

# Обработка рентгеновского порошкового эксперимента. Профильный анализ.

Дифракционная картина в порошковом эксперименте.  
Характеристики пика  
Поиск пиков на рентгенограмме  
Причины ошибок при определении положений пиков  
Примеры применения

---

---

---

---

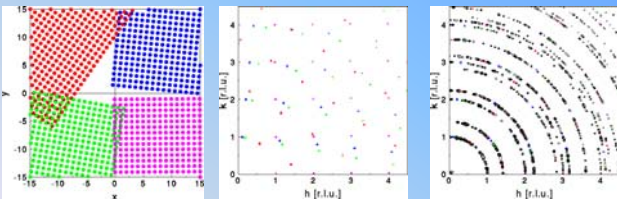
---

---

---

---

## От монокристалла к порошку



---

---

---

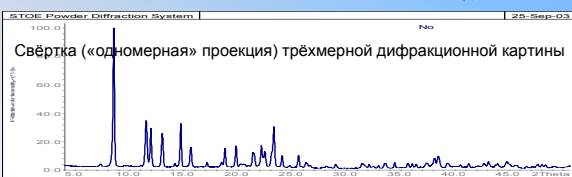
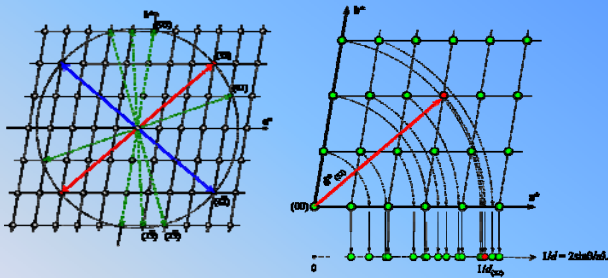
---

---

---

---

---



---

---

---

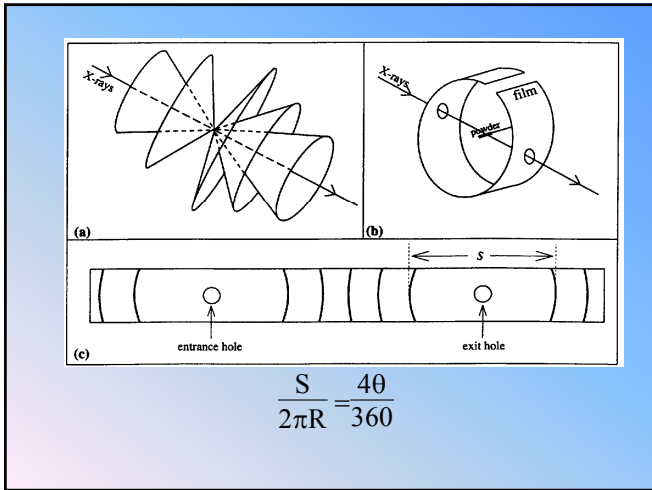
---

---

---

---

---




---

---

---

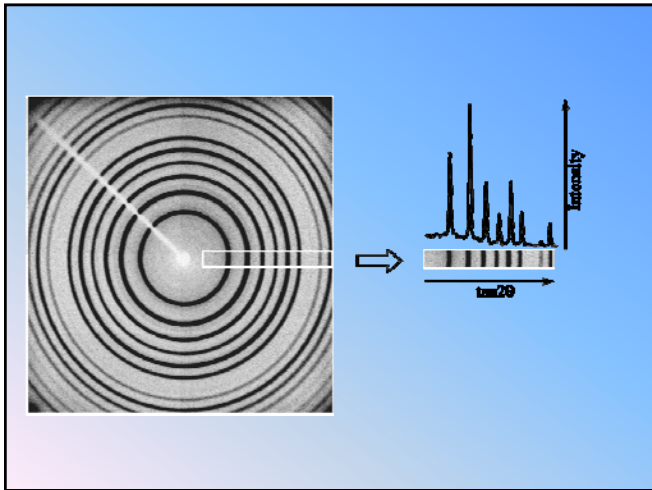
---

---

---

---

---




---

---

---

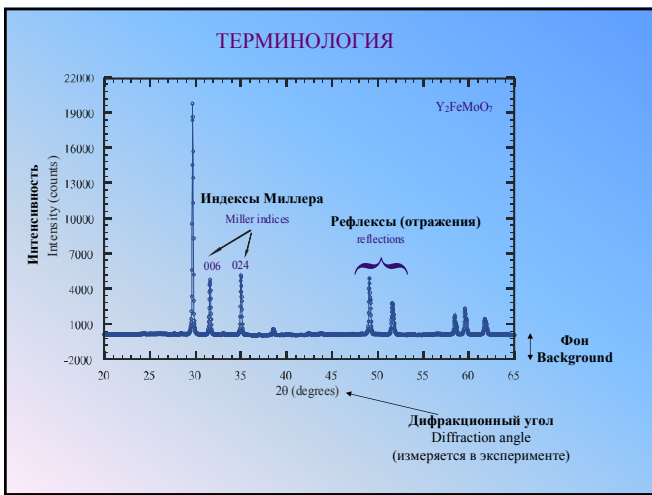
---

---

---

---

---




---

---

---

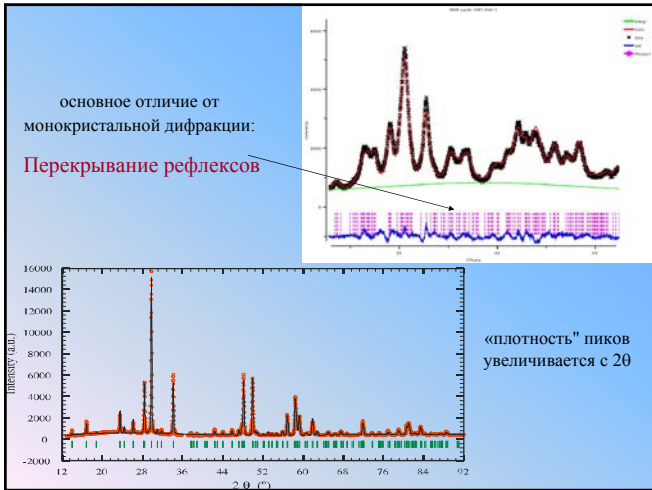
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

Положение линий определяется:

- параметрами элементарной ячейки
- симметрией решётки

Интенсивность линий определяется:

- положением и типом атомов в элементарной ячейке

---

---

---

---

---

---

---

---

**Рентгенограмма** - набор межплоскостных расстояний ( $d$ , Å) и соответствующих интенсивностей ( $I$ )

$h$	$k$	$l$	$D$	$2\theta$	$I(\text{rel})$	$I(\text{abs})$	$I(\text{int})$	$\text{FWHM}$	$H$	$K$	$L$
14	248472	6	1981	3.04	33	7.68	0.1781	0	1	0	
9	814859	9	0027	6.16	66	14.78	0.1694	1	0	0	
9	587812	9	2164	2.66	28	6.36	0.1688	1	1	0	
7	140107	12	3866	4.38	47	9.89	0.1596	-1	1	0	
5	121028	17	3024	24.07	258	50.16	0.1472	-1	-1	1	
4	758203	18	6331	25.94	278	52.98	0.1443	0	1	1	
3	736961	23	7913	68.18	729	130.34	0.1350	0	-3	1	

**$2d \sin\theta = n\lambda$**   
 $\theta$  – зависит от  $\lambda$

---

---

---

---

---

---

---

---

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

---

---

---

---

---

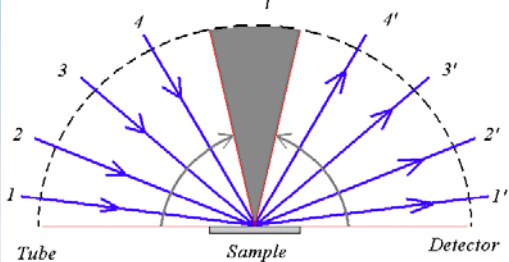
---

---

---

## Дифракционные Измерения

Typical Measurement range  
is  $\sim 0^\circ$  to  $160^\circ 2\theta$



---

---

---

---

---

---

---

---

**Важно не только как снят эксперимент,  
но и как обработан!**

Обработка – приведение дифрактограммы к виду  $d(\text{Å})-I(\%)$

1. *Выбор диапазона  $2\theta$* :  
необходимое число пиков для однозначной  
идентификации соединений

2. *Поиск пиков*:  
ручной  
автоматический  
профильный анализ

---

---

---

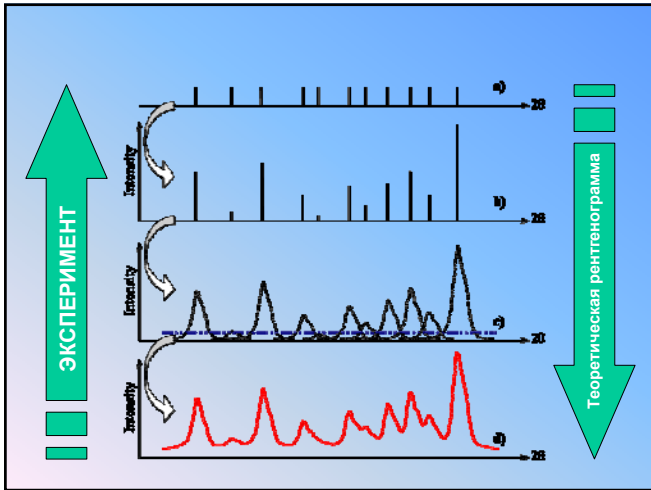
---

---

---

---

---




---

---

---

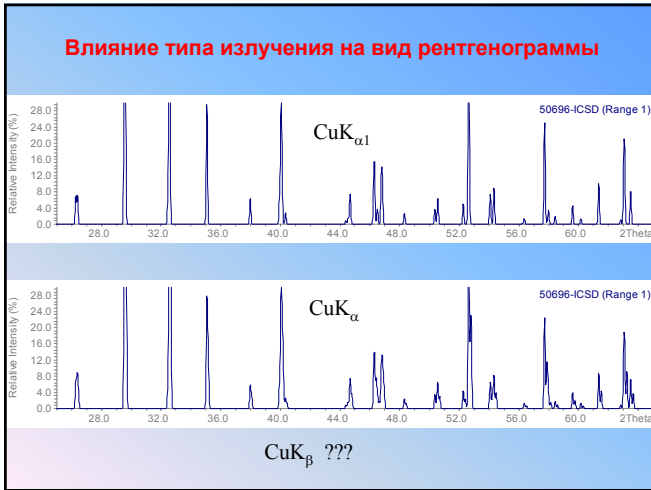
---

---

---

---

---




---

---

---

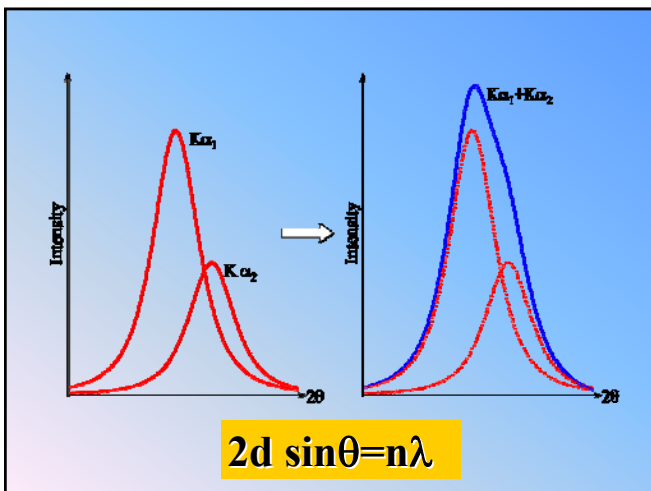
---

---

---

---

---




---

---

---

---

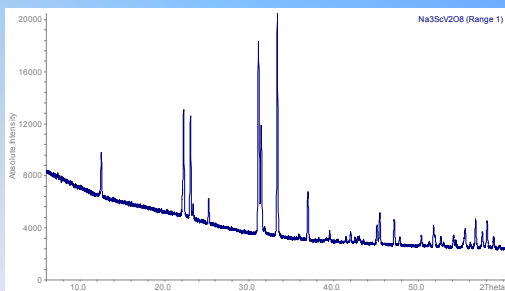
---

---

---

---

Всё просто?




---

---

---

---

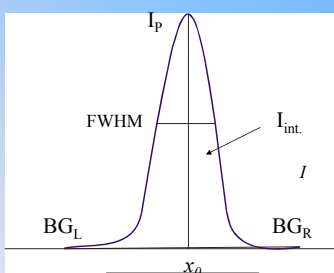
---

---

---

---

### Характеристики профиля



- $x_0$  - положение ( $^{\circ}2\theta$ )
- $I_p$  - высота пика (имп./с.%;)
- FWHM - полуширина ( $^{\circ}2\theta$ )
- $BG_{(R,L)}$  - фон (имп./с.%;)
- $(I-BG)/BG$  - отношение пик/фон
- $I_{int}$  - интегральная интенсивность

$$I = I_0 \left[ 1 + C_p \left( \frac{x - x_0}{FWHM} \right)^2 \right]^{-m}$$

- функция Пирсон VII

$C_p$  - константа

---

---

---

---

---

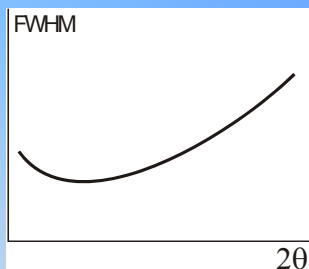
---

---

---

### Полуширина пика

$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$  ( $^{\circ} 2\theta$ )



Осложнения:

1. Текстура
2. Анизотропия полуширин:  
дефекты упаковки  
микронапряжения  
анизотропия структуры

---

---

---

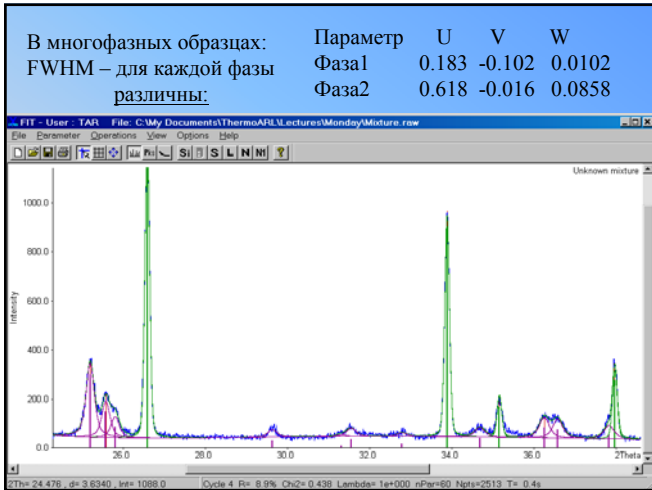
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

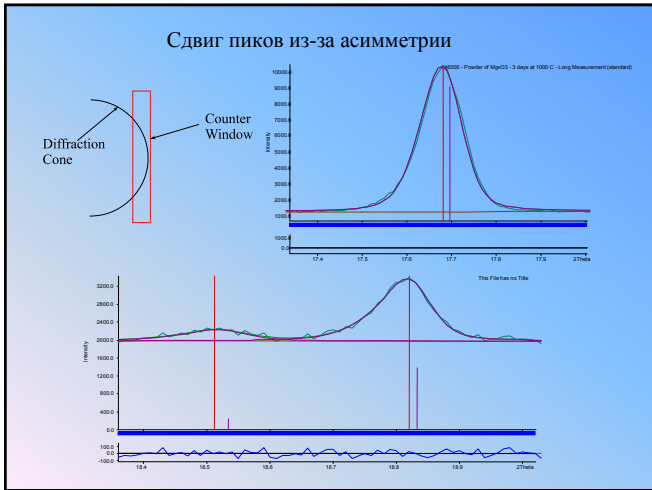
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

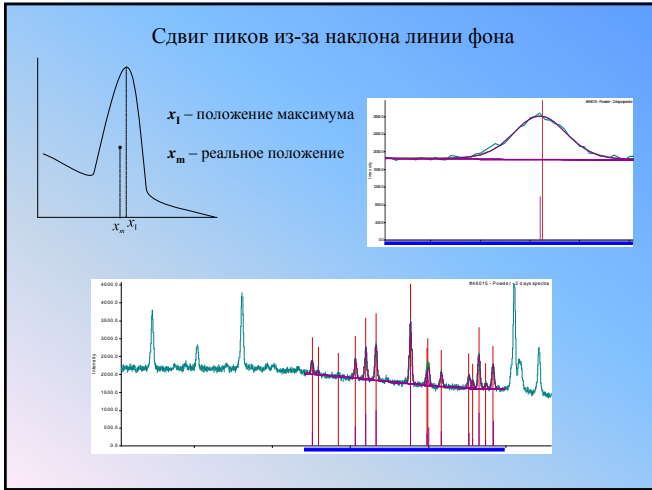
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

функция Pseudo-Voight

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

$\eta = 0$  - Lorentz  $I = I_0 \left[ 1 + C_1 \left( \frac{x - x_0}{FWHM} \right)^2 \right]^{-1}$

$\eta = 1$  - Gauss  $I = I_0 \times \exp \left[ -C_2 \left( \frac{x - x_0}{FWHM} \right)^2 \right]$

---

---

---

---

---

---

---

---

Когда нужен профильный анализ:

1. Определение точного положения пиков (РФА, индцирование, уточнение параметров ячеек);
2. Определение интегральной интенсивности (расчёт структуры, количественный РФА);
3. Определение полуширин пиков (расчёт ОКР и микронапряжений);
4. Разделение сильно перекрывающихся пиков (для 1 и 2).

Т.е. всегда...

---

---

---

---

---

---

---

---

Автоматический поиск пиков

Расчёт второй производной:

*Проблема*  
чувствительность к начальным параметрам:

- уровень пик-фон
- сглаживание
- удаление  $\alpha_2$  пиков

---

---

---

---

---

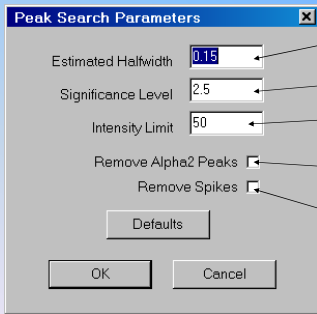
---

---

---



### Параметры автоматического поиска пиков



- полуширина
- уровень пик-фон
- min интенсивность пика
- удаление  $\alpha_2$  пиков
- удаление «всплесков» интенсивности

---

---

---

---

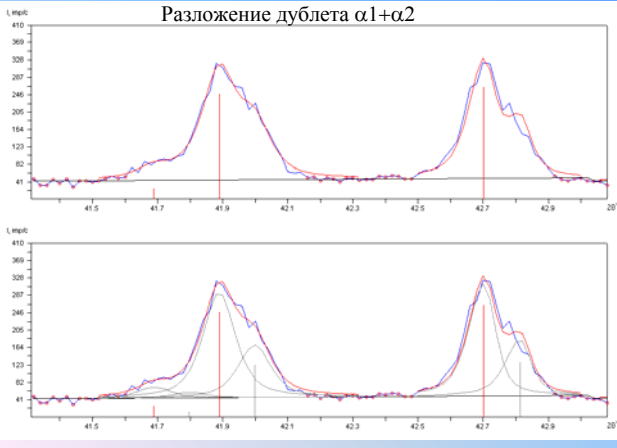
---

---

---

---

### Разложение дублета $\alpha_1 + \alpha_2$




---

---

---

---

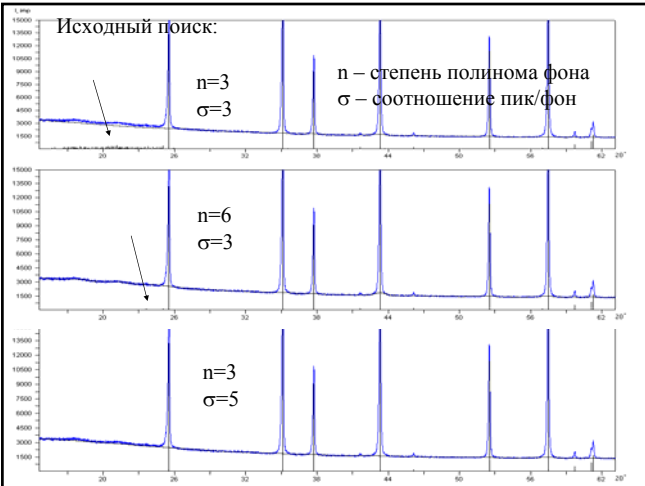
---

---

---

---

### Исходный поиск:




---

---

---

---

---

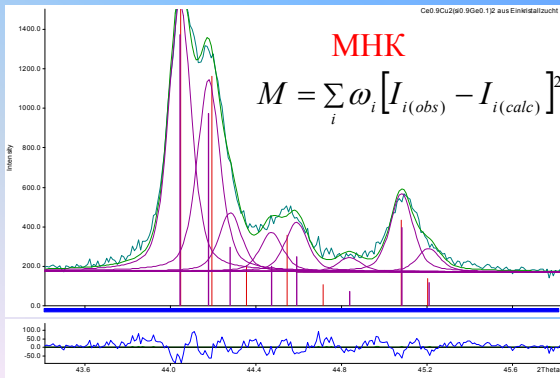
---

---

---



### Разделение сильно перекрывающихся пиков




---

---

---

---

---

---

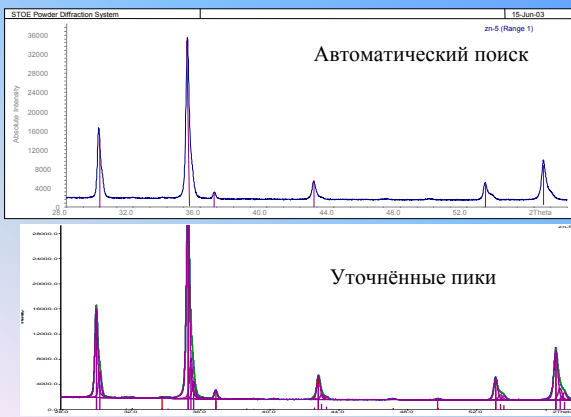
---

---

---

---

### Фазовый анализ, индцирование и МНК




---

---

---

---

---

---

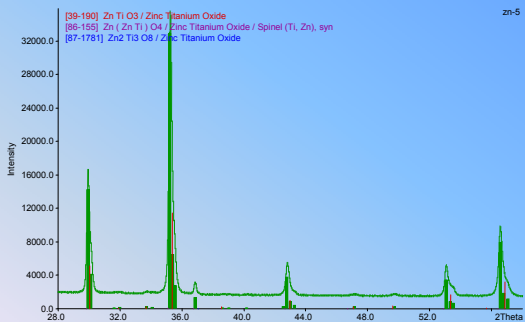
---

---

---

---

### Результаты РФА




---

---

---

---

---

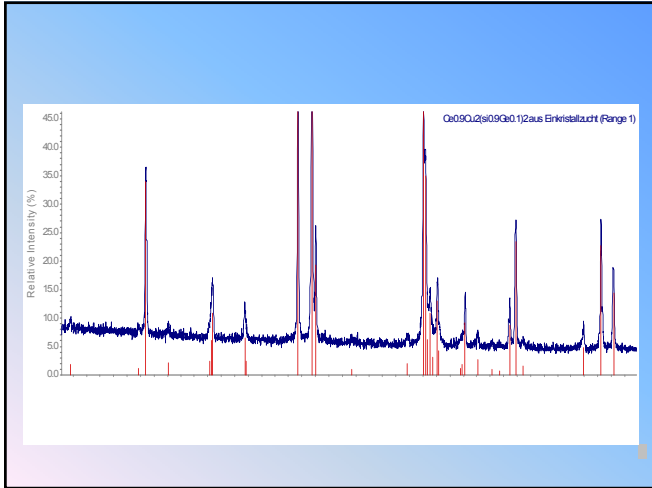
---

---

---

---

---




---

---

---

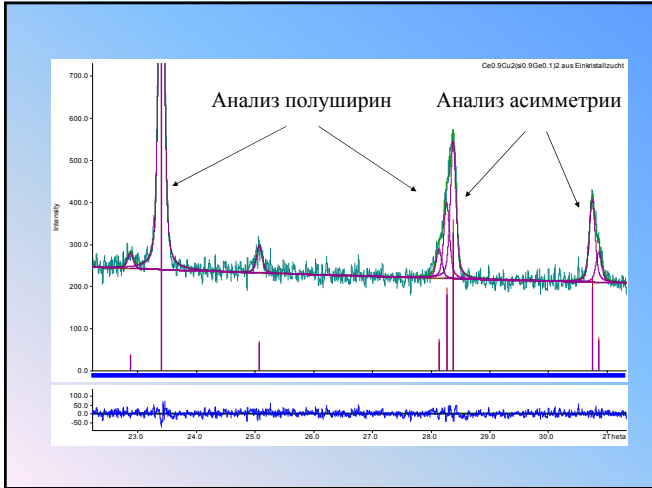
---

---

---

---

---




---

---

---

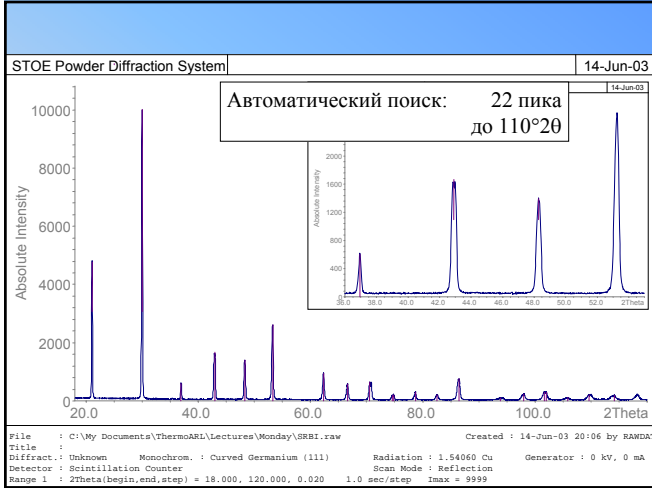
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

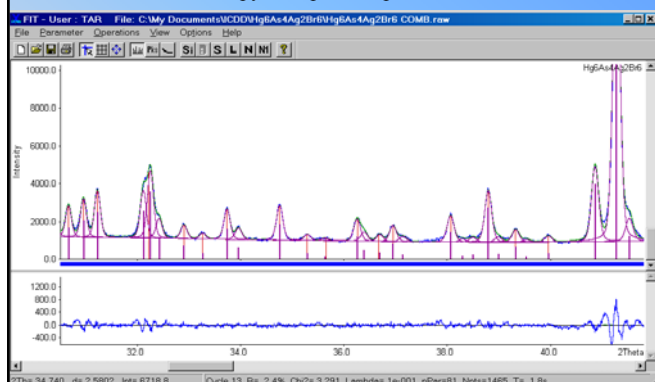
---

---



Последовательность работы:

1. Поиск пиков и ручное редактирование



---

---

---

---

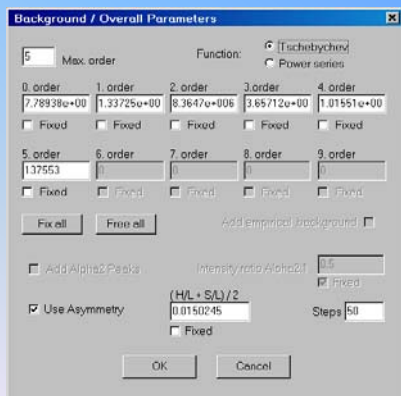
---

---

---

---

Задание параметров фона: вид полинома его и порядок



---

---

---

---

---

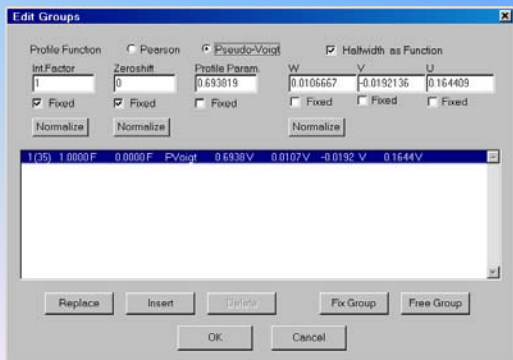
---

---

---

Задание параметров пиков:

- функция профиля
- тип уточнения полуширин



---

---

---

---

---

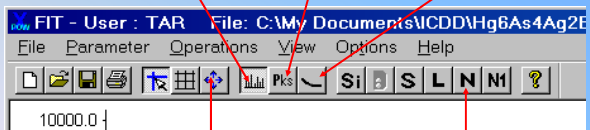
---

---

---

### Меню программы PATTERN FITTING

Режим графического редактирования пиков      Редактирование таблицы пиков      Редактирование линии фона



Полный вид рентгенограммы

МНК (Уточнение)

---

---

---

---

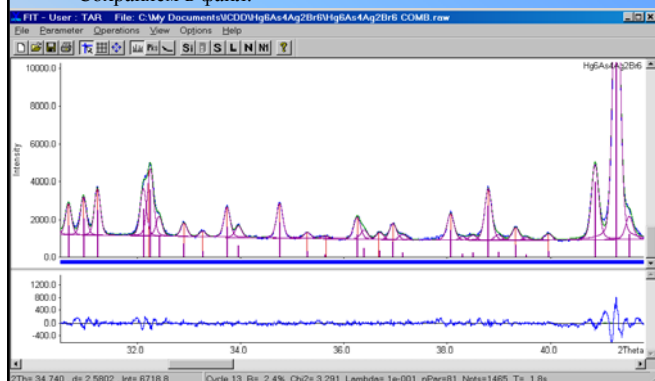
---

---

---

---

Уточняем, смотрим на разностную рентгенограмму.  
Редактируем  
Уточняем  
Сохраняем в файл.



---

---

---

---

---

---

---

---