

Применения метода Ритвельда



1. (традиционное): уточнение кристаллической структуры
2. уточнение магнитной структуры (дифракция нейтронов)
3. микроструктурные параметры: "Size n Strain" (профильные функции или FP)
4. количественный РФА
5. (модификации метода) получение структурных амплитуд для решения структур

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

Дифракция от порошка vs Дифракция от монокристалла: плюсы и минусы

- Плохое «качество» экспериментальных данных (1D вместо 3D)
  - трудности при индицировании
  - перекрывание рефлексов
  - текстура
  - неоднозначный выбор пространственной группы
  - возможно наличие примесей в образце
- + нет проблемы двойникования

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

**Необходимые «шаги» для успешного решения структуры:**

Получение однофазного образца с хорошей кристаллическостью

Съемка рентгеновского эксперимента высокого качества

Индицирование "Indexing is increasingly the limiting step in determining *ab initio* crystal structures from powders" R. Shirley, 2004

Определение пространственной группы

Извлечение величин интенсивностей рефлексов

Поиск модели кристаллической структуры (решение, расшифровка)

Уточнение структуры методом Ритвельда

TOPAS (Total Pattern Analysis Solutions)

Возможно, структура уже решена, и модель структуры имеется. Где ее найти?

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)  
<http://icsd.llnwd.net/>  
4% в демо-версии онлайн

Crystallography Open Database <http://www.crystallography.net/>

Mincryst <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>

American Mineralogist  
[http://www.minsocam.org/MSA/Crystal\\_Database/](http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database/)

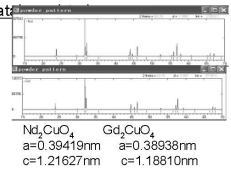
WebMineral <http://www.webmineral.com/>

PDF4 ICDD

Cambridge Structure Database (CSD)  
<http://www.ccdc.cam.ac.uk>

Литература...

Ищите похожие соединения (возможно, и структуры их похожи)



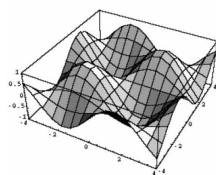
метод Ритвельда - итерационная процедура минимизации отклонения между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами

$i$  – номер экспериментальной точки  
 $w_i$  – статистический вес ( $1/I_{\text{эксп}}$ )

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

$$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum w_m Y_{o,m}^2}} \quad R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum w_m Y_{o,m}^2}} \quad GOF = \chi^2 = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum w_m Y_{o,m}^2}}$$

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



"These measures of goodness of fit must not substitute for scientific judgement"  
E. Prince, in "The Rietveld method" (Ed. by R.A. Young)

Лучшее качество эксперимента может привести к худшим R-факторам

Ref:  
H.G. Scott J. Appl. Cryst. (1983), 16, 159-163  
«The estimation of standard deviations in powder diffraction Rietveld refinements»

**Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.**

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

Коэффициент пропорциональности  $k$  (scale factor) – ключ к количественному анализу

$P_{hkl}$  – определяется структурной моделью  
synchrotron radiation: LP = 90 (totally polarized)  
filters, energy dispersive detector: LP = 0 (not polarized)  
monochromator crystals: LP = Bragg angle

LPG – обычно не уточняется

$T_{hkl}$  – уточняется для текстурированных образцов.

$2\theta_{hkl}$  – уточнение параметров элементарной ячейки и «сдвига нуля»

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

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  – параметры элементарной ячейки

Параметры элементарной ячейки уточняются для всех основных фаз и для примесных фаз, число рефлексов для которых больше числа уточняемых переменных

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

### Профильная функция

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

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

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

PV (TCH):

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

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

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

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

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

PVII:

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

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

Уточняемые параметры:  $W, V, U, \beta$   
+ параметры асимметрии

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

### Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt «TCHZ» (TOPAS)

$$\eta = 1.36603 q - 0.47719 q^2 + 0.1116 q^3$$

where

- $q = \Gamma_L/\Gamma$
- $\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = fwhm$
- $A = 2.69269, B = 2.42843, C = 4.47163, D = 0.07842$
- $\Gamma_G = (U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + Z/\cos^2\theta)^{0.5}$
- $X \tan\theta + Y/\cos\theta$

with  $U, V, W, X, Y, Z$  as refineable parameters.

"Size-strain parameters can be extracted directly from Rietveld peak profile parameters, *with some thought*"

P. Woodward

J. Appl. Cryst. (1999), 32, 56-59

### Rietveld refinement guidelines

L. B. McCusker,<sup>a</sup> R. B. Von Dreele,<sup>b</sup> D. E. Cox,<sup>c</sup> D. Louër,<sup>d</sup> and P. Scardi<sup>e</sup>

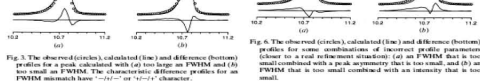
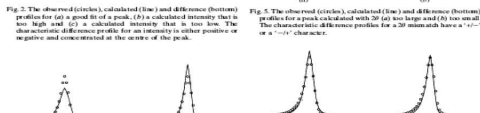
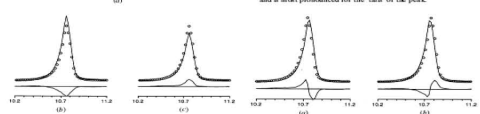
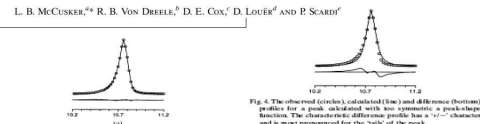


Fig. 1. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with too symmetric a peak shape function. The characteristic difference profile has a "1"-like character and is most pronounced for the 'tail' of the peak.

Fig. 2. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with too large an asymmetry. The characteristic difference profile has a "1"-like character.

Fig. 3. The observed (circles), calculated (line) and difference (bottom) profiles for a peak calculated with (a) too large an FWHM and (b) too small an FWHM. The characteristic difference profiles for an FWHM mismatch have "1/2"- or "1/3"-like character.

### Сколько структурных параметров уточнять?

**зависит от качества данных и сложности модели структуры!!!**

В TOPASe максимальное число одновременно уточняемых параметров - 50

Заселенность атомов

- обычно не уточняем, если нет указаний на наличие нестехиометрии

Параметры атомного смещения ("тепловые", ADP)

- для легких атомов часто уточняется в виде

"общий параметр для группы атомов"

- уточнение анизотропных ADP - не всегда оправдано Точнее, практически никогда

- корреляция с заселенностью!!!

Стандартный порядок уточнения:

1.  $k$ , параметры фона
2. Параметры элементарной ячейки + профильные параметры
3. Профильные параметры + параметры элементарной ячейки
4. Текстура
5. Координаты тяжелых атомов
6. Координаты легких атомов
7. ADP/заселенность тяжелых атомов
8. ADP/заселенность легких атомов

"accuracy of highly correlated results, no matter how precisely refined, must be considered doubtful."

E.A. Fuzant, in "Principles and Applications of Powder Diffraction" (ed by A. Clearfield et al., Ch 9)

"Классика корреляции":  
тепловые параметры и заселенности  
вообще, а легких атомов - в особенности

Полезная возможность - "завязки" (constraints) = линейные уравнения (ограничения) на уточняемые параметры

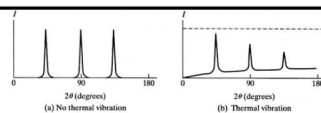
### Debye-Waller

$$B = 8\pi^2 \bar{u}^2 \quad \bar{u} - \text{среднеквадратичное смещение атома в направлении дифракционного вектора}$$

"Проблема отрицательных тепловых"

Амплитуда колебания не может быть отрицательной - тогда что же это значит?

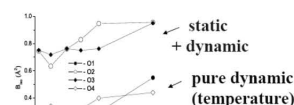
1. просто неправильная модель структуры
2. поглощение: не применялась коррекция или неправильная коррекция
3. корреляция (с заселенностями, тепловыми параметрами других атомов...)
4. невозможность корректного определения линии фона на дальних углах
5. инструментальные факторы (монохроматор и т.п.)



А если тепловые завышены?

разумные значения ADP (в координатах  $B_{90} = 8\pi^2 U$ ):  
 $B$  (тяжелые атомы)  $\sim 0.2 - 0.5$   
 $B$  (легкие атомы)  $\sim 0.3 - 1.0$

если инструментальные поправки - корректны, может быть указанием на наличие статических смещений атомов, неправильной модели распределения элементов или на наличие сверхструктуры



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

### Влияние преимущественной ориентации кристаллитов (текстуры)

Кристаллиты хаотически разориентированы. Распределение интенсивности в кольцах равномерное.

Слабая текстура  $\lambda=1$

Сильная текстура  $\lambda=8$

Графит

### Причины текстурирования

- Морфология кристаллитов**
  - чешуйки, пластинки, иглы, сложные сростки
- Неизотропное воздействие на образец**
  - градиент упругих сил (например, при прессовании, прокатке)
  - температурный градиент (быстрая кристаллизация на холодной подложке)
  - градиент электромагнитного поля (для ферромагнетиков)
  - градиент электрических полей
  - градиент химического потенциала

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

Рефлексы зоны оси текстурирования:
 

- усиливаются для пластинчатых кристаллов
- ослабевают для иглычатых кристаллов

Направление  $d^T$  - т.н. «ось текстурирования» (например, [001] в графите)

Основной эффект - для рефлексов:  $d_{hkl} \parallel d^T$  и  $d_{hkl} \perp d^T$

### Учет текстурирования:

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

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

Единственный варьируемый параметр  $\tau$

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

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

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

Выбор оси текстурирования

- Для слоистых структур, нормаль к слоям (графит - [001], BN - [001], слюда - [010] и т.п.)
- Для изотропных структур - нормали к естественным граням NaCl - [100] или [111] и т.п.
- При большой разности в длинах ребер ячейки - иглы растут вдоль малого ребра (или ребер).
- Ось симметрии в моноклинных, тетрагональных и гексагональных структурах
- «Пробы и ошибки» - иногда крайне эффективно  $\text{CaCO}_3$  [104]

Двухосное и многоосное текстурирование

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

Суммирование с весами  $k_i$  для оси текстурирования  $i$

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

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

### Инструментальные факторы:

- Источник р.л.
  - Спектральная ширина  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$
  - Размер фокуса рентг. трубки
  - Наложение  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$
- Оптические характеристики гониометра
  - Ширины щелей
  - Несовершенная фокусировка
  - Проникновение р.л. в образец, поглощение

Учет инструментальных факторов

- Фундаментальные параметры (FPA) (TOPAS)
- Эталоны (стандарты):

NIST 640c	Si
NIST 660a	LaB <sub>6</sub>
NIST 674b	CeO <sub>2</sub>
NIST 675	Mica

Adapted from Klug and Alexander (1974)

### Понятие о методе ФП

obtaining better results by better defining the physics ("Topas" manual)

R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline  
Fundamentals/Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers.  
Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology  
(J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 109, 1-25 (2004))

Форма рефлекса может быть описана строго:

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

где:

- PSF - Peak Shape Function
- B(2θ) - функция фона
- Ω(2θ) - Инструментальная функция
- Λ(2θ) - спектр источника (например Kα<sub>1,2</sub>)
- Ψ(2θ) - Функция образца

Плюсы ФР:

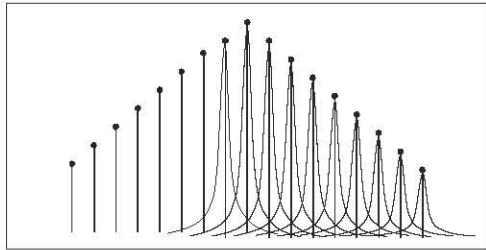
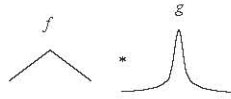
- 1) стабильность уточнения
- 2) микроструктурные параметры (размер ОКР, микронапряжения) - в одну стадию

$$I(\theta) = I_{физ}(\theta) * I_{инстр}(\theta)$$

Понятие о свёртке (конволюции, *convolution*) функций

$$h(x) = f(x) * g(x)$$

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy$$



Понятие о свёртке (конволюции, *convolution*) функций. Оптический смысл

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy$$

PSF  
(point spread function,  
resolution function)



$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy$$

«Размытие по Гауссу» (*Gaussian blur*) ≡ свертка с гауссианой

Теорема о свёртке

$$h(x) = f(x) * g(x)$$

$$FFT(h) = FFT(f) \cdot FFT(g)$$

$$f(x) = iFFT \left( \frac{FFT(h)}{FFT(g)} \right)$$

Фурье-трансформанта (*Fourier transform*, FFT) функции (вектора):

$$c_j = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_k v_k e^{i(2\pi j/n)k} \quad \text{Прямое преобразование (FFT)}$$

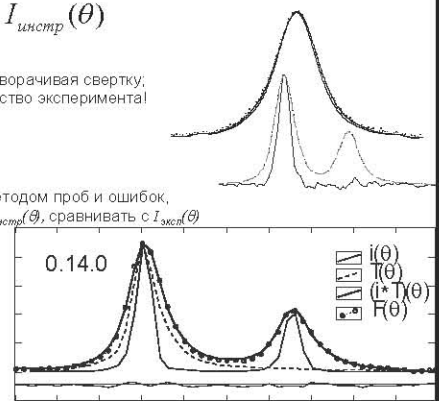
$$c_j = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_k v_k e^{-i(2\pi j/n)k} \quad \text{Обратное преобразование (IFFT)}$$

$$I(\theta) = I_{\text{физ}}(\theta) * I_{\text{инстр}}(\theta)$$

$I_{\text{физ}}(\theta)$  можно найти, разворачивая свертку; требуется высокое качество эксперимента!

Или

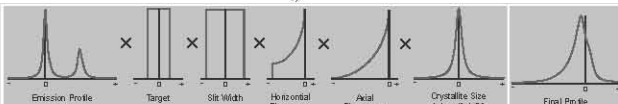
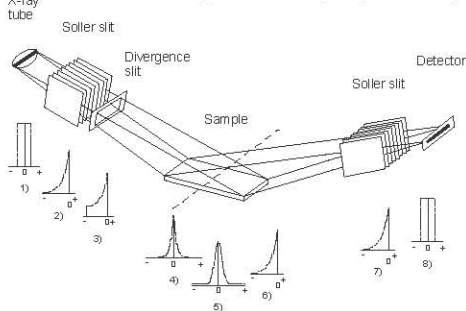
Моделировать  $I_{\text{физ}}(\theta)$  методом проб и ошибок, рассчитывать  $I_{\text{физ}}(\theta) * I_{\text{инстр}}(\theta)$ , сравнивать с  $I_{\text{эксп}}(\theta)$



Или

Приближенные решения, основанные на аппроксимации аналитическими функциями

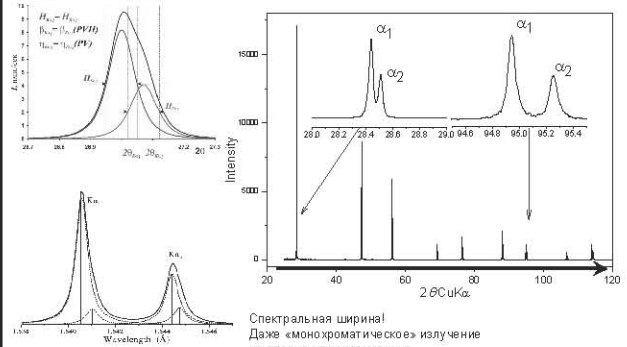
Инструментальные факторы в геометрии Б-Б



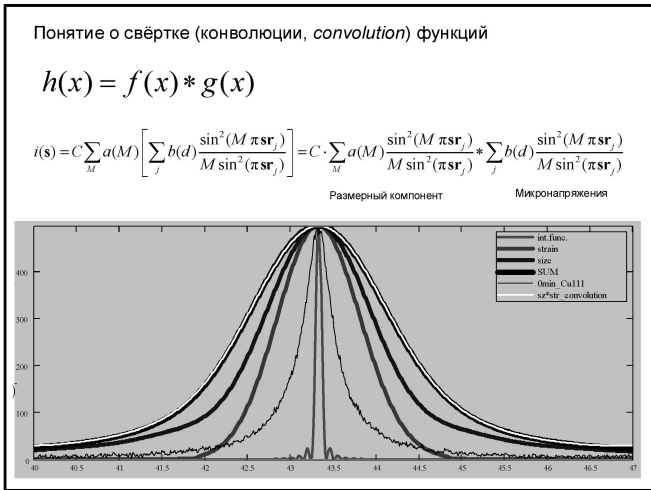
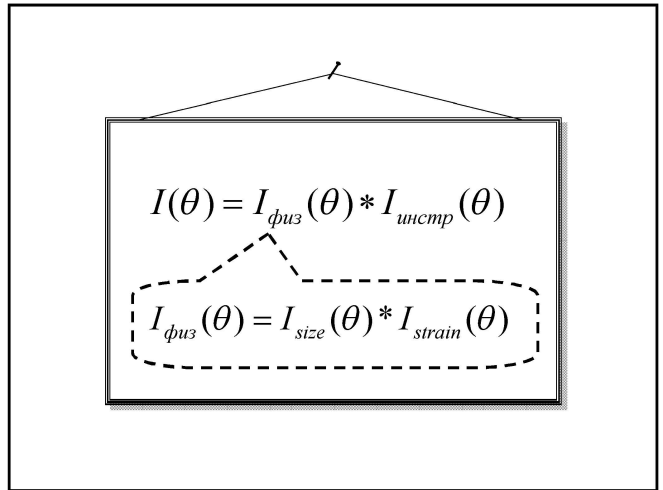
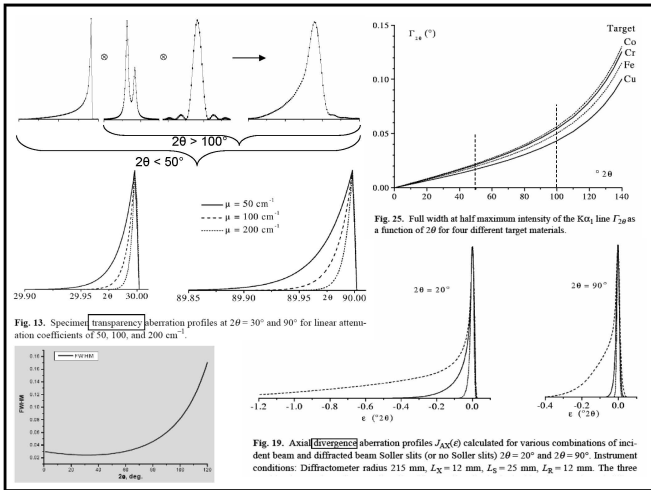
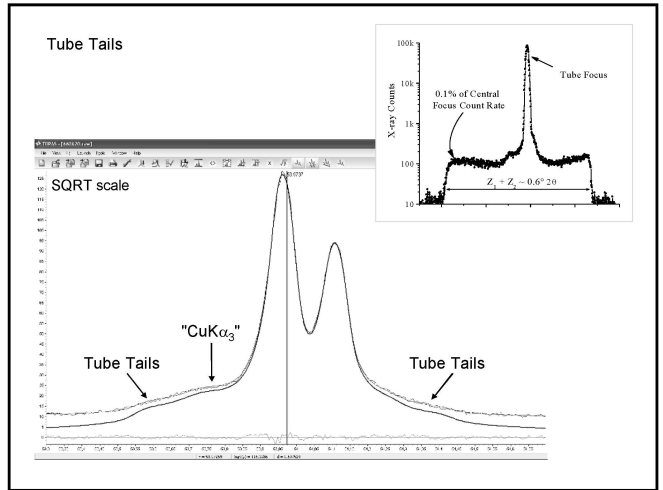
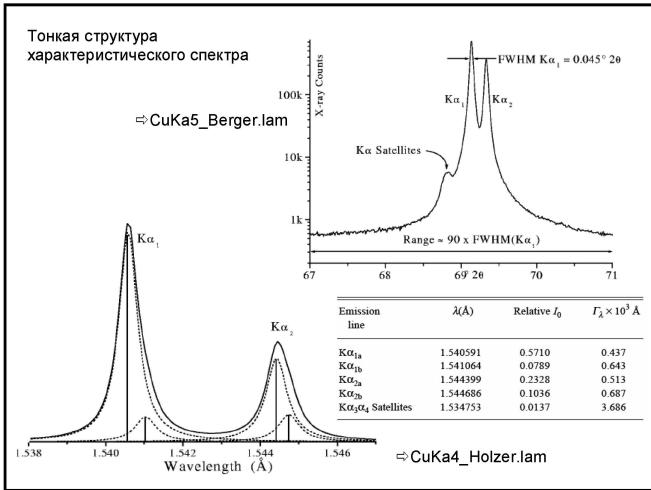
Возрастание углового расстояния  $\alpha_1 - \alpha_2$  и ширины пиков с брэгговским углом

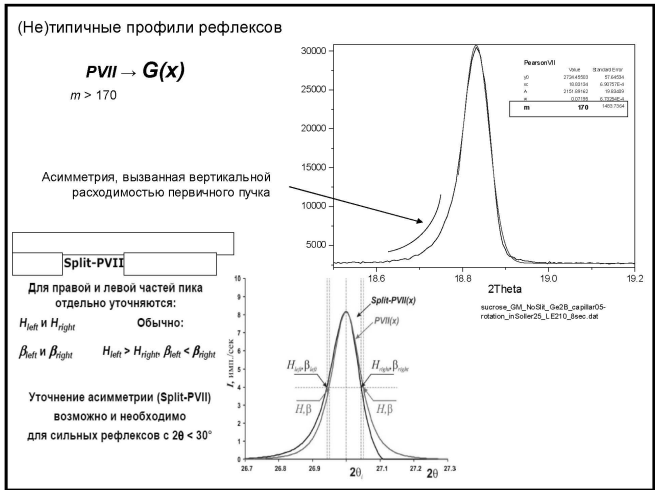
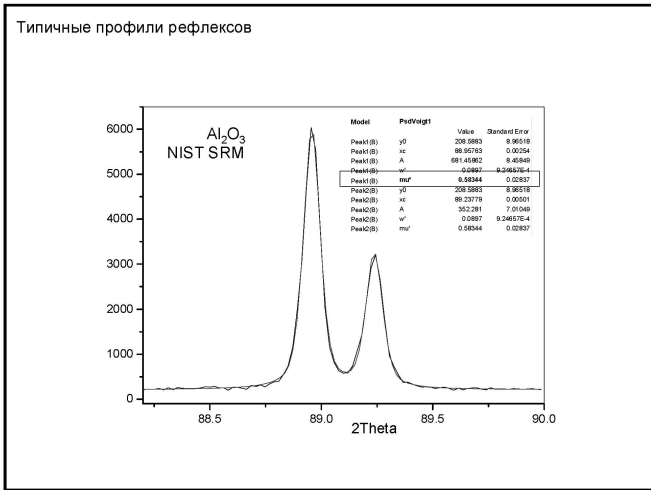
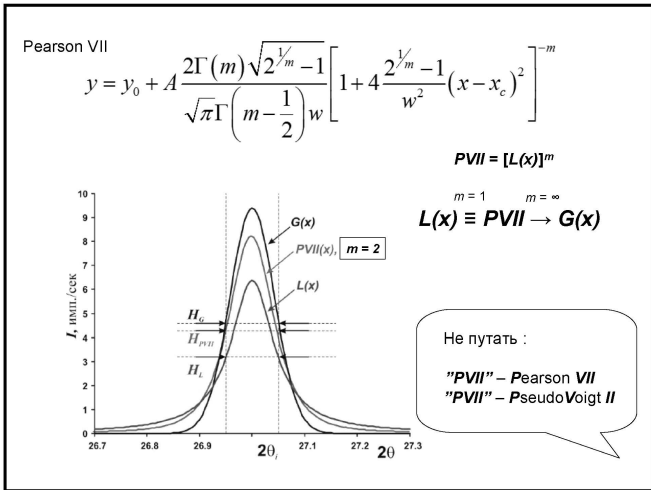
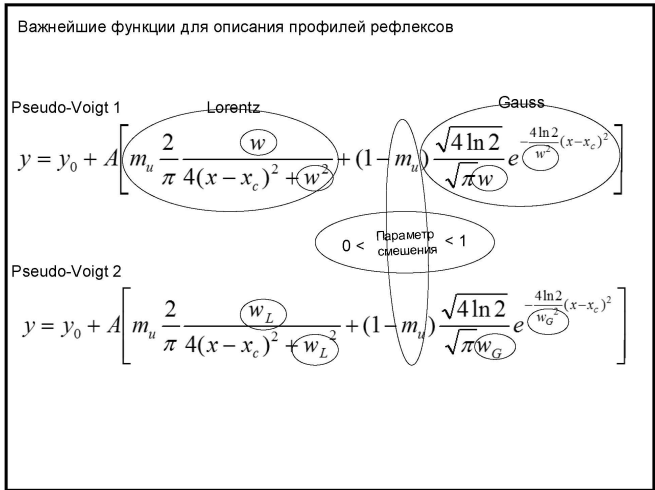
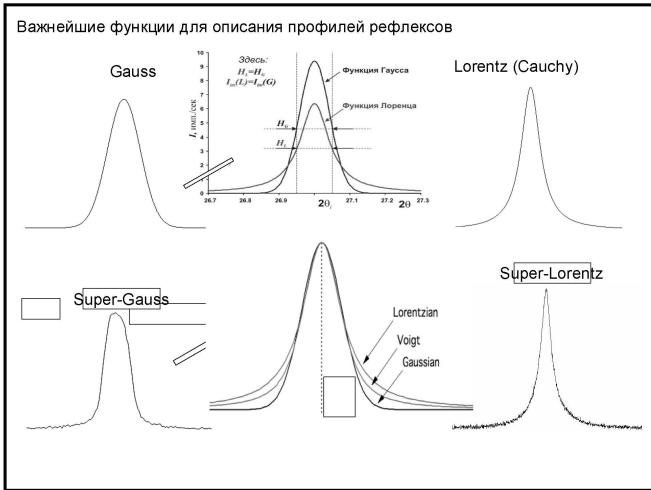
$$\frac{\sin \theta_{\alpha_1}}{\sin \theta_{\alpha_2}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 1.54064 / 1.54431 = 0.9976$$

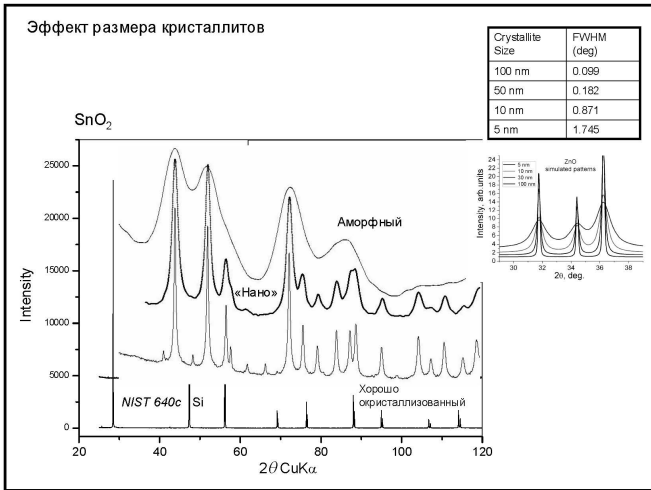
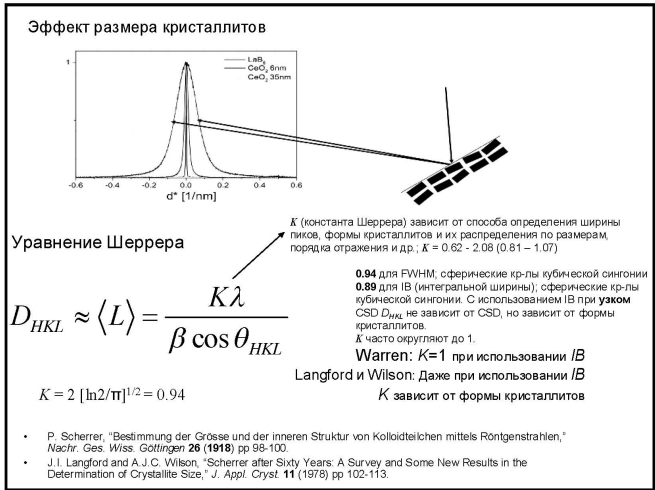
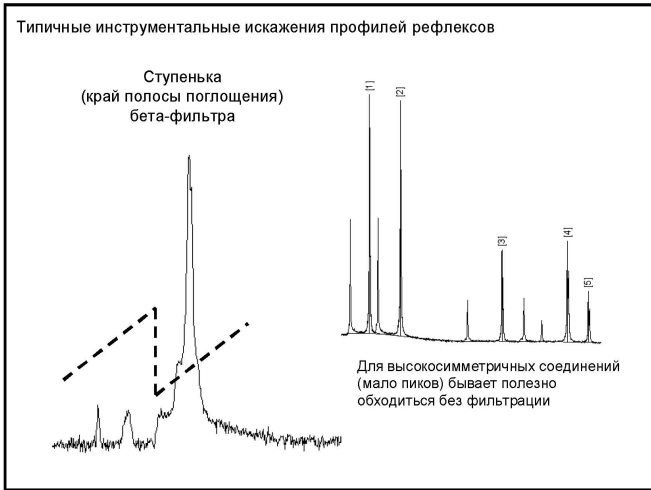
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$



Спектральная ширина!  
Даже «монохроматического» излучение не вполне монохроматично

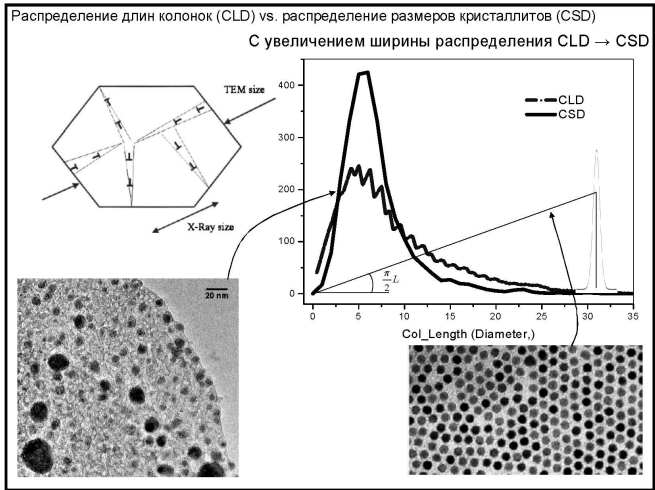
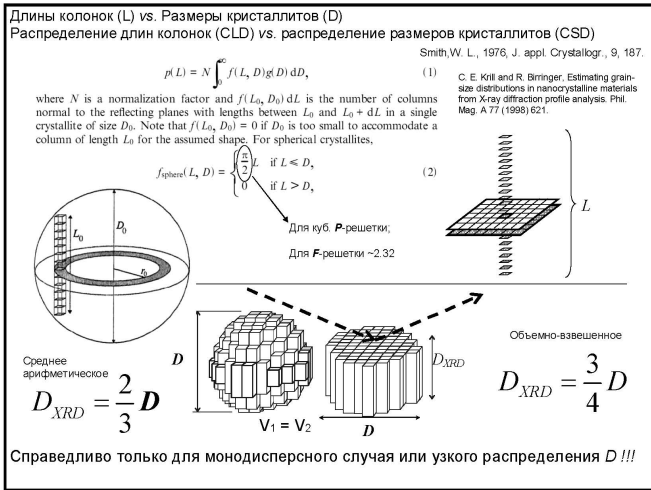


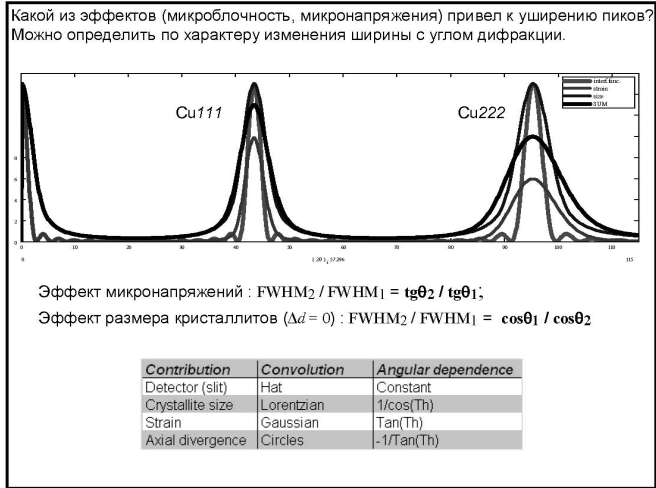
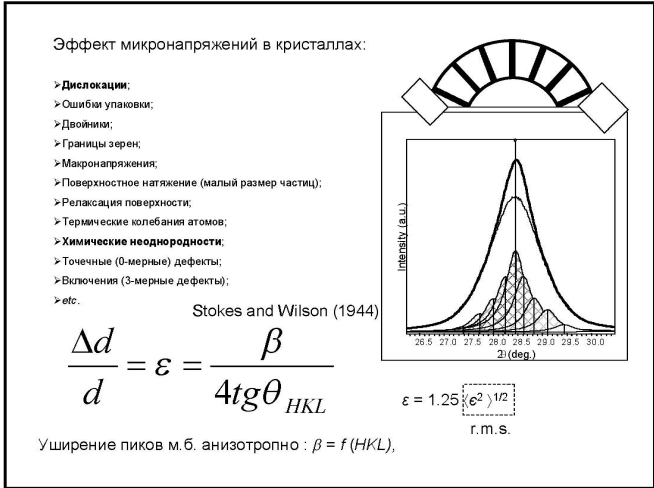
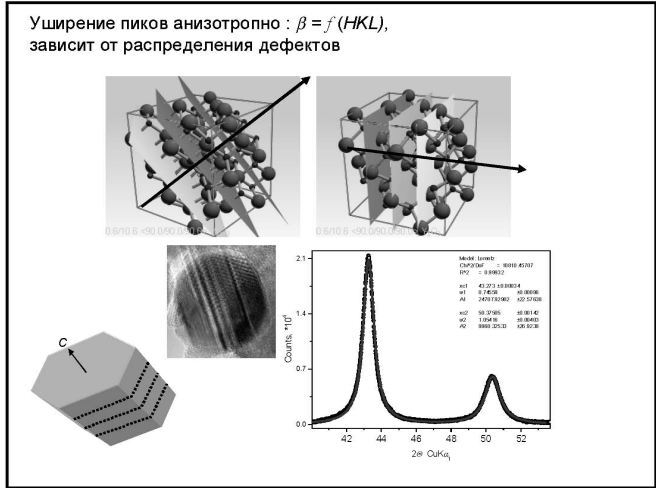
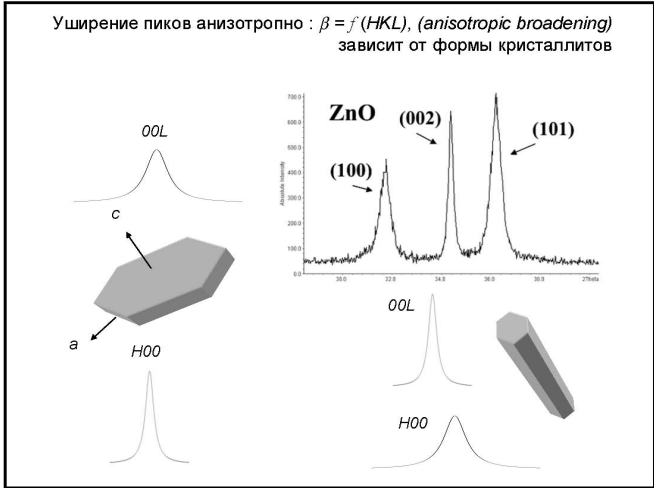




### Чему доверять?

- Conv. Diffractometer (FWHM ~ 0.10° at 20° 2θ)**
  - Accurate Size Range < 45 nm (450 Å)
  - Rough Upper Limit = 90 nm (900 Å)
- Monochromatic Lab X-ray (Cu Kα FWHM ~ 0.05° at 20° 2θ)**
  - Accurate Size Range < 90 nm (900 Å)
  - Rough Upper Limit = < 180 nm (1800 Å)
- Synchrotron (λ = 0.8 Å, FWHM ~ 0.01° at 20° 2θ)**
  - Accurate Size Range < 233 nm (2330 Å)
  - Rough Upper Limit = 470 nm (4700 Å)
- High Res. Neutron (λ = 1.54 Å, FWHM ~ 0.25° at 20° 2θ)**
  - Accurate Size Range < 18 nm (180 Å)
  - Rough Upper Limit = 36 nm (360 Å)





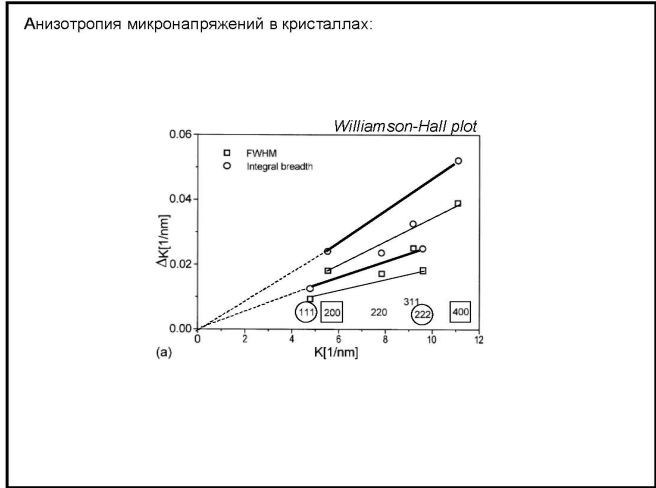
Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt «TCHZ» (TOPAS Manual)

$$\eta = 1.36603 q - 0.47719 q^2 + 0.1116 q^3$$

where

- $q = \Gamma_L/\Gamma$
- $\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = fwhm$
- $A = 2.69269, B = 2.42843, C = 4.47163, D = 0.07842$
- $\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z/\cos^2 \theta)^{0.5}$
- $X \tan \theta + Y/\cos \theta$

with  $U, V, W, X, Y, Z$  as refineable parameters.





Эффект микронапряжений в кристаллах анизотропен:

Контраст (заметность дислокации) зависит от ее ориентации (вектора Бюргерса)

$gb \neq 0$  a) Сильный контраст

$gb = 0$  b) Слабый контраст

$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle \simeq (\rho C b^2 / 4\pi) \ln(R_e/L)$

Факторы контраста дислокаций  $C = f(HKL)$ .

$\bar{C} = A - \frac{B(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \rightarrow H^2$

$\bar{C}_{h00} = A$   $A, B$  зависят от констант упругости

$q = B/A$   $\bar{C} = \bar{C}_{h00}(1 - qH^2)$

WPPM

PM2K tutorial

явно задаются и уточняются параметры распределения OK

```

loadData("Tutorial1.csm", MEM()) // load data
enableFileFit() // enable output of results as a .fit file
addWavelength(WL1, 1.0) // add CuKα1, with weight 1
addWavelength(WL2, 0.475) // add Cu Kα2, with weight 0.475
addPhase(abc, abc, abc, 90, 90, 90) // add cubic phase with
// add profile components due to instrument, domain size and dislocations
convolveFourier(CagliotiWWebsterU, W, a, b, c)
// domain shape and size distribution: lognormal mean (mu)
// lognormal sigma
convolveFourier(sizeDistribution("sphere", "lognormal", lmu 4.0e+000 min 0.01
// mu = exp(mu*sigma^2/2); /* (arithmetic) mean size */
paradist=(exp(2*mu*sigma^2)*exp(sigma^2-1))^1/2; /* standard deviation */
// dislocations (Wilkins model)
Aedge = 2.652898e-01 // Ae, Be, Ae, Be for alpha Fe (bcc)
Bedge = -3.45950e-01
Ascrew = 3.072898e-01
Bscrew = -8.19779e-01
convolveFourier(Wilkins(rho, Re, Aedge, Bedge, Ascrew, Bscrew, mixp, burgers))
// add peaks of bcc iron
addPeak( 1, 1, 0, 11 1.0e+003 min 0)
addPeak( 2, 0, 0, 12 5.0e+002 min 0)

```

явно задается модель дислокаций

TOPAS этого не умеет ☹

## Quantitative Phase Analysis

$$W_j = \frac{S_j Z_j M_j V_j / t_j}{\sum_i S_i Z_i M_i V_i / t_i}$$

where,  $W_j$  is the weight fraction for the  $j^{\text{th}}$  phase;  
 $S_j$  is scale factor for the  $j^{\text{th}}$  phase;  
 $Z_j$  is the number formula units per cell for the  $j^{\text{th}}$  phase;  
 $M_j$  is the mass of the formula unit;  
 $V_j$  is the unit cell volume;  
 $t_j$  Brindley coefficient that comes into effect when the linear absorption coefficients of the phases differ strongly.