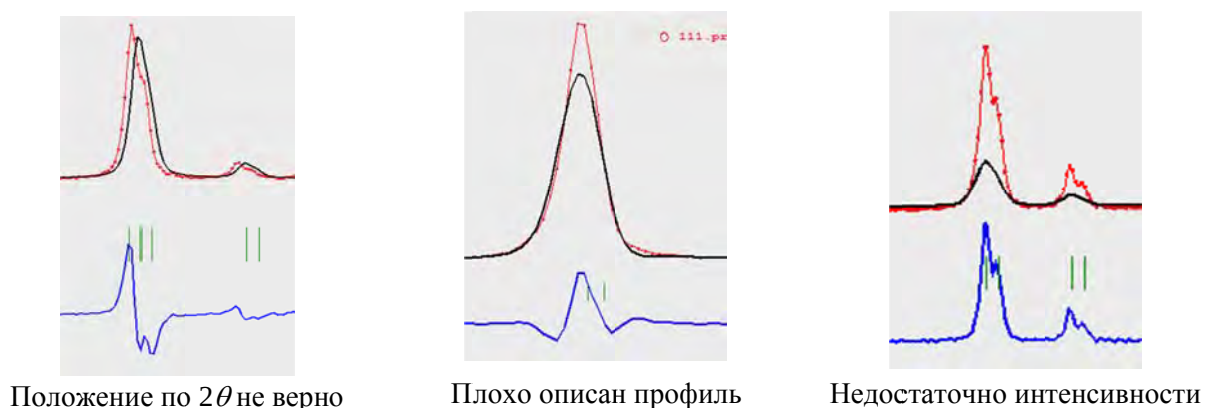


Рис. 2.1. Типичные оценки уточнения, выявляемые с помощью разностной кривой

Уточнение можно считать законченным, когда изменения уточняемых параметров от цикла к циклу становятся незначительными. При уточнении нужно стремиться к минимальным значениям R -факторов и максимально плоской разностной кривой, но, к сожалению, ни то, ни другое не является строгим критерием правильности модели. Основным критерием правильности уточнения является кристаллохимическая корректность полученной структурной модели: длины и углы связей между атомами должны быть в пределах нормы для данных атомов, при уточнении заселенностей необходимо помнить о том, что формула должна оставаться электронейтральной, тепловые параметры атомов не должны быть отрицательными или сильно завышенными по сравнению с обычными для данного типа атомов; погрешности должны быть приемлемыми.

3 ВВЕДЕНИЕ В ПРОГРАММУ FULLPROF

Программа **FULLPROF** для разных компьютерных платформ (Windows, Linux and MacOS / Intel) находится в открытом доступе на сайте <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>. В основном программа разрабатывалась для анализа методом Ритвельда (полнопрофильный анализ) по данным нейтроно- и рентгенографии (Rietveld, 1967; 1969). В программе возможно уточнение структуры с использованием порошковых и монокристалльных данных, одновременное уточнение нескольких порошковых дифрактограмм (рентген, нейтроны, энергии-дисперсионный эксперимент, TOF / time of flight) анализ для нейтронов, уточнение магнитной структуры и т.д.

Список основных подпрограмм **FULLPROF**:

FP_Suite_Toolbar: Программа быстрого доступа ко всему списку подпрограмм.

WinPLOT / WinPLOT-2006: Программы визуализации порошковых данных.

Fitting independent peaks. Уточнение отдельных рефлексов.

FullProf: Уточнение кристаллической структуры (в том числе магнитной структуры) на порошках и монокристаллах, нейтроны, постоянная длина волны, TOF, энергии-дисперсионный анализ, один или несколько экспериментов одновременно, метод “simulated annealing” для решения структуры.

EdPCR: Редактор файла модели структуры для FullProf

Fourier/GFourier and Bond_Str/GBond_Str. Карты Фурье и расчет расстояний и углов.

SuperCell/K_Search: Программа поиска сверхячейки

Fp_Studio: Визуализатор кристаллической или магнитной структуры

Check_Group: Определение/проверка пространственной группы (порошки и монокристаллы)

Datared/GDatared: Программа

Mol_tpcr: Утилита для создания группировок Rigid body

Внешние программы для автоиндирования: DICVOL04, TREOR90, ITO, XLENS

Рабочая панель FullProf Suite выглядит следующим образом (рис. 3.1):

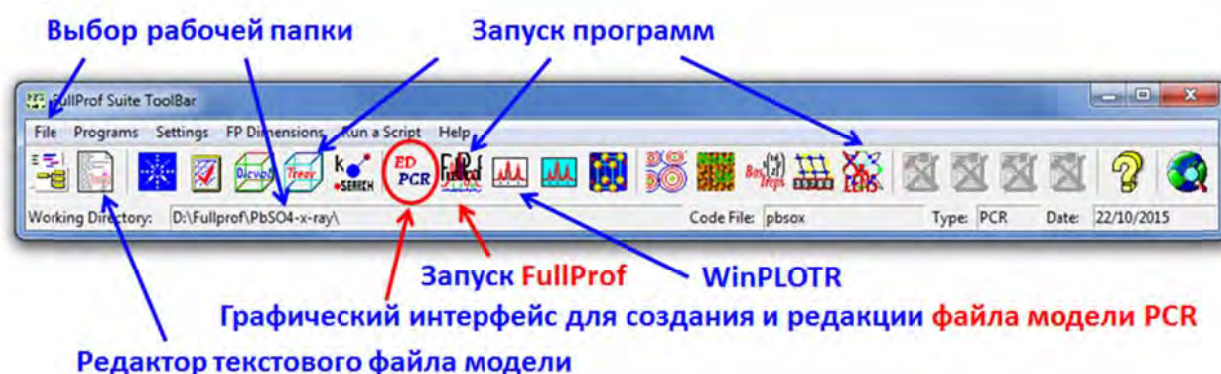


Рис. 3.1. Рабочая панель *FullProf Suite*

Схема работы программы Fullprof для уточнения структуры представлена на рис. 3.2. Файлы экспериментальных дифракционных данных ***.DAT** могут иметь разнообразные текстовые форматы в зависимости от прибора, на котором проводили эксперимент. Наиболее универсальный формат рентгеновских дифракционных данных (X, Y) – две колонки (2theta, I). Формат выходных данных может формироваться по желанию пользователя (см. ниже пункт Дополнительные возможности).

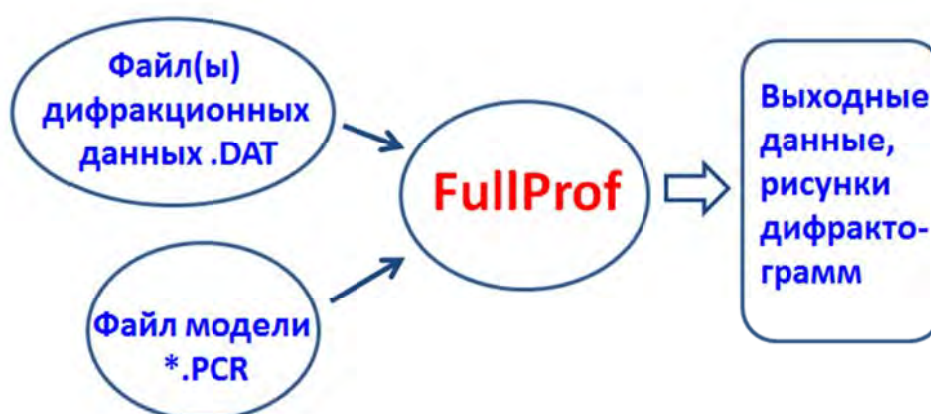


Рис. 3.2. Схема работы программы *FullProf*

Входной файл модели ***.PCR**, текстовый файл, содержит кроме понятной пользователю информации об условиях съемки, приборе и модели кристаллической структуры, еще и ряд специальных кодировок. Его достаточно сложно редактировать вручную, поэтому для создания и редакции файла модели был разработан графический интерфейс **EdPCR** (Editor of PCR files).

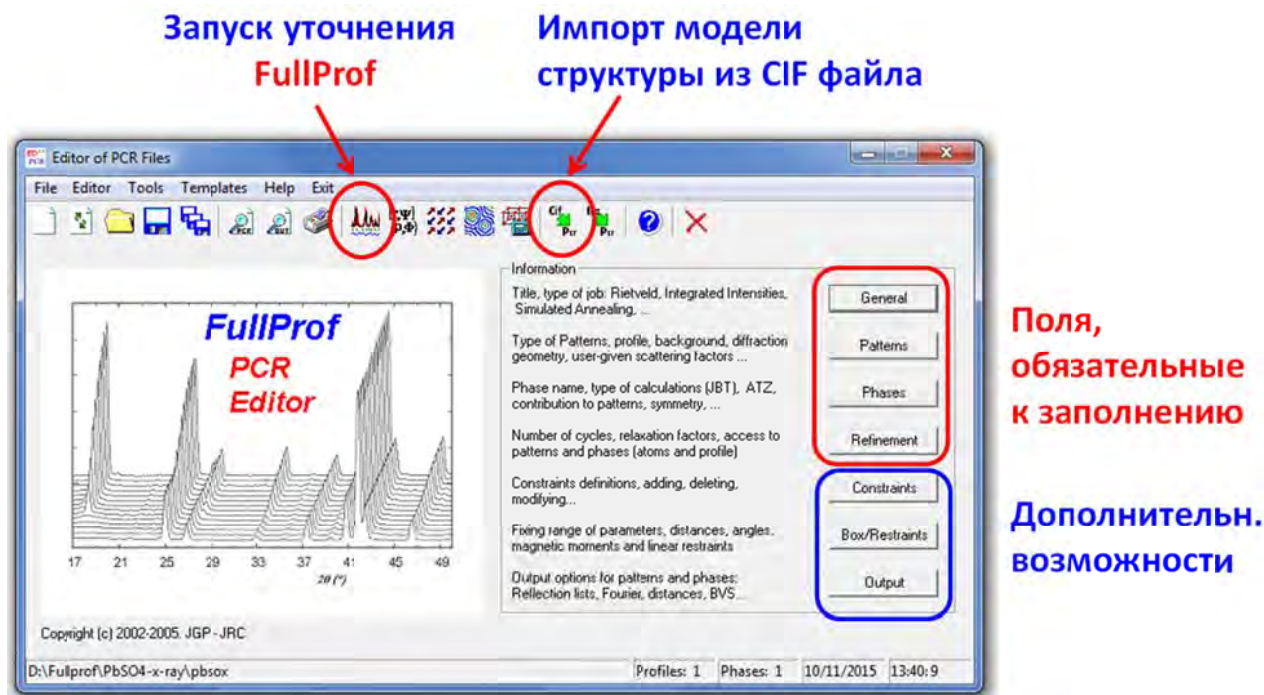


Рис. 3.3. Стартовое окно программы **EdPCR** для создания файла-модели

Для создания модели можно воспользоваться импортом CIF (Crystallographic Information FILE) файла из базы структурных данных ICSD (неорганические соединения) или CSD (органические) или заполнить поля, обязательные к заполнению вручную, пользуясь литературными данными. Fullprof позволяет импортировать только один CIF файл, поэтому в случае многофазной смеси, имеет смысл импортировать файл для фазы с наибольшим количеством атомов, а данные для остальных фаз добавить вручную. Необходимо помнить, что в CIF файлах часто бывают ошибки и все поля, обязательные к заполнению, необходимо внимательно просмотреть. Кроме кнопок в правой части окна, могут быть горизонтально расположенные вкладки – их тоже нужно просматривать.

Ниже приведены некоторые полезные для старта уточнения советы.

ПОЛЯ, ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ К ЗАПОЛНЕНИЮ

1. Во вкладке **Generals** по умолчанию стоит 1 опция «Refinement/Simulation diffraction of a Powder Diffraction Pattern» – это то, что нам нужно.
2. Вкладка **Patterns** открывает окно, ответственное за эксперимент(ы). Наиболее универсальные текстовые форматы экспериментальных дифракционных данных выделены синим на рисунке 3.4.

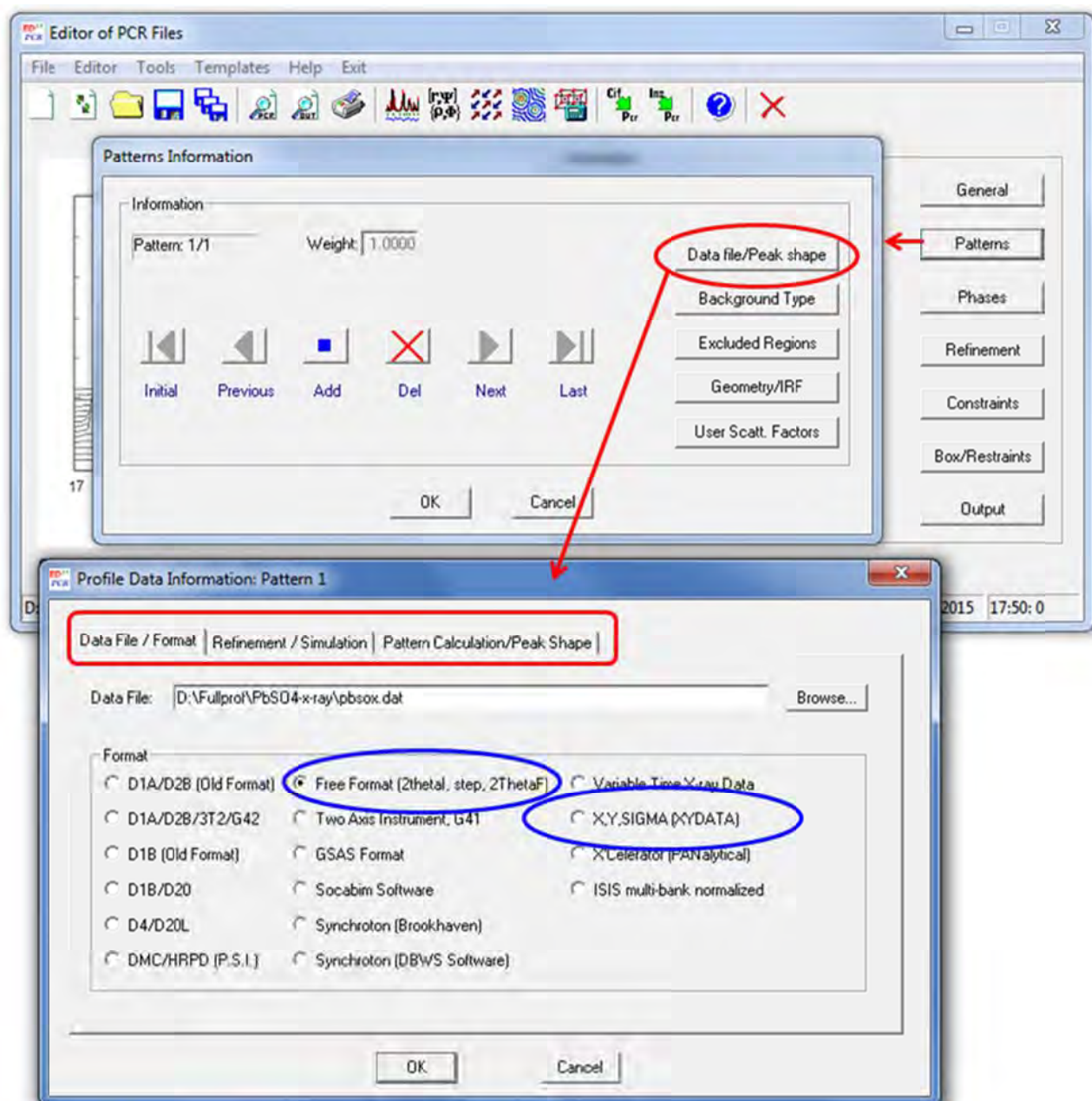


Рис. 3.4. Вкладка **Patterns** для создания файла-модели эксперимента

При задании геометрии съемки **Geometry/IRF** (рис. 3.5) необходимо выбрать тип геометрии съемки (Bragg-Brentano, Transmission и т. д.) ввести данные о монохроматоре (в виде $\cos^2(2\theta_{mono}) / 2\theta_{mono}$ для Ge = 27.3, Graphite = 26.4, Quartz = 26.6), если он есть, и конечном угле 2theta, до которого предполагается учитывать асимметрию профиля пика:

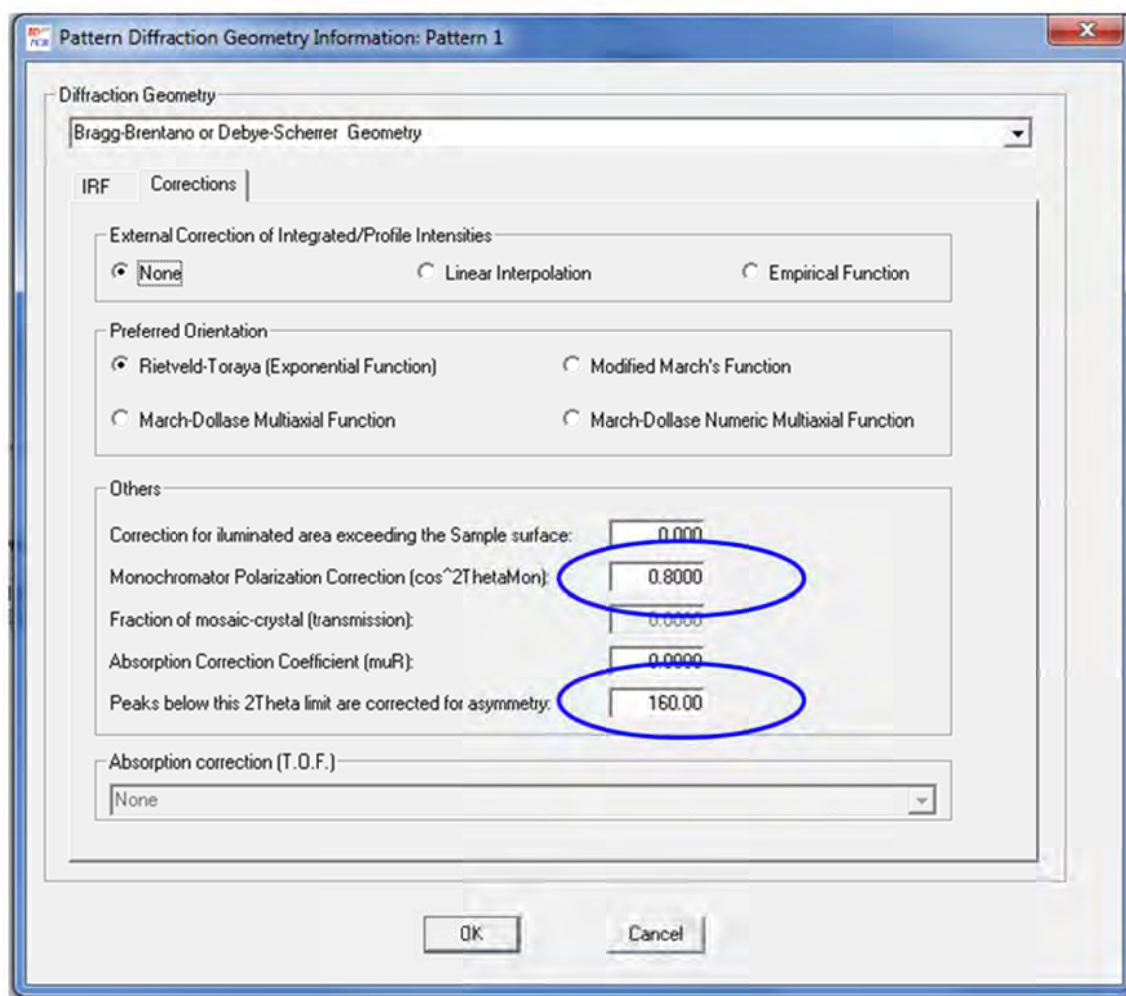
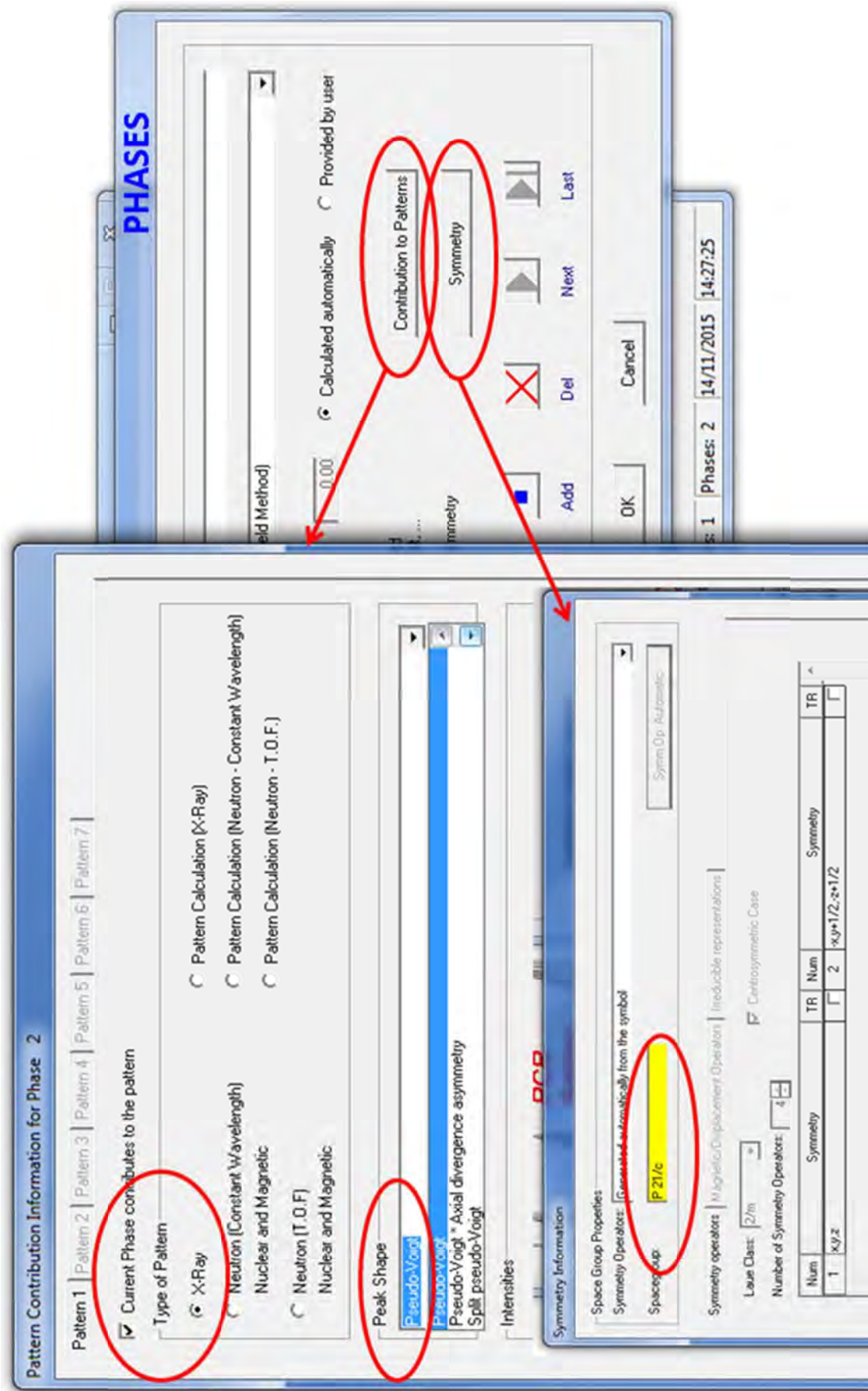


Рис. 3.5. Окно *Geometry/IRF*

3. Во вкладке **Phases** можно задавать дополнительные фазы (кнопка **Add**) для многофазной смеси. Для каждой из фаз необходимо заполнить поля **Contribution to Patterns** и **Symmetry**. Например, на рис. ЧЧЧ фаза 2 вносит вклад в уточнение с помощью “X-Ray” и функция, которая будет описывать профиль пиков фазы 2 - “Pseudo-Voight”). Во вкладке **Symmetry** необходимо правильно задать пространственную группу (самое простое скопировать из CIF). Если группа задана верно, то в нижней части появляются матрицы симметрии (на рис. 3.6 группа $P2_1/c$ имеет всего 4 матрицы симметрии – две из них несвязанные центром инверсии приведены в окне + установлена галочка, показывающая наличие центра).

Рис. 3.6. Окно *Phases*

4. Одно из окон, с которым приходится больше всего работать во время уточнения – это **Refinement**. Рассмотрим его наиболее подробно.

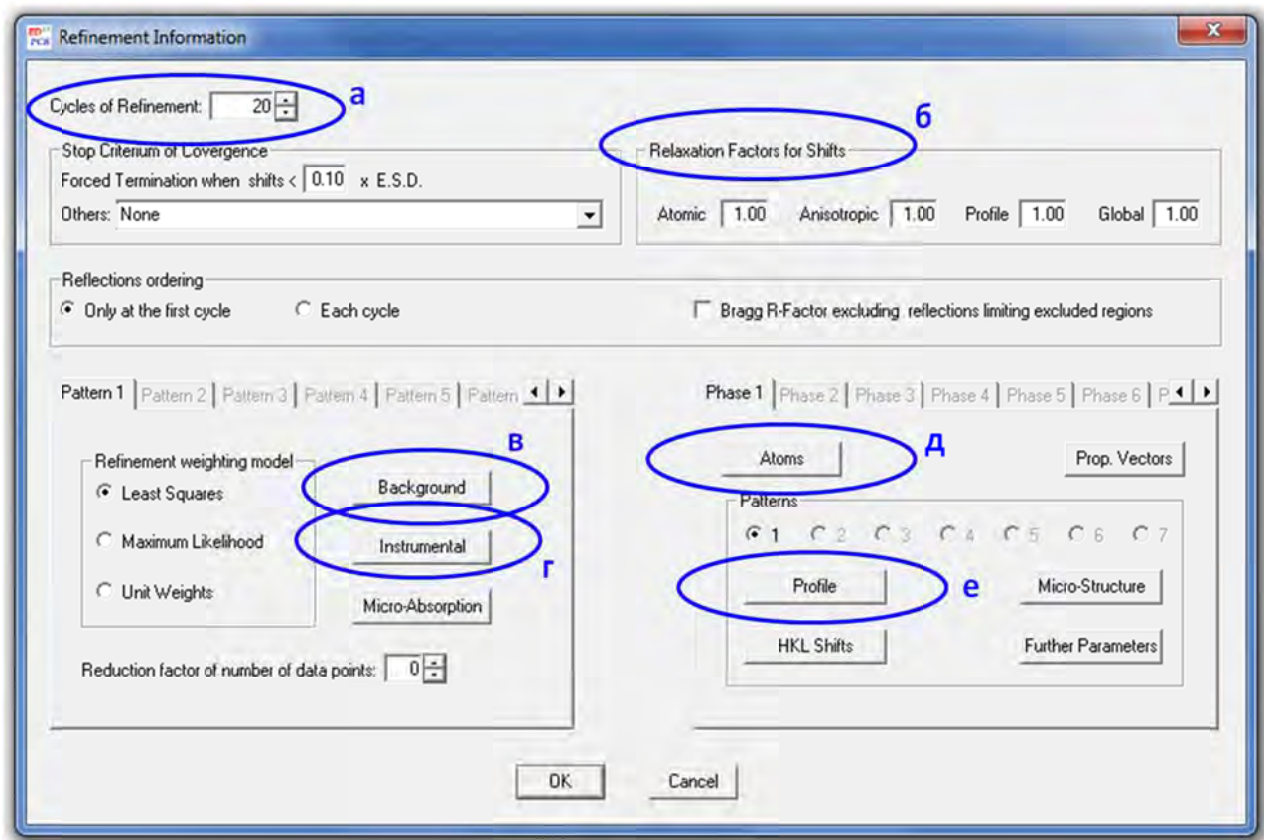


Рис. 3.7. Окно уточнения **Refinement**

- а) Указываем количество циклов для уточнения.
- б) Факторы релаксации (демпфирующие коэффициенты п. 3.3) служат для того, чтобы уточнение не попало в ложный минимум. Единицы, стоящие по умолчанию означают, что приращения, полученные в ходе уточнения, будут полностью приписаны уточняемым параметрам. Значительно понижать эти коэффициенты имеет смысл при уточнении атомных параметров (Atomic), чтобы модель структуры менялась постепенно, а не разваливалась сразу после 1-х циклов уточнения.
- в) Коэффициенты полинома фона лучше задавать к уточнению постепенно.
- г) Во вкладке **Instrument** можно уточнять место нуля (**Zero**), смещение образца (**Displacement**), прозрачность (**Transparency**), длину волны (**Wave length**). Обычно достаточно уточнять **Zero**.
- д) Во вкладке **ATOMS** содержатся данные о типах атомов, их координатах (XYZ), тепловых факторах (B) и заселённости позиций (Occ) (Рис. 3.8). Структурные параметры уточняются на последнем этапе. При этом обязательно

следить за изменениями длин связей (см. п. CCC). Если в cif файле были анизотропные тепловые факторы, имеет смысл заменить их на изотропные. Вообще уточнение анизотропии тепловых колебаний на порошковых данных стоит проводить лишь в особых случаях. Для тепловых параметров часто используют связанные уточняемые параметры (**Constrains**) для групп одинаковых атомов (см. ниже). Или еще проще - можно уточнять общий тепловой фактор для всех атомов (Overall B - см. ниже пункт е). Заселенности позиций не уточняются, если к этому нет особых указаний. С помощью заселенности позиции, в программе указывается, в том числе, и кратность позиции. Атомам общего положения приписывают заселенность 1, заселенность частных позиций показывает во сколько раз атомов этого сорта меньше в ячейке, чем атомов, находящихся в общем положении. Например, на (Рис. 3.8) атом O3, расположенный в общем положении, имеет заселенность 1 (общая позиция полностью заселена кислородом), а атомы S, O1, O2 – атомы в частных позициях (координата Y = 0.25) имеют заселенность 0.5. Это означает, что кратность этой позиции в 2 раза меньше, чем кратность позиции атома общего положения, но эти позиции также полностью заселены.

Atoms Information: Phase 1

List of Atoms

Number of Atoms: 5

	Label	Ntyp	X	Y	Z	B	Occ	Therm. Fact.
Atom # 2	S	S	0.06467	0.25000	0.68300	0.89995	0.50000	Isotropic
Atom # 3	O1	O	0.90708	0.25000	0.59672	0.56241	0.50000	Isotropic
Atom # 4	O2	O	0.18642	0.25000	0.54269	0.99935	0.50000	Isotropic
Atom # 5	O3	O	0.08024	0.02960	0.81207	1.06953	1.00000	Isotropic

Anisotropic Thermal Factors / Form Factors

	B11/F1	B22/F2	B33/F3	B12/F4	B13/F5	B23/F6	F7
#							
#							
#							
#							

Special Form Factor

	SASH-Type	Matrix	j=1	j=2	j=3	N. Coeff.	Indices	#1	#2	#3	#4	#5	#6
#	Spherical												
	Spherical												
	Spherical												

Refine Positions

Refine B_iso

Refine B_aniso

Fix All

Cancel

OK

Рис. 2.8. Окно **Refinement** → **ATOMS** с атомными параметрами фазы

е) Во вкладке **PROFILE** содержатся данные об уточняемых профильных параметрах фазы. На рис. 3.9 красным отмечены поля, обязательные к заполнению:

SCALE – фактор шкалы;

Overall B-factor – общий тепловой фактор кристаллической структуры может уточняться вместо индивидуальных тепловых факторов атомов, если нет необходимости в подробной структурной информации, например, при уточнении параметров ячейки при температурах и т.д.;

Cell Parameters – параметры ячейки должны быть достаточно близки к реальным;

W – исходное значение задается приблизительно равным квадрату ширины пика на половине высоты;

Shape parameters – количество уточняемых коэффициентов может меняться, в зависимости от выбранной для данной фазы профильной функции (формулу и коэффициенты лучше уточнять, используя инструкцию пользователя). Для функции Псевдо-Войта начальное значение η_0 можно задать равным 0.5.

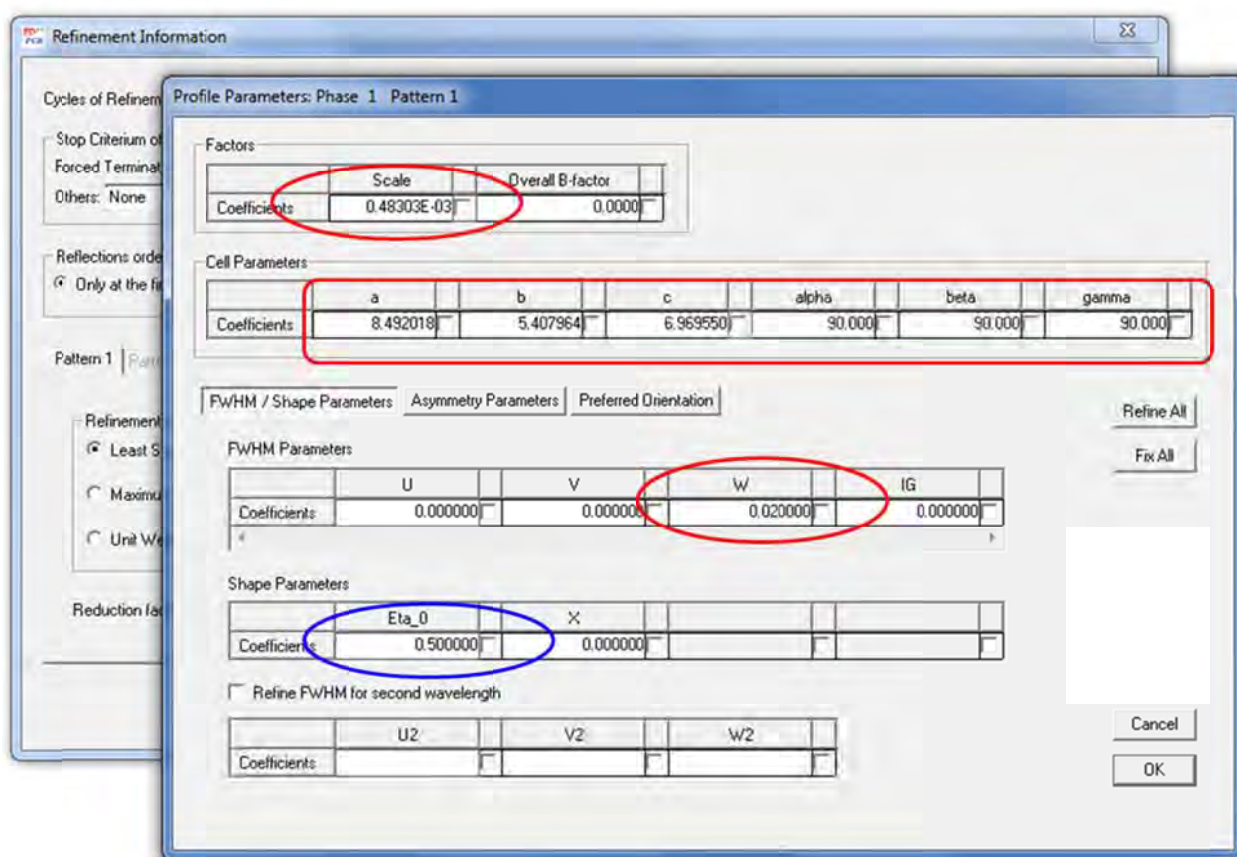


Рис. 3.9. Окно **PROFILE** с профильными параметрами фазы

Кнопки **Asymmetry** и **Preferred Orientation**, расположенные в центре окна (рис. 3.9) – отвечают за уточнение асимметрии пиков и текстуры, соответственно. Асимметрия, как правило, уточняется для рентгеновских экспериментов, текстура может не уточняться, если нет данных да ее присутствие.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Во вкладках стартовой панели **EdPCR** (рис. 3.2) есть опции **Constraints (1)**, **Box/Restraints (2)**, **Output (3)**, в которых можно задать связанные параметры уточнения, ограничения на длины и углы связей и желательный формат выходных данных, соответственно.

Схема создания связанных тепловых параметров для трех атомов кислорода с помощью **Constraints** приведена на рис. 3.10

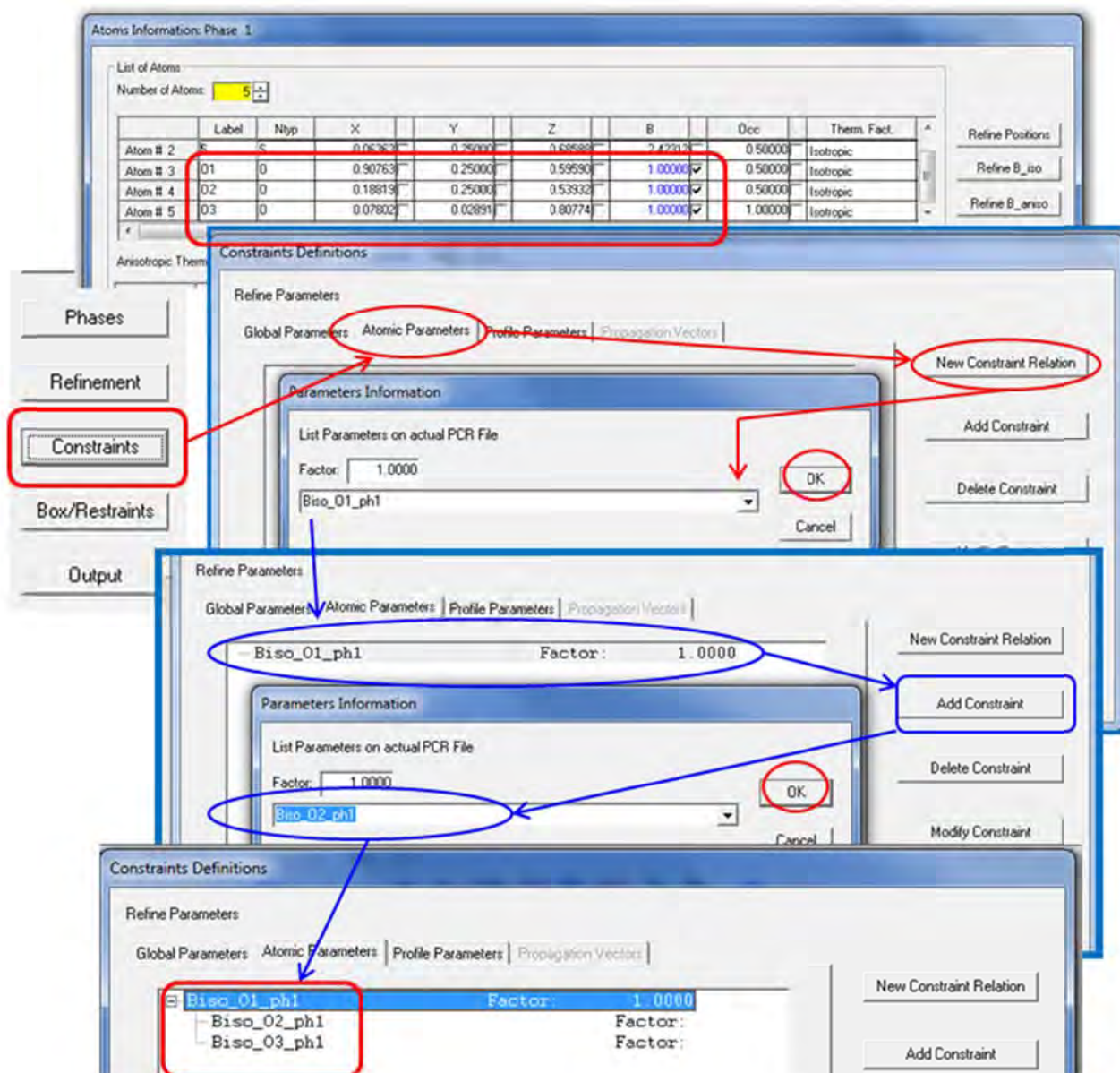


Рис. 3.10. Схема создания связанных параметров с помощью вкладки **Constraints**

Перед тем, как пытаться связать какие-либо параметры, они должны быть помечены как уточняемые и должны иметь одинаковые исходные величины. Можно создавать несколько групп связанных параметров. Например, бывает

удобно связывать одинаковые профильные параметры для двух фаз, если одной из них много меньше, и самостоятельное уточнение не получается.

Прежде, чем накладывать ограничения на длины и углы связей, их необходимо рассчитать. Следить за изменениями длин связей необходимо сразу при подключении координат атомов к уточнению. Считать длины связей можно с помощью вкладки **Output**. Для этого проще всего во вкладке **Output** → **Phases Output Information** → **Geometric Calculation (DIS)** указать максимальное расстояние, до которого мы хотим считать расстояния между атомами (рис. 3.11).

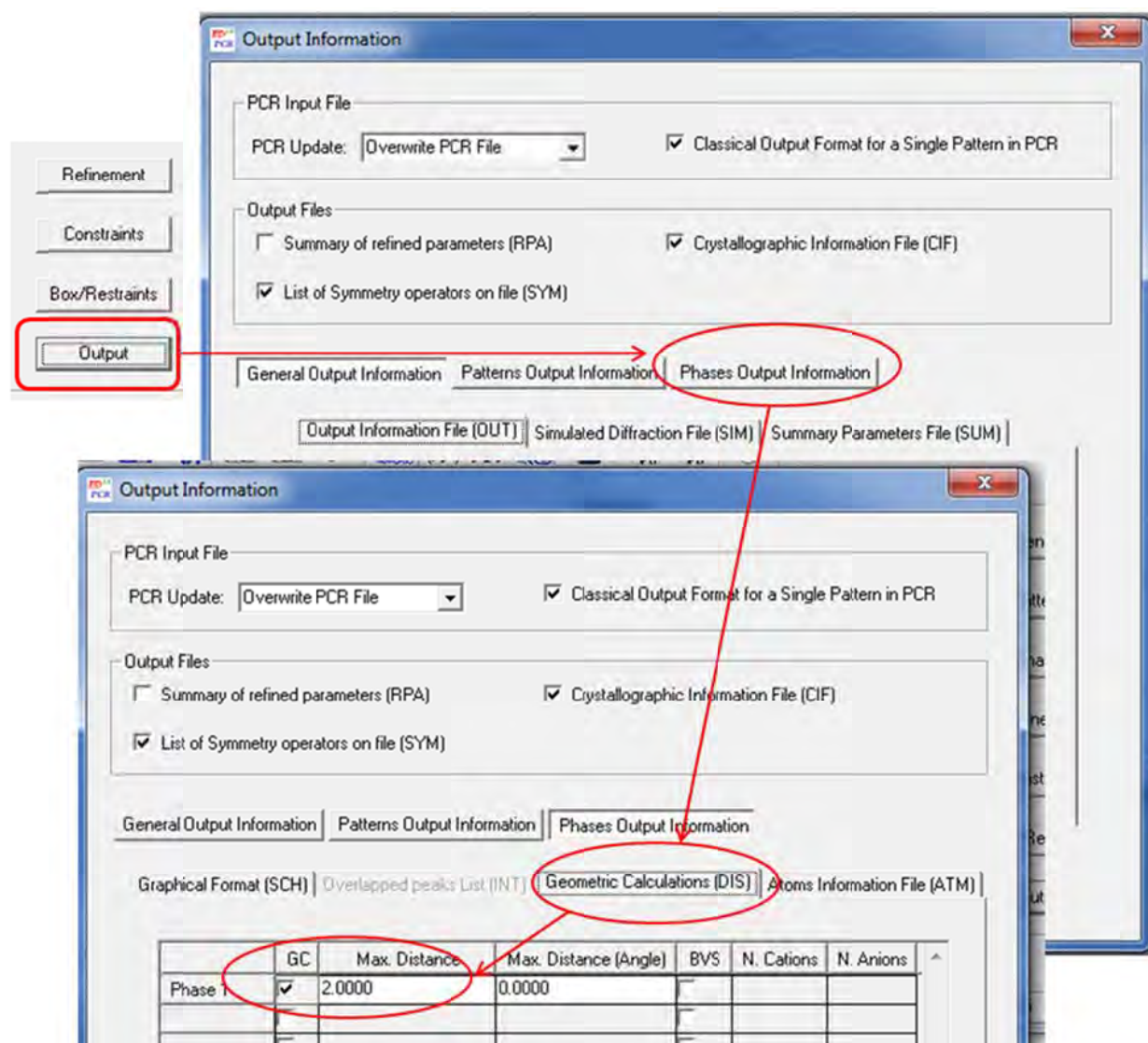


Рис. 3.11. Схема действий для расчета межатомных расстояний во вкладке **Output**

После подключения расчета расстояний в списке выходных файлов появятся 2 новых: собственно файл с расстояниями *.DIS и файл возможных Restraints (ограничений) CFML_Restraints.tpcr (см. ниже). С помощью последнего можно задать ограничения на определенные межатомные расстояния прямым копированием необходимых длин связей в файл PCR.

CFML_Restraints.tpcr

List of possible restraints:

At1	At2	ITnum	T1	T2	T3	DIST	SIGMA
S	O1	1	-1.00000	0.00000	0.00000	1.4662	0.0114
S	O2	1	0.00000	0.00000	0.00000	1.4217	0.0133
S	O3	1	0.00000	0.00000	0.00000	1.4978	0.0080

Набор выходных файлов (в **Output**) может меняться по мере необходимости. По умолчанию выдаются файлы:

- *.OUT : Основной выходной файл содержащий развернутую информацию об уточняемых параметрах и ходе уточнения;
- *.SUM : Краткий выходной файл, содержащий информацию об уточняемых параметрах и их погрешностях, R-факторы после последнего цикла уточнения;
- *.PCR : Новый файл модели после последнего цикла уточнения;
- *.PRF : Наблюдаемый и расчетный профиль для изображения в PLOTPOW, PLOTR

Уточнение простых задач можно проводить в соответствие с Табл. 3. Если какие-либо параметры «не хотят» уточняться совместно их можно уточнить по-отдельности и потом зафиксировать. Это особенно касается профильных параметров.

Файл *.PCR имеет смысл сохранять с новым именем перед каждым новым уточнением!

Для графического изображения результата уточнения можно пользоваться программой **WinPLOTR** (рис. 3.12), где можно отредактировать графическое изображение в соответствии с желаниями пользователя. Эта программа также является программой доступа ко всем приложениям FullProf Suite. Среди основных функций **WinPLOTR** можно также назвать: поиск пиков для последующего индицирования; сохранение пиков в формате DICVOL04, Treor90, и т.д.; запуск программ автоиндицирования; автоматическое создание файла PCR для уточнения параметров и получения интегральных интенсивностей; уточнение профилей отдельных пиков; экспорт файла - фона и т.д.

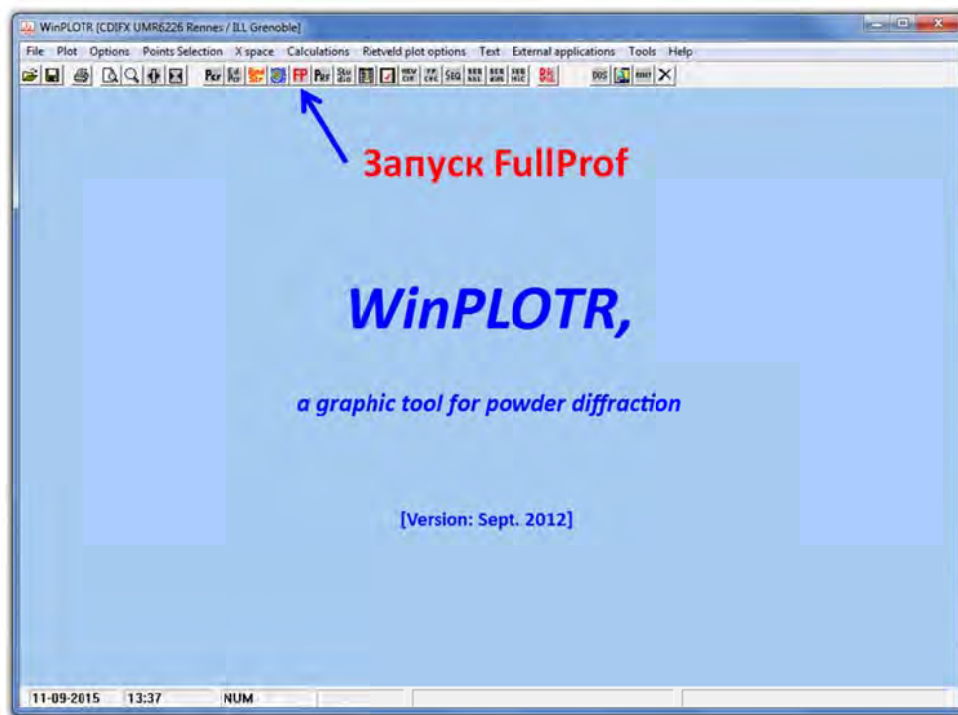


Рис. 3.12. Рабочая панель FullProf Suite

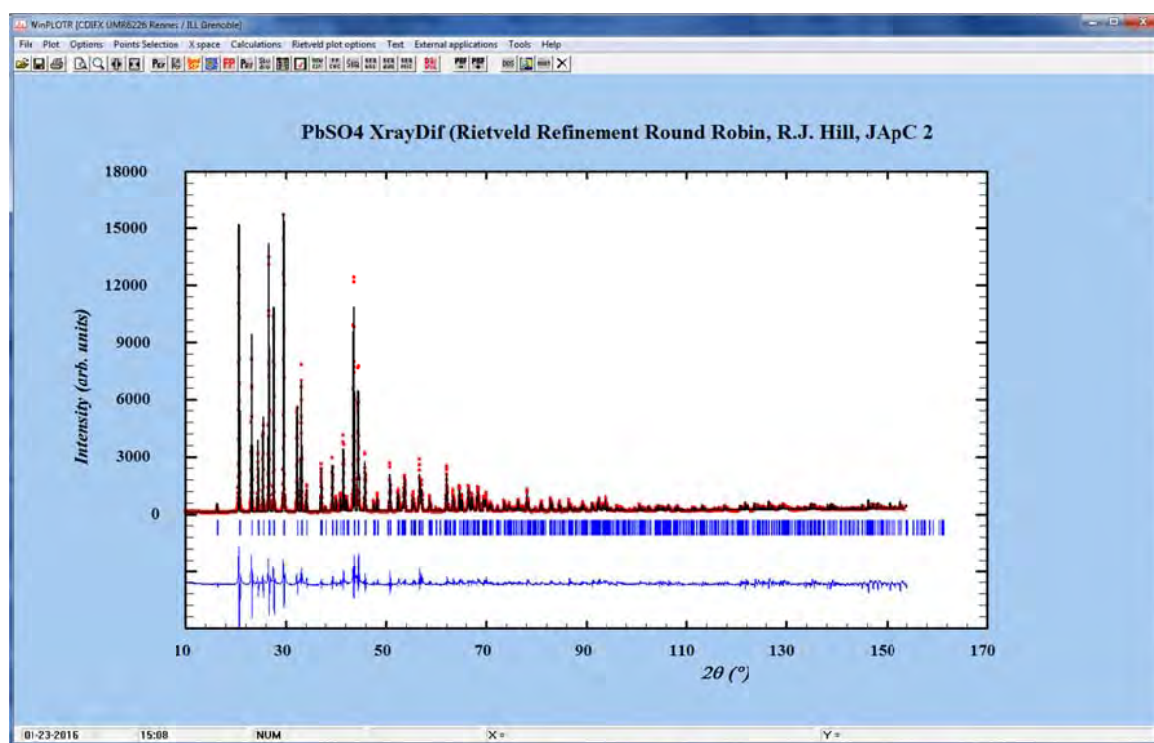


Рис. 3.13. Рабочая панель FullProf Suite

4 МЕТОД РИТВЕЛЬДА В ПРОГРАММЕ TOPAS

Программа **TOPAS** (**TO**tal **P**attern **A**nalysis **S**olutions) – программа профильного анализа, включающая ,большинство известных на данный момент методов анализа рентгеновских и/или нейтронных дифракционных данных. В их числе:

- Описание отдельного рефлекса и/или полного профиля
- Индексирование рентгенограммы методами "LSI-Indexing" и "LP-Search" (Coelho, 2003; Coelho & Kern, 2005)
- Разложение профиля методами Паули Pawley (1981) и Ле Бейл Le Bail et al. (1988)
- Уточнение структуры методом Ритвельда (Rietveld, 1967, 1969) и количественный фазовый анализ методом Ритвельда (Hill & Howard, 1987)
- Решение структуры *ab-initio* с использованием методов «simulated annealing» (Coelho, 2000) и "Charge Flipping" (Coelho, 2007)

В данном пособии приводится практическое руководство для **применения метода Ритвельда для количественного анализа многофазной смеси и уточнения структуры**, в том числе, в присутствии смеси.

Как и большинство программ, разрабатывавшихся длительное время, Topas работает в двух модах:

GUI (Graphical User Interface) – привычный современному кругу пользователей графический интерфейс для ввода параметров съемки, модели структуры и т.д. в виде исходного файла (*.pro)

Launch мода, позволяющая прямое редактирование текста входного файла (*.inp) в текстовом редакторе

Возможности **Launch** моды несколько шире, чем **GUI** моды. Например, Launch мода позволяет проводить решение структуры по порошковым данным *ab-initio*, накладывать ограничения на длины связей, уточнять структуру в анизотропном приближении и т. д. В данном пособии будут рассматриваться возможности GUI графического редактора.

В папке, где установлена программа Topas, имеется качественное руководство пользователя (Manual) и не менее качественный обучающий курс (Tutorial), которыми можно и нужно пользоваться при необходимости.

4.1. Уточнение структуры однофазного образца

В данном разделе рассматривается пример уточнения структуры PbSO_4 по данным рентгеновской порошковой дифракции. В качестве экспериментальных данных используется файл $\text{PbSO}_4.\text{RAW}$, расположенный при стандартной установке на $\text{C:\TOPAS4\TUTORIAL\PbSO}_4$. Файл предоставлен Союзом кристаллографов (Hill, 1992) для тестирования различных программ и методик (Round Robin Part I). Профиль линии описывается с помощью функции фундаментальных параметров.

1. Запускаем TOPAS

2. Ввод файла и параметров эксперимента

File → Load Scan Files → $\text{C:\TOPAS4\TUTORIAL\PbSO}_4\text{PbSO}_4.\text{RAW}$

Программа работает с различными форматами экспериментальных данных; наиболее удобные для нас: *.raw (данные, полученные с дифрактометров фирмы Bruker), *.xy (2 колонки $2\theta/I$), *.xdd (2 θ нач, шаг, 2 θ кон, I).

Нажатие на «+» рядом именем файла раскрывает окно параметров эксперимента, в котором необходимо заполнить следующие поля:

Emission Profile – выбор длины волны. TOPAS предлагает широкие возможности для выбора эмиссионного профиля, наиболее подходящего к вашему эксперименту. Например, для медного излучения предлагается 9 файлов, по-разному описывающих эмиссионный профиль. По умолчанию файлы с эмиссионными профилями (*.lam) расположены в папке $\text{C:\TOPAS4\LAM}$. Для данной задачи наиболее подходящим является $\text{CuK}\alpha 5.\text{LAM}$.

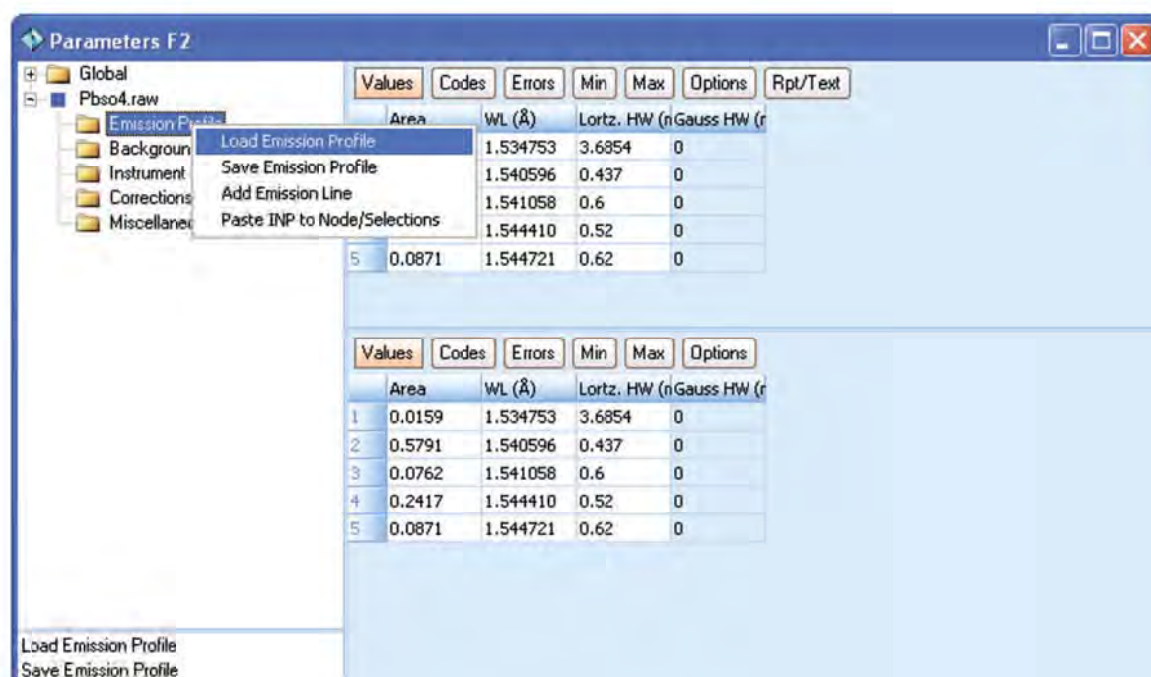


Рис. 4.1. Выбор эмиссионного спектра

Традиционно программы предлагают выбор между $K\alpha_1$ и $K\alpha_{1+2}$ вариантами. Некоторые позволяют уточнять длину волны. На самом деле эмиссионный спектр не всегда удастся описать одной или двумя составляющими. На рисунке 4.2 представлен профиль $CuK\alpha_{1+2}$, описанный 3-мя (а) или 4-мя (б) составляющими.

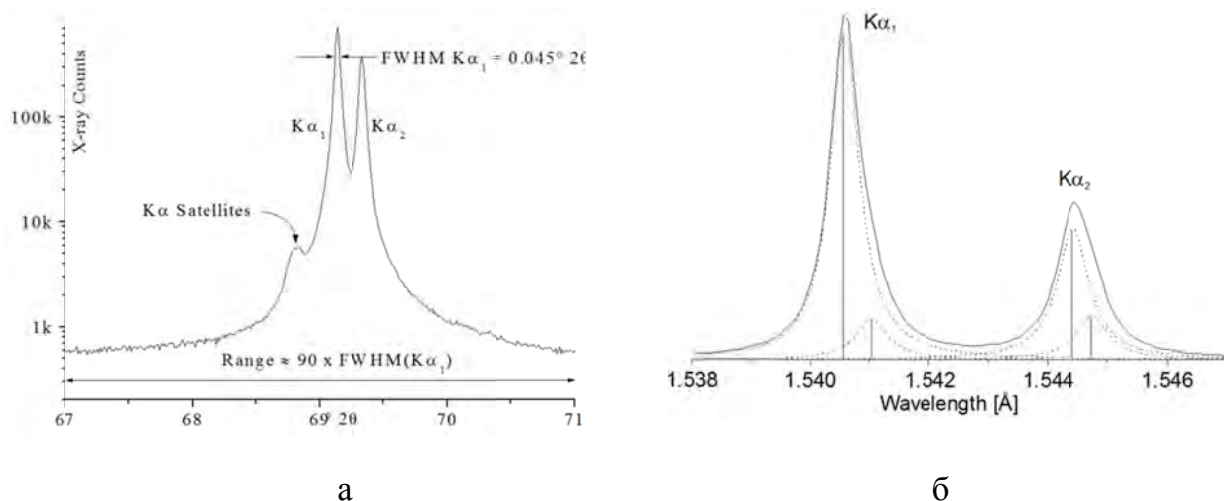


Рис. 4.2. Описание эмиссионного профиля медного излучения:

а) 3 составляющие (Cheary et al., 2004); б) 4 составляющие (Härtwig et al., 1993)

Background – описание фона. Для этого используем полином Чебышева (Chebyshev) например 5-й степени. Степень полинома можно повышать в случае сильных неровностей фона. Функция $1/xBkg$ используется для описания повышения фона в области малых углов вблизи прямого пучка.

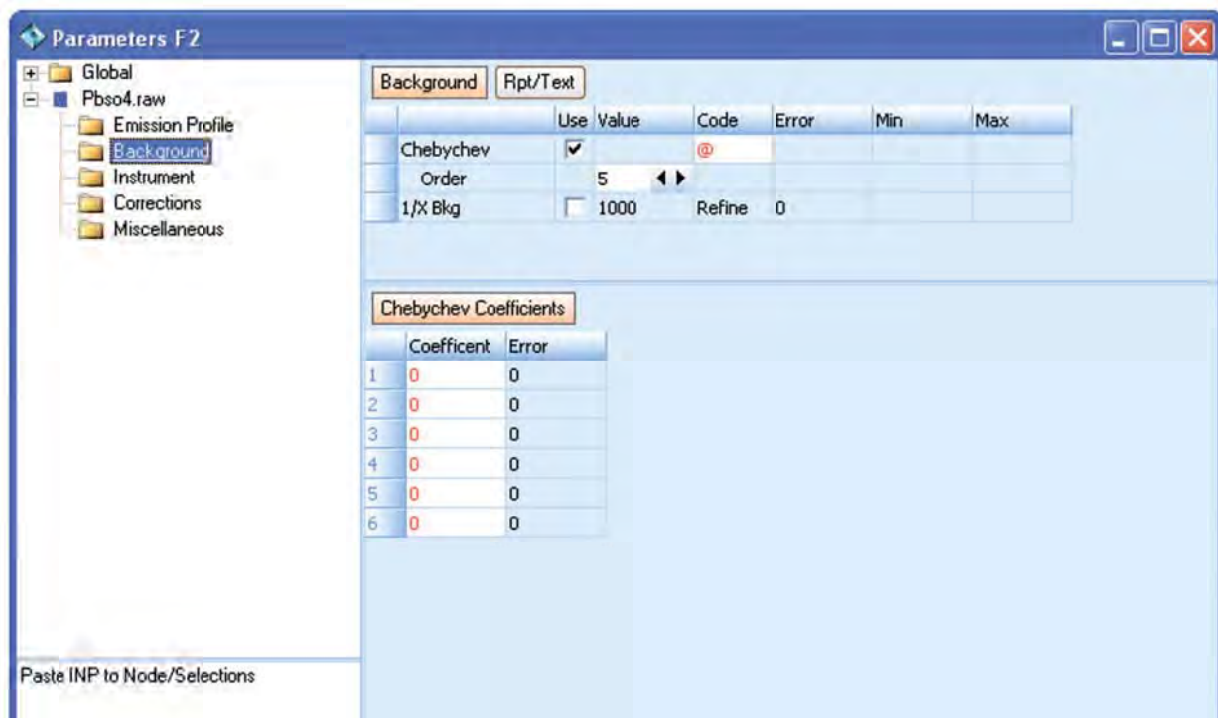


Рис. 4.3. Описание фона с помощью полинома Чебышева 5-й степени

Вкладка **Instrument** позволяет вводить данные о геометрических характеристиках дифрактометра. На рис 4.4 изображен вариант фокусировки рентгеновских лучей и расположение щелей по схеме на отражение (Bragg-Brentano).

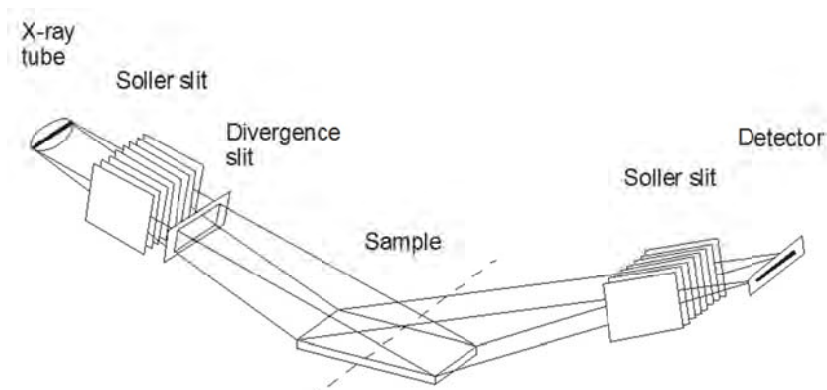


Рис. 4.4. Фокусировка рентгеновских лучей по Бреггу-Брентано (вариант на отражение)

Для эксперимента данной задачи введены следующие характеристики (рис. 4.5):

Все введенные параметры фиксированы и не уточняются.

	Use	Value	Code	Error	Min	Max
Goniometer radii						
Primary radius (mm)		173				
Secondary radius (mm)		173				
Equatorial Convolutions						
Point detector	☒					
Receiving Slit Width (mm)	☒	0.2	Fix	0		
FDS Shape, angle(°)	☒	1	Fix	0		
Beam spill, sample length (mm)	☐	50	Fix	0		
VDS irradiated length (mm)	☐	12	Fix	0		
VDS Scale Intensity	☐					
Capillary	☐					
Linear PSD	☐					
Tube Tails	☐					
Axial Convolutions						
Full Axial Model	☒					
Source length (mm)		12	Fix	0		
Sample length (mm)		15	Fix	0		
RS length (mm)		12	Fix	0		
Prim. Soller (°)	☒	5.1	Fix	0		
Sec. Soller (°)	☒	5.1	Fix	0		
N Beta		30				
Finger_et_al	☐					
Simple Axial Model (mm)	☐	12	Fix	0		

Рис. 4.5. Ввод геометрических параметров дифрактометра

Радиусы (primary = secondary = 173 mm) гониометра; точечный детектор; ширина щели перед детектором (Receiving Slit Width= 0.2 mm); щель перед образцом (FDS Fixed Divergence Slit =1°); длина окна источника (12 mm), диаметр образца (15 mm), длина окна приемной щели (12 mm) и щели Соллера (primary = secondary = 5.1°).

!!! Если параметры съемки по каким-то причинам неизвестны, можно использовать упрощённую схему ввода данных (см. пункт 4.2.1, рис 4.12).

Во вкладке **Corrections** необходимо отметить галочкой и установить на уточнение (графа Code - Refine) место нуля счетчика (Zero error). Можно вместо нуля счетчика уточнять смещение образца, но не делать этого одновременно. Для расчета LP фактора вводим угол монохроматора (в нашем случае – графит – $26.4^\circ 2\theta$).

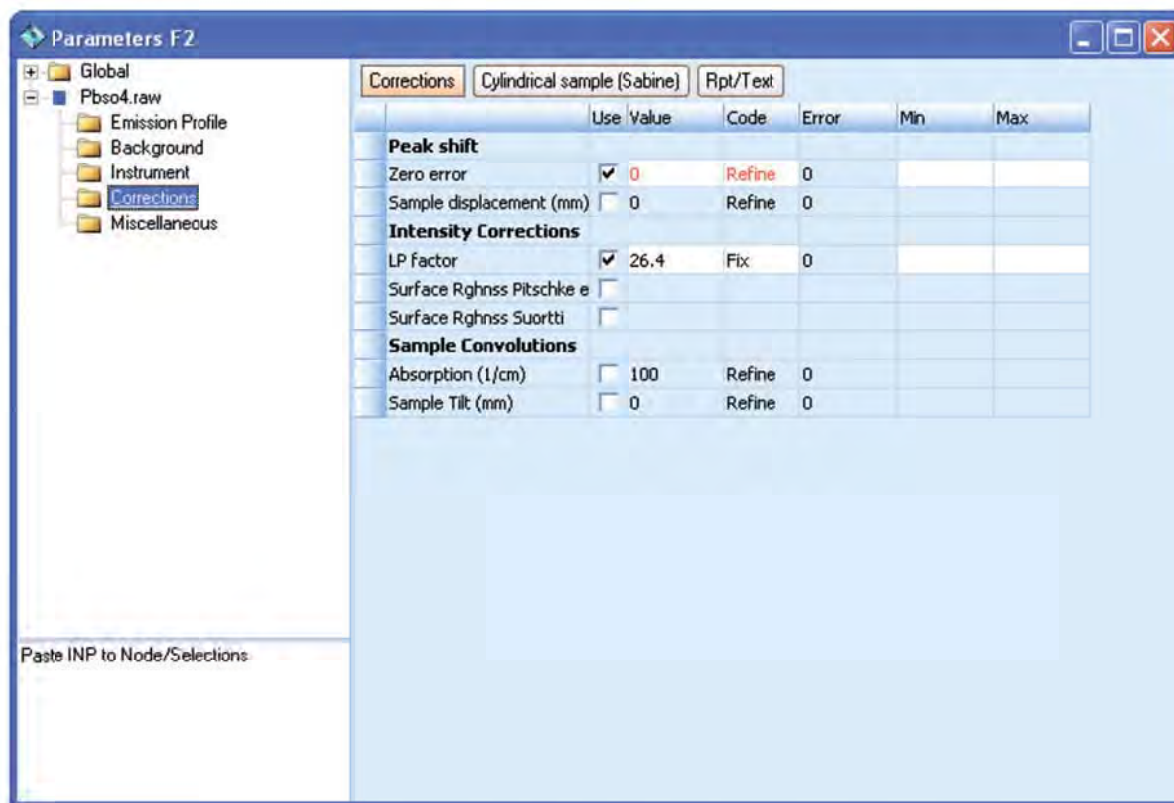


Рис. 4.6. Ввод поправок (место нуля, LP-поправки)

В графе **Miscellaneous** можно задать области, исключаемые из уточнения.

3. Ввод структурной модели

Когда обязательные данные для эксперимента введены, создаем структурную модель. При нажатии правой кнопкой мыши на название файла эксперимента (рис. 4.7) появляются следующие возможности для ввода модели:

- А) Ручной ввод структурных данных (Add Structure) (рис. 4.7).
- Б) Импорт структурной модели из базы TOPAS в формате *.STR (Load STR(s)). База файлов-моделей располагается по умолчанию на диске "C" и содержит порядка 350 моделей для наиболее распространенных минералов. В нашем случае можно воспользоваться моделью из файла:

C:\Structure_Database\Structure_DB\Sulfates\Anglesite.str

При вводе модели из встроенной базы данных, параметры, которые нужно уточнять (фактор шкалы, параметры ячейки, размер кристаллитов), будут отмечены на уточнение автоматически.

В) Импорт CIF файла (Load CIF(s)). При вводе CIF файла нужно внимательно просмотреть импортированные данные, принимая во внимание, что в этих файлах часто встречаются ошибки.

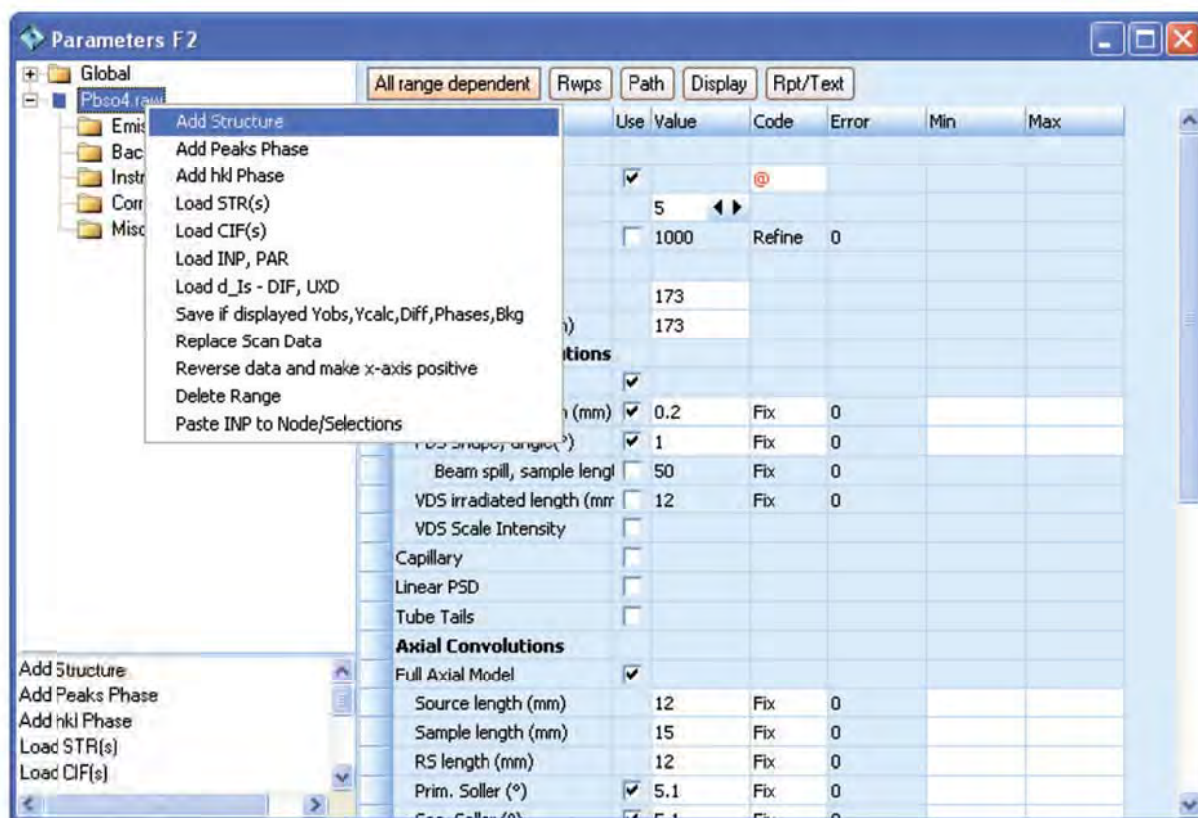


Рис. 4.7. Ввод структурных данных (вручную)

Ниже дана схема ручного ввода структурных данных:

- 1 После нажатия **Add structure** (рис. 4.7) появляется вкладка **Structure**. Название **“Structure”** имеет смысл переименовать по названию вещества, например PbSO₄ (рис. 4.8). Далее введем кристаллографические данные, как приведено на рисунке. Параметры ячейки подключим на уточнение. Исходный фактор шкалы ставим 0.0001 и "Refine". Параметры размера кристаллитов и напряжений (исходно Cry Size L = 100 и Strain L = 0.1) для функции фундаментальных параметров также уточняются.

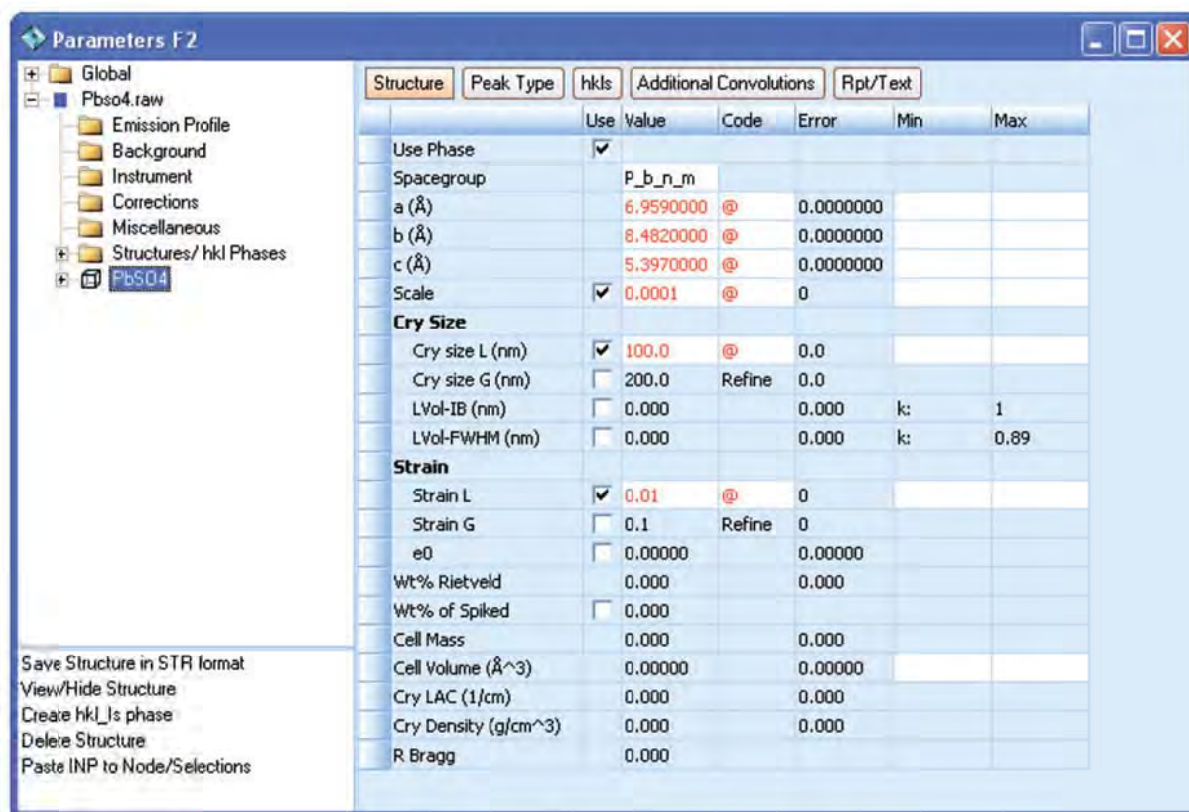


Рис. 4.8. Вид вкладки **Structure** (параметры ячейки, фактор шкалы, размер частиц и напряжения уточняются)

Раскроем вкладку структуры, при этом появляется 3 подраздела (рис. 4.9):

Sites – информация об атомах (тип атома, координаты, тепловые параметры, заселенности);

Preferred Orientation – уточнение текстуры;

Str Output – информация о длинах связей, CIF, FCF файлы.

- 2 Выберем подраздел **Site**. Введем 5 атомных позиций, выбрав команду **Add site at bottom** в меню, появляющемся внизу (или при нажатии правой кнопкой мыши на слово «**Sites**»), и введем атомные характеристики, указанные ниже. Следует обратить внимание, что атомы Pb, S, O1 и O2 занимают частные позиции ($z = 0.75$ или 0.25)!

Атомные параметры PbSO₄:

Site:	x	y	z	Atom	Occ	B [Å ²]
Pb	0.1667	0.1879	0.2500	Pb+2	1	1.5
S	0.1842	0.4367	0.7500	S	1	0.7
O1	0.0960	0.5920	0.7500	O-2	1	1.9
O2	0.0430	0.3060	0.7500	O-2	1	1.8
O3	0.3090	0.4180	0.9740	O-2	1	1.3

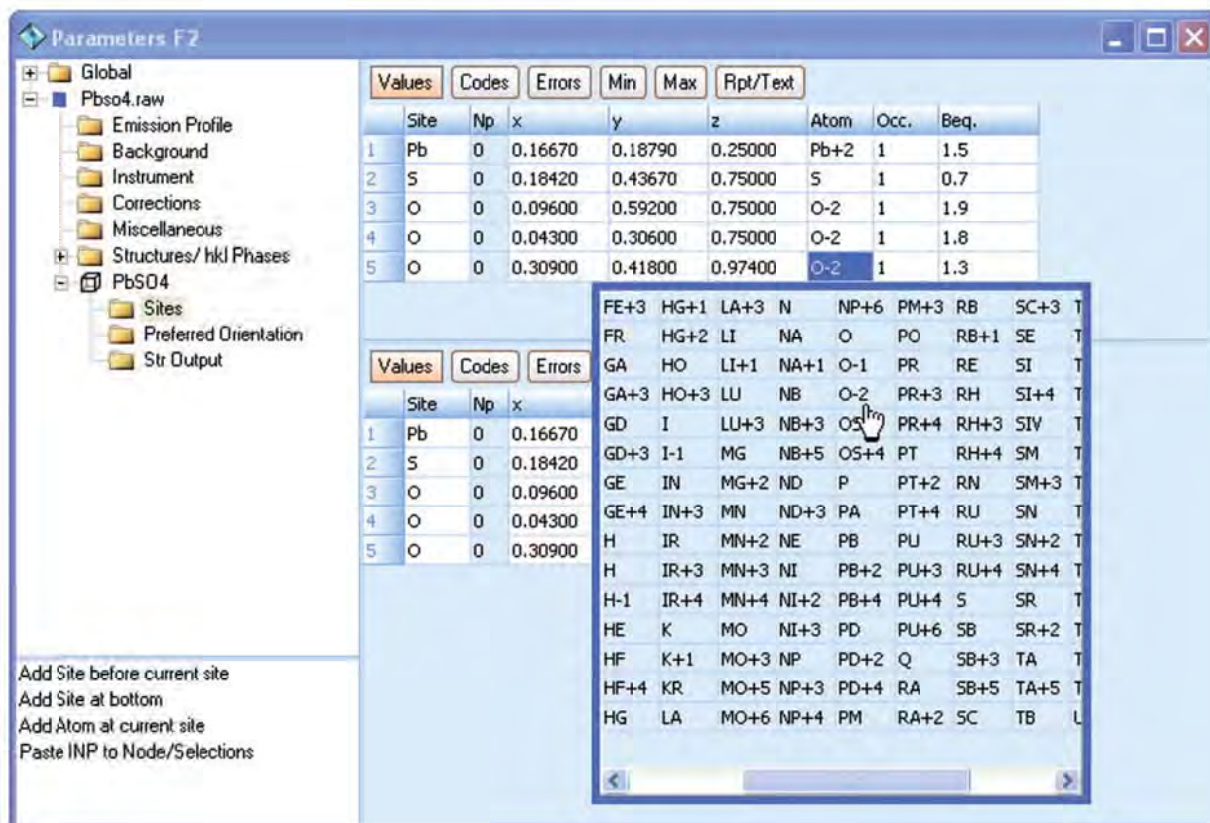


Рис. 4.9. Вид вкладки **Sites** и таблицы с типами атомов / ионов

Для уточнения можно использовать факторы рассеивания, как нейтральных атомов, так и заряженных ионов. Можно упростить ввод и задать все атомы нейтральными для избежания ошибок. При введении иона (например, S^{+6}), отсутствующего в таблицах Toras, например, при импортировании из CIF файла при старте уточнения появится надпись:

"Atom S+6 not found in atmecat.cpp"

В этом случае ион серы S+6 необходимо заменить на нейтральный атом.

Запускаем координаты и тепловые параметры на уточнение (рис. 4.10 : **Codes** – “Refine”). **Фиксированные координаты атомов в частном положении не уточняются!!!**

Для расчета погрешностей в меню **Fit** необходимо активировать команду **Calculate Errors**.

Для контроля кристаллохимической корректности уточненной структуры во вкладке **STR Output** следует установить флажок для расчета межатомных расстояний и следить, за тем как они меняются:

Generate bond lengths/errors **v**

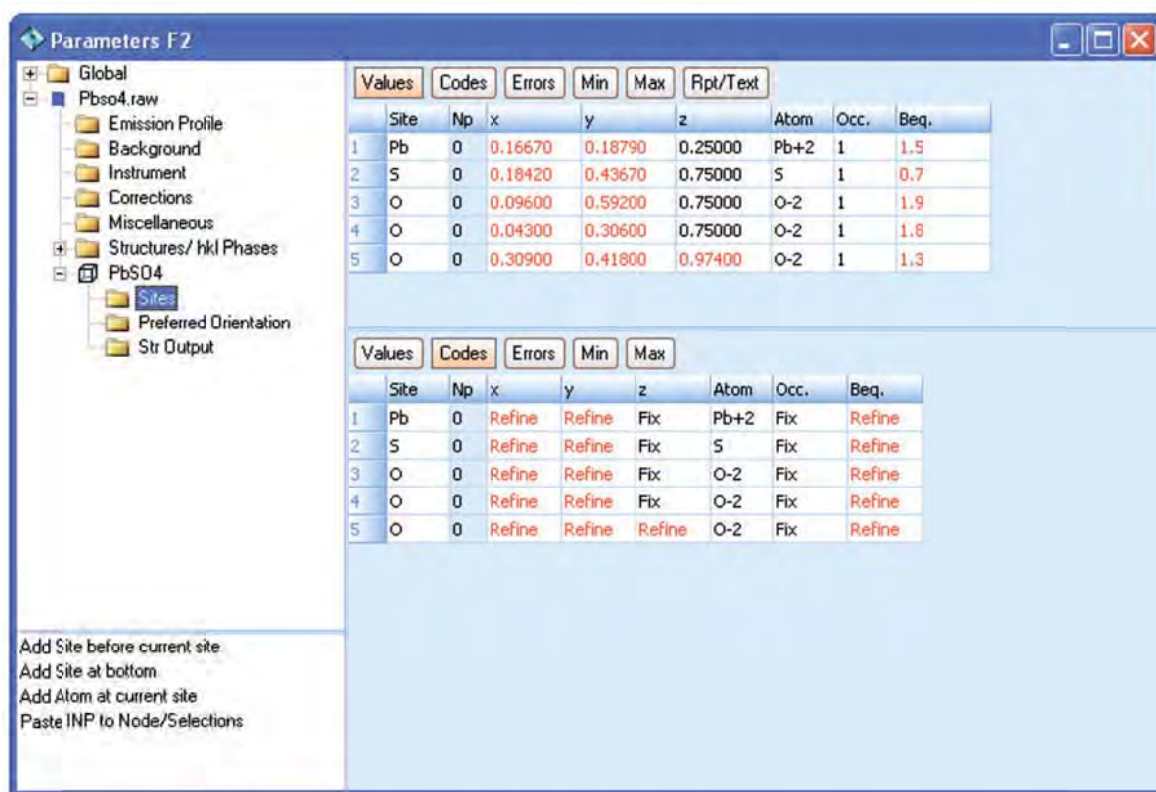


Рис. 4.10. Вид вкладки **Sites** (в верхней части даны значения **Values** атомных параметров, в нижней – коды **Codes** уточнения)

Первый расчет расстояний желательно провести для фиксированных исходных атомных параметров, чтобы иметь представление, насколько корректна исходная модель.

Для запуска уточнения в окне **Fit**  нажимаем кнопку **Run**  или **F6**.

В окне **Scan** расчетная кривая по умолчанию изображается красной, экспериментальная – синей (рис. 4.11). Разностная кривая представлена серым цветом в нижней части окна. После уточнения появляется сообщение о том, что уточнение сошлось (refinement converged). Прежде чем сохранить измененные данные, следует проверить, удовлетворительно ли уточнены варьировавшиеся параметры в окне **Parameters** .

Результаты уточнения можно найти в окне **Parameters** , фактор **Rwp** появляется сразу в окне **Fit** .

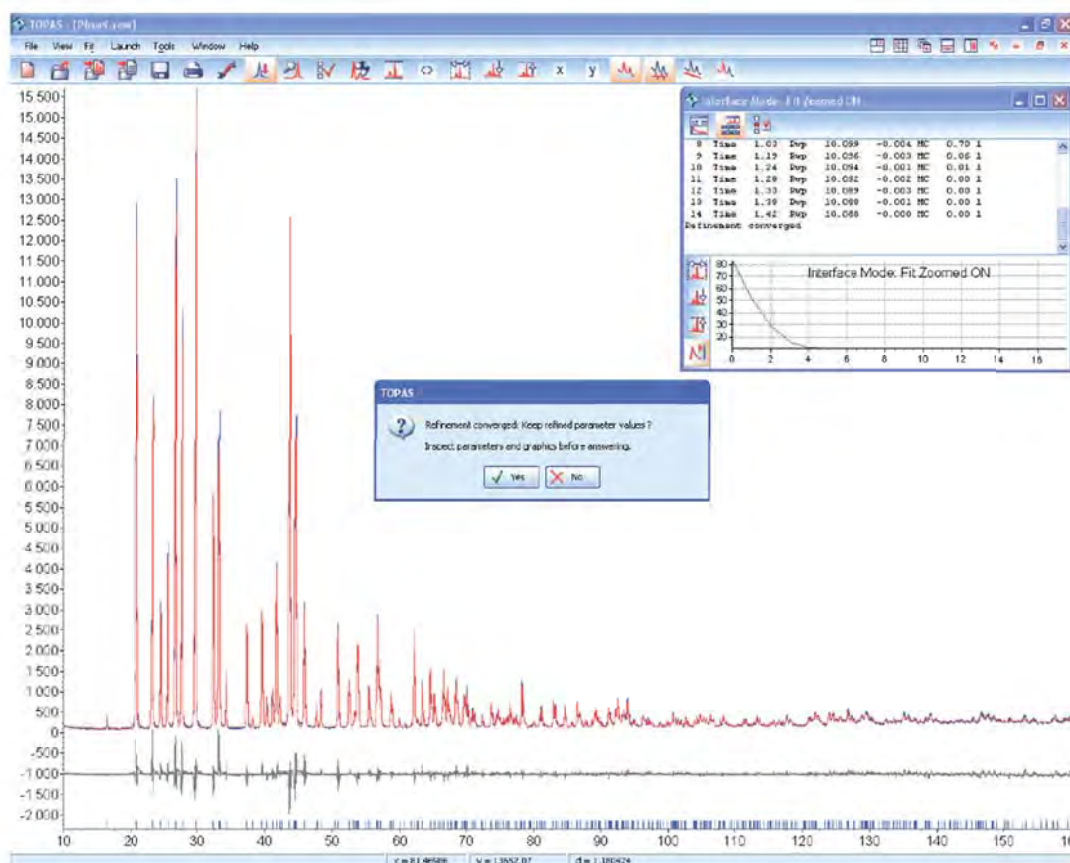


Рис. 4.11. Общий вид окна дифрактограмм (Scans)

! Сохраняйте периодически свой проект под разными именами, чтобы иметь возможность вернуться к исходной модели структуры.

!!! файлы TOPAS (*.pro) содержат экспериментальные данные, модель и уточняемые параметры, результаты уточнения, и все установки, указанные пользователем в режиме GUI. Таким образом, Вы можете возобновить уточнение на любом этапе или использовать файл в качестве Template для другой задачи. Экспорт файла File - Export INP File... позволяет использовать ваши данные в Launch режиме, имеющей более широкие возможности по сравнению с GUI.

!!!!!! Координаты частных позиций типа 1/3, 1/6, и т.д. в тригональной и гексагональной сингониях следует вводить в виде уравнений $=1/3$, $=1/6$ и т. д. на страничке Codes, вместо величин с повторяющимися знаками типа 0.3333..., 0.1666.... на страничке Values. Корректные координаты будут рассчитаны автоматически и помечены синим. Неверный ввод приведет к серьезным ошибкам уточнения.

!!!!!!!!! Для стабилизации уточнения можно накладывать ограничения MIN/MAX на уточняемые параметры.

4.2. Программа Toras для количественного фазового анализа многофазной смеси методом Ритвельда

Для проведения количественного фазового анализа необходим существенно более качественный эксперимент, чем для обычного фазового анализа. Для качественной оценки фазового состава с использованием современного дифрактометра обычно достаточно небольшого количества образца, снятого в течение 20-30 минут в области от 3-5 до 60-70°2θ. Если в задачу входит количественный анализ или уточнение структуры, то для анализа используют обычно количество вещества, достаточное, чтобы полностью заполнить стандартную кювету. Диапазон углов съемки расширяется до 80-120°2θ, в зависимости от рассеивающей способности исследуемой пробы. Время подбирается таким образом, чтобы абсолютная интенсивность пиков

В работе Hill & Howard (1987) приводится следующая формула для расчета весовой составляющей (Weight Fraction) фазы r в системе из n фаз:

$$W_r = \frac{S_r (ZMV)_r}{\sum_{j=1}^n S_j (ZMV)_j},$$

где

S – фактор шкалы из уточнения методом Ритвельда

Z – число формульных единиц в элементарной ячейке

M – молекулярная масса (масса формульной единицы)

V – объем ячейки

Недостатки!

В случае присутствия аморфной или не идентифицированной фазы возможна только относительная оценка содержания фаз.

Достоинства!

Нет необходимости в подмешивании эталона

Значение ZMV получаем из данных о кристаллической структуре

ZMV обновляется после каждого цикла уточнения до тех пор, пока структура уточняется.

Таким образом, при количественном анализе методом Ритвельда:

- Предполагается, что все фазы хорошо окристаллизованы и включены в уточнение
 - Любая аморфная составляющая не учитывается, а моделируется с помощью фона
- Получаем только относительные содержания фаз
 - Относительные составляющие фаз нормализованы к 100 %
 - Содержания могут быть завышены, если присутствует аморфная и/или не идентифицированная фазы
- Рассчитанные содержания фаз можно считать абсолютными, если концентрация одной из фаз известна (spike phase)
 - Количество не идентифицированной и/или аморфной фаз можно оценить из разности, т. е. непрямым методом
 - Более трудоемко, т.к. каждый отдельный образец необходимо эталонировать, не годиться для автоматизированного процесса

Если концентрация одной из фаз известна, то она работает как «внутренний стандарт» *STD*. Тогда можно записать пропорцию:

$$\frac{CorrW_r}{W_r} = \frac{\%STD_{known}}{\%STD_{measured}}$$

Вес аморфной составляющей в этом случае рассчитываем по формуле:

$$W_{amorphous} = 1 - \sum_{j=1}^n Corr(W_j)$$

Если концентрация ни одной из фаз не известна, то можно добавить стандарт и рассматривать его далее как фазу с известной концентрацией.

Ниже приводятся два примера обработки данных с целью количественного фазового анализа. Если Вы не знаете или не хотите особенно вникать в детали съемки (длина волны к вводу обязательна), то можно воспользоваться упрощенной схемой ввода данных, приведенной на рис. 4.12.

4.2.1. Количественный анализ многофазной смеси без стандарта

- 1 Start TOPAS.
- 2 Вводим эксперимент File → Load Scan Files или 
C:\TOPAS4\TUTORIAL\QPARR\CPD-2.RAW
- 3 При активации курсором названия файла – эксперимента появляется сводная таблица параметров съемки. Если эти параметры неизвестны, можно задать следующие стартовые значения, которые хорошо работают для большинства экспериментов.

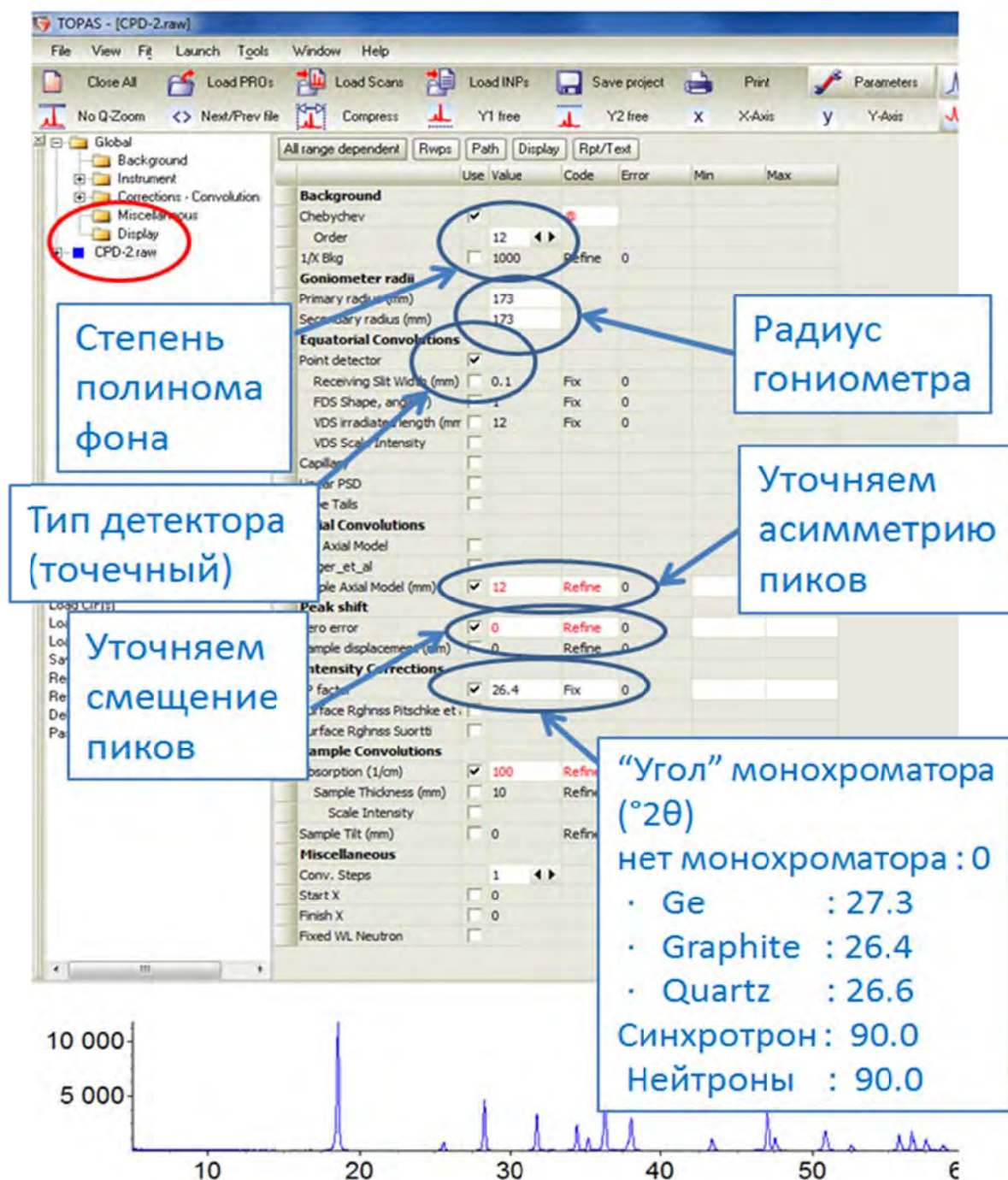


Рис. 4.12. Упрощенная схема ввода параметров съемки

- 4 Вводим длину волны в **Emission Profile** (см. пункт 4.1). Для данной задачи выбираем CuKα5.LAM. По умолчанию файлы с эмиссионными профилями (*.lam) расположены в папке C:\TOPAS4\LAM.
- 5 Нажимаем правой кнопкой мыши на название файла CPD-2.RAW и вставляем модели структур для всех фаз смеси (можно одновременно):
 1. BRUCITE.STR
 2. CORUNDUM.STR
 3. FLUORITE.STR
 4. ZINCITE.STR

По умолчанию эти файлы расположены в C:\TOPAS4\TUTORIAL\QPARR или их можно импортировать из встроенной базы данных TOPAS:

C:\Structure_Database\Structure_DB

В моделях структур, импортированных из файлов *.str, необходимые параметры уточнения активируются автоматически.

! Внимание. Для брусита и цинкита координаты частных позиций атомов типа 0.3333 и 0.6666 вводятся с помощью уравнений ($=1/3$ и $=2/3$) во вкладке Codes:

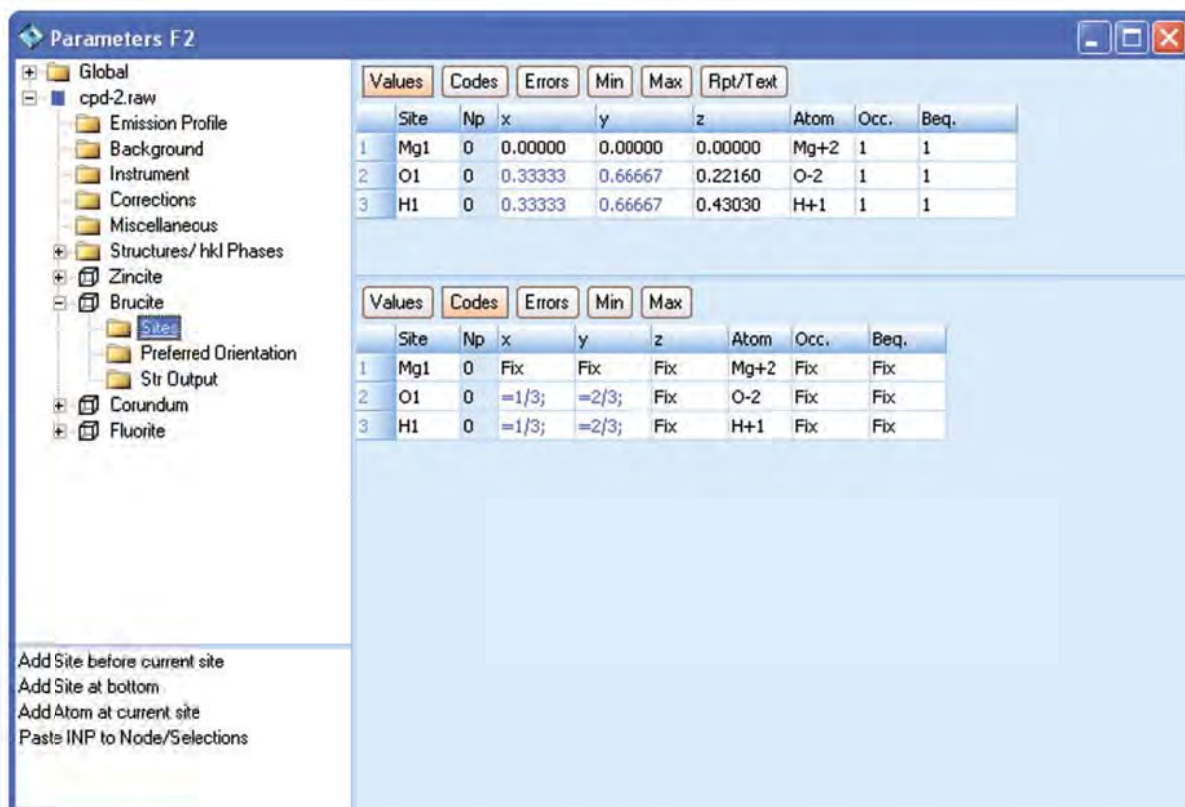


Рис. 4.13. Ввод координат типа 0.3333, 0.6666 для атомов в частных позициях во вкладке **Sites**

- 6 Запуск уточнения. В окне **Fit**  нажимаем кнопку **Run**  или **F6**.

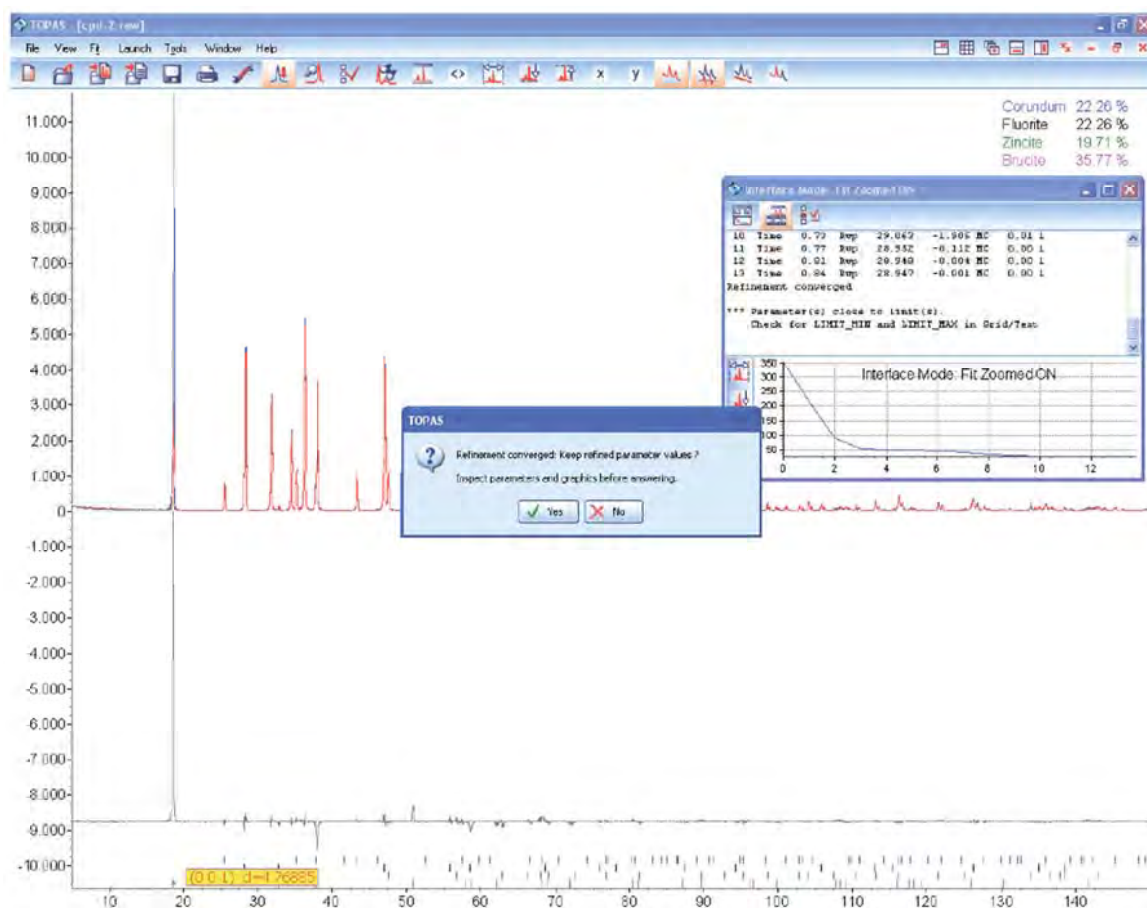


Рис. 4.14. Окно *Scans*, демонстрирующее несовпадение расчетной и экспериментальной рентгенограмм, обусловленное наличием у брусита текстуры по плоскости (001)

7 **Текстура.** Результат уточнения выглядит не совсем удовлетворительно. Интенсивность первого рефлекса брусита на расчетной кривой много меньше, чем на экспериментальной (рис. 4.14). Если курсор мыши подвести к штриху в нижней части рентгенограммы, соответствующему положению пика, то появится значение hkl и d : (0 0 1) $d = 4.76885$. Очевидно, несовпадение связано с текстурой слоистой структуры брусита по плоскости (001). Для учета текстуры зайдем во вкладку **Preferred Orientation** в модели структуры **Brucite** (рис. 4.15) и подключим уточнение текстуры (PO March-Dollase) в направлении (001) "Refine".

!!! Встроенная база TOPAS Structure Database содержит данные о типичных преимущественных ориентациях для большинства представленных в базе структурных моделей. Если данных нет, можно самостоятельно определить направление текстурирования, проанализировав типы hkl для тех рефлексов, интенсивности которых сильно завышены по сравнению с расчетными.

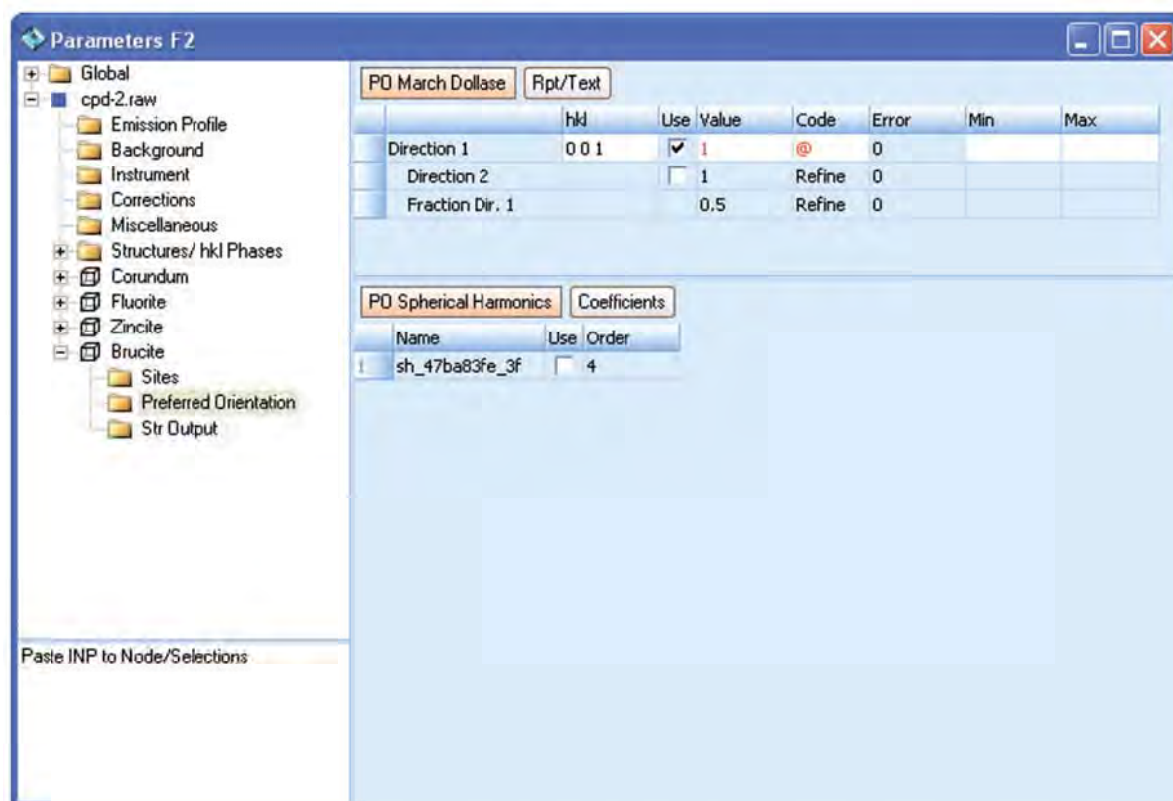


Рис. 4.15. Вкладка ***Preferred Orientation***, служащая для учета текстуры с использованием функции March-Dollase (в данном случае учитываем текстуру по направлению [001])

Иногда введение одного или двух направлений текстурирования бывает недостаточно для удовлетворительного описания профиля. В этом случае для задач количественного анализа можно воспользоваться методом описания текстуры с помощью сферических гармоник (PO Spherical Harmonics 2,4,6 или 8 порядка).

Если интенсивности максимумов экспериментальной и расчетной кривых не совпадают бессистемно, это может свидетельствовать о том, что проба плохо растерта, и мы наблюдаем завышенные по интенсивности отражения от отдельных кристаллитов.

8 Запуск уточнение еще раз. **Fit**  - **Run**  или **F6**.

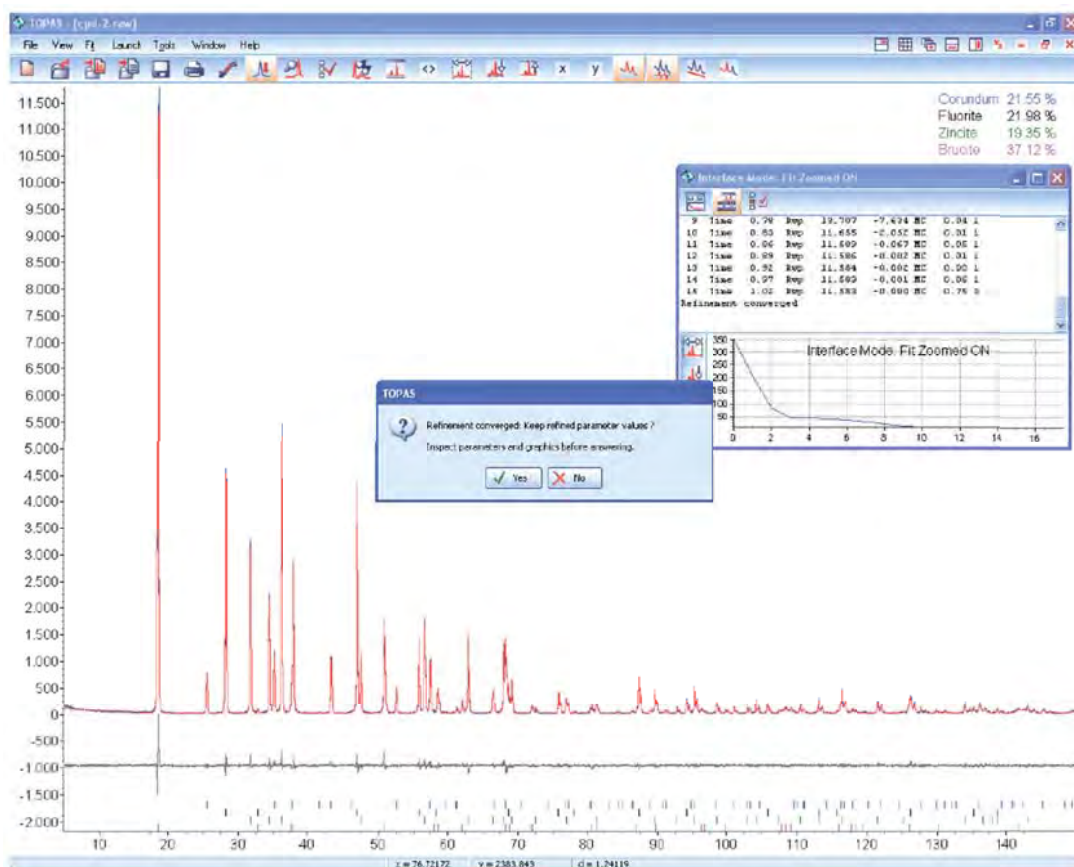


Рис. 4.16. Окно *Scans*, демонстрирующее удовлетворительное уточнение

9 Результаты количественного анализа (весовые %) приводятся прямо в окне дифрактограммы (*Scan Window*) и также в окне параметров *Parameters Window* в разделе *Structures/hkl Phases – Quantitative*. Их можно сопоставить с данными взвешивания и рентгенфлуоресцентного анализа.

CPD-2	Brucite [%]	Corundum [%]	Fluorite [%]	Zincite [%]
Weighed	36,26	21,27	22,53	19,94
XRF	36,14	20,94	22,14	19,49

В соответствие с описанием программы Топас точность определения количеств составляет порядка ± 1 % по весу, хотя для более сложных и хуже окристаллизованных смесей ее следует считать не менее 2-3 вес. %.

4.2.2. Количественный анализ многофазной смеси с использованием стандарта (spike phase) в присутствии аморфной составляющей

В данном примере рассматривается возможность оценки количества аморфной составляющей при известном количестве фазы – стандарта (Corund 30.79 %)/

1. Запуск TOPAS

2. Ввод экспериментальных данных CPD-3.RAW из

C:\TOPAS4\TUTORIAL\QPARR.

3. В окне **Parameters Window**, раскроем «+» рядом с названием эксперимента CPD-3.RAW и произведем следующие действия:

- Во вкладке **Emission Profile** введем эмиссионный профиль:

C:\TOPAS4\LAM\CUKA5.LAM

- Во вкладке **Background** выберем полином Chebyshev 5-й степени и функцию $1/X Bkg$.

- Во вкладке **Instrument** зададим параметры в соответствии с таблицами:

Equatorial Convolutions:		Axial Convolutions:	
Receiving Slit Width	☒	Full Axial Model	☒
FDS ¹⁾ Shape, Angle	☒	Primary Soller	☒
		Secondary Soller	☒

Instrument Parameter:		Value:
Goniometer Radius	Primary:	173 mm
	Secondary:	173 mm
Receiving Slit Width	Width:	0.3 mm
FDS ¹⁾ Shape, Angle	Angle:	1°
Soller Slits	Primary:	4.6°
	Secondary:	4.6°

¹⁾ Fixed Divergence Slit

- Во вкладке **Corrections**. Уточняем *Zero error* – "Refine".

Для LP фактора указываем угол графитового монохроматора – 26.4.

- Во вкладке **Miscellaneous** укажем начальный угол для уточнения *Start X* – 24. Это поможет избежать проблем описания аморфного гало в начальных углах.

- Активируем название файла CPD-3.RAW правой кнопкой мыши и добавим модели структур *.str из C:\TOPAS4\TUTORIAL\QPARR (можно одновременно):

1. CORUNDUM.STR
2. FLUORITE.STR
3. ZINCITE.STR

- Раскроем «+» рядом с **Structures / hkl Phases** и зайдем в подраздел **Quantitative**.

Выберем корунд в качестве фазы-стандарта (spike phase) и зададим значение ее веса в процентах (30,79 %):

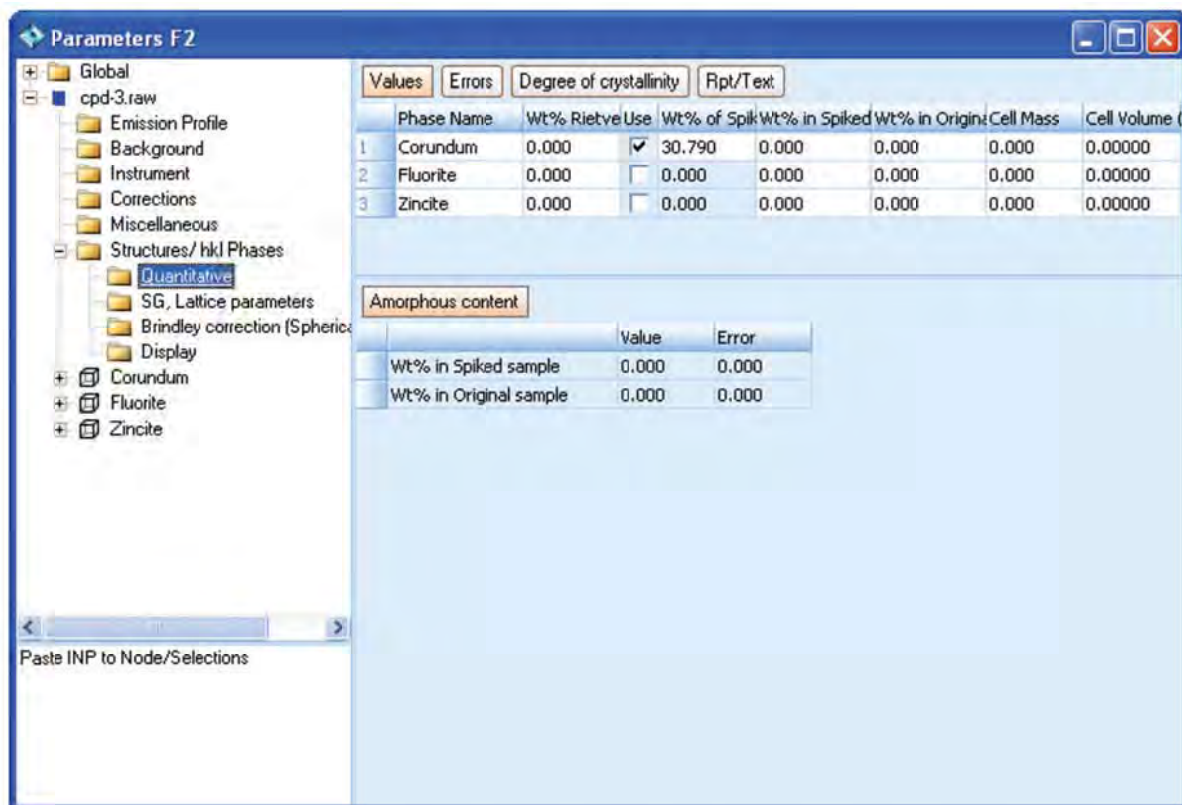


Рис. 4.17. Ввод фазы стандарта

4. Запуск уточнения **Fit**  - **Run**  или **F6**. Результаты представлены в следующем виде:

- *Wt% Rietveld* : Относительные количества кристаллических фаз без учета аморфной фазы
- *Wt% in Spiked sample* : Абсолютные количества всех фаз
- *Wt% in Original sample* : Абсолютные значения количеств всех фаз в исходном образце за вычетом фазы стандарта

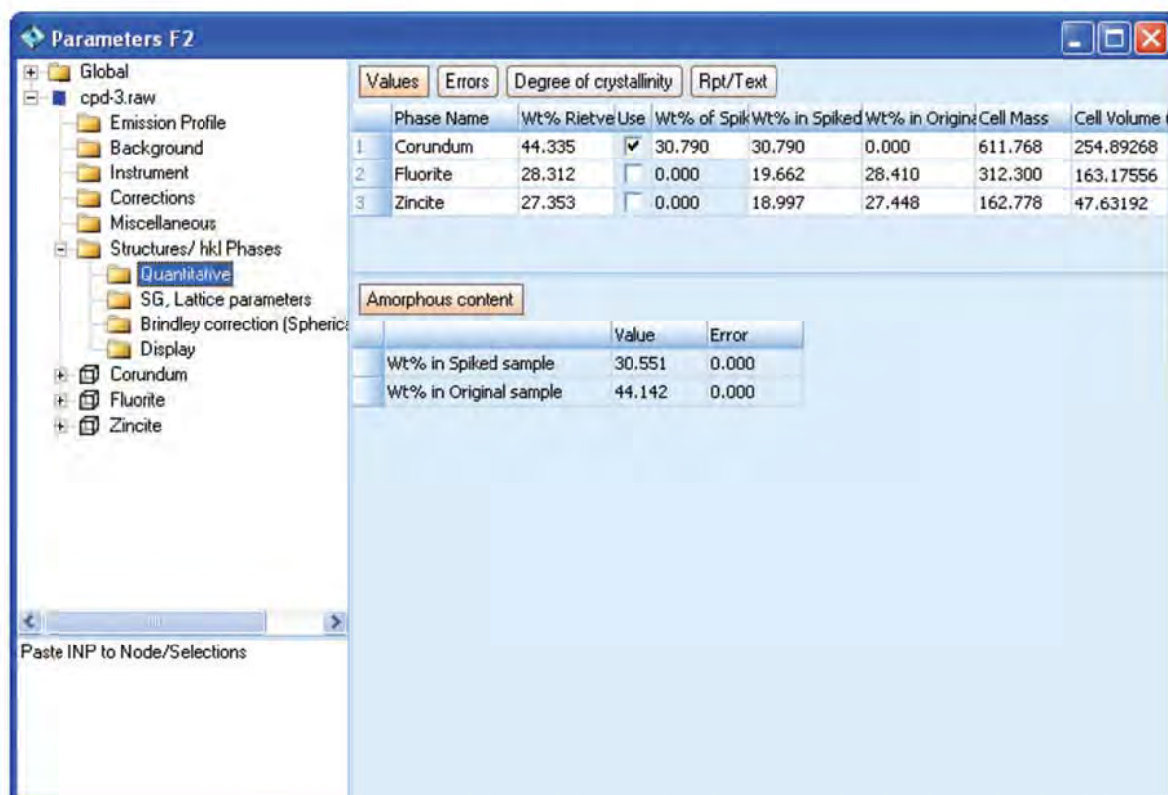


Рис. 4.18. Результаты уточнения многофазной смеси в присутствии фазы-стандарта (Corundum) и аморфной составляющей

Ожидаемые количественные соотношения по данным взвешивания и по данным рентгенофлуоресцентного анализа приведены в таблице:

CPD-2	Corundum [%]	Fluorite [%]	Zincite [%]	Glass [%]
Weighed	30,79	20,06	19,68	29,47
XRF	31,06	19,89	19,64	27,14

Количество стекла по данным XRF занижено, в связи с присутствием в нем Na (не измерялся по XRF).

Таким образом, можно считать, что порядок точности результатов уточнения составляет ± 1 вес. %.

5 МЕТОД РИТВЕЛЬДА В ПРОГРАММЕ RietToTensor

Программа RietToTensor (Бубнова, Фирсова, Филатов, 2013) предназначена для изучения термической эволюции структурных параметров, рассчитываемых при каждой температуре методом Ритвельда, и вычисления компонент тензора расширения кристаллической решетки по зависимостям изменения параметров элементарной ячейки от внешних условий: температуры, давления, химического состава и т. д.

Исходными данными являются результаты съемки порошковых материалов на термоприставках к дифрактометрам Rigaku, STOE, Bruker и др.

Программа содержит подпрограммы:

1. Уточнение структурных данных однофазного или полифазного образца методом Ритвельда,
2. Аппроксимация зависимости параметров решетки от температуры, давления, химического состава и т. д.,
3. Расчет коэффициентов тензора теплового расширения.

Метод Ритвельда используется для уточнения порошковых данных. Исходные структурные данные можно набрать вручную с клавиатуры или использовать `сif` файлы. Профиль пика аппроксимируется асимметричной дублетной функцией псевдо-Войта (сумма функций Гаусса и Лоренца). Процедура уточнения включает в себя три способа расчета фона. Фон может аппроксимироваться полиномом Чебышева, степенным полиномом по всем точкам дифрактограммы или кубическими сплайнами по точкам, заданным пользователем. Коэффициенты полиномиального фона, фактор шкалы и количественное содержание фаз уточняются вместе со структурными параметрами. Для решения процедуры уточнения используется весовой нелинейный метод наименьших квадратов - метод Marquardt (Marquardt). Следующие структурные параметры могут быть уточнены: параметры элементарной ячейки, атомные и тепловые параметры, заселенность атомных позиций. Следующие параметры профиля могут быть уточнены: полуширина пиков, асимметрия пиков, доля функции Лоренца в функции псевдо-Войта, текстурный параметр, размер кристаллитов. В процедуру уточнения могут быть включены нулевое положение счетчика и сдвиг поверхности образца от аксиальной оси гониометра. Уширение пиков определяется геометрией прибора и размером кристаллитов. Доля полуширины, обусловленная прибором, рассчитывается по формулам, которые выведены для абберрационных функций, описывающих вертикальную и горизонтальную расходимости гониометра, ширину щелей возле источника и детектора, ширину падающего рентгеновского излучения. Оставшуюся долю полуширины можно рассчитывать двумя способами: используя размер кристаллитов, либо коэффициенты U , V , W , которые определяют полуширины пиков для функции Гаусса и коэффициенты X , Y которые определяют полуширины пиков для

функции Лоренца (см. п. 2.3). Стратегия уточнения выбирается пользователем. Следует придерживаться традиционной схемы проведения уточнения (см. п. 3.2).

Команда Файл/Открыть в Главном окне открывает файлы экспериментальных данных. Открываемый файл должен иметь расширение “lht”. Программа отображает исходные данные в виде 3-х и 2-х мерного графиков (рис. 5.1).

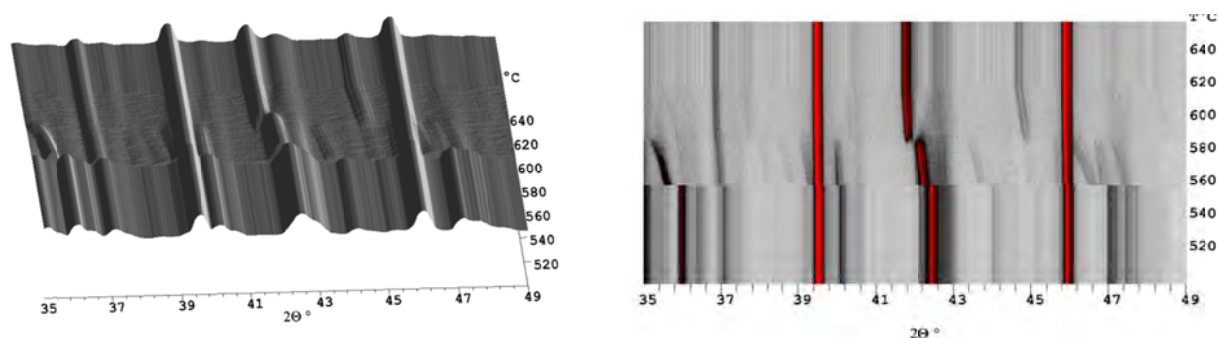


Рис. 5.1. Графическое представление экспериментальных данных K_2SO_4 в формате 3D слева и 2D справа.

Пользователь может менять масштаб и шрифт оцифровки осей X, Y и Z; направление источника света; цвет рисунков.

Программа позволяет учитывать данные о геометрических характеристиках дифрактометра (рис. 5.2). В начале работы пользователь должен проверить характеристики дифрактометра и излучения, при изменении условий съемки, например, установки щелей Соллера с другой угловой расходимостью, пользователю следует изменить соответствующие параметры.

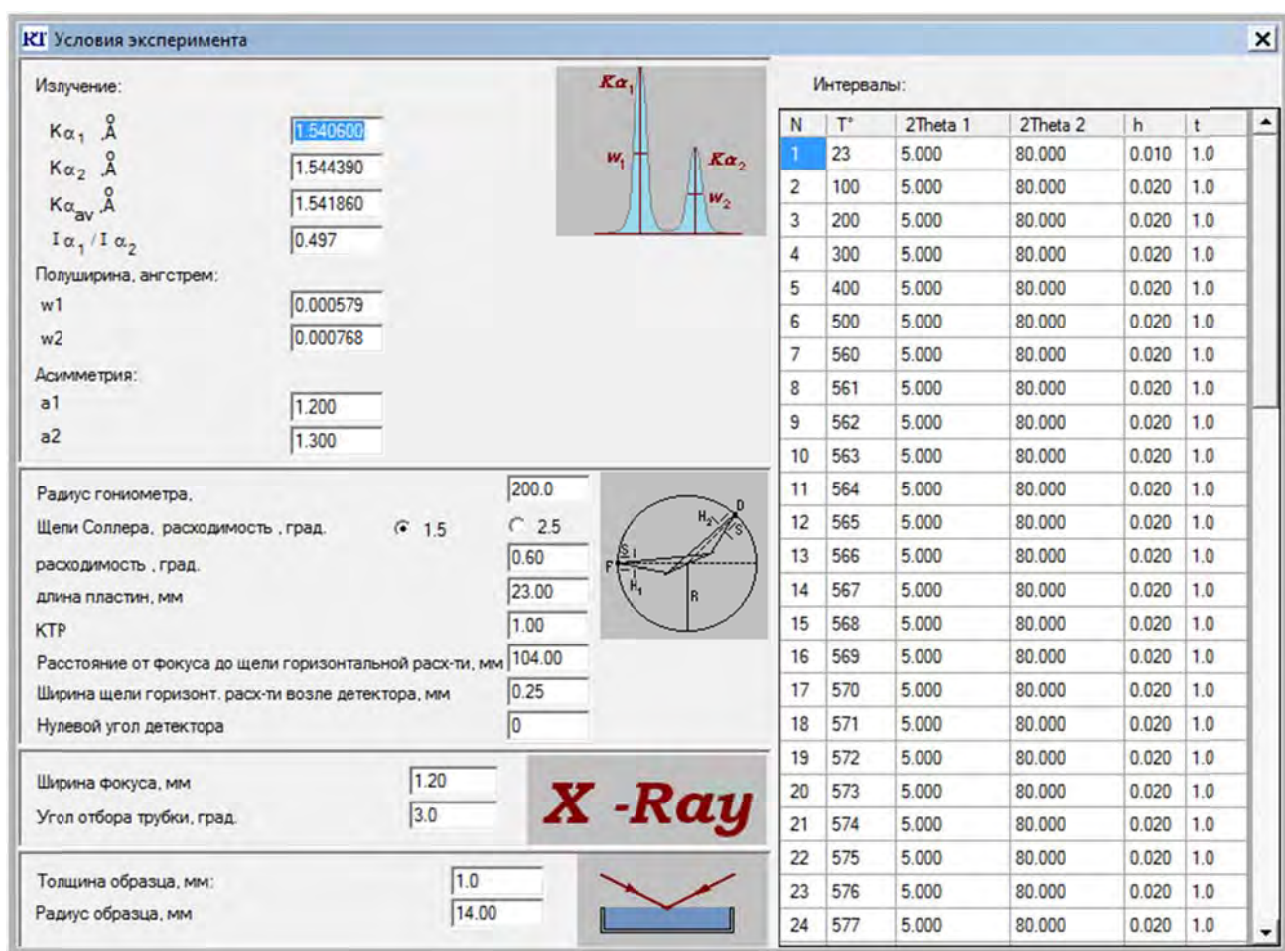
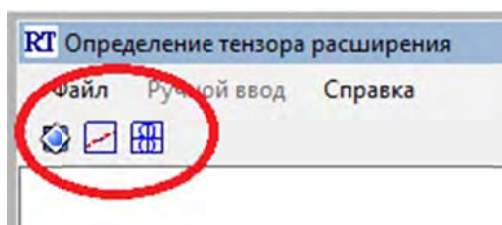


Рис. 5.2. Окно *Условия эксперимента* для изменения геометрических параметров.



Кнопки на панели инструментов в Главном окне открывают три основных окна для проведения всех расчетов.

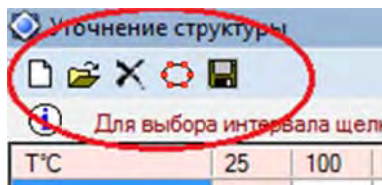
5.1 Окно «Уточнение структуры»

Окно «Уточнение структуры» открывается кнопкой .

Значения температур (или других условий), при которых проводились измерения дифрактограмм, заносятся в заголовки столбцов таблицы (рис. 5.3). Выбор нужного интервала съемки производится щелчком мыши на заголовке столбца соответствующего интервала.

T°C	25	60	100	140	180	220	260	300	340	380

Рис. 5.3. Таблица интервалов.



Кнопка  на панели инструментов открывает окно для набора структурных данных с клавиатуры вручную.

Кнопка  открывает окно для чтения cif файла со структурными данными. После закрытия этого окна название открытого файла появляется в новом ряду таблицы со снятыми интервалами. В каждой ячейке этого ряда будут проставлены знаки "+". Если в состав вещества при каких-либо условиях данная фаза не входит, пользователь должен удалить значок "+" в этой ячейке, щелкнув на нем мышью. Повторный щелчок вновь поставит "+" в этой ячейке.

Кнопка  открывает список заданных фаз. Щелчок мыши на строке списка удаляет эту фазу.

Кнопка  открывает окно «Структурные данные и параметры пиков». В окне отображаются данные последнего этапа уточнения для каждой фазы. Фазу выбирают из раскрывающегося списка вверху окна.

Кнопка  сохраняет рассчитанные данные. Результаты расчетов сохраняются в текстовом файле с таким же именем, как у исследуемого эксперимента, и расширением *.dtr. В файле сохраняются последние уточненные значения структурных и пиковых параметров и условия уточнения для каждого интервала. Модельные рентгенограммы не сохраняются. Для расчета модельной рентгенограммы нужно нажать кнопку  - Рассчитать в окне «Уточнение структуры».

Уточняемые параметры (рис. 5.4):

- $2\theta_0$ – нулевой угол детектора,
- D - сдвиг образца от аксиальной оси гониометра,
- Cell – параметры ячейки,
- T – текстурные параметры,
- xyz – атомные параметры,
- G – заселенность позиций,
- B/U – тепловые параметры,
- U, V, W, X, Y – параметры расчета полуширины пиков,
- η - доля функции Лоренца,
- A – параметр асимметрии пиков,

S – средний размер кристаллитов.

Нулевой угол детектора ☐ 0.00000(27)

Сдвиг образца от аксиальной оси гониометра, мм ☐ -0.0029(0)

Структурные параметры:

Phase	Cell	T	xyz	G	B/U
Pt	+				
LT-K2SO4_1972...	+		+		

Профильные параметры:

Phase	U	V	W	X	Y	eta	A	S
Pt	+	+	+	+	+	+	+	
LT-K2SO4_1972...	+	+	+	+	+	+	+	

Рис. 5.4. Выбор уточняемых параметров.

Уточняться будут параметры, помеченные значком “+”. Значок ставится и удаляется щелчком мыши в ячейке. Нулевой угол детектора уточняется только для первого снятого интервала. Параметры для уточнения задаются на каждом интервале независимо друг от друга. Уточняются структурные параметры, не зафиксированные симметрией или пользователем.

Рассчитать от до

Кнопка - Рассчитать запускает процедуру уточнения. Слева от кнопки задаются значения температуры (или другой характеристики условий эксперимента, которые отображаются в заголовке таблицы со списком интервалов) для интервалов, которые будут обрабатываться друг за другом без останова. Если выбрано более одного интервала, то, начиная со второго выбранного интервала, исходные данные перед процедурой уточнения копируются из предыдущего интервала. Результаты отображаются на рисунке (рис. 5.5), в статусной строке и в текстовом окне.

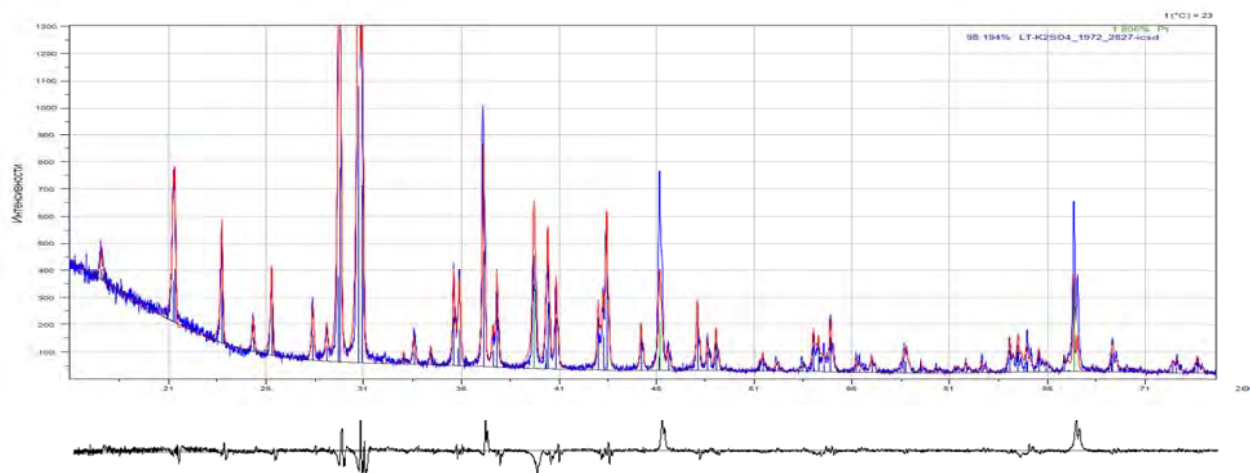


Рис. 5.5. Графическое изображение результатов уточнения для K_2SO_4 .

При закрытии программы все рассчитанные значения сохраняются в выходном файле с расширением *dtg* и читаются при следующем открытии файла образца.

5.2 Окно «Аппроксимация ПЭЯ³» и окно «Расчет тензора»

Описание функций этих окон можно найти в статье (Бубнова, Фирсова, Филатов, 2013).

Окно «Аппроксимация ПЭЯ» используется для выбора зависимости и определения коэффициентов этой зависимости, возможно использование полиномиальной и степенной функций, моделей Дебая и Эйнштейна (Fortes et al).

В этом окне есть кнопка «все уточняемые параметры», которая используется для табличного и графического просмотра изменения остальных уточняемых параметров с изменением параметров эксперимента (рис. 5.6). В качестве примера на рис. 5.6 показан график изменения координаты x атома K1 с температурой в сульфате K_2SO_4 . Видно, как резко начинает меняться координата x с повышением температуры, что и приводит к полиморфному переходу. Аналогично можно построить термические зависимости других структурных параметров. По этим графикам целесообразно контролировать кристаллохимическую корректность полученной структурной модели при разных температурах: длины и углы связей между атомами, заселенность позиций, тепловые параметры атомов. При их значительном отклонении от нормы и больших ошибках следует искать причину таких отклонений; одной из возможных причин могут быть различные фазовые переходы с изменением температуры.

³ ПЭЯ – параметры элементарной ячейки

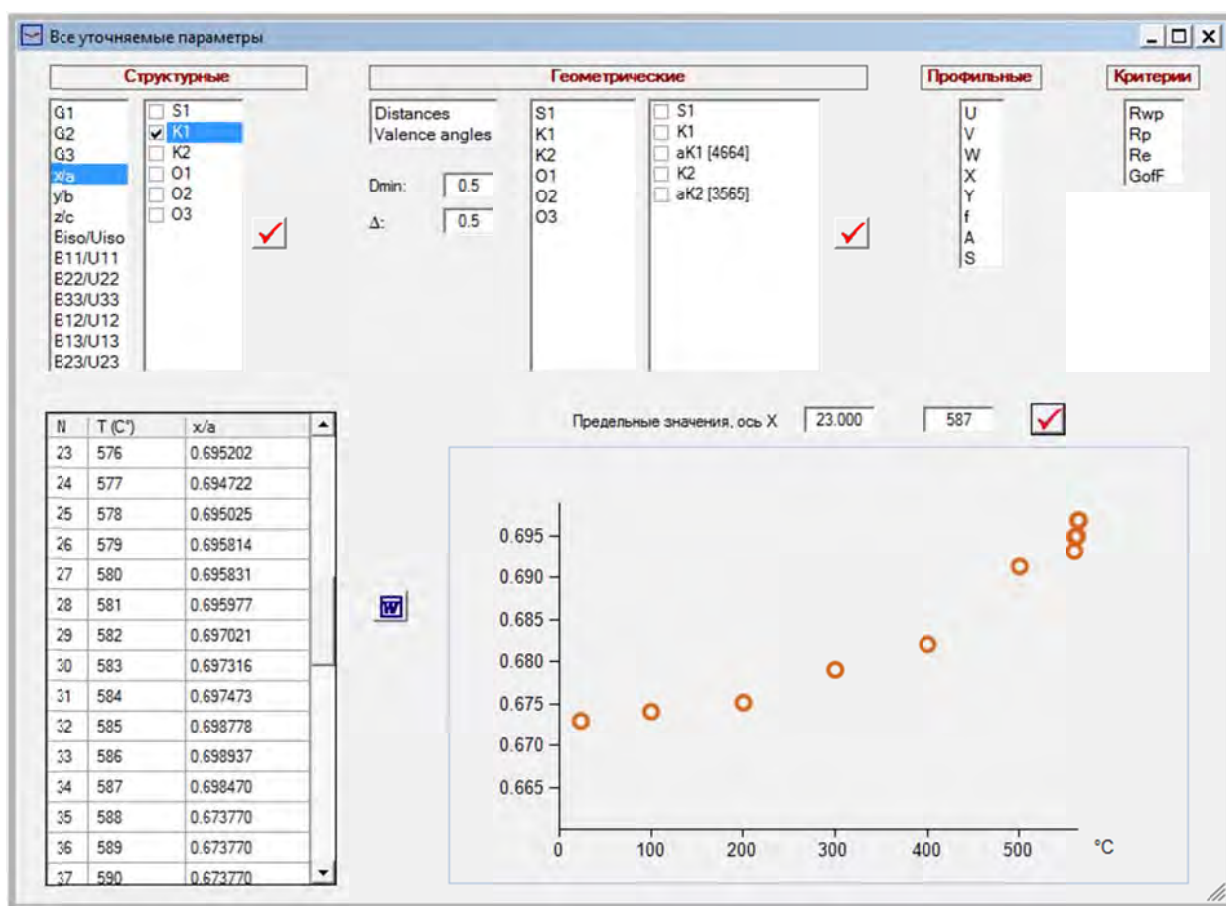


Рис. 5.6. Изменение координаты x атома калия в зависимости от температуры для K_2SO_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Невозможно переоценить роль рентгендифракционных методов в характеристике кристаллических веществ, начиная от определения рентгенофазового состава поликристаллических проб и завершая расшифровкой новых кристаллических структур. Выполненные с 1913 года полмиллиона расшифровок и уточнений кристаллических структур неорганических соединений создали фундаментальную основу для современного естествознания.

В пособии кратко даны основы и методические рекомендации по освоению метода Ритвельда и применения некоторых программ для уточнения кристаллической структуры минералов и химических соединений.

В помощь тем, кто хотел бы углубленно овладеть порошковыми рентгендифракционными методами вплоть до уточнения атомно-молекулярного строения кристаллических веществ неорганических химических соединений, минералов и материалов, и подготовлено настоящее краткое учебное пособие.

Литература

- Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: Геоинформмарк. 2000. 296 с.
- Шепелев Ю.Ф. Инструментальные методы рентгеновской дифрактометрии поликристаллов. Учебное пособие. СПб: Изд-во СПбГУ. 2004. 56 с.
- Франк-Каменецкий В.А. (ред.) Рентгенография основных типов породообразующих минералов. Л.: Недра. 1983. 359 с.
- Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов. Учебно-методический комплекс дисциплины под руководством В.А. Черепанова. Екатеринбург. ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы». 2007.
- Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta to Tensor TTT), *Физика и химия стекла*, 2013, 39, 505–509.
- Bish D.L., Post J. E. Modern Powder Diffraction. Rev. Miner. Mineralogical Society of America, 1989
- Caglioti G., Paoletti A., Ricci F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum. Methods*, 1958, 3, 223–228.
- Cheary R. W., Coelho A. A., Cline J. P. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2004, 109, 1–25.
- Debye P. Zerstreuung von Röntgenstrahlen, *Annalen der Physik*, 1915, 46, 809–823.
- Dinnebier R. E. (Editor), Billinge S. J. L. (Editor) Powder Diffraction: Theory and Practice, RSC Publishing 2008
- Dollase W. A., Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model, *J. Appl. Crystallogr.*, 1986, 19, 267–272.
- Härtwig J., Hölzer G., Wolf J. & Förster E. Remeasurement of the profile of the characteristic Cu $K\alpha$ emission line with high precision and accuracy, *J. Appl. Cryst.*, 1993, 26, 539–548.
- Hill R.J. (1992): Rietveld refinement round robin. I. Analysis of standard X-ray and neutron data for $PbSO_4$, *J. Appl. Cryst.*, 25, 589–610.
- Hill R. J. and Howard C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, *J. Appl. Cryst.*, 1987, 20, 467–474.
- Jacovazzo C. Fundamentals of Crystallography. 1st, 2nd, 3rd editions. Oxford University Press, 1992, 2002, 2011.
- Kern A. Die Rietveldmethode. AXS Bruker Handbuch. 1998. Aus Dissertation. Heidelberder Geowissenschaftliche Abhandlungen, Band 89. 323 p.
- LeBail A. Whole Powder Pattern Decomposition Methods and Applications: A Retrospection, *Powder Diffraction*, 2005, 20, 316–326.

- Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 1963, 11, 431–441.
- March A. Mathematische theorie der regelung nach der korngestalt bei affiner deformation, *Z. Kristallogr.*, 1932, 81, 285–297.
- Pawley G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans, *J. Appl. Cryst.*, 1981, 14, 357–361.
- Riello P., G. Fagherazzi · D. Clemente · P. Canton, X-ray Rietveld Analysis With a Physically Based Background, *J. Appl. Cryst.*, 1995, 28, 115–120
- Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement, *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. 151–152.
- Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2, 65–71.
- Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* 1993, 192, 55–69.
- Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter* (2001), 26, 12–19.
- Toraya H., Marumo F. Preferred orientation correction in powder pattern fitting, *Mineralogical Journal* 10 (5) (1981) 211–221.
- Bruker AXS (2009) Topas V4.2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany
- Young R. A. (ed), The Rietveld Method, IUCr Monograph on Crystallography, Oxford University Press, Oxford, 1993.