

2. Difracción de Rayos X

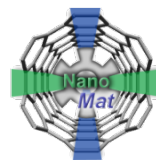
Dr. Ricardo Faccio

Centro de Análisis por Difracción de Rayos X

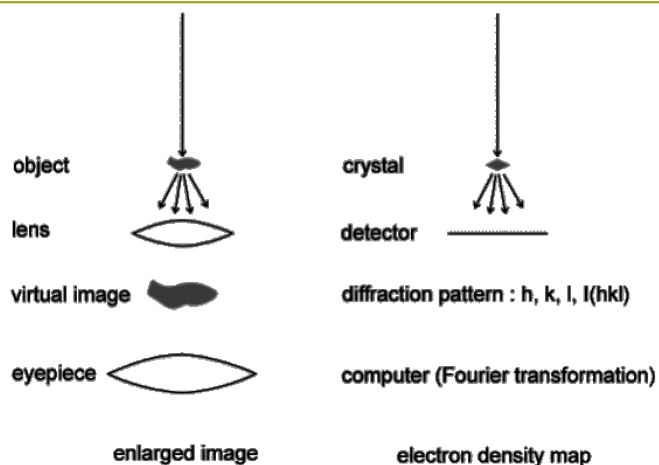
Centro NanoMat

Facultad de Química
Universidad de la República

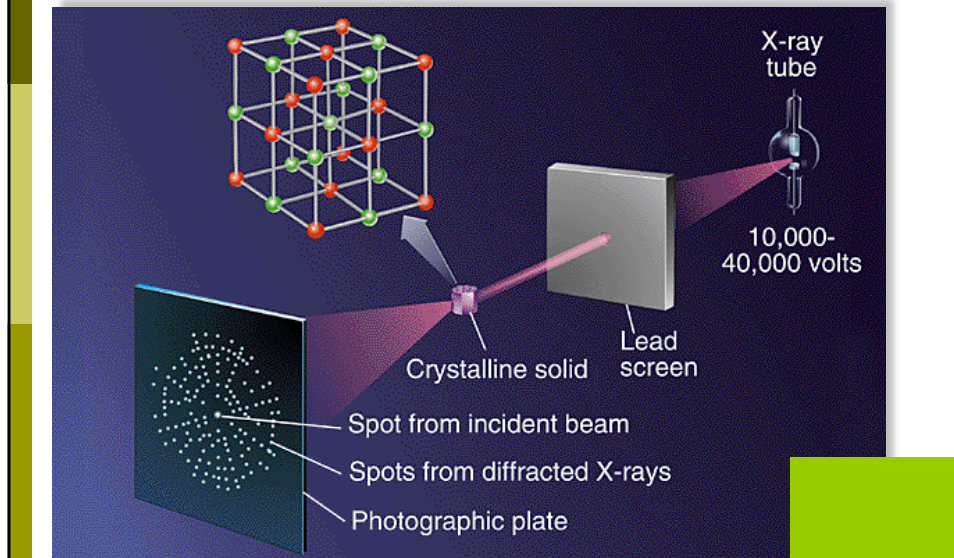
rfaccio@fq.edu.uy



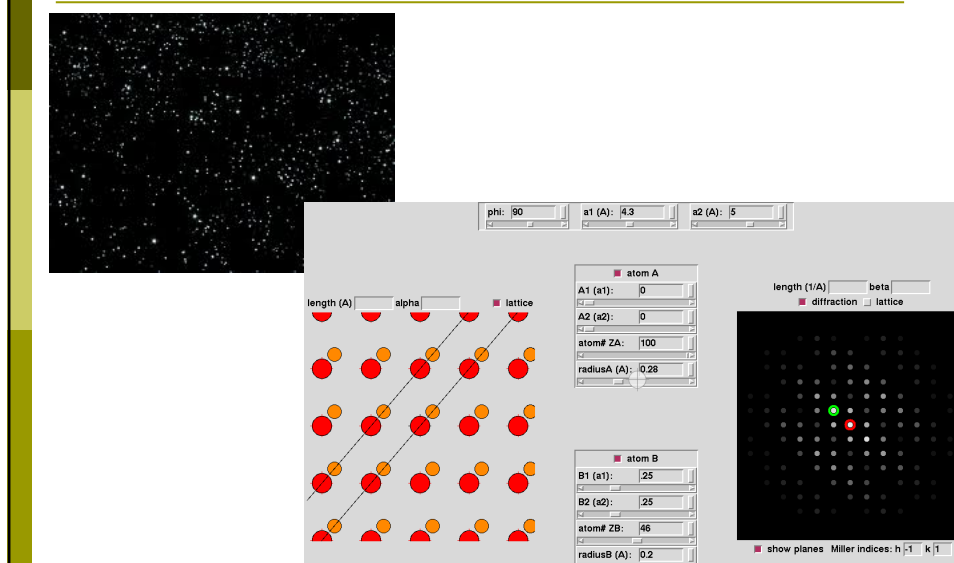
Microscopia Convencional vs Difracción de Rayos X



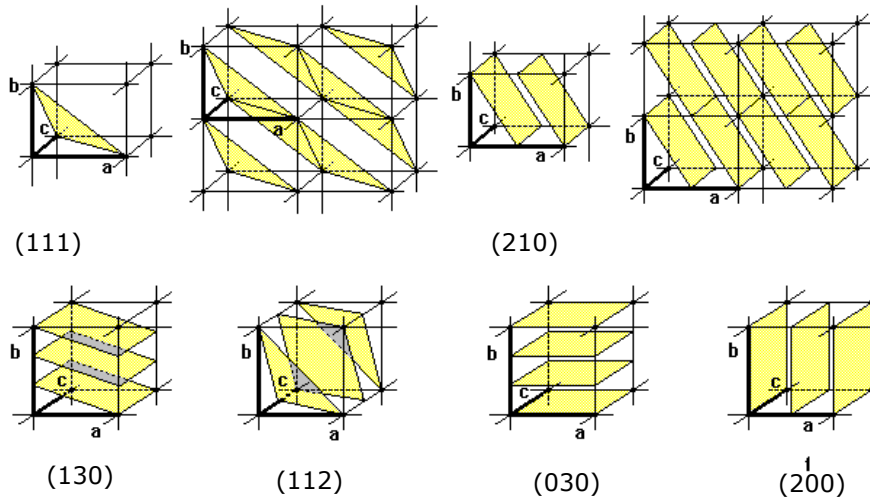
Experimento de Difracción



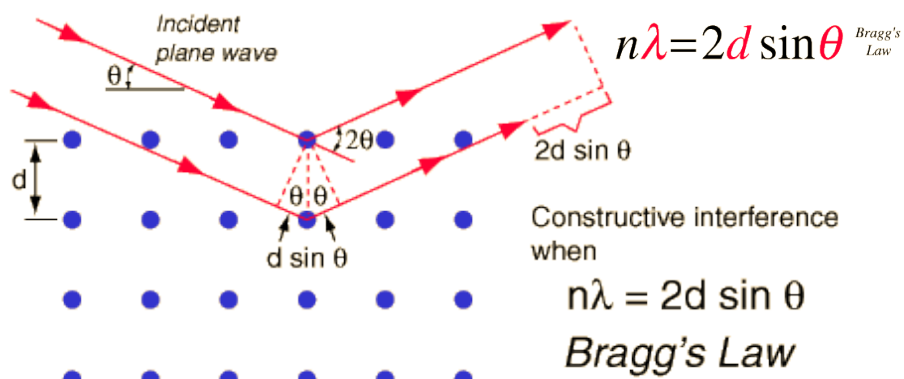
Difracción de Monocristal



Índices de Miller (hkl)

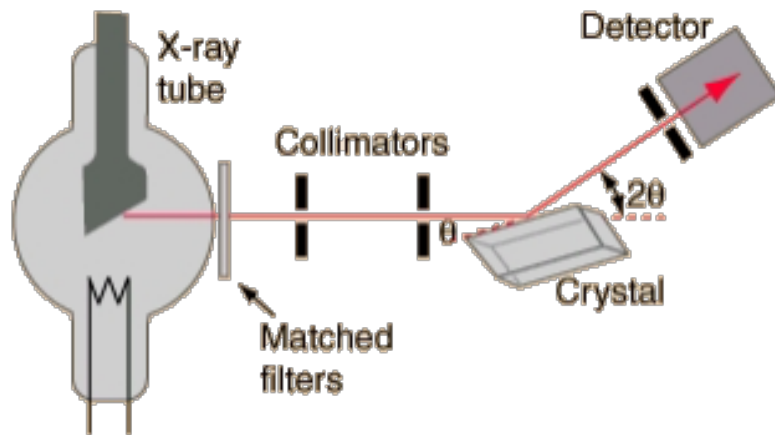


Difracción de Rayos X: Ley de Bragg

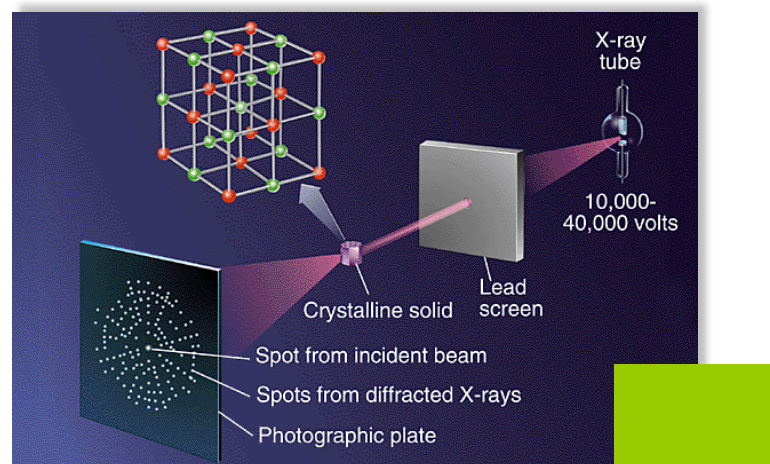


<http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/bragg/>

Experimento de Difracción



Experimento de Difracción



Difracción de Monocristal

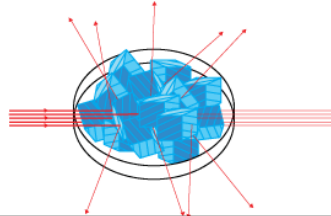


¿Qué es polvo policristalino?

- Conjunto muy numeroso (infinitos) de cristales microscópicos (infinitesimales) idénticos (esféricos) ordenados aleatoriamente.
 - Ejemplos: Azúcar impalpable, sal fina.
 - La coherencia interna en cada cristal es la propiedad a observar, por lo tanto los metales generalmente son policristalinos.

¿Qué papel juega cada cristal?

- Cada cristal en el polvo actúa de forma idéntica a un cristal único, generando su propio patrón de difracción.
- La presencia de infinidad de cristales produce superposición de patrones observándose un nuevo tipo de diagrama.
- La información contenida en el patrón de difracción es la misma, pero la superposición de muchos cristales.



Difracción de Monocristal



Difracción de Polvo



¿Qué es polvo policristalino?

- Conjunto muy numeroso (infinitos) de cristales microscópicos (infinitesimales) idénticos (esféricos) ordenados aleatoriamente.
 - Ejemplos: Azúcar impalpable, sal fina.
 - La coherencia interna en cada cristal es la propiedad a observar, por lo tanto los metales generalmente son policristalinos.

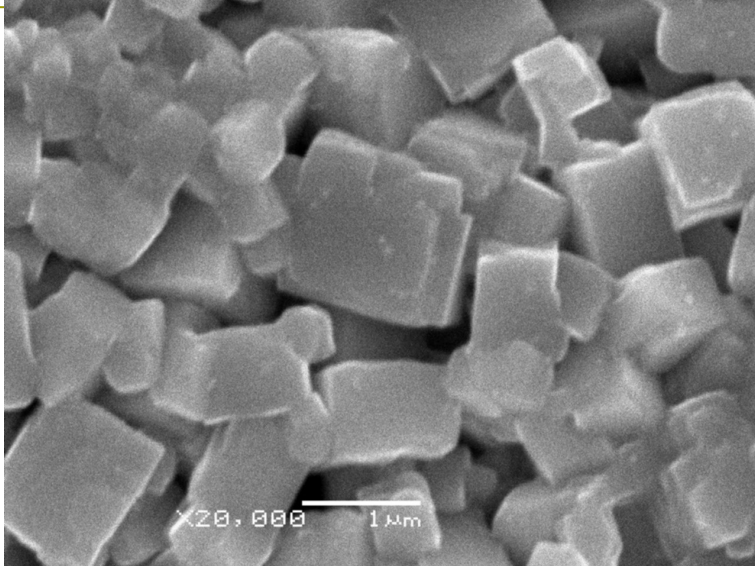
¿Cuántos cristales se necesitan?

- ▣ Consideremos que cada reflexión de Bragg tiene un ancho de 1° en θ y que queremos que haya 1 cristal en cada dirección posible del espacio:
 - Preciso 360 cristales para cubrir una dirección del espacio; 360×360 para cubrir dos y 360^3 para cubrirlo todo.
 - El mínimo número de cristales es 46.7×10^6

¿De qué tamaño deben ser?

- ▣ Densidad: 5 g/cm^3 , número: 46.7×10^6 , en 0.1 g de muestra c/cristal debe pesar: $2 \times 10^{-8} \text{ g}$. Su volumen será: $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$.
- ▣ $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 = 4 \times 10^3 \mu\text{m}^3$
- ▣ Corresponde a esferas de $10 \mu\text{m}$ de radio.
- ▣ ¿Esto es grande o chico?

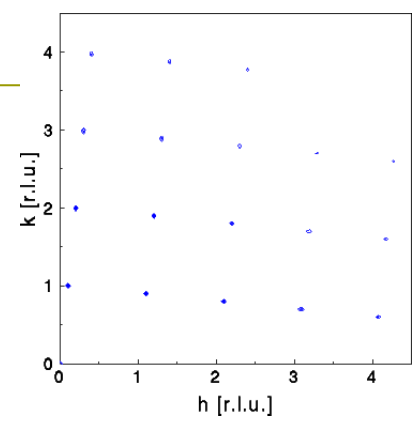
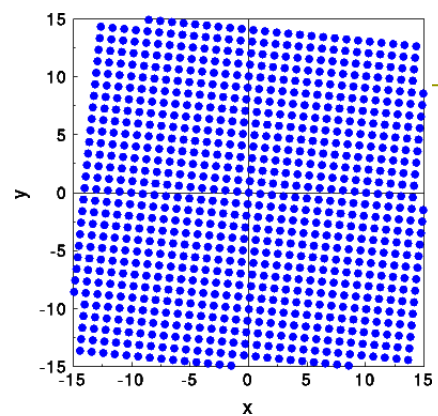
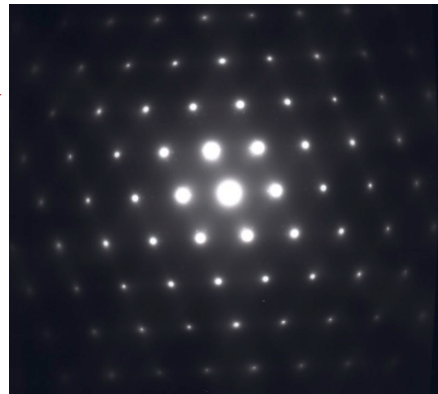
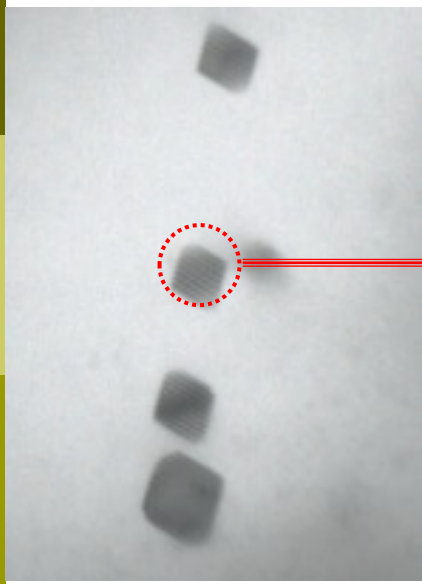
¿De qué tamaño deben ser?



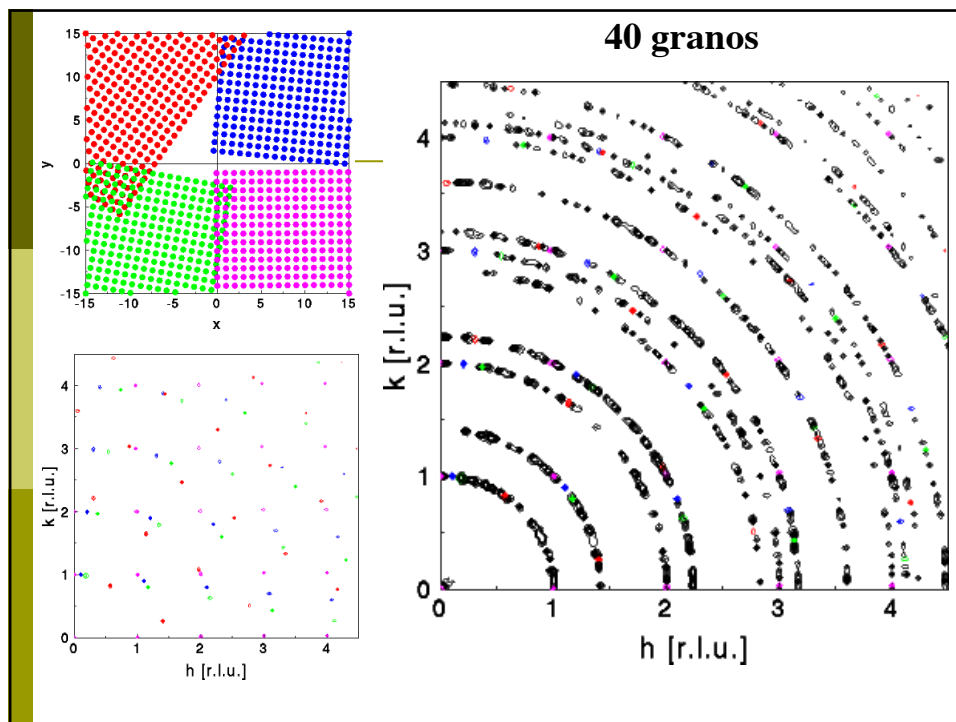
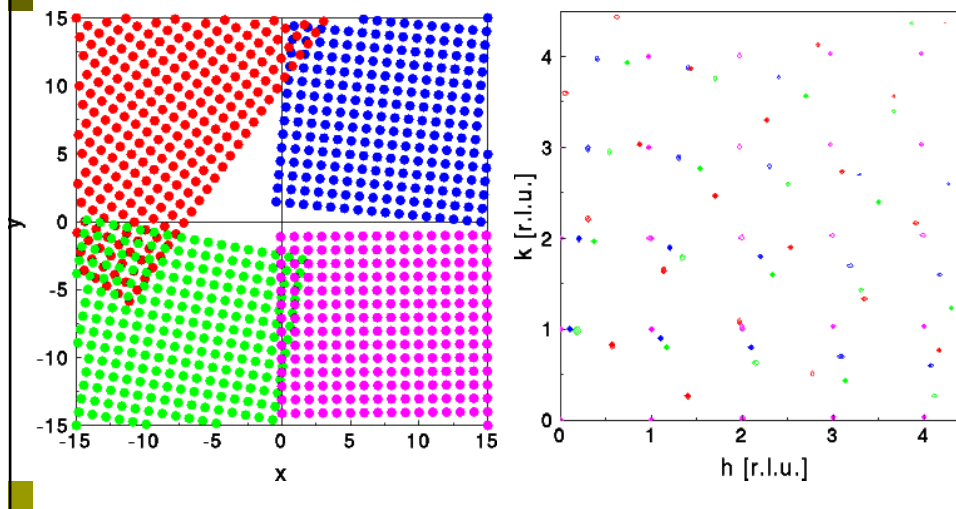
¿Qué papel juega cada cristal?

- ▣ Cada cristal en el polvo actúa de forma idéntica a un cristal único, generando su propio patrón de difracción.
- ▣ La presencia de infinitud de cristales produce superposición de patrones observándose un nuevo tipo de diagrama.
- ▣ La información contenida en el patrón de difracción es la misma, pero la superposición de muchos cristales.

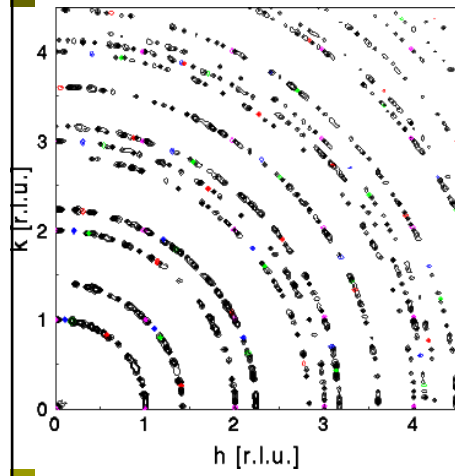
**Cada punto
corresponde a una
familia de planos
distinta del cristal.**



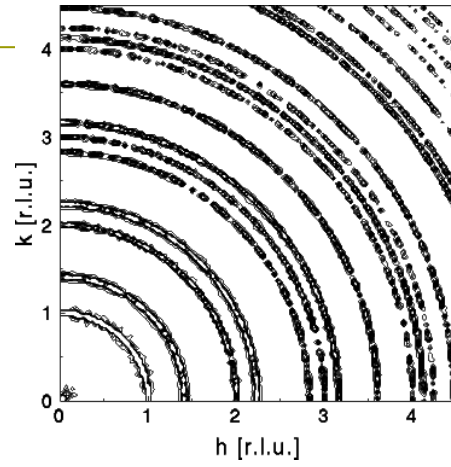
4 cristales con distinta orientación espacial difractando simultáneamente y la representación del diagrama de representación correspondiente. Los colores de los puntos indican a que cristal corresponden.



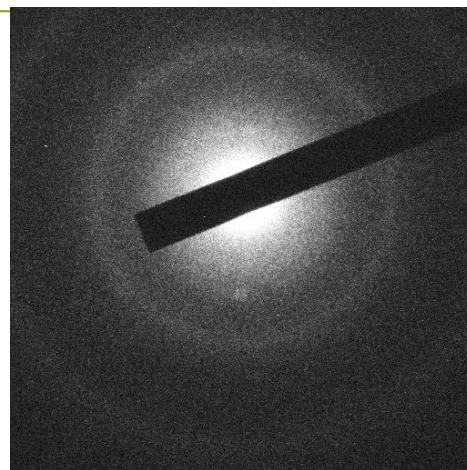
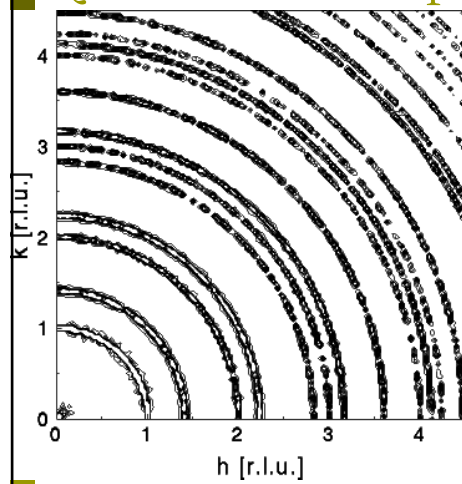
40 granos



200 granos

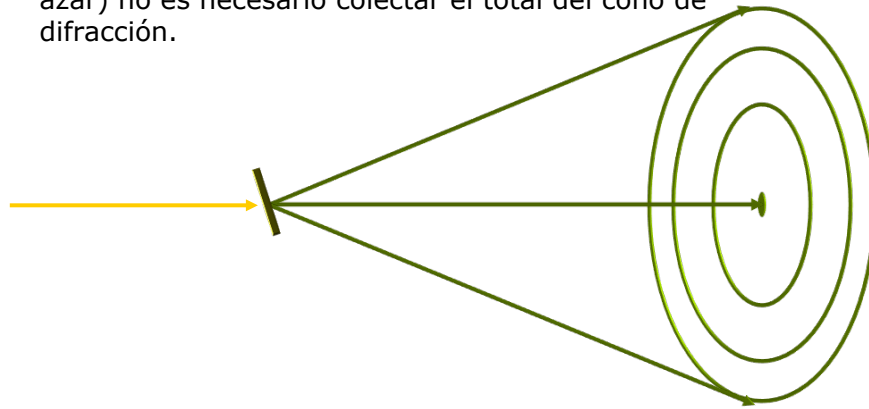


¿Cómo luce un patrón de difracción?

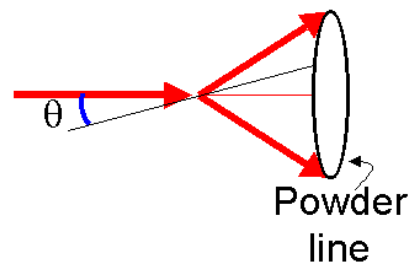
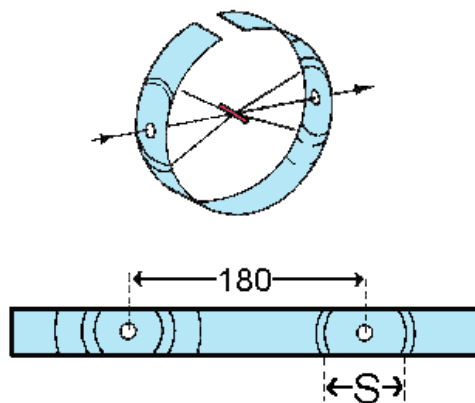


Condiciones para XRPD

- Si el polvo policristalino cumple con todas las condiciones del principio (infinitud de cristales uniformes orientados al azar) no es necesario coleccionar el total del cono de difracción.



Film – Cámara Debye Scherrer



Radio de cámara = R

$$\frac{S}{2\pi R} = \frac{4\theta}{360}$$

Difractómetro: Rigaku Ultima IV



Geometrías de Haz de Rayos X

▣ Geometría Para focalizante Bragg-Brentano

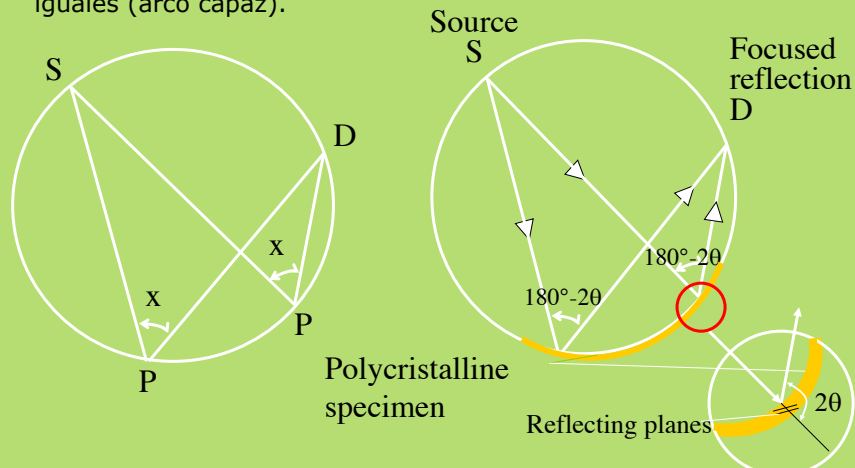


▣ Geometría de Haz paralelo, Cross-Beam-Optics CBO

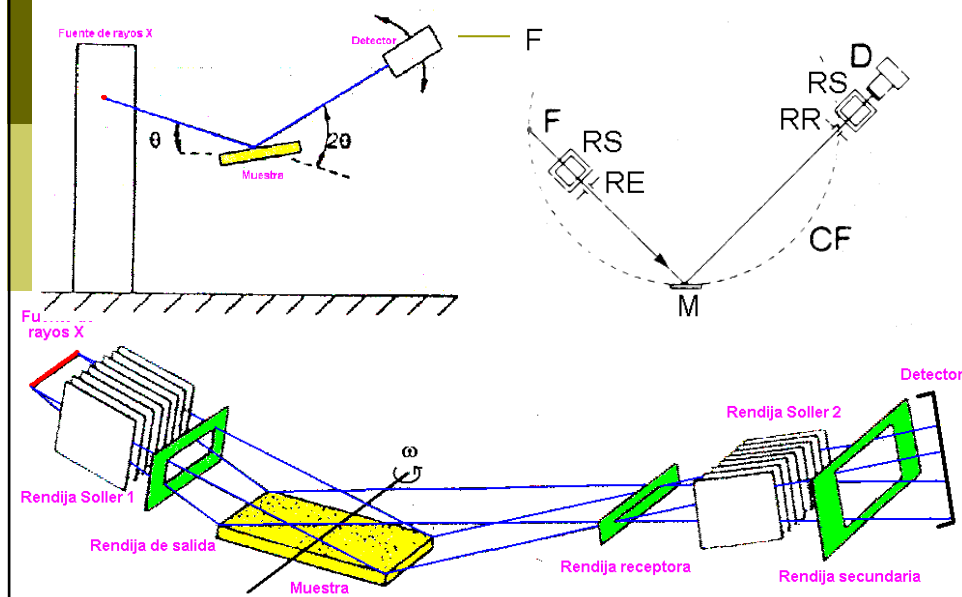


Bases geométricas de otras técnicas de colección de datos de difracción de rayos X.

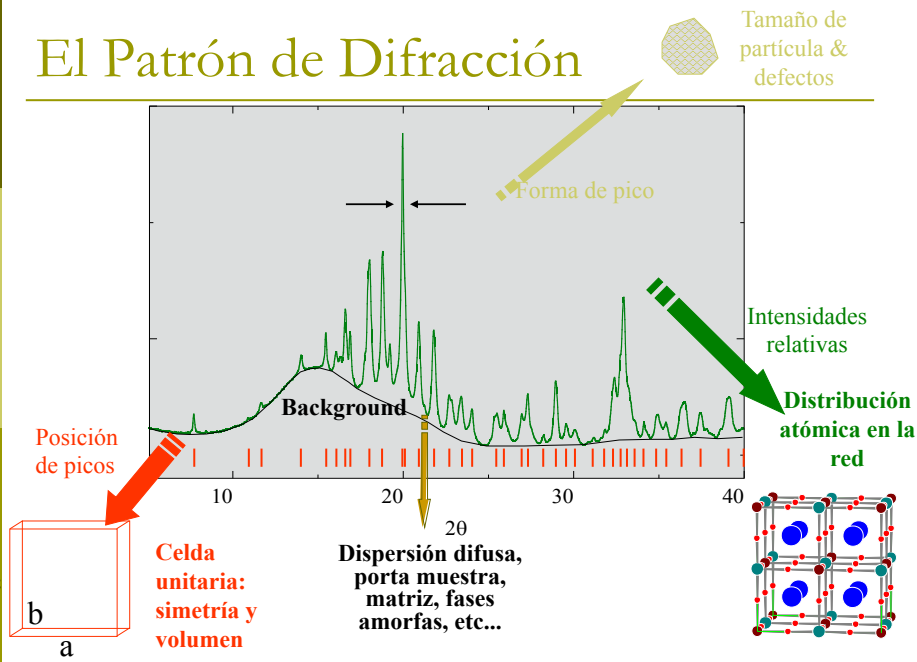
- Los ángulos formados por dos extremos de una cuerda y un punto cualquiera de la circunferencia del mismo lado de la cuerda son iguales (arco capaz).



Geometría Bragg-Brentano o para-focalizante.

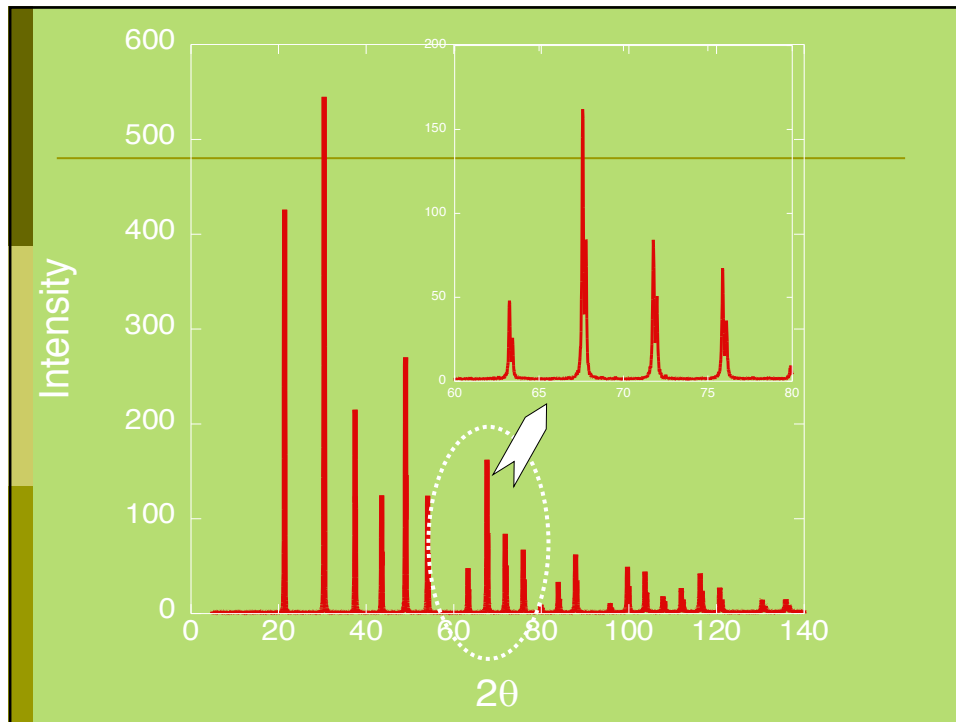


El Patrón de Difracción



Información contenida en un diagrama de difracción de polvo

- Posiciones de los picos
 - Sistema Cristalino
 - Grupo Espacial de Simetría
 - Simetría Traslacional
 - Dimensiones de la celda unidad
 - Información Cualitativa de fases
- Intensidades
 - Contenido de la Celda Unidad
 - Simetría Puntual
 - Fracción cuantitativa de fases
- Forma y ancho de picos
 - Tamaño de cristales (2-200 nm)
 - Tensiones internas no uniformes
 - Presencia de defectos de cristales (fallas de apilamiento, dislocaciones, inclusiones, gradientes de fase, etc.)

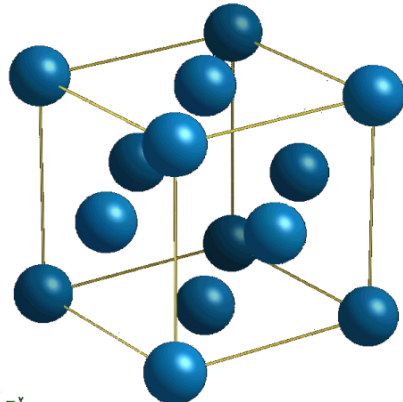


Dimensiones y contenidos de la celda (ejemplo cúbico)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$a = 4.049 \text{ \AA}$$

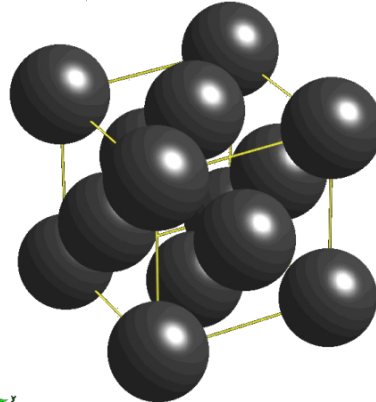
Al



$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

$$a = 3.8898 \text{ \AA}$$

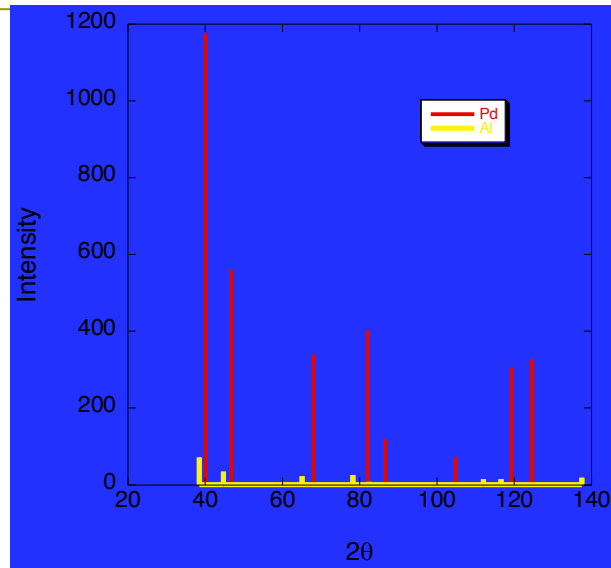
Pd



Dimensiones de la Celda Unidad

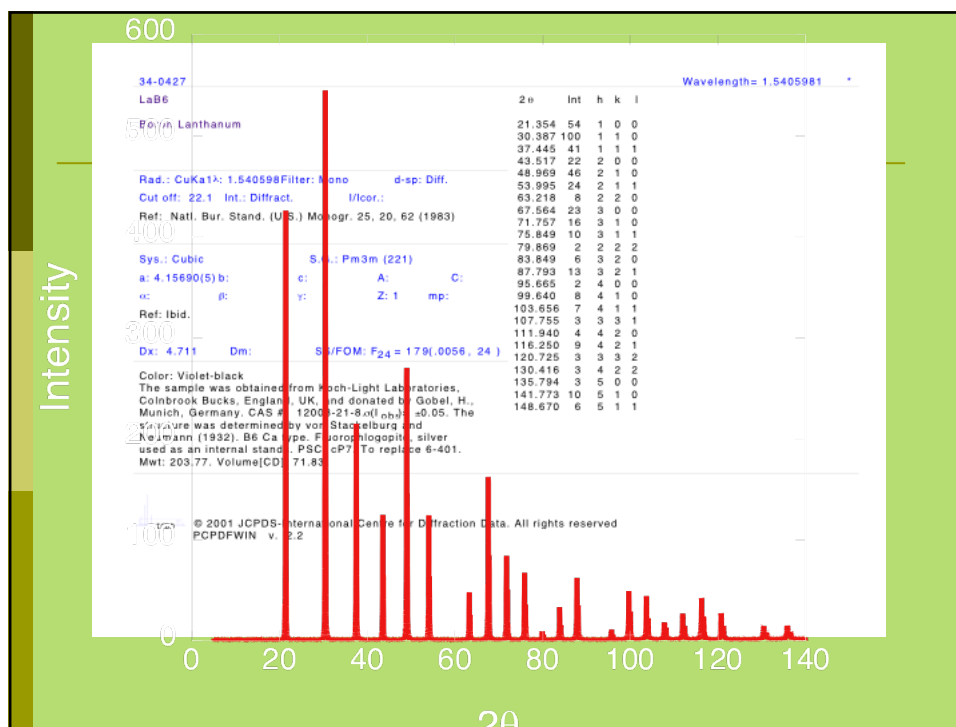
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

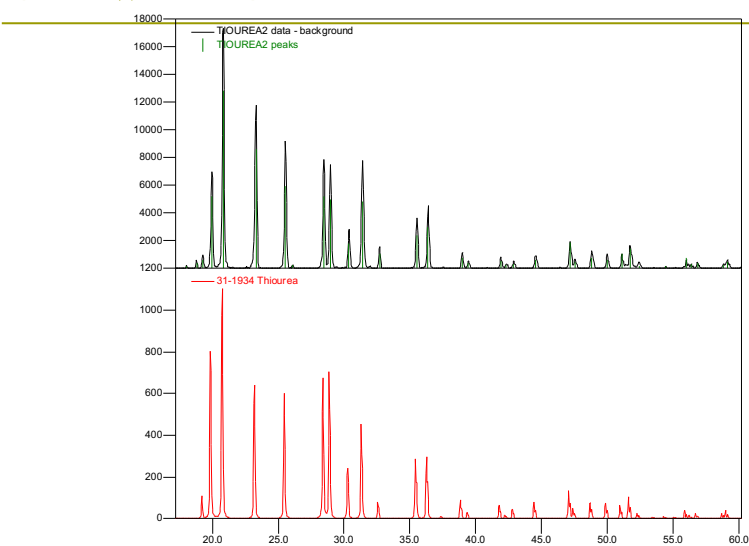


Análisis Cuantitativo

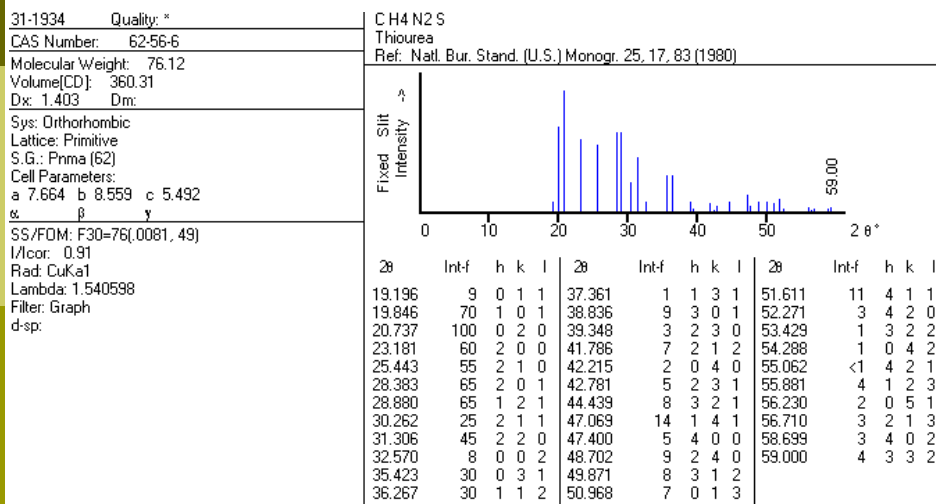
- ▣ El diagrama de difracción de polvo de una fase es "la huella digital del compuesto" y puede ser utilizado para su identificación cuali-cuantitativa.
- ▣ Algoritmos de búsqueda-ajuste son utilizados para comparar diagramas experimentales con otros almacenados en una base de datos (ICDD) de compuestos ya estudiados. $I_{100}/I_{100_corundum}$
- ▣ Puede ser utilizado para mezclas complejas de fases.
 - Standard Interno
 - Full Profile Pattern Refinement: Rietveld Method
- ▣ Puede ser utilizado para identificar polimorfos de un mismo compuesto.



Software: Search-Match



Tarjetas JPCD-ICDD

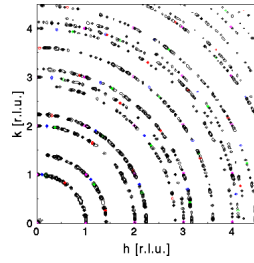


¿Qué sucede en el polvo real?

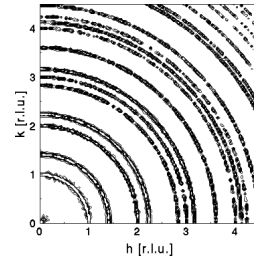
- ▣ Pueden no cumplirse una de las 3 condiciones fundamentales:
 - Orientación aleatoria de los cristales
 - ▣ Orientación Preferencial.
 - Tamaño de cristales entre 1 y 10 μm .
 - ▣ Ensanchamiento por tamaño (size-broadening)
 - ▣ Intensidad falsa de máximos (spikey peaks)
 - Forma regular de los cristales
 - ▣ Ensanchamiento anisotrópico (anisotropic-broad.)

Orientación de Granos

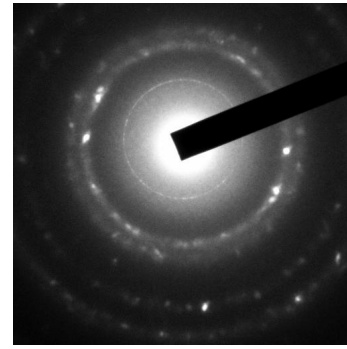
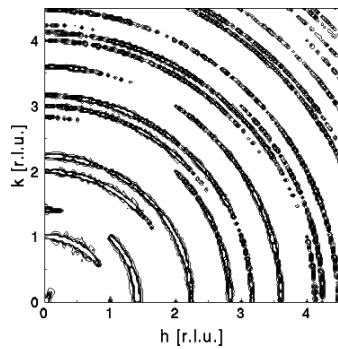
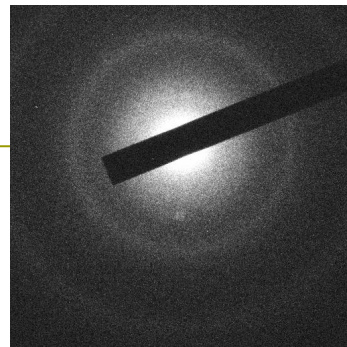
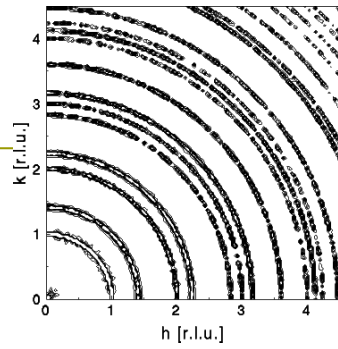
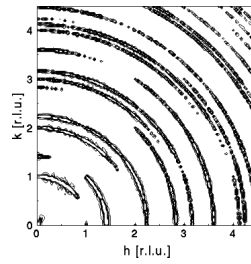
40 grains



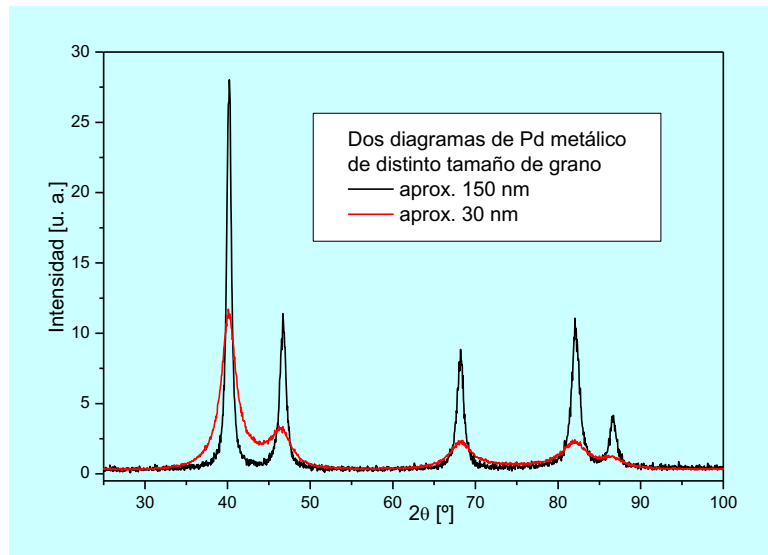
200 grains



200 grains
with preferred orientation



Ensanchamiento por tamaño de cristalita



Esanchamiento: fórmula de Scherrer

- K
 - Constante de valor entre 0.84 y 1
- β_{hkl}
 - Ancho de pico a media altura (componente Lorentziana)
- λ
 - Longitud de Onda
- Validez:
 - distancias inferiores a 200 nm
 - Considerar simetría y superposición de picos
 - Ancho instrumental del equipamiento
 - Considerar ajuste de Rietveld

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

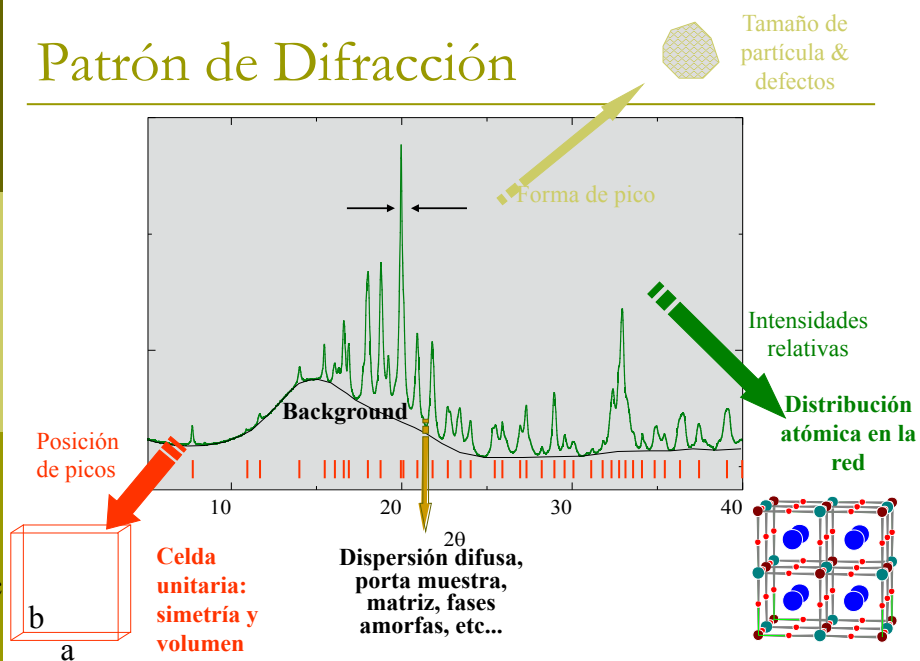
Limitaciones XRPD para la determinación estructural

- ❑ La información 3D contenida en los máximos de difracción de un monocristal están condensadas en 1D en XRPD
- ❑ Ocurre superposición exacta y casual de máximos lo que complica, la determinación de las intensidades individuales de difracción.
- ❑ La simetría cristalina puede no ser visible directamente en un diagrama de difracción.
- ❑ Efectos como orientación preferencial, tamaño de grano, ensanchamiento anisotrópico, fallas de apilamiento, u otros pueden impedir la determinación estructural.

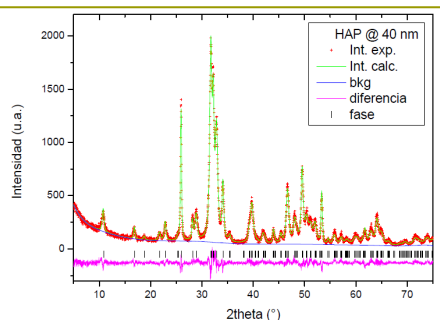
Determinación Estructural

- ❑ Indizar el diagrama de difracción para obtener el sistema cristalino y las dimensiones de la celda unidad.
- ❑ Analizar las extinciones sistemáticas para determinar el Grupo Espacial (o al menos reducir la lista de posibilidades)
- ❑ Realizar un ajuste completo de intensidades "WPPF" para obtener valores precisos de intensidades de los máximos y forma de pico de los mismos.
- ❑ Determinar un modelo inicial adecuado.
- ❑ Completar y ajustar el modelo (posiciones atómicas, factores de ocupación y temperatura, etc) al diagrama de polvo experimental (Rietveld refinement)

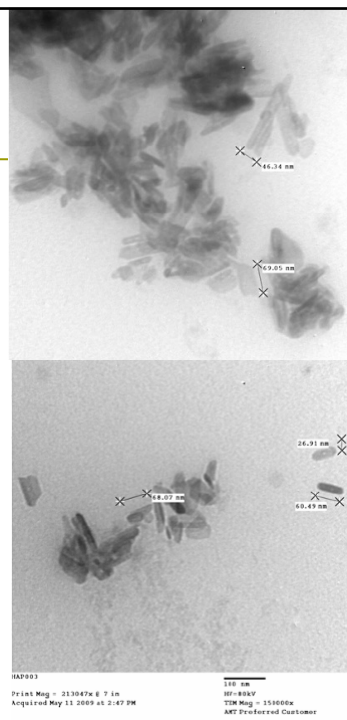
Patrón de Difracción



3. Nano-HAP

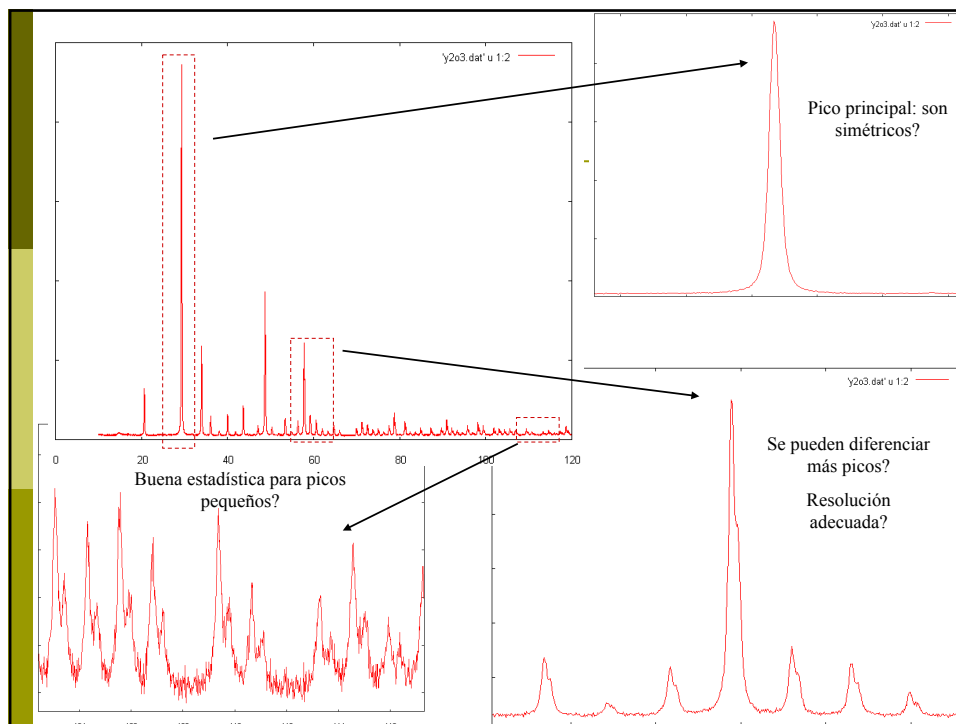


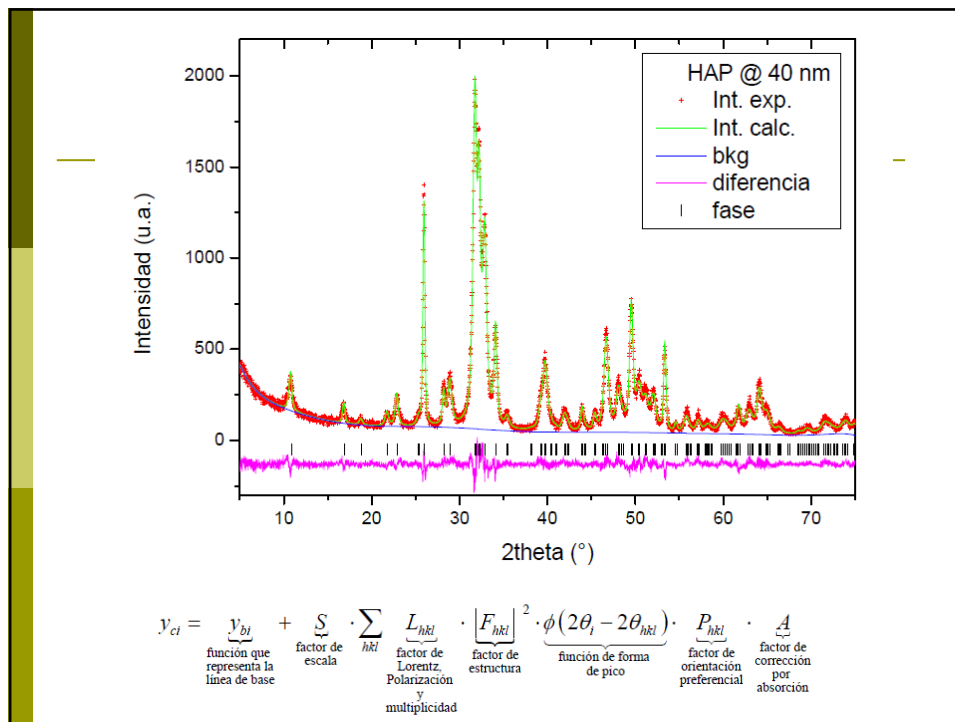
$a = 9.4517(7) \text{ \AA}$, $b = 9.4517(7) \text{ \AA}$, $c = 6.8733(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$						
At	x	y	z	Ocupación	Ueq/100 ($\text{\AA}^2$)	
O1	0.3327(9)	0.4897(8)	1/4	1	1.48(16)	
O2	0.5856(9)	0.4634(9)	1/4	1	1.48(16)	
O3	0.3340(6)	0.2572(6)	0.0670(6)	1	1.48(16)	
O4	0	0	0.1673(12)	0.646(7)	1.48(16)	
P	0.3983(5)	0.3661(6)	1/4	1	0.22(4)	
Ca1	1/3	2/3	0.0003(2)	1	0.26(9)	
Ca2	0.245045	0.990156	1/4	1	0.26(9)	
Forma de pico						
GU	GV	GW	LX	ptec		
74.2(1.8)	-10.5(1.3)	67.7(2.2)	22.14(4)	-7.92(3)		
wRp	Rp	Observaciones	Variables	R(I ²) χ^2		
0.0917	0.0707	242	36	0.037 1.591		



Método de Rietveld

Full Pattern Profile Fitting





Formas de Pico

Gauss¹⁵:

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

Lorentz¹⁶:

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

Pseudo-Voigt¹⁷:

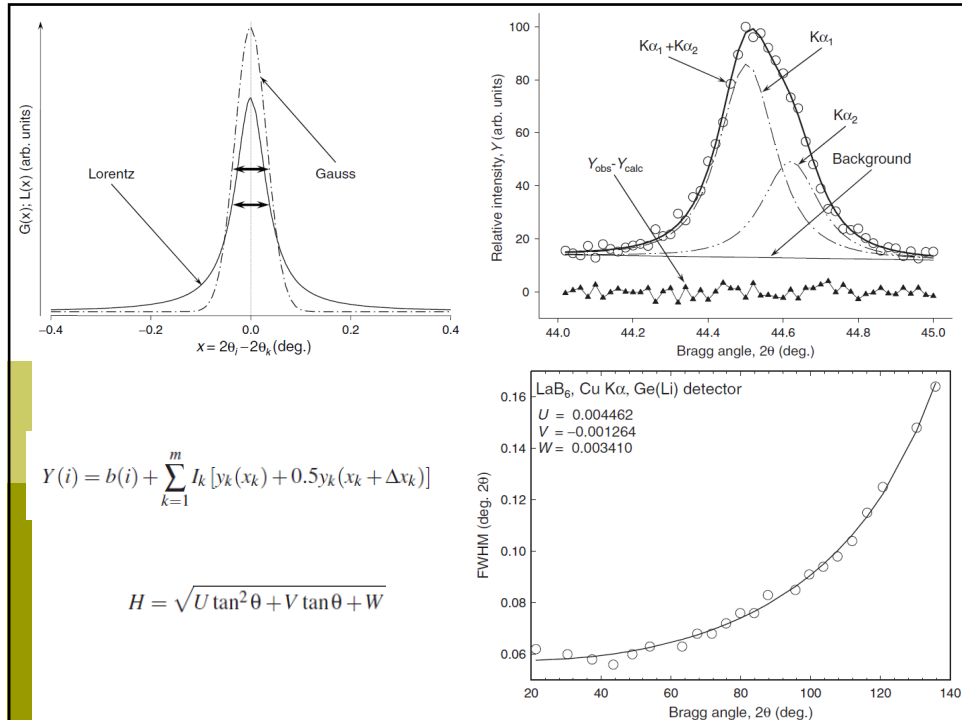
$$y(x) = PV(x) = \eta \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) + (1 - \eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}$$

Pearson-VII¹⁸:

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

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$$

- H and H' , are the full widths at half maximum (often abbreviated as FWHM).
- $x = (2\theta_i - 2\theta_k) / H_k$, is essentially the Bragg angle of the i th point in the powder diffraction pattern with its origin in the position of the k th peak divided by the peak's FWHM.
- $2\theta_i$, is the Bragg angle of the i th point of the powder diffraction pattern;
- $2\theta_k$, is the calculated (or ideal) Bragg angle of the k th Bragg reflection.
- $C_G = 4 \ln 2$, and $C_G^{1/2} / \sqrt{\pi} H$ is the normalization factor for the Gauss function such that $\int_{-\infty}^{\infty} G(x) dx = 1$.
- $C_L = 4$, and $C_L^{1/2} / \pi H'$ is the normalization factor for the Lorentz function such that $\int_{-\infty}^{\infty} L(x) dx = 1$.
- $C_P = 4(2^{1/\beta} - 1)$, and $[\Gamma(\beta) / \Gamma(\beta - 1/2)] C_P^{1/2} / \sqrt{\pi} H$ is the normalization factor for the Pearson-VII function such that $\int_{-\infty}^{\infty} PVII(x) dx = 1$.
- $H = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}$, which is known as Caglioti formula, is the full width at half maximum as a function of θ for Gauss, pseudo-Voigt and Pearson-VII functions, and U , V and W are free variables.¹⁹
- $H' = X / \cos \theta + Y \tan \theta$, is the full width at half maximum as a function of θ for the Lorentz function, and X and Y are free variables.
- $\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta + \eta_2 2\theta^2$, where $0 \leq \eta \leq 1$, is the pseudo-Voigt function mixing parameter, i.e., the fractional contribution of the Gauss function into the linear combination of Gauss and Lorentz functions, and η_0 , η_1 and η_2 are free variables.
- Γ , is the gamma function.²⁰
- $\beta = \beta_0 + \beta_1 / 2\theta + \beta_2 / (2\theta)^2$, is the exponent as a function of Bragg angle in the Pearson-VII function, and β_0 , β_1 and β_2 are free variables.



Pseudo-Voigt modificada

$$H = \left(\sum_{i=0}^5 a_i H_G^{5-i} H_L^i \right)^{1/5}$$

$$\eta = \sum_{i=1}^3 b_i \left(\frac{H_L}{H} \right)^i$$

$$H_G = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$$

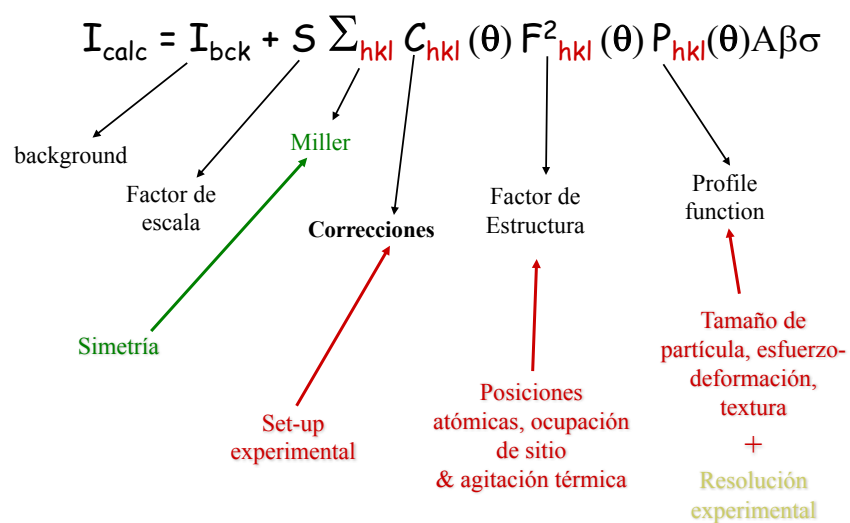
$$\sigma = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \sin^2 \theta}$$

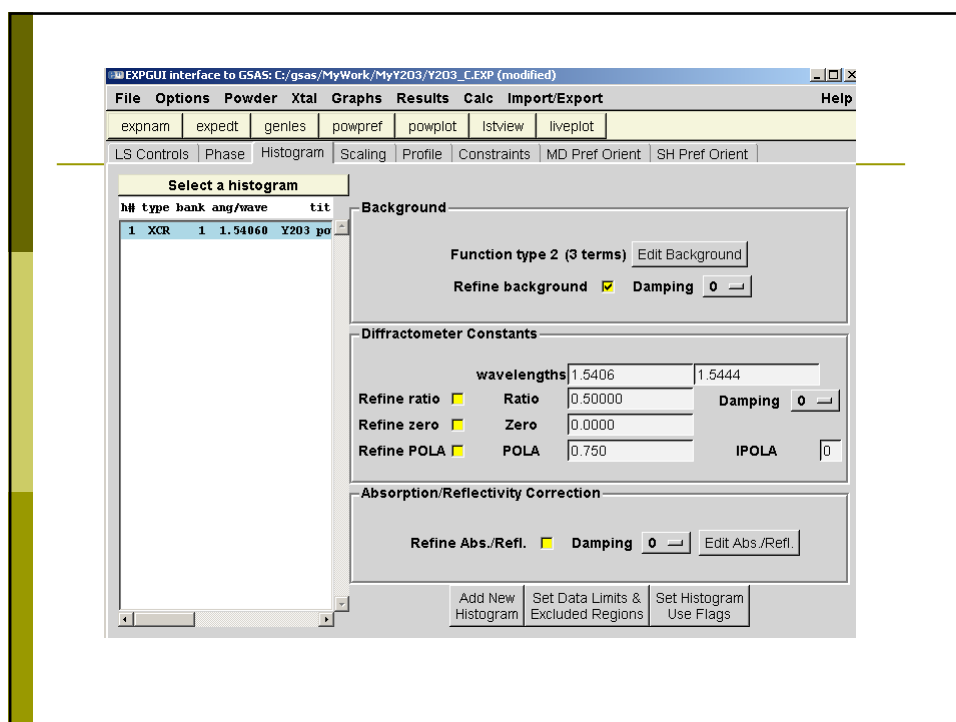
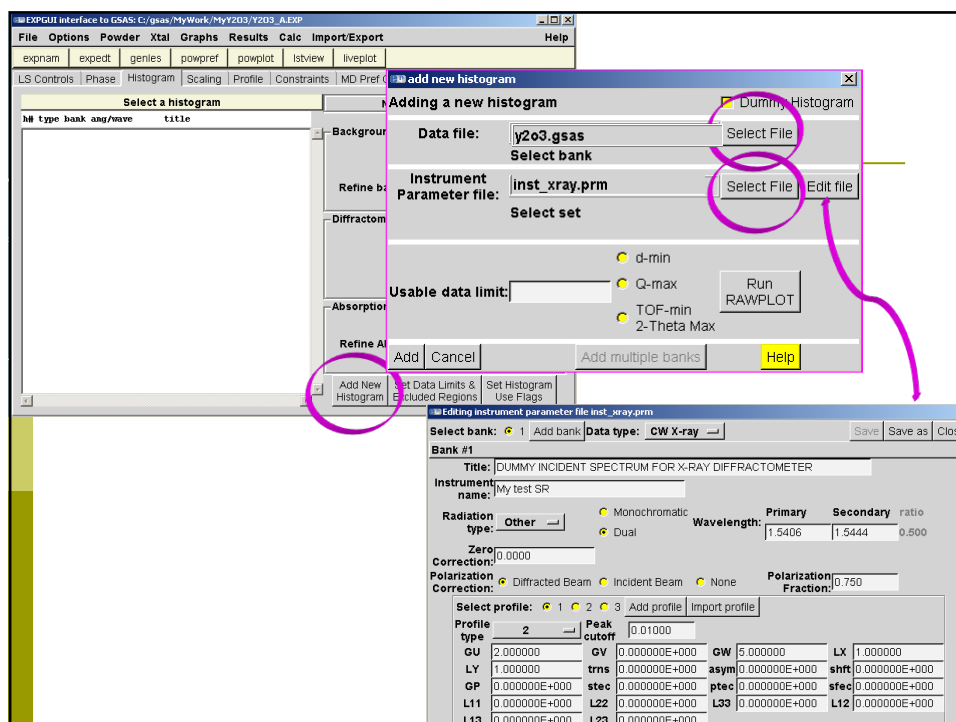
$$H_L = (X + X_a \cos \phi) / \cos \theta + (Y + Y_a \cos \phi) \tan \theta$$

Esta función permite separar de mejor manera la contribución gaussiana de la lorentziana:

- 1) Gaussiana: da cuenta de factores instrumentales
- 2) Lorentziana: da cuenta de factores que involucran a la muestra, en la que también se pueden separar factores independientes como: strain y tamaño de partícula

Método de Rietveld





The screenshot displays the WinGX software interface, specifically the LS Controls dialog box. The 'Phase' tab is selected, showing the 'Select a histogram' dialog. The 'Background' tab is active, showing the 'Function type 2 (3 terms)' and 'Refine background' checked. The 'Diffractometer Constants' section shows 'wavelengths' set to 1.540500 and 1.544300. The 'Refine ratio' section shows 'Ratio' set to 0.50000 and 'Damping' set to 0. The 'Refine zero' section shows 'Zero' set to 0.00000. The 'Refine POLA' section shows 'POLA' set to 0.75000 and 'IPOLA' set to 0. The 'Absorption/Reflectivity Correction' section shows 'Refine Abs. Refl.' and 'Damping' set to 0. The 'LS Controls' dialog box is open, showing the 'Phase' tab. The 'Select a histogram' dialog is open, showing the 'Background' tab. The 'Background' tab shows the 'Function type 2 (3 terms)' and 'Refine background' checked. The 'Diffractometer Constants' section shows 'wavelengths' set to 1.540500 and 1.544300. The 'Refine ratio' section shows 'Ratio' set to 0.50000 and 'Damping' set to 0. The 'Refine zero' section shows 'Zero' set to 0.00000. The 'Refine POLA' section shows 'POLA' set to 0.75000 and 'IPOLA' set to 0. The 'Absorption/Reflectivity Correction' section shows 'Refine Abs. Refl.' and 'Damping' set to 0.

$$I_{\text{calc}} = I_{\text{bck}} + S \sum_{hkl} C_{hkl}(\theta) F^2_{hkl}(\theta) P_{hkl}(\theta) A \beta \sigma$$

LS Controls Phase Histogram Scaling **Profile** Constraints MD Pref Orient SH Pref Orient

Select a histogram

h# type bank ang/wave

h#	type	bank	ang/wave
1	XC	1	1.54050 Y20

Hist 1 -- Phase 1 (type 2)

Damping 0 Peak cutoff 0.00500 Change Type

GU	☐	0.200000E+01	GV	☐	-0.200000E+01	GW	☐	0.500000E+01
LX	☒	0.105230E+02	LY	☒	0.200600E+01	trns	☐	0.000000E+00
asym	☐	0.000000E+00	shft	☒	-0.178532E+02	GP	☐	0.000000E+00
stec	☐	0.000000E+00	ptec	☐	0.000000E+00	sfec	☐	0.000000E+00
L11	☐	0.000000E+00	L22	☐	0.000000E+00	L33	☐	0.000000E+00
L12	☐	0.000000E+00	L13	☐	0.000000E+00	L23	☐	0.000000E+00

Componente Gaussiana: $\sigma^2 = GU \tan^2 \theta + GV \tan \theta + GW \tan^2 \phi + GP / \cos^2 \theta$

Corrimiento de muestra: $s = -\pi R \text{ shft} / 3600$

Absorción de la muestra: $\mu_{\text{eff}} = -9000 / (\pi R \text{ Asym})$

Componente Lorentziana: $\gamma = (LX - \text{ptec} \cos \phi) / \cos \theta + (LY - \text{stec} \cos \phi) \tan \theta$

Gaussian Sherrer-Broadening

Lorentzian Sherrer broadening (tamaño de partícula)

Anisotropía

Lorentzian strain broadening

Anisotropía (fallas de apilamiento)

Corrimiento de muestra: $s = -\pi R \text{ shft} / 3600$

Absorción de la muestra: $\mu_{\text{eff}} = -9000 / (\pi R \text{ Asym})$

Componente Lorentziana: $\gamma = (LX - p_{tec} \cos \phi) / \cos \theta + (LY - s_{tec} \cos \phi) \tan \theta$

**Lorentzian
Sherrer
broadening
(tamaño de
partícula)**

Anisotropía

Lorentzian strain broadening

Gaussian Sherrer- broadening

**Anisotropía
(fallas de
apilamiento)**

Información contenida en los parámetros

Cont. Gaussiana: $\sigma^2 = GU \tan^2 \theta + GV \tan \theta + GW \tan^2 \theta + GP / \cos^2 \theta$

Cont. Lorentziana: $\gamma = (LX - p_{tec} \cos \phi) / \cos \theta + (LY - s_{tec} \cos \phi) \tan \theta$

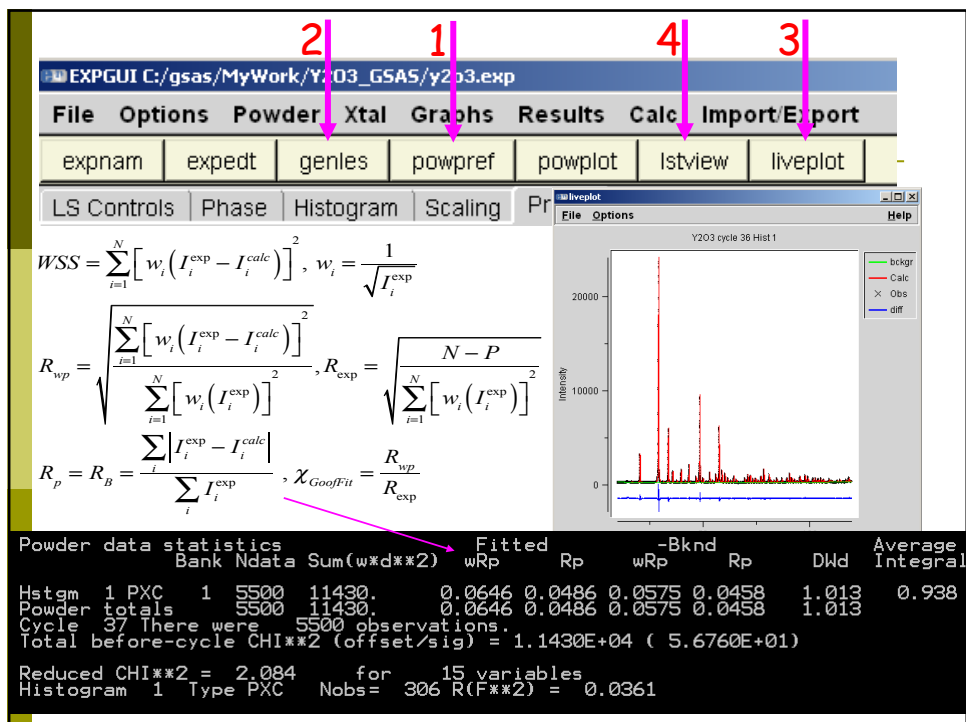
Strain: $S = \Delta d/d$

Cont. Gaussiana $S = \sqrt{8 \ln 2 (GU - U_i)} (\pi/18000) \cdot 100\%$ Contribución instrumental

Cont. Lorentziana. $S = (LY - Y_i) (\pi/18000) \cdot 100\%$ Contribución instrumental

Tamaño de cristalita: P

$P = (18000/\pi) K \lambda / LX$ Constante de Scherrer



Estadísticas de Ajuste

El Método de Rietveld propone minimizar la función "Weighted Sum of Squares" WSS:

$$WSS = \sum_{i=1}^N \left[w_i \left(I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}} \right) \right]^2, \quad w_i = \frac{1}{\sqrt{I_i^{\text{exp}}}}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left[w_i \left(I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}} \right) \right]^2}{\sum_{i=1}^N \left[w_i \left(I_i^{\text{exp}} \right) \right]^2}}, \quad R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N \left[w_i \left(I_i^{\text{exp}} \right) \right]^2}}$$

$$R_p = \frac{\sum_i \left| I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}} \right|}{\sum_i I_i^{\text{exp}}}, \quad \chi_{\text{GoodFit}} = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}}$$

Estadísticas de Ajuste

- ▣ R_p presenta una relación directa entre los puntos calculados y los determinados experimentalmente. Sin embargo tiene el inconveniente de que los máximos no tienen suficiente "peso" como para aportar en forma importante al criterio de ajuste.
- ▣ R_{wp} es un parámetro de ajuste mejor, ya que otorga mayor peso a aquellas intensidades de menor valor, y por lo tanto considera de igual intensidades importantes y aquellas que lo son menos.
- ▣ R_{exp} establece el cociente entre los grados de libertad del sistema y la sumatoria de todas las varianzas en las intensidades. Representa la cota inferior que puede llegar a mostrar el R_{wp} . n: número de puntos independientes y m: variables de ajuste. Por lo tanto n-m son los grados de libertad del sistema.
- ▣ GoodFit: representa el cociente entre R_{wp} y R_{exp} , y por lo tanto en el caso de tener un ajuste razonable este parámetro debe tender a la unidad

Estadísticas de Ajuste

- ▣ $R_{wp} < 0.1$ aceptable
- ▣ $R_{wp} < 0.15$ para baja simetría
- ▣ Si el background es alto, mejor mirar a los parámetros con substracción de Background BS
- ▣ R_{exp} es la cota inferior de R_{wp}
- ▣ GoodofFit debe ser menor a 2, no es bueno que sea menor a 1

Hidroxiapatitas

