Использование программ FULLPROF и WinPLOTR для обработки данных порошковой дифрактометрии.

Методическое пособие

для студентов Химического ф-та МГУ

Составлено ст.н.с., к.х.н. В.А. Тафеенко В.А.

2010 год

Введение

а) Зачем нужна данная методика.

б) Особенности программы FullProf.

1) Как найти и установить программу FullProf и WinPLOTR на ваш PC.

2) Рабочие файлы, которые будут использованы при изучении программ.

3) Как открыть файл экспериментальных данных.

4) Как определить параметры элементарной ячеки.

4а) Как увеличить область спектра для визуального просмотра.

4б) Как включить в список или выбросить отражение из списка, используемого для определения параметров элементарной ячейки.

5) Как вычесть фон.

6) Как определить интегральную интенсивность отдельного пика.

7) Как рассчитать ширину пика, так называемую FWHM (full width half maximum), то есть ширину пика на половине максимального значения интенсивности и одновременно положение (2θ) данного максимума.

8) Как усреднить данные с нескольких экспериментов.

9) Процедура моделирования экспериментального профиля дифрактограммы. (Profile fitting).

9а) Как создать инструментальную функцию.

10) FullProf.

10а) Как подготовить командный файл *.pcr для программы FullProf ?

10б) Как задавать в командном файле *.pcr какие параметры уточнять, а какие нет.

10в) Смысл некоторых командных кодов.

10г) В какой последовательности следует проводить уточнение параметров.

10д) Как задать фон полиномом.

10е) Как проводить полнопрофильное разложение дифракционного спектра при наличие нескольких фаз.

10ж) Критерии согласия теоретического и экспериментального дифракционных спектров.

10з) Как получить набор структурных факторов исходя из уточненных интегральных интенсивностей.

10и) Как проводить уточнение по методу Ритвельда.

10к) Как оценить процентное содержание вещества в многофазном образце.

10л) Как использовать инструментальную функцию при определении микроструктурных параметров образца.

10м) Как задавать модели, используемые программой FullProf при учете анизотропии формы микрокристаллитов.

10н) Как учитывать уширение пиков определенной группы HKL.

11) Как осуществить визаулизацию формы кристаллитов.

12) Как учесть сдвиг отдельных рефлексов относительно рассчитанного положения.

Приложение 1.

Математические основы и используемая методика профильного анализа при расчете микроструктурных параметров.

Приложение 2.

Список сферических гармоник (SIZE MODELS) для программы FullProf.

Приложение 3.

Список моделей для расчета анизотропии формы кристаллитов.

Литература.

Что дальше?

Введение

Дифракционные методы широко используются в области химии твердого тела - науки о синтезе, структуре и свойствах веществ и материалов. Поэтому не удивительно, что, приступая к научной работе на любой из кафедр Химического ф-та МГУ, студент сталкивается с проблемами, решение которых предполагает использование дифракционных методов. Более 10 современных дифрактометров для исследования порошков находятся в распоряжении различных подразделений Химического факультета, что позволяет достаточно оперативно обеспечить проведение экспериментов и получить необходимые экспериментальные данные.

Гораздо более проблемным является этап интерпретации полученных экспериментальных данных. Оператор, работающий на дифрактометре, просто физически не способен обрабатывать многочисленные экспериментальные данные отснятых образцов, в особенности, когда речь идет о курсовых и дипломных работах. Такая ситуация сдерживает использование дифракционных методов в практике исследовательской работы студентов. Между тем, наиболее часто возникающие задачи при выполнении курсовых или дипломных работ, например, задачи аналитического характера, задачи, связанные с исследованием микроструктурных особенностей образцов и некоторые другие могут быть решены студентами самостоятельно. Для этого необходимо, во-первых, знание основных понятий о кристаллическом строении вещества и основах дифракции рентгеновских лучей и, во-вторых, владение навыками обработки дифракционных экспериментальных данных с использованием имеющихся программ. Базисные знания по теории дифракции и кристаллического строения веществ студент получает еще в школе, и в принципе их достаточно для решения некоторых задач, к примеру - определения параметров элементарной ячейки, исследования вопросов аналитического характера, определения фазового состава образца. При желании дополнительные знания можно получить, посещая соответствующие спецкурсы, например, читаемые на кафедре Неорганической химии, или посещая лекции и практические занятия по кристаллохимии (кафедра Физической химии). Сложнее обстоит дело с освоением существующих программ обработки порошковых дифрактограмм.

Одной из таких, наиболее универсальных, является программа **FULLPROF** (1) и графический инструментарий к ней - **WinPLOTR (2)**. Программы разработаны и постоянно совершенствуются авторами (**J.Rodriguez-Carvajal и T. Roiznel , J.Rodriguez-Carvajal,** соответственно). Имеются составленные авторами инструкции, подробно

описывающие как математический аппарат, лежащий в основе вычислительных процедур, реализованных в комплексах, так и расшифровку понятий, входных и выходных файлов, кодовых слов и кодов, используемых при работе комплекса. Тем не менее, даже для специалистов, работающих в области рентгеновской дифракции, освоение комплекса является задачей достаточно трудоемкой, в основном, по двум причинам - универсальность комплекса и “недружественный“ интерфейс.

Программа FullProf разрабатывалась изначально для уточнения структуры вещества с помощью метода Ритвельда.

Впоследствии возможности программы увеличились в разы и в настоящее время включают не только уточнение, но и определение структуры и магнитного упорядочения, анализ микроструктурных параметров.

Особенности программы FullProf:

- программа работает с данными, полученными как на лабораторных дифрактометрах, так и на источниках синхротронного и нейтронного излучения,

- содержит различные методики аппроксимации фона,

-различные функции аппроксимации дифракционного профиля: Гауссиан, Лоренциан, модифицированный Лоренциан, псевдо-Войт, Пирсон-VII, Томпсон-Кох-Хастинг (TCH) (5) и др.,

- предусмотрено мультифазное уточнение (до 16 фаз одновременно),

- предусмотрен учет преимущественной ориентации образца и поглощения,

- профильное разложение без необходимости знания структуры (Le Bail (4)),

- использование инструментальной функции для последующего анализа микроструктурных особенностей образцов,

- многое другое.

Большие возможности комплекса при анализе образцов с использованием дифракционных данных порождают, соответственно, и необходимость больших временных затрат для его освоения. Если же к этому добавить, что составление рабочего вводного файла осуществляется в виде командных кодов (кодовых слов), набираемых в текстовом редакторе, то естественно, это не прибавляет желания изучать данный комплекс.

Данное методическое пособие является вводной инструкцией для использования программы **FULLPROF** и графического инструментария к ней - программы **WinPLOTR**. Основная цель при составлении данной методики - не столько показать все возможности комплекса (для этого существует инструкция, написанная авторами программ), но на примере решения отдельных конкретных задач **способствовать** более глубокому, осознанному, эффективному и **самостоятельному** решению любых задач, решение которых заложено в программе **FULLPROF** и графического инструментария к ней - программы **WinPLOTR**.

Обе программы находятся в свободном доступе и легко могут быть установлены на ваш персональный компьютер.

*В рамках данного методического пособия не предусмотрено теоретическое обоснование проводимых расчетов. Для заинтересованных в углублении теоретических знаний рекомендуем литературу: по методу Ритвельда - ссылки 6,7,8,**13**; по методам полнопрофильного разложения дифрактограмм и извлечения микроструктурных параметров – ссылки 14,15,16,17.

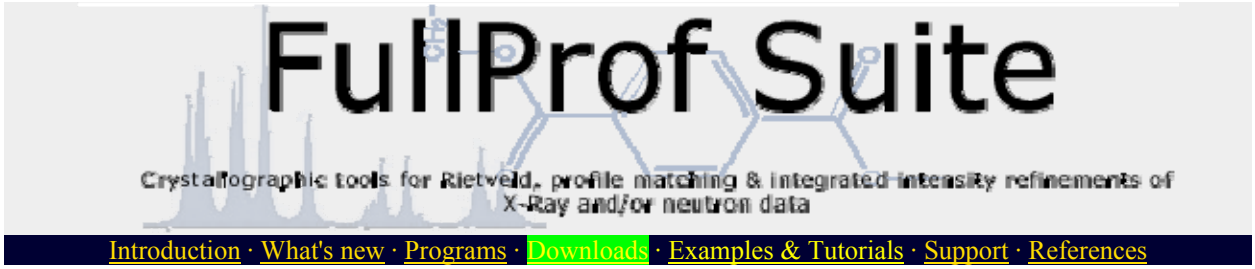
1) Как найти и установить программу на ваш PC?

Если ваш PC подключен к Интернету *, то -
наберите в поисковой системе Google.ru

FullProf Suite Homepage

Кликните на найденый адрес **FullProf Suite** Homepage

На мониторе появится следующая картинка **(1)-**



Кликните на позицию - Downloads ·
На мониторе появится следующая картинка (**1a)**

Name:	Version date:	Platform:	File size	Link:
FullProf_Suite Windows	Aug - 2009	Windows 9X/NT/2k/XP/Vista	41,702,051	Download
FullProf_Suite Linux	Aug - 2009	Linux - PC	53,625,686	Download
FullProf_Suite Mac	Mar - 2009	Mac OS - Intel	43,890,923	Download

В зависимиости от операционной системы, установленной на вашем PC, кликните **Download** в соответствущей строке.
Выберите директорию, в которой вы хотели бы сохранить **setup_fullprof_suite…. .exe**
И кликните - save.
За одну-две минуты **setup_fullprof_suite…. .exe** перепишится на ваш PC в выбранную вами директорию.
(Вернитесь к картинке (1) и кликните на позицию · Examples & Tutorials

* Все подчеркнутые слова являются активными. Поэтому, не выходя за пределы данной методики, вы сможете переписать необходимые программы, кликнув два раза левой клавишей мышки на соответствующее слово.

(1б)

Available items in Catalogs section:

Name:	Description:	File size	Link:
FullProf Manual	Users' Guide of FullProf	1,769,341	Download

Available items in Tutorials section:

Name:	Description:	File size	Link:
Atlanta-doc	PDF-docs of a School in Atlanta	2,171,360	Download
ECM-21-Workshop	PDF-docs of ECM-21 Workshop	1,055,669	Download
Exercises-dat	Data files, FullProf exercises	54,250	Download
Exercises-pcr	PCR filese, FullProf exercises	35,608	Download
HoCu_Tutorial	Tutorial magnetic structure	1,130,682	Download
KTb3F12_Tutorial	Tutorial magnetic structure	501,244	Download
Microstructural_effects	Documents about microstructure	544,914	Download
pcr_dat	Data and PCR files	824,597	Download
size-sph	Notes about size effects	14,298	Download
sr_oxalate	Simulated annealing in FullProf	30,958	Download

В открывшемся меню **(1б)** загрузите (Download) на свой PC в отдельную директорию позиции Exercises-dat и Exercises-pcr. Это тестовые задачи, которые понадобятся нам для изучения программы **Fullprof.**

На своем PC запустите **setup_fullprof_suite…. .exe**, затем следуйте инструкции (несколько раз придется кликнуть (next) и в течении 2-х минут все необходимые программы и директории будут установлены. (В свободное время вы сможете подробно ознакомиться с содержанием образованных директорий**. В частности, в созданной во время установки программы Fullprof_ директория DOCs содержит инструкцию программы FullProf --FullProf_Manual.pdf).**

На мониторе появиться иконка.

FP_Suite_TB.lnk Кликните на иконку. На мониторе в верхней части появится инструментальная линейка **(ИЛ)** (однострочная панель доступных инструментальных средств - toolbar). Вызовем графический интерфейс к программе **fullprof -** для этого кликнем на десятую слева иконку (выглядит как три пика на белом фоне). На мониторе появится надпись **WinPLOTR , a graphic tool for powder diffraction** и название версии, например **[Version: May 2009].**

Таким образом, Вам понадобится не более пяти минут чтобы установить все необходимые программы на ваш PC и приступать к работе. (После установки перезагрузите ваш PC).

2) Рабочие файлы, которые будут использованы при изучении программ.

Для изучения программ нам понадобятся экспериментальные данные. Возьмите их из вышеупомянутой директории Exercises-dat.

Создайте директорию MGAL2O4s. Перепишите в него файл данных из директории Exercises-dat с названием MgAl2O4s.dat.

Создайте директорию MGAL2O4b. Перепишите в него файл данных из директории Exercises-dat с названием MgAl2O4b.dat.

Оба файла содержат дифракционные данные, полученные с образцов шпинели $MgAl_2O_4$. (Valerie Montouillout, PhD Thesis. Universite d'Orleans 1998.)

MgAl2O4s.dat -> образец получен высокотемпературной твердофазной реакцией.
MgAl2O4b.dat -> образец получен золь-гель реакцией при низкой температуре.
Эксперименты отсняты на нейтронном дифрактометре 3T2 на LLB. Длина волны 1.227 Å
Формат данных соответствует INSTRM=1 (См. часть 3))

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ о структуре шпинели:

	Координаты атомов
(Mg,Al)	8a (1/4, 1/4, 1/4)
(Mg,Al)	16d (5/8, 5/8, 5/8)
O	32e (x,x,x) x=0.386

Параметры решетки : a = 8.08Å
Пространственная группа F d -3 m
.

3) Как открыть файл дифракционных данных?

Дифракционные данные могут быть записаны в различных форматах. Желательно заранее, до съемки вашего образца, заказать нужный вам формат записи вашего эксперимента. Наиболее распространенный формат XY. Это когда дифракционная картина записана в файле (чаще всего с расширением *.dat или .XY) в виде двух столбцов - в одном угол дифракции два тета и соответствующая ему интенсивность во втором столбце. Возможно, что формат, в котором записан ваш эксперимент, вам неизвестен, тем не менее не исключено, что графический интерфейс WinPLOTR позволит вам открыть ваш файл данных. Для этого:

На инструментальной линейке **(ИЛ)** нажмите FILE и затем OPEN PATTERN FILE и в возникшей иконке с именем Format of data file необходимо отметить формат вашего файла в кружочке против соответствующего **имени** формата (INSTRM __), руководствуясь подсказками имен формата. Если же эти подсказки вам ничего не говорят, и вы не знаете, в каком формате произведена запись вашего эксперимента, попробуйте все предлагаемые возможности (15 вариантов) по очереди. Для образца MgAl2O4s необходимо отметить нажатием левой клавиши мышки (лКМ) позицию INSTRM =1. Затем нажмите OK и выходите в нужную (MGAL2O4s) директорию. Кликните два раза лКМ по имени файла

MgAl2O4s.dat, и на мониторе вы получите дифрактограмму образца (рис.3) шпинели, полученной высокотемпературной твердофазной реакцией.

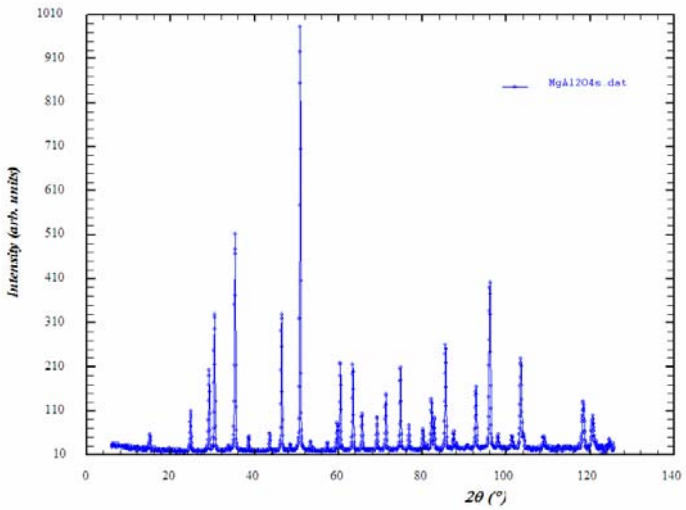


рис. 3

4) Как определить параметры элементарной ячеки.

Для этого последовательно решим следующие задачи:

- вызовем на монитор спектр образца,

- определим положения максимумов пиков дифрактограммы,

- создадим командные файлы для встроенных в **WinPLOTR** программ индицирования DICVOL (9), TREOR90 (10), ITO (11). (Существуют и другие доступные программы индицирования порошковых рентгенограмм. Например, весьма эффективно работает программа определения параметров элементарных ячеек по порошковым дифракционным данным Grindex, разработанная сотрудником Химического ф-та, лаб. Структурной химии Альбовым Д.В. (т.939-36-54)),/ albov@struct.chem.msu.ru / .

На **(ИЛ)** WinPLOTR выберите позицию Point Selection и затем automatic peak search. Появится табличка, в которой следует задать параметры, управляющие поиском пиков. Для спектров хорошо закристаллизованных образцов можно оставить предлагаемые программой параметры, отделяющие пик от фона, по умолчанию. Используются три параметра - пороговое значение для пика (0.02 по умолчанию), пороговое значение степени остроты пика (2 – по умолчанию) и пороговое значение для фона (0.05 по умолчанию). Общее правило – при больших флуктуациях профиля пика и фона параметры, в особенности пороговое значение пика, следует увеличивать. Подобрать значения априори - задача непростая, поэтому следует варьировать параметры и визуально отслеживать результат.

Для образца MgAl2O4s автоматический поиск дает 31 пик, положение каждого из которых отмечено вертикальной линией. Просмотрите все пики. Нет ли неоправданных нескольких линий, определяющих один пик? Линии, определяющие положения максимумов отражений, часто находятся близко друг от друга и воспринимаются визуально на экране монитора как один. Если они останутся в списке то, естественно, трудно ожидать

правильного индицирования рентгенограммы. Для того чтобы не пропустить близко расположенные и, соответственно, сливающиеся линии, определяющие максимумы брэгговских пиков, необходимо уметь увеличивать области дифракционного спектра.

4а) Как увеличить область спектра для визуального просмотра?

Как это делается, мы покажем на примере образца MgAl2O4s. Подведите курсор в область, которую вы желаете увеличить. Нажмите **левую** клавишу мышки и, **не отпуская**, тяните мышь, формируя прямоугольник, в котором после того, как вы отпустите клавишу, обозначится увеличенная область. Процедуру можно повторять несколько раз до нужного увеличения. Для возврата в исходный режим нажмите **правую** клавишу мышки (**КМп)**.

После определения положения пиков на дифрактограмме (автоматически создается файл peak.asp, а также background.xy) создадим файл для программ индицирования. На инструментальной линейке (ИЛ) WinPLOTR выберите позицию Point Selection и затем automatic peak search (OK) , а после окончания работы автоматического поиска рефлексов- опять Point Selection и затем save as…

В открывшейся иконке выберите программу, которой вы желаете воспользоваться для определения параметров элементарной ячейки. Допустим, DICVOL06. На экране возникает таблица, позиции которой следует заполнить в соответствии с известными данными об образце и процедуре съемки. Прежде всего проверьте и, при необходимости, замените длину волны излучения на истинную. В нашем случае это 1.227 Å. Если есть информация о возможной сингонии или предполагаемом объеме и, следовательно, пределах значений параметров, то их также следует ввести. Важная позиция - количество линий другой фазы (max numbers of impurity lines). Эту позицию следует заполнять, если процедура поиска параметров не находит решения.

После нажатия OK возникает вопрос - есть ли необходимость редактирования входного файла, и если ответ NO, то программа производит необходимые вычисления. 8.0826 Å– параметры ячейки, вычисленные программой DICVOL06 для массива данных MgAl2O4s.

Если же вы захотите редактировать командный файл для DICVOL06 , то вам придется узнать как он устроен, а также значения кодовых слов, определяющих работу программы . С идеологией программы DICVOL можно познакомиться прочтя прилагаемую к данной методике статью авторов программы (Boultif, A. и Louer). Командный файл для программы DICVOL имеет расширение *.dic. Содержание командного файла, рекомендации авторов программы для процедуры DICVOL06 можно найти в отдельном dicvol_inp.pdf файле, прилагаемым к данной методике.

В результате работы программа DICVOL создает несколько файлов с расширениями .cry, *.ucp, *.sum, *.ind и *.pcr.

Файл с расширением *.pcr является командным файлом для программы FullProf.

Просмотрим внимательно на дифрактограмму MgAl2O4s. Мы обнаружим слабые отражения (при углах 2θ равных 33.79, 48.53), которые не были обнаружены при автоматическом поиске отражений. Проверим файл *.ind, образованный при индицировании с использованием программы DICVOL. Мы увидим, что расчетных рефлексов в кубической ячейке с параметром 8.0826 на перечисленных углах тета нет. Это

свидетельствует о возможности нахождения примесной фазы. Попробуем разобраться, действительно ли эти пики относятся к примесной фазе. Попутно научимся включать и убирать отражения из файла *.asp, используя дифрактограмму.

4б) Как включить отражение в список или выбросить отражение из списка, используемого для определения параметров элементарной ячейки?

Один из способов также автоматический. Для того чтобы включить слабые пики в список отражений, определяемых автоматически, уменьшим пороговое значение пика. Вместо значения 0.02 введем значение 0.01. Повторим процедуру автоматического поиска рефлексов.
На **ИЛ** WinPLOTR выберите позицию Point Selection и затем automatic peak search. Параметер порогового значения пика уменьшим вдвое. Нажмем OK.
Мы определили 37 отражений вместо 31 (при пороговым значении 0.02). Сохраним пики для программы DICVOL06, запустим программу – решения нет. Повторим программу DICVOL06, но при создании вводного файла введем 2 линии как возможно примесные. Запустим DICVOL06 – решение есть: кубическая ячейка с параметром 8.0825 и в ней (смотри файл *.ind) при углах 2θ равных 33.79, 48.53 отражения в данных параметрах не индицируются, то есть относятся к иной фазе.
Ввести или выбросить отражение из списка можно вручную. Выберите на **ИЛ** - Point Selection, затем add peaks/background points. Подведите курсор к максимуму пика, который вы хотите ввести (предварительно желательно эту область увеличить для более точной визаулизации его максимума.) Нажатием **лКМ** определите положение максимума. Появиться вертикальная линия красного цвета. Если больше нет пиков для ввода, то нажмите правую клавишу мышки. Красная линия превратится в зеленую и процесс завершен.

Если вы хотите удалить пик из рассмотрения и использования в дальнейшем, то выберите опцию Point Selection, затем remove peaks/background points. Подведите курсор к зеленой линии на дифрактограмме определяющей положение удаляемого пика и нажмите **лКМ**. Линия исчезнет. Чтобы завершить процесс и зафиксировать удаление, нажмите **КМп**. Если вы увеличивали спектр, то для возвращения в исходный режим нажмите еще раз **КМп**.

5) Как вычесть фон?

(Аналогичная процедура бывает полезна и в случае, если вы хотите убрать влияние диффузного рассеяния излучения от капиляра или другого сосуда, в котором содержится вещество во время съемки. Естественно, необходимо предварительно провести эксперимент с сосудом без образца.)

Откроем файл данных MgAl2O4b.dat из директории MgAl2O4b процедурой, описанной выше (предварительно очистим экран от других вызванных дифрактограм. Делается это следующим образом: кликнем на опцию FILE и затем в открытом перечне команд вызовем RESET. Монитор очищается, и можно вызывать необходимую дифрактограмму). На мониторе разворачивается дифрактограмма, изображенная на рис. 5_1.
Из рисунка видно, что данное вещество гораздо хуже закристаллизовано, широкие пики, большой ниспадающий фон. Для таких образцов отделить фон в автоматическом режиме – весьма сложная задача, и следует пользоваться ручным способом отделения фона.
На ИЛ выберем Point Selection и затем Select background points. Нажатием левой клавиши мышки обозначим точками предполагаемую линию фона (на рисунке выделено красным):

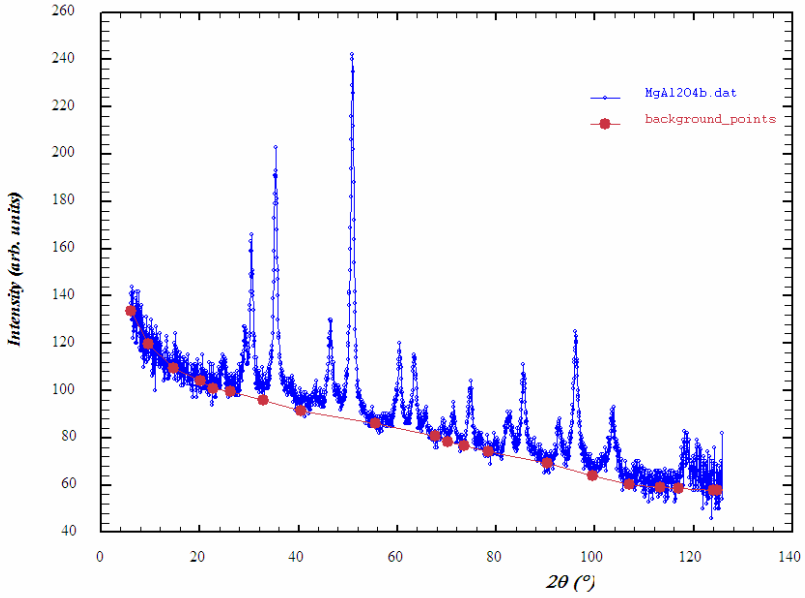
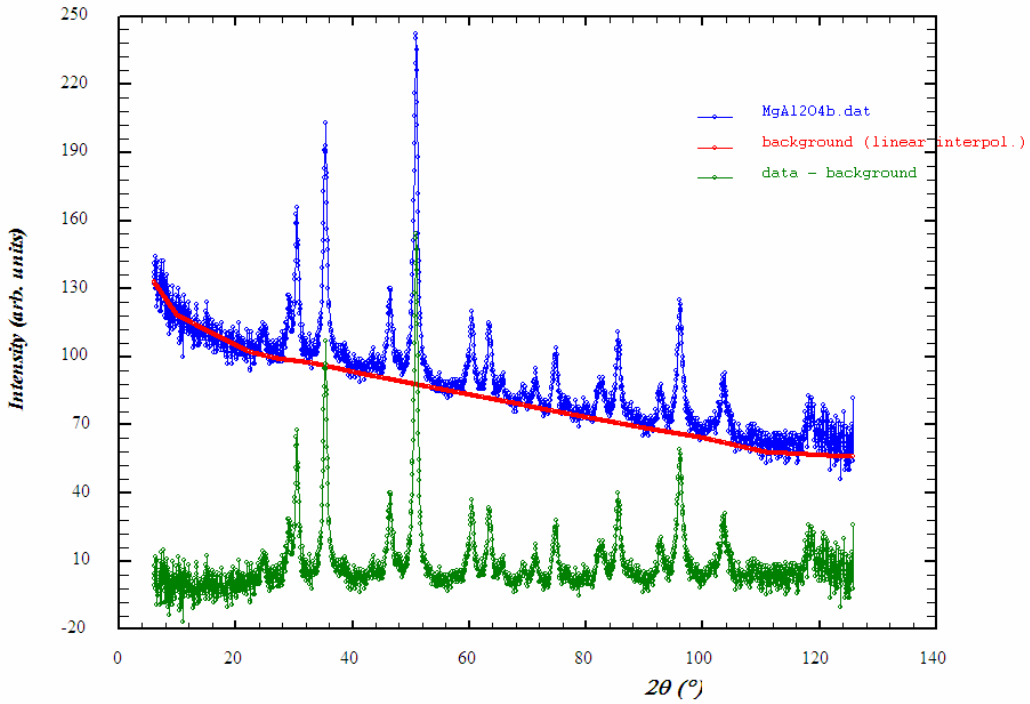
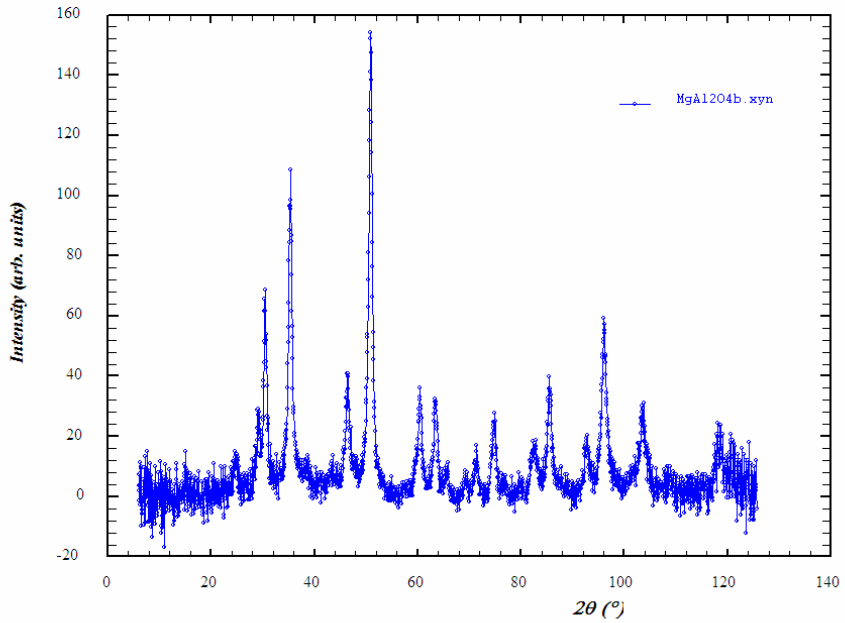


Рис. 5_1

Теперь вычтем фон. Для этого выберем на **ИЛ, Calculation**, затем **Background substraction**, затем **DATA-background,** затем **Linear interpolation**. В результате на мониторе появится следующая картинка, на которой нижний спектр (зеленого цвета) соответствует дифрактограмме без выделенного нами фона:

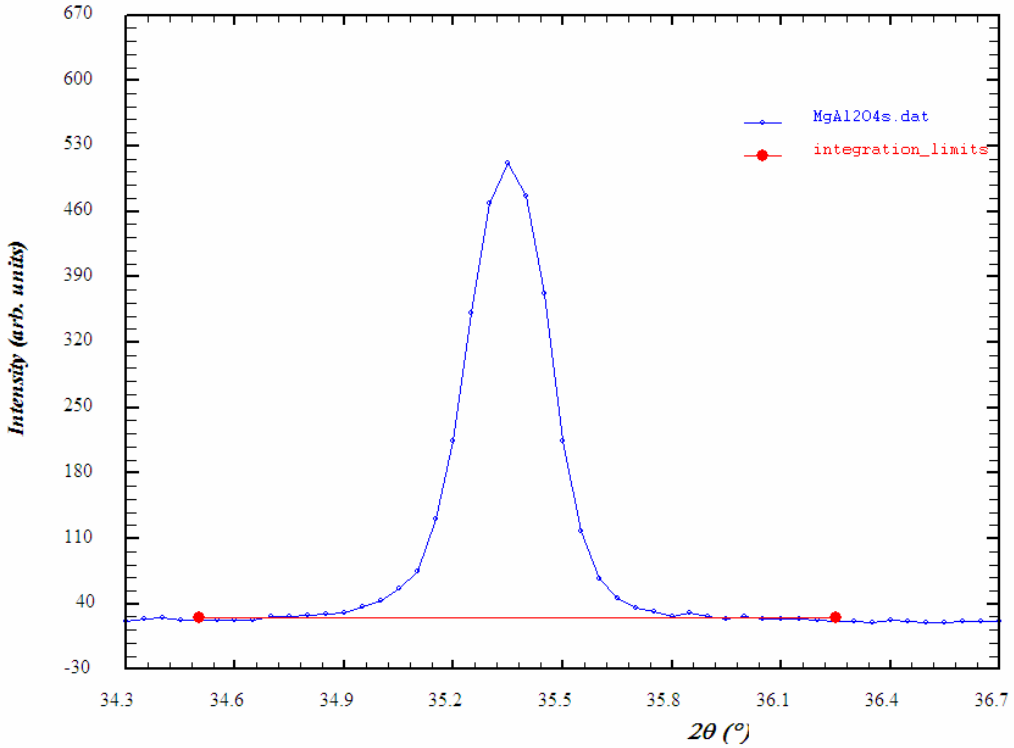


Возможно, вы захотите в дальнейшем работать именно с этими данными. Для этого сохраним спектр (зеленого цвета) в отдельный файл. Как это сделать?
На **ИЛ** выберем **FILE** затем **save data as**…, затем **save data as multicolumns file**, затем **3-data-background**, и в окошках **X** и **Y** напртив **3-data-background** поставьте галочки (соответственно из всех других позиций галочки уберите.). Кликните OK. Программа запросит обозначить имя файла и создаст его с расширением **XYn** с выбранным вами именем имя.xyn в формате **XY,** что соответствует значению **INSTRM =10**. Откроем созданный файл. Выберем на **ИЛ- File; open pattern file; X,Y data + INSTRM=10**. Очищенный от фона файл на следующем рисунке (5_2):



6) Как определить интегральную интенсивность отдельного пика?

Вызовем дифрактограмму **MgAl2O4s.dat** из директории **MgAl2O4s**. Выберем любой пик, для определенности при 2θ = 35.35, и увеличим его. Для этого (см. выше) при нажатой левой клавише мышки чертим прямоугольник в области данного дифракционного максимума.
На ИЛ выбираем позицию **calculation**, затем **integration**. Левой клавишей мышки (**лКМ**) отмечаем пределы интегрирования слева от пика и затем справа от пика (на рисунке точки красного цвета). Сразу же на мониторе высвечивается табличка с данными, причем одновременно вычисляется и интегральная ширина пика, и положение (2θ) центроида пика (угол тета, при котором интегральная интенсивность левой и правой части пика одинаковы.) Проделайте эту процедуру несколько раз, варьируя пределы основания отражения. Сравните вычисленные параметры. Обратите внимание, что после определенной ширины основания пика вычисленные параметры практически не изменяются.



Щелчок **КМп** возвращает дифрактограмму на мониторе в исходное состояние, при этом создается файл **MgAl2O4s._int**, содержащий расчитанные данные (не содержит значение интегральной ширины, значение которой высвечивается только на мониторе). Аналогичную процедуру вы можете проделать далее с любым другим пиком дифрактограммы. Рассчитанные данные накапливаются в файле **MgAl2O4s._int.**

7) Как рассчитать ширину пика, так называемую FWHM (full width half maximum), то есть ширину пика на половине максимального значения интенсивности и одновременно и положение (2θ) данного максимума?

Вызовем дифрактограмму **MgAl2O4s.dat** из директории **MgAl2O4s.** Выберем любой пик, для определенности при 2θ = 35.35, и увеличим его. На **ИЛ** выбираем позицию **calculation**, затем **centroid.** Положение максимума интенсивности, центроида, значение FWHM и другие сопутствующие характеристики возникают на экране монитора (файл с этими данными не создается). Одновременно возникает графическая картинка, указывающая положение максимума интенсивности и положение центроида.

8) Как усреднить данные с нескольких экспериментов?

Часто, особенно при использовании таких способов регистрации дифракционных лучей, как, например, *image plate*, за небольшое время делается несколько фотографий дифракционного спектра. Разумно для дальнейшей работы их усреднить. WinPLOTR позволяет это легко сделать. Для этого -

Вызовите на монитор все дифрактограммы, которые необходимо усреднить. На **ИЛ** выбираем позицию **calculation**, затем **average**. На экране монитора появляется усредненная дифрактограмма. Если предполагается работать в дальнейшем с усредненными данными, их необходимо сохранить в отдельный файл. На **ИЛ** выберем **FILE** затем **save data as…,** затем **save data as multicolumns file**, затем **n-average_curve,** и в окошках **X** и **Y** напртив **n-average_curve** поставьте галочки (соответственно из всех других позиций галочки уберите). Кликните OK. Программа запросит указать имя файла и создаст его с расширением XYn с выбранным вами именем **имя.xyn** в формате **XY**, что соответствует значению **INSTRM - 10.**

9) Моделирование экспериментального профиля дифрактограммы (Profile fitting) в рамках WinPLOTR.

Процедура разложения профиля использует псевдо-Войт функцию (то есть линейную комбинацию профиля, описываемого функциями Лоренца и Гаусса [*$V(x)= \eta L(x)+(1-\eta)G(x)$, где $L(x)$ и $G(x)$ функции Лоренца и Гаусса соответственно, η – коэффициет смешивания функций (вклад Лоренцианы)*] с глобальным значением FWHM и глобальным значением *η). Каждый дифракционный пик характеризуется положением максимума, интенсивностью, FWHM и η сдвигом по отношению к глобальным параметрам (см. Приложение 1).*
Автоматически процедура разложения может быть осуществлена на основе параметров, определенных во время процедуры определения пиков, описанной выше. Осуществляется она следующим образом (еще раз подчеркнем необходимость предварительного проведения процедуры peak search):
- выберите на **ИЛ, calculation** и, затем **Profile fitting**. Если процесс завершается успешно, то на мониторе появляется надпись – конвергенция достигнута (Converged reached), и создается следующий файл **имя_PF.new** вида

```
=> TITLE: MgAl2O4s.dat
! Ang_init   Ang_fin  Nbac Npeak  Ncyc  Inte  Inst  Jobt  Cont Weight Corr Constr  Percent   IRF
   6.0000   125.7000    9     31    20     0     1     2     0      0    0     0        0       0
   0.000000   0.000000  <=  Lambda1 & Lambda2
!  Global Profile Parameters:
      0.000000    0     <= Kalph2/Kalph1 ratio     &  Flag
      0.000000    0     <= Asymmetry parameter(S_L) &   "
      0.000000    0     <= Asymmetry parameter(D_L) &   "
      0.306000    0     <= Parameter  U          &   "
     -0.468000    0     <= Parameter  V          &   "
      0.236000    0     <= Parameter  W          &   "
      0.000000    0     <= Parameter  Z          &   "
      0.100000    0     <= Parameter Eta0        &   "
      0.000000    0     <= Parameter  X          &   "
!  Background Parameters:
!   2Theta/TOF/Energy   Background    Flag
      6.0000      20.0000     0
     23.5500      18.6667     0
     41.6500      18.6667     0
     44.3000      19.0000     0
     56.1500      19.6667     0
     78.8000      21.0000     0
     84.4500      22.6667     0
    105.2000      23.6667     0
    125.7000      21.0000     0
```

```
!  Reflection Parameters:
!      2Theta     Intensity    Shift-FWHM     Shift-Eta    Flags
    15.110031        15.15      0.000000      0.000000  0  1  0  0
    24.787725        28.82      0.000000      0.000000  0  1  0  0
    29.162706        56.14      0.000000      0.000000  0  1  0  0
.......................................................................
   118.342079        67.27      0.000000      0.000000  0  1  0  0
   120.641235        47.85      0.000000      0.000000  0  1  0  0
!  Chi2 =    9.90523
```

! Ang_init Ang_fin -пределы в единицах 2тета области разложения профиля.

Nbac количество точек определяющих фон.

Npeak количество пиков.

Ncyc число циклов при уточнении

Inte 0 или 1 (формат выдачи – краткий или полный)

Inst формат данных.

Jobt - 1, 2 , 3 или 4 (1 – уточнение Kα/1α2, 2 – уточняются одиночные пики, 3 – симуляция дублета Kα/1α2; 4- симуляция одиночных пиков).

Cont 0 или 1 (0 если больше нет продолжения дифрактограммы; 1 – следует набор параметров в этом же файле для другой части дифрактограммы)

Weight – весовые схемы (0: вес(i) = 1/Yэксп.; 1: вес(i) = 1/Yвыч.)

Corr, Constr не задействованы.

IRF – 0 или 1(создать инструментальный файл).

U V W Z Eta0 X глобальные профильные параметры, которые определяются следующим образом -

pV(x) = Eta*L(x) + (1-Eta)*G(x)

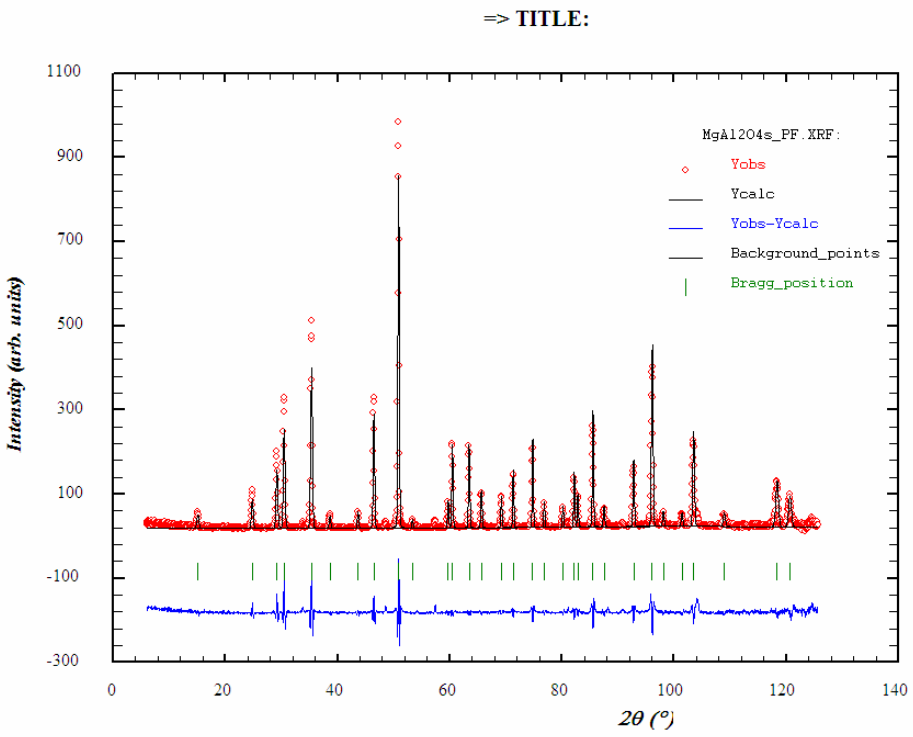
pV(x) – псевдо-Войт функция

L(x) – функция Лоренца; G(x) – функция Гауса

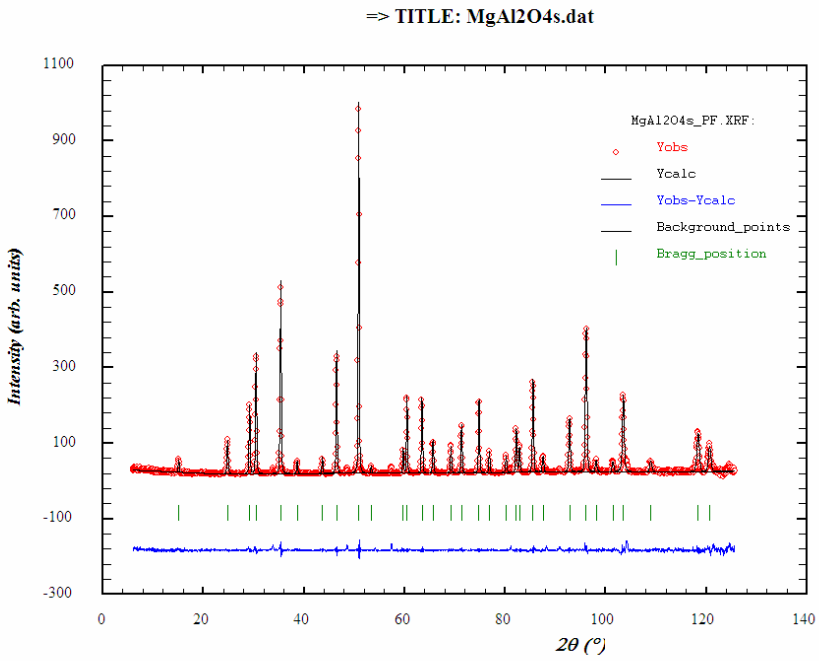
Eta = Eta0 + X*2Θ; X =2Θ-2Θ_Брэг

FWHM = SQRT((U*tanΘ + V)* tanΘ + W) +Z/cosΘ

0 – фиксирумый параметер
1 - уточняемый параметер



Как видно из данного рисунка, разложение далеко от идеального и его следует продолжить, включив в уточнение профильные параметры, а также параметры фона. Для этого в соответствующих позициях вновь созданного файла **имя_PF.new** заменим нули, идущие после уточняемого параметра, на единички, используя обычный текстовый редактор, сохраним данный файл. На **ИЛ** выберем **Calculation затем Fit with CWL.pik/.new** выберем файл **MgAl2O4_PF.new** и прведем повторное уточнение. Результат на следующем рисунке:



А соответствующий данному рисунку командный файл выглядит следующим образом:

```
=> TITLE: MgAl2O4s.dat
! Ang_init   Ang_fin  Nbac Npeak  Ncyc  Inte  Inst  Jobt  Cont Weight Corr Constr  Percent   IRF
   6.0000  125.6500     9    31    99     0   1     2     0     0    50     0        0       1
   0.000000   0.000000  <=  Lambda1 & Lambda2
!  Global Profile Parameters:
      0.000000    0     <= Kalph2/Kalph1 ratio      &  Flag
      0.000000    0     <= Asymmetry parameter(S_L) &    "
      0.000000    0     <= Asymmetry parameter(D_L) &    "
      0.207364    1     <= Parameter  U            &    "
     -0.216576    1     <= Parameter  V            &    "
      0.112573    1     <= Parameter  W            &    "
      0.000000    0     <= Parameter  Z            &    "
      0.339052    1     <= Parameter Eta0          &    "
      0.000050    1     <= Parameter  X            &    "
!  Background Parameters:
!   2Theta/TOF/Energy   Background    Flag
      6.0000      28.7684     1
     23.5500      18.6815     1
    ..........................
     41.6500      20.2501     1
    105.2000      25.0959     1
    125.6500      24.3232     1
!  Reflection Parameters:
!      2Theta     Intensity    Shift-FWHM     Shift-Eta    Flags
    15.110031        11.63      0.000000      0.000000  0  1  0  0
    24.787725        29.27      0.000000      0.000000  0  1  0  0
    ..........................................................
   120.641235        48.68      0.000000      0.000000  0  1  0  0
!  Chi2 =    2.43242
```

Уточняемые параметры часто коррелируют, поэтому не стоит уточнять все предполагаемые для уточнения параметры одновременно. При введении новых параметров следует следить, чтобы конвергенция достигалась и значения измененных параметров были разумными. Например, в процессе вышепроведенного уточнения параметер Z, а также такие параметры как Shift-FWHM Shift-Eta не уточнялись, поскольку попытка их уточнения не приводит к улучшению уточнения а, напротив, вызывает нестабильность процесса уточнения. В процессе проведенной процедуры создаются следующие файлы:

MgAl2O4s_PF.new – входной файл с уточняемыми параметрами.
MgAl2O4s_PF.out – результат процедуры уточнения.
MgAl2O4s_PF.ref – уточненные профильные параметры **всех** отражений.
MgAl2O4s_PF.xrf – вычисленные и наблюдаемые профили.

Кроме того, данная процедура позволяет создать файл, содержащий инструментальную функцию.

9а) Как создать инструментальную функцию?

Для создания инструментальной функции необходимо провести уточнение дифрактограммы тестового образца (обычно это LaB_6, Si или специальным образом подготовленный иной образец, в котором заведомо отсутствует уширение дифракционных пиков, вызываемое размерами частиц или внутренними напряжениями). По вышеуказанной процедуре и после уточнения в файле ***.new** задать код **1** ниже позиции с кодовым словом **IRF**.
Мы построим инструментальную функцию на основе MgAl2O4s и будем использовать ее в дальнейшем при работе с данными MgAl2O4b. Проведем цикл уточнения (IRF =1), в результате которого наряду с четырьмя выше названными файлами будет создан

файл с расширением ***.irf**. Для образца **MgAl2O4s** файл, содержащий инструментальную функцию (назовем его **mgal.irf**) выглядит следующим образом.

```
! My resolution function: 2theta(deg.)  HG(deg.)   HL(deg.)
! <<== include number of points in the following list
! resulution function mgal2o4_s
31
   15.110031    0.251029   0.080800   0.000000   0.000000
   24.787725    0.232333   0.074922   0.000000   0.000000
.................................................................
  108.947517    0.393275   0.128886   0.000000   0.000000
  118.342079    0.487318   0.159993   0.000000   0.000000
  120.641235    0.515199   0.169221   0.000000   0.000000
```

Его следует отредактировать для использования в программе **FullProf.** Строк с коментариями (!) должно быть три (как указано выше, изначально программа создает одну строку), затем идет строка, содержащая число отражений (**31** в нашем случае). Столбцы с нулями необходимо убрать. В итоге каждая строка содержит значение угла два тета (положения пиков) Гаусса (HG) и Лоренца (HL) компоненты FWHM.

$$HG^2=U*tg\Theta^2+V*tg\Theta + W$$

$$HL=X*tg\Theta+Y/cos\Theta + Z$$

10) FULLPROF.

Для работы программы FULLPROF необходимо два файла – файл экспериментальных данных имя.dat и командный файл имя.pcr.

10a) Как подготовить командный файл *.pcr ?

Файл имя.pcr.

Не следует создавать вводный файл “с нуля”. Пользуйтесь либо файлом, создаваемым программами по определению параметров элементарной ячейки (DICVOL, TREOR), либо любым работающим (то есть файлом с расширением *.pcr, который был проверен программой FullProf), где замените необходимые параметры.

Обратимся к файлу **MgAl2O4s_1.pcr** из директории **MgAl2O4s** , созданному в процессе определения параметров элементарной ячейки программой DICVOL. Файл выглядит следующим образом -

Файл 10a_1

```
-----------------------------------------------------------------------------
COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
!Job  Npr  Nph  Nba  Nex  Nsc  Nor  Dum  Iwg  Ilo  Ias  Res  Ste  Nre  Cry  Uni  Cor Opt  Aut
  1    5    1   48    2    0    1    1    0    0    1    0    0    0    0    0    0    0    1
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0   0   1   0   1   0   0   0   0   3   1   0   0  -2   0   0   0
! >>> WARNING: Is there a single wavelength or a K-alpha doublet? <<<
! lambda1 Lambda2   Ratio  Bkpos   Wdt   Cthm    muR  AsyLim  Rpolarz
 1.227000  1.227000  1.0000  40.0000  7.0000  0.0000  0.0000 30.0000  0.0000
!
!NCY  Eps   R_at   R_an   R_pr   R_gl   Thmin    Step    Thmax    PSD   Sent0
 10   0.30  1.00   1.00   1.00   1.00
!
! >>> WARNING: Select manually background points to improve the quality of the background <<<
!  2Theta/TOF   Background
      8.250      30.000
     10.200      24.333
     11.700      22.333
```

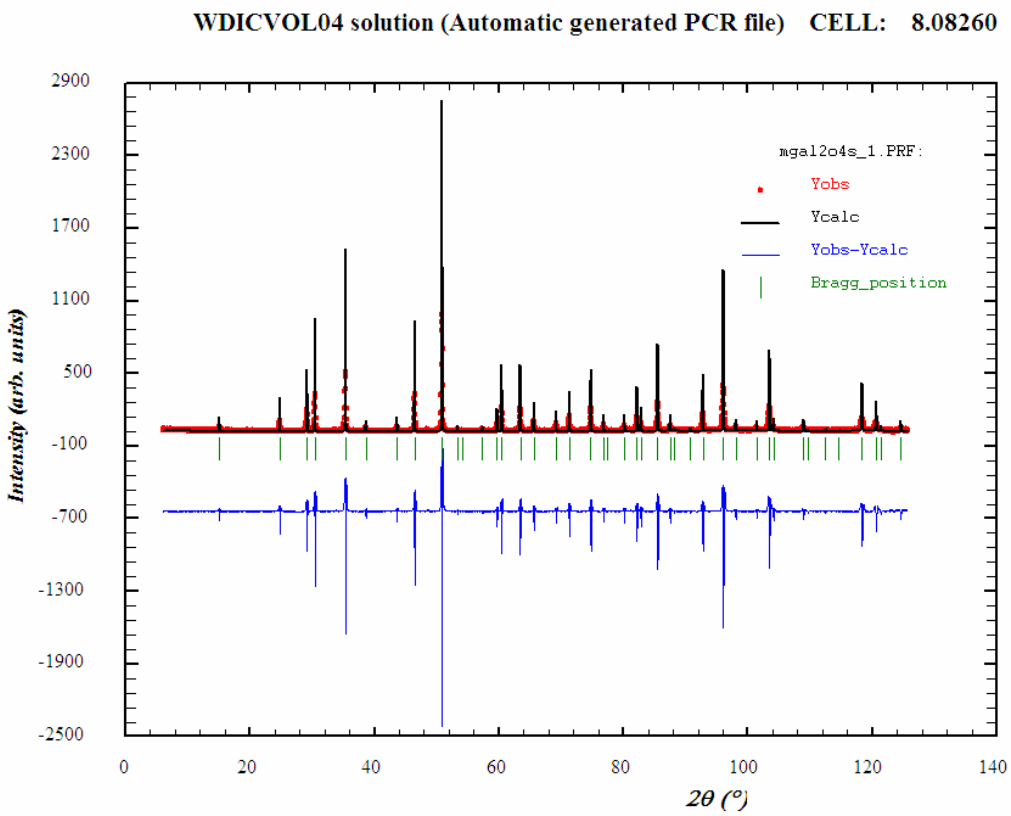
```
     15.550      20.667
.........................
    116.000      23.333
    119.700      28.333
    122.700      22.333
    123.450      17.333
!
! >>> WARNING: Extend the angular range to the whole measured pattern <<<
! Excluded regions (LowT  HighT)
      0.00       4.56
    131.19     180.00
!
  0        !Number of refined parameters
!
! Zero   Code  Sycos   Code  Sysin   Code  Lambda    Code
 0.0013  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
!
 phase 1:
!
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth     ATZ   Nvk Npr More
  0    0    0     0.0  0.0  0.0  2    0    0    0      0        0.00      0  5     0
! >>> WARNING: The following space group corresponds to the Lauë group     <<<
! >>> in the crystal system that has been found by WDICVOL04. Please check <<<
! >>> carrefully possible extinctions and Bravais lattice to find the      <<<
! >>> correct space group.                                                <<<
P m 3 m                          <--Space group symbol
!  Scale      Shape1      Bov     Str1     Str2     Str3    Strain-Model
  .10000E-03    0.25   0.0000   0.0000   0.0000   0.0000       0
   0.00000     0.00     0.00   0.00     0.00     0.00
!        U         V          W        X        Y       GauSiz   LorSiz   Size-Model
    0.0080 -0.0080  0.0090    0.0000    0.0000   0.00000   0.00000       0
    0.00    0.00    0.00      0.00      0.00     0.00      0.00
!    a         b         c       alpha      beta       gamma
  8.082600   8.082600   8.082600  90.000000  90.000000  90.000000
     0.00       0.00       0.00       0.00       0.00       0.00
!  Pref1  Pref2   Asy1    Asy2    Asy3     Asy4
 1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
   0.00     0.00       0.00       0.00       0.00      0.00
```

! Информационные строки начинаются с восклицательного знака.

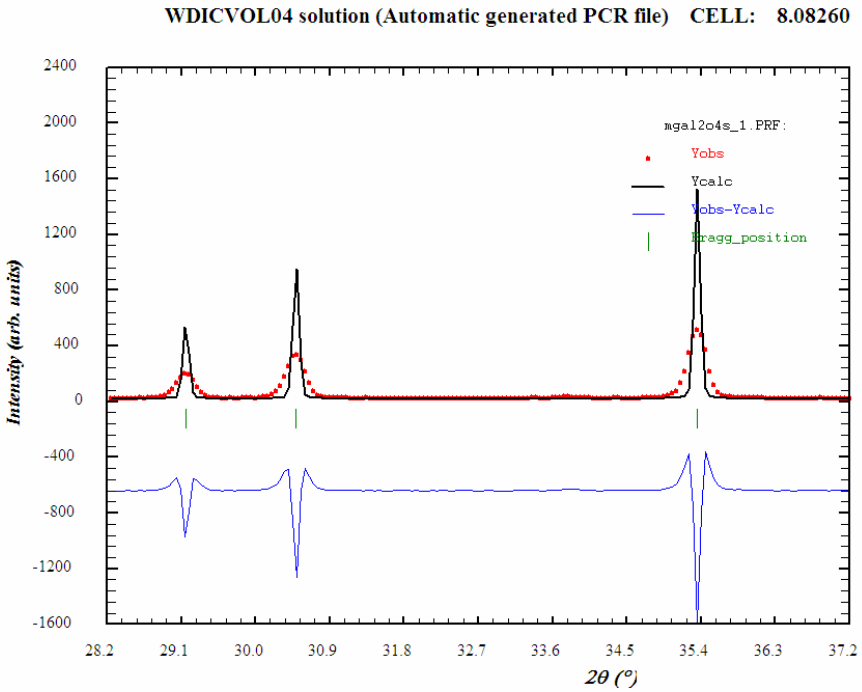
Поставим задачу.
Подготовить файл *.pcr для полнопрофильного (Ле-Бейл) уточнения параметров элементарной ячейки.

Опишем (и изменим при необходимости их значения) те кодовые слова в файле ***.pcr**, которые потребуются для выполнения поставленной задачи. Заменяемые нами значения кодовых слов в файле **10a_1** выделены красным цветом.

1) Пространственная группа задана как P m 3 m. В действительности она F d 3 m. Заменим. И попробуем запустить программу с данным входным файлом. Для этого вызовем на **ИЛ** программу FullProf, дважды кликнув лКМ на иконку с красными буквами ***FP.*** Программа потребует указать, о каком ***.pcr** файле идет речь (найдите его в соответствующей директории), и затем потребуется указать имя файла данных **(*.dat**). После этого программа делает заданное число циклов (значение кодового слово NCY) и останавливается. На мониторе картинка следующего вида:



Увеличенная область **(37>2Θ>27)** фрагмента дифрактограммы выглядит так:



Видно, что положение максимумов экспериментальных и теоретических пиков совпадают неплохо, но профили пиков далеки от идеального.
Повторим процедуру уточнения. Ничего не меняется, что не удивительно, поскольку ничего не уточняется. Положение пиков рассчитывается из параметров элементарной

ячейки, определенных программой DICVOL (и, похоже, неплохо определенных, судя по положению теор. и эксп. максимумов), а профиль теоретического пика вычисляется из значений достаточно произвольно заданных параметров U V W.

10б) Как задавать в водном файле имя.pcr, какие параметры уточнять, а какие нет?

Каждый уточняемый параметер в файле *.pcr представлен двумя числами – собственно ***значение*** уточняемого параметра и **код** (уточнять / не уточнять), расположенный либо сразу **за** значением уточняемого параметра либо **под** ним. Указание ***уточнять*** задается цифрой 11., 21., 31., 41., и т.д. то есть 10n+1*****, где n 1,2,3 и т.д..
Указание ***Не уточнять*** кодом - либо 0.0 либо 10n.
И еще. В строке вводного файла *.pcr

0 !Number of refined parameters (кол-ство уточняемых параметров)

следует задать количество уточняемых параметров.
Должно быть строгое соответствие между количеством уточняемых параметров и значениями кодов. (Параметер Aut = 0, см. ниже). Несоблюдение этого соответствия вызовет сбой в программе.
Допустим, вы уточняли некоторые 6 параметров. Следовательно, значения кодов были 11., 21., 31., 41., 51., 61., количество уточняемых параметров было задано 6.
Затем вам понадобилось уточнить только два из них, допустим 3-й и 6-ой. Правильная установка кодов 10. , 20., 31., 40., 50., 61. Количество уточняемых параметров **NCY** должно быть задано как 6, но уточняться будут только два – третий и шестой.
Либо же вы задаете коды 0., 0., 11., 0., 0., 21. и количество уточняемых параметров должно быть задано равным 2. – те же третий и шестой параметры будут уточняться.
Пропуски в последовательности кодов – ошибка. Например, при заданном количестве уточняемых параметров 6, последовательности кодов
11., 21., 41., 51., 61., 71. или 21., 31., 41., 51., 61., 71. или 11., 21., 31., 41., 51. - ведут к сбою в работе программы.
***** Строго говоря, правильнее было бы написать 10n+/**a**/, где **a** от 0 до 1 определяет величину сдвига при уточнении параметра. Чем меньше **a,** тем меньше сдвиг. 0-нет уточнения. В практике этим свойством приходится пользоваться редко. Однако программа в некоторых случаях в автоматическом режиме уменьшает значение **a,** если значение уточняемого параметра стремится к неразумному значению.

10в) Смысл некоторых кодовых слов (команд).

В рамках данной методики мы не ставим задачу рассмотреть все команды и даже все вариации рассматриваемых команд, если это рассмотрение выходит за рамки рассматриваемых нами задач.

При необходимости исследователь всегда может обратиться ко всеобъемлющей инструкции авторов программы, если появятся вопросы и задачи, которые нельзя решить на основе описанных в данной инструкции возможностей. Кроме того, некоторые возможности, заложенные в комплексе – решение структур по порошковым дифракционным данным или уточнение магнитного упорядоточения в кристаллической структуре – требуют достаточно основательной теоретической подготовки, выходящей за пределы подготовки студентов химического ф-та.

Рассмотрим строку из вводного файла **10a_1**

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

Job = 1 – означает, что используются нейтронографические данные.
0 – рентгеновские.
Npr = 5 – для аппроксимации профиля используется псевдо-Войт (p-V) функция.
= 6 -Пирсон –VII функция.
= 7 – p-V функция в приближении TCH (5) (наиболее универсальная функция, для которой создан аппарат использования инструментальной функции при определении микроструктурных параметров).
= всего более 10 функций.
Nph – число фаз (не более 16).
Nba – если N>2 , то линейная интерполяция фона по N точкам.
= 0 – аппроксимация фона полиномом 6-го порядка.
= предусмотрены и другие возможности.
Nex = число исключенных из уточнения областей экспериментального массива.
Aut –
=0 управление кодами полностью в руках исследователя.
= 1 автоматическая обработка кодов.
Ilo – указывает на геометрию съемки дифрактограммы.
= 0 стандартная Брэгг-Брентано геометрия.
= 1 съемка на плоскую кассету (PSD – геометрия).
= 2 геометрия на просвет (Штое-геометрия.)
= 3 синхротронное излучение.
Nor – две функции, учитывающие текстурирование образца.
= 0 или 1
Res – указывает, есть ли и в каком виде инструментальная функция.
= 0 нет инструментальной функции.
= 4 инструментальная функция в виде, создаваемом процедурой *fitting*, рассмотренной выше.
(2theta(град) HG(град.) HL(град.)).
Uni – единицы, в которых представлена дифрактограмма.
= 0 (2Θ)
Рассмотрим следующую строку из pcr файла:

!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

Ipr – контролирует запись интегральных интенсивностей.
=0 никаких действий.
=1 профильные интегральные интенсивности записываются в файл имя.out.
= есть другие возможности.
Prf – код, определяющий формат картинки – экспериментальной и теоретической дифрактограмм.
= 1 формат, пригодный для WinPLOTR.
= есть другие возможности.
Ins – указывает, в каком формате записан файл имя.dat
= 10 – XY формат.
= есть другие возможности.
Hkl – форматы вывода данных в файл имя.hkl.
= 4 - hkl F2 σ(F2).
Fou- запись в определенном формате для выходного файла имя. fou
=**2** формат для программы SHELX.
Pcr –

= 1 имя.pcr файл переписывается после уточнения.
= 2 (рекомендуется) имя.pcr файл сохраняется, а уточненные данные переписываются в файл имя.new.

Следующая строка

! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz

Bkpos – Задает начальное значения угла 2Θ при аппроксимации фона полиномом

Wdt – задает область пика в единицах FWHM (обычно 4 для Гауссиана и 20-30 для Лоренциана).

Следующая строка

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

NCY – число циклов при уточнении.

R_at R_an R_pr R_gl - величины, определяющие сдвиг параметра при уточнении. Значение меньше 1 уменьшает величину сдвига. Полезно при неустойчивом уточнении, при сильно коррелирующих параметрах.
R_at относится к атомным параметрам.
R_an относится к анизотропным параметрам (тепловым колебаниям) атомов.
R_pr относится профильным параметрам.
R_gl относится к глобальным параметрам (сдвиг нуля, параметры фона и т.д.).

Следующая строка

! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code

Zero – сдвиг положения начала отсчета дифрактограммы.

Sycos Sysin - систематические 2Θ сдвиги *cos* или *sin* зависимиостей, отражающие сдвиг образца или степень прозрачности образца при съемке на Θ-2Θ дифрактометрах.

Code – определяет уточнять (10n+1; n= 1,2…) или нет (10n; n= 0, 1,2….) данный параметр.

Следующая строка

!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

Nat – количество включенных в *.pcr файл атомов.

Pr1 Pr2 Pr2 – направление преимущественной ориентации кристаллитов.

Jbt – метод обработки дифрактограммы.
= 0 используется метод Ритвельда.
= 2 полнопрфильное разложение с постоянным шкальным фактором (LeBail)
= 3 фиттинг осуществляется уточнением шкального фактора.

Irf - контролирует **создание** файла рефлексов при уточнении, или используется список рефлексов из файла.

= 0 список рефлексов автоматически создается, исходя из пространственной группы.
= 1 список hkl и кратность отражения читается из имя.hkl файла.
= есть другие возможности

Npr – задает вид профильный функции.

= **5** псевдо-Войт функция
= **7** псевдо-Войт в приближении TCH. Наиболее универсальная функция, для которой разработан аппарат использования инструментальной функции при определении микроструктурных параметров.
= много других функций.

ATZ – коэффициент для вычисления процентного содержания данной фазы.

$ATZ= Z*M_w*f^2/t$

Z – число формульных единиц в ячейке
M_w – молекулярный вес
f=1 если кратность атома определяется как отношение m/M (кратность частной позиции на кратность общей)
t Бриндли коэфициент. Если разные фазы не сильно различаются по степени поглощения рентгеновских лучей, то t=1

More - если =1, то за данной строкой вводится новая строка кодов.

Следующая строка

P m 3 m <= символ пространственной группы

Следующая строка

! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model

Scale - Шкальный фактор.
Shape1 – профильный параметер η (если Npr = 4,5) и m (если Npr=6). При Npr =7 не используется.
Bov - общий тепловой параметер молекулы в $Å^2$.
Str1 Str2 Str3 - параметры напряжения, определяемые через подпрограмму STRAIN. Если Str = 1, все Str1,2,3 приравниваются нулю.
Strain-Model – Целое число, которое задает **модель** расчета напряжения.

Следующая строка

! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model

U, V, W – уточняемые параметры, определяющие изменение полуширины пика с изменением угла Θ.

X – изотропный вклад лоренциана в расчет напряжения частиц. Npr=7.
Y - изотропный вклад лоренциана в расчет размера частиц. Npr=7.
GauSiz - изотропный вклад гауссиана в расчет размера частиц.
LorSiz – анизотропный вклад лоренциана в размер частиц. Функция F вычисляется попрограммой SIZEF и зависит от параметра LorSiz и hkl.
Size-Model - Различные F-функции выбираются в зависимости от значения Size-Model

Следующая строка

! a b c alpha beta gamma - параметры элементарной ячейки.

Следующая строка

! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4

! Pref1 Pref2 - параметры, определяющие преимущественную ориентацию.
A1, PA2, PA3, PA4 – параметры, влияющие на аппроксимацию ассиметричных пиков. Применяется для отражений, которые находятся при угле Θ меньше заданного (см. кодовое слово AsymLim)

Мы рассмотрели достаточно много инструкций, управляющих работой программы FullPROF. Нет необходимости их запоминать. Гораздо важнее знать, за какими инструкциями могут скрываться важные для реализации ваших намерений значения параметров. Другими словами, при работе с программой необходимо иметь четкие представления о том, чего вы хотите достичь, обращаясь к программе FullPROF.

Если информации, изложенной в данном пособии, не достаточно, то следует обратиться к всеобъемлющей инструкции, написанной автором программы и расположеной в директории DOCs (автоматически создается при установке программы FullPof)

Обратимся вновь к **имя.pcr** файлу **10a_1**, созданному программой DICVOL. Заменим необходимые параметры, пользуясь вышеизложенными понятиями, и запустим программу FullPprof. Какие параметры пришлось заменить? Прежде всего, следует заменить пространственную группу Pm3m на Fd3m. Затем заменим профильную функцию **Npr** с 5 на 7, что соответствует замене профильной функции p-Войта на профильную функцию TCH. Управление кодами (вместо автоматического) возьмем в собственные руки, заменив **Aut** с 1 на 0. Заменим также параметр **Pcr** с 1 на 2 и, таким образом, уточненные данные всегда будут переписыватся в новый файл с расширением ***.new**. Эта замена чрезвычайно полезна, поскольку при одновременном уточнении нескольких коррелирующих параметров значения последних могут принять неразумные значения, что приводит к неуправляемому процессу разброса и остальных параметров, и вся процедура уточнения пропадает. Чтобы не возвращаться к уточнению с самого начала, а иметь возможность вернуться к точке, с которой начался разброс, разумно образовывать файл с уточненными данными (имя.new), при этом исходные параметры оставляя не тронутыми. Если после очередного этапа уточнения все в порядке, то для дальнейшего уточнения обращайтесь к файлу **имя.new.** Программа запросит разрешения переименовать данный файл в имя.pcr и продолжит работу, создав после прохождения заданного (NCY) количества циклов уточнения новый файл **имя.new**.

10г) В какой последовательности следует проводить уточнение параметров?

Если речь идет о уточнении по Ле Бейлу (4), то последовательность может быть следующей:

1) Уточнение нулевой точки детектора.
2) Параметры фона (при использовании полинома – в начале коэффициенты 1-го или, максимум, второго порядка).
3) Параметры ячейки.
4) Профильные параметры.
5) Микроструктурные параметры.

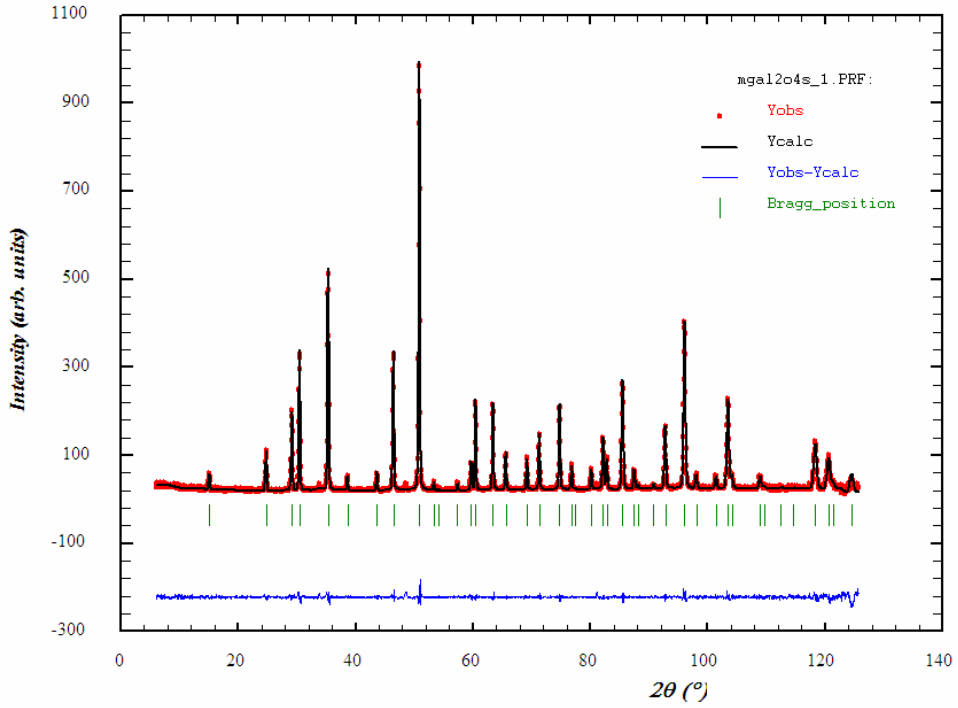
При уточнении по Ритвельду после пункта 3 следует уточнить позиционные параметры атомов, а начинать уточнение необходимо с уточнения шкального (кодовое слово Scale) фактора.

В конце уточнения файл 10a_1 выглядит следующим образом:

```
COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      1.923
! Files => DAT-file: MgAl2O4s,  PCR-file: mgal2o4s_1
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1    7    1    48    2    0   1      1     0    0   1    0    0    0     0    0    0     0    0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0    0    1    0     2    0    4     0   0     3   1     0     0    -2    0     0     0
!
! lambda1 Lambda2    Ratio    Bkpos    Wdt    Cthm     muR   AsyLim   Rpolarz ->Patt# 1
 1.227000 1.227000    1.0000   40.000  7.0000  0.0000  0.0000   30.00    0.0000
!
!NCY  Eps  R_at  R_an  R_pr  R_gl     Thmin      Step      Thmax    PSD    Sent0
 10     0.30  1.00   1.00   1.00   1.00     6.0000   0.050000   125.7000   0.000   0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev)   Background  for Pattern#  1
      8.250      31.667      11.000
     10.200      25.353      21.000
     11.700      24.634      31.000
   ........................................
     122.700      23.422     471.000
    123.450      15.090     481.000
!
! Excluded regions (LowT  HighT) for Pattern#  1
      0.00       4.56
    131.19     180.00
!
!
    56    !Number of refined parameters
!
!  Zero    Code    SyCos    Code   SySin    Code  Lambda     Code MORE ->Patt# 1
  0.00484  491.0  0.00000    0.0  0.00000    0.0 0.000000    0.00   0
!-------------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   1  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:     0.03
!-------------------------------------------------------------------------------
 phase 1:
!
!Nat    Dis    Ang   Pr1   Pr2   Pr3   Jbt   Irf   Isy    Str     Furth      ATZ    Nvk    Npr    More
  0       0       0    0.0   0.0     1.0   2     2     0      0        0        0.000    0       7        0
!
```

```
F d 3 m                <--Space group symbol
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale      Shape1     Bov     Str1     Str2     Str3   Strain-Model
 0.10000E-03  0.25000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000      0
    0.00000    0.000    0.000    0.000    0.000    0 .000
!      U              V            W            X            Y          GauSiz     LorSiz     Size-Model
  0.177609   -0.228261   0.112883   0.117165   0.000000   0.000000   0.000000      0
   511.000     521.000     501.000    531.000     0.000      0.000      0.000
!    a        b        c       alpha     beta      gamma     #Cell
  8.083107  8.083107  8.083107  90.000000  90.000000  90.000000
 541.00000 541.00000 541.00000   0.00000   0.00000   0.00000
!  Pref1    Pref2         Asy1     Asy2      Asy3     Asy4     S_L     D_L
 1.00000  0.00000  0.07380  0.02611  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
    0.00     0.00       551.00   561.00    0.00     0.00     0.00     0.00
!  2Th1/TOF1    2Th2/TOF2  Pattern # 1
     6.000     125.700      1
```

и соответствует разложению:



Заметим, что дифрактограмма не сложная, с устойчивым фоном. В таких случаях лучше задать фон полиномом, а не по точкам, как это сделано выше.

Как задать фон полиномом?

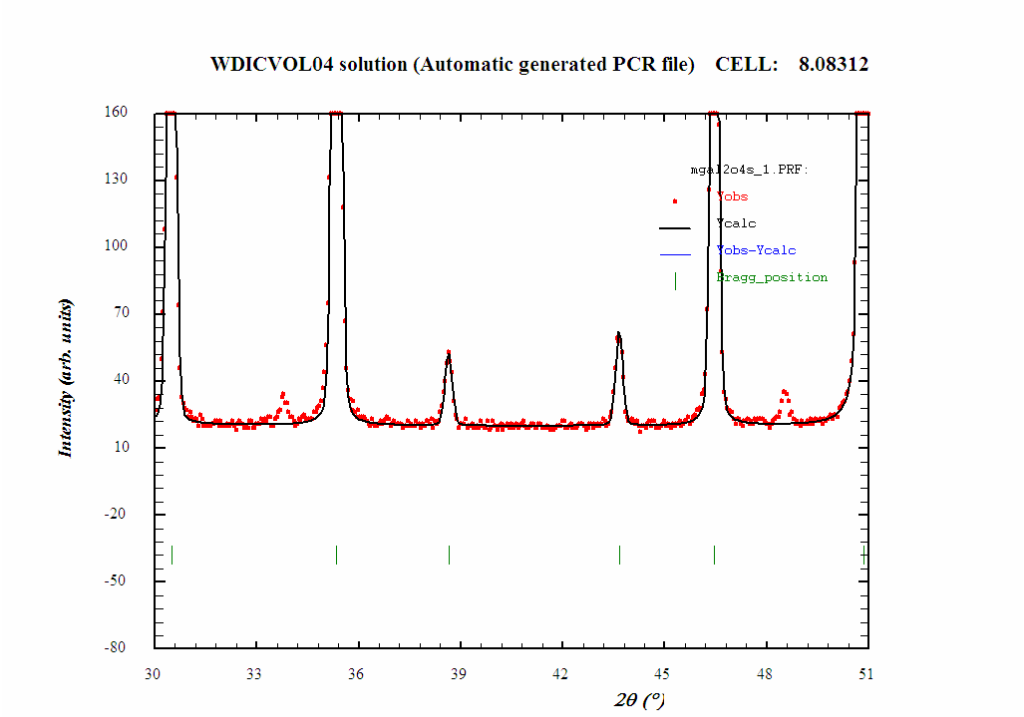
Для этого заменим значение кодового слова **NBA** на 0. Уберем из файла имя.pcr всю информацию, описывающую фон по точкам (то есть угол и интенсивность), и после строки, начинающейся кодом **zero,** вставим значения коэффициентов полинома (например, полином 6-го порядка будет содержать 6 позиций для уточняемых коэфициентов и, соответственно, шесть позиций для кодов – уточнять-не уточнять). Сам файл после уточнения будет выглядеть следующим образом:

10a_1r

```
COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      2.138
! Files => DAT-file: MgAl2O4s,  PCR-file: mgal2o4s_1
!Job  Npr  Nph  Nba  Nex  Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1    7    1    0    2    0   1    1    0   0   1   0    0    0    0    0    0    0    0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0   0   1   0   2   0   4   0   0   3   1   0   0 -2   0   0   0
!
! lambda1 Lambda2    Ratio    Bkpos    Wdt    Cthm     muR   AsyLim   Rpolarz ->Patt# 1
 1.227000 1.227000  1.0000   40.000 17.0000  0.0000  0.0000   30.00    0.0000
!
!NCY  Eps  R_at  R_an  R_pr  R_gl    Thmin      Step      Thmax    PSD    Sent0
 10  0.30  1.00  1.00  1.00  1.00     6.0000   0.050000   125.7000   0.000   0.000
!
! Excluded regions (LowT  HighT) for Pattern#  1
      0.00       4.56
    131.19     180.00
!
!
    12    !Number of refined parameters
!
!  Zero      Code    SyCos    Code    SySin    Code     Lambda     Code MORE ->Patt# 1
  0.00476     51.0    0.00000    0.0   0.00000     0.0     0.000000     0.00     0
!   Background coefficients/codes  for Pattern#  1
  20.001      -0.74979     5.2222     -2.2174      0.0000      0.0000
   11.000      21.000       31.000       41.000       0.000       0.000
!-----------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   1  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:     0.02
!-----------------------------------------------------------------------------
 phase 1:
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth       ATZ    Nvk Npr More
  0   0   0 0.0 0.0 1.0   2   2   0   0   0         0.000   0   7   0
!
F d 3 m                <--Space group symbol
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale       Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3   Strain-Model
 0.10000E-03   0.25000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000       0
    0.00000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000
!      U           V              W           X             Y        GauSiz   LorSiz     Size-Model
  0.168181  -0.222909   0.111187   0.1282       0.0000    0.000000    0.000000      0
    81.000     71.000      61.000       91.000       0.000      0.000      0.000
!    a              b            c           alpha         beta          gamma      #Cell Info
  8.083117   8.083117   8.083117  90.000000  90.000000  90.000000
  121.00000  121.00000  121.00    0.00000    0.00000    0.00000
!  Pref1       Pref2       Asy1     Asy2     Asy3     Asy4      S_L      D_L
  1.00000  0.00000  0.07683    0.02765  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
    0.00       0.00        101.00   111.00     0.00     0.00     0.00     0.00
!  2Th1/TOF1    2Th2/TOF2  Pattern # 1
     6.000     125.700       1
```

10e) Как проводить полнопрофильное разложение спектра при наличии нескольких фаз?

Если внимательно посмотреть на дифрактограмму **MgAl2O4s** , то мы заметим наличие в ней небольших максимумов, котрые не относятся к структуре **$MgAl_2O_4$.** Увеличенный фрагмент данной дифрактограммы:



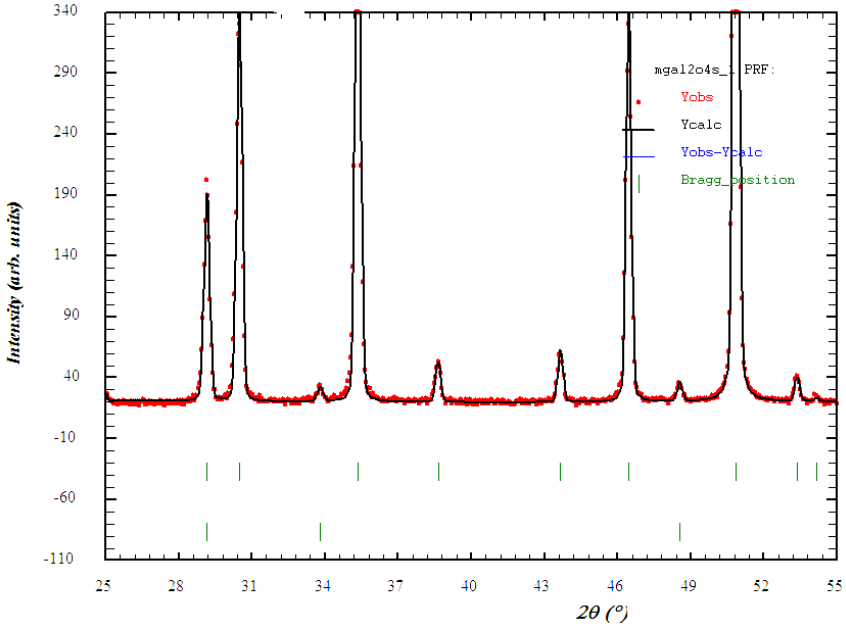
Нетрудно установить, исходя из процедуры синтеза образца и базы структурных данных, что данные пики относятся к оксиду магния MgO. Для того чтобы ввести данные по оксиду магния в файл **имя.pcr,** проще всего продублировать информацию, записанную для фазы 1, и затем заменить пространственную группу для MgO –Fm3m, обнулить значения параметра **IRF** , **Nph** – количество фаз с единицы заменить на 2, и в итоге после уточнения файл будет выглядеть следующим образом:

Файл 10e_1

```
COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      1.705
! Files => DAT-file: MgAl2O4s,  PCR-file: mgal2o4s_1
!Job  Npr  Nph  Nba  Nex  Nsc  Nor  Dum  Iwg  Ilo  Ias  Res  Ste  Nre  Cry  Uni  Cor  Opt  Aut
  1    7    2    0    2    0    1    1    0    0    1    0    0    0    0    0    0    0    0
!
!Ipr  Ppl  Ioc  Mat  Pcr  Ls1  Ls2  Ls3  NLI  Prf  Ins  Rpa  Sym  Hkl  Fou  Sho  Ana
  0    0    1    0    2    0    4    0    0    3    1    0    0   -2    0    0    0
!
! lambda1 Lambda2   Ratio   Bkpos    Wdt    Cthm     muR    AsyLim    Rpolarz ->Patt# 1
 1.227000 1.227000   1.0000  40.000   23.0000  0.0000   0.0000   30.00     0.0000
!
!NCY  Eps    R_at   R_an   R_pr   R_gl    Thmin     Step     Thmax    PSD   Sent0
 10   0.30   1.00   1.00   1.00   1.00    6.0000  0.050000  125.7000  0.000  0.000
!
! Excluded regions (LowT  HighT) for Pattern#  1
      0.00      4.56
    131.19    180.00
!
```

```
!
    16   !Number of refined parameters
!
! Zero   Code   SyCos   Code  SySin   Code  Lambda    Code MORE ->Patt# 1
  0.00459  11.0  0.00000   0.0  0.00000   0.0 0.000000   0.00   0
!   Background coefficients/codes  for Pattern#  1
  19.718   -0.74673     5.7005    -2.4987     0.0000     0.0000
    21.000     31.000     41.000     51.000     0.000     0.000
!-----------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   1  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:     0.03
!-----------------------------------------------------------------------------
 phase 1:
!
!Nat   Dis   Ang   Pr1  Pr2  Pr3   Jbt   Irf   Isy   Str   Furth      ATZ    Nvk   Npr More
  0      0      0    0.0   0.0   1.0    2      2     0      0       0        0.000      0       7      0
!
F d 3 m                <--Space group symbol
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale       Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3   Strain-Model
 0.10000E-03   0.25000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000      0
    0.00000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000
!      U            V            W            X            Y         GauSiz     LorSiz     Size-Model
  0.166706  -0.220467   0.110405   0.127868   0.000000   0.000000   0.000000    0
   81.000      71.000        61.000       91.000      0.000      0.000        0.000
!    a              b              c            alpha      beta          gamma      #Cell Info
  8.083118   8.083118   8.083118  90.000000  90.000000  90.000000
   0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
!  Pref1    Pref2       Asy1     Asy2       Asy3     Asy4      S_L      D_L
  1.00000  0.00000  0.10390  0.03688  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
    0.00     0.00         111.00   121.00     0.00       0.00     0.00     0.00
!-----------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   2  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:     0.54
!-----------------------------------------------------------------------------
MgO
!
!Nat   Dis   Ang   Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth       ATZ    Nvk Npr More
  0      0      0      0.0  0.0 1.0   2    2    0   0       0          0.0          0    7      0
!
F m 3 m                <--Space group symbol
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale       Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3   Strain-Model
 0.11388E-04   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000      0
    0.00000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000
!      U            V            W            X             Y         GauSiz   LorSiz     Size-Model
  0.166703    -0.22047    0.11045    0.129000       0.0        0.000000   0.000000    0
    81.000       71.000       61.000       91.000        .000      0.000         0.000
!    a              b              c            alpha        beta          gamma      #Cell Info
  4.220586   4.220586   4.220586    90.000000  90.000000  90.000000
 101.00000  101.00000  101.00000    0.00000    0.00000    0.00000
!  Pref1    Pref2      Asy1     Asy2     Asy3     Asy4      S_L      D_L
  1.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
    0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
!  2Th1/TOF1    2Th2/TOF2  Pattern # 1
     6.000     125.700      1
```

Фрагмент уточненной дифрактограммы выглядит следующим образом:



Штрихами по оси 2Θ показаны теоретически расчитанные (из параметров ячейки, пространственной группы, длины волны излучения) положения максимумов отражений для основной фазы и MgO (во втором ряду).

В приведенном выше файле **10e_1** синим цветом отмечены коды, значения которых мы изменили при переходе от файла, автоматически созданного программой DICVOL при определении параметров элементарной ячейки (**10a_1**), а красным – параметры, которые мы уточняли. Как видно, несмотря на общий устрашающий вид входного файла, количество параметров, с которыми нам пришлось работать при решении задачи профильного разложения двухфазной порошковой дифрактограммы, относительно небольшое. Все уточняемые параметры и стандартные отклонения к ним записываются в выходной файл **имя.out.**
В завершение уточнения двухфазного образца отметим важные моменты.
Когда мы вводим вторую фазу, желательно задать для начала количество уточняемых параметров равным нулю, кодовое слово **Irf** - также равным нулю для обеих фаз и прогнать несколько циклов уточнения. И лишь потом провести уточнение параметров в порядке, указанном выше.
В действительности, у каждого исследователя в процессе наработки опыта появляется свое ‘know how’ как оптимальным образом проводить полнопрофильное уточнение**. Из общих правил:** следует отслеживать визуально, к каким результатам привело введение в цикл уточнения того или иного нового параметра. Если сходимости экспериментальных и теоретических спектров не наблюдается, то необходимость введения данного параметра в уточнение под большим вопросом. Чем меньше уточняемых параметров приводит к желаемому результату – тем лучше. Кроме визуального анализа процесса уточнения существуют и математические критерии согласия теории и эксперимента, которые всегда присутствуют при уточнении, высвечиваются на мониторе в процессе уточнения и записываются в файл **имя.out**.

10ж) Критерии согласия теоретического и экспериментального дифракционных спектров.

1) ***Визуальный.***
2) ***Математические.***

В процессе полнопрофильного уточнения нижеприведенные критерии приводятся как на экране монитора, так и в файлах с расширением имя.sum, имя.out; Естественно, что, чем лучше уточнение, тем ниже значения критериев (**GOF стремится к 1).**

$\mathbf{R_p} = 100*\sum|Y_{oi} - Y_{ci}| / \sum Y_{oi}$, где Y_{oi} наблюдаемые, Y_{ci} - вычисленные

$Y_{ci} = \sum S \sum I_h \, \Omega(T_i - T_h) + B_i$

$I_h = \{LAPCF^2\}$, где S- шкальный фактор, L-фактор Лоренца и поляризационный фактор, F - структурный фактор, A- поправка на поглощение, P- учет преимущественной ориентации, Ω - профильная функция

B-фон.

$\mathbf{R_{wp}} = 100*[\sum w_i |Y_{oi} - Y_{ci}|^2 / \sum Y_{oi}^2]^{1/2}$

$\mathbf{R_w exp} = 100*[\sum |n - p| / \sum w_i Y_{oi}^2]^{1/2}$ n - число уточняемых параметров;

p- число точек, участвующих в уточнении

GOF (S) $= R_{wp}/R_{exp}$

$\chi^2_v = [R_{wp}/R_{exp}]^2 = S^2$ ($\chi^2_v = \chi^2/(n-p)$; $\chi^2 = \sum w_i[Y_{oi} - Y_{ci}(\alpha)]^2$, где $w_i = 1/\sigma_i^2$

$\alpha = (\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3\ \alpha_4 \ldots\ \alpha_p)$-вектор параметров

$\mathbf{R_b} = 100*\sum|I_{o,h} - I_{c,h}| / \sum|I_{o,h}|$ $I_{obs,\mathbf{h}} = I_{calc,\mathbf{h}}*[\Omega(T_i - T_h)(Y_{oi} - B_{oi}| / \sum(Y_{ci} - B)]$

вычисляется из формулы Ритвелда (B-фон, Ω – профильная функция

$\mathbf{R_f} = 100*\sum|F_{o,h} - F_{c,h}| / \sum|F_{o,h}|$, $F_{o,h} = (I_{obs,h} / L_h)^{1/2}$, L_h – включает фактор Лоренца, и поляризационный фактор.

10з) Как получить набор структурных факторов, исходя из уточненных интегральных интенсивностей?

Для решения некоторых задач иногда необходимо из интегральных интенсивностей получить набор структурных факторов. Полученные структурные факторы могут использоваться для решения структуры методами, применяемыми в монокристальной дифрактометрии или использоваться при уточнении структурных позиционных и тепловых параметров атомов. При высокой сингонии и небольшом количестве уточняемых параметров использование структурных факторов особенно бывает эффективно при уточнении заселенности позиций атомов, учитывая, что решение подобной задачи методом Ритвельда - весьма сложная задача, поскольку параметры заселенности коррелируют не только с тепловыми, но и профильными параметрами.

В программе FullProf файл структурных факторов **имя.fou** (формат, пригодный для программы SHELX) создается автоматически, если задать значение кодового слова **Fou** равным 2 (создается также файл **имя.ins** – входной файл для программы **SHELXS** (3)).

Кодовое слово **Fou** находится в строке

!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

```
Phase no.:   1  phase 1:
  1   1   1   22.15    0.00
  2   2   0   43.72    0.00
.................................................
  3   1   1   43.89    0.00
 8   6   6   57.80    0.02
 10   6   0   57.80    0.02
 Phase no.:   2 MgO
  1   1   1  153.76    0.00
  2   0   0  101.15    0.06
  2   2   0  105.44    0.03
.........................................
  4   4   2   64.09    0.14
  6   0   0  128.18    0.29
```

Если же вы хотите получить квадраты структурных факторов, то следует задать кодовое слово **HKL** (см. командную строку выше) равным **4** и выходной файл **имя.hkl** будет создан в виде

```
>Phase no.:   1  phase 1:          58 reflections, N&T:       0    0.00
!  SPGR: F d 3 m;  CELL:     8.08312     8.08312     8.08312    90.00000    90.00000    90.00000
!  (3i4,2f12.4,i4,3f8.4)  1.2270   0   0
  1   1   1     491.3183      27.2771   1
  2   2   0    1915.3835      45.8978   1
  3   1   1    1999.2762      26.7893   1
.............................................................
 10   6   0    3517.6028     326.3268   1
>Phase no.:   2 MgO              15 reflections, N&T:       0    0.00
!  SPGR: F m 3 m;  CELL:     4.22054     4.22054     4.22054    90.00000    90.00000    90.00000
! (3i4,2f12.4,i4,3f8.4)   1.2270   0   0
  1   1   1   21906.0664     435.1816   1
  2   0   0   10265.8721     759.8724   1
  2   2   0   11159.4424     581.5773   1
.................................................................
  6   0   0   21118.1152    1873.2832   1
```

Где после индексов идут квадраты структурных факторов.

10и) Как проводить уточнение по методу Ритвельда?

Начнем с конца, то есть, представим себе, как выглядит файл **имя.pcr** (**10и**_1) **после** проведения процедуры уточнения по Ритвелду двухфазного образца **MgAl2O4s,** и сравним его с предыдущим файлом **10е_1**, который отражает уточнение двухфазного образца по Ле-Бейлу.

Файл 10и_1

```
COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      1.498
! Files => DAT-file: MgAl2O4s,  PCR-file: mgal2o4s_1
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
   1   7   2   0   2   0   1   1   0   0   1   0   0   0   0   0   0   0   0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
   0   0   1   0   2   0   4   0   0   3   1   0   0   4   2   0   0
!
! lambda1 Lambda2    Ratio    Bkpos    Wdt    Cthm     muR   AsyLim   Rpolarz
->Patt# 1
 1.227000 1.227000  1.0000   40.000 23.0000  0.0000  0.0000   30.00    0.0000
```

```
!
!NCY  Eps  R_at  R_an  R_pr  R_gl     Thmin       Step       Thmax    PSD
Sent0
 10  0.30  1.00  1.00  1.00  1.00      6.0000   0.050000   125.7000   0.000
0.000
!
! Excluded regions (LowT  HighT) for Pattern#  1
        0.00        4.56
      131.19      180.00
!
!
      17    !Number of refined parameters
!
!  Zero     Code     SyCos     Code    SySin     Code    Lambda     Code MORE
  0.00505   151.0  0.00000     0.0  0.00000     0.0  0.000000    0.00    0
!   Background   coefficients/codes   for Pattern#  1
  19.392    -0.47944      6.2147     -2.5395      0.0000      0.0000
   51.000      61.000      71.000      81.000       0.000       0.000
!-------------------------------------------------------------------------
---
!  Data for PHASE number:   1  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:     3.39
!-------------------------------------------------------------------------
---
 phase 1:
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth       ATZ    Nvk Npr More
   5   0   0 0.0 0.0 1.0   0   0   0   0   0     456151.938   0   7   0
!
F d 3 m                  <--Space group symbol
!Atom   Typ       X        Y        Z     Biso       Occ     In Fin N_t Spc
/Codes
MgA    MG      0.12500  0.12500  0.12500  0.29228   0.67407   0   0   0    0
                 0.00     0.00     0.00    21.00     11.00
AlA    AL      0.12500  0.12500  0.12500  0.29228   0.32593   0   0   0    0
                 0.00     0.00     0.00    21.00    -11.00
AlB    AL      0.50000  0.50000  0.50000  0.29228   1.72905   0   0   0    0
                 0.00     0.00     0.00    21.00     11.00
MgB    MG      0.50000  0.50000  0.50000  0.29228   0.27095   0   0   0    0
                 0.00     0.00     0.00    21.00    -11.00
O      O       0.26105  0.26105  0.26105  0.65807   3.99974   0   0   0    0
                41.00    41.00    41.00    31.00      0.00
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale        Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3   Strain-Model
 0.21237E-04   0.25000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000       0
     0.00000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000
! U      V        W       X       Y      GauSiz   LorSiz    Size-Model
0.1731 -0.189   0.090   0.000   0.062   0.000   0.00    0
  91.0  101.0   111.000  0.000 121.000   0.000   0.00
!     a          b         c        alpha      beta       gamma      #Cell
Info
   8.083132   8.083132   8.083132  90.000000  90.000000  90.000000
  161.00000  161.00000  161.00000    0.00000    0.00000    0.00000
!  Pref1    Pref2      Asy1     Asy2     Asy3     Asy4      S_L      D_L
  1.00000  0.00000  0.07337  0.02636  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
     0.00     0.00   131.00   141.00     0.00     0.00     0.00     0.00
!-------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   2  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:     8.90
!-------------------------------------------------------------------------
MgO
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth       ATZ    Nvk Npr More
   2   0   0 0.0 0.0 1.0   0   0   0   0   0      92861.344   0   7   0
!
F m 3 m                  <--Space group symbol
```

```
!Atom   Typ       X        Y        Z     Biso       Occ     In Fin N_t Spc
/Codes
MgA    MG      0.00000  0.00000  0.00000  0.29228   0.50000   0   0   0    0
                  0.00     0.00     0.00     21.00      0.00
O      O       0.50000  0.50000  0.50000  0.65807   0.50000   0   0   0    0
                  0.00     0.00     0.00     31.00      0.00
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale        Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3   Strain-Model
 0.11245E-04   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000        0
     0.00000     0.000     0.000     0.000     0.000     0.000
!      U      V      W      X      Y    GauSiz LorSiz    Size-Model
   0.1715 -0.1831   0.094 0.000  0.062  0.000   0.000000    0
    91.0     101.0 111.0   0.000  121.0  0.000   0.000
!   a         b         c        alpha      beta       gamma      #Cell Info
 4.220647  4.220647 4.220647   90.000000  90.000000  90.000000
  171.00   171.00   171.00000   0.00000    0.00000    0.00000
!  Pref1    Pref2      Asy1     Asy2     Asy3     Asy4      S_L      D_L
  1.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
!  2Th1/TOF1    2Th2/TOF2  Pattern # 1
       6.000     125.700       1
```

Различия есть, но их немного. Отметим голубым цветом кодовые слова, значения которых мы изменили, а красным – параметры, которые уточняли. Мы видим, что отличий в значениях кодовых слов всего несколько, а именно: **Nat , Jbt, Irf. Nat** - количество атомов (5 и 2, для 1-ой и 2-ой фазы, соответственно). **Jbt =0** (фаза обрабатывается по Ритвельду); **Irf =0** –список рефлексов автоматически генерируется из пространственной группы.) Если **Nat** не равно нулю, то после пространственной группы необходимо ввести строку с координатами атомов, а именно

!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc где,

Atom , Typ - имя атома и символ атома (из периодической системы)
X Y Z Biso – координаты атомов X,Y,Z и изотропная тепловая поправка
Occ – заселенность позиции (физическая заселенность*кратность позиции в соответствии с симметрией; Occ – может быть также нормализована к общей позиции в данной пространственной группе).

In, Fin – порядковый номер первого и последнего оператора симметрии, действующих на атом (обычно эта опция используется, когда оператор использует собственные элементы симметрии. Если In, Fin =0, то все операторы симметрии применяются к данному атому
N_t – Atom type
=0 изотропный атом.
=2 анизотропный атом.
=4 форм – фактор данного атома вычисляется отдельной процедурой
Spc – число связей атома (редко используется).

Последовательность уточнения.

В файл **10e_1** (уточнение по Ле-Бейлу) мы вставили в соответствующие позиции координаты атомов и заменили значения трех кодовых слов. (Уточненными в хорошем приближении являются профильные параметры и параметры полинома, определяющие фон). Наши дальнейшие действия -

1) Зададим число уточняемых параметров равным нулю и проведем цикл уточнения.
2) Затем необходимо уточнить шкальные факторы обеих фаз.

3) Уточним позиционные параметры атома кислорода первой фазы (остальные атомы в частном положении). При этом обратите внимание, что, поскольку кислород первой фазы находится в позиции **xxx,** то и коды, управляющие уточнением, должны быть одинаковы, например 51. 51. 51.
4) Тепловые изотропные параметры. Примем во внимание, что Mg и Al занимают эквивалентные позиции, поэтому им можно задать одинаковые тепловые параметры, то есть коды управления уточнением должны быть одинаковыми. Шкальный фактор при этом не должен уточняться ввиду корреляции.
5) Заселенности атомов с учетом смешивания атомов магния и алюминия в одинаковых позициях.

Поскольку уточнение устойчивое, можно задать окончательное уточнение всех параметров одновременно (смотри окончательный файл **10и_1)**

10к) Как оценить процентное содержание вещества в многофазном образце?

Обратим внимание, что, в отличие от обработки по Ле-Бейлу, при обработке дифрактограммы по Ритвельду автоматически вычисляется параметр **ATZ** (смотри толкование данного параметра выше). То есть автоматически вычисляется (в предположении приблизительно одинаковой поглощающей способности обоих образцов) их процентное содержание. Результат можно посмотреть в файле **имя.out** (98.5 и 1.5% соответственно, содержание 1-ой и 2-ой фазы в образце).

10л) Как использовать инструментальную функцию при определении микроструктурных параметров образца?

Данную процедуру мы будем представлять на основе дифрактограммы **MgAl2O4b.dat** из директории **MgAl2O4b.**

Вызовем файл **MgAl2O4b.dat** на экран монитора, предварительно очистив монитор от других дифрактограмм.

Инструментальную функцию мы создали (см. раздел 9а) на основе дифрактограммы **MgAl2O4s.dat,** предполагая, что в данном образце отсутствует уширение, вызываемое размерами частиц или напряжением. Файл инструментальной функции (мы назвали его **mgal.irf**) должен находиться в той же директории, что **и имя.dat и имя.pcr**. Название инструментальной функции размещается в вводном файле **имя.pcr после** строки

!Job Npr Nph Nba.....

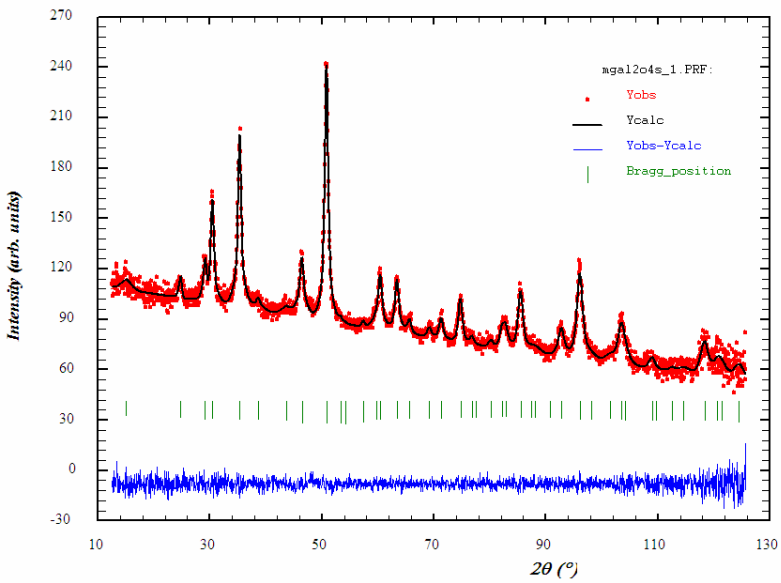
Кроме того, необходимо указать, в каком формате выполнена инструментальная функция. Для этого используется кодовое слово **Res,** которое должно принять значение, равное **4** для формата инструментальной функции, созданной программой WinPLOTR.

Далее для проведения расчета микроструктурных параметров необходимо значения параметров **! U V W** задать нулями и провести уточнение, используя

X Y GauSiz LorSiz Size-Model :

Файл 10л_1

```
COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =     0.9311
! Files => DAT-file: MgAl2O4b,  PCR-file: mgal2o4s_1
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  1   7   1   0   2   0   1   1   0   0   1   4   0   0   0   0   0   0   0
!
!  Resolution file for Pattern#   1
mgal.irf
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0   0   1   0   2   0   4   0   0   3   1   0   0   4   2   0   0
!
! lambda1 Lambda2    Ratio    Bkpos    Wdt      Cthm     muR   AsyLim   Rpolarz ->Patt# 1
 1.227000 1.227000  1.0000   40.000   26.0000  0.0000  0.0000   30.00    0.0000
!
!NCY  Eps  R_at  R_an  R_pr  R_gl    Thmin      Step      Thmax      PSD    Sent0
 10     0.30  1.00   1.00    1.00  1.00     6.0000   0.050000   125.7000   0.000   0.000
!
! Excluded regions (LowT  HighT) for Pattern#  1
      0.00       12.56
    131.19      180.00
!
!
    10    !Number of refined parameters
!
!  Zero      Code    SyCos     Code   SySin     Code   Lambda     Code MORE ->Patt# 1
  0.00305  101.0    0.00000    0.0    0.00000    0.0    0.000000      0.00     0
!   Background coefficients/codes  for Pattern#  1
  94.168    -21.892    -0.83213     0.55164      1.2120    -0.51057
    21.000      31.000      41.000      51.000      0.000      0.000
!-------------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   1  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:     0.38
!-------------------------------------------------------------------------------
 phase 1:
!
!Nat   Dis Ang   Pr1 Pr2 Pr3   Jbt  Irf  Isy  Str  Furth      ATZ    Nvk  Npr  More
  0       0    0      0.0 0.0 1.0    2    2    0     0    0           0.0         0     7      0
!
F d 3 m                <--Space group symbol
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale       Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3   Strain-Model
 0.21237E-04   0.25000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000       0
  0.00000          0.000      0.000      0.000       0.000      0.000
!      U            V            W            X            Y        GauSiz     LorSiz    Size-Model
   0.000000   0.000000   0.000000   0.467678   0.000000   0.144372   2.601576       1
     0.000      0.000        0.000       11.000        0.000      61.000       91.000
!     a         b         c        alpha      beta       gamma      #Cell Info
   8.082870   8.082870   8.082870  90.000000  90.000000  90.000000
    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
!  Pref1    Pref2      Asy1         Asy2       Asy3      Asy4      S_L      D_L
  1.00000  0.00000  0.15630  0.06673  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
    0.00     0.00       71.00       81.00      0.00       0.00       0.00       0.00
  1.0000  1.0000  1.0000          Platelet-Needle vector (Size)
```



При использовании инструментальной функции автоматически создается файл с расширением имя.**mic**, который содержит разнообразную информацию о каждом пике дифрактограммы и, в том числе, микроструктурные параметры образца, которые для приведенного выше уточнения -

Средний размер частиц (Å): 107.29 (3.68)

Напряжение(%*10^4): 15.0541 (0.0438)

Отметим, что значение (3.68) - не ошибка, а максимальное отклонение от среднего, отражающее степень анизотропии формы кристаллов.

Файл, содержащий микроструктурные характеристики, может быть представлен в виде графиков **Вильямсона-Холла** (12), которые весьма полезны для анализа особенностей микроструктурных параметров и для наглядного сравнения изменений при систематическом исследовании серии однотипных образцов. Для того, чтобы изобразить график на экране монитора, необходимо сделать следующее:

На **ИЛ лКМ** отселектируйте **file**, затем **open microstructural file**, затем **open FP_MIC file**.

Открывается ваша директория, в которой вы селектируете файл с расширением ***.mic**. В открывшемся окошке выбираете опцию ***Williamson-Hall plot**. На экране монитора возникает график в координатах d*---β*x1000(Å^{-1}), где β* = βcosθ/λ, β-интегральная ширина) d*=1/d (Å^{-1}).

10м) Как задавать модели, используемые программой FullProf, при учете анизотропии формы микрокристаллитов?

SPH-метод (Прежде чем проводить микроструктурные исследования, следует ознакомиться с Приложением 1 данной инструкции или, для более глубокого понимания, внимательно прочесть и изучить работу **Juan Rodríguez-Carvajal**
“Изучение микроструктурных эффектов методом порошковой дифрактометрии с использованием программы FULLPROF”. Данный файл с названием Microstructural effects.pdf является

приложением к даной методике или его можно извлечь из **FullProf Suite** Homepage , **Examples & Tutorials**).

Анизотропия формы кристаллитов может расчитываться с использованием феноменологической формулы Шерерра, которая рассматривает уширение, вызываемое размерами частиц, как линейную комбинацию сферических гармоник (SPH). Предполагается, что размер кристаллитов вносит вклад в лоренциан-компоненту функции псевдо-Войта. Вклад гауссиана может быть введен, используя параметр смешивания **η** (аналогично как это используется и для анизотропии напряжения).
Для работы программы по данному алгоритму необходимо задать в строке

```
!     U          V          W          X          Y      GauSiz     LorSiz   Size-Model
```

значение номера модели в зависимости от пространственной группы образца. Все возможные номера моделей для SPH процедуры приведены в **Приложении 2.** Кроме того необходимо обозначить в **имя.pcr** файле соответствующее количество позиций для значений сферических гармоник и соответствующее количество кодов, управляющих уточнением. Согласно **Приложению 2,** для образца **MgAl2O4b** нужно задать номер модели **17** и фрагмент *.pcr файла будет выглядеть после уточнения следующим образом:

```
-----------------------------------------------------------------------------------------------
!     U          V          W          X          Y      GauSiz     LorSiz   Size-Model

0.000000  0.000000     0.000      0.3609       0.0     0.021795   0.000000   17
    0.000     0.000     0.000      61.000     0.000     71.000      0.000
!    a        b        c       alpha     beta      gamma     #Cell Info
  8.082870  8.082870  8.082870  90.000000  90.000000  90.000000
   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000
! Pref1    Pref2     Asy1     Asy2     Asy3     Asy4     S_L      D_L
  1.00000  0.00000  0.10287  0.03820  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
    0.00     0.00    81.00    91.00     0.00     0.00     0.00     0.00
!  K00          K41          K61          K62          K81
  9.891170   0.784627    0.480156    0.000000   -1.626182
    11.00       21.00       31.00       0.00        41.00
```

Обратите внимание, в каком месте файла записываются коэффициенты сферических гармоник.

10н) Уширение пиков определенной группы индексов HKL.

Сочетание специфических дефектов и анизотропия формы кристаллитов имеют результатом уширение отдельных групп отражений. Например, уширены только рефлексы с четными индексами или индексами hkl различной четности. В программе **FullProf** существует значительное количество различных моделей, позволяющих учитывать подобные уширения в процессе определения микроструктурных параметров. Для использования этих моделей задается значение кодового слова от 2 до 13 (Смотри приложение 3). Например, если уширяются лишь рефлексы со значением hkl (00l),(0k0),(h00), (hk0), (h0l) and (0kl), то значение **Size-Model_**будет от 2 до 7, соответственно, (то есть для 00l – 2, для hk0 – 5 итд). Если заведомо известно, что частицы могут быть в форме иголки, то значение **Size-Model_** принимает значение **-1**, если пластина, то **1**. Следует также указать в соответствующей строке направление вектора, вдоль которого, например, наблюдается удлиннение частиц. **Файл 10л_1** содержит значение **Size-Model,** равное **1,** и указано, что данное уплощение ортогонально направлению **1 1 1**. Обратите внимание на место данной инструкции в файле.

Программа FullProf позволяет исследователю самому сформулировать группы отражений, для которых наблюдается уширение. Условия для индексов записываются в виде

$n_1h+n_2k+n_3l=nn_4+n_5$ n- произвольное число, а n_i – (1,...5), задаваемое оператором. Максимум **9** правил может быть задано пользователем для одной фазы. При этом значение **Size-Model** может принимать значение от **-2** до **-9**. Заданное число обозначает количество правил, задаваемых пользователем, минус один. Например, если вы задаете **одно** правило, то **Size-Model** задается **-2**, а форма записи правила может выглядеть, например, следующим образом (размещается в **имя.pcr** файле там же, где и выше упомянутый вектор направления **1 1 1**)

```
! hkl cond.   (n1.h + n2.k + n3.l=n n4 +/- n5)    Size-par      Code
  0   0   0      1        0      0      2      3          2.61440     31.000
  0   0   0      0        0      0      0      0          0.00000       0.000
```

При данной записи исследователь полагает учитывать уширения рефлексов с индексами, подчиняющимися правилу **h = 2n+3.**

11) Визаулизация формы кристаллитов

В заключение расмотрим еще одну, новую строку в имя.pcr файле в отношении тех ее параметров, которые позволяют провести **визуализацию формы кристаллитов** и учитывать **сдвиг о**тдельных рефлексов по отношению к рассчитанным на основе параметров элементарной ячейки.

Если в строке

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Np More

параметр **More** равен 1, то в командном имя.pcr файле должна присутствовать следующая за ней строка

```
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter  Brind   RMua    RMub    RMuc   Jtyp  Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
  5   0   0   0    0    0   1.00   0.00    0.00    0.0     0      3       0        0
```

Если задать **Jvi** равным **5**, то программа после цикла/ов уточнения создает файл с расширением **имя.bin**, который содержит данные о форме кристаллитов. Визаулизацию картики можно провести с помощью программы **Gfourier ,** встроенной в графический интерфейс **WinPLOTR.** Для того чтобы открыть файл с расширением **bin,** необходимо кликнуть на 10-ю иконку инструментальной линейки **WinPLOTR** (находится перед иконкой вызова **fullprof**). Таким образом вы вызываете **Gfourier.** Затем кликните на иконку **file** и, пользуясь браузером, выходите в нужную директорию и селектируете **имя.bin.** Появится черный экран с меню программы. Пользуясь выразительными картинками на инструментальной линейке программы, вы легко вызовете изображение формы кристалла и затем сохраните его в одном из предлагаемых форматов, например, ***.pdb.**

12) Как учесть сдвиг отдельных рефлексов.

В программе **FullProf** предусмотрены несколько возможностей для подобного учета. Остановимся на одной из них. Исследователь должен в явной форме задать индексы отражений, для которых подозревается сдвиг. Количество отражений, для которых предполагается сдвиг, необходимо задать в строке командного файла, именно, в виде значения кодового слова **Nsp_Ref**. Мы задали

```
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter  Brind   RMua    RMub    RMuc   Jtyp  Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
  5   0   0   0    0    0   1.00   0.00    0.00    0.0     0      3       0        0
```

количество специальных рефлексов **Nsp_Ref** равным **трем**. Соответственно, в явном виде должны быть заданы индексы трех отражений (1 0 1, 2 0 0, 0 1 0). Уточняться может Гаусcсиан и Лоренциан

(**D-HG^2 D-HL**), сдвиги уширения по отношению к инструментальной ширине, а также сдвиги **(Shift)** к вычисленному значению положения пика, исходя из параметров элементарной ячейки.

(Пример взят из работы Juan Rodríguez-Carvajal
"Изучение микроструктурных эффектов методом порошковой дифрактометрии"

. . . . . .

```
! Pref1    Pref2     Asy1     Asy2      Asy3     Asy4    S_L    D_L
0.00000 0.00000   0.07373   0.01902 0.00000 0.00000  0.00000 0.00000
0.00      0.00       251.00      241.00  0.00      0.00       0.00        0.00
! Special reflections:
! h   k   l   nvk   D-HG^2   Cod_D-HG^2   D-HL      Cod_D-HL   Shift     Cod_Shift
  1   0   1   0     0.00000      0.000          0.04417     551.000   -0.01236   561.000
  2   0   0   0     0.00000      0.000          0.03056     571.000   -0.00274   581.000
  3   0   1   0     0.00000      0.000          0.00759     591.000   -0.00119   601.000
```

Приложение 1.

Математические основы и используемая методика профильного анализа при расчете микроструктурных параметров.

Для моделирования профиля дифракционной картины широко используется функция псевдо-Войта (Voight), [***V(x)= ηL(x)+(1-η)G(x), где L(x) и G(x) функции Лоренца и Гаусса соответственно, η –коэффициет смешивания функций(вклад Лоренциана)***] с включением дивергенции по Фингеру (Finger L.W. (1998), J.Appl.Cryst,31,111)

$L(x)=a/(1+bx^2)$, $a=2/(\pi*H)$; $b=4/H^2$;

$G(x)=a*exp(-bx^2)$; $a=(2/H)*(ln2)^{1/2}$; $b=(4ln2)/H^2$

При уточнениии профиля минимизируется χ^2

$$\chi^2 = \sum\omega_i(Y^i_o-Y^i_c)^2/(N-P)$$

где суммирование по N-точкам, - вес ω $(1/\sigma(Y^i_o))$, Y_o,Y_c наблюдаемые и вычисленные интенсивности и P-число уточняемых параметров.

В итоге профиль каждой дифракционной линии характеризуется его FWHM (H) (ширина рефлекса на высоте половины интенсивности), η-эта компонентой, а также составляющими FWHM –H_G и H_L, которые вычисляются из аппроксимации параметров псевдо-Войт функции, функцией TCH (Thomson, Cox, and Hastings (1987), J. Appl.Cryst 20,79-83)

$H^5= H_G^5+c1H_G^4HL+ c2H_G^3H_L^2+c3H_G^2H_L^3+c4H_GH_L^4+c5H_L^5$

$\eta = c6(H_L/H)-c7(H_L/H)^2+c8(H_L/H)^3+$

Интегральные ширины β_G и β_L затем вычисляются как

$\beta_L = (1/2\pi)*H_L$; $\beta_G = 1/2H_G(\pi/\ln 2)^{1/2}$

а интегральная ширина функции Войта соответственно как

$\beta=\pi*(H/2)/[(\eta+(1-\eta)*(\pi*\ln 2)^{1/2}]$

Для дальнейшей обработки профиля в целях извлечения физических микроструктурных параметров необходимо исключить из профильной функции инструментальную составляющую. Для получения необходимых параметров инструментальной функции эта функция часто создается на основе дифрактограммы LaB_6. При этом предполагается, что инструментальная функция, как и функция образца, может быть описана сверткой функций Гаусса и Лоренца или, другими словами, может быть описана псевдо-Войт функцией. Тогда компоненты образца будут:

$H_G{}^2{}_{обр} = H_G{}^2{}_{набл}-H_G{}^2{}_{инстр}$

$H_{Lобр} = H_{Lнабл} – H_{Lинстр}$

Интегральная ширина образца вычисляется из β_G и β_L с использованием формулы De Keijser (J.Appl.Cryst.1982,15,308-311)

$\beta = \beta_G/[-1/2y*\pi^{1/2} +1/2(\pi*y^2 +4)^{1/2} – 0.234e^{(-2.176y)}]$ где $y = \beta_L /(\pi^{1/2}\beta_G)$

Кажущиеся размеры и напряжения в кристаллитах получаются из формулы Шеррера и Стокса, соответственно.

App_size = $1/\beta^*_s$ (Å) , где $\beta^* = \beta\cos\theta/\lambda$, $d^*=1/d$

Max_strain(%%) = ½ β^*_d /d^*_{hkl}

Бета-размер (β^*_s) получается из параметров вносящих вклад в FWHM

$H_{Gs}{}^2 = IG/COS^2\Theta$

$H_{LS} = (Y+F(Sz)/COS\Theta$

В свою очередь, бета-напряжение (β^*_d) получается из уточняемых параметров напряжения:

$H_{Gstr} = (U + [(1-\eta)DST]^2)*\tan^2\Theta$

$H_{Lstr} = (X+\eta DST)*\tan\Theta$

Заметим, что угловая зависимость гауссиана и лоренциана (H_G,H_L) в комплексе программ (FP) задается следующим выражением:

$H_G{}^2 = (U+(1-\eta)^2*D_{ST}{}^2(\alpha_D))* \tan^2\Theta +V* \tan\Theta+ W + IG/COS^2\Theta$

$H_L = X+ \eta D_{ST}{}^2(\alpha_D)* \tan\Theta + (Y+F(sz)/COS\Theta$

После введения инструментальной функции, параметры U,V,W приводятся к нулю*, а оставшиеся параметры (или некоторые из них получают физический смысл в терминах напряжения (DST, X) и размера кристаллитов (Y,IG,Z). Функции DST, F(sz) имеют

различное выражение в зависимости от используемой модели расчета напряжения и размеров кристаллитов. Для учета анизотропии в размере частицы только лоренциан принимается во внимание (функция F(sz)). Например, для удлиненной формы кристаллитов F(sz)=SZ*Sin(phi), где SZ-уточняемый параметр, а phi есть острый угол между вектором hkl и вектором (Sz1, Sz2,Sz3), определяющим направление домена. Для учета анизотропии напряжения только гауссиан-составляющая (через функцию DST) принимается во внимание для анализа уширения линий.

* Вопрос о необходимости задать параметер U нулем – дискуссионный.

Приложение 2.

Список сферических гармоник SIZE MODELS для программы FullProf

ISizeModel = 15: моноклинная, b-ось монокл, до 4-того порядка Ylm's:

: Y00,Y22+,Y22-,Y20,Y44+,Y44-,Y42+,Y42-,Y40

: Пространственные группы 3-15 (Лауэ класс 2/m)

ISizeModel = 16: Тригональная в гексагональной установке,

: Пространственные группы 149-167 (Лауэ класс -3m)

: Ylm's до 6-го порядка: Y00,Y20,Y40,Y43-,Y60,Y63-,Y66+

ISizeModel = 17: Кубическая - x,y,z вдоль a,b и c.

: без ограничений для пространст. групп 195-206 (Лауэ класс m -3)

: Для 207-230 групп коэффициент K62=0 (Лауэ класс m -3 m)

: кубические гармоники Klm' до 8го порядка: K00,K41,K61,K62,K81

ISizeModel = 18: Орторомбическая- Пространст. Группы 16-74 (Лауэ класс mmm)

: Ylm's до 4-того порядка: Y00,Y20,Y22+,Y40,Y42+,Y44+

ISizeModel = 19: гексагональная – пространственные группы 168-194

: для простр. групп 177-194, коэффициент Y66=0 (Лауэ класс 6/mmmm).

: Без ограничений для 168-176 (Лауэ класс 6/m)

: Сферические гармоники Ylm's до 6-того порядка:

Y00,Y20,Y40,Y60,Y66+,Y66-

ISizeModel = 20: тригональная с гексагональной установкой (ось c)

: Пространст. группы 143-148 (Лауэ класс -3)

: Ylm's до 4th порядка: Y00,Y20,Y40,Y43-,Y43+

ISizeModel = 21: Тетрагональная – Пространств.группы 75-142

: Для 89-142 коэффициенты Y44-=0, Y64=0 (лауэ класс 4/mmm)

: Без ограничений для 75-88 групп (Лауэ класс 4/m)

: Ylm's до 6-го порядка: Y00,Y20,Y40,Y44+,Y44-,Y60,Y64+,Y64-

ISizeModel = 22: триклинная

: Пространстенные группы 1-2 (Лауэ класс -1)

: Ylm's до второго порядка: Y00,Y20,Y21+,Y21-,Y22+,Y22-

Приложение 3.

Список моделей для расчета анизотропии формы кристаллитов.

IsizeModel =-1 Игольчатые домены. LorSiz предполагается в виде LorSiz=SZ*sin(phi), где SZ уточняемый параметр и phi острый угол между вектором рассеяния (h,k,l) и вектором определяющим направление иголки{[Sz1,Sz2,Sz3]

IsizeModel = 2 to 7, в этом случае уширение рассматривается только для рефлексов вида: (00l),(0k0),(h00), (hk0), (h0l) and (0kl). : LorSiz=SZ.

IsizeModel =8 только сателитные отражения рассматриваются как подверженные уширению; LorSiz=SZ.

IsizeModel =9 рефлексы (HKL) с H=2n+1 и K=2m+1 расширены. LorSiz=SZ.

IsizeModel =10 (H0L) с H+L=2n расширены LorSiz=SZ.

IsizeModel =11 (HKL) кроме (HHL) расширены. LorSiz=SZ.

IsizeModel =12 (HKL) с H=2n+1 расширены. LorSiz=SZ.

IsizeModel =13 (HKL) с H=2n K=2m+1 расширены. LorSiz=SZ.

Литература

1) J.Rodriguez-Carvajal (1993). Physica B, 192, 55-69.

2) T. Roiznel and J.Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction pattern analysis, Materials Science Forum, Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7), (2001), vols 378-381, pp. 118-123.

3) G.M. Sheldrick, (1997), SHELX-97. University of Göttingen, Germany

4) A.Le Bail, H.Duroy, J.L. Fourquet (1988), Mat.Res.Bull. 23,447.

5) P. Thomson, D.E.Cox and J.B.Hastings (1987) J.Appl.Cryst. 20.,79-83.

6) H.M.Rietveld, (1967), Acta Cryst., v.22, p.151-152.

7) H.M.Rietveld, (1969), J.Appl. Cryst., v.2, p.65-71.

8) R.A.Young (Editor) The Rietveld Method. (IUCr Monographs on Crystallography,5) IUCr, Oxford University Press, 1995, 312p

9) Boultif, A. and Louer, D., J. Appl. Cryst. (2004) 37, 724-731

10) Werner,P.-E.,Eriksson, L. and Westdahl M., J.Appl.Crystallogr. 18(1985)367-370.

11) Jan Visser , J.Appl.Crystallogr (1969) 2,89.

12) G.K. Williamson, W.H.Hall. Acta Metall. 1, 22-31, (1953))

13) L.B.McCusker, R.B.Von Dreele, D.E.Cox, D.Louer, P.Scardi., J.Appl.Crystallogr (1999) 32, 36-50.

14) P.Scardi and M.Leoni, , J.Appl.Crystallogr (2005) 39,24-31.

15) P.Scardi, M.Leoni and R.Delhez. J.Appl.Crystallogr (2004) 37, 381-390.

16) J.I.Langford, D.Louer, and P.Scardi. J.Appl.Crystallogr (2000) 33, 964-974.

17) D.Balzar, N.Audebrand, M.R.Daymond, A.Fitch, A.Hewat, J.I.Langford, A.Le Bail, D.Louer, O.Masson, C.N.McCowan, N.C.Popa, P.W.Stephens, and B.H.Toby. J.Appl.Crystallogr (2004) 37, 911-924.

Что дальше?

В данной методике сделана попытка представить ответы на наиболее часто возникающие вопросы у студентов, стремящихся использовать программу FullProf и WinPLOTR для обработки дифракционных данных. Замечания, обнаруженные неточности, пожелания, а также вопросы и проблемы выходящие за пределы методики - с благодарностью будут приняты и рассмотрены по адресу:

viktor@struct.chem.msu.ru

с.н.с. Тафеенко В.А.,
лаб. Структурной химии,
каф. Общей химии,
Химический ф-т МГУ им. М.В.Ломоносова,
Москва