

## 9. Pulverdiffraktometrie II: Strukturverfeinerung mit der Rietveld-Methode

Methoden und Konzepte – Basiskurs: Kristallographie und Beugung – WS 2011/2012, C.R.

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Güte der Verfeinerung

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiel

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Literatur

## Einleitung

Mathematische Grundlagen

Güte der Verfeinerung

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiel

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Literatur

## Einleitung: Methoden und Anwendung der Pulverdiffraktometrie

Methoden	$2\theta$	$I_{max}$	$I_{int}$	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

## 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**

Güte der Verfeinerung

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiel

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Literatur

## Mathematische Grundlagen der Rietveld-Methode

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

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

$i$	$i$ -ter Schritt ( $\theta$ ) 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 $i$	$\sigma_i$	Standardabweichung des Meßwertes $y_i$

- ▶ zwischen den beobachteten Intensitäten  $y_{io}$  an den Orten ( $\theta$  oder Schritt)  $i$
- ▶ und den berechneten Intensitäten  $y_{ic}$  am Ort  $i$  (Summe aller Braggreflexe  $k$  an dieser Stelle und dem Untergrund  $y_{ib}$ )

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

$k$	Bragg-Reflex	$F_k$	Strukturfak. $F_{\vec{k}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{k}\vec{x}_j)}$
$s$	Skalierungsfaktor	$\Theta_k$	berechnete Position d. Reflexes $k$
$y_{ib}$	Untergrundintensität am Ort $i$	$\Delta\Theta_{ik}$	$= 2\Theta_i - 2\Theta_k$
$m_k$	Flächenhäufigkeit	$G(\Delta\Theta_{ik})$	Profilfunktion des Refl. $k$
$L_k$	Lorentz-Polarisations-Faktor		

## Reflex-Profile

Breite und Form des Reflexes hängen ab von  $\Theta$  und ...

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

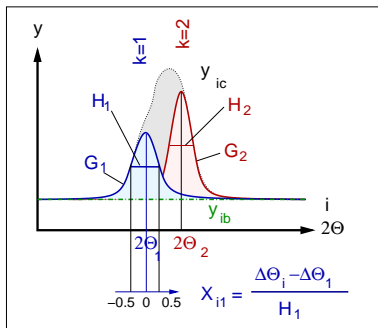
## Profil-Funktionen

Beschreibung der Profile  $\mapsto$  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  $k$



## 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 $f(\Theta)$

### **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  $2\theta$
- 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  $\Theta$  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  $\theta$ -Abhängigkeit des Mischungsparameters
- ▶ pV (Mischungsparameter  $\eta$ )

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

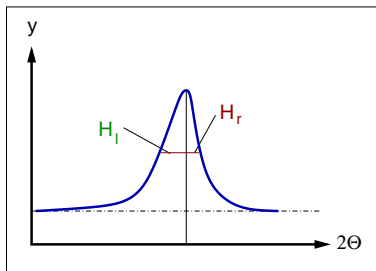
- ▶ PVII (Mischungsparameter  $\beta$ )

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

## Asymmetrie von Reflexprofilen

### Berücksichtigung durch

- ▶ Split Profile Function
- ▶ z.B. Split-Pearson VII-Funktion: getrennte Verfeinerung von  $H_l$  und  $H_r$  bzw.  $\beta_l$  und  $\beta_r$



## 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  $b_n$  als freien Parametern

- ▶ 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
- ▶ ...

## 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)

## 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



Einleitung

Mathematische Grundlagen

**Güte der Verfeinerung**

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiel

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Literatur

## 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

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

## Durbin-Watson Statistik

### Gefahr von Korrelationen

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

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

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Güte der Verfeinerung

**Experimentelles**

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiel

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

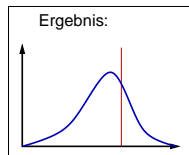
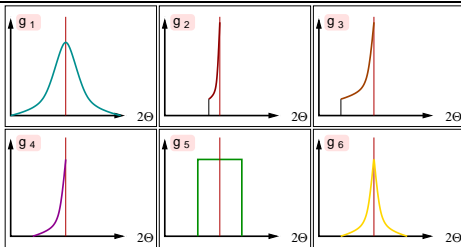
Literatur

## Experimentelles I

### ► Diffraktometer

- Geometrie und Monochromator ( $\alpha_1$  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  $\mu\text{m}$ )
- ▶ 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

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Güte der Verfeinerung

Experimentelles

**Programme**

Verfeinerungsstrategien

Beispiel

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Literatur

## Programme

- ▶ **GSAS** (Generalized Structure Analysis System)
  - ▶ 1981
  - ▶ Autoren: A. C. Larson und R. B. von Dreele (Los Alamos)
  - ▶ keine Quellen, aber Binaries für viele Plattformen
  - ▶ Neutronen, TOF usw.
  - ▶ div. Restraints (z.B. für Proteine usw.)
  - ▶ komfortables graphisches Frontend (expgui) 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](http://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](#)

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Güte der Verfeinerung

Experimentelles

Programme

**Verfeinerungsstrategien**

Beispiel

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

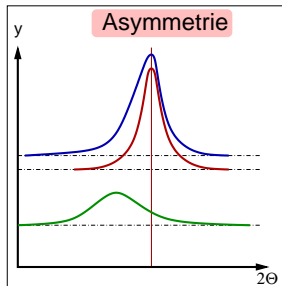
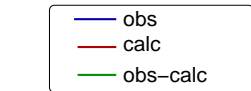
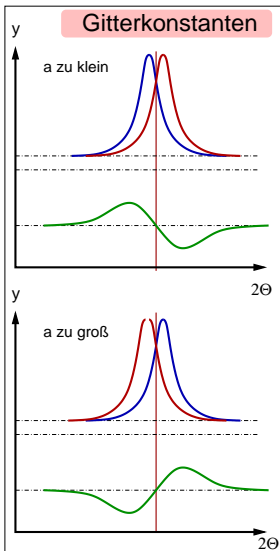
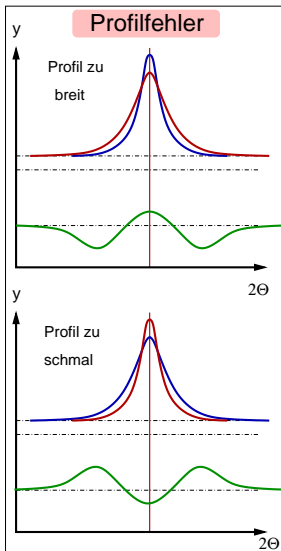
Literatur

## 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

Güte der Verfeinerung

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

**Beispiel**

Grenzen der Methode

Zusammenfassung

Literatur

## 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 °  $2\theta$
- ▶ Struktur:  $RbZn_{13}$  ( $NaZn_{13}$ -Typ)
  - ▶ kubisch, Raumgruppe  $Fm\bar{3}c$
  - ▶  $a=12.45 \text{ \AA}$
  - ▶ Rb: 1/4,1/4,1/4; Zn1: 0,0,0; Zn2: 0.11, 0.32, 0
- ▶ Programm: GSAS/expgui

Einleitung

Mathematische Grundlagen

Güte der Verfeinerung

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiel

**Grenzen der Methode**

Zusammenfassung

Literatur

## 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



Einleitung

Mathematische Grundlagen

Güte der Verfeinerung

Experimentelles

Programme

Verfeinerungsstrategien

Beispiel

Grenzen der Methode

**Zusammenfassung**

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 verschiedene freie und bedienerfreundliche Programme zur Auswahl
- ▶ Vorteile:
  - ▶ kein Einkristall erforderlich
  - ▶ einfache T,P-abhängige Strukturanalyse
  - ▶ über Profilkfunktionen weitere Analysemöglichkeiten
  - ▶ auch mehrphasige Proben
- ▶ 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).
- ▶ 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.*
- ▶ [http://ruby/Vorlesung/Seminare/m+k\\_rietveld.pdf](http://ruby/Vorlesung/Seminare/m+k_rietveld.pdf)