



Элементы рентгеновской дифракции Профильный анализ дифрактограмм

с.н.с., к.х.н. Баранчиков А.Е.

Содержание

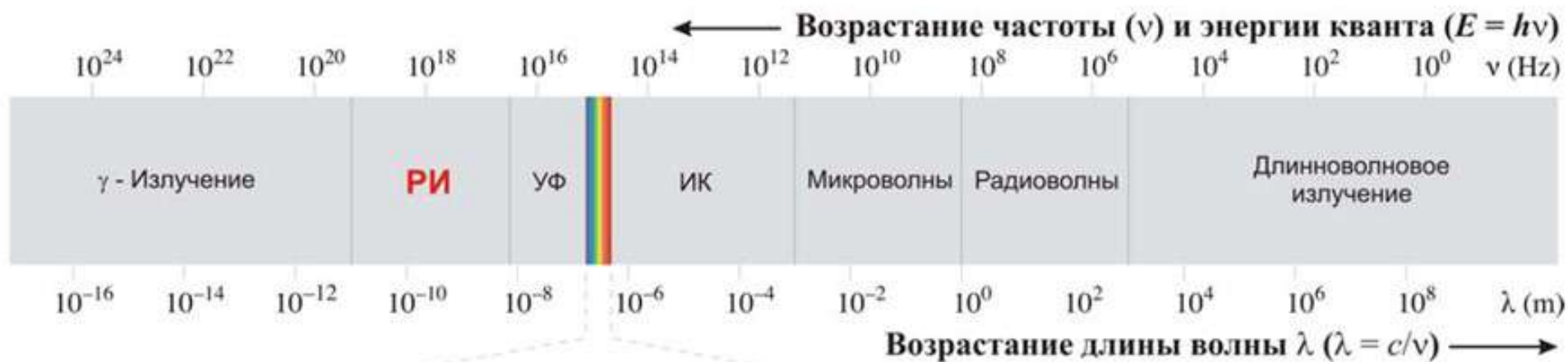
1. Рентгеновское излучение
2. Кристаллическая решетка
3. Закон Вульфа-Брэгга
4. Качественный рентгенофазовый анализ
5. Количественный рентгенофазовый анализ
6. Профильный анализ дифрактограмм
7. Основные вклады в уширение дифракционного пика
8. Уточнение параметров кристаллической решетки

Рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение (X-Rays) –
электромагнитное излучение
 $\lambda = 5 \times 10^{-2} \dots 10^2 \text{ \AA}$ ($E = 250 \text{ кэВ} \dots 100 \text{ эВ}$).

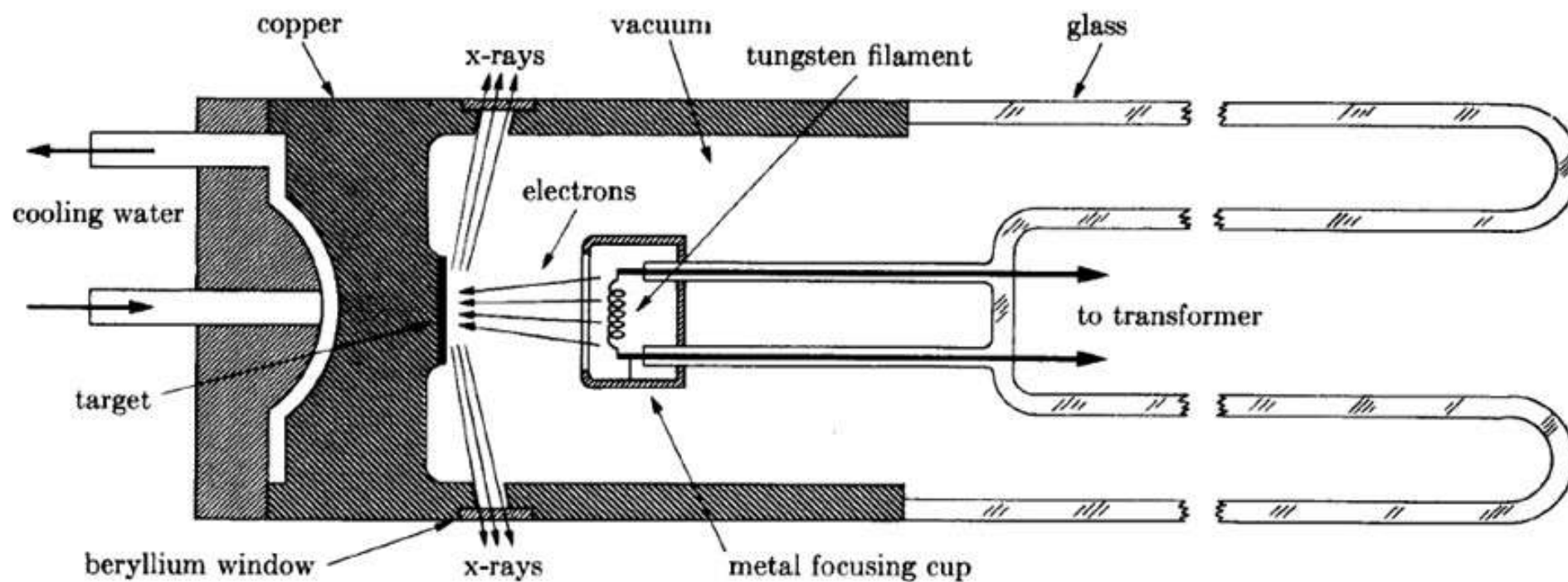


Вильгельм Конрад
Рёнтген
1-я Нобелевская
премия по физике
(1901)



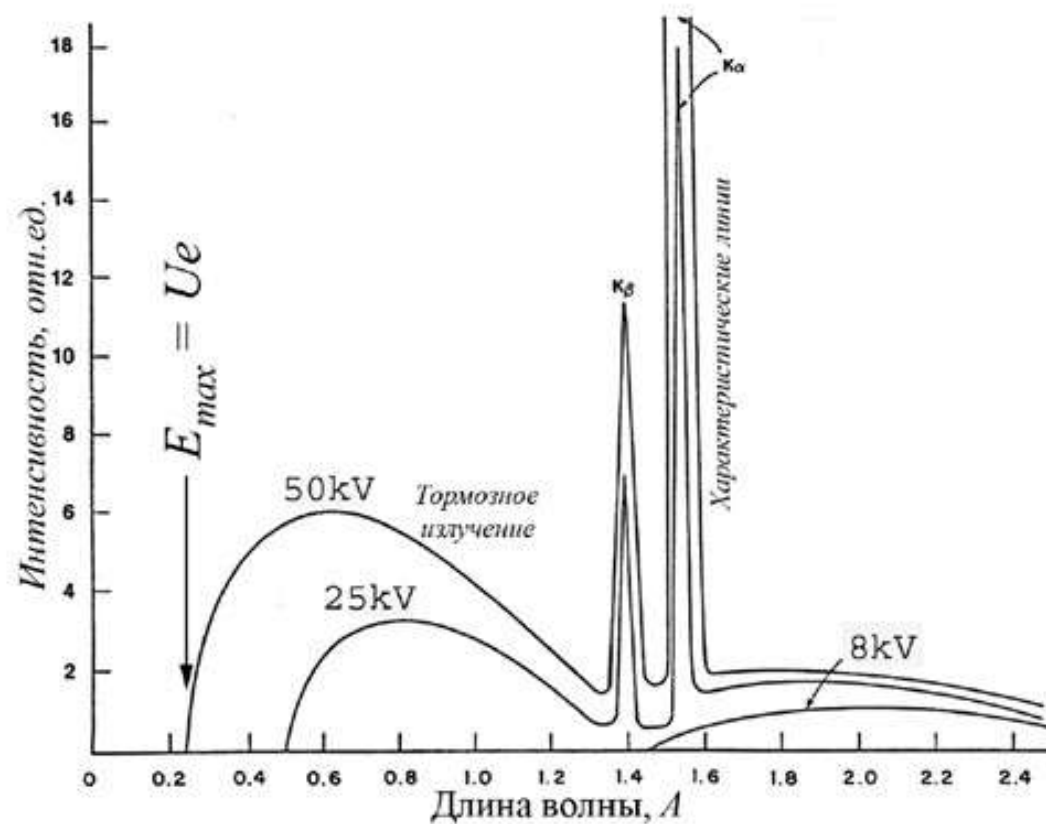
Источники рентгеновского излучения

Схема рентгеновской трубки



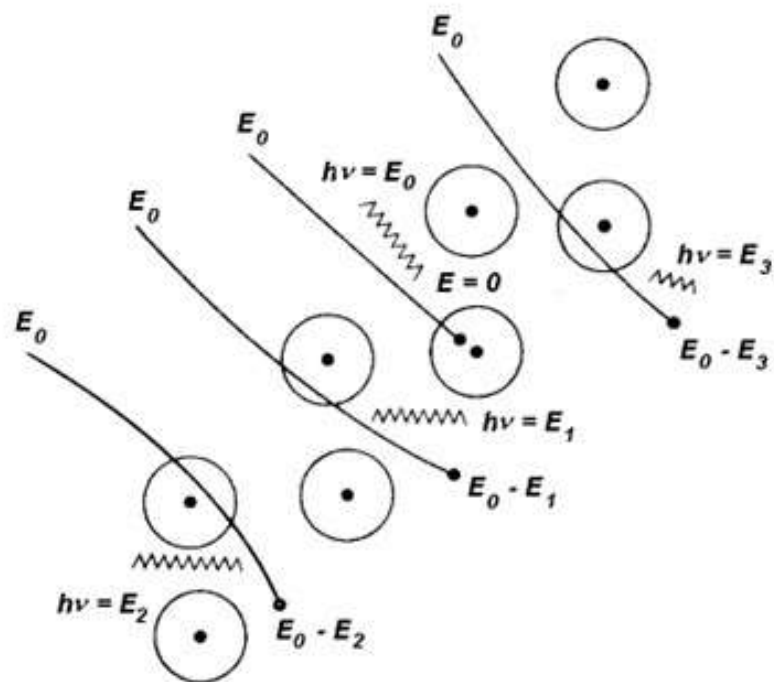
Источники рентгеновского излучения

Взаимодействие электронов с веществом

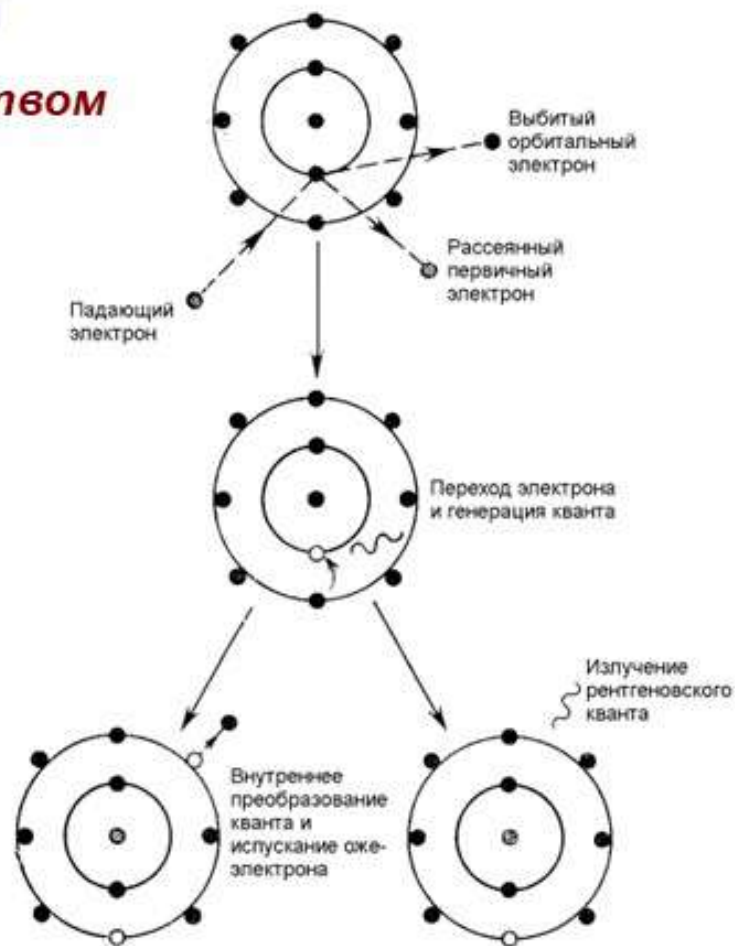


Источники рентгеновского излучения

Взаимодействие электронов с веществом



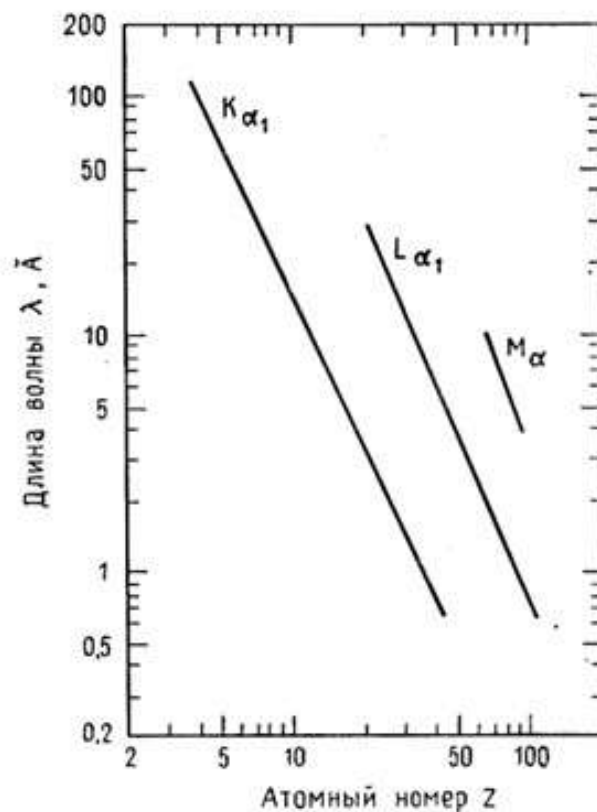
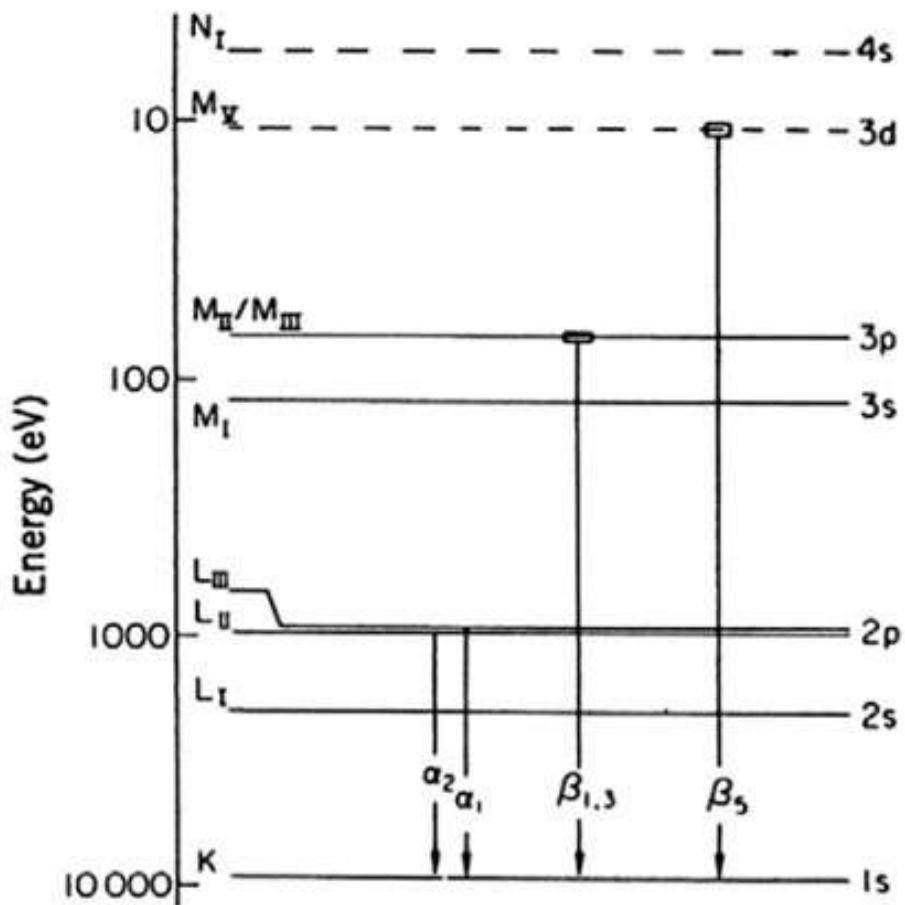
Возникновение тормозного рентгеновского излучения за счет торможения электронов в кулоновском поле атомов



Ионизация внутренней оболочки, приводящей к образованию оже-электрона или характеристического рентгеновского излучения

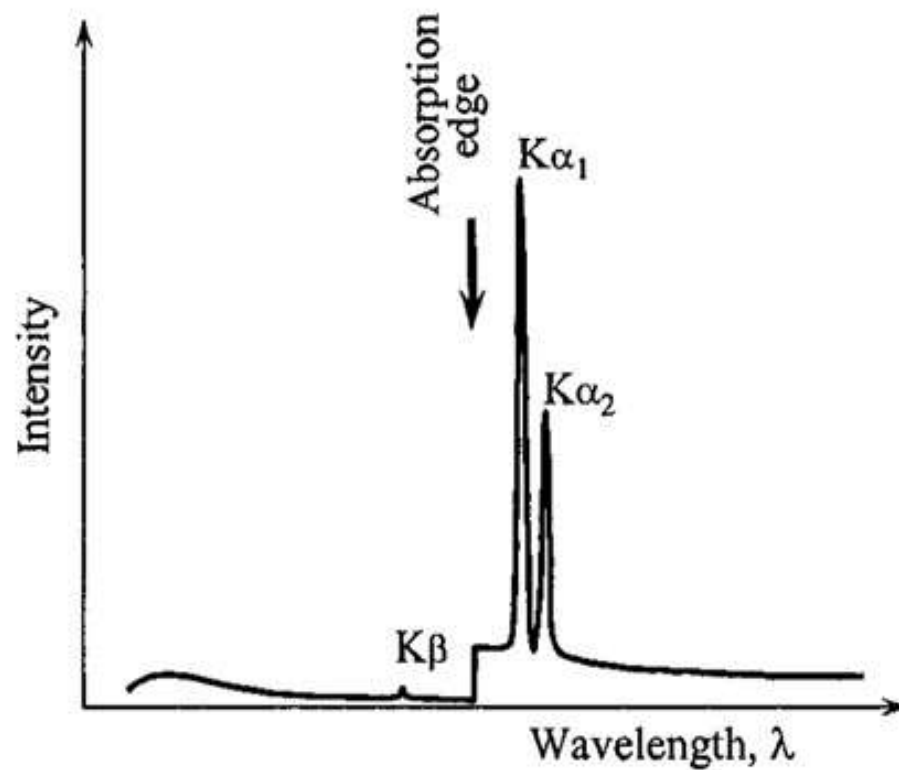
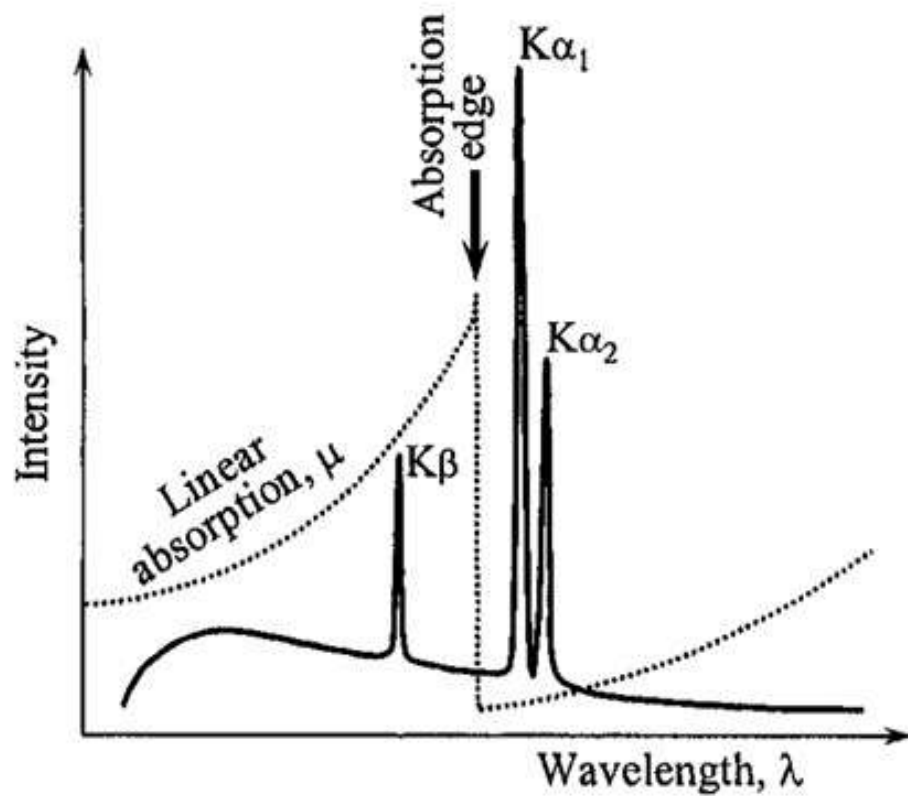
Источники рентгеновского излучения

Характеристическое излучение



Источник	$\langle K\alpha \rangle$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$
Cr	2.29100	2.293606	2.28970	2.08487
Fe	1.937355	1.939980	1.936042	1.75661
Co	1.790260	1.792850	1.788965	1.62079
Cu	1.541838	1.544390	1.540562	1.392218
Mo	0.710730	0.713590	0.709300	0.632288

Монохроматоры

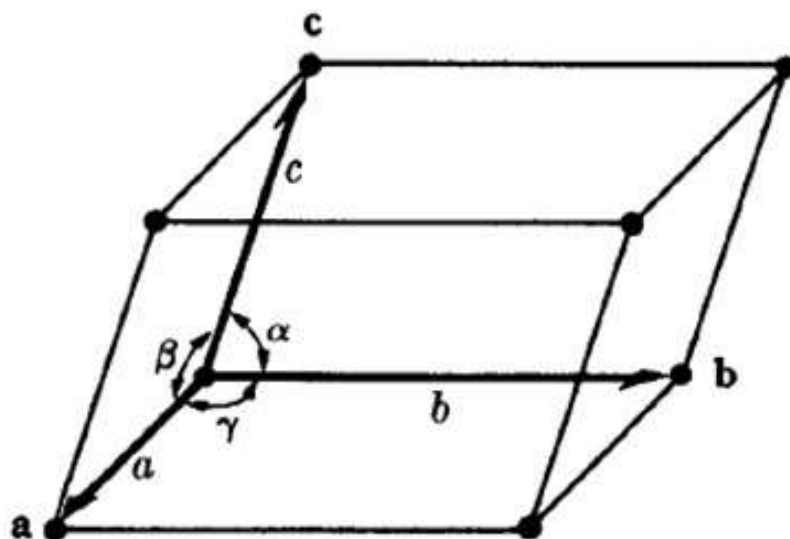


Кристалл

Кристалл – твердое тело, в котором атомы расположены периодически в трех измерениях.






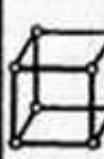





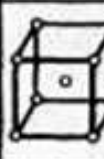


В каждом кристалле можно выделить наименьший объем, трансляции (параллельный перенос) которого в трех измерениях позволяют восстановить исходный кристалл

Элементарная ячейка



Кристалл

Сингония, Решетки Браве

Сингония Тип решетки	Три- клинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Моно- клинная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	Ромби- ческая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Тетраго- нальная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Триго- нальная (ромбоэ- дрическая) $a = b = c$ $\gamma = \beta = \alpha \neq 90^\circ$	Гексаго- нальная $a = b \neq c$ $\gamma = 120^\circ$ $\beta = \alpha = 90^\circ$	Куби- ческая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Примитивный							
Базоцентри- рованный							
Объемноцен- трированный							
Гранецентри- рованный							

Кристалл

**230 пространственных групп
(федоровских групп симметрии)**

$Pm\bar{3}m$

No. 221

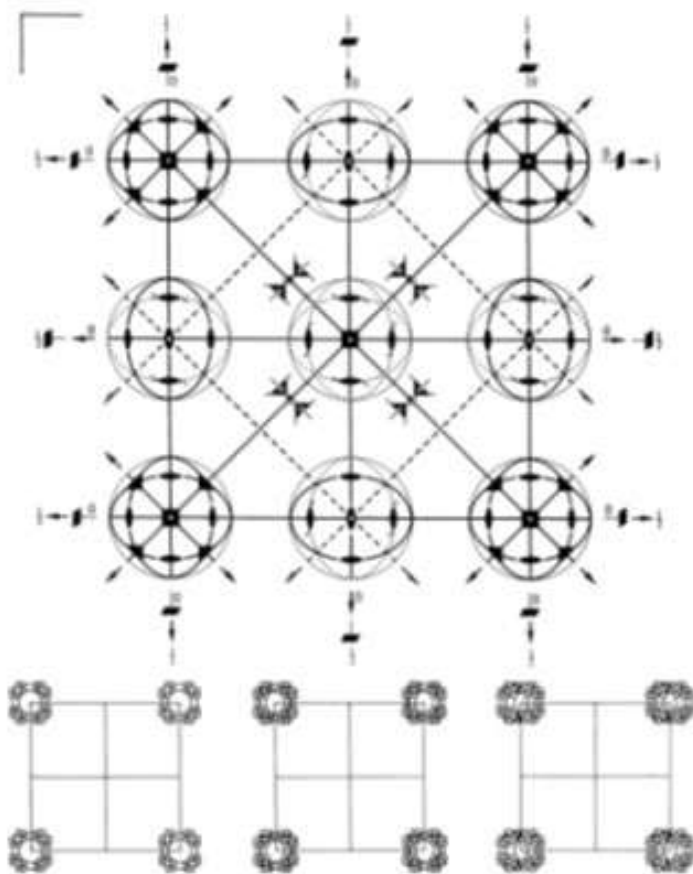
O_h^1

$P 4/m \bar{3} 2/m$

$m\bar{3}m$

Cubic

Решётка кубическая $Pm\bar{3}m$



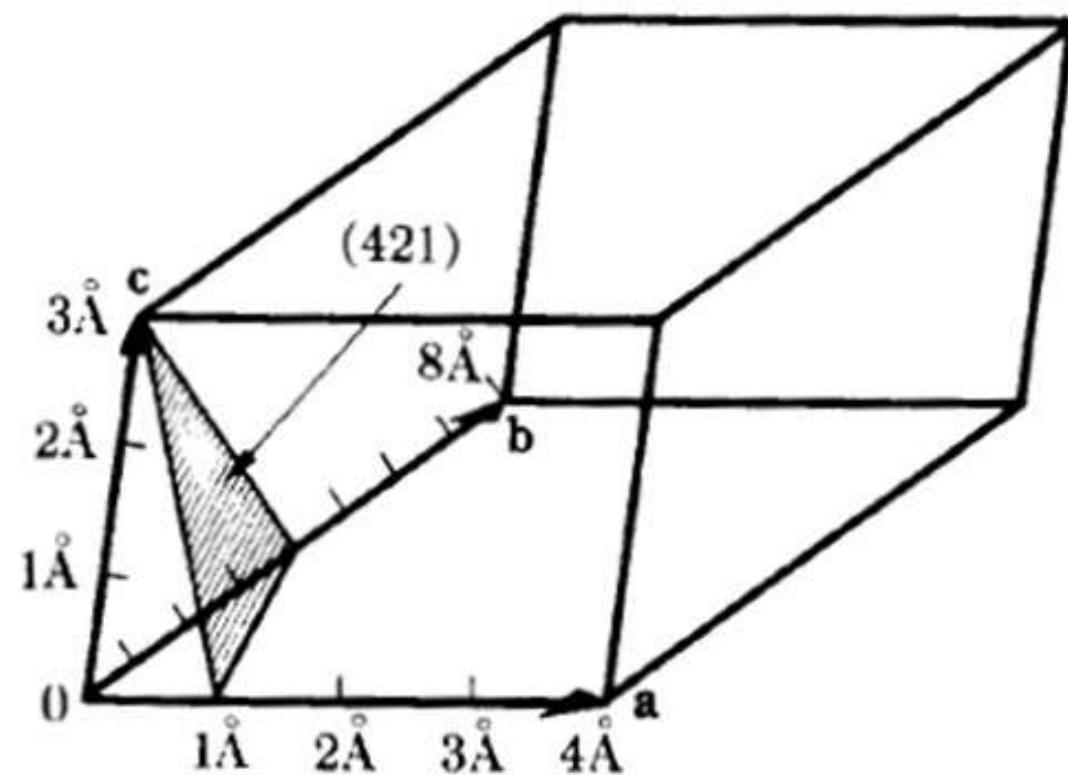
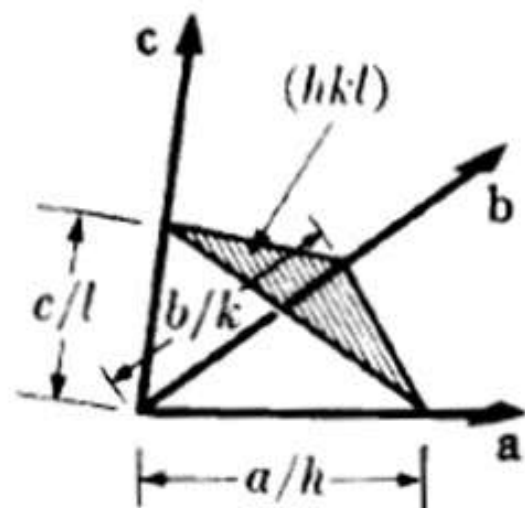
Original at center (a,1,1)



Фёдоров Евграф Степанович
(1853-1919), академик
«Симметрия правильных систем
фигур» (1890)

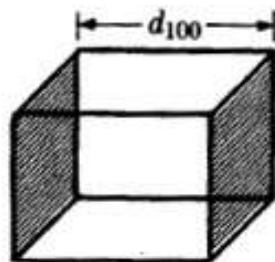
Кристалл

Индексы Миллера

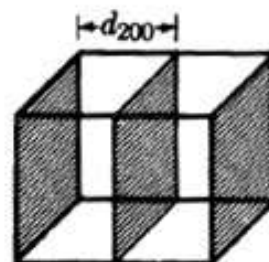


Кристалл

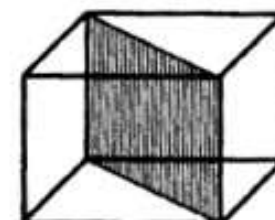
Индексы Миллера



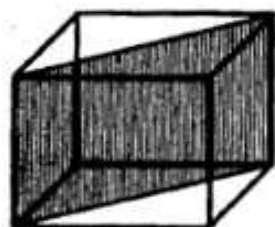
(100)



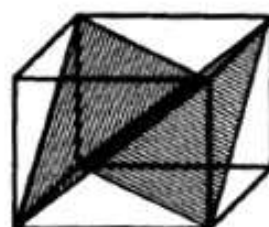
(200)



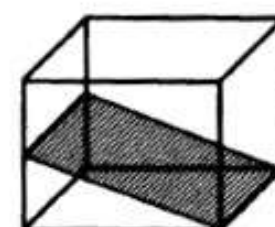
(110)



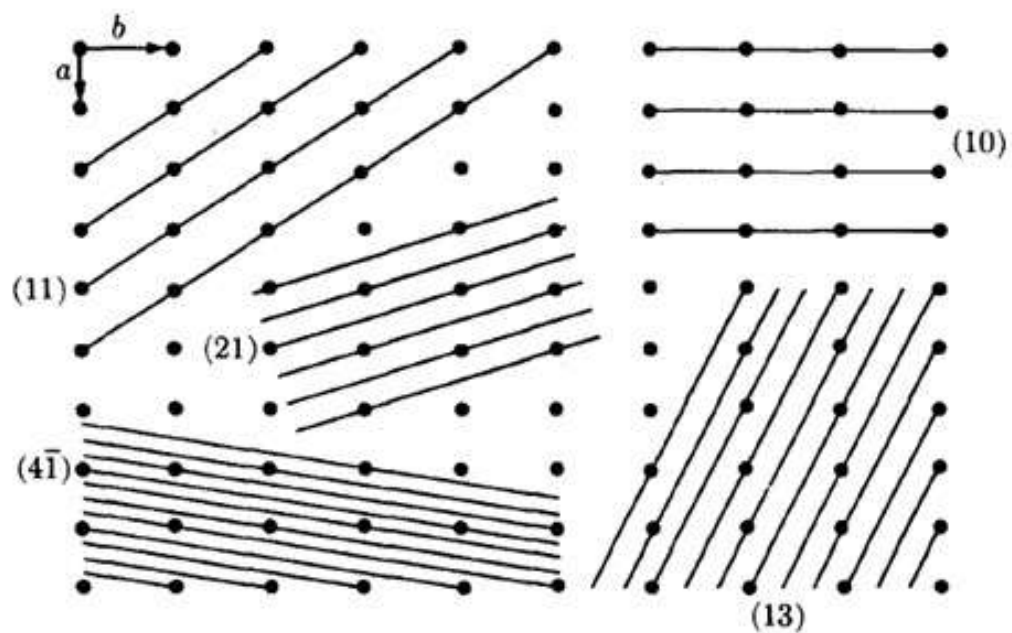
($\bar{1}$ 10)



(1 $\bar{1}$ 1)



(102)



Для кубической
сингонии

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Закон Вульфа-Брэгга

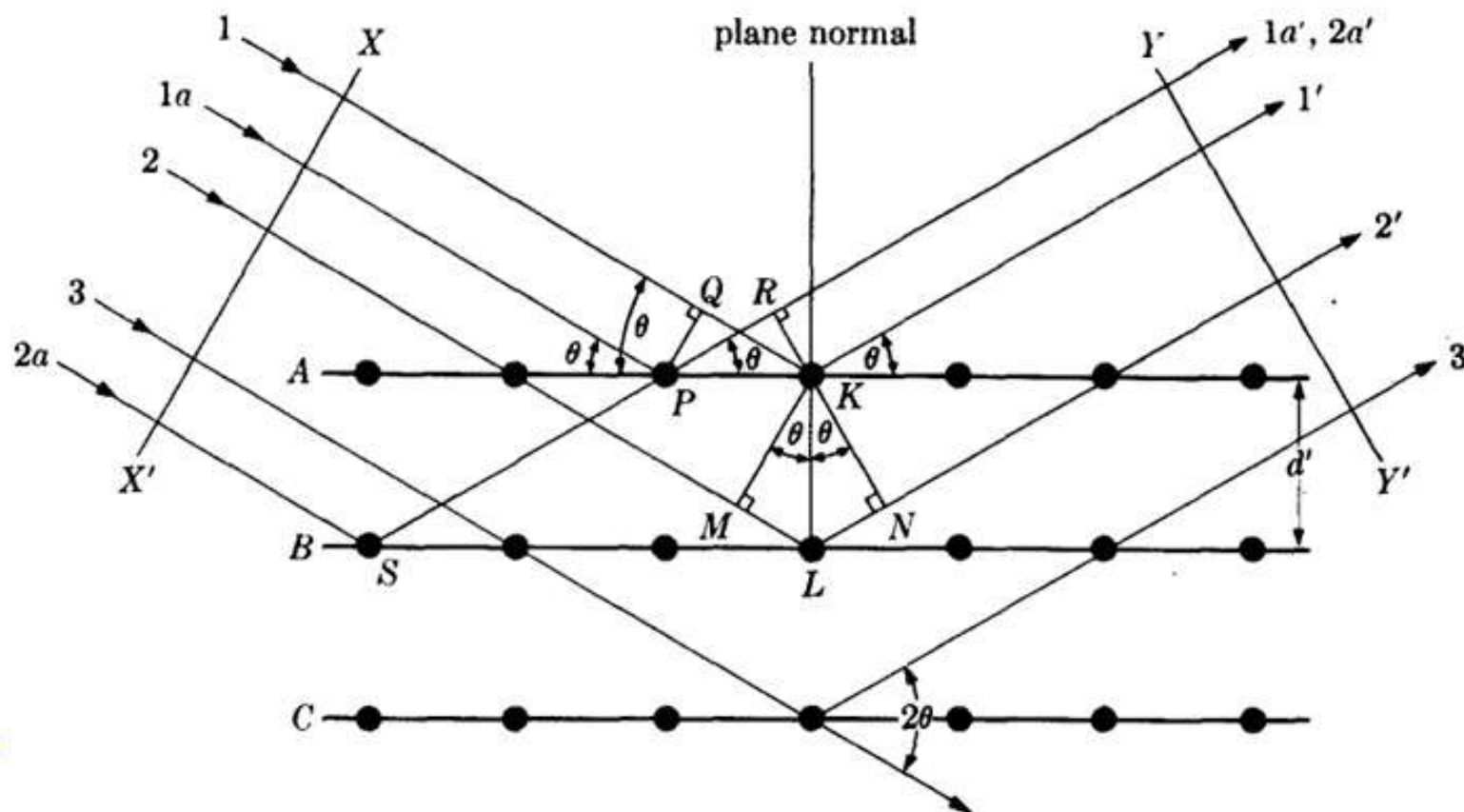
Основной закон дифракции



сэр Уильям Лоренс Брэгг



чл.-корр. РАН
Георгий Викторович Вульф



Закон Вульфа-Брэгга

Основной закон дифракции

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

где

d — межплоскостное расстояние,

θ — дифракционный угол (**НЕ 2θ !!!**),

n — порядок отражения,

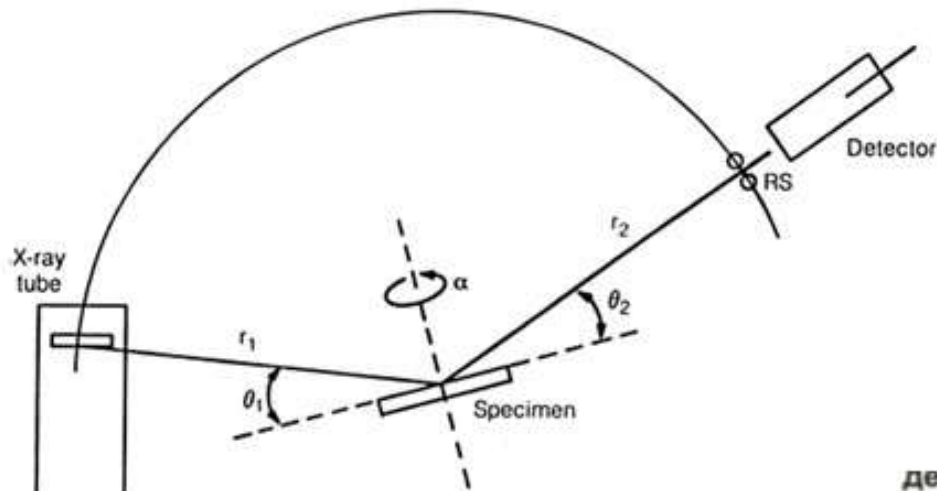
λ — длина волны

$$d_{hkl} = nd_{nhnknl}$$

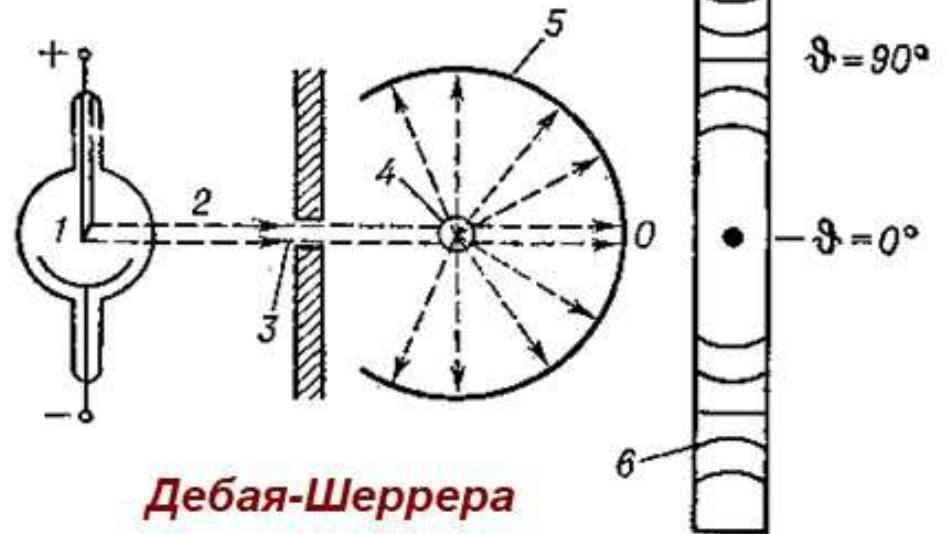
$$2d \cdot \sin \theta = \lambda$$

Геометрия съемки

Геометрия Брэгга-Брентано



На отражение

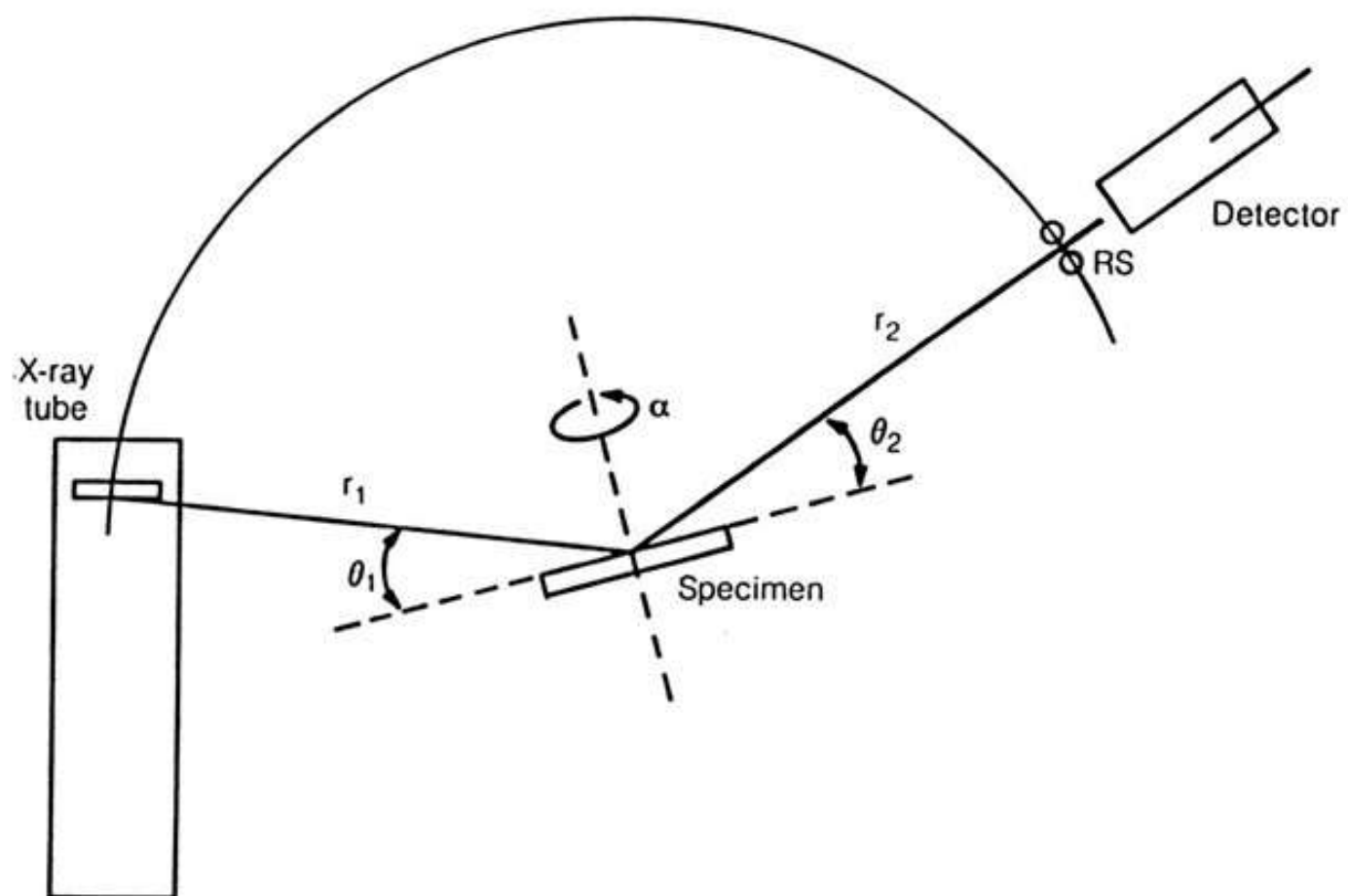


Дебая-Шеррера



Геометрия Зеемана-Болина
На отражение

θ - θ и θ - 2θ геометрия



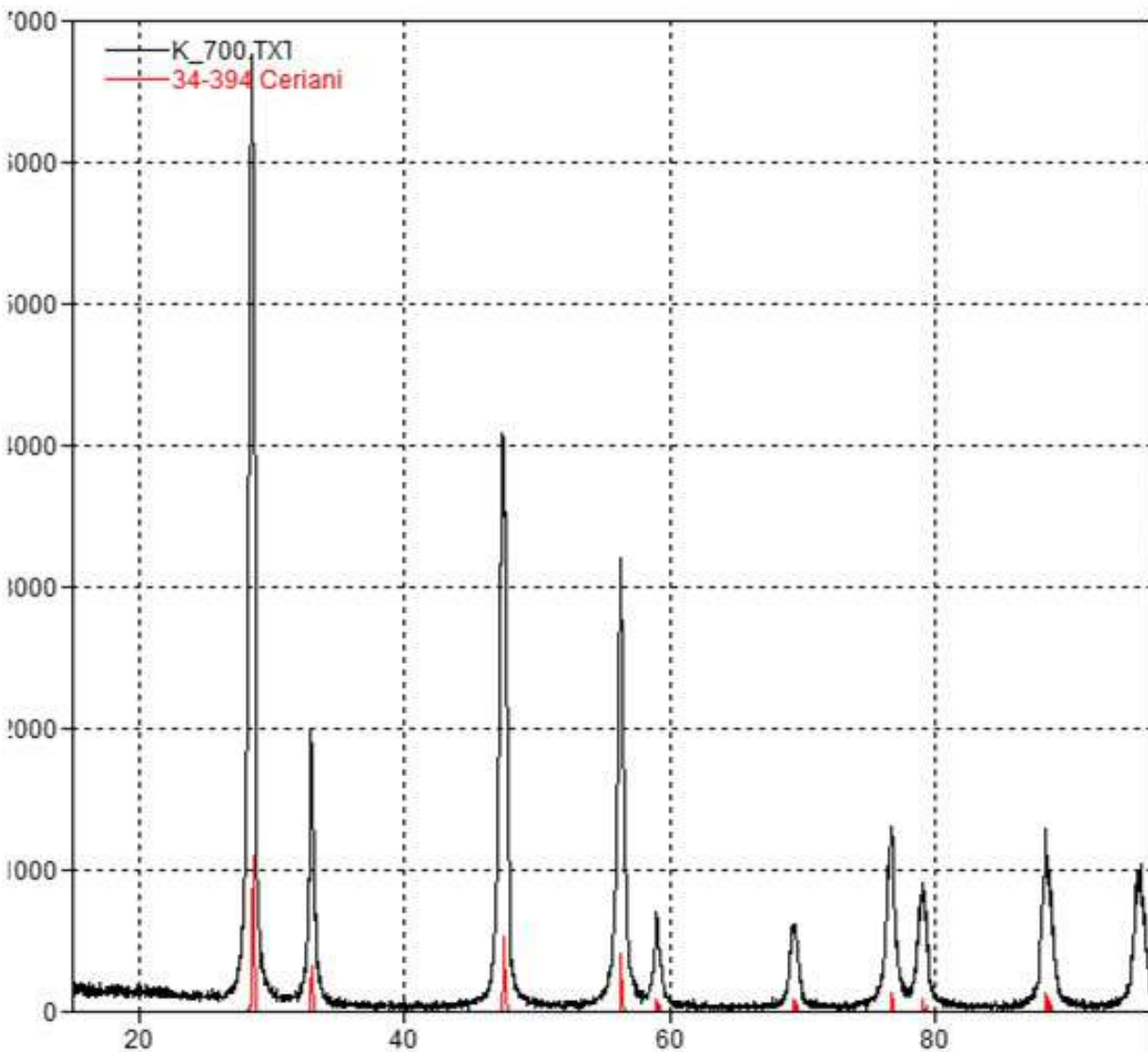
Качественный рентгенофазовый анализ

Дифрактограмма = **«отпечаток пальцев»** кристаллической фазы.

Дифрактограмма смеси фаз = суперпозиция дифрактограмм отдельных фаз.

Относительные интенсивности максимумов от разных фаз связаны с содержанием фаз в смеси – ключ к количественному РФА.

Качественный рентгенофазовый анализ



Card Information

Names: Cerium Oxide
Cerianite-(Ce), syn
ceria

Formula: Ce O_2

PDF Number: 34-394

Quality: ster

Subfiles: inorganic mineral alloy NBS FOR CP EDU

Cell and Symmetry Information

System: cubic **Space Group:** Fm3m (no. 225)

a: 5.41134

Density (Dx): 7.215 **Z:** 4

Instrument Information

Wavelength: 0

Comments and Additional Information

Preparation: This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA, by Drago, Domingues (1962) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 28 MPa.

Structure: The structure of fluorite was determined by Bragg (1914).

Temperature: Pattern taken at 26(1) C.

Pattern: To replace 4-593.

Colour: Light gray, yellowish brown

Literature References

General: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25 20 38 (1963)

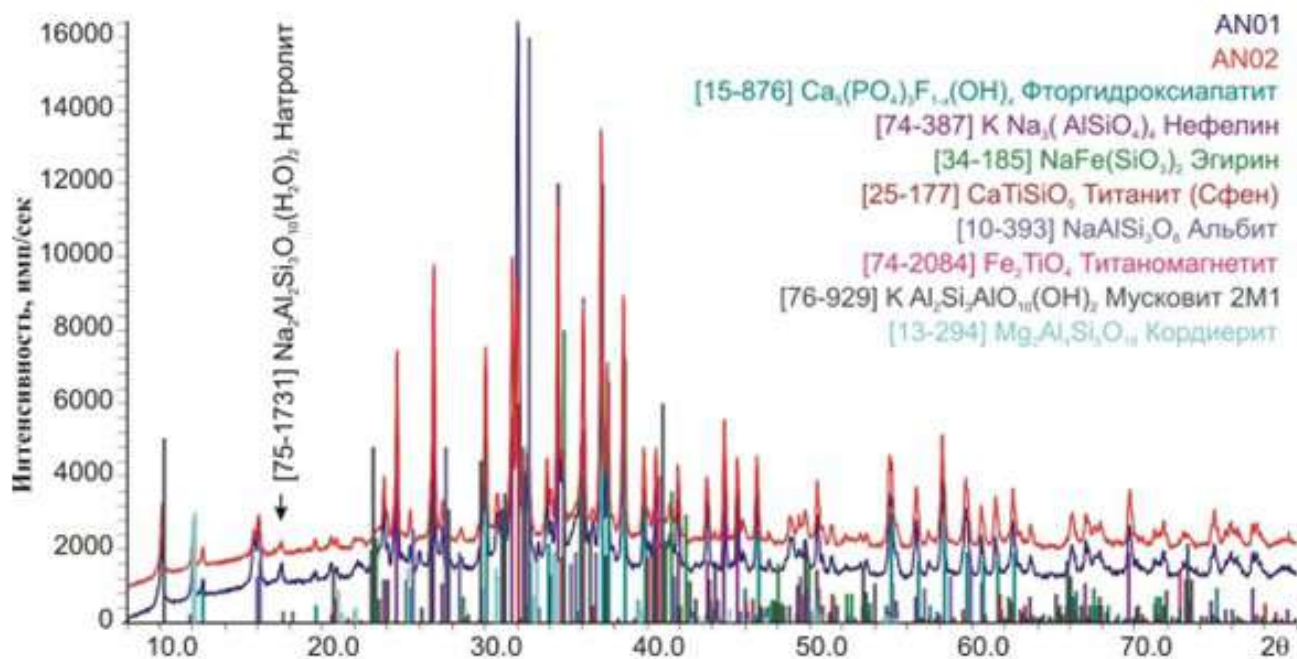
Peak Data

PeakList					
h	k	l	d	I	
1	1	1	3.1234	100	
2	0	0	2.7056	30	
2	2	0	1.9134	52	
3	1	1	1.6318	42	
2	2	2	1.5622	8	
4	0	0	1.3531	8	
3	3	1	1.2415	14	
4	2	0	1.2101	8	
4	2	2	1.1048	14	
5	1	1	1.0415	11	
4	4	0	0.9566	4	
5	3	1	0.9147	13	
6	0	0	0.9019	6	
6	2	0	0.8556	9	
5	3	3	0.8252	6	
6	2	2	0.8158	5	

Качественный рентгенофазовый анализ

Критерии соответствия:

1. Все линии стандарта должны присутствовать на экспериментальной дифрактограмме
2. Соотношение интенсивностей ?
3. Качество стандарта – *, I, O, , C
4. Химический состав «образец/стандарт»



Качественный рентгенофазовый анализ

The screenshot displays the Crystallographica Search-Match software interface. The main window shows a list of 'Candidate Materials' with columns for Pdf No., %, Name, and Formula. A 'Restrictions' dialog box is open, allowing users to filter search results based on various criteria.

Crystallographica Search-Match - [SearchMatch1]

File Edit View Search-Match Peak List Report Settings Tools Graph Window Help

Search Match Peak List Card Retrieval Report

Matched Materials

Pdf No.	Name	Formula
---------	------	---------

Candidate Materials

Pdf No.	%	Name	Formula
42-1468	69	Corundum...	Al ₂ O ₃
10-173	66	Corundum...	
5-712	65	alpha-Corundum	
43-1484	64	Corundum...	
65-3411	61	Zinc Oxide	
82-1468	61	alpha-Alumina	
82-1467	61	alpha-Alumina	
75-1864	61	Alumina	
75-1863	61	Alumina	
89-7716	61	Corundum...	
89-7715	61	Corundum...	
78-2427	61	Alumina	
78-2426	61	Alumina	
74-323	60	alpha-Alumina	
82-1399	60	Alumina	
36-1451	60	Zincite	
74-1081	59	alpha-Alumina	
71-1683	58	alpha-Alumina	
46-1212	58	Corundum...	
5-664	57	Zincite	
89-7717	57	Corundum...	

Restrictions

Materials | Sub-Files | Lattice | Space Group | Colour | Must Include | Must not Include

Standards must include

At least one All selected elements

Only selected elements

Formula

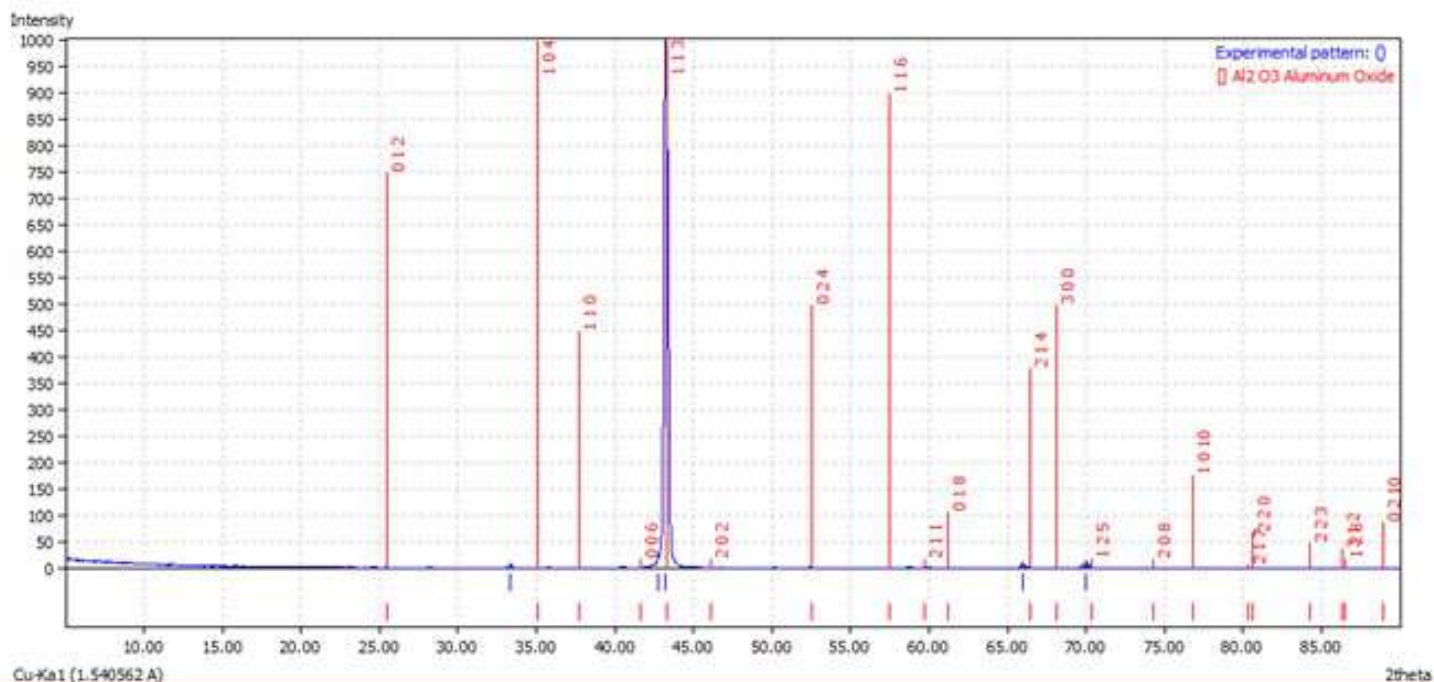
Clear All OK Отмена Применить Справка

Качественный рентгенофазовый анализ

Качественный анализ сложных многокомпонентных образцов - по-прежнему очень трудоемкая и не всегда однозначно решаемая задача

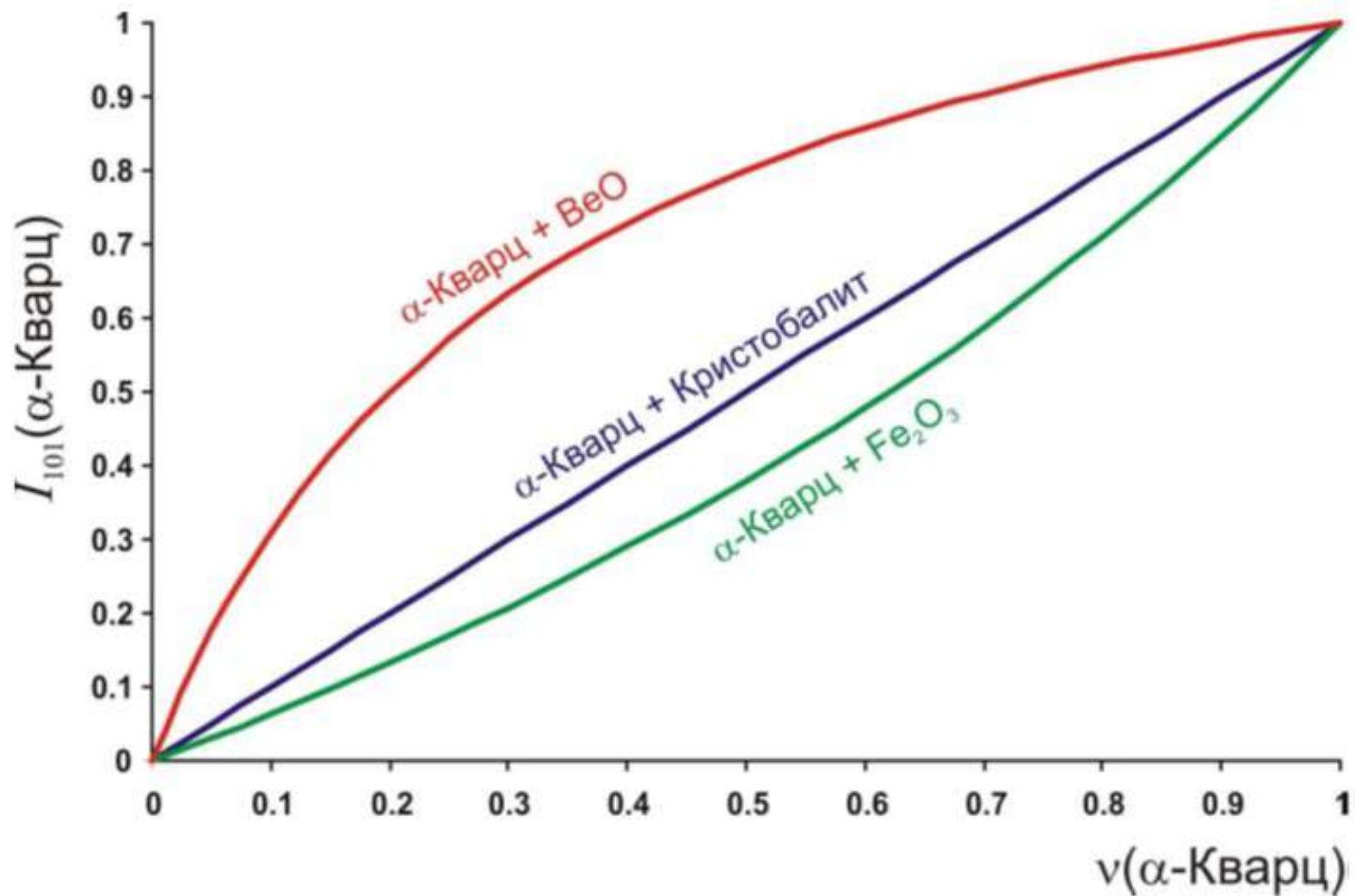
Желательны независимые данные о хим. составе (РСМА, ...)

Необходимо тщательная подготовка образца для минимизации текстуры



Количественный рентгенофазовый анализ

Интенсивность рефлекса фазы зависит от состава смеси в целом



Количественный рентгенофазовый анализ

Метод прямой калибровки

- 1) Воспроизводимость пробоподготовки!
- 2) Стабильность работа прибора

Метод добавок

Метод внутреннего стандарта

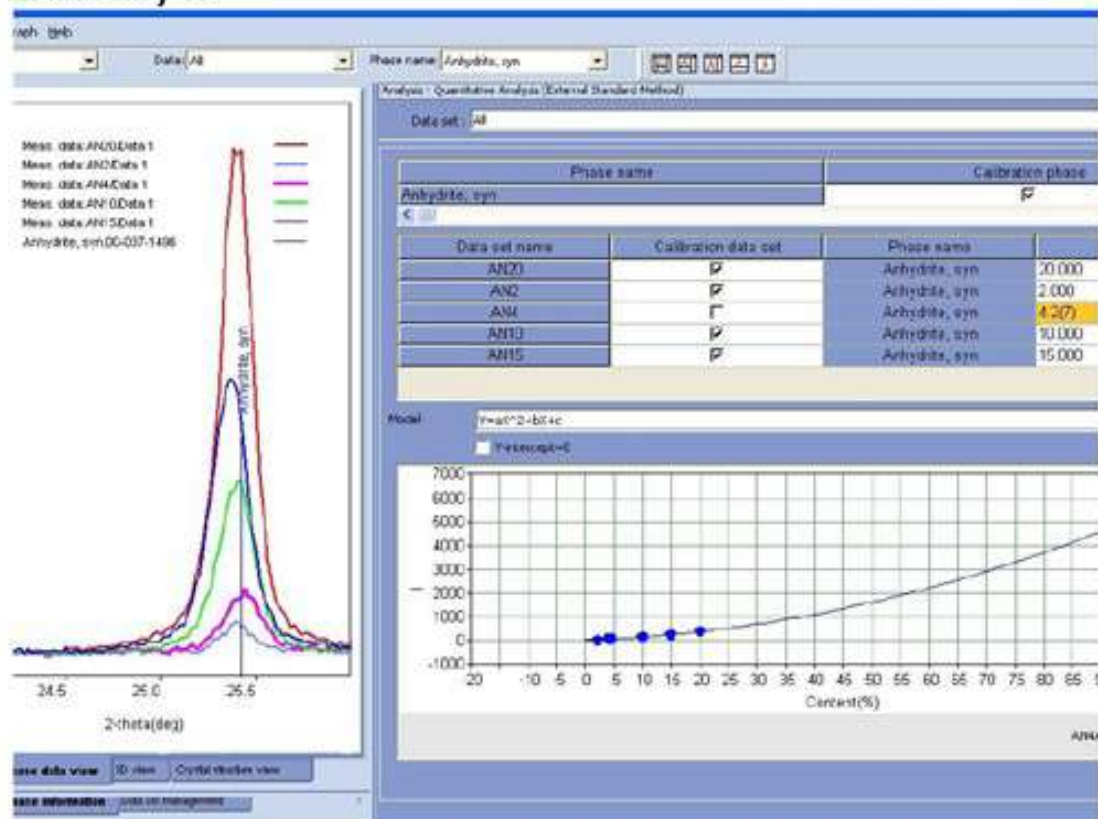
Метод внешнего стандарта (Метод корундовых чисел)

«Бесстандартные» методы

Количественный рентгенофазовый анализ

Метод прямой калибровки

Применение метода прямой (внешней) калибровки на настольном дифрактометре Rigaku MiniFlex II. Для измерений необходим один единственный дифракционный максимум интересующей фазы. Типичное время, затрачиваемое на съёмку одного пика и его окрестностей – около 2 минут.



Количественный рентгенофазовый анализ

Метод корундовых чисел

**Корундовое число
(Reference Intensity Ratio, RIR):**

$$RIR_k = \frac{I_{100\%}^k}{I_{100\%}^{Al_2O_3}} \Big|_{w_k=0.5}$$

$$w_k = \frac{I_k^{max} / RIR_k}{\sum_i I_i^{max} / RIR_i}$$

Профильный анализ дифрактограмм (рентгенографический анализ)

Параметры дифракционного пика

1. Полная ширина на полувысоте пика, FWHM (вернее, ширина прямоугольника, площадь которого равна площади под пиком)
2. Положение максимума (вернее, центра тяжести) пика



Параметры дифракционного пика

Положение линий определяется

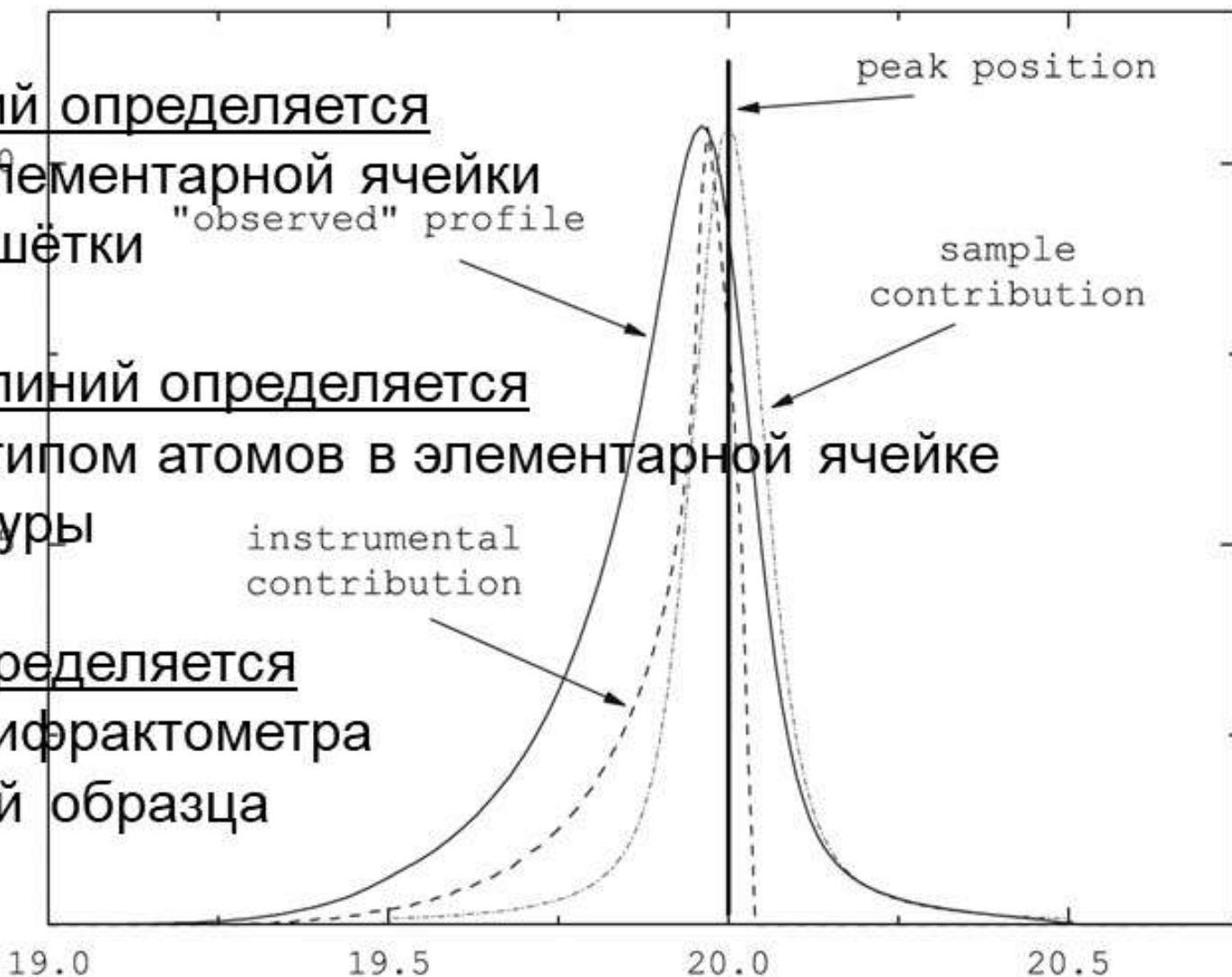
- параметрами элементарной ячейки
- симметрией решётки

Интенсивность линий определяется

- положением и типом атомов в элементарной ячейке
- наличием текстуры

Ширина пика определяется

- параметрами дифрактометра
- микроструктурой образца



Выбор функции для описания профиля дифракционного пика

Функция Гаусса

$$G(\theta) = \frac{2A}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln 2 (\theta - \theta_0)^2}{\omega_G^2}\right]$$

Функция Лоренца (Коши)

$$L(\theta) = \frac{2A}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right]; \quad L_n(\theta) = \frac{2A}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right]^n, \quad n = \frac{3}{2}, 2$$

Псевдофункция Фойгта (I и II типа)

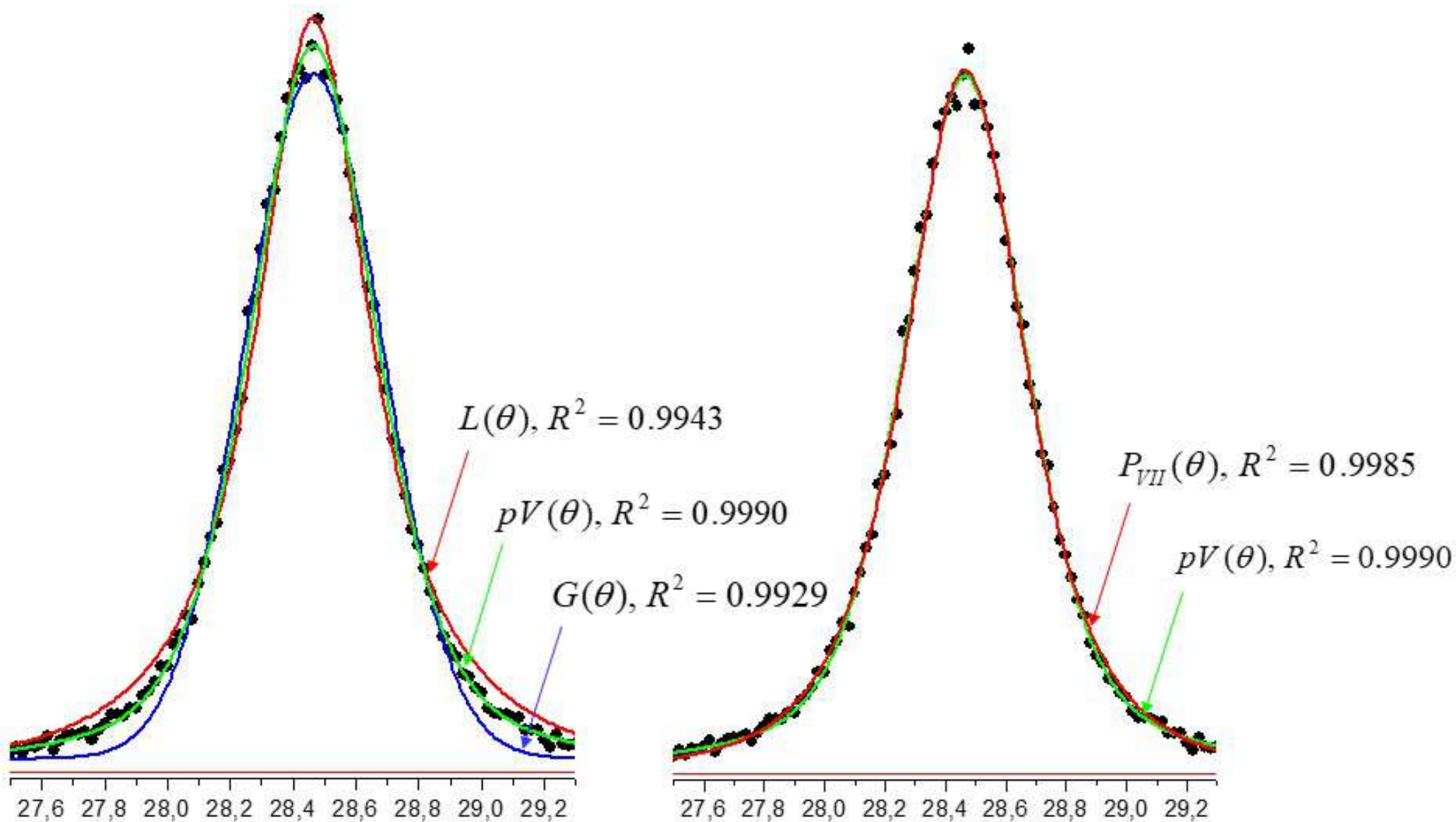
$$pV(\theta) = \frac{2cA}{\pi} \left[\frac{\omega_L}{4(\theta - \theta_0)^2 + \omega_L^2} \right] + \frac{2(1-c)A}{\omega_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{4 \ln 2 (\theta - \theta_0)^2}{\omega_G^2}\right] = c \cdot L(\theta) + (1-c) \cdot G(\theta)$$

Функция Pearson-VII

$$P_{VII}(\theta) = \frac{\Gamma(C(2\theta))}{\Gamma(C(2\theta) - \frac{1}{2})} \frac{2\sqrt{2^{\frac{1}{C(2\theta)}} - 1}}{\omega_P \sqrt{\pi}} \left[1 + 4 \left(2^{\frac{1}{C(2\theta)}} - 1 \right) \cdot (\theta - \theta_0)^2 \right]^{-C(2\theta)}, \quad C(2\theta) = A_0 + \frac{A_1}{2\theta} + \frac{A_2}{(2\theta)^2}$$

...

Выбор функции для описания профиля дифракционного пика



Основные вклады в уширение дифракционного пика

1. Приборное уширение
2. Уширение за счет дисперсности областей когерентного рассеяния (ОКР)
3. Уширение за счет микронапряжений (напряжений II рода)
4. Уширение за счет неомогенности состава
5. ...

Учет приборного уширения

$$\beta = \beta_{\Sigma} - \beta_0$$

$$\beta = \sqrt{\beta_{\Sigma}^2 - \beta_0^2}$$

$$\beta = \frac{\beta_{\Sigma}}{2} \left(1 - \frac{\beta_0}{\beta_{\Sigma}} + \sqrt{1 - \frac{\beta_0}{\beta_{\Sigma}}} \right)$$

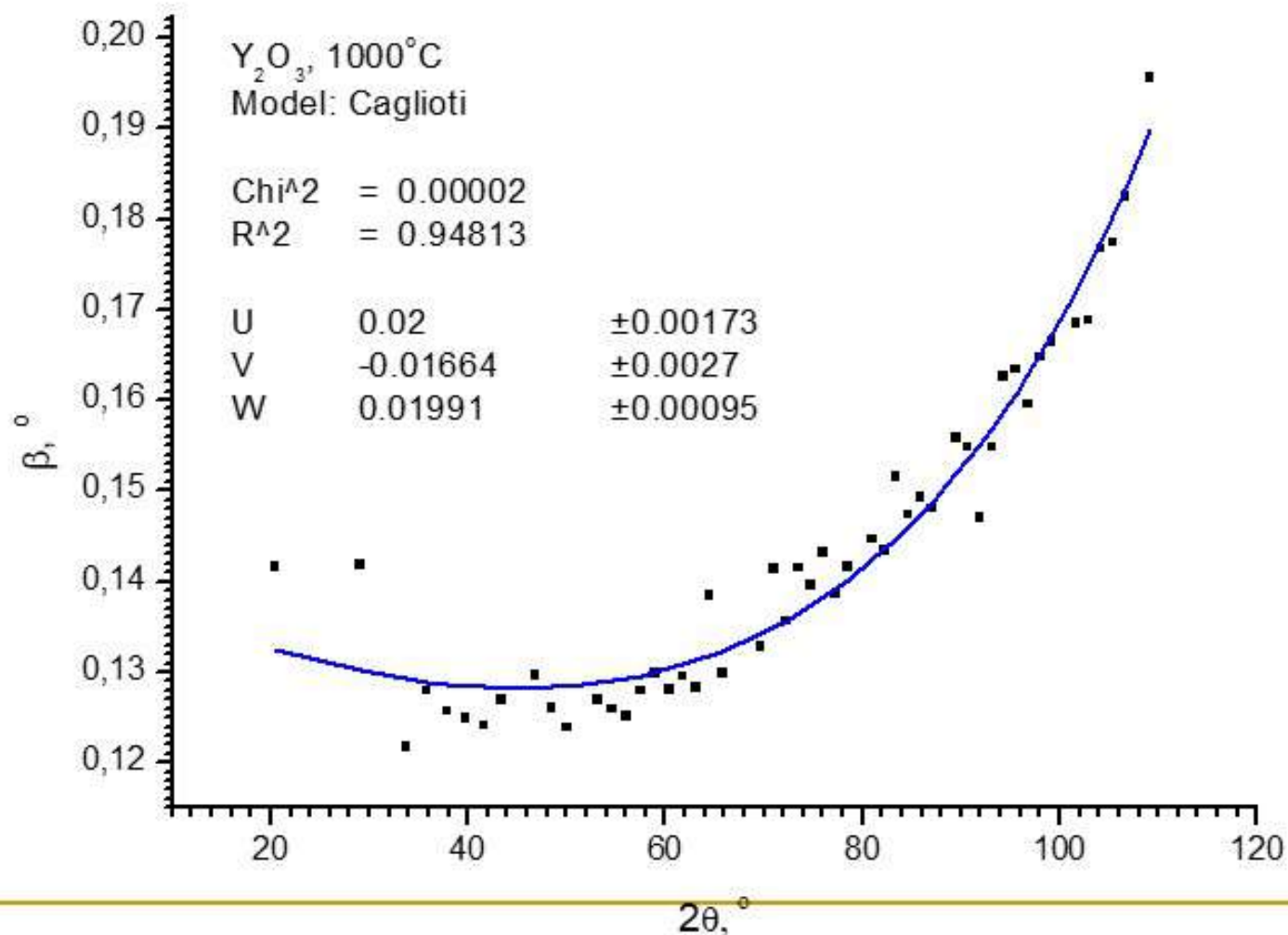
$$\beta \approx c(\beta_{\Sigma} - \beta_0) + (1 - c)\sqrt{\beta_{\Sigma}^2 - \beta_0^2}$$

$\beta_{\Sigma}, ^{\circ}$ ($\beta_0 = 0,1^{\circ}$)	$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$ (Лоренц)	$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$ (Гаусс)
2,0	4,8	4,6
1,0	10	9,1
0,7	15	13
0,5	24	19
0,2	91	53

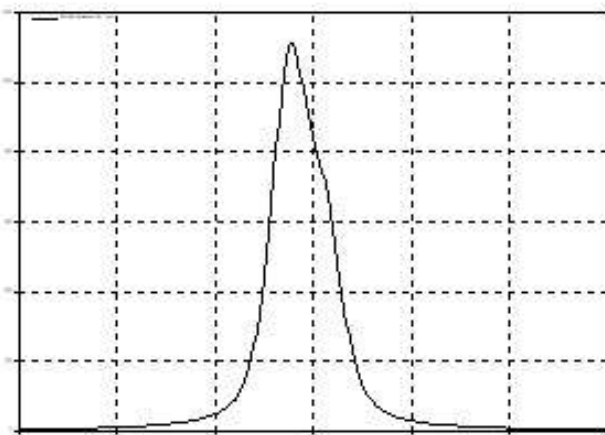
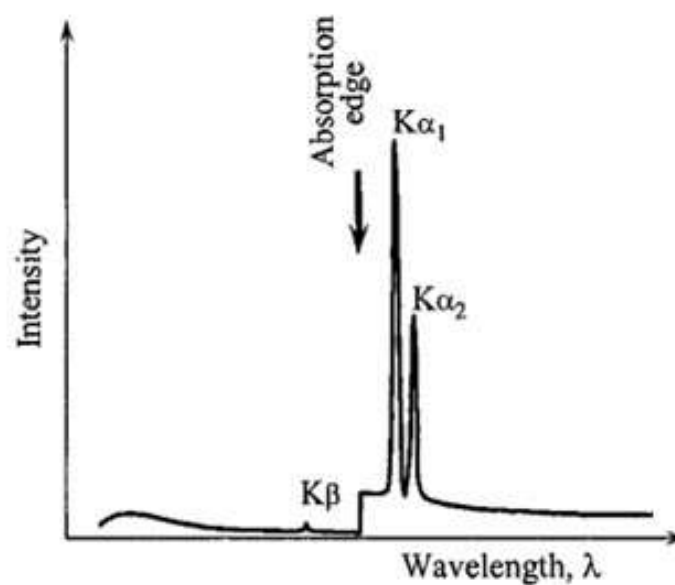
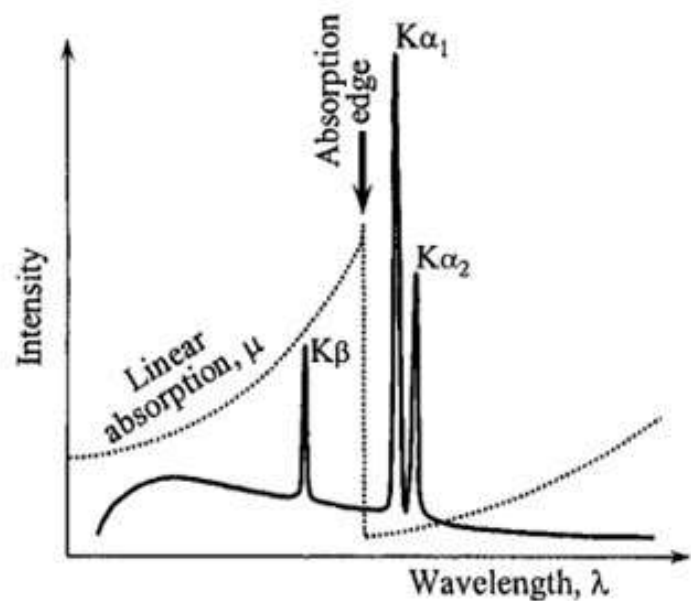
Зависимость приборного уширения от угла съёмки

Формула Кальоти (Caglioti)

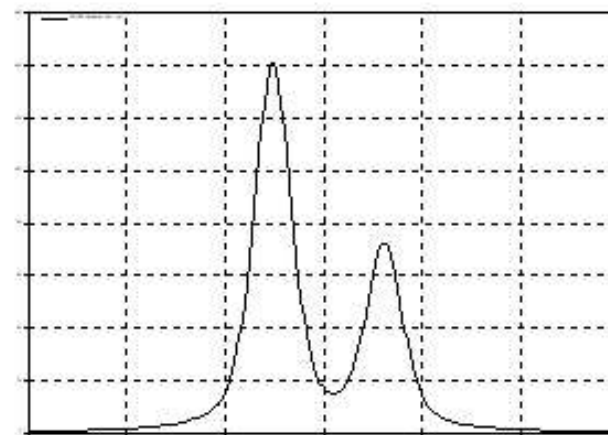
$$\beta_k^2 = U \cdot \text{tg}^2 \theta + V \cdot \text{tg} \theta + W$$



Немонохроматичность рентгеновского излучения



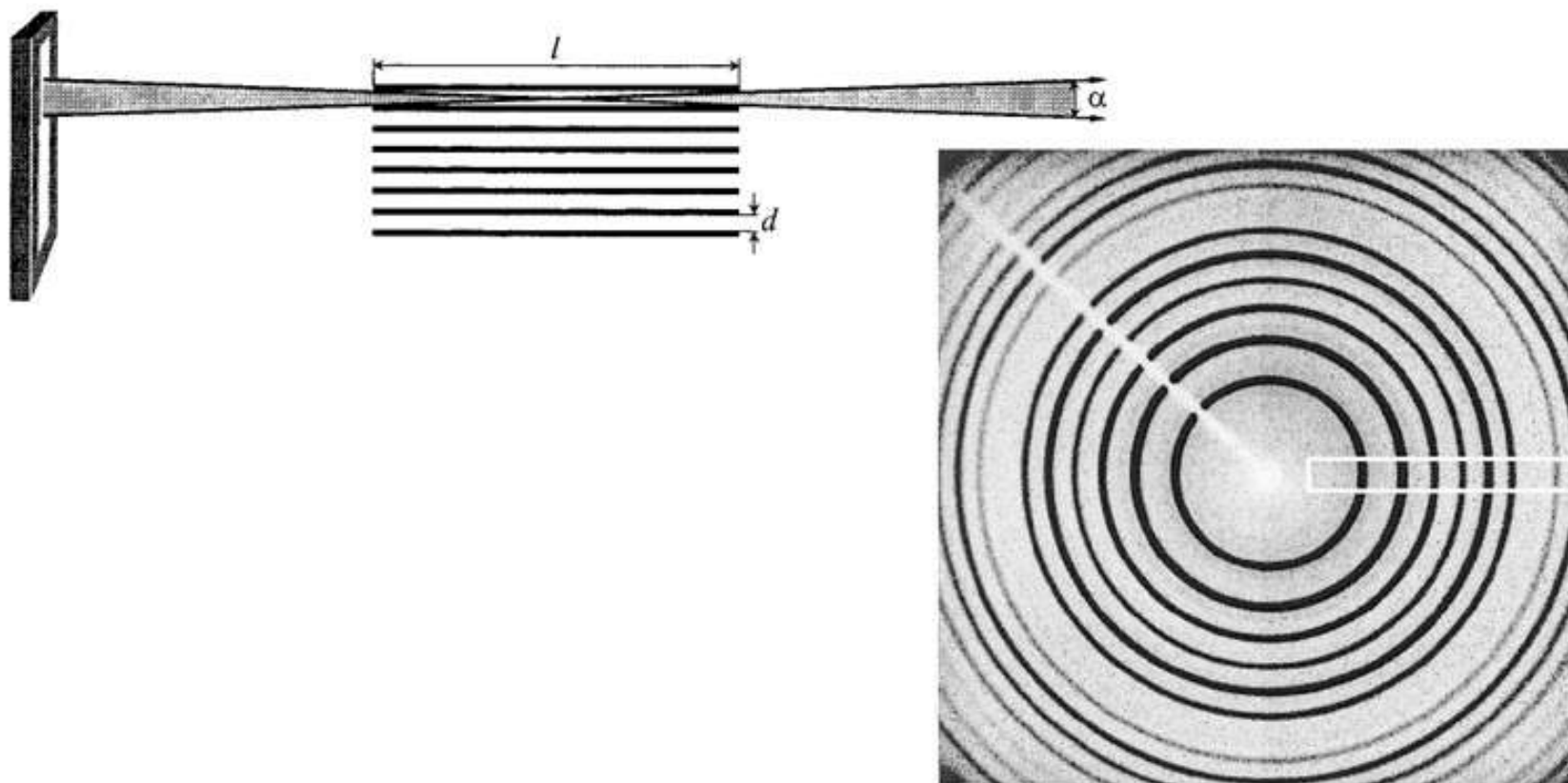
28.0-29.2 $^\circ 2\theta$



76.2-77.4 $^\circ 2\theta$

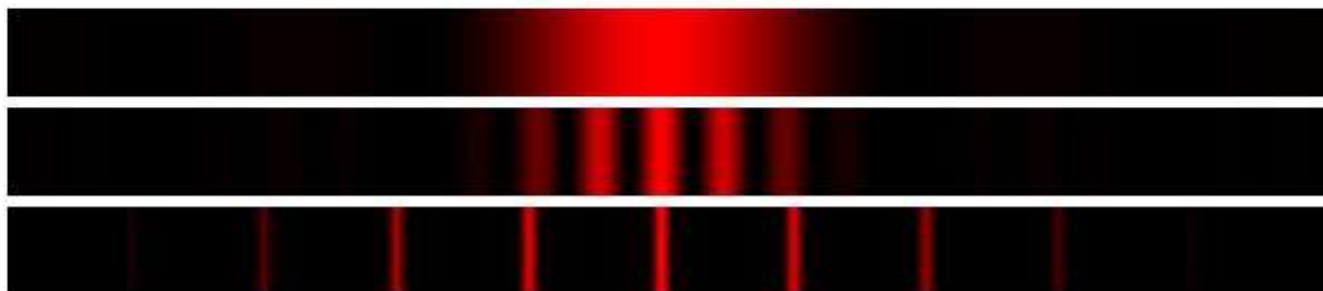
Асимметрия дифракционного пика

1. Расхождение пучка (axial divergence)
2. Геометрия образца
3. Ненулевая кривизна колец Дебая
4. ...



Основные вклады в уширение дифракционного пика

Дисперсность ОКР. Формула Шеррера



Дифракция света на одной, двух и четырех щелях.

$$K_{hkl} = \frac{6|h|^3}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} (6h^2 - 2|hk| + |kl| - 2|hl|)}$$

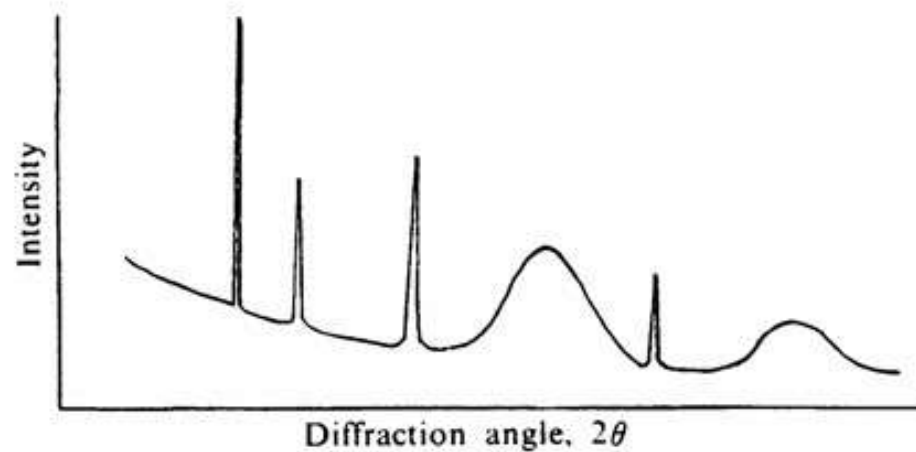
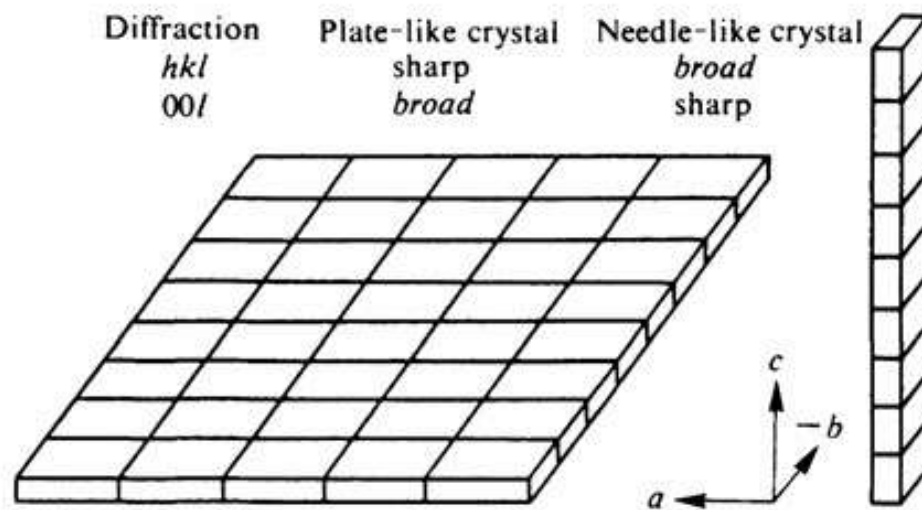
$$D_{ОКР} = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Reflection	Cube	Tetrahedron	Octahedron	Sphere
100	1.0000	1.3867	1.1006	1.0747
110	1.0607	0.9806	1.0376	1.0747
111	1.1547	1.2009	1.1438	1.0747
210	1.0733	1.2403	1.1075	1.0747
211	1.1527	1.1323	1.1061	1.0747
221	1.1429	1.1556	1.1185	1.0747
310	1.0672	1.3156	1.1138	1.0747

$$2 - 10 \text{ нм} < D_{ОКР} < 100 \text{ нм}$$

Основные вклады в уширение дифракционного пика

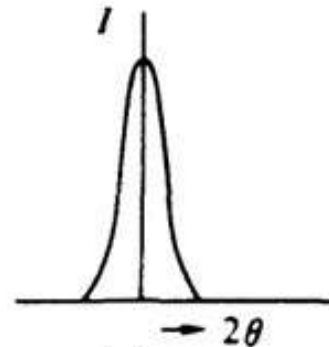
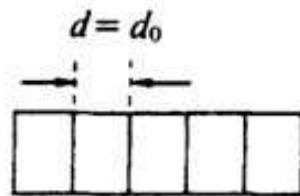
Дисперсность ОКР. Формула Шеррера



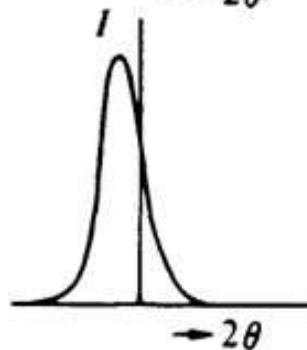
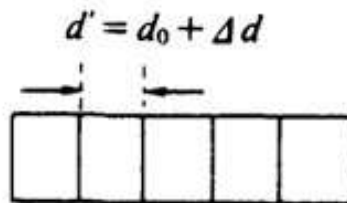
Основные вклады в уширение дифракционного пика

**Микронапряжения кристаллической решетки.
Формула Стокса-Вильсона**

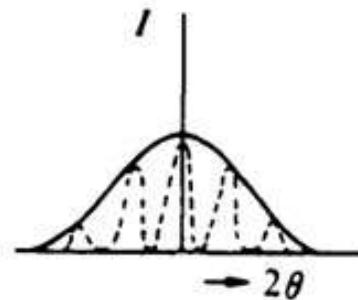
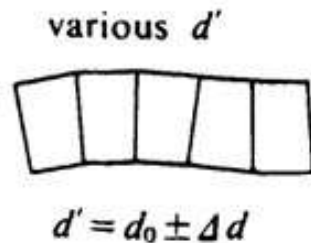
$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta} = \frac{\Delta d}{d}$$



Напряжения отсутствуют



Макронапряжения
(напряжение I рода)



Микронапряжения
(напряжение II рода)

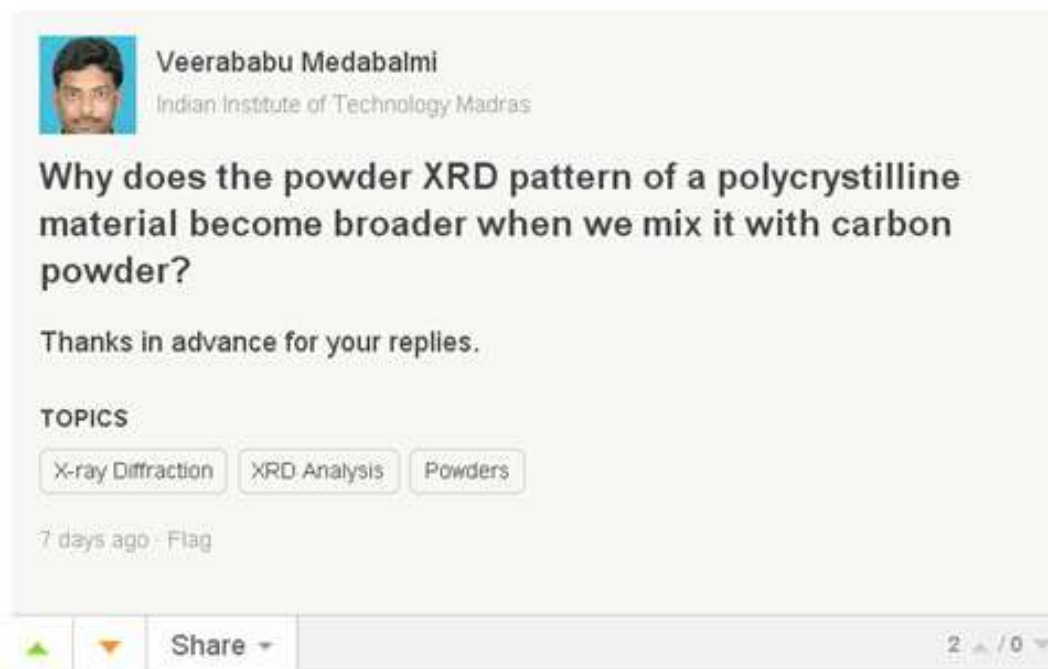
Основные вклады в уширение дифракционного пика

Эффект разбавления

Возникает при смешении порошка хорошо рассеивающего рентгеновское излучение с существенно менее рассеивающим материалом.

Микронапряжения = наличие распределения межплоскостных расстояний

Эффект разбавления = наличие распределения сдвига нуля



Veerababu Medabalmi
Indian Institute of Technology Madras

Why does the powder XRD pattern of a polycrystalline material become broader when we mix it with carbon powder?

Thanks in advance for your replies.

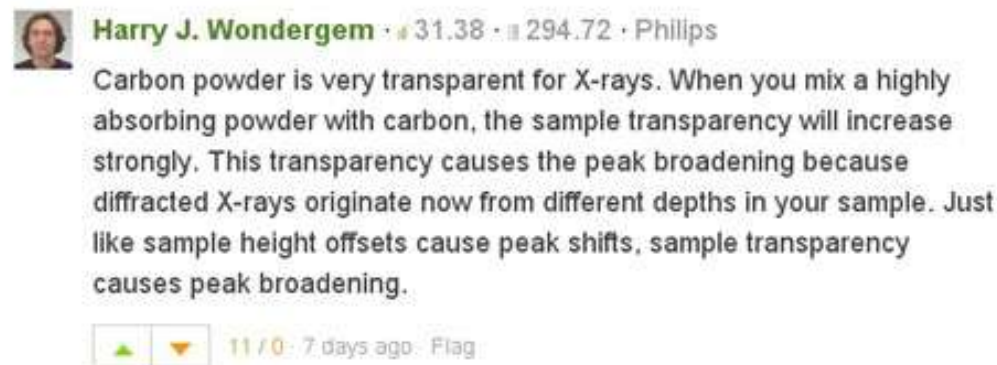
TOPICS

X-ray Diffraction XRD Analysis Powders

7 days ago · Flag

Share 2 / 0

POPULAR ANSWERS



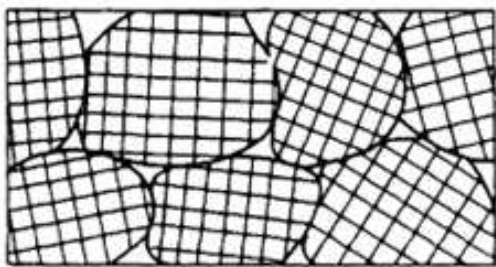
Harry J. Wondergem · 31.38 · 294.72 · Phillips

Carbon powder is very transparent for X-rays. When you mix a highly absorbing powder with carbon, the sample transparency will increase strongly. This transparency causes the peak broadening because diffracted X-rays originate now from different depths in your sample. Just like sample height offsets cause peak shifts, sample transparency causes peak broadening.

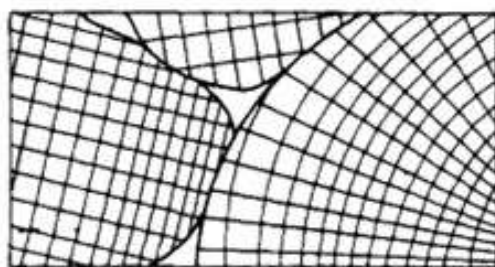
11 / 0 · 7 days ago · Flag

Разделение вкладов дисперсности ОКР и напряжений II рода

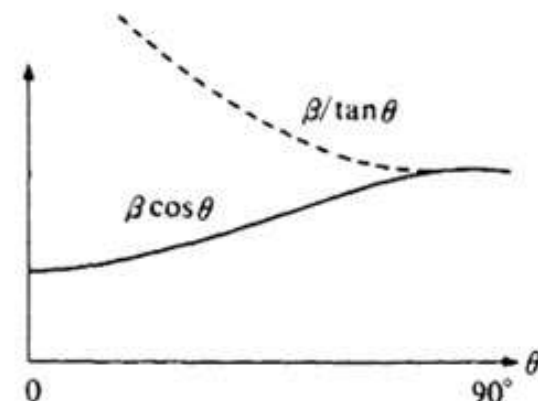
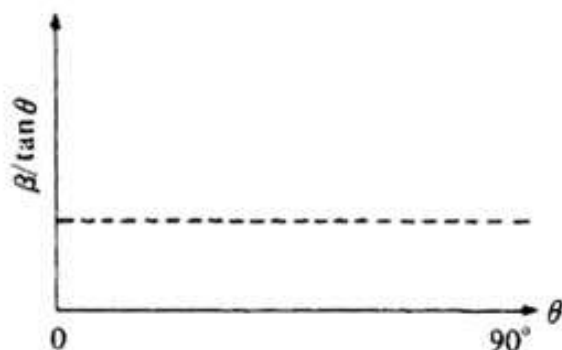
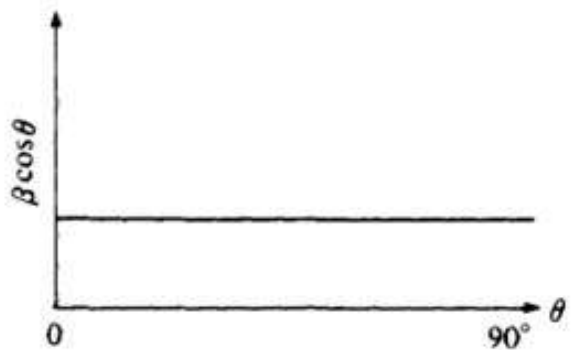
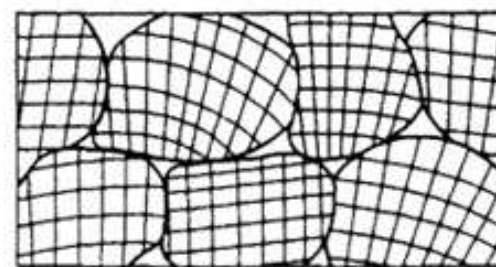
Дисперсность ОКР



Микронапряжения

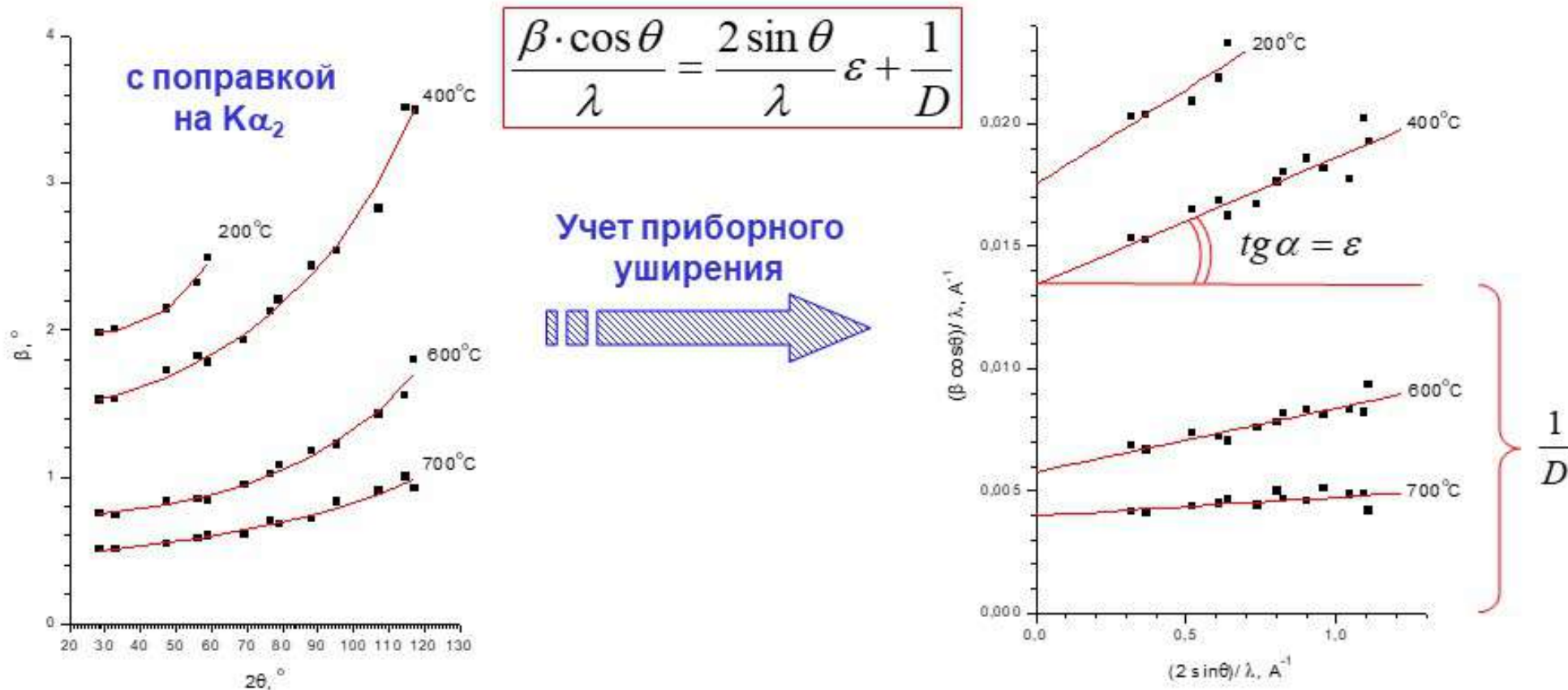


Дисперсность ОКР
Микронапряжения



Разделение вкладов дисперсности ОКР и напряжений II рода

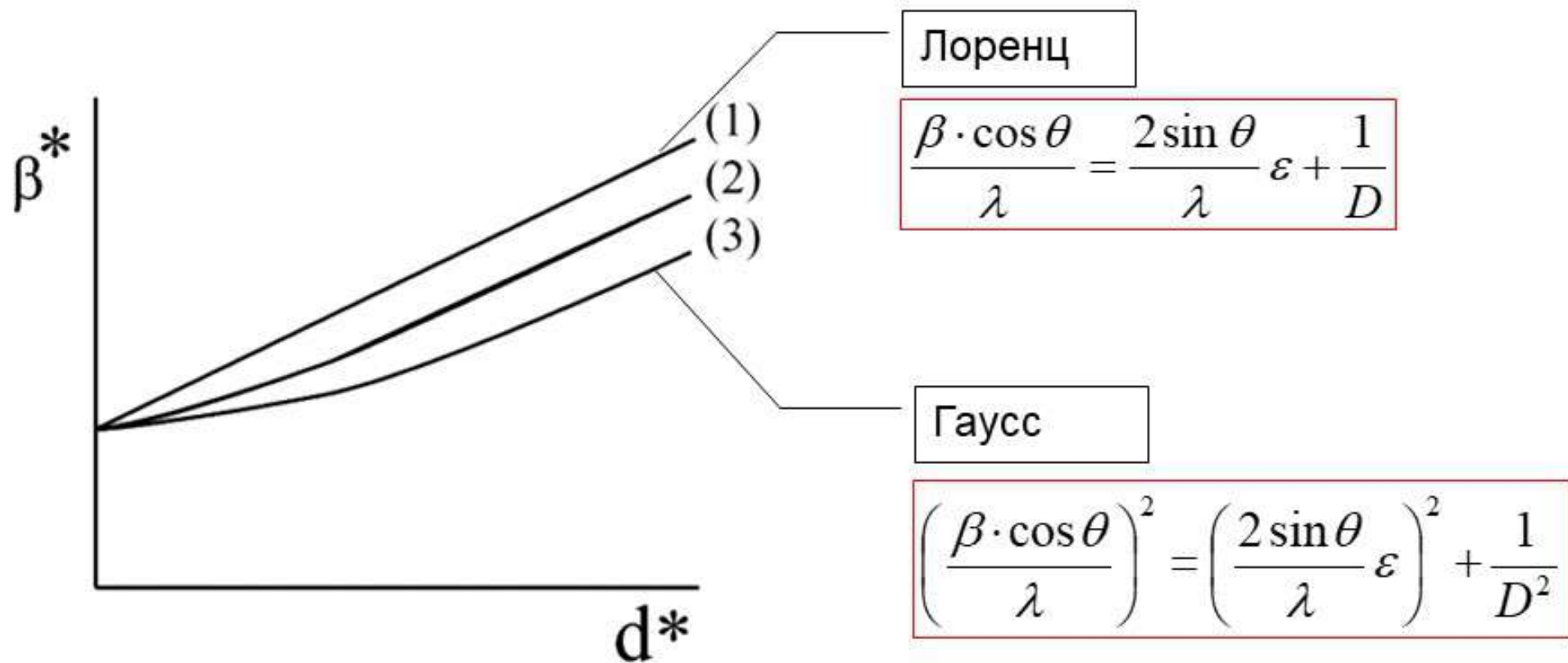
Метод Уильямсона-Холла



700	600	400	200
$\varepsilon = 0.7 \cdot 10^{-3}$ $D^{-1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$	$\varepsilon = 2.6 \cdot 10^{-3}$ $D^{-1} = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$	$\varepsilon = 5.2 \cdot 10^{-3}$ $D^{-1} = 13.4 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$	$\varepsilon = 7.7 \cdot 10^{-3}$ $D^{-1} = 17.5 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$
$D = 25 \text{ нм}$ $D^* = 22 \text{ нм}$	$D = 17 \text{ нм}$ $D^* = 14 \text{ нм}$	$D = 7.4 \text{ нм}$ $D^* = 6.4 \text{ нм}$	$D = 5.7 \text{ нм}$ $D^* = 4.6 \text{ нм}$

Разделение вкладов дисперсности ОКР и напряжений II рода

Метод Уильямсона-Холла



Профильный анализ дифрактограммы

1. Установить зависимость приборного уширения от угла съемки с учетом линии $K\alpha_2$
2. Получить дифрактограмму анализируемого образца
3. Вычесть линию фона
4. Вычесть сигнал от линии $K\alpha_2$ (Crystallographica Search-Match, ...)
5. Описать профили всех дифракционных пиков и получить зависимость их уширений от угла съемки (?)
6. Вычесть приборное уширение (?)
7. Построить линейную зависимость в координатах уравнения Уильямсона-Холла (?)
8. Вычислить размер ОКР и величину микронапряжений

Уточнение параметров элементарной ячейки. МНК

$$(h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^*) = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$(S_{11} h^2 + S_{22} k^2 + S_{33} l^2 + 2S_{12} hk + 2S_{13} hl + 2S_{23} kl) = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$S_{11} = a^{*2} = \frac{b^2 c^2 \sin^2 \gamma}{V^2}$$

$$S_{22} = b^{*2} = \frac{a^2 c^2 \sin^2 \beta}{V^2}$$

$$S_{33} = c^{*2} = \frac{a^2 b^2 \sin^2 \alpha}{V^2}$$

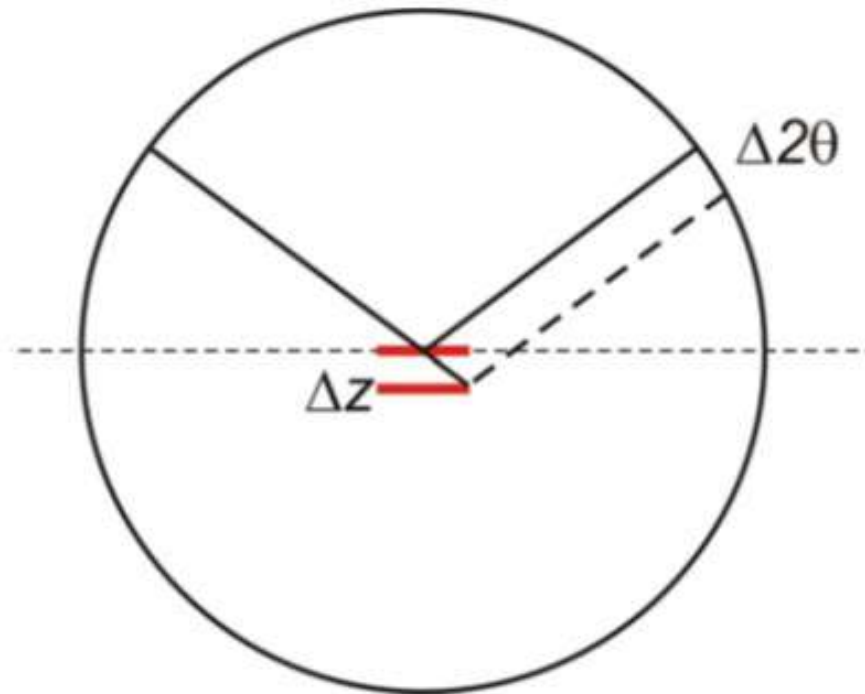
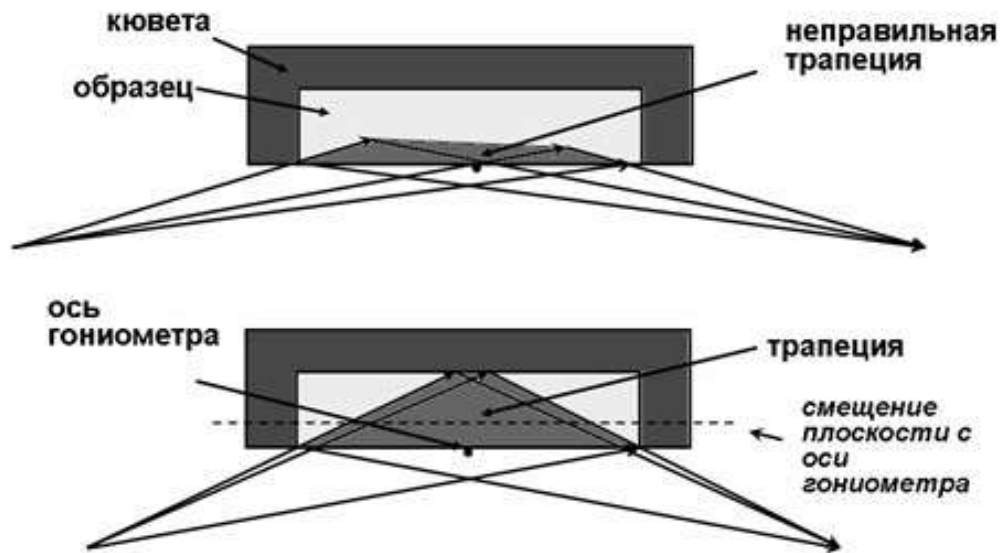
$$S_{12} = a^* b^* \cos \gamma^* = \frac{abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{V^2}$$

$$S_{13} = a^* c^* \cos \beta^* = \frac{ab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)}{V^2}$$

$$S_{23} = b^* c^* \cos \alpha^* = \frac{a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{V^2}$$

Уточнение параметров элементарной ячейки. МНК

Не учитываются систематические ошибки, возникающие из-за сдвига нуля или смещения образца



Уточнение параметров элементарной ячейки. МНК

Смещение образца

$$(S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{13}hl + 2S_{23}kl) = \frac{4 \sin^2(\theta + \frac{s}{R} \cos \theta)}{\lambda^2}$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & 2h_1k_1 & 2h_1l_1 & 2k_1l_1 & \frac{4 \cos \theta_1 \sin 2\theta_1}{\lambda^2} \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & 2h_2k_2 & 2h_2l_2 & 2k_2l_2 & \frac{4 \cos \theta_2 \sin 2\theta_2}{\lambda^2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_n^2 & k_n^2 & l_n^2 & 2h_nk_n & 2h_nl_n & 2k_nl_n & \frac{4 \cos \theta_n \sin 2\theta_n}{\lambda^2} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{12} \\ S_{13} \\ S_{23} \\ s/R \end{pmatrix}$$

Сдвиг нуля

$$(S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{13}hl + 2S_{23}kl) = \frac{4 \sin^2(\theta + \delta\theta_0)}{\lambda^2}$$

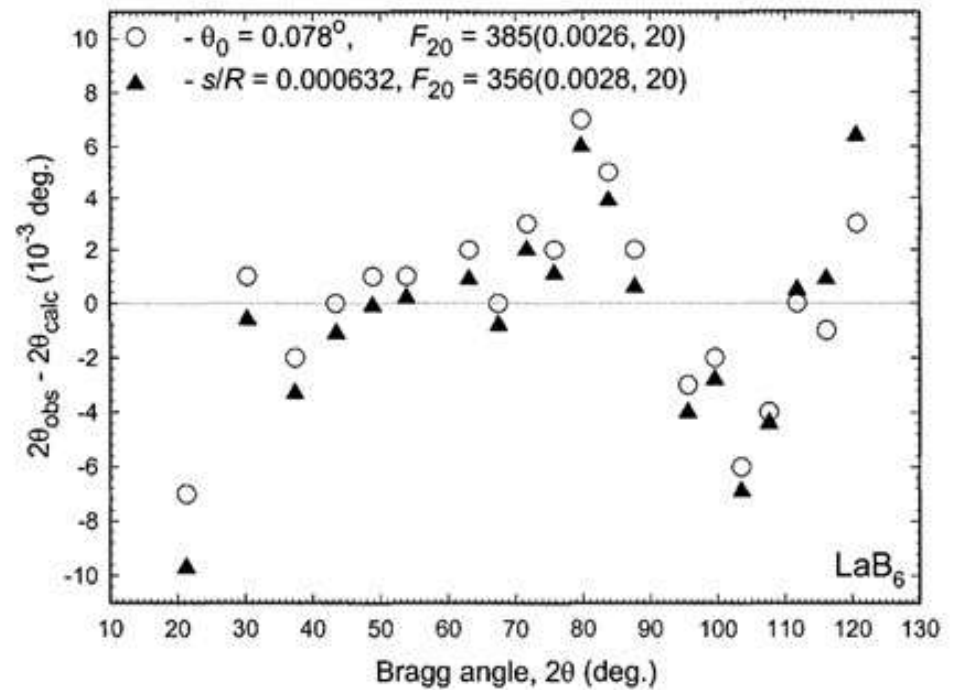
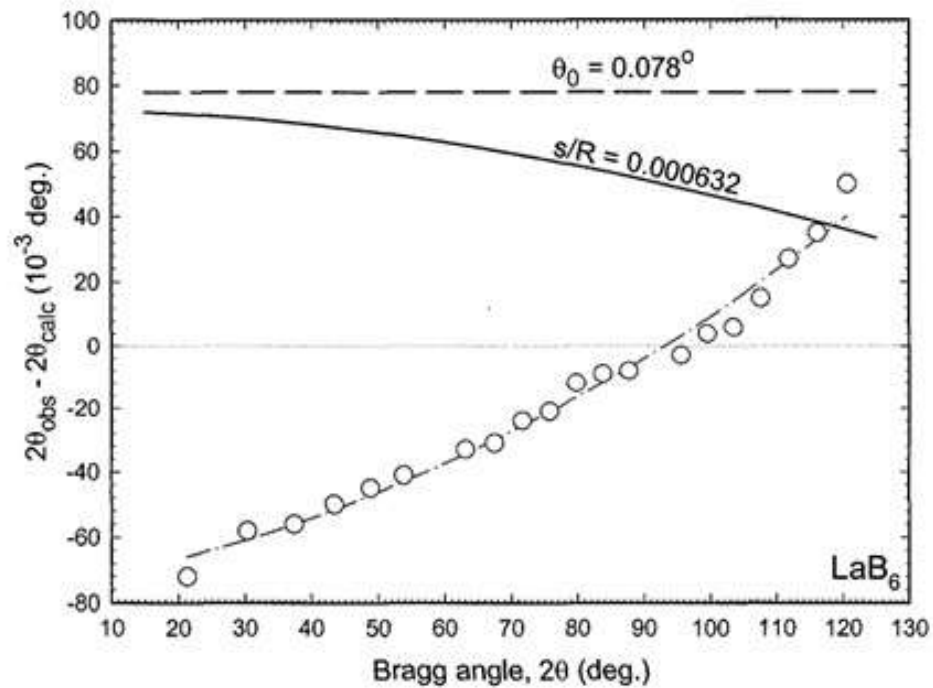
$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & 2h_1k_1 & 2h_1l_1 & 2k_1l_1 & \frac{4 \sin 2\theta_1}{\lambda^2} \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & 2h_2k_2 & 2h_2l_2 & 2k_2l_2 & \frac{4 \sin 2\theta_2}{\lambda^2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_n^2 & k_n^2 & l_n^2 & 2h_nk_n & 2h_nl_n & 2k_nl_n & \frac{4 \sin 2\theta_n}{\lambda^2} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{12} \\ S_{13} \\ S_{23} \\ \delta\theta_0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} 4 \sin^2 \theta_1 / \lambda^2 \\ 4 \sin^2 \theta_2 / \lambda^2 \\ \dots \\ 4 \sin^2 \theta_n / \lambda^2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{x} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} (\mathbf{A}^T \mathbf{y})$$

Уточнение параметров элементарной ячейки. МНК



Уточнение параметров элементарной ячейки. Метод Ритвельда

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2$$

Группы уточняемых параметров: фон, сдвиг нуля, параметры функции профиля, параметры ячейки, параметры анизотропии, шкальный фактор, координаты атомов, заселенность, тепловые параметры.

Достоинства

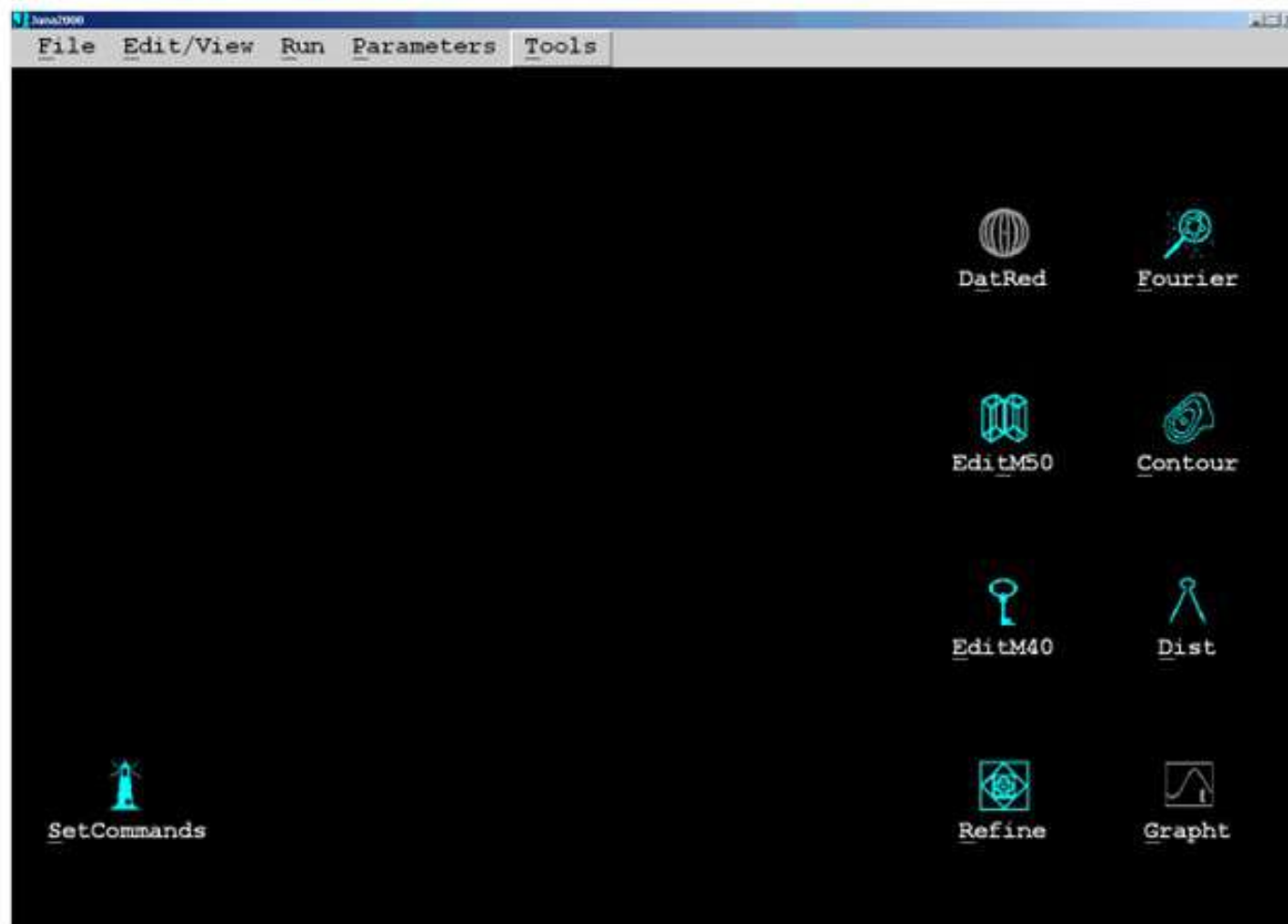
- Обработка результатов монокристалльных и порошковых экспериментов
- Точное определение параметров элементарной ячейки
- Определение координат атомов, заселенности позиций
- Уточнение кристаллографических параметров и определение количественного состава неоднородных образцов

Недостатки

- Плохая подгонка асимметричных пиков
- Хорошее описание экспериментальных данных еще не говорит о правильности выбранной модели

Уточнение параметров элементарной ячейки. Метод Ритвельда

JANA2000, JANA2006



<http://jana.fzu.cz/>

Уточнение параметров элементарной ячейки. Метод Ритвельда

Cell Symmetry Radiation

Title ATT

Cell parameters 2.854331 2.854331 14.21199 90 90 120

E.s.d.'s 0.01 0.01 0.01 0 0 0

Dimension 3

Параметры ячейки

Esc Ok

Cell Symmetry Radiation

Space group R-3m Origin shift

The operators derived from the group by

1st	x y z	9th	
2nd	-y x-y z	10th	
3rd	-y -x z	11th	
4th	-x+y -x z	12th	
5th	x x-y z	13th	
6th	-x+y y z	14th	
7th		15th	
8th		16th	

Inversion center Cell A R Complete

Группа симметрии

Esc Ok

Cell Symmetry Radiation Atom form factors

X-rays Perpendicular setting Monochromator angle 13.288

Neutrons Parallel setting Polarized beam

alpha/alpha doublet Wave length #1 1.54051

Wave length #2 1.54433

I(alpha2)/I(alpha) 0.497

Datecoll temperature 293

Formula Mn Zn O2

Formula units 4

Fill form factors

Formula from MSO

Calculate density

Излучение и состав

Esc Ok

Powder options Basic Cell Profile Asymmetry Sample Correct

CELL PARAMETERS

a 2.854331 b 2.854331 c 14.2119

alpha 90 beta 90 gamma 120

Параметры ячейки

Esc Ok

Powder options Basic Cell Profile Asymmetry Sample Correct

PEAK-SHAPE FUNCTION

Gauss Cutoff 8 *FWHM

Lorentz GU -34.96466 LX 1.813856

Pseudo-Voigt GV 50.50498 LXe -1.53345

GW 5.525027 LY 3.959755

GP 0 LYe 7.638442

ANISOTROPIC PARTICLE BROADENING Broadening direction 0 0

ANISOTROPIC STRAIN BROADENING

None

Axial method

Tensor method

Параметры функции профиля

Esc Ok

Powder options Basic Cell Profile Asymmetry Sample Corrections

ASYMMETRY

None S/L 0.032909 M/L 0.032909

Simpson

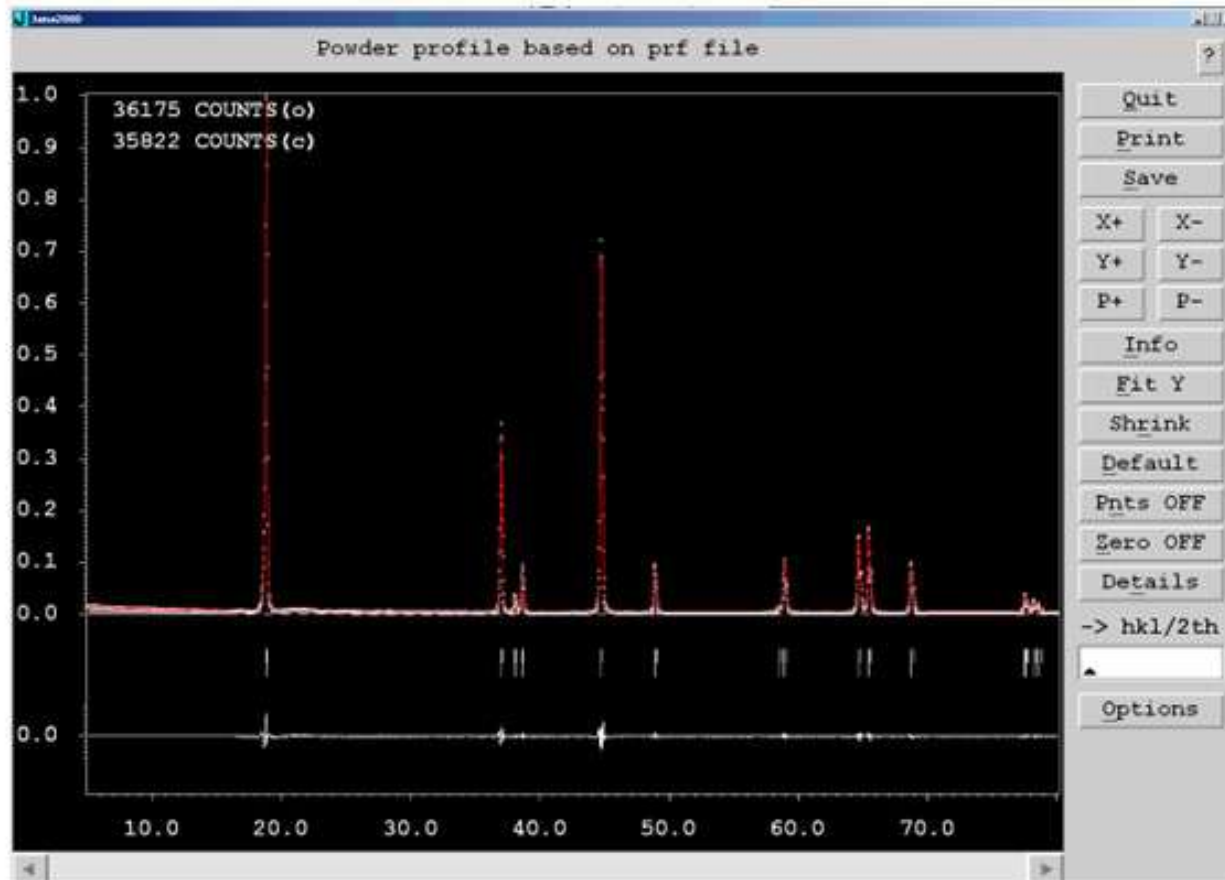
Berar-Baldinuzzi

by divergence

Параметры асимметрии

Esc Ok

Уточнение параметров элементарной ячейки. Метод Ритвельда



Profile R factors : [3192/23+1], Damping factor: 0.1000
 Rexp = 4.57 ChiQ = 4.34 Rp = 6.35 Rwp = 9.52
 Last Rwp: 9.52 9.51 9.52 9.52 9.52 9.52
 Maximum change/s.u. : 0.0462 for GV

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\%$$

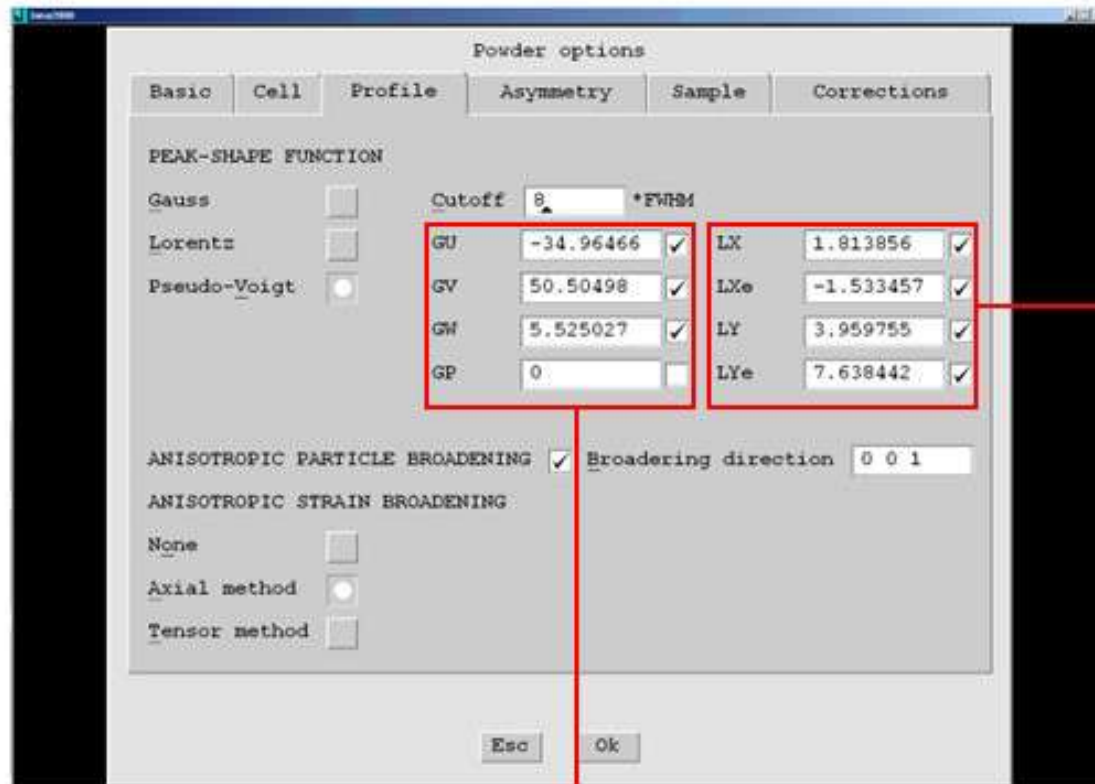
$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100\%$$

$$R_{exp} = \left[\frac{n-p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\%$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n-p} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

Уточнение параметров элементарной ячейки. Метод Ритвельда

Разделение вкладов дисперсности ОКР и напряжений II рода



$$H_L = (X + X_a \cos \phi) / \cos \theta + (Y + Y_a \cos \phi) \tan \theta$$

$$H_G = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$$

$$D_{\perp} = \frac{180K\lambda}{\pi X}; D_{\parallel} = \frac{180K\lambda}{\pi(X + X_a)}$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\pi}{180}(Y - Y_{instr}); \varepsilon_{\parallel} = \frac{\pi}{180}(Y + Y_a - Y_{instr})$$

$$\sigma = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \sin^2 \theta}$$

Литература

V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer (2003)

B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. (1956)

Л.М.Ковба, *Рентгенография в неорганической химии*, Изд.-во МГУ (1991)

<http://pxrd.ucoz.ru/>

Powder Diffraction. Theory and Practice (eds. R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge), The Royal Society of Chemistry (2008)

A. Guinier, *X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, W.H. Freeman and Co (1963)

http://jana.fzu.cz/doc/manual2000_part1.pdf

<http://jana.fzu.cz/workshops/cookbook.zip>