



М.П. Семенко

Навчально-методичний посібник
„Метод Рітвельда для аналізу дифрактограм та його
реалізація в програмному пакеті FullProf”
(методичні вказівки та практичні рекомендації для користувачів-
початківців)
для студентів фізичного факультету



Київ - 2026

„Метод Рітвельда для аналізу дифрактограм та його реалізація в програмному пакеті FullProf” (методичні вказівки та практичні рекомендації для користувачів-початківців) для студентів фізичного факультету. Упорядник: М.П. Семенко. – Київ. – 2024 р. – 31 с.

Рецензенти: д.ф.-м.н., проф. Дмитрук І.М.
д.ф.-м.н., проф. Павленко О.Л.

*Затверджено Вченою радою фізичного
факультету Київського національного
університету імені Тараса Шевченка
21 квітня 2026 року, Протокол №11*

Навчально-методичний посібник

„Метод Рітвельда для аналізу дифрактограм та його реалізація в програмному пакеті FullProf” (методичні вказівки та практичні рекомендації для користувачів-початківців) для студентів фізичного факультету

Упорядник: Семенко Михайло Петрович
доктор фіз.-мат. наук, професор

Київ - 2026

ЗМІСТ

ВСТУП	4
I. Загальні особливості методу Рітвельда	
1.1. Історія методу Рітвельда.	5
1.2. Лінійна теорія МНК.	5
1.3. Нелінійна теорія МНК.	5
1.4. Експериментальне підґрунтя для методу Рітвельда.	6
1.4.1. Теоретична функція інтенсивності в методі порошкової дифракції.	6
1.4.2. Основні складові теоретичної інтенсивності.	7
1.4.2.1. L_H – фактор Лоренца та поляризації (LP – фактор).	7
1.4.2.2. M_H – фактор повторюваності.	7
1.4.2.3. F_H – структурний та температурний фактор	7
1.4.2.4. A_H – коефіцієнт поправки на поглинання (адсорбційний множник)...	8
1.4.2.5. P_H – функція текстури (текстурний множник).	8
1.4.3. $\Omega(x_i - x_{\phi H})$ - функція профілю максимуму.	9
1.4.3.1. Основні профільні функції.	9
1.4.3.2. Кутова залежність ширини дифракційних максимумів.	10
1.4.3.3. Асиметрія профілю.	11
1.4.4. Врахування фону.	11
1.4.5. Систематичні зсуви ліній.	12
1.5. Параметри уточнення.	12
1.5.1. Фактори уточнення.	12
1.5.2. Критерії наближення.	14
1.6. Послідовність уточнення.	15
II. Програмний пакет FullProf Suite: короткий опис та практичні рекомендації для початківців щодо його застосування для аналізу дифракційних даних.	
2.1. Загальні особливості.	18
2.2. Інсталяційний пакет.	18
2.3. Початок роботи з FULLPROFF.	19
2.4. Графічний інтерфейс WinPLOT.	19
2.4.1. Загальні особливості та побудова дифракційного профілю.	19
2.4.2. Розмітка фону за допомогою WinPLOT.	20
2.5. Створення PCR-файлу з використанням шаблону.	20
2.6. Модифікація PCR-файлу для обчислень.	21
2.6.1. Командна панель General.	21
2.6.2. Командна панель Patterns.	21
2.6.3. Командна панель Phases.	22
2.7. Процедура уточнення дифракційних профілів.	23
2.7.1. Визначення профілю фону.	23
2.7.2. Поправки на інструментальний зсув.	24
2.7.3. Профільні параметри.	24
2.8. Уточнення атомної структури.	25
2.9. Проведення обчислень.	26
Практичні завдання та рекомендації.	28
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	29

ВСТУП

Поряд із сучасними методами дослідження структури та складу конденсованого стану речовини — такими як сканувальна та просвічувальна електронна мікроскопія, атомно-силова й тунельна мікроскопія, EXAFS, енергодисперсійний аналіз та інші — методи рентгенівської, електронної та нейтронної дифракції вже понад століття залишаються потужним інструментом аналізу структурно-фазового стану матеріалів.

Особливе значення серед них мають методи рентгенівської дифракції. Завдяки доступності, відносно невисокій вартості та широким можливостям цей метод і сьогодні є одним із провідних у дослідженні структури конденсованого, особливо кристалічного, стану речовини. Майже кожна сучасна лабораторія чи науково-навчальний підрозділ, що займається вивченням структури та властивостей матеріалів, оснащений рентгенівськими дифрактометрами — приладами для отримання дифракційних картин.

Фізика взаємодії рентгенівських променів із речовиною залишається практично незмінною протягом останніх десятиліть. Водночас істотно оновилися матеріальна база: з'явилися цифрові системи реєстрації високоякісних дифракційних картин, придатних для чисельного аналізу. Значно зросли й обчислювальні можливості завдяки стрімкому розвитку комп'ютерної техніки. Це відкриває нові перспективи для аналізу дифракційних даних із використанням сучасних методів обчислень, поглиблює розуміння властивостей і будови конденсованого стану та створює умови для цілеспрямованого впливу на характеристики існуючих матеріалів і розробки нових із принципово іншими властивостями.

Серед методів аналізу дифракційних картин особливо вирізняється метод Рітвельда. Використовуючи «теоретичні» дифракційні рівняння, він дозволяє шляхом варіювання параметрів та застосування чисельних методів (зокрема методу найменших квадратів) апроксимувати експериментальні дифракційні дані теоретичними кривими. Отримані параметри дають змогу робити висновки про структурно-фазовий стан речовини та навіть визначати її склад.

Сьогодні існує низка програмних пакетів для реалізації методу Рітвельда (рентгенівських, електронних та нейтронних дифракційних даних), серед яких FullProf, Profex/BGMN, GSAS-II, TOPAS та інші. Частина з них є у відкритому доступі, інші потребують ліцензії.

Аналіз навчальних програм різних закладів показує, що метод Рітвельда та подібні підходи до аналізу дифракційних даних практично не розглядаються у курсах, присвячених дифракційним методам. Це, а також недосконалість описових файлів багатьох програмних пакетів, створює труднощі для користувачів-початківців у застосуванні цих інструментів.

Метою даного посібника є виклад основ методу Рітвельда та надання практичних рекомендацій для початківців щодо його використання у програмному пакеті **FullProf** — від інсталяції до виконання найпростіших обчислень.

I. Загальні особливості методу Рітвельда.

1.1. Історія методу Рітвельда.

Таки метод розробив та вперше застосував Хюго Рітвельд (Hugo Rietveld) для обробки порошкових нейтронограм від кристалічних структур. Він працював в Петені, Нідерланди. Основні роботи, в яких описаний цей метод: Н.М. Rietveld, Acta Cryst. 22, 151-2(1967), Н.М. Rietveld, J. App. Cryst., 2, 65-71 (1969). Пізніше цей метод був розвинутий багатьма науковцями і сьогодні з успіхом використовується для обробки дифрактограм, отриманих методами рентгенівської та нейтронної дифракції.

В основу такого методу покладено параметричне наближення дифракційного профілю з використанням нелінійного методу найменших квадратів.

1.2 Лінійна теорія МНК.

Нехай ми отримали множину експериментальних даних для інтенсивності I_{oi} , яка може бути описана деякою функцією:

$$I_c = f(p^{(1)}, p^{(2)}, \dots, p^{(n)}) \quad (1)$$

де $p^{(1)}, p^{(2)}, \dots, p^{(n)}$ – множина параметрів при яких функція I_c буде апроксимувати експериментальні точки I_{oi} найкращим чином (тут і надалі індекси параметрів будемо визначати у верхньому регістрі).

Значення $p^{(i)}$ будуть вибрані найкращим чином при мінімізації величини:

$$M = \sum w_j (I_{oj} - I_{cj})^2 \quad (2)$$

де w_j – ваговий коефіцієнт, а сумування проводиться по всім експериментальним значенням I_{oj} . Тут I_{cj} – значення апроксимаційної функції в точці j .

Параметри $p^{(i)}$ дадуть мінімальну величину M , якщо виконуються умови:

$$\frac{\partial M}{\partial p^{(i)}} = 0 \quad (3)$$

для всіх значень $p^{(i)}$. Напишемо (3) у вигляді:

$$\sum_j w_j (I_{oj} - I_{cj}) \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(i)}} \right)_j = 0 \quad (4)$$

Результатом цього буде система n рівнянь, розв'язок яких дасть нам n значень $p^{(i)}$, при яких обчислена крива найкращим чином описує експериментальну.

1.3. Нелінійна теорія МНК.

Однак, оскільки функція $I_c(p^{(i)})$ є нелінійною та трансцендентною ($\sin$, $\cos$ і т.д.) функцією $p^{(i)}$, то розв'язок системи (4) не може бути одержаний в аналітичному вигляді, але може бути знайдений чисельними методами.

Розкладемо $I_c(p^{(i)})$ в ряд Тейлора та відкинемо члени високого порядку, окрім лінійних. Для цього подамо p_i у вигляді: $p^{(i)} = a^{(i)} + \Delta p^{(i)}$, де $a^{(i)}$ – деяке «нульове» наближення $p^{(i)}$, а $\Delta p^{(i)}$ – деякий зсув до точного значення (менший, ніж $a^{(i)}$). Тоді розклад в ряд Тейлора матиме вигляд:

$$I_c(p^{(1)}, p^{(2)}, \dots, p^{(n)}) = I_c(a^{(1)}, a^{(2)}, \dots, a^{(n)}) + \sum_k \frac{\partial I_c}{\partial p^{(k)}} \Delta p^{(k)} \quad (5)$$

Підставимо цей розклад в рівняння (4).

$$\sum_j w_j \left[I_{oj} - I_{cj}(a_i) - \sum_k \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(k)}} \right)_j \Delta p^{(k)} \right] \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(i)}} \right)_j = 0 \quad (6)$$

Введемо позначення $\Delta_j = I_{oj} - I_{cj}(a_1, a_2, \dots, a_n) = I_{oj} - I_{cj}(a_i)$ і згрупуємо:

$$\sum_j w_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(i)}} \right)_j \left[\sum_k \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(k)}} \right)_j \Delta p^{(k)} \right] = \sum_j w_j \Delta_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(i)}} \right)_j \quad (7)$$

Напишемо ці рівняння для кожного p_i :

$$\sum_j w_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(i)}} \right)_j \left[\sum_k \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(k)}} \right)_j \Delta p^{(k)} \right] = \sum_j w_j \Delta_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(i)}} \right)_j$$

$$\sum_j w_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(2)}} \right)_j \left[\sum_k \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(k)}} \right)_j \Delta p^{(k)} \right] = \sum_j w_j \Delta_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(2)}} \right)_j$$

.....

$$\sum_j w_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(n)}} \right)_j \left[\sum_k \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(k)}} \right)_j \Delta p^{(k)} \right] = \sum_j w_j \Delta_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(n)}} \right)_j$$

Систему рівнянь (8) можна записати у матричній формі:

$$\hat{A} \vec{x} = \vec{v}.$$

де

$$a_{i,k} = \sum_j w_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(i)}} \right)_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(k)}} \right)_j \quad x_k = \Delta p^{(k)} \quad v_i = \sum_j w_j \Delta_j \left(\frac{\partial I_c}{\partial p^{(i)}} \right)_j.$$

Розв'язок рівняння (9) записується у вигляді:

$$\vec{x} = \hat{A}^{-1} \vec{v}.$$

Використавши отримані значення $\Delta p^{(i)}$ можна обчислити $p^{(i)}$, які взяти за початкові наближення a_i , а потім процедуру повторити.

Існують різні методи для розв'язку таких рівнянь. Ми їх розглядати не будемо.

1.4. Експериментальне підґрунтя для методу Рітвельда.

1.4.1. Теоретична функція інтенсивності в методі порошкової дифракції.

Дослідження структурно-фазового складу досить часто проводять методами порошкової дифракції. Сучасні методи досліджень дозволяють отримувати порошкову дифракційну картину в чисельній формі для дискретного набору кутів розсіювання $(2\theta)_i = x_i$. Ці дані дають нам множину двох чисел $\{x_i, y_i\}$, де $y_i = I_{oi}$ – інтенсивність розсіяної хвилі при куту $(2\theta)_i = x_i$. Побудована функція $I_o = I(x) = y(x)$ і дає нам дифракційний профіль для даної структури.

Одержаний профіль може бути апроксимований для кожного значення кута x_i із застосуванням функції теоретичної інтенсивності x_{ci} , яка є сумою внесків від сусідніх Бреґівських рефлексів та фону в даній точці x_i :

$$y_{ci} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{\mathbf{H}} I_{\phi, \mathbf{H}} \Omega(x_i - x_{\phi, \mathbf{H}}) + b_i.$$

В цьому рівнянні:

$\mathbf{H}$ – відповідає індексу відбиття (h, k, l) , а ϕ – визначається кількістю фаз;

S_{ϕ} – масштабний фактор ϕ -ої фази;

$\Omega(x_i - x_{\phi, \mathbf{H}})$ – функція профілю максимуму, що включає як інструментальні, так і чисто фізичні ефекти (ця функція нормована на одиницю);

b_i – інтенсивність фону;

$I_{\phi, \mathbf{H}}$ – інтегральна інтенсивність відбиття з індексами (h, k, l) фази ϕ , яка визначається за рівнянням:

$$I_{\phi, \mathbf{H}} = \{L_{\text{MAPCF}}^2\}_{\phi, \mathbf{H}}.$$

Величини в рівнянні (13):

$L_{\mathbf{H}}$ – містить поляризаційний множник та фактор Лоренца (LP-фактор)

$M_{\mathbf{H}}$ – фактор повторюваності (або інше позначення $p_{\mathbf{H}}$);

$F_{\mathbf{H}}$ – структурний та температурний фактор;

$A_{\mathbf{H}}$ – коефіцієнт поправки на поглинання (адсорбційний множник);

$P_{\mathbf{H}}$ – функція текстури;

$S_{\mathbf{H}}$ – включає спеціальні поправки (не лінійність, особливі поправки на поглинання, екстинкцію і т.д.).

Для спрощення, в рівнянні (13) опущено індекс ϕ та $\mathbf{H}$ біля кожної із величин.

У методі Рітвельда розв'язують рівняння відносно коефіцієнтів, що входять в рівняння (12), таким чином, щоб відхилення між експериментальними значеннями y_i та обчисленими y_{ci} були мінімальними. Зазвичай така задача розв'язується МНК при мінімізації розбіжності, що і дає можливість визначити параметри рівнянь (12) та (13). Але проста умова мінімізації не завжди може призвести до параметрів, що мають фізичний зміст. Опишемо ці параметри та розглянемо обмеження, що накладаються на них.

Для спрощення, перепишемо рівняння (12) для однофазного зразка:

$$y_{ci} = S \sum_{\mathbf{H}} I_{\mathbf{H}} \Omega(x_i - x_{\mathbf{H}}) + b_i. \quad (14)$$

Записане в такому вигляді рівняння (14) можна трактувати наступним чином:

Інтенсивність дифрагованих рентгенівських променів в будь-якій точці простору, що визначається кутом дифракції $x_i = (2\theta)_i$, є сумою накладання фону та внесків кожного із дифракційних максимумів. Внесок кожного із дифракційних максимумів враховується через профільні функції Ω , площа яких нормована інтегральними інтенсивностями $I_{\mathbf{H}}$ (нагадаю, Ω повинна мати одиничну площу).

Для проведення аналізу результатів дифракції з використанням методу Рітвельда потрібно мати інформацію про кристалічні структури, які формують дифракційні картини. Тому перш ніж його використовувати, потрібно провести якісний фазовий аналіз.

1.4.2. Основні складові теоретичної інтенсивності.

Розглянемо більш детально складові, що визначають $I_{\mathbf{H}}$ (рівняння (13)).

1.4.2.1. $L_{\mathbf{H}}$ – фактор Лоренца та поляризації (LP – фактор).

Фактор Лоренца пов'язаний з часом, який відповідає часу знаходження вузла оберненої ґратки на сфері відбивання під час вимірювання.

У випадку методу порошку цей фактор визначається рівнянням:

$$L = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}.$$

Для монокристалу – $L = 1/\sin(2\theta)$.

Фактор поляризації для джерела без монохроматора:

$$P = 1 + \cos^2(2\theta).$$

При використанні монохроматора:

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta_{\text{mono}}) \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\theta_{\text{mono}})}.$$

де $(2\theta_{\text{mono}})$ – кут кристалу монохроматора.

В методі порошку для немонохроматизованого випромінювання можемо записати, що величина $L_{\mathbf{H}}$ в рівнянні (13) визначається виразом:

$$L_{\mathbf{h}} = \frac{1 + \cos^2(2\theta_{\mathbf{H}})}{4 \sin^2 \theta_{\mathbf{H}} \cos \theta_{\mathbf{H}}}. \quad (15)$$

Таким чином, величина $L_{\mathbf{H}}$ не уточнюється, а обчислюється за значенням іншої величини – положенням дифракційного максимуму $(2\theta)_{\mathbf{H}} = 2\theta_{\mathbf{H}}$.

1.4.2.2. $M_{\mathbf{H}}$ – фактор повторюваності

Фактор повторюваності $M_{\mathbf{H}}$ визначається числом симетрично еквівалентних (та рівних по інтенсивності) максимумів від паралельних сімейств площин, що дають внесок в дану дифракційну лінію на порошковій дифрактограмі. Цей фактор визначається індексами відбиття $\mathbf{H}$ та симетрії кристалу, а отже є фактично табульований.

1.4.2.3. $F_{\mathbf{H}}$ – структурний та температурний фактор

Загальний вигляд цих двох факторів може бути записаний як:

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_{j=1}^t [n_j f_{j,\mathbf{H}} \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) T_{j,\mathbf{H}}], \quad (16)$$

де h, k, l – індекси Міллера, x_j, y_j, z_j – параметри положення j -го атому в одиничній комірці (t – кількість атомів), $f_{j,\mathbf{H}}$ – атомна функція розсіювання j -го атому в положенні, що визначається індексами h, k, l , n_j – множник зайнятості для j -го атомного положення, $T_{j,\mathbf{H}}$ – температурний фактор.

Фактор зайнятості n_j визначається як зайнятість даного положення (якщо положення зайняте повністю, то його зайнятість рівна 1, ділена на кратність положення. Відмітимо, якщо проводиться кількісний фазовий аналіз 2-х або більше фаз, то n_j повинні бути визначені коректно на однаковому базисі кожної фази, бажано абсолютному базису.

Загальний вигляд температурного фактору $T_{j,H}$ визначається виразом:

$$T = \exp(-8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2), \quad (17,a)$$

де u_s^2 – середньо-квадратичні термічні (та випадкові статичні) зміщення атому паралельно до вектору дифракції. Це рівняння можна подати у вигляді:

$$T = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2), \quad (17,b)$$

де B – деякий додатний коефіцієнт, пов'язаний з середньо-квадратичними зміщеннями.

Враховувати температурний фактор можна по-різному:

- 1) Температурний фактор ізотропний і однаковий для різних атомів (повний температурний фактор).
- 2) Температурний фактор ізотропний, але різний для різних атомів.
- 3) Температурний фактор анізотропний і зазвичай різний для різних атомів.

Залежно від прийнятого припущення рівняння (16) може бути переписане у вигляді:

$$F_H = T_H^{iso} \sum_{j=1}^l [n_j f_{j,H} \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) T_{j,H}^{iso} T_{j,H}^{an}], \quad (18)$$

Для першого випадку, температурний фактор має вигляд:

$$T_H^{iso} = -B \sin^2 \theta_H / \lambda^2, \quad (19)$$

тобто, температурний вплив зводиться до зменшення інтенсивності дифракційних максимумів, який залежить від величини B ($B > 0$ і пов'язаний з u_s^2).

Для другого випадку:

$$T_{j,H}^{iso} = -B_j \sin^2 \theta_{j,H} / \lambda^2, \quad (20)$$

тобто, розглядаються ізотропні коливання, різні для різних атомів ($B_j > 0$ і пов'язаний з u_{sj}^2).

І у випадку анізотропних коливань температурний фактор визначається у вигляді:

$$T_{j,H}^{an} = T_j(hkl) = \exp\{-(\beta_{j11}h^2 + \beta_{j22}k^2 + \beta_{j33}l^2 + 2\beta_{j12}hk + 2\beta_{j13}hl + 2\beta_{j23}kl)\}. \quad (21)$$

Кількість коефіцієнтів β_{jkl} , що використовується при таких розрахунках, визначається симетрією кристалу.

При обчисленнях методом Рітвельда зазвичай або користуються повним температурним фактором (19), або одним із температурних факторів кожного атому (або ізотропним (20), або анізотропним (21)).

Величина структурного фактора визначається також значенням $f_{j,H}$ – фактором розсіювання j -го атому в положенні максимуму H , або просто атомною функцією розсіювання. Ця функція залежить як від типу атому, так і від кута дифракції і змінюється як функція ($\sin \theta / \lambda$). Ця функція табульована для всіх елементів. Крім цього, застосовують і апроксимаційні функції для розрахунків:

$$f = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + c + \Delta f' + \Delta f''. \quad (22)$$

де коефіцієнти a , b , можна знайти в Інтернаціональних таблицях, а $\Delta f'$ та $\Delta f''$ – фактори аномального розсіювання, які важливі для синхротронного випромінювання.

1.4.2.4. A_H – коефіцієнт поправки на поглинання (адсорбційний множник).

Коефіцієнт поправки на поглинання визначає настільки рентгенівський промінь ослаблюється за рахунок поглинання в різних шарах зразка. В цьому випадку враховується шлях до розсіювання і після розсіювання. Коефіцієнт A_H залежить від форми зразка і для полікристалічних плоских зразків товщиною d цей коефіцієнт визначається виразом:

$$A_H = (1/2\mu)[1 - \exp(-2\mu d / \sin \theta)], \quad (23)$$

де μ – лінійний коефіцієнт поглинання.

Для товстих зразків ($d \rightarrow \infty$) рівняння (23) набуває вигляду:

$$A_H = (1/2\mu). \quad (24)$$

1.4.2.5. P_H – функція текстури (текстурний множник).

Текстурний множник враховує певне упорядковане розміщення окремих кристалітів (зерен). В такому випадку певні вузлові площини та прямі стараються орієнтуватися паралельно зовнішнім напрямкам (наприклад, напрямкам прокатування, волочіння і т.д.). В загальному орієнтація не

достатньо строга, але обумовлює збільшення інтенсивності певних кристалічних максимумів. Систематичні зміни дифракційних максимумів можна математично змодельовати за допомогою текстурного множника P_H . Досить часто в якості таких функцій використовують наступні:

$$P_H = \exp(-G_1 \alpha_H^2). \quad (25)$$

або

$$P_H = G_2 + (1 - G_2) \exp(-G_1 \alpha_H^2). \quad (26)$$

де G_1 та G_2 – виступають в якості параметрів для уточнення і α_H – гострий кут між вектором розсіювання і нормаллю до кристалітів (пластинчастий габітус). Зазвичай така функція застосовується коли текстурованість не велика. Крім цього, при використанні стандартного ($\theta-2\theta$) рентгенівського дифрактометра, уточнюванні параметри змінюють знак зі зміною від пластинчастого до осового габітусу.

В останні роки досить значна кількість авторів використовує для уточнення іншу функцію: так звану функцію Марча-Доласа (March-Dollase function). Її вигляд наступний:

$$P_H = [G_1^2 \cos^2 \alpha_H + (1/G_1) \sin^2 \alpha_H]^{-3/2}, \quad (27)$$

де G_1 та G_2 – також виступають в якості параметрів для уточнення. Це вираз адаптовано як для трубчатого так і пластинчастого габітусів:

- При $G_1 < 1$: пластинчастий габітус (α – гострий кут між вектором розсіювання та нормаллю до кристалітів).
- При $G_1 = 1$: немає переважної орієнтації.
- При $G_1 > 1$: голкоподібний габітус (α – гострий кут між вектором розсіювання та віссю трубки).

Параметр G_2 відповідає долі зразка, що не текстурована.

1.4.3. $\Omega(x_i - x_{\phi H})$ - функція профілю максимуму.

Ця функція описує профіль дифракційного максимуму. Правильний її вибір досить сильно впливає на якість наближення рівняння (13) до експериментальної кривої. В якості таких функцій використовують ряд функцій, що мають реальне фізичне та теоретичне підґрунтя. Параметри таких функцій визначаються як геометричними (параметрами дифрактометра) так і фізичними (розмір кристалітів, мікронапруження) факторами. Зазвичай застосовують функції нормовані таким чином, що їх площа буде рівна одиниці. Проте ширина такої функції (визначається на половині висоти) буде залежати від кута дифракції. Саме кутова залежність ширини дифракційних максимумів і враховує геометричні та фізичні ефекти уширення. Розглянемо деякі з цих функцій.

1.4.3.1. Основні профільні функції.

Функція Гауса.

Розподіл Гауса або нормальний розподіл – загальний розподіл, який є сумою багатьох незалежних процесів (таких як похибка вимірювань). Такий розподіл досить часто використовується для опису різних процесів випромінювання та пов'язаних з ними процесів дифракції. Функція Гауса, з площею нормованою на 1 та розміщеною при $x=0$ описується виразом:

$$\Omega_G(x) = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2\right]. \quad (28)$$

де, σ – стандартне відхилення, а σ^2 – дисперсія.

З урахуванням нормування на 1, для функції (28) справедливо:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega_G(x) dx = 1. \quad (29)$$

Ширина на половині висоти ($\text{FWHM} = \omega$) визначається наступним чином:

$$\omega_G = (2 \ln 2)^{1/2} \sigma \approx 1.18 \sigma. \quad (30)$$

Застосовуючи ω_G як параметр ширини, вираз (28) може бути поданий у вигляді:

$$\Omega_G(x) = \frac{(\pi \ln 2)^{1/2}}{\pi \omega_G} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{x}{\omega_G} \right)^2 \right]. \quad (31)$$

Інтегральна ширина (площа (для нашого випадку $S=1$) на висоту ($H=g(0)$) буде рівна:

$$\beta_G = \left(\frac{\pi}{4 \ln 2} \right)^{1/2} \omega_G = (2\pi)^{1/2} \sigma. \quad (32)$$

Функція Лоренца (Коші).

Функція Лоренца (або функція Коші) є іншою важливою функцією, яка досить часто використовується для опису емісійних профілів та профілів дифракційних піків. Розподіл Лоренца нормований на одиницю, визначається наступним чином:

$$\Omega_L = \frac{1}{\pi(\omega_L + x^2 / \omega_L)}. \quad (33)$$

Функція Ω_L , записана у вигляді рівняння (33), нормована на одиницю, з шириною на половині висоті рівною $\text{FWHM}=\omega_L$. Інтегральна ширина буде складати:

$$\beta_L = \pi \omega_L. \quad (34)$$

Функція Войгта та її наближення

Функція Войгта, названа на честь німецького фізика Вольдемара Войгта (Voigt, 1912), може розглядатися як згортка нормованих функцій Гаусса та Лоренца:

$$\Omega_V = \Omega_G \circ \Omega_L = \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega_G(x - \tau) \Omega_L(\tau) d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega_G(x) \Omega_L(x - \tau) d\tau. \quad (35)$$

Довгий час, точне обчислення профілів з використанням функції Войгта було утруднене, оскільки не існує аналітичного виразу для обчислення інтегралу згортки. Тому зазвичай використовують певні наближення для цієї функції. Одне з таких наближень функції Войгта розглядає просту лінійну комбінацію Гаусіани та Лоренціани. Таке наближення називається наближенням псевдо-Войгта:

$$\Omega_{pV} = \eta \Omega_L + (1 - \eta) \Omega_G, \quad (36)$$

де $0 \leq \eta \leq 1$. В цьому випадку Ω_{pV} нормована на 1, оскільки Ω_L та Ω_G нормовані на одиницю.

Якщо використати параметр ширини лінії однаковим для Ω_L та Ω_G (з однаковою параметричною кутовою залежністю), то в такому випадку η може виступати деяким параметром, який можна знайти розглянутим вище методом МНК.

Використання інших наближень до функції Войгта дає нам можливість подати FWHM_V функції Войгта у вигляді різних аналітичних виразів. Одне з таких наближень розглядає FWHM_V у вигляді полінома п'ятого порядку (Thompson et al., 1987):

$$\begin{aligned} \text{FWHM}_V^5 \approx & \text{FWHM}_G^5 + 2.69269 \text{FWHM}_G^4 \text{FWHM}_L + 2.42843 \text{FWHM}_G^3 \text{FWHM}_L^2 + \\ & + 4.47163 \text{FWHM}_G^2 \text{FWHM}_L^3 + 0.07842 \text{FWHM}_G \text{FWHM}_L^5 + \text{FWHM}_L^5 \end{aligned}, \quad (37)$$

Параметр змішування η , що задовольняє умові $0 \leq \eta \leq 1$, може бути обчислений, з використанням рівняння (37) у вигляді кубічного поліному:

$$\begin{aligned} \eta \approx & 13.36606(\text{FWHM}_L / \text{FWHM}_G) - 0.47719(\text{FWHM}_L / \text{FWHM}_G)^2 + \\ & + 0.11116(\text{FWHM}_L / \text{FWHM}_G)^3, \end{aligned} \quad (38)$$

З такими параметрами це функція псевдо-Войгта в представленні Томпсона-Коха-Хастінга, або просто ТСН-функція (Thompson et al., 1987).

Крім цих функцій, застосовують і інші функції для профільного аналізу. Але, в більшості, вони є різними комбінаціями функцій Лоренца та Гаусса. Детально їх розглядати не будемо.

1.4.3.2. Кутова залежність ширини дифракційних максимумів.

В принципі, можна завжди підібрати тип функції та її параметри, що описують окремий дифракційний максимум. Проте, особливість методу Рітвельда полягає в тому, що цей метод аналізує весь кутовий інтервал на якому отримана дифракційна картина, а отже в цьому методі аналізується

весь масив дифракційних максимумів. Тому задача полягає у виборі одного типу функції таким чином, щоб вона найкращим чином описувала всі дифракційні максимуми розміщені при різних кутах дифракції. В цьому випадку розглядають кутову залежність параметрів, що визначають відповідну функціональну залежність профілів. Така кутова залежність параметрів не довільна, а має певне фізичне підґрунтя.

З таких параметрів є ширина дифракційного максимуму ω . Як відомо, ω визначається геометричними (розбіжність пучка, його ширина) та фізичними (мікронапруження та дисперсія) факторами і, зазвичай, як залежність ширини Гауссіани, ω_G , так і Лоренціани, ω_L , від кута дифракції (2θ) описується поліномами функцій $\cos^{-1}\theta$ та $\operatorname{tg}\theta$.

Врахування геометричних факторів здійснюється з використанням рівняння (Caglioti et al. (1958)):

$$\omega^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W. \quad (39)$$

Ширина дифракційного максимуму за рахунок розміру блоків когерентного розсіювання (розміру кристалітів) змінюється з кутом як $\cos^{-1}\theta$, а кутова залежність ширини за рахунок мікронапружень слідує функції $\operatorname{tg}\theta$. Тому емпіричні кутові залежності дифракційних максимумів слідує виразам (Thompson et al., 1987; Young, 1993):

$$\omega^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta}. \quad (40)$$

$$\omega = X \operatorname{tg} \theta + \frac{Y}{\cos \theta}. \quad (41)$$

Зазвичай, рівняння (40) описує кутову залежність ширини Гауссіани, ω_G , а рівняння (41) – Лоренціани, ω_L . Хоча бувають і виключення. Наприклад, тільки рівняння (40) використовується для опису ширини як Гауссіани, так і Лоренціани у функції псевдо-Войгта.

У рівняннях (40) та (41) параметри U, V, W, X, Y, Z – це параметри для уточнювання, тому одночасне уточнення цих параметрів досить збільшує кількість таких параметрів і може призвести до дестабілізації процесу уточнення.

1.4.3.3. Асиметрія профілю.

Особливості фокусування за Брего-Бретано, яке за звичай використовується в лабораторних дифрактометрах, призводить до асиметричного розподілу інтенсивності рентгенівського пучка, що попадає на плоский зразок. Тому інструментальна функція, що визначається геометрією приладу, несиметрична відносно свого максимуму. Додаткову асиметрію вносить також і «не ідеальне» фокусування та різного роду аберації. Це в свою чергу призводить і до асиметрії дифракційних максимумів, особливо в області малих кутів 2θ . Тому потрібно ввести параметр асиметрії у функцію, що визначає дифракційний профіль, $\Omega(x)$. Зазвичай параметр асиметрії визначається за рівнянням (Riello et al, 1995):

$$a = 1 + A \frac{x}{\omega \operatorname{tg} x_{\phi H}} \cdot \exp \frac{-|x|}{2\omega}, \quad (42)$$

де, як і раніше, $x = x_i - x_{\phi H}$, ω - ширина на половині висоті дифракційного максимуму H фази ϕ , а A – параметр для уточнення.

Крім рівняння (42), використовують і інші формули для врахування асиметрії.

1.4.4. Врахування фону.

Вирази (12), або (14), що описують дифракційний профіль, крім виразу, що описує дифракційні максимуми, входить і інтенсивність фону b_i . Існують два основні наближення, пов'язані з визначенням фону на порошковій дифракційній картині. Положення фону може бути або оцінено лінійною, квадратичною або кубічною інтерполяцією між попередньо вибраними точками між піками, або змодельована емпіричними або напівемпіричними функціями, що містять декілька параметрів для уточнення. Обидва методи мають свої переваги та недоліки. Розглянемо особливості цих методів.

Інтерполяція між вибраними точками.

Досить широко розповсюдженим методом опису фону є його опис за допомогою лінійної, квадратичної або кубічної інтерполяції між точками фону, визначеними користувачем або з використанням певних обчислювальних алгоритмів. Така методика оптимально працює для високо-симетричних з'єднань з невеликими параметрами ґратки. Що дозволяє досить легко визначити положення лінії фону в областях, де максимуми не перекриваються між собою. Для низько-симетричних, особливо багатофазних, зразків досить важко, а іноді і практично не можливо, визначити початкове положення фону.

В удосконаленому способі інтерполяції використовують рівняння (Rodriguez-Carvajal, 1993):

$$y_{bi,calc} = A \cdot y_{bi,obs} \cdot [(1+C) \cdot 2\theta + D] + B, \quad (43)$$

Де $y_{bi,calc}$ – розрахована інтенсивність в точці i , $y_{bi,obs}$ – експериментальна інтенсивність в точці i , A , B , C , D – параметри для уточнення.

Аналітична функція з параметрами для уточнення.

В цьому випадку використовують поліном n -го порядку. Для випадку застосування поліному зі змінним початком відліку досить часто використовується функція:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^n B_m \left[\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right]^m, \quad (44)$$

де B_m – коефіцієнт поліному, $BKPOS$ – початок відліку в градусах 2θ , n – степінь поліному. Коефіцієнт поліному є обмеженим числом, максимальне значення якого приблизно рівне 12.

Поліном добре працює в багатьох випадках при моделюванні фону з незначною кривизною, але має певні недоліки і не має фізичного підґрунтя для опису фону великої кривизни.

1.4.5. Систематичні зсуви ліній.

На результати порошкової дифракції досить часто впливають систематичні аберації, які є результатом від зразка, або від не правильної установки зразка та дифрактометра. Для коректування цього в методі Рітвельда передбачено відповідні поправки.

Одна з таких поправок пов'язана зі зсувом детектора з положення «нуля», що призводить до однакового кутового зсуву дифракційних максимумів.

Інша – зумовлена зсувом зразка по відношенню до осі гоніометру. В цьому випадку, систематичні похибки, які впливають на положення ліній у геометрії Бреґо-Бретано визначаються наступним чином:

$$\Delta(2\theta) = \frac{-2s}{R} \cos\theta, \text{ (в радіанах)} \quad (45)$$

де s – зміщення поверхні зразка по відношенню до осі дифрактометра і R – радіус кола дифрактометра. При уточненні визначається величина $2s/R$.

Крім цього, похибка в положенні дифракційних максимумів, хоча і менша за величиною, може виникати за рахунок поглинання в зразку.

В більшості програм по уточненню методом Рітвельда ці похибки розглядаються, але уточнити їх можна лише окремо. Одночасне уточнення цих похибок зазвичай призводить до розбіжності процесу мінімізації.

1.5. Параметри уточнення.

1.5.1. Фактори уточнення.

Суть методу Рітвельда полягає в уточненні кристалічної структури шляхом мінімізації зваженого квадрату різниці між експериментальним масивом точок $\{y_i\}$ ($i=1,...,n$) та обчисленими значеннями $\{y_{c,i}(\mathbf{a})\}$ шляхом вибору параметрів вектору $\mathbf{a}=(a_1, a_2, ..., a_p)$. Функція, що мінімізується в цьому випадку є:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{c,i}(\mathbf{a})\}^2. \quad (46)$$

де ваговий коефіцієнт $w_i=1/\sigma_i^2$, а σ_i^2 – дисперсія «спостережуваного» y_i .

Функція, χ^2 , визначена при значеннях a_i , які забезпечують її мінімальне значення, складає основу параметрів, які визначають якість уточнення.

Досить часто використовується так званий приведений хі-квадрат фактор (зустрічається назва «goodness-of-fit» або GoF), що визначається наступним чином:

$$\chi_V^2 = \frac{\chi^2}{n - p}, \quad (47)$$

де n – кількість експериментальних точок, а p – кількість параметрів для уточнення.

Якість уточнення між експериментальним та обчисленими профілями вимірюється цілою низкою факторів. Одні з них можна вважати профільними – які показують настільки кожна розрахункова точка дифрактограми відхиляється від експериментальної, а інші можна віднести до структурних – коли враховують відповідні відхилення лише в області дифракційних максимумів. Досить часто для аналізів розбіжності використовують ряд так званих R-факторів (факторів розбіжності від англ. Residuals або достовірності від англ. Reliability). Використовують наступні показники.

Профільний фактор:

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1}^n y_i}. \quad (48)$$

Зважений профільний фактор:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2}. \quad (49)$$

Очікуваний зважений профільний фактор:

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2}. \quad (50)$$

Показник якості наближення:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (51)$$

Приведений хі-квадрат фактор (цей фактор був визначений рівн. (47)), або:

$$\chi_V^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = S^2. \quad (52)$$

Розглянуті фактори – це основні профільні фактори, які визначають якість апроксимації всієї дифракційної картини. Крім них розглядають і структурні фактори, що розраховуються по відповідних максимумах з індексами $\mathbf{h}=(H,K,L)$.

Брегівський фактор:

$$R_B = 100 \frac{\sum_{\mathbf{h}} |I_{obs,\mathbf{h}} - I_{calc,\mathbf{h}}|}{\sum_{\mathbf{h}} |I_{obs,\mathbf{h}}|}. \quad (53)$$

Кристаллографічний R_F -фактор:

$$R_B = 100 \frac{\sum_{\mathbf{h}} |F_{obs,\mathbf{h}} - F_{calc,\mathbf{h}}|}{\sum_{\mathbf{h}} |F_{obs,\mathbf{h}}|}. \quad (54)$$

Якщо при розгляді виключаються деякі експериментальні точки (наприклад, певний кутовий інтервал), то ці точки не приймаються при обчисленні всіх R-факторів. Досить часто Рітвелдівські R-фактори, cR_p та cR_{wp} , обчислюються як і наведені вище, але з урахуванням коректування на «фон». В такому випадку в рівняннях потрібно замінити y_i на $(y_i - b_i)$.

Ще одним із факторів, який використовується для оцінок, є статистичні параметри Дубліна-Ватсона (Durbin-Watson): d та Q_D . Прихильниками використання цих величин для оцінки якості уточнення були Хілл та Флак [R.J.Hill & H.D.Flack, J. Applied Cryst. 20, 356 (1987)]. Показник, який вимірює кореляцію між сусідніми залишками (послідовна кореляція), визначається як:

$$d = \frac{\sum_{i=2}^n \{[w_i(y_i - y_{ci}) - w_{i-1}(y_{i-1} - y_{ci-1})]^2\}}{\sum_i \{[w_i(y_i - y_{ci})]^2\}} \quad (55)$$

Послідовна кореляція перевіряється (з довірчою ймовірністю 99,9%) шляхом порівняння значення d зі значенням Q_D , яке задається співвідношенням:

$$Q_D = 2\{(n-1)/(n-p) - 3.0901/\sqrt{n+2}\} \quad (56)$$

Можливі три випадки:

- 1) Якщо $d < Q_D$, то існує позитивна послідовна кореляція: послідовні значення залишків мають однаковий знак. Це найпоширеніша ситуація при уточненні профілю.
- 2) Якщо $Q_D < d < 4 - Q_D$, то кореляції не існує.
- 3) Якщо $d > 4 - Q_D$, то існує негативна серійна кореляція: послідовні значення залишків мають протилежний знак.

1.5.2. Критерії наближення.

Як було розглянуто, процес уточнення в методі Рітвельда підганяє параметри для уточнення до тих пір поки залишок, що визначається рівнянням (2), не мінімізується. Це буде «найкращим наближенням» обчисленої дифракційної картини до експериментальної. Але конкретно отримане «найкраще наближення» буде залежати від адекватності вибраної моделі (тобто, чи це наближення містить лише параметри, необхідні для моделювання реальної структури і дифракційних умов?) і чи в процесі цього наближення досягнуто абсолютний мінімум, а не локальний («фальшивий») мінімум. Тому досить важливо мати різні критерії наближення, щоб вияснити ці питання. Крім того, важливо також мати деякі індикатори, що показують результат обчислень при кожному циклі. Розглянемо їх коротко.

Оскільки «Брегівський», R_B , та «структурний», R_F , R -фактори визначаються не з експериментальної інтенсивності Брегівських максимумів, а пов'язані з вибраною моделлю, то вони більш зв'язані з коректністю вибраної моделі. Ці фактори досить корисні, хоча вони і не чутливі до тих невідповідностей у картині, що не включені до Брегівських інтенсивностей фаз, які моделюються.

З чисто математичної точки зору, R_{wp} є найбільш значимий і всіх R -факторів, тому що його чисельник як раз є залишком, що мінімізується.

Іншим звичним критерієм якості є показник «якості наближення» ('goodnessoffit'), S . Значення S біля 1.3 і менше, зазвичай розглядається як задовільне. Але з іншої сторони, якщо S досить мале (значно менше 1), то це може означати певні похибки, а отже, в процедурі вибрано щось не правильно.

В загалі, у методі Рітвельда чисельні значення критеріїв уточнення залежать від якості експериментальних даних, складності зразка та обраної моделі. Проте існують **орієнтовні межі**, які вважаються прийнятними для якісного уточнення. В таблиці 1 наведено основні чисельні критерії R -факторів.

Додатково до цих параметрів, якість уточнення можна контролювати і іншими факторами, в тому числі і використовуючи певні літературні дані. Наприклад, якщо параметр комірки сильно відхиляється від параметру комірки такої ж, або подібної кристалічної структури, то в першу чергу слід шукати не відповідності у вибраній моделі. Якщо, наприклад, отримано великі та від'ємні температурні фактори, то наближення також працює досить погано.

Корисною у цьому випадку буде також різницева крива – різниця між експериментальним та розрахунковим профілем. Зазвичай ця крива наводиться внизу дифракційного профілю. Якщо ця крива носить статистично-флуктуаційний характер, то наближення працює добре, але якщо на цій кривій виявляються монотонні відхилення, то вони свідчать про певні негаразди у наближеннях. Перш за все вони можуть бути зумовлені не коректним визначенням фону, а потім слід переглянути модель.

Таблиця 1. Орієнтовні показники критеріїв уточнення.

Показник	Зміст	Оптимальні значення	Рекомендація для усунення відхилення
R_p (профільний)	Наскільки розрахований профіль збігається з експериментальним	$< 5\%$ – відмінно; $5-10\%$ – прийнятно	Перевірити фон, модель профілю піків, якість даних
R_{wp} (зважений профільний)	Головний показник якості уточнення, враховує ваги точок	$< 10\%$ – відмінно; $10-15\%$ – прийнятно	Перевірити модель фази, симетрію, профіль, наявність додаткових фаз
R_{exp} (очікуваний)	Теоретичний мінімум R_{wp} при ідеальній моделі	—	Якщо R_{wp} значно більший – шукати систематичні похибки, неповноту моделі
χ^2 (goodness-of-fit)	Порівняння R_{wp} з R_{exp}	≈ 1 – ідеально; $1-2$ – добре	> 2 – перевірити модель, фон, профіль, вагові коефіцієнти
R_B (Брегівський)	Точність відтворення інтегральних інтенсивностей піків	$< 3\%$ – відмінно; $3-5\%$ – прийнятно	Перевірити індексацію, симетрію, координати, заповнення позицій
R_F (факторів структури)	Порівняння розрахованих і експериментальних факторів структури	$< 3\%$ – відмінно; $3-5\%$ – прийнятно	Перевірити координати атомів, теплові фактори, заповнення позицій

Особливо слід звертати увагу на області, де розміщені дифракційні максимуми. Справа в тому, що описати експериментальні дифракційні максимуми якоюсь конкретною аналітичною функцією можливо лише наближено. Тому зазвичай в області розміщення дифракційних максимумів спостерігається дещо збільшена величина різницевої кривої. Якщо така відмінність суттєва, а особливо коли вона має додаткові знакозмінні флуктуації, то це може бути обумовлено не тільки не коректними значеннями параметрів вибраного профілю, але і не коректним вибором профільної функції. Слід сказати, що це повинно відобразитися на Брегівському факторі R_B , але оскільки цей параметр визначається по всім профілям, то певні неточності моделі (наприклад, не правильно отримано «нуль» пучка, або зразка, некоректно задано кутова залежність ширини дифракційного максимуму і. т.д.) можуть згладжуватися.

1.6. Послідовність уточнення.

Задача, що розв'язується в методі Рітвельда, це багатопараметрична задача і на кожному кроці оптимізується велика кількість параметрів — від фундаментальних кристалографічних (розміри елементарної комірки, координати атомів, теплові фактори), до факторів, що описують профіль дифракційних піків, фонову інтенсивність, ефекти текстури, розмір кристалів, мікрореформації та навіть інструментальні неточності. Тому завдання яке стоїть при такому аналізі полягає в тому, щоб у максимально фізично-обґрунтований спосіб розділити вплив різних параметрів, уникнути їхньої надмірної кореляції та остаточно отримати стабільну та інтерпретовану модель. Для цього процес уточнення, як правило, реалізується у вигляді поетапного введення нових груп параметрів у повторюваному циклі мінімізації.

Правильна послідовність уточнення у Рітвельд-аналізі дозволяє:

- **Знизити рівень кореляцій поміж групами параметрів**, що ускладнює пошук глобального мінімуму та призводить до виникнення псевдорішень або переадаптації.
- **Забезпечити фізичний зміст параметрів**: параметри мікроструктури, наприклад, отримують осмислені результати лише на фоні правильно врахованих інструментальних і профільних характеристик.

- **Забезпечувати стабільність, збіжність і надійність моделі** — незалежно чи йдеться про кристалічну структуру, або про рутинну фазову і кількісну оцінку матеріалу.
- **Оптимізувати час розрахунків**, уникаючи непотрібної деталізації при низькокласних або неоднозначних даних.

Нижче приведена узагальнена **рекомендована послідовність уточнення параметрів** у методі Рітвельда, яка використовується у більшості програм (FullProf, TOPAS, GSAS тощо) для забезпечення стабільної збіжності та мінімізації кореляцій між параметрами.

Таблиця 2. Рекомендована послідовність уточнення параметрів.

Етап	Група параметрів	Що уточнюємо	Коментарі та поради
1	Масштабний фактор (Scale factor)	Інтенсивність усіх піків	Дає правильний рівень сигналу; уточнюється першим, бо впливає на всі інші параметри.
2	Фон (Background)	Коефіцієнти полінома або модель фону	Краще почати з низького порядку полінома; деякі моделі можна уточнювати пізніше.
3	Параметри ґратки (Lattice parameters)	a, b, c, α , β , γ	Визначають положення піків; уточнювати після стабілізації масштабу та фону.
4	Профіль піків (Peak shape)	U, V, W (Гаус), η (псевдо-Войт), асиметрія	Почати з ширини (U, V, W), потім асиметрія; уникати одночасного уточнення всіх складних параметрів.
5	Положення атомів (Atomic positions)	x, y, z	Уточнювати після стабілізації профілю; слідкувати за фізичною правдоподібністю.
6	Термічні параметри (Biso або Uiso)	Ізотропні/анізотропні фактори теплових коливань	Почати з ізотропних; анізотропні — лише за якісних даних.
7	Заповнення позицій (Occupancy)	Стехіометрія	Уточнювати лише при наявності незалежних доказів (хіманаліз, інші методи).
8	Мікроструктурні параметри	Розмір кристалітів, мікронапруження	Використовувати моделі Шеррера, Вільямсона–Голла або моделі у програмі.
9	Спеціальні ефекти	Текстура, магнітна структура, мультифазність	Додавати на фінальних етапах, щоб уникнути надмірної кореляції.

При уточненні слід враховувати наступне:

- **Ітеративність**: після кожного блоку уточнень перевіряти фактори розбіжності (R_{wp} , χ^2) та графік різниці.
- **Мінімізація кореляцій**: не уточнювати одночасно параметри, які сильно пов'язані (наприклад, масштаб і заповнення позицій).
- **Заморожування**: якщо параметр стабілізувався — зафіксувати його перед переходом до наступного блоку.
- **Якість даних**: чим вищий діапазон 2θ і краща статистика, тим глибше можна йти у складні параметри.

Хоча загальні принципи уточнення параметрів є універсальними, для певних класів матеріалів або експериментальних ситуацій послідовність може адаптуватися:

Порошкові зразки

Для традиційних порошкових зразків (метали, оксиди, кераміка) стандартний порядок уточнення є оптимальною стратегією. Визначальну роль відіграє коректно підібраний профільний опис та ретельне вилучення інструментального внеску.

Тонкі плівки

У роботі з тонкими плівками джерелом особливих похибок є текстурні ефекти та ефекти прозорості. У такому випадку фактори переважної орієнтації варто вводити раніше, вже після основних структурних та профільних уточнень. Також часто обов'язковим є уточнення товщини зразка, оскільки тонкі плівки характеризуються специфічним розподілом абсорбції.

Наноматеріали, ультрадисперсні порошки

Для наноматеріалів характерними є значні аномалії у ширині та формі піків, зумовлені мікроструктурними ефектами (розмір зерна, мікродеформація). Тут розумно вже на ранній фазі після уточнення профільних параметрів вводити моделі для опису розширення та врахування розміру частинок. Іноді додаткову увагу приділяють асиметрії та точному розділенню інструментального та структурного внеску.

Складні багатофазні системи

У випадку змішаних або багатофазних зразків (включно з аморфною складовою) масштабні фактори часто уточнюють послідовно окремо для кожної фази, при цьому попередньо фіксуючи чи обмежуючи структурні параметри менш "цікавих" компонент за літературними даними.

II. Програмний пакет FullProf Suite: короткий опис та практичні рекомендації для початківців щодо його застосування для аналізу дифракційних даних.

2.1. Загальні особливості.

FullProfSuite (або просто FULLPROF)— це безкоштовний набір програм для обробки та моделювання дифракційних даних, зокрема методом Рітвельда. Розроблений в Institute Laue-Langevin (ILL, Франція), він широко використовується у кристалографії, фізиці твердого тіла, матеріалознавстві та хімії. Програмний пакет FULLPROF використовується для аналізу дифракційних даних, зокрема рентгенівських та нейтронних, з метою уточнення кристалічної структури матеріалів.

В цьому пакеті передбачено:

- Аналіз порошкових та монокристалічних дифрактограм (XRD, NPD, TOF).
- Метод Рітвельда для уточнення кристалічної структури.
- Побудова моделей магнітної структури.
- Підтримка симетрії просторових груп та магнітних груп.
- Інтеграція з графічними оболонками (WinPLOTR, EdPCR, FullProfApp).

Основне призначення FULLPROF – Рітвельдівський аналіз (Rietveld refinement). Це є головною функцією програми, яка дозволяє уточнювати параметри кристалічної структури на основі експериментальних дифракційних даних.

FULLPROF працює переважно з даними від порошкової дифракції, хоча підтримує й деякі типи даних від монокристалів. Програма дозволяє враховувати магнітні моменти атомів і моделювати магнітні впорядкування. В ній передбачено підтримку різних типів випромінювання: рентгенівського, нейтронного, синхротронного. Є можливість враховувати поляризацію, поглинання тощо.

З використанням цього пакету можливо:

- Провести уточнення параметрів ґратки, позицій атомів, температурних факторів.
- Здійснити моделювання профілю піків з використанням різних функцій та проведення врахування інструментальних функцій, асиметрії, розширення піків.
- В програмі передбачена підтримка багатофазових систем, що дозволяє проводити аналіз суміші фаз, визначати їх кількісний склад.
- Передбачено графічний інтерфейс WinPLOTR, що дозволяє візуалізувати результати, графіки, провести порівняння експерименту з моделлю.

Крім цих функцій, існує ще низка інших. Детально ми їх аналізувати не будемо.

2.2. Інсталяційний пакет.

Перевагою цього методу є вільний доступ. Завантаження інсталяційного пакету можна провести за посиланням: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/downloads.html>. Програмарозрахована для різних платформ: Windows, Linux (версія для macOS — у розробці). Інсталяція не потребує реєстрації або ліцензійного ключа.

Цей програмний пакет передбачає безкоштовне некомерційне використання в академічному та дослідницькому секторі. Комерційне застосування потребує окремого погодження з авторами.

Програма постійно оновлюється. В останньому оновленні змінилось посилання та зовнішній вигляд сторінки для завантаження (саме це посилання вказано вище).

Недоліком цього пакету є недостатньо детальний опис, що призводить до певних труднощів роботи з ним особливо у початківців. Тому нижче буде приведений розгляд основних функцій FULLPROF, які дадуть можливість початківцям отримати певний практичний досвід у роботі з цим пакетом. Переважно увага буде приділена проведенню аналізу методом Рітвельда даних порошкової рентгенівської дифракції.

В програмі не передбачено індексування та визначення типу структури. Тому для проведення обчислень з цією програмою потрібно мати первинну інформацію про структурні типи та фазовий склад.

2.3. Початок роботи з FULLPROFF.

Інсталяція.

Для роботи з програмою потрібно інстальовати її на вашому комп'ютері. Для цього завантажте інсталяційний пакет та виконайте рекомендовані інструкції для його інсталяції. Зазвичай достатньо використовувати встановлені опції в інсталяційному пакеті.

Складові інструментальної панелі.

Після інсталяції потрібно запустити FullProff. В цьому випадку з'явиться вікно з інструментальною панеллю, за допомогою якої і здійснюються всі обчислювальні процеси. Вигляд такої інструментальної панелі зображено на рис.1.

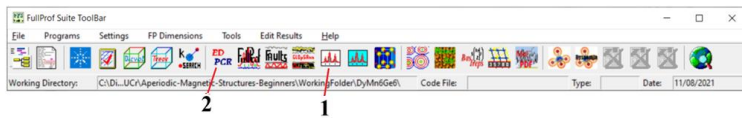


Рис.1

команди розглядати не будемо, а розглянемо лише два із них: 1 – значок **WinPLOTR** та 2 – значок **EdPCR**.

За допомогою значка **WinPLOTR** проводиться доступ до програми графічної візуалізації порошкових даних, а за допомогою значка **EdPCR** проводиться доступ до редактора файлу моделі структури та проведення обчислення. Власне цих двох функціональних значків достатньо, щоб проводити уточнення дифракційних даних з використанням методу Рітвельда. Тому і розглянемо послідовність роботи з цими процедурами.

2.4. Графічний інтерфейс WinPLOTR.

2.4.1. Загальні особливості та побудова дифракційного профілю

Програма **WinPLOTR** — це графічний інтерфейс FullProf Suite, який дозволяє візуалізувати дифракційні дані, керувати файлами та запускати пов'язані програми. В цій програмі передбачено низку функцій по первинній обробці дифракційних даних, їх побудову та проводити інтеграцію з іншими модулями FullProf. Ми ознайомимся лише з деякими функціями, які будуть необхідними для проведення аналізу Рітвельда в подальшому.

Отже, після того як натиснутий значок для активації **WinPLOTR** з'явиться командне вікно, зображене на рис.2.

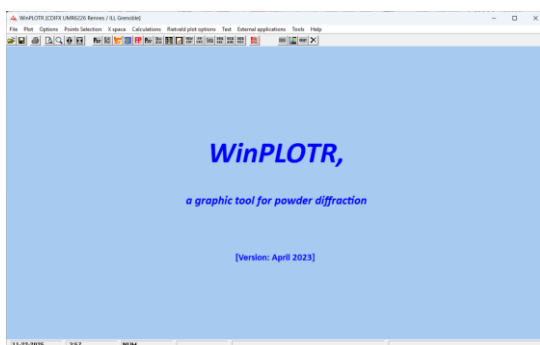


Рис.2.

Для подальшої роботи потрібно загрузити файл дифракційних даних. Для цього в командній строчці потрібно натиснути послідовно команди: **File→Open pattern file**. Після цього появиться панель, що дозволяє вибрати формат в якому представлені дифракційні дані (рис.3). Зазвичай за замовчуванням активована перша позиція – **X,Ydata+INSTRM=10**. Ця позиція дозволяє загрузити дифракційні дані у звичайному файлі з розширенням *.dat в якому дифракційні дані подані в десятковій формі у вигляді двох колонок: перша кут (зазвичай 2θ), а друга інтенсивність. Хоча не виключаються і інші формати.

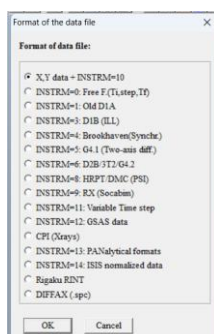


Рис.3.

Після вибору відповідного формату потрібно натиснути значок **OK** та завантажити відповідний файл, вибравши відповідне його розташування. Після виконання такої процедури у вас появиться графічне зображення вибраного файлу дифракційних даних.

У процедурі **WinPLOTR** передбачена ціла низка функцій первинного аналізу дифракційних даних, в тому числі і створення файлу *.pcr-файлу, по якому проводиться аналіз дифракційних даних по вибраній моделі. Створення цього файлу проводиться з початкового стану – фактично з «нуля». Така процедура потребує певного практичного досвіду роботи. В подальшому буде розглянутий більш простіший метод

створення PCR-файлу.

Щодо **WinPLOT**, то крім графічного представлення дифракційних даних, на цьому етапі розглянемо лише можливість розмітки фону з використанням цієї процедури.

2.4.2. Розмітка фону за допомогою WinPLOT

Після того, як побудовано файл дифракційних даних, можна створити файл даних, в якому містяться точки, по яким проходить лінія фону. Для цього на командній строчці слід натиснути команду **PointSelection**. Після цього з'явиться панель, що містить декілька процедур (рис.4). На цьому етапі нас будуть цікавити процедури, що містять слово «background».

Точки лінії фону можна розмітити в автоматичному режимі (**Automatic background**) та визначити самому (**Select background points**).

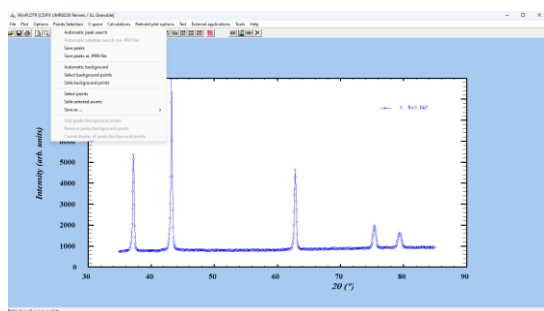


Рис.4.

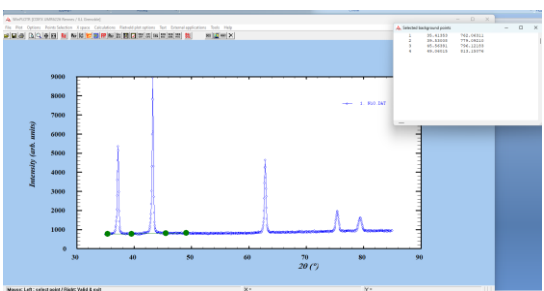


Рис.5.

Автоматичний режим дає можливість провести процедуру розмітки за прописаним алгоритмом за параметрами, панель яких активується коли натиснута відповідна панель. Параметри, які вказані – це параметри за замовчуванням.

Розмітка в ручному режимі проводиться шляхом підведення маркера на вибрану вами точку фону та подвійним натискуванням на клавішу мишки або клавішею Enter. В такому випадку на графіку з'явиться відповідна точка та появиться вікно з відповідними координатами вибраної точки (рис.5).

Обидва методи мають свої переваги та недоліки. При розмітці в автоматичному режимі досить часто перша і кінцева точки фону проставляються таким чином, що інтервал розмітки не охоплює всі дифракційні максимуми (особливо коли ці максимуми знаходяться досить близько до початку або кінця інтервалу дифракційних даних). Крім цього, в цьому режимі досить часто не коректно визначаються точки лінії фону поблизу «постаменту» дифракційних максимумів, або

коли максимуми мають малу інтенсивність. Розмітка в ручному режимі завжди включає в себе «людський» фактор та потребує певного часу, але дозволяє виділити певні точки, що явно не можуть бути результатами дифракції. Але так чи інакше отримані точки фону будуть піддані уточненню при подальшому аналізі.

Після розмітки фону слід зберегти файл. Для цього в активованій панелі **Point Selection** існує команда **Save background points** (див. рис.4), при натисканні якої висвічується звичайна панель вибору шляху, куди буде збережено файл фону. Такий файл зберігається з розширенням ***.bgr**, що дозволяє присвоювати йому ім'я таке ж, як і файл дифракційних даних. Формат файлу такий, що він легко може бути прочитаний будь-яким текстовим редактором (наприклад, **Notepad (Блокнотом)**).

2.5. Створення PCR-файлу з використанням шаблону

Подальша робота з дифракційними даними потребує створення так званого PCR-файлу в якому містяться всі вихідні дані про досліджувану структуру та параметри уточнення. Цей файл можна створити з використанням процедури **WinPLOT** (можна знайти в описових файлах). В цьому випадку створення PCR-файлу проводиться з «нуля» і потребує практичних навичок роботи з FullProff.

Значно простіше створювати такий файл використовуючи шаблони та вносити деякі зміни у цей «шаблонний» файл. Тому розглянемо саме цей спосіб.

Для цього потрібно активувати процедуру **EdPCR** (див. рис.1). В цьому випадку появиться вікно цієї процедури, зображене на рис.6. За допомогою панелі **File** на командній строчці можна загрузити вже створений PCR-файл, але ми розглядаємо випадок, коли цього файлу ще не існує і ми повинні його створити.

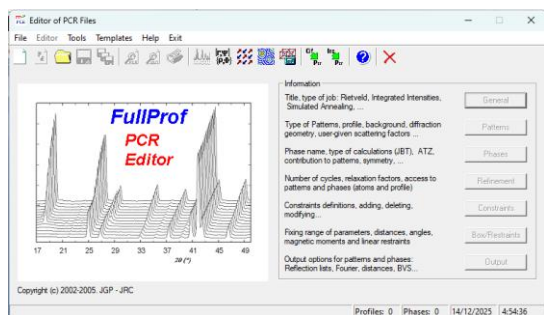


Рис.6.

PCR-файлу, міститься в так званих CIF-файлах: Crystallography Information File.

Такі файли для великої кількості структур можна знайти Crystallography Open Data base за посиланням <http://www.crystallography.net/>. Доступ до цієї бази безкоштовний. Пошук CIF-файлу для даного типу структури найпростіше проводити за складом. Для цього слід активувати команду Search. Після цього, у вікно з умовами пошуку занести латинські назви елементів, що містяться в досліджуваній фазі, або складові фази ізоструктурною із досліджуваною (умова **1 to 8 elements**). Оскільки пошукова система цієї бази за замовчуванням надасть інформацію про всі доступні фази, що утворюють вказані елементи (в тому числі і фази, які містять крім вказаних елементів і інші), то для зменшення кількості фаз слід ввести обмеження на максимальну кількість складових. Серед запропонованих даних вибрати ту фазу, яка може відповідати дослідженій структурі (за просторовою групою, параметрами і т.д.) і потрібно завантажити відповідний CIF файл (можна навіть декілька, щоб вибрати в подальшому той, що найкращим чином відповідатиме вашій дифрактограмі).

Для подальшої роботи потрібно створити папку, що міститиме експериментальний файл даних (зазвичай типу *.dat), розмічений перед цим файл фону (файл типу *.bgr) та завантажений файл *.cif).

В завантаженому вікні EdPCR (рис.6) натиснути . Після цього сформується деякий шаблонний («нульовий») файл, який потрібно адаптувати до ваших дифракційних даних та поставлених задач (стануть активними панелі в правій стороні рис.6).

2.6. Модифікація PCR-файлу для обчислень.

Шаблонний PCR-файл зазвичай містить деяку інформацію, що занесена в файл *.cif, тому для обробки отриманих дифракційних даних його потрібно модифікувати, використовуючи активовані командні панелі в правій стороні рис.6. Але перед модифікацією слід зберегти з відповідним іменем. Якщо цього не зробити, то за замовчуванням файл з розширенням *.pcr збережеться з іменем CIF файлу.

Розглянемо послідовність модифікації файлу PCR.

2.6.1. Командна панель General.

Якщо натиснути цю панель, то з'явиться вікно з командами **Refinement/Calculation of a Powder Diffraction Profile, Refinement on Single Crystal Data/Integrated Intensity Data, Simulation Annealing Optimization (Integrated Intensities)**. За замовчуванням позначена перша з цих команд

 **Refinement/Calculation of a Powder Diffraction Profile**, що і потрібно для подальшої роботи. В текстовому вікні **Title** зазвичай заноситься коротка назва статті, до якої прив'язаний CIF-файл. Цю назву можна залишити, або занести свою оригінальну назву. В подальшому це не вплине на ваші обчислення, а всі утворені супроводжувальні інформаційні файли будуть мати ім'я, присвоєне PCR-файлу, але зі своїми розширеннями.

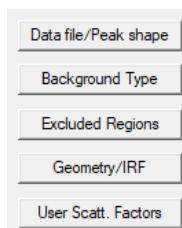


Рис.7

2.6.2. Командна панель Patterns.

Якщо натиснути цю панель, то появиться вікно з процедурними панелями, що містяться на рис.7.

Якщо натиснути **Data file/Peak shape**, то появиться нове вікно з трьома панелями (рис.8).

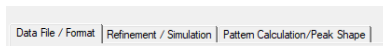


Рис.8.

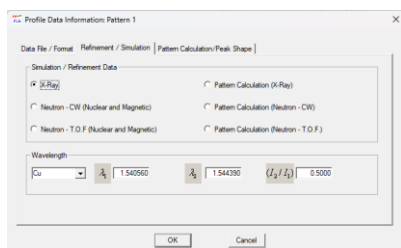


Рис.9

результати, а друге – дозволяє змоделювати дифракційну картину з визначеними параметрами. Крім цих полів, містяться вікна про тип рентгенівського випромінювання (в області **Wavelength** можна вибрати з переліку, або визначити самому).

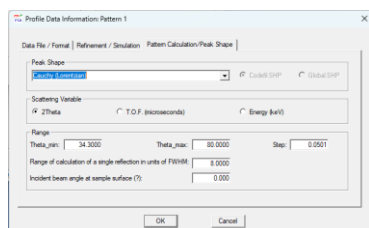


Рис.10

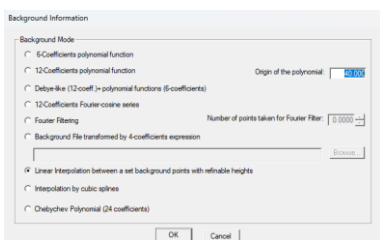


Рис.11

Командна панель **Excluded Regions** (рис.7) дає можливість виключити з аналізу певний регіон або регіони, що буває досить корисно при обробці дифракційних картин від багатофазних зразків. Командна панель **Geometry/IRF** (рис. 7) відкриває панель, що визначає геометрію розсіювання та деякі інструментальні параметри. Крім цього, в цій панелі передбачено активацію різних поправок, зокрема на текстуру. Зазвичай за замовчуванням виставлено геометрію по Бреґу-Бретанно, без будь-яких поправок та текстур. Але в деяких випадках у файлі *.cif можуть бути активовані деякі функції (наприклад, текстура). Оскільки для обчислень з використанням цих процедур необхідний певний досвід, то рекомендовано не використовувати на перших порах будь-яких поправок (зазвичай активується поле **None**).

Командна панель **User Scatt. Factors** (рис.7) дає можливість внести різні поправки у стандартні фактори розсіювання елементів. Зазвичай це поле не використовується.

2.6.3. Командна панель Phases.

Після командної панелі **Patterns** слідує панель **Phases** (рис.6). Якщо натиснути її, то активується вікно, зображене на рис.12. В цьому вікні заноситься інформація про фазу (або декілька фаз), яка формує дифракційну картину.

Текстове поле **Name of Phase** містить назву фази. По замовчуванню, в цьому полі міститься назва джерела, з якого взято первинну інформацію про фазу (дані із файлу *.cif). При бажанні можна змінити на своє оригінальне ім'я.

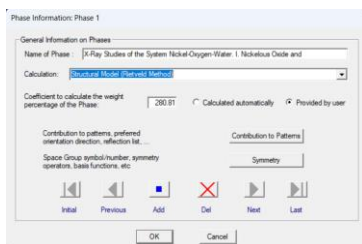


Рис.12

В полі **Calculation** пропонуються методи обробки дифракційних даних. Якщо натиснути значок , то появляться низка методів обробки результатів рентгенівської та нейтронної дифракції. На цьому етапі слід вибрати: Structural Model (Rietveld Method). Це перший метод і він виставляється за замовчуванням.

Поле **Coefficient to calculate...** зазвичай заповнюється автоматично при обчисленнях, залежно від фази.

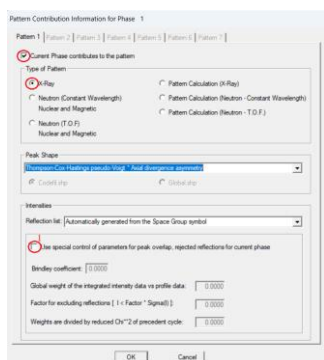


Рис.13

Панель **Contribution to Patterns** є обов'язковою для активації. Якщо її натиснути, то появиться окрема панель, зображена на рис.13. На цій панелі слід активувати вікна позначені кружками у верхній частині панелі. Поле в кружку 1 (нижня частина панелі) активується лише в тому випадку, коли проводиться розділення дифракційних максимумів, що перекриваються. Для простих кристалічних структур це поле можна не активувати. В полі **Peak Shape** вибрати функцію для апроксимації дифракційних максимумів. Потрібно відмітити, що апроксимуюча функція була вибрана і коли активувалась панель **Pattern Calculation/Peak Shape** (див. рис.10). Але при розрахунках буде використана функція, що визначена на цьому етапі.

В області **Intensities** в полі **Reflection list:** слід вибрати з переліку *Automatically generated from Space Group symbol*. В цьому випадку не потрібно визначати файл з індексами та інтенсивностями. Створення такого файлу часто створює певні труднощі.

В панелі, зображеній на рис.12, є ще командна панель **Symetry**. Якщо ви використовуєте файл *.cif, то всі поля, які визначаються цією командою заповнюються автоматично. Заповнення полів користувачем порівняно складне і потребує навичок.

В полі, що активується панеллю **Phases** існує можливість внесення інформації і про багатофазні зразки. Але на даному етапі цю функцію розглядати не будемо.

2.7. Процедура уточнення дифракційних профілів.

Тепер можна переходити до безпосереднього наближення експериментальних значень теоретичними профілями. Для цього існує опція **Refinement** (Рис.6). Якщо натиснути активовану після внесення cif-файлу панель **Refinement**. (рис.6), то з'явиться вікно, зображене на рис.14. На цьому вікні залишаємо не змінними поля, що обведені кружками. В них залишається значення, виставлене «за замовчуванням».

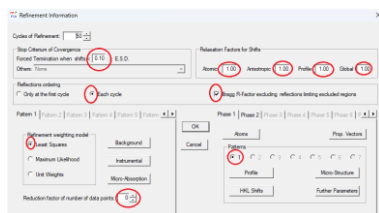


Рис.14

Єдине поле, яке повинно бути змінене, це поле **Cycles of Refinement**. У початковому стані в ньому стоїть «1», що означає проведення одного циклу обчислень зі структурними та приладовими параметрами, що виставлені як початкове наближення.

Досить часто один цикл є достатнім для встановлення розбіжності при проведенні обчислень, але не є достатнім для отримання оптимальних значень параметрів (які дають мінімальну розбіжність між експериментальним та розрахунковим профілями). Тому, для не досвідчених користувачів рекомендується провести перше обчислення з одним циклом, а в подальшому змінити на більшу кількість обчислень (на рис.14 виставлено значення 50). При коректних початкових значеннях, які забезпечують швидку збіжність методу процедура уточнення може завершитися раніше (коли досягнута умова збіжності). Якщо критерій збіжності не буде досягнуто за виставлену кількість циклів, то буде повідомлення, що збіжність за цю кількість циклів не досягнута (розглянемо пізніше).

Початкові параметри уточнення виставляються в полях, які активуються командними панелями: **Background, Instrumental, Profile, Atom** (рис.14).

2.7.1. Визначення профілю фону.

Якщо натиснути панель **Background**, то появиться вікно в якому ми задаємо початковий профіль фону для даної дифракційної картини. Вигляд цієї панелі залежить від форми представлення

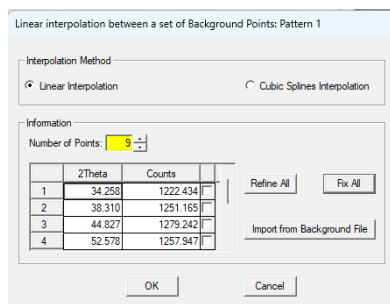


Рис.15

фону: чи з використанням деякої функції, чи з використанням розмічених точок фону. Застосування різних функцій, зазвичай поліномів, потребує додаткових обчислень значень параметрів таких поліномів, що, звичайно, вимагає значного досвіду роботи. Простішим в такому випадку є використання розмічених точок фону, що збережені у файлі *.bgr. Якщо такий тип фону вибраний (див. п.2.3.2) і активовано вікно лінійної інтерполяції між точками фону (див. рис.11), то появиться вікно, зображене на рис.15.

Для загрузки точок фону слід натиснути панель **Import from Background File** і вибрати відповідний файл фону. Після цього в

пусті дві колонки буде завантажено файл фону та появиться значення кількості точок фону. В подальшому можна провести уточнення точок фону. Для цього можна натиснути панель **Refine All**, але цю процедуру слід виконувати після того, як проведено уточнення параметрів профілю.

2.7.2. Поправки на інструментальний зсув.

Мова йде про поправки, що описані в п.1.4.5. Їх можна ввести, натиснувши панель **Instrumental**, що знаходиться нижче панелі фону. Якщо її натиснути, то появиться вікно, зображене на рис.16. В цьому вікні задаються поправки до «нуля» приладу (**Zero**), обумовленого зміщенням детектора від нульового детектора, або поправки на зміщення площини зразка відносно площини фокусування (**Displacement**). Запам'ятайте, програма працює

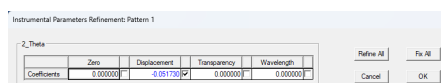


Рис. 16.

2.7.3. Профільні параметри.

Найбільш складним у проведенні обчислень є параметри профілю. Їх вибір в значній мірі визначає долю та якість уточнення. Вікно для вибору параметрів профілю активується панеллю **Profile** (рис.14). Вигляд цього вікна дещо відрізняється залежно від профільної функції, оскільки кожна з них функцій визначається своїми параметрами.

Не змінними в цьому вікні є значення масштабного фактору (**Scale**), параметри комірки (**Cell Parameters**) та параметри загального температурного фактору (**Overall B-factor**). Параметри профільної функції заносяться тоді, коли активована панель **FWHM/Shape Parameters**. Зазвичай вона відкривається зразу, за замовчуванням. Як раз ця

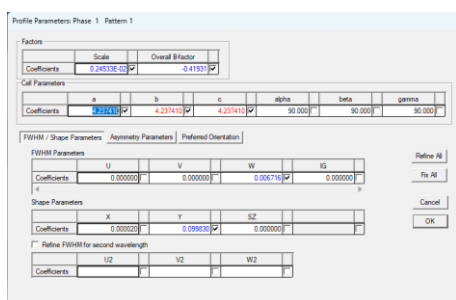


Рис.17

частина вікна залежить від типу обраної профільної функції. На рис.17 показано вигляд для функції TCH (див. п.1.4.3.1). При виборі іншої функції, параметри **FWHM**, **U**, **V** та **W**, залишаються не змінними, а область поля **Shape Parameters** змінюється. У вікні, зображеному на рис.17, ця частина поля описує кутову залежність ширини профілю Лоренца, де параметри **X** та **Y** визначаються рівнянням (41). Параметри **U**, **V** та **W** (рівн. (40)) в цьому випадку визначають кутову залежність гаусової частини профілю.

Якщо в якості профільної функції вибрано або функція Лоренца, або функція Гауса, то частина вікна **Shape Parameters** буде не активною. Якщо вибирається функція псевдо Войгта, то в цьому вікні появиться параметр **Eta_0** та **X**. Параметр **Eta_0** відповідає долі внеску функцій Гауса та Лоренца у функцію псевдо-Войгта, а **X** визначає додаткову кутову поправку в цей параметр у вигляді $X^*(2\theta)$.

Крім цього, в обох частинах вікна, де визначаються профільні параметри, є додаткові параметри, які враховують дисперсність та мікронапруження – **IG** та **SZ**. Зазвичай ці параметри не використовуються. Практично не використовуються і параметри профілю для іншої довжини хвилі.

У вікні, зображеному на рис.17, є також ще дві панелі – **Asymmetry Parameters** та **Preferred Orientation**. При їх активації частина вікна, що визначає параметри профільної функції, замінюється

вікнами в яких визначаються параметри асиметрії профілю та параметри текстури, відповідно. Детально з цими параметрами на цьому етапі ми знайомитися не будемо.

В полях біля кожного з параметрів виставляється «початкове» значення параметру. Для активації уточнення певного параметру потрібно позначити квадрат біля цього параметру «галочкою». Практично в кожному із вікон є панелі **Fix All** та **Refine All**. За допомогою цих панелей можна зафіксувати всі параметри, або визначити їх як такими, що підлягають уточненню.

2.8. Уточнення атомної структури.

Для того, щоб повністю описати атомну структуру, потрібно не тільки знати параметри комірки, а потрібно знати тип та характер розміщення атомів у цій структурі. Для цього передбачена функціональна панель **Atoms** (див. рис.14). Якщо натиснути цю клавішу, то з'явиться вікно, зображене на рис.18.

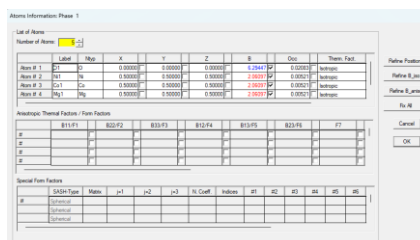


Рис.18.

В цьому вікні наявна область **List of Atoms**. В полі **Number of Atoms** вибирається кількість атомів, що входить в цю структуру. Якщо різні позиції в комірці заняті одним типом атому, то розглядається та кількість атомів, що відповідає цим позиціям. Якщо одне й те ж положення може бути зайняте різними атомами, то кількість атомів буде визначатися як кількістю положень в атомі, так і кількістю атомів. Для прикладу, для опису структури типу кам'яної солі потрібно два положення: одне задає положення аніону, а інше – катіону. Для опису простих бінарних сполук,

наприклад NaCl, потрібно лише два атоми. На рис.18 для опису такої ж структури високоентропійного оксиду використано аж п'ять атомів. Одне з положень цієї структури зайнято аніоном (в даному випадку киснем), а катіонне положення зайняте аж чотирма катіонами: Ni, Co, Mg та Zn (катіон Zn знаходиться за межами поля). Слід також враховувати, що кількість атомів не відповідає кількості атомів, що припадає на комірку. Для прикладу, на ГЦК ґратку припадає чотири атоми на комірку. Але в такому випадку для проведення уточнення слід вказати положення всього лише одного атому. Всі інші атоми будуть враховані за рахунок наявних елементів симетрії, які властиві даній кристалічній структурі.

В полі **Label** вказується певне умовне позначення деякого типу атому. Мітка, що присвоюється даному атому взагалі може носити будь-який характер, але загальноприйнятим є позначення, що відповідає типу атома з цифрою, що відповідає порядковому номеру цього атому у структурі (Наприклад, можуть бути атоми Cu1, Cu2 і т.д., якщо атом Cu займає різні позиції у структурі).

В полі **Ntyp** заноситься конкретний тип атома. Використовується загальне позначення цього типу атому в періодичній таблиці. Оскільки атомна функція розсіювання визначається кількістю електронів у атомі, то при утворенні сполук, особливо з іонним зв'язком, кількість електронів визначається ступенем іонізації цього атома, тобто кількістю електронів, які прийняв, або віддав цей атом. Для прикладу, відома сполука NaCl характеризується переважно іонним зв'язком між іонами Na^{+1} та Cl^{-1} . Отже, розсіювальна здатність відповідних іонів буде відрізнятися від розсіювальної здатності нейтрального атому. Щоб врахувати цю особливість, в цьому полі заноситься тип атому з вказанням ступені іонізації. Форма запису: Na+1 (а не Na1+), Cl-1 (а не Cl1-), O-2 (а не O2-) і т.д. Оскільки різниця між атомною функцією розсіювання та «іонною» функцією розсіювання мала, особливо для атомів з великою кількістю електронів, і точно не відома (ступені окислення зазвичай не характеризуються цілими числами), то досить часто використовується лише атомна функція розсіювання без особливої втрати точності апроксимації.

В полях **X, Y, Z** заноситься положення атому в даній комірці в долях параметрів комірки у відповідній кристалографічній системі координат. Для багатьох кристалічних структур таке положення через симетрію кристалічної ґратки є фіксованим, але для деяких структур його слід уточнювати.

В полі **B** міститься температурний фактор конкретного типу атому. Загальний температурний фактор можна уточнити і в параметрах уточнення (див. рис.17). В принципі математично можна проводити одночасне уточнення як загального, так і температурного фактору конкретного типу атому. Але виконувати цю процедуру не рекомендується. Тому уточнюється або загальний

структурний фактор, або температурні фактори конкретних атомів. Як було розглянуто в рівнянні (16) температурні фактори можуть бути як ізотропні (рівн.(19) та (20)), так і анізотропні (рівн.(21)). Вибір конкретного підходу можна зробити в полі **Them. Fact.** Якщо вибрано анізотропний температурний фактор, то активується область **Anizotropic Thermal Factor**, в якій заноситься початкові значення параметрів, що визначають цей фактор. В подальшому будемо працювати тільки з ізотропним температурним фактором.

2.9. Проведення обчислень.



натиснувши команду **Run** на командній панелі цього вікна. Взагалі, повторення обчислень є бажаним і тоді, коли виведена інформація про успішне завершення уточнення, оскільки іноді досягнутий мінімум функції (46) є не абсолютний, а локальний. Повторення таких обчислень декілька раз дозволяє впевнитися в цьому.

Якщо виведена інформація про розбіжність, або не коректність деякого параметру уточнення, то слід вийти з процесу уточнення, перезавантажити файл PCR (появиться відповідне вікно) і провести відповідні зміни в параметрах уточнення. Таку ж процедуру слід повторювати при успішному завершенні уточнення для даних параметрів. В такому випадку, слід підключати нові параметри уточнення до тих пір, поки не буде досягнуто задовільне наближення апроксимаційної до експериментальної кривої.

Якщо досягнуто оптимальні значення параметрів (які відповідають мінімуму функції (46)), то буде виведено «Normal end, final calculations and writing...». Якщо при даній кількості циклів збіжність не досягнута, то замість цього буде виведений тип інформації. В такому випадку обчислення можна повторити,

Щодо послідовності уточнення параметрів, то це питання було розглянуто в Розділі 1.6. Слід поступово вводити параметри в послідовності, що перелічені в таблиці 2 цього розділу. Хоча іноді в деяких випадках цієї послідовності можна не дотримуватися.

Основні файли, в які заноситься інформація про результати є одноіменні з PCR файлом файли з такими розширеннями: *.out, *.sum, *.prf.

У файлі *.out міститься вся інформація після завершення циклів. Результати останнього циклу, які є найбільш важливі, містяться в кінці цього файлу. Крім уточнених параметрів тут наводяться дані про чисельні значення, які описують дифракційний профіль такі як: індекси відбиття, його положення, ширина дифракційного максимуму, міжплощинна віддаль, інтенсивності як експериментальна так і розрахована і т.д.

У файлі *.sum наводиться вся інформація про уточнені параметри та їх похибки. Крім того, в цьому файлі наводяться параметри, що визначають якість уточнення, в тому числі R-фактори.

У файлі *.prf дублюються експериментальні дані та наводиться розрахований профіль за уточненими параметрами для кожного значення кута, різницевий файл, та файл фону. Цей файл можна використати для графічного представлення результатів обчислень.

В програмному пакеті передбачено формування блоку файлів, які будуть утворені після кожного циклу обчислень. Для цього, у вікні **EdPCR** (рис.6), після внесення CIF файлу, буде активована і панель **Output**. Якщо її натиснути, то з'явиться вікно, зображене на рис.20. В цьому вікні можна вказати, який тип інформації, і які файли будуть утворені після завершення обчислень. Для початківців рекомендується активувати лише не значну кількість завдань, інакше досить складно потім розібратися у інформації, що містяться у різного типу файлах.

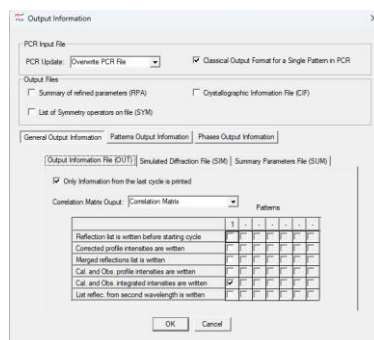


Рис.20.

Практичні завдання та рекомендації.

Для набуття навичок роботи з програмним пакетом FULLPROF рекомендується виконати послідовність практичних завдань:

1. Отримання даних

Запишіть або знайдіть дифрактограму однофазного матеріалу з простою кубічною структурою (чисті метали, прості оксиди чи інші сполуки без текстури та домішок).

2. Інсталяція FULLPROF

Завантажте та встановіть програму FULLPROF на ваш комп'ютер.

3. Розмітка фону

Виконайте розмітку фону згідно з методикою (див. п. 2.4.2).

4. Пошук CIF-файлу

Знайдіть CIF-файл для обраного матеріалу (можна кілька варіантів) (див. п. 2.5).

5. Організація робочої папки

Створіть окрему папку та перенесіть у неї файл даних, файл фону та CIF-файл.

6. Створення вихідного PCR-файлу

Збережіть у цій папці «вихідний» PCR-файл.

7. Модифікація PCR-файлу

Внесіть зміни згідно з пп. 2.6–2.8. Для початку використовуйте простий профіль (Лоренц або Гаус; зазвичай Лоренц краще описує дифракційні профілі).

8. Апроксимація профілю

Проведіть апроксимацію дифракційного профілю (п. 2.9) з уточненням параметрів у послідовності, наведеної в табл. 2. Уточнюйте поступово, додаючи лише один параметр. Для досягнення збіжності іноді доцільно «зафіксувати» попередньо уточнені параметри, а потім знову включити їх у процес уточнення.

9. Зміна профільної функції

Виконайте уточнення з використанням іншої профільної функції (псевдо-Войгта або TCH). Для цього Створіть нову папку, занесіть у неї файл даних та фону. Використайте команду **File** → **Save As** для збереження уже створеного PCR-файлу. Замініть профільну функцію, завантажте файл фону та внесіть правки у профільні параметри. Проведіть уточнення.

10. Порівняння результатів

Порівняйте результати апроксимації для різних профільних функцій. Використовуйте файли *.out та *.sum для аналізу профільних і структурних параметрів, а також показників якості уточнення. За допомогою файлів *.prf виконайте графічну візуалізацію.

Додаткові рекомендації

Візуалізація: завжди перевіряйте графічні результати уточнення, щоб оцінити якість апроксимації «на око».

Документування: ведіть журнал змін параметрів, щоб відстежувати, які модифікації покращують збіжність.

Порівняння моделей: спробуйте різні профільні функції та оцініть, яка з них дає найкраще узгодження з експериментальними даними.

Практика: повторіть завдання для кількох різних матеріалів (метали, оксиди, складні сполуки), щоб закріпити навички.

Аналіз похибок: звертайте увагу на статистичні показники (χ^2 , R-фактори), але не забувайте про фізичну інтерпретацію результатів.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Рекомендовані підручники по рентгенівській
дифракції

- **C. Suryanarayana, M. Grant Norton.** *X-Ray Diffraction. A Practical Approach.* - SpringerScience+BusinessMedia, LLC. – 1998. – 273с.
- **Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda.** *X-Ray Diffraction Crystallography. Introduction, Examples and Solved Problems.* – Springer – 2011-322р.

Основні статті H.M. Rietveld

- **Rietveld, H.M. (1967).** *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.* *Acta Crystallographica*, **22**, 151–152. DOI: [10.1107/S0365110X67000234](https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234)
- **Rietveld, H.M. (1969).** *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.* *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65–71. DOI: [10.1107/S0021889869006558](https://doi.org/10.1107/S0021889869006558)

Інші класичні джерела

- **Thompson, P., Cox, D.E., & Hastings, J.B. (1987).** *Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data: profile refinement of Si and Ge.* *Journal of Applied Crystallography*, **20**, 79–83. DOI: [10.1107/S0021889887087090](https://doi.org/10.1107/S0021889887087090)
- **Caglioti, G., Paoletti, A., & Ricci, F.P. (1958).** *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction.* *Nuclear Instruments*, **3**(4), 223–228. DOI: [10.1016/0029-554X\(58\)90157-9](https://doi.org/10.1016/0029-554X(58)90157-9)
- **Young, R.A. (Ed.). (1993).** *The Rietveld Method.* Oxford University Press, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, Vol. 5. ISBN: 9780198559122.
- **Riello, P., Fagherazzi, G., Clemente, D., & Canton, P. (1995).** *X-ray Rietveld analysis with a physically based background.* *Journal of Applied Crystallography*, **28**, 115–120. DOI: [10.1107/S0021889894012710](https://doi.org/10.1107/S0021889894012710)
- **Rodríguez-Carvajal, J. (1993).** *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction.* *Physica B: Condensed Matter*, **192**(1–2), 55–69. DOI: [10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- **Hill, R.J., & Flack, H.D. (1987).** *The use of the Durbin–Watson d statistic in Rietveld analysis.* *Journal of Applied Crystallography*, **20**, 356–361. DOI: [10.1107/S0021889887086485](https://doi.org/10.1107/S0021889887086485)