

A photograph of an X-ray diffraction pattern, showing a series of concentric rings of diffraction spots on a dark background, with a bright horizontal line of light at the bottom.

# Metodologías para determinar estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos

*J. Rodríguez-Hernández, L.F. del Castillo Dávila, J. Balmaseda*

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

## **¿Te has preguntado cómo se pasa de tener un material policristalino a decir cómo es su estructura cristalina?**

Para responder esta pregunta, en el siguiente artículo se explica a grandes rasgos el método de polvos, una de las técnicas para la determinación de la estructura cristalina a partir de la difracción de rayos X.

### Resumen

El desarrollo alcanzado en la instrumentación y en la informática de la difracción de rayos X ha ampliado considerablemente el alcance del método de polvos en la resolución de estructuras cristalinas de materiales policristalinos; convirtiéndola en una potente herramienta que, asistida por técnicas espectroscópicas, permite la caracterización fina a escala atómica de sólidos cristalinos.

## Introducción

La difracción de rayos X por el método de polvos juega un papel importante en la determinación estructural de nuevos materiales cristalinos de los que no es posible obtener monocristales. Esto conlleva una serie de etapas que son mucho más complejas que las de la determinación estructural a partir de datos de difracción de monocristales.

A partir de la posición angular, la intensidad y la forma de los máximos de difracción en un patrón de difracción de rayos X de polvos (figura 1), se puede obtener información estructural del sólido cristalino que se estudia, tomando en cuenta: a) la posición angular: parámetros de celda, sistema cristalino, grupo espacial de simetría, b) la intensidad: estructura cristalina, posiciones atómicas, factores térmicos y de

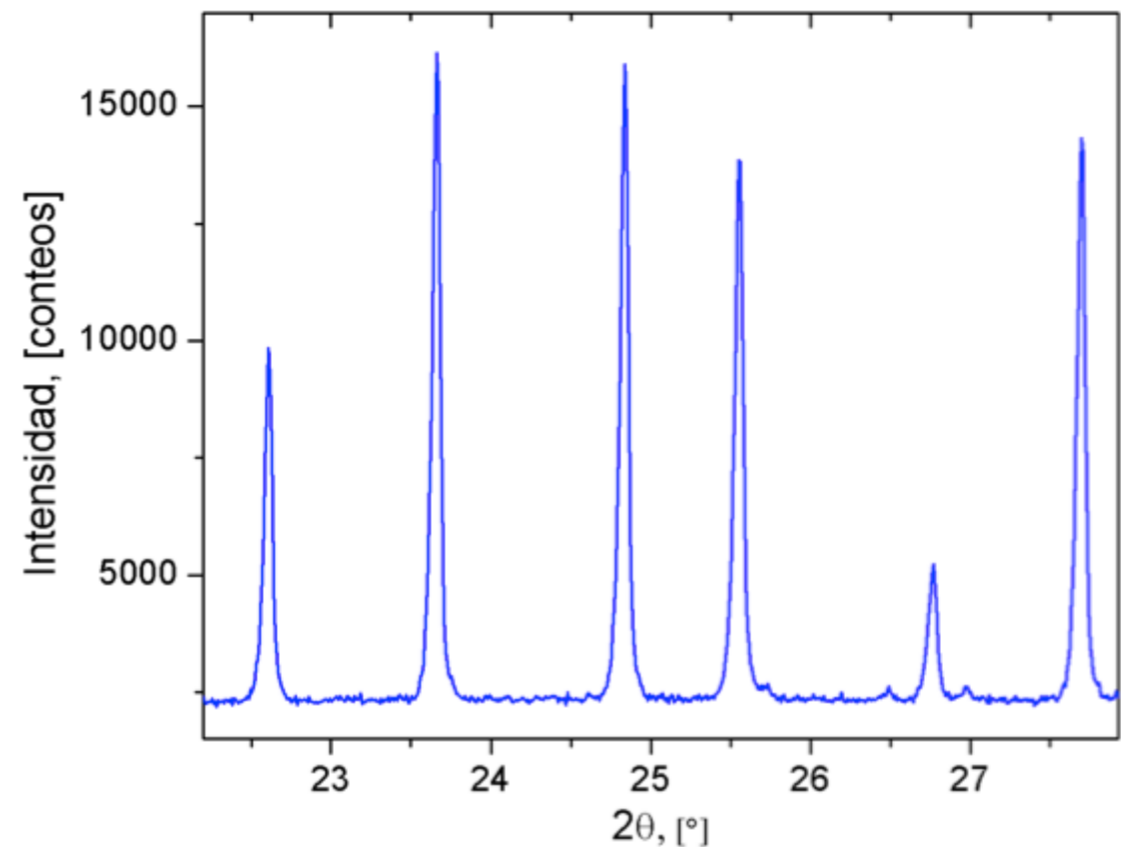


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de polvos. A partir de la posición, la intensidad y el ancho de los máximos de difracción se puede extraer información estructural del sólido cristalino que se estudia.

ocupación y c) el ancho: información microestructural, tamaño de cristalita, tensiones.

### ¿Cómo proceder a obtener la información estructural contenida en un patrón de difracción de rayos X y utilizarla para determinar la estructura cristalina de un nuevo material cristalino?

La determinación y refinamiento estructural a partir de datos de difracción de polvos de un sólido cristalino se divide en tres etapas (figura 2).

### Determinación de los parámetros de celda, simetría cristalina y el grupo espacial de simetría

Un prerequisite esencial para la determinación estructural es el conocimiento de los parámetros de celda y el grupo espacial de simetría. La obtención de los parámetros de celda a partir de los patrones de difracción de polvos requiere la determinación cuidadosa de las posiciones angulares de los máximos de difracción. Si los datos son de alta calidad, los parámetros de celda pueden determinarse a partir de los primeros máximos de difracción, que se usan en programas de adjudicación de índices de Miller, como TREOR,<sup>1</sup> Dicvol<sup>2</sup> y Crysfire.<sup>3</sup>

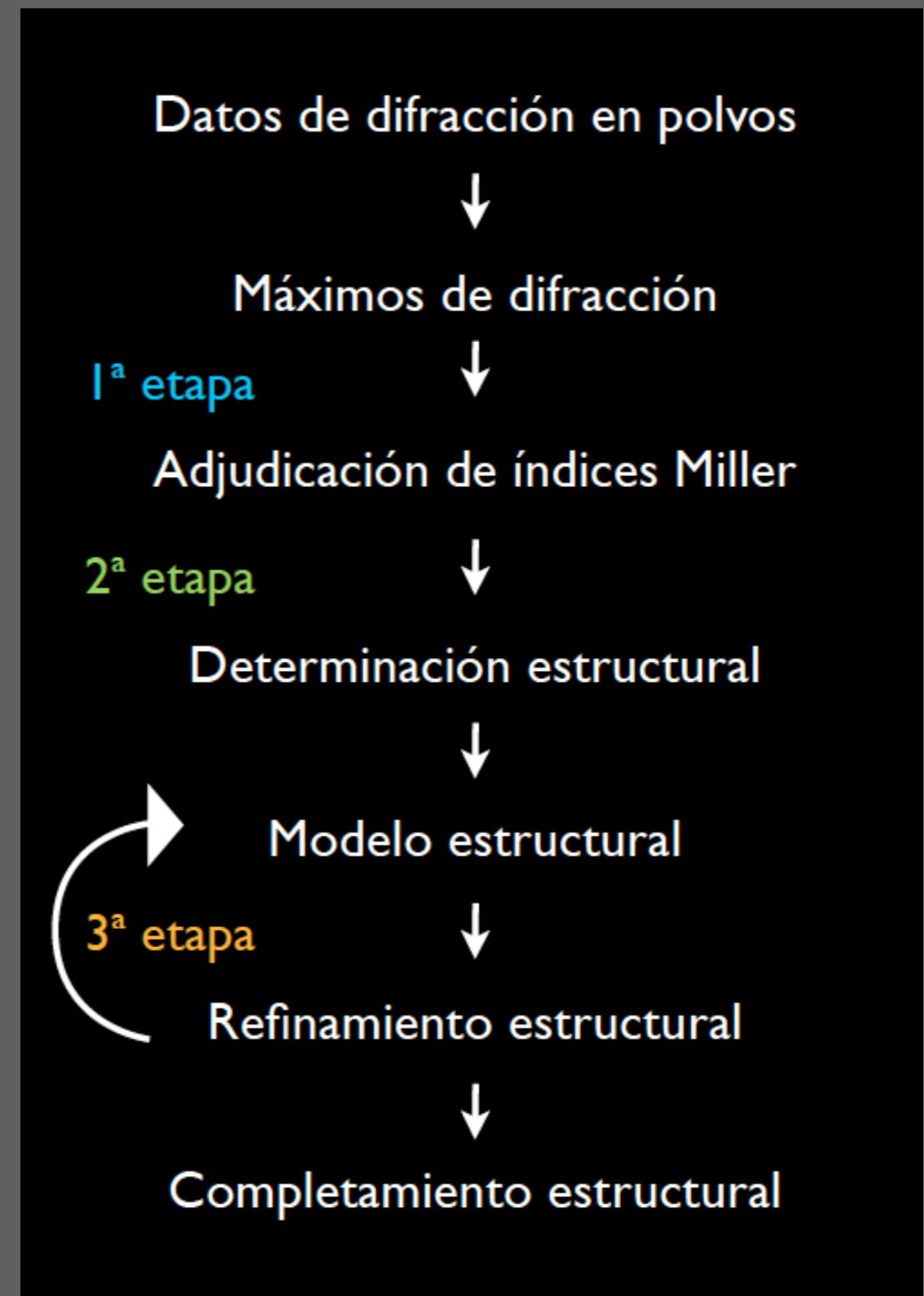


Figura 2. Diagrama de bloque en la metodología empleada para la determinación y refinamiento estructural.

El grupo espacial de simetría se determina al identificar las ausencias sistemáticas en el patrón de difracción de polvos de máximos de difracción con determinados índices de Miller. Si no es posible asignar un único grupo espacial, es necesario tomar el cálculo de la solución estructural en paralelo para los diferentes grupos espaciales de simetría posibles.

## Determinación estructural

El traslape de los máximos de difracción en los patrones de difracción de polvos limita la complejidad de estructuras que se pueden determinar con éxito. No obstante, el método tradicional para la determinación estructural a partir de datos de difracción de polvos es la extracción de las intensidades de los máximos individuales directamente del patrón experimental.

Para ello se han desarrollado diferentes métodos de descomposición de patrones, entre los que destaca el de Le Bail.<sup>4</sup> En este método, el patrón de difracción de polvos se descompone en un paso sin información estructural previa. El método de Le Bail adopta una aproximación de mínimos cuadrados, donde se ajusta un perfil calculado para el patrón de polvos experimental por refinamiento de los parámetros de celda, el cero instrumental, los parámetros de perfil, los parámetros que definen el fondo y las intensidades individuales. El método de descomposición de patrones se encuentra implementado en programas como GSAS<sup>5</sup> y Fullprof.<sup>6</sup>

Las intensidades integradas pueden, entonces, determinarse a partir del perfil ajustado y estos datos se usan en los diferentes métodos para la determinación estructural, como el método de Patterson y los métodos directos.

En principio, las posiciones de los átomos en la celda unitaria podrían deducirse a partir del conjunto de vectores interatómicos representado en el mapa de Patterson. En muchos casos, el método de Patterson se utiliza satisfactoriamente en la determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos cuando la estructura contiene un número pequeño de átomos pesados; por lo tanto, los vectores interatómicos entre estos átomos dominarán en el mapa de Patterson y se obtienen así las posiciones de dichos átomos. El método de Patterson también se emplea para determinar la posición de un fragmento de geometría bien definido.

A diferencia del método de Patterson, los métodos directos no tienen que contar con la presencia de una dispersión dominante o el conocimiento previo de un fragmento estructural de geometría bien definida y en principio éste se aplica a variados problemas estructurales. Estos métodos se utilizan con datos de difracción de polvos a través de programas desarrollados para datos de difracción de monocristales, como: SHELXS,<sup>7</sup> DIRDIF<sup>8</sup> y SIR.<sup>9</sup>

Una alternativa que difiere considerablemente de los métodos tradicionales de determinación de estructuras

crystalinas a partir de datos de difracción de polvos son los métodos de Monte Carlo y *simulated annealing*, en los que no se requiere la extracción de los factores de estructura y se trabaja en el espacio directo.

La estrategia es postular modelos estructurales independientemente de los datos de difracción de polvos. Esto conlleva a la generación de una serie de modelos estructurales mediante el movimiento aleatorio de un fragmento estructural dentro de la celda unitaria a través de un algoritmo de optimización global, aceptando o rechazando cada estructura de prueba mediante la comparación directa entre los patrones de polvos calculado y experimental. A partir del número de estructuras generadas, la mejor estructura se selecciona como modelo estructural inicial para el posterior refinamiento estructural. Este algoritmo está implementado en los programas FOX<sup>10</sup> y EXPO.<sup>11</sup>

## Refinamiento estructural

En casos favorables, las posiciones de todos los átomos en la unidad asimétrica pueden conocerse en la etapa de la determinación estructural, aunque generalmente sólo se obtiene un modelo parcial de la estructura. En tales casos las posiciones de los átomos restantes se encuentran por síntesis de diferencia de Fourier.<sup>12</sup> El mapa de diferencias de Fourier revela la discrepancia en el espacio directo entre los

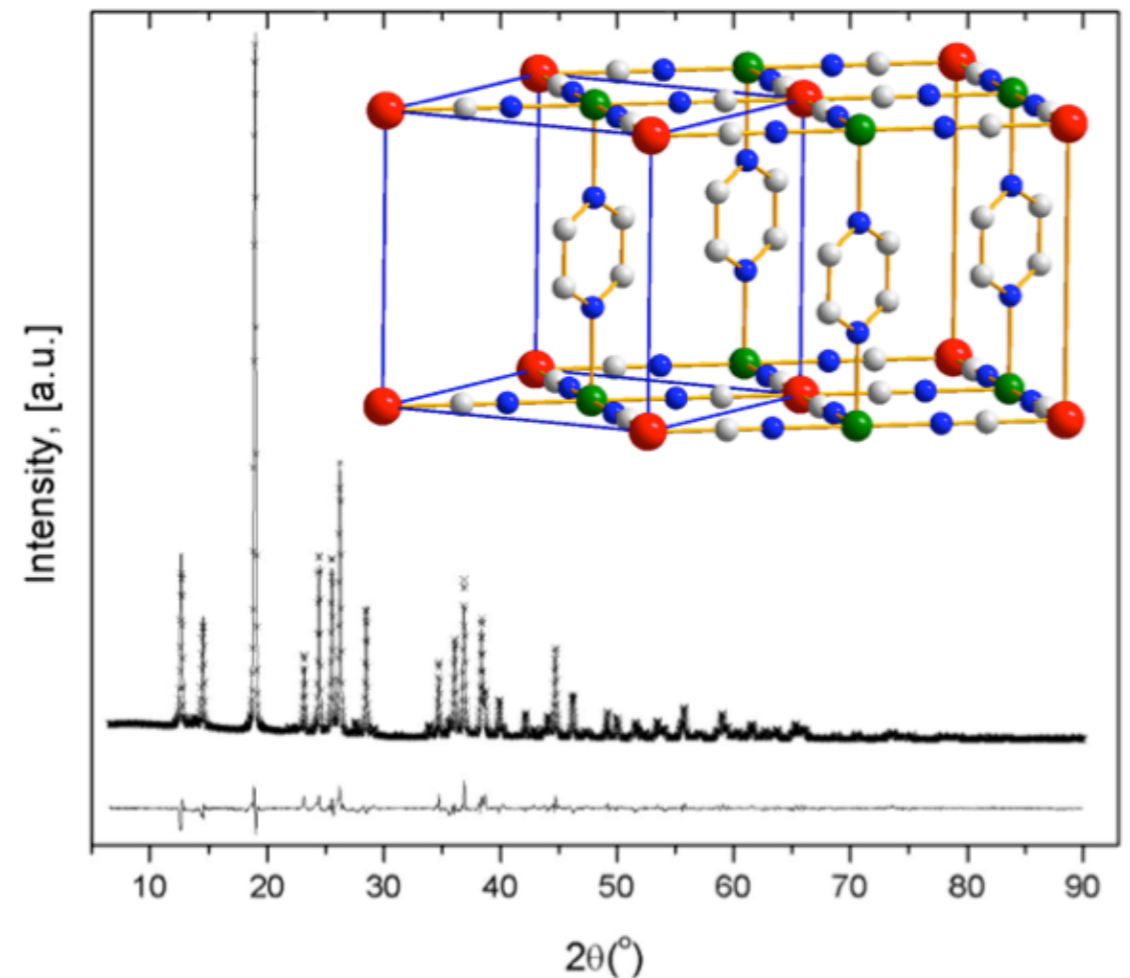


Figura 3. Ajuste final del perfil total por el método de Rietveld. La diferencia entre el perfil calculado (línea continua) y experimental (cruces) se muestra en la parte inferior. En el interior se muestra el modelo estructural obtenido de la fase de determinación estructural.

datos experimentales y los calculados a partir del modelo estructural. Este tiene máximos para posiciones en las que el modelo estructural tiene un déficit de densidad electrónica, por ejemplo cuando un átomo falta en el modelo, y la intensidad es mínima para posiciones en las cuales el modelo estructural tiene un exceso de densidad electrónica, por ejemplo cuando se asigna un átomo de

mayor número atómico que el correcto o una posición atómica es incorrecta en el modelo estructural.

El método de refinamiento de Rietveld<sup>13,14</sup> consiste en minimizar, mediante un algoritmo de mínimos cuadrados, la diferencia entre el patrón de polvos experimental y el calculado. El perfil de este último se obtiene con información de los parámetros de celda, las posiciones atómicas y los parámetros de desplazamiento, funciones analíticas que dependen de  $2\theta$  que describen la forma y ancho del máximo de difracción y una descripción del fondo del patrón de difracción.

En el refinamiento de Rietveld, el patrón de difracción de polvos calculado se compara punto a punto con el patrón de difracción de polvos experimental, y los parámetros seleccionados que definen el modelo estructural y otros que describen el perfil se ajustan por el método de mínimos cuadrados (figura 3).

El ajuste entre los patrones de difracción de polvos experimental y calculado puede corroborarse según los criterios de bondad de ajuste ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{exp}$  y  $\chi^2$ ).<sup>14</sup>  $R_{wp}$  —error residual con peso— refleja cuán cerca se encuentra el patrón teórico del experimental, éste contiene tanto la

contribución de los errores del modelo como la de la estadística de conteo;  $R_{exp}$  refleja la parte de la diferencia entre el patrón experimental y el teórico que se debe solamente a la estadística del experimento;  $\chi^2$  —bondad del ajuste— brinda una idea de la magnitud de los errores del modelo respecto a los errores puramente estadísticos.

Para que el refinamiento de Rietveld sea adecuado, el modelo estructural inicial debe ser una buena aproximación a la estructura cristalina. Si el modelo estructural no está cerca del real, el refinamiento puede dar resultados falsos en el ajuste y generar una estructura incorrecta, o el refinamiento puede divergir, ocasionando una variación drástica en los parámetros definidos en el modelo estructural.

En muchos casos el refinamiento se estabiliza al introducir restricciones geométricas basadas en datos experimentales de estructuras conocidas. Esto permite que se refine un número mayor de parámetros y, generalmente, que el resultado sea mejorado en el caso de refinamiento estructural usando datos que no tengan buena calidad. De esta manera, se intenta dar una visión general de la metodología para determinar y refinar estructuras

cristalinas para nuevos materiales a partir de datos de difracción de rayos X en polvos.

## Referencias

- 1 P.E. Werner, L. Ericksson, M. Westdahl, “TREOR, A Semi-exhaustive Trial-and-error Powder Indexing Program for All Symmetries”, *J. Appl. Cryst.*, 18 (1985): 367-370.
- 2 A. Boultif y D. Louer J., “Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method”, *Appl. Cryst.*, 24 (1991): 987-993.
- 3 R. Shirley, *Crysfire2002*, Sunset Beach, The Lattice Press, 2002.
- 4 A.L. Bail, H. Duroy y J.L. Fourquet, “Ab-initio Structure Determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray Powder Diffraction”, *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988): 447-452.
- 5 A.C. Larson y R.B.V. Dreele, Los Alamos Laboratory, 2000.
- 6 J. Rodriguez-Carvajal, *Fullprof2000*, Saclay, Institute Leon Brillouin, 2000.
- 7 G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Gotinga, Institut fur Anorg. Chemie, 1997.
- 8 P.T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, S. Garcia-Granda, R.O. Gould, R. Israel, J.M.M. Smits, *Crystallography Laboratory*, Países Bajos, University of Nijmegen, 1999.
- 9 M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D.J. Viterbo, *Appl. Crystallogr.*, 21 (1988): 571.
- 10 V. Favre-Nicolin y R. Cerny, “FOX, ‘Free Objects for Crystallography’: A Modular Approach to *ab initio* Structure Determination from Powder Diffraction”, *J. Appl. Cryst.*, 35 (2002): 734-743.
- 11 A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero y A. Falcicchio, “EXPO2013: A Kit of Tools for Phasing Crystal Structures from Powder Data”, *J. Appl. Cryst.*, 46 (2013): 1231-1235.
- 12 C. Giacovazzo, *Fundamentals in Crystallography*, Oxford, Oxford University Press, 1992.
- 13 H.M.J. Rietveld, “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures”, *Appl. Cryst.*, 2 (1969): 65.
- 14 R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford, Oxford University Press, 1992.

e-mail: [joelis.rh@gmail.com](mailto:joelis.rh@gmail.com)