



**Centro de Investigación en Energía**

**Universidad Nacional Autónoma de México**



## **Introducción al Método Rietveld**

*Ma. Luisa Ramón García*

**Septiembre de 2007**

# Contenido

## Prólogo

## Introducción

	Páginas
<b>Capítulo 1. Fundamento teórico del método Rietveld</b>	6
1.1 Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos-X	7
1.2 Cálculo del factor de estructura	8
1.3 Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción	8
1.4 Modelado del fondo de un patrón de difracción	11
1.5 Criterios de ajuste para el refinamiento	12
1.6 Requisitos para emplear el método Rietveld	14
1.7 Aplicaciones del método Rietveld	15
<b>Capítulo 2. Determinación de la función instrumental</b>	16
2.1 Determinación de la función instrumental del equipo DMAX 2200	17
2.1.1 Medición del material estándar	17
2.1.2 Datos cristalográficos del hexaboruro de lantano	18
2.1.3 Refinamiento del hexaboruro de lantano	19
<b>Capítulo 3. Ejemplos de Refinamientos Rietveld</b>	21
3.1 Refinamiento de una muestra de dióxido de titanio comercial	21
3.2 Refinamiento de una muestra de NaCl y KCl	24
<b>Conclusiones</b>	27
<b>Bibliografía</b>	28
Apéndice A1	29
Apéndice A2	31
Apéndice A3	33

## Prólogo

En la caracterización estructural de materiales cristalinos se emplea difracción de rayos-X, ya que con esta técnica se determina la estructura cristalina del material así como el análisis cualitativo y cuantitativo de fases e imperfecciones en la estructura. Uno de los problemas que se ha detectado al aplicar esta técnica es la identificación de las fases existentes en muestras policristalinas que presentan picos de difracción que se superponen, ya que tienen la misma distancia interplanar, y por consiguiente dificultan la determinación de la estructura cristalina de cada una de ellas. En las películas policristalinas, además de presentarse el problema anterior, en ocasiones el material que se deposita cristaliza con cierta dirección preferencial.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. Asimismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. Por último, también se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos-X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción.

El Método de Refinamiento Rietveld es una herramienta especializada que se imparte en Cursos Avanzados de Difracción de Rayos-X que el autor ha tomado y con cuyos conocimientos ha sido posible escribir este manual. De esta manera, este manual ha sido elaborado con la intención de dar a conocer al lector una breve introducción sobre el Método de Refinamiento Rietveld, ya que anteriormente no se contaba con este conocimiento entre el personal académico del CIE-UNAM. El lector interesado en llevar a cabo una caracterización

estructural más completa de sus materiales, debe entonces tomar en consideración toda la información con que debe contar y los procesos matemáticos que debe realizar.

Considero que la implementación por parte del autor del Método de Refinamiento Rietveld en el análisis de difracción de rayos-X, constituye una herramienta poderosa para la generación del conocimiento que se realiza de manera cotidiana en el CIE-UNAM. Me ha agradado revisar y corregir este manual.

Antonio Esteban Jiménez González  
Septiembre del 2007

## Introducción

Desde 1969, el Método de Refinamiento Rietveld se ha utilizado ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos. Este método se emplea en el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y difracción de rayos-X.

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción, etc.

El éxito del método se debe a que su creador, Hugo Rietveld, quien lo distribuyó de forma gratuita entre la comunidad científica, tradición que se ha mantenido por años entre los investigadores. Algunos de los “softwares” libres que se emplean para el refinamiento Rietveld son: DBWS, Fullprof, Rietan, etc..

Este manual consta de tres capítulos. En el capítulo 1 se da una breve explicación sobre el método Rietveld así como de las ecuaciones que se emplean en el cálculo del factor de estructura, intensidad y la forma de los picos de difracción; también se mencionan los criterios para determinar cuando finalizar el refinamiento. En el capítulo 2 se describe la aplicación del método Rietveld en la determinación del error instrumental del difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200 con el que cuenta el CIE-UNAM. Finalmente, en el capítulo 3 se presentan dos ejemplos de estructuras cristalinas en donde se aplica la técnica de refinamiento.

## Capítulo 1. Fundamento teórico del método Rietveld

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados.

Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como  $S_y$  y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad (1)$$

En esta función,  $y_{i(obs)}$  y  $y_{i(calc)}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

El valor de  $S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_y$  adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación 1 no es lineal.

## 1.1 Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos-X.

Rietveld sugirió la medición cuidadosa (muy lenta) de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas en donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados. Algunos de estos factores son: estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, las posiciones atómicas y vibraciones térmicas), características de la muestra (tamaño del cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones) y las condiciones instrumentales (foco, centralización y monocromaticidad del haz y absorción).

La intensidad de un pico de difracción de rayos-X se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$Y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_K L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (2)$$

Donde:

$Y_{i,c}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$  del patrón de difracción

$y_{i,j}$  es la intensidad en el punto  $i$  del patrón de difracción debido a la fase  $j$

$S_j$  es el factor de escala correspondiente a la fase  $j$

$K_j$  representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase  $j$

$L_{k,j}$  representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad

$F_{k,j}^2$  es el Factor de estructura de la fase  $j$

$\Phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$  es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg  $2\theta_{k,j}$  de la fase  $j$

$P_{k,j}$  es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase  $j$  no se encuentran en forma aleatoria.

$A$  = factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción.

$y_{b,i}$  es la intensidad del fondo en el punto  $2\theta_i$  del patrón de difracción.

## 1.2 Cálculo del Factor de estructura

El factor de estructura nos indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y esta integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase  $j$  y la posición de los átomos en la celda unitaria. En el refinamiento Rietveld el factor de estructura se calcula con la siguiente fórmula:

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (3)$$

Donde:

$F_k$  es el factor de estructura

$N_j$  es el sitio de ocupación de los átomos de la fase  $j$  que se encuentran en la unidad asimétrica.

$F_j$  es el factor atómico de dispersión del átomo  $j$ .

$h, k, l$  son los índices de Miller que producen la difracción

$x_j, y_j, z_j$  son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

$$M_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 = B_j \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad (4)$$

$\bar{u}_s^2$  es el desplazamiento cuadrático medio del átomo  $j$  provocado por vibraciones térmicas.

$B_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2$  es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura.

## 1.3. Funciones para modelar el perfil de un pico de difracción

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. La forma de los picos observados en un patrón de difracción, la cual esta determinada por la muestra (tamaño de cristal, microdeformaciones, defectos, etc.) y el instrumento (fuente de radiación, geometría utilizada, tamaño de rejillas (slits), varía como una función de  $2\theta$ .



Algunas de las funciones que se utilizan para modelar el pico de difracción son las siguientes:

a) Gaussiana (G)

$$G = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \cdot \exp(-4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2) \quad (5)$$

Donde:

$H_k$  es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión.

$(2\theta_i - 2\theta_k)$  es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión

b) Lorentziana (L)

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[ 1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad (6)$$

Donde:

$H_k$  es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión.

$(2\theta_i - 2\theta_k)$  es el ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión

c) Pseudo-Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (7)$$

El modelo pseudo – Voigt esta formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana. El parámetro  $\eta = 0$  describe si la forma del pico del difracción es Gaussiana,  $\eta = 1$  si es Lorentziana. Si el valor de  $\eta$  se encuentra entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas.

Las fórmulas del modelo pseudo-Voigt son:

$$\eta = N_A + N_B \cdot 2\theta \quad N_A \text{ Y } N_B \text{ son variables refinables} \quad (8)$$

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (9)$$

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta_3)^{1/2} \quad (10)$$

$$\frac{H_L}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3 \quad (11)$$

Donde:

$H$  es el ensanchamiento total del pico de difracción.

$\eta$  es el parámetro de mezcla de la forma del pico de difracción y se obtiene al refinar  $N_A$  y  $N_B$

$H_G$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana.

$H_L$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente lorentziana.

El ensanchamiento total  $H$  se obtiene a través del refinamiento de  $U$ ,  $V$  y  $W$  (ensanchamiento instrumental) e  $I_G$  (ensanchamiento por tamaño de cristal).

#### d) Pseudo – Voigt modificada de Thompson – Cox – Hastings (TCHZ)

El modelo de Thompson – Cox – Hastings es una variante de la pseudo-Voigt, donde ambas utilizan la ecuación 7. La diferencia entre estas dos ecuaciones radica en la selección de cuales parámetros se refinan y cuales se calculan. En la pseudo – Voigt se refinan ( $\eta$ ,  $H$ ) y se calculan  $H_G$  y  $H_L$  y en la Thompson – Cox – Hastings (TCHZ) se refinan ( $H_G$ ,  $H_L$ ) y se calculan ( $\eta$ ,  $H$ ).

Las fórmulas del modelo TCHZ son:

$$H_G = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (12)$$

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (13)$$

$$H = (H_G^5 + 2.69269H_G^4H_L + 2.42843H_G^3H_L^2 + 4.47163H_G^2H_L^3 + 0.07842H_GH_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (14)$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left[ \frac{H_L}{H} \right]^2 + 0.11116 \left[ \frac{H_L}{H} \right]^3 \quad (15)$$

donde  $H_G$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana, el cual se obtiene a través del refinamiento de  $U$ ,  $V$  y  $W$  (ensanchamiento instrumental) e  $l_G$  (ensanchamiento por tamaño de cristal debido a la componente gaussiana).

$H_L$  es el ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Lorentziana. Los términos de la ecuación 13 representan las contribuciones por microdeformaciones ( $X \tan \theta$ ) y tamaño de cristal ( $\frac{Y}{\cos \theta}$ ) originadas por el ensanchamiento lorentziano del pico de difracción. Estos valores se obtienen a través del refinamiento de  $X$  y  $Y$ .

$H$  es el ensanchamiento total del pico de difracción originado por las contribuciones del ensanchamiento del pico de difracción debido a la componente gaussiana y lorentziana respectivamente,  $\eta$  es el parámetro de mezcla de la componente gaussiana y lorentziana de la forma del pico de difracción.

#### 1.4. Modelado del fondo de un patrón de difracción

El fondo puede tener diferentes orígenes, ya sea debido a la presencia de una fase amorfa en la muestra, a la fluorescencia producida por ésta o bien es la señal del soporte. Por ello es importante el modelado de la intensidad del fondo  $y_{bi}$ , el cual puede ser realizado de tres maneras: a) escribiendo manualmente una tabla que proporcione los valores del fondo durante cada paso, b) mediante una interpolación lineal entre puntos seleccionados del patrón de difracción, y c) utilización de una función que modele el fondo. En difractogramas en donde los picos de difracción están bien resueltos y se observa bien la línea base, el ajuste del fondo es relativamente fácil. Sin embargo, en difractogramas complejos en donde los picos de difracción no están bien resueltos, estos se confunden con la línea base del fondo por lo que es difícil estimar el fondo. Cuando se refina el

fondo, se emplea una función, un polinomio que lo represente de la manera más precisa. El grado del polinomio puede incrementar de acuerdo a la complejidad del fondo; también aumenta el número de variables a refinar. La siguiente función es un ejemplo de un polinomio de quinto orden el cual se usa para el refinamiento del fondo.

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (16)$$

Donde:

$Y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el punto  $i$

$B_m$  son las variables a refinar

$2\theta_i$  es un punto del patrón de difracción

$BKPOS$  es el origen del polinomio.

## 1.5 Criterios de ajuste para el refinamiento

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican al usuario el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así el usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuando se debe detener el refinamiento.

Los criterios de ajuste más utilizados son:

a) El residuo del patrón pesado ( $R_{wp}$ ). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que esta siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (17)$$

Donde:

$y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el paso  $i$

$y_{i(calc)}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$

$W_i$  es el peso asignado.

b) El valor esperado ( $R_{exp}$ ). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum W_i y_{i(obs)}^2} \right]^{1/2} \quad (18)$$

Donde

$N$  es el número de datos observados

$P$  el número de parámetros a refinar.

$W_i$  es el peso asignado

$y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el paso  $i$

c) El ajuste de "bondad" ( $\chi^2$ ). Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos,  $R_{exp}$  podría ser muy pequeña y la  $\chi^2$  para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente,  $R_{exp}$  podría ser grande y  $\chi^2$  podría ser menor que 1, el valor de  $\chi^2$  debe estar entre 1 a 1.3. El ajuste de "bondad" se define como;

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (19)$$

Donde:

$R_{wp}$  es el residuo del patrón pesado

$R_{exp}$  es el residuo del valor esperado

d) Residuo del factor de Bragg ( $R_B$ ). Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual

representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La formula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad (20)$$

Donde:

$Y_{k(obs)}$  es la intensidad observada de la k-ésima reflexión

$Y_{k(calc)}$  es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión

Los valores del residuo, ya sea  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$  o  $R_B$  son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo, pero no debe de ser sobreinterpretado. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia.
2. No perder de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento.

Además de lo anterior, la estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como infrarrojo, Raman, microscopia, etc.

## 1.6 Requisitos para el uso del método Rietveld

Para poder aplicar el método Rietveld, se deben de tomar en cuenta los siguientes requisitos:

- Tener una muestra cristalina
- Identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra.

- Contar con un programa (software) para realizar el refinamiento.
- Contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material: grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red, etc.
- Realizar una medición lenta de la muestra (tamaño de paso de 0.02 con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos dependiendo de la cristalinidad de la muestra y de la disposición de un difractómetro de rayos-X.
- Contar con la Función Instrumental del difractómetro de rayos-X.

## 1.7. Aplicaciones

El método Rietveld es una herramienta poderosa que permite obtener parámetros estructurales del patrón de difracción. Algunas de las aplicaciones del método Rietveld son:

- Refinamiento de las coordenadas de los átomos y factores de ocupación.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas
- Refinamiento de parámetros reticulares.
- Estudio de microdeformaciones.
- Análisis de textura.

Cabe mencionar que la relevancia del método Rietveld se aprecia con mayor detalle en muestras policristalinas donde existe una superposición de picos de difracción, y por lo tanto es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes o bien la existencia de un crecimiento preferencial.

## Capítulo 2. Determinación de la función instrumental

La función instrumental caracteriza el ancho a la altura media (FWHM) de los picos de difracción, originado por el difractómetro a lo largo de un amplio intervalo angular de  $2\theta$ . Para su determinación existen dos posibilidades:

1. Método Analítico: Este método se basa en el conocimiento de los parámetros fundamentales de la técnica y donde es necesario conocer las funciones que representan las contribuciones de todos los componentes de la óptica incluidas en el equipo.

2. Método experimental: Este método consiste en realizar la medición de una muestra estándar, la cual, tiene un tamaño de cristal mayor de 2000 Å y no presenta microdeformaciones. Posteriormente, con los datos obtenidos se determina la función instrumental del equipo. Este es el método más utilizado debido a que es más fácil obtener un material estándar que adquirir un programa que contenga todas las funciones, de todos los componentes de la óptica del difractómetro. El ensanchamiento de los picos de difracción producido por el equipo de rayos.X se describe con la función  $H_k$ , la cual varía con el ángulo de difracción y esta definido con la fórmula de Caglioty.

$$H_k = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (20)$$

Donde:

$H_k$  es el ancho a la altura media de la k-ésima reflexión.

$U$ ,  $V$  y  $W$  son constantes a determinar.

$\theta$  Es el ángulo de Bragg

Con el refinamiento de los datos obtenidos en la medición de un material estándar, se puede determinar el valor de  $U$ ,  $V$  y  $W$  y con ello la función instrumental del equipo.



## **2.1 Determinación de la función instrumental del equipo DMAX 2200**

Para caracterizar el difractómetro de rayos-X marca Rigaku, modelo DMAX 2200 se utilizó el material estándar de referencia (SRM 660a hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ )), el cual ha sido caracterizado por el método de los parámetros fundamentales, empleando el software TOPAS y los resultados obtenidos fueron corroborados por Microscopía de barrido (SEM). El tamaño de cristal de hexaboruro de lantano se encuentra entre 2000 a 5000 Å y no presenta microdeformaciones.

### **2.1.1 Medición del material estándar**

El hexaboruro de lantano se midió en el difractómetro de rayos-X, marca Rigaku modelo DMAX 2200, la medición se realizó en dos theta de  $20^\circ$  a  $125^\circ$ , empleando un tamaño de paso de barrido en dos theta de  $0.02^\circ$ . La radiación que se utilizó fue la línea  $k_\alpha$  del cobre. En la figura 1, se muestra el difractograma obtenido, en el cual se observan picos de difracción bien definidos y característicos de muestras con alta cristalinidad. El patrón de difracción corresponde al hexaboruro de lantano tal como lo indica la tarjeta JCPDS 34-0427.

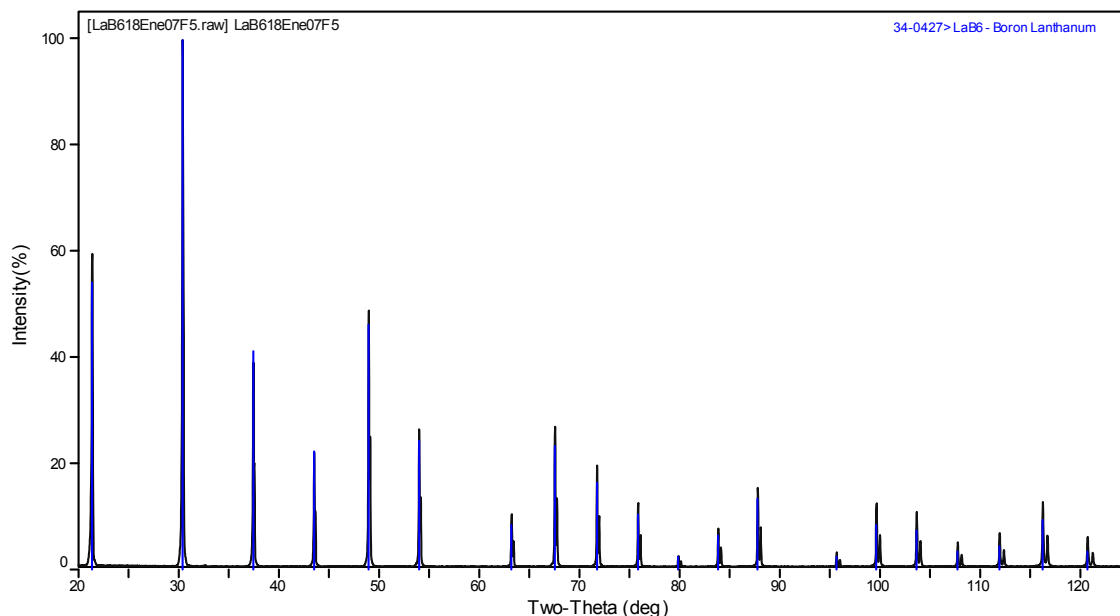


Figura 1. Difractograma del  $\text{LaB}_6$  junto con el patrón de barras correspondiente a la tarjeta JCPDS 34-0427 que identifica dicho compuesto.

### 2.1.2 Datos cristalográficos del hexaboruro de lantano

Después de que se obtuvo la medición del  $\text{LaB}_6$ , se procedió a buscar los datos cristalográficos del compuesto; estos datos son importantes porque forman parte del archivo \*.PCR que se emplea para realizar el refinamiento de la muestra.

Los datos cristalográficos del  $\text{LaB}_6$  son: Estructura cristalina: cúbica; Grupo espacial:  $Pm\bar{3}m$  (221); Parámetros de red:  $a = b = c = 4.1569 \text{ \AA}$ ; ángulos entre ejes:  $\alpha = \beta = \gamma = 90$ ; ocupación general 48n; la celda unitaria contiene una molécula ( $Z = 1$ ). El sitio Wycoft y las posiciones de los átomos del  $\text{LaB}_6$  en la celda unitaria se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Sitio Wycoft y posiciones de los átomos del  $\text{LaB}_6$  en la celda unitaria.

Atomo	Sitio	x	y	z
La	1a	0.00	0.00	0.00
B	6f	0.19733	0.50	0.50

### 2.1.3 Refinamiento del hexaboruro de lantano

Para realizar el refinamiento Rietveld se utilizó el software libre Fullprof-Suite. Para usar este software se necesita contar con la medición de la muestra con extensión \*.dat y el modelo teórico inicial, el cual se encuentra en el archivo \*.PCR. De manera general, el archivo \*.PCR contiene los siguientes datos: Título de la muestra a refinar, título del fichero PCR, variables de control, datos del experimento, variables de convergencia, átomos en la celda y parámetros de microestructura. Para mayor información sobre el funcionamiento del software y la elaboración del archivo \*.PCR revisar el manual de fullprof.

Para llevar a cabo el refinamiento del  $\text{LaB}_6$  se utilizó el modelo inicial plasmado en el archivo \*.PCR que se encuentra en el apéndice A1, en el cual se empleó la función pseudo – Voigt modificada de Thompson – Cox – Hastings. Los criterios de ajuste obtenidos en el refinamiento son:  $R_{wp} = 19.7$ ,  $R_e = 4.60$ ,  $\chi^2 = 18.35$ ,  $R_B = 3.37$ . El patrón de difracción refinado se muestra en la figura 2. Los parámetros instrumentales del equipo, obtenidos en el refinamiento son:

$U = 0.0090$ ,  $V = -0.01244$ ,  $W = 0.004461$ ,  $zero = 0.0248$ ,  $SL = 0.02558$ ,  $DL = 0.025590$ ,  $Asym1 = 0.03019$ ,  $Asym2 = 0.03647$ ,  $Asym3 = 0.05674$ ,  $Asym4 = 0.00617$ . La función instrumental del equipo Rigaku DMAX-2200 para calcular el ancho a la altura media según Caglioti es:

$$H_k = (0.0090 \tan^2 \theta - 0.01244 \tan \theta + 0.004461)^{1/2}$$

En la figura 3 se presenta la gráfica instrumental del equipo de rayos-X DMAX 2200 en función de dos-theta. Esta gráfica se elaboró con los datos obtenidos en el refinamiento Rietveld del material estándar.

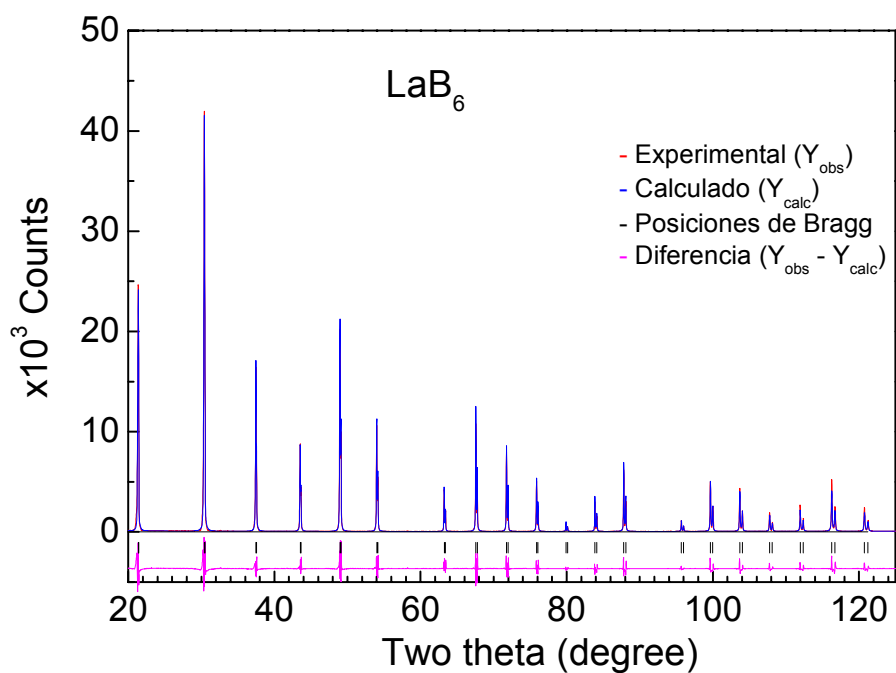


Figura 2. Gráfica del refinamiento Rietveld del hexaboruro de lantano.

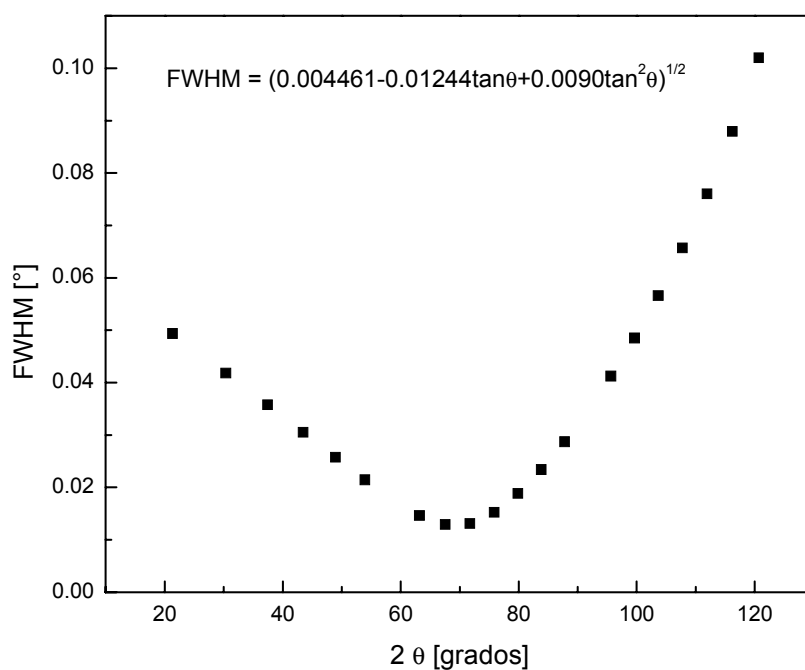


Figura 3: Gráfica de la función instrumental del equipo DMAX 2200 en función de dos-theta según Caglioti.

## Capítulo 3. Ejemplos de refinamientos Rietveld

En los ejemplos siguientes se consideró que el ensanchamiento del pico de difracción es causado por el Instrumento, el tamaño de cristal y microdeformaciones. También se supuso que el perfil del pico de difracción tiene contribuciones de tipo Lorentziano  $H_L$  y Gaussiano  $H_G$ . Para ello se utilizó la ecuación de Thompson – Cox – Hastings.

### 3.1 Refinamiento Rietveld de una muestra en polvo de dióxido de titanio comercial.

El primer paso para realizar el refinamiento Rietveld es la identificación de las fases cristalinas presentes en el material. En la Figura 4 se observa el difractograma obtenido al medir la muestra de dióxido de titanio. Se observa una mezcla de fases cristalinas las cuales fueron identificadas como anatasa (JCPDS 21-1272) y rutilo (JCPDS 21-1276).

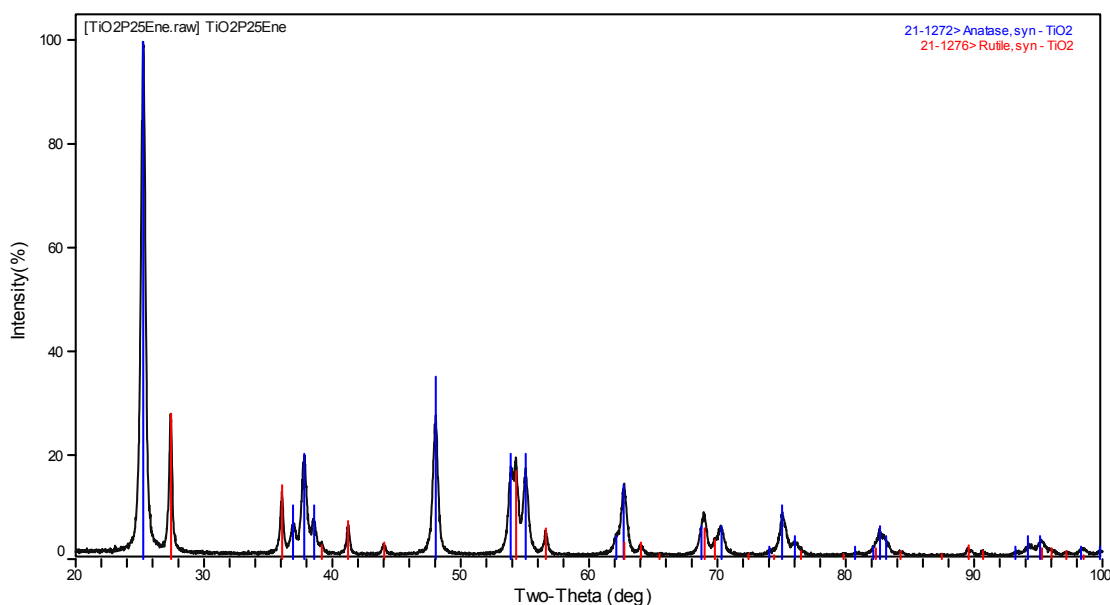


Figura 4. Identificación de las fases cristalinas de una mezcla comercial del dióxido de titanio.

Los datos cristalográficos de la anatasa son: Estructura cristalina: tetragonal; Grupo espacial:  $I 41/a m d$  (142); parámetros de red:  $a = b = 3.78 \text{ \AA}$   $c = 9.51 \text{ \AA}$ ; el ángulo entre ejes:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Las posiciones de los átomos en la celda unitaria se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Posiciones de los átomos de la anatasa en la celda unitaria.

Atomo	Sitio	x	y	z
Ti	4a	0.00	0.75	0.125
O	8b	0.00	0.25	0.0806

Los datos cristalográficos del rutilo son: Estructura cristalina: tetragonal; Grupo espacial:  $P 42/m n m$  (136); Parámetros de red:  $a = b = 4.59 \text{ \AA}$   $c = 2.95 \text{ \AA}$ ; el ángulo entre ejes:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , las posiciones de los átomos del rutilo en la unidad asimétrica se muestran en la tabla 3:

Tabla 3. Posiciones de los átomos del rutilo en la celda unitaria.

Atomo	Sitio	x	y	Z
Ti	2a	0.00	0.00	0.00
O	4f	0.263	0.263	0.00

Para el refinamiento de la muestra de dióxido de titanio se utilizó el modelo inicial que se encuentra en el archivo \*.PCR descrito en el apéndice A2, y los datos de la medición de la muestra en un archivo \*.dat. En la figura 5 se presenta la gráfica de refinamiento de la muestra de dióxido de titanio. En color rojo se puede apreciar el difractograma que se obtiene experimentalmente, en color azul el difractograma calculado con el modelo propuesto y en color magenta la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado. Las posiciones de Bragg se encuentran en color negro. El valor de los residuos obtenido fue;  $R_{wp} = 14.2$ ,  $R_e = 12.1$ ,  $\chi^2 = 1.387$ , el  $R_B$  para la fase cristalográfica anatasa fue de 2.13 y para la fase cristalográfica rutilo de 3.04.

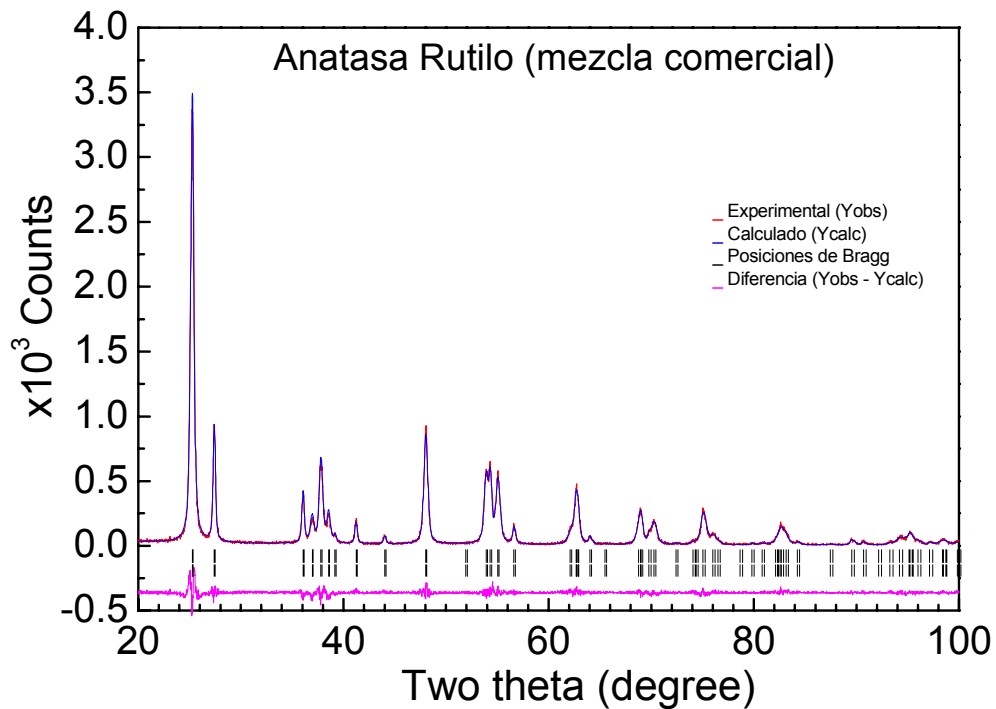


Figura 5. Gráfica típica de refinamiento Rietveld de la mezcla de dióxido de titanio comercial.

En la tabla 4 se presentan los datos obtenidos en el refinamiento Rietveld de la mezcla del  $\text{TiO}_2$ .

Tabla 4. Datos obtenidos en el refinamiento Rietveld de la mezcla de  $\text{TiO}_2$ .

Nombre del Mineral	Fórmula	Valor del parámetro refinado
Anatasa	$\text{TiO}_2$	a = 3.786 (Å)
		b = 3.786 (Å)
		c = 9.540 (Å)
		Tamaño promedio de cristal 224.5 Å
		Microdeformación 24.8 %
		% en peso 65.7
Rutilo	$\text{TiO}_2$	a = 4.594 (Å)
		b = 4.594 (Å)
		c = 2.959 (Å)
		Tamaño promedio de cristal 318.5 Å
		Microdeformación 9.54 %
		% en peso 34.3

### 3.2 Refinamiento de una muestra de NaCl y KCl

En la figura 6 se observan las fases cristalinas presentes en la muestra, en la cual se puede apreciar la presencia del mineral Halite con fórmula NaCl y tarjeta de identificación JCPDS 05-0628 y el mineral Silvita con fórmula KCl y tarjeta de identificación JCPDS 41-1476.

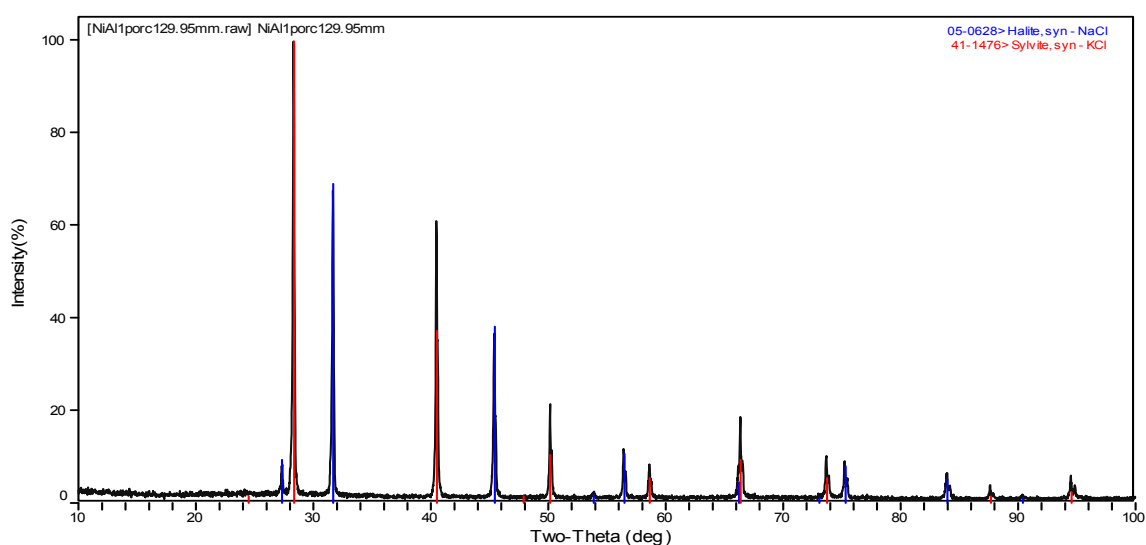


Figura 6. Identificación de las fases cristalinas del material.

A continuación se presentan los datos cristalográficos de la halite. Fórmula química: NaCl; Estructura cristalina: Cubica; Grupo espacial:  $Fm\bar{3}m$  (225); Parámetros de red:  $a = b = c = 5.647 \text{ \AA}$ ; el ángulo entre ejes:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  y el número de moléculas en la celda unitaria es  $Z = 4$ . Las posiciones de los átomos en la celda unitaria se observan en la tabla 5.

Tabla 5. Posiciones de los átomos del NaCl en la celda unitaria.

Atomo	Sitio	x	y	z
Na	4a	0.00	0.00	0.00
Cl	4b	0.50	0.50	0.50



Los datos cristalográficos de la Silvita son: fórmula química KCl; Estructura cristalina: Cubica; Grupo espacial:  $Fm\bar{3}m$  (225); Parámetros de red:  $a = b = c = 6.29 \text{ \AA}$ ; el ángulo entre ejes:  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; el número de moléculas en la celda unitaria:  $Z = 4$ . La posición de los átomos en la celda unitaria se muestra en la tabla 6.

Tabla 6 Posiciones de los átomos del KCl en la celda unitaria.

Atomo	Sitio	x	y	z
K	4a	0.00	0.00	0.00
Cl	4b	0.50	0.50	0.50

Para realizar el refinamiento de la muestra analizada se utilizó el modelo inicial que se presenta en el archivo \*.PCR descrito en el apéndice A3 y los datos obtenidos en la medición en un archivo \*.dat. En la figura 7 se muestra la gráfica de refinamiento de la mezcla de los minerales silvita y halite. En color rojo se puede apreciar el difractograma que se obtiene experimentalmente, en color azul el difractograma calculado con el modelo propuesto y en color magenta la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado. Las posiciones de Bragg se encuentran en color negro. Los valores de residuos obtenidos en el refinamiento de las fases cristalográficas son:  $R_{WP} = 27.6$ ,  $R_e = 22.4$ ,  $\chi^2 = 1.51$ , el  $R_B$  para la fase cristalográfica halite fue de 5.29 y para la fase cristalográfica silvita de 3.81. Los valores en el residuo nos están indicando la presencia de impurezas en el material que no fueron contemplados en el refinamiento. En la tabla 7 se muestran los datos obtenidos en el refinamiento.

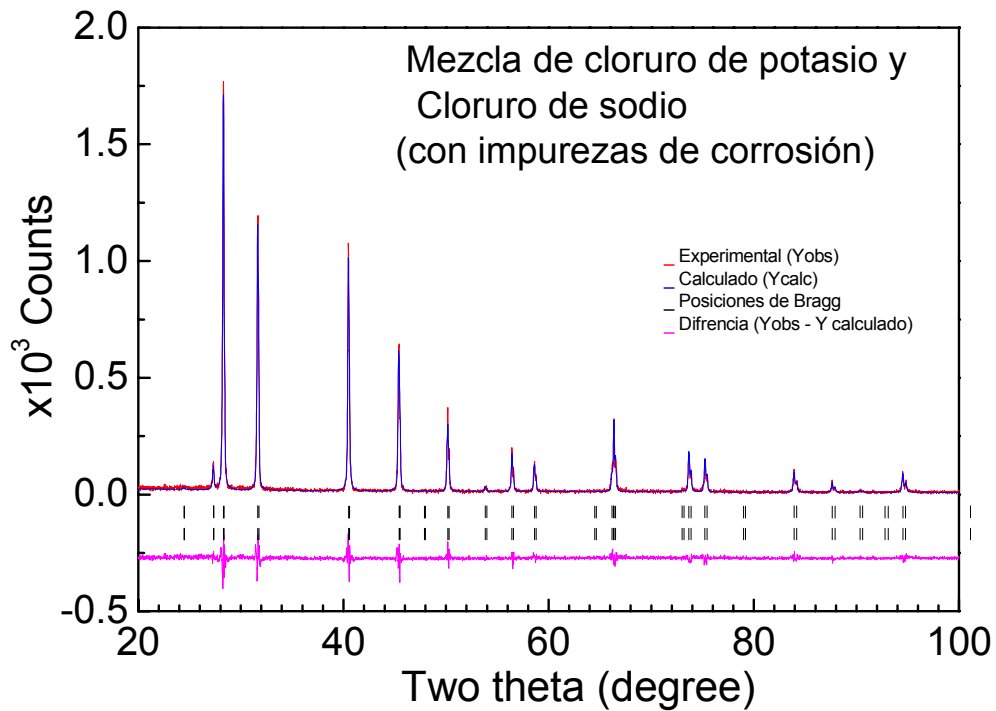


Figura 7. Gráfica típica Rietveld de la mezcla cloruro de sodio y cloruro de potasio.

Tabla 7 Datos obtenidos en el refinamiento Rietveld de la muestra NaCl y KCl

Nombre del Mineral	Fórmula	Valor del parámetro refinado
Halite	NaCl	a = 5.642 Å
		b = 5.642 Å
		c = 5.642 Å
		Tamaño promedio de cristal 828 (57) Å
		Microdeformación 6.076 % de deformación en todas las direcciones
		% en peso 46.26
Silvite	KCl	a = 6.292 Å
		b = 6.292 Å
		c = 6.292 Å
		Tamaño promedio de cristal 832.36 (25)
		Microdeformación 4.81 % de deformación en todas las direcciones
		% en peso 53.74

## Conclusiones

Durante este trabajo se ha presentado una breve introducción del método Rietveld, el cual es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas. Para su empleo se toma en cuenta la función instrumental del equipo y un modelo inicial de la fase cristalográfica a refinar.

Mediante el Refinamiento Rietveld de los datos obtenidos en la medición del hexaboruro de lantano con el difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200, se obtuvo la función instrumental del equipo de rayos-X según Caglioti:

$$H_k = (0.0090 \tan^2 \theta - 0.01244 \tan \theta + 0.004461)^{1/2}.$$

Con el método Rietveld fue posible llevar a cabo el refinamiento de muestras en forma de polvo tales como la mezcla de dióxido de titanio comercial y la mezcla de cloruro de potasio y cloruro de sodio, en las cuales se obtuvo el refinamiento de coordenadas de átomos en la estructura cristalina, la cuantificación de las fases cristalinas presentes en las muestras analizadas, el refinamiento de los parámetros de red, el tamaño de cristal promedio y el porcentaje de microdeformación.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos con el método Rietveld no fueron corroborados con otra técnica de caracterización tal como microscopía electrónica de barrido o de transmisión, infrarrojo, etc. debido a que únicamente se utilizaron como muestras de prueba para dar a conocer la utilidad del método al personal del DMS del CIE.

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas que podría ser utilizado en la caracterización de películas policristalinas, en las cuales se presenta la superposición de picos de difracción de diferentes fases cristalográficas que dificultan su identificación.

## Bibliografía

1. R. A. Young, The Rietveld Method, Internacional Union Crystallography, Oxford Science Publications, 1995.
2. J. Rodríguez-Carbajal, An introduction to the program Fullprof 2000 (version July 2001).
3. R. A. Young and D. B. Wiles, Profile Shape Functions in Rietveld Refinements, J. Appl. Cryst. (1982). 15, 430-438.
4. F. Cruz Gandarilla, G. Cabañas Moreno, M. Ortega Aviles, Aplicaciones de la difracción de rayos-X a materiales policristalinos, Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C.
5. L.B. McCusker, R. V. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, Rietveld refinements guidelines, J. Appl. Cryst. (1999), 32, 36-50.

# Apéndice A1

Archivo \*.PCR empleado en el refinamiento del LaB<sub>6</sub>

```
COMM 7/02/07 LaB6
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 12.21
! Files => DAT-file: LaB6Ene07, PCR-file: LaB6Ene07
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 7 1 -3 0 0 0 0 0 0 1 0 1 0 0 0 0 0 0
!
!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  2 2 1 0 2 0 4 0 0 1 0 1 1 0 4 0 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  1.540600 1.544200 0.4997 20.000 20.0000 0.7998 0.0000 110.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  1 0.00 0.30 0.30 0.30 0.30 20.0000 0.02000 125.0000 0.000 0.000
!
!
  1 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.0000 0.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
  0.000 0.00000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
  0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
  0.000 0.000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
  0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 4.89
!-----
LaB6 (221 ) cúbica
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf lsy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  2 0 0 2.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 159.760 0 7 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
  5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0
!
P m 3 m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
La LA 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.02083 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
B B 0.19733 0.50000 0.50000 0.00000 0.12500000 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  0.18644E-01 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
```

```

!   U       V       W       X       Y       GauSiz LorSiz Size-Model
    0.00000 -0.01263 0.004014 0.00000 0.00000 0.000000 0.000000 0
    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000    0.000
!   a       b       c       alpha    beta       gamma    #Cell Info
    4.156916 4.156916 4.156916 90.000000 90.000000 90.000000
    0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
! Pref1    Pref2    Asy1    Asy2    Asy3    Asy4    S_L    D_L
    0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
    20.000   125.000

```

## B. Descripción de algunos de los parámetros del archivo \*.PCR

Job = 0 Se ajusta el patrón de difracción

Npr = Función que se utiliza para modelar el perfil de la fase cristalográfica

Nph = Número de fases cristalográficas presentes

Nex = Número de regiones excluidas

Nsc = Correcciones al factor de dispersión

Nor = Función de textura utilizada

Lambda1 y lambda2 = longitudes de onda del ánodo utilizado.

Ratio = Cociente de intensidades  $K\alpha_2/K\alpha_1$

BKpos = Corrección del polinomio del fondo

Cthm = Factor del monocromador  $\cos(2\theta)$ . Grafito (002)

AsyLim = Angulo hasta el cual se aplicará la corrección de asimetría

NCY= Número de ciclos

Eps = Controla los valores mínimos de Sy

Sento = Angulo a partir del cual el haz se encuentra dentro de la muestra.

Zero = cero del equipo

Nat = Número de átomos diferentes en la unidad asimétrica

Pr1, Pr2, Pr3 = hkl dirección en donde la textura es fundamental.

ATZ =  $(Z \cdot PM/t)$ , Z = número de moléculas en la celda unitaria, PM, peso molecular de la fórmula química, t = factor de Brisnel, si el tamaño de cristal es pequeño  $\sim 1 \mu\text{m} = 1$ .

Biso = factor térmico isotropico de cada átomo.

Occ =  $(g \cdot Ms/M)$ , g es la probabilidad de ocupar el sitio, Ms es la multiplicidad del sitio, Multiplicidad general del grupo. Para el La  $g=1$ ,  $Ms=1$  y  $M = 48$ .

## Apéndice A2

Archivo \*.PCR empleado en el refinamiento de la mezcla de dióxido de titanio comercial

```
COMM 8-03-07 TiO2P25
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.699
! Files => DAT-file: TiO2P25, PCR-file: TiO2P25
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 7 2 -3 0 0 0 0 0 0 1 1 1 0 0 0 0 0 0
!
! Resolution file for Pattern# 1
Rigaku.irf
!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  2 2 1 0 2 0 4 0 0 1 0 1 1 0 4 0 1
!
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
1.540600 1.544200 0.4997 5.000 15.0000 0.7998 0.0000 90.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  5 0.00 0.30 0.30 0.30 0.30 20.0000 0.020000 100.0000 0.000 0.000
!
!
  1 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
0.00101 21.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
10.361 -0.68097 0.19823E-01-0.60088E-05 0.0000 0.0000
 31.000 41.000 51.000 61.000 0.000 0.000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 7.25
!-----
Anatasa (141) !
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf lsy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  2 0 0 1.0 1.0 0.0 0 0 0 0 0 319.6 0 7 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
  5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0
!
! 41/A M D <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
Ti Ti 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.12500 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 121.00 0.00
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.00000 0.00000 0.17750 0.00000 0.25000 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 121.00 0.00
 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.28456E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
 11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
```

```

!   U   V   W   X   Y   GauSiz  LorSiz Size-Model
  0.096737 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 21
  81.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   a   b   c   alpha  beta  gamma  #Cell Info
  3.78000 3.780000 9.5100000 90.000000 90.000000 90.000000
  61.00000 61.00000 61.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
  0.28784 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  111.01 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y44+ Y44- Y60
  9.533245 -6.267021 2.830135 1.868809 -0.168529 -0.016447
  111.00 121.00 131.00 141.00 151.00 161.00
! Y64+ Y64-+
  -0.343838 1.652227
  171.00 181.00
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 7.25
!-----
Rutilo (136) !
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf lsy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  2 0 0 1.0 1.0 0.0 0 0 0 0 0 159.8 0 7 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
  5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0
!
P 42/M N M <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z BisO Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
Ti Ti 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.12500 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 121.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.30300 0.30300 0.00000 0.00000 0.25000 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 121.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  0.28456E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   U   V   W   X   Y   GauSiz  LorSiz Size-Model
  0.096737 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 21
  81.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   a   b   c   alpha  beta  gamma  #Cell Info
  4.59000 4.590000 2.9500000 90.000000 90.000000 90.000000
  61.00000 61.00000 61.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
  0.28784 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  111.01 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Y00 Y20 Y40 Y44+ Y44- Y60
  9.533245 -6.267021 2.830135 1.868809 -0.168529 -0.016447
  111.00 121.00 131.00 141.00 151.00 161.00
! Y64+ Y64-+
  -0.343838 1.652227
  171.00 181.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
  20.0 100.000

```



## Apéndice A3

Archivo \*. PCR utilizado en el refinamiento mezcla de cloruro de sodio y cloruro de potasio

```
COMM 16/03/07 Mezcla de Cloruro de sodio y cloruro de potasio
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 15.20
! Files => DAT-file: NaClKCl, PCR-file: NaClKCl
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 7 2 -3 0 0 0 0 0 0 1 1 1 0 0 0 0 0 0
!
! Resolution file for Pattern# 1
Rigaku.IRF
!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  2 2 1 0 2 0 4 0 0 1 0 1 1 0 4 0 1
!
!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz ->Patt# 1
  1.540600 1.544200 0.4997 20.000 15.0000 0.7998 0.0000 110.00 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  5 0.00 0.30 0.30 0.30 0.30 10.0000 0.020000 100.0000 0.000 0.000
!
!
  1 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.00000 0.00 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1
  0.00000 0.000000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
  41.000 51.000 61.000 0.000 0.000 0.000
  0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.00000 0.0000
  0.000 0.000 0.000 71.000 81.000 0.000
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 17.41
!-----
Halite (225)
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  2 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 233.8 0 7 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
  5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0
!
F M -3 M <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Basis Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
Na NA 0.00000 0.0000 0.0000 0.00000 0.00000 0.02083 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Cl CL 0.50000 0.50000 0.50000 0.00000 0.02083 0 0 2 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
```

```

0.19872E-02 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 10.301505 17
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
5.600000 5.600000 5.60000 90.000000 90.000000 90.000000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! K00 K41 K61 K62 K81
10.301505 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 19.56
!-----
Silvite (225)
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt If Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
2 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 298.2 0 7 1
!
!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift
5 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0
!
F M -3 M <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
K K 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.02083 0 0 2 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Cl CL 0.50000 0.50000 0.50000 0.00000 0.02083 0 0 2 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.20687E-04 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
21.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 8.301505 17
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
6.290000 6.290000 6.290000 90.000000 90.000000 90.000000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4 S_L D_L
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! K00 K41 K61 K62 K81
8.301505 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
10.000 100.000

```