

Método de Rietveld. Fundamentos. Clases de parámetros. Figuras de mérito y calidad del refinamiento. Aplicación de técnicas de difracción a la determinación de la composición y la estructura de compuestos moleculares orgánicos, inorgánicos, biológicos y macromoleculares.

Vitalij K. Pecharsky y Peter Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2005. Springer. ISBN-13: 978-0-387-24247-0.

Jack D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, 1979. ISBN 0-8014-1115-7.

## Método de Rietveld

El método de Rietveld es un método de refinamiento de parámetros estructurales e instrumentales empleando datos de difracción de polvo. En el método de Rietveld, cada punto medido en el difractograma es un dato en el ajuste. Así se diferencia de los métodos en los que la intensidad integrada asociada con un punto de la red recíproca es el dato.

En un refinamiento Rietveld, todos los parámetros estructurales e instrumentales entran en el modelo y este modelo se ajusta a todos los puntos del difractograma observado.

H. M. Rietveld (1967). *Acta Cryst.* 22, 151-152. *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.*

H. M. Rietveld (1969). *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.*

## Método de Rietveld

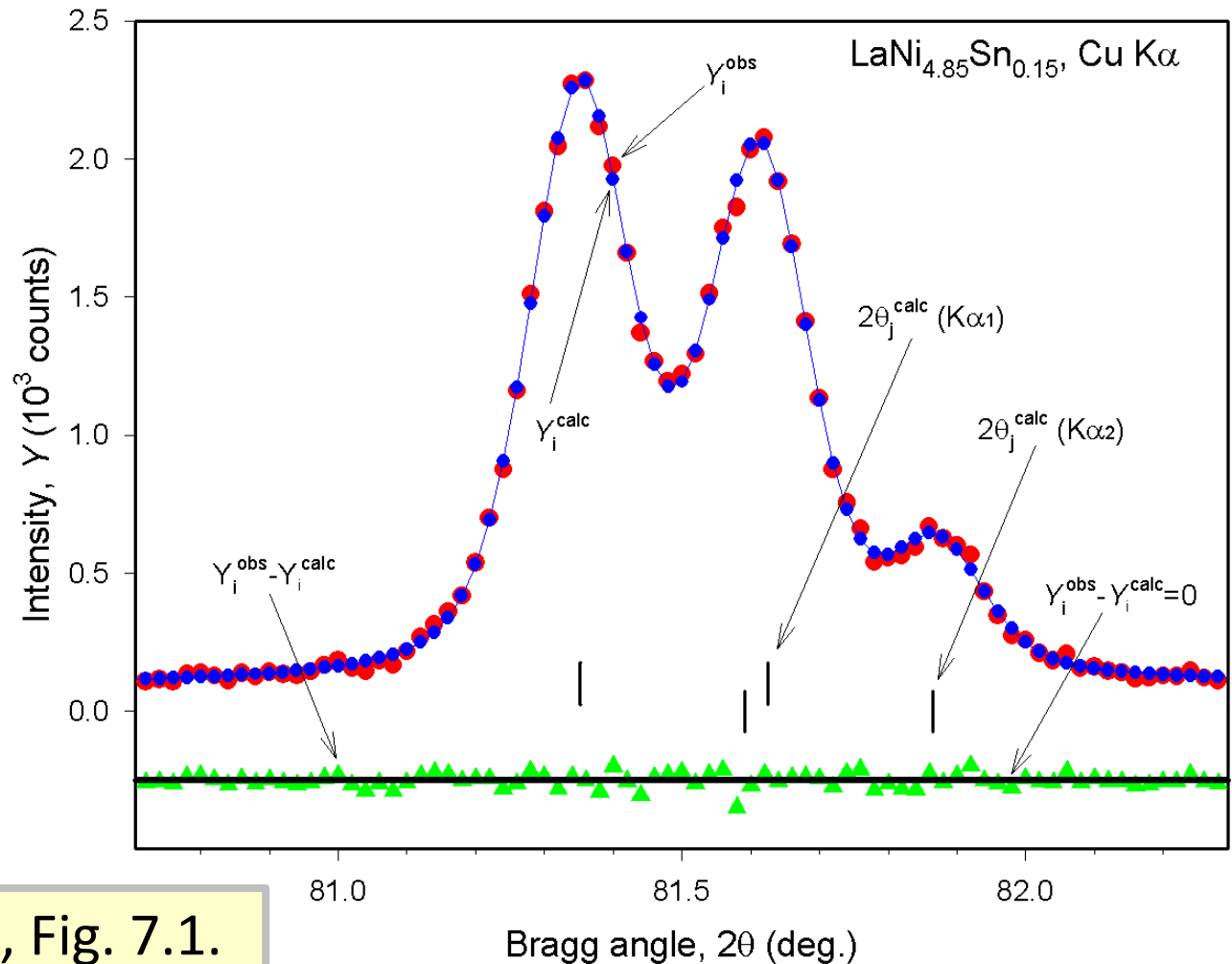
Se llama también “refino al perfil entero” (“full profile refinement” o “full pattern refinement”).

El fondo, las formas de los picos y otros parámetros relevantes se tratan como elementos parameterizados del modelo. Los factores de estructura y las correspondientes intensidades se calculan a base de la estructura, de la misma manera que en la difracción de monocristal. En esto se diferencia de la deconvolución del difractograma según el método de Pawley, en el que la intensidad de una reflexión es un parámetro en el refino, y del método de Le Bail, en el cual las intensidades se derivan entre ciclos. Para el refino Rietveld es necesario disponer de datos de calidad adecuada.

# Método de Rietveld

Se modeliza la intensidad en cada punto del difractograma considerando todos los nodos  $hkl$  de la red recíproca que aportan intensidad al punto del difractograma.

Es importante emplear un modelo adecuado para las formas de los picos.



Pecharsky y Zavalij, Fig. 7.1.

# Fundamentos

Para un difractograma con  $n$  puntos medidos, cada uno con intensidad  $Y^{obs}$  queremos reproducir los datos con  $Y^{calc}$ , es decir con datos modelo:

$$Y_1^{calc} = kY_1^{obs}$$

$$Y_2^{calc} = kY_2^{obs}$$

...

$$Y_n^{calc} = kY_n^{obs}$$

Tenemos que minimizar:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2$$

# Fundamentos

Para minimizar:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2$$

expandimos  $Y_i^{calc}$  en términos de todas las reflexiones  $hkl$  que aportan intensidad al punto  $i$ :

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i \left( Y_i^{obs} - \left[ b_i + K \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_j) \right] \right)^2$$

Esta ecuación vale si solo hay una longitud de onda (si no hay  $K\alpha_2$ ).

$b_i$  es el fondo en punto  $i$ ;  $K$  es el factor de escala para la fase;  $m$  es el número de reflexiones Bragg que aportan intensidad al punto  $i$ ;  $I_j$  es la intensidad integrada de la reflexión Bragg  $j$ ;  $y_j(x_j)$  es la función de forma de pico;  $x_j = 2\theta_j^{calc} - 2\theta_i$ .

## Fundamentos

Si la radiación  $K\alpha_2$  esta presente:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i \left( Y_i^{obs} - \left[ b_i + K \sum_{j=1}^m I_j \{ y_j(x_j) + 0.5 y_j(x_j + \Delta x_j) \} \right] \right)^2$$

El factor 0.5 es la intensidad relativa de  $K\alpha_2$ , y  $\Delta x_j$  es la diferencia entre las posiciones de  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ .

En estas ecuaciones se puede apreciar la importancia de minimizar el fondo experimental. El fondo,  $b_i$ , no aporta información estructural y si es grande la minimización de la función  $\Phi$  llega a depender demasiado en la modelización del fondo. Cabe la posibilidad de que resulte imposible modelizar la estructura.

# Fundamentos

Si hay mas de una fase y solo una longitud de onda, minimizamos:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i \left( Y_i^{obs} - \left[ b_i + \sum_{\ell=1}^p K_{\ell} \sum_{j=1}^m I_{\ell,j} y_{\ell,j}(x_{\ell,j}) \right] \right)^2$$

Si hay mas de una fase y  $K\alpha_2$  esta presente, minimizamos:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i \left( Y_i^{obs} - \left[ b_i + \sum_{\ell=1}^p K_{\ell} \sum_{j=1}^m I_{\ell,j} \{ y_{\ell,j}(x_{\ell,j}) + 0.5 y_{\ell,j}(x_{\ell,j} + \Delta x_{\ell,j}) \} \right] \right)^2$$

En estas expresiones, hay  $p$  fases,  $\ell$  indexa la fase.

Con la suposición de que los datos sufran solo errores estadísticos:

$$w_i = [Y_i^{obs}]^{-1} \quad [o \quad w_i = 1/\sigma^2(Y_i^{obs})] \quad \text{calculado normalmente sin restar el fondo}$$



## Clases de parámetros

A diferencia de los refinamientos típicos de los análisis estructurales por difracción de monocristal, en el refinamiento Rietveld estamos empleando los datos nativos, no reducidos, y modelizamos todos los efectos experimentales y estructurales que aportan a las intensidades de todos los puntos del difractograma.

*N.b.*, el orden en el que entran los diversos parámetros en el refinamiento es importante. Véase el capítulo de R. A. Young o el libro de Pecharsky y Zavalij.

R. A. Young, *Introduction to the Rietveld Method*, en R. A. Young, Ed., *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1993.

Pecharsky y Zavalij, Table 7.1.

# Clases de parámetros

- Fondo, según los varios modelos ya expuestos.
- Desplazamiento de la muestra, corrección del punto cero del aparato.
- Parámetros de las formas de los picos, según los modelos ya expuestos. Los parámetros en particular dependen del modelo empleado. Pueden incluir, por ejemplo, el FWHM (ancho total a mitad del máximo), o el parámetro de asimetría.
- Parámetros de la red, es decir las dimensiones de la celda unitaria para cada fase.
- Según necesidad: Orientación preferida, absorción, extinción, porosidad de la muestra.
- Factores de escala para las fases presentes.
- Coordenadas cristalográficas fraccionarias para los átomos de la estructura, un conjunto de coordenadas para cada fase que se está refinando.
- Parámetros de población de los lugares en la estructura, caso de ocupancia parcial de átomos.
- Parámetros de desplazamiento atómico para los átomos en la estructura.

No todos los parámetros figuran como variables en todos los refinamientos. Según circunstancias se refinan unos u otros, la decisión del usuario al respecto depende de la calidad de los datos y la finalidad del análisis.

## Figuras de mérito y calidad del refinamiento

Estas figuras de mérito sirven para evaluar la calidad del refinamiento Rietveld. También sirven (todas menos  $R_B$ ) para evaluar la deconvolución del difractograma entero según los métodos de Pawley y de Le Bail. Los principales son:

Factor residual del perfil,  $R_p$ ;

Factor residual ponderado del perfil,  $R_{wp}$ ;

Residuo de perfil esperado,  $R_{exp}$ ;

Calidad del ajuste (“goodness of fit”),  $\chi^2$ ;

Factor residual Bragg,  $R_B$ ;

Definición de la terminología:  $n$  = número de puntos medidos en el difractograma;  $m$  = número de reflexiones Bragg independientes;  $p$  = número de parámetros independientes en el refinamiento;  $Y_i^{obs}$ ,  $Y_i^{calc}$  = intensidades observada y calculada del punto  $i$  del difractograma;  $I_j^{obs}$ ,  $I_j^{calc}$  = intensidades *obs* y *calc* de una reflexión Bragg,  $w$  = factor de peso del punto  $i$  en el refinamiento.

sigue

## Figuras de mérito y calidad del refino

Para los factores  $R_p$ ,  $R_{wp}$  y  $R_B$ , residuos más pequeños representan mejores ajustes, es decir mejor acuerdo entre datos observados y datos modelo.

Factor residual del perfil,  $R_p$ :

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100\%$$

Factor residual ponderado del perfil,  $R_{wp}$ :

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\%$$

sigue

## Figuras de mérito y calidad del refinio

Residuo de perfil esperado,  $R_{exp}$ ; un valor pequeño en principio significa que los datos son buenos:

$$R_{exp} = \left[ \frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\%$$

Calidad del ajuste (“goodness of fit”),  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n - p}$$

El valor ideal de  $\chi^2$  es 1.0, pero este resultado no suele producirse en la práctica.

sigue

## Figuras de mérito y calidad del refinamiento

Factor residual Bragg,  $R_B$ :

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \times 100\%$$

Existen otros indicadores de la calidad de un refinamiento. Por ejemplo, la estadística Durbin-Watson es capaz de desvelar correlaciones secuenciales (es decir, correlaciones entre puntos sucesivos del difractograma) en los resultados de un refinamiento. Véase:

M. Sakata y M. J. Cooper (1979). *J. Appl. Cryst.* 12, 554-563.

R. J. Hill y H. D. Flack (1987). *J. Appl. Cryst.* 20, 356-361.

