



CORRELATION OF THE PSEUDO-TEMPERATURE PARAMETER AND THE SURFACE ROUGHNESS PARAMETER IN REGRESSION ANALYSIS

Pavel Freundlich

VŠB Technická univerzita Ostrava

Static and/or dynamic atomic displacements are estimated by regression analysis from x-ray diffraction measurements on crystalline solids by either Rietveld or integral intensity methods. In case the pseudo-temperature parameter is calculated from measurements on polycrystalline samples, systematic and random errors occur. One of the reasons for systematic errors is surface roughness of samples which influences diffracted intensities on lower scattering angles.

Recently, the correction factor for the influence of rough surfaces on diffracted intensities was found which uses only one, the so-called surface roughness parameter. Subsequent simulations of diffraction experiments on samples with rough surfaces were carried out. The results showed that proper estimation of the pseudo-temperature parameter required simultaneous use of both factors in the regression. Since the factors correlate, the regression problem requires detailed study. In case that both the pseudo-temperature and the surface roughness parameters are estimated simultaneously, the regression function is non-linear and only the numerical solution can be found. To find an analytical solution, a simplified form of the surface roughness factor has been used which is valid only when the surface roughness is small. In this approximation the reduced intensity can be expressed as a linear function of both parameters and thus the regression function is linear. The reduced pseudo-temperature factor and the reduced surface roughness factor are introduced as vectors in multidimensional space and the analytical solution of both parameters is found from the system of normal equations. The analytical expression for standard deviations of both parameters is calculated from the diagonal elements of the inverse matrix of the system of normal equations and the systematic error of pseudo-temperature parameter arising by neglecting the surface roughness is expressed. The results show that the correlation of the pseudo-temperature factor and the surface roughness factor depends on the angle α between the vectors representing the two factors in the vector space. Further, the magnitude of the angle α is a function of the ratio of the smallest and highest measured interplanar distance. Thus, the wider the interval of measured d , the lower is the correlation between the two factors. The estimate of both the pseudo-temperature parameter and the surface roughness parameter as well as of their standard deviations is expressed as a function of α . The correlation coefficient is calculated from the covariance of both parameters which are given by non-diagonal elements of the inverse matrix of the system of normal equations.

Prezentováno na 246. Rozhovorech v Bratislavě, dne 28. března 2000.

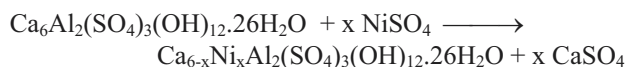
Modelling of X-ray powder diffraction patterns of modified cement phases

MODELOVÁNÍ RTG PRÁŠKOVÝCH DIFRAKČNÍCH SPEKTER MODIFIKOVANÝCH CEMENTOVÝCH FÁZÍ

S. Kokrhel, S. Kokrhel

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika

Cílem práce je studium substitučních reakcí na aluminiumcalcium sulfátech, jež jsou jednou z fází cementů a jejich vliv na změny struktury. Hlavní zřetel byl brán na možnost náhrady iontů vápníku a hliníku v ettringitu za jiné odpovídající kationty (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} atd.)



Pro posouzení stupně substituce byly vytvořeny řady modelů možných derivátů ettringitu a pomocí programu CERIU² simulována odpovídající RTG difrakční spektra. Ze získaných strukturních modelů ettringitu a „ettringitových“ sloučenin je zřejmé, že základní buňka těchto látek obsahuje dvě neekvivalentní šestiprvkové skupiny atomů vápníku resp. Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} atd. V závislosti na stupni substituce může symetrie systému klesat z $P31c \rightarrow P3 \rightarrow P1$, přičemž nejlepší shoda s experimentálními daty je v případě málosubstituovaných derivátů se symetrií $P1$.

Some possibilities of Cerius² program in teaching

NĚKTERÉ MOŽNOSTI VYUŽITÍ PROGRAMU CERIU² VE VÝUCE

V. Frank, S. Kokrhel, J. Havlica

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika

Príspevek predstavuje výuku na Fakultě chemické Vysokého učení v Brně. Ve výuce studentů 4. ročníku inženýrského studia v rámci praktik z preparačních a testovacích úloh je využíván program Cerius², který vyvinula americká firma Molecular Simulations Inc. (MSI).

Studenti vyhledávají v knihovnách modely struktur krystalických látek s různými grupami symetrie, simulují odpovídající RTG spektrum, zjišťují polohy a intenzity linií. Nakonec zaměňují některé vybrané atomy v mřížce. Po této záměně si nechají znovu vypočítat RTG spektrum modifikované látky a komentují změny oproti původnímu spektru (poloha a intenzita difrakčních linií). Posledním jejich úkolem je pak seznámit se se základy kvantitativní analýzy pomocí rietveldovské metody. Mají přítom k dispozici dříve naměřené soubory s daty (jak s jednou látkou, tak se směsí látek).

Oba příspěvky prezentovány na RPKD 99 v Liptovském Mikuláši.