

XIII Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía

“Recientes avances en el refinamiento de estructuras cristalinas por análisis Rietveld de datos de difracción de polvos”

Fecha: del 7 al 18 de noviembre de 2022

Lugar: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria. Córdoba, Argentina

Duración: 40 horas

Modalidad: Presencial

Director: Prof. Dr. Raúl E. Carbonio. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Docentes:

Prof. Dr. Raúl E. Carbonio. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Dra. Valeria C. Fuertes. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Dr. Juan M. De Paoli. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Dra. Diana M. Arciniegas Jaimes. FCQ (UNC)

Lic. Alejandro D. Menzaque. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

Ing. Qco. Jhoan F. Téllez Bernal. FCQ (UNC). INFIQC-CONICET

OBJETIVOS

Impartir conocimientos básicos y avanzados sobre difracción de rayos X y de neutrones de polvos.

Profundizar en los últimos avances informados sobre refinamiento y resolución de estructuras cristalinas.

Entrenar al alumno en el uso de programas de computación para el refinamiento y resolución de estructuras cristalinas mediante análisis Rietveld de datos de difracción de polvos.

Poner en conocimiento el estado del arte de las grandes facilidades: Sincrotrón de Brasil (SIRIUS) y Reactor Nuclear para Investigación de Argentina (RA-10).

CRONOGRAMA

Horario	Lunes 07/11	Martes 08/11	Miércoles 09/11	Jueves 10/11	Viernes 11/11
9:30 h a 12:00 h	Teórico I	Teórico III	Teórico V	Seminarios especiales	<i>Libre para estudiar</i>
13:30 h a 16:00 h	Teórico II	Teórico IV	Teórico VI	Clase Guiada I	
Horario	Lunes 14/11	Martes 15/11	Miércoles 16/11	Jueves 17/11	Viernes 18/11
9:30 h a 12:00 h	Clase Guiada II	Trabajo Práctico I	Clase Guiada IV	Trabajo Práctico IV	Examen
13:30 h a 16:00 h	Clase Guiada III	Trabajo Práctico II	Trabajo Práctico III	Trabajo Práctico V	

PROGRAMA

CLASES TEÓRICAS

Teórico I. Difracción de rayos X. A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio

Celda Unidad y sistemas cristalinos. Elementos de simetría. Simetría puntual y grupos puntuales. Simetría espacial y grupos espaciales. Elementos de simetría espacial: centrados de red, ejes tornillo y planos de deslizamiento. Redes de Bravais. Planos cristalinos. Índices de Miller. Espaciamiento interplanar. Ausencias sistemáticas. Multiplicidades. Contenido de la celda unidad y densidad. Cristales y la difracción de rayos X. Ecuación de Bragg. Difracción de rayos X de polvos. Intensidad de los picos de difracción. Dispersión de rayos X por electrones y átomos. Dispersión por una red de átomos regularmente espaciada. Dispersión por un cristal. Ecuación de intensidades. Factores de polarización, de velocidad y de Lorentz, de temperatura isotrópicos y anisotrópicos, de dispersión atómico, de estructura, de multiplicidad y de absorción.

Teórico II. Grupos puntuales. A cargo de la Dra. Valeria C. Fuertes

Grupos puntuales. Operaciones de simetría puntual. Notación internacional y de Schoenflies. Representación de grupos puntuales. Ejemplos de simetría puntual en moléculas: posiciones generales y espaciales. Grupos centrosimétricos y no centrosimétricos. Los 32 grupos puntuales cristalográficos.

Teórico III. Grupos espaciales. A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio

Grupos espaciales y estructura cristalina. Grupos simórficos y no-simórficos. Algunos ejemplos de grupos espaciales. Uso de las Tablas Internacionales de Cristalografía. Grupos espaciales y

estructuras cristalinas. Ejemplos: estructuras de perovskita ($Pm3m$), rutilo ($P42/mnm$) y sal de roca ($Fm3m$).

Teórico IV. Difracción de rayos X por radiación Síncrotron (DRX-RS) y Difracción de Neutrones (DN). A cargo del Dr. Juan M. De Paoli y la Dra. Diana M. Arciniegas Jaimes

Radiación Síncrotron: Conceptos básicos. Fundamentos teóricos. Propiedades. Fuentes de producción de RS. Dispositivos y componentes técnicos. Comparación con fuentes convencionales (tubos de rayos X). Aplicaciones generales. Anillos por el mundo. Nuevas aplicaciones de la DRX-RS en la Ciencia de Materiales.

Neutrones: Conceptos básicos. Comparación, diferencias y ventajas de la DN con la DRX de polvos. Aplicaciones generales. Uso de la DN de polvos para la caracterización de nuevos materiales Inorgánicos.

Teórico V. Instrumentación. A cargo del Lic. Alejandro D. Menzaque

Rayos X: Producción de los rayos X (RX). Espectro de emisión de un tubo de RX. La radiación característica. Absorción de RX: filtros de corte. Filtros para producción de radiación monocromática. Filtro de radiación fluorescente: monocromador de grafito. Detectores de RX. Geometría de Bragg-Brentano. Slits de divergencia y de recepción. Slit Soller. Errores de corrimiento del cero y de la muestra. Preparación de muestras. Minimización de la orientación preferencial. Portamuestras comunes y de background cero. Adquisición de datos de difracción de RX de polvos en difractómetros convencionales y en grandes instalaciones (RS).

Neutrones: Fuentes de producción de neutrones. Reactores nucleares y fuentes de espalación. Ejemplos de dichas fuentes (ILL y PSI). Monocromatización del haz de neutrones. Portamuestras. Detectores. Adquisición de datos de difracción de neutrones de polvos. Grandes instalaciones donde realizar medias de DN. Fuente de neutrones para investigación en Argentina (LAHN).

Teórico VI. Refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos: Análisis Rietveld. A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio

Orígenes del método. Funciones analíticas para la reproducción de los picos de difracción. Parámetros refinables. Factores R. Estrategias de refinamiento. Precisión y exactitud de los resultados obtenidos. Programa FULLPROF. Refinamientos sin modelo o "profile matching mode". Obtención de los parámetros de celda refinados. Factor de forma para neutrones. Factor de forma magnético. Refinamientos de estructuras cristalinas con el programa FULLPROF. Refinamiento de estructuras cristalinas con difracción de rayos X y de neutrones de polvos. Comparación de ambas técnicas. Ejemplos de refinamiento de estructuras magnéticas.

Recientes avances sobre refinamiento de estructuras cristalinas y magnéticas. Ejemplos del grupo de investigación de nuevos materiales inorgánicos: refinamiento de ocupaciones y vacancias de oxígeno. Refinamiento de desorden antisitio en perovskitas. Refinamiento de grado de inversión en espinelas. Obtención de la fórmula cristalográfica. Estructuras magnéticas en perovskitas.

SEMINARIOS ESPECIALES

1) Difracción de rayos X por radiación Síncrotron: Proyecto SIRIUS.

Conferencia invitada a cargo del Dr. Harry Westfahl Jr., director científico del Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS, Campinas, Brasil), que versará sobre el nuevo acelerador de partículas

de radiación Síncrotron de Brasil (SIRIUS), el cual está equipado con instrumentos que permiten revelar estructuras tridimensionales con resoluciones que no se pueden lograr con equipos convencionales.

2) Difracción de Neutrones: Proyecto Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones.

Conferencia invitada a cargo del Dr. Miguel Vicente Álvarez, responsable científico del difractor del Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN, RA-10), que abordará detalles del nuevo centro de investigación orientado al desarrollo y aplicación de técnicas neutrónicas en diversas disciplinas con fines científicos y tecnológicos.

CLASES PRÁCTICAS

Se entrenará a los alumnos tanto en el uso de las bases de datos, PDF (Powder Diffraction Files) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), como en la utilización de programas de autoindexado (TREOR90) y de refinamiento de estructuras cristalinas (FULLPROF) a partir de datos de DRX de polvos. Para ello, se mostrarán diversos ejemplos de refinamientos de parámetros de red y de estructuras cristalinas por medio de Análisis Rietveld a partir de datos originales obtenidos por los docentes del curso.

El programa FULLPROF el cual se encuentra en un paquete de programas (FULLPROF SUITE) de manejo de datos de difracción de polvos disponible en dominio público (<https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>).

Las actividades prácticas serán divididas en:

i) clases guiadas, dictadas por los docentes del curso para que los alumnos puedan realizar los refinamientos en paralelo.

ii) trabajos prácticos, donde los refinamientos serán realizados por los propios alumnos.

Se utilizará para tales efectos, diversos “tutoriales” los cuales los alumnos podrán acceder con anterioridad al inicio del curso.

El detalle de las clases guiadas y trabajos prácticos se lista a continuación:

Clase Guiada I. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de muestras monofásicas. Prof. Dr. Raúl E. Carbonio y colaboradores.

Clase Guiada II. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de muestras bifásicas. Dra. Valeria C. Fuertes y colaboradores.

Clase Guiada III. Análisis Rietveld de datos de DN de polvos de muestras magnéticas. Dra. Diana M. Arciniegas Jaimes y colaboradores.

Clase Guiada IV. Representación gráfica y análisis de las estructuras cristalinas refinadas. Dr. Juan M. De Paoli y colaboradores.

Trabajo Práctico I. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de muestras monofásicas. A cargo del Ing. Qco. Jhoan F. Téllez Bernal y colaboradores.

Trabajo Práctico II. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de muestras bifásicas. A cargo del Lic. Alejandro D. Menzaque y colaboradores.

Trabajo Práctico III. Análisis Rietveld de datos de DN de polvos de muestras magnéticas. A cargo de la Dra. Diana M. Arciniegas Jaimes y colaboradores.

Trabajo Práctico IV. Análisis Rietveld de datos de DRX de polvos de sistemas varios. A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio y colaboradores.

Trabajo Práctico V. Análisis de las estructuras cristalinas refinadas y Conclusiones Generales. A cargo del Prof. Dr. Raúl E. Carbonio y colaboradores.

EVALUACIÓN

Evaluación teórica: se realizará el viernes 18 de noviembre de 2022.

Evaluación práctica: Consistirá en la elaboración y aprobación de un informe de los refinamientos realizados por los propios alumnos (este informe será entregado a los 15 días de finalizado el curso).

BIBLIOGRAFÍA

- L. Reinaudi y R. E. Carbonio. **“Determinación de Estructuras Cristalinas a Partir de Datos de Difracción de Polvos y el Método de Rietveld”**. Sociedad Mexicana de Cristalografía. México D. F. (2004).
- C. Giacovazzo, H. L. Mónaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti, **“Fundamentals of Crystallography”**. C. Giacovazzo Ed. Oxford University Press. Oxford (1994).
- G. Burns and A. M. Glazer. **“Space Groups for Solid State Scientists”**. Second Edition. Academic Press, Inc. (1990).
- T. Hann (Editor). **“International Tables for Crystallography”**. Vol. A: Space Group Symmetry. (1989).
- H. P. Klug and L. E. Alexander. **“X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”**. John Wiley & Sons. Second Edition. (1974).
- D. E. Sands, **“Introducción a la Cristalografía”**. Reverté (1993).
- J. Wormald, **“Métodos de Difracción”**. Reverté (1979).
- A. R. West. **“Solid State Chemistry and its Applications”**. John Wiley & Sons. (1992).
- R. A. Young (Editor). **“The Rietveld Method”**. IUCr Monographs on Crystallography 5. Oxford University Press. New York (1993).
- J. Rodríguez-Carbajal, Physica B 192, 55-69 (1993).

Publicaciones recientes de los docentes del curso:

- “New $\text{LaCo}_{0.71(1)}\text{V}_{0.29(1)}\text{O}_{2.97(3)}$ perovskite containing vanadium in octahedral site: synthesis, structural and magnetic characterization”, Valeria C. Fuertes, María Cecilia Blanco, Diego G. Franco, Sergio Ceppi, Rodolfo D. Sánchez, María Teresa Fernández-Díaz, Germán Tirao, Raúl E. Carbonio.

Dalton Transactions 44, 10721-10727 (2015). [doi: 10.1039/C4DT03858D](https://doi.org/10.1039/C4DT03858D)

- “Synthesis of new double perovskites $\text{La}_{1.98}\text{Mn}_{1.11}\text{Mo}_{0.89}\text{O}_{5.93}$ and $\text{La}_{1.92}\text{Mn}_{1.29}\text{Mo}_{0.71}\text{O}_{5.84}$: Characterization of structural and magnetic properties”, V. Fuster, M. C. Blanco, D. G. Franco, G. Tirao, V. M. Nassif, G. Nieva and R. E. Carbonio.

J. Alloys and Comp. 681, 444-454 (2016). [doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.169](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.169)

- “Magnetization reversal in mixed ferrite-chromite perovskites with non magnetic cation on the A-site”, O. Billoni, F. Pomiro, S. Cannas, C. Martin, A. Maignan and R. E. Carbonio.

J. Phys.: Condensed Matter. 28, 476003 (2016). [doi: 10.1088/0953-8984/28/47/476003](https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/47/476003)

- “Spin reorientation, magnetization reversal and negative thermal expansion observed in $\text{RFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (R=Lu, Yb and Tm) perovskites”, F. Pomiro R. D. Sánchez G. Cuello A. Maignan, C. Martin and R. E. Carbonio.

Phys. Rev. B 94,134402 (2016). [doi: 10.1103 / PhysRevB.94.134402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.134402)

- “Synthesis, structural characterization and magnetic properties of the series of double perovskites $Ba_{1+x}La_{1-x}MnSbO_6$ with $0.1 \leq x \leq 0.7$ ”, D. M. Arciniegas Jaimes, M. C. Blanco, F. Pomiro, G. Tirao, V. M. Nassif, G. J. Cuello, J. A. Alonso and R. E. Carbonio.

J. Alloys and Comp. 704, 776-787 (2017). [doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.308](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.308)

- “Weak Ferromagnetism and Superparamagnetic clusters coexistence in $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites”, Fernando Pomiro, Diego M. Gil, Vivian Nassif, Andrea Paesano Jr., María I. Gómez, Julio Guimpel, Rodolfo D. Sánchez and Raúl E. Carbonio.

Mater. Res. Bull. 94, 472-482, (2017). [doi: 10.1016/j.materresbull.2017.06.045](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.06.045)

- “Multiferroic properties of $RFe_{0.5}Co_{0.5}O_3$ with $R = Tm, Er, Ho, Dy, \text{ and } Tb$ ”, J. Lohr, F. Pomiro, V. Pomjakushin, J. A. Alonso, R. E. Carbonio and R. D. Sánchez.

Phys. Rev. B 98, 134405 (2018). [doi: 10.1103 / PhysRevB.98.134405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134405)

- “Spin reorientation and metamagnetic transitions in $RFe_{0.5}Cr_{0.5}O_3$ perovskites ($R = Tb, Dy, Ho, Er$)”, Juan P. Bolletta, Fernando Pomiro, Rodolfo D. Sánchez, Vladimir Pomjakushin, Gabriela Aurelio, Antoine Maignan, Christine Martin and Raúl E. Carbonio.

Phys. Rev. B 98, 134417 (2018). [doi: 10.1103/PhysRevB.98.134417](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134417)

- “Canted ferrimagnetism in the distorted double perovskite $La_3Mn_2NbO_9$ ”, D. M Arciniegas Jaimes, V. C. Fuertes, M. C. Blanco, G. Tirao, S. Limandri, V. M. Nassif, G. J Cuello, A. Rodríguez, E. Reguera and R. E. Carbonio.

J. Alloys & Comp. 854, 157018 (2021). [doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157018](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157018)

- “Signs of superparamagnetic cluster formation in $LuFe_{1-x}Cr_xO_3$ perovskites evidenced by magnetization reversal and Monte Carlo simulations”, F. E. Lurgo, O. V. Billoni, V. Pomjakushin, J. P. Bolletta, C. Martin, A. Maignan and R. E. Carbonio.

Phys. Rev. B 103, 014447 (2021). [doi: 10.1103 / PhysRevB.103.014447](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.014447)

- “The effect of B-site order-disorder in the structure and magnetism of the new perovskite family $La_2MnB'O_6$ with $B' = Ti, Zr \text{ and } Hf$ ”, D. M. Arciniegas Jaimes, J. M. De Paoli, V. Nassif, P. G. Bercoff, G. Tirao, R. E. Carbonio and F. Pomiro.

Inorganic Chemistry 60, 4935–4944 (2021). [doi: 10.1021 / acs.inorgchem.1c00014](https://doi.org/10.1021 / acs.inorgchem.1c00014)

INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

La AACr invita a participar de su XIII Escuela a profesionales de las áreas en Ciencias Exactas y Naturales, alumnos de Postgrado y jóvenes investigadores con conocimientos previos de cristalografía y difracción.

Los interesados en obtener certificado expedido por la Escuela de Postgrado de la facultad de Ciencias Químicas, UNC, deberán estar realizando una carrera de post-gradado (en una institución nacional o del extranjero) o, en su defecto, poseer título de grado en Ciencias Exactas o Naturales (física, química, geología, ingenierías, etc.).

Los esperamos a todos en Córdoba.

Comité Organizador
XIII Escuela de la AACr