

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

UVOD U RIETVELD-OVU METODU SIMULIRANJA RENDGENOGRAMA

Neven Ukrainczyk

XRD SHIMADSU 6000

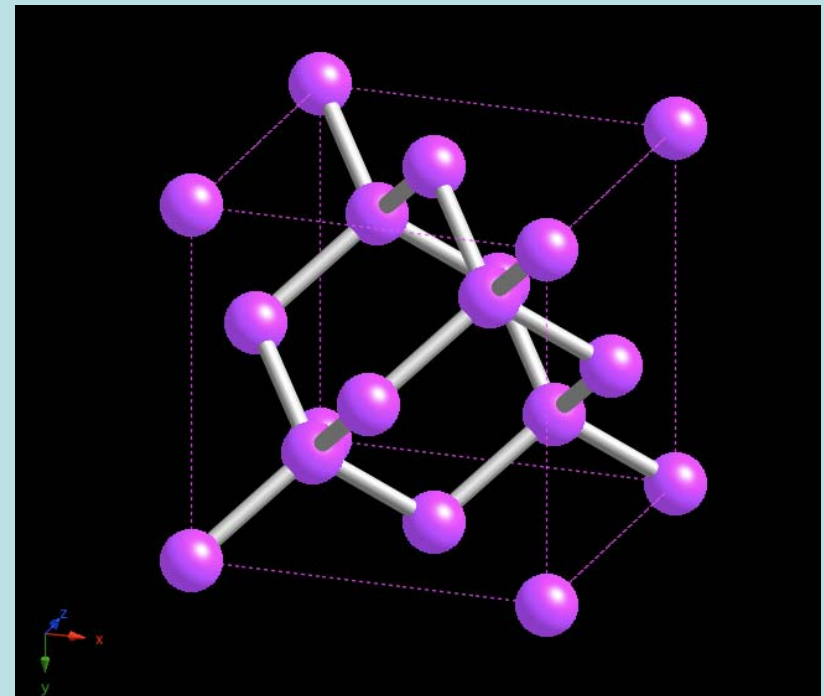
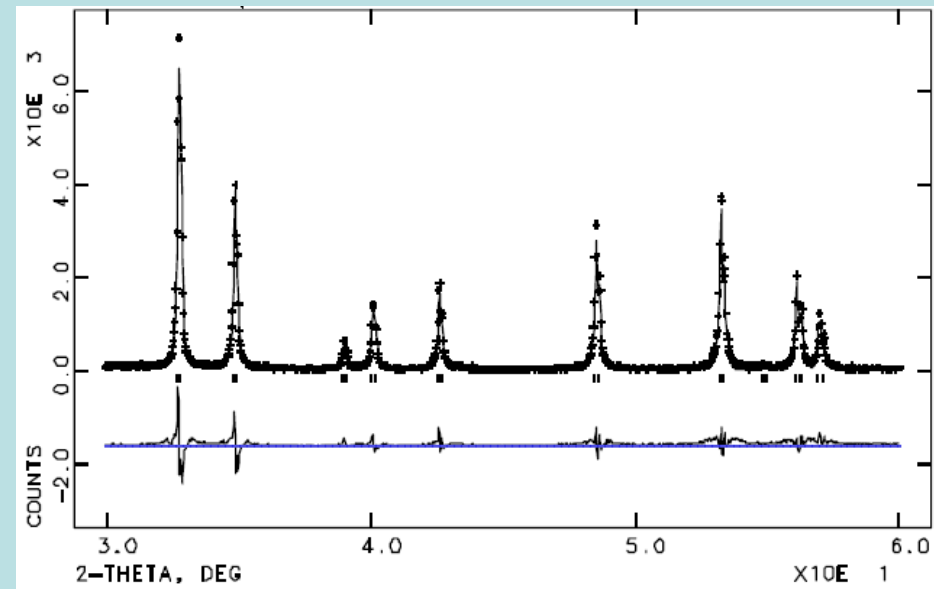
Amaciz kolokvij 16. svibanj 2010

Difraktogram

DIFRAKCIJSKI MAKSIMUMI

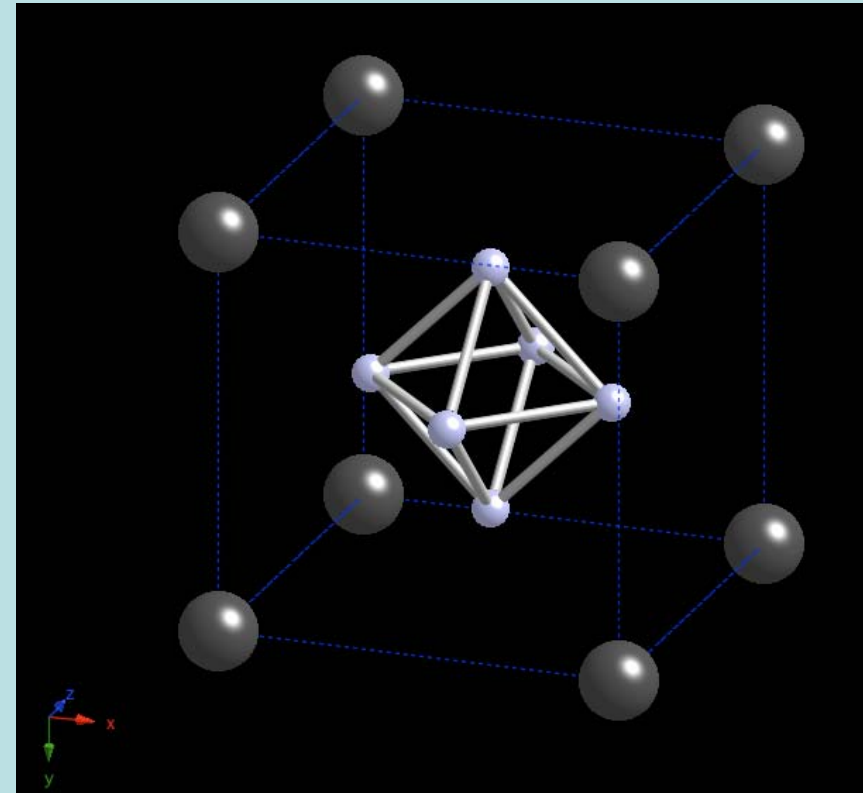
Položaj

- Dimenzije jed. ćelije
 - Kristalni sustav
 - Simetrija prostorne grupe
 - Translacijska simetrija
 - Kvalitativna analiza/identifikacija min. faza
- **Intenzitet dif. maksimuma**
 - Sadržaj jed. ćelije (x, y, z, U_{iso})
 - Simetrija točaka
 - Kvantitativna analiza min. faza
 - **Oblik dif. max.**
 - Veličina kristalita (2-200 nm)
 - Nejednolika mikro-naprezanja
 - Defekti



Kristaliničnost

- Kristal – uređena nakupina atoma – 3D periodičnost
- Polikristalit – veliki broj manjih (μm - nm) kristalića

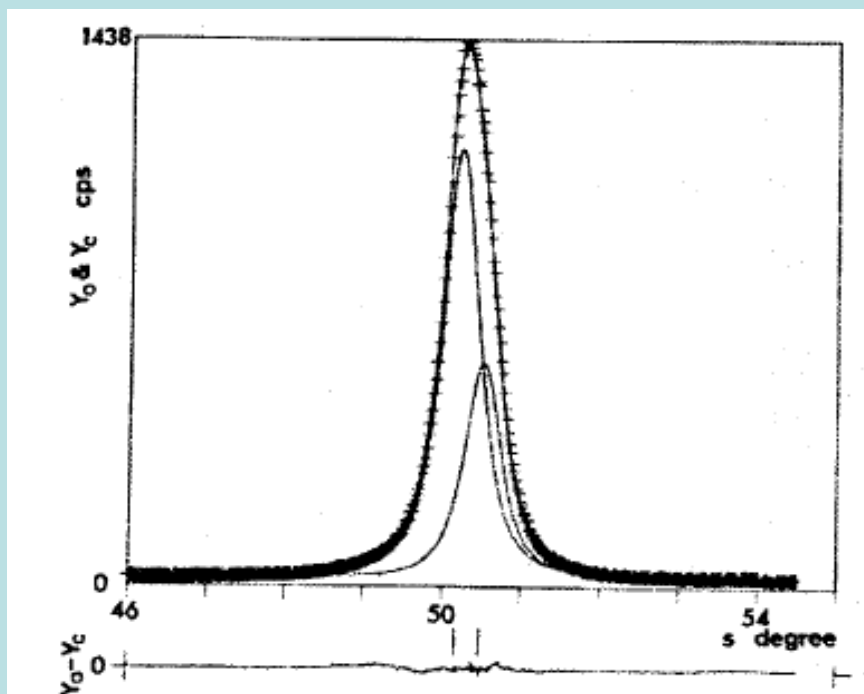


Ograničenja difrakcije praha u odnosu na kristal

- 1D projekcije 3D difrakcijskih krivulja (dobivenih na kristalu):
 - Gubitak informacije
 - Preklapanje refleksija dif. maksimuma
- Simetrija kristala? - NE direktno iz difraktograma praha
- Smjese više faza – izazov
- Preferirana orijentacija (slojeviti minerali):
 - Mijenja intenzitete dif. max.

Preklapanje refleksija

- Ne koristiti preklopljene refleksije
- Grupiranje intenziteta
- Dekonvolucija (razdvajanje) dif. max. ('fitanjem')
- Simuliranje (fitanje) cijelog difraktograma



1969 Hugo M. Rietveld – neutronska dif. praha
(jednostavni oblik ref.)

1977 - Cox, Young, Thomas i dr. prvi primjenjuju
Rietveld metodu - synchrotron X-ray

- Računa (simulira) cijeli difraktogram i uspoređuje s eksperimentalnim intezitetima (točku po točku)
- Ne-linearno optimiranje parametara modela (velik broj koreliranih parametara)
- Prostorna grupa je konstanta!

MODEL

DVA DIJELA:

- *1. Kristalografski model:* opisuje
 - dimenzije i simetriju jed. ćelije, pozicije atoma, temperaturne parametre (vibracija), (engl. *occupancy*)
- *2. Model uređaja:* opisuje
 - optiku i konfiguraciju difraktometra
 - oblik dif. max. i baznu liniju

Kristalografski model

- Prostorna grupa (= konst.)
- Parametri rešetke
- Pozicije atoma
- Popunjenost pozicija atomima
- Temperaturni parametar atoma
 - Isotropni i anisotropni

Model uređaja

- Bazna linija (*background*)
- Oblik dif. max.
 - Ovisnost širine '*pikova*' s 2θ (cagliotti parametri u, v, w)
 - Pseudo-voigt ili dr. parametarske funkcije
 - Korekcija za asimetriju
 - Anizotropno širenje
- Parametri korekcije
 - pomak kuta (engl. *zero shift*)
 - pomak uzorka (engl. *specimen displacement*)
 - absorpcija
 - poništavanje (engl. *extinction*)
 - hrapavost
 - poroznost

Inicijalizacija parametara

- Početni model što bliže pravom/traženom rješenju
 - Optimiranje Rietveld m. – zadnji korak u određivanju strukture
- Točni parametri ćelije
- Model uređaja reprezentativan
- Razumna bazna linija

Eksperimentalni uvjeti

- Visoka kvaliteta exp. podataka
 - podešen i kalibriran uređaj
 - odgovarajući volumen uzorka
 - dobra statistika brojača detektora ($\sim 2\text{s/step}$)
 - odgovarajući 2Θ korak ($0.01\text{-}0.02^\circ$)
 - široko 2Θ područje ($0\text{-}100^\circ$)
 - transparentnost uzorka
 - površinska hrapavost uzorka
 - preferirana orijentacija
 - veličina čestica

OPTIMIRANJE

- Funkcija cilja

$$S = \sum_i w_i \left[y_i (\text{exp}) - y_{ci} (\text{rač}) \right]^2 \rightarrow \min$$

- Sumira se po svim točkama (Int., 2Θ)

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2)$$

s - Faktor intenziteta

K - Miller-ovi indeksi h, k, l refleksije

L_K - Lorentz-ov, polarizacijski faktor (i multipliciteta)

φ - Funkcija oblika 'pika'

P_K - Funkcija preferirane orijentacije

A - Absorpcijski faktor

F_K - Strukturni faktor k -te refleksije

y_{bi} - Intenzitet bazne linije u točki i

- **Parametri koji nisu direktno uključeni u jed. (2)**

Parametri strukture

- Jedinična ćelija $(a,b,c;\alpha,\beta,\gamma)$: može se optimirati, ali početne vrijednosti blizu rješenju
- ***Prostorna grupa***: mora biti prava, ne optimira se!

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-B \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right)$$

N_j - popunjenost mjesta atomima (prazna mjesta)

f_j - structural factor for atom j

x_j, y_j, z_j - koordinate atoma j

B - temperaturni faktor (temp. vibracije)

Y_{bi} bazna linija

TRI Načina:

1. Manualni unos: lista (vektor) intenziteta (oduzimanje točaka)
2. Linearna interpolacija – interpolacija između specifičnih točaka
3. Funkcija – optimiranje parametara funkcije

Oblik difrakcijskih maksimuma

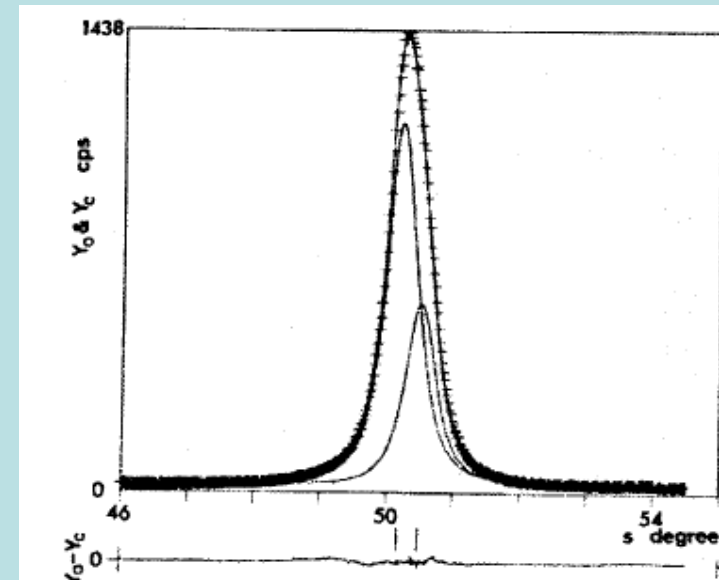
- Konvolucija (superpozicija) utjecaja
 - uzorka i uređaja
- Opisan pseudo-Voigt (*pV*) funkcijom:

$$pV = \eta L + (1 - \eta) G$$

G - Gausova funkcija

L - Lorentzova funkcija

η – optimiran parametar mješanja

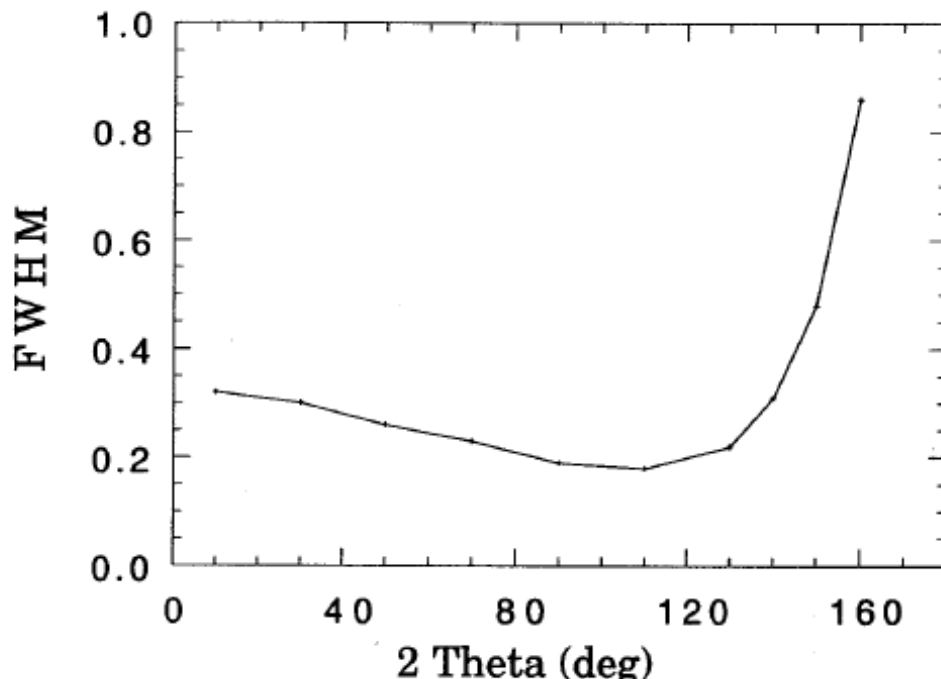


Širina refleksijskih maksimuma

- Utjecaj uređaja
- Konačne dimenzije kristalita (ne čestica!)
($< 100\text{-}500\text{ nm}$)
- Mikro-naprezanje (nejednolika deformacija atoma)
- Defekti

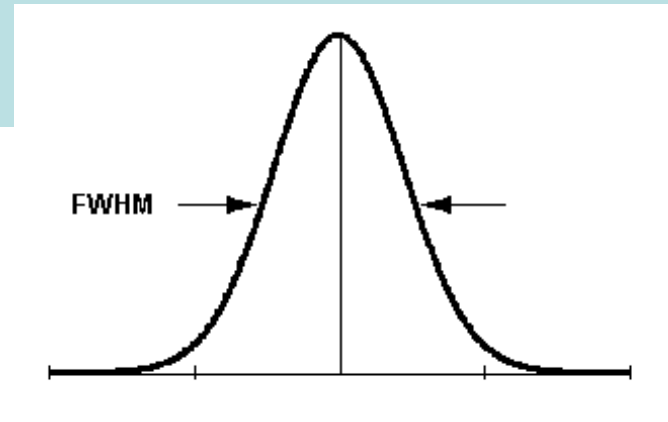
Ovisnost širine dif. maks. sa kutom

- Caglioti funkcija



$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

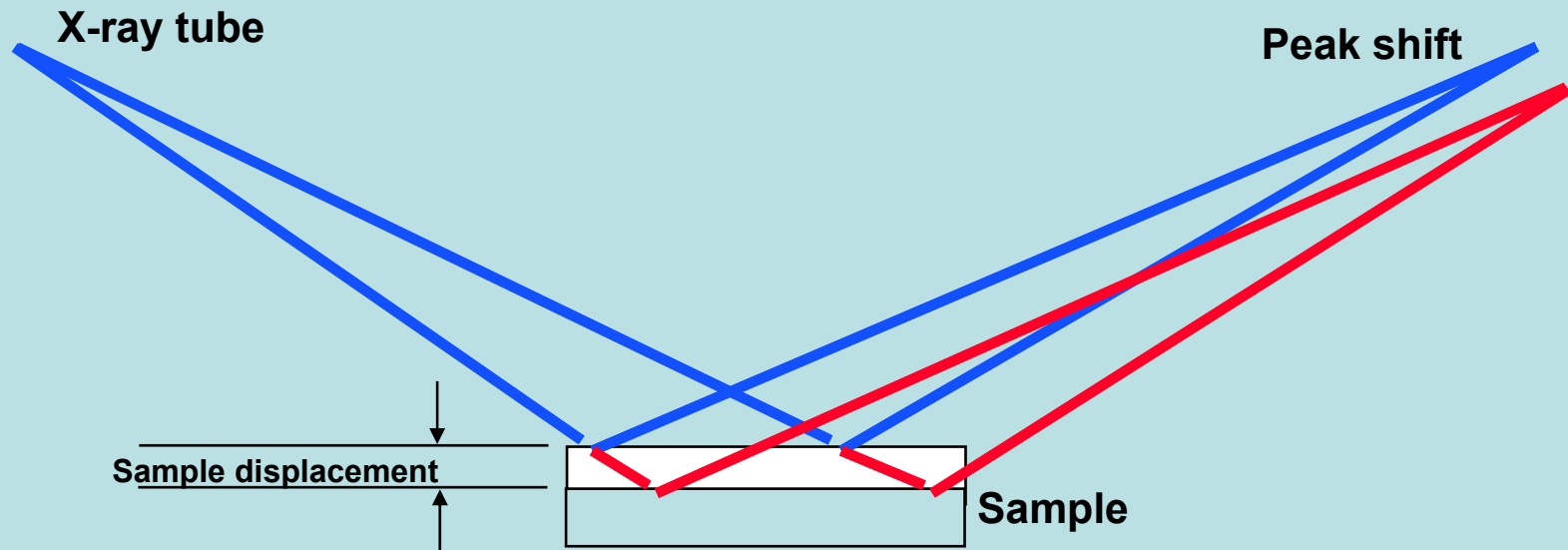
Caglioti, Paoletti and Ricci, NIM 3, 223 (1958)



Preferirana orijentacija

- Unosi sustavna odstupanja u intenzitetima refleksija (slojeviti minerali: gline, LDH)
- Mogu biti opisana pomoću **March-Dollase** funkcijom

Utjecaj pomaka uzorka



Utjecaj mikroapsorpcije na QXRD

- Razlike u gustoćama/apsorpciji min. faza
- Fino usitnjavanje (1 μm) smanjuje utjecaj mikroapsorpcije
- Korekcija po Brindley
- Prednost RIR metode (unutarnjeg standarda)

Vrednovanje rezultata optimiranja – R indeksi

- težinski (R-weighted)

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2} \right\}^{1/2}$$

- Da se naglase maksimumi u odnosu na baznu liniju

Oblik pogreške (eksp. – rač.)

Smjernice za daljenje popravljjanje, npr.:

- Pomak (debljina) uzorka



- Oblik funkcije refleksije



Optimiranje

- Puno krivih minimuma, divergencija, ...
- ~ 20 – 200 parametara za optimiranje
- Visoki stupanj korelacije između parametara
- Pravilno fiksiranje parametara da se izbjegnu poteškoće njihovih međusobnih korelacija
 - Sporija relaksacija *par.* koji su dalje od rješenja
- -> znanje (vještine) optimiranja,
- računala (softwera)

Strategija optimiranja

Ray Young:

- Faktor intenziteta
- Pomak kuta ili pomak uzorka (ne zajedno)
- Linearna bazna linija
- Parametri ćelije
- Još (parametara za) baznu liniju
- Širina funkcije refleksije, w
- Pozicije atoma
- Preferirana orijentacija
- Isotropni temperaturni faktori, B
- u , v , i drugi parametri oblika funkcije refleksije
- Anisotropni temperaturni faktori

74 C: /lachlan/gsas/pbso4/PBS04.EXP (modified)

File Options Powder Xtal Graphs Results Calc Import/Export Help

expnam expedt genles powpref powplot lstview liveplot

LS Controls Phase Histogram Scaling Profile Constraints MD Pref Orient SH Pref Orient

Select a histogram

h#	type	bank	ang/wave	t
1	XCR	1	1.54050	10.00
2	NCR	1	1.90900	10.0

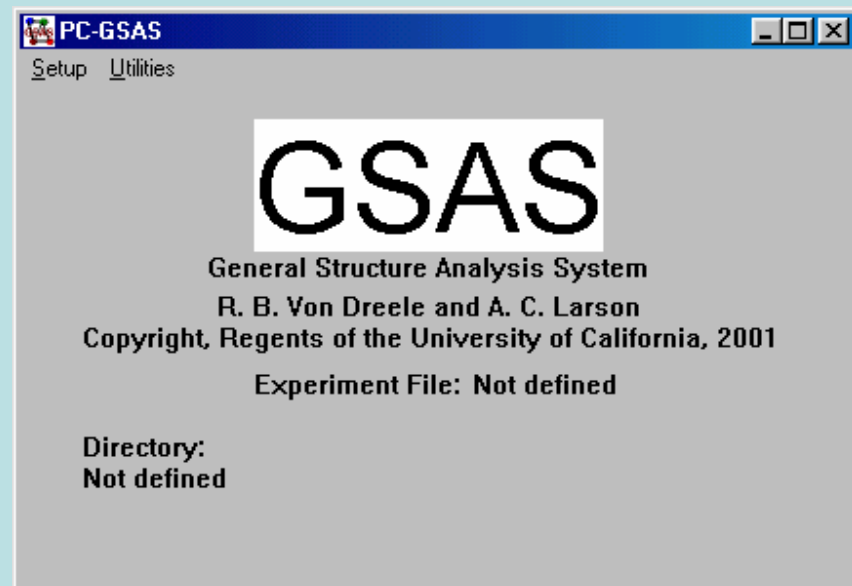
Hist 1 -- Phase 1 (type 3)

Damping Peak cutoff

GU ☐	2.000000	GV ☐	-2.000000	GW ☐	5.000000
GP ☐	0.000000E+000	LX ☐	1.000000	LY ☐	1.000000
S/L ☐	0.000000E+000	H/L ☐	0.000000E+000	trns ☐	0.000000E+000
shft ☐	0.000000E+000	stec ☐	0.000000E+000	ptec ☐	0.000000E+000
sfec ☐	0.000000E+000	L11 ☐	0.000000E+000	L22 ☐	0.000000E+000
L33 ☐	0.000000E+000	L12 ☐	0.000000E+000	L13 ☐	0.000000E+000
L23 ☐	0.000000E+000				

Programi

- Besplatni (freeware)
 - GSAS + ExpGUI
 - Fullprof
 - Rietica
 - PSSP (polimeri)
 - Maud (loš)
 - PowderCell (uglavnom za simuliranje rendgenograma i transformiranje struktura, nije za optimiranje)
- Komercijalni
 - PANalytical HighScore Plus
 - Bruker TOPAS (i akademski)
 - MDI Jade or Ruby



Zaključak

- Ulazni podaci:
- Zahtjeva 'razumni' strukturni model svih faza
- zadnji korak u određivanju strukture (indeksiranje, prostorna grupa, simetrija,....)
- uređaj

Mogućnosti

- Identifikacija kristalne strukture
- Fino podešavanje strukture (*refinement*)
 - Optimiranje Rietveld m.
 - Čvrste otopine, kristali mješanci, izmjena/dopiranje atoma
- Qanti analiza: poli-fazni sastav
 - Amorfna faza

$$\sum w_i = 1.0$$

$$w_i = \frac{S_i M_i V_i}{\sum_j S_j M_j V_j}$$

- uz pravilan/precizan rad, uobicajena
 - točnost unutar par %
 - donja granica detekcije manja od 1 %

**Outcomes of the International Union of Crystallography
Commission on Powder Diffraction round robin on quantitative
phase analysis: samples 1a to 1h.** Madsen IC, Scarlett NVY,
Cranswick LMD, Lwin T, J. Appl. Crystallography **34**, 409-426
(2001)

Ograničenja

- Kristalografija
- Složeni sustavi
 - Kristalografski model?
 - Jedinična ćelija, simetrija?
- XRD mjerenje
 - Kvaliteta difraktograma:
 - Preklapanje 'pikova'
 - Utjecaj XRD uređaja (kalibracija, model)



Ograničenja

- Oprez kod faza sa značajnijom razlikom u gustoćama (apsorpcijskim koeficijentom) ili veličinama kristalita
- Udio amorfne faze?

Vještine (vrsno poznavanje)

- kristalografije
- optimiranja (15 - 200 parametara)
 - (*'Ill posed problems', high correlations*)
 - Postepeno (djelomično) optimiranje manjeg broja par. (engl. *constrains*)
 - ograničenja vrijednosi par.: intervali $a < p_x < b$
 - (engl. *restrains*)
 - Fizikalni smisao!
- računala (softwera)
- XRD uređaja

Literatura

- “Rietveld refinement guidelines”, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 36-50
- R.A. Young (ed), *The Rietveld Method*, IUCr 1993
- V.K. Pecharsky and P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Kluwer Academic 2003.
- DL Bish and JE Post (eds), *Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy vol 20*, Min. Soc. Amer. 1989.
- CCP14 website <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/tutorial.htm>
- **Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction round robin on quantitative phase analysis: samples 1a to 1h.** Madsen IC, Scarlett NVY, Cranswick LMD, Lwin T, *J. Appl. Crystallography* **34**, 409-426 (2001)