El fenómeno de difracción. Difracción de Rayos X en muestras policristalinas.

Dr. Diego G. Lamas

CONICET / Laboratorio de Cristalografía Aplicada - Escuela de Ciencia y Tecnología - Universidad Nacional de Gral. San Martín

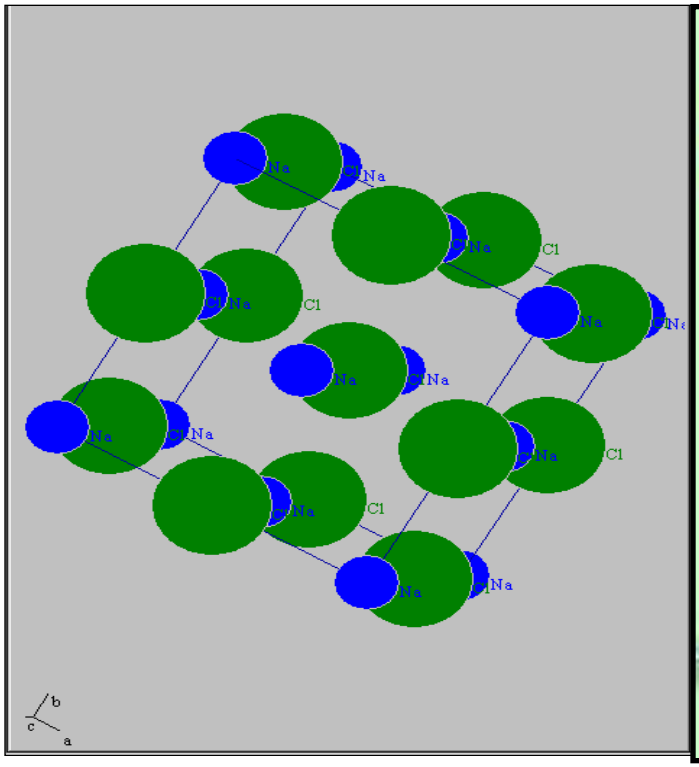
Martín de Irigoyen 3100, (1650) San Martín, Pcia. de Buenos Aires

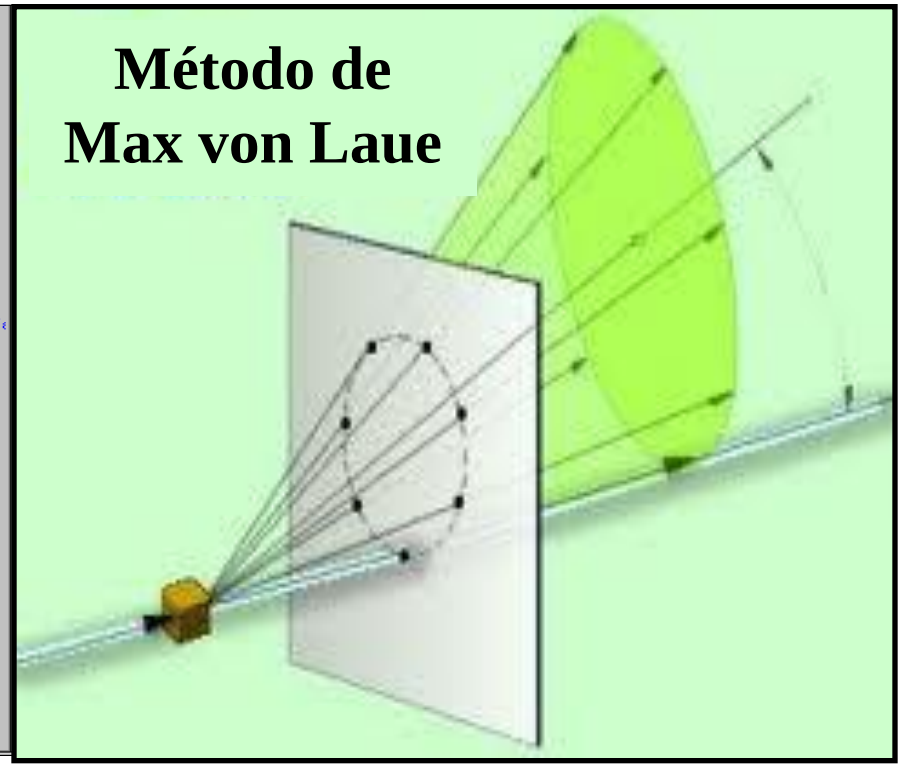
E-mail: diegoglamas@gmail.com

“Caracterización Estructural y Análisis de Propiedades de Sólidos Cristalinos: Polimorfos, Solvatos, Cocristales y Sales”

FCEyN-UBA, 1 de junio de 2018

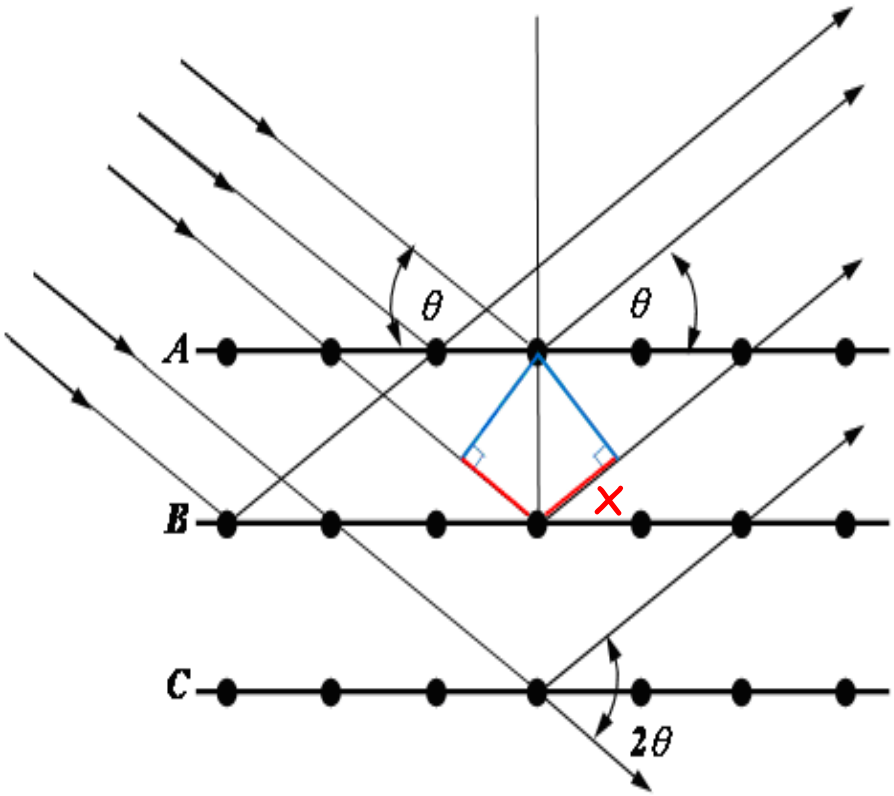
Difracción de rayos X





Las longitudes de onda de los rayos X ($0,5 < \lambda < 2,5$ Å) son del orden de la distancias interatómicas. Esto nos permite estudiar la estructura cristalina de los sólidos.

Difracción de rayos X: La ley de Bragg



Diferencia de camino óptico: 2x

$\text{sen}\ \theta = x/d \quad x = d\ \text{sen}\ \theta$

Se produce interferencia constructiva si se cumple:

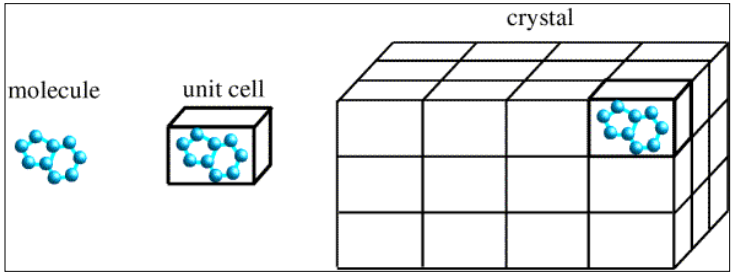
$2x = m\lambda$

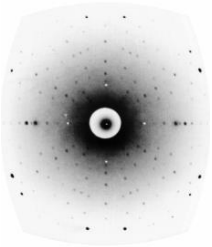
Ley de Bragg: $m\ \lambda = 2\ d\ \text{sen}\ \theta$

$\lambda = 2\ d'\ \text{sen}\theta$

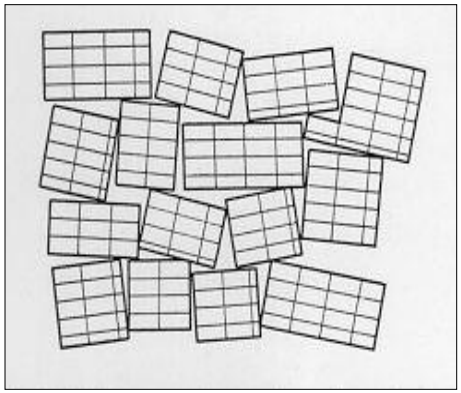
Técnicas de difracción

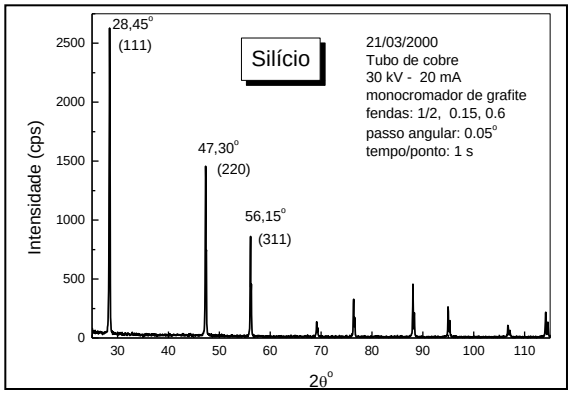
- **Monocristal:**
  Arreglo periódico de largo alcance de celdas unitarias perfectamente apiladas.



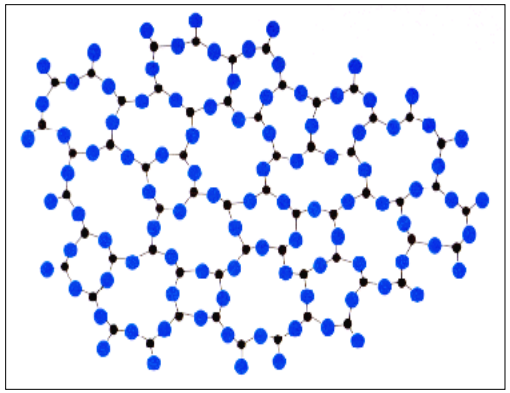


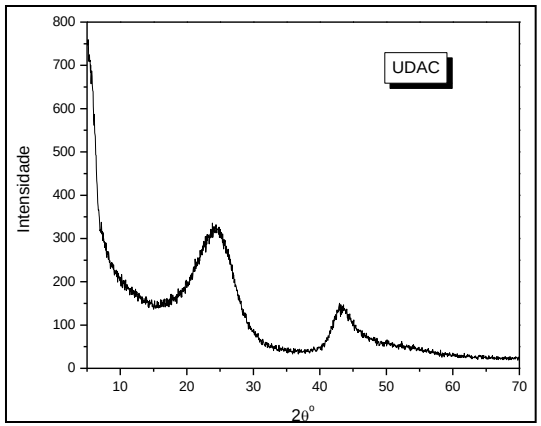
- **Policristal (polvo):**
  Arreglo periódico de celdas unitarias de tamaño finito orientadas al azar.





- **Amorfo:**
  Arreglo no periódico de largo alcance. Correlación a corto alcance.





¿Qué origen tiene la intensidad difractada que medimos?

De la dispersión de rayos X por un electrón a la difracción de rayos X por un cristal:

el factor de estructura

Scattering coherente de rayos X por un electrón

$$I = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} sen^2\alpha = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1+\cos^2(2\theta)}{2} \right)$$

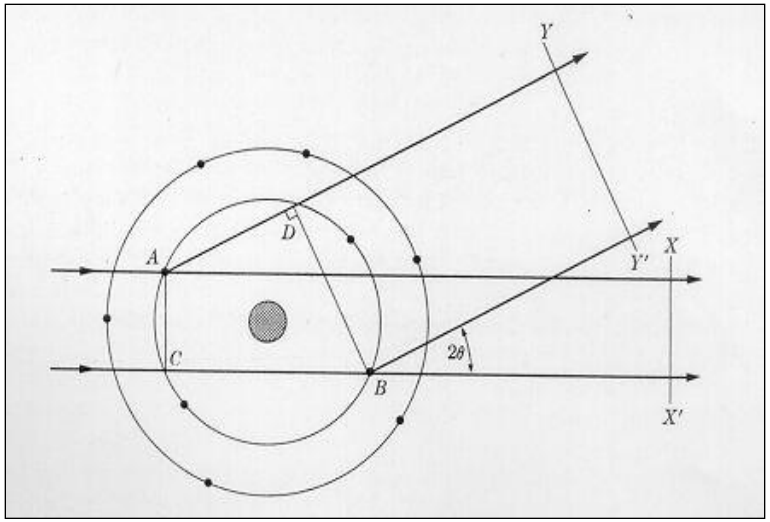
Factor de polarización

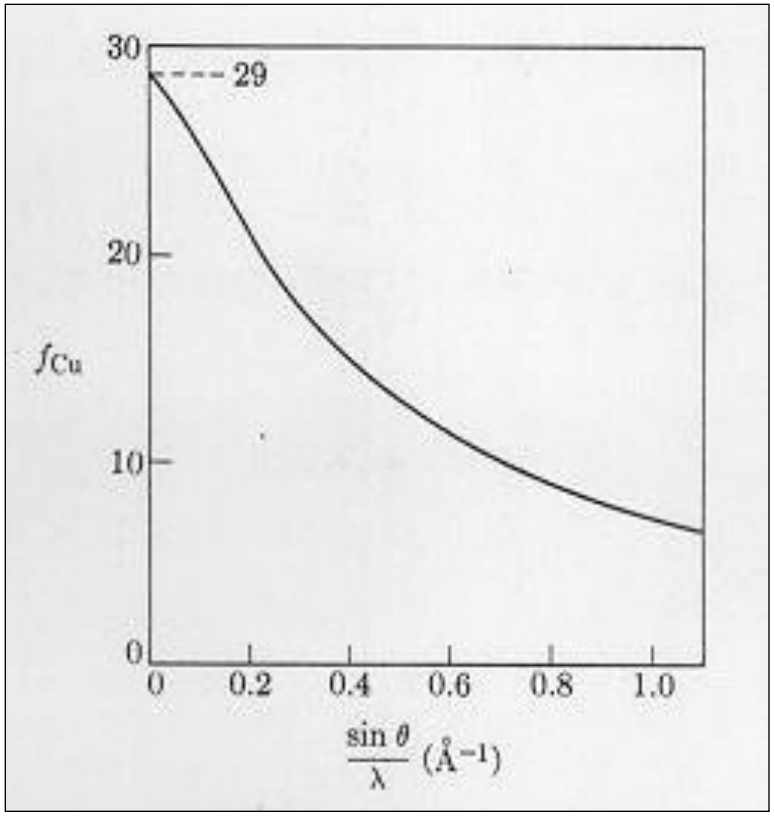
Fórmula de Thomson

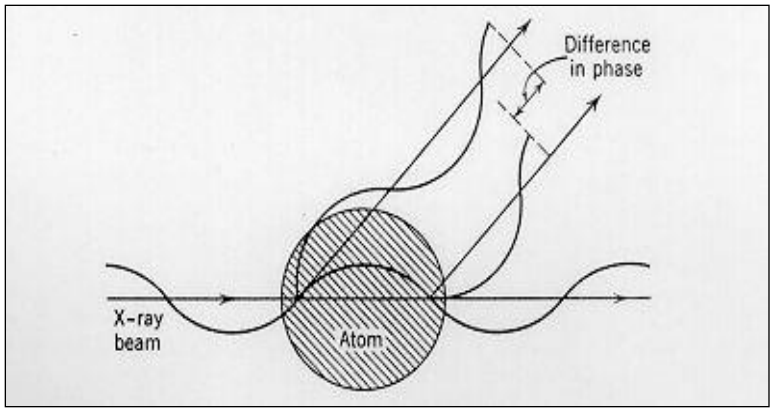
Scattering coherente de rayos X por un átomo

f = factor de scattering (dispersión, difusión) atómico

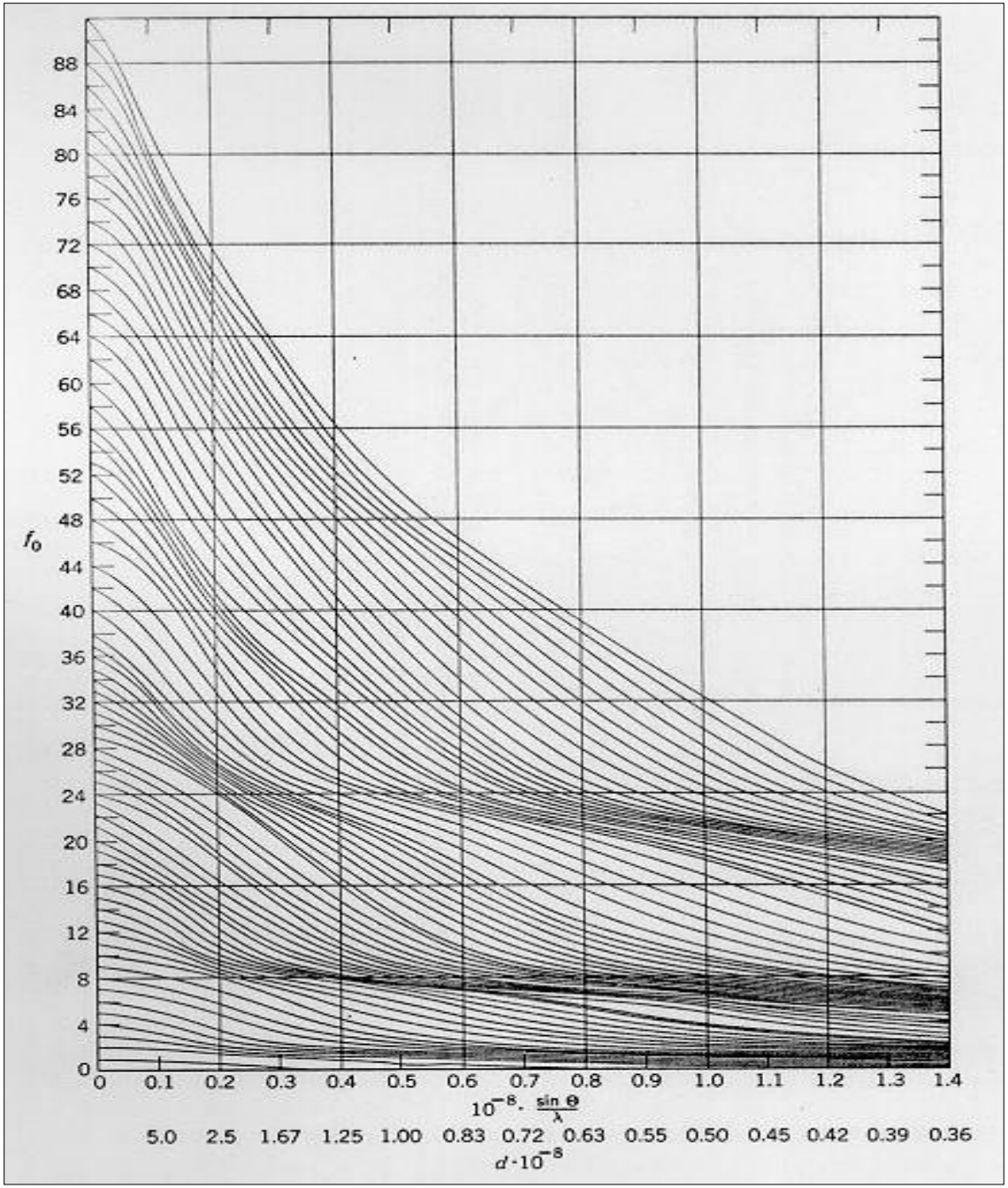
$$f = \frac{\text{amplitud de la onda dispersada por un átomo}}{\text{amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$







Factor de scattering atómico vs. Número atómico (Z)



Scattering coherente de rayos X por un cristal: **Difracción de rayos X**

El factor de estructura:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

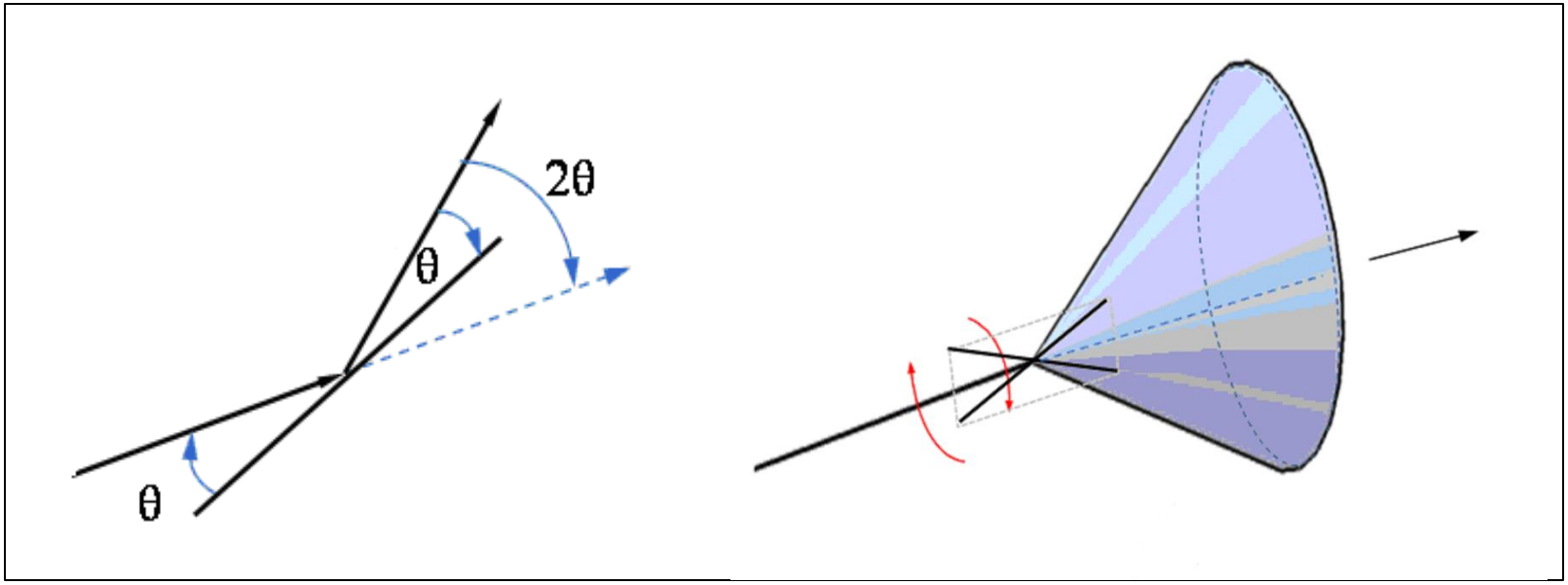
$$|F| = \frac{\text{amplitud onda dispersada por todos los átomos de la celda unidad}}{\text{amplitud onda dispersada por un electrón}}$$

IMPORTANTE: Se mide I_{hkl}, que es proporcional a $|F_{hkl}|^2$ por lo que perdemos la información de las fases del factor de estructura!!!

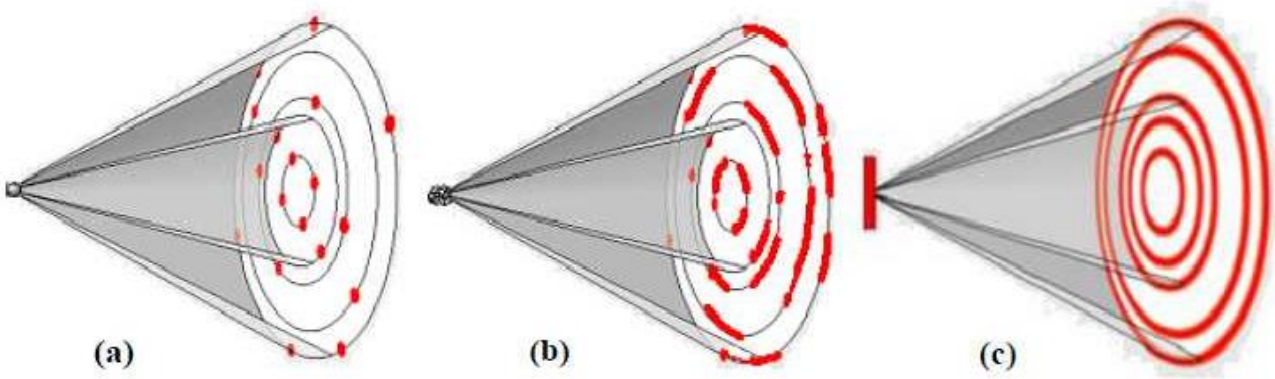
Este problema se conoce como el "Problema de las fases" y es crucial en el caso de resolución de estructuras por difracción de rayos X (típicamente en monocristales).

El método de polvos

Consideremos un polvo micrométrico orientado al azar. Si una familia de planos (hkl) difracta la radiación incidente en un ángulo de Bragg Θ, habrá cristales que difractarán en este ángulo hacia cualquier dirección del espacio, formándose un cono. El método de polvos se basa en intersectar los conos barriendo el ángulo 2Θ (2Θ es el ángulo entre el haz incidente y el difractado).



Homogeneidad de la muestra



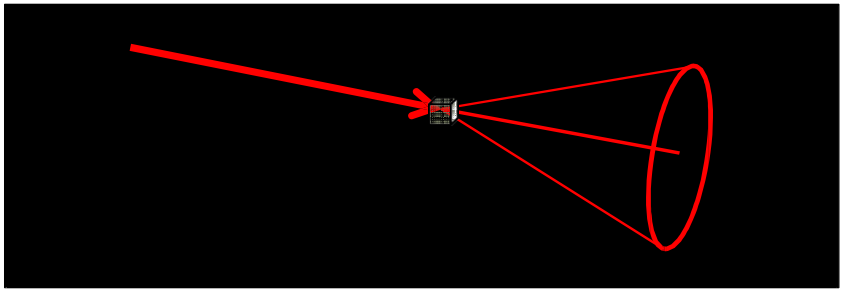
Monocristal

Muestra Policristalina inadecuada

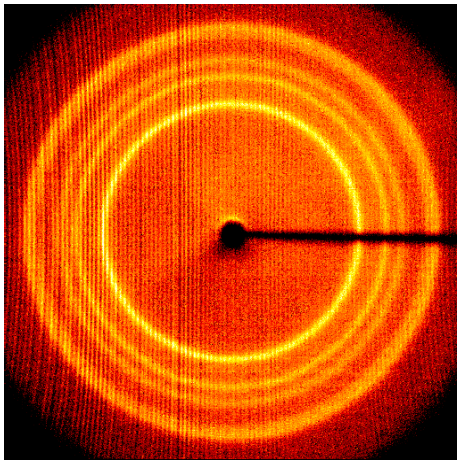
Muestra policristalina ideal

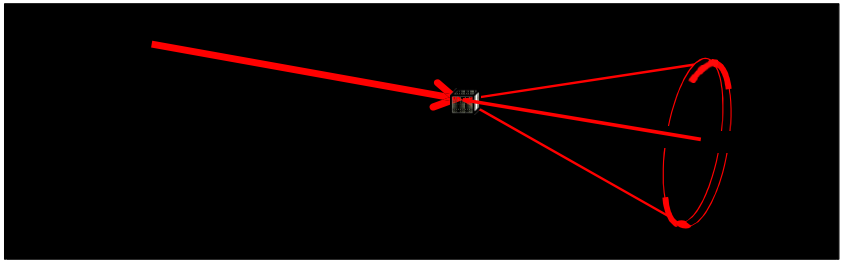
En la preparación de la muestra es fundamental que tengamos suficientes cristales y evitar la orientación preferencial.

Efectos de la orientación preferencial

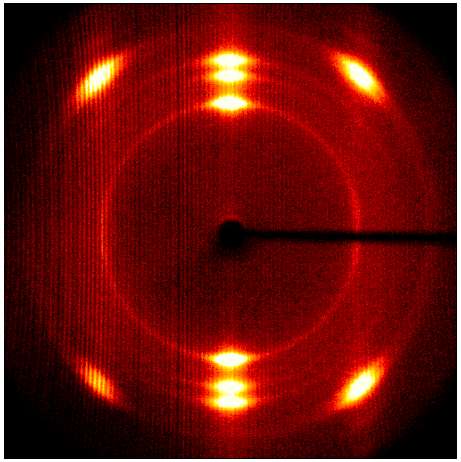


Cristales orientados al azar



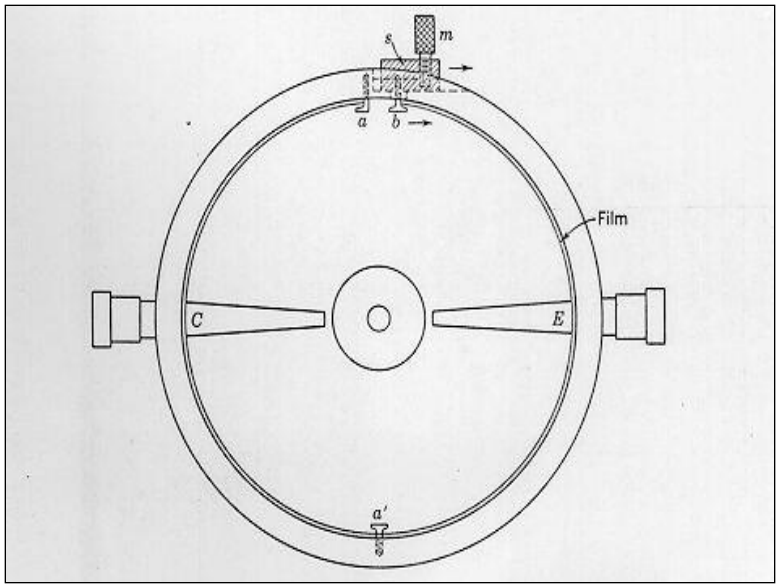


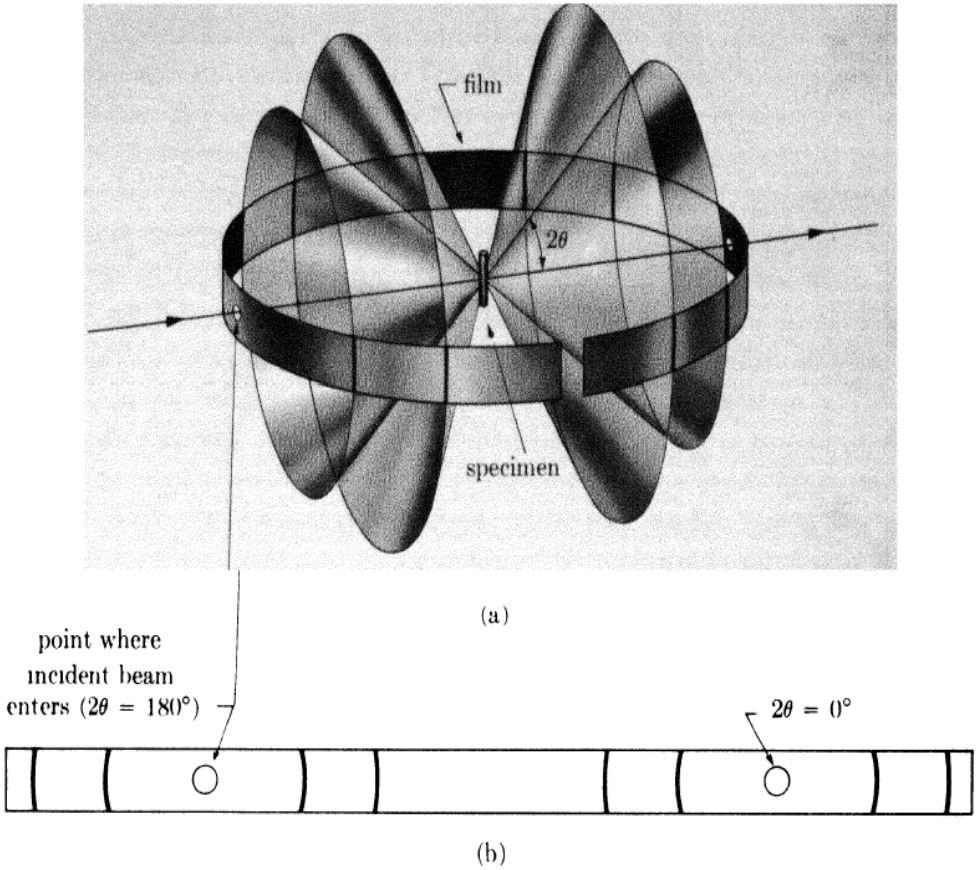
Cristales con orientación preferencial



Cámara de Debye-Scherrer

Los conos de difracción son intersectados con un film que registra la intensidad en función de 2Θ.





Difractómetro de polvos

Se barre el ángulo 2Θ para intersectar los conos difractados.

Para optimizar la focalización del haz difractado, se hace un barrido simétrico Θ/2Θ.

Geometría de Bragg-Brentano

Fórmula de la intensidad difractada

$$I_{hkl} = S\, m_{hkl}\, L_{hkl}\, P_{hkl} \left|F_{hkl}\right|^2$$

I_{hkl}: Intensidad integrada del pico *hkl*

S : Factor de escala (muy importante cuando hacemos análisis cuantitativo!!!)

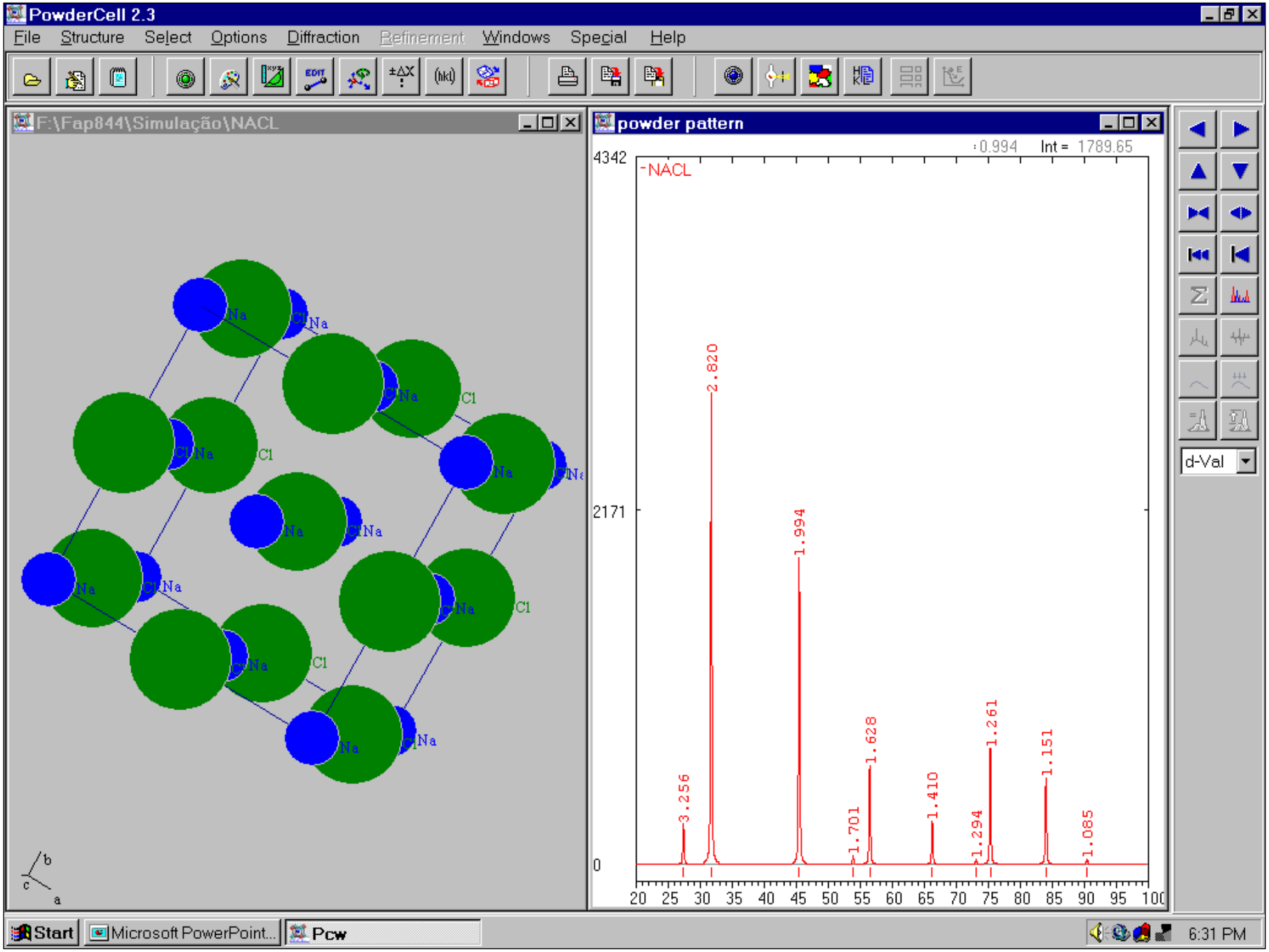
m_{hkl}: Factor de multiplicidad

L_{hkl}: Factor de Lorentz

P_{hkl}: Factor de polarización

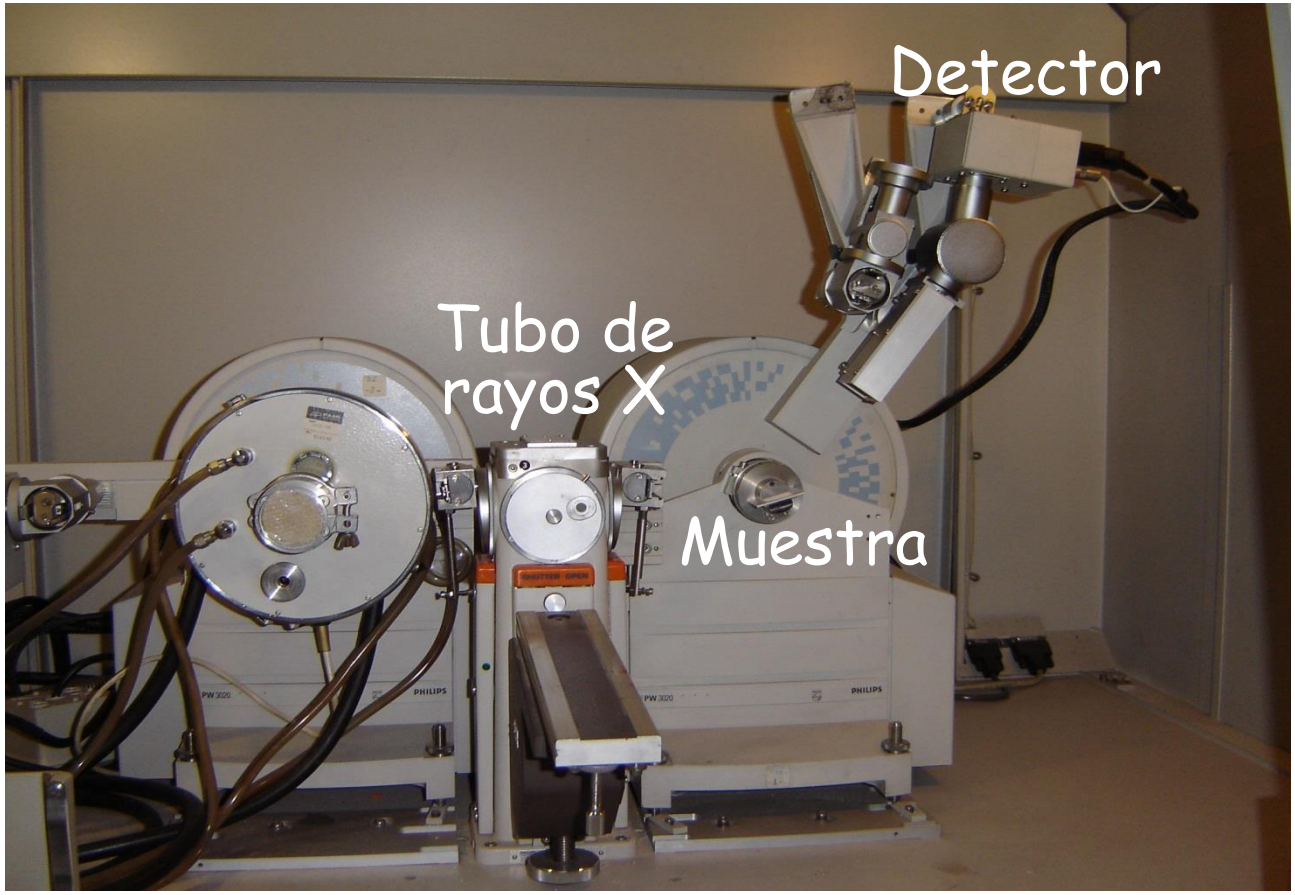
$|F_{hkl}|^2$: Factor de estructura (con factores térmicos)

$$F_{hkl} = \sum_n f_n^0\, e^{-B_n(\mathrm{sen}^2\theta)/\lambda^2}\, e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$


PowderCell 2.3
File Structure Select Options Diffraction Refinement Windows Special Help
F:\Fap844\Simulação\NACL
Na
Cl
powder pattern
0.994 Int = 1789.65
NACL
4342
2171
0
2.820
1.994
3.256
1.701
1.628
1.410
1.294
1.261
1.151
1.085
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100
d-Val
Start
Microsoft PowerPoint...
Pcw
6:31 PM

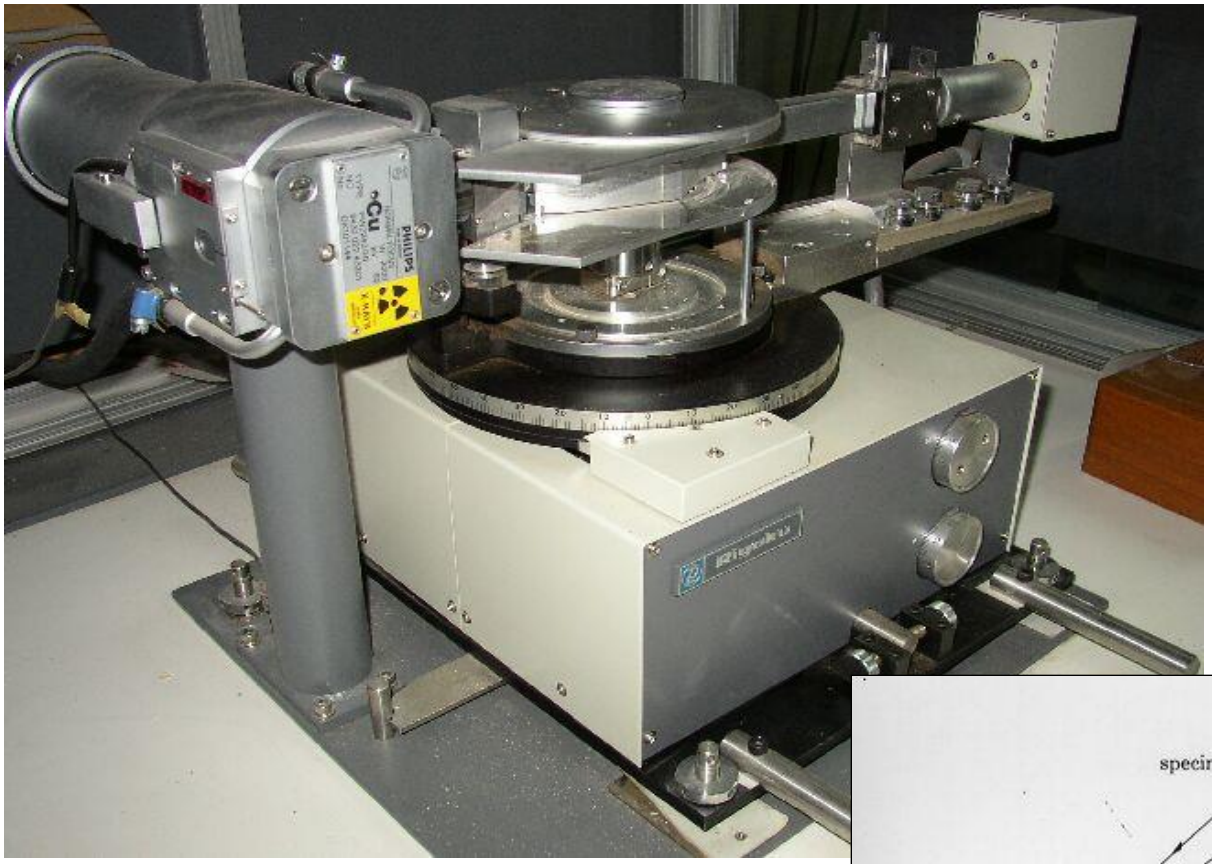
Difracción de polvos con difractómetro convencional

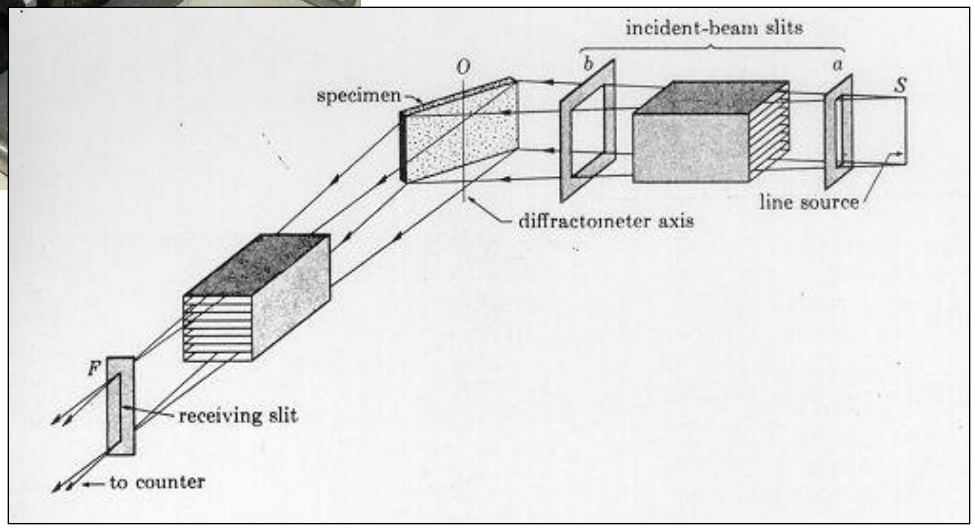
Difractómetro de polvos θ-2θ



Se realiza un barrido simétrico Θ/2Θ y se grafica la intensidad detectada (I) vs. 2Θ

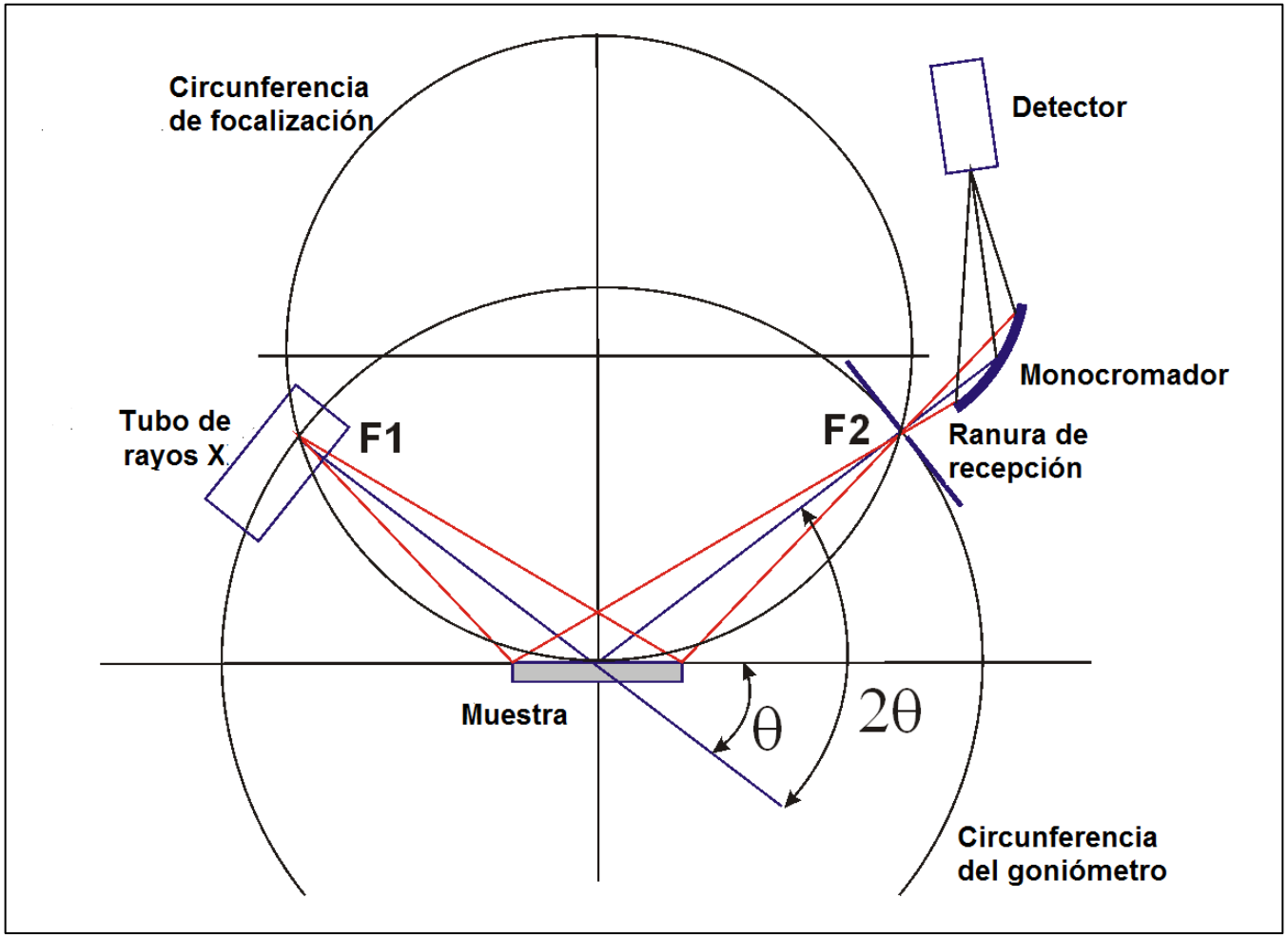
Difractómetro de polvos





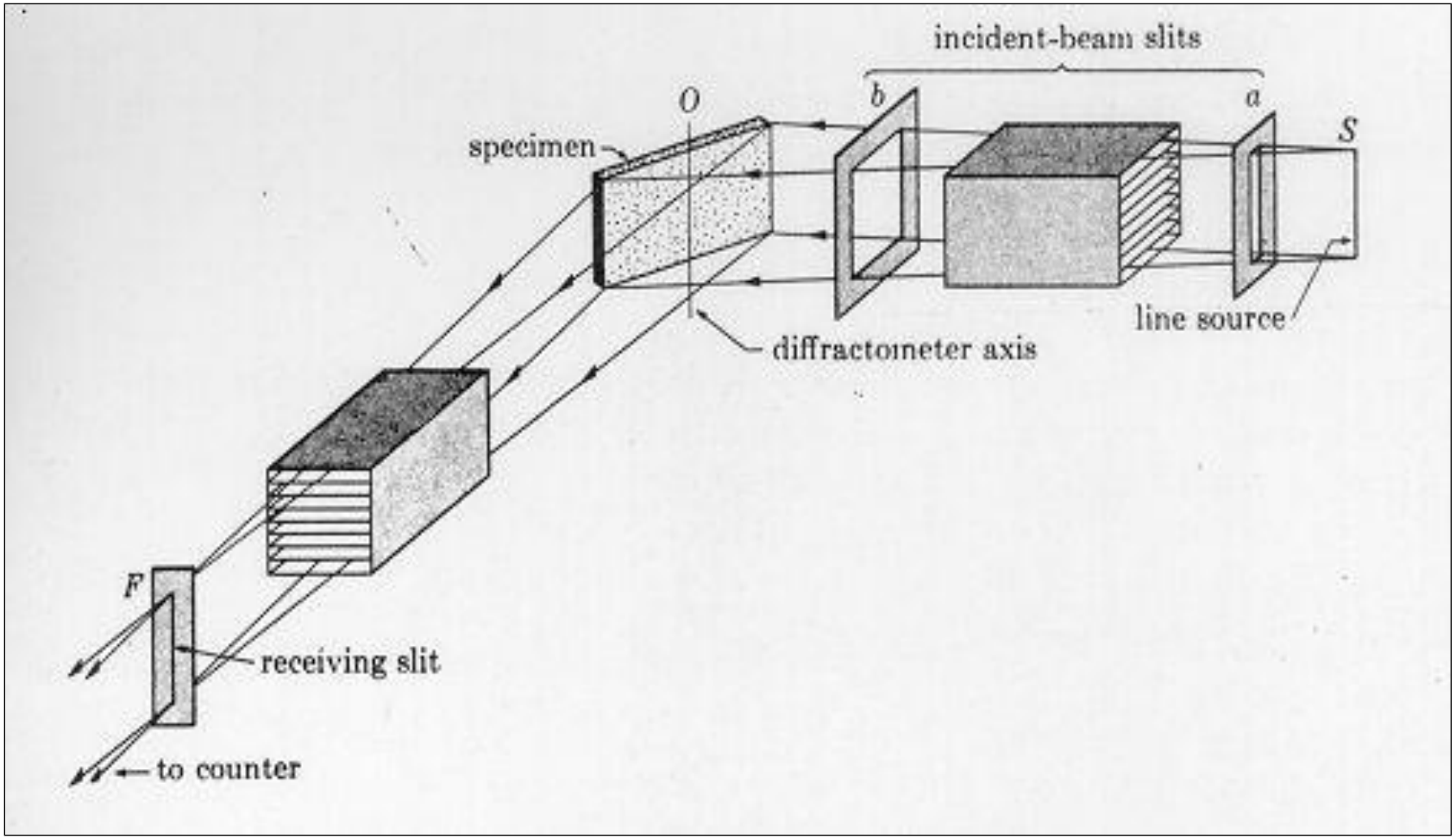
Configuración horizontal

Difractómetro convencional: Geometría de haz focalizado (Bragg-Brentano)

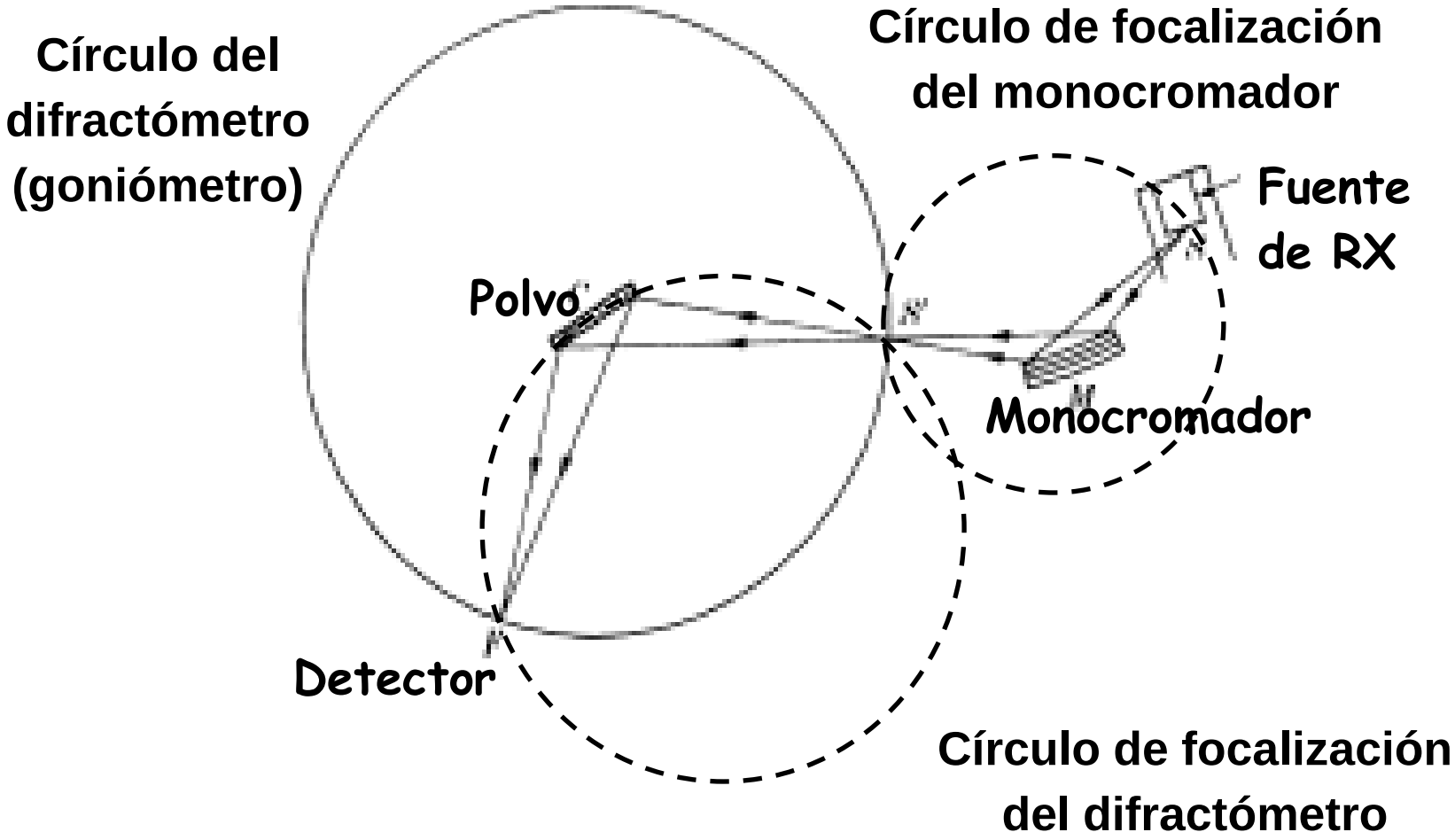


Haciendo un barrido simétrico Θ/2Θ optimizamos la resolución porque focalizamos el haz difractado.

Geometría de un difractómetro convencional (Bragg-Brentano)



Geometría de un difractómetro convencional (Bragg-Brentano)



Alguna fuentes importantes de error en la posición de los picos con la geometría de haz focalizado

- **Muestra plana** (afecta la forma de pico y lo corre levemente)
- **Cero de 2Θ** (se puede evitar calibrando con patrones)
- **Desplazamiento de la muestra** (Es el error más importante!)

$$\Delta 2\theta\,(\mathrm{rad}) = -\frac{2s\cos\theta}{R}$$

s: desplazamiento

R: radio del círculo del difractómetro

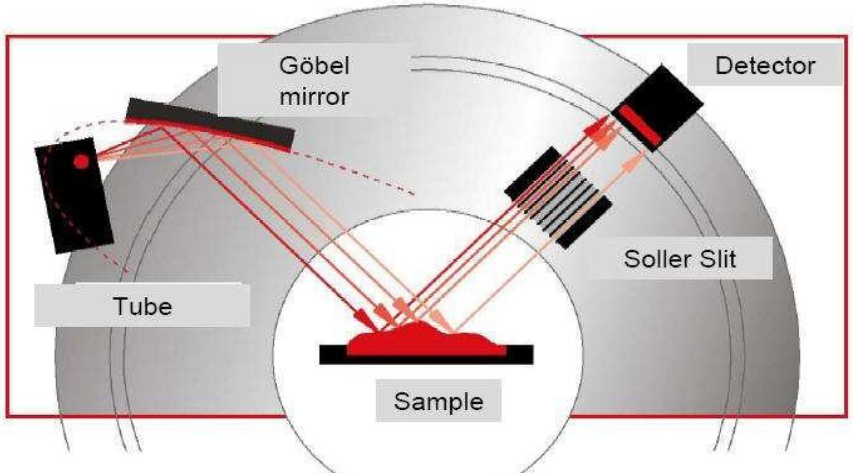
- **"Transparencia" de la muestra**

$$\Delta 2\theta\,(\mathrm{rad}) = \frac{\mathrm{sen}(2\theta)}{2\mu R}$$

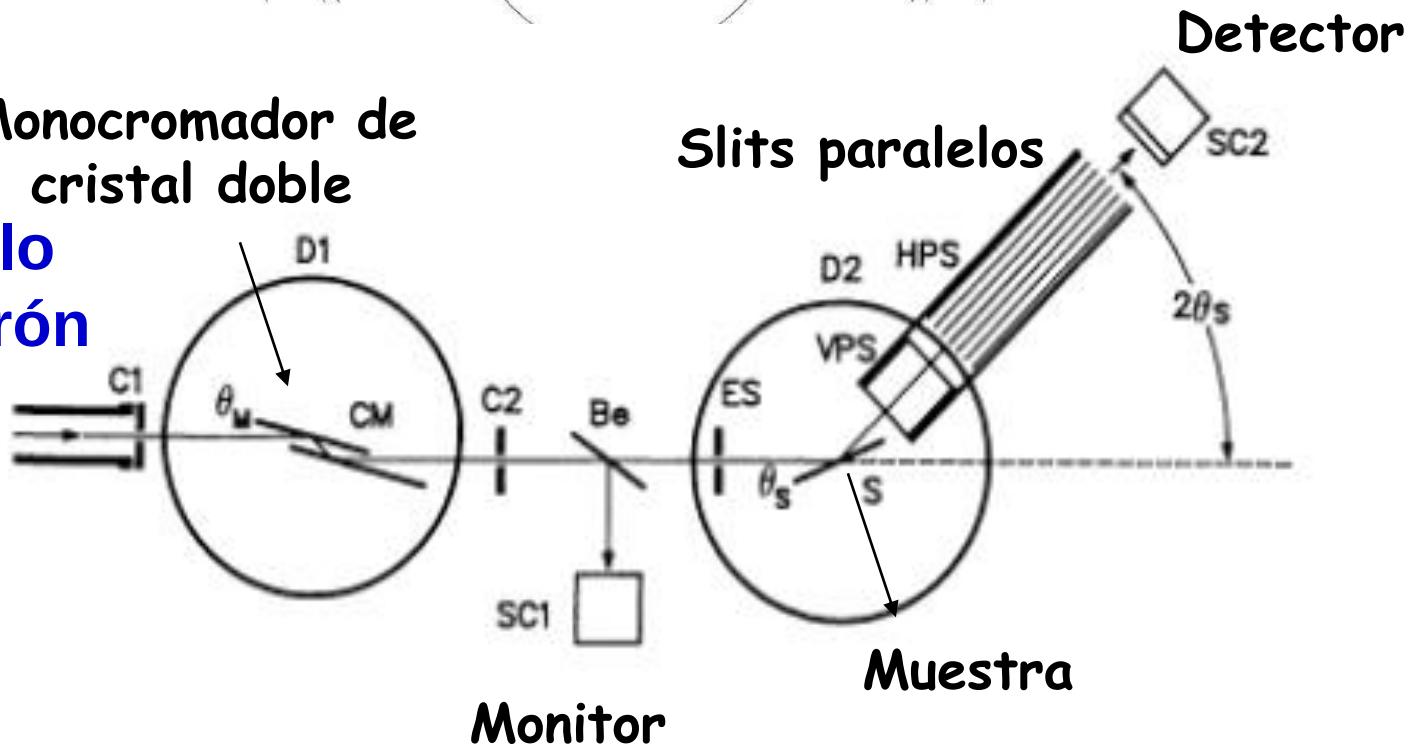
μ: coeficiente de absorción lineal

Geometría de Haz Paralelo

Difractómetro de Laboratorio



Haz paralelo con sincrotrón



Fuentes de rayos X

Difractómetro convencional

Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Brasil)

Sirius: La nueva fuente en construcción en Campinas

Tubo de rayos X convencional

Los rayos X son emitidos cuando la materia es bombardeada por electrones a alta velocidad. Por lo tanto, todo generador de rayos X debe constar de las siguientes partes:

1. Una fuente de electrones (cátodo)
2. Un blanco (llamado anticátodo o ánodo) que es bombardeado por los electrones
3. Un potencial aplicado entre el cátodo y el ánodo para acelerar los electrones. Normalmente el ánodo se mantiene a tierra y el cátodo a un potencial negativo muy alto, típicamente 30 a 50 kV.

Tubo de rayos X convencional

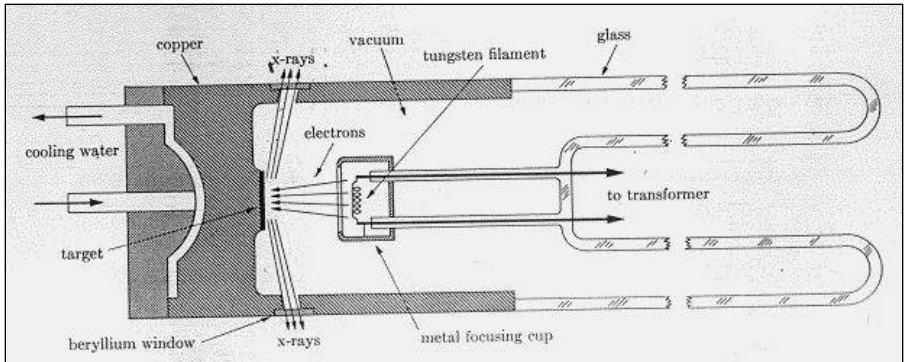


Fig. 1–15 Cross section of sealed-off filament x-ray tube (schematic).

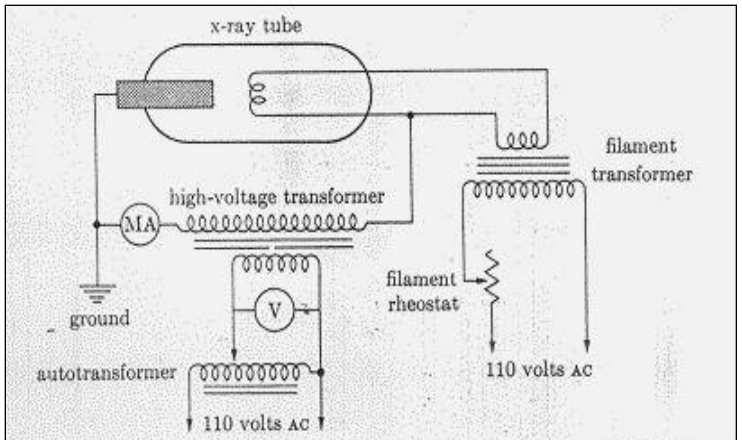


Fig. 1–16 Wiring diagram for self-rectifying filament tube.

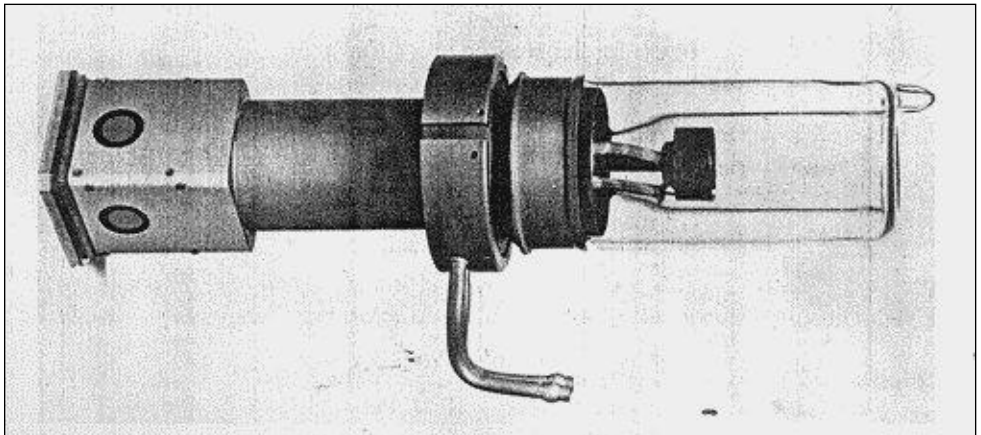


Fig. 1–14 Sealed-off filament x-ray tube. Cooling-water tubes at center connect with internal ducts leading to anode at left end. Three windows: two for projecting square focal spots and one for projecting a line focal spot. Focal spots of three sizes are available with this tube (Type A-5): 1.2 × 12.5 mm, 0.75 × 12.5 mm, and 0.45 × 12.5 mm. (Courtesy of Machlett Laboratories, Inc.)

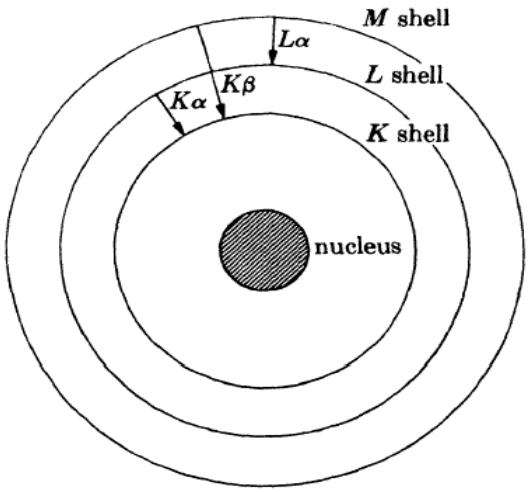


FIG. 1–7. Electronic transitions in an atom (schematic). Emission processes indicated by arrows.

Características espectrales de un tubo de rayos X convencional (1)

Ejemplo: Tubo con ánodo de Mo – Radiación $K\alpha 1$, $K\alpha_2$ y $K\beta$

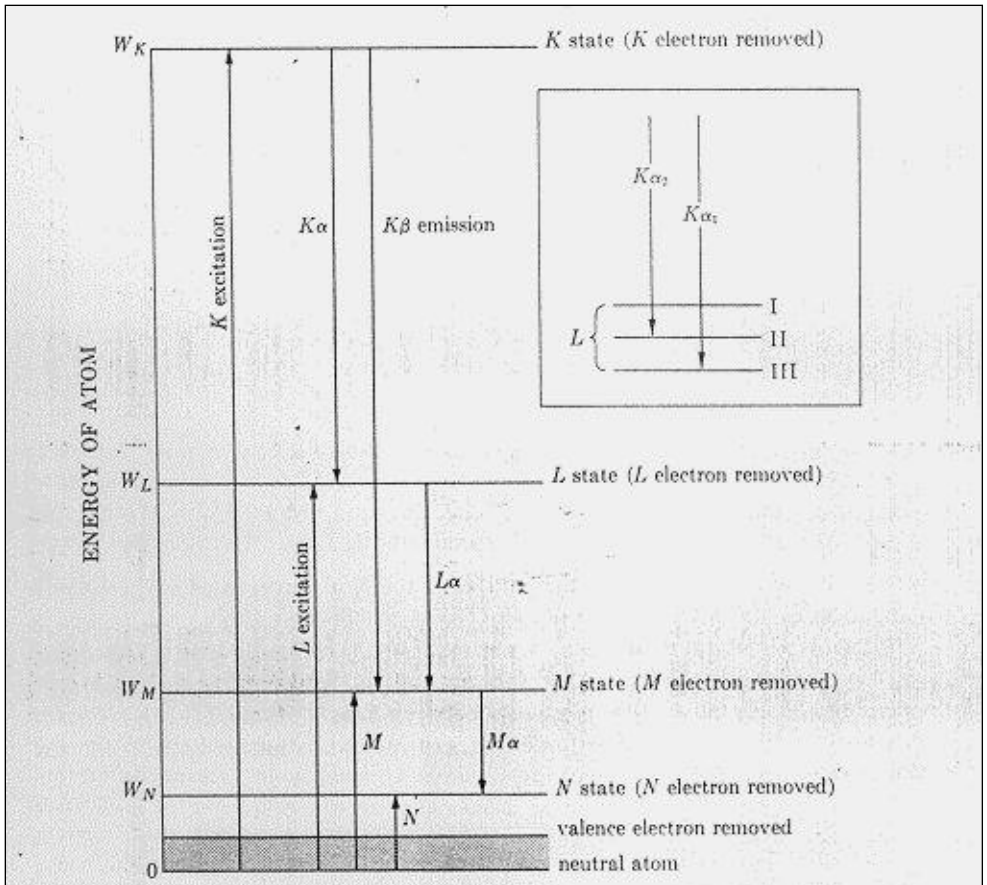


Fig. 1–11 Atomic energy levels (schematic). Excitation and emission processes indicated by arrows. The insert at top right shows the fine structure of the L state. After Barrett [1.7].

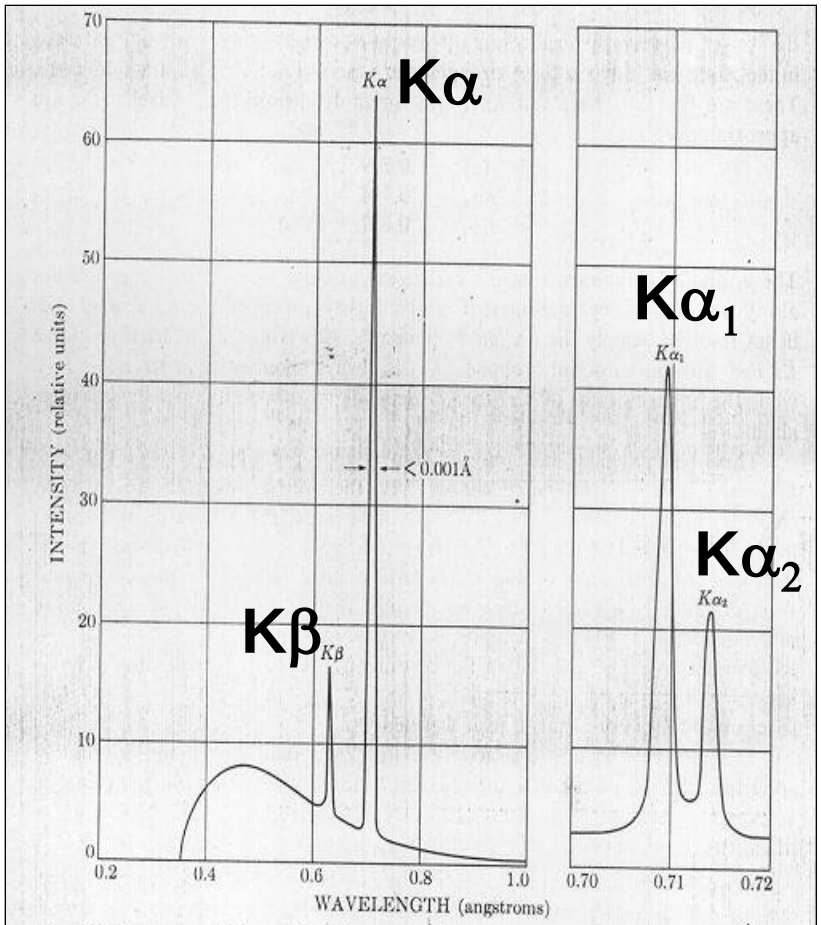


Fig. 1–5 Spectrum of Mo at 35 kV (schematic). Line widths not to scale. Resolved $K\alpha$ doublet is shown on an expanded wavelength scale at right.

Características espectrales de un tubo de rayos X convencional (2)

Ejemplo típico: Tubo con ánodo de Cu y filtro de Ni

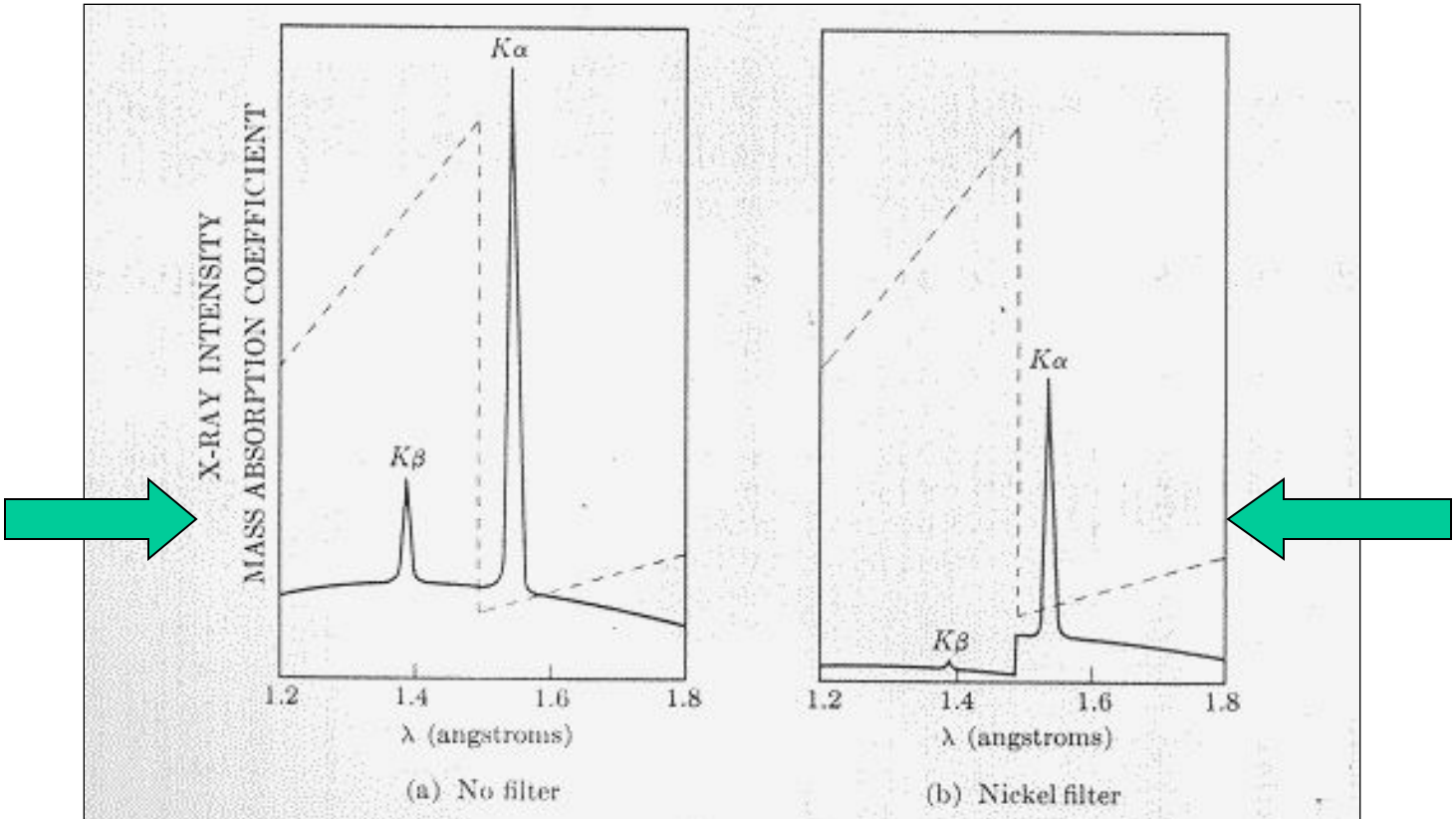
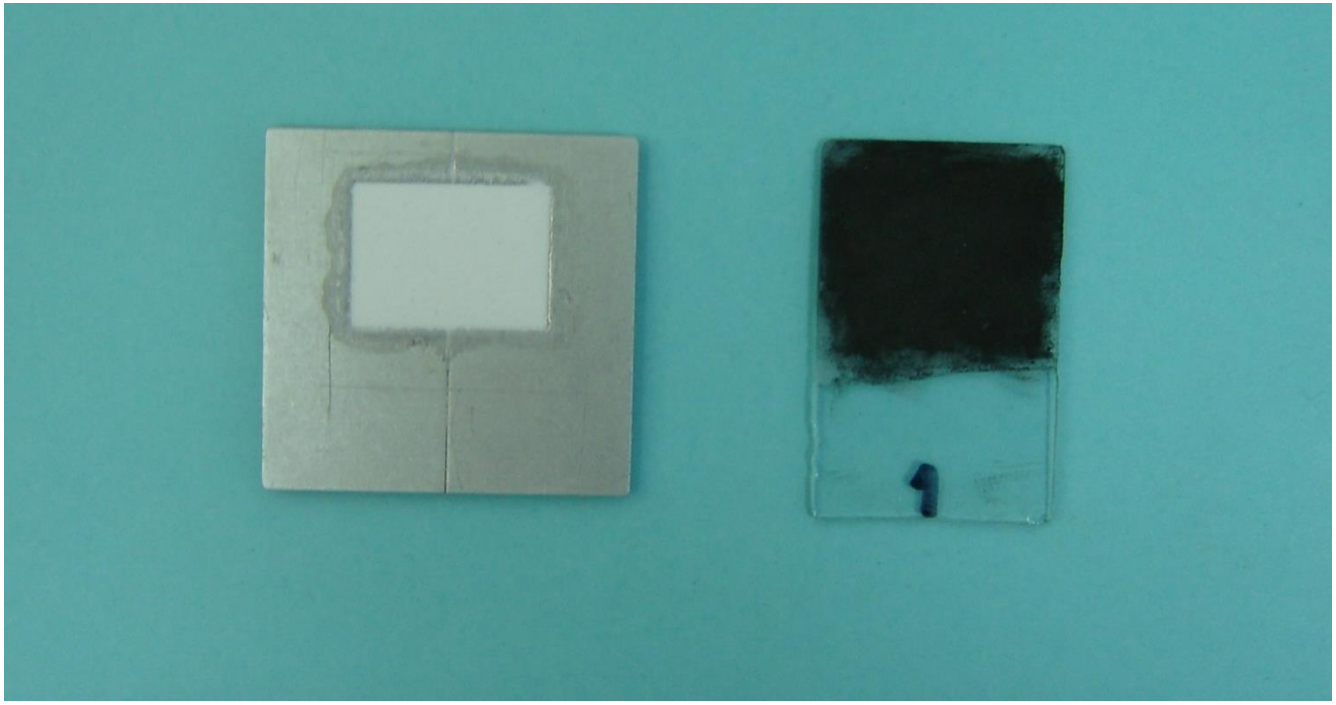


Fig. 1–13 Comparison of the spectra of copper radiation (a) before and (b) after passage through a nickel filter (schematic). The dashed line is the mass absorption coefficient of nickel.

La preparación de la muestra

La muestra debe estar formada por cristales pequeños, del orden de 1-10 micrones, orientados al azar. La superficie debe ser lisa y quedar perfectamente alineada con el haz incidente.



Monocromadores

Se suelen utilizar para eliminar radiaciones no deseadas. Configuraciones típicas:

- **Monocromador primario:** Para mejorar la resolución se puede utilizar un monocromador de Ge antes de la muestra que permite seleccionar la radiación $K\alpha 1$ del Cu. Este monocromador es muy costoso.
- **Monocromador secundario:** La mayoría de los difractómetros convencionales utilizan un monocromador curvo de grafito a la salida de la muestra (luego de la ranura de recepción) que reduce el background y sólo deja pasar la radiación $K\alpha$. No elimina la radiación $K\alpha_2$.

En ambos casos se evita el empleo de filtros.

Detectores

Los equipos convencionales utilizan **detectores proporcionales** y miden en forma "puntual": toman los datos en un único ángulo 2Θ por vez. Esto hace que la toma de datos de un difractograma completo con buena estadística lleve varias horas.

En la última década prácticamente todas las empresas ofrecen difractómetros con **detectores lineales rápidos**. Estos detectores miden la intensidad simultáneamente para varios 2Θ y cuentan la intensidad detectada durante el barrido.

Cuando se utilizan una geometría de haz paralelo tipo Debye-Scherrer se puede utilizar un **image-plate** que mide simultáneamente todos los conos de difracción.

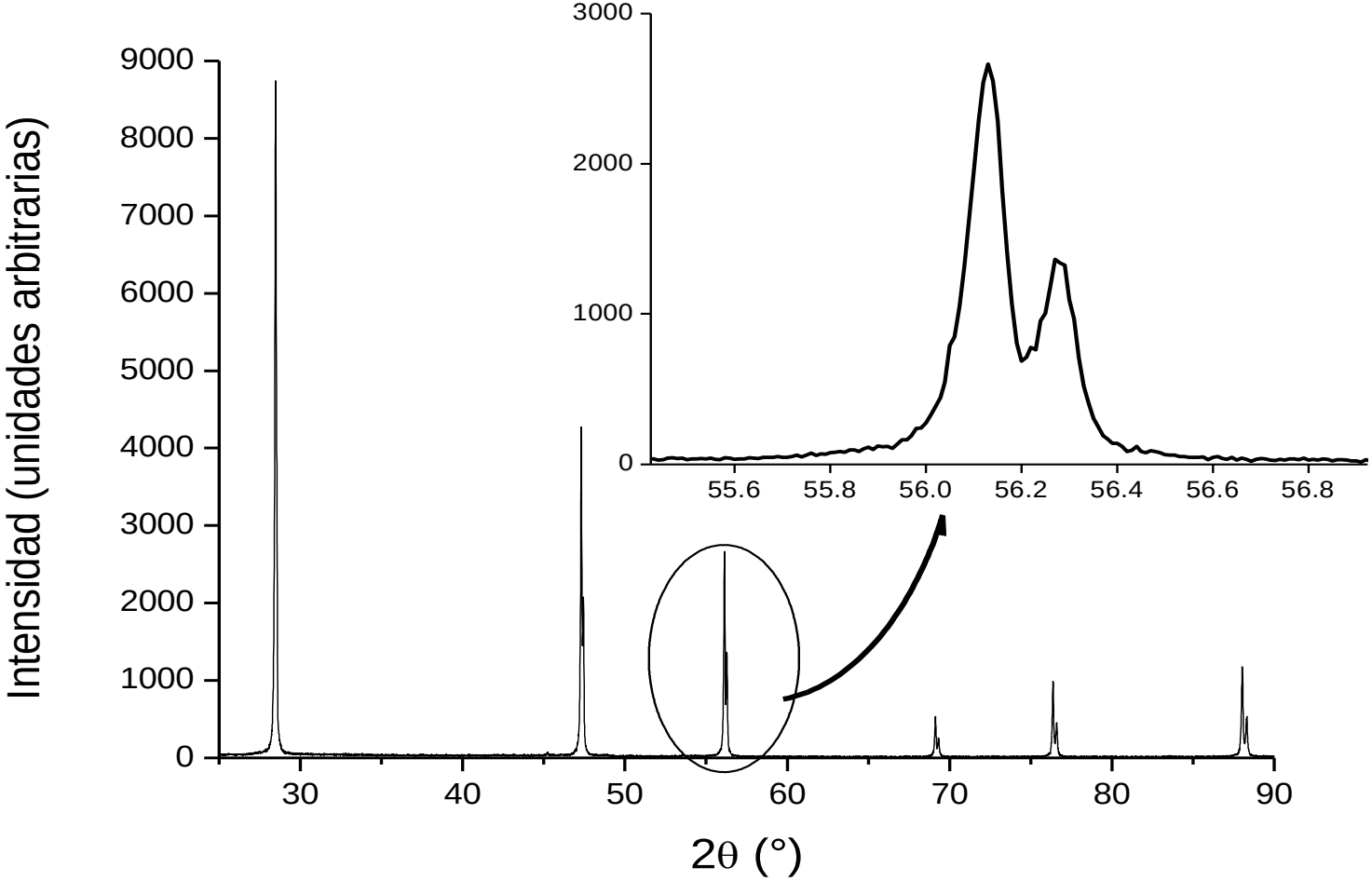
Condiciones para la toma de datos

¿Cómo obtenemos un buen difractograma?

Depende de la aplicación y del problema concreto que nos interese resolver. En general, se necesita un rango de 2Θ amplio (típicamente de 10 a 90° si no conocemos la muestra) y buena estadística, en especial para el método de Rietveld. Por otra parte, es importante elegir un paso en 2Θ adecuado para definir claramente los picos (se suele usar 0.02°). En algunos problemas la forma de los picos también tiene importancia y se debe utilizar un paso menor.

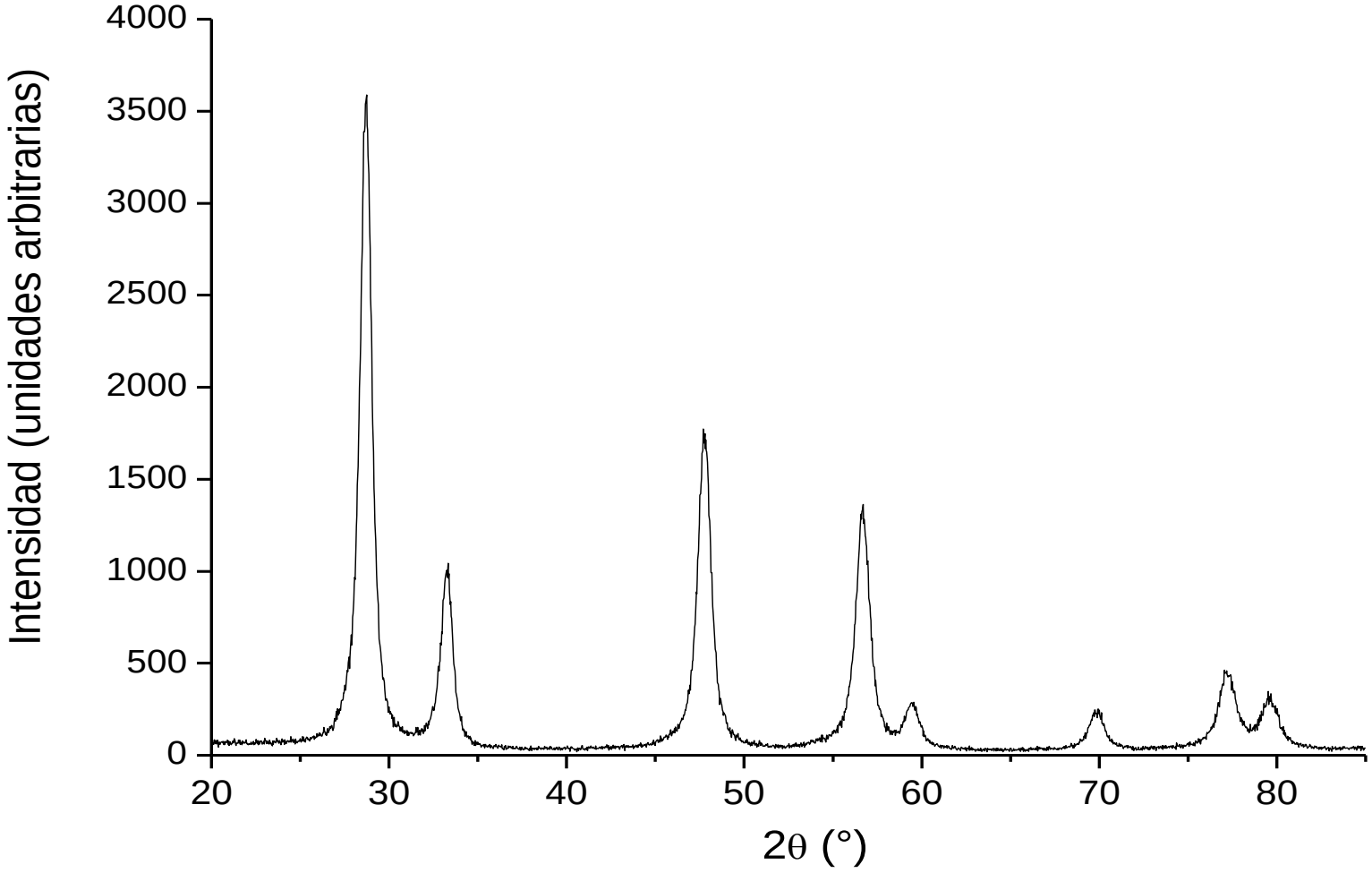
Muchas veces es conveniente consultar bases de datos o calcular difractogramas teóricos (usando programas adecuados) para elegir la región de 2Θ más conveniente.

Ejemplo 1: Patrón de Si policristalino



Ancho instrumental ≈ 0.1° ; vemos desdoblamiento $K\alpha_1/K\alpha_2$

Ejemplo 2: Nanopolvo de ZrO_2-CeO_2



Polvo nanocristalino de ZrO_2-90 %molar CeO_2; D = 11 nm

Aplicaciones típicas de XPD (1)

* Análisis cualitativo: Identificación de fases

Utilizamos los picos de Bragg como "huellas digitales" que nos permiten identificar compuestos o fases cristalinas.

* Determinación de los parámetros de red

A partir de las posiciones de los picos de Bragg se puede determinar la celda unidad.

* Refinamiento de la estructura: El método de Rietveld

Se ajusta todo el difractograma empleando la teoría cinemática para refinar parámetros de red, posiciones atómicas, factores térmicos, etc. (la estructura cristalina debe ser conocida).

Aplicaciones típicas de XPD (2)

*Análisis cuantitativo: Concentración de cada fase

En el caso de mezcla de compuestos o fases cristalinas, podemos determinar sus respectivas concentraciones a partir de las intensidades de algunos picos.

* Tamaño de cristalita y microdeformaciones

A partir de la forma y el ancho de los picos de Bragg se puede obtener información sobre la morfología del polvo. Por ejemplo, la ecuación de Scherrer relaciona el ancho de los picos con el tamaño medio de cristalita. Hay métodos más complejos que permiten estudiar otros efectos.

* Determinación de coordenadas atómicas

En ciertos casos se puede determinar algunas coordenadas atómicas a partir de intensidades de picos específicos.

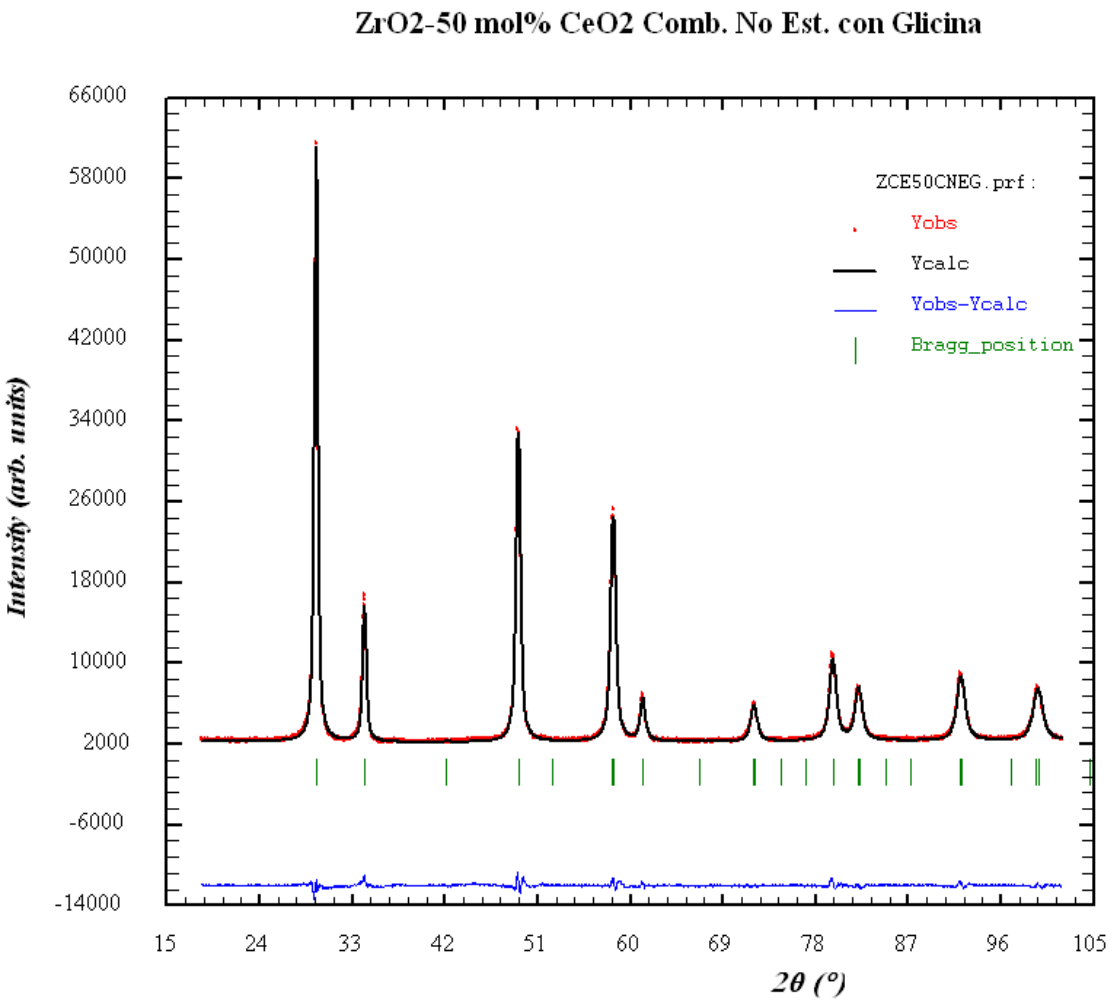
Estudio de la morfología a partir del perfil de los picos de difracción

- El perfil de los picos de Bragg no sólo tiene información instrumental sino también de la morfología del polvo y de los defectos del material.
- El tamaño de cristalita (<D>) es uno de los efectos más importantes. Se suele utilizar la **ecuación de Scherrer**:

$$\beta_{size} = \frac{K\,\lambda}{D\cos(\theta)}$$

donde *K* es una constante (depende de la definición de <D> y del tipo de ancho analizado), λ es la longitud de onda de la radiación incidente y β es el ancho del pico.

El método de Rietveld



El método de Rietveld permite realizar el refinamiento de la estructura cristalina, si la misma es conocida o se asume verdadera una estructura de prueba, utilizando la información contenida en todo el difractograma.

¿Es posible resolver la estructura cristalina de un compuestos desconocido a partir de un difractograma de polvos?

Es muy difícil, debido a la fuerte superposición de picos. Recientemente se han hecho grandes progresos a partir de técnicas similares a las utilizadas con monocristales.

Normalmente se utiliza si el material no puede prepararse como monocristal.

Para separar los picos y medir con precisión sus intensidades integradas se debe contar con datos de alta resolución (picos con bajo ensanchamiento instrumental). Para ello es conveniente colectar los datos en un sincrotrón.

Introducción al Método de Rietveld para refinamiento de Estructuras

Dr. Diego G. Lamas

CONICET / Laboratorio de Cristalografía Aplicada - Escuela de Ciencia y Tecnología - Universidad Nacional de Gral. San Martín

Martín de Irigoyen 3100, (1650) San Martín, Pcia. de Buenos Aires

E-mail: diegoglamas@gmail.com

“Caracterización Estructural y Análisis de Propiedades de Sólidos Cristalinos: Polimorfos, Solvatos, Cocristales y Sales”

FCEyN-UBA, 1 de junio de 2018

Scattering coherente de rayos X por un cristal: **Difracción de rayos X**

El factor de estructura:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$|F| = \frac{\text{amplitud onda dispersada por todos los átomos de la celda unidad}}{\text{amplitud onda dispersada por un electrón}}$$

IMPORTANTE: Se mide I_{hkl}, que es proporcional a $|F_{hkl}|^2$ por lo que perdemos la información de las fases del factor de estructura!!!

Este problema se conoce como el "Problema de las fases" y es crucial en el caso de resolución de estructuras por difracción de rayos X (típicamente en monocristales).

Fórmula de la intensidad difractada

$$I_{hkl} = S\, m_{hkl}\, L_{hkl}\, P_{hkl} \left|F_{hkl}\right|^2$$

I_{hkl}: Intensidad integrada del pico *hkl*

S : Factor de escala (muy importante cuando hacemos análisis cuantitativo!!!)

m_{hkl}: Factor de multiplicidad

L_{hkl}: Factor de Lorentz

P_{hkl}: Factor de polarización

$|F_{hkl}|^2$: Factor de estructura (con factores térmicos)

$$F_{hkl} = \sum_n f_n^0\, e^{-B_n(\mathrm{sen}^2\theta)/\lambda^2}\, e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

Factor de multiplicidad

Tiene en cuenta el número de familias de planos que contribuye a la intensidad de un mismo pico. Por ejemplo, en redes cúbicas se superponen varias familias de planos.

Esto está relacionado con la pérdida de información que tenemos al trabajar con polvos en comparación con un monocristal: haces difractados en distintas direcciones del espacio colapsan sobre conos de difracción, que terminamos observando en una única dimensión.

Ejemplo en redes cúbicas:

El pico (111) en realidad corresponde a 4 familias de planos con el mismo espaciamento: (111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$ y $(11\bar{1})$. En cambio, para el pico (100) hay 3 familias: (100), (010) y (001). Entonces:

$m_{111} = 4/3\ m_{100}$ ⟶ $I_{111} \approx 4/3\ I_{100}$

Factor de Lorentz

Es un factor que da cuenta de la geometría de la técnica y de la probabilidad de tener cristales en la orientación adecuada para difractar para un dado pico (hkl), considerando que la muestra está formada por cristales orientados al azar.

$$L = \left(\frac{1}{sen2\theta}\right)(\cos\theta)\left(\frac{1}{sen2\theta}\right) = \frac{\cos\theta}{sen^2 2\theta} = \frac{1}{4sen^2\theta\cos\theta}$$

Hay haz difractado en otras direcciones además de $2\theta_B$

Fracción de cristales que contribuyen para un dado pico

El cono de difracción tiene radio mayor a 2θ ~90° y por ello varía la fracción del cono que se colecta

Factor de polarización

Este factor se relaciona con la polarización de la radiación incidente. En el caso de un tubo convencional de rayos X, la radiación es completamente despolarizada y se puede demostrar que este factor es el mismo que el factor de scattering de Thomson:

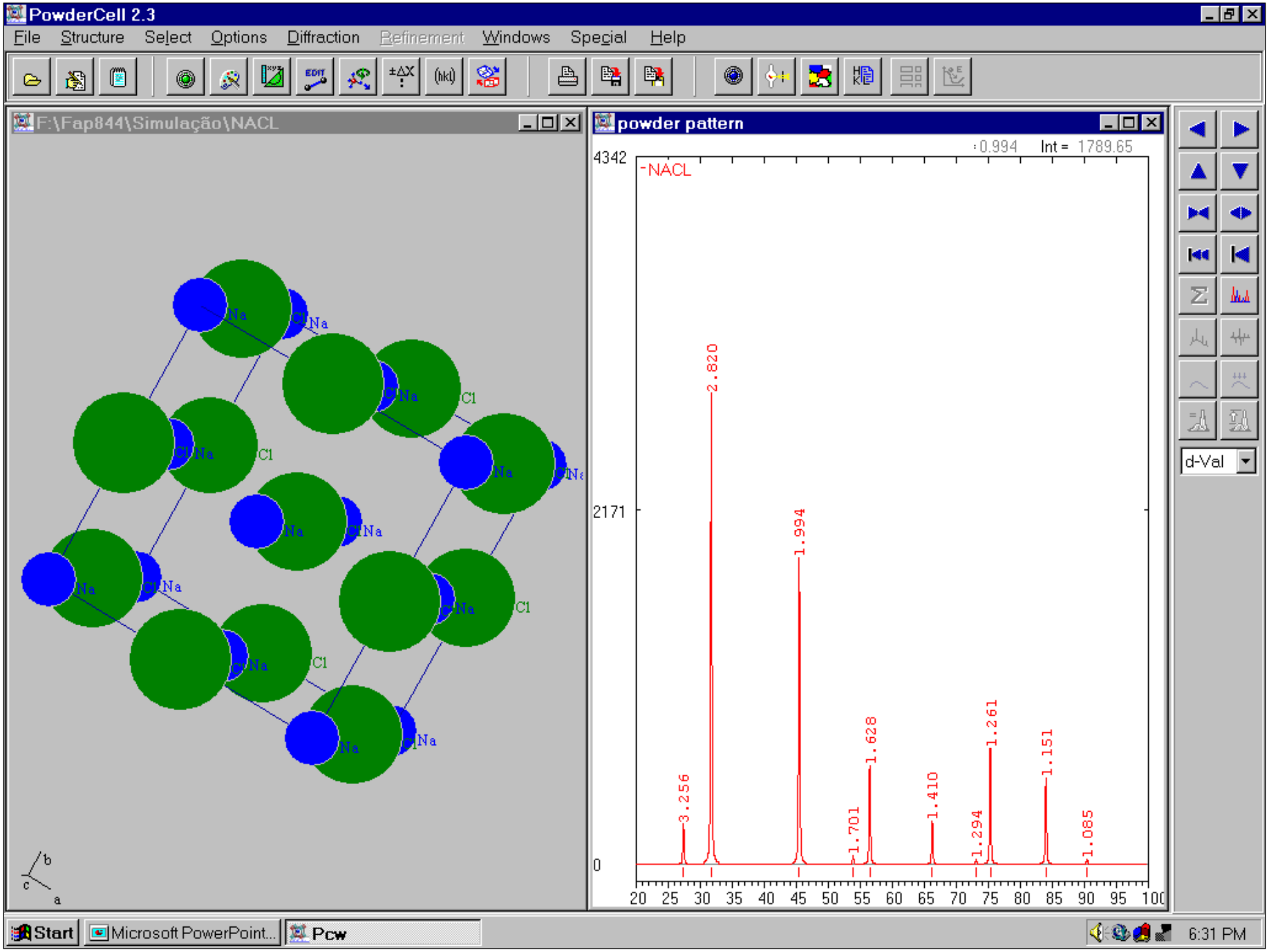
$$P = \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right)$$

Tubo de rayos X convencional

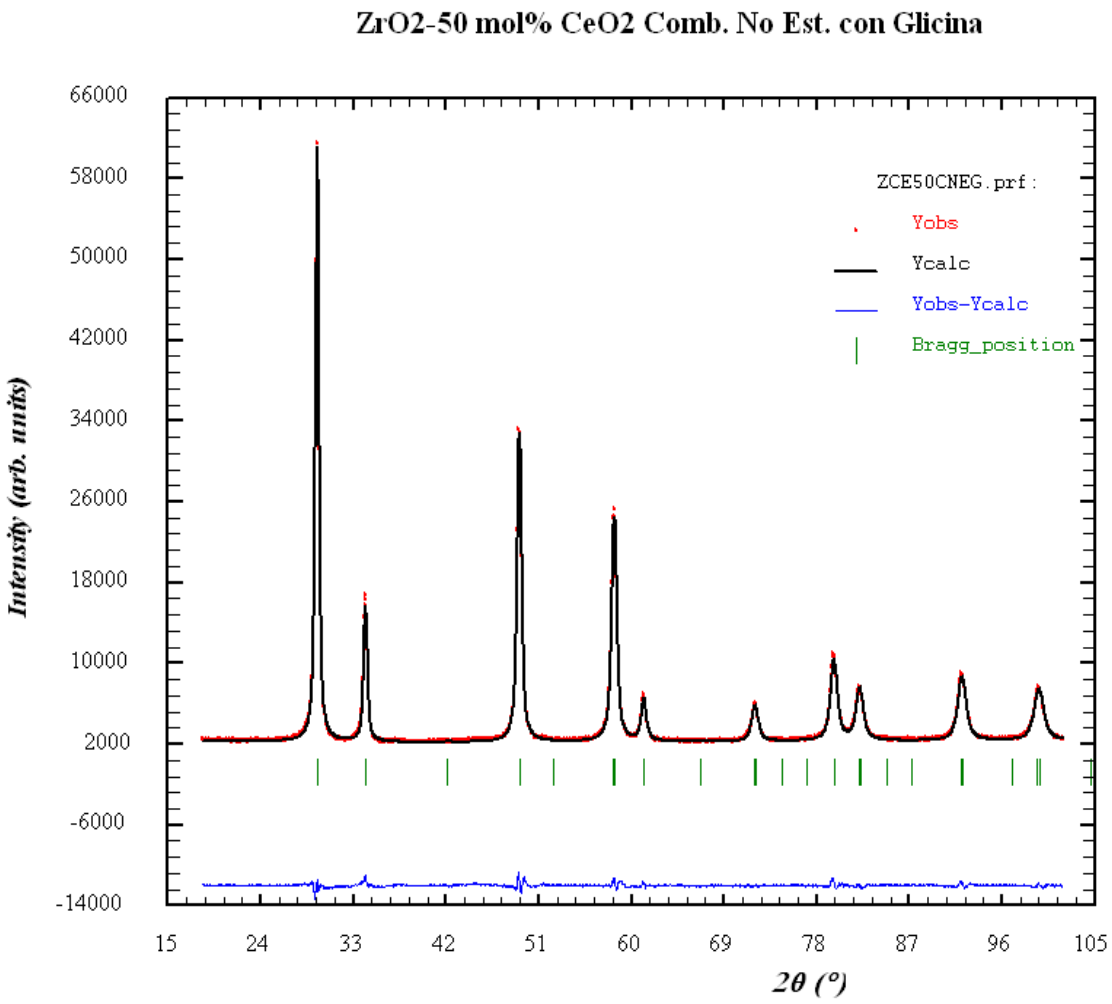
En cambio, la radiación sincrotrón es linealmente polarizada y en este caso resulta:

$$P \cong 1$$

Sincrotrón


PowderCell 2.3
File Structure Select Options Diffraction Refinement Windows Special Help
F:\Fap844\Simulação\NACL
Na
Cl
powder pattern
0.994 Int = 1789.65
NACL
4342
2171
0
2.820
1.994
3.256
1.701
1.628
1.410
1.294
1.261
1.151
1.085
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100
d-Val
Start
Microsoft PowerPoint...
Pcw
6:31 PM

Un método global de análisis de datos: El método de Rietveld



El método de Rietveld permite realizar el refinamiento de la estructura cristalina, si la misma es conocida o se asume verdadera una estructura de prueba, utilizando la información contenida en todo el difractograma.

El método de Rietveld

El método de Rietveld consiste en refinar una estructura cristalina minimizando, con respecto a todos los parámetros libres (vector que llamaremos β), la diferencia entre el difractograma medido experimentalmente y el calculado con la teoría de difracción de rayos X.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \left\{ y_i - y_{ci}(\beta) \right\}^2$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

σ_i^2 es la variancia de la intensidad observada y_i

El método de Rietveld: intensidad calculada

La intensidad calculada a partir de la teoría de difracción de rayos X tiene la siguiente expresión:

$$y_{c\,i} = y_{b\,i} + \sum_{f} \sum_{k} G_{k\,i}^{f}\, I_k$$

donde *k* y *f* indican sumas sobre todos los picos y las fases, $y_{b\,i}$ es la intensidad del background, *G* es la función que indica el perfil del pico e I indica la intensidad integrada del pico *k*-ésimo, la cual puede calcularse con la ecuación:

$$I_k = S\, m_k\, L_k\, P_k \left| F_k \right|^2$$

Perfil (forma) de los picos de difracción

Gaussiana ("G")	$\frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp(-C_0 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2)$
Lorentziana ("L")	$\frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} 1 / \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]$
Pseudo-Voigt ("pV")	$\eta L + (1-\eta) G$
Pearson VII	$\frac{C_4}{H_K} \left[1 + 4 * (2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}\right]^{-m}$

η y m son funciones de 2Θ: $\eta = \eta_o + x * 2\Theta$

$m = m_o + x * 2\Theta + y * (2\Theta)^2$

FWHM= Full-Width-at-Half-Maximum = $(U \tan^2\theta + V \tan\theta + W)^{1/2}$

Ecuación de Caglioti: parámetros a ajustar U, V y W

Perfil (forma) de los picos de difracción

¿Qué función conviene usar?

Perfil medido = Perfil muestra $\otimes$ perfil instrumental

Perfil instrumental:

Difractómetro de laboratorio: Pseudo-Voigt

Sincrotrón: Gaussiano

Perfil de la muestra:

Si domina el efecto del tamaño de cristal: Lorentciano

Si domina el efecto de microdeformaciones de la red cristalina: gaussiano

Generalmente es conveniente un perfil pseudo-Voigt

Perfil (forma) de los picos de difracción

¿Qué parámetros se ajustan cuando se trabaja con una pseudo-Voigt?

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

donde η puede variar con 2Θ, pero lo aproximamos con una función lineal para reducir el número de parámetros. El FWHM también varía con 2Θ.

En total estamos usando 5 parámetros para el perfil de todos los picos del difractograma:

Parámetro de mezcla η es función de 2Θ: $\eta = \eta_o + x * 2\Theta$

$(FWHM)^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$

¿Qué información podemos obtener con el método de Rietveld?

El método de Rietveld permite realizar el refinamiento de la estructura cristalina, si la misma es conocida o se asume verdadera una estructura de prueba, utilizando la información contenida en todo el difractograma.

Se obtiene la información cristalográfica del material de interés (parámetros de red, coordinadas atómicas, coeficientes de Debye-Waller) con muy alta precisión.

Es importante tener claro que no permite "determinar" la estructura cristalina desconocida de un compuesto.

Se puede usar también para estudio de microestructura, análisis cuantitativo, transiciones de fases, ajuste combinado de datos de rayos X y neutrones, etc.

Información previa de la estructura cristalina de las fases presentes

¿Qué información debemos conocer de la estructura cristalina de todas las fases que queremos considerar en nuestro material?

- Grupo espacial
- Celda unidad aproximada (parámetros de red aproximados)
- Número de ocupación y posiciones (al menos aproximadas) en unidades fraccionarias de los átomos que están ubicados en la unidad asimétrica de la celda unidad

Parámetros a ajustar

1) Parámetros estructurales (cristalográficos)

- Parámetros de red: a, b, c, α, β, γ
- Posiciones de los átomos en la unidad asimétrica de la celda unidad: x_i; y_i ; z_i
- Factores de temperatura (isótropos): B_i

2) Parámetros globales (¿instrumentales?)

- Cero de 2Θ; desplazamiento de la muestra
- Background (polinomio en 2Θ)
- Parámetros relacionados con el perfil: η_o ; x ; U, V, W

IMPORTANTE: Los parámetros del perfil dependen también de la microestructura de la muestra.

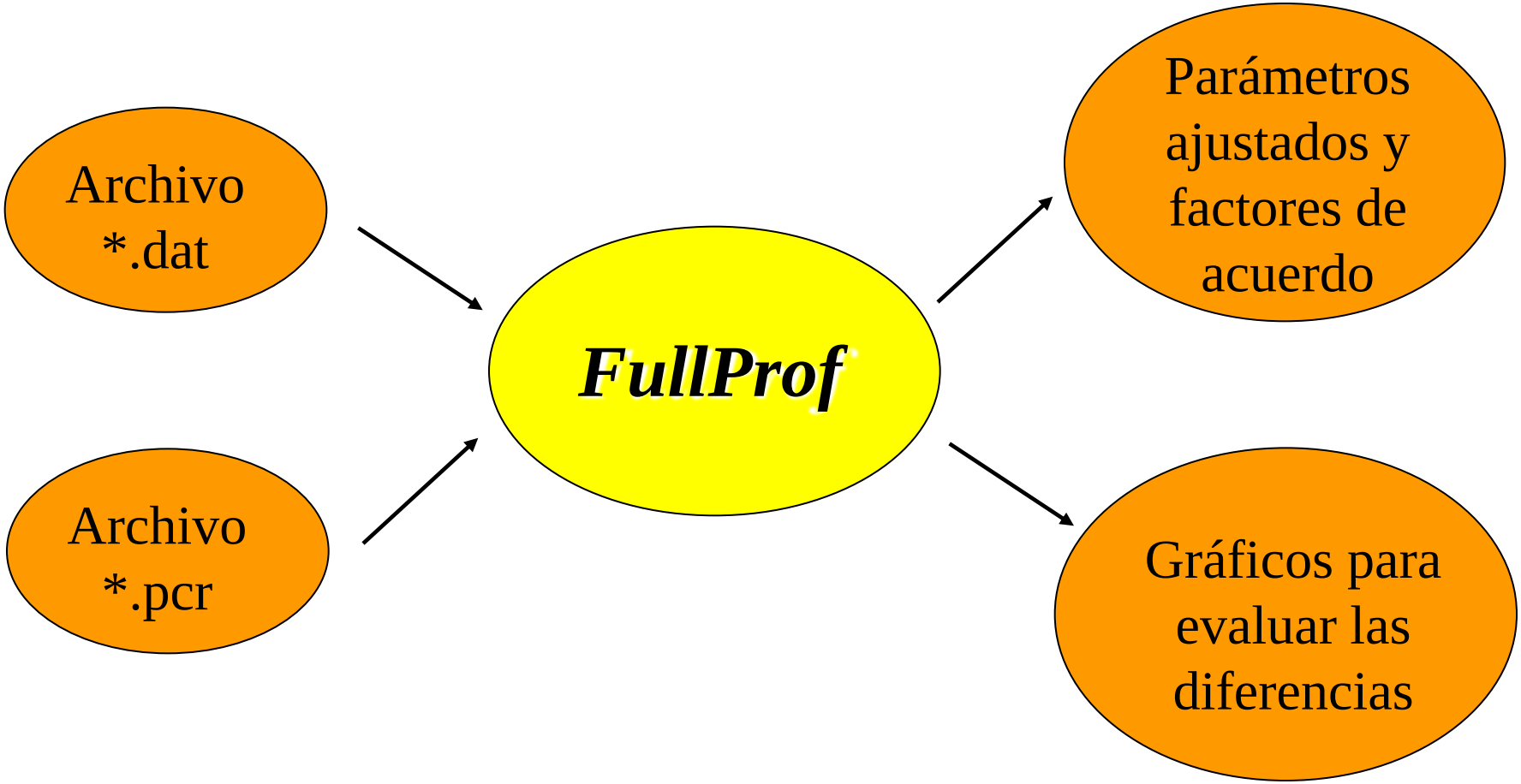
Factores de acuerdo

Factor R_{wp}	$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{n} w_i(y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_{i=1}^{n} w_i y_i^2(obs)}}$
Factor R_p	$R_p = 100 \times \dfrac{\sum_{i=1}^{n} \lvert y_i(obs) - y_i(calc) \rvert}{\sum_{i=1}^{n} y_i(obs)}$
Factor R esperado: R_{exp}	$R_{exp} = 100 \times \{\dfrac{(N-P)}{\sum w_i y_i^2(obs)}\}^{1/2}$
Bondad del ajuste (GOF)	$\chi = [\sum_{i=1}^{n} w_i(y_i(obs) - y_i(calc))^2 /(N-P)]^{1/2}$ $= R_{wp} / R_{exp}$

Estrategia de encendido de parámetros

1) Factor de escala
1) Background lineal
1) Parámetros de red
1) Desplazamiento y transparencia de la muestra
1) Ancho de pico independiente de 2θ: W
2) Parámetro de mezcla independiente de 2θ: η_o
3) Otros parámetros de ancho (largura) y perfil de pico: U y x
3) Más background
3) B-overall
4) Último parámetro de ancho de pico V
5) Factores de temperatura (isótropos) B (poner B-overall = 0)
6) Posiciones de los átomos
7) Ocupaciones de los átomos
8) Eventualmente: otros efectos

FullProf: Programa para refinamiento de estructura por el método de Rietveld



FullProf: Archivos de entrada

1) Archivos de datos (*.dat)

En distintos formatos dependiendo del instrumento.

Por ejemplo: $2\Theta_i$; I_i en 2 columnas

2) Archivo de parámetros (*.pcr)

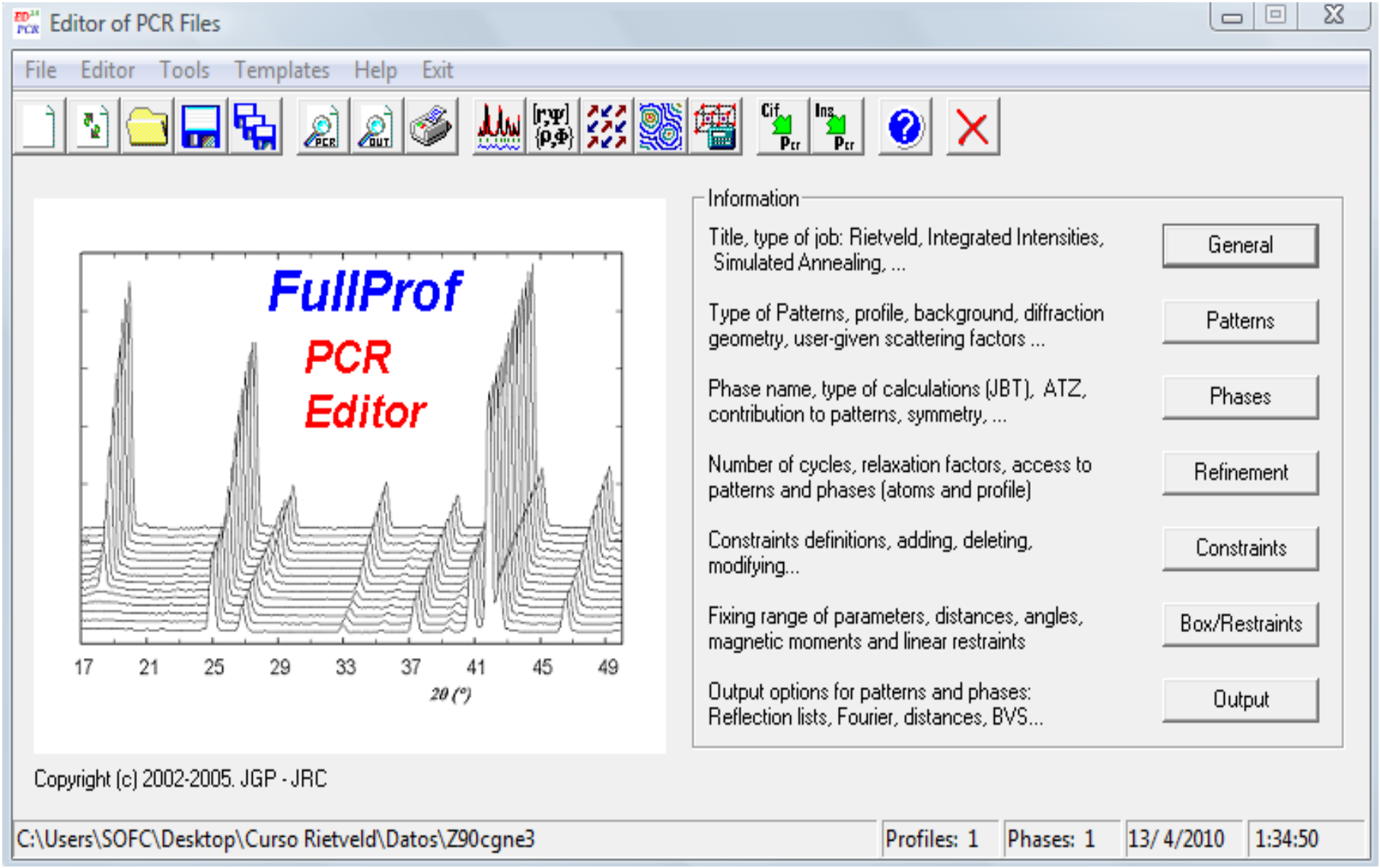
Archivo de difícil de manejo que contiene:

- Condiciones del ajuste (ejemplo: modelos a utilizar)
- Condiciones del experimento y del instrumento
- Parámetros propios de la muestra, entre ellos los cristalográficos que deseamos obtener

FullProf: Archivo *.pcr de entrada

```
COMM ZrO2-50 mol% CeO2 Comb. No Est. con Glicina
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =       3.290
! Files => DAT-file: zce50cneg,  PCR-file: zce50cneg
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
   0   5   1   0   0   0   1   1   0   3   1   0   1   0   0   0   0   0   1
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
   0   0   1   0   1   0   4   0   0  -3  10   1   1   0   2   0   1
!
! lambda1 Lambda2    Ratio    Bkpos    Wdt    Cthm     muR   AsyLim   Rpolarz ->Patt# 1
 1.549600 1.549600  1.0000   40.000 20.0000  1.0000  0.0000   70.00    0.0500
!
!NCY  Eps  R_at  R_an  R_pr  R_gl     Thmin       Step       Thmax    PSD    Sent0
 30  0.30  1.00  1.00  1.00  1.00     18.3000   0.050030   101.9500   0.000   5.500
!
!
      18    !Number of refined parameters
!
!  Zero    Code    SyCos    Code   SySin    Code  Lambda     Code MORE ->Patt# 1
  0.00000    0.0 -0.00519   20.5  0.00587   30.5 0.000000    0.00   0
!   Background coefficients/codes  for Pattern#  1
  2170.3     -32.720      353.53     -317.82      87.655      0.0000
      41.000      51.000     101.000     111.000     121.000       0.000
!-------------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   1  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:     1.32
!-------------------------------------------------------------------------------
Tetragonal t'
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth       ATZ    Nvk Npr More
   3   0   0 1.0 0.0 1.0   0   0   0   0   0        147.669   0   5   0
!
P 42/n m c                <--Space group symbol
!Atom Typ        X         Y         Z      Biso       Occ     In Fin N_t Spc /Codes
Zr   ZR+4     0.25000  0.75000  0.25000  0.15651   0.06250   0   0   0    0
                0.00     0.00     0.00   170.20      0.00
Ce   CE+4     0.25000  0.75000  0.25000  0.15651   0.06250   0   0   0    0
                0.00     0.00     0.00   170.20      0.00
O    O-2      0.25000  0.25000  0.47772  1.48057   0.25000   0   0   0    0
                0.00     0.00   160.20   180.20      0.00
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale        Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3   Strain-Model
 0.86417E-01   0.79155   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000       0
    11.00000    90.200     0.000     0.000     0.000     0.000
!      U         V         W         X         Y        GauSiz   LorSiz Size-Model
   0.762769  -0.035911   0.114239  0.000674  0.000000  0.000000  0.000000    0
    140.200    150.200    80.200    130.200     0.000     0.000     0.000
!      a         b         c        alpha      beta      gamma      #Cell Info
   3.723614  3.723614  5.279246  90.000000  90.000000  90.000000
   60.25000  60.25000  70.25000   0.00000    0.00000   0.00000
!  Pref1    Pref2     Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
  1.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00     0.00
!  2Th1/TOF1    2Th2/TOF2  Pattern # 1
      18.300     101.950       1
```

FullProf: PCR editor



Refinement Information

Cycles of Refinement: 30

Stop Criterium of Covergence

Forced Termination when shifts < 0.30 x E.S.D.

Others: Criterion of Convergence is NOT applied (Profile Matching Mode)

Relaxation Factors for Shifts

Atomic 1.00 Anisotropic 1.00 Profile 1.00 Global 1.00

Reflections ordering

Only at the first cycle

Each cycle

Bragg R-Factor excluding reflections limiting excluded regions

Pattern 1 | Pattern 2 | Pattern 3 | Pattern 4 | Pattern 5 | Pattern

Refinement weighting model

Least Squares

Maximum Likelihood

Unit Weights

Background

Instrumental

Micro-Absorption

Reduction factor of number of data points: 0

Phase 1 | Phase 2 | Phase 3 | Phase 4 | Phase 5 | Phase 6 | P

Atoms

Prop. Vectors

Patterns

1 2 3 4 5 6 7

Profile

Micro-Structure

HKL Shifts

Further Parameters

OK

Cancel

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors

	Scale		Overall B-factor	
Coefficients	0.11164E-02	☑	0.0000	☐

Cell Parameters

	a		b		c		alpha		beta		gamma	
Coefficients	5.385814	☑	5.385814	☑	5.385814	☑	90.000	☐	90.000	☐	90.000	☐

FWHM / Shape Parameters | Asymmetry Parameters | Preferred Orientation

Refine All

Fix All

FWHM Parameters

	U		V		W		IG	
Coefficients	0.652993	☑	0.000000	☐	0.073612	☑	0.000000	☐

Shape Parameters

	Eta_0		X					
Coefficients	0.928300	☑	0.000000	☐		☐		☐

☐ Refine FWHM for second wavelength

	U2		V2		W2	
Coefficients		☐		☐		☐

Cancel

OK

Atoms Information: Phase 1

List of Atoms

Number of Atoms: 3

	Label	Ntyp	X		Y		Z		B		Occ		Therm. Fact.
Atom # 1	Ce	CE+4	0.00000		0.00000		0.00000		0.00000		0.01875		Isotropic
Atom # 2	Zr	ZR+4	0.00000		0.00000		0.00000		0.00000		0.00208		Isotropic
Atom # 3	O	O-2	0.25000		0.25000		0.25000		0.00000		0.04167		Isotropic

Refine Positions

Refine B_iso

Refine B_aniso

Fix All

Anisotropic Thermal Factors / Form Factors

	B11/F1		B22/F2		B33/F3		B12/F4		B13/F5		B23/F6		F7	
#														
#														
#														
#														

Special Form Factor

	SASH-Type	Matrix	i=1	i=2	i=3	N. Coeff.	Indices	#1	#2	#3	#4	#5	#6
#	Spherical												
	Spherical												
	Spherical												

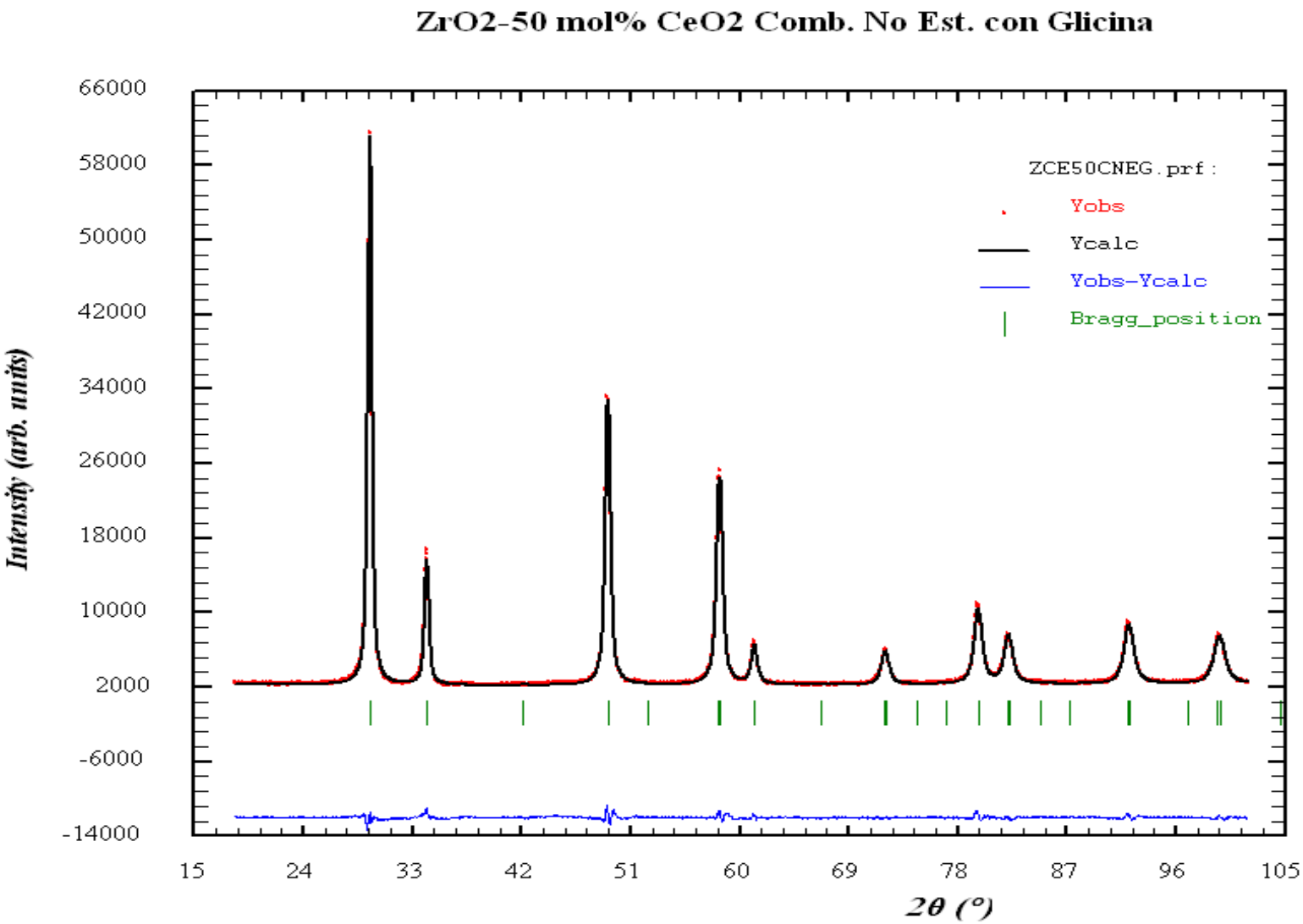
Cancel

OK

FullProf: Número de ocupación

$$\text{Número de ocupación de un átomo en un sitio cristalográfico} = \frac{\text{Ocupación química} \times \text{Multiplicidad del sitio}}{\text{Multiplicidad de la posición general del grupo espacial}}$$

FullProf: Gráfico de salida



FullProf: Archivos de salida

1) Archivo con los parámetros refinados, factores de acuerdo y comparación con los datos experimentales (*.out)

2) Nuevo archivo de parámetros para continuar el ajuste (*.new)

Tenemos los mismos parámetros del ajuste que realizamos, pero los valores de los parámetros han sido actualizados.

Cuidado: debemos esperar la convergencia de los parámetros utilizados antes de encender otros.

3) Otras salidas a elegir…

Algunos consejos…

1) Tener mucho cuidado cuando se toman los datos experimentales: si los datos son de baja calidad, muchas veces no es posible usar este método.

2) Tener mucho cuidado en el cálculo de la ocupación de los átomos

3) Usar valores iniciales razonables si tenemos formas independientes de estimar algún parámetro.

4) Chequear el significado físico de los resultados!! (muchas veces se logran buenos ajustes con parámetros sin sentido físico, que no pueden ser considerados: debemos revisar nuestro refinamiento!!!)

Paciencia…

No es fácil pero nos permite sacar mucha información!!

Aplicaciones avanzadas: Difracción de polvos con Luz Sincrotrón

Dr. Diego G. Lamas

CONICET / Laboratorio de Cristalografía Aplicada - Escuela de Ciencia y Tecnología - Universidad Nacional de Gral. San Martín

Martín de Irigoyen 3100, (1650) San Martín, Pcia. de Buenos Aires

E-mail: diegoglamas@gmail.com

“Caracterización Estructural y Análisis de Propiedades de Sólidos Cristalinos: Polimorfos, Solvatos, Cocristales y Sales”

FCEyN-UBA, 1 de junio de 2018

¿Qué es una fuente de luz sincrotrón?

- **Es un acelerador de electrones que produce radiación (luz) de un amplio rango de longitudes**

- **La luz es emitida por electrones acelerados a velocidades relativistas, al torcer su trayectoria**

- **La luz producida se utiliza simultáneamente en muchos tipos de experimentos**

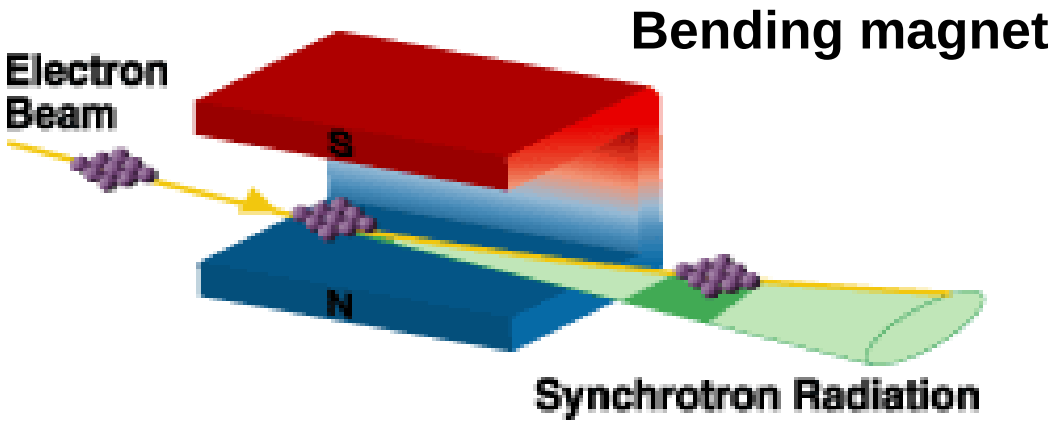
- **Por el enorme costo que tiene construir y mantener este tipo de fuentes, los sincrotrones son facilidades abiertas a investigadores de todo el mundo y el tiempo de medición se otorga en función de la calidad del proyecto, sólo en casos bien justificados**

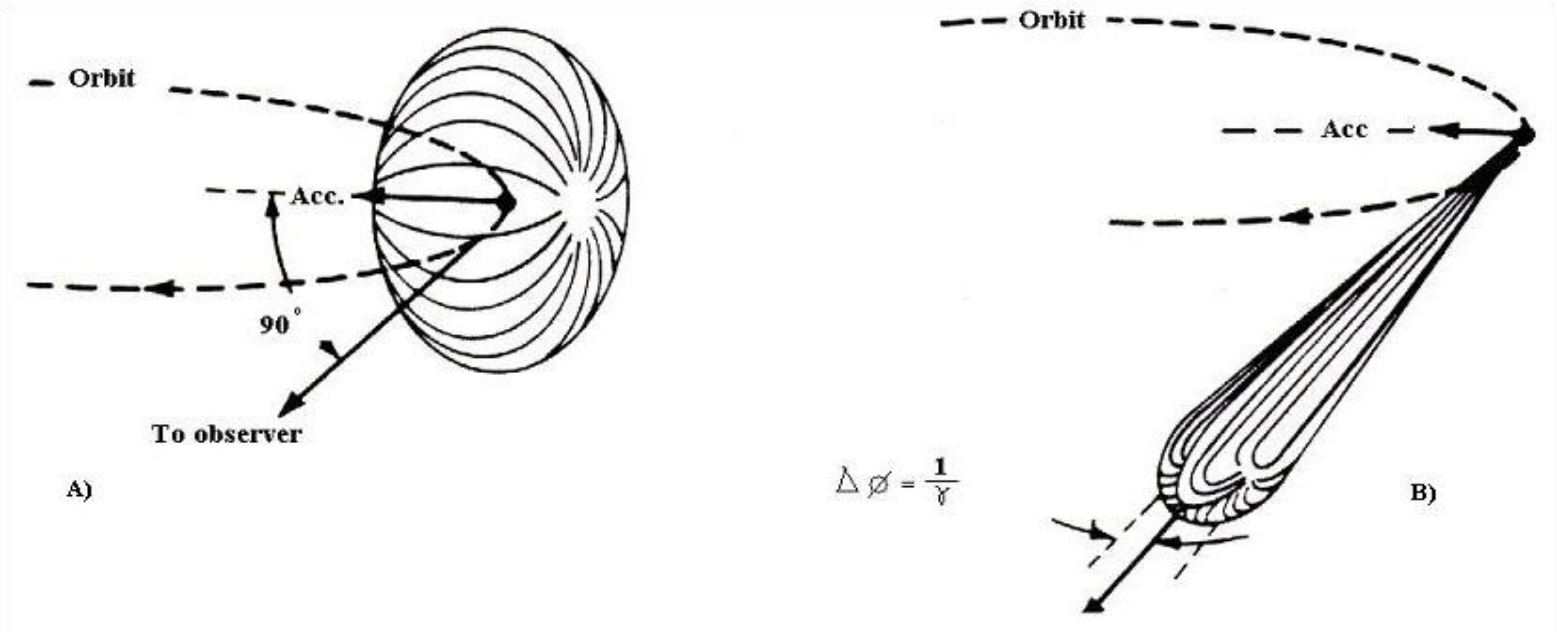
¿Cómo es un sincrotrón?

Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil)

European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Francia)

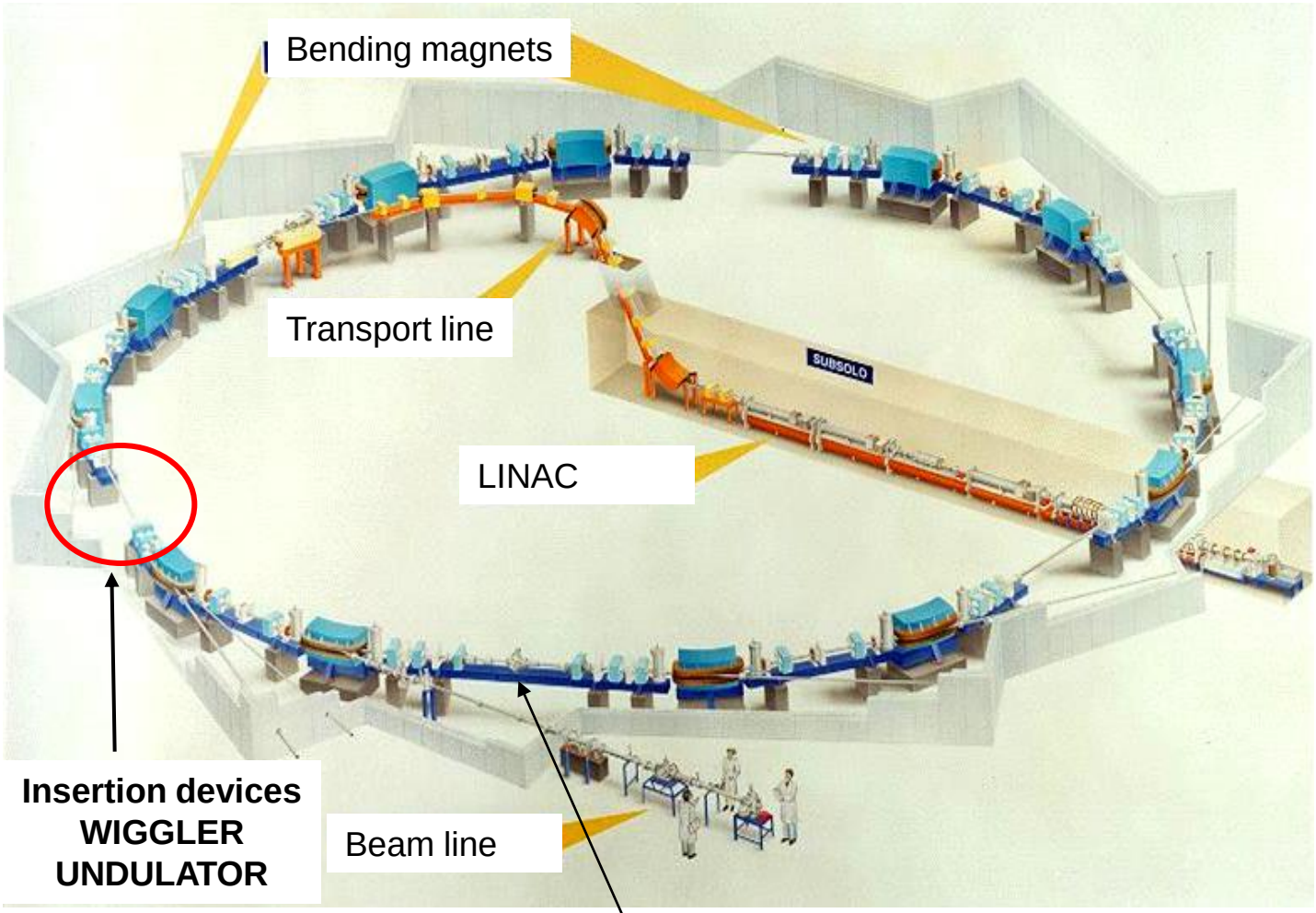
¿Cómo es un sincrotrón?





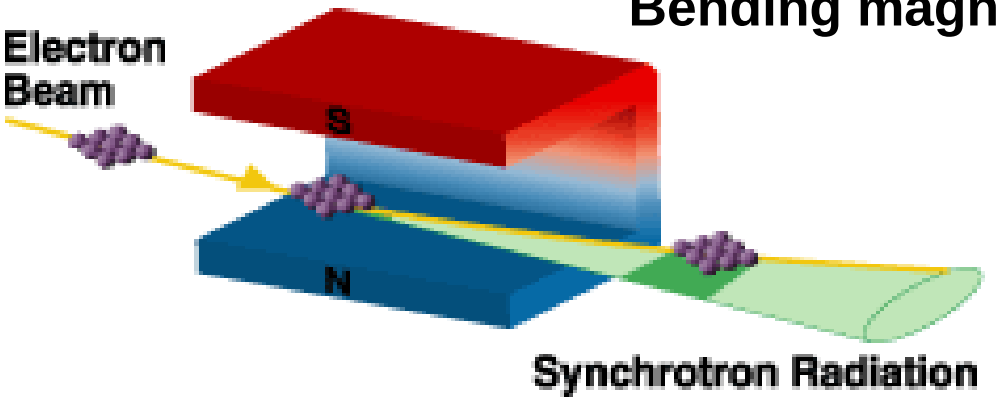
Electrones no relativistas **Electrones relativistas**

¿Cómo es un sincrotrón?

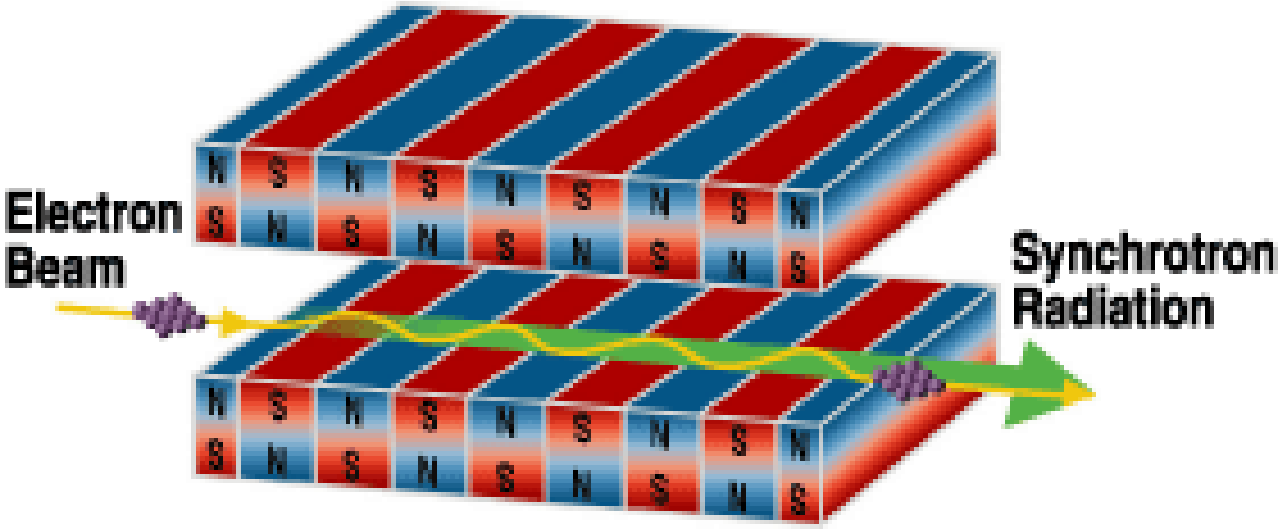


¿Cómo es un sincrotrón?

Bending magnet

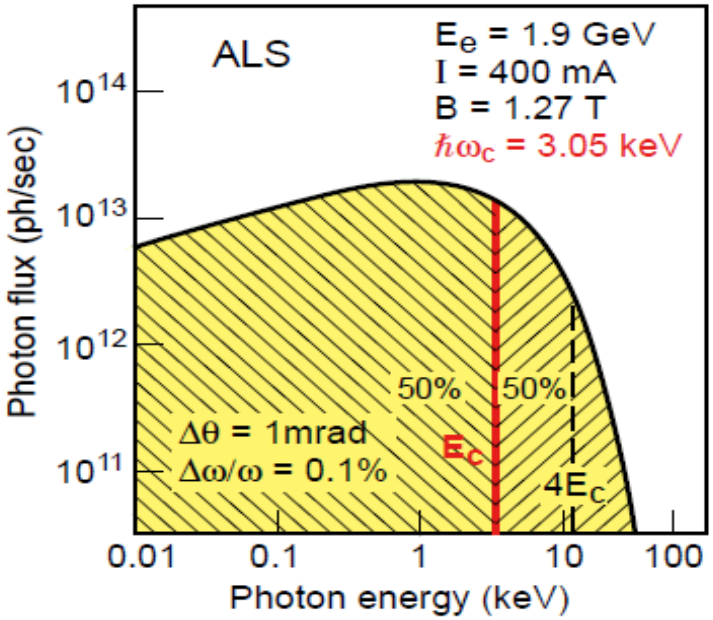


Undulator



Ventajas del uso de la luz sincrotrón

- Muy alta intensidad
- Muy alto brillo
- Posibilidad de seleccionar la longitud de onda
- Haz monocromático
- Haz muy colimado



Un poco de historia…

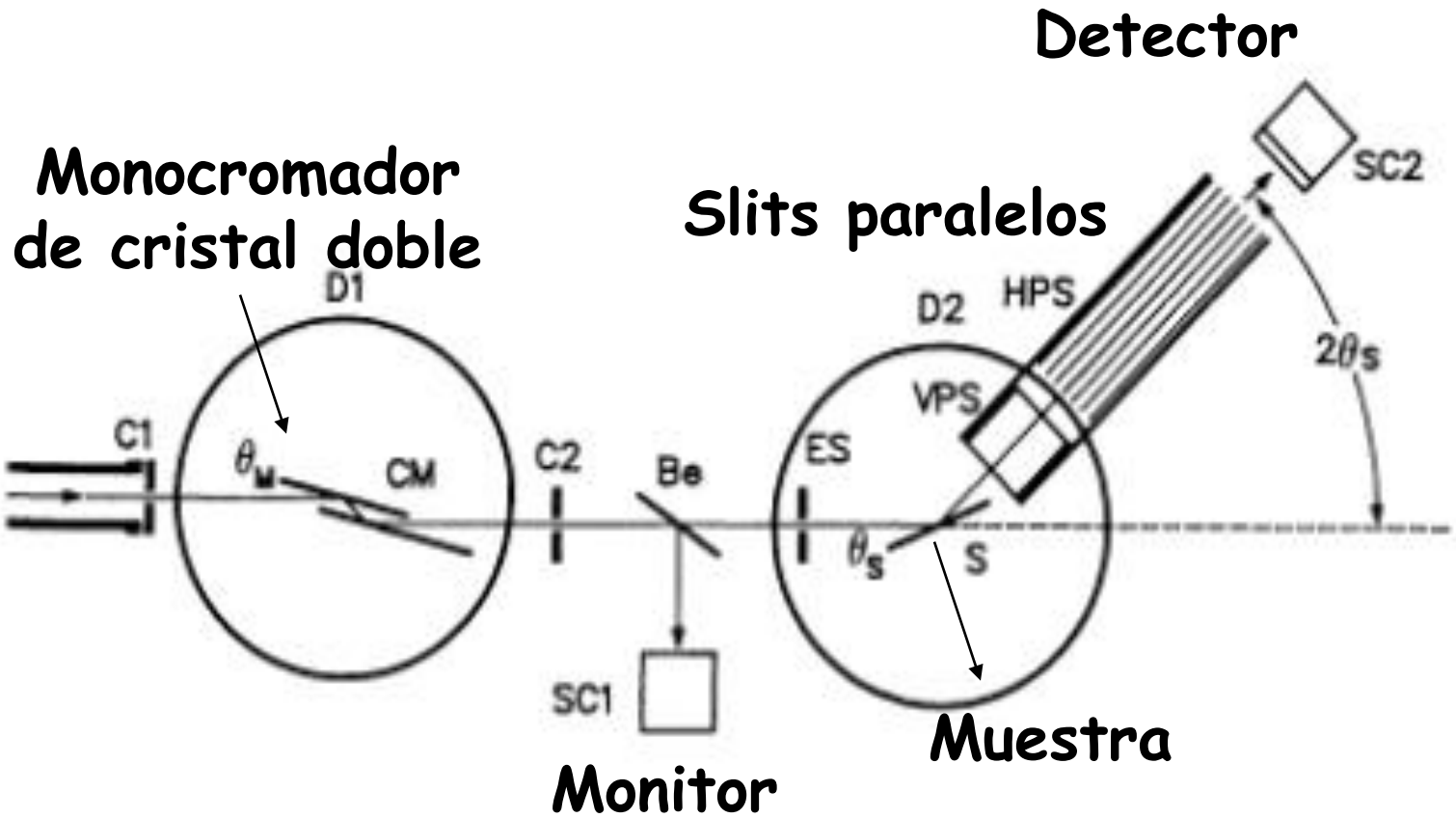
- Primera detección de la luz sincrotrón: 1947
- Sincrotrones de primera generación: uso parásito en aceleradores de partículas (~ 1970)
- Sincrotrones de segunda generación: sincrotrones basados en bending magnets, de uso dedicado
- Sincrotrones de tercera generación: con líneas de luz basadas en dispositivos de inserción
- Sincrotrones de cuarta generación: sincrotrones de brillo ultra alto y muy baja emitancia: MAX IV, Sirius y ESRF-EBS, todos ellos en construcción

Sincrotrones en el mundo

– 18 en América
– 25 en Europa
– 25 en Asia
– 1 en Oceanía

(incluyendo facilidades en construcción y FELs)

Difracción de polvos con luz sincrotrón



Configuración de la línea XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil)

Ventajas del uso de la radiación de sincrotrón

- Muy alta intensidad
- Posibilidad de seleccionar la longitud de onda
- Haz monocromático
- Alta resolución angular en 2Θ
- Haz muy colimado
- Polarización
- Geometría de haz paralelo

¿Cuál es la ventaja de la geometría de haz paralelo de un sincrotrón?

- Tenemos mayor resolución en 2Θ.
- Se anulan los efectos de desplazamiento y de transparencia de la muestra!!

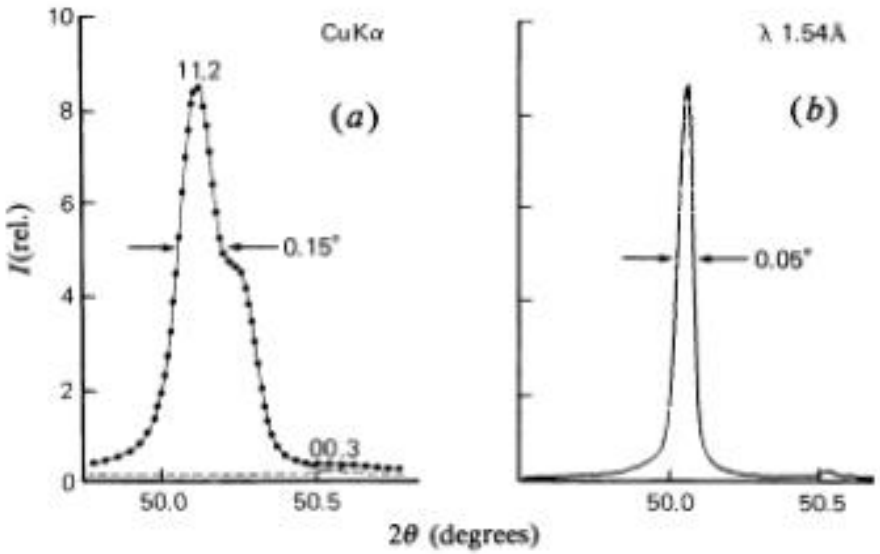
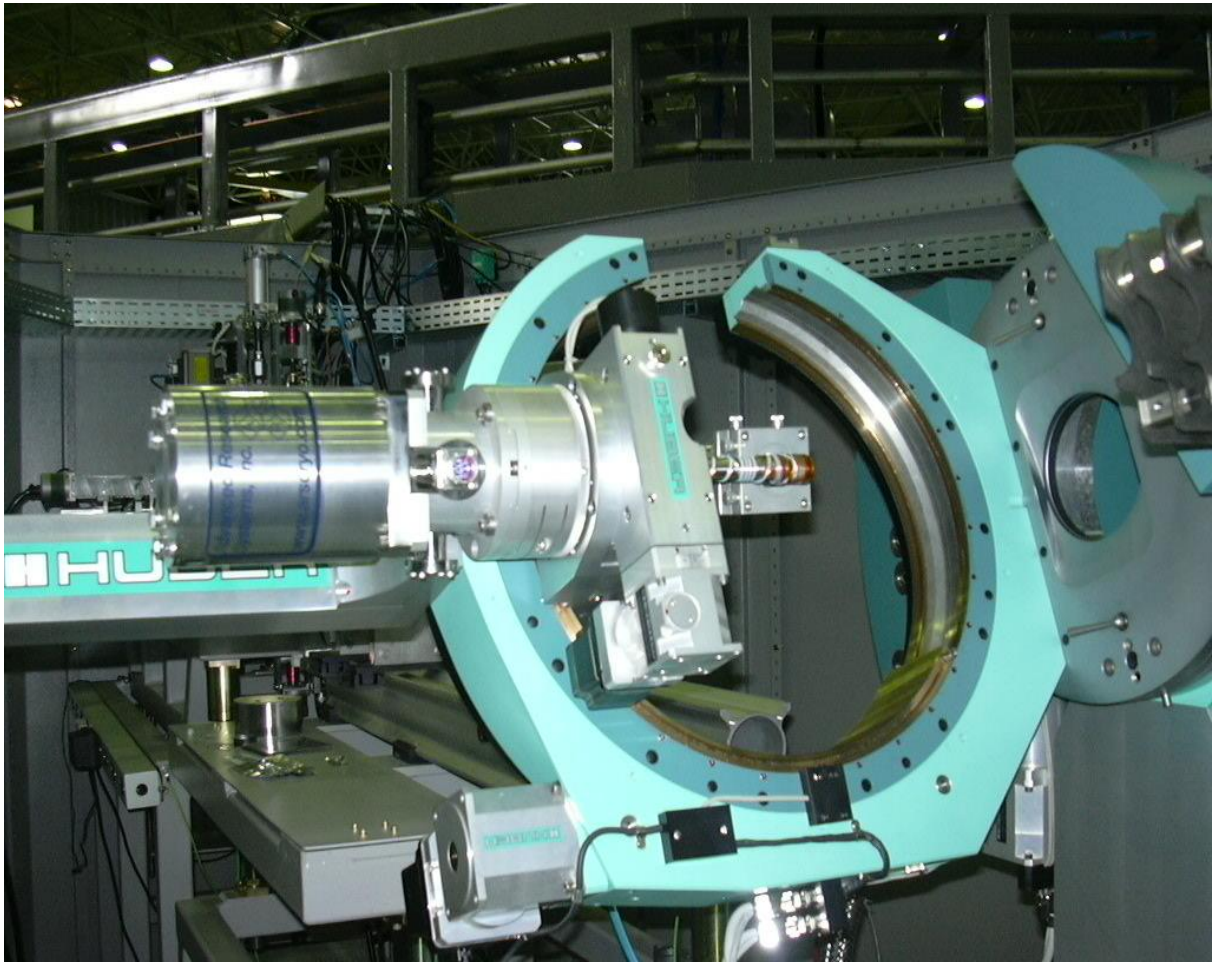


Fig. 1. Profiles of quartz (11.2) and (00.3) reflections recorded using (*a*) the conventional X-ray tube focusing method and (*b*) the synchrotron radiation parallel-beam method.

Estas ventajas son muy importantes porque, junto con la monocromaticidad de la radiación incidente, permiten obtener parámetros de red con muy alta precisión.

Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS, Campinas, Brasil) - Línea XPD



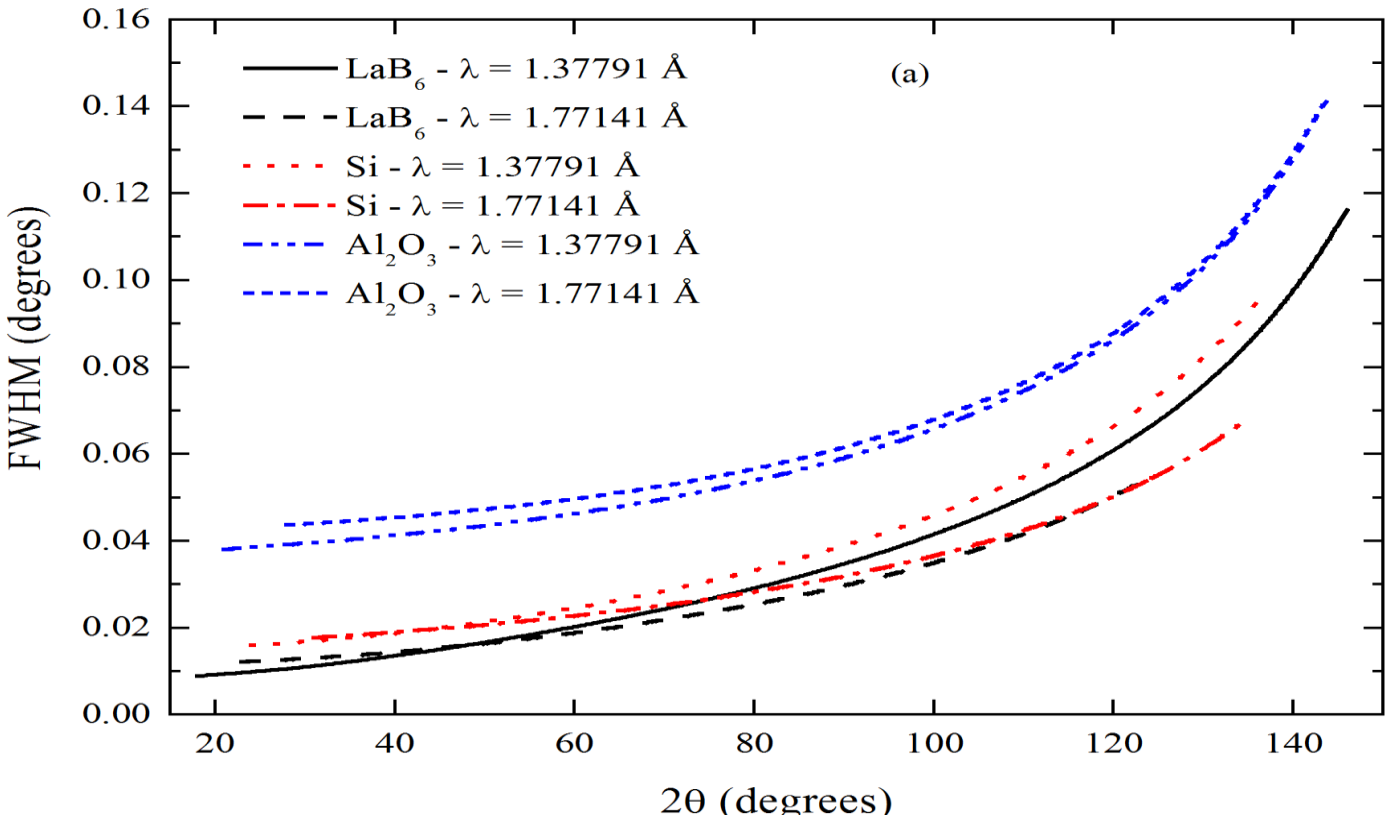
Abierta a usuarios desde marzo 2004.

Difractómetro de Huber de 4+2 círculos con hornos, criostatos, celdas de presión, etc.

Se pueden hacer medidas de difracción de polvos de alta resolución (con cristal analizador) o alta intensidad.

Alta resolución en la línea XPD del LNLS:

Cristal analizador de Ge(111)



Estudio de la resolución de la línea XPD del LNLS: varios patrones a 2 longitudes de onda

J. Synchr. Rad. 13, 46-53 (2006)

Journal of
Synchrotron
Radiation
ISSN 0909-0495

Received 19 October 2005
Accepted 25 November 2005

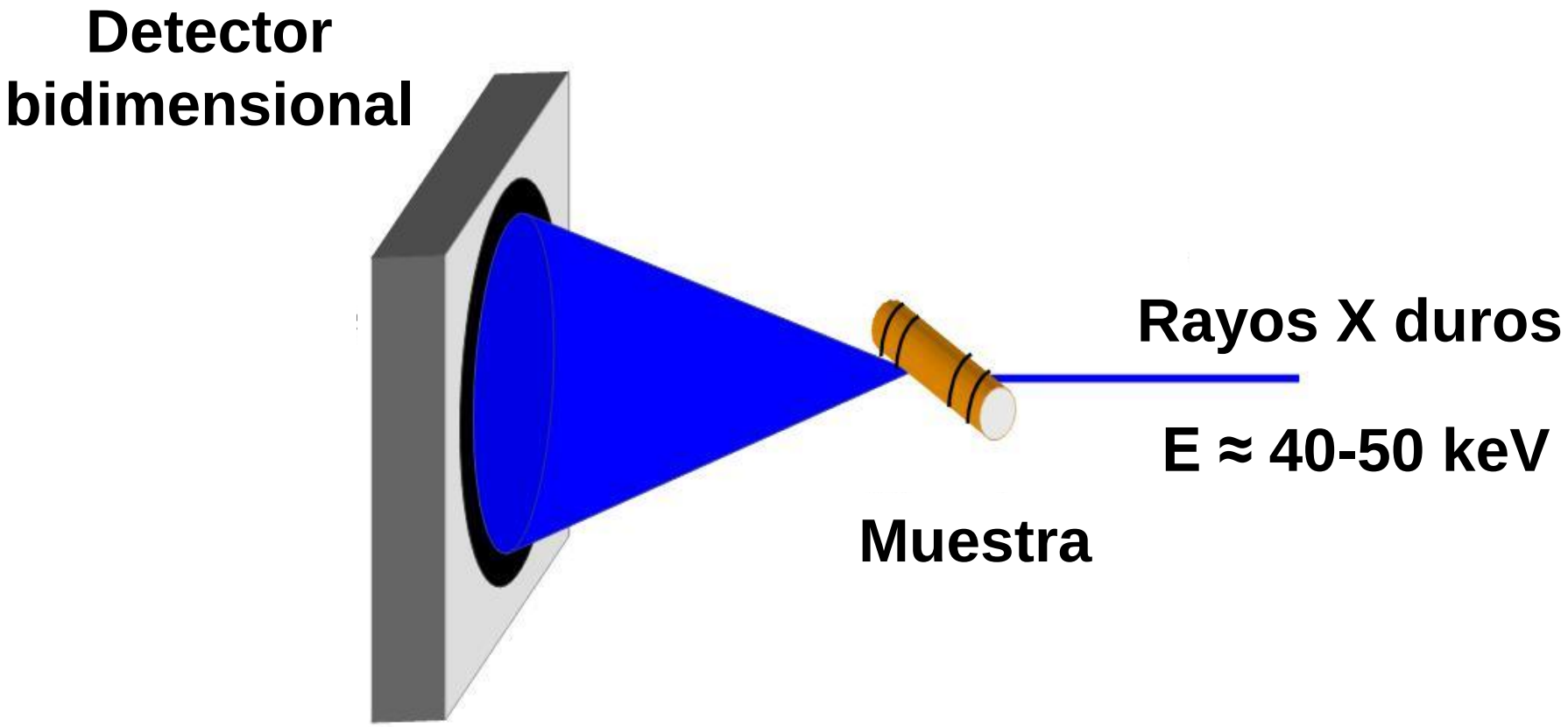
X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba_2FeReO_6 double perovskite

Fabio Furlan Ferreira,[a] Eduardo Granado,[b,a*] Wilson Carvalho Jr,[a] Stefan W. Kycia,[a] Daniele Bruno[a] and Roosevelt Droppa Jr[a]

[a]Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, CEP 13084-971, Campinas, SP, Brazil, and [b]Instituto de Física 'Gleb Wataghin', UNICAMP, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brazil. E-mail: granado@lnls.br

A new beamline, fully dedicated to X-ray powder diffraction (XPD) measurements, has been installed after the exit port B of the bending magnet D10 at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) and commissioned. The technical characteristics of the beamline are described and some performance indicators are listed, such as the incoming photon flux and the angular/energy resolutions obtainable under typical experimental conditions. The results of a Rietveld refinement for a standard sample of Y_2O_3 using high-resolution data are shown. The refined parameters match those found in the literature, within experimental error. High-resolution XPD measurements on Ba_2FeReO_6 demonstrate a slight departure from the ideal cubic double-perovskite structure at low temperatures, not detected by previous powder diffraction experiments. The onset of the structural transition coincides with the ferrimagnetic ordering temperature, $T_c \simeq 315$ K. Subtle structural features, such as those reported here for Ba_2FeReO_6, as well as the determination and/or refinement of complex crystal structures in polycrystalline samples are ideal candidate problems to be investigated on this beamline.

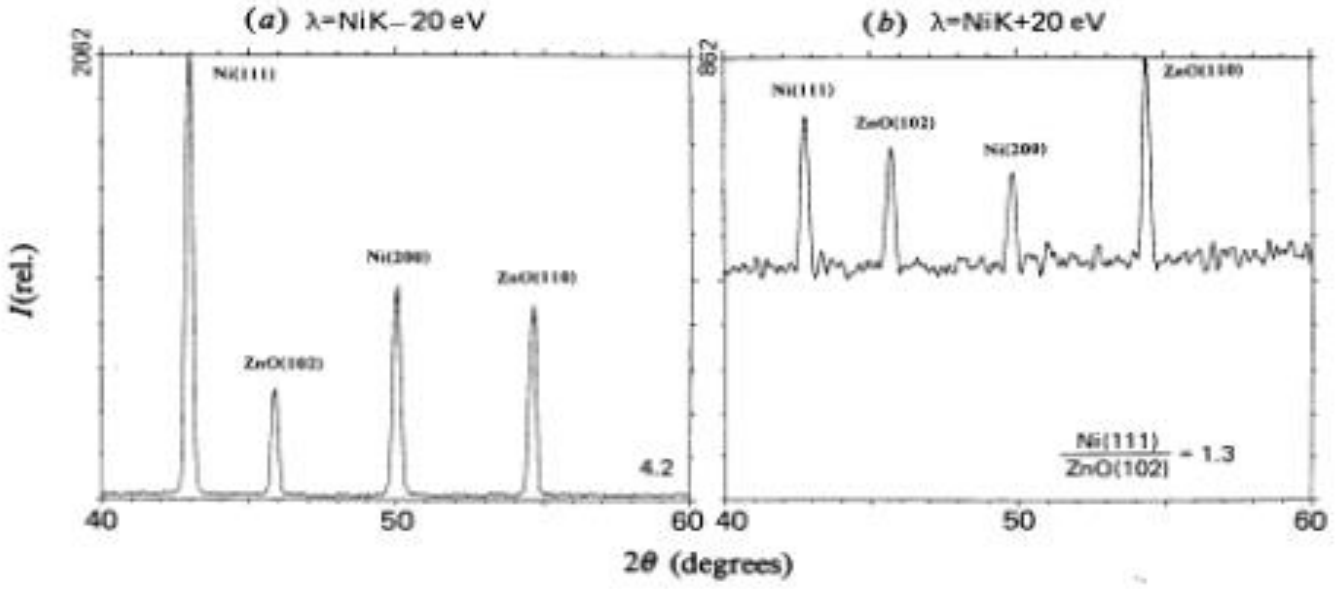
Estudios in-situ o in-operando con luz sincrotrón



Difracción anómala

Hay cambios importantes del factor de forma cerca del borde de absorción del elemento. Podemos usarlo para inducir diferencias importantes entre átomos similares.

Factor de forma: $f = f' + if'' = (f_o + \Delta f) + if''$



Mezcla de Ni y ZnO, a energías apenas superior e inferior a la que corresponde al borde K del Ni.

Un futuro brillante para Latinoamérica

Difractómetro convencional

Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil)

Sirius: La nueva fuente en construcción en Campinas