

REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS POR ANALISIS DE PERFIL

AUGUSTO JIMENEZ CRESPO.*

Departamento de Física

Universidad Nacional de Colombia.

INTRODUCCION.

Estas notas tiene como objetivo la implementación de un programa de cálculo numérico¹ para la determinación de estructuras cristalinas empleando el método de perfil tipo Rietveld.

Se pretende, en primer lugar, dar una información básica y breve de lo que es un refinamiento por mínimos cuadrados de una estructura cristalina, estudiando la forma que presenta una reflexión que cumple con la ecuación de Bragg ($\lambda = 2d\text{sen}\theta$) para un espectro de Rayos-X obtenido de una muestra en polvo (Fig.1) y, en segundo lugar, conocer las limitaciones del programa, tomando como referencia la teoría básica presentada inicialmente.

CARACTERISTICAS DEL PERFIL.

Para un refinamiento tipo-Rietveld² se requiere de una expresión analítica que describa la forma del perfil de intensidad de una reflexión individual dada. Hasta el presente se han propuesto cuatro funciones analíticas, las cuales se discutirán en el presente trabajo.

La intensidad (y_i) de una reflexión obtenida por difracción que cumple con la ecuación de Bragg en un punto ($2\theta_i$) se puede expresar como:

$$y_i(\text{calc}) = \sum_k I_k \Omega(2\theta_i, 2\theta_k)$$

La sumatoria se hace sobre todas las reflexiones vecinas que contribuyen en $2\theta = 2\theta_i$; I_k es la intensidad integrada calculada para la reflexión k ; $\Omega(2\theta_i, 2\theta_k)$ es la función que se asume para describir un perfil individual; $2\theta_k$ es el valor 2θ calculado para la reflexión k . La función Ω se debe escoger de tal manera que cumpla con la condición de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Omega d(2\theta_i) = 1$$

La intensidad calculada y_i en un patrón de difracción de polvo se puede expresar por la sumatoria de las contribuciones de las reflexiones vecinas como:

$$y_i = \sum_k m_k L_k F_k^2 P_k \Omega(2\theta_i, 2\theta_k)$$

donde m_k es el factor de multiplicidad de la k -ésima reflexión. Para la familia de planos [100], en el caso del sistema cúbico, el factor mencionado toma el valor 6, en razón a la existencia de igual número de planos que por simetría contribuyen a la reflexión en mención. Estos planos son: (1,0,0; 0,1,0; 0,0,1; -1,0,0; 0,-1,0; 0,0,-1).

El término L_k es el factor combinado de Lorentz-polarización y compuesto de dos partes, que dan lugar a una expresión que depende únicamente del ángulo de Bragg. La radiación-X que incide es polarizada por la muestra, ya que se comporta como una rejilla de difracción. La intensidad reflejada se reduce a $(1 + \cos^2\theta_k)/2$ de la incidente. En el caso de los neutrones este factor no se tiene en cuenta ya que su interacción se da con el núcleo. El segundo término que compone este factor se origina del hecho de que la muestra continuamente está rotando y en un instante dado se puede tener que el ángulo de incidencia no corresponde al ángulo de difracción como es de esperarse en colisiones elásticas. La

expresión general para el factor de Lorentz-polarización se puede expresar como:

$$L_k = (1 + \cos^2 \theta_k) / 2 \sin 2\theta_k$$

P_k se conoce como la función de corrección para la orientación preferida. Un ejemplo de este caso se presenta cuando se substituye el oxígeno por flúor en el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, en el que algunas reflexiones varían de intensidad³. La expresión para dicha función se puede expresar como:

$$P_k = \exp(-P\alpha_k^2)$$

donde P es el parámetro de orientación preferida y α_k es el ángulo que se forma entre el haz dispersado de la k -ésima reflexión y la normal al plano responsable de la orientación preferida.

El factor de estructura calculado F_k , es la resultante de la contribución de dispersión de todos los átomos en la dirección de reflexión con índices de Miller h, k, l , el cual se puede escribir como:

$$F_k = \sum_i n_i f_i \sum_j \exp[2\pi i(hx_{ij} + ky_{ij} + lz_{ij})]$$

$$f_i = f_i^0 \exp[-B_i \sin^2 \theta_i / \lambda^2]$$

$$f_i^0 = \sum_{k=1}^4 [a_k \exp(-b_k \sin^2 \theta_i / \lambda^2)] + c$$

donde n_i es el factor de ocupación de las posiciones atómicas por la especie atómica considerada; f_i^0 corresponde al factor de dispersión atómico, que se entiende como la capacidad que tiene el j -ésimo átomo de la i -ésima especie de dispersar la radiación electromagnética incidente a un ángulo dado; x_{ij}, y_{ij}, z_{ij} son las posiciones que ocupan los j -ésimos átomos de la i -ésima especie en la celda unitaria; h, k, l son los índices de Miller que definen

la familia de planos causantes de la reflexión; B es el factor isotrópico de temperatura para cada átomo y a_k , b_k y c son constantes para cada especie de átomos cuyos valores se encuentran en las Tablas Internacionales.⁴

Como ilustración podemos considerar el NaCl, compuesto que tiene cuatro átomos de sodio y cuatro de cloro en la celda unitaria, en las posiciones 0,0,0;.5,.5,0;.5,0,.5;0,.5,.5 para el cloro y .5,.5,.5;.5,0,0;0,.5,0;0,0,.5 para el sodio. Como se puede observar existen dos especies atómicas (Na y Cl) y por tal razón la sumatoria sobre i se reduce a dos términos:

$$F_k = n_{Na} f_{Na} \sum_j \exp[2\pi i(hx_{Na_j} + ky_{Na_j} + lz_{Na_j})] + n_{Cl} f_{Cl} \sum_j \exp[2\pi i(hx_{Cl_j} + ky_{Cl_j} + lz_{Cl_j})]$$

El siguiente paso consiste en reemplazar las posiciones que ocupan los átomos de sodio y cloro en la celda y si, además, se considera que los átomos de cloro y sodio están rígidos en sus posiciones atómicas y ocupan el ciento por ciento de ellas ($n_{Na} = n_{Cl} = 1$) con $B_i = 0$, se llega a la siguiente expresión:

$$F_k = 4(f_{Cl}^o + f_{Na}^o) \quad \text{para } h,k,l \text{ todos pares.}$$

$$F_k = 4(f_{Cl}^o - f_{Na}^o) \quad \text{para } h,k,l \text{ todos impares.}$$

donde h,k,l son los respectivos índices de Miller que definen el plano responsable de la k -ésima reflexión.

La función de perfil Ω , alrededor de $2\theta_k$, consiste de una función simétrica $\xi_{i,k}$, multiplicada por una función asimétrica $\chi_{i,k}$, que se define empíricamente como:

$$\chi_{i,k}(2\theta_i, 2\theta_j) = 1 - sA(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / \tan\theta_k$$

donde A es el parámetro de asimetría, y s es el signo de $(2\theta_i - 2\theta_k)$ (Rietveld⁵).

Cuatro han sido las funciones simétricas ξ_{ik} que se han propuesto hasta el presente:

(1) Función de Gauss (G):

$$\xi_{ik} = \xi_0^{1/2} (\pi^{1/2} H_k)^{-1} \exp[-\xi_0 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2]$$

(2) Función de Lorentz (L):

$$\xi_{ik} = \xi_1^{1/2} (\pi H_k)^{-1} [1 + \xi_1 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2]^{-1}$$

(3) Función de Lorentz modificada (ML):

$$\xi_{ik} = 2\xi_2^{1/2} (\pi H_k)^{-1} [1 + \xi_2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2]^{-2}$$

(4) Función intermedia entre (L) y (ML)

$$\xi_{ik} = \xi_3^{1/2} (2H_k)^{-1} [1 + \xi_3 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2]^{-3/2}$$

Donde $\xi_0 = 4 \ln 2$, $\xi_1 = 4$, $\xi_2 = 4(2^{1/2} - 1)$, $\xi_3 = 4(2^{2/3} - 1)$ y H_k es el ancho del perfil (en 2θ) a la mitad de la altura máxima de la reflexión. Como función, H_k depende teóricamente de θ como:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$$

según Caglioti et.al.⁶

REFINAMIENTO POR MINIMOS CUADRADOS.

Independiente de la forma de la función Ω usada para describir un perfil individual, el refinamiento consiste en minimizar la función Δ :

$$\Delta = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - K^{-1} y_i(\text{cal})]^2$$

donde w_i es el peso asignado a la intensidad $y_i(\text{obs})$, $y_i(\text{cal})$ es la

intensidad calculada y K es el factor de escala aplicado a y_1 (obs).

Los parámetros a refinar son de dos tipos:

a) Parámetros del perfil.

U, V, W parámetros del ancho medio.
a, b, c, α , β , γ parámetros de la celda unitaria.
A parámetro de asimetría.
P parámetro de orientación preferido.

b) Parámetros de estructura.

K factor de escala.
 x_j, y_j, z_j coordenadas fraccionales del j-ésimo átomo.
 B_j factor de temperatura isotrópico del j-ésimo átomo
 n_j factor de ocupación del j-ésimo átomo.

El rango angular para calcular cualquier perfil se toma como un múltiplo de H_k , nominalmente: 1.25, 4.5, 2.0, y 2.75 H_k para las cuatro funciones ξ_{ik} respectivamente.

Como se puede observar, aún falta por considerar algunos parámetros que en ocasiones se requieren para lograr un refinamiento aceptable como son la absorción, la dispersión anómala, el factor anisotrópico de temperatura, radiación de fondo, etc.

Con este tipo de refinamiento es posible obtener una matriz de correlación que facilita observar los parámetros que se está refinando y es posible distinguir aquellos que alteran el valor óptimo de otros parámetros, por lo que se posibilita rápidamente hacer las correcciones necesarias. Además, con este programa se puede calcular cuatro índices de credibilidad (R_p, R_{pw}, R_I y R_F)

que permiten conocer el grado de confiabilidad del refinamiento.

$$R_p = \sum_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})| / \sum_i y_i(\text{obs})$$

$$R_{pw} = \left\{ \sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})|^2 / \sum_i w_i y_i^2(\text{obs}) \right\}^{1/2}$$

$$R_I = \sum_k |I_k(\text{obs}) - I_k(\text{cal})| / \sum_k I_k(\text{obs})$$

$$R_F = \sum_k |I_k(\text{obs}) - I_k(\text{cal})| / \sum_k I_k(\text{obs})$$

donde $I_k(\text{obs})$ es la intensidad integrada para la k-ésima reflexión calculada del perfil observado separándolo de los picos que contribuyen a las intensidades integradas calculadas. El valor R_F se puede comparar con el valor convencional de R_F obtenido para monocristales.

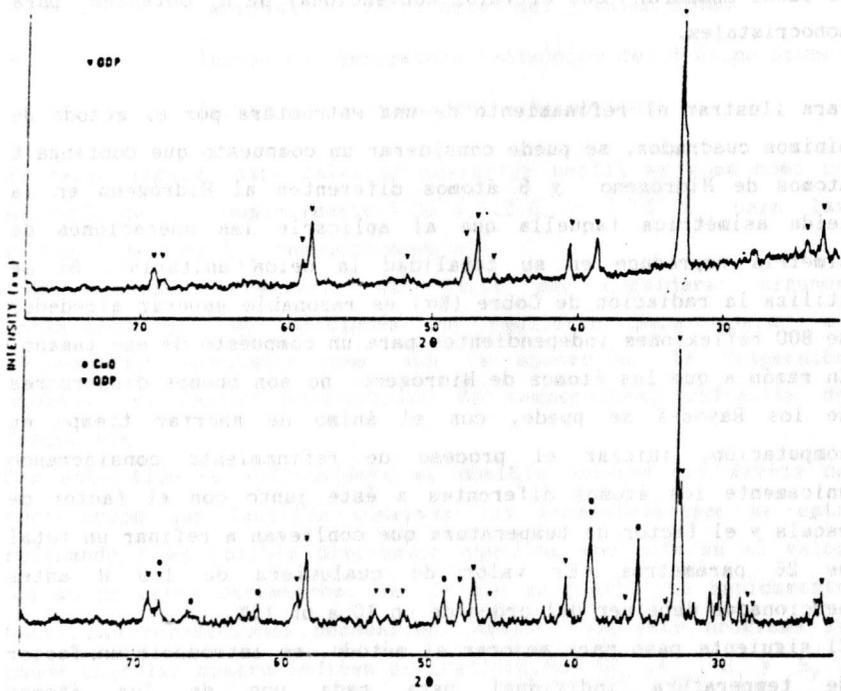
Para ilustrar el refinamiento de una estructura por el método de mínimos cuadrados, se puede considerar un compuesto que contenga 6 átomos de Hidrógeno y 8 átomos diferentes al Hidrógeno en la celda asimétrica (aquella que al aplicarle las operaciones de simetría reproduce en su totalidad la celda unitaria). Si se utiliza la radiación de Cobre ($K\alpha$) es razonable esperar alrededor de 800 reflexiones independientes para un compuesto de ese tamaño. En razón a que los átomos de Hidrógeno no son buenos dispersores de los Rayos-X se puede, con el ánimo de ahorrar tiempo en computación, iniciar el proceso de refinamiento considerando únicamente los átomos diferentes a éste junto con el factor de escala y el factor de temperatura que conllevan a refinar un total de 26 parámetros. El valor de cualquiera de los R antes mencionados debe ser del orden de un 10 a un 15%.

El siguiente paso para mejorar el método, es introducir un factor de temperatura individual para cada uno de los átomos

considerados, lo que eleva el número de parámetros a refinar a 33, Se espera que el valor de R se encuentre entre el 3 al 5%.

Si se considera importante introducir un factor de temperatura anisotrópico para cada uno de los átomos en estudio, se elevaría el número de parámetros a refinar a 73, lo que implica un mayor tiempo en el uso del computador.

Por último se debe tener en cuenta las posiciones y factores térmicos isotrópicos de los átomos de Hidrógenos que en el caso que nos atañe contribuyen con 24 nuevos parámetros para un total a refinar de 97. El valor final esperado para R debe estar comprendido entre el 4 y el 5%.



CONCLUSIONES.

El programa PDP11, instalado en el Dpto. de Física, no es en sí, un programa de refinamiento automático de estructura ya que no considera la función Δ y el proceso debe hacerse manualmente, por tal razón, se torna lento y se requiere un gran conocimiento de la estructura que se estudia. Tampoco es posible obtener la matriz de correlación y los índices de credibilidad por no considerar la minimización de la función Δ .

A pesar de estas limitaciones, el programa presenta un aspecto metodológico bastante interesante que permite seguir paso a paso todo el proceso que se requiere para encontrar estructuras de compuestos estudiados por difracción de Rayos-X y Neutrones.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Powder Diffraction Package. Version 1.1 Calligaris. M, Geremia. S. Dipartimento di Scienze Chimiche. Università di Trieste. (Italy)
- 2 Rietveld, H. M. (1969). J. Appl. Cryst.2, 65-71
- 3 Ovshinsky, S.R., Young, R.T., Chao. S.B., Fournier. G., Pawlik. D.A. Proceedings of the Drexel International Conference on High Temperature Superconductivity. Philadelphia. 1987.
- 4 Internatinal Tables for X-rays Crystallography (1957). Vol. IV Birmingham: Kynoch Press.
- 5 Rietveld, H. M. (1969) J. Appl. Cryst.2 65-71
- 6 Cagliotti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P. (1958). Nucl. Instrum. 3, 223-228

CONCLUSIONES

El programa PPMI, instalado en el Depto. de Física, no es el único programa de procesamiento de datos de difracción de rayos X. En el departamento de Física de la Universidad de Chile, se ha desarrollado un programa de procesamiento de datos de difracción de rayos X, el cual se ha denominado PPMI. Este programa permite el procesamiento de datos de difracción de rayos X, tanto en el modo de polvo como en el modo de monocristal. El programa PPMI está escrito en lenguaje Fortran y se ejecuta en un computador de tipo minicomputador. El programa PPMI permite el procesamiento de datos de difracción de rayos X, tanto en el modo de polvo como en el modo de monocristal. El programa PPMI está escrito en lenguaje Fortran y se ejecuta en un computador de tipo minicomputador.

BIBLIOGRAFIA

1. Powder Diffraction Package, Version 1.1, California, W. Geremia, S. Department of Science, University of Trieste, Trieste, Italy.
2. Eisele, H. M. (1983) J. Appl. Cryst. 16, 55-71.
3. Oshinsky, S. R., Young, R. T., Chao, S. S., Fournier, G., Pawley, D. A. Proceedings of the 1987 International Conference on High Temperature Superconductivity, Philadelphia, 1987.
4. International Tables for X-ray Crystallography (1987), Vol. IV, Birmingham: Kynoch Press.
5. Eisele, H. M. (1983) J. Appl. Cryst. 16, 55-71.
6. Geremia, W. (1983) A. S. P. (1983), Vol. 1, 1-10.