

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

DESARROLLO DE UN MODELO DE DENSIDAD DE DISPERSIÓN A PARTIR DE
DIFRACTOGRAMAS PARA OBTENER PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE
MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

UQUILLAS SANTACRUZ LISSETH MARIEL
lisseth.uquillas@epn.edu.ec

Director: DR. LUIS ALBERTO CELI APOLO
alberto.celi@epn.edu.ec

QUITO, SEPTIEMBRE 2024

DECLARACIÓN

Yo UQUILLAS SANTACRUZ LISSETH MARIEL, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Uquillas Santacruz Lisseth Mariel

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por UQUILLAS SANTACRUZ LISSETH MARIEL, bajo mi supervisión.

Dr. Luis Alberto Celi Apolo
Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas que me han apoyado a lo largo de este trayecto, a mis profesores que han sabido guiarme, en especial a mi director de tesis, Dr. Luis Alberto Celi, por su dedicación y paciencia durante este trabajo. Al Dr, Luis Lascano quien me incentivó a seguir adelante en la carrera. A mis amigos quienes han sido mi apoyo en incontables ocasiones.

DEDICATORIA

A R. y L. mis mejores amigos.

Índice general

1. Introducción	3
1.1. Conceptos básicos en cristalografía aplicados al problema	3
1.1.1. Celda unitaria y parámetros de red	4
1.1.2. Difracción de rayos X	5
1.2. Material a estudiarse	6
1.3. Difracción de polvo	7
2. Metodología	9
2.1. Indexación	9
2.2. Extracción de intensidades individuales	10
2.2.1. Algoritmo de Levenberg–Marquardt	11
2.3. Simulación de patrones de difracción	12
2.4. Densidad de distribución	16
3. Análisis de datos y Resultados	17
3.1. Indexación	20
3.2. Modelo	21
3.2.1. Validación del modelo	23
3.2.2. Densidad de distribución	24
4. Conclusiones	26
A. Tablas de los parámetros iniciales y finales obtenidos mediante el algoritmo LM para ajustar las curvas	30
B. Subrutinas utilizadas	33
C. Cálculos	40

Índice de figuras

1.1. Celda unitaria definida por las constantes de red a, b, c que determinan sus dimensiones. α, β, γ representan los ángulos entre los lados de la celda	4
1.2. Ilustración de la geometría usada para explicar la ley de Bragg de forma simplificada.	5
1.3. Ilustración de la geometría del KIT-6 representado por un giroide bicontinuo en una celda cúbica [8].	7
1.4. Patrones de difracción para las diferentes muestras de KIT-6, elaboradas a 40°C, 70°C, 100°C y 135°C	7
2.1. A. Patrón de difracción con picos solapados. B. ajuste de curvas para cada pico del patrón de difracción en A.	11
2.2. Resumen del algoritmo de Levenberg-Marquadt	13
2.3. A. Planos cristalográficos asociados a los índices de Miller de cada pico del patrón de difracción. B. Secciones de la celda delimitadas por los planos cristalográficos (hkl) . .	14
3.1. Intensidad en función de 2θ de los datos experimentales y los datos con corrección de la dispersión de fondo para: A. KIT-6 elaborado a 135°C B. KIT-6 elaborado a 100°C C. KIT-6 elaborado a 70°C D. KIT-6 elaborado a 40°C	17
3.2. Intensidad en función de 2θ de los datos experimentales y las curvas de ajuste para: A. KIT-6 elaborado a 135°C B. KIT-6 elaborado a 100°C C. KIT-6 elaborado a 70°C D. KIT-6 elaborado a 40°C	18
3.3. A. Representación de una sección del giroide B. Corte transversal de dicha sección . .	21
3.4. Ilustración de la distribución de poros en el plano. Las o representan los mesoporos enteros, mientras que las x representan las fracciones de mesoporos en el plano puesto que m no es entero.	23
3.5. A. Mapa de densidad de dispersión de los mesoporos en una sección 2D. B. Imagen de TEM del KIT-6	24
C.1. Sección de área plano (211)	40
C.2. Sección de área plano (220)	41
C.3. Sección de área plano (420)	41

C.4. Ilustración de la distribución geométrica de poros	42
---	----

Índice de tablas

3.1. Tests de bondad de ajuste para los distintos picos de los patrones de rayos X	19
3.2. Cálculo de los índices de Miller para KIT-6 a diferentes temperaturas	20
3.3. Número de poros por sección de plano en la celda unitaria	22
3.4. Número de poros por sección de plano en la unidad periódica a considerarse	22
3.5. Error porcentual entre los valores calculados y observados de la intensidad	23
A.1. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 1 de KIT-6 a 135 °C . . .	30
A.2. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 2 de KIT-6 a 135 °C . . .	30
A.3. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 3 de KIT-6 a 135 °C . . .	30
A.4. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 1 de KIT-6 a 100 °C . . .	30
A.5. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 2 de KIT-6 a 100°C . . .	31
A.6. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 3 de KIT-6 a 100°C . . .	31
A.7. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 1 de KIT-6 a 70°C . . .	31
A.8. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 2 de KIT-6 a 70°C . . .	31
A.9. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 3 de KIT-6 a 70°C . . .	31
A.10. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 1 de KIT-6 a 40°C . . .	31
A.11. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 2 de KIT-6 a 40 °C . . .	31
A.12. Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 3 de KIT-6 a 40°C . . .	32

Resumen

Los materiales mesoporosos ordenados (MMOs) han despertado gran interés por sus propiedades potencialmente útiles, por lo que su estudio es de gran importancia. Considerando que la difracción de rayos X es uno de los métodos de caracterización más conocidos, en el presente trabajo se busca desarrollar un modelo de densidad de dispersión que permita un mayor análisis de las estructuras mesoporosas únicamente con los datos obtenidos de difractogramas.

Dada la estrecha relación entre densidad de dispersión y factor de estructura, la mayor parte del enfoque de este trabajo estará dirigido a la búsqueda de un modelo apropiado de este último. El material mesoporoso analizado es el KIT-6, procesado a cuatro temperaturas distintas, 40°C, 70°C, 100°C y 135°C. Al ser este un material 3D, se realizó un análisis de la distribución de mesoporos en los planos cristalográficos de manera que para dichos planos pueda hacerse una aplicación de nociones del factor de estructura basadas en modelos de materiales 2D.

La comprobación del modelo de factor de estructura obtenido se realiza mediante el análisis de intensidades, para lo cual, se extrae información acerca de los parámetros de red de los difractogramas con lo cual se calcula la intensidad a partir del modelo de factor de estructura planteado. Por otro lado, se extraen las intensidades integradas del patrón de difracción mediante el ajuste de perfiles.

Una vez verificada la validez, con base en este modelo, se propone una función de densidad de dispersión.

Abstract

Ordered mesoporous materials (MMOs) have aroused great interest due to their potentially useful properties, which is why their study is of great importance. Considering that X-ray diffraction is one of the most well-known characterization methods, the present work seeks to develop a scattering density model that allows the analysis of mesoporous structures only with data obtained from diffractograms.

Given the close relationship between dispersion density and structure factor, most of the focus of this work will be directed to the search for an appropriate model of the latter. The mesoporous material analyzed is KIT-6, processed at four different temperatures, 40°C, 70°C, 100°C and 135°C. Since this is a 3D material, an analysis of the distribution of mesopores in the crystallographic planes was carried out so that for these planes an application of notions of the structure factor based on 2D material models can be made.

The verification of the structure factor model obtained is carried out through the analysis of intensities, for which information is extracted about the network parameters of the diffractograms with which the intensity is calculated from the proposed structure factor model. On the other hand, the integrated intensities of the diffraction pattern are extracted by fitting profiles.

Once the validity has been verified, based on this model, a dispersion density function is proposed.

Capítulo 1

Introducción

Desde su descubrimiento en 1990, los materiales mesoporosos ordenados (MMOs) han despertado gran interés por sus propiedades potencialmente útiles en la práctica; por ejemplo, áreas de superficie específica extremadamente altas, grandes porcentajes de volúmenes de poros, distribuciones de tamaño de poro estrechas, entre otras características [1]. Pero, ¿qué son los MMOs?

Basados en lo que dice la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), un material puede ser clasificado en tres categorías según el diámetro de su poro, entendiéndose poro como la medida de sus espacios vacíos. Aquellos con poros menores a 2nm son microporosos, tamaños de poro entre 2 y 50 nm corresponden a materiales mesoporosos y materiales con poros mayores a 50 nm son llamados macroporosos.

El término ordenados proviene del hecho de que dichos materiales presentan pequeños arreglos periódicos de poros, lo cual permite que sean considerados como estructuras cristalinas; sin embargo, es necesario tener en cuenta que la mayoría de sílicas mesoporosas son materiales amorfos, por lo que su designación como "materiales mesoporosos ordenados" se refiere a la distribución espacial del poro en lugar de estructuras cristalinas tradicionales en escala atómica [2].

Aun así, los conceptos cristalográficos son aplicables a dichos ordenamientos, por lo que a continuación se explicarán las definiciones que se utilizarán en el presente trabajo.

1.1. Conceptos básicos en cristalografía aplicados al problema

Se define como cristal a un material constituido por estructuras unitarias idénticas dispuestas de forma periódica, comúnmente esas estructuras unitarias son estructuras atómicas o moleculares. En el caso de materiales mesoporosos, las estructuras periódicas a estudiarse son los poros del material.

Idealmente, sus componentes están dispuestos sobre una red definida por tres vectores de traslación $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$, de manera que su distribución parece ser la misma en todas las direcciones, tanto

desde un punto determinado por \vec{r} como desde una traslación espacial \vec{r}' , dada por:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{u}_1 + n_2\vec{u}_2 + n_3\vec{u}_3 \quad (1.1)$$

con n_1, n_2, n_3 números enteros arbitrarios, de modo que el conjunto de puntos dados por \vec{r}' define una red con disposición regular, conocida como red de Bravais, que indican la posición de, en este caso, la estructura mesoporosa del material [3,4].

$$red + base_{poros} = estructura\ cristalina$$

1.1.1. Celda unitaria y parámetros de red

La celda unitaria (Figura 1.1) representa la porción más simple de la estructura cristalina que al repetirse sin solapamientos mediante traslación reproduce todo el cristal, sus dimensiones son dadas por un grupo de números conocidos como constantes de red.

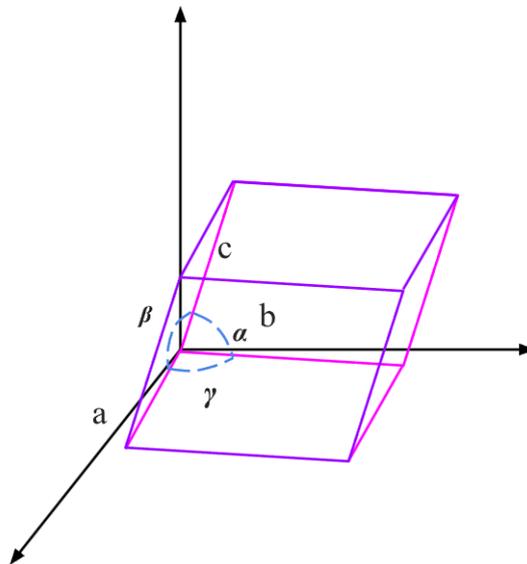


Figura 1.1: Celda unitaria definida por las constantes de red a, b, c que determinan sus dimensiones. α, β, γ representan los ángulos entre los lados de la celda

Dichas celdas no son únicamente simétricas ante traslaciones, sino que también son invariantes ante operaciones de simetría puntuales, es decir, ante transformaciones isométricas (mapeos que preservan distancias, ángulos y volúmenes) que dejan invariante al menos un punto fijo de la red. Dentro de estas operaciones de simetría se encuentran las rotaciones en torno a un eje, rotoinversiones (rotaciones más inversiones) y la reflexión especular respecto a un plano [5].

Los mencionados planos cristalográficos están definidos por tres puntos no colineales de la red de Bravais y se determinan mediante los números enteros (hkl) , positivos o negativos, conocidos como índices de Miller, a través de los cuales también se pueden definir los vectores perpendiculares a dichos planos, que son los correspondientes a la red recíproca [4].

Red recíproca

La red recíproca es la representación del espacio de Fourier de la red cristalina. Concretamente, la red recíproca se define como el conjunto de vectores \vec{q} asociados a ondas planas ($e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$) con la misma periodicidad de la red de Bravais que determina dicho cristal y está dada por un conjunto de puntos R con vectores de posición \vec{R} .

De manera que se cumple la relación:

$$e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}+\vec{r})} = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (1.2)$$

para todo \vec{R} y \vec{r} en la red de Bravais[4]. De la expresión anterior se puede observar que:

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (1.3)$$

1.1.2. Difracción de rayos X

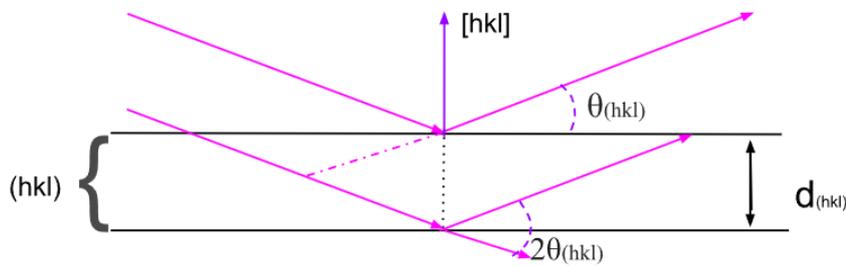


Figura 1.2: Ilustración de la geometría usada para explicar la ley de Bragg de forma simplificada.

Los rayos X pueden ser especularmente reflejados en los planos debido a su interacción con los iones de dichos planos cristalográficos (Figura 1.2), además, las reflexiones sucesivas en planos paralelos separados por una distancia d interfieren entre sí. Dicha interferencia es constructiva cuando la diferencia de caminos entre ambos rayos, $2d\sin\theta$, con θ siendo el ángulo de incidencia, es igual un número entero de la longitud de onda del rayo incidente, λ , es decir, se cumple la condición:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.4)$$

conocida como ley de Bragg, y el entero n es conocido como el orden de reflexión.

Aprovechando esto, se puede realizar el estudio de un material cristalino mediante rayos X, de manera que se pueden encontrar los parámetros de la red cristalina al analizar el patrón de difracción obtenido mediante la detección de las intensidades I_{hkl} de los rayos dispersados en los planos. Esta dispersión de los haces se encuentra descrita por el factor de estructura F_{hkl} dado por [4]:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m e^{i\vec{q}_{hkl}\cdot\vec{p}_j} \quad (1.5)$$

Donde \vec{p}_j es el vector posición de los elementos con los que interactúa la radiación y \vec{q} es el vector de dispersión ($\vec{q} = \vec{q}' - \vec{q}''$), en lo cual \vec{q}' y \vec{q}'' son los vectores de las ondas incidente y reflejada

respectivamente.

En el presente caso, los elementos con los que interactúa son las nubes electrónicas de los átomos en las paredes de los mesoporos del material, así que considerando el mesoporo como un sistema de tres dimensiones cilíndricamente simétrico e infinitamente largo (comparado con la longitud de onda), dicho factor está dado por [6]:

$$F_{hkl} = \int G(r) e^{iq_{hkl} r \cos \alpha} dA \quad (1.6)$$

Donde $G(r)dA$ es la probabilidad de dispersión del material, $G(r)$ se reduce a la unidad para $R > r > 0$ y es igual a cero para $r > R$, con R radio del poro; $dA = r d\alpha dr$ es el diferencial de área, r es la distancia radial en el plano perpendicular al eje del cilindro y α es el ángulo en dicho plano.

Nótese que en la Ecuación 1.6 se ha realizado previamente la integración en la coordenada z de $-L/2$ a $L/2$ considerando que el sistema es infinitamente largo. De esta manera, el resultado de dicha integración ($\text{Sin}(q_{\parallel} L/2) / q_{\parallel} L/2$) se comporta como una función delta, $\delta(q_{\parallel})$ por lo que solo podrían observarse los picos de difracción cuando $q_{\parallel} \approx 0$ y, por tanto $q_{\perp} \approx q$, donde q_{\perp} y q_{\parallel} son las componentes perpendicular y paralela de \vec{q} respecto al eje del cilindro. [7]

Teniendo en cuenta que α va de 0 a 2π y r de 0 a ∞ , además considerando al poro como un cilindro aislado y usando la identidad [6]:

$$\int_0^{2\pi} e^{iq_{hkl} r \cos \alpha} d\alpha = 2\pi \mathcal{J}_0(q_{hkl} r) \quad (1.7)$$

con $\mathcal{J}_i(qr)$ función de Bessel de orden i , de la integración de 1.6 se obtiene [6,7]:

$$F_{hkl} = \int_0^{\infty} e^{iq_{hkl} r \cos \alpha} d\alpha = \int_0^{\infty} r \mathcal{J}_0(q_{hkl} r) dr = \frac{R}{q} \mathcal{J}_1(q_{hkl} R) \quad (1.8)$$

Lo cual representa el factor de estructura de un mesoporo, cuya amplitud al cuadrado es proporcional a la intensidad I_{hkl} medida después de la difracción de los haces.

1.2. Material a estudiarse

El material mesoporoso que se estudiará en el presente trabajo es el llamado KIT-6, que posee una matriz de sílica y cuyos poros cilíndricos se ordenan en una estructura cúbica bicontinua con simetría $(Ia3d)$, es decir, una estructura descrita mediante superficies mínimas triplemente periódicas (Figura 1.3). Esta estructura única hace que el KIT-6 sea adecuado para gran variedad de aplicaciones, siendo que destaca en la adsorción de gases, por lo cual tiene potencial para usos en cromatografía integrada y microdispositivos de detección de gases [9].

Para el presente estudio, la información que se tiene del material está dada por los patrones de difracción del KIT-6 elaborado a 40°C , 70°C , 100°C y 135°C (Figura 1.4). Dichos resultados fueron proporcionados por la Dra. María José Benitez, profesora del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional.

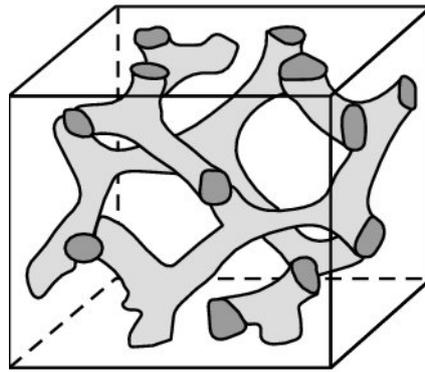


Figura 1.3: Ilustración de la geometría del KIT-6 representado por un giroide bicontinuo en una celda cúbica [8].

1.3. Difracción de polvo

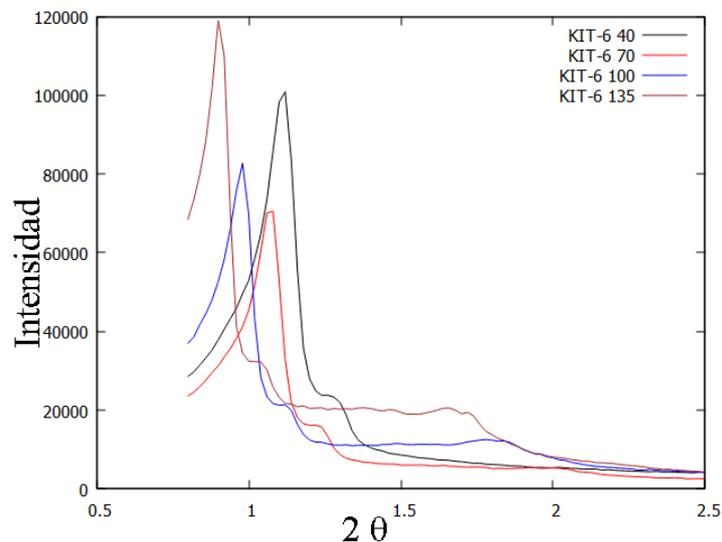


Figura 1.4: Patrones de difracción para las diferentes muestras de KIT-6, elaboradas a 40°C, 70°C, 100°C y 135°C

Cuando se habla de polvo cristalino, no se lo hace en el sentido usual de la palabra, se denomina polvo a las muestras que poseen una gran cantidad de dominios cristalinos que difractan de forma coherente. Al ser el KIT-6 un material mesoporoso, es difícil obtener grandes regiones ordenadas (mayores que 10 μm), por lo que encaja con el concepto de polvo en este contexto; pero ¿por qué escoger este método por sobre otros métodos de caracterización?

La difracción de polvo es un método de análisis no destructivo y rápido, que permite conocer la estructura de un material a través del análisis de su patrón de difracción de rayos X de forma bastante directa, si se posee alguna información sobre el material. Además, los instrumentos para realizarla están ampliamente disponibles y requiere tan solo una cantidad mínima de muestra [10].

Para caracterizar un material bajo este método, del patrón de difracción obtenido se pueden cal-

cular las constantes de red. Teniéndose en cuenta que en este caso la estructura cristalina está conformada por celdas cúbicas, se obtiene el valor de la arista a haciendo uso de la ley de Bragg (Ecuación 1.4). A este proceso se le conoce como indexación.

Posteriormente, se extraen las intensidades integradas de cada pico I_{hkl} , las cuales son directamente proporcionales a los cuadrados de los factores de estructura F_{hkl} , siendo de esta manera posible obtener la amplitud de estos factores.

Debe tenerse en cuenta que el factor de estructura es un número complejo, así que en el presente trabajo se buscará llegar a un modelo de factor de estructura con el cual se pueda obtener una densidad de dispersión para materiales mesoporosos tridimensionales.

Capítulo 2

Metodología

Para la determinación de estructuras hay diversos caminos; sin embargo, no todos llegan a resultados idóneos, por lo que dado un problema, el procedimiento a realizarse depende de la muestra y los patrones de difracción obtenidos.

2.1. Indexación

Como primer paso, el patrón de difracción debe ser indexado. Este es un paso crítico, pues entre un 50 % y 90 % de los intentos de determinar la estructura suelen fallar debido a esto. Incluso con el uso de programas no necesariamente se llega a una solución única e indudable. Además, muchas veces se requiere gran número de líneas de difracción para que el cálculo sea correcto. En el caso a estudiarse, eso es imposible, pues para este tipo de materiales, los datos están limitados a la región de ángulos pequeños [11].

Teniendo en cuenta que se conoce que la simetría del material usado para este trabajo es cúbica, el cálculo de los índices de Miller puede realizarse de forma manual; en especial porque los patrones de difracción obtenidos tienen apenas tres picos.

Para ello, se parte de la Ecuación 1.4, en donde se puede observar fácilmente que los términos del lado derecho son constantes, ya que λ es la longitud de onda de los rayos X usados para obtener el patrón y n indica el orden de difracción de una familia de planos paralelos.

Dado que la celda unitaria del KIT-6 es cúbica, la distancia interplanar d en términos del parámetro de red es:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.1)$$

Además, de 1.4

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4\text{Sin}^2\theta}{\lambda^2} \quad (2.2)$$

De manera que:

$$\text{Sin}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.3)$$

En sistemas cúbicos, el primer pico en el patrón de XRD se debe a la difracción de los planos con los índices de Miller más bajos. Dado que h, k y l son siempre números enteros, podemos obtener valores de la suma de los cuadrados de estos, obteniendo los cocientes entre los $\text{Sin}^2\theta_i$ de los picos i con el $\text{Sin}^2\theta_{min}$ correspondiente al primer pico, y multiplicando esa relación por el número entero más pequeño que nos permite obtener dichos valores enteros.

Es así que el proceso para encontrar los índices de Miller del patrón de difracción consta de los siguientes pasos:

- Identificar los picos.
- Determinar $\text{Sin}^2\theta$
- Calcular la relación $\frac{\text{Sin}^2\theta_i}{\text{Sin}^2\theta_{min}}$ para todos los picos, donde θ_{min} corresponde al ángulo del primer pico.
- Seleccionar los resultados que, para un entero n , hagan que $h^2 + k^2 + l^2$ sea entero.
- Comparar las sucesiones de $h^2 + k^2 + l^2$ para identificar la red de Bravais.
- Calcular los parámetros de red.

2.2. Extracción de intensidades individuales

Como segundo paso tenemos la extracción de intensidades individuales. En este proceso se tienen complicaciones debido al solapamiento de picos que puede darse, ya sea debido a la equivalencia de las distancias interplanares de reflexión o, de forma accidental, al resultar que dichos espacios están separados entre sí por una distancia menor que el poder de resolución del instrumento.

Para evitar lidiar con el problema de solapamiento (Figura 2.1), debido a que los difractogramas tienen muy pocos picos, en el presente trabajo se ha decidido usar el método de dos pasos para la extracción de las intensidades, en el cual, en lugar de realizarse un análisis del perfil de difracción completo (que es el método más usual), se efectúa un análisis pico a pico [10].

Para esto se hace una aproximación por ajuste de perfil, ejecutado a su vez en tres pasos:

- Sustraer el fondo.
- Determinar el tipo de función que origina dicho perfil.
- Separar las reflexiones individuales hkl y determinar las intensidades integradas.

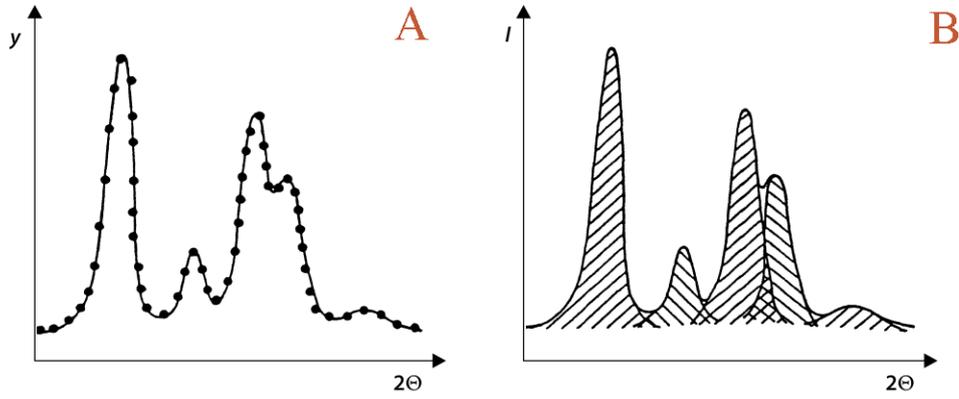


Figura 2.1: A. Patrón de difracción con picos solapados. B. ajuste de curvas para cada pico del patrón de difracción en A.

2.2.1. Algoritmo de Levenberg–Marquardt

A la hora de realizar el ajuste de perfil, es necesario considerar métodos computacionales iterativos que nos aseguren la convergencia del ajuste. El algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) es un estándar para el análisis de funciones no lineales, razón por la cual es perfecto para el estudio de datos experimentales de patrones de difracción.

Para ajustar un modelo matemático parametrizado a un conjunto de puntos dados, es conveniente minimizar la suma de los cuadrados de los errores entre la función modelo o función de ajuste de perfil $f(\theta, \vec{p}) = \hat{y}$, donde \vec{p} es el vector de parámetros de la función, y los datos experimentales. Es decir, se requiere resolver el problema de minimización de:

$$\chi^2(p) = \sum_{i=1}^m \left[\frac{(y(2\theta_i) - \hat{y}(2\theta_i, \vec{p}))}{\sigma_i} \right]^2 \quad (2.4)$$

Donde $\chi^2(p)$ es la medida de la bondad de ajuste llamada criterio de error "Chi – square", el cual mientras más grande sea, representa mayor diferencia entre todos los datos experimentales (y) y los valores calculados con la función modelo (\hat{y}). Por otro lado, σ_i es la medida de error en \hat{y} , al ser comparado con el valor y en el punto $2\theta_i$.

Para minimizar la función, el proceso debe hacerse de forma iterativa, de manera que podamos encontrar una perturbación \vec{s} en el vector de parámetros \vec{p} que minimice $\chi^2(\vec{p})$ [12].

El vector \vec{p} es reemplazado en cada paso por $\vec{p} = \vec{p} + \vec{s}$ y para determinar \vec{s} se aproximan las funciones $\hat{y}(\vec{p} + \vec{s})$ linealizándolas, así:

$$\hat{y}(\vec{p} + \vec{s}) \approx \hat{y}(\vec{p}) + J\vec{s} \quad (2.5)$$

Donde J es el jacobiano de $f(\theta, \vec{p})$ en \vec{p} . Despejando $J\vec{s}$ y multiplicando por la transpuesta del jacobiano tenemos:

$$(J^T J)\vec{s} \approx J^T(y - \hat{y}(\vec{p})) \quad (2.6)$$

De donde obtenemos fácilmente \vec{s} al invertir $J^T J$.

El algoritmo de Levenberg-Marquardt busca aproximar la ecuación anterior, “amortizándola” con una carga de la diagonal para reducir los posibles errores, variando los parámetros de forma adaptativa, del siguiente modo:

$$\left(J^T J + A \text{diag}(J^T J) \right) \vec{s} \approx J^T (y - \hat{y}(\vec{p})) \quad (2.7)$$

El factor A es positivo y cambia en cada iteración, inicializándose con un valor grande que decrece a medida que se acerca al mínimo y aumenta si el resultado se aleja de la solución [2,9]. Es así que dado un criterio de convergencia (sea número de iteraciones o aproximación al mínimo) el programa termina y entrega como resultado el vector \vec{p} que define los parámetros de la función modelo [12].

En el caso de patrones de difracción, es común elegir una función pseudo-voigt, que combina una función lorentziana \mathcal{L} y una gaussiana \mathcal{G} mediante un parámetro η , de manera que se toma en cuenta la asimetría de los picos. Es así, que la intensidad dada por la función modelo f es [11]:

$$f(2\theta) = I(2\theta) = I_{max} [\eta \mathcal{L}(2\theta - 2\theta_0) + (1 - \eta) \mathcal{G}(2\theta - 2\theta_0)] \quad (2.8)$$

$$(2.9)$$

Reemplazando \mathcal{L} y \mathcal{G} por sus expresiones matemáticas se tiene:

$$I(2\theta) = \eta \frac{w^2}{w^2 + (2\theta - 2\theta_0)^2} + (1 - \eta) \exp^{-\pi \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\beta} \right)^2} \quad (2.10)$$

En donde w es igual a la anchura a media altura de pico (FWHM), I_{max} la intensidad del pico en $2\theta_0$ y β está relacionado al FWHM por $\beta = 0,5w \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{\frac{1}{2}}$. Estos serán los parámetros a definir mediante el algoritmo LM, de manera que:

$$f(2\theta, p) = p_1 \frac{p_2}{p_2 + (2\theta - p_3)^2} + (1 - p_1) \exp \frac{(2\theta - p_3)^2}{0,25 p_2} \ln(2) \quad (2.11)$$

Esta es la función que ajusta el perfil del pico en estudio y p_1, p_2, p_3 son los parámetros recalculados en cada iteración. Es importante tener en cuenta que para asegurar la convergencia del algoritmo, dichos parámetros deben inicializarse en valores lo suficientemente cercanos a la solución.

El algoritmo se resume en la Figura 2.2.

2.3. Simulación de patrones de difracción

Como se había mencionado previamente, ya que la amplitud del factor de estructura al cuadrado es proporcional a la intensidad, tal amplitud podría ser obtenida a partir de las intensidades integradas, las cuales a su vez pueden conseguirse al hallar el área bajo la curva de las curvas de ajuste encontradas en la subsección anterior.

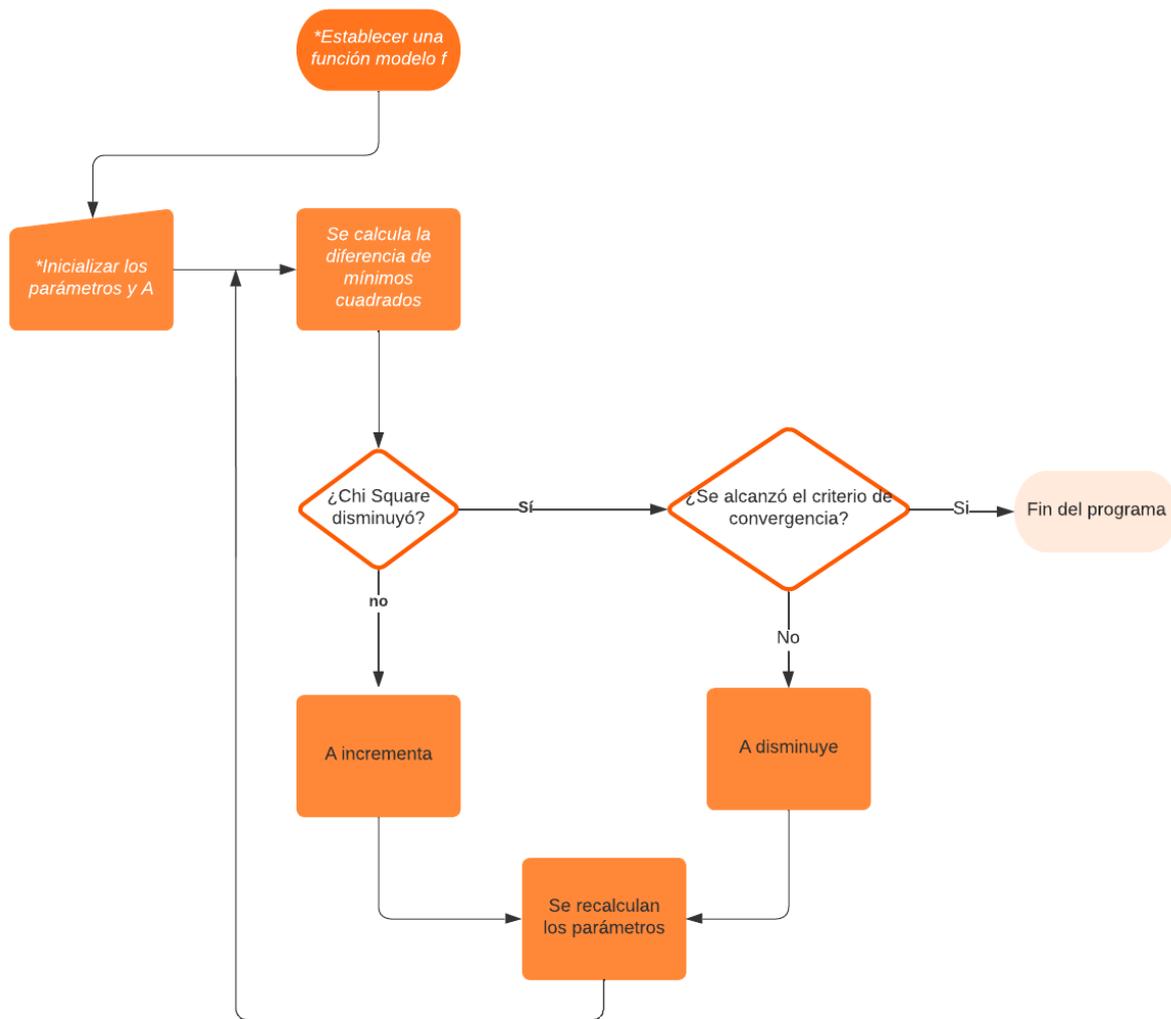


Figura 2.2: Resumen del algoritmo de Levenberg-Marquadt

Sin embargo, ya que el factor de estructura es un número complejo, este no puede ser determinado en su totalidad tan solo con ello.

Dado que el factor de estructura es una descripción matemática de cómo se dispersa la radiación incidente sobre el material, está ligado a la distribución geométrica de los mesoporos, y puesto que los picos de intensidad se miden como resultado de la interferencia constructiva de las reflexiones especulares de los rayos X incidentes sobre determinados planos cristalográficos (Figura 2.3); podemos considerar que en las secciones definidas entre la celda unitaria y los planos cristalográficos, los poros pueden ser vistos como cilindros, de manera que es posible usar la Ecuación 1.6 para describir el factor de estructura para cada poro.

Pero, ¿cómo saber si las consideraciones realizadas son las correctas? La respuesta es bastante simple, si se puede obtener el patrón de intensidades a partir del factor de estructura calculado con un porcentaje de error mínimo, se puede considerar que el modelo considerado es válido. Para ello tenemos que tomar en cuenta que [3]:

$$I_{h,k,l} = KML_p |F(hkl)|^2 \quad (2.12)$$

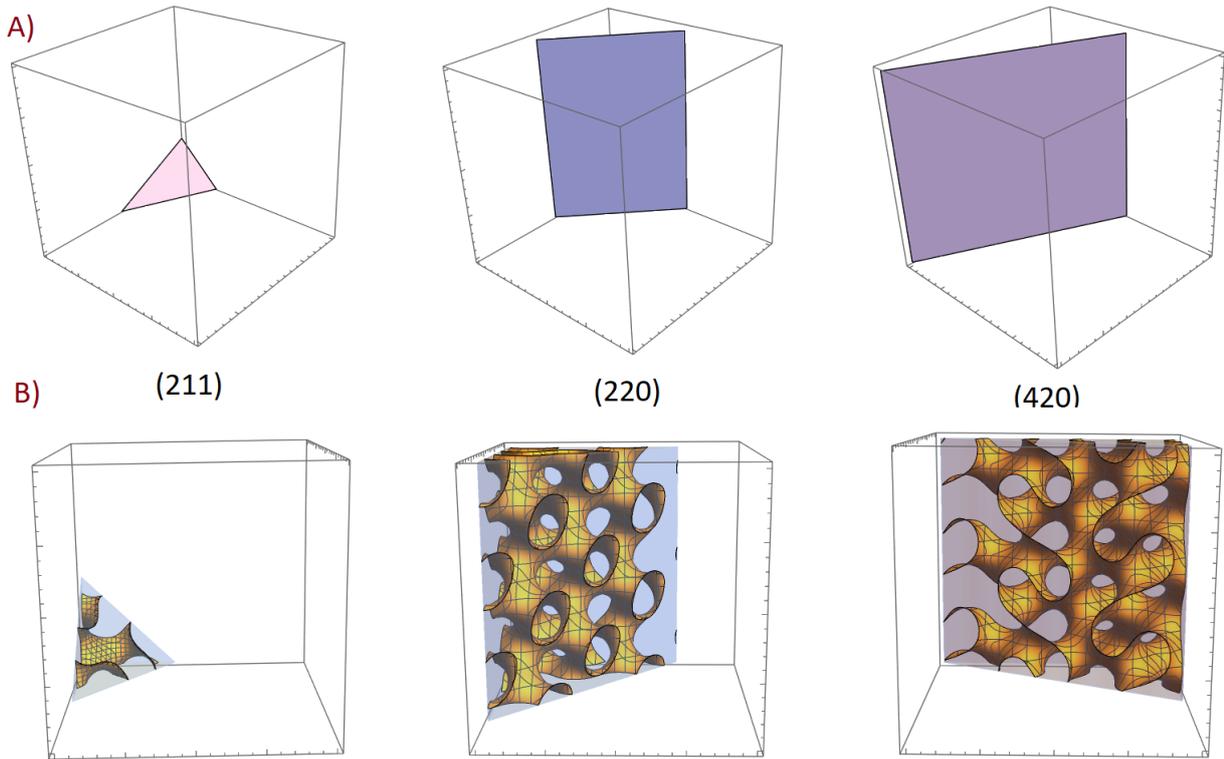


Figura 2.3: A. Planos cristalográficos asociados a los índices de Miller de cada pico del patrón de difracción. B. Secciones de la celda delimitadas por los planos cristalográficos (hkl)

Con K un factor de escala, M la multiplicidad de la línea (hkl) y L_p , el factor de Lorentz-polarización, el cual es un factor de corrección de los efectos de la polarización, así como, la influencia de la geometría del experimento y la existencia de policristales, en el fondo y en las intensidades relativas del patrón de difracción obtenido. Está dado por [13]:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.13)$$

Sin embargo, algo que se debe tener en cuenta es que para la ecuación 1.6 se consideran estructuras cilíndricas aisladas. Para este caso, se debe considerar grupos de m cilindros por plano de difracción, siendo estos idénticos y paralelos, cada uno con un factor de estructura $F(qR)$, donde R es el radio del mesoporo y q el módulo del vector de dispersión.

Además, el número entero m que representa el número de poros en un plano cristalino dentro de una celda unitaria, está dado por[6]:

$$m = \frac{Area_{plano}}{Area_{poro}} \quad (2.14)$$

donde el $Area_{plano}$ es fácilmente calculada a partir de la constante de red y el área de poro se obtiene a partir de la distancia interplanar d calculada mediante la ecuación 2.1 para un plano(hkl), que corresponde al diámetro del poro más el ancho de pared del mismo.

De esta manera, la intensidad de dispersión I_{hkl} , para m cilindros separados por una distancia p_{uv} , donde u y v son las posiciones de sus centros, está dada por la Ecuación 2.12 multiplicada por el

siguiente factor [6]:

$$\frac{1}{m^2} \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m e^{iqp_{uv} \cos \alpha} \quad (2.15)$$

El cual, al asumir que todas las rotaciones en torno a un eje paralelo a lo largo del cilindro son igualmente probables, debe ser integrado en función de α entre 0 y 2π . Además, usando la Ecuación 1.7, se reduce a:

$$\frac{1}{m^2} \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m \mathcal{J}_0(qp_{uv}) \quad (2.16)$$

Con esta corrección, la intensidad estaría dada por:

$$I_{h,k,l} = KML_p |F(hkl)|^2 \frac{1}{m^2} \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m \mathcal{J}_0(qp_{uv}) \quad (2.17)$$

Habiéndose tomado en cuenta la alteración que resulta de la existencia de varios poros, puede surgir la pregunta ¿Qué pasa con las paredes que rodean a los poros?

En un principio podría sugerirse que el factor de estructura sea considerado como:

$$F(q) = \bar{f}_1 \rho_m F_{matriz}(q) - \bar{f}_1 \rho_m F_{cilindro}(q) \quad (2.18)$$

Siendo ρ_m la densidad del material. Además, F_{matriz} y $F_{cilindro}$ representan los factores de estructura de las paredes y de los poros, respectivamente. Al asumirse las paredes como una matriz uniforme y como los factores de estructura pueden ser determinados a través de una transformada de Fourier de la distribución atómica; además, teniendo en cuenta que la transformada de Fourier de una constante se vuelve una delta de Dirac, $F_{matriz}(q)$ se vuelve cero para todos los valores de q distintos de cero, por lo que:

$$F(q) = -\bar{f}_1 \rho_m F_{cilindro}(q) \quad (2.19)$$

Para $q \neq 0$

Además, como en el presente análisis estamos estudiando el KIT-6, que es una sílica mesoporosa:

$$\bar{f}_1 = \frac{1}{3} f_{Si}(q) + \frac{2}{3} f_O(q)$$

Donde $f_{Si}(q)$ y $f_O(q)$ representan el factor atómico de dispersión del silicio y el oxígeno, en ese orden. Estos, al tratarse de átomos ligeros a bajos ángulos, en la práctica pueden ignorarse, pues su valor es igual a una misma constante en ambos casos y de esta manera puede ser considerada como parte del factor de escala K .

Nótese que $F(hkl) = F(q)$ y $q = q(hkl)$. El cambio de notaciones se usa simplemente por facilidad,

ya que de esta manera es más sencillo para el lector conocer que dicho factor pertenece a determinado pico.

2.4. Densidad de distribución

A pesar del énfasis realizado en la obtención del factor de estructura, el objetivo principal de este trabajo de titulación es encontrar una distribución de densidad de dispersión ρ para los materiales aquí estudiados. Esto se puede lograr teniendo en cuenta que:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_q F(\vec{q}) e^{-2\pi i(\vec{q}\cdot\vec{r})} \quad (2.20)$$

donde V es el volumen de la celda unitaria. De manera que los pasos previos en la metodología estaban destinados a hallar lo necesario para determinar dicha densidad.

Capítulo 3

Análisis de datos y Resultados

Los errores en las mediciones pueden ser un gran problema a la hora de analizar patrones de difracción de polvo, por esta razón, a la hora de tratar los datos es necesario primero tratar de realizar las correcciones adecuadas para así poder tener una convergencia al momento de realizar el ajuste de perfiles [11].

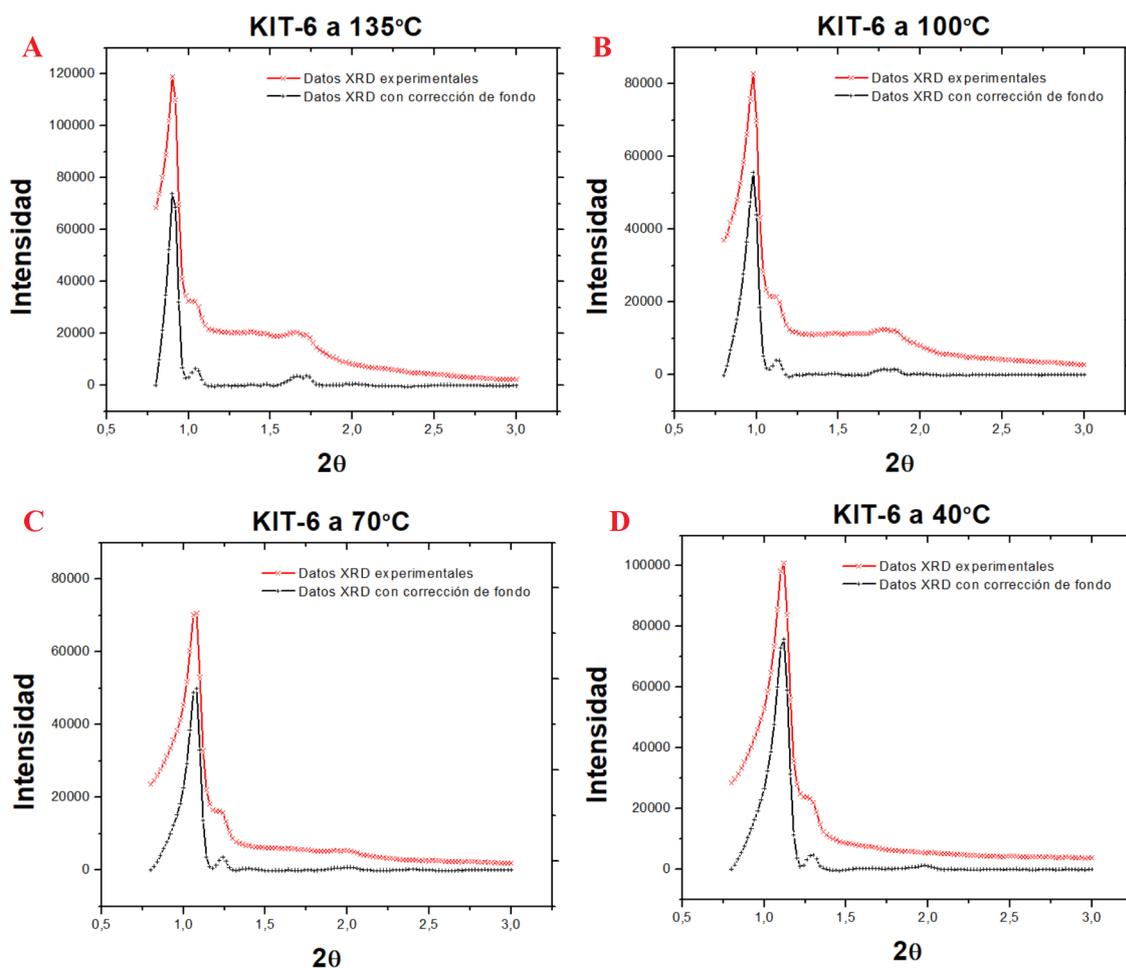


Figura 3.1: Intensidad en función de 2θ de los datos experimentales y los datos con corrección de la dispersión de fondo para: **A.** KIT-6 elaborado a 135°C **B.** KIT-6 elaborado a 100°C **C.** KIT-6 elaborado a 70°C **D.** KIT-6 elaborado a 40°C

Teniéndose en cuenta que una de las principales causas de fallo en el tratamiento de datos es el no abstraer de manera apropiada la dispersión de fondo, y que los datos con los que se trabaja no han sido obtenidos de primera mano, por lo que desconocemos ciertos factores experimentales que pudieron contribuir a la generación de posibles errores sistemáticos, en este trabajo la única corrección a realizarse será la eliminación de la dispersión de fondo.

Para esto, se toman puntos dentro del patrón de difracción que se asumen forman parte de la contribución de fondo y posteriormente se procede a hacer un ajuste polinomial sobre estos. La línea base resultante se subtrae de los datos experimentales, obteniéndose un nuevo patrón de difracción sobre el cual se realizan los posteriores análisis (Figura 3.1).

De esta manera, se efectúa el ajuste de perfil de cada pico del patrón de difracción con la corrección de dispersión de fondo, para lo cual, se ha usado como función modelo la función Pseudo Voigt, descrita en la Ecuación 2.10. Los parámetros de inicialización, parámetros finales, así como las rutinas usadas, se encuentran en los Apéndices A y B respectivamente.

Es así como se obtienen las gráficas de la Figura 3.2, en las cuales se muestran los ajustes de perfil de cada uno de los picos, junto con los datos del patrón de difracción de rayos X.

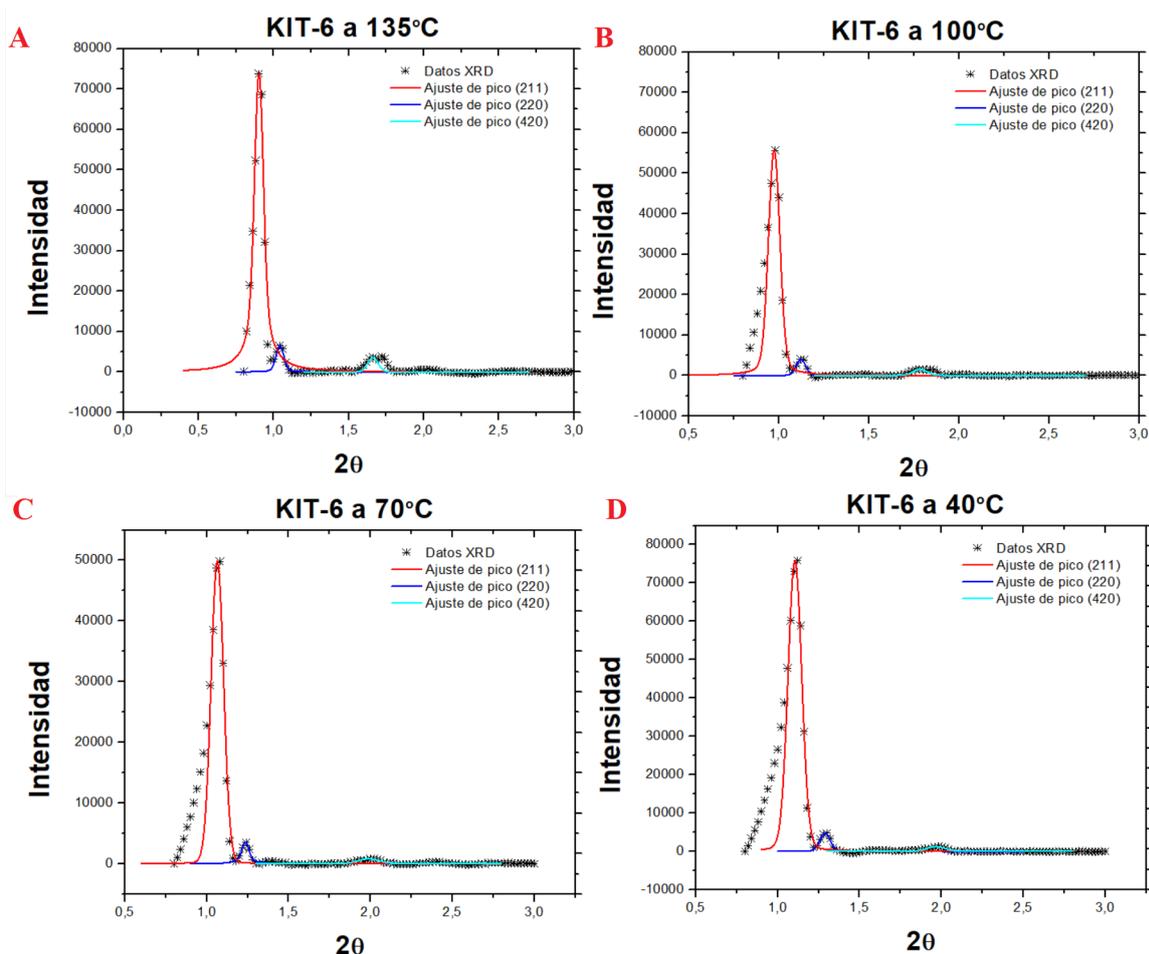


Figura 3.2: Intensidad en función de 2θ de los datos experimentales y las curvas de ajuste para: **A.** KIT-6 elaborado a 135°C **B.** KIT-6 elaborado a 100°C **C.** KIT-6 elaborado a 70°C **D.** KIT-6 elaborado a 40°C

A partir de las curvas de ajuste, de cada pico se extraen las intensidades integradas con las que

posteriormente se evalúa la validez del modelo. Por esta razón es necesario asegurar que la discrepancia entre los valores obtenidos del patrón de difracción y los valores del perfil de ajuste sea mínima.

Durante el ajuste de perfil se obtuvo el factor Chi-cuadrado (χ^2) como criterio de convergencia; sin embargo, este factor no es suficiente por sí solo para determinar la bondad de ajuste. Además, debido a que estos los datos son sometidos a un proceso de escalamiento previo a al cómputo de las curvas, el valor χ^2 obtenido también posee un cierto factor de escala.

Por esta razón, también se ha calculado el coeficiente de determinación (R^2). Dichos valores se muestran a continuación en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1: Tests de bondad de ajuste para los distintos picos de los patrones de rayos X

KIT-6 a 135 °C			
Pico	χ^2	R^2	I integrada
1	0,297508	0,97	7904,31
2	0,240462	0,89	488,89
3	0,271665	0,91	585,80
KIT-6 a 100 °C			
Pico	χ^2	R^2	I integrada
1	0,3302257	0,96	3513,60
2	0,3204712	0,95	191,79
3	0,063851	0,91	263,14
KIT-6 a 70 °C			
Pico	χ^2	R^2	I integrada
1	0,5322421	0,97	3000,93
2	0,5245113	0,99	193,86
3	0,6015206	0,96	226,00
KIT-6 a 40 °C			
Pico	χ^2	R^2	I integrada
1	0,2459507	0,98	5587,06
2	0,2179976	0,99	340,67
3	0,5896324	0,99	464,15

Por lo mencionado anteriormente, realizar un análisis más profundo acerca de χ^2 no es conveniente. Aun así, con los valores obtenidos podemos observar que los errores de ajuste para cada curva de los patrones de difracción están en un mismo orden de magnitud, siendo incluso valores cercanos en casi todos los casos, excepto en los terceros picos (420) de las muestras de KIT-6 a 100 °C y a 40°C.

Analizando el coeficiente de determinación R^2 , podemos notar que los valores obtenidos son bastante cercanos a 1 en todos los casos, por lo que se podría considerar que es un ajuste adecuado.

Estas discrepancias de valores observadas tanto en los datos de χ^2 y R^2 pueden ser explicadas observando las Figuras 3.1 y 3.2.

Para KIT-6 a 135 °C se observa que los picos correspondientes a (211) y (220) se solapan, mientras que el pico correspondiente a (420) presenta una reflexión producida por la simetría de la muestra, lo cual se evidencia en la presencia de un doble máximo.

Para los picos correspondientes a (420) de las muestras de KIT-6 a 40 °C y KIT-6 a 100 °C se observa que al no ser tan notorio su máximo, podría haberse inducido un error al sustraer la dispersión de fondo; sin embargo, basándonos en los resultados de R^2 se asume dicho error como despreciable.

3.1. Indexación

Como se había mencionado previamente, este es un paso importante a la hora de conocer los parámetros estructurales de la muestra. En este caso, al ser el KIT-6 un material cúbico, la indexación se vuelve relativamente fácil, puesto que considerando la ley de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$) y la distancia interplanar d para celdas cúbicas, se tiene la relación:

$$\frac{\sin^2\theta_a}{\sin^2\theta_{min}} * n = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} * n = C \quad (3.1)$$

Con θ_a corresponde a cada pico a , θ_{min} corresponde al primer pico y n es un número entero que hace que $h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$ sea entero para todos los picos.

Tabla 3.2: Cálculo de los índices de Miller para KIT-6 a diferentes temperaturas

KIT-6 a 135 °C							
Pico	2θ °	$\sin^2(\theta)$ (10^{-5})	C	$h^2 + k^2 + l^2$	Error %	(hkl)	a (nm)
1	0,90165	6,19	6	6	0,00	211	23,987
2	1,04145	8,26	8,005	8	0,06	220	23,979
3	1,68018	21,50	20,83	20	4,17	420	23,502
KIT-6 a 100 °C							
Pico	2θ °	$\sin^2(\theta)$ (10^{-5})	C	$h^2 + k^2 + l^2$	Error %	(hkl)	a (nm)
1	0,97727	7,27	6	6	0,00	211	22,131
2	1,12696	9,67	7,979	8	0,27	220	22,160
3	1,8129	25,03	20,65	20	3,23	420	21,781
KIT-6 a 70 °C							
Pico	2θ °	$\sin^2(\theta)$ (10^{-5})	C	$h^2 + k^2 + l^2$	Error %	(hkl)	a (nm)
1	1,06798	8,69	6	6	0,00	211	20,251
2	1,23846	11,68	8,068	8	0,85	220	20,165
3	2,0204	31,08	21,47	20	7,36	420	19,545
KIT-6 a 40 °C							
Pico	2θ °	$\sin^2(\theta)$ (10^{-5})	C	$h^2 + k^2 + l^2$	Error %	(hkl)	a (nm)
1	1,11324	9,44	6	6	0,00	211	19,428
2	1,27995	12,48	7,931	8	0,86	220	19,511
3	2,04467	31,83	20,24	20	1,19	420	19,313

En la Tabla 3.2 se muestran los cálculos de los índices de Miller junto con el error porcentual de cálculo. Cabe recalcar que fallas como la orientación preferencial son fuentes de error que generan desplazamientos en los centros de los picos, lo cual se refleja en lo calculado.

Otra posible fuente de error puede deberse a que tanto los segundos (220) como los terceros picos (420) en cada muestra presentan problemas de solapamiento debido a la naturaleza de la muestra y al hecho de que se trabaja con ángulos pequeños. En el tercer pico, aunque no es tan evidente el solapamiento como en el segundo pico, las contribuciones de las colas de los picos colindantes afectan a la forma del pico, por lo que el ángulo al cual se observa el máximo, deja de ser tan evidente. Sin embargo, siendo que el error porcentual obtenido es mínimo, se asume despreciable.

De la Tabla 3.2, con los índices obtenidos y comparando con las condiciones de reflexión para grupos espaciales de celdas cúbicas presentes en las Tablas internacionales de Cristalografía [14], es posible determinar que el KIT-6 pertenece al grupo de simetría $Ia3d$, pues cumple con:

- $h + k + l = 2n$
- $hll \rightarrow h + 2l = 4n$
- $hk0 \rightarrow h = 2n, l = 2n$

Por otro lado, analizando los resultados de dicha tabla, hay que tener en consideración que la temperatura de elaboración del material afecta el tamaño del mesoporo, obteniéndose poros más grandes mientras mayor es la temperatura [9]. Se puede concluir que la variación del parámetro de red de distintas muestras se debe a ello, puesto que la base de la "red cristalina" formada por los mesoporos de este material, toma a los poros como unidades invariantes y repetitivas, por lo que al incrementar el tamaño del poro también lo hace el tamaño de la celda unitaria.

Cabe aclarar que para obtener los valores de las tablas, los datos fueron estudiados mediante el programa Origin, de manera que no se induzca errores por parte de quien analiza.

3.2. Modelo

Como se ha mencionado en la metodología, es posible obtener el factor de estructura de un material mesoporoso al considerar el poro como un sistema simétricamente cilíndrico, de manera que F_{hkl} está determinado por la Ecuación 1.6.

En el caso del KIT-6 es posible realizar esta aproximación a pesar de su estructura, pues para el análisis del factor de estructura se consideran las secciones delimitadas por los planos cristalográficos y la celda unitaria, en las cuales, como se ilustra en la Figura 3.3, podrían ser aproximadas de dicha manera.



Figura 3.3: A. Representación de una sección del giroide B. Corte transversal de dicha sección

Ya que se tiene una distribución de poros y, por tanto, se debe considerar el efecto que produce su interacción mediante la ecuación 2.15, se debe determinar la distribución geométrica del número de poros m .

En primera instancia se supondría que se debería calcular el área del mesoporo tomando en cuenta las distancias interplanares de cada plano (hkl); sin embargo, acorde a las investigaciones de Kruk y Jaroniec (1997), podemos considerar un mesoporo primario representativo de la muestra en cuanto a tamaño [16], cuyo diámetro está dado por la distancia interplanar del pico de mayor intensidad, d_{211} , que se encuentra asociado a un parámetro de red a_0 mediante la ecuación 2.1. Los valores de m así obtenidos se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Número de poros por sección de plano en la celda unitaria

Plano	m
(211)	$\frac{9}{16\pi}$
(220)	$\frac{6}{\sqrt{2}\pi}$
(420)	$\frac{3\sqrt{5}}{\pi}$

Es importante mencionar que los valores de m son los mismos para todas las muestras, independientemente de su temperatura de elaboración por las consideraciones antes mencionadas. Para una mejor visualización de los cálculos realizados, véase Apéndice C.

Como los valores de m son demasiado pequeños, y teniendo en cuenta que acorde a la ecuación 2.12 la intensidad se calcula usando un factor de escala K , se multiplica los valores anteriores por $\frac{16\pi}{9}$, de manera que ese valor será la unidad periódica mediante la cual se realizan los cálculos posteriores:

Tabla 3.4: Número de poros por sección de plano en la unidad periódica a considerarse

Plano	m
(211)	1
(220)	7,542
(420)	11,9256

Al no ser m un entero, en la unidad periódica a considerarse hay contribuciones de fracciones de poro en el cálculo de la intensidad. Para reducir el error resultante se introduce un factor de corrección s , tal que s es la porción de poro que contribuye en la intensidad y $s = 1$ cuando se considera un mesoporo entero. De esta manera de la Ec 2.17:

$$I_{h,k,l} = KML_p |F(hkl)|^2 \frac{1}{m^2} \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m s_u s_v \mathcal{J}_0(qp_{uv}) \quad (3.2)$$

Para obtener la distancia p entre dos poros se han propuesto unas geometrías de distribución de los poros, las cuales muestran a continuación en la Figura 3.4. Dicha ilustración se basa en cómo se disponen los poros en un giroide en las secciones de corte de los planos (véase figura 2.3).

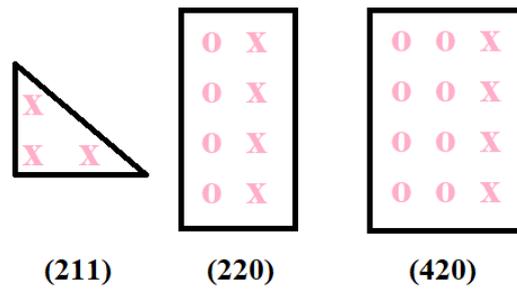


Figura 3.4: Ilustración de la distribución de poros en el plano. Las *o* representan los mesoporos enteros, mientras que las *x* representan las fracciones de mesoporos en el plano puesto que *m* no es entero.

Es así que a pesar de que $m = 1$ en el plano (211), la distribución de poros está dada como $m = 3$, donde cada poro contribuye con $1/3$. Un análisis similar se realizó para el resto de planos. Para un cálculo más detallado véase Apéndice C.

3.2.1. Validación del modelo

Tabla 3.5: Error porcentual entre los valores calculados y observados de la intensidad

KIT-6 a 135 °C $d_{211} = 9,79nm$							
Pico	M	L_p	$F_{cilindro}$ (10^{-17})	F_c	I obs	I cal	Error %
1	24	32 301,89	2,080	0,1204	7 904,31	7 905,13	0,010
2	12	24 211,21	0,590	0,1280	488,89	504,57	3,207
3	24	9 300,68	1,220	0,0453	585,80	583,37	0,415
KIT-6 a 100 °C $d_{211} = 9,03nm$							
Pico	M	L_p	$F_{cilindro}$ (10^{-17})	F_c	I obs	I cal	Error %
1	24	27 495,98	1,970	0,1204	3 513,60	3 714,79	5,726
2	12	20 676,13	0,486	0,1304	191,79	183,65	4,247
3	24	7 988,42	1,110	0,0429	263,14	243,12	7,610
KIT-6 a 70 °C $d_{211} = 8,27nm$							
Pico	M	L_p	$F_{cilindro}$ (10^{-17})	F_c	I obs	I cal	Error %
1	24	23 023,16	1,750	0,1205	3 000,93	3 001,92	0,033
2	12	17 120,33	0,506	0,1277	193,86	197,6	1,927
3	24	6 431,36	1,030	0,0457	226,00	219,28	2,972
KIT-6 a 40 °C $d_{211} = 7,93nm$							
Pico	M	L_p	$F_{cilindro}$ (10^{-17})	F_c	I obs	I cal	Error %
1	24	21 188,97	1,690	0,1205	5 587,06	5 487,66	1,779
2	12	16 028,25	0,479	0,1280	340,67	355,68	4,406
3	24	6 279,54	0,985	0,0453	464,15	418,15	9,909

Es necesario establecer si el modelo se ajusta adecuadamente a los valores experimentales de la

intensidad observada. Para ello, teniendo en cuenta la ecuación 3.2, se han obtenido los resultados de la Tabla 3.4.

Con los resultados de la anterior tabla se verifica que modelo nos asegura un porcentaje de error aceptable. Deben tenerse en cuenta las fuentes de error sistemáticas en el proceso de obtención de los patrones, así como las fuentes de error inducidas al aproximar el patrón con el ajuste de curva.

Específicamente, se puede notar que los patrones de las muestras de KIT-6 a 100 ° C y 40 ° C tienen un mayor error porcentual. Esto indicaría que los posibles errores de ajuste de curvas analizados previamente tuvieron un impacto considerable en el cálculo de intensidades.

3.2.2. Densidad de distribución

Habiendo validado el modelo del factor de estructura, la densidad de dispersión definida a partir de la ecuación 2.20, tomándose en cuenta que se trata de una celda cúbica, está dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{a^3} \sum_q \frac{R}{q} \mathcal{J}_1(qR) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r})} = \frac{1}{a^3} \sum_q \frac{R}{q} \mathcal{J}_1(qR) e^{-i(qr \cos \alpha)} \quad (3.3)$$

De esta manera se puede observar que al realizar el producto punto $\vec{q} \cdot \vec{r}$, la parte de la exponencial tiene una expresión similar a la ecuación 2.14, en la que se estableció que por la simetría respecto al eje del poro, dicha expresión podía verse como $J_0(qr)$, así que:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{a^3} \sum_q \frac{R}{q} \mathcal{J}_1(qR) \mathcal{J}_0(qr) \quad (3.4)$$

Realizando un mapa de densidad de distribución a partir de la Ecuación 3.4 obtenemos la Figura 3.5 A.

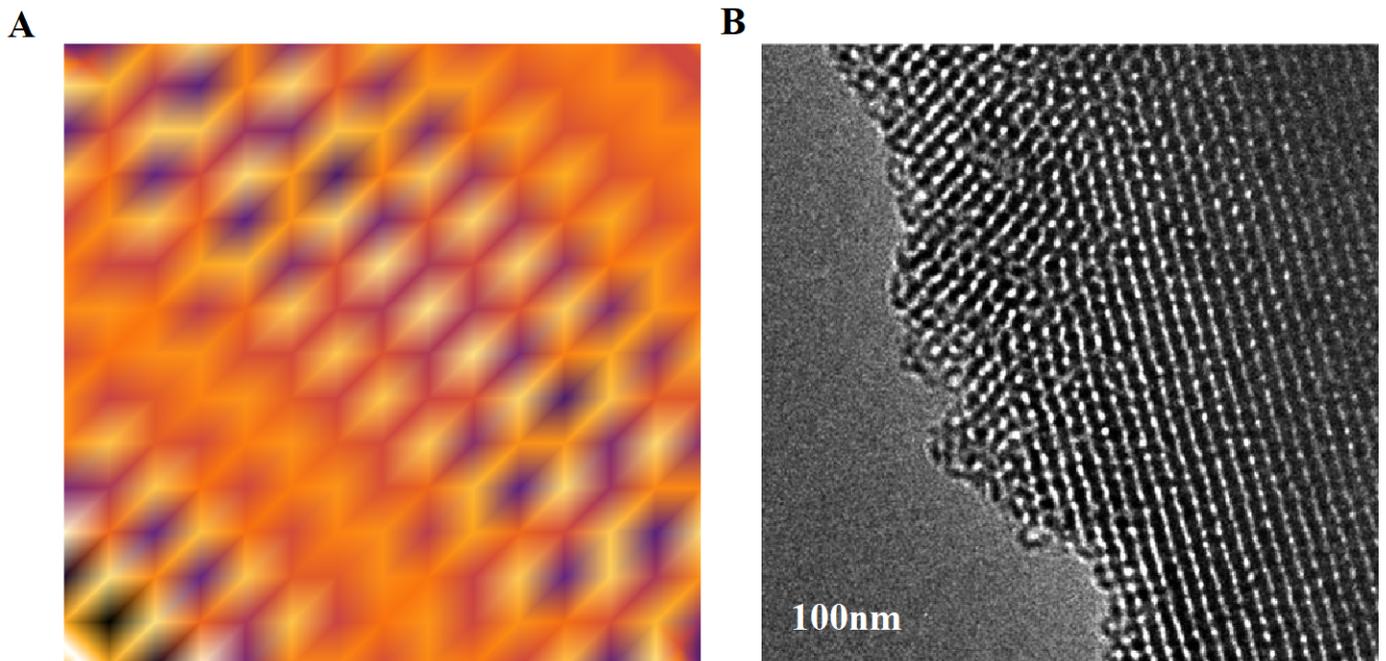


Figura 3.5: A. Mapa de densidad de dispersión de los mesoporos en una sección 2D. B. Imagen de TEM del KIT-6

A primera vista puede pensarse que la función de densidad es bastante apropiada; sin embargo, debe tenerse en cuenta que en realidad el KIT-6 es un material 3D cuya estructura se asemeja a la de un giroide. Para obtener una densidad de dispersión más real, se requiere información adicional al patrón de difracción de rayos X [15].

Capítulo 4

Conclusiones

Es posible obtener los parámetros estructurales y un modelo de factor de estructura adecuado para materiales mesoporosos a partir de únicamente los patrones de difracción de rayos X; sin embargo, es evidente que la facilidad con la que se realizaron ciertos pasos tuvo que ver con el hecho de que el KIT-6 es un material conocido, de lo contrario la indexación y la búsqueda de las constantes de red podría haber sido mucho más extensa.

Este proceso pudo ser realizado sin ayuda de programas preestablecidos para indexación debido al hecho de que, por su naturaleza, el material solo presenta patrones de intensidad a ángulos pequeños, teniéndose muy pocos de estos para ser estudiados. Un análisis pico a pico de un patrón de difracción con un número mayor de picos sería ineficiente por la cantidad de tiempo que tomaría el efectuarlo.

Respecto al modelo adoptado, a pesar de ser una aproximación bastante tosca de la estructura del KIT-6, ya que no se consideran las variaciones del tamaño del poro ni las desviaciones de dirección, se tienen errores bastante pequeños entre los datos y lo calculado a partir del modelo; sin embargo, es importante destacar que pequeños errores en el tratamiento de datos o ajuste de curvas pueden tener un gran impacto en el resultado final.

La temperatura de elaboración del KIT-6 no influye en los resultados del modelo (o al menos no de forma notoria), ya que para el cálculo del número m de poros se toma en cuenta la existencia de un mesoporo primario representativo de la muestra, con lo cual se puede realizar una generalización en los cálculos debido a que su diámetro está relacionado con la distancia interplanar de los planos cristalográficos cuyos índices de Miller (hkl), corresponden al pico de mayor intensidad. En este caso (211).

Es importante destacar que la geometría de los poros del material es bastante compleja, por lo que las aproximaciones mediante secciones y correcciones de posición que se realizaron para facilitar la obtención del factor de estructura, al final simplificaron demasiado el modelo de manera que como resultado tan solo pudo obtenerse la densidad de distribución de poros para secciones de planos, más no muestra una distribución realista para los poros en tres dimensiones.

Este modelo es aplicable para distintas estructuras, siempre y cuando se tomen en cuenta una adecuada distribución geométrica de los poros en la sección de los planos.

Referencias

- [1] Yasuhiro S., Mizue K., Yuan Z., Ji Man K., Galen S., Hyun J. & Ryong R. (2000). *Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials*. Letters to nature, Volumen 408, pág 449.
- [2] Dongyuan Z., Ying Wan, Wuzong Zhou (2013). *Ordered Mesoporous Materials* . Wiley-VCH Verlag & Co.
- [3] Kittel C. (2004). *Introduction to solid state physics* (8th ed.). John Wiley & Sons.
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin (1976). *Solid State Physics* . Holt, Rinehart and Winston, New York.
- [5] Roth G. (2012). *Crystal Structures and Symmetries*. Key Technologies, Volumen 33.
- [6] Oster, G., & Riley, D. P. (1952). *Scattering from cylindrically symmetric systems*. Acta Crystallographica, 5(2), 272–276. doi:10.1107/s0365110x5200071x
- [7] Ishii, Y., Nishiwaki, Y., Al-Zubaidi, A., & Kawasaki, S. (2013). *Pore Size Determination in Ordered Mesoporous Materials Using Powder X-ray Diffraction*. Journal of Physical Chemistry C, 117, 18120-18130.
- [8] Yang, Hee-Chul & Chung, Dong-Yong & Yang, In-Hwan & Choi, Yun & Moon, Jei-Kwon. (2015). *Functionalized Mesoporous Silica Membranes for CO₂ Separation Applications*. Journal of Chemistry. 2015. 1-9. 10.1155/2015/202867.
- [9] Zhou, B., Li, C. Y., Qi, N., Jiang, M., Wang, B., & Chen, Z. Q. (2018). *Pore structure of mesoporous silica (KIT-6) synthesized at different temperatures using positron as a nondestructive probe* . Applied Surface Science, 450, 31–37. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.223
- [10] Georg Will. (2006).). *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer.
- [11] William I. F. David, Kenneth Shankland, Lynne B. McCusker & Christian Baerlocher. (2002). Introducción. En W. I. F. David (Ed.), *Structure Determination from Powder Diffraction Data*. New York: Oxford University Press.
- [12] Henri P. (2016). *The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems*. Duke University.

- [13] Gilmore, J. A. Kaduk and H. Schenk (2019). *International Tables for Crystallography*. Volumen H. ch. 2.5, pp. 130-131.
- [14] M. I. Aroyo (2016). *International Tables for Crystallography* Volúmen A. ch- 3.1, pp 68.
- [15] Leonid A. Solovyov (2012). *Diffraction analysis of mesostructured mesoporous materials*. doi:10.1039/c2cs35248f
- [16] Kruk, M., & Jaroniec, M. (2000). *Accurate Method for Calculating Mesopore Size Distributions from Argon Adsorption Data at 87 K Developed Using Model MCM-41 Materials*. *Chemistry of Materials*, 12(1), pp 222–230. doi:10.1021/cm9905601
- [17] Press W., Teukolsky S., Vetterling W. & Flannery B. (1992) *Numerical recipes in Fortran 77 : the art of scientific computing* Volúmen 1. ch- 15.5, Cambridge University Press, pp 679-682.

Apéndice A

Tablas de los parámetros iniciales y finales obtenidos mediante el algoritmo LM para ajustar las curvas

Tabla A.1: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 1 de KIT-6 a 135 °C

KIT-6 a 135 °C : <i>pico1</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,9900	0,5803	0,89999
27	0,3198	0,0043	0,90165

Tabla A.2: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 2 de KIT-6 a 135 °C

KIT-6 a 135 °C : <i>pico2</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,8000	0,8671	1,03998
39	0,1139	0,0035	1,04145

Tabla A.3: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 3 de KIT-6 a 135 °C

KIT-6 a 135 °C : <i>pico3</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,5000	0,7604	1,69000
32	0,1187	0,0171	1,68018

Tabla A.4: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 1 de KIT-6 a 100 °C

KIT-6 a 100°C : <i>pico1</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,1000	0,7547	0,98000
41	0,0178	0,0041	0,97727

Tabla A.5: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 2 de KIT-6 a 100°C

KIT-6 a 100°C : <i>pico2</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,1000	0,7547	1,12000
83	0,0114	0,0033	1,12696

Tabla A.6: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 3 de KIT-6 a 100°C

KIT-6 a 100°C : <i>pico3</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,1000	0,3122	1,80999
112	0,0327	0,0250	1,81290

Tabla A.7: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 1 de KIT-6 a 70°C

KIT-6 a 70 °C : <i>pico1</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,1000	0,7674	1,08000
72	0,0168	0,0050	1,06798

Tabla A.8: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 2 de KIT-6 a 70°C

KIT-6 a 70°C : <i>pico2</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,1000	0,7093	1,24000
48	0,0180	0,0030	1,23846

Tabla A.9: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 3 de KIT-6 a 70°C

KIT-6 a 70°C : <i>pico3</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,1000	0,6096	2,01999
47	0,0384	0,0386	2,02040

Tabla A.10: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 1 de KIT-6 a 40°C

KIT-6 a 40°C : <i>pico1</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,8999	0,6389	1,12000
20	0,2027	0,0050	1,11324

Tabla A.11: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 2 de KIT-6 a 40 °C

KIT-6 a 40°C : <i>pico2</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,1000	0,9108	1,29999
30	0,0439	0,0048	1,27995

Tabla A.12: Parámetros de la función Pseudo-Voigt calculados para el pico 3 de KIT-6 a 40°C

KIT-6 a 40°C : <i>pico3</i>			
# it	p_1	p_2	p_3
0	0,1000	0,4293	2,01999
116	0,0446	0,0809	2,04467

Apéndice B

Subrutinas utilizadas

Función

```
SUBROUTINE funcs(x,a,y,dyda,na)
  INTEGER na
  REAL x,y,a(na),dyda(na),q,p
  INTEGER i
  REAL arg,ex,fac

  arg=(x-a(2))/a(3)
  ex=exp(-arg**2)
  fac=a(1)*ex*2.*arg
  p=a(1)*ex
  dyda(1)=ex
  dyda(2)=fac/a(3)
  dyda(3)=fac*arg/a(3)

  q=(x-a(5))*(x-a(5))
  y=(1-a(6))*p+ a(6)*(a(4)/(q+a(4)))
  dyda(4)=a(6)*((1/(q+a(4)))-a(4)/((q+a(4))*(q+a(4))))
  dyda(5)=a(6)*(2*(x-a(5))/((q+a(4))*(q+a(4))))
  dyda(6)=-p+(a(4)/(q+a(4)))
END subroutine funcs
```

Algoritmo LM_[17]

```
SUBROUTINE LM(x,y,sig,ndata,a,ia,ma,covar,alpha,nca,chisq,alamda)
INTEGER ma,nca,ndata,ia(ma),MMAX
REAL alamda,chisq,a(ma),alpha(nca,nca),covar(nca,nca),sig(ndata),x(ndata),y(ndata)
PARAMETER (MMAX=20)
!Datos x(1:ndata) y(1:ndata)
INTEGER j,k,l,mfit
REAL ochisq,atry(MMAX),beta(MMAX),da(MMAX)
SAVE ochisq,atry,beta,da,mfit
if(alamda.lt.0.)then
mfit=0
do j=1,ma
  if (ia(j).ne.0) then
    mfit=mfit+1
  end if
enddo
alamda=0.001

call LM2(x,y,sig,ndata,a,ia,ma,alpha,beta,nca,chisq)
ochisq=chisq
do j=1,ma
  atry(j)=a(j)
enddo
endif
do j=1,mfit
  do k=1,mfit
    covar(j,k)=alpha(j,k)
  enddo
covar(j,j)=alpha(j,j)*(1.+alamda)
da(j)=beta(j)
enddo

call gaussj(covar,mfit,nca,da,1,1)
if(alamda.eq.0.)then
  call covarianza(covar,nca,ma,ia,mfit)
  call covarianza(alpha,nca,ma,ia,mfit)
endif
j=0
do l=1,ma
```

```

        if(ia(1).ne.0) then
            j=j+1
            atry(1)=a(1)+da(j)
        endif
    enddo
call LM2(x,y,sig,ndata,atry,ia,ma,covar,da,nca,chisq)

if(chisq.lt.ochisq)then
    alamda=0.1*alamda
    ochisq=chisq
    do j=1,mfit
        do k=1,mfit
            alpha(j,k)=covar(j,k)
        enddo
        beta(j)=da(j)
    enddo
do l=1,ma
    a(l)=atry(l)
enddo
else
alamda=10.*alamda
chisq=ochisq
endif
END SUBROUTINE LM

SUBROUTINE LM2(x,y,sig,ndata,a,ia,ma,alpha,beta,nalp,chisq)
INTEGER ma,nalp,ndata,ia(ma),MMAX
    REAL chisq,a(ma),alpha(nalp,nalp),beta(ma),sig(ndata),x(ndata),y(ndata)
    PARAMETER (MMAX=20)
    INTEGER mfit,i,j,k,l,m
    REAL dy,sig2i,wt,ymod,dyda(MMAX)
    mfit=0
    do j=1,ma
        if (ia(j).ne.0) then
            mfit=mfit+1
        end if
    end do
do j=1,mfit
    do k=1,j
        alpha(j,k)=0.
    enddo

```

```

beta(j)=0.
enddo
chisq=0.
do i=1,ndata
call funcs(x(i),a,ymod,dyda,ma)
sig2i=1./(sig(i)*sig(i))
dy=y(i)-ymod
j=0
do l=1,ma
  if(ia(l).ne.0) then
    j=j+1
    wt=dyda(l)*sig2i
    k=0
    do m=1,l
      if(ia(m).ne.0) then
        k=k+1
        alpha(j,k)=alpha(j,k)+wt*dyda(m)
      endif
    enddo
    beta(j)=beta(j)+dy*wt
  endif
enddo
chisq=chisq+dy*dy*sig2i
enddo
do j=2,mfit
  do k=1,j-1
    alpha(k,j)=alpha(j,k)
  enddo
enddo
END subroutine LM2

```

Eliminación de Gauss-Jordan^[17]

```
SUBROUTINE gaussj(a,n,np,b,m,mp)
  INTEGER m,mp,n,np,NMAX
  REAL a(np,np),b(np,mp)
  PARAMETER (NMAX=50)
  INTEGER i,icol,irow,j,k,l,ll,indx(NMAX),indxr(NMAX),ipiv(NMAX)
  REAL big,dum,pivinv
  do j=1,n
    ipiv(j)=0
  enddo
  do i=1,n

    big=0.
    do j=1,n
      if(ipiv(j).ne.1)then
        do k=1,n
          if (ipiv(k).eq.0) then
            if (abs(a(j,k)).ge.big)then
              big=abs(a(j,k))
              irow=j
              icol=k
            endif
          else if (ipiv(k).gt.1) then
            stop 'singular matrix in gaussj'
          endif
        enddo
      endif
    enddo
    ipiv(icol)=ipiv(icol)+1
    if (irow.ne.icol) then
      do l=1,n
        dum=a(irow,l)
        a(irow,l)=a(icol,l)
        a(icol,l)=dum
      enddo
      do l=1,m
        dum=b(irow,l)
        b(irow,l)=b(icol,l)
        b(icol,l)=dum
      enddo
    endif
  enddo
enddo
```

```

        enddo
    endif
    indxr(i)=irow
    indxc(i)=icol
    if (a(icol,icol).eq.0.) then
        stop 'singular matrix in gaussj'
    end if
    pivinv=1./a(icol,icol)
    a(icol,icol)=1.
    do l=1,n
        a(icol,l)=a(icol,l)*pivinv
    enddo
    do l=1,m
        b(icol,l)=b(icol,l)*pivinv
    enddo
    do ll=1,n
        if(ll.ne.icol)then
            a(ll,icol)=0.
            do l=1,n
                a(ll,l)=a(ll,l)-a(icol,l)*dum
            enddo
            do l=1,m
                b(ll,l)=b(ll,l)-b(icol,l)*dum
            enddo
        endif
    enddo
enddo
do l=n,1,-1
    if(indxr(l).ne.indxc(l))then
        do k=1,n
            dum=a(k,indxr(l))
            a(k,indxr(l))=a(k,indxc(l))
            a(k,indxc(l))=dum
        enddo
    endif
enddo
END subroutine gaussj

```

Covarianza [17]

```
SUBROUTINE covarianza(covar,npc,ma,ia,mfit)
INTEGER ma,mfit,npc,ia(ma)
REAL covar(npc,npc)
INTEGER i,j,k
REAL swap
do i=mfit+1,ma
  do j=1,i
    covar(i,j)=0.
    covar(j,i)=0.
  enddo
enddo
k=mfit
do j=ma,1,-1
  if(ia(j).ne.0)then
    do i=1,ma
      swap=covar(i,k)
      covar(i,k)=covar(i,j)
      covar(i,j)=swap
    enddo
    do i=1,ma
      swap=covar(k,i)
      covar(k,i)=covar(j,i)
      covar(j,i)=swap
    enddo
  endif
enddo
k=k-1
return
END SUBROUTINE covarianza
```

Apéndice C

Cálculos

Cálculo de m

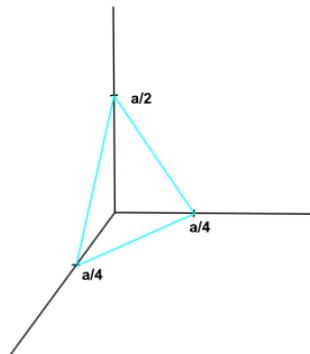


Figura C.1: Sección de área plano (211)

$$A_{plano} = \frac{3a^2}{32} \quad (C.1)$$

$$A_{poro} = \pi d_{(211)}^2 \quad (C.2)$$

$$= \frac{\pi a^2}{6} \quad (C.3)$$

$$m = \frac{9}{16\pi} \quad (C.4)$$

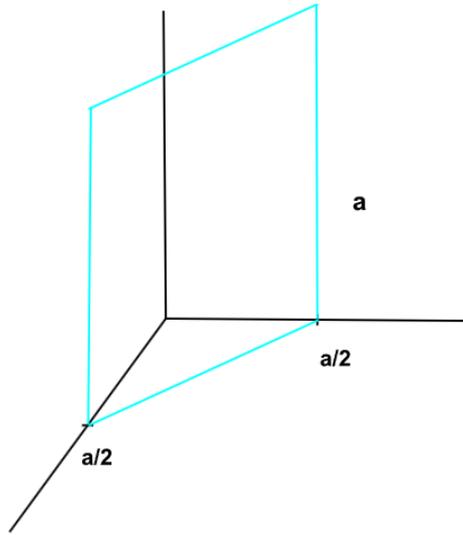


Figura C.2: Sección de área plano (220)

$$A_{plano} = \frac{a^2}{\sqrt{2}} \quad (C.5)$$

$$A_{poro} = \frac{\pi a^2}{6} \quad (C.6)$$

$$m = \frac{6}{\sqrt{2}\pi} \quad (C.7)$$

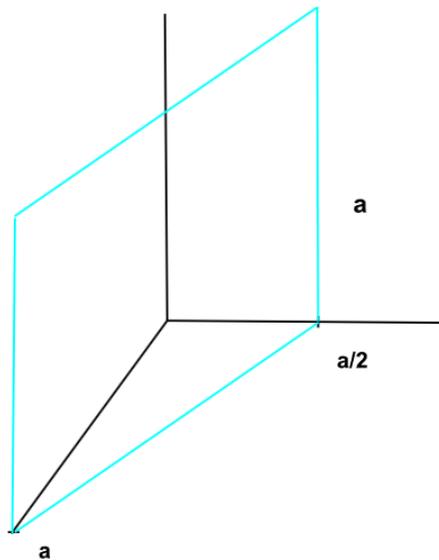


Figura C.3: Sección de área plano (420)

$$A_{plano} = \frac{a^2}{2}\sqrt{5} \quad (C.8)$$

$$A_{poro} = \frac{\pi a^2}{6} \quad (C.9)$$

$$m = \frac{3\sqrt{5}}{\pi} \quad (C.10)$$

Cálculo del factor de corrección

De Ec. 3.4 el factor de corrección está dado por:

$$F_c = \frac{1}{m^2} \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^m s_u s_v \mathcal{J}_0(q\rho_{uv}) \quad (C.11)$$

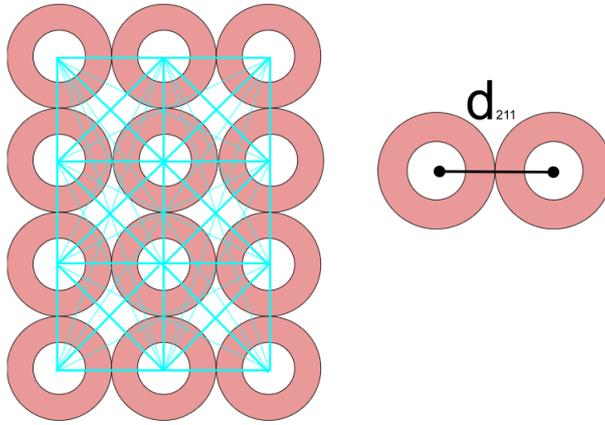


Figura C.4: Ilustración de la distribución geométrica de poros

Factor de corrección para (211)

- $m = 1$.
- Número de poros completos: 0.
- Número de poros incompletos: 3.

$$\frac{1}{9} \left[\left(\frac{1}{3}\right)^2 4\mathcal{J}_0(dq) + \left(\frac{1}{3}\right)^2 2\mathcal{J}_0(\sqrt{2}dq) + 1 \right] \quad (C.12)$$

Factor de corrección para (220)

- $m = 7,542472333$.
- Número de poros completos: 4.
- Número de poros incompletos: 4.

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{64} [7,542472333 + (6 + 6 * 0,8856180832^2 + 8 * 0,8856180832) \mathcal{J}_0(dq) + (6 + 6 * 0,8856180832) \mathcal{J}_0(\sqrt{2}qd) \\
& + (4 + 4 * 0,8856180832^2) \mathcal{J}_0(2qd) + (2 + 2 * 0,8856180832^2) \mathcal{J}_0(3qd) + (4 + 4 * 0,8856180832) \mathcal{J}_0(\sqrt{5}qd) \\
& + 4 * 0,8856180832 \mathcal{J}_0(\sqrt{10}qd)] \\
& \hspace{15em} (C.13)
\end{aligned}$$

Factor de corrección para (420)

- $m = 11,92569588$.
- Número de poros completos: 8.
- Número de poros incompletos: 4.

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{144} [11,92569588 + \mathcal{J}_0(qd) * (20 + 8 * 0,98142397 + 6 * 0,98142397^2) + \mathcal{J}_0(\sqrt{2}qd) * (12 + 12 * 0,98142397) \\
& + \mathcal{J}_0(2qd) * (20 * 0,98142397 + 4 + 4 * 0,98142397^2) + \mathcal{J}_0(3qd) * (4 + 2 * 0,98142397^2) + \\
& (12 + 16 * 0,98142397) \mathcal{J}_0(\sqrt{5}qd) + (4 + 4 * 0,98142397) \mathcal{J}_0(\sqrt{10}qd) + 4 * 0,98142397 * \mathcal{J}_0(\sqrt{13}qd)] \\
& \hspace{15em} (C.14)
\end{aligned}$$