

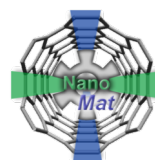
Dr. Ricardo Faccio

Centro de Análisis por Difracción de Rayos X

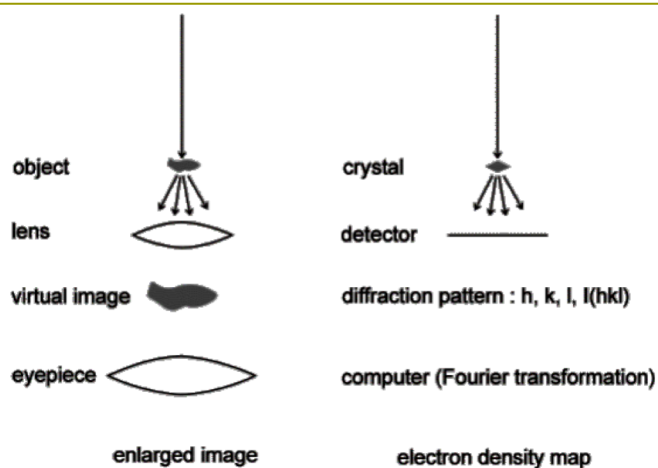
Centro NanoMat

Facultad de Química
Universidad de la República

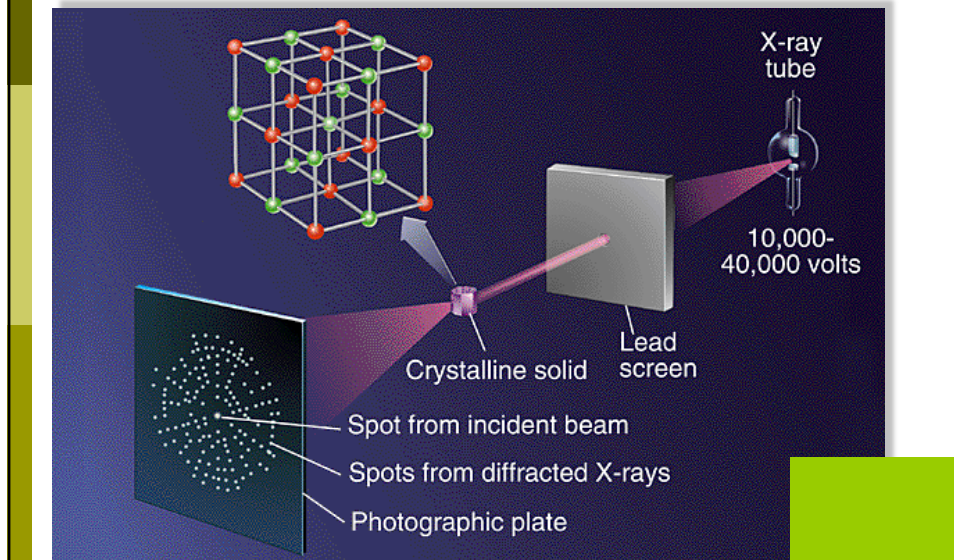
rfaccio@fq.edu.uy



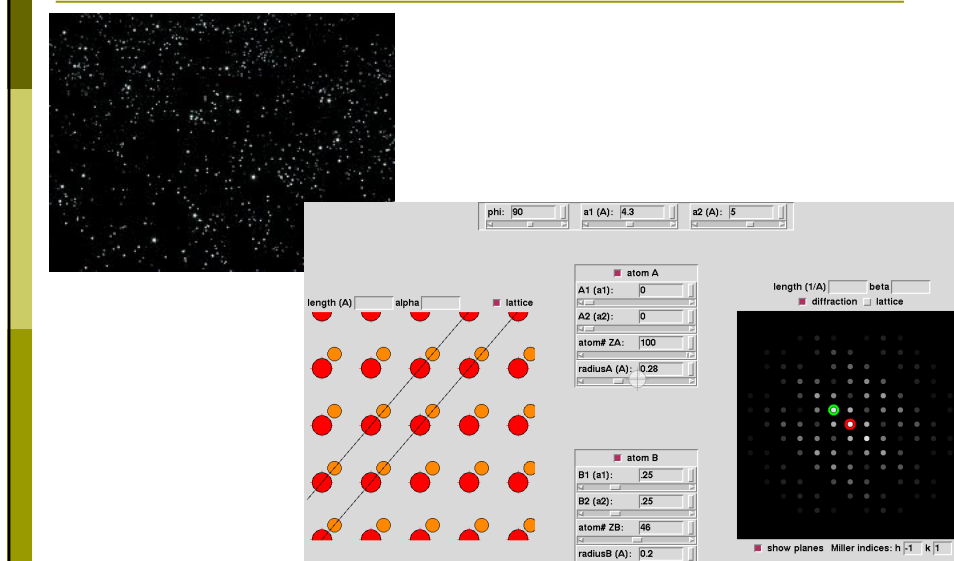
Microscopia Convencional vs Difracción de Rayos X



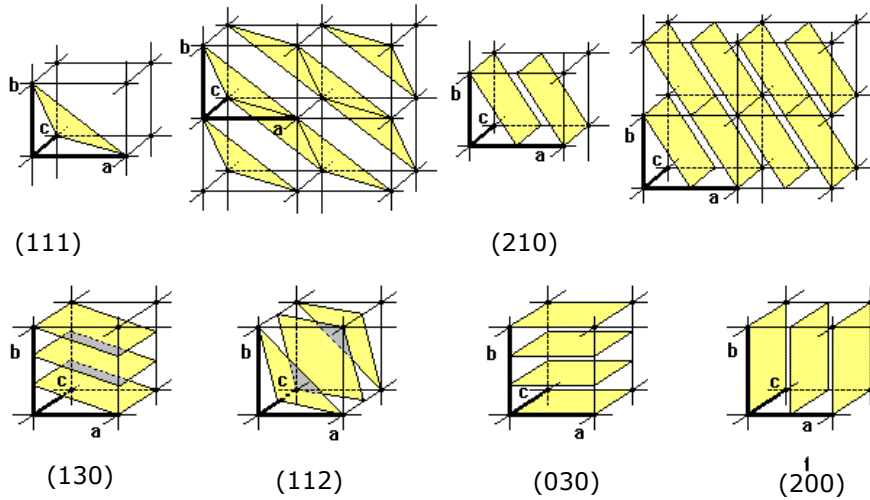
Experimento de Difracción



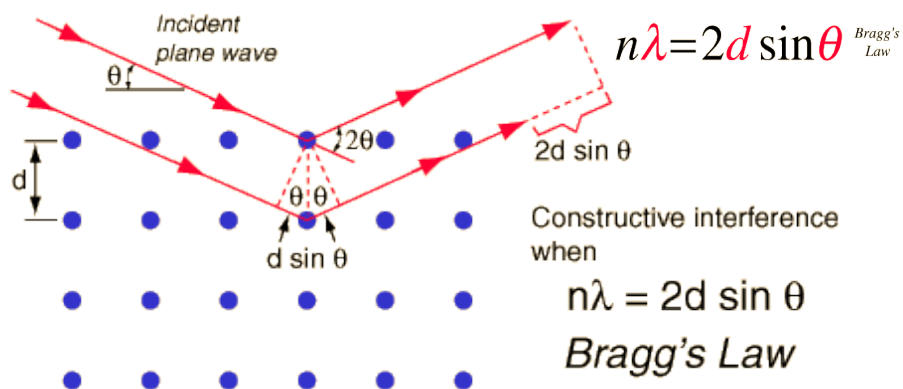
Difracción de Monocristal



Índices de Miller (hkl)

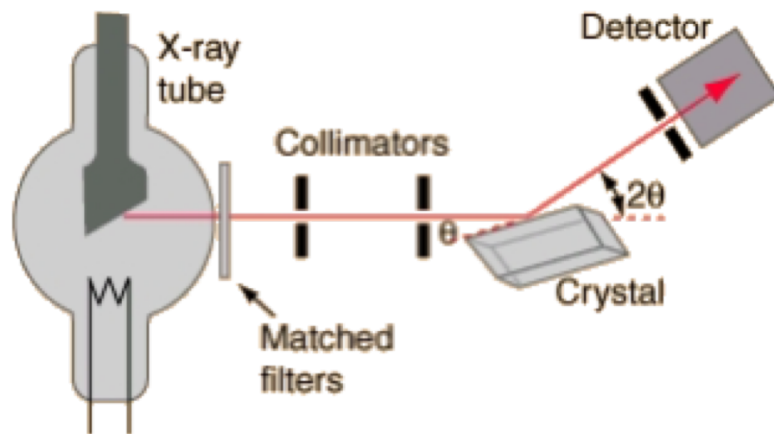


Difracción de Rayos X: Ley de Bragg

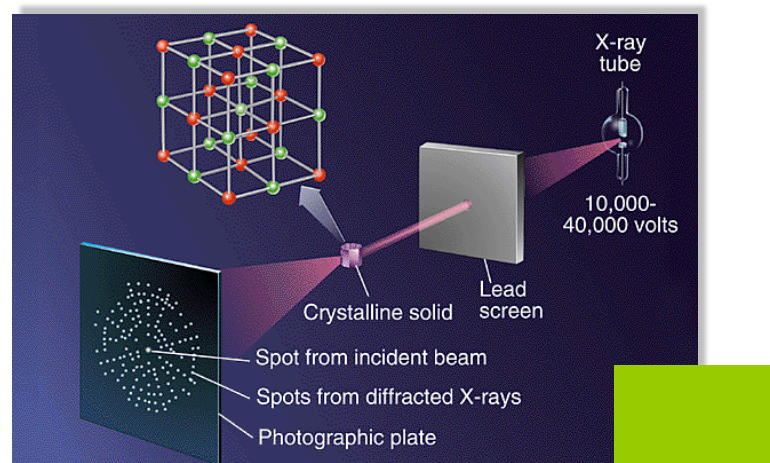


<http://skuld.bmsc.washington.edu/~meritt/bc530/bragg/>

Experimento de Difracción



Experimento de Difracción



Difracción de Monocristal

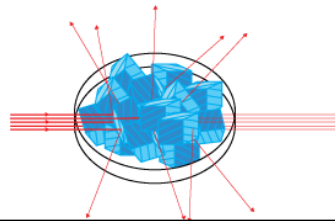


¿Qué es polvo policristalino?

- 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.

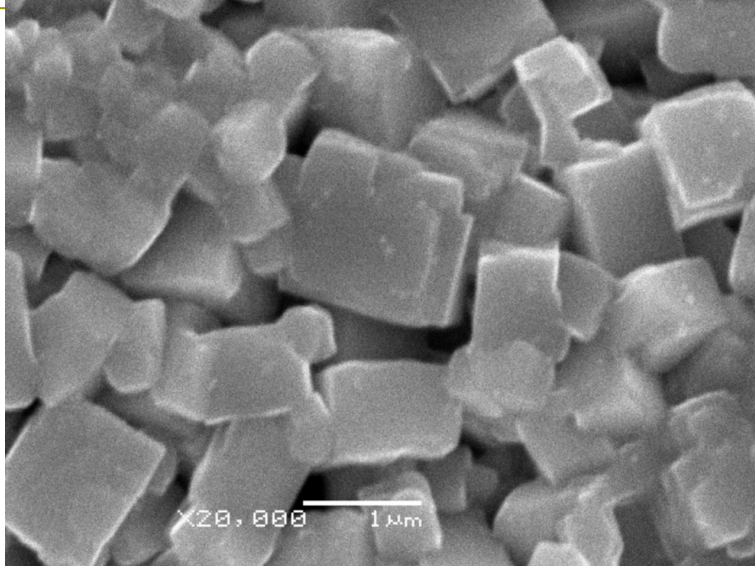
¿Cuántos cristales se necesitan?

- ▣ 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?

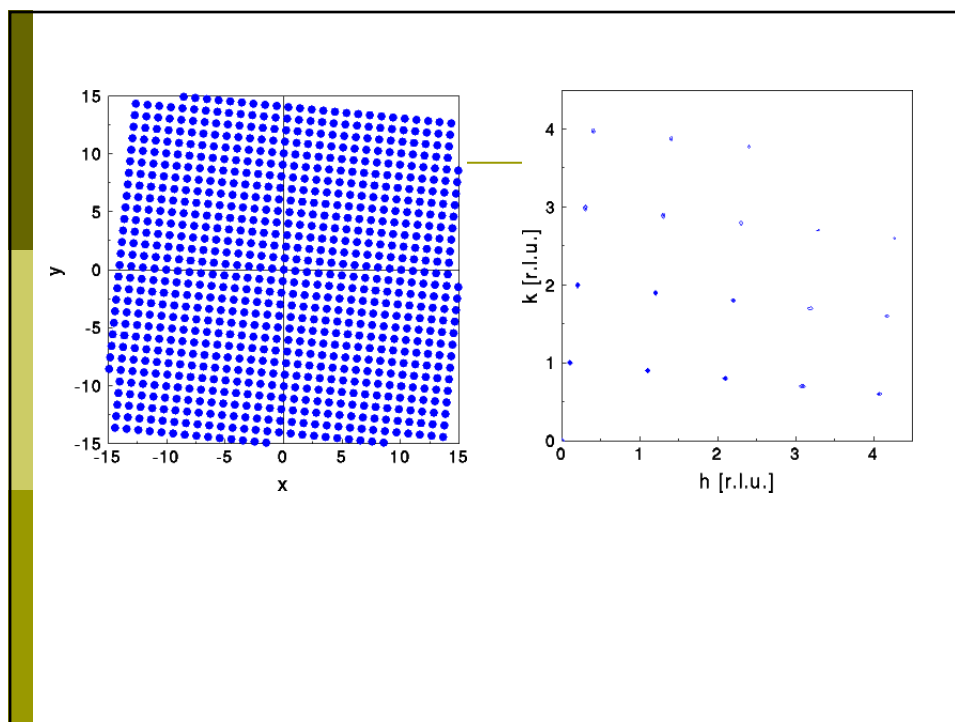
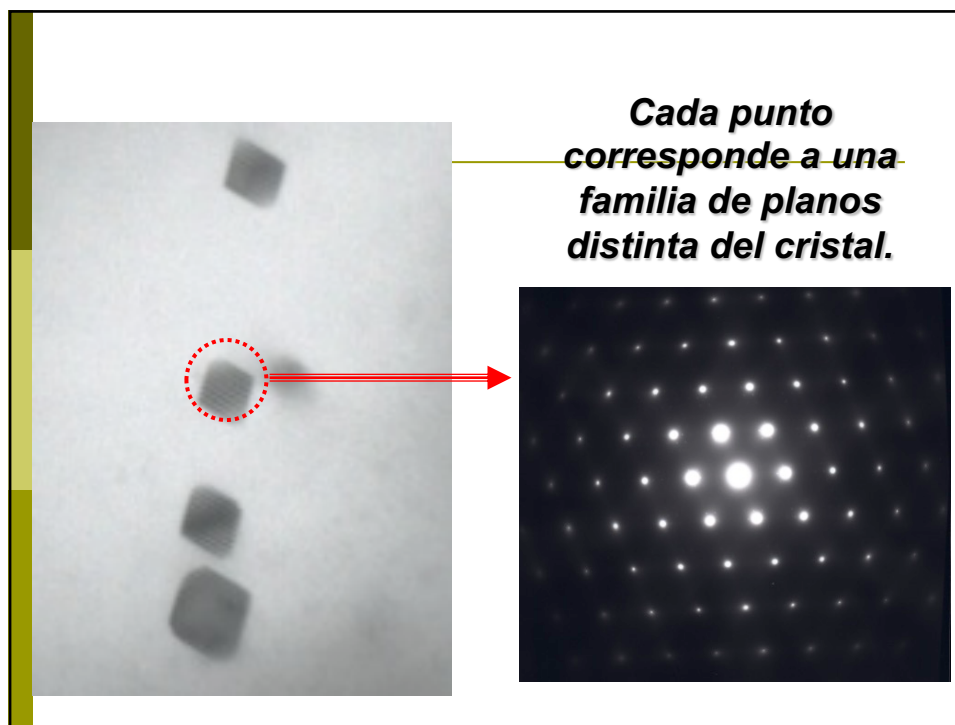
- ▣ Densidad: 5 g/cm^3 , número: 46.7×10^6 , en 0.1 g de muestra c/cristal debe pesar: $2 \times 10^{-8} \text{ g}$. Su volumen será: $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3$.
- ▣ $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 = 4 \times 10^3 \text{ } \mu\text{m}^3$
- ▣ Corresponde a esferas de $10 \text{ } \mu\text{m}$ de radio.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

¿De qué tamaño deben ser?

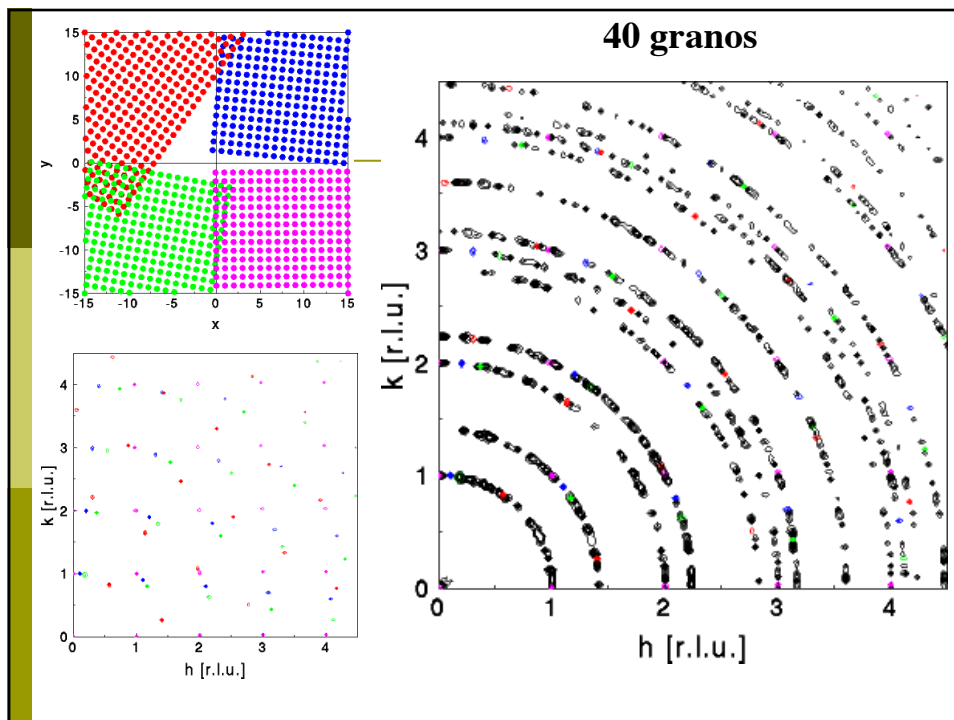
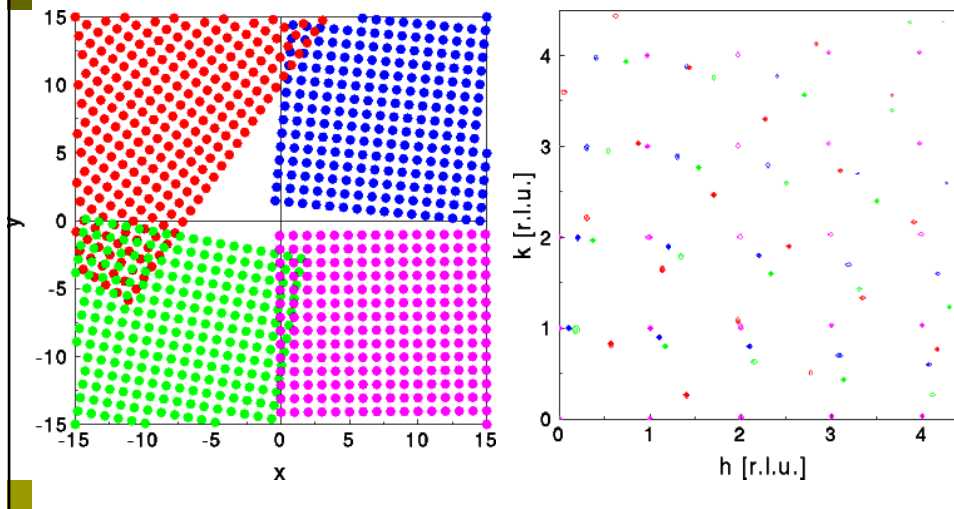


¿Qué papel juega cada cristal?

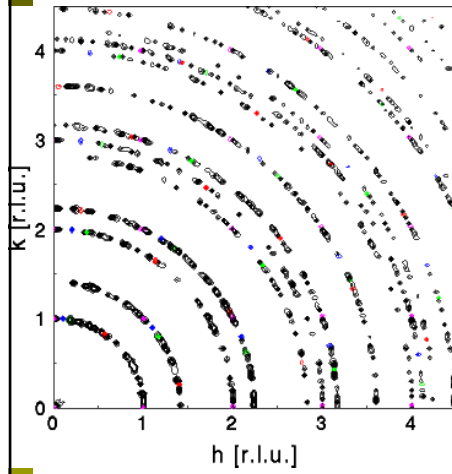
- ▣ Cada cristal en el polvo actúa de forma idéntica a un cristal único, generando su propio patrón de difracción.
- ▣ La presencia de infinidad de cristales produce superposición de patrones observándose un nuevo tipo de diagrama.
- ▣ La información contenida en el patrón de difracción es la misma,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



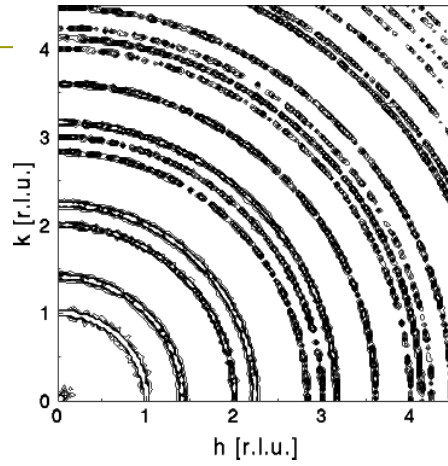
4 cristales con distinta orientación espacial difractando simultáneamente y la representación del diagrama de representación correspondiente. Los colores de los puntos indican a que cristal corresponden.



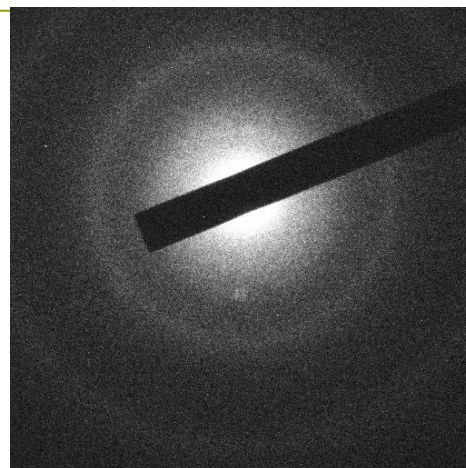
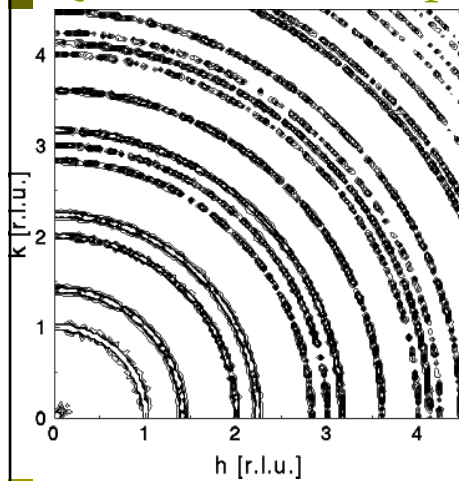
40 granos



200 granos

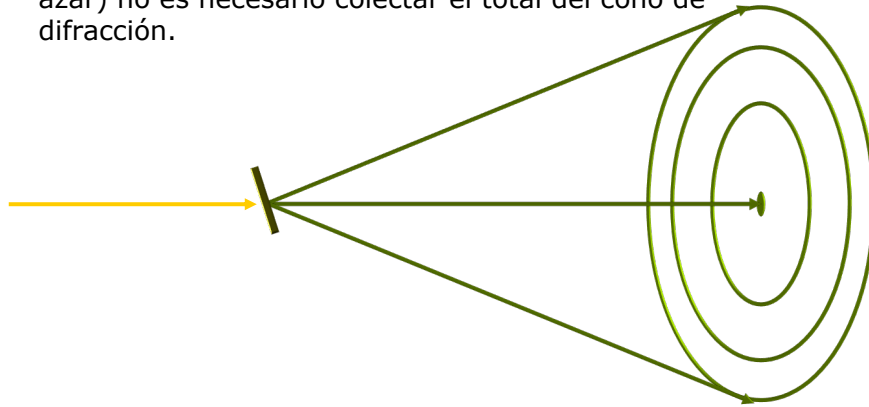


¿Cómo luce un patrón de difracción?



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.



Difractómetro: Rigaku Ultima IV

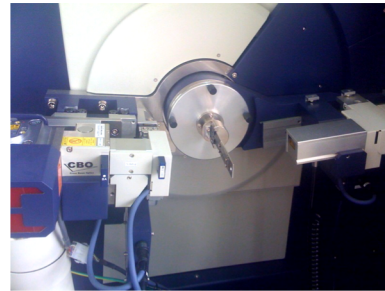


Geometrías de Haz de Rayos X

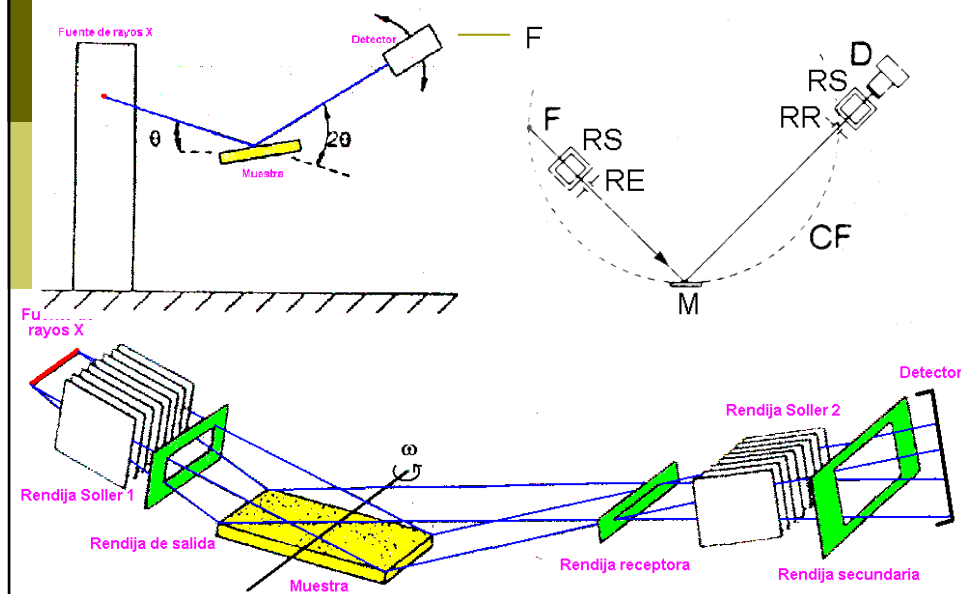
- Geometría Para focalizante Bragg-Brentano



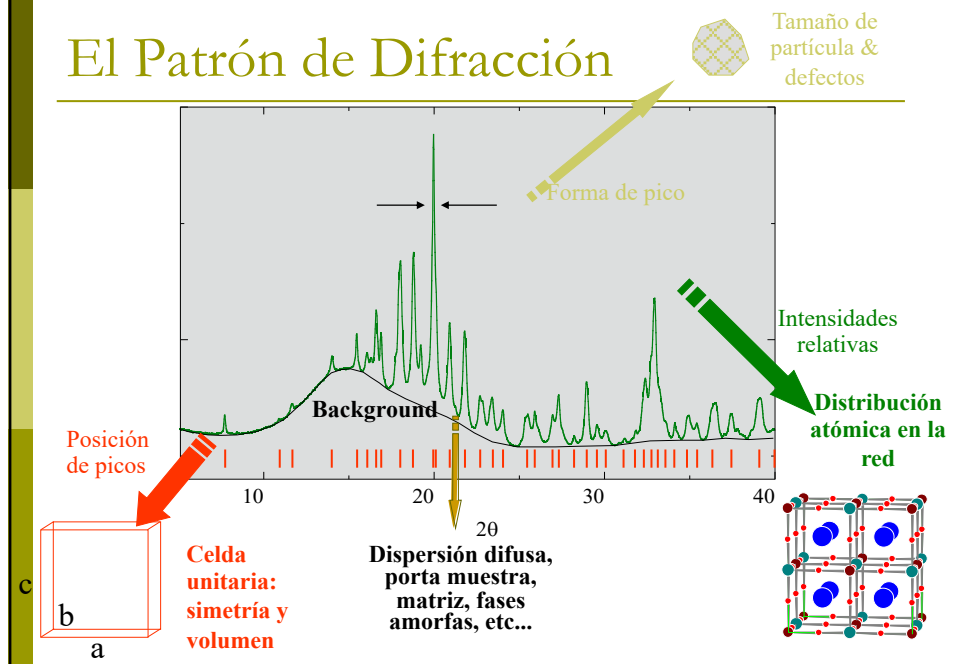
- Geometría de Haz paralelo, Cross-Beam-Optics CBO



Geometría Bragg-Brentano o para-focalizante.

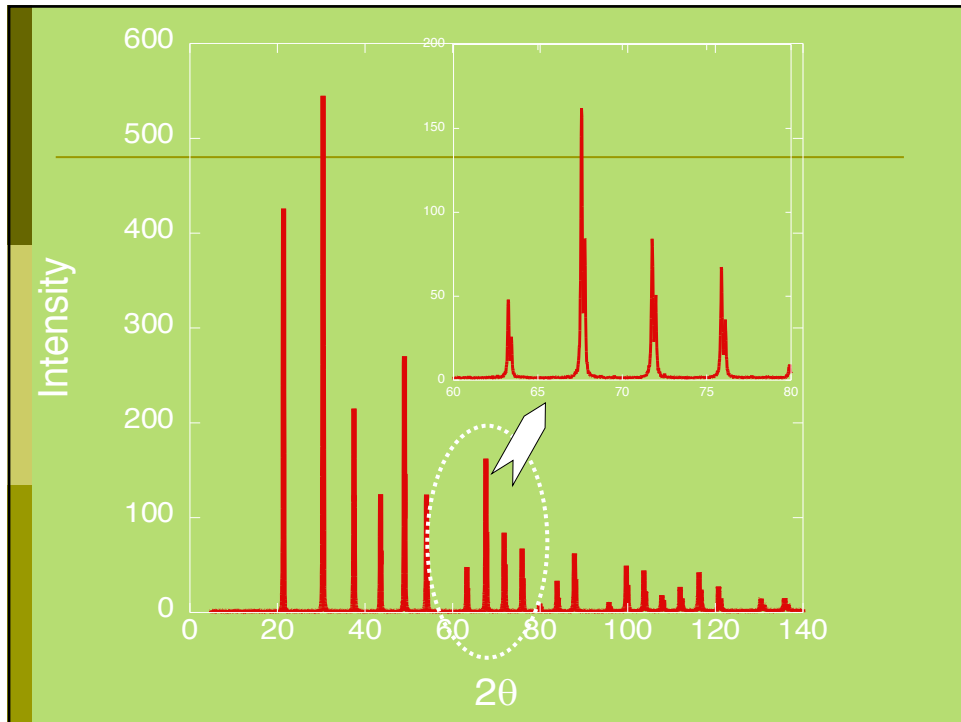


El Patrón de Difracción



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.)

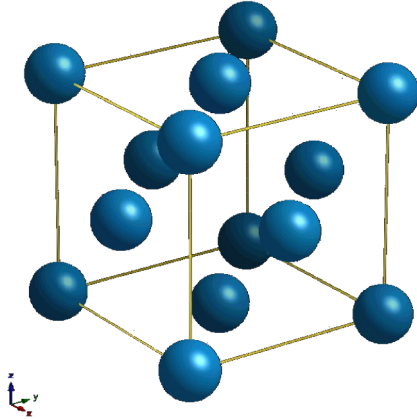


Dimensiones y contenidos de la celda (ejemplo cúbico)

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

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

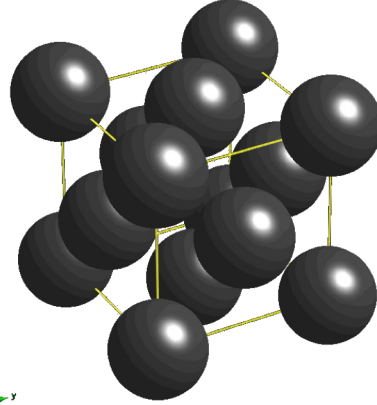
Al



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

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

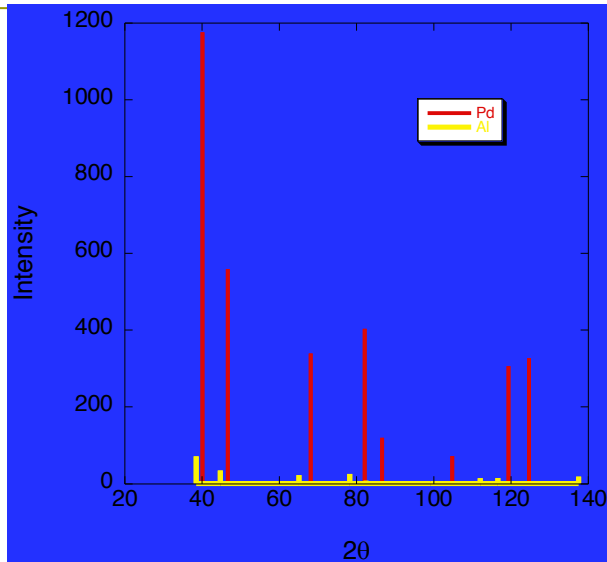
Pd



Dimensiones de la Celda Unidad

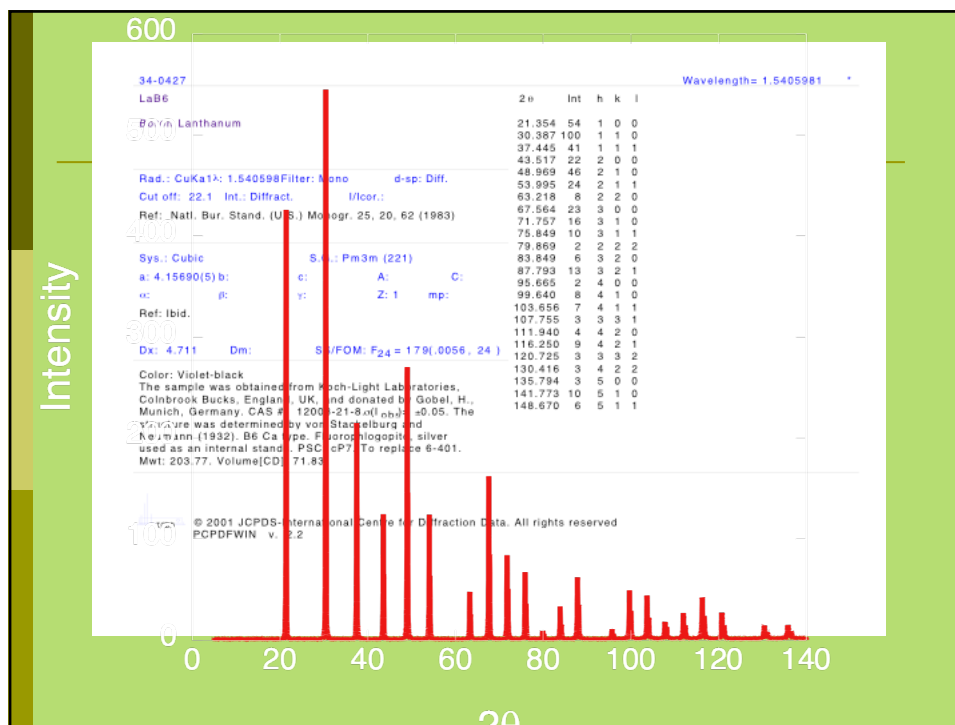
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

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

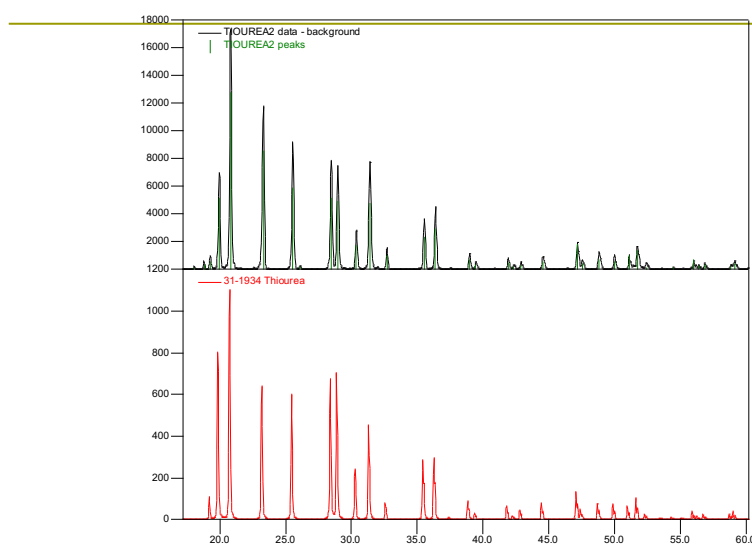


Análisis Cuantitativo

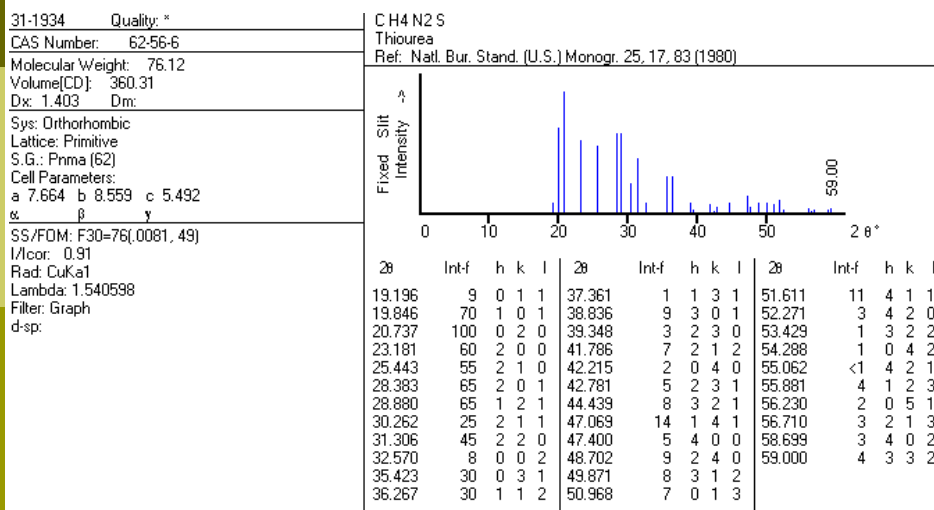
- ▣ El diagrama de difracción de polvo de una fase es "la huella digital del compuesto" y puede ser utilizado para su identificación cuali-cuantitativa.
- ▣ Algoritmos de búsqueda-ajuste son utilizados para comparar diagramas experimentales con otros almacenados en una base de datos (ICDD) de compuestos ya estudiados. $I_{100}/I_{100_corundon}$
- ▣ 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

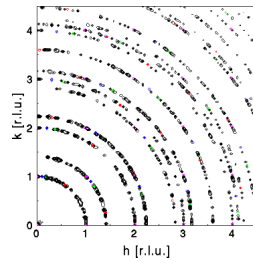


¿Qué sucede en el polvo real?

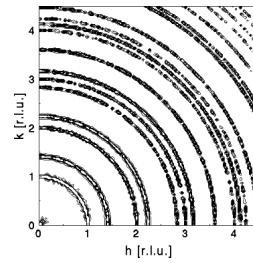
- ❑ Pueden no cumplirse una de las 3 condiciones fundamentales:
 - Orientación aleatoria de los cristales
 - ❑ Orientación Preferencial.
 - Tamaño de cristales entre 1 y 10 μm .
 - ❑ Ensanchamiento por tamaño (size-broadening)
 - ❑ Intensidad falsa de máximos (spikey peaks)
 - Forma regular de los cristales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

Orientación de Granos

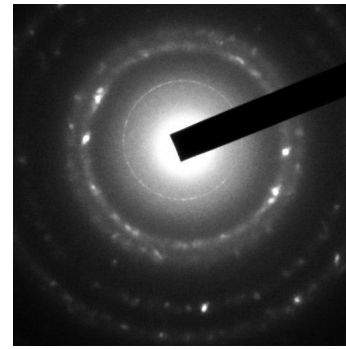
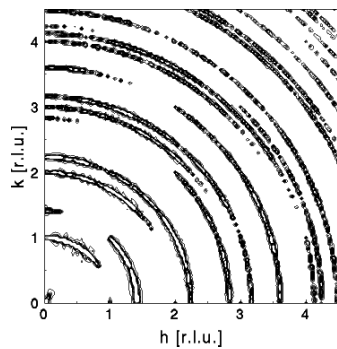
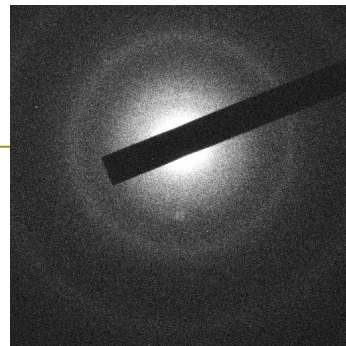
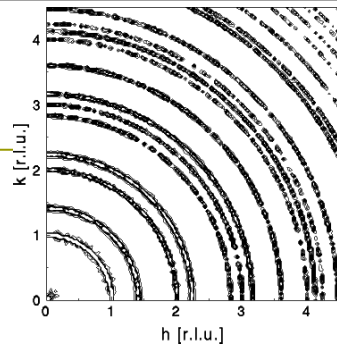
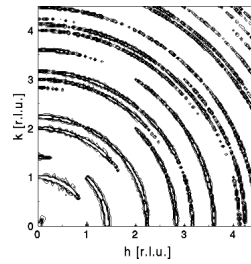
40 grains



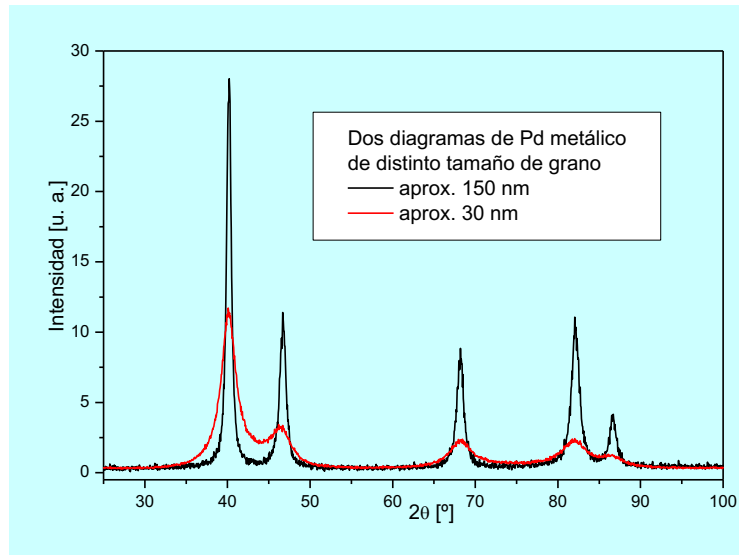
200 grains



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

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

□ Validez:

- distancias inferiores a 200 nm
- Considerar simetría y superposición de picos
- Ancho instrumental del equipamiento
- Considerar ajuste de Rietveld

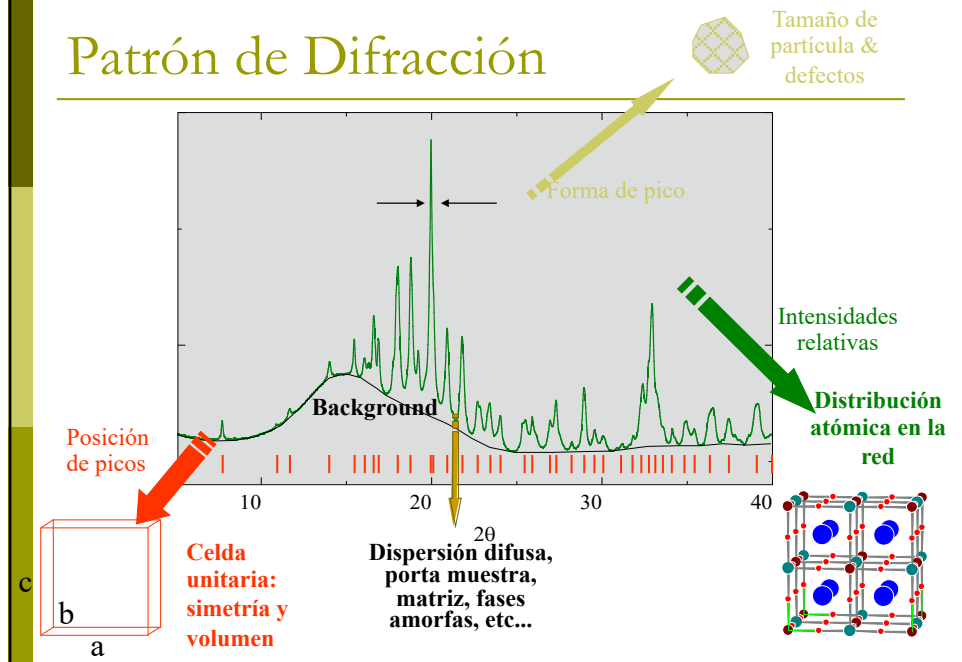
Limitaciones XRPD para la determinación estructural

- ❑ 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.

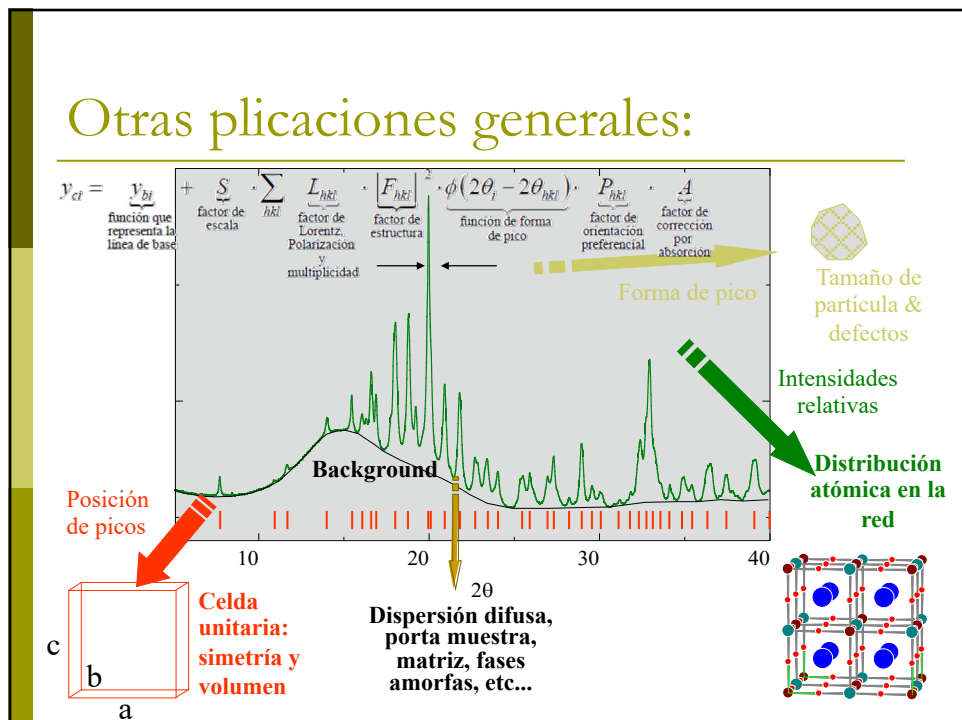
Determinación Estructural

- ❑ 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)

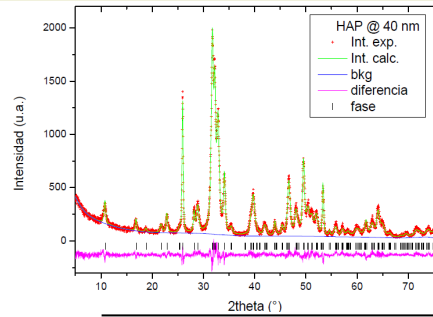
Patrón de Difracción



Otras plicaciones generales:



3. Nano-HAP



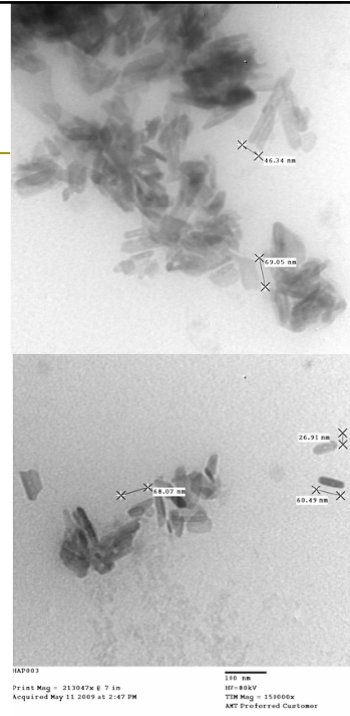
$a = 9.4517(7) \text{ \AA}$, $b = 9.4517(7) \text{ \AA}$, $c = 6.8733(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

At	x	y	z	Ocupación	Ueq*100 ($\text{\AA}^2$)
O1	0.3327(9)	0.4897(8)	1/4	1	1.49(16)
O2	0.5856(9)	0.4634(9)	1/4	1	1.49(16)
O3	0.3340(6)	0.2572(6)	0.0670(6)	1	1.49(16)
O4	0	0	0.1673(12)	0.646(7)	1.49(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)

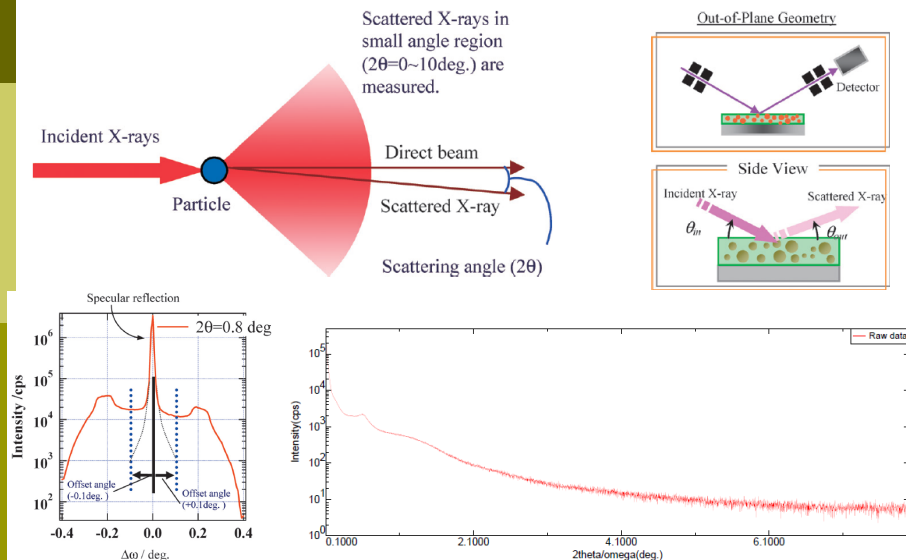
wRp	Rp	Observaciones	Variables	R(F ²)	χ^2
0.0917	0.0707	242	36	0.037	1.591



Dispersión de Rayos X a Bajo Ángulo

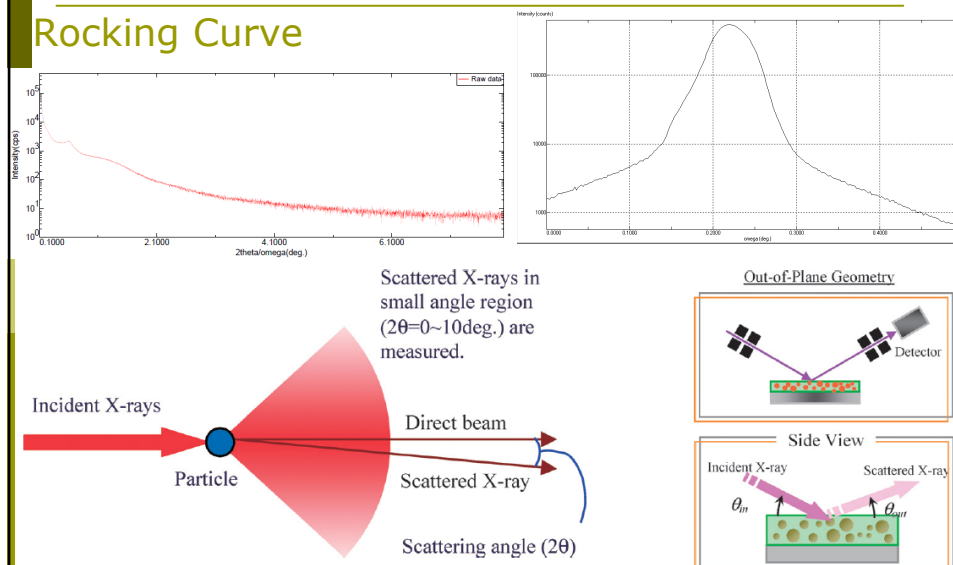
SAXS

Dispersión a Bajo Ángulo (SAXS)



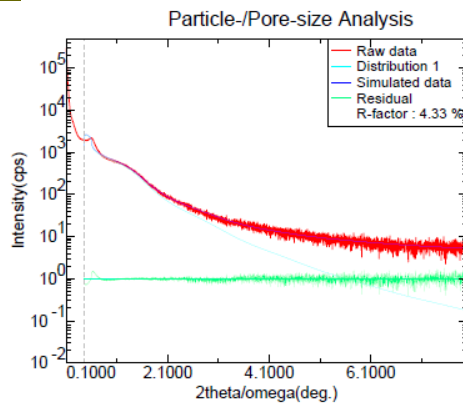
Dispersión a Bajo Ángulo (SAXS)

Rocking Curve



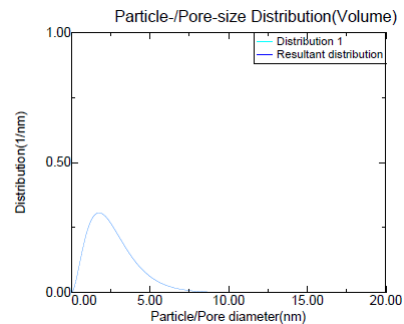
Dispersión a Bajo Ángulo (SAXS)

SAXS



Sample name	NT TiO ₂						
Comment							
Distribution	Average diam.(nm)	Aspect Ratio	Norm. disp. (%)	Scale (1.000E+010)	Nearest (nm)	Pack. fr.(%)	Volume (%)
1	2.647	[10.00]	57.7	0.0782	5.819	22.24	100.00
	2.64	10.0	57.7%				

BG function : 1/sin(theta) R-factor : 4.33 %
BG : 4.9% Average diam. : 2.647 nm



Dispersión a Bajo Ángulo (SAXS)

Generalidades

Intensidad de dispersión:

$$I = \phi P(q) S(q)$$

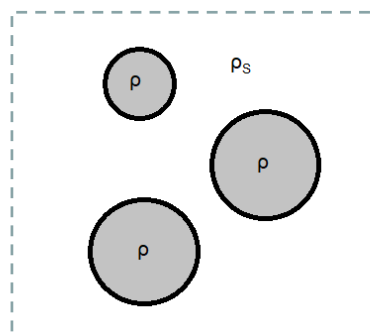
con:

ϕ (fracción en volumen)

$$P(q) = [\rho(r) - \rho_s]^2 \int |F(qr)|^2 dr \quad (\text{función intrapartícula})$$

$$S(q) = 1 + 4\pi n \int [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} r dr \quad (\text{función interpartícula})$$

siendo: $g(r)$ (función de distribución de pares)



Dispersión a Bajo Ángulo (SAXS)

Generalidades

$$I = \phi P(q) S(q)$$

Sistemas diluidos:

$$S(q) \sim 1$$

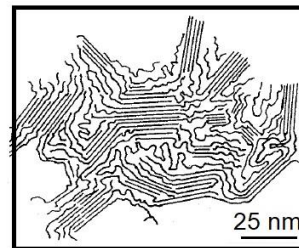
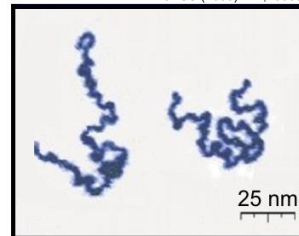
Sin interacciones entre polímeros

Sistemas concentrados:

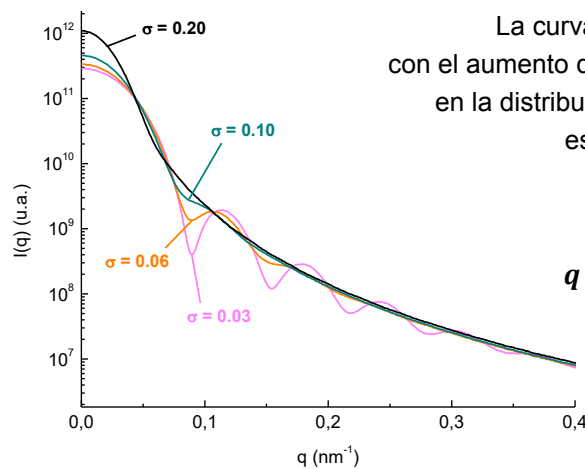
$$S(q) = 1 + 4\pi n \int [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} r dr$$

Interacciones entre polímeros

Ej: atractivas, repulsivas, etc.



Dispersión a Bajo Ángulo (SAXS)



La curva de SAXS se suaviza con el aumento de la polidispersión (σ) en la distribución de tamaño de los espacios vacíos o fillers

Función de Guinier:

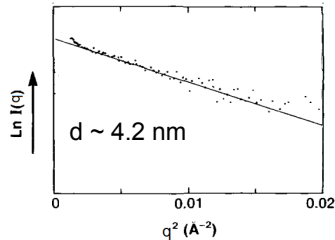
$q \rightarrow 0$ (ej: $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$)

$$I(q) \sim G e^{-\frac{q^2 s^2}{3}}$$

(no interactuantes)

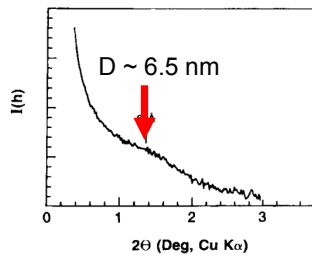
Dispersión a Bajo Ángulo (SAXS)

Estructura laminar



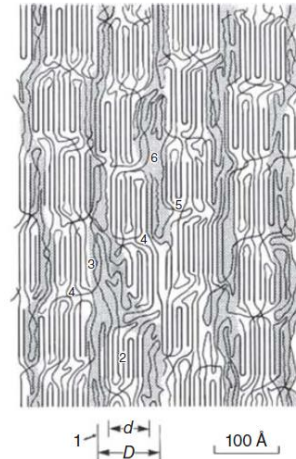
Dominio laminar

$$\ln[I(q)] \sim -\frac{q^2 s^2}{3}$$



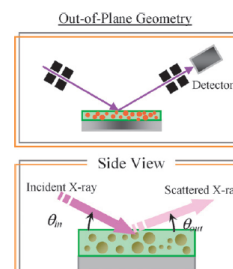
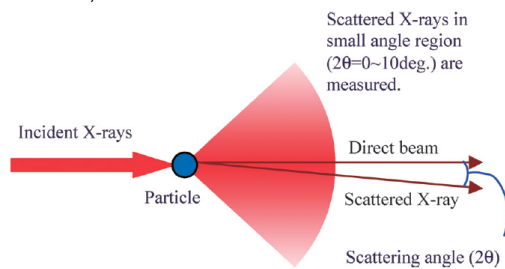
Distancia de correlación

$$D = \frac{2\pi}{q_{max}}$$



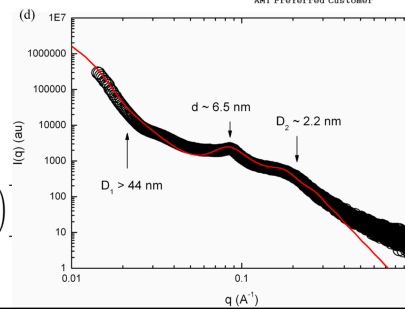
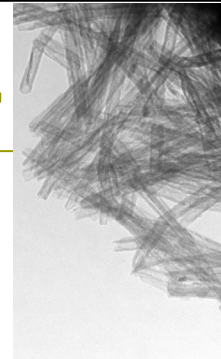
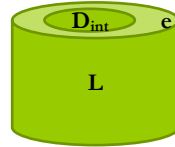
Ejemplo: Caracterización de NT

- Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (GI-SAXS)
 - Contraste de densidad electrónica.
 - Morfología.
 - Distancias de correlación.
 - Ajuste de Modelos



Ejemplo: Caracterización de NT

- ▣ Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (GI-SAXS)
- ▣ Distancias de correlación mediante Beaucage fitting:
 - El ajuste permita estimar dos distancias características de $e=2.2(2)$ nm y $D_{int}=6.5(2)$ nm.
 - El primer valor se acerca al espesor de pared y el segundo al diámetro estimado de tubos



$$I(q) = \left[Ge^{-\frac{1}{3}(qR_g)^2} + \frac{A}{q^p} \text{erf}^p\left(\frac{kqR_g}{\sqrt{6}}\right) \right] \left[1 + 3e \left(\frac{\sin(qd) - qd\cos(qd)}{(dq)^3} \right) \right]$$