

## IX Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía

### Curso II

### Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo

CCT CONICET Bahía Blanca, 6 a 10 de noviembre de 2017

Total de horas de clase: 40

El Sistema Nacional de Rayos X dependiente de la **Secretaría de Articulación Científico Tecnológica (MINCyT)**, junto con **La Asociación Argentina de Cristalografía (AACr)** y la **Unión Internacional de Cristalografía (IUCr)**, convocan a participar del curso “Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo”.

El curso forma parte de la **IX Escuela de la AACr** a realizarse en Bahía Blanca y será organizado por **UAT - CCT Conicet Bahía Blanca** y **Dpto de Química** de la **Universidad Nacional del Sur**.

#### **Profesores:**

Conconi, Susana (CETMIC, Argentina)

Furlán Ferreira, Fabio (Universidad Federal de ABC, Brasil)

Lamas, Diego (CONICET-UNSAM, Argentina)

Vega, Daniel (CNEA, Argentina)

**Coordinación local:** Dailoff, Marta (CCT CONICET Bahía Blanca, Argentina).

**Objetivo:** Introducir al alumno en la técnica de difracción de rayos X de polvos, incluyendo tanto los fundamentos como los aspectos experimentales y de análisis de datos más importantes. Se presentarán diversos ejemplos para mostrar el empleo de esta técnica en aplicaciones habituales como análisis cualitativo, refinamiento de estructura por el método de Rietveld, determinación del tamaño medio de cristalita, etc. Además, se presentarán aspectos más avanzados, como experimentos con radiación sincrotrón y determinación de estructura cristalina a partir de datos de difracción de polvo.

#### **Dirigido a:**

Graduados universitarios de física, geología, arqueología, ingeniería, biología, química, bioquímica, agronomía u otra carrera que necesite de esta técnica para llevar a cabo trabajos de investigación.

CUPO: Cuarenta (40). Ocho (8) alumnos pertenecientes a universidades e instituciones educativas locales, dieciséis (16) pertenecientes a instituciones del resto del país y dieciséis (16) pertenecientes universidades extranjeras.

Nota: Si las ocho (8) vacantes para alumnos pertenecientes a universidades e instituciones públicas o privadas locales no fuesen cubiertas podrán cubrirse con alumnos del resto del país.

Se otorgarán ayudas económicas a los alumnos externos argentinos a través de SNRX y a los alumnos extranjeros a través de IUCr. De ser necesario se seleccionará a los postulantes cuyas tareas y responsabilidades por situación de revista estén más cerca de los objetivos del curso.

**Inscripciones:** Los alumnos interesados deberán llenar la planilla de inscripción que se encuentra en la pag. <http://www.aacr2017.bahiablanca-conicet.gob.ar/> y enviarla la dirección de mail de contacto [aacr2017@bahiablanca-conicet.gob.ar](mailto:aacr2017@bahiablanca-conicet.gob.ar) asunto: Escuela:

Los alumnos inscriptos en la Escuela que soliciten una beca deberán enviar la siguiente información:

- planilla de inscripción,
- un Curriculum Vitae (2 páginas, pdf),
- los certificados analíticos de la carrera de grado y posgrado en curso (pdf),
- una carta de recomendación (pdf) de un profesor/investigador.

FECHA LÍMITE PARA POSTULARSE: **30 de agosto de 2017.** Se informará si están aceptados el día 10 de septiembre de 2017.

### Programa:

#### **Introducción a los métodos de difracción de polvo y usos (clase teórica)**

Propiedades de los Rayos X. Producción de Rayos X. Tubos sellados, ánodos rotatorios y fuentes de sincrotrón. Detección de la radiación. Introducción a la difracción de rayos X de polvo. Instrumentación. La difracción de rayos X y su utilidad como técnica analítica. Análisis de difractogramas. Modelado del perfil. Determinación de sus características más relevantes: Radiación de fondo, posición de los máximos de difracción, intensidades relativas y anchura de los máximos. Factores que afectan esas determinaciones: alineación, divergencia axial, transparencia de la muestra, etc. Extracción de  $d$ 's a partir de  $2\theta$ 's. Idea intuitiva del difractograma como huella digital de un compuesto. Identificación de fases cristalinas. Uso de Bases de Datos. Ejemplos de aplicaciones.

#### **Simetría Cristalográfica (clase teórica)**

Introducción a las redes, vectores translación, parámetros de red, celdas elementales, simetría de redes, coordenadas atómicas, ejemplos de estructuras simples. Planos cristalinos, ley de los índices racionales, índices de Miller, direcciones, familias de planos y el espaciado interplanar: índices de Bragg, la red recíproca y algunas de sus propiedades. Elementos de simetría puntual: centro de inversión, plano especular, ejes de rotación, ejes de inversión, notación, combinación de elementos, los grupos puntuales. Elementos de simetría con traslación: planos con deslizamiento, ejes rototranslacionales. Redes de Bravais, sistemas cristalinos, grupos espaciales, representación, símbolos y notación. Lectura de tablas e interpretación, la unidad

asimétrica, relación entre  $V$ ,  $Z$  y  $\rho$ , derivación de las coordenadas atómicas, las posiciones especiales, ejemplos y aplicaciones.

#### **Fundamentos de difracción de polvo y aspectos experimentales (clase teórica)**

La muestra: fuentes de errores, cantidad de cristalitos contribuyendo al proceso de difracción, orientación al azar y orientación preferencial. El instrumento: los rayos X, difractómetros (diferentes geometrías), filtros y monocromadores, fuentes de error instrumental. La colección de datos: estrategias, barrido continuo y por pasos (tiempo de conteo y ancho de paso), observaciones independientes. Ejemplos con diferentes condiciones experimentales.

#### **Indexación de patrones de difracción de polvo (clase teórica y clase práctica)**

Relaciones básicas. Formas cuadráticas. El problema de indexar, figuras de mérito. Indexado manual. El problema de una "zona" dominante (eje de zona). Ambigüedades geométricas. Errores en las mediciones. Programas de indexado: ITO, DICVOL y TREOR. Implementación en plataformas WinPlotr y Crysfire. Checkcell. Necesidad de usar más de un programa. Cuadrados mínimos aplicados al refinamiento de los parámetros de celda. Ejemplos de indexado de diferentes difractogramas.

#### **Identificación de compuestos y bases de datos de difracción de polvo (clase práctica)**

Programas para procesamiento de difractogramas. Identificación de fases cristalinas. Uso de bases de datos. Análisis de muestras de diversa naturaleza. Ejemplos de materiales usados en diversas aplicaciones industriales.

#### **Consideraciones de intensidad (clase teórica y clase práctica)**

El factor de forma atómico. El factor de estructura y su cálculo. El problema de las fases: relación entre factor de estructura e intensidad, relación entre fases y coordenadas atómicas, cálculo de densidad electrónica. Geometría de la difracción en el espacio recíproco. La red recíproca, simetrías en la distribución de intensidades: grupos de Laue. Intensidades absolutas y relativas. Extinción primaria y secundaria. Factores que afectan la intensidad: factor de Lorentz (parámetros de velocidad), factor de polarización, factor de temperatura, factor de absorción, multiplicidad. Ejemplos de cálculos de intensidades de algunas estructuras y factores que la afectan. Geometría de Bragg-Brentano. Aberraciones instrumentales: la ranura de recepción.

Práctica de cálculo de factores de estructura de modelos estructurales sencillos utilizando planilla de cálculo. Determinación de intensidades. Observación de extinciones sistemáticas.

#### **El método de Rietveld (clase teórica y clase práctica)**

Fundamentos del método de Rietveld. Breve introducción al formalismo matemático del método. Posibilidades y limitaciones de la aplicación del método de Rietveld. Indicaciones para la colección de datos, selección del instrumento y preparación de muestras. Modelado de la forma de perfil de picos: distintas formas funcionales y refinamiento de parámetros de perfil. Definición de FWHM. Colección de datos en el laboratorio: selección de paso y tiempo de conteo. Descripción de los parámetros globales y de cada fase incluidos en el refinamiento. Control del refinamiento: factor de escala. Modelado del fondo. Corrimiento de cero. Refinamiento de parámetros estructurales. Modelado de la orientación preferencial. Interpretación de los factores de acuerdo. Criterios de ajuste. Problemas comunes. Ejemplos de aplicación y uso de programas FullProf y GSAS.

### **Análisis cuantitativo (clase teórica y clase práctica)**

Fundamentos del análisis cuantitativo de fases por difracción de rayos X. Factores que lo afectan: absorción, orientación preferencial, superposición de picos. Métodos que utilizan la Intensidad Integrada (Estándar Interno, dopado, RIR). Métodos que utilizan el perfil completo de difracción (Rietveld). Cuantificación de fase no cristalina. Problemas comunes. Ejemplos de aplicación.

### **Análisis del ensanchamiento de pico: tamaño de cristalita y microdeformaciones (clase teórica y clase práctica)**

Influencia del tamaño de cristal finito en el ancho de los picos de Bragg: Ecuación de Scherrer. Influencia de las microdeformaciones. Método de un único pico. Método de Williamson-Hall. Método de Warren-Averbach. Funciones para el ajuste del perfil de los picos. Deconvolución del ancho debido a la muestra y el ancho instrumental. Patrones para la determinación del ancho instrumental. Empleo del método de Rietveld para el análisis de ensanchamiento de pico. Aplicaciones a nanomateriales. Ejemplos.

### **Difracción de rayos X de polvo con radiación sincrotrón: Aplicaciones avanzadas (clase teórica)**

Facilidades de radiación sincrotrón: breve introducción. Características habituales de las estaciones experimentales de difracción de polvos. Ventajas del empleo de la radiación sincrotrón para la difracción de polvos. Ejemplos de estudios in situ de transiciones de fases. Experimentos de alta resolución. Difracción resonante.

### **Introducción a la determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvo (clase teórica)**

Introducción a la determinación de estructuras cristalinas usando datos de difracción de polvo. Ejemplo de uso del programa DASH. Algunos ejemplos de estructuras determinadas usando datos de difracción de polvo de alta resolución.

### **Bibliografía**

- C. Giacovazzo, Fundamentals of Crystallography, 3th Ed., IUCr Text on Crystallography, Oxford Science Publications, UK, 2011.
- V. Pecharsky, P. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2nd. Ed., Springer, 2008.
- H. P. Klug, L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford University Press, 1995.
- G. Margaritondo, Elements of Synchrotron Light, Oxford University Press, 2002.
- L.S. Dent Glasser, Symmetry  
<http://www.iucr.org/education/pamphlets/13/index.html>
- M.W. Meier, Space Group Patterns  
<http://www.iucr.org/education/pamphlets/14/index.html>
- S. C. Wallwork, Introduction to the calculation of structure factors  
<http://www.iucr.org/education/pamphlets/3>