

Kristallstrukturen aus Pulverdaten:

Möglichkeiten und Grenzen der Rietveld-Methode

Internes Seminar, 17.6.2008, C.R.

1. Einleitung
2. Grundlagen der Rietveld-Methode
3. Experimentelles (Probenpräparation, Diffraktometer, Messung)
4. Programme für Rietveldverfeinerungen
5. Verfeinerungsstrategie
6. Beispiel
7. Grenzen der Methode
8. Zusammenfassung und Literatur

① Einleitung: Methoden und Anwendung der Pulverdiffraktometrie

Methode	2θ	I_{\max}	I_{int}	Profilform
Qualitative Phasenanalyse	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		
Indizierung	<input type="checkbox"/>			
Gitterkonstantenverfeinerung	<input type="checkbox"/>			
Quantitative Phasenanalyse		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Solid-Solution Analyse	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Kristallinität		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Streß (isotrop)	<input type="checkbox"/>			
Streß (anisotrop)	<input type="checkbox"/>			<input type="checkbox"/>
Kristallitgröße				<input type="checkbox"/>
Zwei-Schritt Strukturverfeinerung	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Rietveld-Strukturverfeinerung	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Historisches

- Rietveld-Methode, auch PFSR (Pattern-Fitting structure refinement)
- entwickelt 1967 und 1969 von Hugo Rietveld (* 1932)



- ab ca. 1980: ausreichend leistungsfähige Rechner \mapsto div. Programmsysteme auf Basis der Quellen von H. Rietveld
- ab ca. 1990: Programmsysteme mit grafischen Front-Ends

- Least-Squares-Verfeinerung freier Parameter eines theoretischen Pulverdiagramms gegen alle Meßpunkte des beobachteten Diagramms
- freie Parameter
 - ◇ Strukturparameter (Gitterkonstanten, Atomkoordinaten usw.)
 - ◇ Untergrund- und Profil-Parameter
- zur Beschreibung von
 - ◇ Struktur (ggf. auch mehrerer Phasen)
 - ◇ Probe: Kristallinität, Kristallitgröße, Streß usw.
 - ◇ Geräte- und aufnahmespezifische Parameter

Vergleich mit der Einkristall-Methode

- Vorteile gegenüber Einkristall-Methode
 - ◇ pulverförmige Probe ausreichend
 - ◇ (schnell)
 - ◇ einfachere Druck/Temperatur-abhängige Messungen
 - ◇ sehr genaue Bestimmung der Gitterparameter
 - ◇ 'optisches' Verfeinerungsverfahren
 - ◇ quantitative Phasenanalyse
 - ◇ ...
- Nachteile gegenüber Einkristall-Methode
 - ◇ i.a. keine Strukturbestimmung
 - ◇ viele 'Nicht-Struktur'-Parameter
 - ◇ Probleme bei sehr großen Zellen (Reflexüberlappung)
 - ◇ Korrelationen
 - ◇ ...

Voraussetzungen

- Probe
 - ◇ möglichst einphasig, bzw. mit bekannten Fremdphasen
 - ◇ ohne Vorzugsorientierung präpariert bzw. mit bekannter Vorzugsorientierung
- Messung
 - ◇ Röntgen (Röhre, Synchrotron), Neutronen, ...
 - ◇ CW oder TOF
- Struktur
 - ◇ Kristallsystem, Gitterkonstanten, Raumgruppe bekannt
 - ◇ ausreichende Zahl von Atomkoordinaten bekannt

② Grundlagen der Rietveld-Methode

Prinzip: Minimierung (per Least-Squares-Verfahren) der Differenz S

$$S = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \quad (1)$$

mit	i	i-ter Schritt (θ) der Messung	y_{ic}	berechnete Intensität am Ort i
	y_i	Intensität am Ort i	w_i	Wichtungsfaktor: $\frac{1}{w_i} = \sigma_i^2$
	y_{io}	beobachtete Intensität am Ort i	σ_i	Standardabweichung des Meßwertes y_i

zwischen den

- beobachteten Intensitäten y_{io} an den Orten (θ oder Schritt) i

und den

- berechneten Intensitäten y_{ic} am Ort i (Summe aller Braggreflexe k an dieser Stelle und dem Untergrund y_{ib})

$$y_{ic} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 G(2\Theta_i - 2\Theta_k) + y_{ib} \quad (2)$$

mit	k	Bragg-Reflex	F_k	Strukturfaktor: $F_{\tilde{k}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\tilde{k}\tilde{x}_j)}$
	s	Skalierungsfaktor	Θ_k	berechnete Position des Bragg-Reflexes k
	y_{ib}	Untergrundintensität am Ort i	$\Delta\Theta_{ik}$	$= 2\Theta_i - 2\Theta_k$
	m_k	Flächenhäufigkeit	$G(\Delta\Theta_{ik})$	Profilmfunktion des Reflexes k
	L_k	Lorentz-Polarisations-Faktor für den Reflex k		

Breite und Form des Reflexes hängen ab von Θ und ...

- gerätespezifischen Parametern
 - ◇ Strahlungsquelle
 - ◇ Wellenlängenverteilung im Primärstrahl (Monochromatorkristall)
 - ◇ Strahlcharakteristik (Kollimation: Blenden usw. zwischen Quelle, Monochromator, Probe und Detektor)
 - ◇ Detektorsystem
- Probe
 - ◇ Kristallitgröße
 - ◇ Kristallinität
 - ◇ ...

Profil-Funktionen

zur Beschreibung der Profile \mapsto verschiedene analytische Profilfunktionen $G(\Delta\Theta_{ik})$

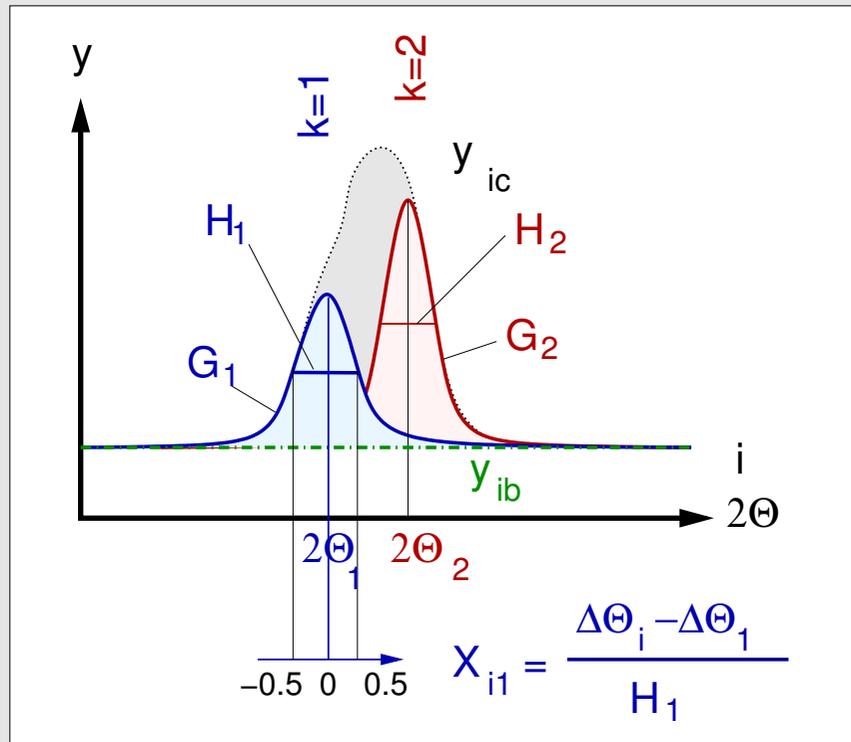
$$G(\Delta\Theta_{ik})$$

am Ort $2\Theta_k$ zentriert

jeweils mit
und

$$X_{ik} = \frac{\Delta\Theta_{ik}}{H_k}$$

volle Halbwertsbreite des Braggreflexes k



Gebräuchliche Profil-Funktionen

- Gauß (G)

$$\frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} H_k} \left(e^{-4 \ln 2 X_{ik}^2} \right) \quad (3)$$

- Lorentz (L)

$$\frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \left(\frac{1}{1 + 4X_{ik}^2} \right) \quad (4)$$

- Voigt (V): Faltung von Gauß und Lorentz
- Pseudo-Voigt (pV)

$$\underbrace{\eta \left(\frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \right) \left(\frac{1}{1 + 4X_{ik}^2} \right)}_{\text{Lorentz}} + (1 - \eta) \underbrace{\left(\frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} H_k} \right) \left(e^{-4 \ln 2 X_{ik}^2} \right)}_{\text{Gauß}} \quad (5)$$

◇ $0 \leq \eta \leq 1$

- Pearson VII (PVII)

$$\left(\frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - \frac{1}{2})} \right) \left(\frac{2^{1/\beta} - 1}{\pi} \right) \frac{2}{H_k} \left(1 + 4(2^{1/\beta} - 1)X_{ik}^2 \right)^{-\beta} \quad (6)$$

- ◇ bei $\beta = 1 \mapsto$ Lorentz
- ◇ bei $\beta = \infty \mapsto$ Gauß

H bzw. L/G-Anteil als $f(\Theta)$

Hauptinflüsse auf die Form des Reflexprofils

- Röntgenquelle (\sim Gauß-Verteilung)
- spektrale Dispersion (\sim Lorentz-Verteilung)

Konsequenzen

- ① H steigt mit 2θ
- ② Form der Reflexprofile:
 - bei niedrigen Beugungswinkeln: Gauß-Verteilung
 - bei größeren Beugungswinkeln: Lorentz-Verteilung

H bzw. L/G-Anteil als $f(\Theta)$

Berücksichtigung

- ① H_k wird mit Θ vergrößert, wobei
- für die Gaußkomponente

$$H_k^{\text{Gauß}} = \sqrt{U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta - W} \quad (7)$$

- für die Lorentzkomponente

$$H_k^{\text{Lorentz}} = X \tan \Theta + \frac{Y}{\cos \Theta} \quad (8)$$

U, V und W bzw. X und Y: freie Parameter

- ② bei Wahl von PVII, V und pV durch θ -Abhängigkeit des Mischungsparameters
- pV (Mischungsparameter η)

$$\eta = NA + NB(2\theta) \quad (9)$$

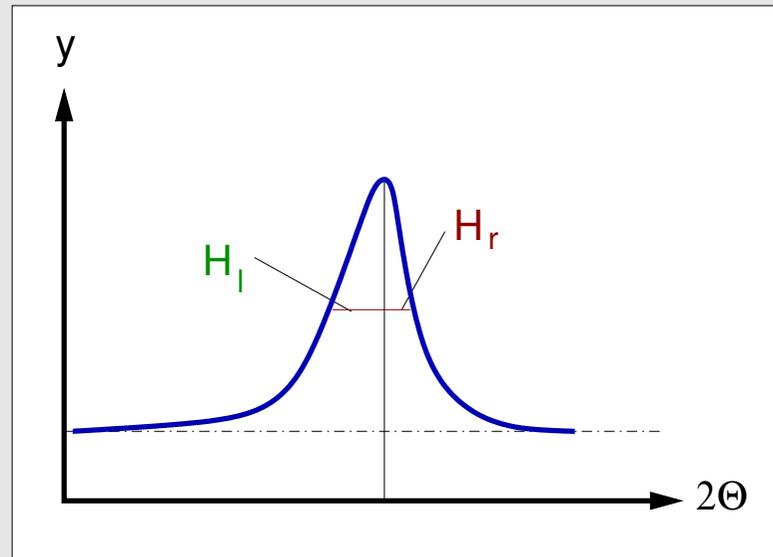
- PVII (Mischungsparameter β)

$$\beta = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (10)$$

Asymmetrie von Reflexprofilen

Berücksichtigung durch

- Split Profile Function
- z.B. Split-Pearson VII-Funktion: getrennte Verfeinerung von H_l und H_r bzw. β_l und β_r



Möglichkeiten zur Ermittlung der **Untergrundfunktion** y_{bi}

- Entwicklung als Potenzreihe (wichtigstes Verfahren)

$$y_{ib} = \sum_n b_n (2\Theta_i)^n \quad (11)$$

mit b_n freie Parameter

- u.U. mit der manueller Vorgabe von 'Stützstellen'
- Untergrund komplett 'von Hand'

Parameter der LS-Verfeinerung

- Gesamtskalierungsfaktor (1)
- Strukturparameter (ca. 5-300 pro Phase)
 - ◇ Gitterkonstanten
 - ◇ Atomparameter
 - Lageparameter (x,y,z)
 - 'Temperaturfaktoren' U
 - Besetzungsfaktoren
 - ◇ Vorzugsorientierung
- Parameter der Profildfunktion $G(\Delta\Theta_{ik})$ (ca. 2-20)
 - ◇ Kristallgröße und Kristallinität (über Profil-Parameter)
 - ◇ Asymmetrie
- Parameter der Untergrundfunktion y_{ib} (ca. 2-20)
- Nullpunkt
- Absorption
- ...

Beobachtungen

- y_{io} (ca. 1000-50000)

Beobachtungen

- y_{io} (ca. 1000-50000)

Problem

- Korrelationen

Abhilfe

- Dämpfung
- Constraints oder Restraints ('Soft Constraints') für Bindungslängen, Bindungswinkel usw.
- Block-Diagonal-Verfeinerung

Güte der Verfeinerung

Parameter zur Beurteilung der Güte der Verfeinerung:

- Profil-R-Wert

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (12)$$

- gewichteter Profil-R-Wert

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (13)$$

- Bragg-R-Wert

$$R_B = \frac{\sum_i |l_{ko} - l_{kc}|}{\sum_i l_{ko}} \quad (14)$$

- 'Expected' R-Wert

$$R_E = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (15)$$

- ◇ N: Zahl der Beobachtungen
- ◇ P: Zahl der freien Parameter

- Goodness of Fit

$$\text{GofF} = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N-P} = \frac{R_{wp}}{R_E} \quad (16)$$

Gefahr von Korrelationen

- Differenzen $\Delta_i = y_{io} - y_{ic}$ sind korreliert
- Test auf das Ausmaß dieser Korrelation (Durbin-Watson d-Statistik)

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} - \frac{\Delta_{i-1}}{\sigma_{i-1}} \right)^2}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} \right)^2}$$

(17)

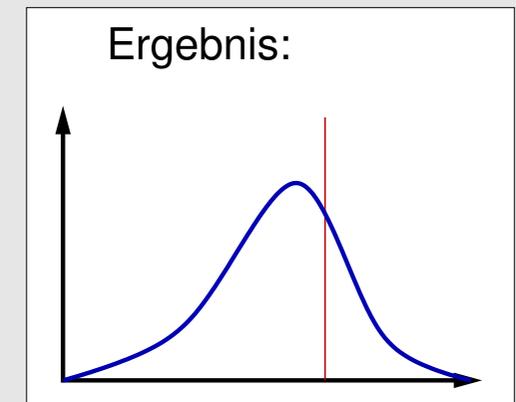
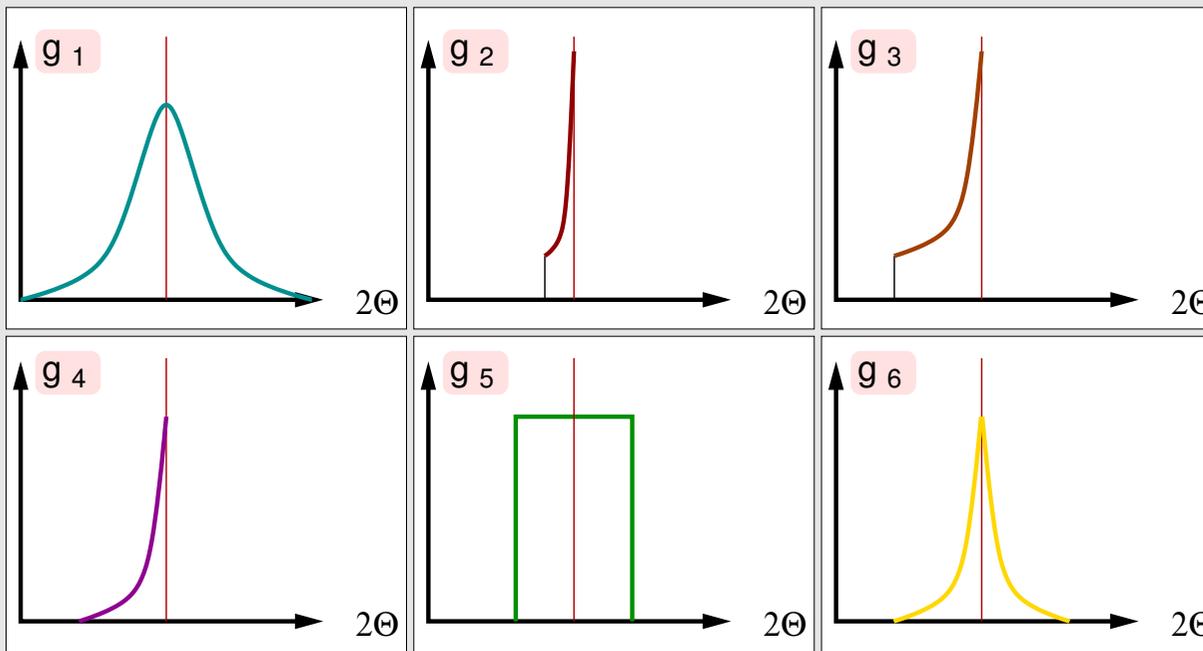
③ Experimentelles I

● Diffraktometer

◇ Geometrie und Monochromator (α_1 bzw. $\alpha_{1,2}$)

◇ Instrumenten-Funktion: $g = g_1 * g_2 * g_3 * g_4 * g_5 * g_6$

g_1	Profil des Brennflecks
g_2	Abstand der Probenbereiche vom Brennfleck (bei Flachproben)
g_3	Axiale Divergenz des Primärstrahls (variierbar durch Soller-Blenden)
g_4	Probentransparenz (Absorption)
g_5	Detektor Schlitzblende
g_6	Justagefehler



- **Probenpräparation**

- ◇ statistische Kristallitverteilung (keine Vorzugsorientierung)
- ◇ unimodale Kristallitgrößenverteilung (ca. 1 bis 10 μm)
- ◇ Kapillaren: 'passend' zum Strahldurchmesser

- **Messung**

- ◇ Schrittweite: ca. $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{2}$ der minimalen Halbwertsbreite eines gut aufgelösten Reflexes
- ◇ maximale Intensität ca. 10 000 Counts
- ◇ Probenrotation

4 Programme

- GSAS (Generalized Structure Analysis System)
 - ◇ 1981
 - ◇ Autoren: A. C. Larson und R. B. van Dreele (Los Alamos)
 - ◇ keine Quellen, aber Binaries für viele Plattformen inkl. PC
 - ◇ Neutronen, TOF usw.
 - ◇ div. Restraints (z.B. für Proteine usw.)
 - ◇ komfortables graphisches Frontend (bltwish) von B. Toby
 - ◇ brauchbare Dokumentation
- XRS-82 (X-ray Rietveld System)
 - ◇ 1981 (baut auf X-RAY 72 (Stewart) auf)
 - ◇ Autor: Ch. Baerlocher, Zürich
 - ◇ Fortran-Quellen verfügbar
 - ◇ gute Constraints/Restraints-Möglichkeit (auch Winkel, z.B. Zeolithe)
 - ◇ Learned-Profile-Funktion
- DBWS + DBWSTOOL
 - ◇ 1981
 - ◇ Autoren: D. B. Wiles, A. Sakthivel und R. A. Young (Atlanta)
 - ◇ Quellen und Wintel-Versionen
- BGMN
 - ◇ Autor: J. Bergmann (Freiberg)
 - ◇ GPL (www.bgm.de)

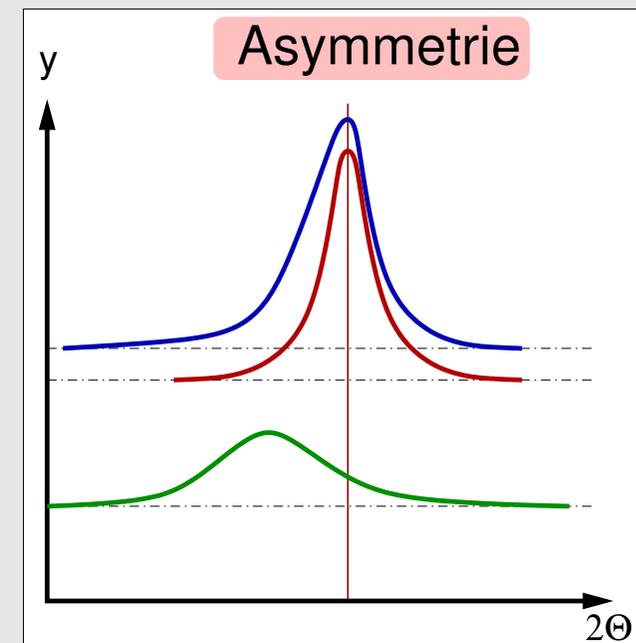
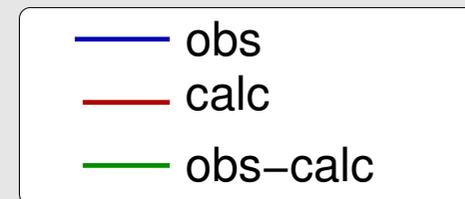
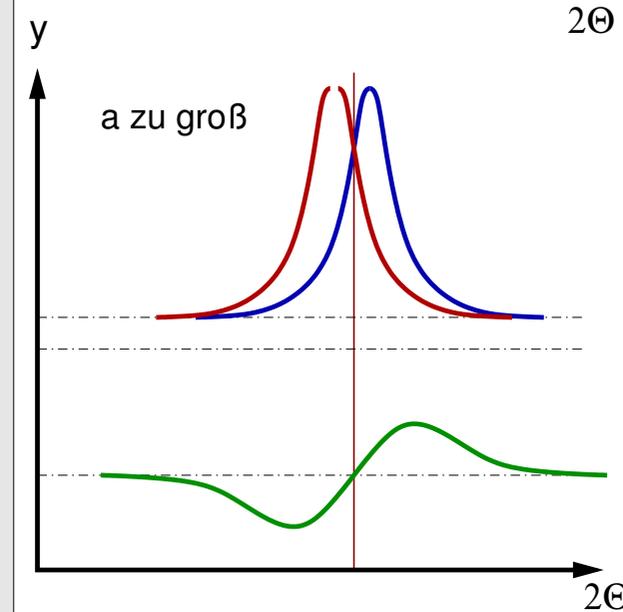
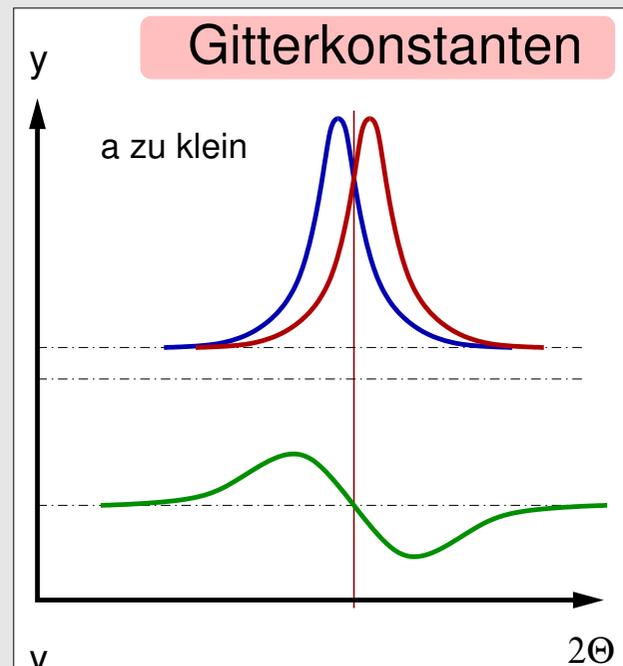
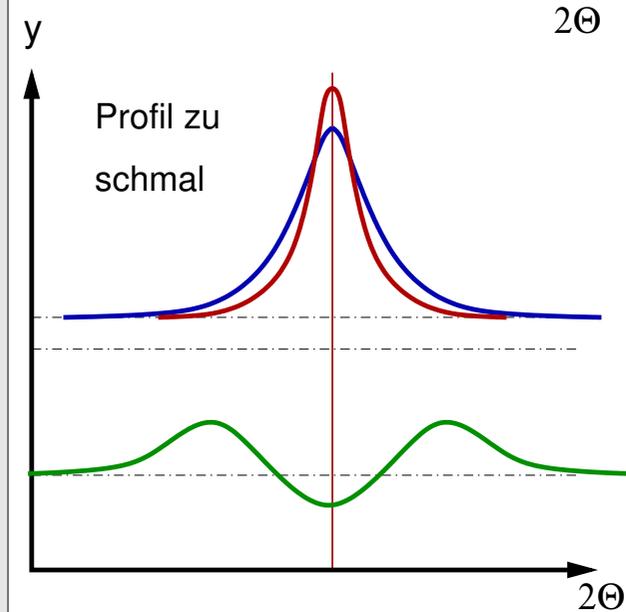
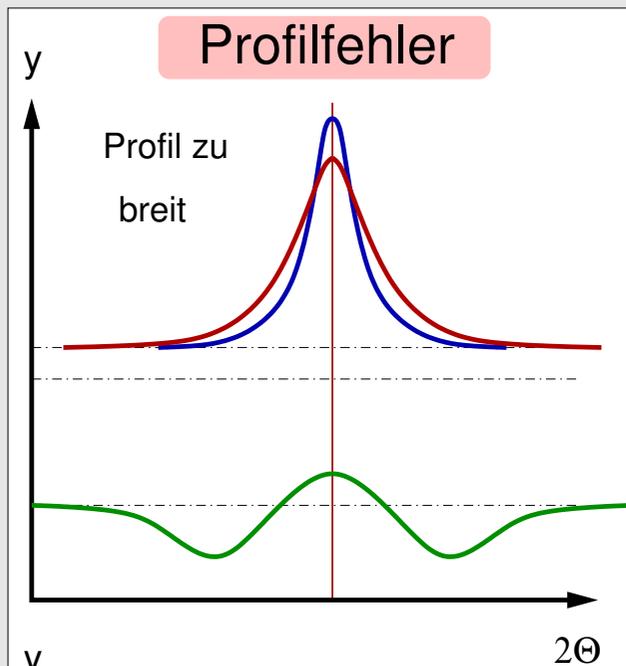
Programme (Forts.)

- FullProf + WinPlotr-Interface
 - ◇ Autor: J. Rodriguez-Carvajal
- RIETAN
 - ◇ Autor: F. Izumi (Japan)
 - ◇ in Japan sehr weit verbreitet
 - ◇ optimierte auswählbare L.S.-Verfahren
 - ◇ graphische Oberfläche
 - ◇ simultane Verfeinerung von Röntgen- und Neutronen-Daten
- JANA2000/2006
 - ◇ Autoren: V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus
 - ◇ auch für modulierte Strukturen
- SIMREF/SIMPRO
 - ◇ Autor: J. Ihringer, H. Ritter (Tübingen)
 - ◇ auch für modulierte Strukturen
- TOPAS
 - ◇ kommerziell, Fa. Bruker
- SiroQuant, Quasar
 - ◇ kommerziell
 - ◇ vor allem für quantitative Phasenanalysen
- **CCP14-Info-Seite**

Reihenfolge der **Freigabe der einzelnen Parameter**

1. Gesamtskalierungsfaktor
2. einige Untergrundparameter
3. Gitterkonstanten
4. weitere Untergrundparameter
5. wenige Profilparameter (z.B. W)
6. Lageparameter der Atome
7. Temperaturfaktoren
8. weitere Profilparameter (z.B. U, V)
9. ev. Nullpunkt

Grafische Hinweise auf Parameterfehler



⑥ Beispiel

- Messung: Diffraktometer Stoe Stadi-P, Mo $k_{\alpha 1}$ -Strahlung, Ge-Monochromator, DS-Geometrie, Kapillare 0.3 mm
- Meßzeit: 20 h in 6 Ranges
- Meßbereich: 5-50 ° 2θ
- Struktur: RbZn₁₃ (NaZn₁₃-Typ)
 - ◇ kubisch, Raumgruppe Fm3c
 - ◇ $a=12.45 \text{ \AA}$
 - ◇ Rb: 1/4,1/4,1/4; Zn1: 0,0,0; Zn2: 0.11, 0.32, 0
- Programm: GSAS/expgui

7 Grenzen der Methode

Hauptproblem: Korrelationen bei schlechtem Verhältnis Beobachtungen i /Parametern N , z.B. durch

- große Elementarzellen
- niedrige Symmetrie \mapsto viele Strukturparameter
- komplexe Profile
- ungewöhnlicher Untergrund (nichtkristalline Probenanteile, usw.)
- starke Reflexüberlappungen

Zusammenfassung

- Strukturverfeinerung aus Pulverdaten, i.a. keine Strukturbestimmung
- Prinzip: LS-Verfeinerung div. Struktur-, Untergrund- und Profil- Parameter
- Diffraktometer/Messung unproblematisch
- Programme: für verschiedene Probleme/Plattformen jeweils verschiedene freie und bedienerfreundliche Programme zur Auswahl
- Vorteile:
 - ◇ kein Einkristall erforderlich
 - ◇ einfache T,P-abhängige Strukturanalyse
 - ◇ über Profilfunktionen weitere Analysemöglichkeiten
 - ◇ auch mehrphasige Proben
- Nachteile:
 - ◇ i.a. keine Strukturbestimmung möglich
 - ◇ Probleme mit Korrelationen
 - ◇ Grenzen: sehr großen Zellen bzw. stark überlappende Reflexe

- H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967).
- H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- R. A. Young (Ed.) *The Rietveld Method*, Oxford University Press (1996).
- C. Giacovazzo (Ed.) *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press (2002).
- A. C. Larson, R. B. Von Dreele: *GSAS (Handbuch und Tutorial)* Los Alamos National Laboratory (1985-2000).
- Schneider/Dinnebier: *Kursunterlagen DGK-Workshops Pulverdiffraktometrie* (1994, 2003).
- http://ruby/Vorlesung/Seminare/rietveld_2008.pdf