



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

**Microscopía de difracción de rayos X coherentes
aplicada a sistema dinámicos**

Autora

Nuria Aragón Grau

Directora

Irene Calvo Almazán

Facultad de Ciencias

2024

Índice

1.	Introducción.....	1
2.	Principio de microscopía Basada en la difracción de rayos X coherentes.....	2
2.1.	Microscopía de rayos X coherentes vs microscopía óptica normal	3
2.2.	Fundamentos matemáticos de CDI	3
2.3.	Condiciones matemáticas para obtener una imagen a partir de las medidas de intensidad difractada e implementación experimental - Problema de fase	5
2.3.1.	Resolución espacial.....	5
2.3.2.	Campo de visión.....	8
2.4.	CDI en geometría de Bragg	10
3.	Disolución de minerales de carbonato de calcio.....	11
3.1.	Estructura de la calcita	11
3.2.	Parámetros que afectan reactividad química: en medio líquido índice de saturación	12
3.3.	Mecanismos estructurales activos en distintos regímenes de saturación	13
3.4.	¿Qué información nos da BCDI que sea relevante para estudiar la disolución?	14
3.4.1.	Morfología del cristal en 3D	15
3.4.2.	Estructura interna del cristal en 3D (análisis de la fase)	15
4.	Simulación de procesos de disolución.....	17
4.1.	Algoritmo de Montecarlo.....	17
4.1.1.	Modelo para calcular las tasas de disolución y la probabilidad de disolución..	18
4.2.	Sistema.....	19
4.2.1.	Cristal con forma proporcionada por medidas de BCDI.....	20
4.3.	Resultados de las simulaciones.....	22
5.	Conclusiones.....	24
6.	Bibliografía.....	25

1. Introducción

Este trabajo busca estudiar la conexión entre reactividad química de los minerales de carbonato de calcio (CaCO_3) y las propiedades estructurales de estos cristales a través de información proporcionada por una técnica de microscopía especial basada en difracción de rayos X (en inglés “Bragg coherent diffraction imaging”, BCDI). Esta es una técnica de microscopía novedosa que nos proporciona una visión única de la forma y la estructura interna de cristales nanométricos en tres dimensiones. Ofrece la información necesaria para conectar reactividad química y estructura cristalina, y así identificar los mecanismos estructurales que están involucrados en procesos de disolución.

Nos centraremos en el mineral a base de carbonato de calcio, la calcita, cuando está en contacto o inmerso en una solución acuosa. Los minerales a base de carbonato de calcio tienen importancia por varias razones:

- Son omnipresentes en la Tierra y en los tejidos duros de los animales vivos. El carbonato de calcio se encuentra en los caparazones, esqueletos y conchas de muchos organismos marinos, como corales o moluscos. Cuando estos organismos mueren, sus restos se depositan en el fondo marino, formando sedimentos de carbonato de calcio¹.
- Desempeñan un papel crucial en varios procesos ambientales, incluyendo la acidificación de los océanos y el ciclo del carbono, ambos influenciados por las actividades humanas².

Por estas razones, queremos comprender el proceso de disolución de estos minerales cuando están en contacto o inmersos en una solución acuosa e identificar los mecanismos que gobiernan este proceso químico en la nanoscala. En particular nos centraremos en los mecanismos estructurales que se activan en distintas fases de la disolución (defectos cristalinos, campos de distorsión, etc).

Este trabajo está organizado en 3 secciones:

- Primero, describimos la microscopía basada en difracción de rayos X coherentes: comenzamos hablando del principio de microscopía por difracción de rayos X (o en inglés Coherent diffraction imaging CDI), describiendo sus fundamentos matemáticos y características experimentales. Luego, nos centraremos en la implementación de CDI en geometría de reflexión de Bragg, que se denomina Bragg CDI (BCDI).
- En segundo lugar, vamos a describir los procesos de disolución de minerales de carbonato de calcio en medio líquido. Para ello, explicaremos el rol de uno de los parámetros que controlan la tasa global de disolución: el índice de saturación de la

solución acuosa. Después, describiremos aquellos mecanismos que controlan las tasas de disolución locales, y que son esencialmente mecanismos estructurales. En esta parte explicaremos como BCDI nos proporciona información única para modelizar dichos mecanismos estructurales. Dentro de este último apartado describiremos el sistema cristalino haciendo énfasis en:

- 1) la coordinación de las celdas unidad (abreviado c.u.) del cristal.
 - 2) el campo de distorsión cristalino tanto sobre la superficie como en el interior del cristal. Esto se hará a partir de medidas de BCDI reales.
- Por último, realizaremos una simulación de disolución de un nanocrystal de calcita utilizando los datos obtenidos a partir de medidas de BCDI y analizaremos los resultados obtenidos.

2. Principio de microscopía Basada en la difracción de rayos X coherentes

En este apartado describiremos la microscopía de rayos X coherentes (en inglés, coherent diffraction imaging, CDI), una técnica avanzada de microscopía que se fundamenta en el principio de la difracción de rayos X y que, en lugar de una lente, utiliza un algoritmo matemático para formar la imagen.

Primero, compararemos CDI con la microscopía óptica convencional. Especificaremos el fundamento matemático de la técnica que es la transformada de Fourier y definiremos la magnitud que medimos experimentalmente, la intensidad difractada. A continuación, explicaremos como la transformada de Fourier establece unos requisitos necesarios para obtener imágenes de un cristal a partir de medidas del patrón de difracción producido por dicho cristal. Después, describiremos las relaciones de reciprocidad entre los espacios directo y reciproco y la coherencia de los haces, fundamental en este tipo de microscopía. Luego, veremos cómo implementar las condiciones experimentales para que las medidas satisfagan los requisitos matemáticos y se pueda reconstruir una imagen de un objeto a partir de intensidades difractadas. En dichas condiciones, Bragg-CDI nos da información sobre la forma y la estructura interna en 3D del cristal que utilizaremos en las simulaciones.

2.1. Microscopía de rayos X coherentes vs microscopía óptica normal

La microscopía de difracción de rayos X coherentes (CDI) se basa en la dispersión de los rayos X incidentes al interactuar con la muestra (**Figura 1.b**). En contraste con la microscopía convencional, que depende de lentes físicas para generar imágenes (**Figura 1.a**), la microscopía de difracción de rayos X coherentes ilumina el objeto de estudio con un haz coherente, registra la intensidad de luz difractada a través de un detector y reconstruye la imagen gracias a un algoritmo. Ambas permiten ampliar un plano 2D recreando la forma del objeto.

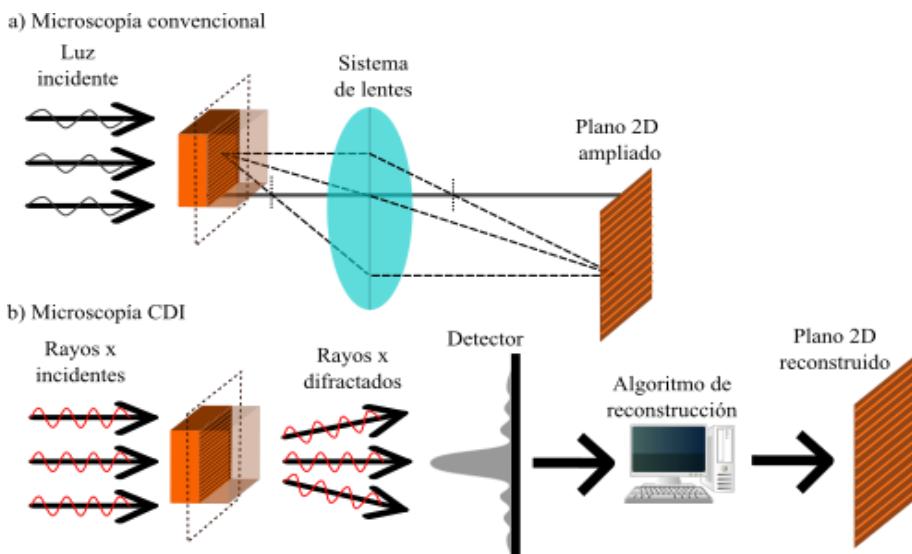


Figura 1. Comparación a) microscopía convencional y b) microscopía CDI

2.2. Fundamentos matemáticos de CDI

En CDI se miden intensidades difractadas de las ondas de un haz coherente en el espacio recíproco y se restituye la imagen del objeto en el espacio real a partir de estas. El haz difractado está formado por una superposición de ondas que tienen diferentes fases tras interaccionar con el objeto de estudio. Dicha superposición genera las interferencias constructivas y destructivas. En el caso de fotones coherentes, produce un patrón de “speckles” en el espacio reciproco.

Matemáticamente, pasamos del espacio real al espacio recíproco mediante la transformada de Fourier:

$$FT[\rho(x,y)] = F(u,w) = F_0(u,w)e^{i\alpha(u,w)} = \sum_{x,y}^{n^2 \text{ pix}} \rho_0(x,y)e^{i\phi(x,y)} \quad (1)$$

Donde $\rho(x,y)$ es el objeto complejo definido en la retícula del espacio directo (x,y) con modulo $\rho_0(x,y)$ y fase $\phi(x,y)$ y $F(u,w)$ es el factor de estructura, también complejo, con

módulo $F_0(u, w)$ y fase $\alpha(u, w)$ y definido en la retícula de frecuencias (u, w) . El factor de estructura es el campo difractado por los átomos en el espacio recíproco. La relación de reciprocidad entre los espacios directo y recíproco, y entre objeto e intensidad difractada se ilustra en la **Figura 2**:

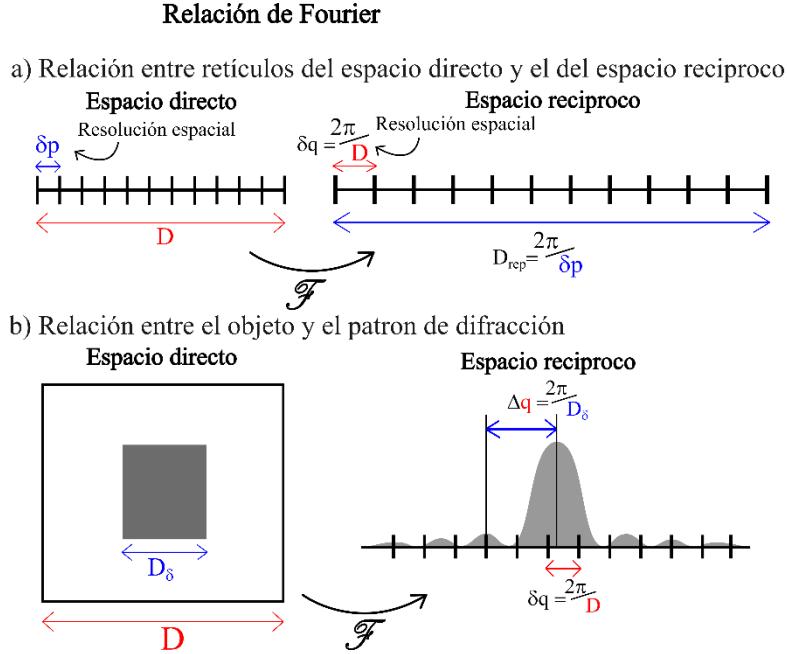


Figura 2. Transformada de Fourier que relaciona a) los retículos de los espacios y b) un objeto en el espacio directo con su patrón en el espacio reciproco.

En la **Figura 2.a** vemos la relación de reciprocidad entre las retículas del espacio real y el espacio directo. En la **Figura 2.b** vemos el ejemplo de un objeto cuadrado ubicado en una ventana numérica y su correspondiente patrón de difracción en el espacio recíproco relacionados mediante la transformada de Fourier. En este caso el patrón de difracción del objeto cuadrado se describe mediante una función de “seno cardinal” que se define como $\frac{\sin(\pi x)}{\pi x}$ y donde vemos una serie de picos modulados por una función envolvente. Dichos picos son el resultado de las anteriores mencionadas interacciones constructivas y destructivas y se llaman “speckle” o “franjas” en el caso de CDI. Su anchura Δq es inversamente proporcional al tamaño del objeto D .

La inversa de la transformada de Fourier nos permite hallar el objeto a partir del factor de estructura ($F(u, w)$):

$$FT^{-1}[F(u, w)] = \rho(x, y) = \rho_0(x, y)e^{i\phi(x, y)} = \frac{1}{2\pi} \sum_{x, y}^{n^2 \text{ pix detect}} F_0(u, w) e^{i\alpha(u, w)} \quad (2)$$

Finalmente, la intensidad difractada que medimos con CDI se define como el módulo al cuadrado del factor de estructura:

$$I(u, w) = |F(u, w)|^2 \quad (3)$$

Experimentalmente, se mide esta intensidad difractada en el detector y con un algoritmo se reconstruye la forma y estructura interna del objeto a partir de dicha intensidad.

2.3. Condiciones matemáticas para obtener una imagen a partir de las medidas de intensidad difractada e implementación experimental - Problema de fase

Como ya hemos mencionado, en CDI el haz de rayos X coherente interactúa con el objeto y se difracta propagándose hasta que lo medimos en con detector. Sin embargo, los detectores solo pueden registrar magnitudes reales, es decir, solo pueden registrar la intensidad del factor de estructura ($I \sim |F(u, w)|^2$ en la ecuación 3), por lo que la información de la fase se pierde. Esta incapacidad del detector para registrar las fases del frente de onda produce una pérdida de información directa conocida como el “problema de la fase”^{3,4}.

A partir de la medida de las intensidades difractadas con un detector de N píxeles necesitamos determinar el módulo $\rho_0(x, y)$ y fase $\phi(x, y)$ del objeto complejo $\rho(x, y)$ para cada uno de esos N píxeles (ecuación 2). Matemáticamente, esta situación se corresponde con la resolución de un sistema de N ecuaciones correspondientes a las N intensidades medidas en el detector y 2N variables desconocidas (modulo y fase del objeto en cada píxel). Este sistema de N ecuaciones con 2N incógnitas se resuelve mediante algoritmos iterativos⁵.

Para poder solucionar el problema de la fase, hay que lograr que el número de incógnitas y de ecuaciones sea equiparable. Para ello hay que lograr incluir “constricciones” que simplifiquen el problema (es decir que reduzcan la proporción entre incógnitas y ecuaciones). Veremos a continuación qué condiciones experimentales equivalen a dichas “constricciones” matemáticas y nos permiten medir una distribución de intensidad difractada a partir de la cual un algoritmo pueda reconstruir la imagen compleja del objeto. También describiremos cómo dichas condiciones experimentales van a determinar los parámetros característicos de la microscopía CDI: su resolución espacial (i.e. el tamaño mínimo que podemos resolver) y su campo de visión (i.e. el tamaño máximo de la ventana que podemos observar).

2.3.1. Resolución espacial

Puesto que la transformada de Fourier es la transformación fundamental que conecta el objeto con el campo difractado, es también la transformación que conecta el espacio directo (x,y) (donde se define el objeto) y el espacio recíproco (u,w) (donde se define el factor de estructura). Por ello,

ambos espacios están conectados por relaciones de reciprocidad que podemos observar gráficamente en la **Figura 2.a. y b.**

La resolución en el espacio recíproco (δq) se obtiene a partir del tamaño de la retícula en el espacio directo (D). El tamaño de la retícula en el espacio recíproco (D_{rep}) está relacionado con la resolución en el espacio directo (δp):

$$\delta q = \frac{2\pi}{D} \quad (4)$$

$$D_{rep} = \frac{2\pi}{\delta p} \quad (5)$$

Al aumentar el tamaño de la retícula en el espacio directo (D), disminuye el tamaño de píxel en el espacio recíproco ($2\pi/D$). De manera análoga, si aumentamos el tamaño de píxel en el espacio directo (δp) disminuimos el tamaño de la retícula en el espacio recíproco ($2\pi/\delta p$).

Como hemos dicho anteriormente, para obtener una imagen compleja (módulo y fase) del objeto, el algoritmo tiene que poder solucionar el problema de la fase. Para ello, necesitamos medir la intensidad difractada con una frecuencia (es decir sobre una retícula) donde la proporción entre incógnitas y ecuaciones que llamamos razón de sobremuestreo (o “oversampling ratio” en inglés) sea:

$$\sigma = \frac{\text{ecuaciones}}{\text{incógnitas}} \geq 2 \quad (6)$$

Experimentalmente, esta condición de sobremuestreo equivale a que cada franja de intensidad de tamaño Δq en el espacio recíproco se mida con un mínimo de dos píxeles de detector (δq). En el espacio real, esta condición es equivalente a tener un objeto (D_δ) como mínimo dos veces más pequeño que la ventana numérica (D).⁵ En la **Figura 2.b** ilustramos los requisitos matemáticos en el espacio recíproco:

$$\frac{\Delta q}{\delta q} \geq 2 \quad (7)$$

y en el espacio real

$$\frac{D}{D_\delta} \geq 2 \quad (8)$$

En la **Figura 3** podemos observar el efecto de la frecuencia de muestreo de la intensidad difractada en 2 casos. El caso a), en el que se cumple el sobremuestreo, podemos reconstruir el objeto a estudiar con bordes bien definidos. Por otro lado, en el caso b), donde no se cumple el sobremuestreo, los píxeles en espacio recíproco son demasiado grandes como para resolver las

franjas del patrón de intensidad. La consecuencia es que el objeto reconstruido no tiene bordes bien definidos.

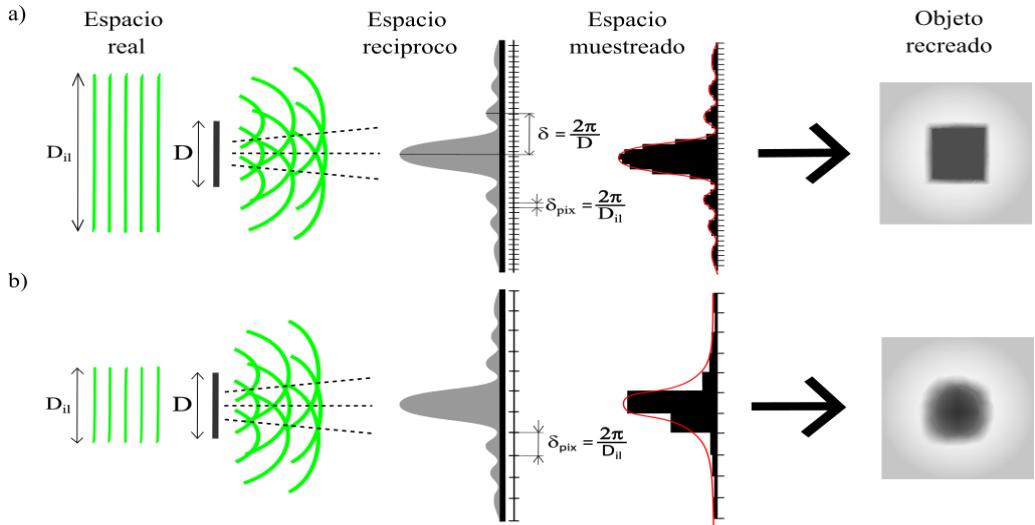


Figura 3. Esquema que ilustra la condición necesaria para el sobremuestreo donde en a) se cumple la condición para reconstruir la imagen y en b) no.

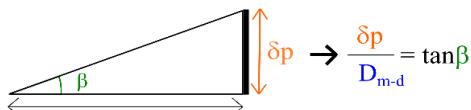
Para que la medida de la intensidad difractada satisfaga la condición de sobremuestreo, tenemos que elegir con cuidado algunos parámetros experimentales. La condición de sobremuestreo exige que, en el espacio recíproco, el tamaño del píxel sea dos veces menor que el tamaño de las franjas de difracción. El tamaño del píxel en el espacio recíproco se calcula a partir de la siguiente relación:

$$\delta q = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\delta p}{D_{m-d}} \quad (9)$$

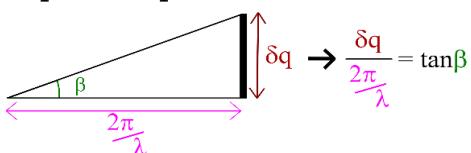
y se ilustra en la **Figura 4**. Este tamaño depende de la longitud de onda del haz (λ), del tamaño físico de los píxeles del detector (δp) y de la distancia muestra-detector (D_{m-d}).

Tamaño de pixel en el espacio reciproco (δq):

Espacio directo



Espacio reciproco



$$\delta q = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\delta p}{D_{m-d}}$$

Diagram illustrating the derivation of the formula for δq . It shows the relationship between the physical pixel size (δp), the wavelength (λ), the distance (D_{m-d}), and the angle β in both direct and reciprocal spaces.

Figura 4. Obtención del tamaño de píxel en el espacio recíproco a partir de las magnitudes. La tangente del ángulo β es el cociente entre el tamaño de píxel y la distancia detector-muestra en

el espacio directo. También se corresponde con el cociente entre el tamaño de píxel y $2\pi/\lambda$ el espacio reciproco.

2.3.2. Campo de visión

El campo de visión (el tamaño máximo de la ventana que podemos observar) en este tipo de microscopía depende de la coherencia del haz. Un haz es coherente si sus fotones mantienen una relación de fase a lo largo del espacio y del tiempo. Si el haz no es monocromático o no está colimado las ondas del haz se desfasan unas de otras resultando en la incoherencia de este⁶.

En la **Figura 5.a** ilustramos el efecto de la falta de monocromaticidad en la coherencia longitudinal del haz. Tenemos dos ondas, roja y azul, con una pequeña diferencia en sus longitudes de onda (λ y $\lambda - \Delta\lambda$) que comienzan en fase y a distancia L_L se desfasan π . Esta distancia se define como la longitud de coherencia longitudinal (L_L). Para una distancia $2L_L$ volvemos a estar en fase de tal manera que hay un numero entero de longitudes de onda. Obtenemos:

$$2L_L = N\lambda = (N + 1)(\lambda - \Delta\lambda) \quad (10)$$

Despejando tenemos $(N + 1) = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ o $N \approx \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ y podemos reescribir la expresión como:

$$L_L \approx \frac{1}{2} \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \quad (11)$$

En la **Figura 5.b** ilustramos el efecto de la falta de colimación en la coherencia transversal del haz. Vemos como una fuente no puntual (con un tamaño D) irradia dos ondas con la misma longitud de onda, pero propagándose en direcciones ligeramente diferentes. La longitud de coherencia transversal, L_T , se define como la longitud entre dos puntos de los frentes de ondas, roja y azul, que están desfasadas π en el plano de observación. De esta manera tenemos:

$$L_T = \frac{\lambda}{2} \frac{D_{d-m}}{D} \quad (12)$$

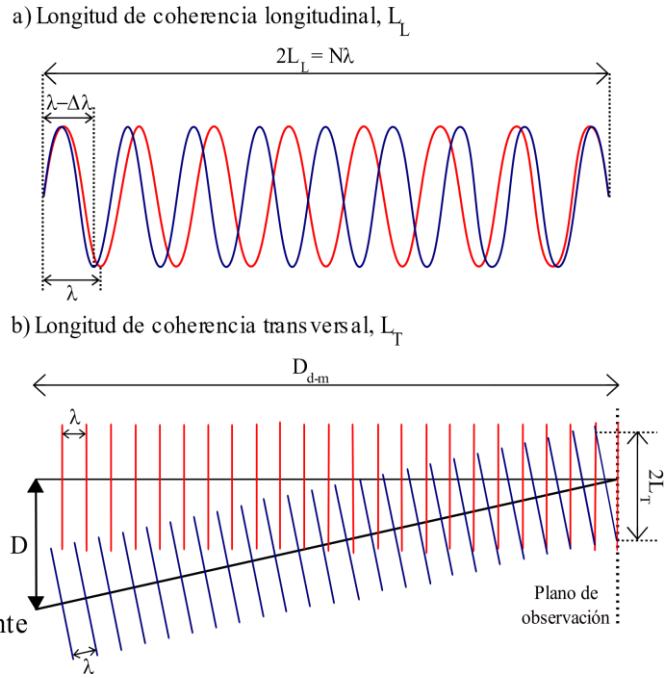


Figura 5. a) Longitud de coherencia longitudinal afectada por la falta de monocromatidad (en la dirección de propagación del haz) b) Longitud de coherencia transversal afectada por la falta de coligación de los haces (en el plano transversal a la dirección de propagación del haz).

Si el tamaño de la muestra es mayor que la longitud de coherencia transversal dará como resultado que se pierda el contraste entre las franjas de interferencia y sea imposible la reconstrucción de la imagen. Es importante también que el tamaño de la muestra en la dirección de propagación del haz sea mayor que la longitud de coherencia longitudinal. Esto se cumple en la mayoría de los casos para cristales nanométricos y longitudes de coherencia longitudinales típicas de $\sim 1 \mu\text{m}$ en fuentes de sincrotrón.

Como resumen los requisitos matemáticos para la reconstrucción de la muestra y su implementación experimental son:

Requisitos Matemáticos	Implementación Experimental
Sobremuestreo: $\frac{\Delta q}{\delta q} \geq 2$	Tamaño de píxel en espacio recíproco: $\delta q = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\delta p}{D_{m-d}}$
Espacio recíproco	donde escogemos correctamente longitud de onda (λ), la distancia muestra-detector (D_{m-d}) y el tamaño de píxel físico del detector (δp).

Espacio real $\frac{D}{D_\delta} \geq 2$	Ventana numérica: $L_T \geq 2D_\delta$	Iluminación tal que la longitud de coherencia transversal sea dos veces mayor que el tamaño del objeto:
--	---	---

Tabla 1. Requisitos matemáticos e implementación física para la reconstrucción de la muestra

2.4. CDI en geometría de Bragg

En BCDI el objetivo es obtener información en 3D de la forma y la estructura de un cristal. Para ello hay que medir la distribución 3D de intensidades difractadas en torno a una reflexión de Bragg⁷.

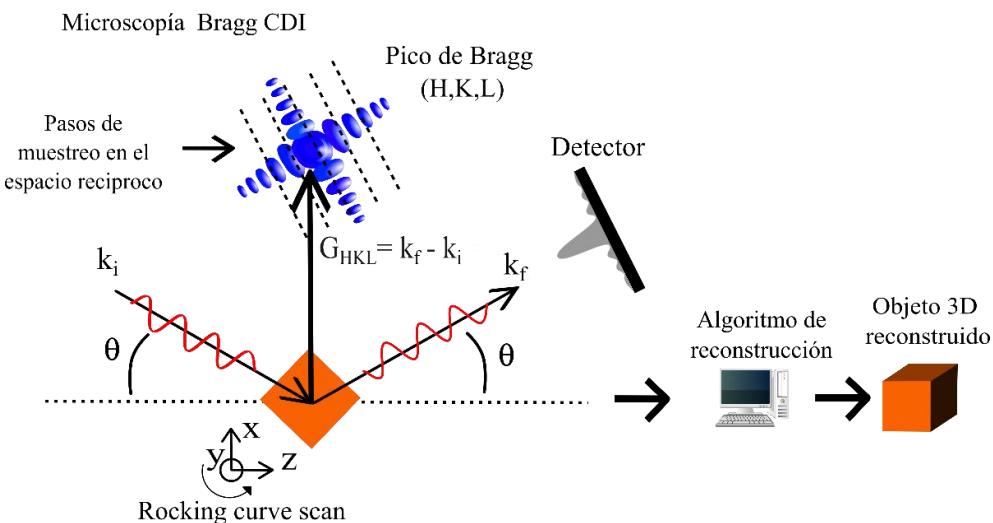


Figura 6. Esquema microscopía Bragg CDI.

En un experimento BCDI, un haz coherente de rayos X con cierta longitud de onda λ inciden en fase sobre la red cristalográfica con un ángulo de incidencia θ como vemos en la **Figura 6**.

Para que exista reflexión constructiva es crucial que las ondas sigan estando en fase tras la reflexión. Esto solo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda de los diferentes átomos corresponde a un número entero de veces (n) la longitud de onda de la radiación incidente. Matemáticamente podemos expresarlo como:

$$n\lambda = 2ds\sin\theta \quad (13)$$

donde d es la distancia entre planos y por lo tanto $2ds\sin\theta$ corresponde a la diferencia de caminos recorridos por los haces. Esta es la ley de Bragg.

Para medir la intensidad difractada en torno al pico de Bragg correspondiente a la familia de planos HKL, la geometría que tenemos que adoptar en BCDI es tal que el vector de Bragg G_{HKL} , que indica la posición del pico de Bragg HKL en el espacio recíproco, se corresponde a la transferencia de momento entre el haz incidente k_i y el haz detectado k_f :

$$G_{HKL} = k_f - k_i \quad (14)$$

Para obtener la información en tres dimensiones se realiza un "rocking curve scan" que consiste en girar el cristal sobre el eje perpendicular al plano de difracción (eje \hat{y} en el caso de la **Figura 6**) de tal manera que el detector registre una serie de cortes bidimensionales de dicha intensidad. Finalmente, el conjunto de estos planos bidimensionales forma un conjunto de datos en 3D.

La microscopía BCDI nos da información única acerca de la forma y estructura de los cristales porque nos proporciona imágenes en 3D y, al reconstruir el campo difractado complejo, tiene acceso a la información de la fase que es muy sensible a la presencia de cualquier defecto o distorsión cristalina. Además, es una técnica no destructiva, por lo que, si necesitamos que los materiales estudiados no sean alterados o dañados, es muy conveniente. Esta técnica utiliza rayos X "duros" (con energía superior a 8 keV), que son altamente penetrantes. Por ello, es particularmente adecuada para estudiar sistemas *in situ* en entornos experimentales complejos como veremos en este trabajo, donde vamos a estudiar los mecanismos estructurales de disolución en un mineral ejemplar como es la calcita.

3. Disolución de minerales de carbonato de calcio

En esta sección nos centraremos en el estudio de los mecanismos de disolución de minerales de carbonato de calcio. Empezaremos describiendo uno de sus polimorfos cristalinos más comunes: la calcita. Después, hablaremos de los parámetros que afectan su reactividad química centrándonos en el índice de saturación y de los mecanismos estructurales en distintos regímenes de saturación. Finalmente, describiremos la información relevante para estudiar la disolución que nos da BCDI.

3.1. Estructura de la calcita

La calcita es el polimorfo más estable del carbonato de calcio, en comparación con los otros dos polimorfos que comparten la misma fórmula química, pero tienen estructuras cristalinas diferentes: el aragonito y la vaterita, que son más inestables y solubles. La calcita cristaliza en el sistema trigonal, ya que sus átomos están dispuestos en un patrón repetitivo con tres ejes simétricos. Su celda unitaria es romboédrica, lo que significa que todos sus ejes tienen la misma longitud y el ángulo entre ellos es de 101°55'.

Dentro de la celda unitaria, los iones de calcio (Ca^{2+}) forman planos paralelos a lo largo de la estructura, y cada ion Ca^{2+} está coordinado con seis átomos de oxígeno pertenecientes a seis grupos carbonato (CO_3^{2-}) en una configuración octaédrica. Cada ion carbonato (CO_3^{2-}) tiene una

configuración trigonal plana, en la cual el átomo de carbono está rodeado por tres átomos de oxígeno en un mismo plano.

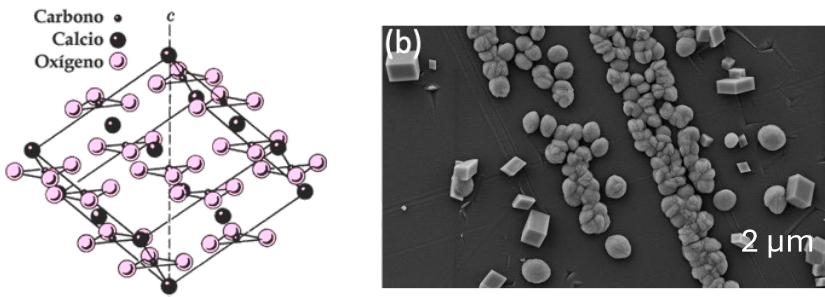


Figura 7. Panel izquierdo: Estructura de la calcita⁸. Panel derecho: imagen de microscopía electrónica que muestra cristales de calcita con su típica forma romboédrica de tamaño nanométrico. Tomado de Ref. A. Suzana et al., *Adv. Mater.*, 23, 2024⁹.

3.2. Parámetros que afectan reactividad química en medio líquido índice de saturación de la solución

La disolución cristalina es un proceso complejo que depende de muchos parámetros importantes para comprender y controlar el comportamiento de los solutos y solventes: la saturación de la solución líquida, la temperatura y el pH, entre otros¹⁰. Nosotros nos vamos a centrar en la saturación.

El índice de saturación (Ω) es una medida que determina el estado de equilibrio de una solución e indica su tendencia a precipitar o disolver un mineral dependiendo si la solución está en equilibrio, sobresaturada o insaturada.

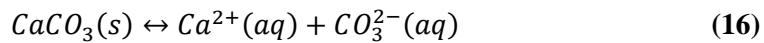
Se calcula comparando el producto iónico de la solución con el producto de solubilidad del mineral:

$$\Omega = \frac{Q}{K_{sp}} \quad (15)$$

donde Q es el producto iónico de la actividad de los iones en solución y K_{sp} es el producto de solubilidad del carbonato de calcio.

- **Producto de solubilidad (K_{sp}) - Equilibrio químico**

Para el carbonato de calcio, la reacción en equilibrio se puede escribir como:



Este equilibrio es dinámico, lo que significa que continuamente hay carbonato de calcio pasando a la disolución, mientras que los iones carbonato y calcio se combinan y precipitan

como sólido. Ambos procesos, disolución y cristalización, ocurren a la misma velocidad por lo que no hay cambio neto en la concentración de las especies en solución, aunque las reacciones individuales continúan ocurriendo. La constante de equilibrio de este compuesto en específico se denomina constante del producto de solubilidad (K_{sp}) y se expresa mediante.

$$K_{sp} = \frac{[Ca^{2+}]_{eq}[CO_3^{2-}]_{eq}}{[CaCO_3]_{eq}} \quad (17)$$

- **Producto iónico (Q) – Desequilibrio químico**

Si utilizamos las concentraciones de cualquier otro estado del sistema en desequilibrio ya no sería K_{sp} sino el cociente de reacción Q conocido como producto iónico de las actividades de los iones en solución:

$$Q = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]} \quad (18)$$

- Si $Q = K_{sp}$ entonces la solución está en equilibrio con respecto a CaCO₃. No hay tendencia a disolver o precipitar.
- Si $Q > K_{sp}$ entonces la solución está sobresaturada con respecto a CaCO₃. Para alcanzar el equilibrio, el sistema químico evoluciona hacia la izquierda (disminuirán las concentraciones de los productos y aumentarán las de los reactivos). Existe una tendencia a la precipitación de CaCO₃.
- Si $Q < K_{sp}$ entonces la solución está subsaturada con respecto a CaCO₃. Para alcanzar el equilibrio, el sistema químico evoluciona hacia la derecha (aumentando las concentraciones de los productos y disminuyendo las de los reactivos). Existe una tendencia a la disolución de CaCO₃.

3.3. Mecanismos estructurales activos en distintos regímenes de saturación

Los mecanismos estructurales de disolución son el medio material a través del cual los cristales se disuelven en soluciones líquidas. Varios estudios realizaron experimentos en calcita con varios grados de subsaturación y sobretetración. El objetivo era investigar la activación de distintos mecanismos como por ejemplo, la formación de pozos por disolución o montículos por crecimiento ^{10,11} (ver **Figura 8**).

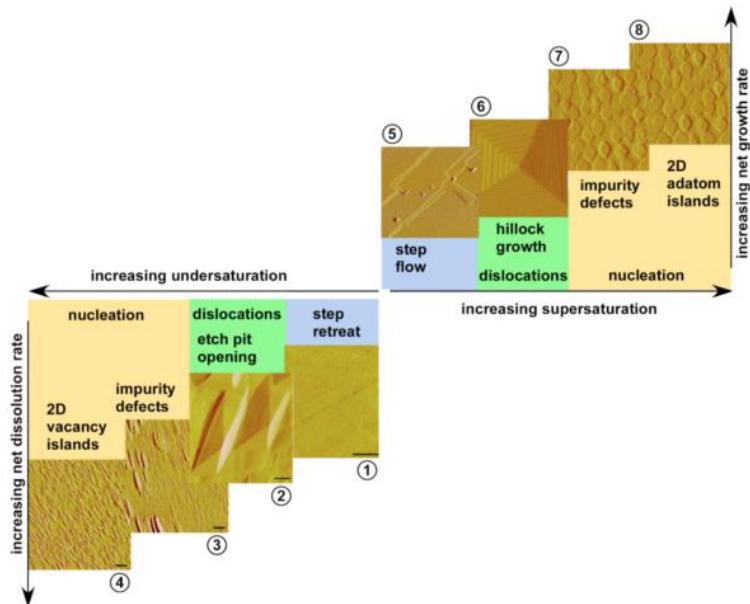


Figura 8. Mecanismos estructurales activos en distintos regímenes de saturación. Los distintos números del 1 al 4 se refieren a distintos regímenes de disolución Adaptada de la REF P. Dove et al. (Journal, año).⁸

Como se ve en la **Figura 8**, con una subsaturación baja (régimen 1) las superficies muestran solo escalones de bordes rectos sin evidencia de pozos y la disolución se produce a través de la dinámica de dichos escalones. Conforme mayor sea la subsaturación se forman pozos separados en regiones relativamente planas (régimen 2). En los regímenes 3 y 4, se forma una mezcla de pozos a lo largo de la superficie.

3.4. ¿Qué información nos da BCDI que sea relevante para estudiar la disolución?

Como hemos visto anteriormente BCDI es altamente sensible a la morfología en 3D y a la existencia de defectos cristalinos sobre la superficie y en el interior de los cristales. Esta información está contenida en la imagen compleja del objeto que es reconstruida a partir de las intensidades difractadas. Por un lado, su amplitud nos dará información sobre la distribución de la densidad electrónica (es decir sobre la forma/morfología del cristal) mientras que la fase nos dará información sobre deformaciones y tensiones en el interior y en la superficie por lo que es particularmente útil para estudiar cómo las imperfecciones cristalinas afectan a la reactividad química de cristales en entornos reactivos (por ejemplo, cristal de calcita en contacto con solución acuosa). Además, dado que los rayos X tienen altas energías ($> 8 \text{ keV}$), pueden utilizarse para estudiar tanto la morfología de las terrazas en la superficie de un cristal como los defectos en su volumen. Su gran capacidad de penetración permite analizar cristales incluso cuando están inmersos en medios líquidos.

A continuación, vamos a describir las dos informaciones primordiales que BCDI nos proporciona para estudiar procesos de disolución cristalina: 1) la morfología del cristal y 2) la estructura interna (ambas en 3D).

3.4.1. Morfología del cristal en 3D

Mediante la medida de un pico de bragg en BCDI, obtenemos la densidad electrónica de un cristal y, por tanto, su forma. Aunque BCDI no tiene resolución atómica, para modelar el efecto de la forma del cristal en la disolución, podemos llenar el volumen marcado por la morfología del cristal con celdas cúbicas de modo que tengamos un modelo cristalino en el que las celdas unidad tienen una velocidad de disolución que dependa del número de celdas vecinas. La coordinación se define como el número de vecinos más próximos que rodean una celda.

En el interior del cristal tenemos celdas con coordinación 6 a las que llamaremos “bulk”. Estas, al no estar en contacto con la solución líquida en la que está inmerso el cristal, tendrán una velocidad de disolución cercana a 0.

Los cinco modos de coordinación que puede tener cada celda que está en la superficie tienen 1, 2, 3, 4 y 5 ligandos (es decir, vecinos). A los sitios de coordinación 1 los llamaremos “adatom”, con coordinación 2 “step-adatom”, con coordinación 3 “corner&kink”, con coordinación 4 “edge&step” y con coordinación 5 “fase” (**Figura 9**).

Desde el punto de vista de la tasa de disolución, los distintos sitios de la superficie tienen diferentes energías de activación. Un “adatom” (coordinación 1) es muy reactivo y un “bulk” (coordinación 6) no es reactivo¹².

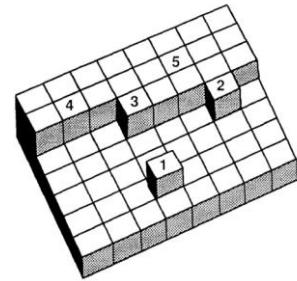


Figura 9. Geometría de un modelo de superficie reticular cuadrada.

3.4.2. Estructura interna del cristal en 3D (análisis de la fase)

Recordemos que el objeto reconstruido a partir de medidas de BCDI es complejo y que en la fase se encuentra información sobre la existencia y forma de deformaciones cristalinas. En particular, la fase se define como el producto escalar entre el vector de Bragg, G_{HKL} , y el vector desplazamiento respecto a su posición ideal en la red cristalina del átomo $u(r)$ ¹³:

$$\phi = G_{HKL} \cdot u(r) \quad (19)$$

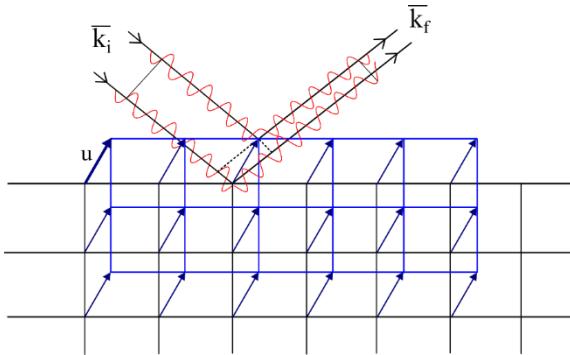


Figura 10. Efecto en la onda difractada de un desplazamiento de plano cristalino (retícula azul) con respecto a su posición ideal (retícula negra): el desfase es proporcional a \mathbf{u} , vector de desplazamiento. Inspirada de la Ref. Robinson et al. Nat. Mater. 2009¹³.

La fase determina la interferencia constructiva o destructiva de los rayos X difractados (**Figura 10**). Cuando la fase resultante es cercana a cero, las ondas difractadas están en fase y contribuyen constructivamente a la difracción. En este caso, la posición de los átomos se corresponde con su posición ideal y no existen deformaciones cristalinas. Por otro lado, cuando la fase resultante es diferente a 0, las ondas están fuera de fase y contribuyen destructivamente en la difracción, lo que implica que hay un desplazamiento de los átomos respecto a su posición ideal en la red cristalina.

Finalmente, a partir de la fase, se puede calcular el campo de distorsión cristalina en la dirección específica de G_{HKL} . La relación entre fase y distorsión de campo cristalino se ilustra en la **Figura 11**.

En la **Figura 11.a** tenemos un cristal expandido, es decir, cuyos planos cristalinos están más lejos de su posición ideal. En este caso, al representar la fase vs. \mathbf{u} tendremos una dependencia lineal con pendiente positiva (ver **Figura 12.a**). En la **Figura 11.b**, al contrario, representamos un cristal comprimido, es decir donde los planos están más cerca que su distancia ideal. En este caso, al representar la fase vs \mathbf{u} , la dependencia seguirá siendo lineal pero la pendiente será negativa (ver **Figura 12.b**).

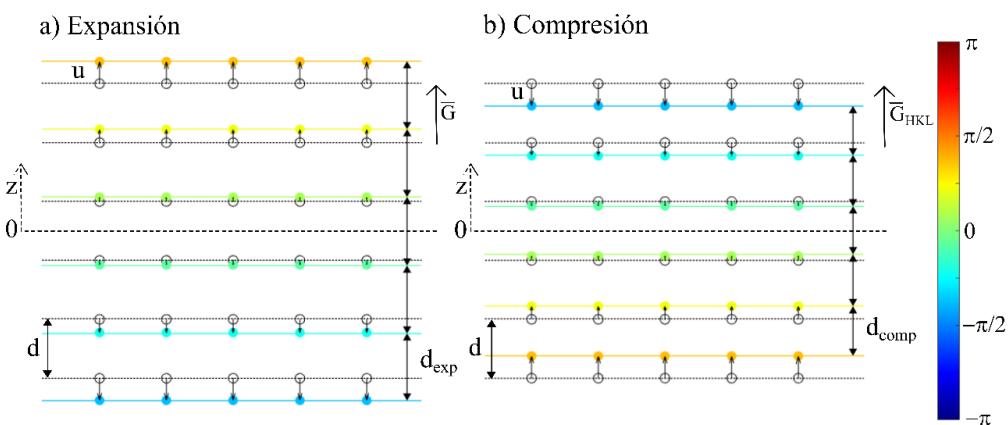


Figura 11. a) Expansión de los planos cristalinos. b) Compresión de los planos cristalinos.

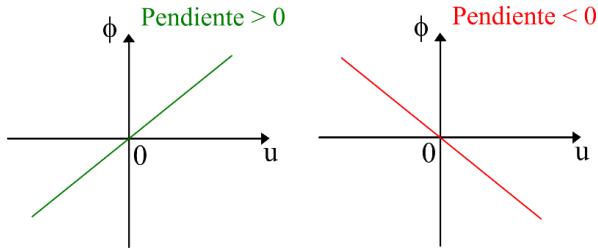


Figura 12. Fase (ϕ) vs vector desplazamiento (u) en una expansión de los planos cristalinos (Panel a) y una compresión de los planos cristalinos (Panel b).

En la **Figura 11** d es la distancia entre los planos de la red, d_{exp} la distancia entre planos teniendo en cuenta la expansión y d_{comp} la distancia entre planos teniendo en cuenta la compresión.

4. Simulación de procesos de disolución

En esta sección vamos a describir la simulación de procesos de disolución de un cristal de calcita con forma real, obtenida a partir de medidas de BCDI, en un régimen de saturación de la solución líquida concreto, con índice de saturación $\Omega = 0.5$.

En primer lugar, describiremos el algoritmo de simulación que hemos utilizado y el modelo para asignar probabilidades de disolución a los distintos tipos de c.u. En segundo lugar, mostraremos como utilizar la morfología de un cristal de calcita reconstruida a partir de medidas reales de BCDI para simular un proceso de disolución. En la sección de resultados, analizaremos la relación entre probabilidad de disolución y grado de distorsión cristalina (dada por la fase de las medidas BCDI).

4.1. Algoritmo de Montecarlo

La simulación se desarrolló usando el lenguaje de computación provisto por el software Matlab y se basa en un algoritmo Monte Carlo. El algoritmo de Monte Carlo se basa en el cálculo de la probabilidad de aceptar o no la disolución de cada átomo del cristal, en base a unas energías de activación relacionadas con la coordinación de las celdas unidad (abreviando “c.u”) y potencialmente, con el grado de distorsión cristalina en la región en la que se encuentran las celdas unidad.

4.1.1. Modelo para calcular las tasas de disolución y la probabilidad de disolución

Distinguimos dos tipos de tasas de disolución:

- τ_0 : tasa global que depende del índice de saturación.
- τ_{coord} : tasa local que depende de la coordinación de la celda. Recordemos que hemos definido en la sección 3.4.1 distintos tipos de celda que hemos llamado según su coordinación: “bulk”, “fase”, “edge&step”, “corner&kink”, “step-adatom”, “adatom”.

4.1.1.1. Tasa global (índice de saturación)

Para calcular τ_0 usaremos los datos reportados en el trabajo de P. Dove et al. (ver referencia 8) mostrados en la **Figura 13** donde se ve la tasa de disolución en función del índice de saturación.

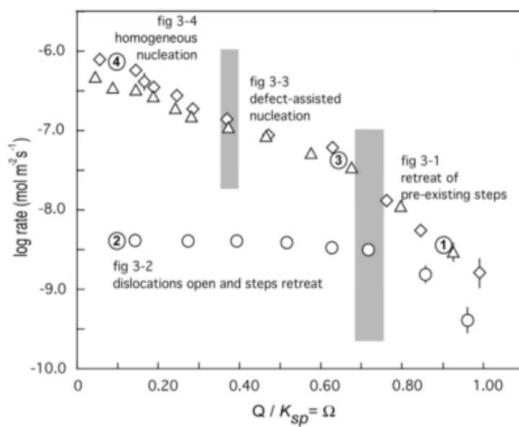


Figura 13. Tasas de disolución proporcionados por el artículo de la referencia 8 de P. Dove et al.¹⁰

En esta figura, los números del 1 al 4 se corresponden con los mecanismos estructurales en distintos regímenes de saturación de la **Figura 8**.

4.1.1.2. Tasas locales para cada coordinación

Para calcular el factor de disolución dependiente de la coordinación, usaremos los datos proporcionados en el trabajo de K. Yuan et al. (ver referencia 12) y mostrados en la **Figura 14**. En este estudio, se observó que las velocidades de disolución fueron más rápidas en las esquinas y bordes, pero más lentas en las caras planas, lo que provoca un redondeo de la forma romboédrica.

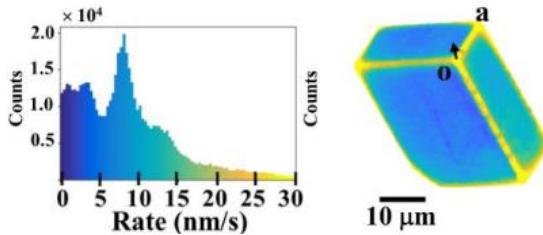


Figura 14. A la izquierda se representa un histograma de la distribución de las tasas de disolución. En la derecha se representa un mapa en 3D con las tasas de disolución locales contenidas en el histograma. De esta manera, se puede correlacionar la forma del cristal y la reactividad química del cristal (medida a través de la tasa de disolución) I . Estos datos están proporcionados por el artículo de la referencia 12 por K. Yuan et al. (ACS Earth Space Chem. 3, 833–843, 2019).¹⁴

Para asociar una tasa de disolución a cada coordinación, utilizamos un factor proporcional a la velocidad de disolución reportada en la referencia 12. Hemos resumido las velocidades de disolución y las correspondientes tasas de disolución en la **Tabla 2**.

Nombre	Coordinación	Velocidad de disolución (nm/s)	Tasa de disolución
“Bulk”	6	0	0
“Fase”	5	7	0.07
“Edge&step”	4	20	0.2
“Corner&kink”	3	30	0.3
“Step-adatom”	2	50	0.5
“Adatom”	1	99	0.99

Tabla 2. Factor de disolución asociado a cada coordinación.

En nuestro modelo asumimos que las velocidades de disolución para cada coordinación se mantienen constantes a lo largo del proceso.

4.2. Sistema

En este apartado describiremos el sistema sobre el que realizaremos la simulación de disolución. Este consiste en un cristal con la forma romboédrica característica de un mineral de calcita real obtenido mediante microscopía Bragg CDI.

4.2.1. Cristal con forma proporcionada por medidas de BCDI

En esta sección vamos a describir cómo generar un cristal para la simulación a partir de datos realistas sobre su forma y su estructura interna. Para ello, el primer paso es entender el procedimiento seguido para hacer las medidas de BCDI.

Como hemos explicado en el apartado 2.4, en BCDI, nos colocamos en geometría de Bragg. Esto quiere decir que el haz incidente y el haz saliente, de vectores de ondas \mathbf{k}_i y \mathbf{k}_f , respectivamente, forman un ángulo de 2θ entre sí y que la transferencia de momento (diferencia de los vectores de onda) se corresponde a un vector de Bragg: \mathbf{G}_{HKL} . Por tanto, el primer paso para utilizar datos experimentales extraídos de BCDI es entender cuál es la geometría de Bragg utilizada. En este caso particular, utilizamos datos medidos en el sincrotrón Advanced Photon Source (Argonne National Laboratory, Chicago). Se trata de “rocking curve scans” medidos en torno a la reflexión (104) de la calcita con una energía incidente de 9 keV, que se corresponde a una longitud de onda $\sim 1.377 \text{ \AA}$.

El ángulo de Bragg a esa energía es de 13.1 grados y el detector se orienta en una dirección de ángulo de 26.2 grados con respecto a la dirección del haz incidente. La **Figura 15** muestra un esquema del haz incidente, saliente y del cristal. El módulo del vector de Bragg se puede calcular a partir de la siguiente relación $\mathbf{G}_{HKL} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$:

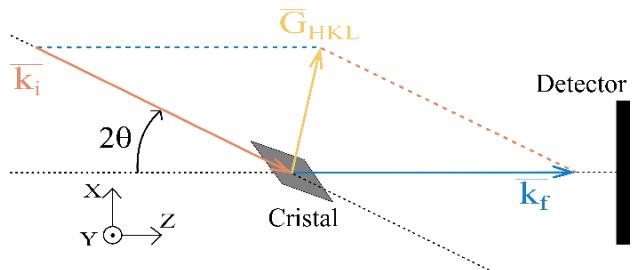


Figura 15. Geometría de dispersión (dirección del haz incidente, detectado y orientación relativa del cristal) y orientación del vector de Bragg \mathbf{G}_{HKL}

El resultado de la inversión de las medidas de BCDI se muestra en la **Figura 16**. En el panel a) mostramos la forma del cristal y el mapa de color se corresponde con la fase. En el panel b) mostramos cortes de dicho mapa de fases en los principales planos del espacio directo. Se aprecia la forma romboédrica en la sección XY del panel b) (plano rojo). Además, se observa que el cristal apenas tiene distorsiones en el interior porque la distribución de fases es cercana a 0.

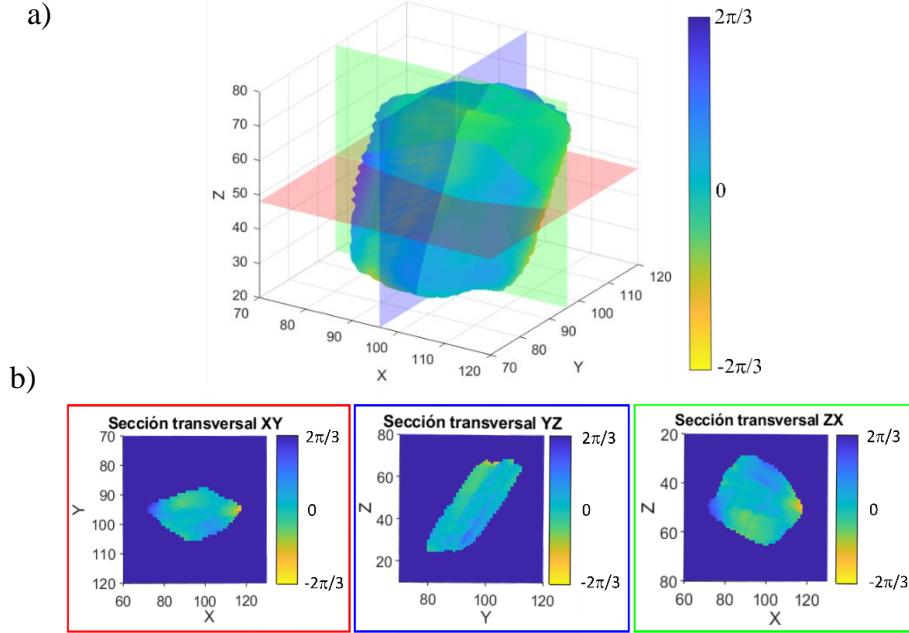
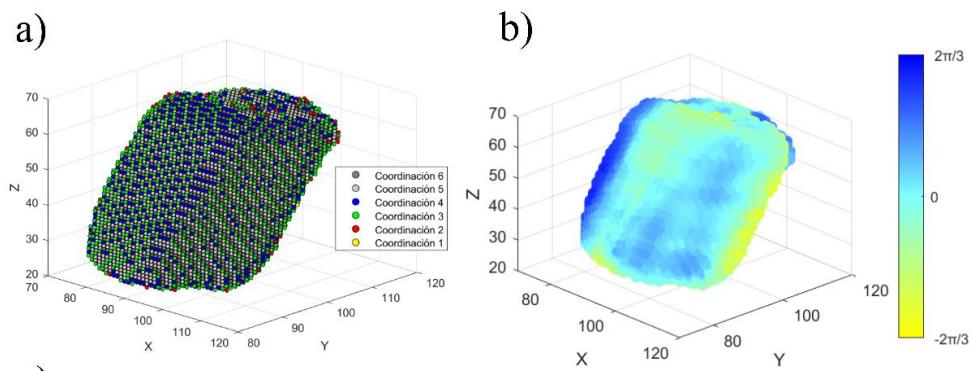


Figura 16. Panel a) mapa en 3D de la fase del cristal y Panel b) cortes a través del mapa de fases en los planos indicados con los colores rojo, verde y azul. Los ejes están en pixeles. La escala es 1pixel: $55\mu m$

En la **Figura 17** mostramos cómo hemos asociado a cada celda unidad que rellena la forma del cristal una coordinación y una fase. En concreto, el panel a) muestra la posición de cada celda en el cristal con una bolita cuyo color depende de la coordinación. En el panel b) mostramos de igual manera la posición de las celdas, pero esta vez el color de cada celda depende del valor de la fase, que hemos extraído de la inversión de las medidas de BCDI. Dicho valor de fase está asociado a la existencia de una distorsión cristalina (es decir del desplazamiento local de los átomos con respecto a su posición ideal).



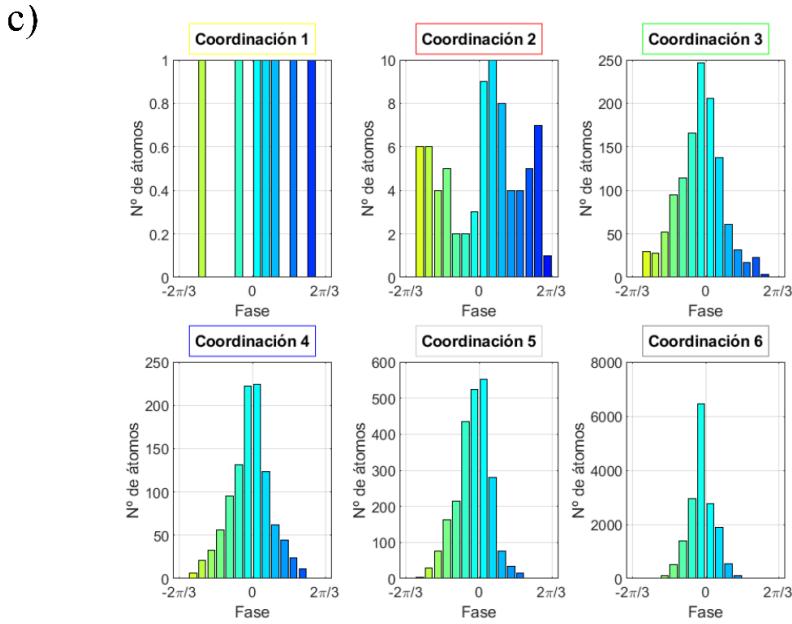


Figura 17. a) Coordinación de las celdas unidad del cristal. b) Fases las celdas unidad del cristal. c) Histogramas de la distribución de fases para cada coordinación.

En la **Figura 17.c** mostramos histogramas que asocian la distribución de fases a cada coordinación. Por ejemplo, para la coordinación de 6 (“bulk”) los valores de la fase están todos muy cercanos a 0, lo que indica que las celdas unidad apenas están desplazados con respecto a su posición de equilibrio y por tanto que el cristal no contiene defectos internos. Sin embargo, para una coordinación 2 la distribución cambia. Se trata de celdas unidad que están en los bordes del cristal. En esas posiciones, se observa la existencia de fase distinta de cero y, por tanto, distorsiones más acentuadas. Conforme la coordinación disminuye tenemos fases distintas a 0 lo que indica que las celdas unidad más superficiales los que presentan un desplazamiento mayor con respecto a su posición natural en la red.

4.3. Resultados de las simulaciones

En esta sección vamos a presentar el resultado de la simulación del proceso de disolución para un índice de saturación $\Omega = 0.5$. Dicho valor implica según la ref 8 (P. Dove et al) que estamos en un régimen moderadamente subsaturado (en términos de las **Figuras 8 y 13** se corresponde con el régimen 3) en el que nos esperamos que la disolución advenga en los bordes de las terrazas y de las imperfecciones topográficas (es decir, las celdas unidad de coordinación ≤ 3). Para observar el cambio morfológico del cristal en los distintos estadios de disolución, hemos simulado el proceso durante un total de 250 iteraciones. Representamos un resumen de la evolución del sistema durante la simulación en la **Figura 18**.

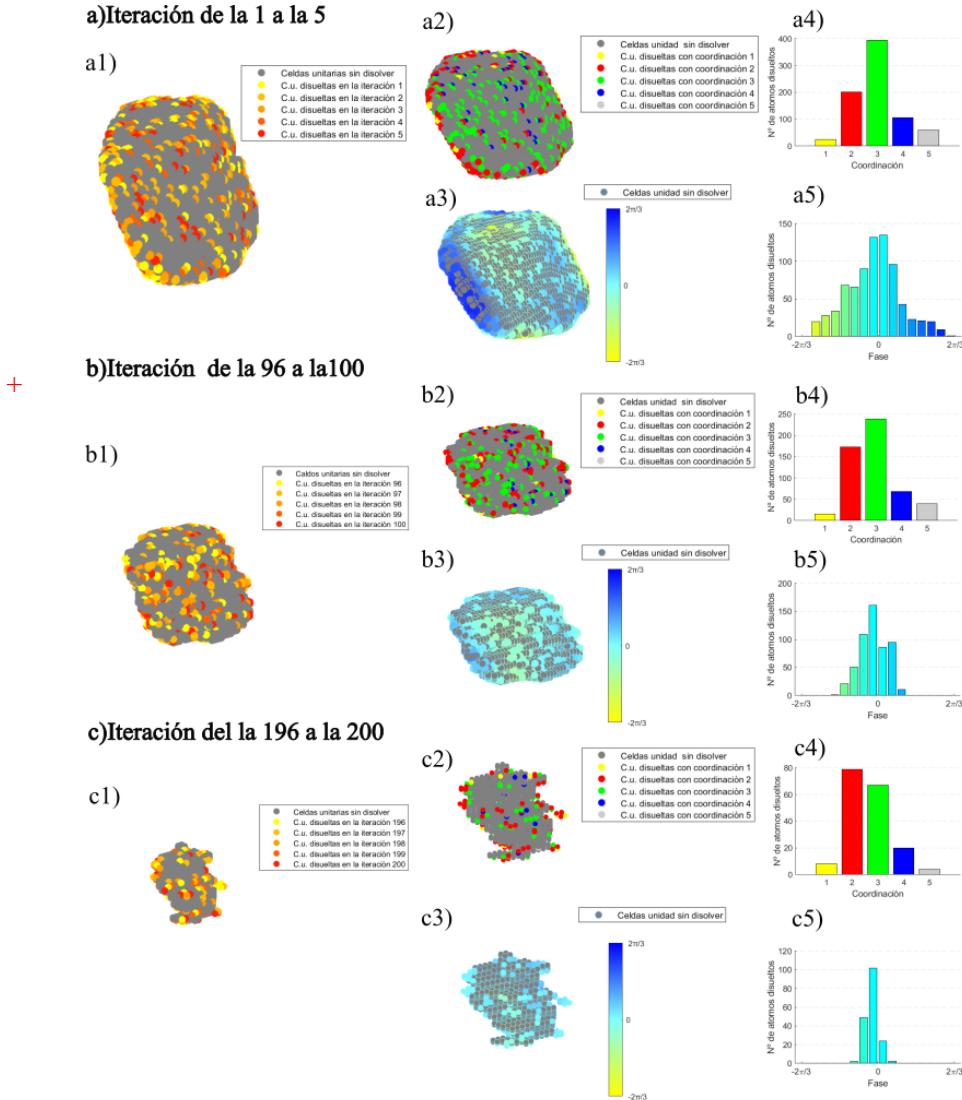


Figura 18. Disolución de un cristal para un índice de saturación $\Omega = 0.5$ mostrando los rangos de iteraciones 1-5, 96-100, 196-200.

La **Figura 18** está organizada en tres paneles, a, b y c que representan distintos estadios temporales de la simulación. Para cada estadio temporal representamos en la parte izquierda tres mapas tridimensionales de distintos parámetros relevantes. En el mapa etiquetado a1 representamos la probabilidad de disolución de cada c.u. Para ello consideramos que un ciclo de disolución está formado por 5 iteraciones. El color de cada c.u. dependerá del momento en el que esta se disuelva en el margen de un ciclo. Por ejemplo, las c.u. etiquetadas en rojo se disuelven en un plazo de 5 iteraciones mientras que aquellas c.u. etiquetadas en amarillo se disuelven en el plazo de una iteración. Finalmente, las c.u. etiquetadas en gris no se disuelven. En el panel a2 hemos representado la coordinación de las c.u. disueltas entre el rango iteraciones 1-5. En el panel a3 hemos representado la fase de las c.u. disueltas entre el mismo rango de iteraciones. También utilizamos histogramas para representar la frecuencia con los que c.u. de distinta coordinación (panel a4) y fase (panel a5) se disuelven.

Lo que observamos es que ciclos de disolución que se desarrollan al principio o a mitad de la simulación están caracterizados por histogramas de coordinación muy similares (paneles a4-5 y b4-5). Se observa en dichos histogramas que aquellas c.u más proclives a disolverse son aquellas con coordinación 3. Esto se corresponde a los puntos donde el borde de las terrazas se dobla (en inglés “kinks”). Desde el punto de vista de la fase, observamos que en las iteraciones iniciales hay una fracción de c.u disueltas que tienen un valor de fase en torno a $\frac{2\pi}{3}$ (es decir que están moderadamente desplazadas con respecto a su posición de equilibrio). Sin embargo, esta fracción de c.u ya no existen en ciclos de disolución que se produzcan más adelante en la simulación. La razón es que en nuestra simulación mantenemos el mapa inicial de fases. Y como vemos en la **Figura 16**, el cristal apenas está distorsionado en su interior. Este factor es un límite de nuestro modelo. Finalmente, es necesario recalcar que, en ciclos de disolución tomados al final de la simulación, la mayor parte de las c.u. están disueltas y, no se puede considerar que tengamos una red cristalina. Por lo tanto, los resultados que mostramos en cuanto a la fase y a la coordinación dan información relevante sobre el rol de la fase y la forma en la disolución.

5. Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado procesos de disolución cristalina desde el punto de vista estructural. Es decir, que el objetivo es identificar los mecanismos estructurales y los sitios activos durante un proceso de disolución de un cristal en medio líquido. Para ello hemos realizado simulaciones de un cristal de calcita cuya forma viene dada por medidas de una técnica de microscopía especial llamada BCDI. Como hemos visto en este trabajo BCDI se basa en la difracción de rayos X coherentes y es una técnica capaz de proporcionarnos una imagen en 3D de la forma y la estructura interna de un nano-cristal. Es esta información la que hemos utilizado para generar un cristal de calcita realista y observar su evolución morfológica durante un proceso de disolución en medio líquido.

La simulación que hemos realizado se basa en un modelo que considera dos tasas de disolución: 1) global y 2) local. La tasa global de disolución está asociada al índice de saturación de la solución. La tasa de disolución local está asociada principalmente al grado de coordinación de las celdas unidades que forman el cristal. Lo que observamos para un índice de saturación de $\Omega = 0.5$ es que las principales estructuras activas en la disolución son las esquinas de las terrazas cristalinas (coordinación 3). En cuanto al rol de la distorsión cristalina (asociada a la fase), nuestro modelo está limitado. El primer límite es que no asocia una tasa de disolución al valor de la fase y con lo cual esta no juega ningún papel en la disolución. El segundo límite es que el mapa de fases se mantiene igual al mapa inicial durante toda la simulación.

Por lo tanto, este trabajo ilustra principalmente el papel de la topografía de un cristal (es decir de las distintas estructuras que se encuentran sobre una superficie cristalina: escalones, terrazas, etc.) en la disolución. Sin embargo, el papel de las distorsiones cristalinas no queda debidamente reflejado en el modelo. Por ello, proponemos una serie de mejoras: 1) generar un modelo que incluyese un mapa de fases dinámico que evoluciona al hilo de la disolución y 2) incluir en las tasas de disolución locales, asociadas a la coordinación, un factor asociado a la fase.

6. Bibliografía

1. Azuz-Adeath, I. *La Década del Océano en México 2021-2030: La Ciencia que Necesitamos*. (EPOMEX-UAC, 2023). doi:10.26359/EPOMEX012023.
2. Lee, J. & Morse, J. W. Influences of alkalinity and pCO₂ on CaCO₃ nucleation from estimated Cretaceous composition seawater representative of “calcite seas”. *Geology* **38**, 115–118 (2010).
3. Thibault, P. *et al.* High-Resolution Scanning X-ray Diffraction Microscopy. *Science* **321**, 379–382 (2008).
4. Miao, J., Sayre, D. & Chapman, H. N. Phase retrieval from the magnitude of the Fourier transforms of nonperiodic objects. *JOSA A* **15**, 1662–1669 (1998).
5. Latychevskaia, T. Iterative phase retrieval in coherent diffractive imaging: practical issues. *Appl. Opt.* **57**, 7187–7197 (2018).
6. Xiong, G., Moutanabbir, O., Reiche, M., Harder, R. & Robinson, I. Coherent X-Ray Diffraction Imaging and Characterization of Strain in Silicon-on-Insulator Nanostructures. *Adv. Mater.* **26**, 7747–7763 (2014).
7. Öztürk, H. *et al.* Performance evaluation of Bragg coherent diffraction imaging. *New J. Phys.* **19**, 103001 (2017).
8. Descripción de clases.
https://www.intecca.uned.es/difusiongiccu/grado/CRISTAMINE/paginas_contenidos/Mineralogia_descriptiva/mineralogia_descriptiva_04.html#Carbonatos.
9. Suzana, A. F. *et al.* Visualizing the Internal Nanocrystallinity of Calcite Due to Nonclassical Crystallization by 3D Coherent X-Ray Diffraction Imaging. *Adv. Mater.* **n/a**, 2310672.
10. Dove, P. M. & Han, N. Kinetics of Mineral Dissolution and Growth as Reciprocal Microscopic Surface Processes Across Chemical Driving Force. *AIP Conf. Proc.* **916**, 215–234 (2007).
11. Teng, H. H. Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 253–262 (2004).
12. Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems | Wiley. *Wiley.com* <https://www.wiley.com/en-us/Chemistry+of+the+Solid-Water+Interface%3A+Processes+at+the+Mineral-Water+and+Particle-Water+Interface+in+Natural+Systems-p-9780471576723>.
13. Robinson, I. & Harder, R. Coherent X-ray diffraction imaging of strain at the nanoscale. *Nat. Mater.* **8**, 291–298 (2009).
14. Yuan, K. *et al.* Mapping Three-dimensional Dissolution Rates of Calcite Microcrystals: Effects of Surface Curvature and Dissolved Metal Ions. *ACS Earth Space Chem.* **3**, 833–843 (2019).