

Cristalografía y Difracción de Rayos X

Fundamentos y aplicaciones.

Docentes: Daniel Vega - Ricardo Baggio – Eleonora Freire

Objetivos:

Que el estudiante adquiera conocimientos básicos sobre cristalografía y difracción de rayos X.

Introducir al estudiante en la resolución y refinamiento de estructuras cristalinas, según la necesidad de cada uno de ellos, despertando su particular interés por esta área de la ciencia.

Carga horaria:

Aproximadamente 130 horas durante 1 cuatrimestre. Alrededor de 16 semanas, 8 horas semanales (4 teóricas, 4 prácticas y laboratorio)

Metodología de enseñanza:

La materia contará con tres modalidades de clases complementarias: teóricas, prácticas y laboratorios.

En las clases teóricas, cuyo objetivo es transmitir los conocimientos a los estudiantes, se expondrán y desarrollarán los fundamentos de los diferentes temas contenidos en el programa. Las clases contarán con ejemplos concretos para su mayor comprensión y algunas experiencias demostrativas.

Las clases prácticas tienen como objetivo permitir la apropiación de los conocimientos adquiridos, en ellas se expondrán ejemplos y ejercicios. Por otra parte serán un espacio de trabajo para que los estudiantes ejerciten y puedan enfrentarse a diferentes problemas, muchos de ellos de su propio interés, consultando dudas para generar un espacio de discusión. Los alumnos podrán asistir a las clases prácticas con su notebook. En la misma deberá estar instalados los siguientes conjuntos de programas: WinGx (plataforma que incluya Shelxs, Shelxl y Platon), WinPlotr (plataforma que incluya FullProf) y Mercury.

Las clases de laboratorio tienen como objetivo familiarizar a los estudiantes con el instrumental y software utilizado en difracción de rayos X, la toma de datos, evaluación de resultados y el uso del conjunto de programas y bases de datos necesarios para enfrentar la resolución de un problema desde un punto de vista cristalográfico. En estas clases se intentará que los alumnos puedan avanzar en el estudio de problemas concretos hasta su instancia final intentando obtener información publicable en una revista de la especialidad.

Contenidos:

Unidad 1: Cristalografía

El estado cristalino.

Naturaleza de las fuerzas interatómicas, distancias interatómicas, ideas empíricas del radio iónico, poliedros de coordinación, valencia electrostática, las ideas de Born, uniones covalentes.

Redes y Celdas Elementales

Redes, vectores translación, redes centradas, parámetros de red, celdas elementales, celda reducida (Niggli), simetría de redes, coordenadas atómicas, ejemplos de estructuras simples: cobre, hierro, magnesio.

Direcciones y Planos cristalográficos.

Idea intuitiva a partir de la forma externa cristalina, planos cristalinos, ley de los índices racionales, índices de Miller, direcciones, ejes de zona, familias de planos y el espaciado interplanar: índices de Bragg. La red recíproca y algunas de sus propiedades.

Elementos y Operaciones de simetría puntuales

Elementos de simetría puntual: centro de inversión, plano especular, ejes de rotación, ejes de inversión, notación, combinación de elementos, los grupos puntuales, aplicaciones a los poliedros de coordinación (tetraedro, octaedro y cubo) y moléculas simples (benceno y metano).

Elementos y Operaciones de simetría cristalinos

Elementos de simetría con traslación, planos con deslizamiento, ejes roto-translacionales, el plano con deslizamiento "d", redes de Bravais, sistemas cristalinos, grupos espaciales, representación, símbolos y notación, lectura de tablas e interpretación, la unidad asimétrica, relación entre V, Z y ρ , derivación de las coordenadas atómicas, las posiciones especiales, ejemplos y aplicaciones.

Transformaciones geométricas

Cambios de origen, cambios de celda, cambios de coordenadas producidas por cambios de celda, cambios en los vectores recíprocos y en los índices, cambios en los símbolos de la red y del grupo espacial, ejemplos Sub- y super- redes, maclas. Tensor métrico, cálculos usuales, ejemplos.

Aplicaciones

Estructuras de óxidos sencillas: perovskita y cristobalita. Transiciones de fases en estructuras perovskitas. Puentes hidrógeno (importancia de las interacciones débiles), Ejemplo KH_2PO_4 y sus transiciones de fases.

Unidad 2: Difracción de Rayos X

Conceptos matemáticos útiles

Función δ de Dirac, función de red, transformada de Fourier (ejemplos), producto de convolución (ejemplos).

Fuentes de radiación

Generación de rayos X, espectro discreto y continuo, fenómeno de absorción y filtros, generadores de tubo sellado y ánodo rotatorio, sincrotrón. Otras fuentes: electrones y neutrones.

Dispersión de ondas

Interferencia entre ondas (dispersión coherente e incoherente), redes de difracción. Dispersión de Thompson. Difracción por un cristal. Factor de forma atómico. Factor de estructura, el problema de las fases: relación entre factor de estructura e intensidad, relación entre fases y coordenadas atómicas. Enfoque de Bragg y Laue-Ewald: la esfera de Ewald, Cálculo de densidad electrónica. La difracción en el espacio recíproco: simetrías en la distribución de intensidades, regla de Friedel y grupos de Laue.

Cristales reales

Efectos térmicos: factor de Debye-Waller, fenómeno de extinción primaria y secundaria, Ruptura de simetrías en la distribución de intensidades: dispersión anómala y pares de Bijvoet, aplicaciones en la determinación de la estructura absoluta.

Unidad 3: Difracción de Rayos X de monocristales

Métodos experimentales

El experimento de difracción por monocristales. Montaje de la muestra. Métodos fotográficos: cristal rotante y precesión. Difractómetros automáticos: detectores puntuales y de área. Factores experimentales: factor de Lorentz y factor de polarización.

Resolución de estructuras cristalinas

Métodos en el espacio directo. Ensayo y error. Método de “Inversión de la densidad de carga”. Métodos en el espacio recíproco. Métodos de átomo pesado, función de Patterson, reemplazo isomorfo. Métodos directos: multisolución y adición simbólica. Uso de software asociado: Shelxs en plataforma WinGx. Métodos de Fourier. Cálculo de la densidad electrónica, síntesis de Fourier, síntesis de Fourier diferencias. Ejemplos de aplicación.

Refinamiento de estructuras cristalinas

Teoría de Cuadrados Mínimos. Linealización de ecuaciones. Matriz de correlación. Uso de software asociado: Shelxl en plataforma WinGx. Uso de restricciones y constricciones. Refinamiento de átomos de hidrógeno. Determinación de puentes de hidrógeno. Ejemplos de aplicación.

Análisis y presentación de resultados

Software gráfico. Uso de software asociado: Platon en plataforma WinGx. Mercury, versión libre. Bases de datos: consulta a base de datos ICSD y CSD. Uso y aplicaciones de ConQuest y Mogul

Unidad 4: Difracción de Rayos X de polvos:

Identificación de muestras

La difracción de rayos X de polvos 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 2θ 's. Idea intuitiva del difractograma como huella digital de un compuesto. Identificación de fases cristalinas. Uso de Bases de Datos. Ejemplos.

Métodos experimentales

Preparación de muestras, diferentes portamuestras, técnicas, spinners. Difractómetro de Bragg-Brentano. Parámetros de la colección de datos. Precauciones para evitar aberraciones y defectos típicos. 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

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 HighScore Plus. Necesidad de usar más de un programa. Cuadrados mínimos aplicados al refinamiento de los parámetros de celda. Ejemplos de indexado de diferentes difractogramas.

Refinamiento estructural: Método de Rietveld

Cuadrados mínimos en el refinamiento de estructuras cristalinas: factor de acuerdo R. Restricciones y constricciones. Método de Rietveld. 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 step y tiempo de conteo. Descripción de los parámetros globales y de cada fase incluidos en el refinamiento y 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. Software asociado: FullProf en plataforma WinPlotr y HighScore Plus. Ejemplos de aplicación.

Información del perfil de línea

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. Análisis del perfil de pico usando el método de Rietveld. Aplicaciones a nanomateriales.

BIBLIOGRAFÍA

C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti

Fundamentals of Crystallography, 2nd Edition, 2002

Buerger, M.

Elementary Crystallography, 4rd ed.; John Wiley and Sons: USA, 1967.

Megaw, H.

Crystal Structures: a working approach, W. B. Saunders Company: Cambridge, 1973.

Klug, H.P., Alexander, L.E.

X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2nd ed.; John Wiley and Sons: USA, 1974.

Stout, George H.; Jensen, Lyle H.

X-Ray Structure Determination: A Practical Guide, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1989.

Massa, Werner

Crystal Structure Determination, 2nd Edition, 2004

William Clegg, A. J. Blake, R. O. Gould and P. Main

Crystal Structure Analysis: Principles and Practice, 1st Edition, 2002

Woolfson, Michael M.

An Introduction to X-ray Crystallography, 2nd Edition, 1997

Young, R. A. (editor)

The Rietveld Method, 1st Edition, 1995

International Tables for Crystallography

Volume A: Space-group symmetry

Published for the INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY by
SPRINGER