Patrones de difracción de polvo microcristalino. Forma de los picos. Multiplicidad. Orientaciones preferentes. Geometría de la difracción Bragg-Brentano. Haces paralelos. Procesado de datos de difracción de polvo. Corrección de fondo. Suavizado del difractograma. Contribución Kα2. Busca de picos y ajuste del perfil. Indexación. Obtención de los factores de estructura. Deconvolución de los picos. Identificación y análisis de fases cristalinas. Bases de datos. Análisis cualitativo y cuantitativo.

Patrones de difracción de polvo microcristalino. Forma de los picos. Multiplicidad. Orientaciones preferentes. Geometría de la difracción Bragg-Brentano. Haces paralelos. Procesado de datos de difracción de polvo. Corrección de fondo. Suavizado del difractograma. Contribución Kα2. Busca de picos y ajuste del perfil. Indexación. Obtención de los factores de estructura. Deconvolución de los picos. Identificación y análisis de fases cristalinas. Bases de datos. Análisis cualitativo y cuantitativo.

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

http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

Patrones de difracción de polvo microcristalino

Se emplea la difracción en polvo en muchos contextos, especialmente en aplicaciones industriales como el control de calidad.

-- análisis cualitativo de fases

-- composición, o análisis cuantitativo de fases

-- parámetros de red

-- identificación de polimorfos

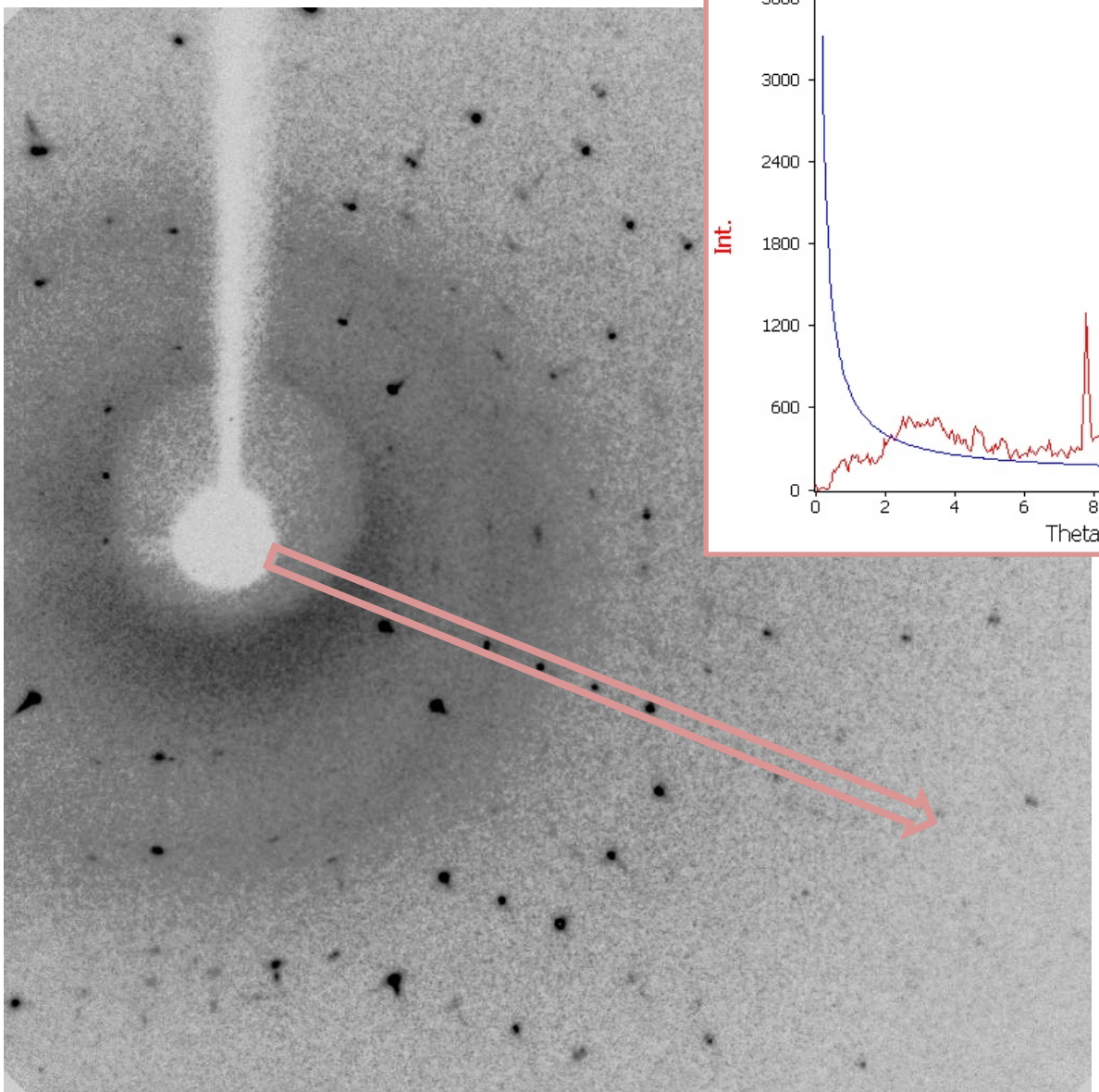
-- refino de parámetros estructurales, caso de una variación de una estructura conocida.

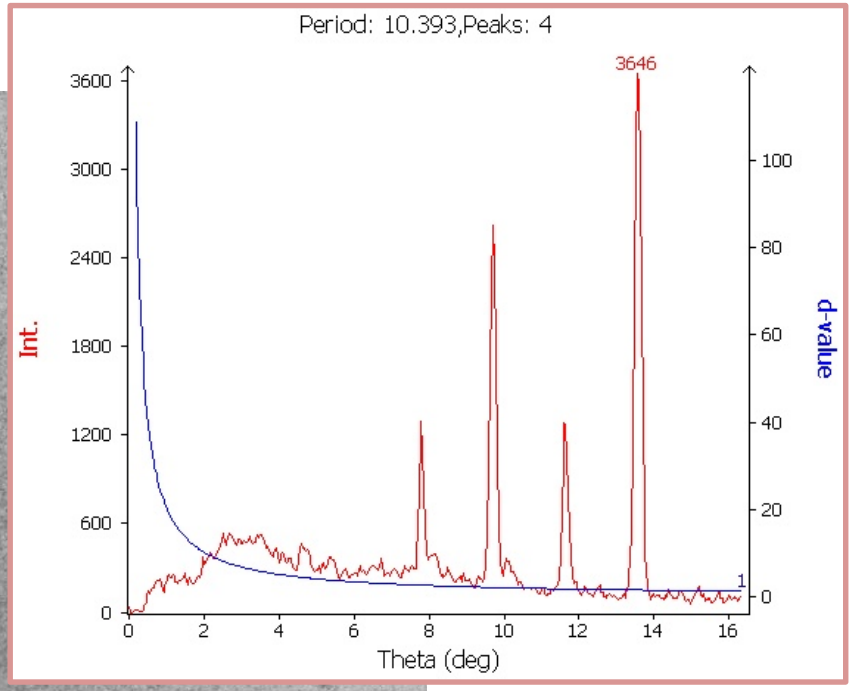
-- ab initio análisis estructural, con refino

-- propiedades físicas, estrés, textura, defectos de red, tamaño de dominios

Patrones de difracción de polvo microcristalino

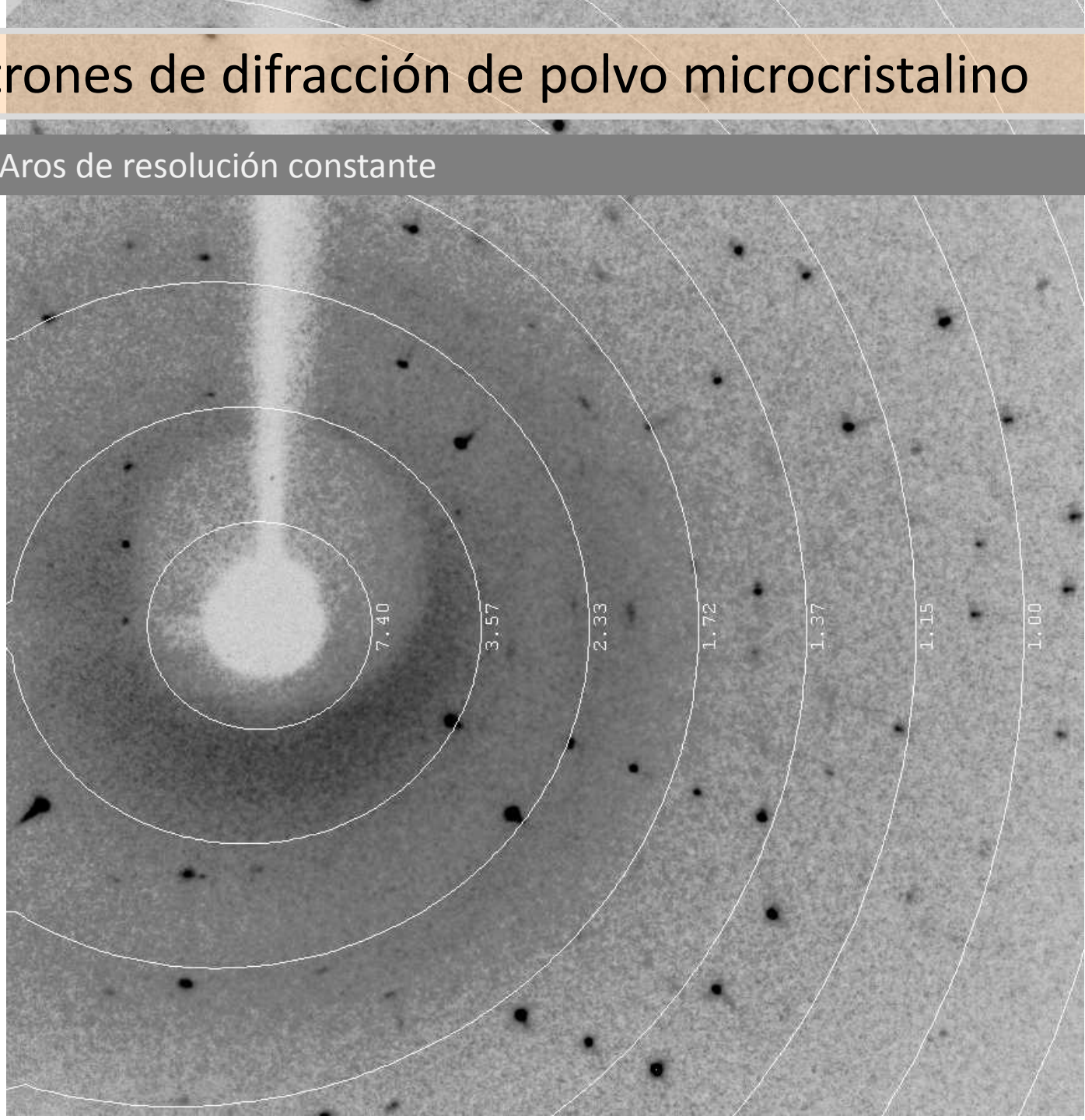
Características de los difractogramas de polvo



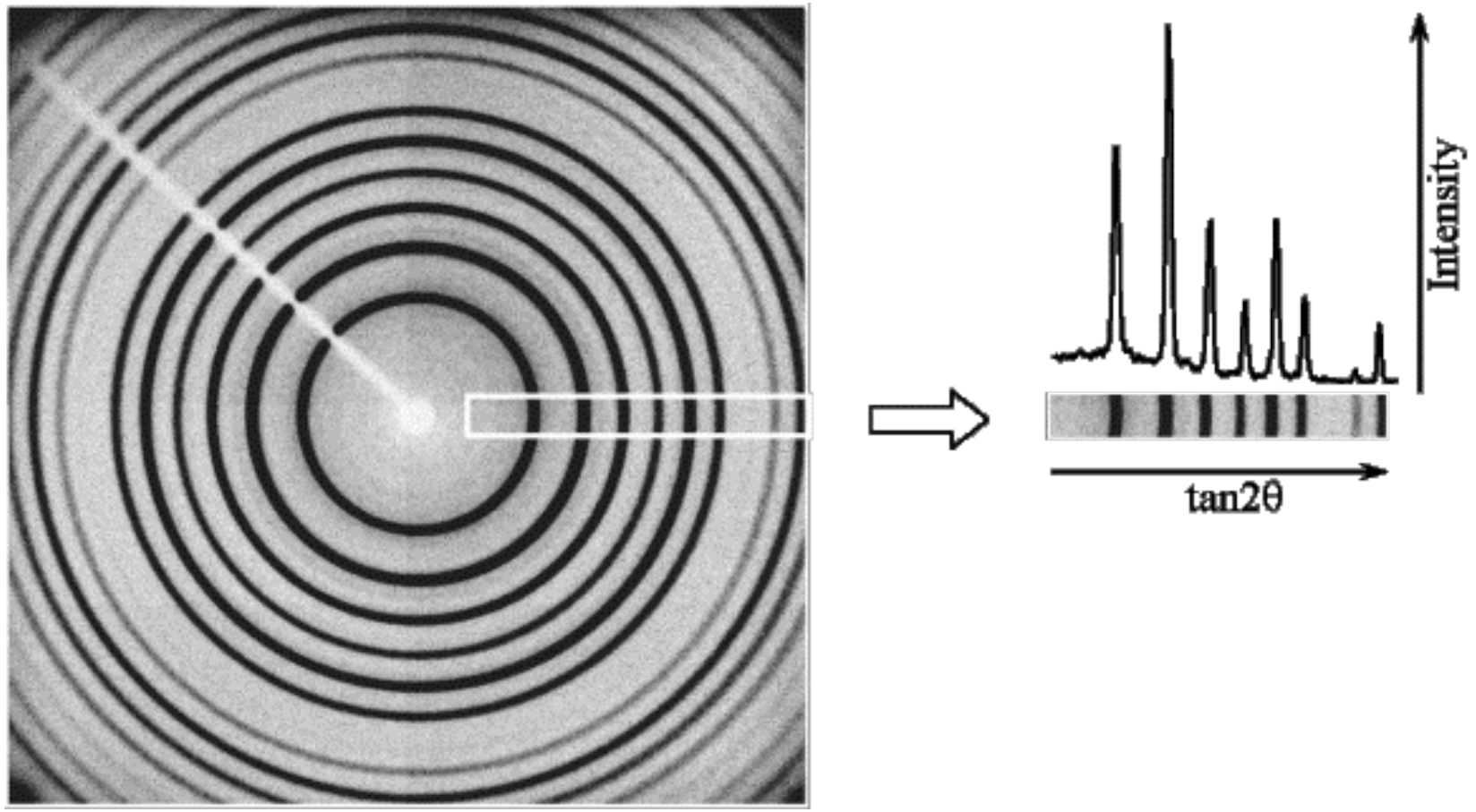


Patrones de difracción de polvo microcristalino

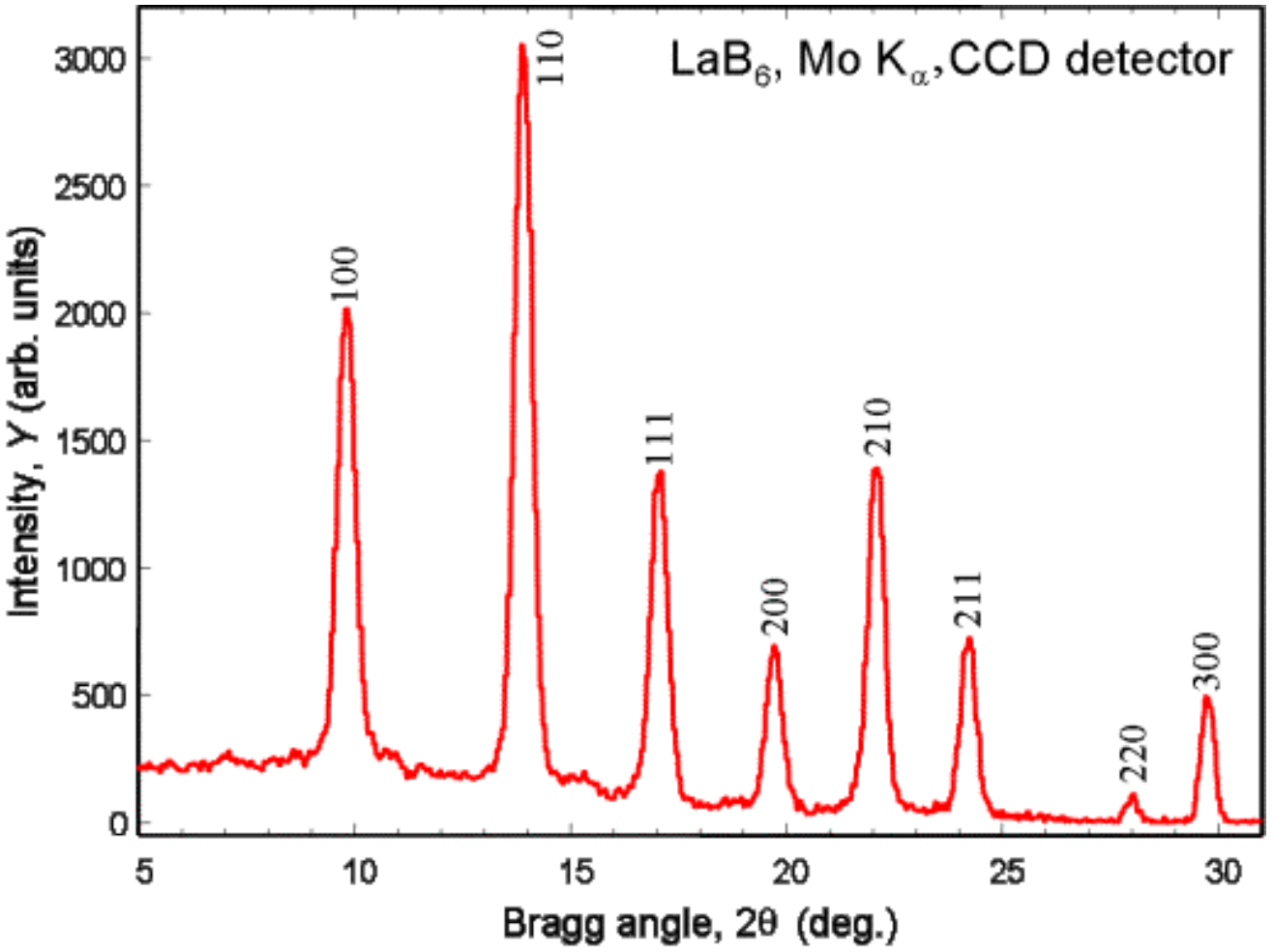
Aros de resolución constante



Patrones de difracción de polvo microcristalino

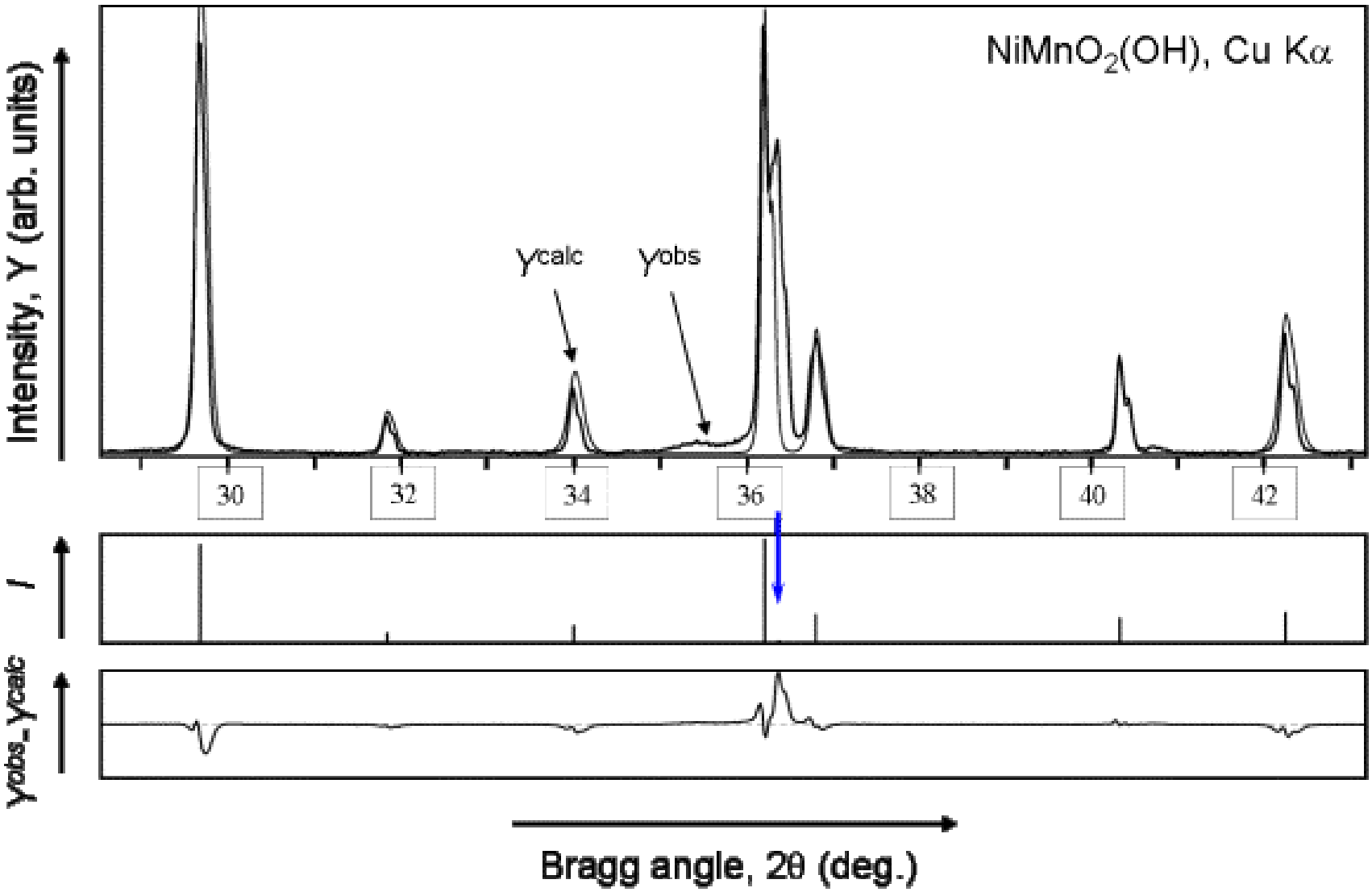


Patrones de difracción de polvo microcristalino



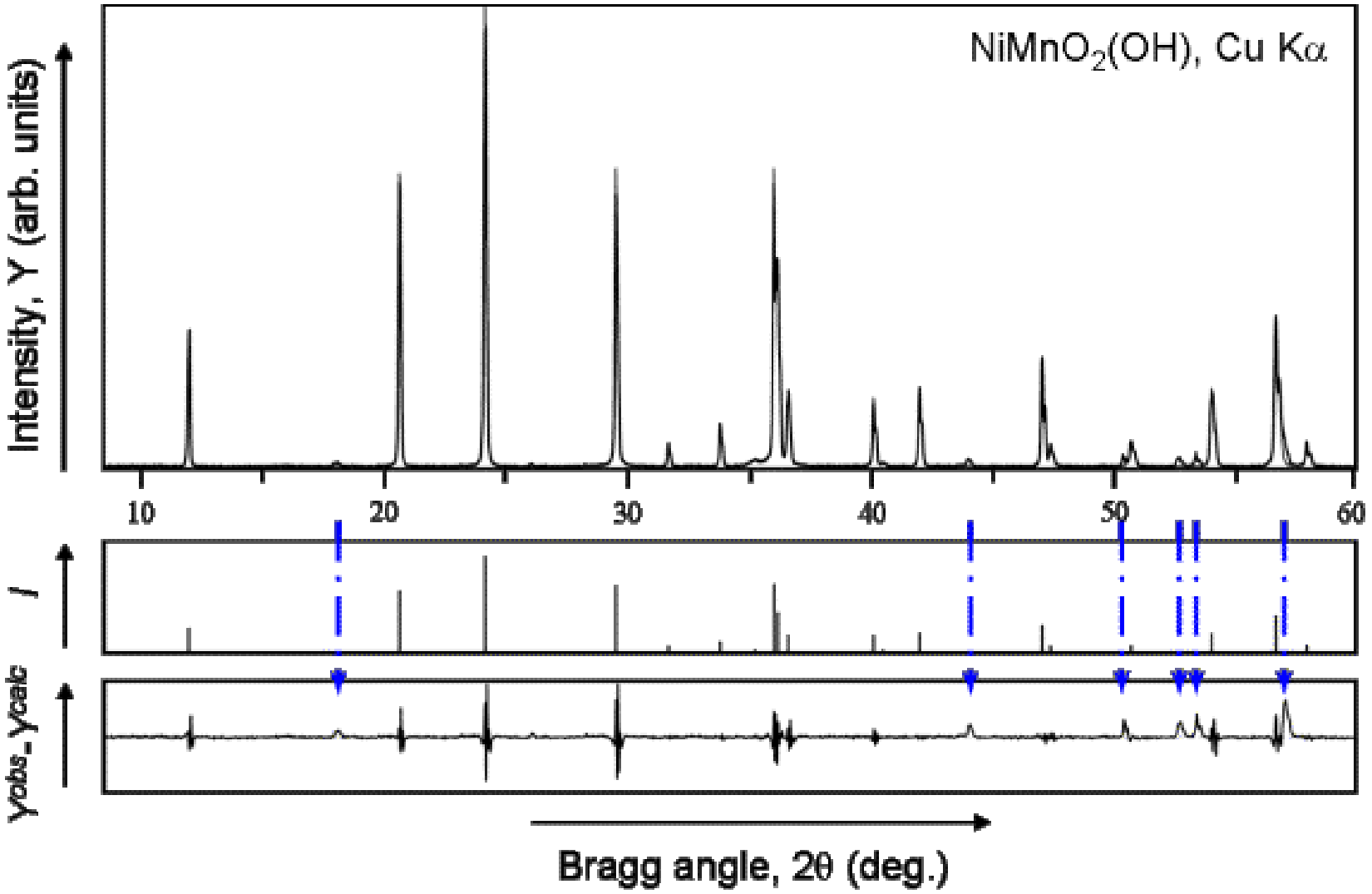
V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005.

Patrones de difracción de polvo microcristalino



V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005. Fig. 4.9.

Patrones de difracción de polvo microcristalino



V. K. Pecharsky & P. Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2005. Fig. 4.14. Flechas azules señalan picos que todavía no están incluidos en el ajuste.

Forma de los picos

Para cualquier aplicación que necesite un grado alto de exactitud, como el ajuste de perfil o el refino Rietveld, es necesario modelizar las formas de los picos del difractograma. El solapamiento de picos y otros factores que dependen del instrumento, de la radiación y de la misma muestra, hacen que la modelización de las formas de los picos no es trivial.

La descripción de forma de los picos puede ser:

- puramente empírica, ajustando el perfil con funciones paramétricas.
- basada en parámetros fundamentales, con modelos realísticos para los factores instrumentales, o de la muestra, o de la dispersión de la longitud de onda, que aportan a la forma de los picos.
- semi-empírico, con un modelo realista para la aportación de la muestra y con modelos empíricos para lo efectos debidos al instrumento y a la dispersión de la onda.

Forma de los picos

Gaussiana: $$y(x) = G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi} H} \exp(-C_G x^2)$$

Lorentziana: $$y(x) = L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1}$$

x es la coordenada $(2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$, en el que $2\theta_i$ es el ángulo Bragg del punto i y $2\theta_k$ es el ángulo Bragg del pico $hk\ell$. H_k es el FWHM (anchura a mitad del máximo) y C_G y C_L son factores de normalización para que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} L(x)\, dx = 1 \qquad \int_{-\infty}^{\infty} G(x)\, dx = 1$$

Forma de los picos

Pseudo-Voigt, combinación de Gaussiana y Lorentziana:

$$PV(x) = \eta \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) + (1-\eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}$$

η: parámetro de mezcla

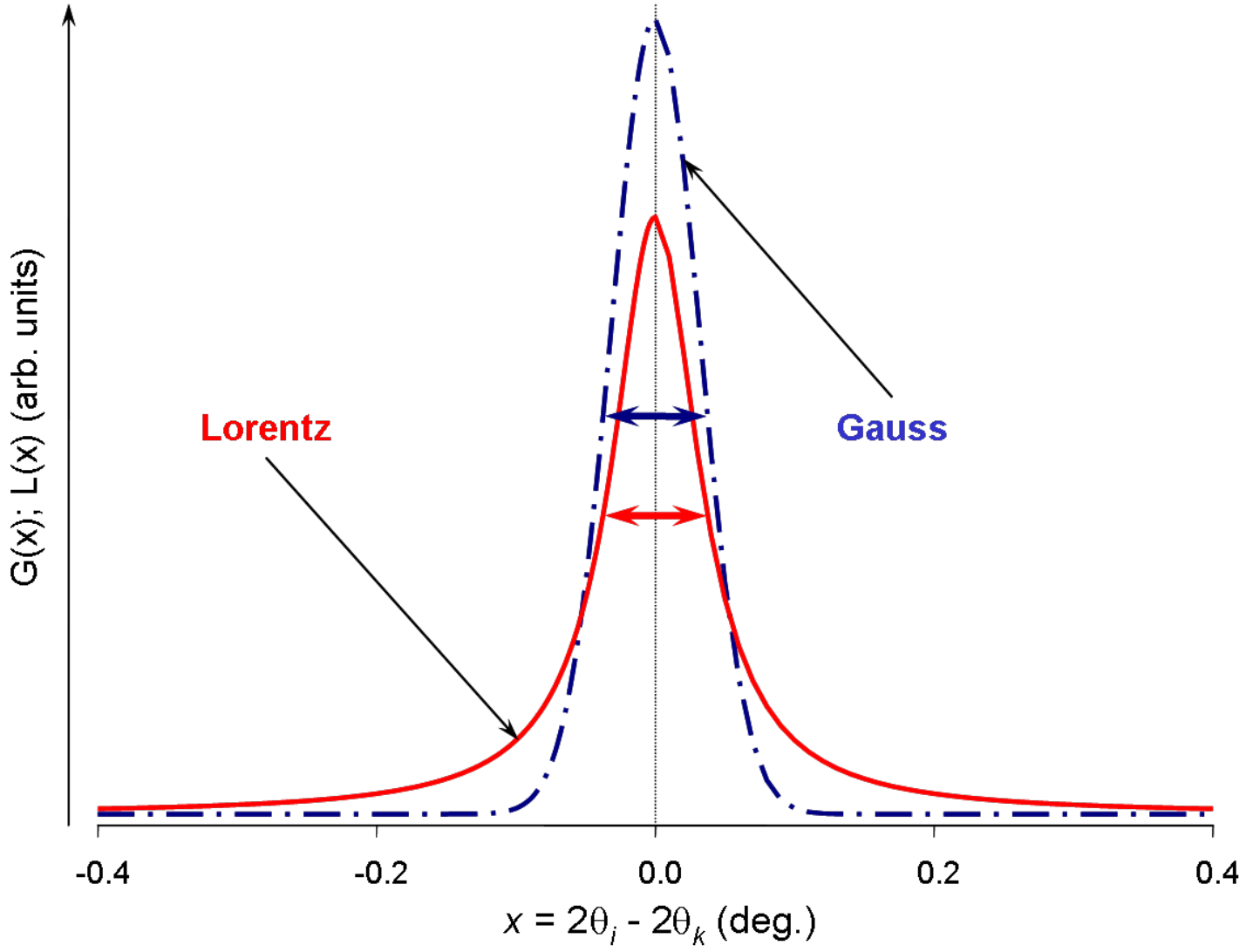
Pearson - VII:

$$y(x) = PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_P^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} (1 + C_P x^2)^{-\beta}$$

Γ: función gamma. C_P: factor de normalización para que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} PVII(x)\, dx = 1$$

Forma de los picos



Pecharsky & Zavalij, Figure 2.42.

Forma de los picos - asimetría

Los picos en un difractograma de polvo no suelen ser simétricos con respecto a sus puntos medios. Debido a varios efectos experimentales, por ejemplo la divergencia axial, es común observar el pico más ancho en su lado de ángulo bajo, especialmente en los picos con ángulos Bragg bajos.

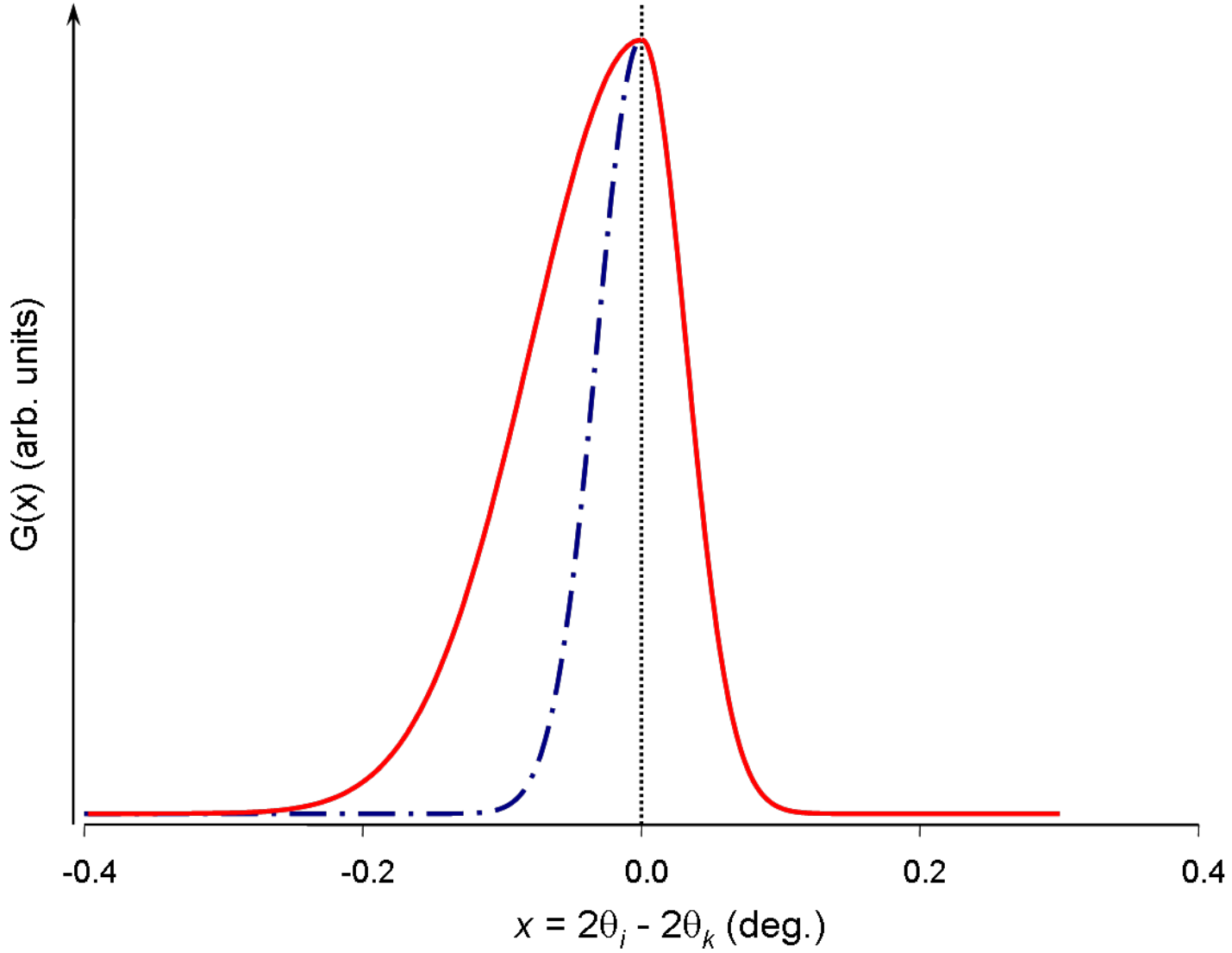
Con rendija Soller se puede aminorar los efectos de la divergencia angular, pero la asimetría no se puede eliminar de todo. Así, es necesario contar con modelos de la asimetría de picos para incorporar este efecto en la modelización del patrón de difracción.

Unos modelos sencillos emplean un parámetro α en las descripciones matemáticas de la asimetría.

Otra aproximación al problema de la asimetría de los picos consiste en el uso de funciones partidas ("split") para las formas de los picos, de tal manera que hay dos conjuntos de parámetros de forma, uno para el lado de ángulo bajo y otro para el lado de ángulo alto.

Así tenemos los modelos "split pseudo-Voigt" y "split Pearson-VII."

Forma de los picos - asimetría



Pecharsky & Zavalij, Figure 2.45.

Multiplicidad

Los puntos de la red recíproca que son equivalentes por la simetría del grupo de Laue del cristal, dan lugar a picos de difracción que tienen el mismo ángulo 2θ. En el difractograma de polvo estos estarán solapados, dando lugar a una intensidad de difracción que es mayor según el factor de multiplicidad correspondiente.

Existen muchas relaciones de simetría de este tipo, y así la modelización de la difracción en polvo tiene que contar con un factor de multiplicidad.

Para un cristal centrosimétrico, la multiplicidad de una reflexión general será la multiplicidad del grupo de Laue.

Por ejemplo, para un cristal ortorrómbico una reflexión general $hk\ell$ tiene multiplicad 8 (grupo de Laue *mmm*).

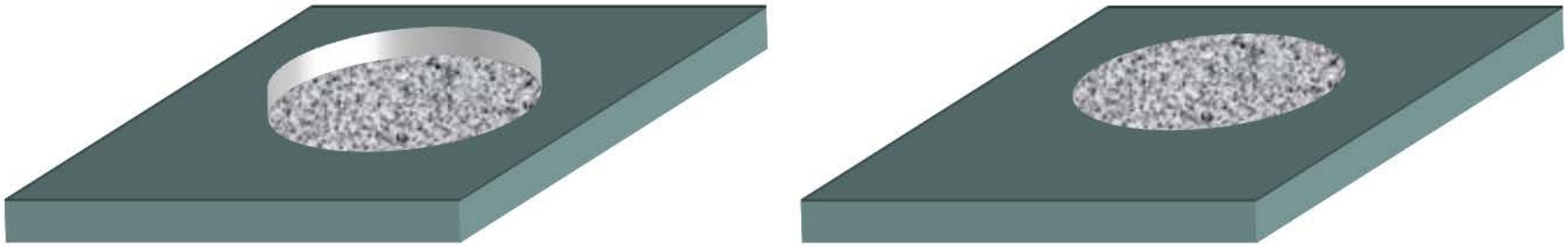
Multiplicidad

Reflexiones especiales -- cuyos nodos de la red recíproca yacen sobre elementos de simetría -- tienen multiplicidad reducida. Por ejemplo, en el grupo de Laue *mmm* (multiplicidad 8) de los cristales ortorrómbicos, una reflexión del tipo *h00* (simetría *mm2* en el grupo de Laue) tendrá multiplicidad 2 y una reflexión del tipo *hk0* (simetría *m*) tendrá multiplicidad 4.

Si el grupo puntual del cristal no es céntrico, para aplicaciones más exactas se usa el grupo puntual del cristal (no el grupo de Laue) para calcular la multiplicidad, debido a la dispersión resonante y la consecuente incumplimiento de la Ley de Friedel.

Orientaciones preferentes

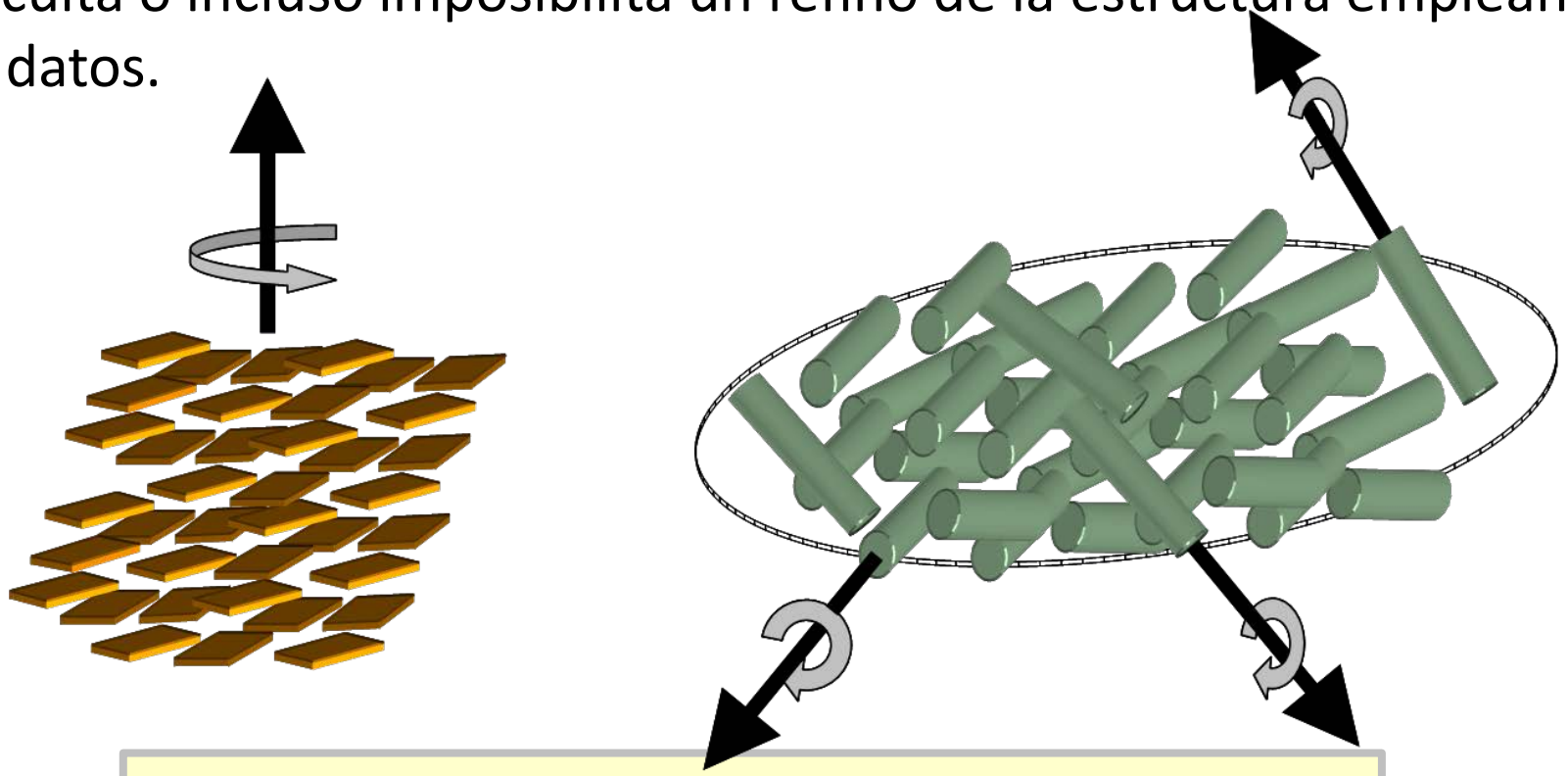
Idealmente, una muestra en polvo tendrá un número 'grande' de partículas, esféricas, con orientaciones aleatorias. En la realidad, las partículas pueden tener varias formas, que incluyen plaquetas o agujas, que pueden alinearse preferentemente en la muestra.
Además, el usuario puede provocar el fenómeno de orientación preferente, por ejemplo comprimiendo la muestra dentro de su soporte.



Pecharsky & Zavalij, Figure 3.21, p. 292.

Orientaciones preferentes

La orientación preferente, con su correspondiente desviación del modelo del polvo como un gran número de microcristalitos con orientaciones totalmente aleatorias, da lugar a variaciones sistemáticas de las intensidades de los picos de difracción. Esto dificulta o incluso imposibilita un refino de la estructura empleando los datos.



Pecharsky & Zavalij, Figure 3.20, p. 291.

Orientaciones preferentes

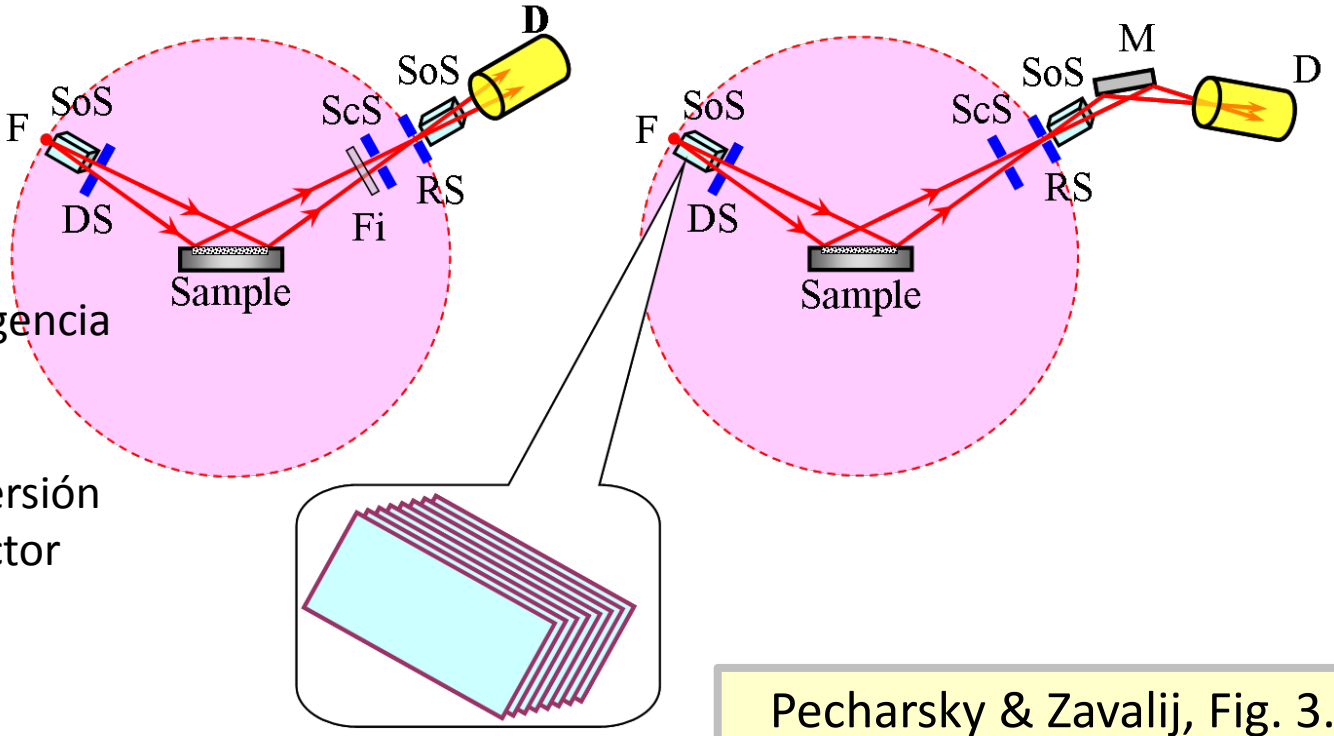
Cuando se refina una estructura empleando difracción en polvo, se puede refinar un modelo de la orientación preferente. Existen varios modelos.
Si el problema de la orientación preferente en la muestra se adapta correctamente a uno de los modelos teóricos, es posible conseguir un refino acertado.

Pecharsky, V. K., Akselrud, L. G. & Zavalij, P. Y. (1987).Sov. Phys. Crystallogr. 32, 514.
Dollase, W. A. (1986). J. Appl. Cryst. 19, 267-272. doi:10.1107/S0021889886089458

Geometría de la difracción Bragg-Brentano

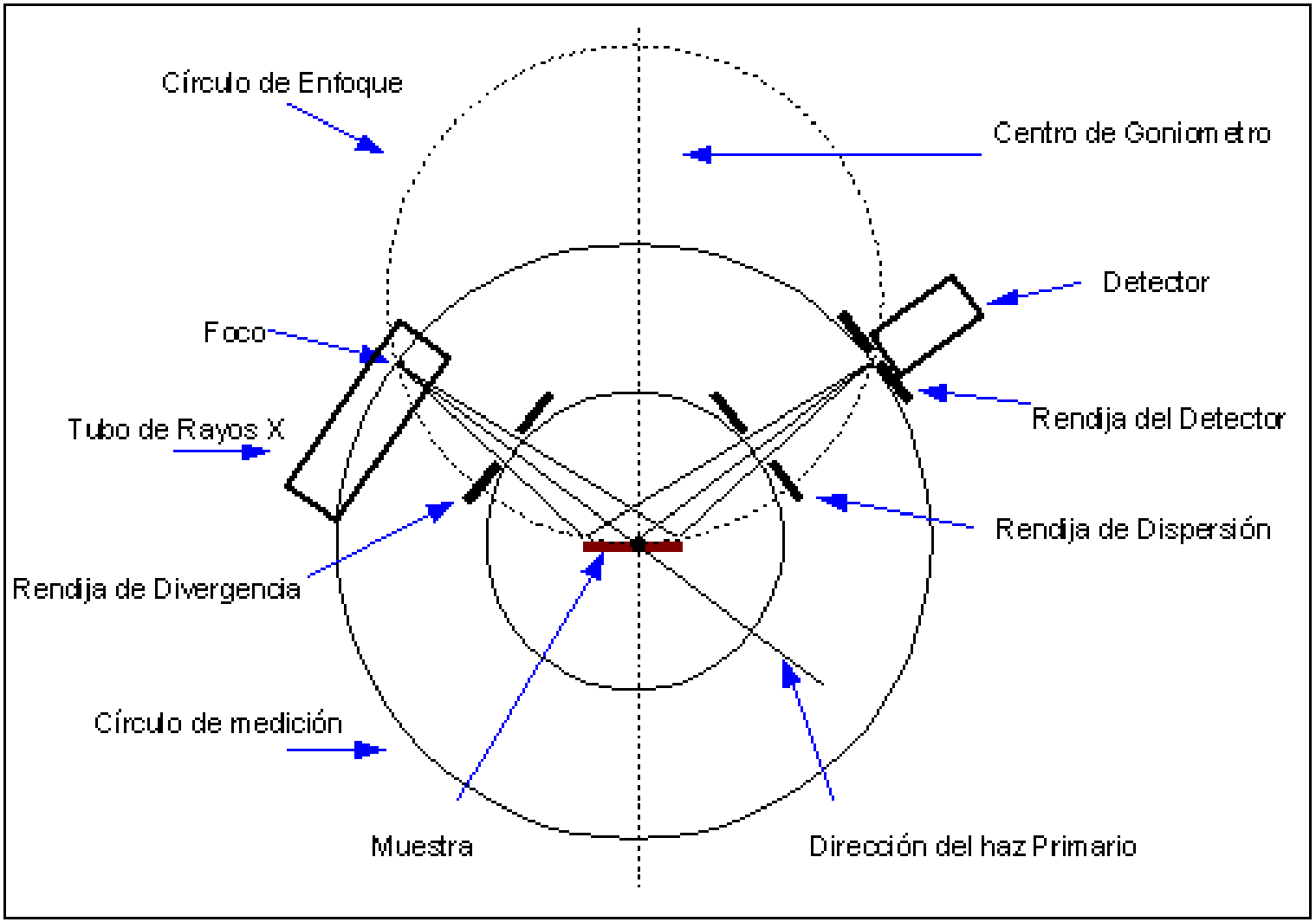
La configuración de difractómetro más empleado en la actualidad conforma a la denominada geometría Bragg-Brentano y especificamente la geometría Bragg-Brentano focalizante. Existen muchas variaciones sobre la técnica, pero los principios básicos son los mismos en todos los casos.

F: foco
SoS: rendija Soller
DS: rendija de divergencia
Sample: muestra
Fi: filtro
ScS: rendija de dispersión
RS: rendija del detector
M: monocromador
D: detector



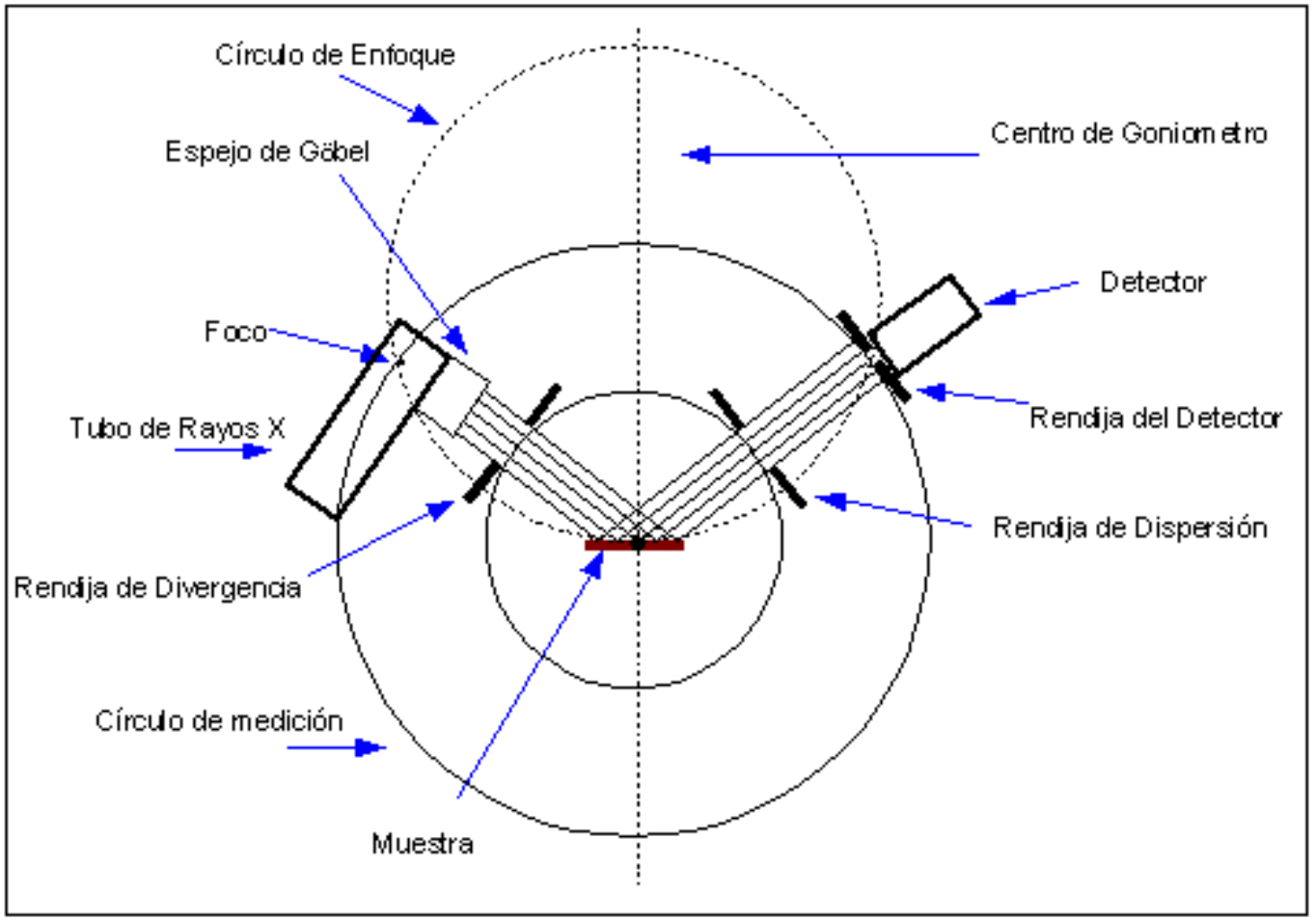
Pecharsky & Zavalij, Fig. 3.6.

Geometría de la difracción Bragg-Brentano



http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html

Haces paralelos



Si la muestra es irregular, se puede estudiar con un haz paralelo.
http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/index.html

Procesado de datos de difracción de polvo

La manera en la que el/la usuario de la difracción en polvo procesa los datos depende de la finalidad del análisis, que puede ser, por ejemplo, la identificación de la fase o las fases presentes, o las dimensiones de la celda unitaria o un análisis completo de la estructura.

Típicamente es necesario derivar los denominados datos reducidos, que consisten en una lista de datos en términos de la red recíproca – para cada dato sus indices $hk\ell$, el ángulo de dispersión 2θ (o $d_{hk\ell}$ o $d^*_{hk\ell}$) y su intensidad (o la raiz cuadrada de la intensidad, que es la magnitud del factor de estructura $|F_{hk\ell}|$).

Hay varias maneras de procesar los datos para así eliminar los efectos instrumentales y otros posibles errores.

Corrección de fondo

El ruido de fondo en un difractograma de polvo tiene sus origenes en componentes instrumentales (monocromatización incompleto, el soporte, la electrónica del detector) y en procesos de dispersión (dispersión inelástica, dispersión del aire ambiental, fluorescencia).
Para algunas finalidades, como la eliminación de los picos originados en la radiación $K\alpha_2$, es necesario eliminar el ruido de fondo.
Para otras finalidades, como el refino de los parámetros estructurales, el ruido de fondo no se elimina, sino se modeliza como parte del refino.

Corrección de fondo

La eliminación del ruido de fondo consiste en restar la intensidad del ruido de la intensidad total en cada punto del difractograma.
La intensidad del ruido se cálcula interpolando entre puntos elegidos, o automaticamente por un programa o manualmente por el/la usuario.
La interpolación se realiza normalmente empleando expansiones polinómicas o de Fourier.
El polinomio puede ser, por ejemplo, una simple expansión en poderes de 2θ, o puede ser un polinomio Chebyshev o Fourier.

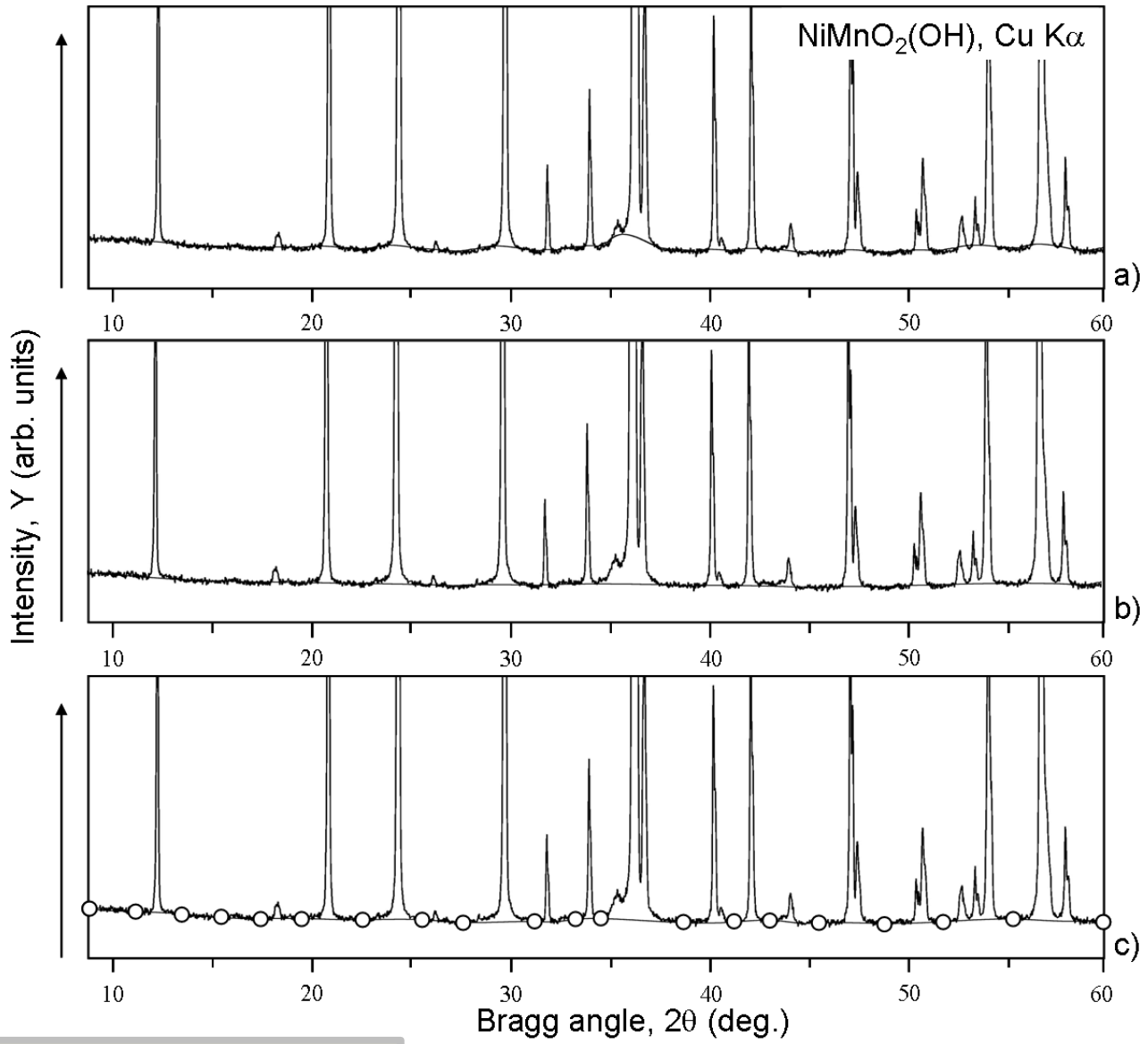
Pecharsky & Zavalij, p. 351.

Corrección de fondo

Automático, resultado no ideal

Automático, resultado mejor pero no ideal en las bases de los picos fuertes.

Manual, el usuario ha elegido los puntos señalados con círculos, es el mejor de los tres resultados en este caso.



Pecharsky & Zavalij, Figure 4.4.

Suavizado del difractograma

El suavizado del difractograma elimina el ruido de naturaleza estadística que tiene su origen en los errores aleatorios en la medida de intensidades.

Aunque el resultado es un difractograma con mejor aspecto, el proceso de suavizado no es capaz de mejorar la calidad de los datos.

El suavizado puede ayudar en mejorar los resultados de la eliminación de $K\alpha_2$ o de la busca de picos.

El suavizado no se usa para los datos que van a entrar en cálculos exactos en los que el ruido de fondo se modeliza, como en el refino estructural (Rietveld) o en el ajuste de perfil.

Suavizado del difractograma

El suavizado se realiza calculando la media ponderada de un punto y un determinado rango de puntos adyacentes. Por ejemplo, un suavizado utilizando cinco puntos puede tener w_o = 1 (para el punto siendo suavizado), w_1 = 0.5 para sus vecinos inmediatos y w_2 = 0.25 para los puntos siguientes.

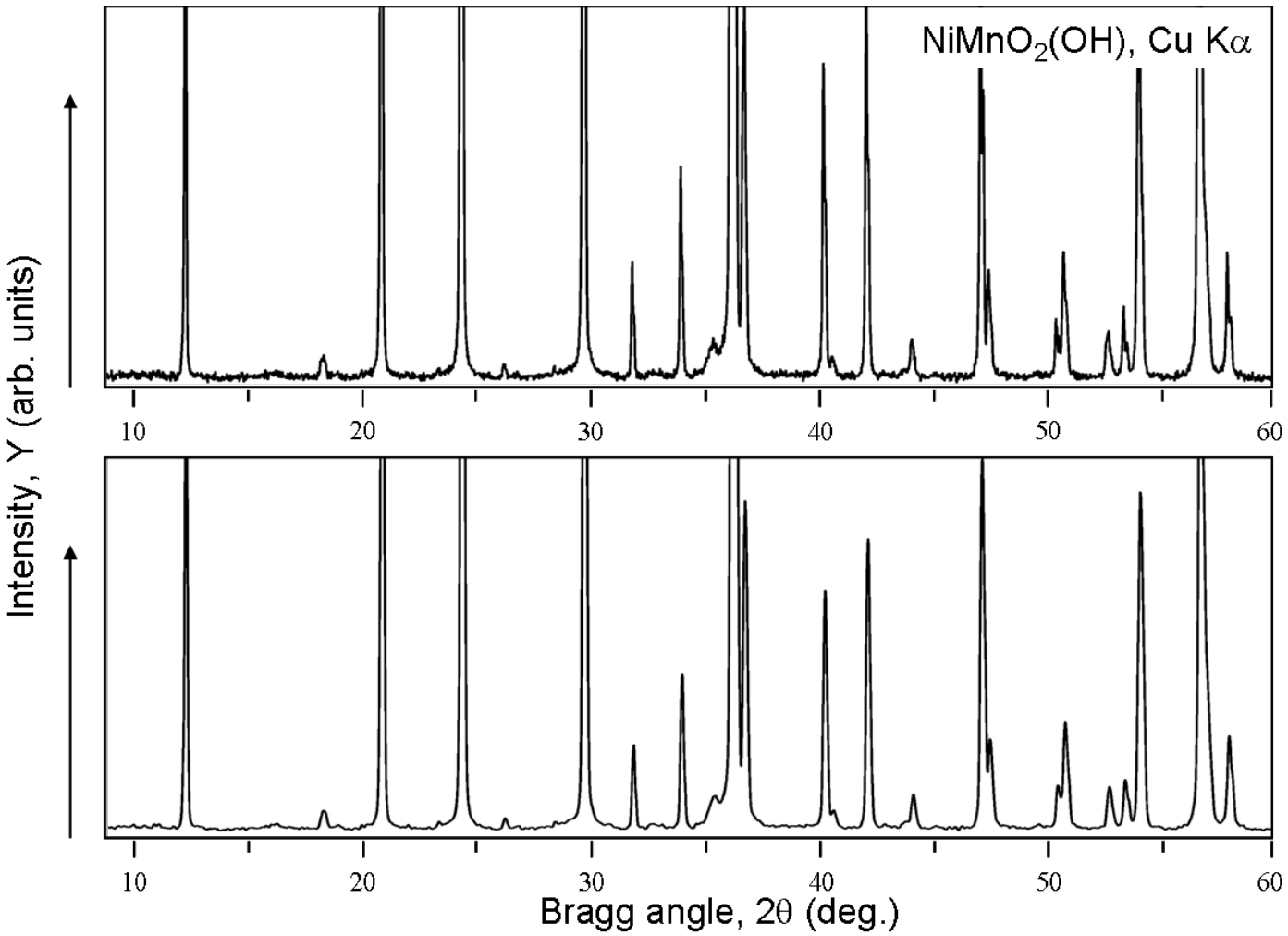
$$Y_o^{suavizado} = \frac{w_2 Y_{-2} + w_1 Y_{-1} + w_o Y_o + w_1 Y_1 + w_2 Y_2}{2w_2 + 2w_1 + w_o}$$

También existen otras maneras de suavizar los datos.

Suavizado del difractograma

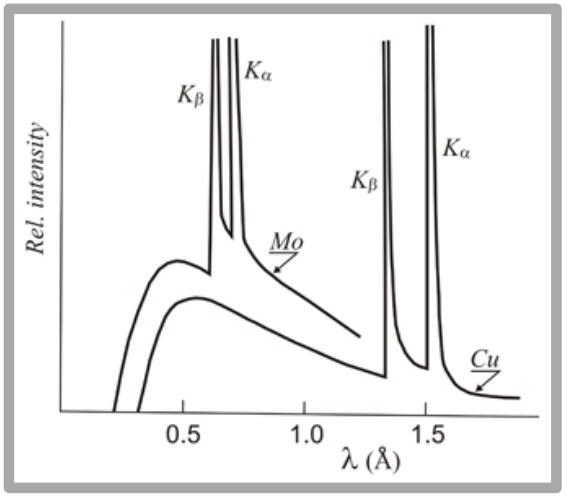
Datos con el ruido de fondo restado, sin suavizar.

Datos con el ruido de fondo restado, despues de suavizar.



Pecharsky & Zavalij, Figure 4.5.

Contribución $K\alpha_2$



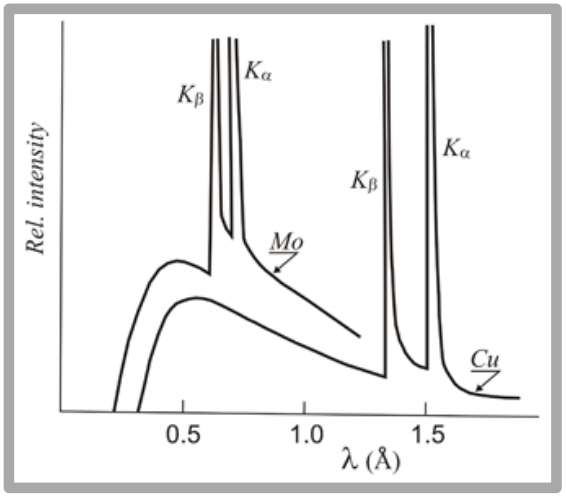
La radiación característica para fuentes usadas en la difracción, por ejemplo de Cu o de Mo, contiene dos radiaciones $K\alpha$ con longitudes de onda no muy diferentes. Normalmente la monocromatización no las separa.

$CuK\alpha_1$: λ = 1.540562 (2) Å

$CuK\alpha_2$: λ = 1.544390 (2) Å

En el difractograma, a los ángulos 2θ bajos, los picos surgidos de las radiaciones $K\alpha 1$ y $K\alpha 2$ estan casi solapados. A ángulos 2θ altos, los dos picos estan lo suficientemente separados para poder identificar 2θ correctamente para los dos. Pero a ángulos 2θ intermedios, no estan ni bien solapados ni bien separados, lo que en la busca de picos daría lugar a un valor de 2θ equivocado. La solución de este problema es suprimir la contribución de $K\alpha 2$ para la busca de picos.

Contribución $K\alpha_2$



$CuK\alpha_1$: λ = 1.540562 (2) Å

$CuK\alpha_2$: λ = 1.544390 (2) Å

$$\frac{sen\theta_1}{\lambda_{K\alpha_1}} = \frac{sen\theta_2}{\lambda_{K\alpha_2}}$$

$$I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} = 2 : 1$$

Con relaciones definidas entre las posiciones de los picos surgidos de la radiación $K\alpha_1$ y de la radiación $K\alpha_2$, y con una relación concreto entre las intensidades de las dos radiaciones, la aportación de la radiación $K\alpha_2$ puede ser calculada a base de la intensidad derivada de la radiación $K\alpha_1$. La parte de $K\alpha_2$ se resta.

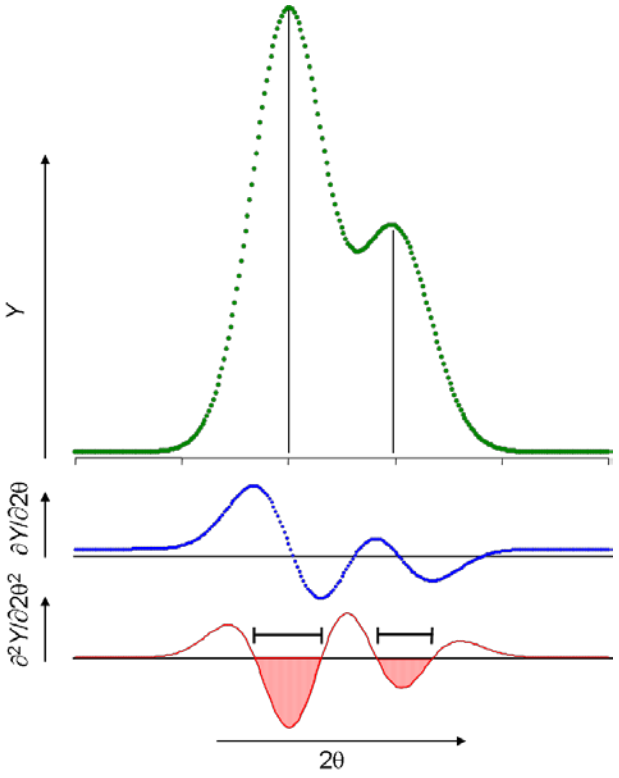
Se emplea este proceso para la preparación de datos para una subsiguiente busca de picos.

A los datos para refino estructural no se les quita la aportación $K\alpha_2$.

Busca de picos y ajuste del perfil

La finalidad de la busca de picos es una lista de los picos en un difractograma, con cada pico caracterizado por su ángulo de dispersión, 2θ, y si posible por una estimación o cálculo más exacto de su intensidad.

Se puede hacer a ojo, pero en la práctica un programa realiza esta tarea. En cualquier caso, el máximo puede ser el punto de intensidad máxima, o el punto medio del FWHM (ancho a mitad de la intensidad máxima). Los algoritmos emplean las derivadas de *I* vs. 2θ para localizar los puntos de inflexión con máx exactitud. En este método se resta el fondo y $K\alpha_2$ y si necesario se suaviza también.



Pecharsky & Zavalij, Figure 4.7.

Busca de picos y ajuste del perfil

Para estimar la intensidad de cada pico, se emplea una forma idealizada del pico, que puede ser una función Pearson VII o pseudo-Voigt. Dependiendo del algoritmo empleado, puede ser o no ser necesario restar el ruido de fondo. No suele ser necesario restar la dispersión $K\alpha_2$ o suavizar el difractograma.

El resultado de la busca de picos es un listado en el que cada pico tiene su 2θ e intensidad.
El usuario puede intervenir aquí, con ayuda de una representación gráfica de los resultados, para quitar picos falsos y/o agregar picos perdidos.

Busca de picos y ajuste del perfil

Ajuste de perfil ("profile fitting") es en principio el método más exacto para derivar las posiciones, formas e intensidades de los picos en un difractograma de polvo. Se basa en un ajuste de mínimos cuadrados no lineal, de los perfiles de los picos en el difractograma.

Los parámetros del ajuste son:

Las posiciones *(2*θ*)* de los picos.

Los parámetros de las formas de los picos, que pueden ser el FWHM (ancho a mitad del máximo, *H*), la asimetría (α), el exponente (β) para Pearson-VII o el parámetro de mezcla (η) para pseudo-Voigt.

La intensidad integrada (*I*) para cada pico.

Busca de picos y ajuste del perfil

En el ajuste de perfil ("profile fitting"), el usuario puede ajustar todo el difractograma a la vez, o puede elegir partes para ajustar independientemente. Los parámetros de partida pueden ser elegidos por el usuario o el proceso puede ser automático.

El resultado del proceso es un listado de picos, para cada pico 2θ, *Y(max),* FWHM(°) e intensidad (área).

En principio los picos así no sufren de sesgo.

Este proceso se lleva a cabo sin o con varios tipos de ligaduras, como por ejemplo con un parámetro de asimetría común para todos los picos.

La necesidad, o no, de restar los efectos de $K\alpha_2$ depende del programa.

Indexación

El término "indexación" se refiere al proceso de hallar la celda unitaria correcta, un proceso que conlleva la asignación de indices $hk\ell$ a todos los picos en el difractograma. En la difracción de polvo, la indexación es análogo al proceso correspondiente en la difracción de monocristal, pero en la difracción de polvo el asunto se complica por el hecho de que el difractograma de polvo es una proyección en una dimensión de la red recíproca, que tiene naturaleza tridimensional.

La indexación empieza con un conjunto de valores de 2θ, que se puede representar también a base de $d^*_{hk\ell}$ o de $d_{hk\ell}$ (que es $1/d^*_{hk\ell}$). La relación vectorial entre los indices y la base de la red recíproca es $\overrightarrow{d^*_{hk\ell}} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + \ell\overrightarrow{c^*}$.

Indexación

Dos factores principales influyen en el grado de dificultad en indexar un difractograma de polvo:

- Conocimiento de la celda unidad - si los parámetros de la celda ya se conocen, es más fácil asignar indices $hk\ell$ a los picos.
- La simetría - la presencia de simetría cristalográfica y la correspondiente relación entre parámetros de la celda, limita el número distinto de valores de 2θ que las reflexiones pueden tener. Por ejemplo, en el sistema cúbico tenemos esta relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2}$$

y así los posibles valores de $d_{hk\ell}$ y sus correspondientes 2θ dependen de un solo parámetro de red en vez de seis parámetros distintos como es el caso para el sistema triclínico.

Como siempre, la calidad de los datos tiene que ser suficiente para permitir el análisis. Es importante no tener errores sistemáticos y es importante que la muestra sea pura.

Indexación – figuras de mérito

$$F_N = \frac{N}{N_{pos}} \times \frac{1}{\left|\overline{\Delta 2\theta}\right|} = \frac{N^2}{N_{pos} \sum_{i=1}^{N} \left|2\theta_i^{obs} - 2\theta_i^{calc}\right|}$$

N_{pos} es el número de reflexiones Bragg posible hasta la N_{esimo} pico observado. Normalmente, se da el F_N así:

$$F_N = (n\acute{u}mero)\left(\left|\overline{\Delta 2\theta}\right|, N_{pos}\right)$$

Para una indexación fiable, como mínimo $F_N \geq 10$, $\left|\overline{\Delta 2\theta}\right| < 0.02°$ y N_{pos} igual o un poco mayor a N.

$$M_{20} = \frac{1}{N_{pos}} \times \frac{Q_{20}}{2\left|\overline{\Delta Q}\right|} = \frac{10 Q_{20}}{N_{pos} \sum_{i=1}^{20} \left|Q_i^{obs} - Q_i^{calc}\right|}$$

$$Q = d^{*^2} = 1/d^2$$

No es fácil definir un umbral para M_{20}, cuanto mayor el M_{20}, más fiable la indexación, al igual que con el F_N.

Obtención de los factores de estructura

Para la resolución de una estructura o su refino, es necesario disponer de los módulos de los factores de estructura. Estos, o las intensidades $I_{hk\ell}$ asociadas con los puntos $hk\ell$ de la red recíproca, se derivan en la "descomposición del difractograma" o "deconvolución de los picos."

La difractograma entra sin restar el ruido de fondo, que se modeliza, y sin restar los efectos de $K\alpha_2$, que es parte del modelo también. El cálculo se basa en una expresión para la intensidad registrada en cada punto del difractograma. Aquí *i* es un punto y *k* indexa las reflexiones que solapan en el punto *i*:

$$Y_i = b_i + \sum_{k=1}^{m} I_k [y_k(x_k) + 0.5 y_k(x_k + \Delta x_k)]$$

Deconvolución de los picos

$$Y_i = b_i + \sum_{k=1}^{m} I_k [y_k(x_k) + 0.5 y_k(x_k + \Delta x_k)]$$

En la deconvolución de los picos (o “full pattern decomposition”, se modeliza el ruido de fondo, las formas de los picos y los parámetros de la red.

En el método propuesto por Pawley, las intensidades I_k son variables a derivar del cálculo.

En casos sin mucho solapamiento de picos y sin un número excesivo de picos (menos de aproximadamente 1000), la decomposición de Pawley funciona bien. En casos más complejos, se puede producir inestabilidad en el cálculo.

G. S. Pawley (1981). *J. Appl. Cryst.* 14, 357-361.

Deconvolución de los picos

$$Y_i = b_i + \sum_{k=1}^{m} I_k [y_k(x_k) + 0.5 y_k(x_k + \Delta x_k)]$$

El método de Le Bail parte de un reparto igual de intensidad entre todas las reflexiones *k* que solapan en un punto *i*. La intensidad I_k de una reflexión no es un parámetro del refino, sino se deriva entre ciclos de refino. En la decomposición de Le Bail, los variables son el fondo, las formas de los picos y los parámetros de la red. Así, el número de parámetros es independiente del número de reflexiones que aportan intensidad al difractograma.

A. Le Bail, H. Duroy & J. L. Fourquet (1988). *Mat. Res. Bull.* 23, 447-452.

Identificación y análisis de fases cristalinas

En un difractograma de polvo las posiciones de los picos, caracterizadas por su ángulo de dispersión 2θ, dependen de la forma y del tamaño de la celda unidad de la muestra (o de las celdas unidad si la muestra cuenta con más de una fase). Las intensidades dependen de la distribución de átomos en la celda unidad (o en las celdas unidad) y de la simetría de la fase o de las fases.

La distribución de intensidades y posiciones en el difractograma es una única "huella dactilar" de la sustancia que da lugar al difractograma. Pueden existir correspondencias por casualidad, pero en general la difracción es una característica única de la muestra.

Además, es fácil en términos informáticos, mantener una base de datos de las difractogramas, así para la identificación de una fase cristalina se hace mucho uso de bases de datos.

Bases de datos

Existen un número de bases de datos cristalográficos, la mayoría especializadas.
En cuanto a datos de difracción en polvo, el conjunto de bases de datos más completo es de la ICDD ("International Centre for Diffraction Data"), una organización científica sin fin de lucro. Sus bases de datos registran tanto los difractogramas como los datos estructurales, cuando estos están disponibles. Tiene una base de datos general y bases especializadas (por ejemplo de compuestos orgánicos).
http://www.icdd.com
Aquí una lista de bases de datos cristalográficos:
http://www.iucr.org/resources/data

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cualitativo:
Es posible llevar a cabo un análisis manual, si el subconjunto de la base de datos a considerar es relativamente pequeño.
En otros casos, un análisis automatizado por ordenador es rápido y eficaz. Normalmente se especifican (explicitamente o por defecto):

- Número de picos que tienen que corresponder en 2θ.
- El número de las reflexiones más fuertes de la base de datos que hay que emplear en las comparaciones.
- Tolerancia - la discrepancia máxima permitida entre el 2θ (o $d_{hk\ell}$ o d^* o equivalente) de la base de datos y el del difractograma experimental.

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cualitativo:

Al final del análisis es común realizar una comparación visual entre el difractograma experimental y el de la base de datos, que ha sido elegido como el de mayor correspondencia con el experimental. Es importante comprobar que:

- En el patron experimental no falte ningun pico que sale fuerte en la difractograma de la base de datos (a menos que exista un caso contundente por la presencia de la orientación preferida).
- Las intensidades relativas en los patrones modelo (de la base de datos) y experimental correspondan, por lo menos en términos generales.

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cualitativo:
Si en un análisis automático salen muchas correspondencias, es posible limitar los resultados imponiendo criterios relacionados con la composición química de la muestra.

Vease Pecharsky y Zavalij, Sección 4.4.2 para unos ejemplos de análisis cualitativo.

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cuantitativo:

Existen un número de métodos para realizar un análisis cuantitativo a base de difracción en polvo.

Dos de las técnicas más practicables y fiables son:

1) El método del patrón interno. Este método depende de la relación

$$\frac{I_{a,hk\ell}}{I_{b,(hk\ell)'}} = K\frac{X_a}{Y_b}$$

Se añade varias cantidades Y_b de la fase patrón *b* a la muestra, midiendo una reflexión de referencia *(hkℓ)'* y una reflexión *(hkℓ)* de la sustancia en prueba, *a.* La pendiente de la traza de esta ecuación es *K*. X_a, la fracción del desconocido *a* en la muestra, sale de esta ecuación.

Análisis cualitativo y cuantitativo

Análisis cuantitativo:

2) Refino por el método Rietveld. El refino Rietveld requiere un módelo correcto de la distribución de átomos en la estructura y su simetría. También hace falta datos de alta calidad.

El refino Rietveld para una muestra multifase produce factores de escala para cada fase presente, que son proporcionales al número de celdas unidad de cada fase presente en la muestra. Esta información se puede convertir fácilmente en las fracciones de masa, o molares.

Existen otros métodos de análisis cuantitativo, vease Pecharsky y Zavalij, Sección 4.4.3.