

IX Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía

Curso I

Teoría, análisis de datos y aplicaciones. Dispersión a bajo ángulo y reflectometría de rayos X.

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

Total: 40 horas

El Sistema Nacional de Rayos X dependiente de la **Secretaría de Articulación Científico Tecnológica (MINCYT)**, junto con **La Asociación Argentina de Cristalografía (AACr)** y **la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr)**, convocan a participar del curso “Dispersión a bajo ángulo y reflectometría de rayos X”.

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

Profesores:

- Aldo F. Craievich, Profesor Senior, Instituto de Física, Universidad de San Pablo, San Pablo-SP, Brasil
- Guinther Kellermann, Profesor Adjunto. Universidad Federal de Paraná, Curitiba – Pr, Brasil
- José Ceolin, Profesor de la Universidad Nacional de La Plata e Investigador del CONICET, La Plata.
- Andrés Zelcer, Investigador del CONICET, CNEA, Buenos Aires

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

Objetivo: Serán presentadas las teorías básicas asociadas a los efectos de dispersión de rayos X a pequeños ángulos por transmisión (SAXS), SAXS anómalo (ASAXS), reflectometría de rayos X (XR) y SAXS en incidencia rasante (GISAXS). Estas técnicas experimentales son frecuentemente utilizadas para determinaciones de características estructurales relevantes de materiales en escala nanométrica. Los resultados de estos estudios permiten en muchos casos comprender las propiedades físicas y químicas de sistemas nanoestructurados, tales como los materiales formados por partículas coloidales en solución sólida o líquida, estructuras fractales, sistemas

nanoporosos, proteínas en solución, polímeros y cristales líquidos nanoestructurados, películas delgadas y superficies modificadas. Serán presentados y discutidos diversos ejemplos de aplicaciones en estudios de materiales orgánicos e inorgánicos, incluyendo resultados de investigaciones recientes. Habrá también clases dedicadas a descripciones de las instrumentaciones asociadas a los diferentes montajes experimentales y clases prácticas que incluirán la resolución de listas de ejercicios y el uso de programas básicos de análisis de datos experimentales.

Dirigido a:

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

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

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

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

Inscripciones: Los alumnos interesados deberán llenar la planilla de inscripción que se encuentra en la pag. <http://www.aacr2017.bahiablanca-conicet.gob.ar/> y enviarla la dirección de mail de contacto aaacr2017@bahiablanca-conicet.gob.ar asunto: Escuela:

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

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

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

Programa:

I. Generadores clásicos de rayos X y fuentes de luz sincrotrón. Geometría de montajes experimentales para estudios de dispersión de rayos X a pequeños ángulos por transmisión (SAXS). Sistemas ópticos, detectores y accesorios para estudios experimentales in situ.

II. Teoría básica de SAXS clásico por transmisión. Sistemas de dos densidades electrónicas. Ley de Porod. Sistemas diluidos de nanopartículas. Ley de Guinier. Soluciones concentradas con correlación espacial. Sistemas fractales. Sistemas bicontínuos. Estructuras jerárquicas.

III. Procedimientos en experiencias de SAXS y tratamiento preliminar de curvas experimentales. Determinación de la atenuación de las muestras. Supresión de la dispersión parásita. Efectos de “smearing” en los resultados experimentales producidos por cámaras con haces de perfil lineal. Medición de la intensidad de dispersión a pequeños ángulos en escala absoluta. Resolución de ejercicios y análisis de datos referentes a sistemas particulados.

IV. Aplicaciones de SAXS en estudios de materiales nanoestructurados: Sistemas diluidos y monodispersos de nanopartículas esféricas, sistemas diluidos de nanopartículas esféricas polidispersas, sistemas diluidos de nanopartículas anisotrópicas, estructuras fractales, sistemas bicontinuos, nanoestructuras de tipo “core-shell” y proteínas en solución.

V. Aplicaciones de SAXS en estudios estructurales de sistemas de nanopartículas inorgánicas y de sistemas nanoporosos. Procesos de agregación en matrices sólidas y líquidas. Estudios in situ de procesos de formación de nanopartículas metálicas en matrices vítreas. Determinación de temperaturas de fusión y de cristalización de nanopartículas mediante el uso exclusivo de SAXS y mediante el uso combinado de SAXS y difracción de rayos X a altos ángulos.

VI. Conceptos básicos de la reflectometría de rayos X (XR). Ley de Snell. Partes real e imaginaria del índice de refracción. Ángulo crítico de reflexión total. Características generales de las curvas de XR correspondientes a materiales homogéneos de superficie exterior plana y de películas delgadas depositadas en substrato plano. Determinación del espesor, densidad másica media y rugosidades de películas delgadas. Instrumentación y geometría de montajes de XR. Resolución de ejercicios y uso de programa de análisis de datos experimentales.

VII. Conceptos básicos de la dispersión de rayos X en incidencia rasante (GISAXS). Aplicaciones de GISAXS al estudio de nanoestructuras superficiales y de películas delgadas nanoestructuradas. Ecuaciones generales de la intensidad de GISAXS. Ejemplos de aplicaciones de GISAXS. Análisis de datos experimentales.

VIII. Teoría básica de la dispersión de rayos X anómala o resonante (ASAXS). Aplicaciones de la técnica ASAXS al estudio de materiales con más de dos densidades electrónicas. Ejemplo de análisis de datos.

Bibliografía

- Small-Angle X-ray Scattering, *O. Glatter and O. Kratky*. Pergamon Press (1982).
- Neutron, X-ray and Light Scattering. *P. Lindner and T. Zemb* (Eds.), North Holland Amsterdam (1991).
- Small-angle X-ray scattering by nanostructured materials. *A.F. Craievich*. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Chapter 8. 2nd Edition. Springer Publishers (2016).

IX Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía

Curso II

Fundamentos y Aplicaciones de la Difracción de Rayos X de Polvo

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

Total de horas de clase: 40

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

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

Profesores:

Conconi, Susana (CETMIC, Argentina)

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

Lamas, Diego (CONICET-UNSAM, Argentina)

Vega, Daniel (CNEA, Argentina)

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

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

Dirigido a:

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

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

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

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

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

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

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

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

Programa:

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

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

Simetría Cristalográfica (clase teórica)

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

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

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

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

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

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

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

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

Consideraciones de intensidad (clase teórica y clase práctica)

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

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

El método de Rietveld (clase teórica y clase práctica)

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

Análisis cuantitativo (clase teórica y clase práctica)

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

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

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

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

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

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

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

Bibliografía

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