Kristallstrukturen aus Pulverdaten: Möglichkeiten und Grenzen der Rietveld-Methode

Caroline Röhr

http : //ruby/Vorlesung/rietveld.html

Inhaltsübersicht

❶ Einleitung

Methoden und Anwendung der Pulverdiffraktometrie (Übersicht)

Methode	2θ	I_{max}	I_{int}	Profilform
Qualitative Phasenanalyse	□	□		
Indizierung	□			
Gitterkonstantenverfeinerung	□			
Quantitative Phasenanalyse		□	□	
Solid-Solution Analyse	□	□	□	
Kristallinität		□	□	
Streß (isotrop)	□			
Streß (anisotrop)	□			□
Kristallitgröße				□
Zwei-Schritt Strukturverfeinerung	□	□	□	□
Rietveld-Strukturverfeinerung	□	□	□	□

Übersicht Rietveldmethode

- Historisches:
  - Rietveld-Methode, auch PFSR (Pattern-Fitting structure refinement)
  - Hugo Rietveld (1967 und 1969)
  - ab 1981: ausreichend leistungsfähige Rechner $\mapsto$ div. Programmsysteme auf Basis der Quellen von H. Rietveld
- Prinzip
  - LS-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
    - Probe: Kristallinität, Kristallitgröße, Streß usw.
    - Geräte- und aufnahmespezifische Parameter
- 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
  - Korrelationen
  - Probleme bei sehr großen Zellen (Reflexüberlappung)
  - ...

Voraussetzungen

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

❷ Grundlagen der Rietveld-Methode

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

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

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

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

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

Profil-Funktionen (Allg.)

Breite und Form des Reflexes hängen ab von:

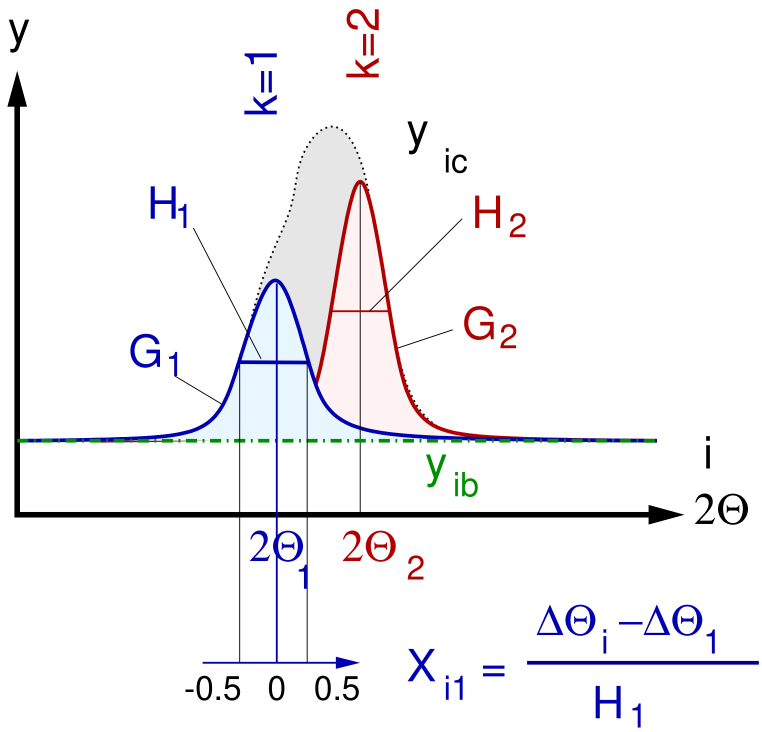
- gerätespezifischen Parametern
  - Strahlungsquelle
  - Wellenlängenverteilung im Primärstrahl (Monochromatorkristall)
  - Strahlcharakteristik (Kollimation: Blenden usw. zwischen Quelle, Monochromator, Probe und Detektor)
  - Detektorsystem
- Probe (Kristallitgröße, Kristallinität, usw.)

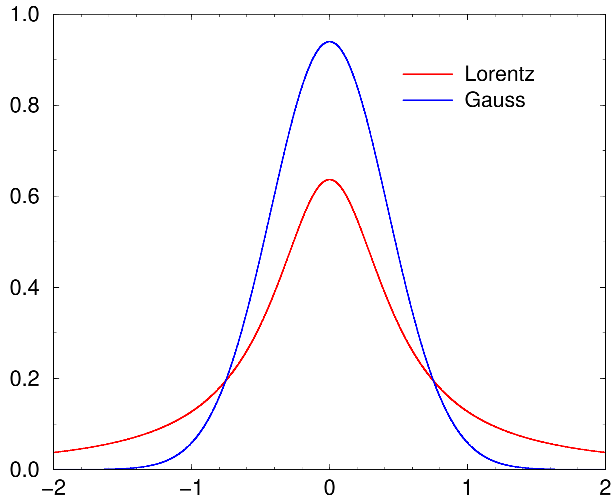
zur Beschreibung: verschiedene analytische Profilfunktionen $G(\Delta\Theta_{ik})$

$G(\Delta\Theta_{ik})$ am Ort $2\Theta_k$ zentriert

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

und H_k volle Halbwertsbreite des Braggreflexes k





- Gauß (G)

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

- Lorentz (L)

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

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

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

  - $0 \leq \eta \leq 1$
- Pearson VII (PVII)

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

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

H bzw. L/G-Anteil als f(Θ)

Haupteinflüsse auf die Form des Reflexprofils

- Röntgenquelle (∼ Gauß-Verteilung)
- spektrale Dispersion (∼ Lorentz-Verteilung)

Konsequenzen

① H steigt mit 2 θ

② Form der Reflexprofile:
  - bei niedrigen Beugungswinkeln: G-Verteilung
  - bei größeren Beugungswinkeln: L-Verteilung

Berücksichtigung

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

$$H_k^{Gauß} = \sqrt{U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta - W} \tag{7}$$

  - für die Lorentzkomponente

$$H_k^{Lorentz} = X \tan \Theta + \frac{Y}{\cos \Theta} \tag{8}$$

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)

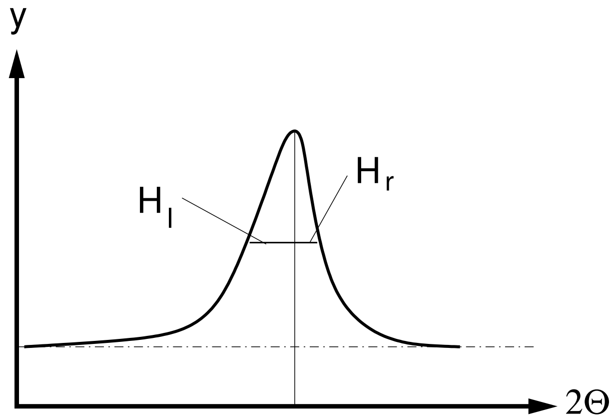
$$\eta = NA + NB(2\theta) \tag{9}$$

  - PVII (Mischungsparameter β)

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

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



Untergrundfunktionen

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

- Entwicklung als Potenzreihe (wichtigstes Verfahren)

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

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

Parameter $\longleftrightarrow$ Beobachtungen

Parameter der LS-Verfeinerung

- Gesamtskalierungsfaktor (1)
- Strukturparameter (ca. 5-300 pro Phase)
  - Gitterkonstanten
  - Atomparameter
    - Lageparameter (x,y,z)
    - 'Temperaturfaktoren' U
    - Besetzungsfaktoren
  - Vorzugsorientierung
- Parameter der Profilfunktion $G(\Delta\Theta_{ik})$ (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)

Problem

- Korrelationen

Abhilfe

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

Güte der Verfeinerung

Parameter zur Beurteilung der Güte der Verfeinerung:

- Profil-R-Wert

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \tag{12}$$

- gewichteter Profil-R-Wert

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

- Bragg-R-Wert

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum_i I_{ko}} \tag{14}$$

- 'Expected' R-Wert

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

  - N: Zahl der Beobachtungen
  - P: Zahl der freien Parameter
- Goodness of Fit

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

Gefahr von Korrelationen

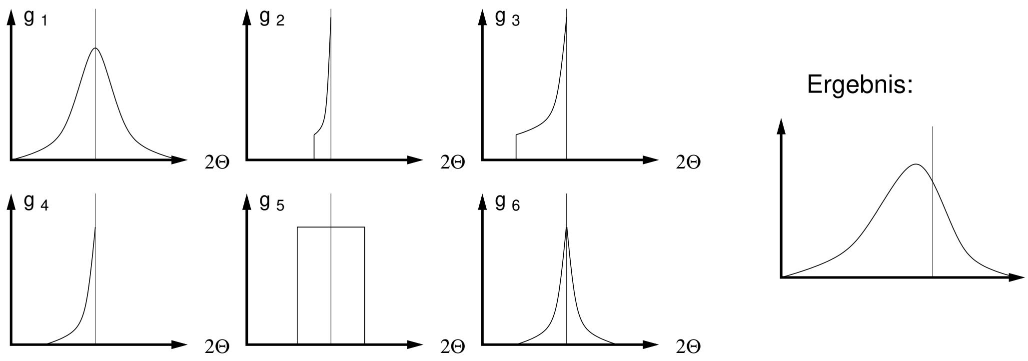
- Differenzen $\Delta_i = y_{io} - y_{ic}$ sind korreliert
- Test auf das Ausmaß dieser Korrelation (Durbin-Watson d-Statistik)

$$d = \frac{\sum_{i=2}^{N}(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} - \frac{\Delta_{i-1}}{\sigma_{i-1}})^2}{\sum_{i=1}^{N}(\frac{\Delta_i}{\sigma_i})^2} \tag{17}$$

❸ Experimentelles

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



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

❹ Programme

Basispgrogramme für Rietveldverfeinerungen:

- 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.)
  - konfortables 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 Contraints/Restraints-Möglichkeit (auch Winkel, z.B. Zeolithe)
  - Learned-Profile-Funktion
  - keine graphische Oberfläche
- DBWS
  - 1981
  - Autoren: D. B. Wiles, A. Sakthivel und R. A. Young (Atlanta)
  - Quellen und Wintel-Versionen
  - keine TOF-Daten
- RIETAN
  - Autor: F. Izumi (Japan)
  - in Japan sehr weit verbreitet
  - optimierte auswählbare L.S.-Verfahren
  - graphische Oberfläche
  - simultane Verfeinerung von Röntgen- und Neutronen-Daten

Programme (Forts.)

daneben: diverse, z.T. kommerzielle Programmpakete, die meist auf den genannten Programmen basieren

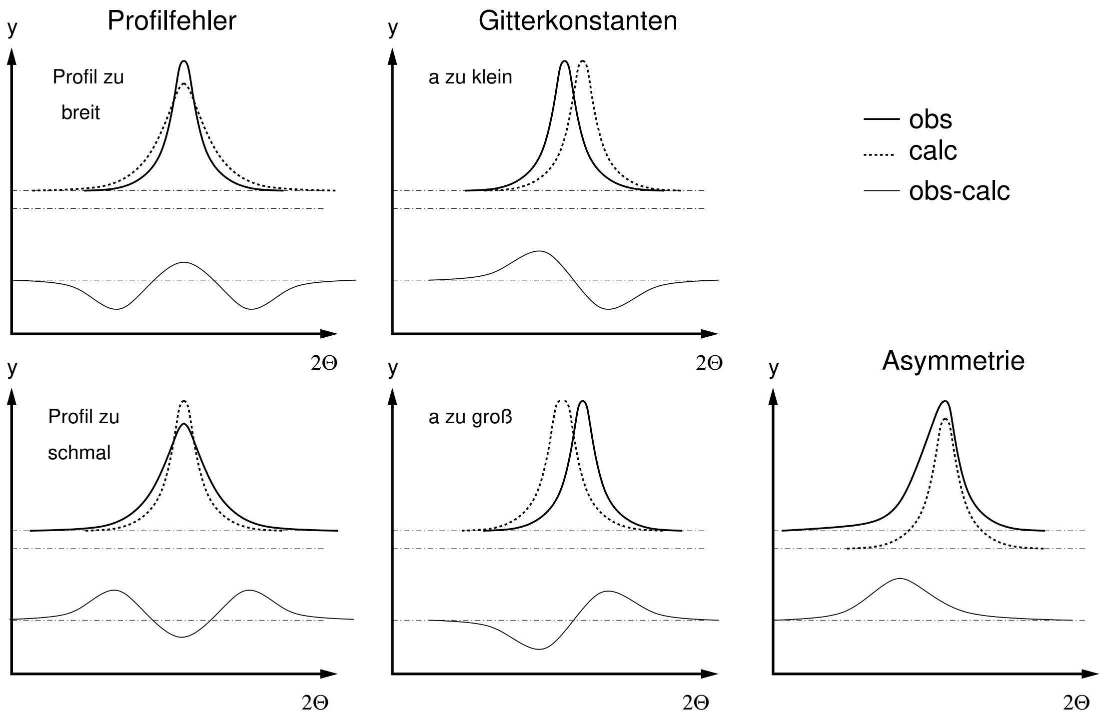
- BGMN
  - Autor: J. Bergmann (Freiberg)
  - GPL (www.bgmn.de)
- SIMREF/SIMPRO
  - Autor: J. Ihringer (Tübingen)
  - auch für inkommensurable Strukturen
  - GPL
- Wyriet
- FullProf
- SiroQuant, Quasar
  - kommerziell
  - vor allem für quantitative Phasenanalysen
- ...

❺ Verfeinerungsstrategie

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 falsche Parameter:



❻ Beispiel

- Messung: Diffraktometer Stoe Stadi-P, Mo $k_{\alpha 1}$-Strahlung, Ge-Monochromator, DS-Geometrie, Kapillare
- Meßtemperatur: 260 ^oC (Kapillarofen)
- Meßzeit: 48 h in 8 Ranges
- Meßbereich: 5-50 ^{o} 2θ
- Struktur: Na_xPb_y
  - trigonal rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}m$
  - a=5.53, c=23.2
  - Pb auf 0,0,0.066
- Programm: GSAS mit expgui (Linux-Version, gtk, tcl/tk, bltwish)

❼ 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 und Literatur

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 div. freie, inzwischen auch bedienerfreundliche Programme zur Auswahl
- Vorteile der Methode
  - kein Einkristall erforderlich
  - einfache T,P-abhängige Strukturanalyse
  - über Profilfunktionen weitere Analysemöglichkeiten
  - auch mehrphasige Proben
- Nachteile
  - i.a. keine Strukturbestimmung
  - Probleme mit Korrelationen
  - Grenzen der Methode bei sehr großen Zellen und stark überlappenden Reflexen

Literatur

- 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 (1992).
- A. C. Larson, R. B. Von Dreele: GSAS (Handbuch und Tutorial) Los Alamos National Laboratory (1985-2000)
- Kursunterlagen III. Workshop Pulverdiffraktometrie, Univ. München (1994).
- div. Webseiten s. http://ruby/Vorlesung/rietveld.html