

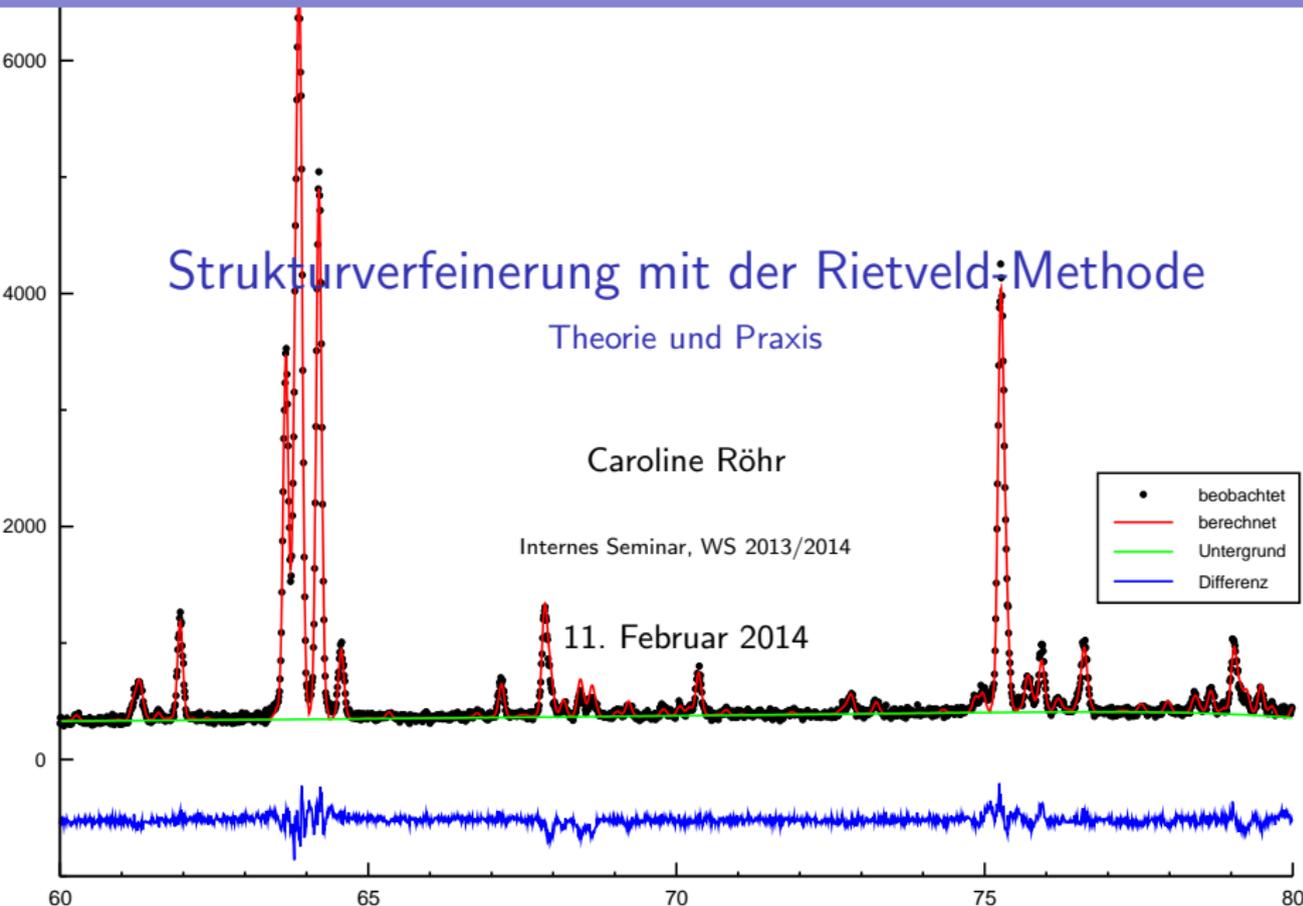
Strukturverfeinerung mit der Rietveld-Methode

Theorie und Praxis

Caroline Röhr

Internes Seminar, WS 2013/2014

11. Februar 2014



Gliederung

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiele

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiele

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Einleitung: Methoden und Anwendung der Pulverdiffraktometrie

Methoden	2θ	I_{max}	I_{int}	Profilform
Indizierung	<input type="checkbox"/>			
Gitterkonstantenverfeinerung	<input type="checkbox"/>			
Qualitative Phasenanalyse	<input type="checkbox"/>	<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 (Algol) von H. Rietveld
- ▶ ab ca. 1990: Programmsysteme mit grafischen Front-Ends

Prinzip der Methode

- ▶ 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
 - ▶ ...

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

Voraussetzungen

▶ Probe

- ▶ möglichst einphasig, bzw. mit bekannten Fremdphasen
- ▶ ohne Vorzugsorientierung präpariert bzw. mit bekannter Vorzugsorientierung

▶ Messung

- ▶ Röntgen (Röhre, Synchrotron), Neutronen, ...
- ▶ CW oder TOF

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

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiele

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Mathematische Grundlagen der Rietveld-Methode

- ▶ Prinzip: Minimierung der Summe S der Differenzen
- ▶ zwischen den
 - ▶ beobachteten Intensitäten y_{io} an den Orten (θ oder Schritt) i und den
 - ▶ berechneten Intensitäten y_{ic} am Ort i
- ▶ mittels Least-Squares-Verfahren

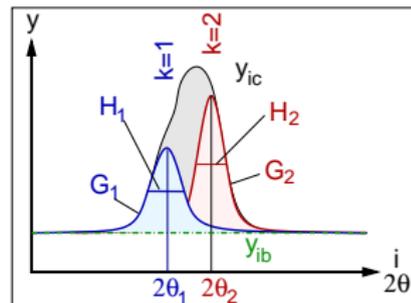
$$S = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2$$

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

Mathematische Grundlagen der Rietveld-Methode

- ▶ berechnete Intensitäten y_{ic} am Ort i
- ▶ \mapsto Summe ...
 - ▶ ... aller Bragg-Reflexe k an dieser Stelle i
 - ▶ ... und dem Untergrund y_{ib}
- ▶ gemäß:

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



k : Bragg-Reflex	F_k : Strukturfaktor $F_k^- = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(k\bar{x}_j^-)}$
s : Skalierungsfaktor	θ_k : berechnete Position des Reflexes k
y_{ib} : Untergrundintensität am Ort i	$\Delta 2\theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k$
m_k : Flächenhäufigkeit	$G(\Delta 2\theta_{ik})$: Profelfunktion des Reflexes k
L_k : Lorentz-Polarisations-Faktor	

Reflex-Profile

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**

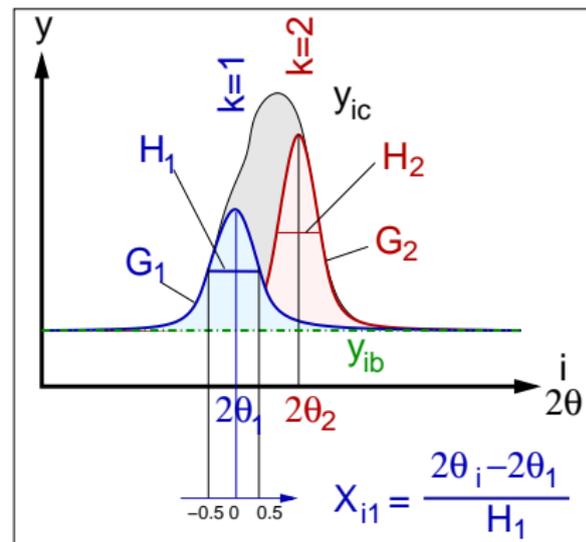
- ▶ Kristallitgröße
- ▶ Kristallinität
- ▶ ...

Profil-Funktionen

zur Beschreibung der Profile ...

- ▶ verschiedene analytische Profilfunktionen G
- ▶ G am Ort $2\theta_k$ zentriert
- ▶ G jeweils nur abhängig von:

$$X_{ik} = \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} = \frac{\Delta 2\theta_{ik}}{H_k}$$
- ▶ mit H_k : volle Halbwertsbreite des Braggreflexes k



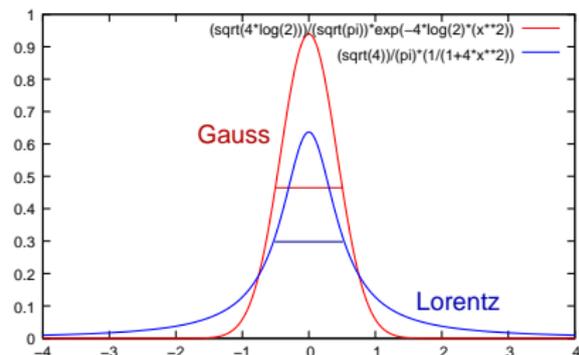
Gebräuchliche Profil-Funktionen

► Gauß (G)

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

► Lorentz (L)

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



Gebräuchliche Profil-Funktionen

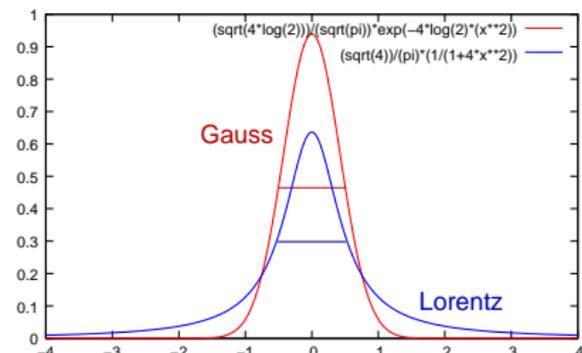
► **Gauß (G)**

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

► **Lorentz (L)**

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

► **Voigt (V):** Faltung von Gauß und Lorentz



Gebräuchliche Profil-Funktionen

► **Gauß (G)**

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

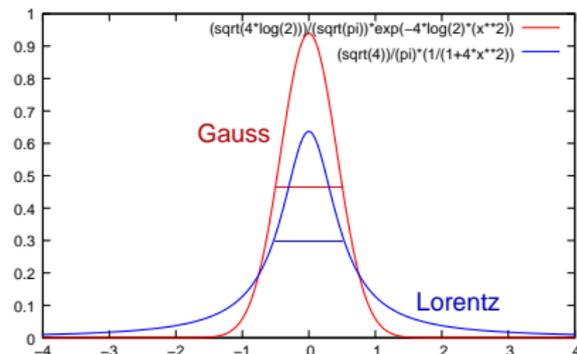
► **Lorentz (L)**

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

► **Voigt (V):** Faltung von Gauß und Lorentz

Faltung ?

$$(f * g)(x) := \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) g(x - \tau) d\tau$$



Gebräuchliche Profil-Funktionen

► **Gauß (G)**

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

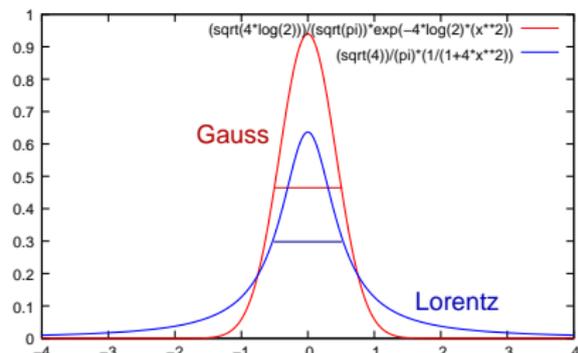
► **Lorentz (L)**

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

► **Voigt (V):** Faltung von Gauß und Lorentz

► **Pseudo-Voigt (pV)** (mit $0 \leq \eta \leq 1$)

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



Gebräuchliche Profil-Funktionen

▶ Gauß (G)

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

▶ Lorentz (L)

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

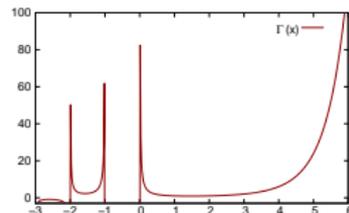
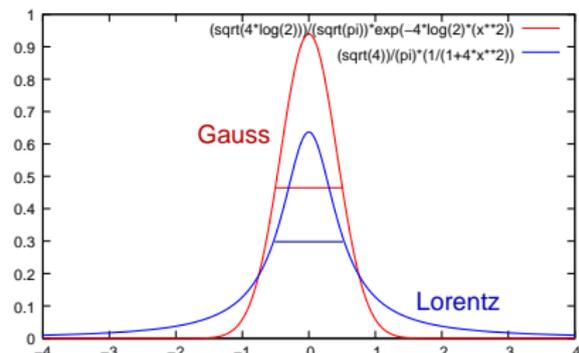
▶ Voigt (V): Faltung von Gauß und Lorentz

▶ Pseudo-Voigt (pV) (mit $0 \leq \eta \leq 1$)

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

▶ Pearson VII (PVII) ($\beta=1 \mapsto$ Lorentz; $\beta=\infty \mapsto$ Gauß)

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



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

Haupteinflüsse auf die Form des Reflexprofils

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

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

Haupteinflüsse 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
 - ▶ bei größeren Beugungswinkeln: Lorentz

Berücksichtigung der θ -Abhängigkeit von H bzw. des L/G-Anteils

① H_k steigt mit θ , wobei

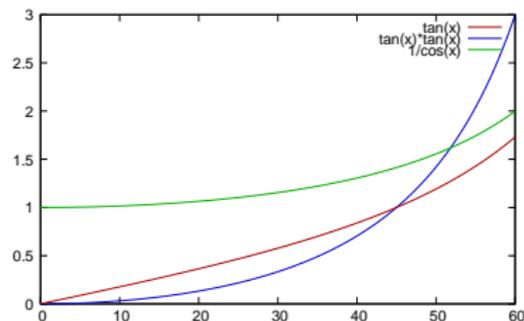
- ▶ für die **Gauß**-Komponente

$$H_k^{\text{Gauß}} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta - W}$$

- ▶ für die **Lorentz**-Komponente

$$H_k^{\text{Lorentz}} = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

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



Berücksichtigung der θ -Abhängigkeit von H bzw. des L/G-Anteils

① H_k steigt mit θ , wobei

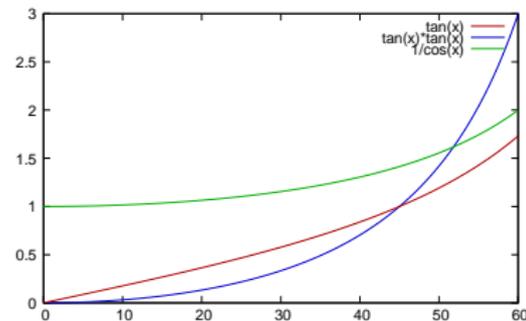
- ▶ für die **Gauß**-Komponente

$$H_k^{\text{Gauß}} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta - W}$$

- ▶ für die **Lorentz**-Komponente

$$H_k^{\text{Lorentz}} = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

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



② Profilform durch θ -Abhängigkeit des Mischungsparameters η bzw. β :

- ▶ bei pV:

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

- ▶ für P-VII

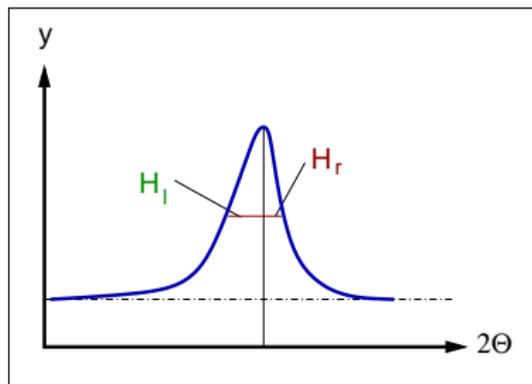
$$\beta = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2}$$

Parameter: NA , NB , NC (mit Profilfunktion ausgewählt)

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



Untergrundfunktionen

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

- ▶ Entwicklung als Potenzreihe (wichtigstes Verfahren)

$$y_{ib} = \sum_n b_n (2\theta_i)^n$$

mit b_n als freien Parametern

- ▶ meist mit 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_{iso})
 - ▶ Besetzungsfaktoren (sof)
 - ▶ Vorzugsorientierung
- ▶ Parameter der Profilkurve $G(\Delta\theta_{ik})$ (ca. 2-20)
 - ▶ Kristallgröße und Kristallinität (über Profil-Parameter)
 - ▶ Asymmetrie
- ▶ Parameter der Untergrundfunktion y_{ib} (ca. 2-20)
- ▶ Nullpunkt
- ▶ Absorption
- ▶ ...

Parameter \longleftrightarrow Beobachtungen

Parameter der LS-Verfeinerung

- ▶ Gesamtskalierungsfaktor (1)
- ▶ Strukturparameter (ca. 5-300 pro Phase)
 - ▶ Gitterkonstanten
 - ▶ Atomparameter
 - ▶ Lageparameter (x, y, z)
 - ▶ 'Temperaturfaktoren' (U_{iso})
 - ▶ Besetzungsfaktoren (sof)
 - ▶ 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)

Parameter \longleftrightarrow Beobachtungen

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:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \dots \text{bzw. gewichtet} \dots R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}}$$

- ▶ Bragg- R -Wert:

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

- ▶ 'Expected' R -Wert:

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

(N : Zahl der Beobachtungen; P : Zahl freier Parameter)

- ▶ Goodness of Fit:

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

Korrelationen: Durbin-Watson Statistik

Parameter zur Beurteilung der Korrelationen

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

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

- ▶ Werte der Teststatistik:

d	Korrelation	Bedeutung
2	0	keine Autokorrelation
0	+1	perfekte positive Autokorrelation
4	-1	perfekte negative Autokorrelation

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiele

Grenzen der Methode

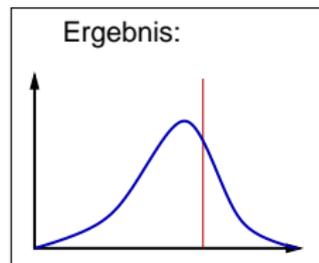
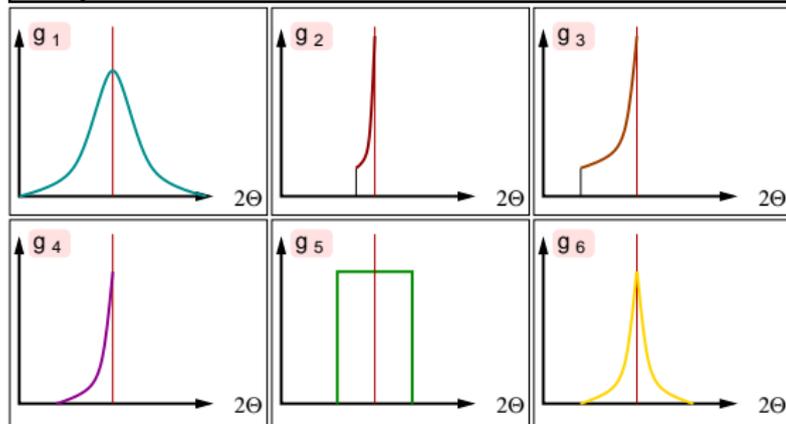
Zusammenfassung

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



Experimentelles II

▶ 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 für Detektor-Messbereich optimiert
- ▶ Probenrotation

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiele

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Programme I: (gute freie Programme)

- ▶ **GSAS** (Generalized Structure Analysis System) (+ expgui)
 - ▶ Autoren: A. C. Larson und R. B. van Dreele (Los Alamos) (<http://www.ncnr.nist.gov/xtal/software/gsas.html>)
 - ▶ Neutronen, TOF usw.
 - ▶ div. Restraints (z.B. für Proteine usw.)
 - ▶ Quellen und Binaries für viele Plattformen
 - ▶ komfortables graphisches Frontend (expgui) von B. Toby
- ▶ **FullProf** (+ WinPlotr)
 - ▶ Autor: J. Rodriguez-Carvajal (<http://www.ill.eu/sites/fullprof/>)
 - ▶ nur Binaries, aber für viele Plattformen verfügbar
- ▶ **Jana2006**
 - ▶ Autoren: V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus (<http://jana.fzu.cz>)
 - ▶ auch für modulierte Strukturen
 - ▶ keine Quellen, keine Unix-Versionen > Jana2000
- ▶ **Maud** (Materials Analysis Using Diffraction)
 - ▶ Autor: Luca Lutterotti (<http://www.ing.unitn.it/maud/>)
 - ▶ besonders Analyse verschiedener 'Material'charakteristika (Strain, Stress, Korngrößen usw.)
 - ▶ in Java, sehr gute Tutorials, komfortable Benutzeroberfläche

Programme II

- ▶ **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. für Zeolithe)
 - ▶ Learned-Profile-Funktion
- ▶ **DBWS + DBWSTOOL**
 - ▶ 1981
 - ▶ Autoren: D. B. Wiles, A. Sakthivel und R. A. Young (Atlanta)
 - ▶ Quellen und Wintel-Versionen
- ▶ **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 III

- ▶ **SIMREF/SIMPRO**
 - ▶ Autor: J. Ihringer, H. Ritter (Tübingen)
 - ▶ auch für modulierte Strukturen
- ▶ **SiroQuant, Quasar**
 - ▶ kommerziell
 - ▶ vor allem für quantitative Phasenanalysen
- ▶ **Topas**
 - ▶ kommerziell, Fa. Bruker AXS
- ▶ Übersicht auf der [CCP14-Seite](#) (etwas veraltet)

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiele

Grenzen der Methode

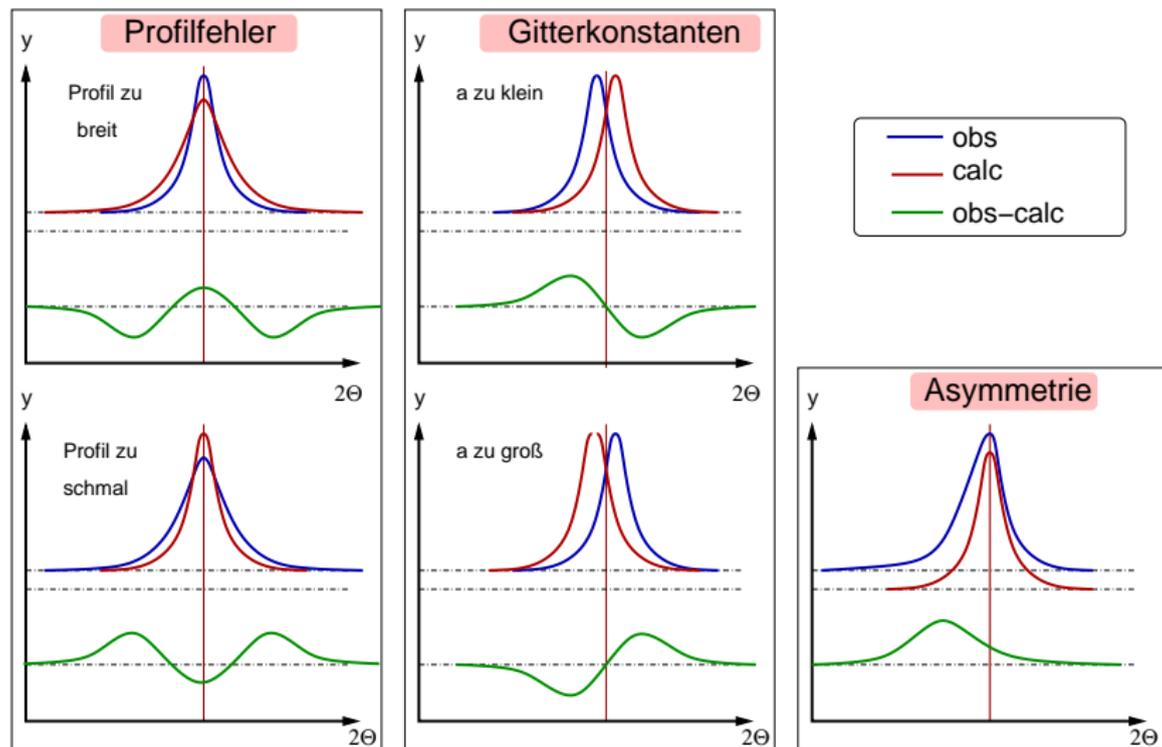
Zusammenfassung

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 Parameterfehler



Einleitung

Mathematische Grundlagen

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiele

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

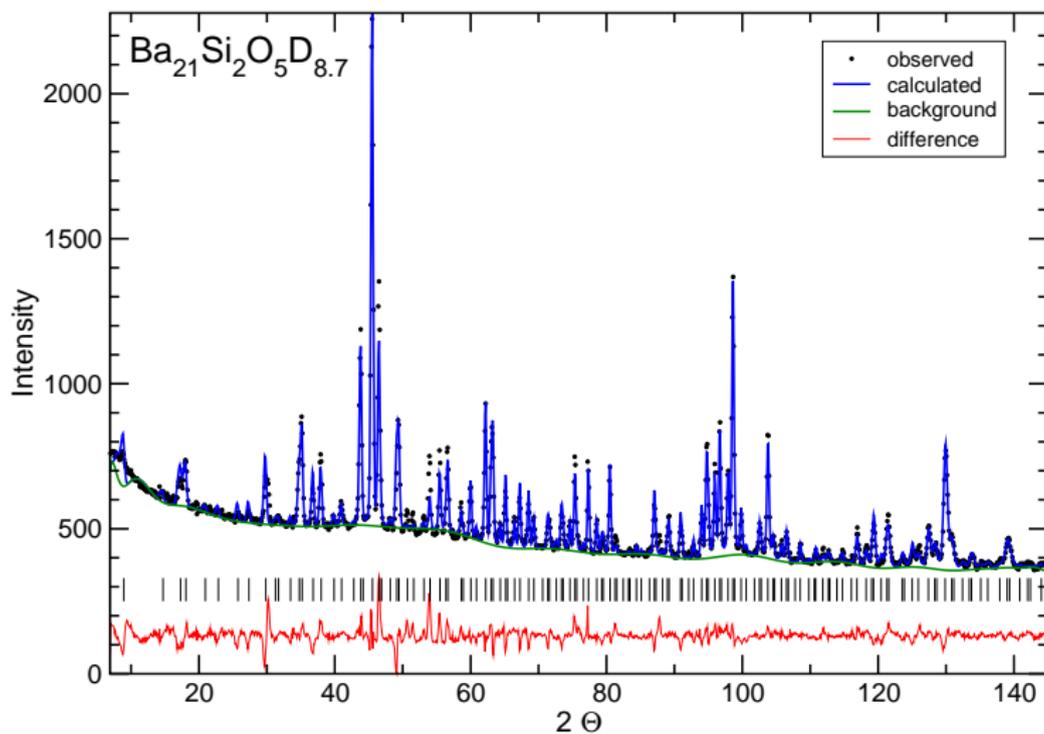
Beispiel 1

- ▶ Programm: GSAS/expgui
- ▶ 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 $Fm\bar{3}c$
 - ▶ $a = 12.45 \text{ \AA}$
 - ▶ Rb: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$; Zn(1): 0, 0, 0; Zn(2): 0.11, 0.32, 0

Beispiel 2: $\text{Ba}_{21}\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_x$

Crystal system, Space group		cubic, $Fd\bar{3}m$, No. 227
Lattice constant [pm]	a	2038.99(3)
Volume of the u.c. [10^6 pm^3]		8477.2(4)
Z		8
Density [g/cm^3]		4.760
Diffractometer		D20, ILL Grenoble, $\lambda = 186.707(2) \text{ pm}$
2θ range [$^\circ$]		3 - 150
No. of data points/reflections observed		1381/289
Refinement		Gsas, ExpGui
No. of free parameters		58 (6 profile and 32 background param.)
R -Values		$R_p = 0.0271$; $wR_p = 0.0389$, $R(F^2) = 0.0984$
Ba(1) ($8b: \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$)	$U_{iso} =$	154(35)
...		
D (96g: x, x, z)	$x =$	0.4314(2)
	$z =$	0.6298(3)
	$U_{iso} =$	330(10)
	sof =	0.725(6)

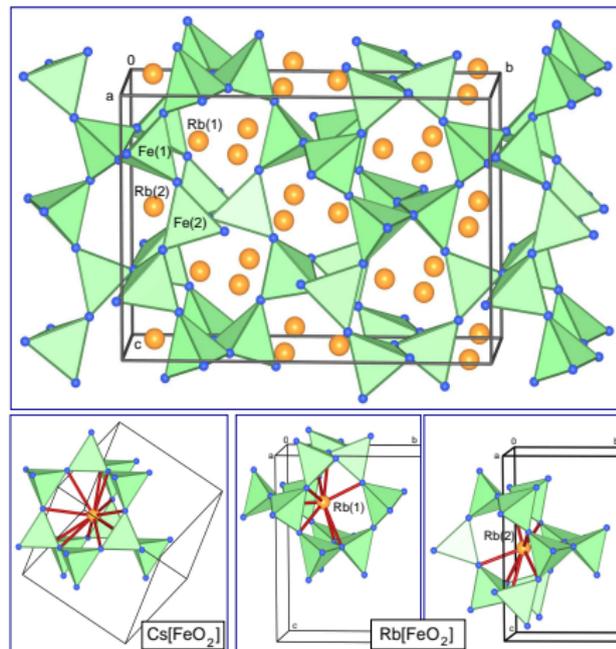
Beispiel 2: $\text{Ba}_{21}\text{Si}_2\text{O}_5\text{D}_x$



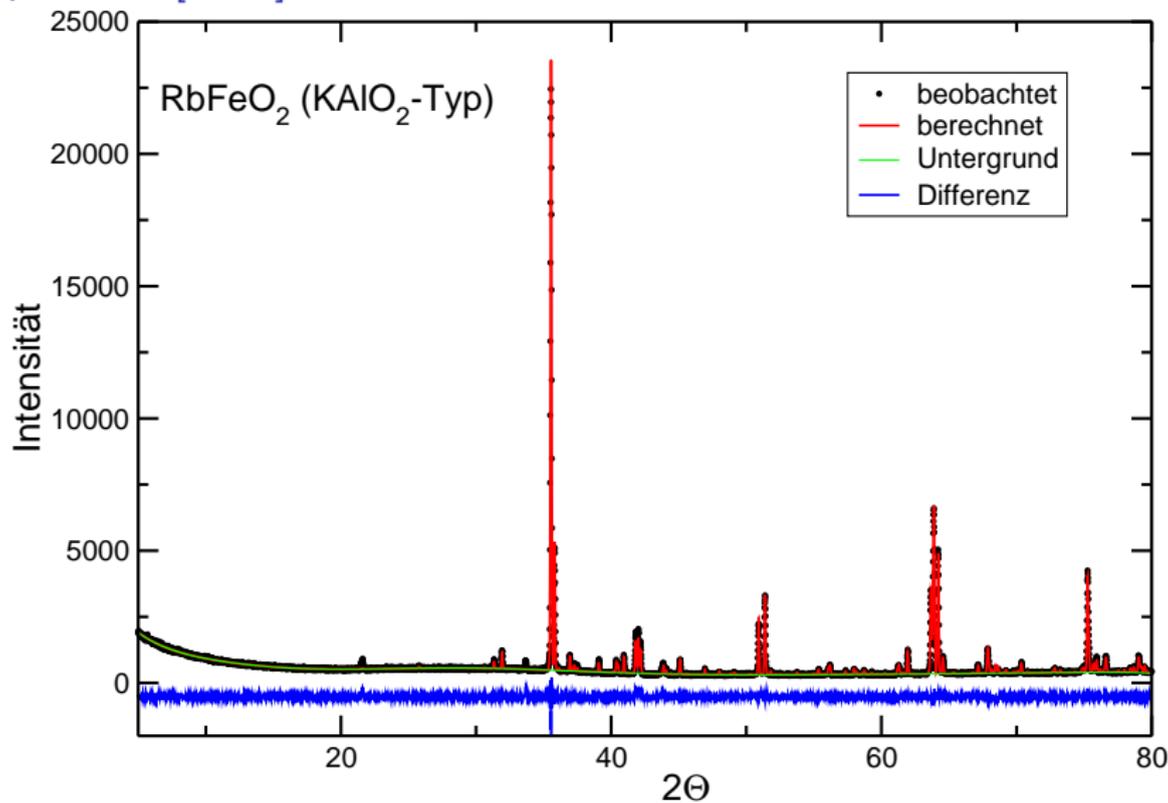
¹: M. Jehle, H. Kohlmann, H. Scherer, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **32**, 95 (2012).

Beispiel 3: Rb[FeO₂]

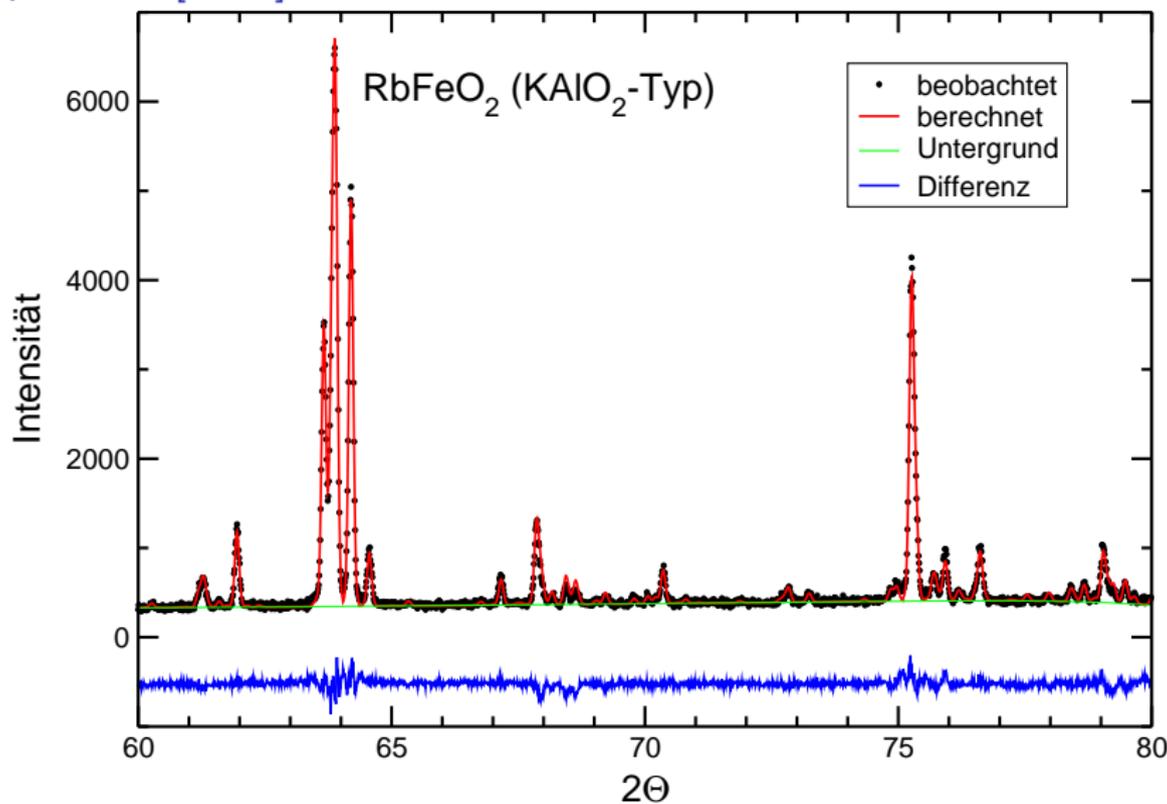
Strukturtyp		KAlO ₂ -Typ
Daten		Synchrotron
λ		175.866 pm
Indizierung		DICVOL
Verfeinerung		Rietveld, GSAS
$N_{Para.}, N_{Obs}$		28, 7500
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pbca</i> , Nr. 61
Gitterkonstanten	a	571.659(3)
	b	1150.771(7)
	c	1635.99(1)
VEZ [10 ⁻⁶ pm ³]		1076.235(7)
Z		16
R-Werte	R_P	0.0482
	R_{F2}	0.0752
CN	Fe	4
	Rb	8
Abstände,	d_{Fe-O}	177.2 - 189.3
Winkel	d_{Rb-O}	286.6 - 353.2
[$pm, ^\circ$]	$\angle_{Fe-O-Fe}$	142.4 - 153.4



Beispiel 3: $\text{Rb}[\text{FeO}_2]$



Beispiel 3: RbFeO_2



Einleitung

Mathematische Grundlagen

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiele

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Grenzen der Methode

- ▶ Hauptproblem: Korrelationen bei schlechtem Verhältnis Beobachtungen i /Parametern N , z. B. durch
 - ▶ große Elementarzellen
 - ▶ niedrige Symmetrie \mapsto viele Strukturparameter
 - ▶ komplexe Profile
- ▶ zusätzliche Probleme durch
 - ▶ ungewöhnlichen Untergrund (nichtkristalline Probenanteile, usw.)
 - ▶ starke Reflexüberlappungen
 - ▶ ...

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiele

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Zusammenfassung

- ▶ Strukturverfeinerung aus Pulverdaten (keine Strukturbestimmung!)
- ▶ Prinzip der Rietveld-Methode: simultane L.S.-Verfeinerung diverser Struktur-, Untergrund- und Profil- Parameter
- ▶ Probe/Diffraktometer/Messung i. A. unproblematisch
- ▶ Programme: für verschiedene Probleme und Plattformen jeweils freie und bedienerfreundliche Programme verfügbar
- ▶ Vorteile:
 - ▶ kein Einkristall erforderlich
 - ▶ einfache T - und P -abhängige Strukturanalyse
 - ▶ über Profildaten weitere Analysemöglichkeiten
 - ▶ auch mehrphasige Proben charakterisierbar
- ▶ Nachteile:
 - ▶ i. A. keine Strukturbestimmung möglich
 - ▶ Probleme mit Korrelationen
 - ▶ Grenzen: sehr große Zellen bzw. stark überlappende Reflexe

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 (2008).
- ▶ R. Allmann, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*, Springer (2002).
- ▶ 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/Kern: Kursunterlagen div. DGK-Workshops
- ▶ Materialeiten der Rietveld-Programme (s.o.)
- ▶ http://ruby/Vorlesung/Seminare/m+k_rietveld.pdf

