
Kristallstrukturen aus Pulverdaten: Möglichkeiten und Grenzen der Rietveld-Methode

Caroline Röhr

[http : //ruby/Vorlesung/rietveld.html](http://ruby/Vorlesung/rietveld.html)

Inhaltsübersicht

- ① Einleitung
- ② Grundlagen der Rietveld-Methode
- ③ Experimentelles
- ④ Programme für Rietveldverfeinerungen
- ⑤ Verfeinerungsstrategie
- ⑥ Beispiel
- ⑦ Grenzen der Methode
- ⑧ Zusammenfassung und Literatur

1 Einleitung

Methoden und Anwendung der Pulverdiffraktometrie (Übersicht)

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"/>

Übersicht Rietveldmethode

- Historisches:
 - Rietveld-Methode, auch PFSR (Pattern-Fitting structure refinement)
 - Hugo Rietveld (1967 und 1969)
 - ab 1981: ausreichend leistungsfähige Rechner \rightarrow 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

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_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})

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

- 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
 - $\Delta\Theta_{ik} = 2\Theta_i - 2\Theta_k$
 - $G(\Delta\Theta_{ik})$ Profelfunktion des Reflexes k

Profil-Funktionen (Allg.)

Breite und Form des Reflexes hängen ab von:

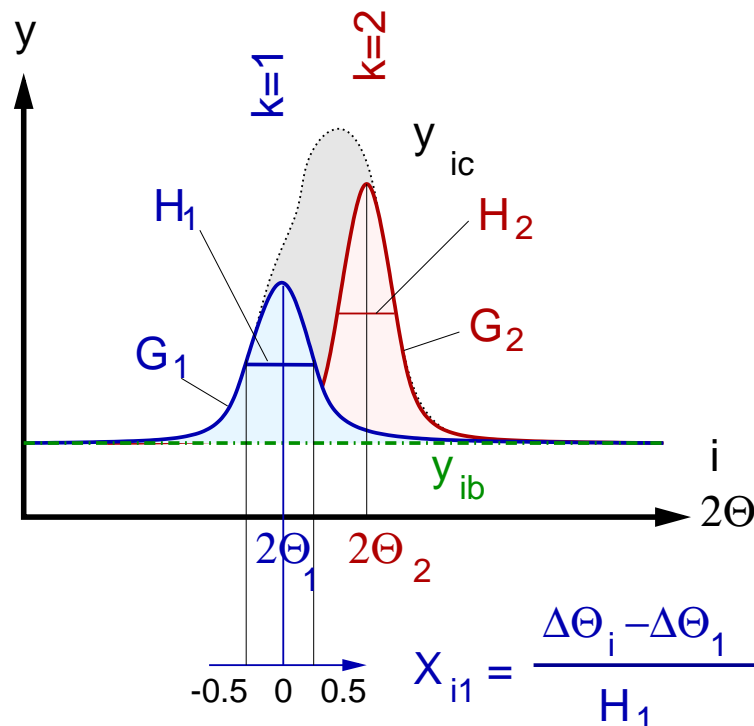
- gerätespezifischen Parametern
 - Strahlungsquelle
 - Wellenlängenverteilung im Primärstrahl (Monochromatorkristall)
 - Strahlcharakteristik (Kollimation: Blenden usw. zwischen Quelle, Monochromator, Probe und Detektor)
 - Detektorsystem
- Probe (Kristallitgröße, Kristallinität, usw.)

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



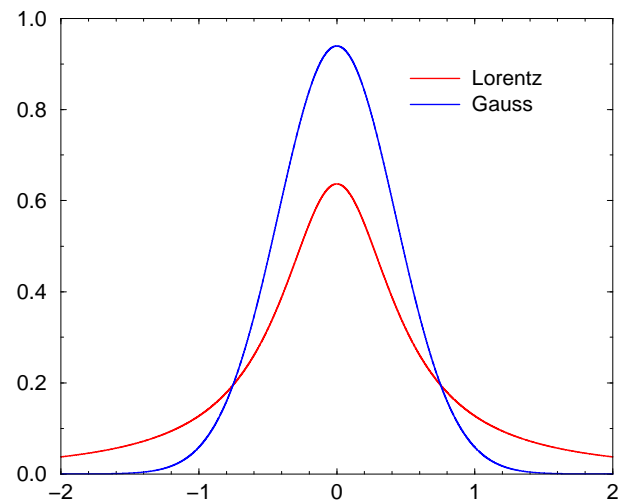
verwendete Profil-Funktionen

- Gauß (G)

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

- Lorentz (L)

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



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

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

– $0 \leq \eta \leq 1$

- 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 $f(\Theta)$

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: G-Verteilung
 - bei größeren Beugungswinkeln: L-Verteilung

Berücksichtigung

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

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

- für die Lorentzkomponente

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

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)

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

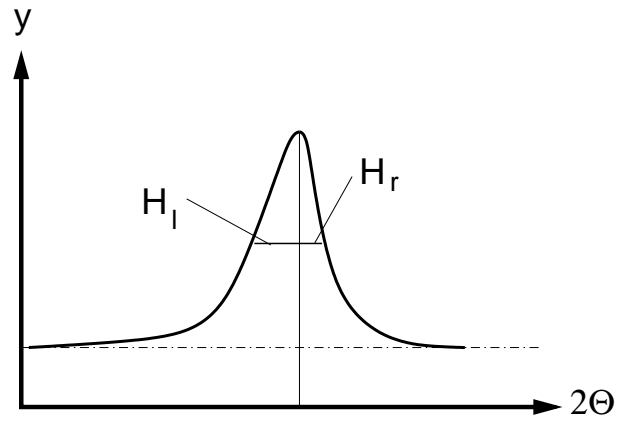
- PVII (Mischungsparameter β)

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

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



Untergrundfunktionen

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 freier 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 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
- ...

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

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

- 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

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

- '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

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

Gefahr von Korrelationen

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

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

③ Experimentelles

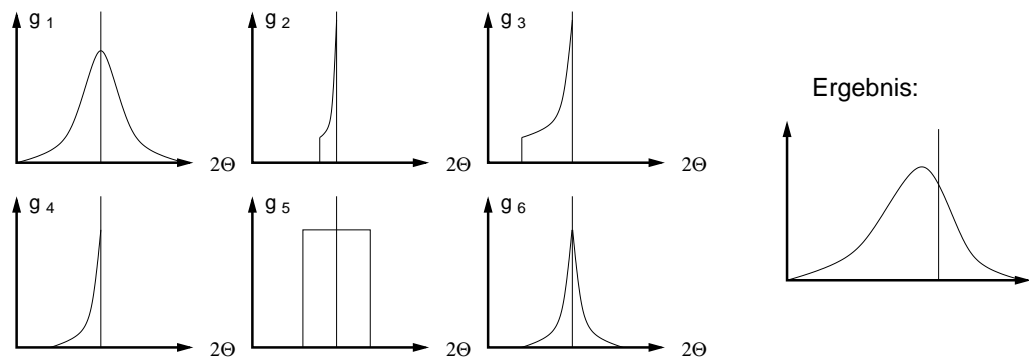
• Probenpräparation

- 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 Schlitzeblende
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

④ Programme

Basisprogramme 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.)
 - 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. Zeolith)
 - 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

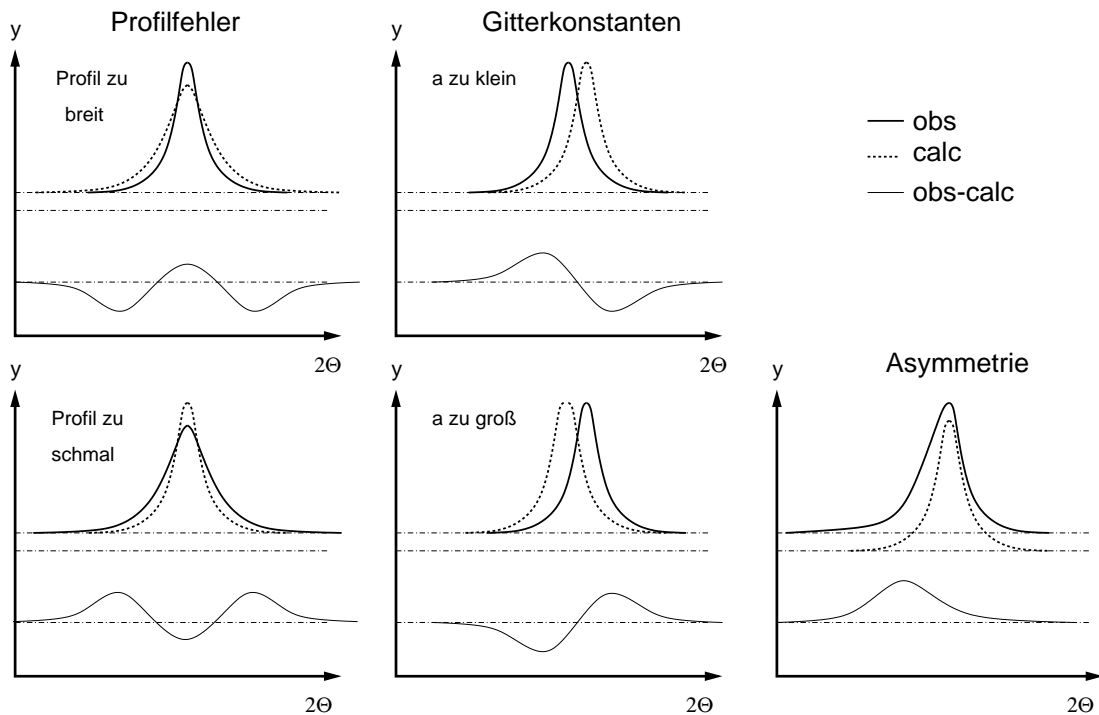
- BGMN
 - Autor: J. Bergmann (Freiberg)
 - GPL (www.bgm.de)
- SIMREF/SIMPRO
 - Autor: J. Ihringer (Tübingen)
 - auch für inkommensurable Strukturen
 - GPL
- Wyriet
- FullProf
- SiroQuant, Quasar
 - kommerziell
 - vor allem für quantitative Phasenanalysen
- ...

⑤ 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:



⑥ Beispiel

- Messung: Diffraktometer Stoe Stadi-P, Mo $k_{\alpha 1}$ -Strahlung, Ge-Monochromator, DS-Geometrie, Kapillare
- Meßtemperatur: 260 °C (Kapillarofen)
- Meßzeit: 48 h in 8 Ranges
- Meßbereich: 5-50 ° 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)

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 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 Profildaten 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>