

**Πανεπιστήμιο Πατρών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών**

**Σημειώσεις του Μαθήματος
«Μελέτη Δομής των Υλικών με Τεχνικές Σκέδασης»**

**Διδάσκων: Δρ. Ανδρέας Καλτζόγλου
Ερευνητής Χημείας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»**

Εαρινό εξάμηνο 2020

9^ο Μάθημα

Μέθοδος Rietveld

Ο Hugo Rietveld δημοσίευσε το 1969 μια μελέτη που παραμετροποιεί την ένταση ανάκλασης I από την περίθλαση ακτίνων- X ή νετρονίων σε πολυκρυσταλλική σκόνη, ώστε να δίνεται από τη σχέση:

$$I_i = s S_R A \sum_K [|F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) L_K P_K] + I_{b,i}$$

s είναι ο παράγοντας κλίμακας

S_R μια συνάρτηση που περιγράφει την τραχύτητα της επιφάνειας του δείγματος

A ο παράγοντας απορρόφησης του δείγματος

F_K ο παράγοντας δομής για την ανάκλαση $K = (hkl)$

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ η συνάρτηση του προφίλ της ανάκλασης

L_K σύνολο των παραγόντων Lorentz, πόλωσης και πολλαπλότητας μιας ανάκλασης

P_K η συνάρτηση της προτιμώμενης διεύθυνσης του δείγματος

$I_{b,i}$ η ένταση του υποβάθρου στο σημείο i του διαγράμματος περίθλασης

Μέθοδος Rietveld

Η εξίσωση αυτή ισχύει για την ένταση ανάκλασης με μόνο ένα κρυσταλλικό συστατικό και με χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-Χ ή νετρονίων. Σε αντίθετη περίπτωση, πρέπει να αθροιστούν οι αντίστοιχες εξισώσεις για κάθε κρυσταλλικό συστατικό και για κάθε μήκος ακτινοβολίας με μόνο κοινό στοιχείο το υπόβαθρο $I_{b,i}$.

Η κάθε κορυφή στο διάγραμμα περίθλασης μπορεί να είναι συνισταμένη πολλών ανακλάσεων που επικαλύπτονται μερικώς ή πλήρως. Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου Rietveld είναι ότι κάνει ταίριασμα (fitting) ολόκληρου του διαγράμματος περίθλασης με ένα υπολογιζόμενο μοντέλο δομής χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Ακόμα, αποφεύγεται το ενδιαμέσο στάδιο της εξαγωγής των παραγόντων δομής (σε αντίθεση με την περίθλαση σε μονοκρυστάλλους), έτσι ώστε να αναλύονται ταυτόχρονα πολλές αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές.

Μέθοδος Rietveld

Υπάρχουν δυο βασικές προϋποθέσεις για μια ουσιώδη και ακριβή ανάλυση ενός διαγράμματος περίθλασης με τη μέθοδο Rietveld:

1. Ένα καλής ποιότητας διάγραμμα περίθλασης, δηλαδή με μέτρηση μεγάλου εύρους 2θ ώστε να μετριοούνται όσο το δυνατόν περισσότερες ανακλάσεις, με υψηλό λόγο σήματος-θορύβου για τις εντάσεις και με μικρό βήμα (step) στον ανιχνευτή ώστε το προφίλ της κάθε ανάκλασης να προσομοιώνεται μαθηματικά με ακρίβεια.

2. Ένα αρχικό μοντέλο για την κρυσταλλική δομή (ενός ή περισσότερων φάσεων) που να έχει φυσικό νόημα. Με άλλα λόγια, απαιτείται προηγουμένως μια δεικτοδότηση αλλά και γνώση των ατόμων που περιέχονται στη δομή.

Μέθοδος Rietveld

Η μέθοδος Rietveld είναι μια βελτιστοποίηση των παραμέτρων της κρυσταλλικής με τη βοήθεια των ελαχίστων τετραγώνων και πολύπλοκων διαφορικών εξισώσεων. Στόχος είναι η ελαχιστοποίηση του όρου Q που εκφράζει τη διαφορά ανάμεσα στις πειραματικές τιμές έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και τις υπολογιζόμενες τιμές:

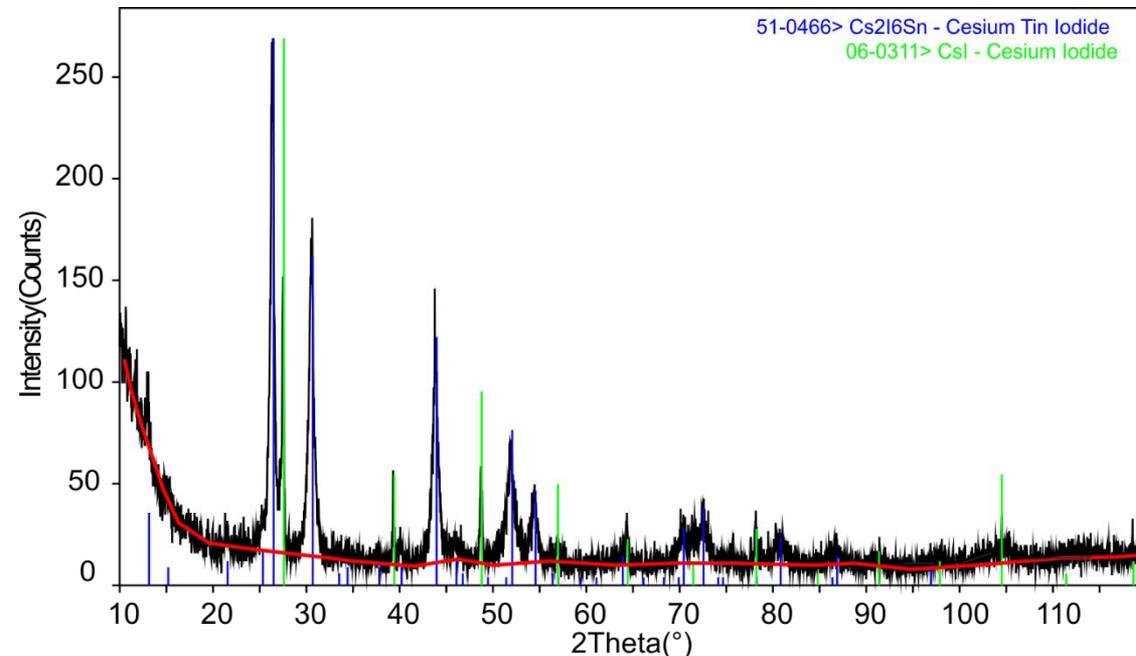
$$Q = \sum_i w_i (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2$$

Όπου $w = 1/I_{\text{obs}}$ το στατιστικό βάρος (weighing factor) της ανάκλασης. Μετά από σχεδόν 50 χρόνια βελτίωσης των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των προγραμμάτων ανάλυσης Rietveld, ο αριθμός των παραμέτρων προς βελτιστοποίηση έχει αυξηθεί δραματικά. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή παραμένει ένα εργαλείο που βελτιστοποιεί τις παραμέτρους ήδη γνωστών δομών, αλλά δεν μπορεί να επιλύσει ‘*ab initio*’ εντελώς άγνωστες δομές.

Παράμετροι της μεθόδου Rietveld

Παράμετρος υποβάθρου. Η ένταση του υποβάθρου $I_{b,i}$ στο σημείο i του διαγράμματος περίθλασης υπολογίζεται με δυο τρόπους:

1. Με τον προσδιορισμό συντελεστών μιας συγκεκριμένης πολυωνυμικής συνάρτησης υποβάθρου από το λογισμικό.
2. Με γραμμική παρεμβολή (linear interpolation) μεταξύ μεγάλου αριθμού σημείων που επιλέγονται από τον χρήστη πάνω στο διάγραμμα περίθλασης (βλέπε σχήμα).



Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ σε μίγμα Cs_2SnI_6 και CsI . Το υπόβαθρο σημειώνεται με κόκκινη γραμμή.

Παράμετροι της μεθόδου Rietveld

Παράμετροι s , S_R και A . Το γινόμενο τους επηρεάζει εξίσου όλες τις εντάσεις ανακλάσεων.

Ο παράγοντας κλίμακας s (scale factor) εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του οργάνου (π.χ. ένταση πηγής, μονοχρωματόρας, κατευθυντήρας, ανιχνευτής), το δείγμα (π.χ. σχήμα δειγματοφορέα, ποσότητα και πυκνότητα σκόνης) και τη διάρκεια της μέτρησης. Ο παράγοντας κλίμακας είναι βασική παράμετρος που βελτιστοποιείται στη μέθοδο Rietveld και συμβάλλει άμεσα στην επιτυχία της ανάλυσης.

Ο παράγοντας τραχύτητας επιφάνειας S_R (surface roughness) διορθώνει τις εντάσεις των ανακλάσεων λόγω της τραχύτητας του δείγματος. Για δείγματα με μικρή τραχύτητα (μετά από καλή λειοτρίβηση), η τιμή του S_R λαμβάνεται ως μονάδα, χωρίς περαιτέρω βελτιστοποίηση.

Ο παράγοντας απορρόφησης A αφορά την απορρόφηση ακτίνων-X, εξαρτάται μόνο από τη μορφολογία και την κρυσταλλική δομή δείγματος και δε βελτιστοποιείται.

Παράμετροι της μεθόδου Rietveld

Προφίλ των ανακλάσεων. Η συνάρτηση του προφίλ μιας ανάκλασης Φ ($2\theta_i - 2\theta_K$) προέρχεται από στατιστικές κατανομής του τύπου Gaussian και Lorentzian. Οι σημαντικότερες παράμετροι προς βελτιστοποίηση αφορούν το FWHM της Gaussian κατανομής, βάσει της σχέσης: $\text{FWHM} = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W^2$. Επίσης, χρησιμοποιούνται συνδυασμοί (convolution) των δυο συναρτήσεων Gaussian και Lorentzian, όπως το προφίλ pseudo-Voigt που είναι ο γραμμικός συνδυασμός τους.

Γενικά, ο προσδιορισμός του προφίλ, συμπεριλαμβανομένης τυχόν ασυμμετρίας των κορυφών, εξαρτάται άμεσα από τον καλό προσδιορισμό του υποβάθρου έντασης όλου του διαγράμματος περίθλασης. Αν το υπόβαθρο δεν προσδιοριστεί σωστά εξαρχής, τότε είναι αδύνατο να προσδιοριστεί με ακρίβεια το προφίλ. Το σφάλμα μεταφέρεται στη συνέχεια στον προσδιορισμό του ολοκληρώματος της κορυφής, στην ένταση ανάκλασης I_{hkl} και στους παράγοντες δομής.

Παράμετροι της μεθόδου Rietveld

Προφίλ των ανακλάσεων. Είναι καλό να υπάρχουν τουλάχιστον 20 πειραματικά σημεία για να ορίσουν τη μορφή μιας κορυφής, που αντιστοιχεί συνήθως σε βήμα του ανιχνευτή $2\theta < 0.05^\circ$. Αυτή η παράμετρος της μέτρησης ονομάζεται resolution. Η ιδανική τιμή του βήματος εξαρτάται σημαντικά και από το FWHM του κάθε δείγματος και από το αν οι ανακλάσεις αλληλεπικαλύπτονται. Φυσικά, αν ο χρήστης μειώσει το βήμα σε τιμές όπως 0.01° , βελτιώνει μεν το fitting του προφίλ, αλλά αυξάνει τον απαιτούμενο χρόνο συλλογής δεδομένων. Επίσης, στο σημείο αυτό βελτιστοποιούνται οι σταθερές κυψελίδας (a , b , c , α , β , γ) και μια ακόμα παράμετρος γνωστή ως μετατόπιση του σημείου μηδέν (zero-point shift), που εκφράζει τη μετατόπιση ολόκληρου του διαγράμματος περίθλασης κατά μια μικρή γωνία (συνήθως ως $\pm 0.1^\circ$) λόγω κακής βαθμονόμησης του περιθλασίμετρου.

Παράμετροι της μεθόδου Rietveld

Παράγοντας δομής F_K . Ισχύει για κάθε ανάκλαση με $K = (hkl)$ ότι:

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \exp[2\pi j(hx_i + ky_i + lz_i)]$$

όπου N το πλήθος των ατόμων της κυψελίδας και f_i ο ατομικός παράγοντας σκέδασης ακτίνων-X ή νετρονίων. Έτσι, βρίσκεται και βελτιστοποιείται η θέση των ατόμων x_i, y_i, z_i (βελτιστοποίηση μόνο για γενικές θέσεις!) στη μοναδιαία κυψελίδα. Παράλληλα, υπολογίζονται τα SOFs των ατόμων που δεν καταλαμβάνουν κατά 100% μια θέση.

Ο προσδιορισμός της θέσης ατόμων με χαμηλή ένταση σκέδασης (π.χ. τα υδρογόνα στην περίθλαση ακτίνων-X) είναι γενικά ανακριβής. Τέτοια άτομα προστίθενται βάσει χημικής συγγένειας στο μοντέλο δομής χωρίς βελτιστοποίηση της θέσης τους (αυτό ορίζεται ως *constrain*). Το πλεονέκτημα ενός *constrain* είναι ότι δε 'φορτώνει' τον πίνακα ελαχίστων τετραγώνων (least-square matrix) με παραπάνω παραμέτρους.

Παράμετροι της μεθόδου Rietveld

Παράγοντας δομής F_K . Παράλληλα με τον υπολογισμό των ατομικών θέσεων, προσδιορίζονται οι παράγοντες μετατόπισης των ατόμων U βάσει της εξίσωσης:

$$f' = f \exp[-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

Οι παράγοντες μετατόπισης μπορεί να είναι είτε ισότροπες (U_{iso}) είτε ανισότροπες χρησιμοποιώντας μέχρι έξι διαφορετικές παραμέτρους (U_{11} , U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} , U_{23}) για τις αντίστοιχες κρυσταλλικές κατευθύνσεις.

Η αξιοπιστία τους των παραγόντων μετατόπισης είναι αμφισβητήσιμη και γενικά καθορίζονται με περισσότερη ακρίβεια από δεδομένα περίθλασης νετρονίων, καθώς είναι πιο ευαίσθητα με μεγάλες γωνίες θ .

Παράμετροι της μεθόδου Rietveld

Παράγοντας L_K . Το L_K εκφράζει το σύνολο των παραγόντων Lorentz, πόλωσης και πολλαπλότητας μιας ανάκλασης. Η τιμή του καθορίζεται από τη γεωμετρία του οργάνου και όχι από το δείγμα, οπότε δε βελτιστοποιούνται. Εξαίρεση αποτελεί η πολλαπλότητα της ανάκλασης που ορίζεται απευθείας από τα στοιχεία συμμετρίας για κάθε ομάδα χώρου, και είναι ενσωματωμένα στα σύγχρονα λογισμικά της ανάλυσης Rietveld.

Παράμετροι της μεθόδου Rietveld

Παράγοντας P_K . Το P_K είναι η συνάρτηση του προτιμώμενου προσανατολισμού (preferred orientation) του δείγματος που διορθώνει τη συστηματική παραμόρφωση των εντάσεων των ανακλάσεων. Οι αντίστοιχοι αλγόριθμοι θεωρούν έναν προτιμώμενο προσανατολισμό των κρυσταλλιτών, (π.χ. άξονας c στο NaCl) και πολλαπλασιάζουν τις εντάσεις των αντίστοιχων ανακλάσεων (δηλαδή επιτρεπτών $00l$) με ένα συντελεστή ώστε να βελτιστοποιηθεί το fitting του μοντέλου. Τέτοιες διορθώσεις γίνονται συνήθως στο τέλος της ανάλυσης (με σταθερές ατομικές θέσεις, παραμέτρους μετατόπισης, κτλ.) καθώς υπάρχει ο κίνδυνος να μεταβάλλει ήδη σωστές παραμέτρους (overcorrection).

Ο προτιμώμενος προσανατολισμός είναι διαφορετικό φαινόμενο από την παρουσία μεγάλων και πολύ διαφορετικού μεγέθους κρυσταλλιτών, γνωστό ως κοκκίαση (graininess). Για το δεύτερο δεν υπάρχει διόρθωση! Για το λόγο αυτό, απαιτείται καλή λειοτρίβηση των δειγμάτων με ιδανικό μέγεθος κόκκων 1 – 5 μm .

Δείκτες αξιοπιστίας της μεθόδου Rietveld

Αντίστοιχα με τη μαθηματική ανάλυση για την περίθλαση σε μονοκρυστάλλους, η πρόοδος της μεθόδου Rietveld δίνεται με τους παρακάτω αξιοπιστίας:

1. *R*-pattern, $R_p = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{obs}}}$

2. *R*-weighted pattern, $R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum w_i (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2}{\sum w_i (I_{\text{obs}})^2}}$

αυτή είναι η πιο σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση της προόδου της ανάλυσης. Συνήθως λαμβάνονται τιμές κάτω του 20%.

3. Goodness-of-fit, $S = \sqrt{\frac{\sum w_i (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2}{N - P}}$

όπου N ο αριθμός των πειραματικών σημείων και P ο αριθμός των παραμέτρων προς βελτιστοποίηση. Συνήθως λαμβάνονται τιμές στην περιοχή 1 – 2, αν και τα αποτελέσματα είναι ενίοτε παραπλανητικά.

Δείκτες αξιοπιστίας της μεθόδου Rietveld

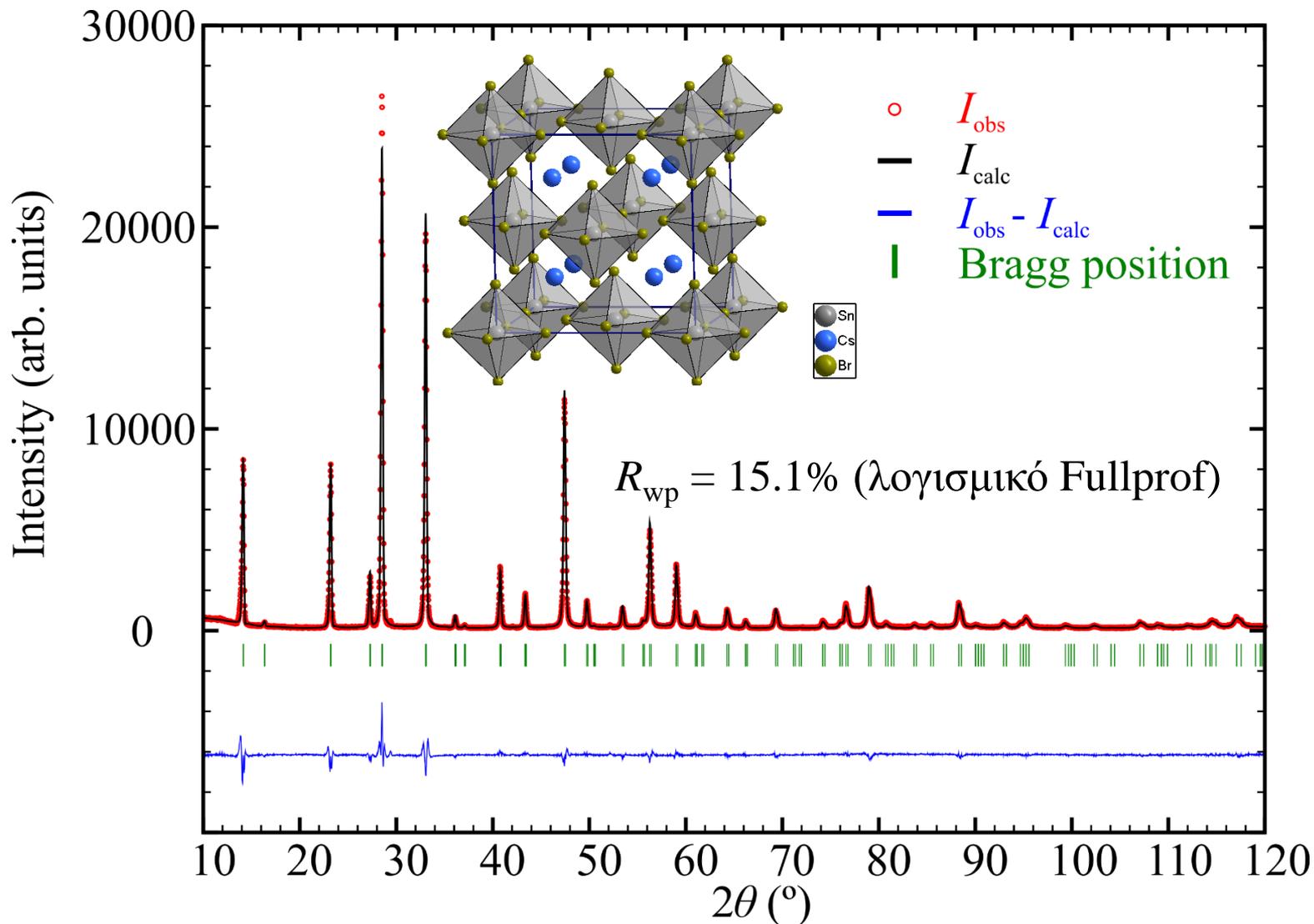
Γενικά, είναι δύσκολο να ορίσει κάποιος πότε μια ανάλυση Rietveld έχει ολοκληρωθεί, καθώς υπάρχει πάντα δυνατότητα μιας μικρής περαιτέρω βελτιστοποίησης των παραμέτρων.

Σε αντίθεση με την περίθλαση σε μονοκρυστάλλους, είναι πολύ σημαντικό ο χρήστης να επιλέξει προσεκτικά τις παραμέτρους που βελτιστοποιεί σε κάθε κύκλο ελαχίστων τετραγώνων, ώστε να πετύχει μια αναλογία μοναδικών ανακλάσεων / παραμέτρων περίπου 10 / 1.

Όπως και στην περίπτωση της περίθλασης σε μονοκρυστάλλους, η τυπική απόκλιση από το στατιστικό σφάλμα του ανιχνευτή (counting statistics) μεταφέρεται αναπόφευκτα στις βελτιστοποιημένες παραμέτρους.

Τέλος, οι χάρτες Fourier και διαφορών Fourier είναι πολύ χρήσιμοι για την αξιολόγηση της ανάλυσης και πρέπει πάντα το μοντέλο της δομής να έχει φυσικό νόημα!

Παράδειγμα ανάλυσης Cs_2SnBr_6 με τη μέθοδο Rietveld

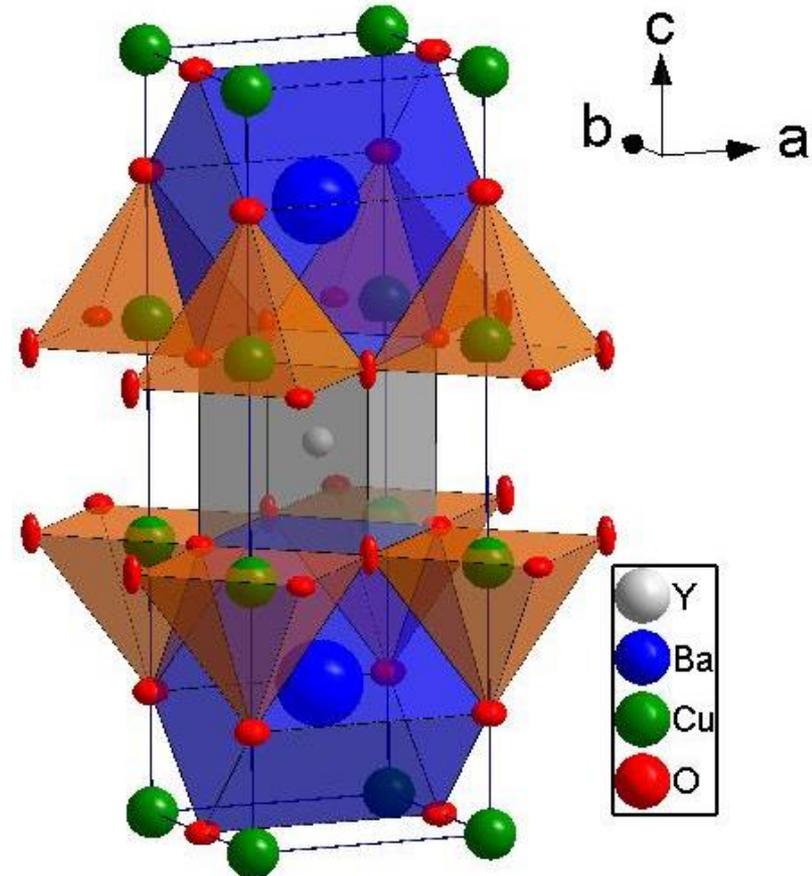


Ανάλυση Rietveld του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X του Cs_2SnBr_6 . Υπάρχει περίπου 1%wt πρόσμιξη CsBr (δυνατότερη κορυφή στα 29.4°) που δε λήφθηκε υπόψη.

Παράδειγμα ανάλυσης $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ με τη μέθοδο Rietveld

Το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (γνωστό και ως 1-2-3 superconductor) μελετάται εδώ και 30 χρόνια ως υπεραγωγός υψηλών θερμοκρασιών. Το σύστημα σχηματίζει στερεά διαλύματα, δηλαδή ενώσεις με ελαφρώς διαφορετική σύσταση αλλά τον ίδιο τύπο δομής.

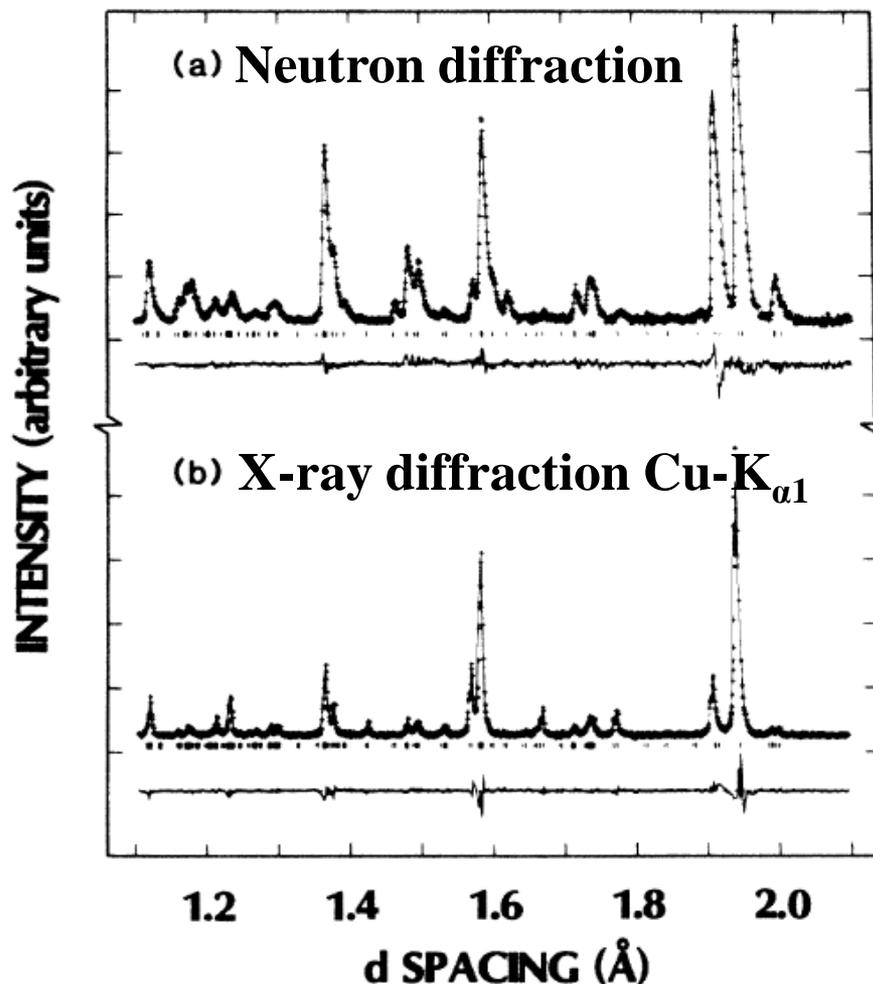
Η περιεκτικότητα της δομής σε οξυγόνο επηρεάζει την κρίσιμη θερμοκρασία υπεραγωγίμης μετάβασης ($T_c \approx -180 \text{ }^\circ\text{C}$). Δυστυχώς, η ένωση δε σχηματίζει καλούς μονοκρυστάλλους λόγω διδυμίας και επίσης, υπάρχει αταξία στις θέσεις των μεταλλικών κατιόντων.



Παράδειγμα ανάλυσης $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ με τη μέθοδο Rietveld

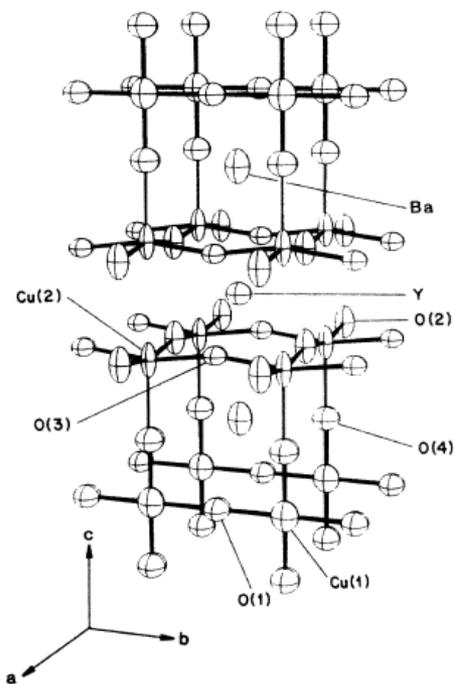
Βάσει του εμπειρικού νόμου Vegard, οι σταθερές πλέγματος ενός στερεού διαλύματος όπως το $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ είναι γραμμική συνάρτηση του x με ακραίες τιμές πλέγματος αυτές του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ και του $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Αν και ο νόμος δεν εφαρμόζεται πάντα με 100% γραμμικότητα δίνει μια καλή πρόβλεψη των σταθερών πλέγματος για τις ενδιάμεσες συστάσεις. Ο νόμος εφαρμόζεται και αντίστροφα, δηλαδή γνωρίζοντας την σταθερά πλέγματος με μια γρήγορη μέτρηση σκέδασης ακτίνων-X, νετρονίων ή ηλεκτρονίων ενός στερεού διαλύματος υπολογίζεται η σύσταση του τελευταίου.

Παράδειγμα ανάλυσης $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ με τη μέθοδο Rietveld



Συνδυασμένη ανάλυση Rietveld του $\text{YBaCu}_3\text{O}_{6.91}$ με δεδομένα περίθλασης σε νετρόνια και ακτίνων-X σε θερμοκρασία 25 °C (Physical Review B 37, 1988, 7960-7962).

Παράδειγμα ανάλυσης $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ με τη μέθοδο Rietveld



Space group $Pmmm$, $a=3.82030(8)$ Å, $b=3.88548(10)$ Å, $c=11.68349(23)$ Å							
Atom	x	y	z	U_{11} (Å ²)	U_{22} (Å ²)	U_{33} (Å ²)	Occupancy
Y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0085(8)	0.0106(8)	0.0085(6)	1
Ba	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.18393(6)	0.0078(6)	0.0096(7)	0.0198(5)	1
Cu(1)	0	0	0	0.0080(9)	0.0115(9)	0.0150(7)	1
Cu(2)	0	0	0.35501(8)	0.0033(5)	0.0036(5)	0.0207(5)	1
O(1)	0	$\frac{1}{2}$	0	0.0161(16)	0.0104(11)	0.0080(14)	0.910(8)
O(2)	$\frac{1}{2}$	0	0.37819(15)	0.0039(6)	0.0068(7)	0.0203(11)	1
O(3)	0	$\frac{1}{2}$	0.37693(16)	0.0109(8)	0.0084(7)	0.0056(11)	1
O(4)	0	0	0.15840(13)	0.0162(11)	0.0123(9)	0.0097(7)	1

Κρυσταλλογραφικά στοιχεία από τη συνδυασμένη ανάλυση Rietveld του $\text{YBaCu}_3\text{O}_{6.91}$ με δεδομένα περίθλασης σε νετρόνια και ακτίνων-X σε θερμοκρασία 25 °C (Physical Review B 37, 1988, 7960-7962). Τα ελλειψοειδή εμφανίζονται με πιθανότητα 99% δείχνοντας την πολύ υψηλή ακρίβεια στον προσδιορισμό των ατομικών θέσεων!

Λογισμικά για την κρυσταλλογραφική ανάλυση υλικών

Μια εκτεταμένη λίστα των λογισμικών για την ανάλυση δεδομένων σκέδασης δίνεται στο σύνδεσμο <https://www.iucr.org/resources/other-directories/software>. Κάποια από τα συνηθέστερα λογισμικά αναφέρονται παρακάτω.

1. Ανάλυση διαγραμμάτων περίθλασης σκόνης και ταυτοποίηση φάσεων μέσω σύνδεσης με βάσεις δεδομένων (π.χ. ICSD, COD): Profex (Switzerland), Match! (Crystal Impact, Germany), Jade (Materials Data Inc., USA), WinXPOW (STOE, Germany), TOPAS (Bruker, US)
2. Επίλυση κρυσταλλικής δομής από μονοκρυστάλλους: Shelx (G. Sheldrick, Germany), Jana2006 (V. Petricek, Czech Republic)
3. Επίλυση κρυσταλλικής δομής από πολυκρυσταλλικά δείγματα με τη μέθοδο Rietveld: Fullprof (CNRS, France), GSAS (Los Alamos National Laboratory, US), Jana2006, TOPAS, Endeavour (Crystal Impact)
4. Περιγραφή και μετασχηματισμοί κρυσταλλικών δομών: Ανάλυση Bilbao Crystallographic Server (Spain), VESTA (Japan)

Βιβλιογραφία

1. Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής, Α. Στεργίου, Εκδόσεις Ζήτη
(<https://service.eudoxus.gr/search/#a/id:11104/0>)
2. Crystal Structure Determination, W. Clegg, Oxford Chemistry Primers
(https://books.google.gr/books/about/Crystal_Structure_Determination.html?id=AClpQgAACAAJ&redir_esc=y)
3. International Tables of Crystallography
Volume 1: Symmetry groups
(<https://archive.org/details/InternationalTablesForX-rayCrystallographyVol1>)
Volume 2: Mathematical Tables
(<https://archive.org/details/InternationalTablesForX-rayCrystallographyVol2>)
Volume 3: Physical and Chemical Tables
(<https://archive.org/details/InternationalTablesForX-rayCrystallographyVol3>)
4. The Rietveld Method, R. A. Young, IUCr Oxford University Press
(<https://global.oup.com/academic/product/the-rietveld-method-9780198559122?cc=gr&lang=en&>)
5. Λεξικό κρυσταλλογραφίας (http://reference.iucr.org/dictionary/Main_Page)