



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

---

# Уточнение кристаллических структур. Метод Ритвельда.

**Павел Чижов**

---

**Москва 2010. Курс для 415 группы Химического ф-та МГУ. Лекция 7.**

# Содержание

---

- 1. Математические особенности задачи о решении кристаллической структуры. Проблема фаз. Исходная модель.**
- 2. Уточнение кристаллической структуры.**
  - 2.1 Метод Ритвельда
  - 2.2 Учет текстуры
  - 2.3 Выбор оси текстурирования
  - 2.4 Особенности уточнения текстурированных проб
  - 2.5 Результаты уточнения
  - 2.6 Методы ЛеБея и Паули.
- 3. Бесстандартный количественный анализ.**

# 1. Задача о решении кристаллической структуры

---

**Экспериментально регистрируемая величина – интенсивность дифракционного максимума:**

Монокристалл (в первом приближении):

$$I_{hkl} = kI_0P|F_{hkl}|^2$$

Порошок (однофазный образец):

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

Т.о. в ходе эксперимента мы получаем информацию о  $|F|$ , но не о **фазах**  $\varphi$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|e^{i\varphi_{hkl}}$$

**Структура → Дифрактограмма – прямая задача**



**Дифрактограмма → Структура – обратная задача**

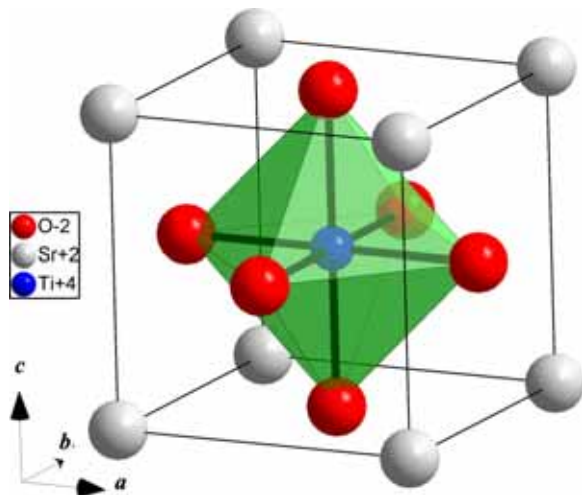
# 1. Задача о решении кристаллической структуры

Решение кристаллической структуры: определение параметров

кристаллической структуры ( $a, b, c$ , пространственная группа, координаты атомов) с точностью, обеспечивающей возможность дальнейшего уточнения указанных параметров по процедуре МНК (окрестность глобального минимума)

**В принципе, дифрактограмма  $\leftrightarrow$  структура = взаимно однозначное соответствие**

**Если мы определили исходную модель, то...**



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

$$\{F_{hkl}|_{exp}\} \leftrightarrow \{F_{hkl}|_{calc}\}, \min \Phi = \sum_{hkl} w \left( |F_{hkl}|_{calc} - |F_{hkl}|_{exp} \right)^2$$

или

$$\{F_{hkl}|_{exp}^2\} \leftrightarrow \{F_{hkl}|_{calc}^2\}, \min \Phi = \sum_{hkl} w \left( |F_{hkl}|_{calc}^2 - |F_{hkl}|_{exp}^2 \right)^2$$

## 2. Уточнение кристаллической структуры. Метод Ритвельда.

Экспериментальные данные:

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

Теоретическая рентгенограмма:

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

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

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

$k$  – Коэффициент пропорциональности

$p_{hkl}$  – Фактор повторяемости

$|F_{hkl}|^2$  – Структурная амплитуда

$LPG$  – Лоренцевский+поляризационный факторы

$T_{hkl}$  – Коэффициент текстурирования

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

Уточнение: минимизация отклонения

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

$i$  – номер экспериментальной точки

$w_i$  – статистический вес ( $1/I_{\text{эксн}}$ )

## 2.1 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

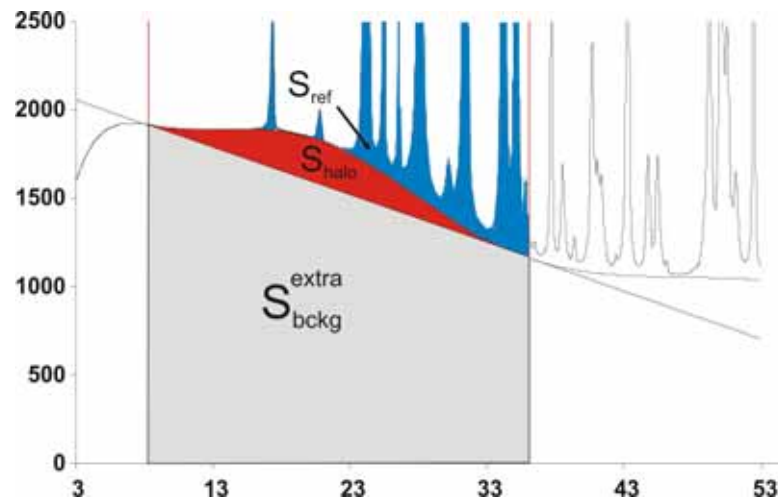
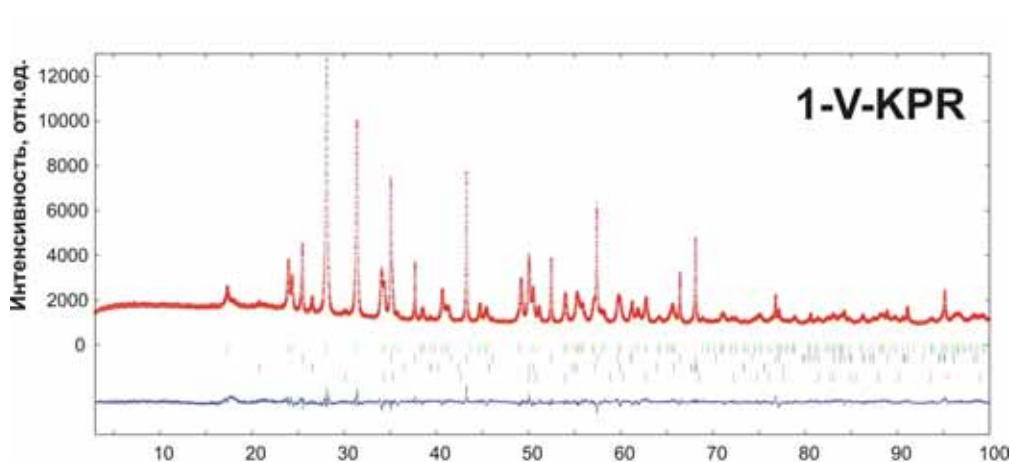
$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

### 1.1 Параметры фона

$$B(2\theta) = f_0 + f_1(2\theta) + f_2(2\theta)^2 + f_3(2\theta)^3 + \dots$$

$\{f_i\}$  – числовые коэффициенты, ортогональные полиномы и т.п.

Число компонент:  $f_i > 3\sigma(f_i)$



Аморфные фазы = широкие максимумы фона

## 2.1 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

---

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

1.2 Коэффициент пропорциональности  $k$  – ключ к количественному анализу

1.3  $p_{hkl}$  – определяется структурной моделью

1.4  $LPG$  – обычно не уточняется

1.5  $T_{hkl}$  – уточняется для текстурированных образцов (03.05.2010!).

1.6  $2\theta_{hkl}$  – уточнение параметров элементарной ячейки и «сдвига нуля»

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

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

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

$\Delta_{2\theta}$  – «сдвиг нуля». Уточняем в 99.9% случаев.

## 2.1 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

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

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

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

PV (Thomson):

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

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

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

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

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

PVII:

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

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

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

Хорошее начальное приближение  
профиля – залог успешного  
уточнения



## 2.1 Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

---

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

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

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

### Стандартный порядок уточнения:

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

## 2.1 Метод Ритвельда. Нелинейный МНК.

**$N$  – число точек на дифрактограмме**

$$I_{calc}^1(B, k, P \dots) = I_{exp}^1$$

$$I_{calc}^2(B, k, P \dots) = I_{exp}^2$$

...

$$I_{calc}^N(B, k, P \dots) = I_{exp}^N$$

$$\frac{\partial I_{calc}^1(B)}{\partial B} \Delta B + \frac{\partial I_{calc}^1(k)}{\partial k} \Delta k + \dots = I_{exp}^1 - I_{calc}^1(B, k, \dots)$$

$$\frac{\partial I_{calc}^2(B)}{\partial B} \Delta B + \frac{\partial I_{calc}^2(k)}{\partial k} \Delta k + \dots = I_{exp}^2 - I_{calc}^2(B, k, \dots)$$

...

$$\frac{\partial I_{calc}^N(B)}{\partial B} \Delta B + \frac{\partial I_{calc}^N(k)}{\partial k} \Delta k + \dots = I_{exp}^N - I_{calc}^N(B, k, \dots)$$

Расчет приращений:

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

Новые значения  **$\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{y}$**

**$\mathbf{A}$**

**$\Delta \mathbf{x}$**

**$\mathbf{y}$**

**С корреляциями можно и нужно бороться линейными уравнениями!**

**Метод Ритвельда – это практически всегда нелинейный МНК.**

## 2.1 Стандартные отклонения. Факторы недоверности.

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

**Стандартное отклонение зависит от первой производной функции невязки**

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

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

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

**Полный аналог аналогичных параметров профильного анализа**

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

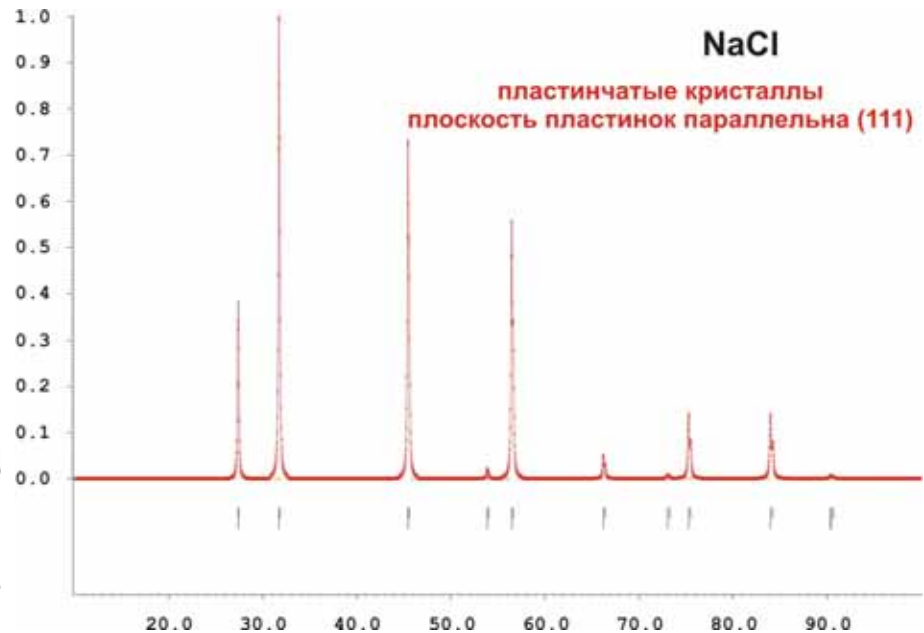
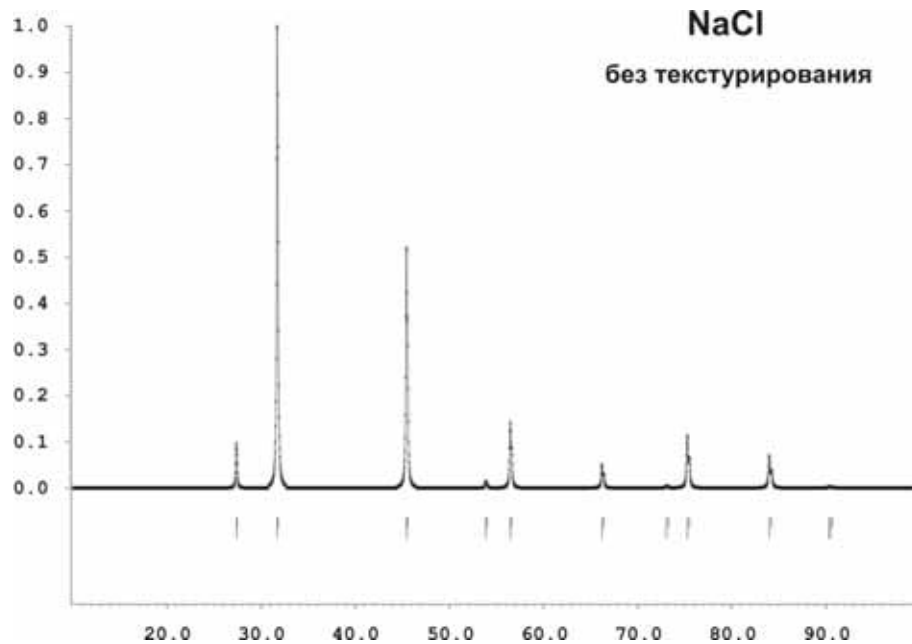
$$R_B = R_I = \frac{\sum_{h,k,l} |I_{hkl}^{эксн} - I_{hkl}^{расч}|}{\sum_{h,k,l} I_{hkl}^{эксн}}$$

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

## 2.2 Учет текстуры

**Текстурирование (текстура) – наличие преимущественной ориентации кристаллитов в образце**

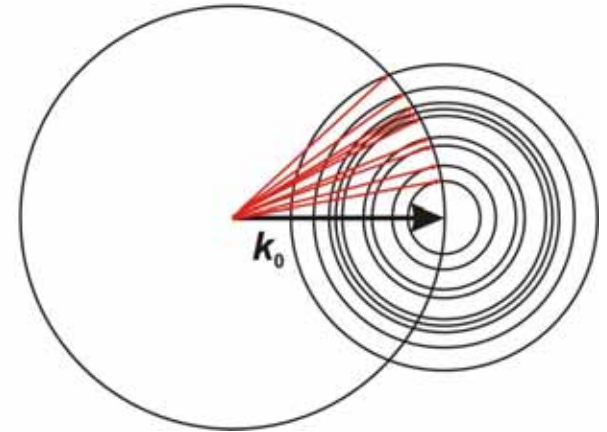
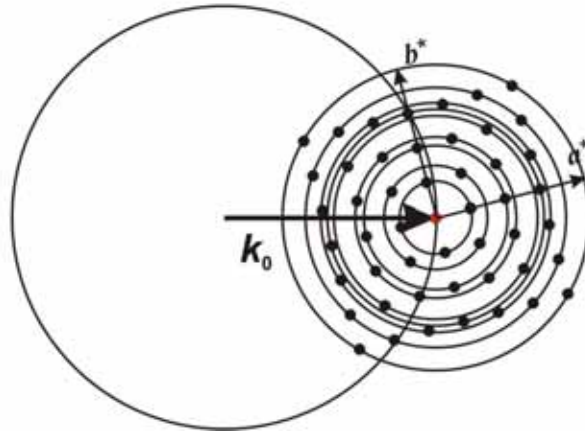
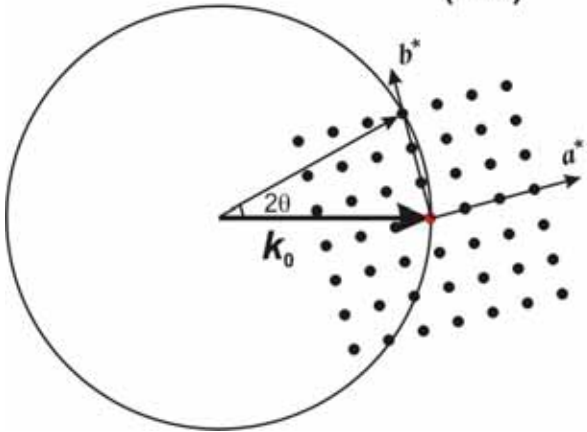
**Текстурирование влияет на относительную интенсивность дифракционных максимумов**



## 2.2 Учет текстуры

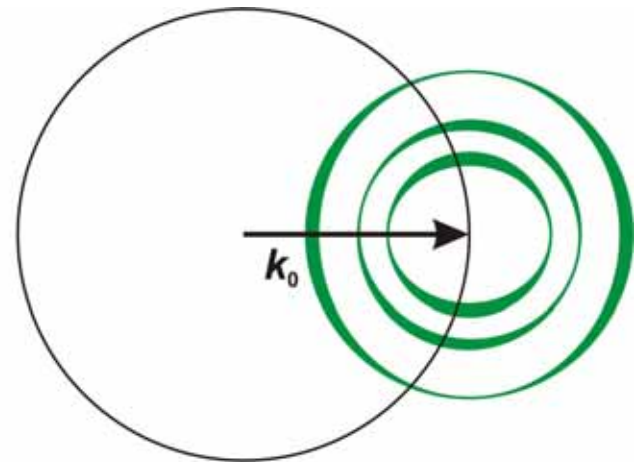
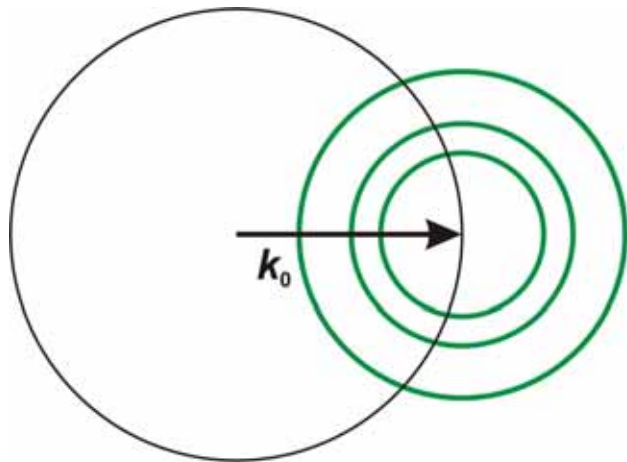
Формирование дифрактограммы поликристаллического образца

(003)



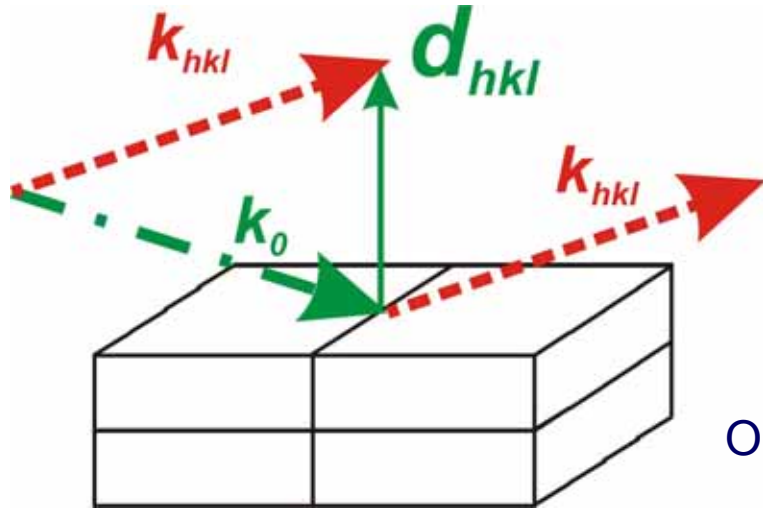
Текстуры нет

Присутствует текстурирование



## 2.2 Учет текстуры

Изменение вероятности попадания в отражающее положение:



Зоны оси текстурирования:

- усиливаются для пластинчатых кристаллов
- ослабляются для игольчатых кристаллов

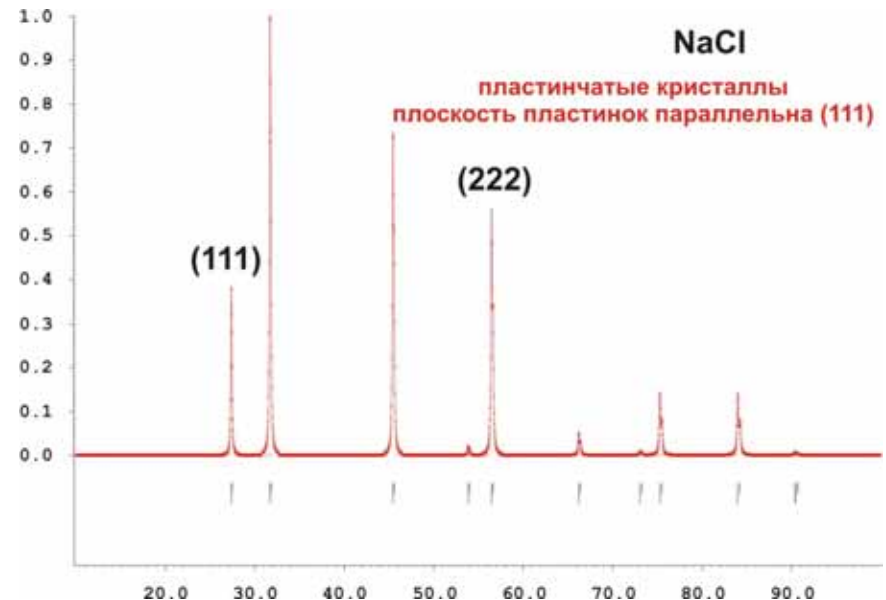
Основной эффект – для  $\mathbf{d}_{hkl} \parallel \mathbf{d}^T$  и  $\mathbf{d}_{hkl} \perp \mathbf{d}^T$

Пластинчатые кристаллы

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

Усиление рефлексов зоны [111]:

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



## 2.2 Учет текстуры

---

### 1. Морфология кристаллитов

- чешуйки, пластинки, иголки, сложные сростки

### 2. Неизотропное воздействие на образец

- градиент упругих сил (например, при прессовании, прокатке)

- температурный градиент (быстрая кристаллизация на холодной подложке)

- градиент электромагнитного поля (для ферромагнетиков)

- градиент электрических полей

- градиент химического потенциала

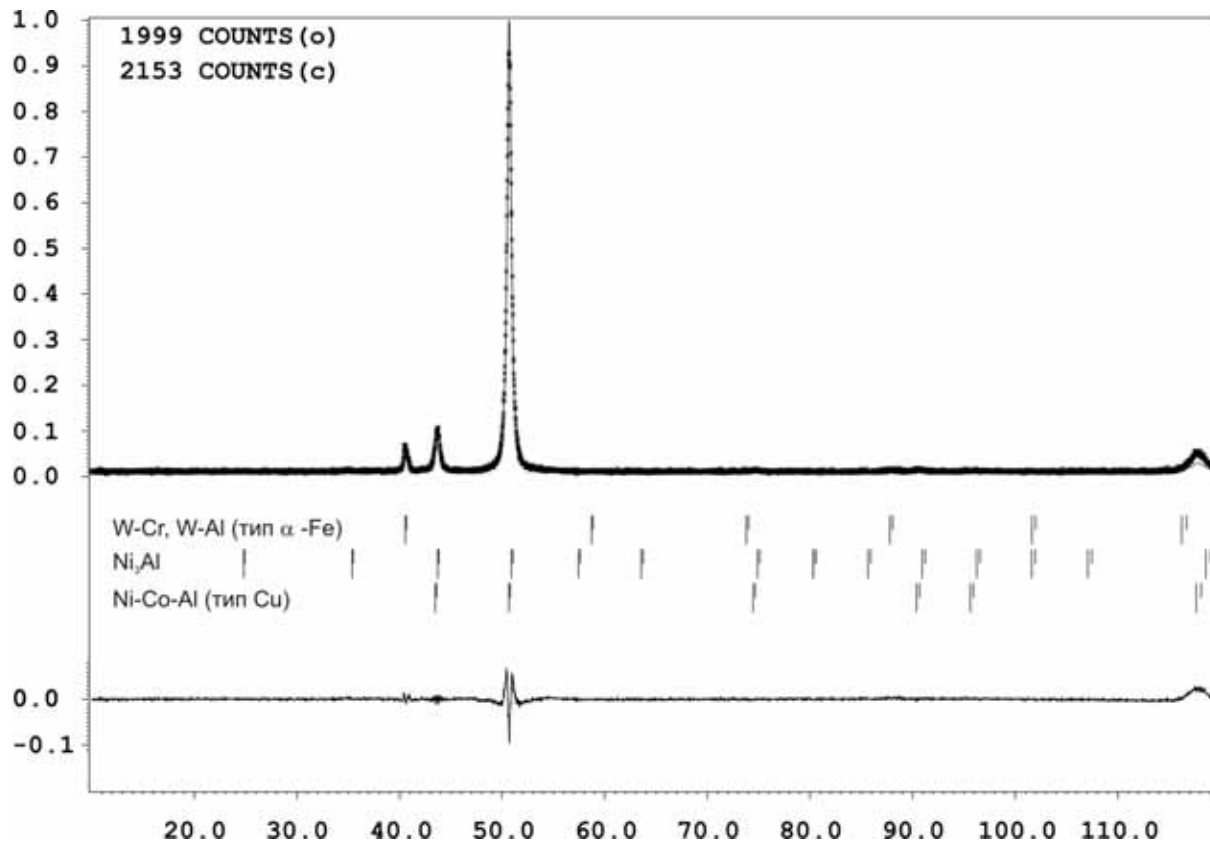
*Правильная пробоподготовка и грамотный выбор режима  
съемки*

*в большинстве случаев помогают устранить нежелательное  
текстурирование!*

## 2.2 Учет текстуры

Текстура увеличивается при:

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



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

- 1) Ni-Co-Al ( [001] )
- 2) Ni<sub>3</sub>Al ( [111] )
- 3) W-Cr-Al ( [110] )



## 2.2 Учет текстуры

---

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

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

*1) Выводим общий вид зависимости...*

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

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

*2) А давайте использовать зависимость с вариационными переменными!*

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

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

## 2.2 Учет текстуры

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

Стандартный выбор: **функция Марча-Долласа**

( $N$  - число симметрически эквивалентных рефлексов)

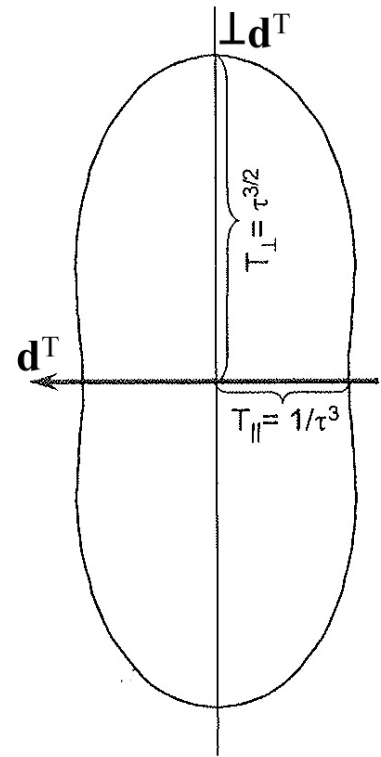
$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right)^{-3/2}$$

*Единственный варьируемый параметр  $\tau$*

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

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

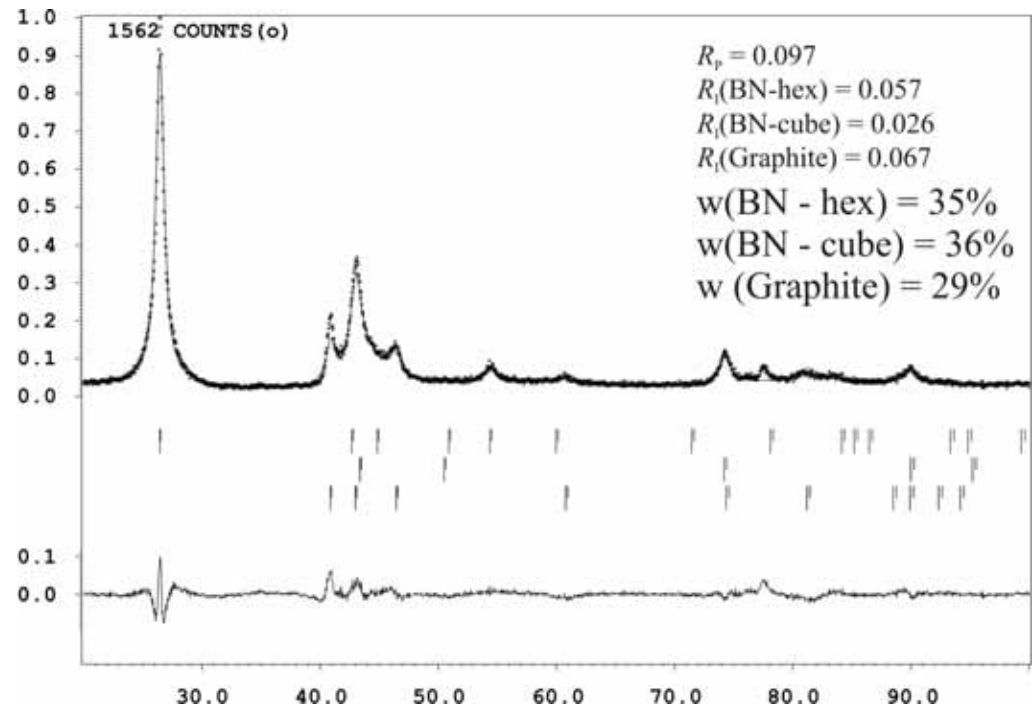
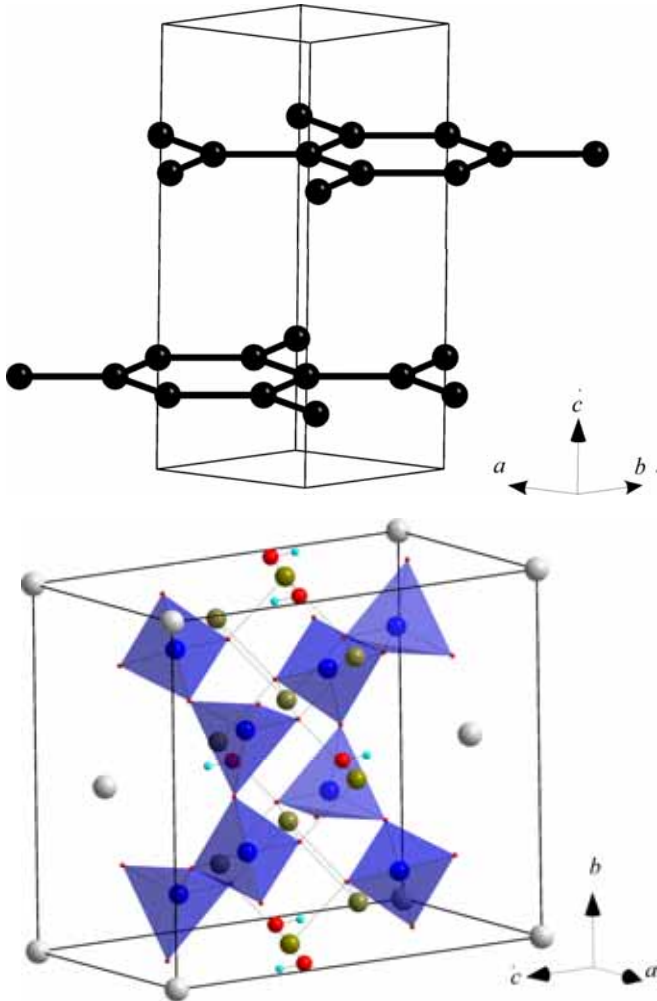
$\tau > 1$  - *игольчатые кристаллы,  $T_{\parallel} < T_{\perp}$*



*Функция Марча-Долласа - идеальный выбор для одноосной текстуры!  
Подходит в 98% случаев ☺*

## 2.3 Выбор оси текстурирования

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



Съемка на X'tra с монокристаллической кремниевой подложкой.

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

## 2.3 Выбор оси текстурирования

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

NaCl – [100] или [111]

$\alpha$  - SiO<sub>2</sub> – [001] и т.п.

Руда NaCl/KCl

Текстурирование  
основных фаз (001):

$$\tau(\text{NaCl}) = 0.69$$

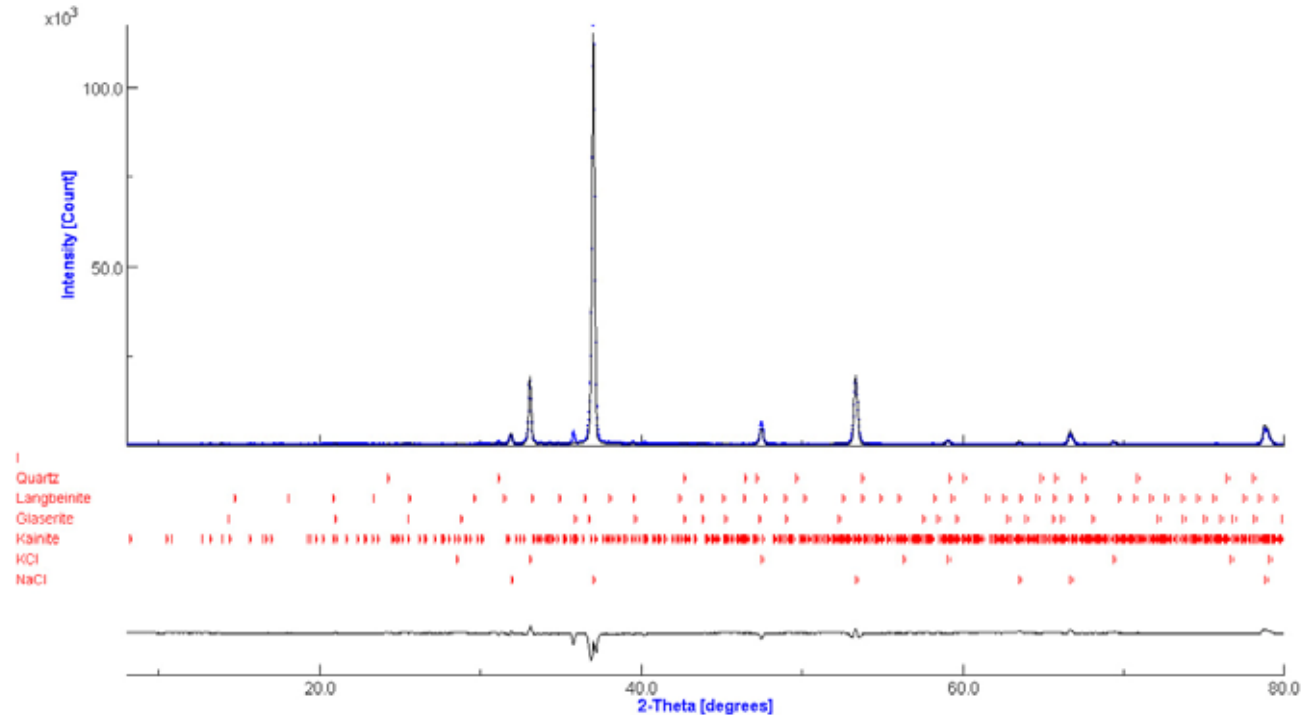
$$\tau(\text{KCl}) = 0.72$$

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

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

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

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

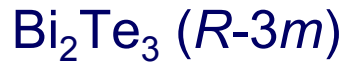


*Подобная текстура встречается в прессованных образцах и плохо измельченных природных объектах*

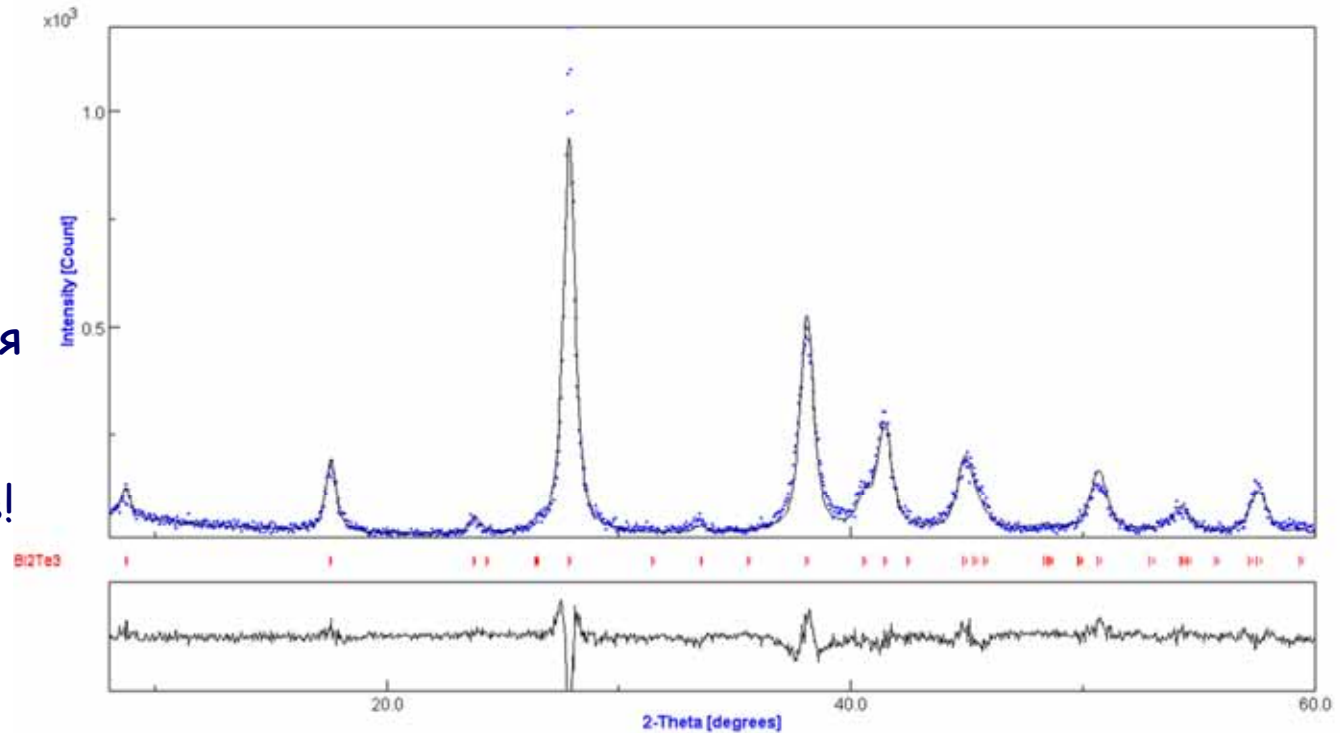
## 2.3 Выбор оси текстурирования

3. При большой разности в длинах ребер ячейки - иголки растут вдоль малого ребра (или ребер!).

4. Ось симметрии в моноклинных, тетрагональных и гексагональных структурах



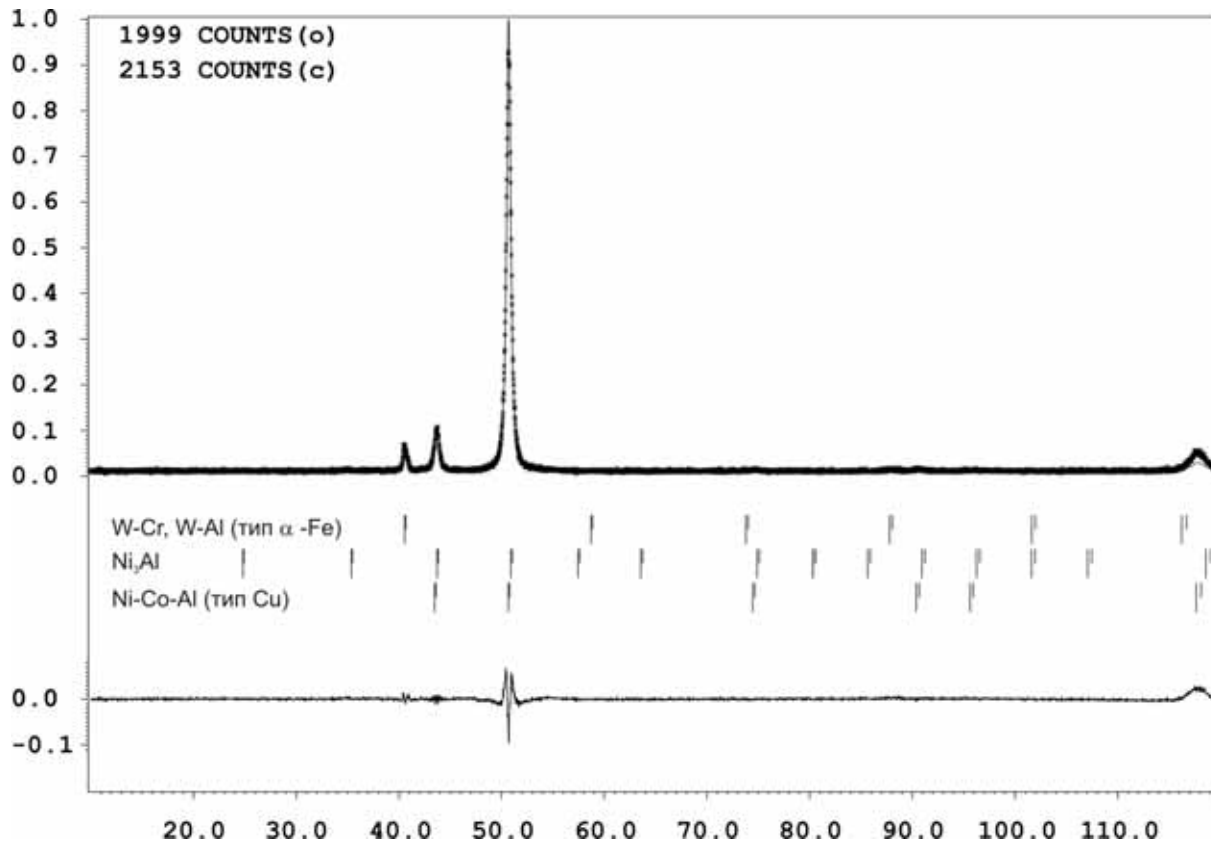
Наблюдается  
текстура  
(ось [001]) даже для  
специально  
истертых образцов!



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

## 2.4 Особенности уточнения текстурированных проб

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



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

- 1) Ni-Co-Al ( [001] )
- 2) Ni<sub>3</sub>Al ( [111] )
- 3) W-Cr-Al ( [110] )

Корреляция  
 $\tau$ /коэффициент  
пропорциональности  
около 0.99.

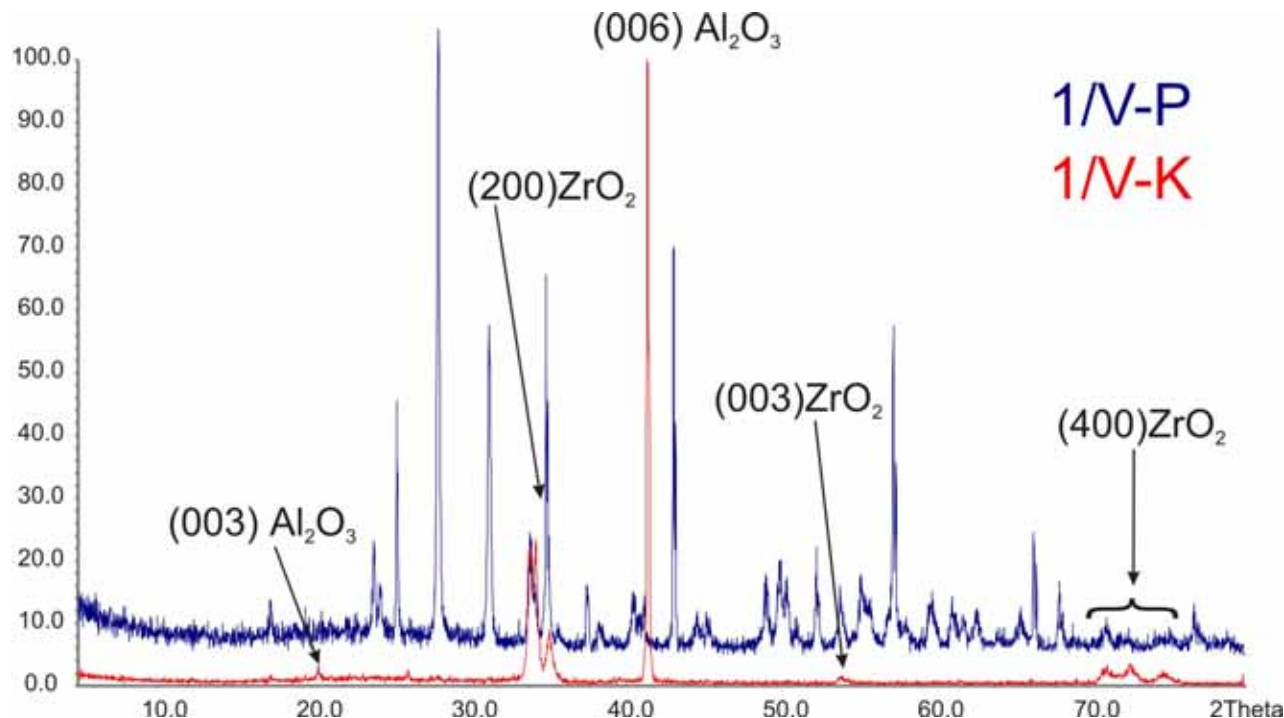


*Нестабильное уточнение!*

*В таких случаях фиксируйте  $\tau$  на некотором малом значении*

## 2.4 Особенности уточнения текстурированных проб

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



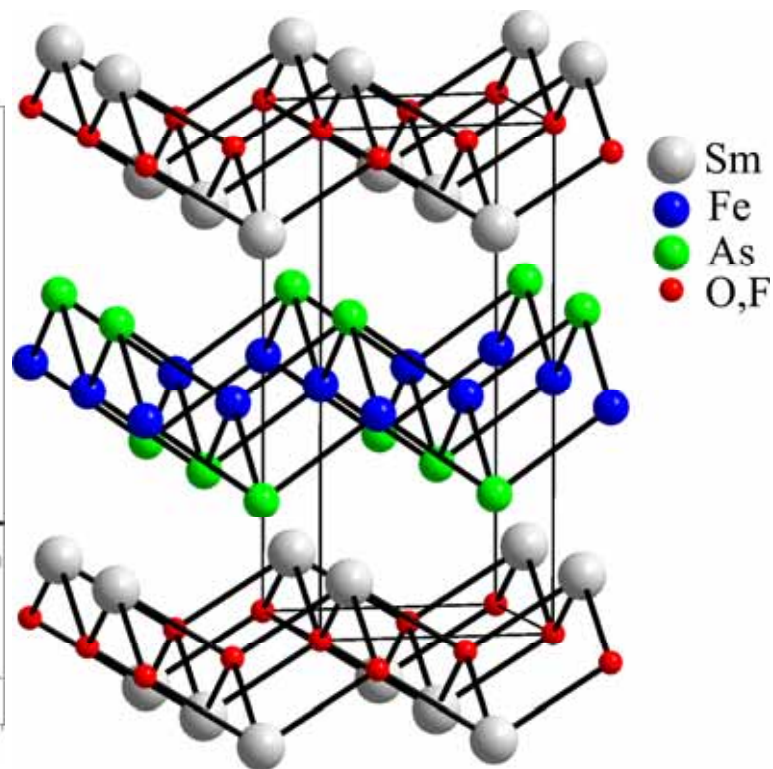
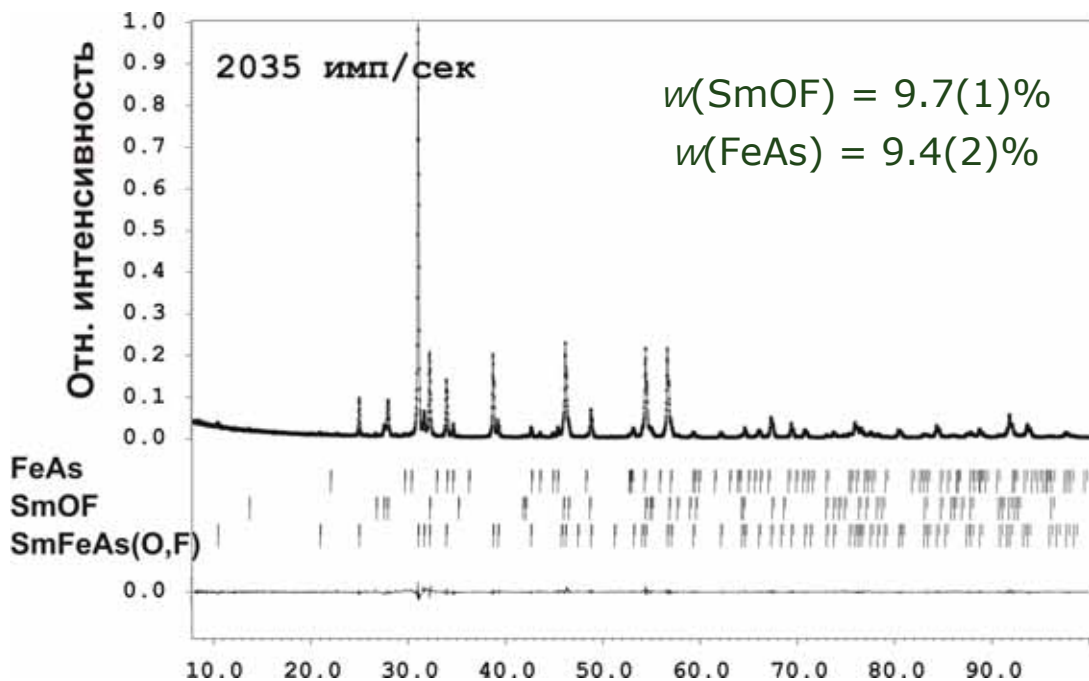
Текстура может  
осложнить даже  
качественный  
фазовый анализ!

Скол ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>  
композита:  
практически 100% [001]  
ориентация Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  
[100]<sub>c</sub> – ZrO<sub>2</sub>.



## 2.5 Результаты уточнения кристаллической структуры.

Высокотемпературный сверхпроводник  
SmFeAs(O,F)



$R_I = 1.5\%!$

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

Даже для  
многофазных смесей!

Атом	Позиция	$g$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}$
Sm	2c	1	0	1/2	0.1414(1)	0.0038(7)
Fe	2b	1	0	0	1/2	0.0010(9)
As	2c	1	0	1/2	0.6612(2)	0.0042(8)
O	2a	0.95	0	0	0	0.020(4)
F		0.05				



## 2.6 Методы ЛеБеля и Паули.

---

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

**Паули:**

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

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

**ЛеБель:**

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

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

Интенсивности рассчитываются по аналогии с

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

При начальном единичном приближении.

**Не являются методами уточнения структуры!**

### 3. Бесстандартный количественный РФА

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

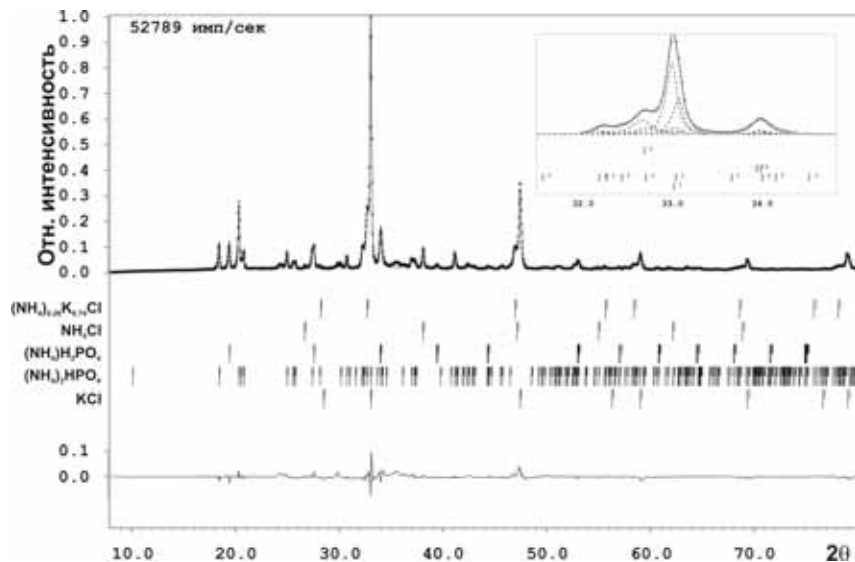
**Расчет массовых долей фаз из данных о  $k$ :**

$$w_i = \frac{Z_i M_i V_i \times k_i}{\sum_i Z_i M_i V_i \times k_i}$$

$Z$  – число формульных единиц

$M$  – молекулярная масса формульной единицы

$V$  – объем элементарной ячейки

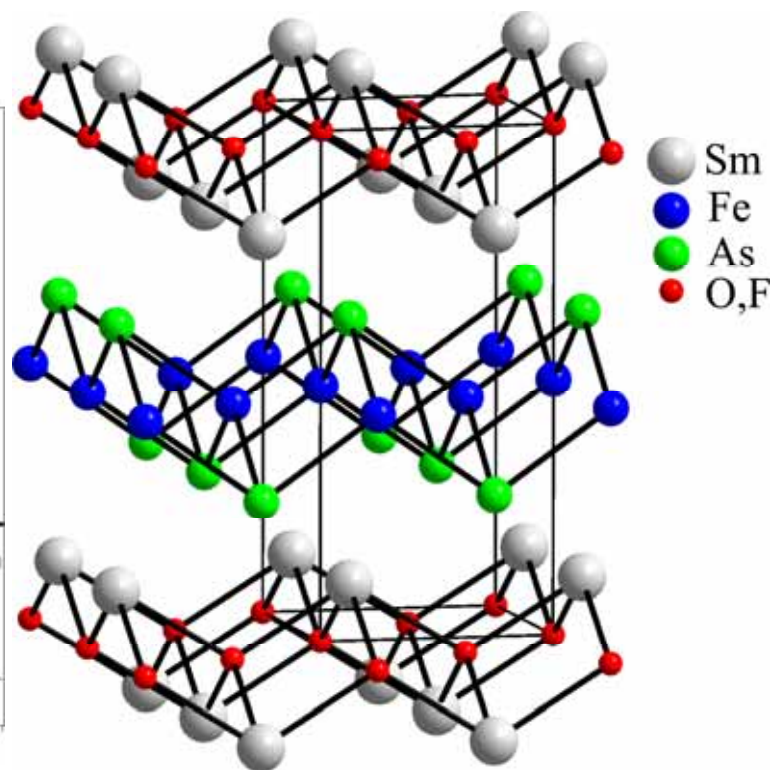
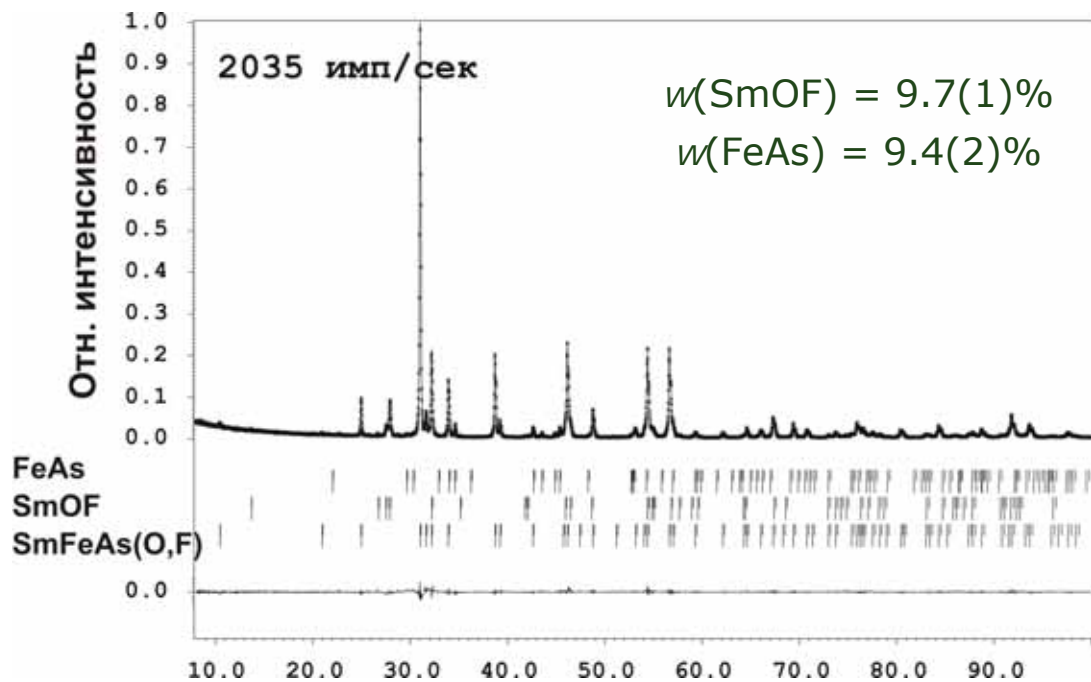


Работа с твердыми растворами

Фаза	$w$ , % масс.
<b>KCl</b>	<b>28.0(4)</b>
<b><math>(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4</math></b>	<b>43.0(2)</b>
<b><math>\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4</math></b>	<b>13.5(6)</b>
<b><math>\text{NH}_4\text{Cl}</math></b>	<b>3.8(2)</b>
<b><math>\beta - (\text{NH}_4)_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}</math></b>	<b>11.7(4)</b> <b><math>x = 0.26</math></b>

### 3. Бесстандартный количественный РФА

Высокотемпературный сверхпроводник  
SmFeAs(O,F)



$R_I = 1.5\%$ !

Сопоставление результатов разных методов анализа

Элемент	XRF	XRD
Sm	52.69	52.02
Fe	20.86	20.49
As	26.45	27.49

P4/nmm  
a=3.93401(4)Å  
c=8.4852(2)Å