



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DETECCION POR DIFRACCION DE RAYOS X DE
CAMBIOS EN EL PARAMETRO DE RED DEL NaCl AL
IMPURIFICARLO CON Eu^{2+} Y Sr^{2+}

TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A I
JOSE DANIEL VAZQUEZ HERNANDEZ

MEXICO, D. F.,

SEPTIEMBRE DE 1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Capítulo I

RAYOS X

	pag
1.1 Introducción	1
1.2 Descubrimiento de los rayos X	2
1.3 Definición de rayos X	5
1.4 Producción de rayos X	6
1.4.1 Tubos de gas	6
1.4.2 Tubos de filamento	8
1.5 Detección de rayos X	9
1.6 Teoría de Planck para la radiación de calor	11
1.7 Efecto fotoeléctrico	11
1.8 Espectro de rayos X de acuerdo a la teoría de Bohr	12
1.9 Espectro continuo de rayos X	15
1.10 Espectro característico de los rayos X	17
1.11 Absorción de rayos X	22
1.12 Filtros	28

CAPITULO II

ELEMENTOS DE CRISTALOGRAFIA GEOMETRICA.

	Pag
2.1 Introducción	31
2.2 El estado cristalino	31
2.3 Teoría de repetición	32
2.3.1 Operaciones geométricas de repetición	33
2.4 Concepto de operador	37
2.5 Red puntual	39

2.6	Simetrías rotacionales básicas en un cristal	41
2.6.1	Rotaciones Propias	41
2.6.2	Rotaciones Impropias	42
2.6.3	Equivalencia de las rotaciones impropias con otros elementos de simetría	44
2.7	Restricciones en simetrías rotacionales	46
2.8	Construcción de Euler, para el producto de dos simetrías rotacionales	49
2.9	Clases cristalinas	54
2.9.1	Operación de dos reflexiones m_1 y m_2	54
2.9.2	Tres reflexiones	56
2.9.3	Reflexión e inversión	57
2.10	Derivación de las clases cristalinas	57
2.10.1	Operadores de primer y segundo orden	57
2.10.2	Notación de Schoenfil	58
2.11	Redes puntuales bidimensionales	62
2.11.1	Combinación de una rotación con una traslación	63
2.12	Redes tridimensionales o Redes de Bravais	65
2.12.1	Direcciones de red y planos cristalográficos	69
2.13	Red recíproca	74
2.13.1	Discusión vectorial de la red recíproca	75

CAPITULO III

ELEMENTOS DE DIFRACCION DE RAYOS X POR UN CRISTAL.

		Pag
3.1	Introducción	79
3.2	Dispersión causada por electrones independientes.	86
3.2.1	Dispersión Thomson	80
3.2.2	Intensidad de dispersión de rayos X	84
3.2.3	Variación de la intensidad, respecto al ángulo, de un haz de rayos X dispersado	86
3.2.4	Longitud de onda de los rayos X dispersados (Efecto Compton)	87

3.3	Dispersión por un par de electrones	89
3.4	Dispersión por una nube de electrones	94
3.5	Difracción por un cristal	99
3.5.1	Difracción por un arreglo unidimensional de átomos	99
3.5.2	Difracción por un arreglo bidimensional de átomos	103
3.5.3	Difracción por un arreglo tridimensional de átomos	106
3.6	Ecuaciones de Laue en el espacio recíproco	108
3.7	Ley de Bragg	109
3.8	Equivalencia entre las condiciones de difracción de Bragg y Laue	111
3.9	Difracción bajo la construcción de Ewald	112
3.10	Factor de estructura	114

CAPITULO IV.

EL METODO DE DEBYE-SCHERRER.

		Pag
4.1.	Introducción	118
4.2.	Método de polvos de Debye-Scherrer	119
4.3.	Montaje y ajuste de la cámara de Debye-Scherrer	123
4.4.	Preparación de muestras	127
4.5.	Montaje y ajuste de muestra	129
4.6.	Colocación de placa fotográfica	130
4.7.	Irradiado de muestra	132
4.8.	Consideraciones teóricas del método de Debye-Scherrer	133
4.8.1.	Interpretación bajo el principio de la red recíproca	133
4.8.2.	Interpretación bajo la ley de Bragg	135
4.9.	Medida de la X-grafía de Debye-Scherrer (cálculo de d_{hkl})	136
4.10.	Indexación de X-grafías de Debye-Scherrer	139

4.11. Descripción del proceso de indexación	140
4.12. Metodología de indexación	141
4.13. Aplicaciones a los diferentes sistemas cristalinos	146

CAPITULO V

CALCULO EXACTO Y PRECISO DE PARAMETROS DE RED.

	pag
5.1 Introducción	153
5.2 Errores sistemáticos presentes en el método de polvos de Debye-Scherrer	155
5.2.1 Encogimiento de película ó radio efectivo de la cámara	156
5.2.2 Excentricidad de la muestra	158
5.2.3 Divergencia axial del haz X y tamaño finito de la muestra	159
5.2.4 Saturación por velamiento de película fotográfica	162
5.2.5 Absorción de rayos X por la muestra	165
5.3 Método de Cohen	168

CAPITULO VI

VARIACION DEL PARAMETRO DE RED DEL NaCl EN FUNCION DE LA CONCENTRACION DE IONES Eu^{+2} y Sr^{+2} COMO IMPUREZAS.

	Pag
6.1 Introducción	178
6.2 Crecimiento de cristales	180
6.3 Hendimiento de cristales	182
6.4 Calculo de la concentración de Eu^{+2} y Sr^{+2} en el NaCl	186
6.5 Preparación de la muestra para su análisis por difracción de rayos X	197
6.6 Montaje del capilar en la cámara de Debye-Scherrer	198

6.7	Obtención de x-grafías de Debye-Scherrer	200
6.8	Medición de x-grafías de Debye-Scherrer	203
6.9	Cálculo experimental del parámetro de red	205
6.9.1	Obtención del parámetro de red corregido únicamente por absorción de rayos X en la muestra	205
6.9.2	Cálculo del parámetro de red corregido por errores geométricos propios del método de Debye-Scherrer	207
6.9.2.1	Factor de radio ó radio efectivo de la cámara	207
6.9.2.2	Factor por divergencia axial y tamaño finito de la muestra (F_0)	208
6.9.2.3	Factor de corrección por excentricidad (F_E)	210
6.9.2.4	Cálculo del parámetro de red corregido por los factores F_R , F_0 , F_E y absorción	214
	Discusión de resultados	240
	Conclusiones	244
	Bibliografía	245

INTRODUCCION

Desde hace varios años en el departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAM, se ha venido realizando un estudio sistematizado de cómo se ven afectadas las propiedades ópticas y mecánicas de los halogenuros alcalinos, al ser impurificados con iones divalentes. En particular en el laboratorio de rayos X, de esta misma dependencia, se han desarrollado metodologías que permiten determinar con una alta precisión cambios en el parámetro de red, inducidos por la presencia de iones divalentes en la red cristalina del halogenuro alcalino.

En esta tesis se presenta la descripción detallada de la metodología desarrollada para determinar en forma cuantitativa las alteraciones experimentadas por la red cristalina de NaCl (red madre), al introducir en ella, iones divalentes de europio y estroncio.

Para lograr el objetivo anterior se desglosa la presente tesis, en la forma siguiente: en el capítulo I se describe la física de los rayos X, indicando su descubrimiento, qué son los rayos X, cómo se originan y sobre todo su interacción con la materia. En el capítulo II, se tratan los conceptos fundamentales de la Cristalografía Geométrica como son teoría de repetición, simetrías cristalográficas, etc. En el capítulo III, el objetivo fundamental es presentar la teoría que explica la difracción de rayos X por un cristal, para ello se presenta desde la dispersión por electrón hasta la difracción por una nube de ellos, para así, poder pasar a la difracción por un arreglo de átomos uni-, bi- y tridimensionales. En el capítulo IV se muestra la metodología de la obtención de un patrón de difracción por polvos mediante el uso de una cámara de Debye-Scherrer, así como el análisis que permite determinar el parámetro de red del polvo cristalino. En el capítulo V se presenta todo el tratamiento teórico de las correcciones de los errores sistemáticos que afectan fuertemente

al método de Debye-Scherrer. El capítulo VI muestra paso a paso la metodología experimental que nos permitió determinar, con una alta precisión, los cambios estructurales en el NaCl causados por la presencia de los iones divalentes de europio y estroncio.

RAYOS X

1.1 Introducción.

Una de las grandes curiosidades del nombre, ha sido penetrar al mundo microscópico; poder "ver" la disposición atómica de la materia. La gran limitación en su sentido de la vista, lo obligó a buscar métodos físicos que le permitieran lograr su objetivo: "ver los átomos". El mejor proceso será aquél que cumpla con: i) proporcione luz suficiente y de gran claridad, para que, durante el proceso sea captada por nuestros ojos y el mensaje sea enviado al cerebro; ii) para poder observar dos objetos, deberán estar lo suficientemente separados, para que la difracción de las ondas luminosas por cada objeto sea diferente. Si consideramos que el intervalo de sensibilidad del ojo humano es de 7200Å (límite de rojo visible), a 4000Å (límite de violeta visible), y además, sólo distinguirá dos objetos si la distancia de separación es mayor a una tercera parte de la longitud de onda usada, entonces el límite de resolución de él será de 1300Å , el cual, es demasiado pobre, si se considera que la distancia entre dos átomos vecinos, en un arreglo atómico es de 2Å . ¿Qué fenómeno permite mayor poder de resolución? . La respuesta es los rayos X, que poseen una longitud de onda entre 0.5 a 2.5Å , es decir, con ellos se logra resolver la separación entre átomos. Pero presenta la desventaja de no ser desviados lo suficiente al pasar a través de una lente, y así poder formar una imagen directa del arreglo atómico. Como ellos pueden ser difractados por átomos, originando varias clases de patrones de difracción, fue necesaria la creación de métodos que permitieran el registro de tales patrones. En la actualidad se cuenta con costosísimos microscopios electrónicos de ultra-resolución con los cuales se logran resoluciones similares a la de los rayos X.

Resultando ser los más conveniente, aquellos métodos en los que se realiza el registro de la difracción por medios electrónicos, o físico-químicos como son el uso de pantallas fluorescentes o fotográficas, originándose así la radiocristalografía.

1.2 Descubrimiento de los rayos X.

En las primeras décadas del siglo XVIII los hombres de ciencia se interesaron, en encontrar una explicación al fenómeno de las descargas eléctricas en tubos al vacío. En 1705 Hausksbee observó destellos eléctricos generados por fricción en sitios evacuados de aire; Abbe Nolket en 1753 extendió la observación anterior en tubos acoplados en serie; Morgan, en 1785, logró obtener un vacío tan alto, que fue necesario introducir al tubo una pequeña cantidad de gas, para que ocurriera la conducción; en 1825, Faraday observó, que a presiones muy bajas se crean zonas oscuras entre las descargas luminosas ocurridas entre los electrodos; en 1859 Plücker y Hittorf en 1869, establecieron que durante el proceso de conducción eléctrica en gases a muy baja presión, los rayos catódicos son emitidos del electrodo negativo, los que, al incidir sobre cualquier objeto colocado entre el cátodo y el vidrio, originaron la sombra del objeto y además causan fluorescencia en el vidrio del tubo. Posteriormente W. Crookes, descubrió que estos "rayos catódicos" son deflectados por campos eléctricos o magnéticos, probablemente fuesen partículas cargadas negativamente. En 1894 Lenard, discípulo de Hertz, logró conducir los rayos catódicos por una ventana metálica delgada.

Tal era el estado de confusión, respecto a la naturaleza de este tipo de radiación que, simultáneamente, muchos investigadores iniciaron una experimentación intensa, que les permitiera aclarar el origen de los rayos catódicos y los efectos que se producen con ellos.

En 1895, Wilhelm Konrad Roentgen profesor de Física en la universidad de Würzburg, Alemania, se interesó por estudiar especialmente la fluorescencia que se origina cuando los rayos catódicos chocan con las paredes de vidrio del tubo. Como los rayos catódicos no son capaces de atravesar las paredes del tubo, se preguntó Roentgen ¿Qué es lo que origina la fluorescencia?, para explicarse esta interrogante, decidió usar un tubo de Crookes, (ver fig.1.1), envuelto en papel negro. Al estar experimentando en completa oscuridad observó un brillante resplandor de una pantalla de cianuro de bario y platino colocada

a cierta distancia del tubo. Deduciendo que del tubo emerge una radiación desconocida, capaz de viajar por el aire y causar la fluorescencia de la pantalla, y como no conocía la naturaleza de tan extraña radiación la bautizó con el nombre de RAYOS X.

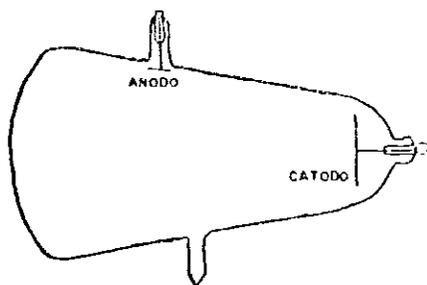


Fig.1.1. Tubo de Crookes.

En el congreso de la Sociedad Física-Médica de Würzburg, en diciembre de 1895, anunció el descubrimiento de un nuevo tipo de radiación que penetra y fotografía objetos.

El descubrimiento de los rayos X trajo beneficios enormes para el hombre, aportó grandes contribuciones en teoría y práctica de la ciencia, tecnología y medicina. A pocos años de su descubrimiento encontró aplicaciones en medicina, radiografía industrial y fluoroscopia. Mientras que la aplicación en difracción y espectrometría tuvo que esperar al desarrollo comercial de los tubos de rayos X, generadores, detectores electrónicos y medidores de ellos.

Uno de los iniciadores del análisis espectrométrico por rayos X, fue Moseley, quien en 1913 presentó la relación entre las longitudes de onda de las líneas espectrales de los rayos X y el número atómico. Otras contribuciones posteriores, al desarrollo de la espectrometría de rayos X son enlistadas cronológicamente en tabla siguiente, (tabla I):

Tabla.I Desarrollo cronológico de la espectrometría de rayos X.

1895	W. C. Roentgen, descubrió los rayos X.
1896	J. Perrin, logró medir la intensidad de los rayos X usando una cámara de ionización de aire.
1909	C. G. Barkla, nota evidencias de las aristas de absorción.
1911	C. G. Barkla, observó evidencias de emisión de series de líneas, a las que llamó K, L, M, N, etc.
1912	M. von Laue, W. Friedrich y E. P. Knipping, demostraron la difracción de rayos X por cristales.
1913	W. L. y W. H. Bragg, construyeron el espectrómetro de rayos X.
1913	H. G. J. Moseley, mostró la relación entre el espectro de líneas, para rayos X, y el número atómico. Estableció las bases del análisis espectroquímico cualitativo y cuantitativo, por rayos X.
1913	W.D.Coolidge, introdujo el uso de filamento caliente a los tubos al alto vacío de rayos X.
1913-23	M. Siegbahn, realizó las medidas de longitud de onda del espectro de rayos X para los elementos químicos.
1922	A. Hadding aplicó la espectrometría de rayos X al análisis de minerales.
1923	D. Coster y G. von Hevesy descubrieron el Hafnio, siendo el primer elemento identificado por su espectro de rayos X
1924	W. Soller, construye un espectrómetro de rayos X usando colimadores de hojas paralelas.
1928	R. Glocker y H. Schreiber, aplican la espectrometría de emisión secundaria de rayos X (fluorescencia).
1928	H. Geiger y W. Muller desarrollaron un detector, de alto grado de confiabilidad el que consistía en un tubo lleno de cierto gas.
1948	H. Friedman y L. S. Birks construyeron el primer prototipo comercial de un espectrómetro de emisión secundaria de rayos X.
1949	R. Castaing y A. Guinier construyeron el espectrómetro de emisión primaria de rayos X.

1.3 Definición de rayos X.

Toda radiación en la naturaleza presenta un carácter dual, es decir, algunas de sus propiedades serán explicadas si le damos un carácter corpuscular, mientras que otras, solamente se podrán explicar bajo un carácter ondulatorio.

En la radiación corpuscular se encuentran los rayos α (He^{2+}), los rayos β (e^+), los positrones, neutrones, y los rayos cósmicos primarios o protones de alta energía (H^+). Mientras que, en la radiación ondulatoria, se comprende a todo el espectro electromagnético, que está compuesto por varias regiones (ver fig.1.2): la región visible, infrarroja, ultravioleta, rayos X, rayos γ , etc. Por lo tanto, los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de naturaleza igual a la luz blanca, pero de longitud de onda más corta.

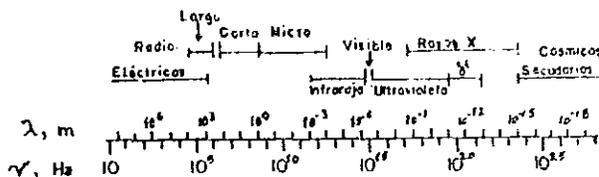


Fig.1.2. Espectro Electromagnético.

Siendo la unidad básica de medida el Angstrom (\AA), donde $1\text{\AA} = 10^{-8}$ cm. En el espectro electromagnético, ocupan la región comprendida entre la de los rayos γ y la ultravioleta, (10^{-5} a 100\AA), la radiación de 10^{-5}\AA es obtenida en betatrones de aprox. 1Gv; mientras 100\AA representa la banda-K espectral del elemento más ligero. En espectrometría convencional, las regiones espectrales son : 0.1\AA (U $K\alpha$) a 20\AA (F $K\alpha$); siendo entre 0.5 a 2.5\AA la región de interés en difracción de rayos X. Mientras que, la espectrometría de rayos X ultrablandos abarca desde 10 a 100\AA (Be $K\alpha$). Existen otras unidades de medida de longitudes de onda para los rayos X, la X unidad (XU) y la unidad Kilo K (KX = 1000 KU), la segunda es un poco mayor al angstrom , $1\text{ KX} = 1.00202\text{\AA}$.

1.4 Producción de rayos X

Para poder lograr la descarga eléctrica en el tubo de Crookes, Roentgen tuvo que evacuarlo hasta un vacío que le facilitó aplicar una diferencia de potencial de 40,000 volts. Encontrando que cualquier sustancia emite rayos X al momento de incidir los rayos catódicos sobre ellas. La intensidad de los rayos X depende del peso atómico de la sustancia emisora, entre mayor es el peso atómico mayor es la intensidad de ellos. Con la finalidad de lograr un haz puntual de rayos X fue necesario idear un mecanismo que permitiese enfocar el haz de rayos catódicos en una pequeña área de la muestra blanco, dicho mecanismo fue el de darle una forma cóncava al cátodo, lo que trajo como consecuencia, que los materiales usados como blancos deben tener un alto punto de fusión; durante el bombardeo de rayos catódicos la mayor parte de su energía es convertida en calor, originándose la necesidad de crear sistemas óptimos de disipación de calor. Existen dos tipos de tubos productores de rayos X, los de gas y los de filamento; en los primeros los electrones son producidos por la ionización de pequeñas cantidades de gas contenidas en el tubo; y en los segundos, la fuente de electrones es un filamento caliente.

1.4.1 Tubo de gas.

Uno de los primeros modelos de tubos de gas , se ilustra en la fig.1.3. Este tubo posee un cátodo cóncavo de aluminio, y opera a una presión de alrededor de 0.01 mm de Hg, que se obtiene con una bomba mecánica de vacío.

En la actualidad los procesos involucrados en estos tubos, aún no están completamente entendidos, sin embargo, sue operación es la siguiente: Los iones de nitrógeno y oxígeno están siempre presentes en el aire, al aplicar un voltaje al tubo, el nitrógeno es atraído al cátodo y el oxígeno al ánodo. Los iones calentados por el cátodo emitirán electrones a alta velocidad hacia el ánodo y al chocar algunos de ellos con las moléculas de aire, originarán una ionización intensa. La proporción de electrones e iones

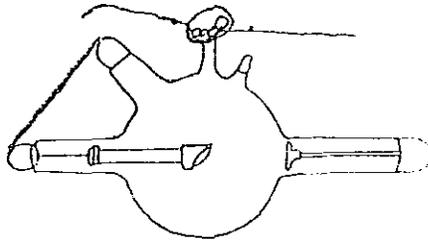


Fig.1.3. Uno de los primeros modelos de tubos de rayos X de gas

producidos alcanzará rápidamente un valor constante. El ánodo es enfriado por el método recirculatorio de agua, mientras que el calor producido por la emisión de electrones será disipado por aletas de enfriamiento, ver fig.1.4.

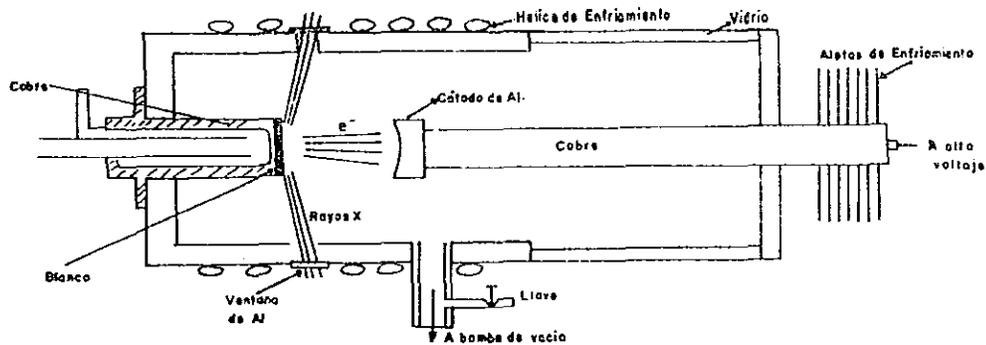


Fig.1.4. Modelo actual de tubos de rayos X de gas

Siendo crítica la presión de aire en el tubo, poco aire implica carencia de electrones, mientras demasiado aire provoca intensa ionización y por lo tanto se origina entre los electrodos una corriente muy alta y voltaje muy bajo. Para mantener un voltaje y una corriente constante, es necesario controlar voltaje y presión de gas en el tubo. Las ventajas que presentan este tipo de tubos son: su costo de construcción es bajo, requieren sólo una

bomba de vacío, y son desmontables, es decir, en un mismo tubo se pueden colocar varios blancos metálicos y obtener el tipo de radiación deseada; además la radiación obtenida es altamente pura, el blanco nunca sufrirá la contaminación por otro metal. Pero dada la dificultad de encontrar las condiciones óptimas de operación, actualmente su uso es obsoleto.

1.4.2 Tubo de filamento.

Este tipo de tubo es el más empleado en la actualidad, fue creado por Coolidge¹ [1913], ver fig.1.5, con él se eliminó la complicada operación de cambiar el voltaje y presión de aire, para obtener el voltaje de operación del tubo.

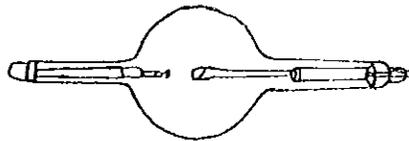


Fig.1.5 Tubo de filamento, creado por Coolidge.

Este dispositivo consiste de un tubo de vidrio evacuado al alto vacío, por lo que, que el gas remanente es despreciable y por consiguiente el cátodo y ánodo se encuentran prácticamente aislados. En fig.1.6, se presenta un esquema transversal de un tubo moderno de filamento. El cátodo está constituido por un filamento de tungsteno y el ánodo por un metal que sirve de blanco, que se encuentra conectado a un sistema de enfriamiento por agua. Por lo general el ánodo es cobre, aunque existen tubos con ánodos de tungsteno, cobalto, etc.

En operación el filamento de tungsteno se calienta por medio de una corriente eléctrica, de aproximadamente 3 amp., lo que origina la emisión de electrones, que son rápidamente acelerados hacia el blanco metálico por el alto voltaje establecido entre los dos electrodos. El filamento a la vez, es rodeado por una pequeña copa metálica, mantenida al mismo alto voltaje, con el fin de repeler a los electrones emitidos y enfocarlos en una pequeña región del

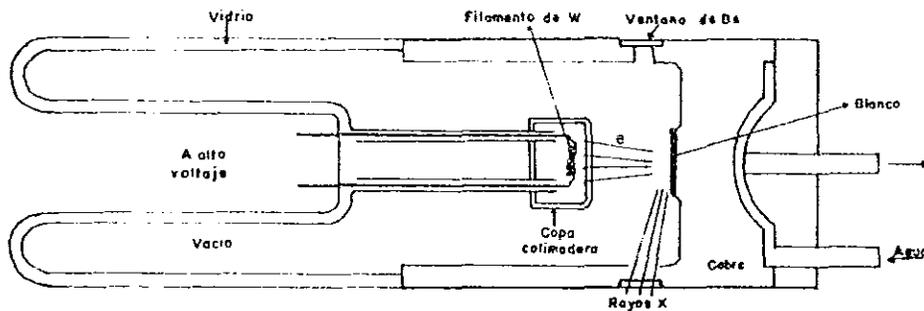


Fig.1.6. Esquema transversal de un tubo de filamento

blanco, llamada punto focal. Los electrones al chocar con el blanco darán lugar a que del punto focal se emitan rayos X en todas direcciones, los que, podrán escapar por cuatro ventanas de berilio, que se encuentran en las paredes del tubo. Eligiéndose berilio por ser un metal resistente al vacío y transparente a los rayos X.

1.5 Detección de rayos X.

Los métodos más comunes de detección de rayos X son: pantallas fluorescentes, placas fotográficas y cámaras de ionización.

Pantalla fluorescente: constituida por capas de sulfuro de calcio con trazas de níquel, depositadas sobre una placa de cartón. Al incidir los rayos X sobre estos componentes provocará una fluorescencia en la región visible, emitiéndose luz amarilla. Este método puede usarse para realizar medidas cualitativas de la intensidad del haz. Pero con las desventajas de que la determinación de la intensidad está sujeta al error provocado por el deterioro del material fluorescente y además, sólo pueden usarse en la detección de haces relativamente intensos. Estas pantallas son esenciales usadas en la localización de posición

del haz primario, durante el ajuste de aparatos generadores de rayos X de alta intensidad.

Placa fotográfica: es el medio más generalizado ya que con ellas se pueden detectar - para exposiciones lo suficientemente largas - haces de intensidad débil. Además, permiten detectar en el intervalo completo de longitudes de onda de los rayos X. La película fotográfica para la detección de rayos X, debe poseer características diferentes a las de la placa usada en fotografía común, ya que tiene un mayor número de capas de emulsión, por ambos lados, de bromuro de plata, y el tamaño de grano es mayor, siendo necesario este par de cambios para lograr el aumento de la capacidad de absorción de la película. Desafortunadamente el aumento de grano en la emulsión causa la pérdida de detalles finos y la no exposición a tiempos grandes.

Cámara de ionización: Este dispositivo se basa en que los gases expuestos a los rayos X, se ionizan y estos iones viajan al cátodo y al ánodo creando una pequeña corriente. En Fig.1.7, se presenta un esquema de cámara de ionización.

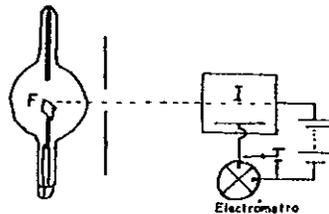


Fig.1.7. Esquema de cámara de ionización.

Normalmente se construyen a base de una caja metálica que en uno de sus extremos posee una ventana delgada de celuloide ó aluminio, dejará pasar la radiación X al interior de la cámara. Dentro de la caja existe un electrodo - aislado de la cámara - conectado a un electrometro; mientras una pila eléctrica mantiene a cierta diferencia de potencial a la caja. Al incidir los rayos X dentro de la cámara de ionización, los iones generados por la radiación son colectados por el electrodo central, mientras que

los de signo opuesto migran a las paredes de la cámara; y la corriente establecida de ionización se mide con el electrómetro. La corriente establecida en la cámara será constante si la intensidad de los rayos X es constante, y por consiguiente la magnitud de la corriente es una medida de la intensidad de los rayos X.

1.6 Teoría de Planck para la radiación de calor.

En 1900 M. Planck , se encontró que la teoría propuesta por Rayleigh y Jeans acerca de la emisión de radiación por cuerpos calientes, predecía emisiones mucho más intensas a las observadas y de color equivocado. Para salvar este problema Planck propuso que a bajas temperaturas sólo se pueden emitir radiaciones de baja frecuencia y a altas temperaturas se emitirán radiaciones de alta frecuencia. Para completar su hipótesis estableció su famoso postulado: Cualquier entidad física que efectúe oscilaciones armónicas simples, solamente podrá tener una energía total que cumpla con:

$$E = nh\nu \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad \text{ec. 1.1.}$$

donde ν es la frecuencia de oscilación y h la constante de Planck, igual a 6.63×10^{-27} erg.seg. Es decir postuló que la energía de los osciladores atómicos está cuantizada.

1.7 Efecto Fotoeléctrico.

Al proceso mediante el que se liberan electrones de un material, por la acción de la radiación electromagnética, fue denominado efecto fotoeléctrico. Este efecto fue observado, en 1887, por Heinrich Hertz al estar investigando las descargas eléctricas entre dos electrodos. Notó que las descargas son más intensas cuando se iluminaban los electrodos con luz ultravioleta. Posteriormente, en 1888, W. Hallwachs observó emisiones

electrónicas, al iluminar superficies metálicas de zinc, rubidio, potasio y sodio.

En 1905, cuando Einstein² abordó el problema, se encontró que la velocidad con la que los fotoelectrones son emitidos de la superficie metálica depende de la frecuencia de la luz incidente, y además el número de fotoelectrones emitidos deberá ser proporcional a la intensidad de la radiación incidente. Para explicar esta hipótesis, Einstein propuso que los electrones libres, en su interacción con la radiación electromagnética, se comportan en la forma propuesta por Planck.

Si se considera que es necesario realizar un cierto trabajo (W_0) que permita desprender al electrón del átomo, entonces, todo el resto de la energía fotónica es cedida al electrón, en forma de energía cinética, es decir:

$$E.C = hu - W_0 \quad \text{ec.1.2}$$

siendo ésta la ecuación del efecto fotoeléctrico. Landenburg³ demostró, en 1907, que la velocidad, más que la energía cinética, es proporcional a la frecuencia de la radiación incidente, sin embargo no logró reproducir este resultado al usar otros metales.

En 1912 Richardson y Compton⁴ y en forma independiente Hughes⁵, mostraron que las discrepancias encontradas por Landenburg, fueron originadas por el hecho de que el W_0 es propio de cada metal, mostrándose así, que la ecuación propuesta por Einstein es la correcta.

1.8 Teoría de Bohr de acuerdo al espectro de rayos X.

Gracias a la teoría establecida por N. Bohr⁶, en 1913, se pudo entender el significado de la regularidad observada en el espectro de los rayos X. La esencia de esta teoría es considerar que el átomo puede existir en cualquier estado discreto de energía, y permanecerá en él a menos que emita radiación electromagnética. Produciéndose tal emisión de energía, cuando el átomo pasa de un estado a otro de menor energía. La energía

perdida será irradiada en cuantos de energía.

Bohr supuso que la frecuencia de emisión de energía, depende de la diferencia energética del estado inicial y final en que se encuentra el átomo, es decir:

$$h\nu = E_i - E_f \quad \text{ec.1.3.}$$

donde h es la constante de Planck, E_i y E_f las energías de los estados inicial y final respectivamente. En el estado de menor energía ó estado base del átomo, el átomo no radia energía pero puede absorberla, lo que originará, la existencia de un estado de excitación de mayor energía .

Si en particular, se considera al átomo de molibdeno, cuyo peso atómico es de 42, ver fig.1.8. Los causantes de la emisión de rayos X son los electrones más internos. Si uno de los dos electrones K es removido de su capa, el otro permanece en su estado normal, y se afirma que el átomo está excitado, pudiendo suceder, que un electrón que se encuentre en un estado de mayor energía, por ejemplo en la capa L, caiga a un estado de menor energía, capa K, la pérdida de energía será emitida en forma de radiación X, cuya frecuencia es dada por ec.1.3.

Para calcular la energía de cada capa electrónica, Bohr supuso que cada electrón gira en una órbita circular, provocándose una fuerza centrípeta que es contrarrestada por la atracción electrostática del núcleo, obedeciendo las leyes de la mecánica clásica.

De la infinidad de órbitas permitidas clásicamente, el electrón solamente se puede mover en aquellas, cuyo momento angular es un múltiplo de $h/2\pi$. Siendo su hipótesis más fuerte la siguiente: a pesar de que el electrón se encuentra sujeto a una aceleración, se mueve en una órbita permitida sin radiar energía electromagnética, es decir, su energía total permanece constante. A partir de las hipótesis anteriores, se demuestra que el radio de la órbita es :

$$r = n^2 h^2 / 4\pi F m e^2 \quad \text{ec.1.4.}$$

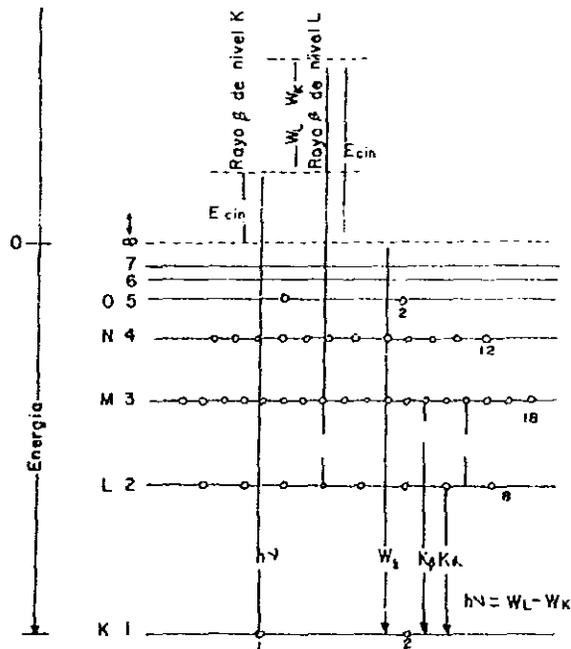


Fig.1.8. Niveles de Energía para el átomo de molibdeno.

y la energía del electrón en su órbita,

$$E = -2\pi^2 e^4 F^2 m / n^2 h^2 \quad \text{ec.1.5.}$$

donde e y m son la carga y masa del electrón, n el número cuántico principal, y F el número efectivo de carga electrónica, el que se expresa como:

$$F = Z - \sigma \quad \text{ec.1.6.}$$

siendo Z el número atómico, y σ la constante de apantallamiento, es decir, la corrección debida a la repulsión causada por los otros electrones del átomo.

Si un electrón de una órbita con número cuántico n_1 cae a otra con número n_2 , la frecuencia de emisión es:

$$\nu = RCF^2 \left(\frac{1}{n_f^2} + \frac{1}{n_i^2} \right) \text{ec. 1.7.}$$

donde R es la constante de Rydberg, igual a:

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{ch^3} \quad \text{ec.1.8.}$$

Existen otros cálculos más exactos de estas energías y frecuencias, realizadas por Sommerfeld, Heisenberg, Schrödinger y otros, pero la manera de llegar a ellos no es sencilla. Considerando que los resultados obtenidos por Bohr, a primera aproximación son semejantes a los obtenidos por las teorías avanzadas, entonces es posible afirmar que los resultados, presentados aquí, dan una buena imagen de lo que sucede en el átomo cuando se produce la emisión de radiación.

1.9 Espectro continuo de rayos X.

Los rayos X también son producidos cuando cualquier partícula cargada eléctricamente, de suficiente energía cinética, es rápidamente desacelerada, utilizándose comúnmente los electrones para este propósito, que al ser acelerados mediante una alta diferencia de potencial, entre los dos electrodos, choca con uno de ellos, provocando una drástica disminución en la energía cinética adquirida y originando dicha desaceleración la emisión de rayos X en todas direcciones. La energía cinética adquirida por el electrón justo en el momento del impacto, es dada por :

$$E.C = eV = m\nu^2/2 \quad \text{ec.1.9.}$$

siendo e la carga del electrón (4.80×10^{-10} esu), V el voltaje aplicado entre los dos electrodos (en esu), m la masa del electrón (9.11×10^{-28} gr), y ν la velocidad justamente antes del impacto. Menos del 1 % de esta energía es transformada en rayos X, y la mayor parte se transforma en calor.

Al analizar los rayos X emitidos del ánodo, se encuentra que están constituidos por una mezcla de diferentes longitudes de onda, cuya

intensidad está en función del voltaje aplicado a los electrodos. En fig.1.9, se observa como varía la intensidad del haz de rayos X

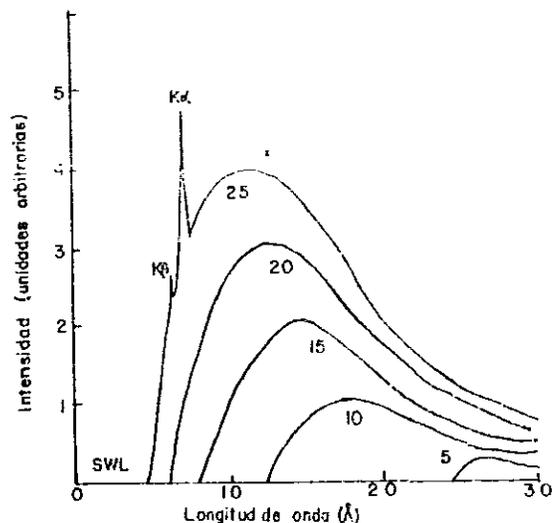


Fig.1.9. Espectro de rayos X, para molibdeno en función del voltaje aplicado.

respecto a la longitud de onda, conforme se aumenta el voltaje en el tubo. Notándose, para valores menores a un cierto potencial, llamado límite de longitud de onda corta, λ_{swl} , no se produce emisión de radiación X; una vez que se pasa este valor la intensidad aumenta hasta alcanzar un máximo, para después disminuir lentamente. Además se podrá notar, de la gráfica anterior que para voltajes mayores, tanto la λ_{swl} y el máximo de intensidad sufren un corrimiento hacia longitudes de onda más cortas.

No todos los electrones incidentes en el blanco, ceden toda su energía en una sola colisión, algunos son desviados y chocan sucesivamente, cediendo su energía en forma fraccionaria. Los electrones que cedieron toda su energía cinética en una sola colisión, originan la emisión de radiación de máxima intensidad, es decir, rayos X de longitud de onda mínima, por lo que:

$$eV = h\nu_{max} = hc / \lambda_{min} \quad \text{ec.1.10.}$$

siendo eV la energía con que golpean los electrones al blanco. Duane y Hunt demostraron que la λ_{swl} es inversamente proporcional al potencial aplicado al tubo o que la frecuencia lo es al potencial, expresado esto en ecuaciones:

$$\lambda_{swl} = c / h\nu_{max} = hc / e V$$

es decir,

$$\lambda_{swl} = 12,400 / V \quad \text{ec.1.11.}$$

Esta ecuación expresa como depende el límite de longitud de onda corta en función del voltaje aplicado. Los electrones que cedieron su energía cinética en forma parcial, originaron durante cada colisión, la emisión de energía menor a $h\nu_{max}$, por lo que, el correspondiente haz de rayos X fue de frecuencia menor a ν_{max} y longitud de onda mayor a λ_{swl} . La totalidad de las longitudes de onda, que están por arriba de λ_{swl} , constituyen el espectro continuo.

El total de energía X emitida por segundo (área bajo la curva), depende del número atómico Z del metal usado como blanco y de la corriente en el filamento emisor, la intensidad del haz X es:

$$I = AIZ^m \quad \text{ec.1.12.}$$

A es una constante de proporción, y m una constante con un valor de alrededor de 2.

Para obtener un haz de radiación X, de mayor intensidad, es necesario usar el blanco metálico de mayor Z, y aplicar la mayor diferencia de potencial que sea posible.

1.10 Espectro característico de los rayos X.

Entre 1913 y 1914, Moseley⁷ realizó los primeros estudios sistemáticos del espectro característico de rayos X. Usó 38 elementos como blancos metálicos, con los que cubrió un intervalo de 0.4 a 0.8Å, ver la siguiente fig.1.10, Observando que los espectro de líneas emitidas por cada uno de los

38 elementos corresponden a dos series distintas, denominadas K y

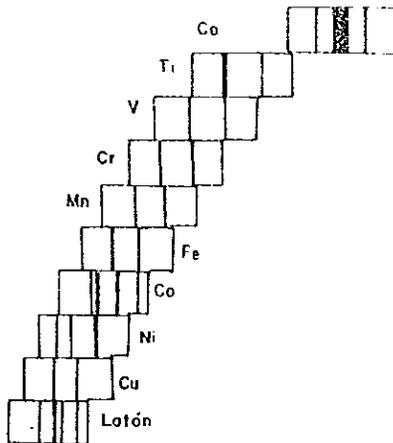


Fig.1.10. Serie espectral K, propuesta por Moseley.

L, las cuales, ya habían sido observadas por Karkla Y Sadler. Cuando el voltaje aplicado al tubo de rayos X se aumenta gradualmente, llegará el momento, que se alcanzará un cierto voltaje crítico, el espectro continuo sufrirá fuertes modificaciones; a ciertas longitudes de onda aparecerán picos de máxima intensidad, los cuales, serán característicos de cada elemento usado como blanco; a cada conjunto de picos o líneas se le denominará el espectro característico de líneas; a cada conjunto de líneas se les cataloga como K, L, M, etc, siendo este conjunto, el espectro característico del metal usado como ánodo.

Por lo general, en trabajos de difracción de rayos X, la línea K es la más usada, debido a que es absorbida en menor grado que las líneas L, M. La línea K, está constituida por varias líneas, de ella, sólo son empleadas en trabajos comunes de difracción las de mayor intensidad, siendo tales líneas: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, y $K\beta$, cada blanco metálico posee sus propias $K\alpha$ y $K\beta$, por ejemplo las correspondientes al cobre son: $K\alpha_1 = 1.54051\text{\AA}$, $K\alpha_2 = 1.54433\text{\AA}$ y $K\beta = 1.39217\text{\AA}$, para molibdeno, $K\alpha_1 = 0.70926\text{\AA}$, $K\alpha_2 = 0.71354\text{\AA}$, y $K\beta = 0.63225\text{\AA}$.

Nótese que $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, son dos líneas espectrales con longitudes de onda muy cercanas, por lo que, al par de líneas se les denomina

doblete $K\alpha$, existen casos en los que no es posible resolverlos en

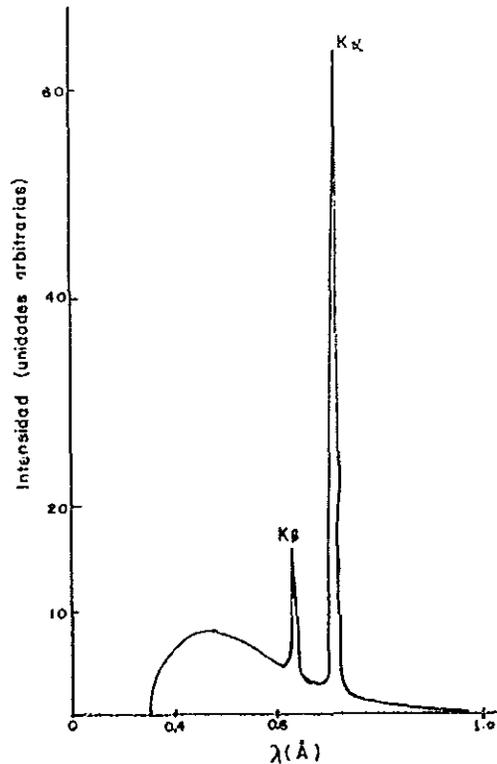


Fig.1.11. Espectro característico del molibdeno a 35 Kv.

tal caso, la longitud de onda representativa es el promedio pesado de ambas líneas, y si se considera que la $K\alpha_1$ es aproximadamente dos veces más intensa que $K\alpha_2$ (ver fig.1.11), entonces la $K\alpha$ promedio se expresa como,

$$\lambda_{\alpha}^{-1} = (2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}) / 3 \quad \text{ec.1.12.}$$

La $K\alpha$ promedio para Cu es de 1.54178 Å y para Mo de 0.71069 Å. La intensidad para cualquier línea depende de la corriente en el filamento y de cuanto excede el voltaje aplicado al tubo al voltaje de excitación crítica para cada línea. En el caso de la línea K, su intensidad es dada por :

$$I_K = B_i (V - V_K)^n \quad \text{ec.1.13.}$$

B es una constante de proporcionalidad, V_k el voltaje de excitación por la línea K, y n una constante cercana a 1.5 .

La longitud de onda, de cualquier línea, disminuye conforme el número atómico del emisor aumenta, en particular Mosley estableció la relación lineal, entre el cuadrado de la frecuencia de ellas con el número atómico del blanco:

$$(\nu)^{1/2} = C (Z - \sigma) \quad \text{ec. 1.14.}$$

la relación anterior es conocida como ley de Mosley, en la que, C y σ son constantes. Esta relación concuerda con la teoría de Bohr, si consideramos la ec.1.7, y hacemos las identificaciones:

$$K^2 = RC \left(\frac{1}{n_f^2} + \frac{1}{n_1^2} \right) \quad \text{y} \quad F = Z - \sigma$$

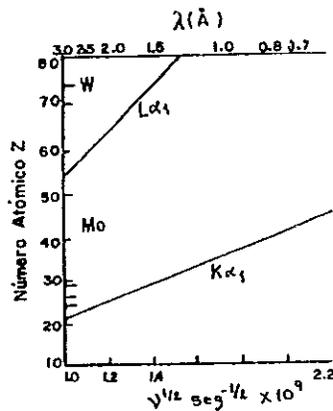


Fig.1.12 Ley de Mosley para dos líneas características.

se llega a la ley de Mosley. Esta ley es presentada en fig.1.12, en ella se muestra que la línea L no siempre es de longitud de onda larga; si se cuenta con un metal de alto número atómico, por ejemplo tungsteno, se obtiene una L_{α_1} de aproximadamente 1.5Å.

Actualmente el espectro característico de rayos X de casi todos los elementos es conocido con alta precisión.

Para comprender el origen del espectro característico de cualquier

elemento, consideremos al átomo como lo concibió Rutherford, es decir, constituido por un núcleo central circundado por electrones agrupados en capas o niveles (ver fig.1.13).

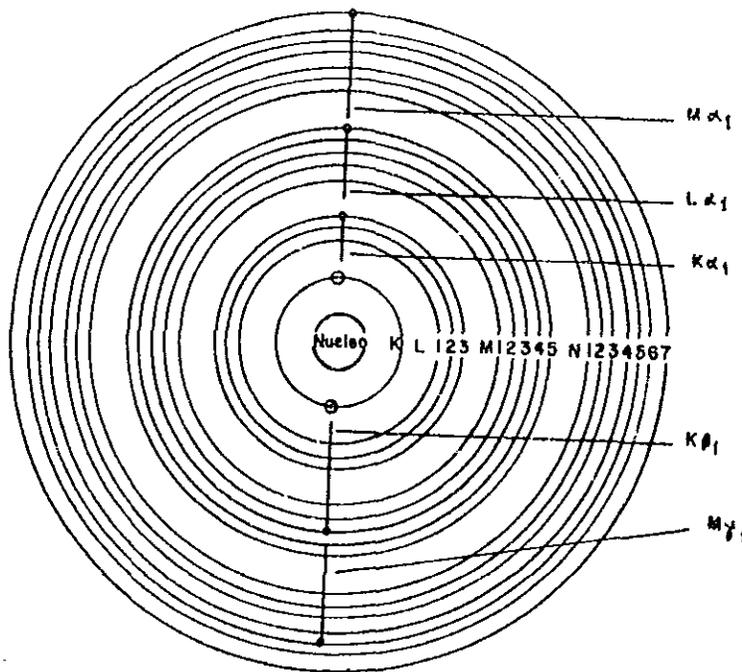


Fig.1.13. Esquema del átomo de Rutherford.

La emisión de una línea espectral, depende de la energía cinética de incidencia del electrón sobre el blanco, si el electrón proyectil lleva suficiente energía cinética, es capaz de penetrar hasta la capa más interna del átomo, capa K, de tal forma, que al golpear a un electrón lo saca de ella, dejando al átomo en un estado mayor de energía de excitación. Por naturaleza el átomo tiende a volver a su estado de equilibrio, para lograrlo, un electrón de una de las capas externas cae a la capa K para llenar

la vacancia dejada, como este electrón esta en un nivel de mayor energía, tiene que emitir energía en el proceso. Una consecuencia de este hecho es que la radiación emitida posee una longitud de onda característica de la capa K.

Debido a la posibilidad de que un electrón de cualquier capa más externa a la capa K, pueda caer para llenar la vacancia dejada en K. Se originará la línea $K\alpha$ cuando el electrón provenga de la capa L, y la $K\beta$ cuando caiga de la capa M, siendo mucho más probable que la capa K sea llenada por un electrón de la capa L, de aquí, la emisión $K\alpha$ sea más intensa que $K\beta$.

El origen de la radiación $L\alpha$, $L\beta$ es similar al proceso descrito anteriormente, solo que ahora el electrón desalojado es de la capa L, y el hueco dejado es llenado por un electrón colocado en una capa exterior a L, siendo la más probable la capa M.

Como los electrones de la capa K están más fuertemente unidos que los de la capa L, se necesita mayor energía para sacar un electrón K que un electrón L, es decir, el voltaje de excitación del electrón K es mayor al de L, y por consiguiente, siempre que se tiene emisión K, se tiene emisión L, M, N, etc.

1.11 Absorción de rayos X.

Para mayor comprensión de las transiciones electrónicas, en un átomo, es necesario conocer, además de la interacción electrón-átomo, la interacción de rayos X con la materia.

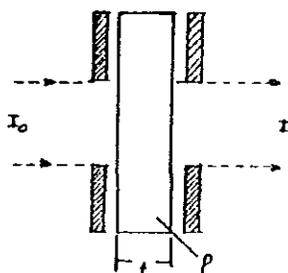


Fig. 1.14. Arreglo para absorción de rayos X.

Si un haz monocromático de rayos X, perfectamente colimado, de intensidad I_0 , incide sobre un material de espesor $x(\text{cm})$, y densidad ρ (gr/cm^3), ver fig.1.14, este haz es parcialmente transmitido y parcialmente absorbido, y la intensidad del haz emergente (I), debe ser menor a I_0 . Experimentalmente se encontró que la fracción absorbida dI/I de la intensidad I_0 , es proporcional al espesor del material absorbente, es decir:

$$dI / I = - \mu dx \quad \text{ec.1.15.}$$

donde μ es el factor de proporcionalidad, y el signo menos indica que la intensidad es decreciente conforme el espesor aumenta. Si el coeficiente lineal de absorción, es independiente del espesor, la ecuación anterior se transforma en:

$$\log I = - \mu x + \log I_0$$

por lo que,

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{ec.1.16.}$$

esta última ecuación, es conocida como la ley de Lambert.

Por muchos propósitos, es conveniente conocer la fracción de energía absorbida, cuando un haz de sección transversal unitario, pasa por una unidad de masa. Esta fracción es el coeficiente másico de absorción, $\mu_m = \mu / \rho$, siendo μ / ρ una constante del material, y no depende del estado físico. La ley de Lambert, se transforma a:

$$I = I_0 e^{-(\mu / \rho) \rho x} \quad \text{ec.1.17.}$$

Además existe otro coeficiente, el de absorción atómica, μ_a , que representa la fracción de energía absorbida por un átomo.

$$\mu_a = (\mu / \rho) (Z / N_0) = \mu / N \quad (\text{cm}^2 / \text{átomo}) \quad \text{ec.1.18.}$$

Z es el número atómico (gr/mol), N_0 el número de Avogadro (6.023

$\times 10^{23}$ átomos / mol), y N el número de átomos por cm^3 .

En ocasiones es necesario determinar el coeficiente másico de absorción de una mezcla de varios elementos. Si consideramos que la mezcla está constituida por los elementos A, B, C, D, ..., para los cuales, $W_A, W_B, W_C, W_D, \dots$, y $(\mu / \rho)_A, (\mu / \rho)_B, \dots$, son las fracciones pesadas y los coeficientes másicos de absorción respectivamente, de los elementos A, B, C, ..., entonces el coeficiente másico de la mezcla es:

$$(\mu / \rho) = \sum W_i (\mu / \rho)_i = W_A (\mu / \rho)_A + W_B (\mu / \rho)_B + \dots \text{ ec.1.19.}$$

El coeficiente másico de absorción, es propio de cada sustancia, pero en un mismo material presenta fuerte dependencia, respecto a la longitud de onda; a partir del estudio de esta dependencia se puede inferir, como estan interaccionando los rayos X con los átomos. Para un elemento de peso atómico dado, Z, el $(\mu/\rho)_Z$ deberá aumentar conforme λ aumenta, debido a que los rayos X serán menos energéticos y por consiguiente tendrán poco poder de penetración. Teóricamente se espera, a λ fija, que $(\mu/\rho)_Z$ se incremente al aumentar Z, debido a que, entre más "pesado" es el elemento mayor es el poder de frenamiento. Para verificar las afirmaciones anteriores, apoyemonos en la gráfica de fig.1.15, en ella se presenta para varios elementos, el comportamiento de μ/ρ en función de λ . De esta curva se observa lo siguiente: La μ/ρ del Sn aumenta conforme se incrementa λ hasta alcanzar un máximo Sn_k , para después caer bruscamente, y aumenta nuevamente. La μ/ρ para el Pb_k presenta un comportamiento similar, sólo que, para longitudes de onda mayores aumenta hasta un máximo en el que se observan los picos de absorción Pb I, II, III ; justamente arriba de estos máximos, el Cu y el Zn presentan una mayor absorción. El Cu ($Z=29$) y el Zn ($Z=30$), cuya Z es menor al de Sn ($Z=52$) y ($Z=82$), muestran una mayor absorción que la presentadas por estos dos últimos elementos. Si se considera la diferencia en pesos atómicos ΔZ , entre estaño y plomo ($\Delta Z =32$) y cobre y zinc ($\Delta Z=1$) se notará que la diferencia en absorción en los primeros no es más grande, que la mostrada en la absorción de los segundos; además el μ/ρ del Pb, por debajo del Pb_k es mayor que el Sn_k ; menor entre Pb_k y

Sn_k , mayor entre Sn_k y Pb_{III} , y ligeramente menor para longitudes de onda mayores. Es evidente que la absorción no puede ser estimada, si sólo se considera argumentos de peso atómico y longitud de onda.

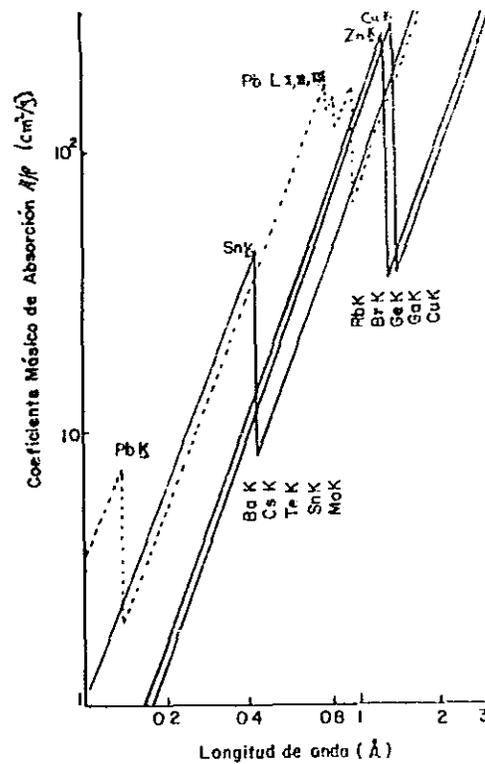


Fig.1.15. Curva de absorción de rayos X, para Cu, Zn, Sn y Pb.

En realidad el efecto de absorción es debida a tres fenómenos, absorción fotoeléctrica, dispersión y producción de pares. Siendo la absorción fotoeléctrica la más relevante. Por lo que, el μ/ρ es determinado principalmente por τ/ρ , donde el coeficiente τ/ρ resulta de la suma de una serie de coeficientes, que representan la absorción de fotones, causada por la expulsión de electrones de cada uno de los niveles atómicos, es decir:

$$\begin{aligned}
 (\tau/\rho) = \sum (\tau/\rho)_{\lambda,i} &= (\tau/\rho)_{\lambda,K} + (\tau/\rho)_{\lambda,L_I} + (\tau/\rho)_{\lambda,L_{II}} + \\
 &(\tau/\rho)_{\lambda,L_{III}} + (\tau/\rho)_{\lambda,M_I} + \dots \quad \text{ec.1.20.}
 \end{aligned}$$

donde $(\tau/\rho)_{\lambda}$ es el coeficiente másico de absorción fotoelectrónica a la longitud de onda λ y $(\tau/\rho)_{\lambda,i}$ es el coeficiente másico de absorción fotoelectrónica para λ e i -ésimo nivel electrónico. Al incrementarse la λ , la arista de absorción de cada nivel será excedido, causando una caída abrupta en τ/ρ y encontrándose experimentalmente que entre la aristas de absorción se cumple:

$$(\tau/\rho) = K' (N_0/A) Z^4 \lambda^3 \quad \text{ec.1.21.}$$

representado K' una constante característica de cada brecha, N_0 el número de Avogadro, y A el peso atómico, tal que, N_0/A indica el número de átomos por gramo, el cual, es constante para cada sustancia, y al combinarlo con la K' , se llega a la ecuación de Bragg-Pierce:

$$\tau/\rho = KZ^4\lambda^3 \quad \text{ec.1.22.}$$

siendo K la constante que depende de la naturaleza de la arista de absorción.

Al igual que un electrón, de suficiente energía, puede remover a un electrón de su nivel electrónico; también puede ocurrir que un cuanto incidente de rayos X posea la mínima energía necesaria, E_K , para expulsar un fotoelectrón y se provoque la emisión de radiación, denominada fluorescencia, la que es emitida en todas direcciones. La longitud de onda de esta radiación es igual a la presentada por la radiación que se origine por el bombardeo de electrones.

La afirmación de que la energía debe incidir con una longitud de onda mayor a λ_K , equivale a afirmar: la longitud de onda debe ser menor a cierta E_K , es decir,

$$E_K = h\nu_K = hc / \lambda_K \quad \text{ec.1.23.}$$

ν_K , λ_K , son la frecuencia y longitud de onda de la arista de absorción K. Conforme la longitud de onda es más corta, la frecuencia es mayor, trayéndose como consecuencia, que el coeficiente de absorción decrezca, es decir, se tendrá la suficiente energía para atravesar más fácilmente el material absorbente. Cuando la longitud es reducida justamente por debajo del valor crítico λ_K , el coeficiente de absorción se incrementa súbitamente, y gran parte de la radiación desaparece, convirtiéndose su energía en radiación fluorescente y energía cinética de expulsión fotoelectrónica. Conforme al principio de conservación de energía, la energía de la radiación fluorescente es menor a la energía incidente, es decir la λ_K de la arista de absorción K, debe ser más corta que cualquier línea característica K. Para longitudes de onda menores a λ_K , el coeficiente de absorción empezará a disminuir aun cuando la radiación fluorescente y emisión fotoelectrónica se sigan produciendo.

La determinación de las arista de absorción es de gran importancia, pueden ser usadas para obtener el diagrama de niveles de energía del átomo, ver fig.1.7, y su vez, emplearlas en el cálculo de longitudes de onda de líneas características.

En esta figura solamente se ilustran los niveles principales, los subniveles de L, M, N, etc, no son presentados. A partir de este diagrama, las longitudes de onda de emisión pueden ser calculadas, si se considera que la frecuencia de la energía entre dos estados es igual a $h\nu$, en donde ν es la frecuencia de la radiación emitida cuando el átomo pasa de un estado a otro. Por ejemplo, si se desea obtener la λ característica de $K\alpha_1$, se debe tomar en cuenta, que el nivel L, esta constituido por tres subniveles L_I , L_{II} , L_{III} , siendo $K\alpha_1$ producido por la transición de $K \rightarrow L_{III}$. La frecuencia $\nu_{K\alpha_1}$ es dada por:

$$h\nu_{K\alpha_1} = E_K - E_{L_{III}} = h\nu_K - h\nu_{L_{III}}$$

como $\nu = c / \lambda$,

$$1 / \lambda_{K\alpha_1} = 1 / \lambda_K - 1 / \lambda_{L_{III}} \quad \text{ec.1.24.}$$

representa los subíndices K y L_{III} las aristas de absorción y K α , la línea de emisión.

También las medidas de aristas de absorción, son usadas en el cálculo de los voltajes de excitación, ejemplo: la radiación K, es producida al momento en que los electrones bombarderos alcanzan una energía E_k, donde,

$$eV_k = E_k = h\nu_k = hc / \lambda_k$$

por lo que,

$$V_k = hc / e (1 / \lambda_k) = 12,400 / \lambda_k \quad \text{ec.1.25.}$$

cuya ecuación es muy similar a la ec.1.11, ambas ecuaciones pueden ser usadas para determinar el voltaje de operación.

1.12 Filtros

En muchos experimentos de difracción de rayos X, es necesario contar con un haz de radiación monocromática. Un haz de rayos X, emergentes de un tubo operado a un voltaje V_k, no solo estará constituido por la longitud $\lambda_{k\alpha}$, sino por la $\lambda_{k\beta}$ y las longitudes de onda del espectro continuo. Debido a la mayor intensidad de $\lambda_{k\alpha}$, respecto a $\lambda_{k\beta}$, es preferible trabajar en difracción, con la primera. De aquí la necesidad de crear un dispositivo que elimine las λ no deseadas y deje pasar la longitud de onda deseada, es decir un filtro. Un filtro es un material metálico, cuya arista de absorción K está entre la longitud de onda de K α y K β del material empleado como blanco; este material debe poseer un número atómico 1 o 2 veces menor que el blanco usado. Por ejemplo si se desea disminuir la intensidad de K β , se debe elegir un filtro que absorba la K β , más fuertemente que la componente K α .

En fig.1.16, se podrá observar (en línea continua), el espectro de la radiación X de Cu (Z=24) sin filtrar, el espectro resultante (en línea punteada), después de haber pasado el haz X a través de un filtro de Ni (Z=28). Además en línea discontinua se muestra

como varía el coeficiente másico de absorción del Ni. El filtrado logró disminuir la razón relativa de intensidades entre $K\beta$ y $K\alpha$.

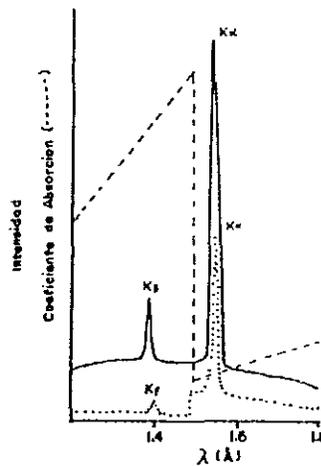


Fig.1.16. Comparación de los espectros característicos del Cu antes y después de hacer pasar el haz de rayos X por un filtro de Ni.

Notándose que la filtración nunca es perfecta, para un adecuado espesor de Ni, siempre permanece un pequeño remanente de $K\beta$. Para una adecuada filtración, es fundamental el espesor del filtro, el cual, debe ser elegido de forma que la intensidad de la $K\alpha$ sea alta. Experimentalmente se encontró que una reducción de aproximadamente a la mitad de intensidad, de la línea $K\alpha$, provoca un decremento en la razón de intensidad de $K\beta$ a $K\alpha$, de 1/5 en el haz incidente a 1 / 500 aproximadamente en el haz transmitido. La tabla II, presenta los filtros adecuados para cada blanco, así como, el espesor conveniente y el factor de transmisión para $K\alpha$. Por lo general tales filtros son láminas delgadas, debido a la complejidad de obtener una lámina metálica pura, puede ser usado el óxido del metal usado como blanco.

BLANCO	FILTRO	HAZ $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)}$ INCIDENTE	ESPESOR FILTRO $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)} = \frac{500}{1}$ HAZ TRANSMITIDO		$\frac{I(K\alpha) \text{ TRANS.}}{I(K\beta) \text{ INCIDENTE}}$
			mg/cm ²	in	
Mo	Zr	3.9	75	45E-3	0.27
Cu	Ni	5.6	19	8E-4	0.40
Co	Fe	5.7	14	7E-4	0.44
Fe	Mn	5.7	13	7E-4	0.43
Cr	V	5.1	11	7E-4	0.44

Tabla. II Filtros para eliminación de la radiación $K\beta$.

ELEMENTOS DE CRISTALOGRAFIA GEOMETRICA.

2.1 Introducción

El estudio de la Cristalografía puede ser dividida en dos etapas: antes de 1912 y después de 1912. Los estudios cristalográficos realizados en años anteriores a 1912, fueron solamente basados en métodos ópticos; miles de cristales fueron identificados a través de instrumentos ópticos, tales como el goniómetro y microscopio óptico. A partir de estas identificaciones, se logró establecer las primeras leyes que rigen a la Cristalografía: por ejemplo, las reglas de simetría fueron establecidas; se identificaron las 32 clases cristalinas; Miller desarrolló la forma de representar los planos cristalográficos; se reconocieron los 6 sistemas cristalinos; las 14 redes de Bravais se identificaron, etc. Gracias a ello fue posible aplicar la Cristalografía a la identificación industrial, minera, y así como en el desarrollo académico y científico.

Con el descubrimiento de los rayos X y el primer fenómeno de difracción en 1912 se originó una nueva Cristalografía, la que permitió a los cristalógrafos determinar, aparte de las características externas del cristal, la constitución y distribución atómica de ellos. Estableciéndose que los átomos están colocados en celdas imaginarias que se repiten indefinidamente en el espacio ocupado por el cristal. Donde las características de una celda son válidas para todo el cristal; y en particular una de esas características, tratadas en este capítulo, son las propiedades de simetría.

2.2 El Estado Cristalino.

Los sólidos son clasificados en dos categorías, en sólidos cristalinos y sólidos amorfos. ¿En qué se diferencia un cristal de un amorfo?, para contestar esta pregunta bastará establecer quemientras en un sólido cristalino los átomos están arreglados en una forma periódica de largo alcance, en los amorfos tal arreglo

es limitado a corto alcance. La pregunta que surge, a consecuencia de lo establecido anteriormente, es: ¿A qué se debe la periodicidad de largo alcance, presentada solamente en la materia cristalina? La principal consecuencia está en el proceso que dio origen al cristal y al amorfo. Para lograr la obtención del cristal, es necesario que el proceso de crecimiento sea tan lento, que permita a los átomos tomar posiciones bien definidas, por naturaleza estas posiciones son lugares donde la energía potencial es mínima. Provocándose que los átomos sean arreglados en un patrón de repetición, a lo largo de todo el espacio y por consiguiente se origine un orden de largo alcance. Mientras que para el caso de los amorfos, el proceso de crecimiento es tan rápido, y considerando que las partículas no tienen la suficiente movilidad, entonces los átomos no tienen el tiempo suficiente para alcanzar la posición de mínima energía, y por lo tanto, el alcance en orden es corto. Es decir un amorfo se caracteriza por tener un ordenamiento espacial local.

Por ello, un cristal se define: toda sustancia cuya estructura esta constituida por átomos, arreglados en una forma periodica tridimensional.

2.3 Teoría de Repetición.

La característica principal del arreglo atómico que diferencia al estado cristalino de otros, es la forma repetitiva y periódica en la que los átomos están colocados. Para iniciar el estudio del cristal es conveniente reconocerlo como un patrón repetitivo que presenta un arreglo bien definido. A los modos de repetición se les denomina la simetría del arreglo, a continuación se establecerán los conceptos básicos para determinar estas simetrías.

Al estudio de las leyes que establecen los arreglos periódicos permisibles, es llamada teoría de repeticiones, y si el arreglo periódico es un cristal, tal teoría da las bases que constituyen a la **Cristalografía Geométrica**.

Para poder establecer los diferentes caminos de repetición, es

necesario contar con una unidad básica de repetición, llamado motivo, el que, mediante repeticiones sistemáticas origina al patrón final. Tales repeticiones periódicas se realizan en una, dos, o tres dimensiones. Encontrándose que existen solamente dos tipos de patrones unidimensionales, 17 tipos de patrones bidimensionales y 230 patrones tridimensionales. El objetivo de la Cristalografía Geométrica es establecer estos 230 patrones de repetición.

2.3.1 Operaciones geométricas de repetición.

Consideremos un motivo no simétrico, por ejemplo , ahora contestemos la pregunta ¿En cuantas formas se puede repetir el ? Primeramente consideremos, que nuestro  lo colocamos en la posición X_1 , ver fig.2.1a, si deseamos llevarlo a una posición diferente X_2 , ¿Qué movimientos son necesarios para lograrlo ? Para ello bastan dos movimientos, primeramente trasladarlo en una cantidad τ , para pasar de $X_1 \rightarrow X_2$, ver fig.2.1b, y finalmente rotarlo un ángulo ϕ , ver fig.2.1c.

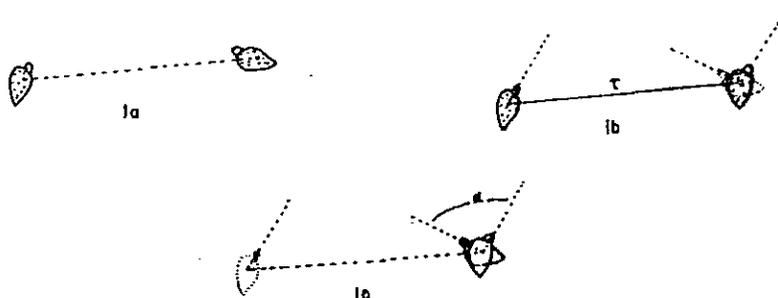


Fig.2.1. Repetición de un motivo congruente, mediante una traslación y una rotación.

Si no tomásemos en cuenta, que todo motivo asimétrico, puede ser enantiomorfo, es decir, que existe como objeto derecho e izquierdo (por ejemplo una mano humana, la cual puede existir en la modalidad derecha e izquierda, (ver fig.2.2), entonces se concluye; basta con las operaciones de traslación y rotación para



Fig.2.2. Objetos enantiomorfos.

repetir cualquier motivo. Aparte de los objetos enantiomorfos, existen los objetos congruentes, los cuales tienen como característica que al superponerlos coinciden en su totalidad. Las figuras relacionadas por un enantiomorfismo o congruencia se denominan figuras equivalentes. Por conveniencia representemos a las figuras enantiomorfas, de fig.2.2, por un símbolo más sencillo, por P y P . Como una figura izquierda puede ser considerada como una clase de repetición de la correspondiente figura derecha, entonces: ¿Qué operaciones geométricas son necesarias para transformar una figura enantiomorfa a una congruente? Para contestar, apoyémonos en las fig.2.3a, 3b, 3c, y 3d, en las que podrá notar que no basta con una traslación y una rotación, es necesario aplicar una nueva operación denominada reflexión.

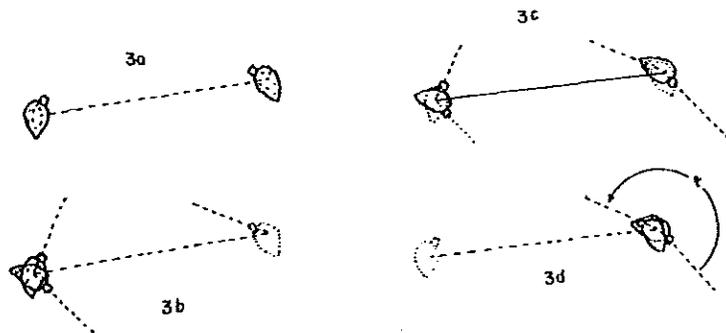


Fig.2.3. Repetición de un motivo enantiomorfo, mediante una traslación, rotación y reflexión.

Las operaciones geométricas de traslación, rotación y reflexión, son suficientes para transformar un objeto enantiomorfo bidimensional en un objeto congruente o viceversa.

Aparte de las tres operaciones mencionadas anteriormente existe una cuarta operación llamada inversión. Representemos a nuestros motivos xy , con la ayuda de sistemas de ejes coordenados, como se muestra en la fig.2.4. Donde la fig.2.4a, representa al nopal derecho, mientras que al invertir la dirección del eje X, resulta el sistema coordenado que representa a nuestro nopal izquierdo, fig.2.4b. Notándose que ningún movimiento en el sistema $X'Y$ coincide con alguno de XY .

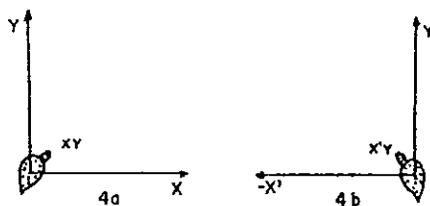


Fig.2.4. Representación de un motivo en dos sistemas coordenados, con ejes X y X' invertidos.

En un sistema coordenado bidimensional existen cuatro posibilidades de inversión de ejes coordenados, representados en fig.2.5a, 5b, 5c y 5d.

Siendo evidente que una inversión de X por X' es equivalente a una reflexión a través de Y, y la inversión de Y por Y' equivale a una reflexión respecto a X, mientras que una inversión tanto de X y Y a X' y Y' equivale a una rotación de 180° alrededor del origen. Concluyéndose, que la inversión de un eje coordenado genera figuras enantiomorfas, mientras la inversión de dos ejes coordenados crea figuras congruentes al ser girarlas 180° coincidirá con la figura original.

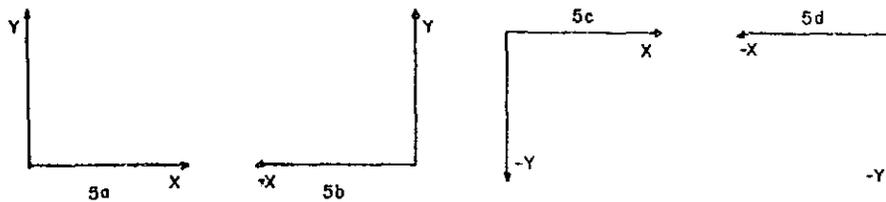


Fig.2.5. Inversiones posibles de ejes en un sistema coordenado bidimensional.

En tres dimensiones existen las posibilidades de invertir uno, dos o tres ejes. Hay 8 posibilidades de inversión, y son presentadas en fig.2.6.

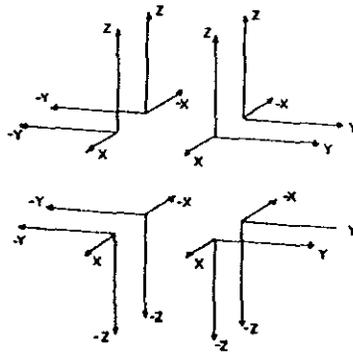


Fig.2.6. Inversión permitida, de ejes, en un sistema coordenado tridimensional.

Las implicaciones para estos caso son más complicadas, y sólo se presentará un esquema de ellas en la fig.2.7; b) una inversión de un eje, corresponde a una reflexión a través del plano formado por los otros dos ejes; c) una inversión de dos ejes, creará un

conjunto de nuevos sistemas coordenados, tales que al aplicarles un giro de 180° alrededor del eje no invertido, coinciden con el sistema XYZ original. d) una inversión de los tres ejes, equivale a una inversión de los tres ejes respecto al origen.

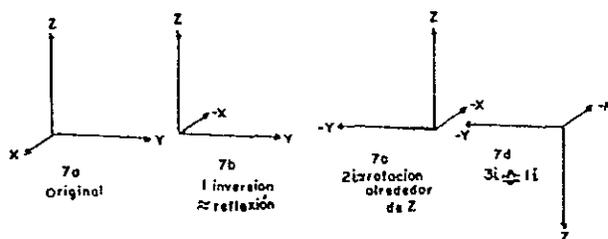


Fig. 2.7. Consecuencias originadas por la inversión de ejes, en un sistema coordenado tridimensional.

Mediante un giro de 180° respecto a eje Z, la fig.2.7c coincide con la 2.7a. Al girar 180° la fig.2.7d, respecto a X', se transforma en 2.7b. Por lo que, el conjunto de figuras congruentes constituidas por 2.7a y 2.7c, resultan enantiomorfas respecto al conjunto de figuras congruentes originadas por 2.7b y 2.7d. En tres dimensiones las relaciones de enantiomorfismos son establecidas por cualquier reflexión o por cualquier inversión.

2.4 Concepto de Operador.

Todo operador involucra un proceso, en el que, al actuar sobre un arreglo de motivos, uni-, bi-, o tridimensional no altera su diseño. Es decir a través de un operador se logra descubrir las simetrías que posee tal arreglo. ¿Como se logra este descubrimiento de simetrías? Tomemos nuestra símbolo ∞ , al aplicarle determinada clase de operadores se origina una clase especial de repetición. Iniciándose el proceso al actuar el operador sobre nuestro motivo inicial, el cual será transformado en una segunda figura, la que a su vez se transformará en una

tercer figura al aplicarle el mismo operador; por consiguiente, esta tercer figura engendrará una cuarta y así sucesivamente.

En Cristalografía, los operadores más comunes, son los operadores de traslación τ , de rotación $R\alpha$, de reflexión o espejo m , de inversión i , y así como las combinaciones de ellos. En la fig.2.8a se muestran una repetición periódica, causadas por una rotación, en 2.8b por una reflexión, en 2.8c la originada por la combinación de una traslación y una rotación.

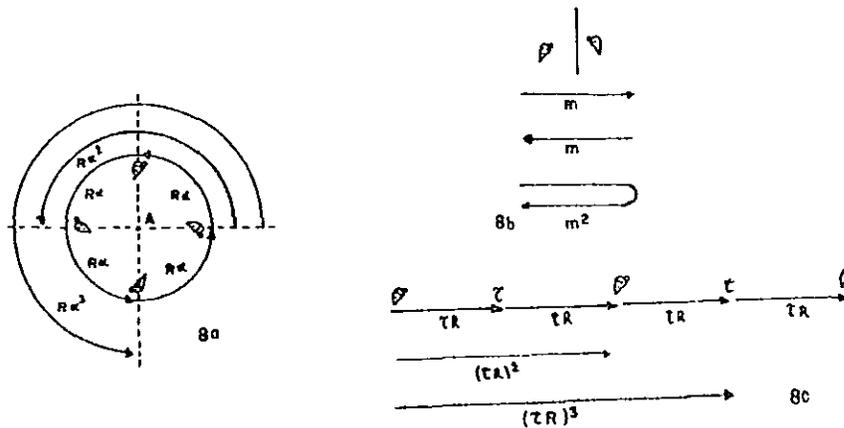


Fig. 2.8. Representación de operaciones periódicas: a) Rotación α b) Reflexión m y c) tranlación seguida de una rotación.

Consideremos las figuras anteriores, en ella se nota que todo motivo está relacionado con su motivo vecino por el operador $A = \tau$, $A = R\alpha$, $A = m$ y $A = \tau.m$; respecto a su segundo vecino, el operador de relación es A^2 , el tercer por $A.A.A = A^3$, etc. Para generar al primer vecino basta con una aplicación de A , para el segundo dos veces,....para el n-ésimo vecino n veces. Todo arreglo es originado por el conjunto de operaciones $A, A^2, A^3, A^4, \dots, A^n$, si a este conjunto se le agrega el operador identidad E , es decir, el operador que deja tal como es la figura inicial, tendremos el conjunto E, A, A^2, A^3, \dots , denominado grupo, a partir de él se genera el conjunto total de repetición. Matemáticamente la palabra grupo implica una teoría de grupos, cuyo tratamiento sale del objetivo de esta tesis.

Como todo cristal es un arreglo ordenado de átomos, se concluye que a partir de la teoría de repeticiones, se determinan las propiedades geométricas de él.

2.5 Red Puntual.

Como todo cristal se origina cuando la agregación de átomos se hace de tal forma que su arreglo es periódicamente traslacional. A partir de una porción mínima de materia (motivo), se puede originar por la aplicación de traslaciones periódicas tridimensionales.

Consideremos un caso imaginario, supongamos que tenemos un cristal unidimensional originado por la agregación de  , fig.2.9a, nótese que si elegimos cualquier  , y le aplicamos la traslación t_1 , podremos generar completamente un cristal unidimensional. Si ahora se considera, que la agregación se realiza en un plano. Para generar al cristal bidimensional es necesario aplicar al  , un par de traslaciones independientes no colineales t_1 y t_2 , ver fig.2.9b. Para finalmente concluir, para generar a nuestro cristal tridimensional es necesario agregar a las traslaciones t_1 y t_2 una tercera t_3 perpendicular a ellas, ver fig.2.9c.

Con la finalidad de simplificar el proceso anterior, y visualizar más fácilmente las características internas del cristal (simetrías), se creó el concepto de red puntual. Es originada al asociar a cada motivo un punto, por lo que, ahora se tendrán arreglos lineales, redes planas y redes tridimensionales. Es importante mencionar, dado que un punto es matemáticamente de dimensión infinitesimal en el espacio entonces la red puntual es una abstracción.

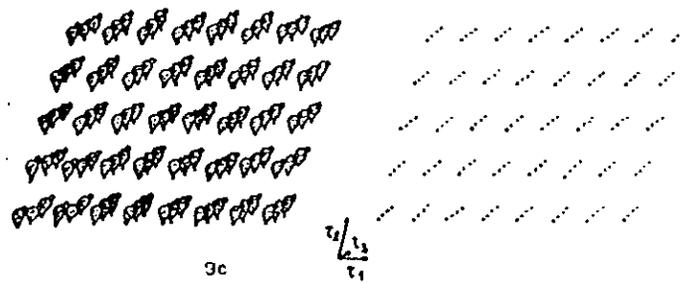
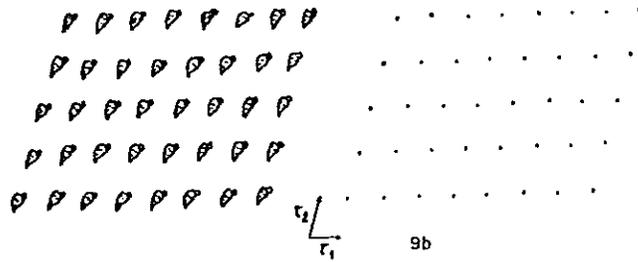
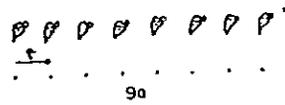


Fig. 2.9. Redes puntuales, a) uni-, b) bi- y c) tridimensionales.

2.6 Simetrías rotacionales básicas en un cristal.

Existen básicamente dos tipos de repeticiones rotacionales en un cristal, las rotaciones propias y las impropias.

2.6.1 Rotaciones propias.

La operación de rotación es ejemplificada de una manera sencilla por fig.2.10, en ellas, se considera un eje de giro que pasa por el centro de un círculo imaginario, sobre el que se repite el , a intervalos dados por el ángulo de giro ϕ .

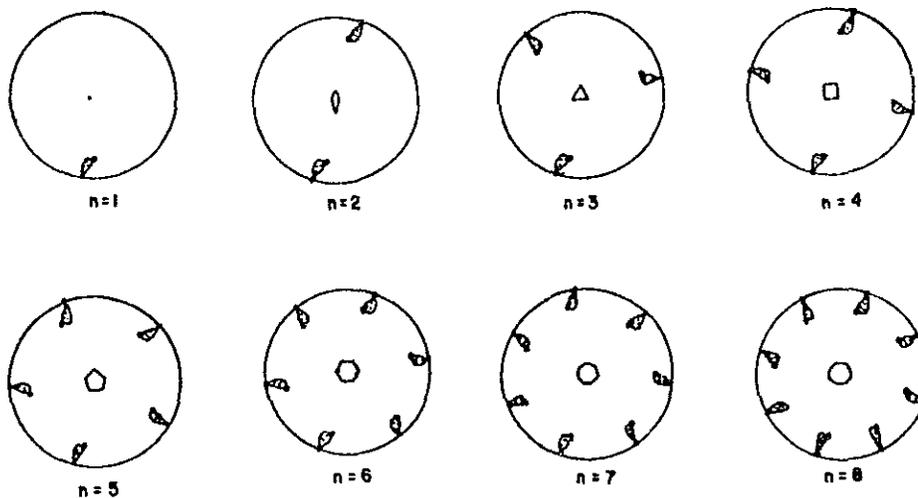


Fig. 2.10 Repeticiones propias, causadas por ejes propios de rotación de orden n .

Denominándose a este tipo de rotaciones propias, debido a que todo objeto congruente lo repite en otro objeto congruente. Comúnmente al ángulo ϕ se le llama el giro del eje, y al número de rotaciones sucesivas requeridas para que el objeto regrese a su posición original se denomina el orden del eje. Afirmandose, el patrón de repetición será periódico después de un número finito de n rotaciones si ϕ es submúltiplo entero de una vuelta completa, es

decir:

$$\phi = 360^\circ / n \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Las repeticiones de un punto por algunas de las rotaciones propias se ilustra en la fig.2.10; en ellas se podrá observar, que el orden del eje de giro puede ser de 1-orden, de 2-orden, ..., n-orden, pero por razones presentadas más adelante, en Cristalografía sólo pueden existir 5 tipos de ejes de rotación.

2.6.2 Rotaciones impropias.

Denominadas así, porque todo objeto enantiomorfo lo repite en objeto congruente, y viceversa. Además esta operación es el resultado de combinar una rotación con una inversión o una rotación con una reflexión. Denominándose a la primera rotoinversión, y a la segunda rotoreflexión; a sus ejes de simetría se les denominará ejes de rotoreflexión y ejes de rotoinversión. Denotándose a los primeros como $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \dots, \bar{n}$, y a los siguientes $\tilde{1}, \tilde{2}, \tilde{3}, \tilde{4}, \dots, \tilde{n}$. Para ilustrar estas dos operaciones se presenta los ejemplos siguientes: Consideremos una vista perspectiva de $\tilde{2}$ y $\bar{2}$, fig.2.11a, 11b.

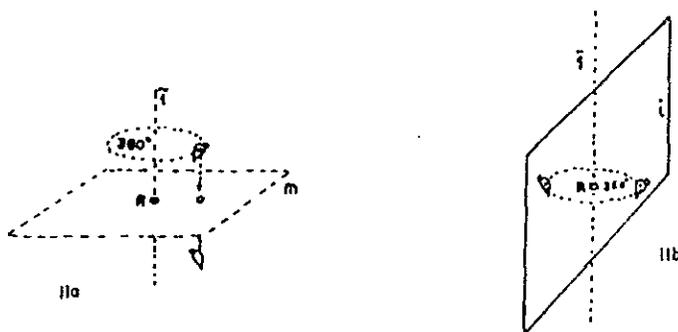


Fig. 2.11. Visualización de las operaciones impropias de :
a) rotoreflexión y b) rotoinversión.

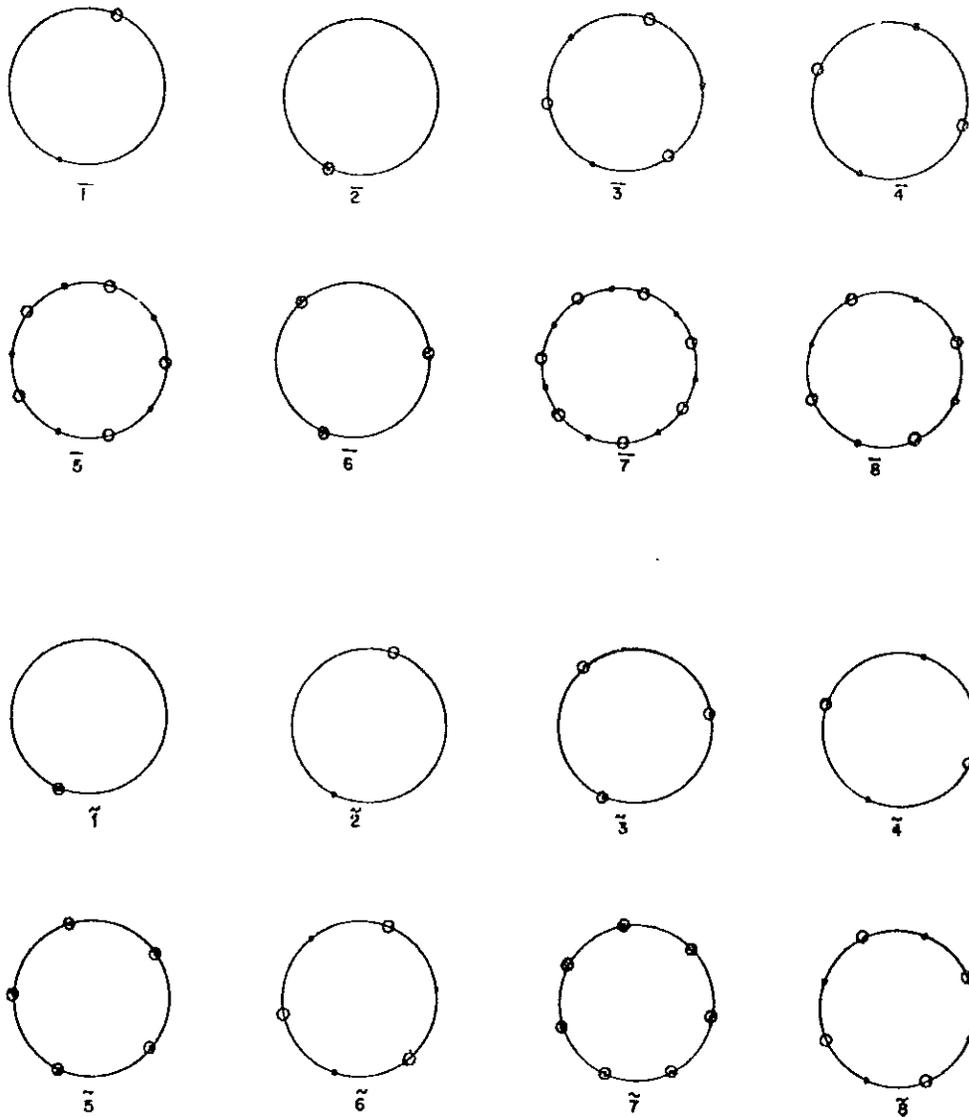


Fig.2.12. Repeticiones causadas por: a) una \tilde{n} y b) una \bar{n} . Los círculos llenos representan puntos sobre el plano del papel, y los círculos huecos, puntos abajo de dicho plano.

La operación de rotoreflexión se aplica en dos partes, primero se rota imaginariamente un ángulo α , para después, reflejar a través de un plano imaginario (espejo), colocado perpendicularmente al eje de rotación imaginario. Para la rotoinversión, primeramente se gira imaginariamente α grados, para posteriormente invertir perpendicularmente, al objeto rotado. Siguiendo lo anterior, se presentan los ejes de rotación impropios en la fig.2.12.

Notándose de ellos, un objeto inicial derecho es repetido en un izquierdo, a derecho, izquierdo, etc; de tal forma que los objetos vecinos son enantiomorfos, y los alternos congruentes.

2.6.3 Equivalencia de las rotaciones impropias con otros elementos de simetría.

Los ejes de rotación impropios presentan, entre ellos, relaciones interesantes. Algunos ejes son únicos, mientras otros son descompuestos en otros elementos de simetría. Ello depende de la paridad o imparidad del orden de simetría n y $n/2$. Con base en la fig.2.12, se explican los casos resultantes.

a) Si n impar, $n = 4N + 1$, con N entero.

i) Para \bar{n} .

Para que un motivo inicial sea repetido idénticamente, mediante una rotoreflexión \bar{n} , es necesario aplicarla sucesivamente, hasta completar un ciclo de 4π . Si solamente consideramos la aplicación de \bar{n} hasta 2π , nuestro motivo resultante será enantiomorfo. Por lo que, \bar{n} se puede visualizar como una rotación pura seguida de una reflexión, indicándose lo anterior:

$$\bar{n} = n / m$$

ii) Para \bar{n} .

Para todo motivo enantiomorfo en \bar{n} (ver fig.2.13a), le corresponde a su lado opuesto un objeto también enantiomorfo para

\bar{n} (ver fig.2.13b). Así que:

$$\bar{\bar{n}} = n.i$$

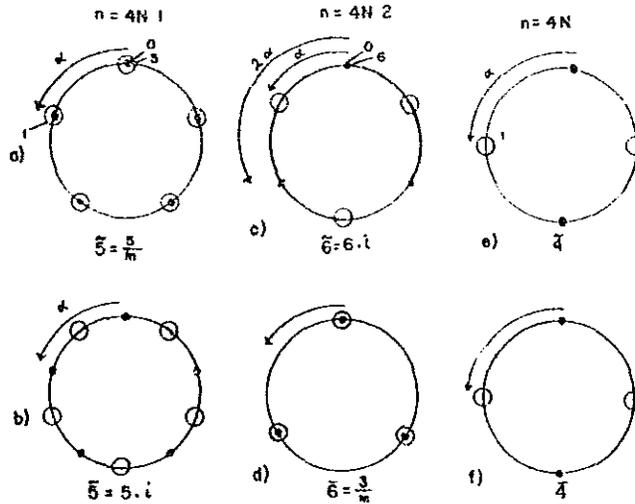


Fig. 2.13. Descomposición de ejes impropios de rotación, \bar{n} y $\bar{\bar{n}}$, y sus equivalencias.

b) Si $n = 4N + 2$, $n / 2$ par.

Al ser n par, si aplicamos una operación sucesiva de \bar{n} a un motivo inicial, hasta completar un ciclo de repetición 2π , entonces se obtiene nuestro motivo inicial. De fig.2.13c, se observa, los objeto enantiomorfo generado por \bar{n} , están separados por un ángulo α ; mientras los congruentes por 2α , de tal forma, que estos últimos están relacionados por una rotación pura de $n/2$. Como $n/2$ es impar, al aplicar \bar{n} se obtiene un objeto enantiomorfo; como todo objeto tiene a su lado opuesto un objeto enantiomorfo, entonces:

$$\bar{n} = \frac{n}{2} i$$

Una roto-reflexión es igual a una rotación pura de orden $n/2$, combinada con una inversión i .

De lo anterior se deduce, \bar{n} tiene un espejo m cuando \bar{n} tiene una inversión, y viceversa (ver fig.13.2d), entonces:

$$\bar{\bar{n}} = \frac{n / 2}{m}$$

c) Si $n = 4N$, $n / 2$ par.

Si $n = 4, 8, 12, 16$, etc, todo motivo congruente se repetirá a intervalos de π , fig.13.2e, 13.2f, es decir:

$$\alpha = \frac{2\pi}{n} = \frac{2\pi}{4N} \rightarrow 2N\alpha = \pi$$

Como $2N$ es par, entonces, el objeto repetido en π es congruente, así como en $2\pi, 3\pi, 4\pi$, etc; por lo que \bar{n} y $\bar{\bar{n}}$ no pueden ser descompuestos en otros elementos de simetría.

Al aplicar los resultados anteriores a diferentes ordenes de simetría, se llega a la tabla I, en ella se resumen las correspondencias entre los ejes de rotoflexión y rotoinversión.

$n = 4N + 1$	$n = 4N + 2$	$n = 4N + 3$	$n = 4N$
$1 = 1.i = 2$	$2 = \frac{1}{m} = 1$	$3 = 3.i = 6$	$4 = 4$
$5 = 5.i = 10$	$6 = \frac{3}{m} = 3$	$7 = 7.i = 14$	$8 = 8$
$9 = 9.i = 18$	$10 = \frac{5}{m} = 5$	$11 = 11.i = 22$	$12 = 12$
$13 = 13.i = 26$	$14 = \frac{7}{m} = 7$	$15 = 15.i = 30$	$16 = 16$

Tabla I. Equivalencia entre \bar{n} y $\bar{\bar{n}}$.

2.7 Restricción en simetrías rotacionales.

Al trasladar los resultados de simetrías rotacionales, obtenidos anteriormente, a una red cristalina; sufrirán fuertes limitaciones. Cuando se origine una repetición causada por una rotación y una traslación, el ángulo de giro α se verá obligado a tomar determinados valores.

Para obtener los valores a los que será limitado α , consideremos una repetición originada por una rotación de orden n y una traslación τ . En particular tomemos el caso más sencillo, un eje de orden 4 interaccionando con una traslación τ , ver fig.2.14a.

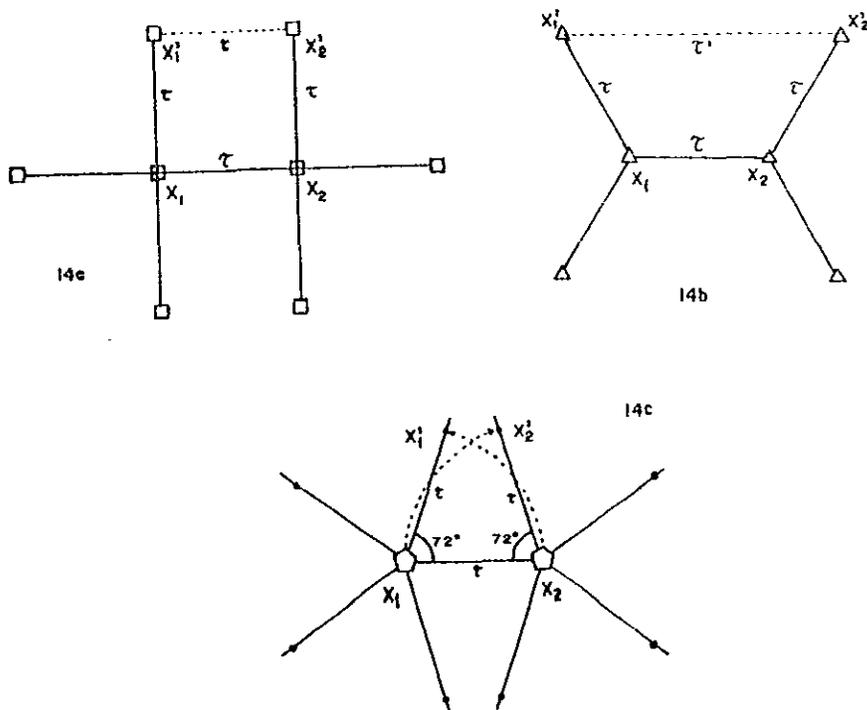


Fig. 2.14. Representación de la operación de traslación mas una rotación para: a) ejes de 4-, b) 3- y c) 5-orden.

Partamos del eje de cuarto orden, X_1 , al aplicarle una rotación de $\alpha = 2\pi$, y una traslación τ , perpendicular al giro, se genera un nuevo eje, X_2 , el que, resulta ser un eje perpendicular y equivalente a X_1 . Si a ambos ejes les aplicamos una rotación de $\pi/2$, y la misma τ , crearán los ejes X_1' y X_2' . Notaremos que la traslación τ' que nos permite ir de X_1' a X_2' , es igual a la traslación τ . Para un eje de cuarto orden, se cumple que $\tau = \tau'$.

¿Que pasará con un eje de orden diferente? Siguiendo una metodología similar, para un eje de tercer orden, fig.14.2b, se llega a que $\tau' = 2\tau$; mientras que para un de 5-orden, fig.2.14c, no es posible encontrar una τ' , que sea un múltiplo entero de la traslación inicial τ .

Ahora encontremos los valores de α , para los que, se cumpla que

$\tau' = z\tau$, donde z es un entero. Basados en fig.2.15,

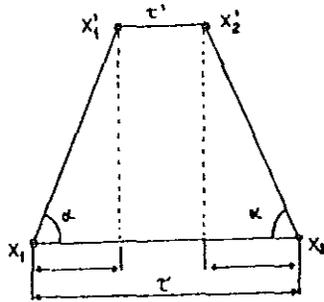


Fig.2.15. Esquema usado, para determinar los ejes de rotación permitidos en cristalografía.

encontramos que τ , la podemos expresar como:

$$\tau' = \tau - 2x \quad \text{donde } x = \tau \cos \alpha$$

por lo que,

$$z\tau = \tau - 2\tau \cos \alpha \quad \text{ec.2.1.}$$

y

$$2\cos \alpha = 1 - z \quad \text{ec.2.2.}$$

Como z es entero entonces $1 - z$ también lo es, digamos Z , por lo tanto, la ec.2.2, se transforma;

$$\cos \alpha = Z / 2 \quad \text{ec.2.3.}$$

De ec.2.3, se deduce que α es restringido a valores, para los cuales, la función coseno es un semientero. Los valores permitidos, y sus correspondientes valores de α , n y τ' , se muestran en tabla II.

Se concluye, debido a una rotación traslacional periódica, el cristal solamente puede tener ejes de 1, 2, 3, 4 y 5-orden. por ello, las rotaciones impropias se ven reducidas a $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{5}$ y $\bar{6}$.

M	$\cos \alpha$	α	$n = \frac{2\pi}{\alpha}$	$\tau' = \tau - 2\tau \cos \alpha$
- 3	$- 1 \frac{1}{2}$	---	---	---
- 2	- 1	π	2	3τ
- 1	$- \frac{1}{2}$	$\frac{2\pi}{3}$	3	2τ
0	0	$\frac{\pi}{2}$	4	τ
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{\pi}{3}$	6	0
2	1	0	∞ 1	$-\tau$
3	$1 \frac{1}{2}$	---	---	---

Tabla II. Ejes Cristalográficos permisibles.

2.8 Construcción de Euler, para el producto de dos simetrías rotacionales.

Consideremos dos rotaciones cualesquiera, tales que, cada una gira alrededor de su respectivo eje, ver fig.2.16a, donde el par de ejes se interceptan en un punto 0. Por lo general, este par de rotaciones dan lugar a una tercer rotación, cuyo efecto es

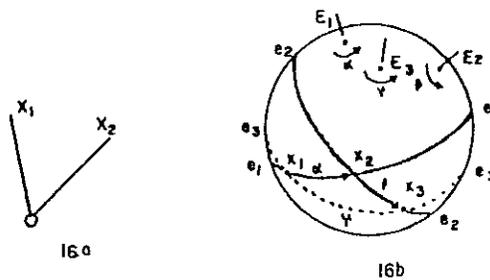


Fig.2.16. a) Rotación de dos ejes intersectados en un punto 0.
b) Rotación resultante de combinar las rotaciones; α alrededor del eje E_1 y β alrededor de E_2 .

equivalente a las dos primeras. Para ejemplificar lo anterior, consideremos la fig.2.16b, se representa una esfera fija con un par de ejes de rotación, los cuales, se interceptan en el centro de ella y además cortan su superficie en los puntos E_1 y E_2 .

Representemos al ecuador del eje E_1 , por $e_1e'_1$, y al de E_2 por $e_2e'_2$. Tomemos un punto x_1 , por conveniencia lo consideramos justo en el ecuador de E_1 ; al aplicar un giro α a E_1 , el punto en x_1 se verá trasladado una arc α , x_2 , de tal forma que esta nueva posición se encuentre en el ecuador de eje E_2 ; para que finalmente al aplicar una rotación β a E_2 , se pase de x_2 a x_3 . Pero notará que x_1 y x_3 forman un ecuador $e_3e'_3$ perteneciente a un eje E_3 . Siendo obvio que el movimiento de x_1 a x_3 puede ser realizado por un giro γ alrededor de eje E_3 .

Se concluye que la combinación de dos rotaciones $A\alpha$ y $B\beta$ es equivalente a una sola rotación $C\gamma$, es decir:

$$A\alpha.B\beta = C\gamma \quad \text{ec.2.4.}$$

La metodología anterior presenta un inconveniente; pierde sentido al considerar el caso de ejes de 2-orden. Surge la necesidad de crear un nuevo método: el de Euler. Consiste en tomar un par de rotaciones, $A\alpha$ y $B\beta$, aplicadas alrededor de los ejes, A y B, los cuales, mueven puntos superficiales de una esfera de centro O. La representación gráfica de estos movimientos se muestran en figura siguiente.

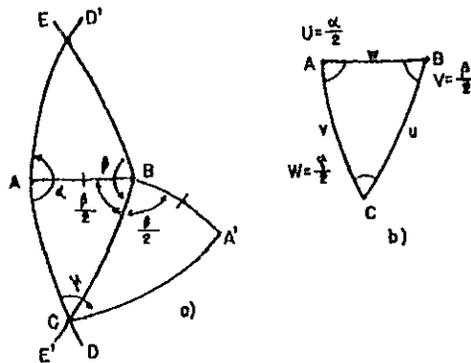


Fig. 2.17a, 17b. Esquema de construcción de Euler.

La clave de la construcción está en considerar un par de rotaciones $A\alpha$ y $B\beta$, al aplicarlas a los ejes OA y OB, originan los arcos DD' y EE', ver fig. 2.17a, tales que: $D'AB = \alpha / 2$ y $E'BA = \beta / 2$. Si a la intersección de AD' y BE es C, y la de BE' y AD es C', notará la rotación $A\alpha$ lleva al punto C a C', en cambio la $B\beta$ retorna el C' a C, por ello, la operación $A\alpha.B\beta$ deja inalterado a C. Todo punto en la superficie que sea rotado por $A\alpha.B\beta$ puede ser rotado por un eje OC.

Para determinar esta rotación, consideremos el punto de intersección del eje OA con la superficie de la esfera, punto A. La rotación $A\alpha$ lo deja inmóvil, mientras $B\beta$, lo lleva a un punto A', cumpliéndose:

$$ABC = A'BC = \beta/2 \rightarrow AB = A'B$$

y por ello,

$$\Delta ABC = \Delta A'BC$$

si denominamos a $\angle ACA'$ como γ , entonces,

$$ABC = A'BC = \gamma/2$$

radica la importancia de esta construcción, en que $\gamma/2$ puede ser calculado fácilmente. Tomemos el triángulo esférico ΔABC , fig. 2.17b, y nombremos a $\alpha/2 = X$, $\beta/2 = Y$, $\gamma/2 = Z$, y sus arcos x , y , z . Aplicamos la ley de los cosenos:

$$\cos z = \cos X \cos Y + \sin X \sin Y \cos Z \quad \text{ec.2.5.}$$

Utilicemos las relaciones existentes entre el triángulo esférico XYZ, y el triángulo polar xyz.

$$x = 180^\circ - X \quad y = 180^\circ - Y \quad z = 180^\circ - Z \quad \text{ec.2.6.}$$

si sustituimos ecs.2.6 en ec.2.5,

$$\begin{aligned} \cos(180^\circ - Z) &= \cos(180^\circ - X)\cos(180^\circ - Y) + \\ &+ \sin(180^\circ - X)\sin(180^\circ - Y)\cos(180^\circ - Z) \end{aligned}$$

como

$$\cos(180^\circ - X_1) = -\cos X_1 \quad \text{y} \quad \sin(180^\circ - X_1) = -\sin X_1 \quad \text{ec.2.7.}$$

entonces,

$$\cos Z = -\cos X \cos Y + \sin X \sin Y \cos z$$

despejando $\cos z$,

$$\cos z = \frac{\cos Z + \cos X \cos Y}{\sin X \sin Y} \quad \text{ec.2.8.}$$

Como en Cristalografía sólo son permitidos ejes de rotación de orden 1, 2, 3, 4 y 6, los ángulos de intersección z se ven seriamente limitados a las posibles combinaciones de valores para X, Y, Z , ya que, no toda combinación da un valor propio de la función coseno. En tabla III se muestran las combinaciones permisibles, resultantes de sustituir en ec.2.8 los valores de los ejes 1, 2, 3, 4 y 6 orden.

En la tabla III se sigue una notación, tal que, el conjunto de tres números, primer columna, indican el orden de los ejes de rotación que intervienen en la operación. Por ejemplo la triada 224, indica la ejecución de dos rotaciones de 180° , equivalentes a una rotación de 90° . Además notará, que algunos valores de $\cos z$, se salen de su intervalo de validez. Es decir, para estos casos, no es posible encontrar una tercer rotación equivalente a dos rotaciones independientes.

CORBINACION	$\text{Cos } z = \frac{\text{Cos } Z + \text{Sen } X \text{ Sen } Y}{\text{Sen } X \text{ Sen } Y}$	$\text{Cos } z$	z
222	$\frac{0 + 0}{1}$	0	90°
223	$\frac{\text{Cos } Z + 0 \cdot 0}{1 \cdot 1}$	$\frac{1/2 + 0}{1}$	60°
224		$\frac{1/\sqrt{2} + 0}{1}$	45°
226		$\frac{\sqrt{3}/2 + 0}{1}$	30°
233		$\frac{1/2 + 0}{\sqrt{3}/2}$	$54^\circ 44'$
234	$\frac{\text{Cos } Z + 0 \cdot 1/2}{1 \cdot \sqrt{3}/2}$	$\frac{1/\sqrt{2} + 0}{\sqrt{3}/2}$	$35^\circ 16'$
236		$\frac{\sqrt{3}/2 + 0}{\sqrt{3}/2}$	0°
224	$\frac{\text{Cos } Z + 0 \cdot 1/\sqrt{2}}{1 \cdot 1/\sqrt{2}}$	$\frac{1/\sqrt{2} + 0}{1/\sqrt{2}}$	0°
246		$\frac{\sqrt{3}/2 + 0}{1/\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{6}}{3} > 1$
226	$\frac{\text{Cos } Z + 0 \cdot \sqrt{3}/2}{1 \cdot 1/2}$	$\frac{\sqrt{3}/2 + 0}{1/2}$	$\sqrt{3} > 1$
333		$\frac{1/2 + 1/4}{3/4}$	90°
334	$\frac{\text{Cos } Z + 1/2 \cdot 1/2}{\sqrt{3}/2 \cdot \sqrt{3}/2}$	$\frac{1/\sqrt{2} + 1/4}{3/4}$	$\frac{2\sqrt{2}+1}{3} > 1$
366		$\frac{\sqrt{3}/2 + 1/4}{3/4}$	$\frac{2\sqrt{3}+1}{3} > 1$
344	$\frac{\text{Cos } Z + 1/2 \cdot 1/\sqrt{2}}{\sqrt{3}/2 \cdot 1/\sqrt{2}}$	$\frac{1/\sqrt{2} + 1/2\sqrt{2}}{\sqrt{3}/2\sqrt{2}}$	$\frac{3}{\sqrt{3}} > 1$
346		$\frac{\sqrt{3}/2 + 1/2\sqrt{2}}{\sqrt{3}/2\sqrt{2}}$	$\frac{\sqrt{6} + 1}{\sqrt{3}} > 1$
366	$\frac{\text{Cos } Z + 1/2 \cdot \sqrt{3}/2}{\sqrt{3}/2 \cdot 1/2}$	$\frac{\sqrt{3}/2 + 1/2 \cdot \sqrt{3}/2}{1/2 \cdot \sqrt{3}/2}$	$\frac{1+1/2}{1/2} = 3$
444	$\frac{\text{Cos } Z + 1/\sqrt{2} \cdot 1/\sqrt{2}}{1/\sqrt{2} \cdot 1/\sqrt{2}}$	$\frac{1/\sqrt{2} + 1/2}{1/2}$	$\frac{2}{\sqrt{2}} + 1 > 1$
446		$\frac{\sqrt{3}/2 + 1/2}{1/2}$	$\sqrt{3} + 1 > 1$
466	$\frac{\text{Cos } Z + 1/\sqrt{2} \cdot \sqrt{3}/2}{1/\sqrt{2} \cdot 1/2}$	$\frac{\sqrt{3}/2 + 1/\sqrt{2} \cdot \sqrt{3}/2}{1/\sqrt{2} \cdot 1/2}$	$\sqrt{3}(\sqrt{2}-1) > 1$
666	$\frac{\text{Cos } Z + \sqrt{3}/2 \cdot \sqrt{3}/2}{1/2 \cdot 1/2}$	$\frac{\sqrt{3}/2 + \sqrt{3}/2 \cdot \sqrt{3}/2}{1/2 \cdot 1/2}$	$2\sqrt{3} + 3 > 1$

Tabla III. Cálculo de valores para el ángulo z bajo la construcción de Euler.

2.9 Clases Cristalinas.

A todas las simetrías permitidas en Cristalografía, que involucran a un conjunto de ejes intersectados en un punto común, es llamado grupo puntual cristalográfico. De acuerdo a sus simetrías externas, todo cristal puede ser clasificado en 32 simetrías o 32 clases cristalinas.

Una forma práctica de derivar las 32 clases cristalinas, es considerar solamente ejes con simetría axial (rotoreflexión y rotoinversión), tomando en cuenta que toda rotoreflexión y rotoinversión (exceptuando $n = 4N$) pueden ser descompuestas en una rotación propia seguidas por una reflexión y un centro de inversión, respectivamente. Por ello, las clases cristalinas se describen a partir de los ejes de rotación propia, reflexiones e inversiones.

Antes de iniciar su descripción, es necesario entender las simetrías resultantes de la interacción de reflexiones e inversiones.

2.9.1 Operación de dos reflexiones m_1 y m_2 .

Consideremos dos espejos m_1 , y m_2 , perpendiculares al plano de la hoja, intersectándose en un punto O y formando un ángulo ϕ , ver fig.2.18.

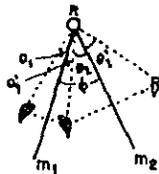


Fig.2.18. Combinación de dos espejos, m_1 y m_2 , intersectados en un punto, formando un ángulo ϕ .

Tomemos el motivo , al aplicarle m_1 y m_2 , tenemos:

m_1 lleva al  a  y m_2 pasa a  a .

Sean θ_1 , θ_1' , θ_2 y θ_2' los ángulos formados en el proceso de reflexión de los dos espejos, entonces:

$$\theta_1 = \theta_1' \quad \text{y} \quad \theta_2 = \theta_2'$$

así que,

$$\theta_1' + \theta_2 = \phi$$

por ello,

$$2\theta_1 + 2\theta_2 = \phi \quad \text{ec.2.9.}$$

Por lo tanto, dos espejos a un ángulo ϕ son equivalentes a una rotación 2ϕ , es decir:

$$\phi = m_1.m_2 = R_{2\phi} \quad \text{ec.2.10.}$$

Si consideramos un eje que pasa por el punto cuya simetría rotacional es de período α , tal que $\alpha = 2\mu$, entonces:

$$m_1.m_2 = R_\alpha \quad \text{ec.2.11.}$$

donde el ángulo formado por m_1 y m_2 es $\alpha / 2$. Las operaciones m_1 , m_2 y R_α están relacionadas, de tal forma, que al aplicar dos cualesquiera, equivalen a la tercera restante, es decir:

$$R_\alpha.m_2 = m_{1,\alpha/2} \quad \text{ec.2.12.}$$

Al aplicar m_1 seguido de una m_2 y una rotación en sentido inverso $R-\alpha$, dejan inalterado al objeto, es decir.

$$m_1.m_2.R-\alpha = 1 \quad \text{ec.2.13.}$$

2.9.2 Tres reflexiones.

Elijamos dos pares de espejos, fig.2.19a, el primer par constituido por m_1 y m_2 , intersectados en un punto A y formando un ángulo $\alpha/2$; el segundo par por m_3 y m_4 , intersectados en el punto B y constituyendo un ángulo $\beta/2$. Como el efecto del par de espejos es independiente de la orientación de ellos, hagamos coincidir m_2 y m_3 , acoplando los cuatro espejos como se indica en fig.2.19b.

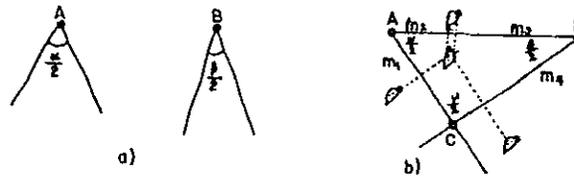


Fig.2.19. a) Par de espejos intersectados , b) Demostración de la construcción de Euler, mediante la intersección de tres espejos.

Notará que los efectos causados por m_2 y m_3 , se contrarrestan y además, el efecto total causado por $m_1.m_2.m_3.m_4$, es equivalente al provocado por $m_1.m_4$, los cuales, se intersectan en un punto C, formando un ángulo de $\gamma / 2$, por ello:

$$(m_1.m_2).(m_3.m_4) = m_1.m_4 \quad \text{ec.2.13.}$$

Como se demostró en sección anterior, el efecto de dos espejos equivale a una rotación, es decir,

$$(m_1.m_2) = A\alpha, \quad (m_3.m_4) = B\beta \quad \text{y} \quad (m_1.m_4) = C\gamma$$

la ec.2.13, se transforma en:

$$A\alpha \cdot B\beta = C\gamma$$

o

$$A\alpha \cdot B\beta \cdot C\gamma = 1 \quad \text{ec.2.14.}$$

es el resultado obtenido por la construcción de Euler.

2.9.3 Reflexión e inversión.

Sea m un espejo que posee un centro de inversión i , tal como se representa en fig.2.20. Al aplicar m sobre el motivo ① , lo lleva a ② , mientras que i lleva el ① a ③ . Lo que equivale a aplicar una rotación de 2-orden alrededor de un eje R , es decir:

$$m \cdot i = R\pi \quad \text{o} \quad m \cdot i \cdot R^{-\pi} = 1 \quad \text{ec.2.15.}$$

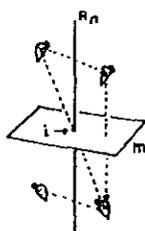


Fig.2.20. Combinación de una reflexión y una inversión.

2.10 Derivación de las Clases Cristalinas.

Antes de bosquejar la derivación de las 32 clases cristalinas es necesario establecer ciertos conceptos para ello.

2.10.1) Operadores de primera y segunda clase.

Al operador que repite a todo motivo en un motivo congruente, es llamado operador de primera clase; y a los transformadores en objetos enantiomorfos, operadores de segunda clase. Entre los primeros se encuentran, las 11 operaciones de rotación, las traslaciones, traslaciones-rotaciones, y en los segundos las reflexiones, inversiones, rotoreflexiones, rotoinversiones y las traslaciones-reflexiones.

2.10.2) Notación de Schoenflies.

En la representación de los diferentes grupos de simetrías, es usada la simbología de Schoenflies, la cual, define los grupos siguientes:

a) Grupos Cíclicos: Es aquel, que contiene solamente una operación (incluyendo sus potencias), este grupo es simbolizado por C_n , donde n indica el orden de la rotación. Por ello, los grupos cristalográficos cíclicos son: las rotaciones que involucran sólo a una rotación, es decir, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 .

b) Grupos No-Cíclicos: Estos grupos poseen más de un eje de simetría, y son divididos en dos categorías:

i) Grupos Diédricos (D_n): Constituido por los grupos resultantes de combinar un conjunto de ejes rotacionales de 2-orden, a ángulo recto, con ejes principales de n -orden.

ii) Grupos Octaédrales (O) y Grupos Tetraédrales (T): Formados por un conjunto de ejes rotacionales, orientados en las direcciones del cubo, correspondientes al 432, y al 332, respectivamente. Por ello, las 11 operaciones de primera clase se representan como C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , D_2 , D_3 , D_4 , D_6 , O y T.

Como todos los grupos de segunda clase son obtenidos a partir de los grupos anteriores, a excepción de un grupo, al agregarles un centro de inversión o un plano de reflexión. La notación de Schoenflies para ellos es: la existencia de una inversión es simbolizada por i y se escribe como subíndice, mientras la existencia de un espejo "vertical" al eje de simetría principal, se anota como una v , la de un espejo "horizontal" con una h , y la de una "diagonal" con una d . Además de la notación de Schoenflies existe la notación internacional, ambas notaciones son presentadas en la tabla IV, donde se muestran las 32 clases cristalinas.

En el primer renglón se muestran los 11 grupos axiales de primera clase, y en los renglones restantes se representan los grupos resultantes de aplicar operaciones de segunda clase a los 11 anteriores.

En el segundo renglón, se muestra un solo grupo, el S_4 , corresponde a una rotoinversión $\bar{4}$, es la única operación que no

puede ser originada, al agregar inversiones o espejos al eje de rotación de primera clase.

En el tercero, se enlistan los resultantes de adicionar un espejo (v , h , y d), o una inversión i , al grupo C_n .

Al agregar un espejo h al eje axial C_n , se origina el C_{nh} , (para $n = 1$, C_{1h} se representa como C_s). Si n es par, por ec.2.15; C_{nh} equivale a una inversión par; si n impar, C_{nh} no tiene centros de inversión entonces el grupo C_{ni} es una nueva simetría, es decir C_{n1} y C_{n3} . Finalmente al agregar un espejo vertical el grupo formado es C_{nv} , en este caso, si el plano espejo contiene a un eje axial de n -orden existirá un conjunto de n planos separados a un ángulo α . Por ec.2.12 se deduce, para poder combinar una rotación α con la reflexión es necesario considerar un segundo espejo, colocado a $\alpha/2$ del primer espejo. Como consecuencia, se tiene; entre cada par de espejos se intercalará un conjunto adicional de ellos. Existe un caso particular, en el que, la parte posterior del espejo original coincide con la frontal del espejo intercalado, por ello, en notación internacional el grupo C_{3v} es representado como $3m$ y no por $3mm$.

En el último renglón se muestran los grupos resultantes de adicionar a D_n , T y O , operaciones de segunda clase. Al agregar un espejo h , se crean D_{nh} , T_h y O_h ; conforme a ec.2.12, la combinación de un espejo h con un eje de 2-orden requiere un segundo espejo colocado a $\pi/2$ del espejo inicial, lo cual, equivale a un espejo vertical. Por ello los grupos D_{nv} , T_v y O_v , son equivalentes a D_{nh} , T_h y O_h . De ec.2.15, se deduce que los grupos anteriores, para n par, tienen un centro de inversión; cuando n es impar, existe un solo caso, D_{3h} , en él no existe centro de inversión, al agregarlo se crea el grupo D_{3i} , y resulta ser equivalente a D_{3d} .

La agregación de un espejo "diagonal" (d), o planos "verticales" entre un par de eje de 2-orden, en los grupos D_n y T , dan lugar a los D_{2d} , D_{3d} y T_d . Un plano diagonal entre un par de ejes de 2-orden del grupo O es equivalente al grupo O_h .

En fig.2.21, es presentada la proyección ortográfica de los 32 grupos puntuales cristalográficos.

GRUPO	CLASE	SÍMBOLO INTERNACIONAL	GRUPO	CLASE	SÍMBOLO INTERNACIONAL	
C _n	C ₁	1	D _n y CUBICO	D ₂	222	
	C ₂	2		D ₃	32	
	C ₃	3		D ₄	422	
	C ₄	4		D ₆	622	
	C ₆	5		T	332	
	O		O	432		
S _n	S ₄	4				
C _{nh}	C _s	m	C _{ni}	⁽¹⁾ C ₁	$\bar{1}$	
	⁽¹⁾ C _{2h}	2/m				
	⁽¹⁾ C _{3h}	3/m = $\bar{6}$			⁽¹⁾ C _{3i}	$\bar{3}$
	⁽¹⁾ C _{4h}	4/m				
	⁽¹⁾ C _{6h}	6/m				
C _{nv}	C _{2v}	2mm				
	C _{3v}	3m				
	C _{4v}	4mm				
	C _{6v}	6mm				
D _{nh} y CUBICO	⁽¹⁾ D _{2h}	2/m 2/m 2/m	D _{nd} y CUBICO	D _{2d}	$\bar{4}$ 2 m	
	D _{3h}	$\bar{6}m2$		⁽¹⁾ D _{3d}	$\bar{3}$ 2/m	
	⁽¹⁾ D _{4h}	4/m 2/m 2/m				
	⁽¹⁾ D _{6h}	6/m 2/m 2/m				
	⁽¹⁾ T _h	2/m $\bar{3}$		T _d	$\bar{4}$ 3 m	
	⁽¹⁾ O _h	4/m $\bar{3}$ 2/m				

Tabla IV. Las 32 Clases Cristalográficas.

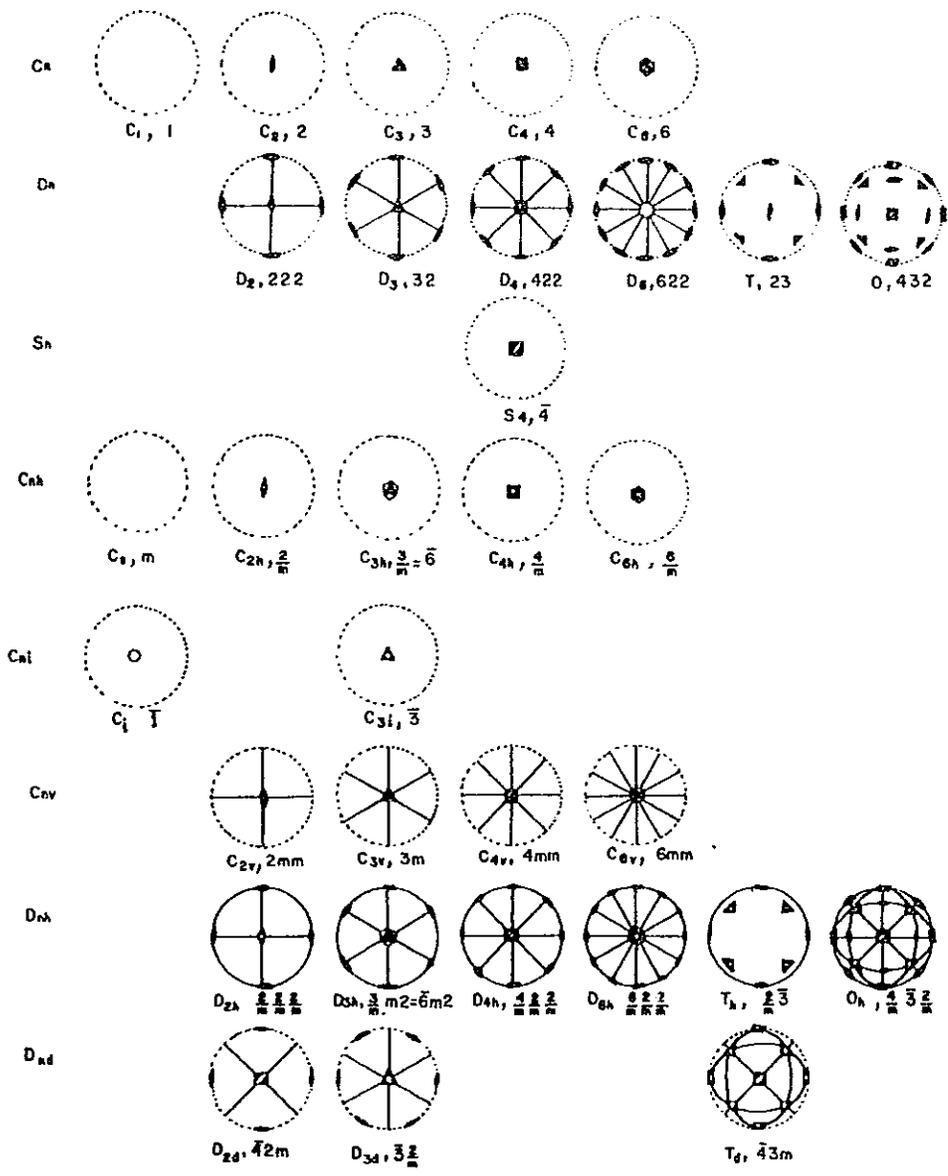


Fig.2.21. Representación ortográfica de las 32 clases cristalinias.

2.11 Redes puntuales bidimensionales.

Al considerar además de las operaciones de rotación, reflexión e inversión, la operación de translación, se genera una nueva clase más general de repetición. La repetición de un objeto a través de una rotación mas una translación crea un patrón más complejo, debido a que los grupos de repetición que involucran traslaciones al interacción sobre un punto, no lo dejan idéntico, es decir, se cumple:

$$A\alpha.T \neq 1$$

Sin embargo este nuevo tipo de operaciones si dejan inalterado al espacio, originando los llamados grupos espaciales. Por ello es necesario conocer las formas de interacción de las rotaciones con traslaciones. Solamente se considerará un caso muy

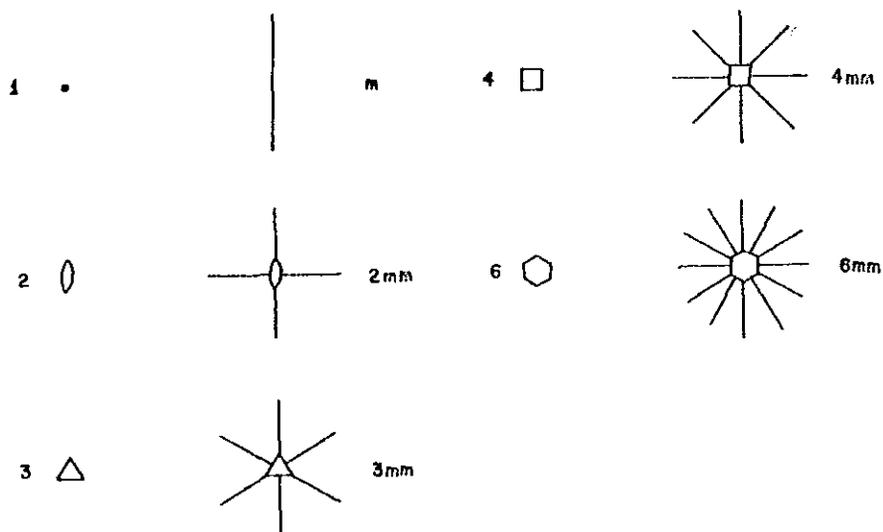


Fig.2.22. Los diez grupos puntuales bidimensionales, permitidos en Cristalografía.

específico de la combinación de una rotación con una traslación, la combinación de una τ con un eje de rotación que transforma a un plano en sí mismo, es decir, rotaciones perpendiculares y paralelas al plano.

En fig.2.22 se muestran las 10 simetrías cristalográficas en un plano, notándose que en ellas están incluidas 5 simetrías de segundo orden, debido al hecho, todo eje de rotación paralelo a un plano altera a los puntos del plano, de la misma forma como lo hace una reflexión de un espejo perpendicular al plano.

2.11.1 Combinación de un rotación con una traslación.

Apliquemos una rotación α , a través de un eje A, mas una traslación (τ) perpendicular al mismo eje A, fig.1.23. De esta figura se nota, $A\alpha$ lleva al punto P_1 localizado en una línea L_1 , a un punto P_2 de una línea L_2 , y al aplicar la translación τ perpendicular a A pasa de P_2 a un punto (P_3), localizado en línea L_3 . Es decir la operación $A\alpha.\tau$ pasa a P_1 a P_3 . Basándonos en la construcción de Euler, la operación $A\alpha.\tau$ es equivalente a aplicar

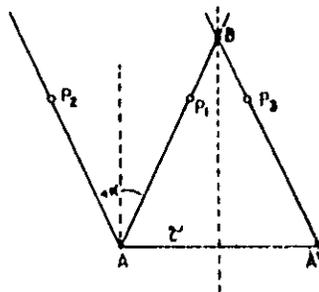


Fig. 2.23. Combinación de una rotación, $A\alpha$, con una traslación τ_{\perp} .

una rotación a través de un eje B, donde el ángulo de giro es igual α , es decir:

$$A\alpha.\tau_{\perp} = B\alpha \quad \text{ec.2.16.}$$

La operación de una rotación α alrededor de un eje A, seguida de una traslación τ perpendicular a A, equivale a una rotación α , pero ahora a través de un eje B situado en el bisector perpendicular de AA' y a una distancia de $\text{Cot } \alpha / 2$ del mismo AA'. El resultado anterior, nos permite obtener las diferentes combinaciones de los ejes de rotación (1, 2, 3, 4 y 6 orden), con las traslaciones de un red plana. Es suficiente considerar las traslaciones τ_1 , τ_2 y $\tau_1 + \tau_2$; para crear una red plana primitiva.

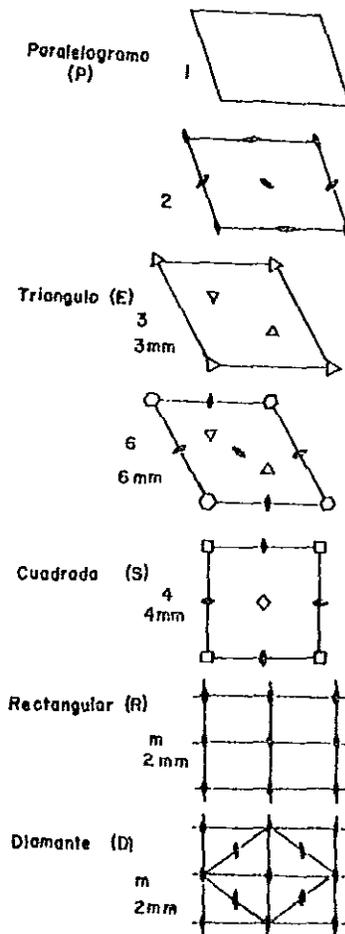


Fig.2.24. Los cinco tipos de redes bidimensionales.

Además si se considera que para n mayor que 2, la forma de una red plana con ejes de simetría de orden n es consistente con la correspondiente de un plano de reflexión, se obtiene que las redes planas, cristalográficamente posibles, son las mostradas en fig.2.24 .

Las redes planas rectangular y diamante, surgen de considerar la consistencia de una red plana con la simetría m o $2mm$, es decir para los casos $n = 1$ y $n = 2$. En la siguiente tabla V, se muestra las características propias de cada red plana.

ORDEN DEL EJE	Nº DE EJES EQUIVALENTES.	FRACCIONES DE τ_1, τ_2	FORMA DE LA RED	SIMBOLO	SIMETRÍA CONSISTENTE.
2	4	$00, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}$	PARALELOGRAMA	p	1, 2
3	3	$00, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$	ROMBO 120°	E	3, 3m
6	1	00			6, 6mm
4	2	$00, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	CUADRADA	S	4, 4mm
			RECTANGULO DIAMANTE	R D	m, 2mm

Tabla V. Características de las redes bidimensionales planas.

2.12 Redes tridimensionales o redes de Bravais.

Toda red tridimensional es generada mediante una repetición periódica traslacional de una red plana. Es decir, toda red tridimensional, cristalográficamente permitida, es originada por un "apilamiento" de redes bidimensionales, creando cada plano apilado un nivel; donde dos niveles vecinos están relacionados por una tercer translación τ_3 . La forma de apilamiento debe cumplir: el eje de n -orden debe ser normal a la red plana, e intersectarla en el punto donde se localiza él mismo. El plano con que se inicie el apilamiento se le llama nivel cero; el primer nivel es constituido

por una red plana idéntica a la del nivel cero, colocada en forma paralela a ésta. La posición relativa de ambos niveles, es establecida en términos de las componentes de τ_3 , las cuales, están en función de las coordenadas correspondientes a las translaciones τ_1 y τ_2 . Por ello, el desplazamiento entre el nivel

CLASE CRISTALINA	TIPO RED PLANA	τ_3	TIPO DE CELDA	NOMBRE DEL SISTEMA CRISTALINO	DESCRIPCION DEL SISTEMA COORDENADO
$1, \bar{1}$	P	X, Y, Z	1P	TRICLINICA	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
$2, m, \frac{2}{m}$	P	$0, 0, Z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, Z$	2P 2I	MONOCLINICO	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$
$2 \ 2 \ 2$ $m \ m \ m$ $\frac{2}{m} \ \frac{2}{m} \ \frac{2}{m}$	R R R D D	$0, 0, Z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, Z$ $\frac{2}{2}, \frac{2}{2}$ $0, \frac{1}{2}, Z$ $0, 0, Z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, Z$	222P 222I 222A 222C 222F	ORTOROMBICO	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$
$4, \bar{4}, \frac{4}{m}$ $422, 4mm$ $42m, \frac{422}{mmm}$	S S	$0, 0, Z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, Z$	4P 4I	TETRAGONAL	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$3, \bar{3}$ $32, 3m, \frac{3^2}{m}$ $6, \bar{6}, \frac{6}{m}$ $622, 6mm$ $\bar{6}22, \frac{622}{mmm}$	E E E	$\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, Z$ $0, 0, Z$ $0, 0, Z$	3R 3P 3P	HEXAGONAL	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
$2 \ 3, \frac{2}{m} \ \bar{3}$ $432, \bar{4}3m$ $\frac{4}{m} \ \bar{3} \ \frac{2}{m}$	S S S	$0, 0, 1$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $0, \frac{2}{2}, \frac{2}{2}$	23P 23I 23F	CUBICO (ISOMETRICO)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla VI. Características de las 14 redes de Bravais.

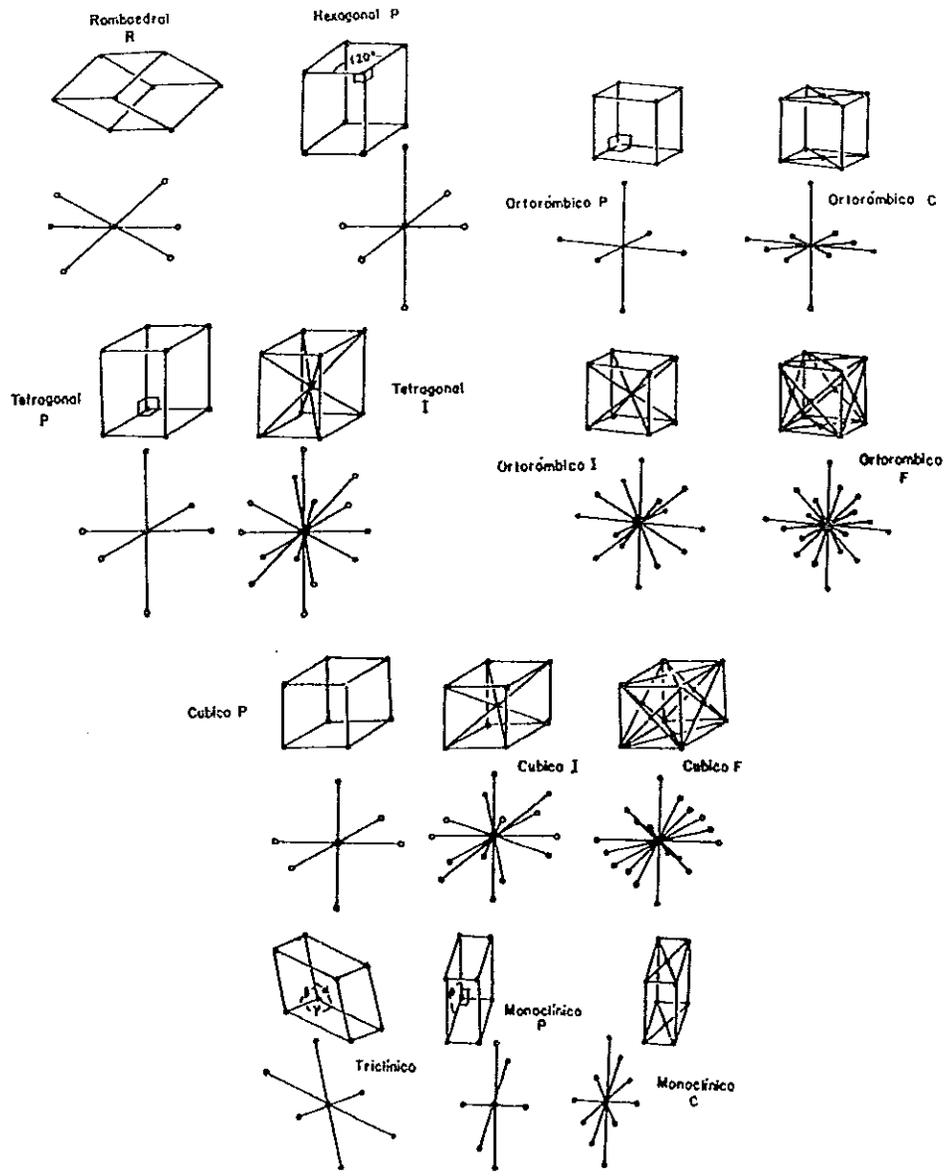


Fig.2.25. Las catorce redes de Bravais.

cero y el primer nivel es descrito por las fracciones X y Y, mas una distancia Z normal al plano de la red.

Al realizar apilamientos de las redes planas, presentadas en fig.2.24, y considerando los resultados presentados en tabla V, se obtiene: sólomente es posible obtener 14 redes cristalográficas tridimensionales; conocidas como redes de Bravais. Las características de ellas son presentadas en la tabla VII.

La ilustración de estas 14 redes, es mostrada en fig.2.25. Donde los símbolos significan P=primitiva, I=centrada-cuerpo, A,B,C=centrada en la respectiva cara, F = centrada en las caras y R=romboedral.

El conjunto de las traslaciones τ_1, τ_2, τ_3 , producirán un conjunto de 3 planos perpendiculares igualmente espaciados, al intersectarse crean un conjunto de celdas idénticas en tamaño, forma y orientación. Siendo cada celda un paralelepípedo, ver fig.2.26.

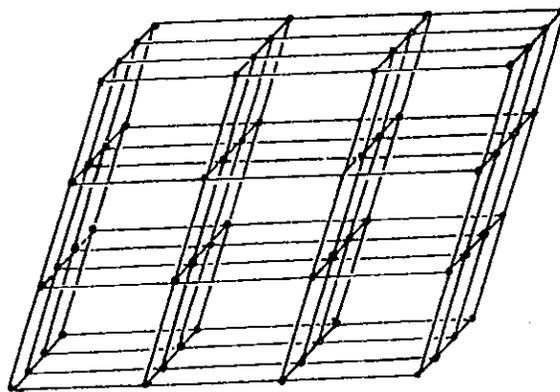


Fig.2.26 Red puntual tridimensional.

Como todas las celdas son idénticas, se puede elegir cualquiera de ellas como celda unidad, cuyas características son descritas por los vectores a,b,c, o ejes cristalográficos (donde $\tau_1 = a$, $\tau_2 = b$, y $\tau_3 = c$), a su vez, éstos son descritos en término de su magnitud (a,b,c), y de los ángulos (α, β, γ) formados entre ello, ver fig.2.27, a estas seis cantidades se les denomina parámetros de red.

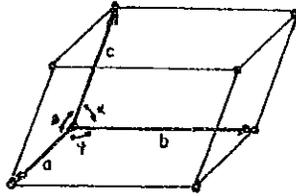


Fig. 2.27. Celda unidad.

Al analizar las 14 redes de Bravais presentadas en fig.2.25, se deduce, el número de puntos por celda unidad es dado por:

$$N = N_i + \frac{N_c}{2} + \frac{N_e}{8} \quad \text{ec.2.17.}$$

donde, N_i = # de puntos interiores, N_c = # de puntos en las caras y N_e = # de puntos en las esquinas.

La posición de cualquier punto en la red puntual es dada en términos de las cantidades fraccionarias de los ejes cristalográficos o coordenadas del punto, es decir, en función de x_a, y_b, z_c , el cual, es un vector del origen de la celda al punto de red deseado; siendo x, y, z números fraccionales y por lo tanto las coordenadas del punto de red son x, y, z .

2.12.1 Direcciones de red y planos cristalográficos.

Como toda red puntual es infinita, existe una infinidad de direcciones de una línea, en ella. La dirección de cualquier línea es descrita en función de la línea paralela a ella, que pasa por el origen. Para caracterizar la dirección de cualquier línea, basta determinar las coordenadas de intersección u, v, w , de la línea con los ejes cristalográficos. Se acostumbra representarlas como $[u \ v \ w]$, los que, son llamados índices de dirección. Dado que, la intersección de las línea con los ejes puede ser fraccionaria, es común representar a los índices de dirección como los enteros más pequeños. Se tendrá que multiplicar o dividir a

las intersecciones originales; por ejemplo las direcciones $[1/2 \ 1/2 \ 1]$, $[1 \ 1 \ 2]$ y $[2 \ 2 \ 4]$, representan la misma dirección, pero la $[1 \ 1 \ 2]$ es la elegida para representar a toda este conjunto de direcciones. Algunos ejemplos de direcciones son representados en fig.2.28.

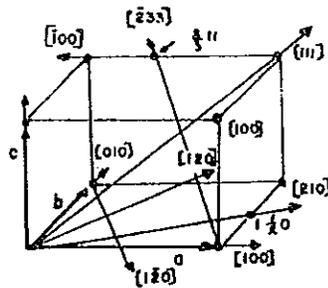


Fig. 2.28. Índices de dirección.

Si la dirección posee un índice negativo, entonces, éste se representa con una barrita sobre el número, $[\bar{u} \ v \ w]$.

Existe otro tipo de direcciones, las direcciones de forma, las cuales, están relacionadas por la simetría. Se suele representarlas por tres índices encerrados en un paréntesis rectangular. Por ejemplo las direcciones de $[111]$, $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ y $[\bar{1}11]$, son representadas por $\langle 111 \rangle$.

Para representar la orientación de un plano en una red puntual tridimensional, se sigue la metodología establecida por el cristalógrafo Miller. Consiste en caracterizar a un plano mediante un conjunto de tres índices $(h \ k \ l)$ llamados índices de Miller. Ellos se definen: como el recíproco de la fracción de intersección del plano con los ejes cristalográficos. Si afirmamos que un plano tiene índices $(h \ k \ l)$, significa que el plano hace intersecciones en a/h , b/k y c/l , con los ejes a, b, c , ver fig.2.29.

Como en una red puntual existe un conjunto de planos paralelos entre si, familia de planos, entonces el plano representativo de la familia es aquel que posee los índices de Miller más pequeños, es decir, el plano más cercano al origen.

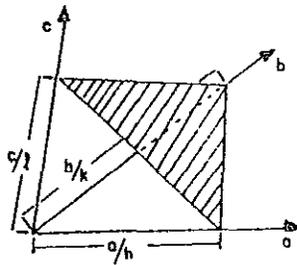


Fig.2.29. Intersección de un plano cristalográfico con los ejes de una celda unidad.

Los planos cuyos índices son negativos se representan con una barra sobre el índice, $(\bar{h} \ k \ l)$. En fig.2.30 se muestran varios ejemplos de planos cristalográficos.

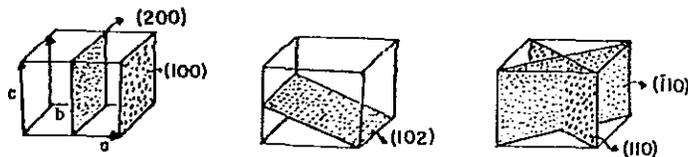


Fig.2.30. Ejemplos de planos cristalográficos.

Entre cada par de planos, de una familia, existe un espaciamiento d ; para determinar la distancia existente entre ellos, basta con calcular la d (en \AA) entre el plano origen y el primer plano, es decir, es necesario obtener la longitud perpendicular que parte del origen al primer plano, ver fig.2.31a. El primer plano intersecciona a los ejes cristalográficos, en los puntos a/h , b/k y c/l .

La distancia interplanar depende del sistema cristalino, por simplicidad, sólomente se derivará la expresión para el sistema ortorómbico.

Consideremos un plano que pasa por el eje c , perpendicular al plano (hkl) , cuya intersección crea una línea CS , mientras que con el plano AOB se origina la línea OS . De fig.2.31b, notará que OS perpendicular a AB , entonces el triángulo AOB y el ASO , son equivalentes.

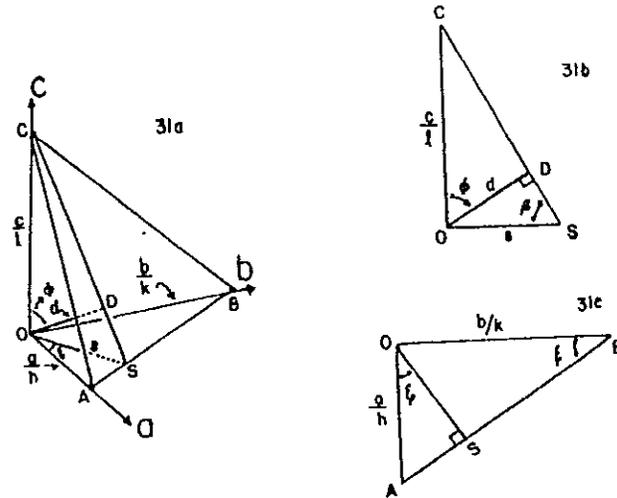


Fig.2.31. Esquemas usados en la determinación de la expresión de d en función de a , b y c , para el sistema ortorómbico.

Por ello:

$$\frac{AO}{OS} = \frac{AB}{OB}$$

Al sustituir el valor de la longitud para cada lado,

$$\frac{a/h}{s} = \frac{(b^2/k^2 + a^2/h^2)^{1/2}}{b/k}$$

$$\frac{1}{s} = \frac{hk}{ab} (b^2/k^2 + a^2/h^2) = (h^2/a^2 + k^2/b^2) \quad \text{ec. 2.18.}$$

Similarmente, basándonos en el plano COS , de fig.2.31c, se llega:

$$\frac{OS}{OD} = \frac{AB}{OB}$$

$$\frac{s}{d} = \frac{(c^2/l^2 + s^2)^{1/2}}{c/l}$$

entonces se obtiene:

$$\frac{1}{d} = \frac{1}{cs} (c^2/l^2 + s^2) = (1/s^2 + l^2/c^2) \quad \text{ec.2.19.}$$

Si se sustituye ec.2.18, en ec.2.19, se llega a la ecuación :

$$\frac{1}{d^2} = (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2) \quad \text{ec.2.20.}$$

En tabla VII, se muestran las expresiones de $1/d^2$ para cada uno de los 6 sistemas cristalinos.

La deducción de $1/d^2$ para los restantes 5 sistemas cristalinos es complicado, cuando se deducen de una manera similar a la seguida en el caso ortorómbico. Es más simple, dicha deducción, si se emplea el concepto de red recíproca.

SISTEMA CRISTALINO	$1 / d_{hkl}$
CUBICO	$(h^2 + k^2 + l^2) / a^2$
TETRAGONAL	$(h^2 + k^2 / a^2) + l^2 / c^2$
ORTOROMBICO	$(h^2 / a^2) + (k^2 / b^2) + (l^2 / c^2)$
HEXAGONAL ROMBOEDRAL	$(4/3a^2)(h^2 + hk + k^2) + l^2 / c^2$ $\frac{1}{a^2} \frac{(h^2+k^2+l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk+kl+lh)(\cos\alpha^2 - \cos\alpha)}{1 + 2\cos^3\alpha - 3\cos^2\alpha}$
MONOCLINICO	$\frac{(h^2/a^2) + (k^2/b^2) - 2hk\cos\gamma / ab}{\text{sen}^2\gamma} + \frac{l^2}{c^2}$ $\frac{(h^2/a^2) + (l^2/c^2) - 2hl\cos\beta / ac}{\text{sen}^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}$
TRICLINICO	$\frac{h^2/a^2\text{sen}^2\alpha + k^2/b^2\text{sen}^2\beta + 2hk/ab(\cos\alpha + \cos\gamma) + 2hk/bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) + 2lh/ca(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)}{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$

Tabla VII. Distancias interplanares para los 6 sistemas cristalinos.

12.13 Red Recíproca.

Todo plano puede ser representado por su vector normal, por lo que la dirección de él especificará la orientación del plano. Si a cada vector normal le asignamos una longitud proporcional al recíproco de la distancia interplanar existente entre dos planos de la familia (hkl) . Los puntos en los extremos de cada vector normal constituirán los puntos de la red recíproca.

La relación geométrica entre la red recíproca y la red directa es fácilmente entendida, al considerar el hecho: todo plano de zona puede ser representado en términos de su normal. Un conjunto de planos es considerado de zona, si todos ellos son paralelos a una línea llamada eje de zona, es decir, las normales a los planos están confinadas en un plano perpendicular a esta línea. Este hecho se muestra en fig.2.32, en ella se presenta una celda monoclinica vista perpendicularmente respecto al eje b .

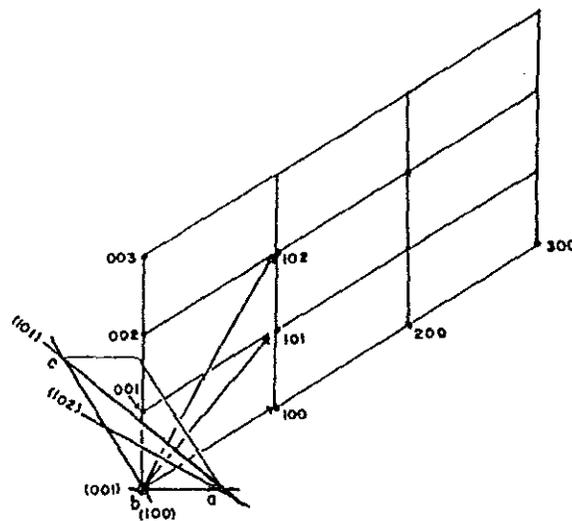


Fig. 2.32. Red recíproca

En la construcción de la red recíproca se debe cumplir:

- i) Las normales a cada plano debe surgir de un mismo origen.
- ii) Asignar a cada vector normal a la familia (hkl) un punto, el cual, debe estar colocado a una distancia, respecto al origen, igual $1 / d_{hkl}$.

Cada uno de estos puntos conserva todas las características importantes (dirección y distancia interplanar), del conjunto de planos de la red directa.

La red recíproca es una herramienta matemática de gran ayuda, permite dar una interpretación de la difracción de un monocristal, la que es imposible en el método de polvos, ya que, se tendría que dar la interpretación para cada uno de los cristalitos que constituyen al polvo. Sin embargo, puede ser usada en la simplificación de la indexación de un patrón de polvos, esencialmente en los sistemas cristalinos de baja simetría.

2.13.1 Discusión vectorial de la red recíproca.

Se demostrará que toda red recíproca tridimensional cumple con las condiciones de construcción i) y ii), es decir se verificará, cada plano (hkl) está relacionado con una normal, cuya longitud es dada por:

$$\sigma_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad \text{ec 2.21.}$$

Consideremos una celda primitiva, ver fig.2.33a, el volumen de ella es dado por:

$$V = \text{área de la base} \times d_{100} \quad \text{ó} \quad \frac{1}{d_{100}} = \frac{ab \times c}{V} \quad \text{ec.2.22.}$$

donde d_{100} es la altura de la celda.

Si la normal al plano es n, entonces la ec.2.21, se representa:

$$\sigma_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} n \quad \text{ec.2.23.}$$

Si combinamos ec.2.22 con ec.2.23,

$$\sigma_{100} = \frac{1}{d_{100}} \quad n = \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} \quad \text{ec.2.24.}$$

Si denominamos σ_{100} como a^* , entonces,

$$a^* \equiv \sigma_{100} = \frac{b \times c}{a \cdot b \times c} \quad b^* \equiv \sigma_{010} = \frac{c \times a}{a \cdot b \times c} \quad c^* \equiv \sigma_{001} = \frac{a \times b}{a \cdot b \times c}$$

ecs.2.25.

siendo a^* , b^* y c^* , los ejes recíprocos, cumplen:

$$\begin{array}{lll} a^* \cdot b = 0 & a^* \cdot c = 0 & a^* \cdot a = 1 \\ b^* \cdot c = 0 & b^* \cdot a = 0 & b^* \cdot b = 1 \\ c^* \cdot a = 0 & c^* \cdot b = 0 & c^* \cdot c = 1 \end{array} \quad \text{ecs. 2.26.}$$

Al igual que un vector en la red directa, todo vector en el espacio recíproco se puede expresar como:

$$\sigma_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad \text{ec.2.27.}$$

Para probar que σ_{hkl} es normal al plano (hkl), basta con demostrar que el producto escalar de σ_{hkl} con cualquier vector, que esté en el plano (hkl) sea igual a cero. Para ello basémonos en la siguiente fig.2.33b:

Elijamos los vectores $C = a/h - b/k$ y $A = b/k - c/l$, realicemos los productos escalares, $\sigma_{hkl} \cdot C$ y $\sigma_{hkl} \cdot A$, considerando los resultados de ecs.2.26, se obtiene:

$$\sigma_{hkl} \cdot C = 0 \quad \text{y} \quad \sigma_{hkl} \cdot A = 0$$

por lo tanto σ_{hkl} es normal al plano (hkl). Como n es un vector unitario y normal a (hkl), entonces es paralelo a σ_{hkl} , es decir:

$$\sigma_{hkl} n = ha^* + kb^* + lc^*$$

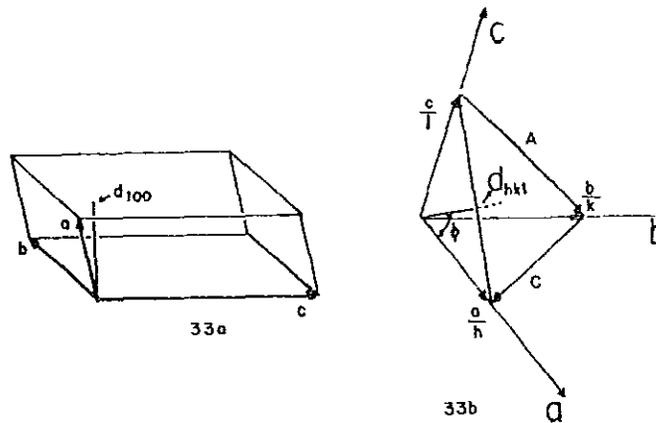


Fig.2.33. Esquemas empleado en demostrar: $d_{hkl} = 1 / \sigma_{hkl}$.

de ésta se obtiene:

$$n = \frac{(ha^* + kb^* + lc^*)}{\sigma_{hkl}} \quad \text{ec.2.35.}$$

De fig.2.34 se observa que la distancia interplanar es dada por,

$$d_{hkl} = \frac{a}{h} \cos \phi = \frac{a}{h} \cdot n = \frac{a}{h} \cdot (ha^* + kb^* + lc^*) = \frac{1}{\sigma_{hkl}}$$

la que demuestra ec.2.21.

Como ec.2.21, es valida para cualquier sistema cristalino, determinemos específicamente las expresiones que adquiere en cada uno de los 6 sistemas. Utilizando ec.2.27, realicemos el producto escalar,

$$\begin{aligned} \sigma_{hkl} \cdot \sigma_{hkl} = & h^2 a^{*2} + hka^*b^* \cos \gamma^* + hla^*c^* \cos \beta^* \\ & + hka^*b^* \cos \gamma^* + k^2 b^{*2} + klb^*c^* \cos \alpha^* \\ & + hla^*c^* \cos \beta^* + klb^*c^* \cos \alpha^* + lc^{*2}. \end{aligned}$$

Si reagrupamos, se obtiene:

$$\sigma_{hkl}^2 = \frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \gamma^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* \quad \text{ec.2.36.}$$

Esta última ecuación relaciona la d de la red directa con los parámetros de la red recíproca; lo que realmente nos conviene es encontrar la d , en función de los parámetros de la red directa. Para ello utilicemos las relaciones siguientes,

$$a^* = \frac{bc \operatorname{sen} \alpha}{V} \quad b^* = \frac{ca \operatorname{sen} \beta}{V} \quad c^* = \frac{ab \operatorname{sen} \gamma}{V}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma} \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\operatorname{sen} \gamma \operatorname{sen} \alpha}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta}$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Al sustituir estas expresiones en ec.2.36, se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = & h^2 \frac{b^2 c^2 \operatorname{sen}^2 \alpha}{V^2} + k^2 \frac{a^2 c^2 \operatorname{sen}^2 \beta}{V^2} + l^2 \frac{a^2 b^2 \operatorname{sen}^2 \gamma}{V^2} + \\ & + 2hkl \frac{abc^2}{V^2} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kl \frac{a^2 bc}{V^2} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \\ & + 2lh \frac{ab^2 c}{V^2} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta). \quad \text{ec.2.37.} \end{aligned}$$

al sustituir las condiciones de parámetros de red, de cada uno de los 6 sistemas, se obtienen los resultados presentados en tabla VII.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

ELEMENTOS DE DIFRACCION DE RAYOS X POR UN CRISTAL

3.1. Introducción.

Con base en lo establecido en los dos capítulos anteriores se discutirá el fenómeno de difracción de rayos X.

Durante varios años los cristalógrafos y mineralogistas se conformaron con conocer propiedades estructurales externas de los cristales, en contraste con la estructura interna que prácticamente fue desconocida por ellos. La medida de los ángulos intersticiales, propiedades físicas y químicas, no le permitían llegar a establecer la disposición atómica. Sin embargo existían ideas audaces respecto a tal estructura interna; probablemente los cristales están constituidos por repeticiones periódicas de átomos o moléculas, cuya separación entre ellos es entre 1 a 2 Å.

Por otro lado se sabía que la luz blanca para ser difractada por una rejilla, es necesario, que ésta última, esté constituida por centros dispersores, espaciados en un orden de magnitud similar a la longitud de onda de la luz blanca. Aunado a esto, el hecho de que los rayos X poseen una longitud de onda del orden de 1 a 2 Å.

Con esto en mente el físico alemán von Laue, en 1912, propuso su hipótesis : Si todo cristal está constituido por átomos espaciados periódicamente (centro dispersores), y si los rayos X tienen una longitud de onda del orden a la separación entre átomos, entonces es posible, al incidir un haz de rayos X sobre un cristal, se produzca la difracción de radiación X. Para comprobarlo, colocó un cristal de sulfato de cobre en la trayectoria de un haz de rayos X y mediante una placa fotográfica captó la existencia de todo haz X difractado. Los primeros experimentos resultaron satisfactorios, las placas fotográficas mostraron un conjunto de puntos de velamiento, significando que los rayos X fueron difractados por el cristal en direcciones diferentes a la del haz primario. Gracias a este experimento, se logró demostrar, la naturaleza ondulatoria de los rayos X, y así como la periodicidad atómica en el cristal. Los resultados de este experimento, fueron estudiados por los físicos ingleses W.H. Bragg

y W.L. Bragg. A partir de ellos, establecieron las condiciones necesarias bajo las cuales se origina la difracción.

En base a la nueva herramienta de difracción von Laue, logró determinar la estructura de los Halogenuros Alcalinos NaCl, KCl, KBr y KI. Estos cinco compuestos fueron las primarias estructuras cristalinas conocidas cabalmente.

3.2. Dispersión causada por electrones independientes.

3.2.1 Dispersión Thomson.

Cuando una onda electromagnética incide sobre electrones les causa una oscilación forzada, y en virtud a esta ondulación experimentada, se ven obligados a radiar energía electromagnética.

J.J. Thomson, mostró que el mecanismo básico para el cálculo de la intensidad de un haz dispersado se realiza de una manera sencilla si en tales cálculos se contemplan las suposiciones siguientes: los electrones dispersores no están sujetos a una fuerza de constricción apreciable y se encuentran distribuidos azarosamente de tal forma que no existe una relación definida de fase entre los haces dispersados por electrones diferentes. Si una onda de intensidad eléctrica E incide sobre un electrón de carga e y masa m , éste sufrirá una aceleración igual a Ee/m . Si consideramos; conforme a la teoría clásica del electrón, desarrollada por J.J. Thomson y Lorentz, se cumple que la magnitud del campo eléctrico es dada por:

$$E = \frac{ae}{rc^2} \cdot \text{Sen } \theta$$

siendo (a) la amplitud de la aceleración y r la distancia existente entre (e) y punto P del haz dispersado.

El electrón radiará una onda cuya intensidad de campo eléctricos:

$$E_{\theta} = \frac{e \cdot \text{sen } \theta}{rc^2} \cdot \frac{Ee}{m} = \frac{e^2 E \text{ Sen } \theta}{rnc^2} \quad \text{ec.3.1.}$$

donde θ es el ángulo formado entre el vector aceleración y el haz dispersado, ver fig.3.1.



Fig.3.1. Relación entre el vector eléctrico dispersado en un punto P y el vector aceleración de un electrón en O.

La intensidad tanto del haz primario y el dispersado, es proporcional al cuadrado de su vector eléctrico, por ello,

$$\frac{I_{\theta}}{I} = \frac{E_0^2}{E^2} = \frac{e^4 \text{Sen}^2 \theta}{r^2 m^2 c^4} \quad \text{ec.3.2.}$$

Si el haz primario es no polarizado, la aceleración del electrón dispersor es en una dirección azarosa, en el plano perpendicular al haz primario OX, ver fig.3.2.

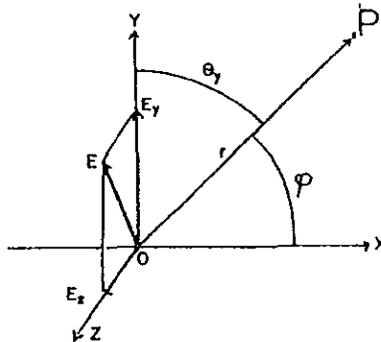


Fig.3.2. Dispersión del haz primario no-polarizado.

Elijamos el eje OY y OZ, tal que, el haz dispersado se encuentre en el plano POX. El vector eléctrico E del haz primario, se descompone en las componentes en Y y Z, es decir,

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2$$

Como la dirección de E, en la del plano YOZ, es al azar; entonces E_y , en promedio, es igual a E_z y por consiguiente,

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2$$

y además,

$$I_y = I_z = \frac{1}{2} I$$

Usando la ec.3.2, la intensidad del haz en el punto P, debida a la componente "y" del haz incidente es,

$$I_{\theta_y} = I_y \frac{e^2 \text{sen}^2 \theta_y}{r^2 m^2 c^4} = \frac{1}{2} I \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \text{Cos}^2 \phi \quad \text{ec.3.3.}$$

Siendo ϕ el ángulo entre el haz primario y el haz dispersado. De forma similar se obtiene,

$$I_{\phi_z} = \frac{1}{2} I \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad \text{ec.3.4.}$$

donde $\theta_z = \pi/2$.

Si se supone, el haz primario es no polarizado, la intensidad del haz dispersado por un electrón es:

$$I_o = I_{\theta_y} + I_{\theta_z} = I \frac{e^4}{2 r^2 m^2 c^4} (1 + \text{Cos}^2 \phi) \quad \text{ec.3.5.}$$

Para calcular la potencia total de un haz dispersado por cada electrón, apoyémonos en la fig.3.3, donde el punto O representa al electrón, siendo OX la dirección del haz primario, la potencia total dispersada en un ángulo sólido $d\Omega$, definido por la región comprendida entre las superficies de los conos de semi-ángulo ϕ y $\phi + d\phi$, es dada por:

$$dp = I_s d\Omega$$

como $d\Omega = 2\pi r \text{Sen } \phi d\phi$, entonces,

$$\begin{aligned} P_s &= \int_0^\pi I_s \cdot 2\pi r \text{Sen } \phi \cdot r d\phi = \frac{\pi I n e^4}{m^2 c^4} \int_0^\pi (1 + \text{Cos}^2 \phi) \\ &= \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{n e^4}{m^2 c^4} I \end{aligned}$$

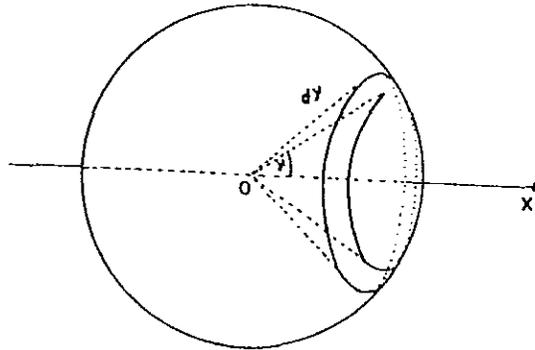


Fig.3.3. Ángulo sólido entre cono de semi-ángulos γ y $\gamma+d\gamma$.

siendo (n) el número de electrones por centímetro cúbico, I la energía en el haz primario, por centímetro cuadrado por segundo. La energía primaria dispersada por cm de trayectoria es:

$$\sigma = \frac{P_s}{I} = \frac{8\pi n e^4}{3m^2 c^4} \quad \text{ec.3.6.}$$

Denominándose a σ como el coeficiente de dispersión y representa la fracción del haz de rayos X dispersado por cm^3 del material irradiado. Mientras que $\sigma_m = \sigma/P$, representa la fracción dispersada por gramo de materia atravesada por el haz X. Siendo importante mencionar, estos resultados fueron obtenidos

independientemente de la forma de la onda electromagnética, de la longitud de onda y de la homogeneidad de los rayos X.

3.2.2. Intensidad de dispersión de rayos X.

En gráfica de fig.3.4 se presenta como varía el coeficiente de dispersión para los rayos X en función de la longitud de onda. Al comparar los coeficientes de dispersión, para varios elementos químicos, con los predichos por ec.3.6 se obtiene $\sigma_{exp}/\sigma = 1$; Observando que su comportamiento, para λ entre 0.1 y 0.2Å, coincide aproximadamente para elementos ligeros. En estas condiciones, σ es prácticamente independiente de λ y proporcional al número atómico Z.

Para λ más cortas que 0.1 Å, el coeficiente σ es marcadamente menor al predicho por la teoría. Siendo asociada esta discrepancia al cambio de la longitud de onda a longitudes más cortas; la causa de este hecho es el retroceso de los electrones dispersados por el impacto de los fotones deflectados, los que, para estas longitudes de onda tienen una masa no despreciable a la del electrón. Para elementos pesados, σ se diferencia marcadamente a la predicha por Thomson, sufriendo un incremento rápido, conforme aumenta λ . Este hecho ocurre cuando λ es mayor a la distancia de separación entre los electrones de un átomo. Si la separación entre los electrones de un átomo es despreciable, respecto a la λ de los rayos X, todos los electrones en el átomo actúan como una unidad; si Z es el número atómico del átomo, la intensidad del rayo dispersado es:

$$I_a = I' \frac{(Z e)^4}{2r^2 (Zm)^2 c^2} (1 + \cos^2 \phi)$$

$$= \frac{Iz e^4}{2r^2 (Zm)^2 c^4} (1 + \cos^2 \phi) = I_e Z^2 \quad \text{ec.3.7.}$$

si los electrones dispersan independientemente de la intensidad, se cumple:

$$I_a = \frac{Ize^4}{2r^2 m^2 c^4} (1 + \cos^2 \phi) = I_e Z \quad \text{ec.3.8.}$$

si hacemos referencia al grado de concentración de electrones alrededor del centro del átomo, la intensidad de dispersión de rayos X, varía por un factor Z ; para elementos ligeros la dispersión por átomos es proporcional a la primera potencia de Z , más que a su cuadrado, lo que indica, los átomos están espaciados a distancias mayores, en comparación a la λ de los rayos X. Para elementos pesados la intensidad de dispersión aumenta más rápidamente que Z , indicando que en estos átomos algunos electrones se encuentran muy cercanos entre si.

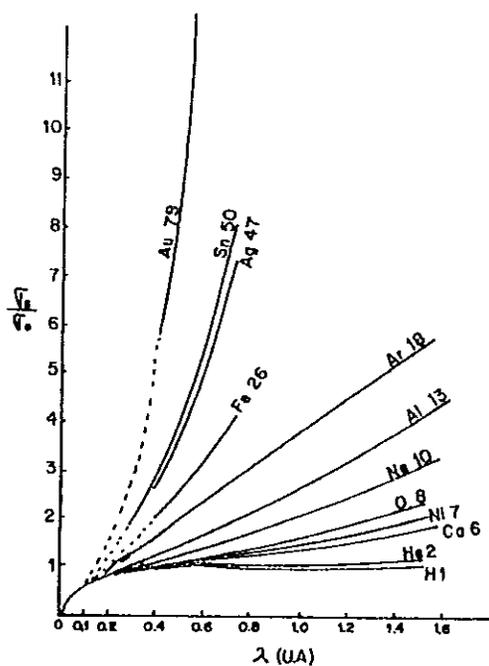


Fig.3.4. Gráfica del coeficiente de dispersión, para varios elementos, en función de λ .

3.2.3. Variación de la intensidad, respecto al ángulo, de un haz de rayos X dispersado.

Al describir la variación de la intensidad relativa de un haz dispersado, respecto al ángulo de dispersión, se obtienen resultados interesantes. En fig.3.5, se muestra la variación de intensidad de dos haces de rayos X de longitud de onda marcadamente diferentes, al ser dispersado por una sustancia de Z ligero. En la curva superior se muestran los resultados obtenidos al irradiar un líquido ligero, para longitudes de ondas intermedias, los resultados coinciden aproximadamente con los obtenidos por ec.3.7 ; perdiendo validez a ϕ pequeños, para estos ángulos, la diferencia de fase entre los haces dispersados, por diferentes electrones en el átomo, es pequeña. Causando un interferencia entre los rayos dispersados, por los electrones vecinos y átomos vecino, creándose un exceso de dispersión.

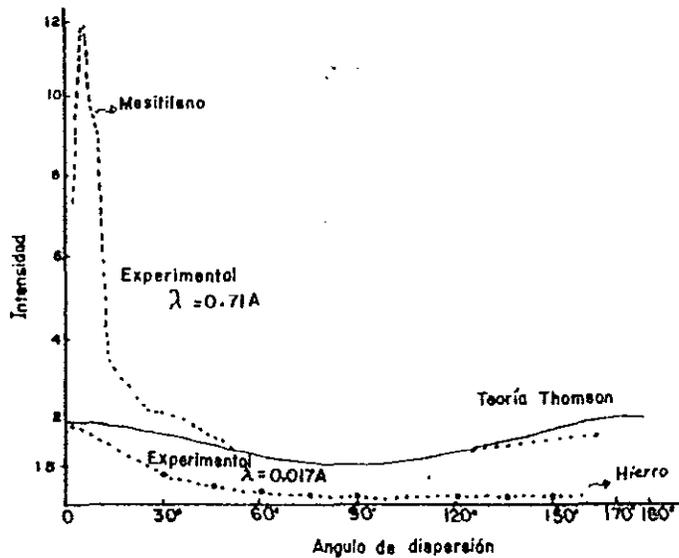


Fig.3.5. Comportamiento de la intensidad dispersada, respecto al ángulo de dispersión.

La curva inferior corresponde a los datos obtenidos por Compton, para la dispersión de rayos γ duros por hierro, presenta un coeficiente de dispersión, a ángulos grandes, mucho menor a los predichos por la teoría. Este efecto es causado por el retroceso de los electrones, lo que, origina la dispersión fotónica de los rayos X; realizándose la deflexión de fotones a ángulos mayores a los de los electrones retrocedidos. Una drástica disminución en intensidad es originada por este fenómeno.

3.2.4. Longitud de onda de los rayos X dispersados, (Efecto Compton).

En dispersión Thomson, al incidir un tren de ondas X de frecuencia definida sobre un conjunto de electrones, a éstos, les imprime un movimiento oscilatorio forzado de frecuencia igual al haz primario; en el caso de un electrón libre "golpeado" por una onda de campo eléctrico:

$$E = E_0 \cos (pt + \delta)$$

da una aceleración al electrón igual a,

$$a = \frac{E e}{m} = \frac{E_0 e}{m} \cos (pt + \delta)$$

El campo eléctrico en un punto $P(r, \theta)$, causado por este electrón es:

$$E_{\theta} = \frac{e \operatorname{Sen} \theta}{r c^2} \cdot \frac{E_0 e}{m} \cos \{ p(t - r/c) + \delta \}$$

$$= E_0 \cos (pt + \delta')$$

ec.3.9.

Si la frecuencia del haz dispersado, $\nu = p / 2\pi$, es igual al del haz primario, entonces, el efecto de constricción y amortiguamiento, del movimiento del electrón dispersador, sólo modifica la amplitud y fase del haz dispersado.

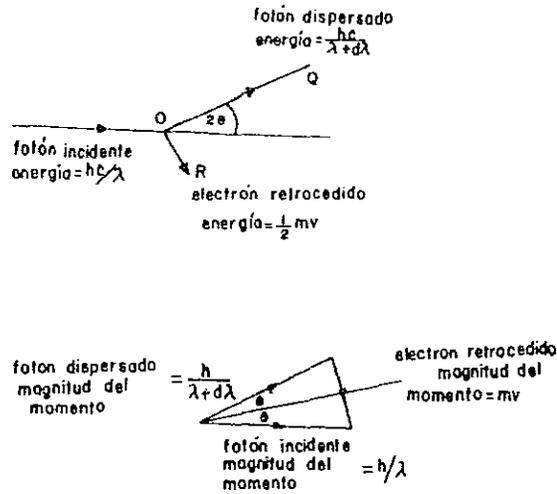


Fig.3.6. a) Dispersión Compton de un fotón por un electrón.
 b) Diagrama del vector momento en dispersión Compton.

Experimentalmente se encontró, aparte de la dispersión Thomson, existe otro tipo de dispersión, la llamada Compton, en la que, la longitud de onda de los rayos X dispersados, es diferente a la del haz primario. La mejor manera de describir este proceso, es en términos de colisiones elásticas de un fotón con un electrón. Consideremos que el fotón incidente se mueve a lo largo de una trayectoria PQ, ver fig.3.6a, después de colisionar con el electrón se desvía en OQ, mientras el electrón colisionado lo hace en la dirección de OR. Apoyados en el hecho, de que en una colisión elástica hay conservación de la energía, es decir:

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda + d\lambda} + \frac{1}{2} m v^2$$

y es aproximadamente igual a:

$$\frac{hc}{\lambda^2} d\lambda = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{ec.3.10.}$$

como hay conservación de momento es válido ignorar el cambio de

magnitud del momento del fotón dispersado, y basándonos en fig.3.6b, por geometría se obtiene:

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{h}{\lambda} \text{Sen } \phi \quad \text{ec.3.11.}$$

De ecuaciones 3.10 y 3.11, se llega:

$$d\lambda = \frac{2h}{mc} \text{Sen}^2 \theta = \frac{h}{mc} (1 - \text{Cos } 2\phi) \quad \text{ec.3.12.}$$

si sustituimos los valores de h, m y e, en ec.3.12:

$$d\lambda = 0.024(1 - \text{Cos } 2\phi) \text{ \AA} \quad \text{ec. 3.13.}$$

De esta última ecuación se deduce, el cambio en λ es independiente de la longitud de onda del haz primario, y depende solamente del ángulo de dispersión ϕ . Produciéndose el máximo cambio en λ , cuando $2\phi = \pi$. Siendo este cambio insignificante, para rayos X de longitud de onda menores a 1\AA . Por ello, la teoría de Thomson es aproximadamente válida, para rayos X de λ grandes.

3.3 Dispersión por un par de electrones.

Al comparar los resultados experimentales con la teoría clásica de dispersión por electrones, se nota, que es de gran importancia considerar la interferencia de rayos X dispersados por un conjunto de electrones. Uno de los problemas más sencillos, pero más representativos del caso general, es la dispersión por un par de electrones separados por una distancia s. Supongamos que se tiene dos electrones, e_1 y e_2 , separados por $s=2a$, sobre los que incide un haz de rayos X, moviéndose en la dirección OX, de frecuencia $\nu = p/2\pi$. Si elegimos el origen en el punto medio de e_1e_2 , y sea OP la trayectoria del haz dispersado, estando el plano POX en el plano de la hoja,. La posición de e_1 y e_2 es establecida con suficiente precisión, por la definición del ángulo α , con la línea OQ, que a su vez bisecta al ángulo X'OP, ver la fig.3.7,

dado a continuación.

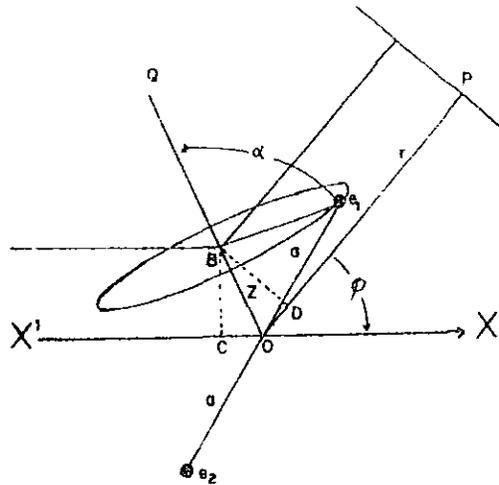


Fig.3.7. Esquematzación de dispersión por dos electrones.

Suponemos que la intensidad eléctrica en el punto O, de la componente de la onda incidente, es ,

$$E_{11} = A \text{ Cos } (pt + \delta)$$

Si un electrón está en O, sufrirá una aceleración E_{1e}/m , y la intensidad eléctrica en P al tiempo t es dada por ec.3.8 es decir,

$$E_{Po} = \frac{e \text{ Cos } \phi}{r c^2} \cdot \frac{Ae}{m} \text{ Cos } \{ p(t - r/c) + \delta \}$$

donde $\phi = \pi/2 - \theta$, y la aceleración sufrida es igual a $Ae/m = \Delta p^2$ siendo pr/c la diferencia de fase, entre O y P. Si $\delta - pr/c = \Delta$, la ecuación anterior se transforma;

$$E_{Po} = \frac{A e^2 \text{ Cos } \phi}{r m c^2} \text{ Cos } (pt + \Delta) \quad \text{ec.3.14.}$$

Consideremos el plano que pasa por e_1 , perpendicular a OQ, intersectándose en B. Mientras el electrón permanezca en este

plano , por principio de Huygens, la fase de la onda dispersada en D, debe ser la misma, es decir, la fase no cambiaría si el electrón estuviese en el punto B. Pero la trayectoria recorrida por el haz, de B a P, es menor en una distancia COD, a la trayectoria OP, y como $CBD = OBD = \phi / 2$, y $OB = z$, entonces dicha diferencia de trayectoria se expresa como:

$$COD = 2 z \text{ Sen } \phi / 2$$

La diferencia de fase en P, entre los rayos dispersados por estos puntos es $(2\pi / \lambda) \cdot 2z \text{ Sen } \phi / 2$. La intensidad eléctrica, en P, debido a e_2 , es,

$$E_{P1} = A_{\phi} \text{ Cos } (pt + \Delta + \frac{4\pi z}{\lambda} \text{ Sen } \frac{\phi}{2}) \quad \text{ec.3.15.}$$

$$\text{donde, } A_{\phi} = \frac{A e \text{ Cos } \phi}{r m c^2}$$

Siendo obvio, la trayectoria del rayo dispersado por e_2 , es mayor al de O, en una cantidad igual a la diferencia de trayectoria entre O y e_1 . Por lo tanto la intensidad de E en P debido a e_2 es dado por,

$$E_{P2} = A_{\phi} \text{ Cos } (pt + \Delta - \frac{4\pi z}{\lambda} \text{ Sen } \frac{\phi}{2}) \quad \text{ec.3.16.}$$

Haciendo $a = pt + \Delta$, $b = (4\pi z / \lambda) \text{ Sen } \phi / 2$, y al aplicar la identidad trigonométrica,

$$\text{Cos } (a + b) + \text{Cos } (a - b) = 2 \text{ Cos } a \text{ Cos } b$$

La intensidad eléctrica total, en P, es,

$$E_P = E_{P1} + E_{P2} = 2 A_{\phi} \text{ Cos } b \text{ Cos } (pt + \Delta)$$

Resulta ser una función armónica, de máximo igual a $\text{Cos}(pt + \Delta) = 1$ y amplitud igual a,

$$A_{P_{\phi}} = 2A \text{ Cos } b \quad \text{ec.3.17.}$$

Como la intensidad o energía de una onda es proporcional al cuadrado de la amplitud, entonces,

$$I = \beta A^2$$

siendo β la constante de proporcionalidad. La intensidad del haz dispersado en P, es,

$$I = 4\beta A_\phi^2 \text{Cos}^2 b \quad \text{ec.3.18.}$$

La ec.3.18, nos permite obtener la intensidad del haz dispersado, para una sólo orientación de $e_1 O e_2$, entonces, la intensidad para todas sus posibles orientaciones, es el valor promedio de todas ellas. De fig.3.7, se tiene, $z = a \text{Cos } \alpha$, donde $a = O e_1$, por ello,

$$b = \frac{4\pi a}{\lambda} \text{Sen } \frac{\phi}{2} \text{Sen } \alpha$$

por simplicidad denotemos,

$$w = \frac{4\pi}{\lambda} \text{Sen } \frac{\phi}{2}, \quad b = w \text{Cos } \alpha$$

por lo tanto,

$$I_P = 4\beta A_\phi^2 \text{Cos}^2 (w \text{Cos } \alpha)$$

Si la probabilidad de que α se encuentre entre α y $\alpha + d\alpha$ es dada por $2\pi \text{Sen } d\alpha / 4\pi$, el valor promedio de I_P , es,

$$\begin{aligned} \bar{I}_P &= \int_0^\pi 4\beta A_\phi^2 \text{Cos}^2 (w \text{Cos } \alpha) (\text{Sen } \alpha) / 2 d\alpha \\ &= 2\beta A_\phi^2 \{ 1 + (\text{Sen } 2w) / 2w \} \end{aligned}$$

Al sustituir el valor de A_ϕ , en expresión anterior,

$$I_P = \frac{2\beta A^2 e^4 \text{Cos}^2 \phi}{r^2 m^2 c^4} \{ 1 + (\text{Sen } 2w) / 2w \} \quad \text{ec.3.19.}$$

Siendo A la amplitud de la componente del vector eléctrico del haz primario localizado en el plano XOP , por lo tanto, la intensidad de este vector es $I_{||} = \beta A^2$, transformándose la ec.3.19 a

$$\bar{I}_P = \frac{2 I_{||} e^4 \cos^2 \phi}{r^2 m^2 c^4} \{ 1 + (\text{Sen } 2w) / 2 \} \quad \text{ec.3.20.}$$

Si ahora se considera, la componente del vector eléctrico del haz primario es perpendicular al plano XOP ; la ec.3.14, se modifica, el $\cos \phi$ debe desaparecer debido a que el haz dispersado, siempre está a un ángulo recto con el vector aceleración del electrón. La intensidad en el punto P debida a esta componente, se expresa,

$$\bar{I}'_P = \frac{2I e^4}{r^2 m^2 c^4} \{ 1 + (\text{Sen } 2w) / 2w \}$$

La intensidad en P , debido a un haz incidente no polarizado, es,

$$I_\phi = \frac{1}{2} (\bar{I}_P + \bar{I}'_P) = \frac{I e^4 (1 + \cos^2 \phi)}{r^2 m^2 c^4} \{ 1 + (\text{Sen } 2w) / 2w \} \quad \text{ec.3.21.}$$

Aplicamos el resultado de ec.3.8, a la anterior ecuación se transforma a la expresión,

$$I_\phi = 2 I_e \{ 1 + (\text{Sen } x) / x \} \quad \text{ec.3.22.}$$

donde, $x = 2w = \frac{8\pi a}{\lambda} \text{Sen } \frac{\phi}{2} = \frac{4\pi s}{\lambda} \text{Sen } \frac{\phi}{2}$, siendo s la separación entre los dos electrones.

Del análisis de ec.3.22, se deduce: si x es pequeña, es decir, λ grande, separación entre electrones ó ángulo de dispersión pequeños; la intensidad del rayo dispersado, por el par de electrones, se aproxima a un valor cuatro veces mayor al obtenido por un sólo electrón. En el caso contrario, $(\text{Sen } x)/x$ es pequeña, entonces la intensidad producida se aproxima al doble de

la producida por un electrón. Es decir, los electrones dispersan en forma independiente. En fig.3.8, se muestra la variación de I_{ϕ}/I_e , en función de x .

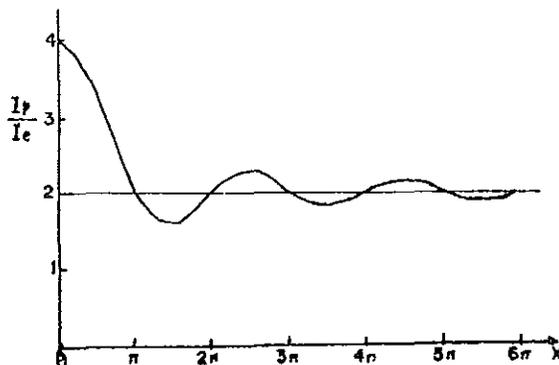


Fig.3.8. Dispersión de rayos X por un par de electrones.

Por conveniencia definamos, $S \equiv \frac{I}{Z I_e}$, donde Z es el número de electrones por átomo, para el caso $Z = 2$, se obtiene,

$$S = \{ 1 + (\text{Sen } x) / x \} \quad \text{ec.3.23.}$$

A esta cantidad S se denomina como el factor de estructura, y se define como la proporción de dispersión, originada por la acción independiente de cada uno de los dos electrones actuantes.

3.4 Dispersión por una nube de electrones.

Elijamos a un conjunto de electrones moviéndose independientemente alrededor de un núcleo. Para calcular la intensidad del haz dispersado, por ellos, denotemos por $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots, \delta_z$, a las fases de las ondas electromagnéticas dispersadas por los Z electrones, en un punto $P(r, \theta)$, ver fig.3.9.

Si A_e es la amplitud en P debida a un electrón, el efecto total por los Z electrones es,

$$E = A_e [\text{Cos}(pt + \delta_1) + \text{Cos}(pt + \delta_2) + \dots + \text{Cos}(pt + \delta_z)]$$

$$= A_e \sqrt{[(\cos \delta_1 + \dots + \cos \delta_z)^2 + (\sin \delta_1 + \dots + \sin \delta_z)^2]} \cos (pt + \delta)$$

donde δ es la fase de la onda resultante. La intensidad en términos de la amplitud, es expresada,

$$I = c A^2 / 8\pi$$

por ello, se tiene,

$$I = \frac{c}{8\pi} A_e^2 [(\cos \delta_1 + \dots + \cos \delta_z)^2 + (\sin \delta_1 + \dots + \sin \delta_z)^2]$$

$$= I_e \left[Z + \sum_1^Z \sum_1^Z \text{COS} (\delta_m - \delta_n) \right] \quad \text{ec.3.24.}$$

siendo, $I_e = (c / 8\pi) A_e^2$, la intensidad de un electrón.

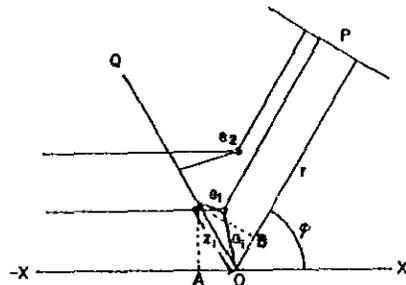


Fig.3.9. Dispersión por un conjunto de electrones. Apoyados en figura anterior y en ec.3.15, se tiene,

$$\delta_m = \frac{4\pi Z_m}{\lambda} \text{Sen} \frac{\phi}{2} = k \cdot \mu_m \cdot a_m$$

siendo, $k = \frac{4\pi Z_m}{\lambda} \text{Sen} \frac{\phi}{2}$ y $\mu_m \equiv Z_m / a_m$

Sea $u(a)da$, la probabilidad de que cualquier electrón esté entre a y $a + da$, la oportunidad de que el m -ésimo-electrón, esté en $d\delta_m$ es:

$$dP_m = u(a) da_m d\mu_m.$$

El promedio estadístico de la función $\text{Cos}(\delta_m - \delta_n)$, es,

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \text{Cos } k. (\mu_m a_m - \mu_n a_n). u(a_m). da_m. d\mu_m. u(a_n). da_n. d\mu_n.$$

si integramos,

$$\left[\int_0^\infty u(a) \frac{\text{Sen } ka}{ka} da \right]^2 = f^2$$

a la cantidad f se le llama el factor de estructura electrónica.

Si aplicamos el resultado anterior a ec.3.24, y notamos que esta ecuación posee términos Z^2-Z , los que al tomarlos como un promedio estadístico, resultan ser iguales a f . La ec.3.24, se transforma en la expresión,

$$I = I_e [Z + (Z^2 + Z) f^2] \quad \text{ec.3.25.}$$

Esta ecuación indica que el valor promedio de intensidades fluctúan continuamente a causa de los cambios de fase de los haces dispersados.

Para conocer la fracción de radiación coherente, se calcula la intensidad dispersada por un átomo de distribución eléctrica continua, entre la distribución promedio de electrones en el átomo considerado, la cual tiene el mismo valor de e/m similar a la de los electrones. Tomemos una distribución de carga eléctrica, entre los radios a y $a + da$, igual a,

$$Ze u(a) da$$

cuyo elemento está entre la dirección de los cosenos de μ y $\mu+d\mu$, por lo que, la distribución de carga es,

$$Ze u(a) da d\mu$$

La fase del rayo dispersado por este elemento es dado por, $\delta = k\mu a$. La amplitud de vibración, causada por el continuo cambio de la distribución es expresado como:

$$A_c = \frac{A_e}{e} \int_0^\infty \int_{-1}^1 \cos(k\mu a) Z e \cdot u(a) \cdot da \cdot d\mu$$

$$= Z A_e \int_0^\infty u(a) \frac{\text{Sen } ka}{ka} da = Z \cdot A_e \cdot f.$$

siendo A_e la amplitud para un sólo electrón. La intensidad del rayo dispersada por el átomo es,

$$I_c = I_e \cdot Z^2 \cdot f^2. \quad \text{ec.3.26.}$$

Donde I_c indica la intensidad de la radiación coherente, debida al promedio atómico. Si a I de ec.3.24, le restamos I_c , llegamos:

$$I_r = I - I_c = I_e \cdot Z(1 - f^2) \quad \text{ec.3.27.}$$

ó

$$S \equiv \frac{I}{Z I_e} = Z f^2 + (1 - f^2) \quad \text{ec.3.28.}$$

el primer término, del miembro derecho de ec.3.28, corresponde a la dispersión coherente, y el segundo a la incoherente. Raman, dio una justificación cualitativa de esta expresión, al observar que el segundo término de ec.3.27, no es proporcional a Z^2 , sino a Z . La suma de intensidades, en lugar de amplitudes, representará un promedio estadístico, sólo cuando los efectos considerados sean completamente incorrelacionados; concluyendo, este término representa la radiación dispersada, modificada por la dispersión de fotones causada por un electrón.

Experimentalmente se ha encontrado, la parte incoherente de esc. 3.27 y 3.28, son menos intensos a los predichos por la teoría.

Si tomamos en cuenta, la intensidad de dispersión de un haz de rayos X causada por electrones libre, sufre una disminución en su intensidad. Breit y Dirac, calcularon en forma clásica esta disminución, dada por el factor:

$$R = 1 / [1 + (h / mc\lambda) \text{ vers } \phi]^3 \quad \text{ec.3.29.}$$

Si suponemos que la dispersión incoherente por electrones

ligados, es disminuida en la misma proporción, entonces ec.3.27, se transforma en,

$$S = Zf^2 + R(1 - f^2) \quad \text{ec.3.30.}$$

Los resultados anteriores fueron obtenidos, bajo la suposición, los electrones dispersores son indistinguibles en su posición.

Woo⁸ y Juancey⁹ realizaron un cálculo más general, consideraron que cada electrón, en el átomo, tiene una probabilidad $u_n(a).da$, de estar entre la distancia a y $a + da$, del centro del átomo. Es decir, u_n es una función que varía de acuerdo a la posición del electrón en el átomo. Con esta nueva función, en lugar de ec.3.30 se llega a la ecuación,

$$I = I_0 \left\{ \left(\sum_1^Z f_n \right)^2 + Z - \sum_1^Z f_n^2 \right\} \quad \text{ec.3.31.}$$

ó

$$S = \frac{1}{Z} F^2 + 1 - \frac{1}{Z} \sum_1^Z f_n^2 \quad \text{ec.3.32.}$$

donde,

$$F \equiv \sum_1^Z f_n = \sum_1^Z \int_0^\infty u_n(a) \frac{\text{Sen } ka}{ka} da \quad \text{ec.3.33.}$$

F es el factor de estructura atómica.

Si a ec.3.32 le aplicamos el factor de corrección, dado por ec.3.29, se obtiene,

$$S = \frac{F^2}{Z} + R \left\{ 1 - \sum \frac{f_n^2}{Z} \right\} \quad \text{ec.3.34.}$$

Esta ecuación no representa el caso más general, ya que, se supuso una distribución electrónica con simetría esférica. De acuerdo con la teoría atómica, esto se cumple en capas electrónicas llenas, mas no en capas de valencia. Ec.3.34, es de gran importancia en la dispersión causada por gases nobles.

Al evitar la suposición de simetría esférica, se encuentra que el factor de estructura electrónico, toma la forma:

$$f_{kk} = \int \int \int (\Psi_k \cdot \Psi_k') \cos(k_i a \cos \alpha) \cdot d\tau. \quad \text{ec.3.35.}$$

donde $\Psi_k \cdot \Psi_k'$ corresponde análogamente con $u(a) \cdot u'(a)$.

Pudiéndose demostrar, de acuerdo a la teoría de Wentzel, que la intensidad total dispersada es dada por;

$$I' = I_e \left\{ \left(\sum f_{kk} \right)^2 + Z - \sum f_{kk}^2 \right\} \quad \text{ec.3.36.}$$

la que resulta ser idéntica a la ec.3.32, derivada en forma clásica. Esta última expresión tiene la ventaja de ser única, mientras que la deducida clásicamente puede tener varias expresiones alternativas.

3.5 Difracción por un cristal.

3.5.1 Difracción por un arreglo unidimensional de átomo.

El proceso de difracción, en sí, es un caso especial de dispersión producida cuando la radiación dispersada, por un conjunto de átomos, es realizada en forma coherente.

Primeramente se tratará, el efecto causado por un arreglo unidimensional de n átomos, cada uno separados por una distancia a . Por simplicidad, supongamos que n es impar y origen localizado en el átomo central del arreglo.

Al incidir un haz de rayos X sobre el átomo localizado en el origen, surgirá un haz dispersado en la dirección dada por el vector s . La amplitud en un punto separado a una distancia mayor a la extensión de la red unidimensional, es:

$$A_n = F_s \sum_{q=-\frac{1}{2}(n-1)}^{\frac{1}{2}(n-1)} 2 \cos 2\pi q a \cdot s \quad \text{es.3.37.}$$

F_s es el factor de dispersión de estructura. Simplificando la ecuación anterior,

$$A_n = \frac{F_a}{2 \operatorname{Sen} \pi a.s} \sum_{q=-\frac{1}{2}(n-1)}^{1/2(n-1)} 2 \operatorname{Cos} 2\pi q a.s \operatorname{Sen} \pi a.s$$

$$= \frac{F_a}{2 \operatorname{Sen} \pi a.s} [\operatorname{Sen} \pi n a.s - \operatorname{Sen} \pi(n-2)a.s + \dots + \operatorname{Sen} \pi(2-n)a.s - \operatorname{Sen} \pi(-n)a.s] \quad \text{ec.3.38.}$$

al sumar, los términos intermedios se eliminan, sobreviviendo sólo el primero y el último, por lo que,

$$A_n = F_a \frac{\operatorname{Sen} \pi n a.s}{\operatorname{Sen} \pi a.s} \quad \text{ec.3.39.}$$

La intensidad dispersada es,

$$I = |A_n|^2 = F_a^2 \frac{\operatorname{Sen}^2 \pi n a.s}{\operatorname{Sen}^2 \pi a.s} = F_a^2 (K_n)^2 \quad \text{ec.3.40.}$$

Es conveniente examinar las propiedades de $(K_n)^2$ en función de $a.s$. Si $a.s = h$, con h entero, la expresión 3.40 se hace cero. Sin embargo, podemos obtener K_n , usando el límite,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{\operatorname{Sen}^2 nx}{\operatorname{Sen} x^2} \right\} = \frac{(nx)^2}{x^2} = n^2 \quad \text{ec.3.41.}$$

Por lo tanto $K_n = n$, si $a.s = 0$ ó $a.s = h$.

El comportamiento de $(K_n)^2$, para $a.s$ entre 0 y 1, es mostrado en figs.3.10, de ellas se deducen las características siguientes: a) $(K_n)^2$ tiene un máximo principal cuando $a.s$ es entero; b) Entre los máximos principales existen $n-1$ mínimos y $n-2$ máximos secundarios; c) el máximo principal tiene una amplitud de $2/n$; disminuye su ancho al aumentar n ; d) el pico principal es dos veces más ancho que los máximos secundarios, y e) la razón en alturas entre máximos principales y secundarios, aumenta al aumentar n .

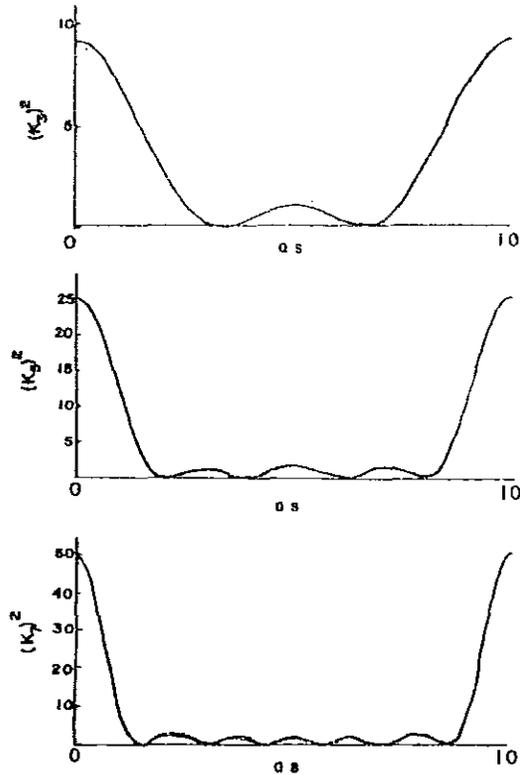


Fig.3.10. Intensidad de dispersión, en función de a.s, para renglones de 3, 5 y 7 átomos.

Conforme n crece, el término $\text{Sen}^2 \pi n a.s$ varía más rápido que $\text{Sen}^2 \pi a.s$. Al tender $n \rightarrow \infty$, los dos conjuntos de máximos coinciden, la posición del máximo de $(K_n)^2$, es dada por:

$$a.s = \frac{2m + 1}{2n}, \quad m = 1 \rightarrow n - 2.$$

La altura para el primer pico secundario ($m = 1$), es dada por,

$$(K_n)_{3/2n}^2 = \frac{\text{Sen}^2 [\pi n(3/2n)]}{\text{Sen}^2 \pi(3/2n)} \cong \frac{4 n^2}{9\pi^2} \quad \text{ec. 3.42.}$$

y la razón en alturas del primer pico secundario, respecto al pico principal, es:

$$\frac{(K_n)_{3/2n}^2}{(K_n)_0^2} = \frac{4}{9\pi^2} = 0.045 \quad \text{ec.3.43.}$$

y de forma similar para el m-ésimo pico secundario, si $m \ll n$, se obtiene,

$$\frac{(K_n)_{(2m+1)/2n}^2}{(K_n)_0^2} = \frac{4}{(2m+1)^2 \pi^2} \quad \text{ec.3.44.}$$

para m grande ésta disminuye rápidamente, mientras que para n grandes la magnitud de los máximos secundarios, es muy cercana a la magnitud de los máximos principales. Para n muy grandes, no implica una intensidad de difracción significativa, exepcto cuando se cumple,

$$a.s = h, \quad \text{donde } h = \text{entero.} \quad \text{ec.3.45.}$$

Esta es una de las condiciones para que se produzca la difracción de rayos X por un cristal.

A partir de un punto vista más directo, se puede deducir la condición de difracción para un cristal unidimensional. Un haz de radiación X incide sobre el arreglo de átomos, ver fig.3.11,

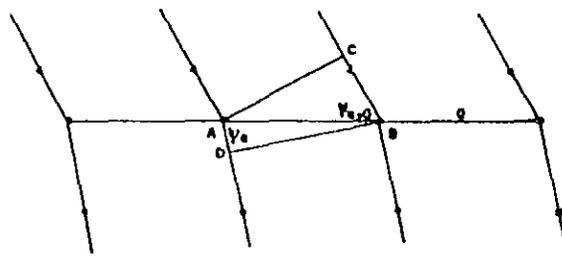


Fig.3.11. Dispersión por un arreglo unidimensional de átomos.

haciendo un ángulo $\Psi_{a,o}$ con la fila de átomos, el resultado de la interacción, emerge a un ángulo Ψ_a respecto a la línea de átomos. Para que la dispersión de radiación, por los átomos vecino, sea coherente y se origine la dispersión reforzada, se debe cumplir,

$$CB - AD = h\lambda \quad \text{ec.3.46.}$$

h es un número entero. Como $CB=a \cos \Psi_a$ y $AD=a \cos \Psi_{a,o}$, entonces,

$$a (\cos \Psi_a - \cos \Psi_{a,b}) = h\lambda \quad \text{ec.3.47.}$$

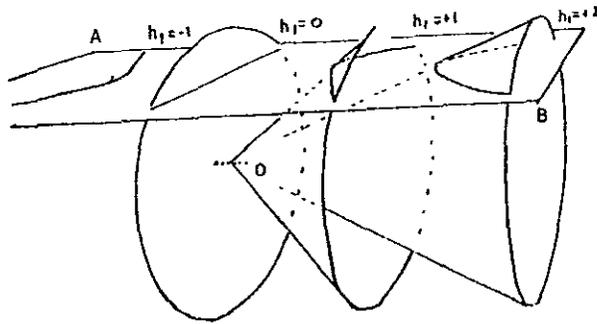


Fig.3.12 Difracción por un arreglo unidimensional de átomos.

Para un particular ángulo de incidencia $\Psi_{a,o}$ y un entero h , el ángulo Ψ_a permitido, define un cono de semiángulo Ψ_a , cuyo eje coincide con la línea descrita por el arreglo de átomos. Al tomar varios valores h , se genera una familia completa de conos, ver fig.3.12. Nótese, las ecs.3.45 y 3.47, son equivalente

3.5.2 Difracción por un arreglo bidimensional de átomos.

Elijamos un arreglo de átomos cuya posición es definida en términos de dos vectores a y b , ver fig.3.13. La condición para originar una dispersión reforzada debe cumplir: i) la radiación

dispersada por cada uno de los átomos separados por a , deben interferir constructivamente y ii) similarmente los haces dispersados por los átomos en dirección de b , deben interferir coherentemente; por ello se deben cumplir las condiciones,

$$a \cdot s = h \quad \text{y} \quad b \cdot s = k \quad \text{ec.3.48.}$$

con h , y k enteros.

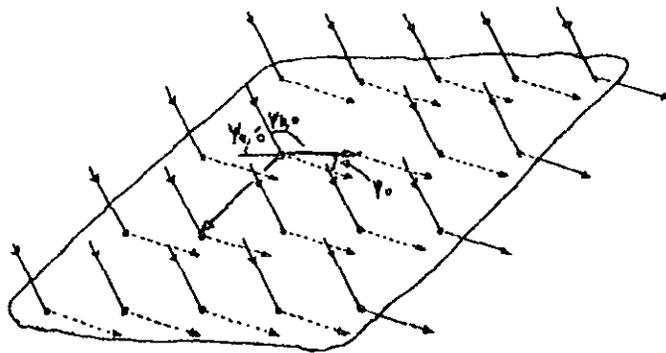


Fig.3.13. Esquema del haz X incidente y difractado por dos líneas de átomos.

Si $\psi_{a,o}$, ψ_a , $\psi_{b,o}$ y ψ_b son los ángulos de incidencia y difracción hechos con los renglones de átomos en las direcciones de a y b , respectivamente; las ecs.3.48, equivalen a:

$$a (\cos \psi_a - \cos \psi_{a,o}) = h\lambda \quad \text{ec.3.49.}$$

$$b (\cos \psi_b - \cos \psi_{b,o}) = k\lambda$$

este par de ecuaciones, definen dos conjuntos de superficies cónicas independientes, con ejes en las direcciones de a y b , ver fig.3.14.

La fig.3.15, muestra la proyección, en un plano, de los puntos de intersección de los conos de difracción con la esfera.

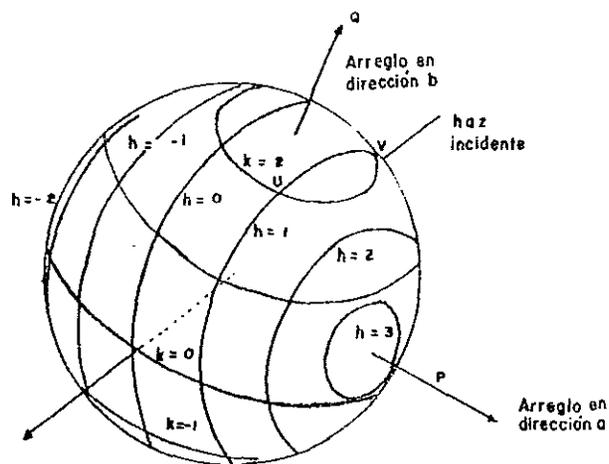


Fig.3.14 Conos de difracción originados por los arreglos de átomos en las direcciones a y b.

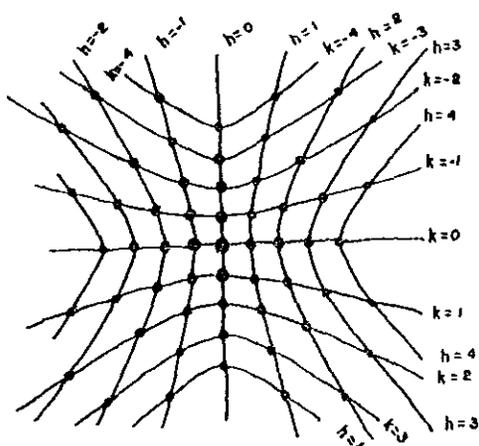


Fig.3.15. Patrón de difracción formado al incidir radiación X monocromática, sobre un arreglo bidimensional de átomos.

3.5.3 Difracción por un arreglo tridimensional de átomos.

Los resultados para un arreglo bidimensional, son bastante válidos en un sistema tridimensional de átomos. La condición, para que todos los átomos difracten en fase, en determinada dirección, puede venirse abajo, al considerar en forma conjunta las tres condiciones, sobre los átomos colocados en las direcciones de a, b y c. Al igual que los casos anteriores estas condiciones son:

$$a.s = h\lambda \quad b.s = k\lambda \quad y \quad c.s = l\lambda \quad \text{ec.3.50.}$$

h, k y l enteros, ó tambien,

$$a (\text{Cos } \Psi_a - \text{Cos } \Psi_{a,o}) = h\lambda$$

$$b (\text{Cos } \Psi_b - \text{Cos } \Psi_{b,o}) = k\lambda \quad \text{ec.3.51}$$

$$c (\text{Cos } \Psi_c - \text{Cos } \Psi_{c,o}) = l\lambda$$

Este conjunto de tres ecuaciones, son las fundamentales ecuaciones de Laue, son las condiciones que se deben cumplir para que el fenómeno de difracción, por un cristal, tenga lugar.

Como cada una de las ecs.3.51 implican una familia de conos, se tendrá una serie de familias de conos en tres direcciones diferentes fig.3.16, los conos definidos son ilustrados, al intersectarse con una esfera. En este caso se observa, un hecho de importancia, existen puntos en la superficie de la esfera, (a excepción de $h = k = l = 0$), por los que no pasa un miembro perteneciente a cada uno de las tres familias de conos, y por consiguiente no se detectará difracción en dicho punto. ¿Bajo qué condiciones se lleva a cabo la intersección de las tres familias de conos?, es decir, como se debe seleccionar la dirección del haz incidente ($\Psi_{a,o}, \Psi_{b,o}, \Psi_{c,o}$), para que los ángulos Ψ_a, Ψ_b y Ψ_c sean direcciones posibles del haz difractado.

Supongamos que existe un vector S que satisface ecs.3.50, a este vector le corresponde una dirección de incidencia S_o , y una de difracción S_1 . La magnitud del vector de dispersión S hace un

ángulo θ , mientras S_0 y S lo hacen $\theta - \pi/2$, ver fig.3.17.

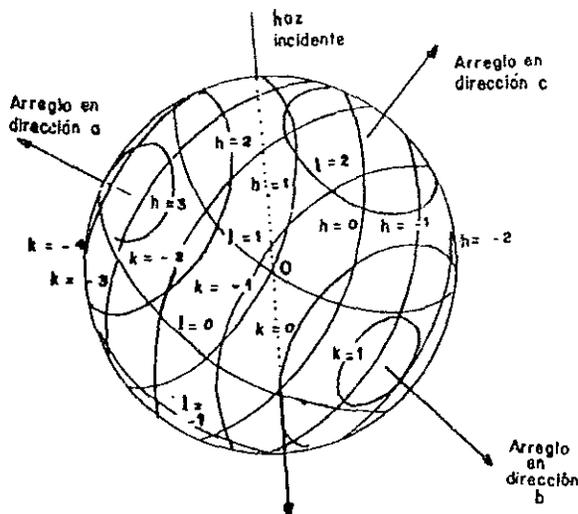


Fig.3.16. Difracción originada por un arreglo tridimensional de átomos. .

Como S_0 está a lo largo de la superficie del cono de semiángulo $\theta - \pi/2$, cuyo eje está en dirección de S , entonces S_1

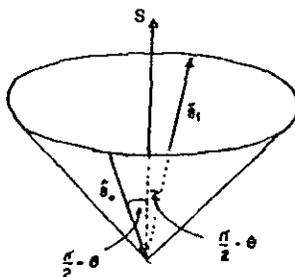


Fig.3.17. Representación gráfica de los vectores S , S_0 y S_1 .

si está también en la superficie del cono. Para mostrarlo en forma gráfica, apoyemonos en fig.3.16, al rotar el cristal alrededor de uno de los ejes, supongamos a, la familia de conos pertenecientes

a los valores h , permanecen inmóviles, mientras las otras familias, correspondientes a a y b , sufren variaciones en su orientación, y como el cristal es girado 360° , sucede que para un par particular de índices k y l , sus círculos correspondientes se intersectan en un punto y como h es fija, se afirma que un haz de difracción es producida cuando una combinación particular de h , k , l coinciden en un punto.

3.6 Ecuaciones de Laue en el espacio recíproco.

Transformemos las ecs.3.51 en términos de los vectores S_0 y S_1 , de forma que,

$$a.S_1 - a.S_0 = h\lambda = a.(S_1 - S_0)$$

$$b.S_1 - b.S_0 = k\lambda = b.(S_1 - S_0) \quad \text{ecs.3.52.}$$

$$c.S_1 - c.S_0 = l\lambda = c.(S_1 - S_0)$$

Para relacionar las condiciones de Laue con la red recíproca, apliquemos el hecho, cualquier vector en una red tridimensional puede ser expresado en términos de sus tres ejes de red. Tomemos el siguiente vector recíproco,

$$R = pa^* + qb^* + rc^* \quad \text{ec.3.53.}$$

multipliquemos escalarmente por el vector a ,

$$a.R = a.(pa^* + qb^* + rc^*) \quad \text{ec.3.54.}$$

siendo $a.a^* = 1$ y $a.b^* = a.c^* = 0$, entonces,

$$a.R = p$$

de forma similar, se llega a las otras dos ecuaciones, por lo que,

$$a.R = p \quad b.R = q \quad c.R = r$$

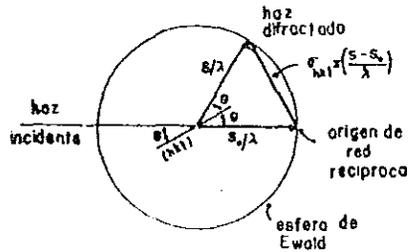


Fig.3.18. Representación del vector $(S_1 - S_0) / \lambda$.

Supongamos que R representa el vector diferencia entre los vectores S_0 y S_1 multiplicado por $1 / \lambda$, ver fig.3.18, es decir,

$$R = \frac{S_1 - S_0}{\lambda} \quad \text{ec.3.55.}$$

ecs.3.55, se transforman en,

$$p = a \cdot \left(\frac{S_1 - S_0}{\lambda} \right), \quad q = b \cdot \left(\frac{S_1 - S_0}{\lambda} \right), \quad r = c \cdot \left(\frac{S_1 - S_0}{\lambda} \right) \quad \text{ecs.3.56.}$$

si sustituimos ecs.3.55 y 3.56 en ec.3.53, se obtiene,

$$\frac{S_1 - S_0}{\lambda} = ha^* + kb^* + lc^* = \sigma_{hkl} \quad \text{ec.3.57.}$$

por lo tanto, las ecuaciones de Laue son válidas en σ_{hkl} .

3.7 Ley de Bragg.

En 1913 W.L. Bragg dio la primera explicación matemática del proceso de difracción. Para ello, consideró a un cristal como un conjunto de planos paralelos, constituidos por átomos que son repetidos periódicamente por tranlaciones de red, y espaciados por una distancia d , ver fig.3.19.

Una onda electromagnética plana monocromática de rayos X,

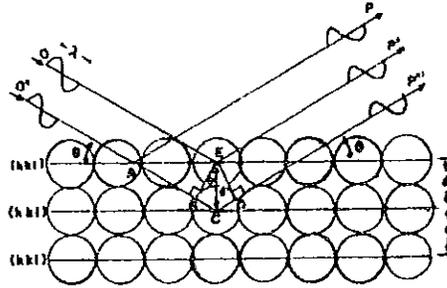


Fig.3.19. Arreglo de átomos en un familia de planos (hkl).

incide en un cristal formando un ángulo θ con la superficie de él. Si un par de haces de rayos X inciden en la dirección de OE y OA', fig.3.19, realizando un ángulo θ con la familia de planos (hkl), y dispersados en la dirección de AP y EP' al mismo θ ; como las trayectorias ópticas de ambos rayos (OE'P y O'AP) son iguales, ambos rayos deben llegar a PP' en fase. Si ahora nos fijamos en el plano subsecuente, el rayo O'C es dispersado en CP'', si EB es paralela a OO' y ED a PP', la longitud de trayectoria óptica de O'CP'' es mayor a la del haz OEP' ó a O'AP, por ello,

$$\Delta = BCD = 2BC \quad \text{ec.3.58.}$$

Del triángulo EBC se observa que $BC = 2d \text{ Sen } \theta$, por ello la ecuación anterior, toma la forma,

$$\Delta = 2d \text{ Sen } \theta \quad \text{ec.3.59.}$$

Si el haz O'CP, dispersado por el segundo renglón llega, a PP'P'' en fase con los rayos dispersados por el primer renglón (O'AP y OEP'), entonces la diferencia de trayectoria óptica Δ debe ser igual a un número entero de la longitud de onda del haz incidente, por lo tanto,

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots + n \quad \text{ec.3.60}$$

Resultando la importante ecuación de Bragg.

3.8 Equivalencia entre las condiciones de difracción de Bragg y de Laue.

Partamos de la ec.3.57, si los dos vectores, σ_{hkl} y $(S_1 - S_0)/\lambda$, son iguales; entonces deben ser paralelos y de longitud igual. Significando el paralelismo, ambos vectores son perpendiculares al plano difractor (hkl), tal que, el haz incidente representado por S_0/λ y el reflejado S_1/λ , forman un mismo ángulo θ con el plano (hkl), lo que equivale a expresar,

$$\frac{1}{\lambda} |S_1 - S_0| = |\sigma_{hkl}| \quad \text{ec.3.61.}$$

Basándonos en fig.3.18, se deduce fácilmente,

$$|S_1 - S_0| = 2 \text{ Sen } \theta \quad \text{ec.3.62.}$$

Recordamos, que $|\sigma_{hkl}| = 1/d_{hkl}$, donde d_{hkl} es la distancia interplanar entre cualquier par de planos pertenecientes a una familia (hkl). De esto se establece,

$$\frac{1}{\lambda} |S_1 - S_0| = \frac{1}{\lambda} 2 \text{ Sen } \theta = \frac{1}{d_{hkl}}$$

ó

$$2 d_{hkl} \text{ Sen } \theta = \lambda \quad \text{ec.3.63}$$

correspondiendo esta ecuación a la condición de Bragg.

3.9 Difracción bajo la construcción de Ewald.

Si un haz de rayos X viaja en la dirección IO, e incide sobre un cristal inmerso en una esfera imaginaria de diámetro IO, el punto O es el origen de la red recíproca, que también corresponde a la posición del cristal, ver fig.3.20.

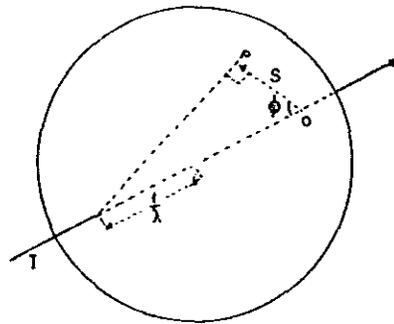


Fig.3.20. Esfera de reflexión.

si se elige a la esfera con un radio igual a $1/\lambda$, y se supone que el vector recíproco S, cuyo extremo toca a la esfera en el punto P. Se cumple que $IOP = \pi/2$, si denominamos al ángulo $IOP = \phi$, la magnitud de S es,

$$S = \frac{2 \cos \phi}{\lambda} \quad \text{ec.3.64.}$$

también se satisface,

$$S = \frac{2 \sin \phi}{\lambda} \quad \text{ec.3.65.}$$

lo que trae como consecuencia,

$$\phi = \frac{\pi}{2} - \theta \quad \text{ec.3.66.}$$

cuando exista un ángulo ϕ , dado por ec.3.66, entre el haz incidente y el vector S , se producirá la difracción de un haz. La condición para la difracción de un haz, se origina cuando todo vector dispersado S toca justamente la superficie de la esfera. A la esfera de radio $1/\lambda$ se conoce como la esfera de reflexión o esfera de Ewald.

Al rotar el cristal alrededor de un eje, cualquier haz difractado es generado cuando el extremo de él haga contacto con la esfera. La condición para ello es: $S \leq 2/\lambda$, siendo $2/\lambda$ el diámetro de la esfera de reflexión. A la esfera de radio $2/\lambda$, con centro en 0, se le llama esfera limitante..

En el caso en que el haz incidente no sea monocromático, para la construcción de la esfera de Ewald, se tiene que tomar en cuenta: la λ más corta que ocurre en el límite de onda corta λ_{swl} (ver ec.11.1 de cap. I), tal que, sólo los puntos de la red recíproca, dentro de la esfera de reflexión de radio $1/\lambda_{swl}$, podrán satisfacer la condición de difracción, ver fig.3.21.

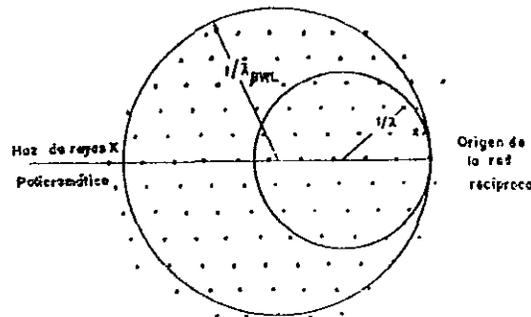


Fig.3.21. Sección transversal de la red recíproca, en el arreglo experimental de Laue.

Para $\lambda > \lambda_{swl}$, es necesario usar otra esfera tangente al punto origen de la red recíproca. Como debe haber un valor máximo de λ más allá del cual, la intensidad del haz difractado no puede ser lo suficientemente intenso para ser detectado. Apoyados de

fig.3.21 las sucesivas esferas de reflexión estarán en la región sombreada, limitadas por alguna esfera de radio $1/\lambda_{\max}$. Todos los puntos recíprocos que estén dentro de esta región, cumplirán con la condición de difracción.

3.10 Factor de estructura.

Todo cristal es representado por un empaquetamiento de celdas unidad arregladas tridimensionalmente, cada una de ellas posee una distribución similar de átomos. Si la distribución está constituida por n -átomos, entonces, el cristal puede ser dividido en n -arreglos de "redes intermedias", y por consiguiente, la difracción debida a todo cristal es la suma de las contribuciones de cada uno de las n redes intermedias, surgiendo un haz difractado cuando la contribución de cada componente cumpla con la ecuaciones de Laue.

Si referimos la dispersión originada por cada componente del arreglo de átomos a un punto cualesquiera, por ejemplo al origen de la celda, ver fig.3.22.

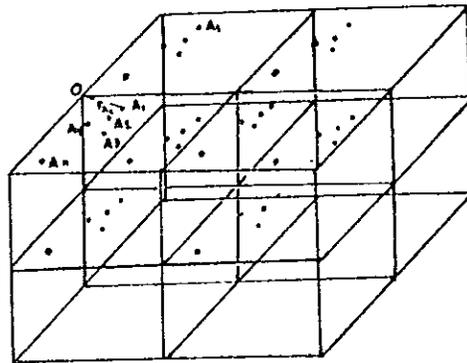


Fig.3.22. Grupo de celdas unidad, contienen n átomos por celda.

La dispersión de cualquier átomo a_1 con respecto a un

electrón colocado en el origen de la celda, es $f_{A_1} \exp(2\pi i r_{A_1} \cdot S)$. Esta relación es válida para todos los átomos A, con respecto a 0. La amplitud total de dispersión, causada por $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$, es la suma de,

$$f_{A_1} \exp(2\pi i r_{A_1} \cdot S) + f_{A_2} \exp(2\pi i r_{A_2} \cdot S) + \dots + f_{A_n} \exp(2\pi i r_{A_n} \cdot S)$$

Si N es el número de átomos, y S el vector de dispersión correspondiente al conjunto (hkl), tenemos,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i r_j \cdot S) \quad \text{ec.3.67.}$$

F_{hkl} es llamado el factor de estructura, y (hkl) corresponden a los índices de reflexión.

Si separamos a F_{hkl} , en su parte real y en su parte imaginaria,

$$F_{hkl} = R_{hkl} + iI_{hkl}.$$

$$\text{siendo, } R_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi r_j \cdot S \quad \text{y} \quad I_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi r_j \cdot S,$$

donde la fase de F_{hkl} es,

$$\tan \phi_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{R_{hkl}} \quad \text{ec.3.68.}$$

la intensidad del haz difractado por el cristal es dado por,

$$\begin{aligned} I_{hkl} &= |F_{hkl}|^2 = R_{hkl}^2 + I_{hkl}^2 \\ &= \left\{ \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi r_j \cdot S \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi r_j \cdot S \right\}^2 \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j [(\cos 2\pi r_i \cdot S)(\cos 2\pi r_j \cdot S) + (\sin 2\pi r_i \cdot S)(\sin 2\pi r_j \cdot S)] \end{aligned}$$

$$\text{ó} \quad I_{hkl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\pi (r_i - r_j) \cdot S \quad \text{ec.3.69.}$$

Concluyendo, la intensidad solamente depende de los vectores

interatómicos y no de las coordenadas atómicas, las que, dependen del punto elegido como origen.

Comúnmente, por conveniencia, la posición de los átomos en una celda unidad, respecto a un origen deseado, es dada en términos de coordenadas fraccionarias. Por ello, se afirma que las coordenadas del átomo son (x,y,z) , donde esta triada de números tomas valores entre 0 y 1.

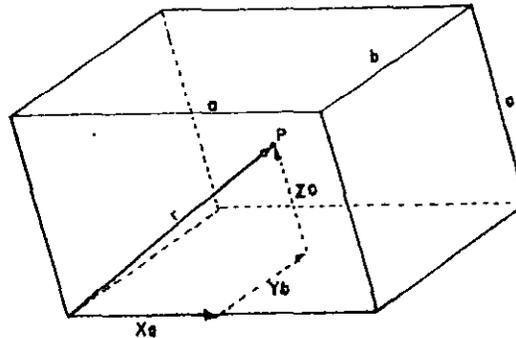


Fig.3.23. Representación de r , en términos de las coordenadas fraccionarias.

Elijamos el vector de posición de un átomo en una celda unidad, como se muestra en fig.3.23, tal que,

$$r = xa + yb + zc \quad \text{ec.3.70.}$$

y además consideremos el vector recíproco,

$$S = ha^* + kb^* + lc^*$$

entonces, ec.3.67 se transforma en,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp \{ 2\pi i (x_j a + y_j b + z_j c) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*) \}$$

al aplicar los correspondientes productos puntos, la ecuación

anterior se reduce a,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp \{ 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \} \quad \text{ec.3.71.}$$

Apoyándonos en notación de ec.3.69,

$$I_{hkl} = \sum_{i=1} \sum_{j=1} f_i f_j \cos 2\pi \{ h(x_i - x_j) + k(y_i - y_j) + (z_i - z_j) \} \quad \text{ec.3.72.}$$

Puede observarse de ec.3.70, que,

$$I_{hkl} = I_{\bar{h} \bar{k} \bar{l}} \quad \text{ec.3.73}$$

Resultando de esta ecuación el concepto de red recíproca pesada. En ella cada punto recíproco se le asocia el correspondiente I_{hkl} . Implicando, la red recíproca pesada tiene siempre un centro de simetría. A esta importante relación es conocida como la ley de Fridel.

En realidad la ec.3.71, resulta ser más práctica, debido a que el factor de estructura puede ser calculado cuando las coordenadas (x,y,z) , son conocidos a partir de sus índices de reflexión (hkl) .

EL METODO DE DEBYE-SCHERRER.

4.1 Introducción.

Después del descubrimiento realizado por Laue, en 1912, se se consideró que todo cristal puede actuar como rejilla de difracción de rayos X. En dos partes del mundo, en forma independiente, se observó: al irradiar con rayos X a una muestra pulverizada se produce el efecto de difracción. Este hecho fue descubierto por Debye y Scherrer¹⁰ en Alemania en el año de 1916, y casi simultáneamente (1917), por Hull¹¹ en los Estados Unidos.

En la actualidad la difracción de rayos X por polvos es una de las técnicas más ampliamente usada en varias ramas del estado sólido. El método de polvos es una técnica empleada principalmente en la identificación de fases cristalinas y en la detección de cambios estructurales en la red cristalina, producidos por procesos físicos o químicos. No obstante, este método es comparativamente débil en investigación de características cristalográficas del cristal, las que, para su determinación son usados otros tipos de métodos como son los métodos de monocristal oscilante o rotatorio.

Es muy común la existencia de circunstancias en la que no es posible obtener un monocristal o es muy difícil su obtención, en estos casos, el único camino para estudiar las características cristalográficas de la sustancia, lo es el método de polvos.

Debye y Scherrer diseñaron una cámara cilíndrica para el estudio sistemático de la difracción de polvos. Esta cámara fue rápidamente aceptada por los cristalógrafos y numerosos diseños de cámaras de polvos fueron creadas; lográndose diseños que dieron mayor precisión. Algunas fueron creadas para trabajar bajo cierto tipo específico de investigación.

El método de Debye es mucho más simple y no costoso respecto al método de detección electrónica, debido a que, la detección de los haces difractados se realiza mediante placas fotográficas sensibles a la radiación X. El método de difractómetro presenta varias ventajas, sin embargo, la detección por película

fotográfica tiene las ventajas: i) permite el uso de pequeñas cantidades de muestras; ii) el film no requiere de óptimos sistemas de estabilización de corriente y voltaje, y no necesita costosos accesorios electrónicos; iii) arcos de difracción poco intensos son mejor detectadas y iv) presenta la importante ventaja que se pueden registrar arcos de difracción a ángulos muy cercanos a 180° .

El uso de difractómetro es justificado cuando se desea examinar un gran número de muestras en un corto tiempo. Presenta una ventaja real sobre la cámara de polvos, con él se obtiene una alta precisión en la medida de intensidad de haz difractado.

4.2 Método de polvos de Debye-Scherrer.

Una cámara típica de Debye-Scherrer consiste en esencia de un cilindro circular, en cuyos costados posee un par de agujeros simétricos por los que penetran los dispositivos de colimación del haz incidente y el de captura del haz transmitido. El primero le da forma al haz que penetra a la cámara y el segundo impide la salida de la cámara del haz que emerge después de atravesar la muestra. Obviamente la cámara posee una tapa que permite aislar, del medio ambiente, todo el volumen en el que se lleva a cabo la irradiación.

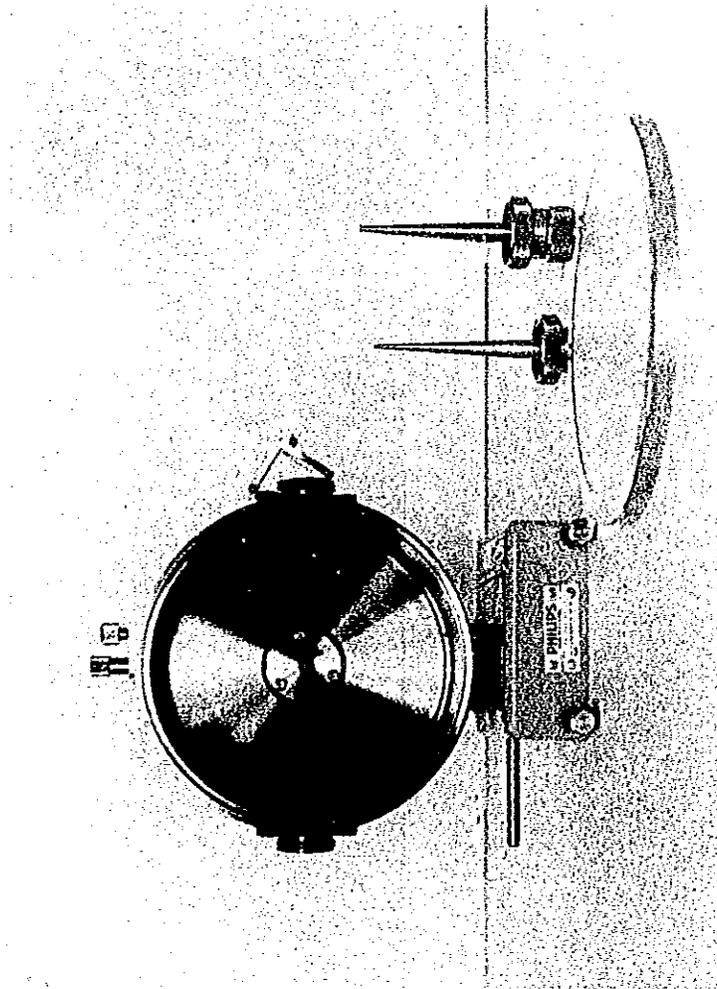
Al deslizar una pequeña perilla sobre la superficie superior del cilindro, se logra ajustar la longitud de la tira fotográfica al perímetro de la cámara; esta perilla, localizada en la parte superior del cilindro, con el apoyo de un par de ganchitos interno se logra el mencionado ajuste. En la cara paralela a la tapa de la cámara se encuentra el eje de giro, en el que, se deposita el porta-capilar, ver fig.4.1. Y además posee un tornillo que ajusta al eje de la muestra con el eje de giro de la cámara.

Las características que debe poseer una cámara de Debye son las siguientes: i) El uso continuo no debe alterar la reproducibilidad, para esto, el eje de la muestra debe ser siempre fijo respecto al eje de la cámara; ii) el film debe tomar la forma de la circunferencia de la cámara, su colocación o remoción debe ser fácil; iii) el haz incidente durante toda la trayectoria debe

ser protegido, con el fin de prevenir la dispersión de los rayos X por moléculas de aire; iv) para protección del usuario, no debe permitir la salida de los haces X y v) el radio de la cámara debe ser de tal forma que la separación de los arcos de difracción impresos en la película fotográfica nos permita convertir los mm a θ , mediante el uso de un simple factor multiplicativo.

El diámetro de la cámara puede variar entre 5 y 20 cm, mientras mayor sea el diámetro mayor será la resolución, es decir, el poder de distinguir dos arcos muy cercanos. Esta condición presenta las desventajas; aumenta el tiempo de exposición y disminuye la intensidad del haz incidente y difractado a causa de la absorción parcial por moléculas de aire contenidas en el interior de la cámara.

En la actualidad las cámaras de uso más común son las de diámetro 57.3 y 114.6 mm. Para estos diámetros, el factor de conversión existente entre la longitud de arco en mm y el ángulo de difracción 2θ es de 2 y 1° , respectivamente. La distancia interplanar d es determinada mediante la ley de Bragg. Siendo recomendable el uso de la cámara de 57.3 mm en trabajos de investigación rutinaria y la de 114.6 mm en el estudio de fases cristalinas más complicadas, cuando la serie de "picos" de difracción es compleja, y cuando se desea hacer cálculos de indexación ó de parámetros de red.



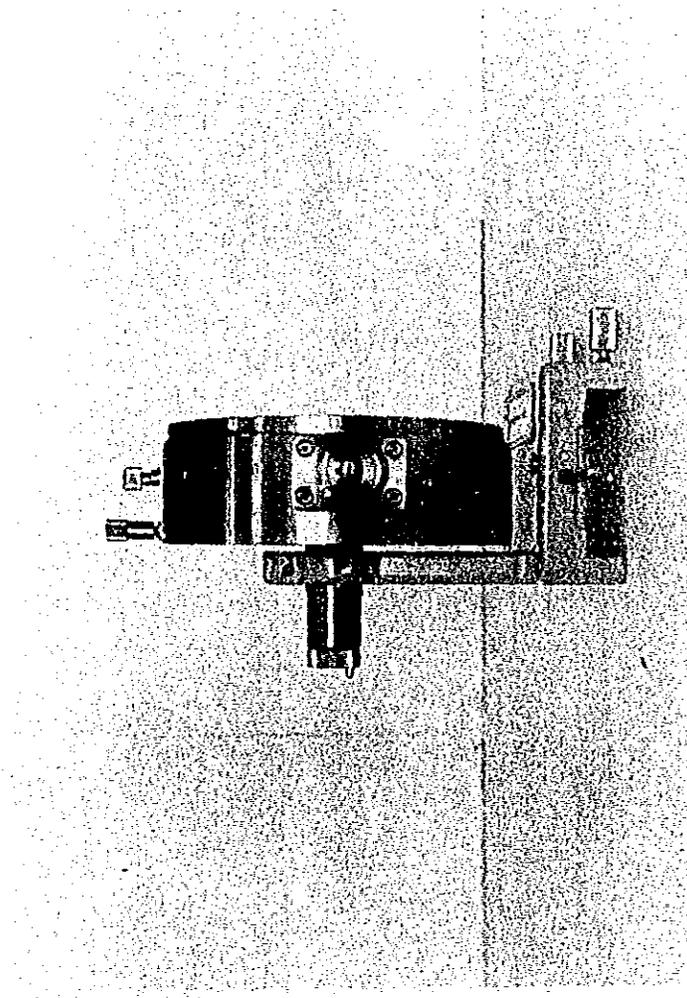


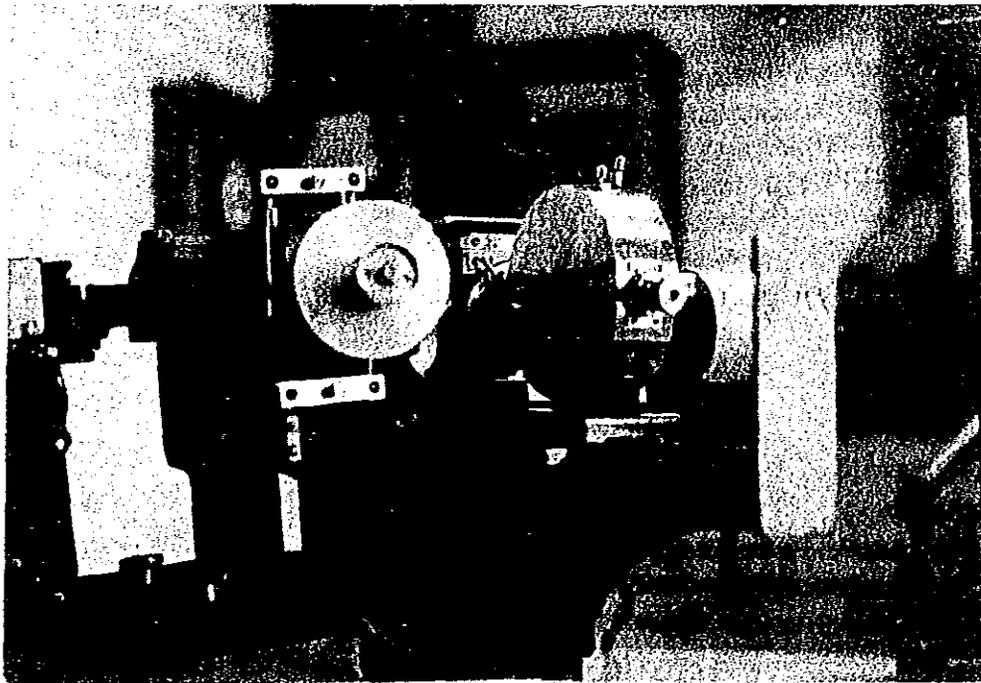
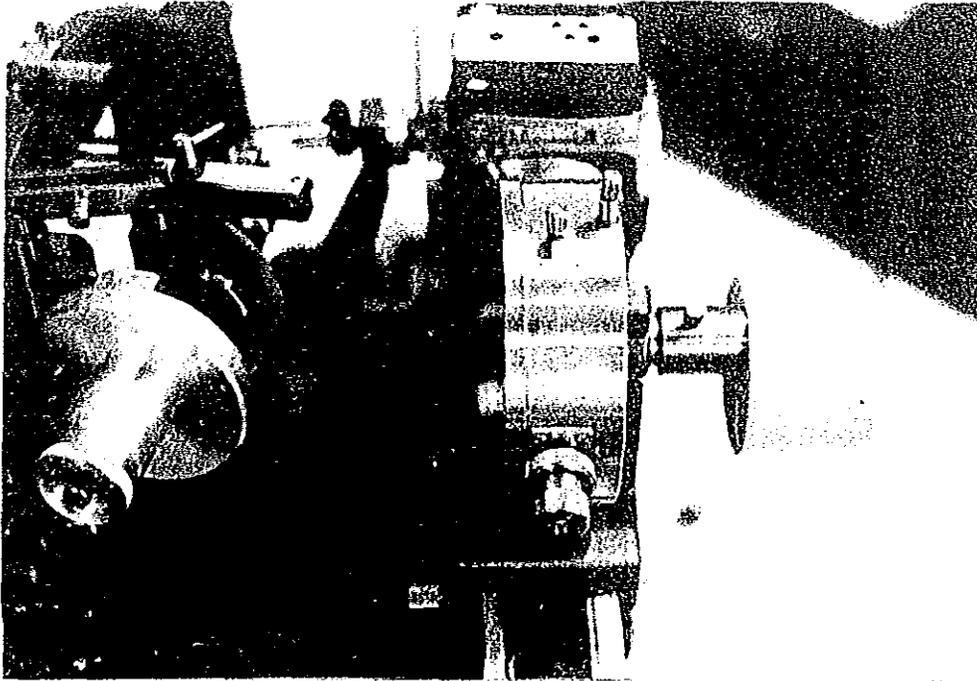
Fig.4.1. Vista a) frontal y b) lateral de cámara de Debye-Scherrer.

4.3 Montaje y ajuste de la cámara de Debye-Scherrer.

La cámara de polvos presenta características de suma importancia, es conectada directamente a la torre contenedora del tubo generador de rayos X, ver fig.4.2. Lográndose fijar firmemente mediante su base acanalada que se acopla perfectamente a un riel de alto grado de rectificación, el que, a su vez está conectado a la misma torre mediante un riel cola de paloma. Para evitar la pérdida de rectificación del riel, antes de deslizar la cámara sobre él, se lubrica con grasa preparada a base de silicón. Con la ayuda de un par de tornillos se logra la completa inmovilidad de la cámara durante el irradiado.

Se afirma que la cámara está ajustada, cuando el orificio de colimación esta completamente paralelo al haz de incidencia. Como el riel es el sostén de la cámara, el primero es el responsable del paralelismo entre haz X-colimador. De fig.4.3 se observa que el riel está constituido por tres componentes: el cuerpo-base del riel que sirve de sostén al riel-rampa de alta rectificación y de un conjunto de tres tornillos de ajuste, en los que recae la acción de alineación. Dos de ellos dan un ajuste vertical y el restante lo hace en forma horizontal. Una combinación adecuada de los movimientos, de estos tres tornillos, dan una adecuada alineación.

Una forma de determinar la posición en la que se alcanza la óptima alineación del haz, es exponer en forma perpendicular a él, un trozo de película fotográfica al haz incidente. Siendo la mejor posición de alineación, el caso en que se obtenga una mancha de velamiento máximo en el trozo de film, cuya forma geométrica debe coincidir con la geometría del agujero de colimación.



.4.2. Cámara conectada a la torre del generador de rayos X.

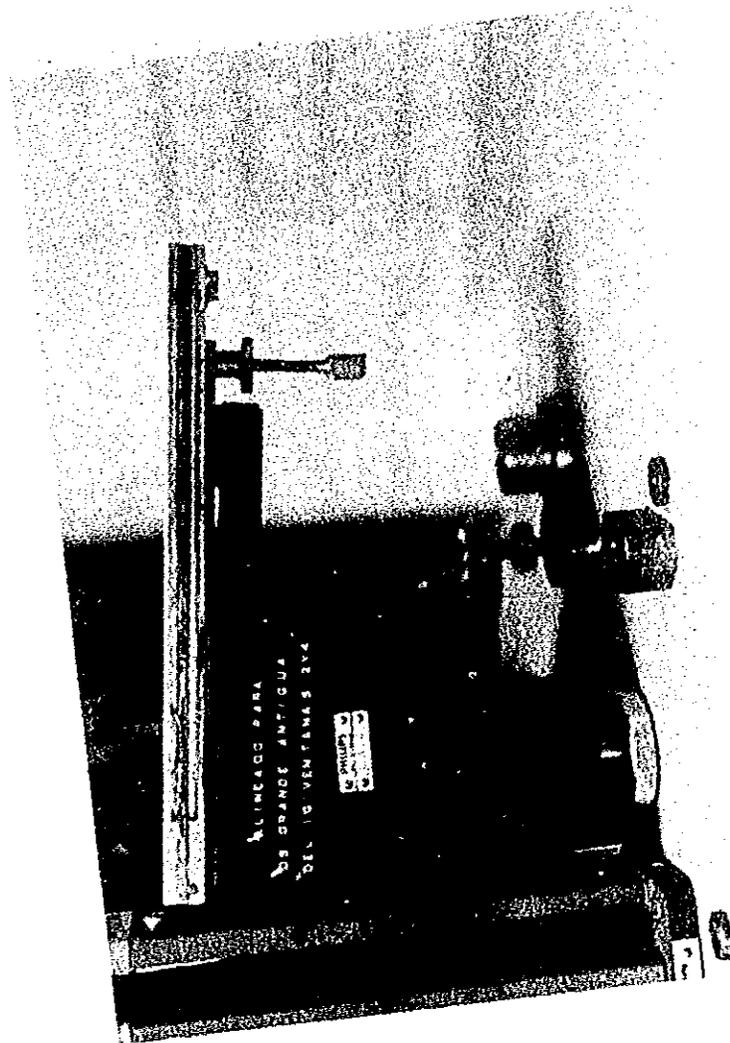


Fig.4.3a. Vistas lateral del riel porta-cámara de Debye-Scherrer.

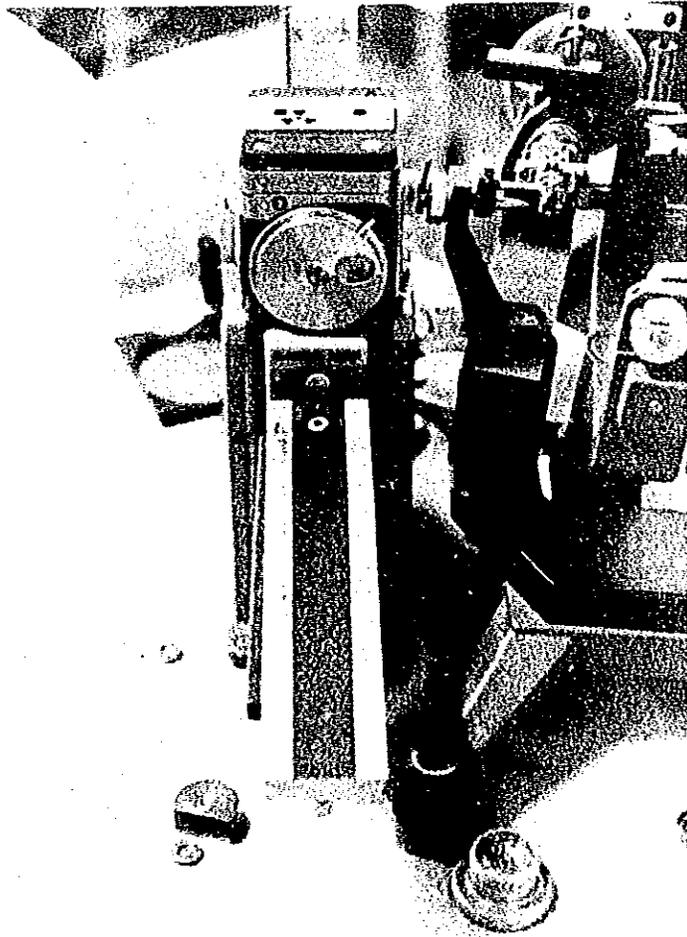


Fig.4.3b. Otra vista de riel porta-cámara.

4.4 Preparación de muestras.

Existen varios métodos de preparar una muestra cristalina pulverizada para ser empleada en el método de Debye. Las más comunes son: El método del cigarrillo, del capilar de vidrio y el de fibra de vidrio.

Método del cigarrillo: consiste en hacer una mezcla de polvo cristalino mediante el uso de un adhesivo diluido, transparente a los rayos X. Utilizando un par de portaobjetos, en forma de prensa, se logra formar un capa delgada de la mezcla. En cuestión de segundos, dada la gran volatilidad del adhesivo, se seca la capa; para desprenderla de las paredes del portaobjetos se emplea una navaja de un filo, para después formar un cuadro de 1.5 cm que al ser enrollado con las palmas de las manos, se obtiene un cilindro en forma de cigarrillo.

Método de la fibra de vidrio: este método se emplea en los casos en los que se cuenta con muy poca muestra. Su preparación es muy sencilla, basta con impregnar un pequeño trozo de fibra de vidrio (1 cm de largo), con un adhesivo especial, y adherir a éste los granitos de polvo de la muestra por analizar.

Método del capilar: fue el método empleado en este trabajo, consiste en llenar con muestra cristalina pulverizada, un capilar de diámetro 0.3 mm, ver fig.4.4a. Estos capilares son contruidos con un vidrio especial (vidrio Lyndemann), transparente a los haces X. Presenta la desventaja, al trabajar con materiales higroscópicos, se dificulta bastante el llenado uniforme de la longitud de capilar deseada (1 cm). Presenta la gran ventaja, la manipulación de él es más fácil, lo que permite lograr un mejor ajuste de la muestra al eje de giro de la cámara.

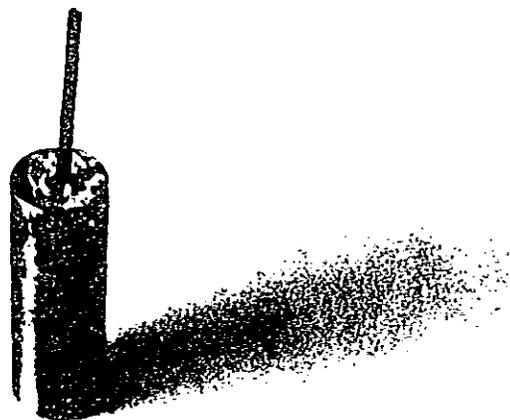


Fig.4.4. a) Capilar de vidrio Lyndemann, con polvo cristalino.
b) Capilar montado en cilindro de latón.

4.5 Montaje y ajuste de muestra.

Para obtener una buena serie de arcos de difracción por polvos, es de suma importancia el ajuste perfecto de la muestra en la cámara. Para ello es necesario que el eje longitudinal de la muestra sea paralelo al eje de giro de la cámara. Para lograr lo anterior, en primer lugar se coloca la muestra en un porta-capilar de cobre o latón, ver fig.4.4, adherido a él mediante cera o plastilina. Este cilindro a su vez se deposita en el eje de giro de la cámara, localizado en el centro de la misma, ver fig.4.5a.

Afirmándose que la muestra está completamente alineada cuando se observe, al momento de girar el eje de la cámara, no presenta

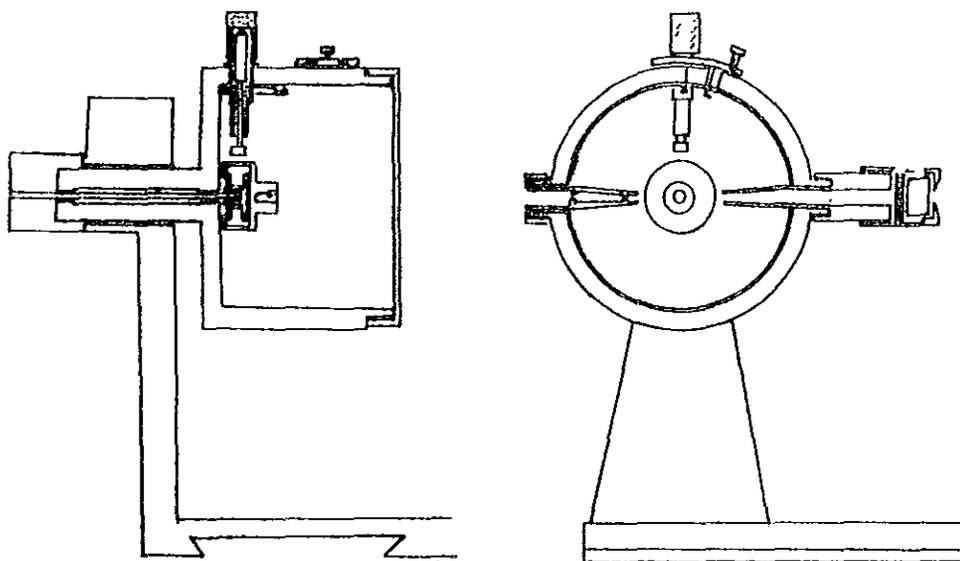


Fig.4.5 a) Esquema transversal de cámara de polvos.
b) Esquema frontal de cámara de polvos.

movimientos de precesión. Para lograr esta coincidencia, la cámara cuenta con un dispositivo de alineación de muestra, consiste en un tornillo dispuesto en la parte superior del cilindro, ver fig.4.5b. Al ir introduciéndolo, llegará el momento en que empuje a eje de giro, hacia abajo, de tal forma que al combinar los movimientos de giro e introducción del tornillo, se logrará colocar exactamente la muestra en la mitad del claro de la rendija de colimación. Para lo anterior, se cuenta con un lente de enfocado de muestra, al superponerlo a la cabeza del colimador, nos permite observar en forma nítida pequeños movimientos de precesión. Afirmándose que la muestra estará perfectamente alineada cuando al girar la muestra, se capte a través del lente la sensación de no movilidad de la muestra.

4.6 Colocación de placa fotográfica.

Para captar haces difractados por muestra cristalinas es necesario colocar una tira de película fotográfica (35.6 x 3.5 cm) alrededor de la muestra. El film debe estar completamente adherido a la pared circular interna del cilindro de la cámara. Como se mencionó en apartado 4.2, cuenta con un dispositivo, ver fig.4.5, que consiste en un par de ganchitos, uno fijo y el otro móvil, este último conectado a una pequeña perilla, que al ser movida sobre la superficie externa del cilindro, obliga a la tira fotográfica a que adquiera la forma circular de la pared interna. Siendo fundamental que el film sea cortado con una alta precisión, pequeños abombamientos en la película originará graves errores en el cálculo de longitudes de arcos.

Existen varios tipos de colocación de película, ver fig.4.6, siendo el más adecuado el arreglo Straumanis¹². Se caracteriza en que la tira fotográfica tiene un par de agujeros colocados en posiciones simétricas opuestas. Por cada agujero penetra el colimador y captor de haz. Siendo más aceptable este arreglo por las razones siguientes: i) el registro de difracción es completo, a excepción de pequeñas regiones cercanas a 0 o 90°, en esta zona se encuentra el sistema de ajuste de la película y ii) el registro

de los haces de retroreflexión, permite realizar cálculos de parámetro de red a alta precisión, con apoyo del método de Cohen o el modificado por Bradley y Jay, los cuales serán tratados en los capítulos siguientes.

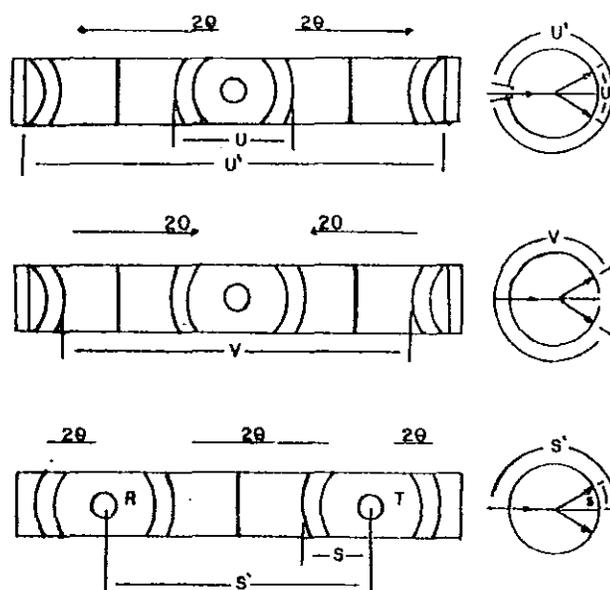


Fig.4.6 Tres métodos diferentes de colocar película fotográfica en cámara de Debye-Scherrer, c) arreglo Straumanis.

4.7 Irradiado de muestra.

Una vez que la muestra está perfectamente alineada, y la película fotográfica bien ajustada, se continua con el irradiado de la muestra a los rayos X. Para ello, se conecta directamente a la ventana de la torre contenedora del tubo de rayos X. La intensidad de irradiación emitida por el tubo es controlada por sistemas electrónicos que constituyen el generador de rayos X. En

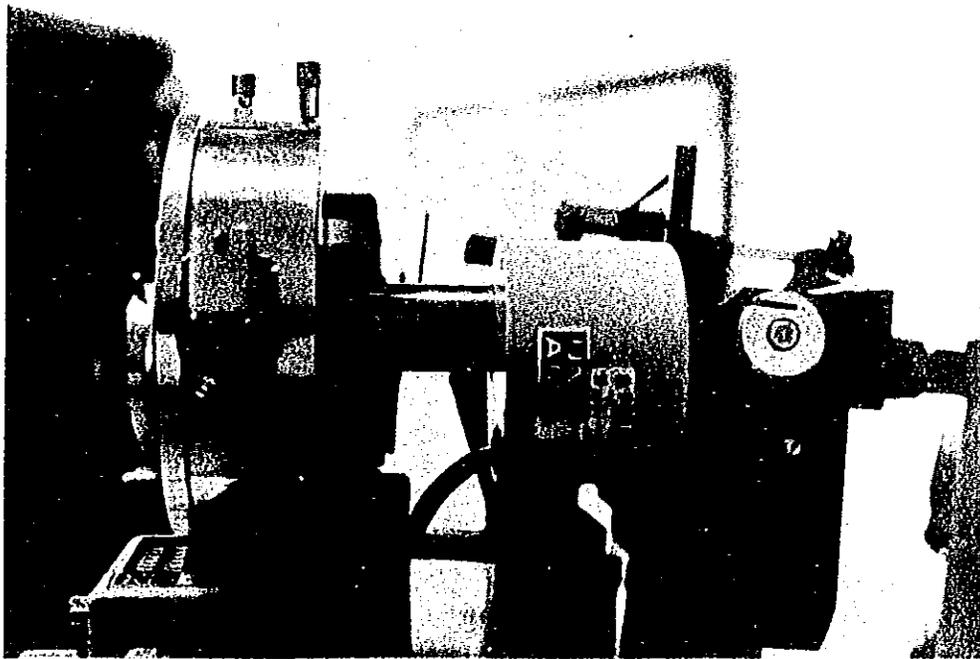
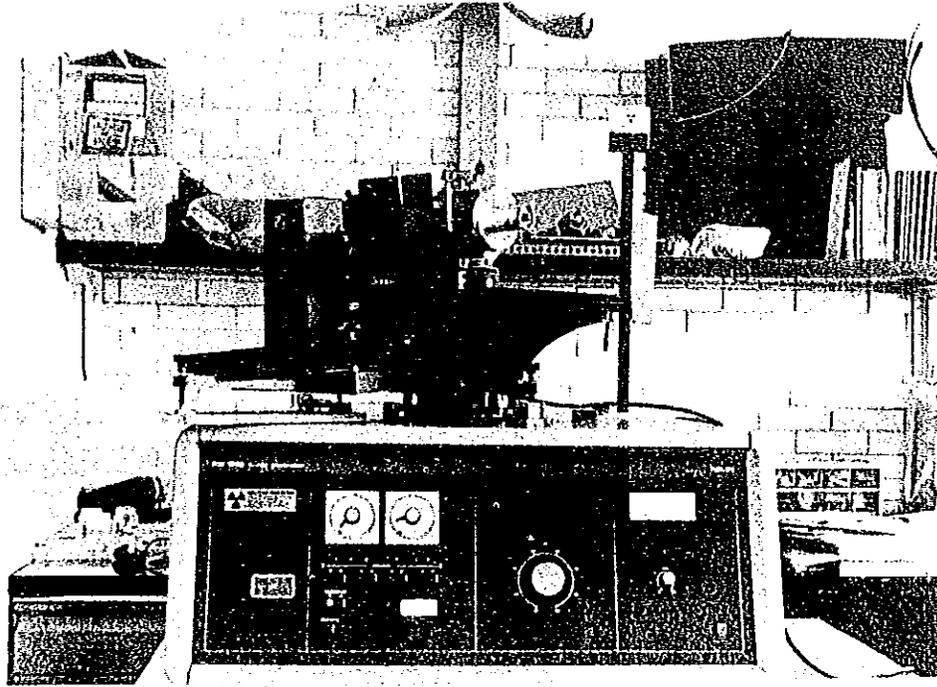


Fig.4.7. a) Generador de rayos X (modelo PW1729).
b) Motor empleado para la rotación de muestra.

fig.4.7a, se muestra el generador, Philips PW1729, con que cuenta el Laboratorio de Rayos X del IFUNAM. Posee cuatro ventanas de irradiación, cada una cuenta con un conjunto de filtros, que permiten obtener un haz altamente monocromático. En nuestro caso, se empleo un tubo de ánodo de cobre, por lo tanto se usó un filtro de Níquel par eliminar la longitud de onda $K\beta$. Es conveniente, durante la irradiación la muestra esté en un constante rotación, para ello, la cámara cuenta en su parte posterior, con una manivela en la que se ensambla fácilmente un motor eléctrico, que proporcionará a la muestra un giro constante durante todo el tiempo de su exposición, ver fig.4.7b.

4.8 Consideraciones teóricas del método Debye-Scherrer.

4.8.1 Interpretación bajo el principio de la red recíproca.

Toda muestra usada en el método de polvos está constituida por un gran número de cristalitos, orientados completamente al azar. Cada uno de estos diminutos cristalitos tienen asociada una red recíproca cuyo origen coincide con el centro de la esfera de Ewald, de la que emerge el haz X después de atravesar el cristal. Es prácticamente imposible distinguir en forma individual una red de otra, entonces, los vectores correspondientes a cada red recíproca son integrados en un conjunto de esferas concéntricas, cuyos radios son los posibles vectores recíprocos. Por simetría muchos de estos vectores tienen la misma longitud, por ello, todos los puntos de cada una de las redes recíprocas caen dentro de su esfera correspondiente. Cada esfera interseca a la esfera de Ewald a lo largo de un círculo, tal que, los haces difractados engendran un cono de difracción. Siendo los conos de difracción concéntricos alrededor de la dirección del haz incidente, ver fig.4.8.

Al incidir los conos difractados sobre la tira cilíndrica de película fotográfica, se registran pares arcos de velamiento que son el resultado de interseca un cono con un cilindro, para ello

ver fig.4.9.

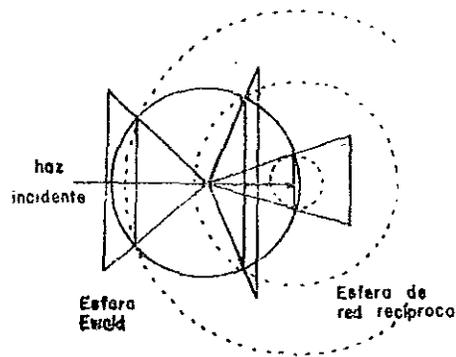


Fig.4.8. Esquema de la difracción, por un polvo cristalino.

Siendo posible obtener el ángulo de difracción, 2θ , mediante la determinación de la distancia existente entre cada par de arcos correspondientes. En principio es posible determinar la magnitud de los vectores recíprocos, a partir de la relación $\sigma = 1 / d_{HKL}$.

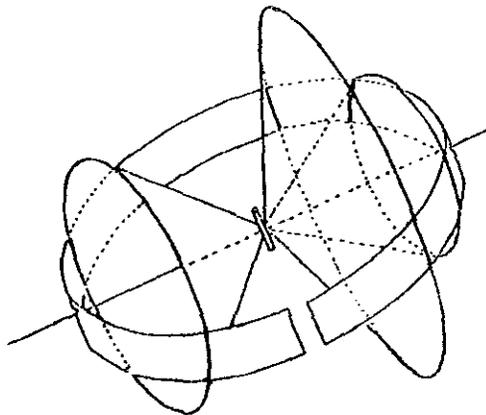


Fig.4.9. Conos de difracción intersectándose con la película fotográfica cilíndrica.

El método no permite conocer la posición relativa de estos vectores, ya que, cada red recíproca individual fue integrada en una sola.

4.8.2 Interpretación bajo ley de Bragg.

Apoyados en fig.4.9, al incidir el haz X de longitud de onda λ sobre la muestra cristalina pulverizada, como existe un gran número de cristalitos orientados azarosamente, por ello, se tendrá una alta probabilidad que en el polvo haya una gran cantidad de cristalitos orientados en una dirección adecuada, para que, alguna familia de planos (HKL), con distancia interplanar d_{HKL} , forme un ángulo θ_{HKL} con el haz incidente, y se cumpla la ley de Bragg,

$$\lambda = 2 d_{HKL} \text{ Sen } \theta_{HKL} \quad \text{ec.4.1.}$$

Cada uno de estos cristalitos difracta un haz a un ángulo θ_{HKL} , respecto a la familia de planos (HKL). El conjunto de haces difractados por el conjunto de cristalitos dan origen al manto de un cono de ángulo semi-ápico igual a $2\theta_{HKL}$. La orientación azarosa de los granos de polvo crean la posibilidad que para cada familia de planos (HKL) se origine un cono, cuya distancia interplanar cumpla con ec.4.1, para la longitud onda λ . Así los haces difractados por todos los granos constituyen un conjunto de mantos de conos de ángulo θ_{HKL} .

Los conos difractados al intersectar la película fotográfica, producen un par de arcos circulares. Este conjunto de arcos originan la X-grafía de Debye-Scherrer, tal como la que se presenta en fig.4.10.

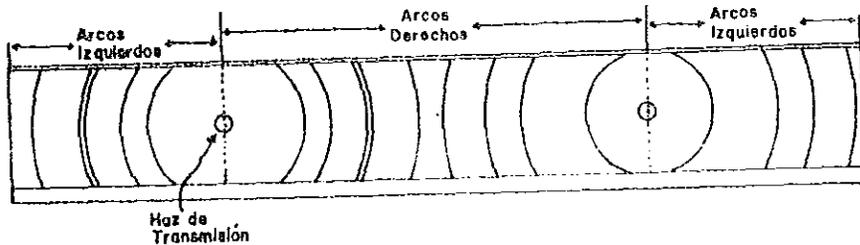


Fig.4.10. X-grafía de Debye-S

Concluyéndose, las interpretaciones bajo la red recíproca y ley de Bragg, para el método de polvos, son equivalentes.

4.9 Medida de la X-grafía de Debye-Scherrer (cálculo de d_{HKL}).

Para determinar la distancia interplanar existente entre cualesquier par de planos, pertenecientes a una familia (HKL), a partir de una X-grafía por polvos; primeramente es necesario calcular el ángulo θ_{HKL} para cada haz difractado. Este ángulo está en función directa de la separación entre el par de arcos correspondientes a la difracción (HKL). La medida de separación entre arcos es realizada con el apoyo de un aparato especial para X-grafías, cuya foto es presentada en fig.4.11. Este dispositivo consta de una caja de luz que ilumina a la X-grafía de Debye al colocarla sobre su tapa superior, que consiste en una pantalla difusora, graduada en milímetros. Además cuenta con un lente objetivo que permite enfocar al arco difractado, y poder colocar el indicador de medida en el centro de velamiento del arco. Para realizar esta operación se cuenta con un tornillo micrométrico, con él se logran movimientos más preciso del lente objetivo y por consiguiente, colocar con mayor facilidad el indicador de medida en el centro del arco.

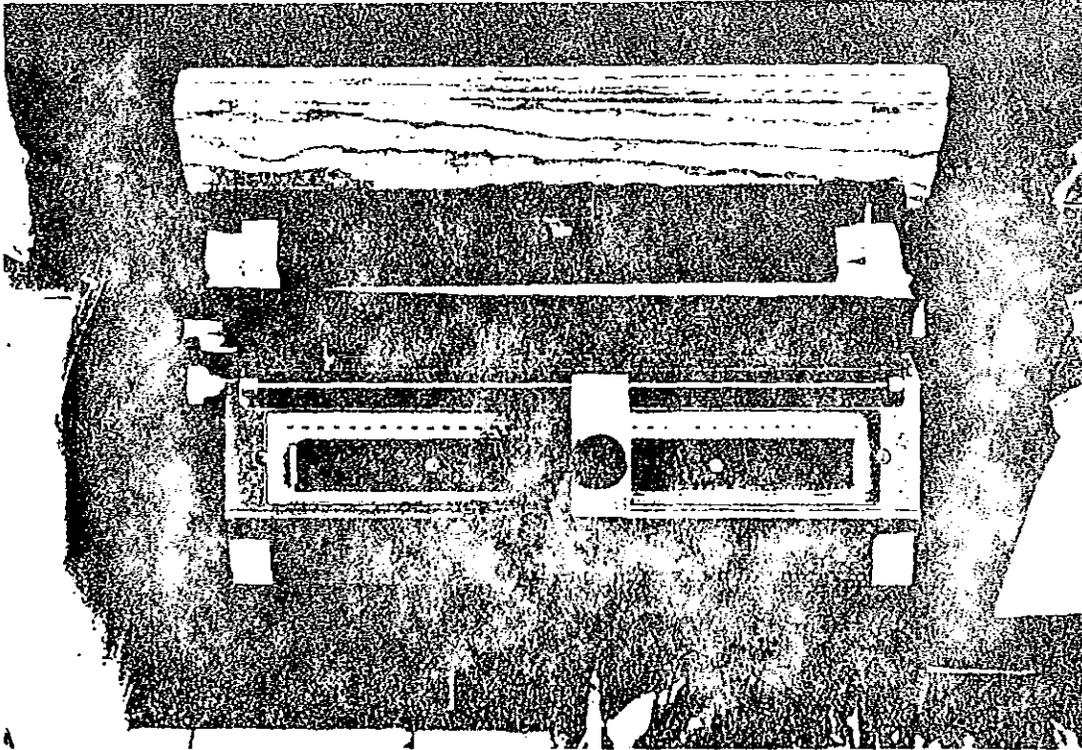


Fig.4.11. Medidor de X-grafías de Debye-Scherrer.

Para evitar confusión a la hora de medir, se distinguen dos tipos de arcos de difracción; los arcos de reflexión ó transmisión y los de retroreflexión, ver fig.4.10. Los arcos reflejados como su nombre lo indica, son aquellos arcos que poseen un θ_{HKHL} entre 0 y 90° , mientras los retroreflejados entre 90 y 180° .

Para facilitar la obtención de las distancias interplanares, se establece por conveniencia dos tipos de arcos conforme a la posición que guardan con respecto a los agujeros de transmisión y retroreflexión. Los arcos comprendidos entre la parte más interna del film, son llamados derechos; mientras los que caen en la región externa son los arcos izquierdos.

La operación de datos, en el cálculo de d_{HKL} , es agilizada mediante la construcción de una tabla de datos, ver fig.4.12. En cada columna se van colocando paso a paso los resultados subsiguientes a la obtención de d_{HKL} . En las dos últimas columnas

# Linea	x_2	x_1	$x_1 + x_2$	$S = \frac{x_2 - x_1}{4}$	$\theta = S/4$	$\text{Sen } \theta$	$d = \frac{a}{2.0 \text{ Sen } \theta}$	$Q = \frac{1}{d^2}$	(HKL)

Fig.4.12. Tabla empleada en el cálculo de d_{HKL} .

se presenta los valores, $Q_{HKL} = 1/d_{HKL}^2$ y los índices de reflexión. Las Q_{HKL} son valores empleados en el proceso de asignación de índices (HKL), que será explicado en páginas posteriores.

Para obtener la relación que nos permita transformar las longitudes de arco S_{HKL} a ángulos de difracción θ_{HKL} , nos apoyamos en fig.4.13.

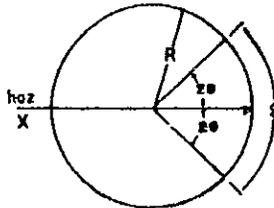


Fig.4.13. Esquema empleado en el cálculo de la constante de proporción entre S y θ .

De figura anterior, se deduce:

$$4\theta_{HKL} = \frac{S_{HKL}}{R} \quad \text{ec.4.2.}$$

$$\theta_{HKL} = (1 / 4R) S_{HKL} \quad \text{ec.4.3.}$$

como ec.4.3, está en radianes, al transformarla a grados se obtiene,

$$\theta_{\text{HKL}} = \{180 / \pi\} \{1 / 4R\} S_{\text{HKL}} \quad \text{ec.4.4.}$$

De esta última ecuación notará como θ depende del radio R de la cámara. Si se construye una cámara de radio igual a,

$$R = \frac{180}{\pi} = 57.3 \text{ mm} \quad \text{ec.4.5.}$$

entonces, al sustituir el valor de ec.4.5 en ec.4.4, se obtiene,

$$\theta_{\text{HKL}} = \left\{ \frac{180}{\pi} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{\pi}{180} \right\} S_{\text{HKL}}$$

por lo tanto,

$$\theta_{\text{HKL}} = \frac{S_{\text{HKL}}}{4} \quad \text{ec.4.6.}$$

de esta última ecuación se nota, para pasar de S a θ basta con dividir entre cuatro a la longitud de arco. Al sustituir en la ley de Bragg, se llega,

$$d_{\text{HKL}} = \frac{\lambda}{2 \text{ Sen} (S_{\text{HKL}} / 4)} \quad \text{ec.4.7}$$

con ella se obtiene el espaciamento interplanar existente entre cualquier pareja de planos, pertenecientes a la familia (HKL).

4.10 Indexación de X-grafías de Debye-Scherrer.

El proceso de indexación es de gran importancia en la caracterización cristalográfica. Además de ser de suma importancia en el descubrimiento de nuevos compuestos lo es en muchos procesos que involucran nuevos materiales. Por ejemplos, cambios provocados en la composición, durante remplazamientos isomórficos, en el que, se observan cambios en intensidades en ciertos planos de reflexión. Siendo fundamental en el proceso de asignación de índices, establecer la relación exacta entre los índices del plano y los parámetros de red.

En el año de 1917, Runge¹³ publicó el primer método gráfico para la asignación de índices, mientras que, en 1918 P.Scherrer logró establecer otro método gráfico para el sistema cristalino isométrico. Los métodos gráficos son fácilmente aplicables cuando el sistema cristalino es conocido; siempre y cuando estos sistemas correspondan a los de alta simetría, resultando ser altamente complicado para los de baja simetría. Actualmente estos métodos son obsoletos, debido a la construcción de tablas y monogramas bastante laboriosas. En 1948, R.Hesse¹⁴ propuso un método analítico que adquirió gran aceptación por su aplicabilidad a todos los sistemas cristalinos; lográndose una relativa facilidad en los cálculos, mediante el uso de sistemas computacionales.

Basados en métodos propuestos por Ito¹⁵ en 1950, Taupin¹⁶ en 1968 y Hesse en 1948; el Laboratorio de Rayos X del IPUNAM, desarrollo un método analítico para la asignación de índices a X-grafías de Debye-Scherrer.

4.11 Descripción del proceso de indexación.

Como se mencionó en capítulo anterior, a partir de la longitudes de arco (S), solamente es posible determinar las distancias interplanares. Como la relación de éstas últimas con los parámetros de red es establecida a través de los índices de reflexión (HKL), de aquí, la importancia de conocerlos. Para determinarlos basta resolver un sistema de n ecuaciones con n incógnitas, donde las incógnitas son los parámetros de red más $3r$, éstas últimas corresponden a las triadas de índices. El paso inicial es proponer la triada de índices más pequeños a los arcos de transmisión de ángulo menor. A partir de estos índices tentativos se obtienen los correspondientes parámetros de red tentativos, y mediante estos últimos se calculan sus distancias interplanares tentativas, las que están en función de las posibles combinaciones de las triadas de índices para el sistema cristalino en cuestión. Si del total de combinaciones de d 's tentativas, un subconjunto de ellas coinciden (dentro de un cierto margen de error), con todas la d 's experimentales, entonces se afirma, que

los parámetros de red tentativos son los correctos y por consiguiente los índices tentativos también lo son.

Como el conjunto de índices propuestos es exageradamente grande, es requerida una gran cantidad de cálculos para poder realizar comparaciones. De aquí, la necesidad de contar con un sistema de cómputo que permita realizar tales operaciones en una forma rigurosamente sistemática y en forma relativamente rápida. Para realizar con alta eficiencia el proceso de asignación de índices, se elaboró el programa computacional INXPARG (Millan-Malo 1991), para indexar patrones de difracción de Debye-Scherrer.

4.12 Metodología de indexación.

La metodología seguida en la indexación de X-grafías, por INXPARG, es explicada en los pasos que a continuación se señalan:

a) Con ayuda del dispositivo de medida (ver fig.4.11.), se determina la separación entre cada par de arcos, $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$, donde el superíndice exp. señala que son medidas experimentales.

La incertidumbre ΔS , es asignada conforme a cuatro opciones:

- i) $r + A / 2$,
- b) $r + A / 4$,
- c) $r + (S_m - S_n) / 2$ y
- d) $r + \sigma$.

r es la resolución del vernier (0.025 mm), A es el ancho del arco difractado, S_m y S_n son los valores máximos y mínimos de S_{HKL}^{exp} , respectivamente, y σ es la desviación estándar. La elección de una de estas cuatro opciones está en función del número de medidas que se haga de cada arco. Obteniéndose mayor precisión en inciso d), debido a que en esta opción se mide 10 veces cada par de arcos.

b) A partir de las $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$, se calculan las $\theta_{HKL}^{exp} \pm \Delta \theta_{HKL}^{exp}$. Para cámara grande (114.6 mm), estos ángulos son dados por:

$$\theta_{HKL}^{exp} \pm \Delta \theta_{HKL}^{exp} = \frac{S_{HKL}^{exp}}{4} \pm \frac{\Delta S_{HKL}^{exp}}{4} \quad \text{ec.4.8.}$$

para cámara chica son,

$$\theta_{HKL}^{exp} \pm \Delta\theta_{HKL}^{exp} = \frac{S_{HKL}^{exp}}{2} \pm \frac{\Delta S_{HKL}^{exp}}{2} \quad \text{ec.4.9.}$$

c) Apoyados en la ley de Bragg, se obtienen las distancias interplanares, $d_{HKL}^{exp} \pm \Delta d_{HKL}^{exp}$, la incertidumbre es dada por las expresiones siguientes:

$$\Delta d_{HKL}^{exp(+)} = \left| \frac{\lambda + \Delta\lambda}{2 \text{ Sen}(\theta_{HKL} - \Delta\theta_{HKL})} - d_{HKL} \right| \quad \text{ecs.4.10.}$$

$$\Delta d_{HKL}^{exp(-)} = \left| \frac{\lambda + \Delta\lambda}{2 \text{ Sen}(\theta_{HKL} - \Delta\theta_{HKL})} - d_{HKL} \right|$$

las Δd^+ y Δd^- son las incertidumbres máxima y mínima, originadas por ser la función seno no lineal.

d) Para facilitar los cálculos, las distancias interplanares se transforman a magnitudes $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$, mediante:

$$\left\{ \frac{1}{d_{HKL}} \right\}^2 = \left| \vec{H}_{HKL} \right| = Q_{HKL}^{exp} \quad \text{ec.4.11.}$$

y la incertidumbre asociada es,

$$\Delta Q_{HKL}^{exp(+)} = \left| \frac{1}{(d_{HKL}^{exp} - \Delta d_{HKL}^{exp})} - Q_{HKL}^{exp} \right| \quad \text{ecs.4.12.}$$

$$\Delta Q_{HKL}^{exp(-)} = \left| \frac{1}{(d_{HKL}^{exp} - \Delta d_{HKL}^{exp})} - Q_{HKL}^{exp} \right|$$

De éstas últimas expresiones se deduce que el programa de cómputo no realiza la asignación de índices directamente de las d's, sino mediante las Q's, por ello, los parámetros de red tentativos no son directos, sino recíprocos. Esta transformación es realizada, por el hecho de que las relaciones entre los parámetros de red recíprocos, los índices de reflexión y las Q_{HKL} es más simple, que la que guardan los parámetros de red directos,

los índices y las d's. Por lo tanto los cálculos se simplificarán al usar las primeras relaciones.

e) Se selecciona el número de pares de arcos (N_c), que se les asignará los índices tentativos. Estos pares de arcos deben cumplir con los requisitos: poseer un ángulo de Bragg lo más pequeño posible, siendo fundamental que el N_c sea igual al número de parámetros de red por determinar en cada sistema cristalino, es decir, $N_c = 1$ para el sistema cúbico, $N_c = 2$ para tetragonal y hexagonal, y $N_c = 3$ para el ortorómbico. A este conjunto de arcos elegidos se les nombra : líneas base.

f) Al i -ésimo arcos, de las N_c elegidas, se le asigna la triada $(HKL)_i$, y debe cumplir con:

i) $(HKL)_i$ debe ser constituida por los tres números enteros más pequeños posibles, y obviamente no todos cero.

ii) $(HKL)_i \neq (HKL)_{i+1}$

iii) $(HKL)_i$ y $(HKL)_{i+1}$ deben corresponder a familias de planos no paralelos.

g) Al sustituir la triada (HKL) y el valor Q_{HKL}^{exp} a la ec. se obtiene:

$$Q_{HKL}^{exp} = \left| \vec{H}_{HKL} \right| = H^2 a_o^{\bullet 2} + K^2 b_o^{\bullet 2} + L^2 c_o^{\bullet 2} + 2HK a_o^{\bullet} b_o^{\bullet} \cos \gamma^{\bullet} + 2KL b_o^{\bullet} c_o^{\bullet} \cos \alpha^{\bullet} + 2HL c_o^{\bullet} a_o^{\bullet} \cos \beta^{\bullet}. \quad \text{ec.4.13.}$$

esta expresión representa un sistema de N_c con N_c incógnitas, estas incógnitas son los a_o^{\bullet} , b_o^{\bullet} , c_o^{\bullet} tentativos asociados a la fase cristalina por estudiar.

h) Al resolver el sistema de ecuaciones de inciso anterior, se obtendrá como solución la triada de parámetros recíprocos opcionales:

$$a_{ob}^{\bullet}, b_{ob}^{\bullet}, c_{ob}^{\bullet}$$

a esta triada se le llama parámetros recíprocos base.

Su incertidumbre asociada es obtenida a través del proceso siguiente: al sustituir las triadas de índices base (HKL) , en ec.4.13, se crea una nuevo sistema de ν ecuaciones, ya que en tal

sustitución, se debe introducir las cotas superiores y/o inferiores de $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$, pertenecientes a los pares de arcos utilizados en ello, dicho sistema de ecuaciones se expresa:

$$\{ Q_{HKL}^{exp} ()_i \Delta Q_{HKL}^{exp} = H_i^2 a_o^{*2} + K_i^2 b_o^{*2} + L_i^2 c_o^{*2} + 2H_i K_i a_o^* b_o^* \cos \gamma^* + 2K_i L_i b_o^* c_o^* \cos \alpha^* + 2H_i L_i a_o^* c_o^* \cos \beta^* \}_j^i . \text{ ec.4.14.}$$

con $i = 1, 2, 3, \dots, N_c$ y $j = 1, 2, 3, \dots, \mathcal{P}$.

$()_i$ es el símbolo que representa el (+) ó (-), cada sistema tiene una combinación diferente de (+) y (-). El número posible de combinaciones y de sistemas de ecuaciones por resolver es igual a $\mathcal{P} = 2^{N_c}$.

Con el conjunto de soluciones $(a_o^*, b_o^*, c_o^*)^j$, con $j = 1, 2, 3, \dots, \mathcal{P}$ se elige cotas máximas y mínimas de cada parámetro de red base:

$$a_{o(max)}^*, b_{o(max)}^*, c_{o(max)}^*$$

$$a_{o(min)}^*, b_{o(min)}^*, c_{o(min)}^*$$

el proceso para la elección de líneas base resulta, en la mayoría de los casos es muy tardado debido a que no siempre la ec.4.13, tiene solución con los índices reales elegidos.

i) Calculados los parámetros de red tentativos, se sigue con la construcción de la lista de triadas T, de índices $(HKL)_x$, con $K=1, 2, 3, \dots, T$. Constituidas por todas las posibles combinaciones de índices, pueden ir desde 0 hasta un valor máximo I_{max} . La T depende del sistema cristalino, y es dado por:

Para sistema cúbico,

$$T = \sum_{j=1}^{I_{max}} \sum_{i=0}^j (j + 1 - i) - 1 \quad \text{ec.4.15.}$$

tetragonal y hexagonal,

$$T = (I_{\max} + 1) \sum_{i=0}^{I_{\max}} (I_{\max} + 1 - i) - 1 \quad \text{ec.4.16.}$$

y para ortorómbico,

$$T = (I_{\max} + 1)^3 - 1 \quad \text{ec.4.17.}$$

la razón de estas discrepancias son debidas a la simetrías del sistema. Por ejemplo para sistemas cúbico, las familias {100}, {010} y {001} originan al ángulo θ_{HKL} la misma reflexión; mientras que, para el ortorómbico estas familias dan lugar a diferentes reflexiones.

j) Con cada una de las T triadas de esta lista, los parámetros de red recíprocos base, y sus cotas se calculan los $Q_{\text{HKL}}^{\text{exp}} \pm \Delta Q_{\text{HKL}}^{\text{exp}}$ a partir de:

$$Q_{(\text{HKL})_K}^{\text{exp}} = H_K^2 a_o^{*2} + K_K^2 b_o^{*2} + L_K^2 c_o^{*2} \quad \text{ec.4.18.}$$

$$\Delta^+ Q_{(\text{HKL})_K}^{\text{calc}} = | Q_{(\text{HKL})_K}^{\text{calc}} (\max) - Q_{(\text{HKL})_K}^{\text{calc}} |$$

$$\Delta^- Q_{(\text{HKL})_K}^{\text{calc}} = | Q_{(\text{HKL})_K}^{\text{calc}} (\min) - Q_{(\text{HKL})_K}^{\text{calc}} |$$

ecs.4.19.

donde,

$$Q_{(\text{HKL})_K}^{\text{calc}} (\max) = H_K^2 a_{o(\max)}^{*2} + K_K^2 b_{o(\max)}^{*2} + L_K^2 c_{o(\max)}^{*2} \quad \text{ec.4.20.}$$

$$Q_{(\text{HKL})_K}^{\text{calc}} (\min) = H_K^2 a_{o(\min)}^{*2} + K_K^2 b_{o(\min)}^{*2} + L_K^2 c_{o(\min)}^{*2} \quad \text{ec.4.21.}$$

k) Todas y cada una de las $Q_{\text{HKL}}^{\text{exp}} \pm \Delta Q_{\text{HKL}}^{\text{exp}}$ calculadas en inciso d), se comparan con todos y cada uno de los $Q_{\text{HKL}}^{\text{calc}} \pm \Delta Q_{\text{HKL}}^{\text{calc}}$. Afirmándose que las Q's experimentales, coincidirán con las Q's

calculadas, si cumplen con:

$$| Q_{HKL}^{exp} - Q_{HKL}^{calc} | \leq Q_{HKL}^{exp} + Q_{HKL}^{calc} \quad \text{ec.4.22.}$$

l) Las triadas (HKL) que hacen coincidir las Q's exp, con las Q's calc. según el criterio anterior, se les asignará a la parejas de arcos correspondientes.

Pudiendo existir ninguna, una o más de una triada asignada a cada pareja de arcos. Al conjunto de triadas asignadas a cada pareja de arcos se le denomina, triada de índices posibles de la pareja de arcos (HKL).

m) Cuando a todo par de arcos, se les ha asignado un conjunto no vacío de triadas de índices posibles, se afirma, se ha encontrado la probable indexación de la X-grafías de Debye-Scherrer.

Este método no es funcional para sistemas cristalinos de baja simetría. A causa de la enorme cantidad de cálculos y operaciones, la obtención de parámetros de red son extremadamente lentos.

4.13 Aplicaciones a los diferentes sistemas cristalinos.

i) Sistema cúbico.

En este sistema la única incógnita a determinar es a_0^* . El sistema de ecuaciones a determinar es:

$$(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) a_0^{*2} = Q_{(HKL)_1}^{exp} \quad \text{ec.4.23.}$$

la solución a ella es a_0^* . La incertidumbre se calcula mediante:

$$(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) a_{o(max)}^{*2} = Q_{(HKL)_1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \quad \text{ecs.4.24.}$$

$$(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) a_{o(min)}^{*2} = Q_{(HKL)_1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp}$$

ii) Sistema tetragonal.

En este caso existen dos incógnitas, a_o^* y c_o^* . El sistema de ecuaciones por resolver es:

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2) a_o^{*2} + L_1^2 c_o^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2) a_o^{*2} + L_2^2 c_o^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{exp} \end{aligned} \quad \text{ecs.4.25.}$$

sus soluciones son los parámetros recíprocos base tentativos a_{ob}^* y c_{ob}^* . Sus incertidumbres son calculadas por:

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2) a_{o1}^{*2} + L_1^2 c_o^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2) a_{o1}^{*2} + L_2^2 c_o^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp} \end{aligned} \quad \text{ecs.4.26.}$$

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2) a_{o2}^{*2} + L_1^2 c_{o2}^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2) a_{o2}^{*2} + L_2^2 c_{o2}^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp} \end{aligned} \quad \text{ecs.4.27.}$$

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2) a_{o3}^{*2} + L_1^2 c_{o3}^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2) a_{o3}^{*2} + L_2^2 c_{o3}^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp} \end{aligned} \quad \text{ecs.4.28.}$$

$$\begin{aligned} (H_1^2 + K_1^2) a_{o4}^{*2} + L_1^2 c_{o4}^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \\ (H_2^2 + K_2^2) a_{o4}^{*2} + L_2^2 c_{o4}^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp} \end{aligned} \quad \text{ecs.4.29.}$$

Las cotas superiores e inferiores de los parámetros recíprocos tentativos son:

$$\begin{aligned}
a_{o \max}^* &= \text{máx} \{ a_{o1}^* , a_{o2}^* , a_{o3}^* , a_{o4}^* \} \\
a_{o \min}^* &= \text{mín} \{ a_{o1}^* , a_{o2}^* , a_{o3}^* , a_{o4}^* \} \\
c_{o \max}^* &= \text{máx} \{ c_{o1}^* , c_{o2}^* , c_{o3}^* , c_{o4}^* \} \\
c_{o \min}^* &= \text{mín} \{ c_{o1}^* , c_{o2}^* , c_{o3}^* , c_{o4}^* \}
\end{aligned}
\tag{ecs.4.30.}$$

iii) Sistema hexagonal.

Para este sistema las incógnitas son a_o^* y c_o^* , y son determinadas por el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_o^{*2} + L_1^2 c_o^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} \\
(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_o^{*2} + L_2^2 c_o^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}}
\end{aligned}
\tag{ecs.4.31.}$$

sus incertidumbres son dadas por:

$$\begin{aligned}
(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_{o1}^{*2} + L_1^2 c_{o1}^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} \\
(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_{o1}^{*2} + L_2^2 c_{o1}^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}}
\end{aligned}
\tag{ecs.4.32.}$$

$$\begin{aligned}
(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_{o2}^{*2} + L_1^2 c_{o2}^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} \\
(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_{o2}^{*2} + L_2^2 c_{o2}^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}}
\end{aligned}
\tag{ecs.4.33.}$$

$$(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_{o3}^{*2} + L_1^2 c_{o3}^{*2} = Q_{(HKL)_1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp}$$

$$(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_{o3}^{*2} + L_2^2 c_{o3}^{*2} = Q_{(HKL)_2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp}$$

ecs.4.34.

$$(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) a_{o4}^{*2} + L_1^2 c_{o4}^{*2} = Q_{(HKL)_1}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp}$$

$$(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) a_{o4}^{*2} + L_1^2 c_{o4}^{*2} = Q_{(HKL)_2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp}$$

ecs.4.35.

Las cotas superiores e inferiores de éstos parámetros, son:

$$a_{o \max}^* = \max \{ a_{o1}^*, a_{o2}^*, a_{o3}^*, a_{o4}^* \}$$

$$a_{o \min}^* = \min \{ a_{o1}^*, a_{o2}^*, a_{o3}^*, a_{o4}^* \}$$

ecs.4.36.

$$c_{o \max}^* = \max \{ c_{o1}^*, c_{o2}^*, c_{o3}^*, c_{o4}^* \}$$

$$c_{o \min}^* = \min \{ c_{o1}^*, c_{o2}^*, c_{o3}^*, c_{o4}^* \}$$

iv) Sistema ortorómbico.

El sistema de ecuaciones son:

$$H_1^2 a_o^{*2} + K_1^2 b_o^{*2} + L_1^2 c_o^{*2} = Q_{(HKL)_1}^{exp}$$

$$H_2^2 a_o^{*2} + K_2^2 b_o^{*2} + L_2^2 c_o^{*2} = Q_{(HKL)_2}^{exp}$$

ecs.4.37.

$$H_3^2 a_o^{*2} + K_3^2 b_o^{*2} + L_3^2 c_o^{*2} = Q_{(HKL)_3}^{exp}$$

al resolver este sistema, sus soluciones son los parámetros

recíprocos base tentativos, a_{ob}^* , b_{ob}^* y c_{ob}^* .

Las incertidumbres son dadas por:

$$\begin{aligned} H_1^2 a_{o1}^{*2} + K_1^2 b_{o1}^{*2} + L_1^2 c_{o1}^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \\ H_2^2 a_{o1}^{*2} + K_2^2 b_{o1}^{*2} + L_2^2 c_{o1}^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp} \\ H_3^2 a_{o1}^{*2} + K_3^2 b_{o1}^{*2} + L_3^2 c_{o1}^{*2} &= Q_{(HKL)_3}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_3}^{exp} \quad \text{ecs.4.38} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_1^2 a_{o2}^{*2} + K_1^2 b_{o2}^{*2} + L_1^2 c_{o2}^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \\ H_2^2 a_{o2}^{*2} + K_2^2 b_{o2}^{*2} + L_2^2 c_{o2}^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp} \\ H_3^2 a_{o2}^{*2} + K_3^2 b_{o2}^{*2} + L_3^2 c_{o2}^{*2} &= Q_{(HKL)_3}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_3}^{exp} \quad \text{ecs.4.39} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_1^2 a_{o3}^{*2} + K_1^2 b_{o3}^{*2} + L_1^2 c_{o3}^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \\ H_2^2 a_{o3}^{*2} + K_2^2 b_{o3}^{*2} + L_2^2 c_{o3}^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp} \\ H_3^2 a_{o3}^{*2} + K_3^2 b_{o3}^{*2} + L_3^2 c_{o3}^{*2} &= Q_{(HKL)_3}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_3}^{exp} \quad \text{ecs.4.40} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_1^2 a_{o4}^{*2} + K_1^2 b_{o4}^{*2} + L_1^2 c_{o4}^{*2} &= Q_{(HKL)_1}^{exp} + \Delta Q_{(HKL)_1}^{exp} \\ H_2^2 a_{o4}^{*2} + K_2^2 b_{o4}^{*2} + L_2^2 c_{o4}^{*2} &= Q_{(HKL)_2}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_2}^{exp} \\ H_3^2 a_{o4}^{*2} + K_3^2 b_{o4}^{*2} + L_3^2 c_{o4}^{*2} &= Q_{(HKL)_3}^{exp} - \Delta Q_{(HKL)_3}^{exp} \quad \text{ecs.4.41} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_1^2 a_{05}^{\bullet 2} + K_1^2 b_{05}^{\bullet 2} + L_1^2 c_{05}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} \\
H_2^2 a_{05}^{\bullet 2} + K_2^2 b_{05}^{\bullet 2} + L_2^2 c_{05}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} \\
H_3^2 a_{05}^{\bullet 2} + K_3^2 b_{05}^{\bullet 2} + L_3^2 c_{05}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_3}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)_3}^{\text{exp}} \quad \text{ecs.4.42}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_1^2 a_{06}^{\bullet 2} + K_1^2 b_{06}^{\bullet 2} + L_1^2 c_{06}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} \\
H_2^2 a_{06}^{\bullet 2} + K_2^2 b_{06}^{\bullet 2} + L_2^2 c_{06}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} \\
H_3^2 a_{06}^{\bullet 2} + K_3^2 b_{06}^{\bullet 2} + L_3^2 c_{06}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_3}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)_3}^{\text{exp}} \quad \text{ecs.4.43}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_1^2 a_{07}^{\bullet 2} + K_1^2 b_{07}^{\bullet 2} + L_1^2 c_{07}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} \\
H_2^2 a_{07}^{\bullet 2} + K_2^2 b_{07}^{\bullet 2} + L_2^2 c_{07}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} \\
H_3^2 a_{07}^{\bullet 2} + K_3^2 b_{07}^{\bullet 2} + L_3^2 c_{07}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_3}^{\text{exp}} + \Delta Q_{(HKL)_3}^{\text{exp}} \quad \text{ecs.4.44}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_1^2 a_{08}^{\bullet 2} + K_1^2 b_{08}^{\bullet 2} + L_1^2 c_{08}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)_1}^{\text{exp}} \\
H_2^2 a_{08}^{\bullet 2} + K_2^2 b_{08}^{\bullet 2} + L_2^2 c_{08}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)_2}^{\text{exp}} \\
H_3^2 a_{08}^{\bullet 2} + K_3^2 b_{08}^{\bullet 2} + L_3^2 c_{08}^{\bullet 2} &= Q_{(HKL)_3}^{\text{exp}} - \Delta Q_{(HKL)_3}^{\text{exp}} \quad \text{ecs.4.45}
\end{aligned}$$

Las cotas superiores e inferiores de los parámetros de red tentativos son:

$$a_{o \max}^* = \text{máx} \{ a_{o1}^* a_{o2}^* a_{o3}^* a_{o4}^* a_{o5}^* a_{o6}^* a_{o7}^* a_{o8}^* \}$$

$$a_{o \min}^* = \text{mín} \{ a_{o1}^* a_{o2}^* a_{o3}^* a_{o4}^* a_{o5}^* a_{o6}^* a_{o7}^* a_{o8}^* \}$$

$$b_{o \max}^* = \text{máx} \{ b_{o1}^* b_{o2}^* b_{o3}^* b_{o4}^* b_{o5}^* b_{o6}^* b_{o7}^* b_{o8}^* \}$$

$$a_{o \min}^* = \text{mín} \{ b_{o1}^* b_{o2}^* b_{o3}^* b_{o4}^* b_{o5}^* b_{o6}^* b_{o7}^* b_{o8}^* \}$$

ecs.4.46.

$$c_{o \max}^* = \text{máx} \{ c_{o1}^* c_{o2}^* c_{o3}^* c_{o4}^* c_{o5}^* c_{o6}^* c_{o7}^* c_{o8}^* \}$$

$$a_{o \min}^* = \text{mín} \{ c_{o1}^* c_{o2}^* c_{o3}^* c_{o4}^* c_{o5}^* c_{o6}^* c_{o7}^* c_{o8}^* \}$$

Las expresiones para los sistemas de más baja simetría (monoclínico y triclínico), son bastante compleja; y por lo tanto, el cálculo de parámetros de red, para éstos sistemas cristalinos, es altamente difícil.

CALCULO EXACTO Y PRECISO DE PARAMETROS DE RED.

5.1 Introducción.

En la actualidad, la determinación exacta y precisa de los parámetros de red es de suma importancia, ya que es una herramienta de gran apoyo en la solución de varios problemas del estado sólido.

El cálculo de parámetros de red de un material cristalino nos permite: i) conocer las dimensiones de la celda unidad y por lo tanto, la medida directa de las distancias interatómicas ii) aclarar conceptos de energía de amarre en sólidos cristalinos iii) en la construcción de diagramas de equilibrio de fase iv) cálculo de esfuerzos residuales en materiales v) determinación de efectos leves causados por radiación de sólidos vi) cuantificación de densidad de dislocaciones y peso atómico vii) cálculo de densidad y coeficiente de expansión térmica en materiales, cuya determinación por métodos convencionales es muy difícil o imposible, y viii) determinar cambios en parámetros de red de una matriz cristalina, al ser impurificada con iones divalentes. Este último inciso es el objetivo por alcanzar en este trabajo.

La determinación precisa y exacta depende fundamentalmente de:

- i) la precisión y exactitud con que el ángulo de Bragg θ_{HKL} y la longitud de onda λ , del haz X incidente, son conocidos, y
- ii) de la relación de precisión entre los parámetros de red y θ_{HKL} .

En relación a ii) se presenta en fig.5.1 la variación en θ , respecto a la precisión en el parámetro de red, de un sistema cristalino cúbico a_0 . Se nota, la precisión en a_0 aumenta conforme θ aumenta.

Para obtener una alta precisión, es suficiente medir ángulos de Bragg lo más grandes posibles. Por ejemplo una precisión de 1 parte en 10,000 (0.01%) en a_0 , puede ser obtenida al medir la posición de arcos difractados, alrededor de $\theta = 83^\circ$, con una precisión de $\theta = 0.05^\circ$. La mejor precisión reportada en la literatura es del orden de $0.001^\circ \theta$.

Sin embargo una alta precisión sin una correspondiente

exactitud pierde sentido. Para alcanzar tanto una alta precisión como una buena exactitud, se tiene que salvar varias dificultades. En primer lugar para tener exactitud implica la eliminación de todos los errores sistemáticos significativos, de los datos obtenidos con la precisión en las medidas de θ y λ .

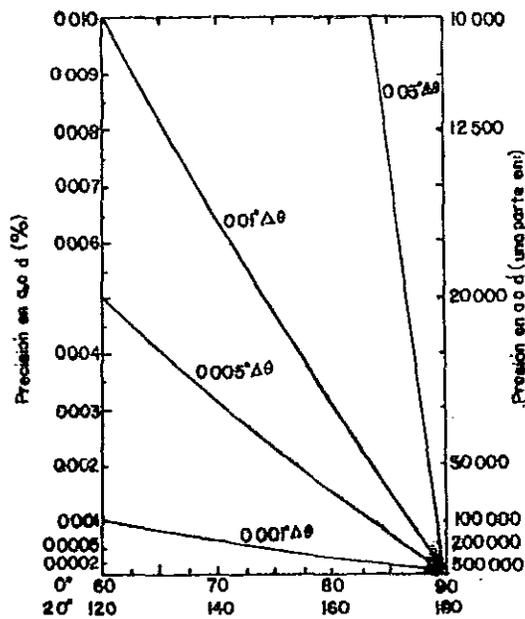


Fig.5.1 Gráfica de precisión vs a_0 , de acuerdo a $|\Delta a_0|/a_0 = \text{Cot } \theta |\Delta \theta|$.

A excepción de las longitudes de onda, todas las fuentes de errores que afectan significativamente a a_0 es a través del error causado al medir θ . El error causado por λ , es mediante la ecuación de Bragg, y es tratado por separado. La limitación en exactitud de a_0 , debido al error en λ , es causado por el grado de exactitud con que se determina la longitud de onda del haz X. Varias λ son conocidas con una pobre exactitud de 1 parte en 50,000; existen λ (Cu $K\alpha_1$, Fe $K\alpha_2$), cuya exactitud es del orden de 1 parte en 1,000,000, de aquí, estas longitudes de onda son ampliamente usadas en determinaciones de parámetros de red. Otra hecho que afecta a la exactitud en a_0 es la conversión de angstrom

a unidades KX (unidades usadas en espectroscopía de λ de rayos X), o viceversa. El factor de conversión $1 \text{ KX} = 1.00202 \text{ \AA}$, es conocido con una precisión de tan sólo 1 parte en 30,000. Se concluye, el valor en a_0 , nunca puede ser determinado con una exactitud mayor a la de la λ o el factor de conversión usado.

Una precisión de $0.05^\circ \theta$ es satisfactoria para obtener una buena precisión en a_0 ; los errores sistemáticos pueden ser disminuidos de este nivel, mediante el uso de equipos modernos de rayos X, y mediante una técnica experimental detallada. A primer nivel los errores sistemáticos no afectan tan apreciablemente. Al nivel $0.01^\circ \theta$, es de suma importancia evaluar la magnitud de estos errores, así como las condiciones de experimentación. En el nivel $0.001^\circ \theta$, se debe tratar con lujo de detalle la naturaleza de todos los errores sistemáticos, siendo necesario evaluar estrictamente cualquier efecto por insignificante que parezca.

5.2 Errores sistemáticos presentes en el método de polvos de Debye-Scherrer.

La obtención de parámetros de red por rayos X involucra la necesidad de obtener ángulos de Bragg para un conjunto de planos de reflexión. Estos ángulos son obtenidos por la medida de separación entre pares de arcos pertenecientes a una misma reflexión, en un patrón de difracción. La posición real de estos arcos es muy sensible a las condiciones de experimentación, las que, al no ser controladas introducirán varios errores sistemáticos al valor final del parámetro de red. Por simplicidad de cálculo, consideremos solamente el sistema cúbico. Para éste sistema, su a_0 está relacionado con λ , θ y (HKL) mediante la ecuación:

$$a_0 = \frac{\lambda}{2} \frac{(H^2 + K^2 + L^2)^{1/2}}{\text{Sen } \theta} \quad \text{ec.5.1.}$$

El error causado, en a_0 , por la medida de θ es dado por:

$$\frac{da_0}{a_0} = - \text{Cot } \theta \, d\theta \quad \text{ec.5.2.}$$

De ec.5.2 se observa, al aproximarse θ a 90° $\text{Cot } \theta$ tiende a cero, por ello, cualquier error en la mediada de θ origina cambios pequeños en la región próxima a los 90° . Siendo esencial contar con una cámara cuyo diseño permita registrar ángulos de Bragg, los más cercanos posibles a 180° .

La relación entre el radio de la cámara R y la longitud de arco S, es dada por:

$$S = 4R\theta \quad \text{ó} \quad dS = 4R d\theta \quad \text{ec.5.3.}$$

al sustituir ec.5.3, en ec.5.2, se obtiene:

$$\frac{da_0}{a_0} = - \frac{\text{Cot } \theta}{R} dS \quad \text{ec.5.4.}$$

De esta última ecuación se concluye que el error en a_0 depende de los errores originados en S.

Los errores sistemáticos que afectan a la longitud de arco S son:

- i) Encogimiento de película y radio efectivo de la cámara.
- ii) Índice de refracción del cristal, a los rayos X.
- iii) Excentricidad de la muestra.
- iv) Divergencia axial del haz X y longitud finita de la muestra irradiada.
- v) Saturación por velamiento de película fotográfica.
- vi) Absorción de rayos X por la muestra.

Jette y Foote¹⁷, en 1935, demostraron que la corrección para el índice de refracción es muy pequeño, siendo del orden de 1 parte en 50,000. A continuación se presenta una explicación detallada de los factores que contribuyen apreciablemente a la alteración de las longitudes de arco.

5.2.1 Encogimiento de película ó radio efectivo de la cámara.

La longitud existente entre un par de arcos correspondientes a una misma reflexión, pueden sufrir cambios debidos al espesor del film, y principalmente por la forma de manejo y almacenamiento de la película. Ocurre por lo general una contracción de ella, lo que originará una medida de longitud de arco S menor, y por lo

tanto, se incrementará la incertidumbre en ella. Esta contracción es equivalente a una reducción en el radio de la cámara R. Al evaluar el encogimiento de película se está incluyendo el efecto de reducción del radio del cilindro de la cámara.

Este error es eliminado por un método de calibración, que nos permite sustituir el radio de la cámara por un factor de corrección F_R . Este factor nos indica el grado de contracción sufrida en cada film. Para calcular este factor existe dos formas, una es, el empleo de un estándar interno, consiste en mezclar el polvo cristalino por estudiar con el polvo estándar; cuyo parámetro de red es conocido con alta precisión. La relación entre las diferencias de las longitudes de arco de la fase patrón estándar y la fase estándar de laboratorio, son graficadas en contra de las longitudes de arco de la fase estándar medidas en el laboratorio, y a partir de esta gráfica, los valores de longitud de arco para la fase bajo estudio son calculados. Este método presenta la ventaja, se eliminan todos los errores sistemáticos; pero presenta la desventaja, la interpretación del film se vuelve más difícil, sobre todo si la fase estándar y la fase en estudio difractan arcos a ángulos muy próximos.

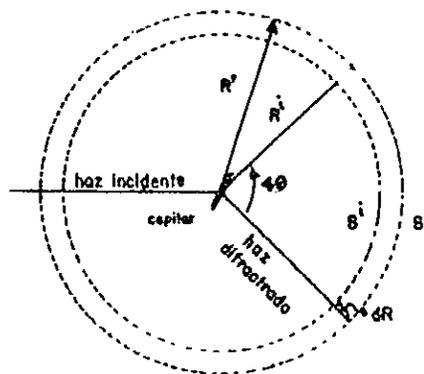


Fig.5.2 Esquema del efecto de radio efectivo de la cámara.

El otro método alternativo, nos permite correlacionar θ y S sin la necesidad de medir directamente R .

Para determinar éste factor de correlación, denotemos a R^i como el radio ideal de la cámara, fig.5.2, y a S_{HKL}^i la longitud de arco ideal; para ellos se cumple:

$$S_{HKL}^i = 4\theta_{HKL} R^i \quad \text{ec.5.5.}$$

Si R^r es el radio real de la cámara, de forma similar se tiene:

$$S_{HKL}^r = 4\theta_{HKL} R^r \quad \text{ec.5.6.}$$

combinando ecs.5.5 y 5.6,

$$\frac{S_{HKL}^i}{S_{HKL}^r} = \frac{R^i}{R^r} \quad \text{ó} \quad S_{HKL}^i = \frac{R_{HKL}^r}{R_{HKL}^i} S_{HKL}^r \quad \text{ec.5.7.}$$

donde R^r/R^i es el factor de corrección por radio FR. Este factor, nos da la longitud de arco corregido, en función de la longitud de arco experimental.

5.2.2. Excentricidad de la muestra.

Apoyados en fig.5.3a, XY es la dirección del haz incidente, C el centro real de la cámara y B el vector desplazamiento de la muestra respecto a C. Definimos a $CB = p$, y a ϕ el ángulo YCB. El vector desplazamiento p puede considerarse como el originado por dos componentes (demostrado por Bradley y Jay¹⁸ en 1932):

i) $CB_1 = p \cos \phi$, en dirección del haz incidente, fig.5.3b,

ii) $CB_2 = p \sin \phi$, perpendicular al haz incidente, fig.5.3c.

El desplazamiento CB_1 provoca un error en la distancia S_{HKL} de cualquier par de arcos, tal que,

$$\Delta S_{exc} = -2 \Delta S = -2 AB_1 \sin 2\theta = -2 (p \cos \phi) \sin 2\theta \quad \text{ec.5.8.}$$

por lo tanto:

$$d\theta = \frac{\theta}{S} dS = - \frac{(p \cos \phi) \sin 2\theta}{2 R} \quad \text{ec.5.9.}$$

como $da_0 / a_0 = - \text{Cot } \theta d\theta$, entonces, al combinarla con ec.5.9:

$$\frac{da_0}{a_0} = \{ p \text{ Cos } (\phi / R) \} \text{Cos}^2 \theta \quad \text{ec.5.10.}$$

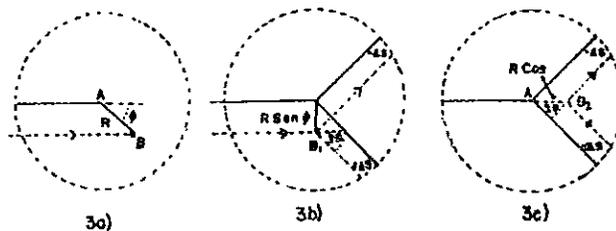


Fig.5.3 Efecto de excentricidad de la muestra en los S_{HKL} .

El desplazamiento perpendicular, no afecta la medida en S , debido a que $-\Delta S + \Delta S = 0$. Solamente causa un "estrechamiento" a un lado del film y un esparcimiento al otro lado. Por lo tanto, la ec.5.10, representa el error originado, en a_0 , por un desplazamiento de la muestra respecto al centro de la cámara.

5.2.3 Divergencia axial del haz X y tamaño finito de muestra.

Antes de incidir el haz de rayos X en la muestra tiene que pasar por un sistema de colimación, ver fig.5.4. Dada la gran dificultad de contar con un haz altamente uniforme, del ánodo emisor surgen haces divergentes en todas direcciones. Sólo penetran a la cámara aquellos que se encuentran en una pequeña área, AA' ; esta área se ve limitada por un par de orificios de colimación (O_1 y O_2). Dependiendo de la abertura de ellos, dependerá el área de muestra irradiada (BB') por el haz. De la área total del haz incidente se observa una zona de máxima intensidad de radiación limitada por los rayos CM y $C'M'$, ellos provocan una intensidad máxima de radiación difractada; a la vez existe una zona de penumbra, entre $B'M$ y $M'B$, causada por los rayos divergentes que penetran razantemente al orificio O_1 , ver

fig.5.4. Es fundamental para disminuir el efecto de penumbra que la relación entre las áreas de los orificios O_1 y O_2 sea bien conocida, por lo general sus áreas son iguales.

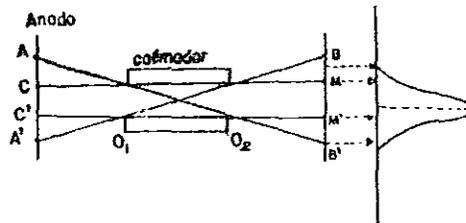


Fig.5.4 Sistema de colimación de cámara de Debye-Scherrer.

Si aunamos éste efecto de penumbra al hecho, el haz no incide sobre un punto de muestra sino sobre una área de ella, en lugar de obtener un arco de velamiento muy fino se obtiene un arco con cierto espesor, llamado ancho de línea. Lo que aumenta la incertidumbre a la hora de medir al centro del arco. Este hecho es conocido como divergencia axial o vertical. Existe otro efecto causado por el grosor de la muestra (divergencia radial), puede ser despreciado si se usan muestras cristalinas empaquetadas en capilares de diámetro pequeño.

J. I. Langford¹⁹ et al, en 1964, establecieron un método de evaluación de estos efectos. Consiste en un método gráfico que permite calcular perfiles de líneas en base a relaciones exactas entre el haz incidente y difractado, dadas por Eastabrook²⁰ (1952). Si el haz incidente y el difractado son afectados por divergencia en un ángulo 2ϕ , este ángulo diferirá del ángulo de Bragg, 2θ , por un pequeño ángulo 2ϵ , tal que:

$$2\theta = 2\phi + 2\epsilon \quad \text{ec.5.11.}$$

Para evaluar éste error de divergencia, se supuso, todo rayo es emitido por un elemento diferencial δf de la línea del foco f , el que es difractado por un elemento δP de la muestra P hacia un punto B del film cilíndrico, ver fig.5.5.

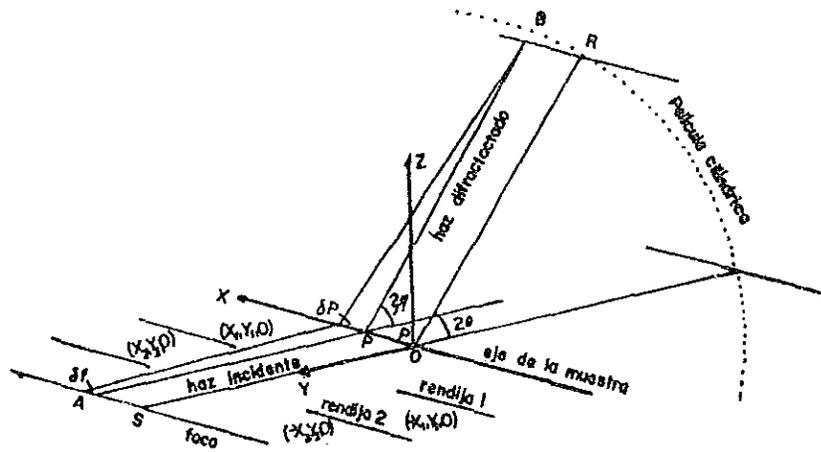


Fig.5.5 Representación esquematizada de divergencia axial y tamaño finito de muestra.

A partir de ciertas consideraciones teóricas y cálculos complicados, se demostró que el error de divergencia axial es dado por:

$$\langle 2e \rangle = \frac{1}{6 (q_1 - q_2)} (\alpha^2 Q_{11} - \alpha^2 Q_{22}) \quad \text{ec.5.12.}$$

donde:

$$\alpha_1 = \frac{x_1}{S_1 - y} \quad q_1 = \frac{y_1}{S_1 - y} \quad \text{ec. 5.13.}$$

$$Q_{11} = [1 - q (\mu_1 - 1)]^2 \text{Cot } 2\phi + [2 \mu q_1 (1 + q_1)] \text{Cot } \phi \quad \text{ec. 5.14.}$$

$2x_1$ es la abertura del orificio i del colimador, y_1 la distancia de la muestra al orificio del colimador, S la distancia de la muestra al ánodo, y $\mu = S/R$, donde R es el radio de la cámara.

5.2.4 Saturación por velamiento de película fotográfica.

Al incidir el haz difractado sobre la emulsión fotográfica, provoca alteraciones fotoquímicas al bromuro de plata, cuyo resultado se transmite en una deposición de granos de plata a la hora del revelado. El grado de enegrecimiento o densidad de deposición de plata es definida en función de la fracción transmitida T del haz incidente, es decir:

$$O = \frac{1}{T} \quad \text{ec.5.15.}$$

La densidad es expresada como el logaritmo de la opacidad O , ó el logaritmo del inverso de la transparencia, es decir:

$$D = \log O = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_i}{I_t} \quad \text{ec.5.16.}$$

I_i es la intensidad incidente y I_t la intensidad del haz transmitido. El velamiento de un film por rayos X, se rige por la ley de reciprocidad, y es proporcional a la exposición E , definida como:

$$E = I t \quad \text{ec.5.17.}$$

siendo I la intensidad del haz y t el tiempo de exposición.

La curva característica de un film, es dada, al graficar la densidad de velamiento D contra el logaritmo de la exposición, ver fig.5.6.

La curva 1 es característica para la exposición de un film a luz ordinaria; y la 2 es la curva de algunos tipos de film utilizados en difracción de rayos X. En ellas se observan cuatro zonas, i) la llamada "velado", en ella se presenta un velamiento a cierta densidad mínima cuando la exposición aún no se a iniciada; ii) "pie" es la primer porción de la curva; iii) "intervalo de trabajo", zona de la curva donde se muestra un comportamiento lineal y iv) "lomo" zona donde la sobre-exposición e inversión toman lugar. La pendiente del intervalo de trabajo, $\tan \phi$, llamada "gamma" del film, es una medida del contraste de ella. Cuando la

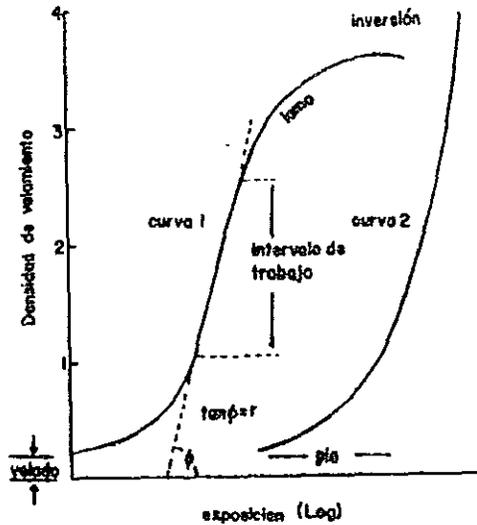


Fig.5.6 Curva característica de un típico film para rayos X.

pendiente es excesiva le corresponde una gamma alta y el film es llamado "duro" o "contrastante", para gammas pequeñas el film es "blando". Las características de esta curva no sólo varía con el tipo de emulsión usado sino también con el tipo de técnica empleada en el revelado.

Toda película fotográfica tiene un intervalo de trabajo limitado, para tiempos mayores sufrirá una sobre-exposición o saturación. Este efecto provoca un error en la determinación de la longitud de arco (S_{HKL}), de mayor intensidad. Todo perfil de intensidad de velamiento de un arco de difracción no saturado y sin ningún tipo de error sistemático, presenta un comportamiento gaussiano, ver fig.5.7. Para determinar las S_{HKL} , basta medir la separación existe entre los puntos máximos del par de perfiles correspondientes (P_{der} , P_{izq}).

Al sobrepasar el tiempo de no saturación, los perfiles de intensidad sufrirán un "achataamiento", ver fig.5.8. Esto traerá como consecuencia que al determinar la posición de P_{der} y P_{izq} se

cometa un error en ello.

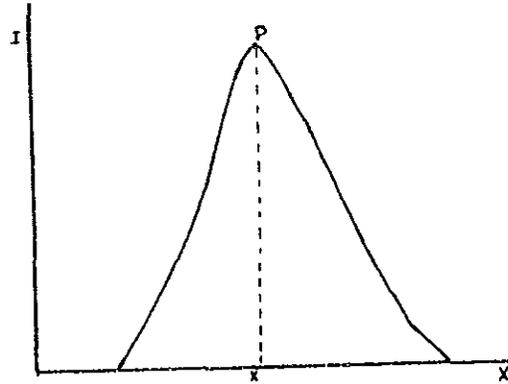


Fig.5.7 Perfiles de intensidad de un par de arcos pertenecientes a una misma θ_{HKL} , sin saturación por velamiento.

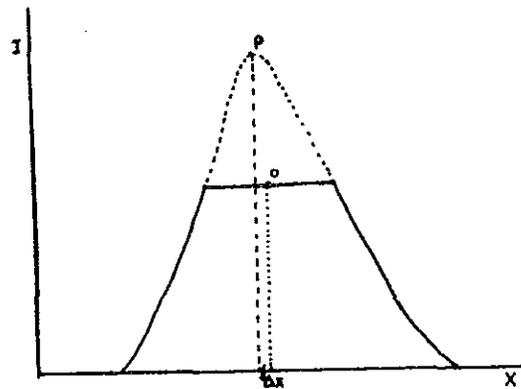


Fig.5.8 Perfil correspondientes a un par de arcos afectados por saturación de velamiento.

En realidad se medirá un punto D, desplazado de los puntos

máximos. Las longitudes de arco saturados deben ser corregidos por:

$$S_{HKL}^{corr} = S_{HKL}^{exp} + 2 \Delta X \quad \text{ec.5.18.}$$

5.2.5 Absorción de rayos X por la muestra.

Al llegar el haz de rayos X sobre el polvo cristalino, parte de esta radiación no es difractada sino absorbida. Para absorción parcial, la cuantificación del grado de afectación es complicado. Por lo general, tal efecto se traduce en la producción de arcos difractados de intensidad variable, originándose una disminución de velamiento de la parte más externa hacia la más interna del arco; para materiales poco absorbentes éste efecto es poco apreciable. Para materiales de mayor absorción, el grado de velamiento es más intenso en las partes externas del arco. Por lo general para sustancias altamente absorbentes sólo se registra la parte externa del arco y por lo tanto el error cometido se debe evaluar y corregir.

En fig.5.9 se muestra el efecto causado en las zonas de transmisión y retroreflexión; fig.5.9a indica, los arcos son

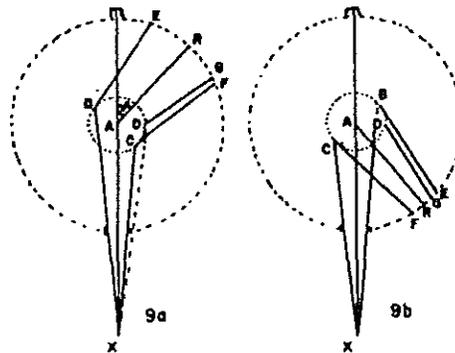


Fig.5.9 Efecto de absorción de rayos X por la muestra.

registrados a ángulos más pequeños; mientras en fig.5.9b, se

observa que en retroreflexión el arco cae a ángulos mayores.

Consideramos que la muestra es completamente embebida por el haz de rayos X, que al incidir sobre un punto A de la muestra se produce un haz difractado a 2θ en la dirección AR, registrándose un arco de difracción en R. Como la muestra no es puntual, su tamaño finito provoca que el haz difractado se amplie a un haz confinado por los rayos BE y CF. La intensidad a lo largo de EF no es uniforme, se crea una mayor intensidad en puntos cercanos a F. Para muestras altamente absorbentes el arco registrado es confinado a la zona limitada por los rayos CF y DG, el punto de medida se encontrará en algún punto entre F y G.

Uno de los primeros métodos, con buenos resultados, para corregir el error por absorción fue creado por Ketmann en 1929; su método consiste en graficar el parámetro de red, calculado a partir de cada par de arcos del patrón de difracción, contra el valor del correspondiente ángulo de Bragg. A los puntos resultantes se les ajusta una curva suave que al extrapolarla al ángulo de 90° se obtiene el parámetro de red correcto.

En 1932, Bradley y Jay¹⁸ establecieron el método, en el que, en vez de graficar directamente el ángulo de Bragg lo hicieron contra $\text{Cos}^2 \theta_{\text{HKL}}$. Para valores cercanos a $\text{Cos}^2 \theta = 0$, la curva ajustada se aproxima a una función lineal y por lo tanto es más fácil la extrapolación a 90° . Según ellos, de ésta manera se logra corregir además de por absorción por excentricidad de la muestra.

Basado en los resultados de Bradley y Jay, Cohen²¹ en 1932, estableció el método de ajuste de rectas por mínimos cuadrados. Investigaciones posteriores arrojaron nuevas funciones de extrapolación, algunas de ellas son:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} \propto \frac{\text{Cos}^2 \theta_{\text{HKL}}}{\theta_{\text{HKL}}} \quad \text{Bradley y Jay (1932).}$$

$$\frac{\Delta a_0^2}{a_0^2} \propto \frac{\text{Cos} \theta_{\text{HKL}}}{\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}} \quad \text{Jay (1944).}$$

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} \propto \text{Cot} \theta_{\text{HKL}} \text{Cos}^2 \theta_{\text{HKL}} \quad \text{Buerger (1942).}$$

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} \propto \left\{ \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\text{Sen } \theta_{HKL}} + \frac{\cos \theta_{HKL}^2}{\theta_{HKL}} \right\} \quad \text{Taylor y Sincler (1944)}$$

En 1945, Nelson y Riley²² realizaron un estudio experimental que permitió indicar cual de todas las funciones propuestas de extrapolación da un mejor comportamiento lineal. Para ello graficaron los parámetros de red contra las funciones siguientes: Al usar iii) encontraron un comportamiento lineal solo en un pequeño intervalo, y muy similar al de θ_{HKL} . Llegaron a la conclusión, la función debería ser del tipo $\text{Cot } \theta$ o alguna similar. Al graficar ii), presenta una pérdida de linealidad en la región de θ grandes; mientras que la función iv) muestra un comportamiento opuesto a ii). Al graficar la media aritmética de

i) θ_{HKL} , ii) $\text{Cot } \theta_{HKL}$, iii) $\cos^2 \theta_{HKL}$ iv) $\text{Cot } \theta_{HKL} \cos^2 \theta_{HKL}$

$$\text{v) } \text{Cot } \theta_{HKL} \left\{ \frac{1 + \cos \theta_{HKL}^2}{2} \right\} \quad \text{vi) } \frac{\cos \theta_{HKL}^2}{\text{Sen } \theta_{HKL}} \quad \text{y}$$

$$\text{vii) } \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \quad \text{viii) } \frac{1}{2} \left\{ \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\text{Sen } \theta_{HKL}} + \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \right\}$$

ii) y iv) se presenta una mejoría, pero aún el comportamiento lineal, a grandes ángulos no es satisfactorio.

Para las funciones vi) y vii), la primera da aún comportamiento aparentemente lineal, presenta la desventaja, a ángulos grandes la pendiente es un poco menor a la ajustada a todos los puntos; la segunda presenta un comportamiento contrario. De estos dos resultados anteriores se obtuvo la mejor función que ajusta los puntos experimentales en una línea recta, siendo tal función, un promedio aritmético de vi) y vii), es decir:

$$\frac{1}{2} \cos^2 \theta_{HKL} \left\{ \frac{1}{\text{Sen } \theta_{HKL}} + \frac{1}{\theta_{HKL}} \right\} \quad \text{ec.5.19.}$$

esta función es conocida como función de Nelson-Rieley, predicha bajo argumentos teóricos por Taylor y Sincler²³, ver inciso viii).

5.3 Método de Cohen.

El método de Cohen²¹ (1936) consiste en ajustar por mínimos cuadrados una recta a un conjunto de puntos experimentales contenidos en una gráfica de α_0 vs $F(N-R)$, donde $F(N-R)$, es la función de Nelson-Rieley, empleada en la corrección del efecto causado por la absorción de rayos X en muestras cristalinas pulverizadas.

A continuación se describe el método: expresemos la ecuación de Bragg de la manera:

$$\frac{\lambda}{2} = d_{HKL} \text{ Sen } \theta_{HKL} \quad \text{ec.5.20.}$$

si elevamos al cuadrado y aplicamos logaritmo a ambos miembros de ec.5.20:

$$2 \log\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 = 2 \log(d_{HKL}) + \log(\text{Sen}^2 \theta_{HKL}) \quad \text{ec.5.21.}$$

al diferenciarla se transforma a:

$$2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2 \frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} + \frac{\Delta \text{Sen}^2 \theta_{HKL}}{\text{Sen}^2 \theta_{HKL}} \quad \text{ec.5.22.}$$

la longitud de onda es conocida con una alta precisión, se puede suponer $\Delta\lambda = 0$, y por lo tanto, ec.5.22 se reduce.

$$-2 \frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} = \frac{\Delta \text{Sen}^2 \theta_{HKL}}{\text{Sen}^2 \theta_{HKL}} \quad \text{ec.5.23.}$$

Al combinar ec.5.19 y ec.5.23, se obtiene:

$$\frac{\Delta \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}}{\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}} \propto \frac{1}{2} \text{Cos}^2 \theta_{\text{HKL}} \left\{ \frac{1}{\text{Sen} \theta_{\text{HKL}}} + \frac{1}{\theta_{\text{HKL}}} \right\} \quad \text{ec.5.24.}$$

Definimos una constante de proporcionalidad D, la expresión anterior se transformará a la igualdad:

$$\Delta \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}} = K \text{Sen}^2 2\theta_{\text{HKL}} \left\{ \frac{1}{\text{Sen} \theta_{\text{HKL}}} + \frac{1}{\theta_{\text{HKL}}} \right\} \quad \text{ec.5.25.}$$

en está se consideró, $\text{Sen} 2\theta = 2 \text{Sen} \theta \text{Cos} \theta$ y $K = D/2$.
La discrepancia entre el $\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}}$, y el $\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{r}}$, resulta ser exactamente $\Delta \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}$, por lo tanto:

$$\Delta \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}} = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}} - \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{r}} \quad \text{ec.5.26.}$$

donde los subíndices significan exp = experimental y r = real.
 $\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{r}}$ para cada uno de los sistemas cristalinos son obtenidos al sustituir los valores directos de $1/d_{\text{HKL}}$ (tabla VII, pag.69), en la ec.5.20, resultando:

$$\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{r}} = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (H^2 + L^2 + K^2) \quad \text{Sistema cúbico.}$$

$$\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{r}} = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \frac{H^2 + K^2}{a_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right\} \quad \text{Sistema tetragonal.}$$

$$\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{r}} = \frac{\lambda^2}{3} \left\{ \frac{H^2 + HK + K^2}{a_0^2} \right\} + \frac{\lambda^2 L^2}{4c_0^2} \quad \text{Sistema hexagonal.}$$

$$\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{r}} = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right\} \quad \text{Sistema ortorómbico.}$$

ecs.5.27.

Si sustituimos la ec.5.25 y ecs.5.27 en ec.5.26, se obtiene:

$$K \text{Sen}^2 2\theta_{\text{HKL}} \left\{ \frac{1}{\text{Sen } \theta_{\text{HKL}}} + \frac{1}{\theta_{\text{HKL}}} \right\} = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^r - \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (H^2 + L^2 + K^2)$$

$$K \text{Sen}^2 2\theta_{\text{HKL}} \left\{ \frac{1}{\text{Sen } \theta_{\text{HKL}}} + \frac{1}{\theta_{\text{HKL}}} \right\} = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^r - \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \frac{H^2 + K^2}{a_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right\}$$

$$K \text{Sen}^2 2\theta_{\text{HKL}} \left\{ \frac{1}{\text{Sen } \theta_{\text{HKL}}} + \frac{1}{\theta_{\text{HKL}}} \right\} = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^r - \frac{\lambda^2}{3} \left\{ \frac{H^2 + HK + K^2}{a_0^2} \right\} + \frac{\lambda^2 L^2}{4c_0^2}$$

$$K \text{Sen}^2 2\theta_{\text{HKL}} \left\{ \frac{1}{\text{Sen } \theta_{\text{HKL}}} + \frac{1}{\theta_{\text{HKL}}} \right\} = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^r - \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \frac{H^2}{a_0^2} + \frac{K^2}{b_0^2} + \frac{L^2}{c_0^2} \right\}$$

ecs.5.28.

Aplicamos los siguientes cambios de variable:

$$\alpha = H^2, \quad \beta = K^2, \quad \gamma = L^2$$

$$\delta = 10 \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}} \left\{ \frac{1}{\text{Sen } \theta_{\text{HKL}}} + \frac{1}{\theta_{\text{HKL}}} \right\}$$

$$A = \frac{\lambda^2}{a_0^2}, \quad B = \frac{\lambda^2}{b_0^2}, \quad C = \frac{\lambda^2}{c_0^2}, \quad K = \frac{D}{10} \quad \text{ecs.5.29.}$$

El factor 10 es empleado con el fin de simplificar cálculos, las ecs.5.25 se transforman a:

$$A (\alpha + \beta + \gamma) + E \delta = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}}$$

$$A (\alpha + \beta) + C\gamma + E \delta = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}} \quad \text{ecs.5.30.}$$

$$A (\alpha + \sqrt{\alpha\beta} + \beta) + C\gamma + E \delta = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}}$$

$$A \alpha + B \beta + C \gamma + E \delta = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}}$$

Como el conjunto de arcos registrados en una X-grafía pertenecen a diferentes longitudes de onda, por lo general a $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta$. Las ecs.5.30, no pueden ser aplicadas directamente a cada par de arcos, es necesario normalizar el conjunto de arcos respecto a una de las tres longitudes de onda anteriores. Mediante ella se logra transformar los valores de $\text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}$, asociados a una λ , a valores que deberían tener si hubiesen sido producidos por una longitud de onda diferente λ_j . Esta normalización se hace por lo general a $K\beta$. La $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ no son elegidas porque a ángulos pequeños no son resueltas. Para normalizar las ecs.5.27 primeramente suponemos que son válidas para λ_j , es decir:

$$\frac{\lambda_j^2}{a_0^2} (\alpha + \beta + \gamma) + E \delta_j = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, j}$$

$$\frac{\lambda_j^2}{a_0^2} (\alpha + \beta) + \frac{\lambda_j^2}{c_0^2} \gamma + E \delta_j = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, j}$$

ecs.5.31.

$$\frac{\lambda_j^2}{a_0^2} (\alpha + \sqrt{\alpha\beta} + \beta) + \frac{\lambda_j^2}{c_0^2} \gamma + E \delta_j = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, j}$$

$$\frac{\lambda_j^2}{a_0^2} \alpha + \frac{\lambda_j^2}{b_0^2} \beta + \frac{\lambda_j^2}{c_0^2} \gamma + E \delta_j = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, j}$$

Multiplicamos por λ_1^2/λ_j^2 a las ecs.5.31, y apliquemosles el hecho: para un mismo plano cristalográfico que difracta a dos ángulos de Bragg diferentes (θ^1, θ^j), cuando inciden sobre él dos longitudes de onda diferente (λ_1, λ_j), se cumple:

$$\text{Sen}^2 \theta_j^1 = \frac{\lambda_1^2}{\lambda_j^2} = \text{Sen}^2 \theta_{HKL}^j \quad \text{ec.5.32.}$$

las ecs.5.31 se transforman a:

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_1^2}{a_0^2} (\alpha + \beta + \gamma) + E \delta_1 &= \text{Sen}^2 \theta_{HKL}^{\text{exp}, 1} \\ \frac{\lambda_1^2}{a_0^2} (\alpha + \beta) + \frac{\lambda_1^2}{c_0^2} \gamma + E \delta_1 &= \text{Sen}^2 \theta_{HKL}^{\text{exp}, 1} \\ \frac{\lambda_1^2}{a_0^2} (\alpha + \sqrt{\alpha\beta} + \beta) + \frac{\lambda_1^2}{c_0^2} \gamma + E \delta_1 &= \text{Sen}^2 \theta_{HKL}^{\text{exp}, 1} \\ \frac{\lambda_1^2}{a_0^2} \alpha + \frac{\lambda_1^2}{b_0^2} \beta + \frac{\lambda_1^2}{c_0^2} \gamma + E \delta_1 &= \text{Sen}^2 \theta_{HKL}^{\text{exp}, 1} \end{aligned} \quad \text{ecs.5.33.}$$

Estas ecuaciones están referidas a λ_1 , donde $\delta_1 = (\lambda_1/\lambda_j) \delta_j$.

Con la finalidad de que el método de Cohen resultase más exacto, en 1951, Hess le realizó una modificación que consistió en introducir un factor de peso apropiado a cada uno de los valores de la función $\text{Sen}^2 \theta_{HKL}^{\text{exp}}$, con este nuevo factor se logra que todos los términos experimentales tengan una contribución del mismo orden. Con esta contribución se obtiene una exactitud más óptima en los parámetros de red, tal peso asociado se expresa:

$$W = \frac{1}{\Delta \text{Sen}^2 \theta_{HKL}^{\text{exp}, n}} \quad \text{ec.5.34.}$$

Aplicando la premisa fundamental del método de mínimos cuadrados, los solución más probable al sistema de ecs.5.30, es

aquella, cuyos parámetros A, B, C y D hacen que la suma de los cuadrados de las dispersiones sea mínima, ésto es:

$$\sum_{i=1}^N \left\{ A (\alpha_i + \beta_i + \gamma_i) w_i + E \delta_i w_i - \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},1} w_i \right\} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2$$

$$\sum_{i=1}^N \left\{ A (\alpha_i + \beta_i) w_i + C \gamma_i w_i + E \delta_i w_i - \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},1} w_i \right\} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2$$

$$\sum_{i=1}^N \left\{ A (\alpha_i + \sqrt{\alpha_i \beta_i} + \beta_i) w_i + C \gamma_i w_i + E \delta_i w_i - \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},1} w_i \right\} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2$$

$$\sum_{i=1}^N \left\{ A \alpha_i + B \beta_i w_i + C \gamma_i w_i + E \delta_i w_i - \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},1} w_i \right\} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 \quad \text{ec.5.35.}$$

Los valores solución que hacen que cada una de las ecs.5.35 sean minimizadas, son obtenidas al resolver los siguientes sistemas de ecuaciones.

$$A \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i + \gamma_i)^2 w_i + E \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i + \gamma_i) \delta_i w_i = \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i + \gamma_i) \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},1} w_i$$

$$A \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i + \gamma_i) w_i + E \sum_{i=1}^N \delta_i^2 w_i = \sum_{i=1}^N \delta_i \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},1} w_i$$

$$A \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i)^2 w_i + C \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i) \gamma_i w_i + E \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i) \delta_i w_i = \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i) \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},1} w_i$$

$$A \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i) \gamma_i w_i + C \sum_{i=1}^N \gamma_i^2 w_i + E \sum_{i=1}^N \gamma_i \delta_i w_i = \sum_{i=1}^N \gamma_i \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},1} w_i$$

$$A \sum_{i=1}^N (\alpha_i + \beta_i) \delta_i w_i + C \sum_{i=1}^N \gamma_i \delta_i w_i + E \sum_{i=1}^N \delta_i^2 w_i = \sum_{i=1}^N \delta_i \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp},1} w_i$$

$$\begin{aligned} A \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) w_l^2 + C \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \gamma_l w_l + E \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \delta_l w_l \\ = \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, l} w_l \end{aligned}$$

$$A \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \gamma_l w_l + C \sum_{l=1}^N \gamma_l^2 w_l + E \sum_{l=1}^N \gamma_l \delta_l w_l = \sum_{l=1}^N \gamma_l \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, l} w_l$$

$$A \sum_{l=1}^N (\alpha_l + \sqrt{\alpha_l \beta_l} + \beta_l) \delta_l w_l + C \sum_{l=1}^N \gamma_l \delta_l w_l + E \sum_{l=1}^N \delta_l^2 w_l = \sum_{l=1}^N \delta_l \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, l} w_l$$

$$A \sum_{l=1}^N \alpha_l^2 w_l + B \sum_{l=1}^N \alpha_l \beta_l w_l + C \sum_{l=1}^N \alpha_l \gamma_l w_l + E \sum_{l=1}^N \alpha_l \delta_l w_l = \sum_{l=1}^N \alpha_l \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, l} w_l$$

$$A \sum_{l=1}^N \alpha_l \beta_l w_l + B \sum_{l=1}^N \beta_l^2 w_l + C \sum_{l=1}^N \beta_l \gamma_l w_l + E \sum_{l=1}^N \beta_l \delta_l w_l = \sum_{l=1}^N \beta_l \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, l} w_l$$

$$A \sum_{l=1}^N \alpha_l \gamma_l w_l + B \sum_{l=1}^N \gamma_l \beta_l w_l + C \sum_{l=1}^N \gamma_l^2 w_l + E \sum_{l=1}^N \gamma_l \delta_l w_l = \sum_{l=1}^N \gamma_l \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, l} w_l$$

$$A \sum_{l=1}^N \alpha_l \delta_l w_l + B \sum_{l=1}^N \delta_l \beta_l w_l + C \sum_{l=1}^N \delta_l \gamma_l w_l + E \sum_{l=1}^N \delta_l^2 w_l = \sum_{l=1}^N \delta_l \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}, l} w_l$$

ecs.5.36.

Al resolver estos sistemas de ecuaciones se obtienen los valores de A, B, y C. Al sustituirlos en las relaciones siguientes:

$$a_0 = \frac{\lambda_l}{2 \sqrt{A}} , \quad b_0 = \frac{\lambda_l}{2 \sqrt{B}} , \quad c_0 = \frac{\lambda_l}{2 \sqrt{C}} \quad \text{ecs.5.37.}$$

Las incertidumbre asociadas a los parámetros de red calculados, son obtenidos de acuerdo al método establecido por Whittaker y Robinson en 1952, ellas son expresadas:

$$\Delta a_0 = \sqrt{\frac{1}{4 A} \Delta \lambda^2 + \frac{\lambda^2}{16 A^3} \Delta A^2}$$

$$\Delta b_0 = \sqrt{\frac{1}{4 B} \Delta \lambda^2 + \frac{\lambda^2}{16 B^3} \Delta B^2} \quad \text{ecs.5.38.}$$

$$\Delta c_0 = \sqrt{\frac{1}{4 C} \Delta \lambda^2 + \frac{\lambda^2}{16 C^3} \Delta C^2}$$

Las incertidumbres en A, B y C son dadas por:

$$\Delta A = \frac{M}{W_A} \quad \Delta B = \frac{M}{W_B} \quad \Delta C = \frac{M}{W_C} \quad \text{ecs.5.39.}$$

Siendo M,

$$M = \frac{U}{(T - P)} \quad \text{ec.5.40.}$$

T es el número de datos experimentales en la suma, P el número de incógnitas del sistema de ecuaciones, V es el determinante del sistema ecs.5.36, y U es el determinante característico de cada uno de los cuatro sistemas cristalinos considerados en la discusión, y son los siguientes:

$(\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1) w_1^2$	$(\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1) \delta_1 w_1$	$(\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1) F(\theta) w_1$
$(\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1) \delta_1 w_1$	$\delta_1 w_1$	$\delta_1 F(\theta) w_1$
$(\alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1) F(\theta) w_1$	$F(\theta) \delta_1 w_1$	$[F(\theta)]^2 w_1$

$(\alpha_1 + \beta_1) w_1^2$	$(\alpha_1 + \beta_1) \gamma_1 w_1$	$(\alpha_1 + \beta_1) \delta_1 w_1$	$(\alpha_1 + \beta_1) F(\theta) w_1$
$(\alpha_1 + \beta_1) \gamma_1 w_1$	$\gamma_1^2 w_1$	$\gamma_1 \delta_1 w_1$	$\gamma_1 F(\theta) w_1$
$(\alpha_1 + \beta_1) \delta_1 w_1$	$\gamma_1 \delta_1 w_1$	$\delta_1 w_1^2$	$\delta_1 F(\theta) w_1$
$(\alpha_1 + \beta_1) F(\theta) w_1$	$\gamma_1 F(\theta) w_1$	$\delta_1 F(\theta) w_1$	$[F(\theta)] w_1^2$

$(\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1} + \beta_1)^2 w_1$	$(\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1} + \beta_1) \gamma_1 w_1$	$(\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1} + \beta_1) \delta_1 w_1$	$(\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1} + \beta_1) F w_1$
$(\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1} + \beta_1) \gamma_1 w_1$	$\gamma_1 w_1^2$	$\gamma_1 \delta_1 w_1$	$\gamma_1 F(\theta) w_1$
$(\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1} + \beta_1) \delta_1 w_1$	$\gamma_1 \delta_1 w_1$	$\delta_1^2 w_1$	$\gamma_1 F(\theta) w_1$
$(\alpha_1 + \sqrt{\alpha_1 \beta_1} + \beta_1) F(\theta) w_1$	$\gamma_1 F(\theta) w_1$	$\delta_1 F(\theta) w_1$	$[F(\theta)]^2 w_1$

$\alpha_1^2 w_1$	$\alpha_1 \beta_1 w_1$	$\alpha_1 \gamma_1 w_1$	$\alpha_1 \delta_1 w_1$	$\alpha_1 F(\theta) w_1$
$\alpha_1 \beta_1 w_1$	$\beta_1^2 w_1$	$\beta_1 \gamma_1 w_1$	$\beta_1 \delta_1 w_1$	$\beta_1 F(\theta) w_1$
$\alpha_1 \gamma_1 w_1$	$\gamma_1 \beta_1 w_1$	$\gamma_1^2 w_1$	$\gamma_1 \delta_1 w_1$	$\gamma_1 F(\theta) w_1$
$\alpha_1 \delta_1 w_1$	$\delta_1 \beta_1 w_1$	$\delta_1 \gamma_1 w_1$	$\delta_1^2 w_1$	$\delta_1 F(\theta) w_1$
$\alpha_1 F(\theta) w_1$	$\beta_1 F(\theta) w_1$	$\gamma_1 F(\theta) w_1$	$\delta_1 F(\theta) w_1$	$[F(\theta)]^2 w_1$

ecs.5.41.

Para simplificar notación se empleo $F(\theta) = \text{Sen}^2 \theta_{\text{HKL}}^{\text{exp.1}}$. Y los términos W_A , W_B , y W_C de esc.3.39, se definen como:

$$W_A = \frac{V}{A_{11}}, \quad W_B = \frac{V}{A_{11}}, \quad W_C = \frac{V}{A_{11}} \quad \text{ecs.5.42.}$$

A_{11} , B_{11} , y C_{11} son los cofactores de A, B y C en el determinante V.

VARIACION DEL PARAMETRO DE RED DEL NaCl EN FUNCION DE LA
CONCENTRACION DE IONES Eu^{+2} y Sr^{+2} COMO IMPUREZAS

6.1 Introducción.

Desde hace varios años, en el Instituto de Física de la U.N.A.M, los sistemas cristalinos $\text{NaCl} : \text{Eu}^{+2}$ y $\text{NaCl} : \text{Sr}^{+2}$ se han venido estudiando ampliamente. Es ahora bien conocido que las propiedades ópticas de estos sistemas dependen fuertemente de la concentración, así como de los estados de agregación y precipitación de la impureza dentro de la matriz del halogenuro alcalino. Esta dependencia ha sido aprovechada de diferentes maneras: la altura de la banda del espectro de absorción óptica (243 nm) del sistema $\text{NaCl}:\text{Eu}^{+2}$, fue empleada (Hernández²⁴ et al. 1980), en la determinación de la concentración de impureza de Eu^{2+} disgregada en la red del NaCl.

Con base en los cambios sufridos por el espectro de fluorescencia óptica del $\text{NaCl}:\text{Eu}^{+2}$, a causa del grado de concentración y tratamientos térmicos, es posible seguir y entender los procesos de agregación y precipitación del Eu^{+2} dentro de la matriz cristalina (García²⁵ et al. 1980, López²⁶ et al. 1980, Rubio²⁷ et al. 1981). Su espectro de fluorescencia óptico consiste de cuatro bandas de emisión, con máximos de alturas localizadas en los 410, 427, 439 y 485 nm. La banda 427 nm, que es la más prominente en muestras recién templadas, ha sido asociada con la existencia de dipolos constituidos por Eu^{+2} -Vacancia (Na^+), disgregados en toda la red cristalina, y así como también, a la presencia de sus primeros agregados (dímeros, trímeros, etc). Las bandas 439 y 485 nm que crecen a expensas de la 427 nm durante tratamientos de envejecimiento térmico, han sido asignadas a la precipitación de el ion Eu^{+2} en forma de plateletas metaestables, paralelas a los planos (111) y (310) de la matriz, respectivamente. La banda 410 nm, se presenta en muestras muy añejadas (200° C), ha sido asociada (López²⁶ et al. 1980; Cordero-Borboa²⁸ et al. 1986), a la precipitación, dentro de la matriz de NaCl, de la fase cristalina estable del EuCl_2 con estructura tipo fluorita y red cúbica paralela a la red madre. En

su estado natural, la fase EuCl_2 tiene una red ortorómbica (Doll y Klemm²⁹, 1939), entonces se asegura, que la red del NaCl obliga a la red del EuCl_2 a adquirir la fase cúbica.

Como el Sr^{+2} ópticamente no es detectable, entonces no es posible determinar sus procesos de agregación y precipitación dentro de la matriz del NaCl , mediante fluorescencia óptica. Para vencer esta contrariedad, se aprovechó la alta sensibilidad fluorescente del Eu^{+2} , para ser usada como sonda (García-Solé³⁰ et al. 1982), en el sistema $\text{NaCl}:\text{Sr}^{+2}$ y poder seguir el proceso de precipitación del ion Sr^{+2} . Por ello se tubo que agregar Eu^{+2} en pequeñas cantidades, para formar el sistema $\text{NaCl}:\text{Sr}^{+2}:\text{Eu}^{+2}$. Este sistema al ser excitado con una longitud de onda de 350 nm, flourece con cuatro bandas de emisión características, con máximos en 407, 415, 429 y 450 nm. Cada una de estas bandas fueron asignadas (García-Solé³⁰ et al 1982) a la incorporación del Eu^{+2} durante los diferentes estados de agregación y precipitación del Sr^{+2} en la matriz NaCl . La de 429 nm, observada sólo en muestras recién templadas, presenta una comportamiento similar a la de 427 nm del sistema $\text{NaCl}:\text{Eu}^{+2}$ (López²⁷ et al. 1980), y es asociada a la formación de mezclas $\text{Sr}^{+2}-\text{Eu}^{+2}$ y a la presencia de dipolos aislados de Eu^{+2} -Vacancia. Las de 415 y 450 nm, crecen en función de la 429 durante los primeras etapas de tratamiento térmico, para decrecer después de un añejamiento de 50 y 130 hr, respectivamente. Este comportamiento sugiere que estas bandas son causadas por la incorporación del Eu^{+2} a precipitados metaestables de Sr^{+2} en la matriz. La última banda, 407 nm, crece a expensas de las tres anteriores, y fue asignada (García-Solé³⁰ et al. 1982; Cordero-Borboa³¹ et al 1987), a al precipitación secundaria de la fase SrCl_2 , en la red del NaCl . Encontrado que esta fase, tiene una red de Bravais cúbica, depositada en la misma orientación de la matriz NaCl .

Es natural pensar que las fases secundarias EuCl_2 y SrCl_2 fuercen a su vez a la matriz NaCl a cambiar su parámetro de red. Por el hecho anterior, es fundamental entender los mecanismos de esfuerzos generados en la matriz durante la precipitación de fases secundarias en ella. Para un mayor comprensión de estos procesos es necesario estudiar primeramente los esfuerzos generados en la

matriz por los precursores de estas fases, es decir: dipolos aislados-vacancia y así como sus primeros productos de agregación. En la presente tesis se propone un posible método de estudio de estos dos últimos, el cual, consiste en cuantificar por el método de polvos de Debye-Scherrer, la expansión o contracción del parámetro de red del NaCl en función de la concentración de impurezas de europio ó estroncio (de 15 a 300 ppm). A continuación se presenta detenidamente la metodología experimental realizada.

6.2 Crecimiento de cristales.

Los cristales usados en este trabajo, fueron obtenidos mediante la técnica de Czochralski³². Fundamentalmente consiste en colocar una semilla cristalina, de la misma naturaleza del cristal por crecer, en buen contacto con la superficie del fundente, contenido en un crisol de grafito. Una vez que la sustancia alcanzó la temperatura de fusión, se inicia un jalado sistemático de la semilla. Este método presenta la ventaja, respecto a otros métodos de que el cristal obtenido nunca está directamente en contacto con las paredes del crisol, evitando con ello la producción de dislocaciones que se generan por el empleo de un molde. Un cristal de alta calidad es aquel que posee un mínimo de esfuerzos y de impurezas no deseadas, mediante este método se pueden obtener cristales con estas características.

Existe una gran variedad de hornos y dispositivos mecánicos diseñados para la obtención de cristales mediante esta técnica, en particular el I.F.U.N.A.M, cuenta con el equipo mostrado en fig.6.1 . En este esquema se puede observar, consiste de un cilindro de doble cubierta de acero inoxidable, entre ellas circula una corriente de agua que evita el sobrecalentamiento del equipo. El crisol contenedor del fundente es depositado dentro de un tubo de alúmina, circundado por una bobina de calentamiento que al aplicarle un voltaje adecuado eleva la temperatura de la muestra, por lo general en polvo, a la temperatura de fusión. Después con la ayuda de un eje de giro, controlado por un motor eléctrico, se jala a una velocidad pequeña la semilla, tal que, al

transcurrir el tiempo de jalado se van adherir "capas " de muestra cristalina. Es fundamental lograr una conjugación óptima de las condiciones de temperatura, presión y velocidad de jalado, para obtener cristales de buena manufactura.

Para obtener los cristales de NaCl impurificados con Eu^{+2} , se mezcló al NaCl con EuCl_2 . Dado que este último compuesto no se encuentra en el mercado como tal, fue obtenido por la reducción de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.; brevemente, este proceso consiste: al $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se le aplica un tratamiento térmico bajo una atmósfera controlada de

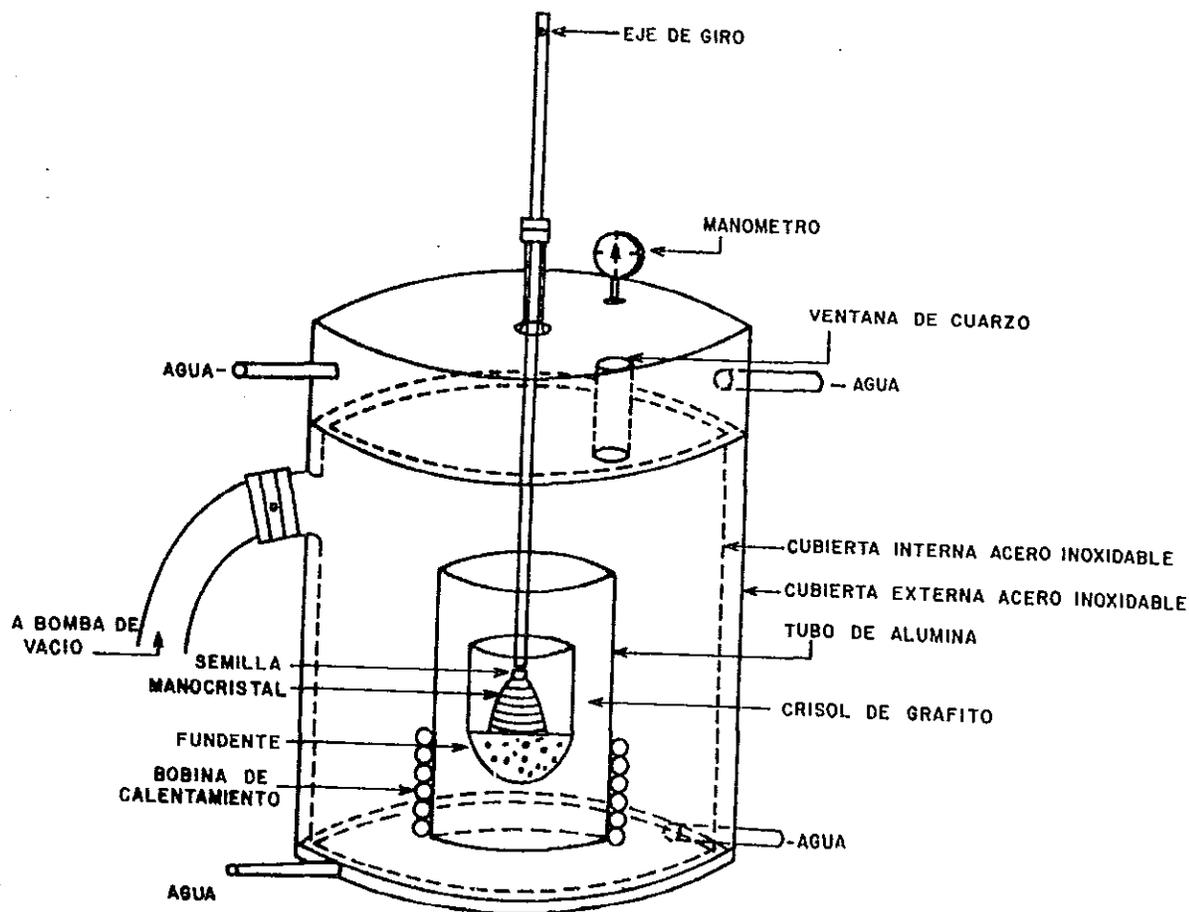


Fig.6.1 Dispositivo de crecimiento por la técnica Czochralski.

hidrógeno, el tratamiento térmico consiste en aplicarle a la muestra un incremento escalonado de temperatura durante un periodo de aproximadamente 6 hrs. la reacción que se efectúa en este proceso es: $\text{EuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{EuCl}_2 + \text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ para mayores detalles del proceso ver R.A.Cooley³³ et al.

El crecimiento se llevo a cabo en un atmósfera de argón, para así evitar la introducción de grupos OH⁻ al cristal. Todos los crecimientos se realizaron en condiciones muy similares de temperatura, presión y velocidad de jalado, para lograr que los esfuerzos mecánicos creados en los cristales, durante el crecimiento, afecten de igual manera al parámetro de red de cada uno de los cristales obtenido.

Para la obtención de los cristales pertenecientes a NaCl:Sr²⁺, se mezcló a la matriz cristalina con polvo cristalino de SrCl₂, y se siguió la misma técnica aplicada a los cristales del NaCl:Eu²⁺.

6.3 Hendimiento de los cristales.

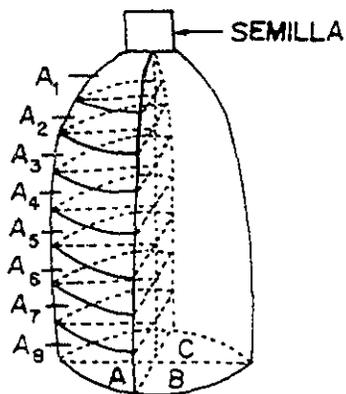
El hecho de que la fuerza de cohesión en los cristales no es isotrópica, origina la existencia de planos cristalográficos a lo largo de los cuales el hendidamiento es privilegiado. Si se compara la separación entre planos cristalinos paralelos consecutivos y de fácil hendidamiento respecto a la distancia entre conglomerados vecinos de átomos contenidos en un sólo plano, se obtiene que la primera es relativamente más grande que la segunda, es decir, cada uno de los planos de fácil hendidamiento está constituido por conglomerados atómicos relativamente cercanos entre si.

Los planos de hendidamiento de los cristales de NaCl:Eu²⁺ y NaCl:Sr²⁺, están a lo largo de (100). Para lograr su hendidamiento basta colocar un navaja de un filo, paralela a este plano cristalográfico y darle un leve golpe con un martillo adecuado.

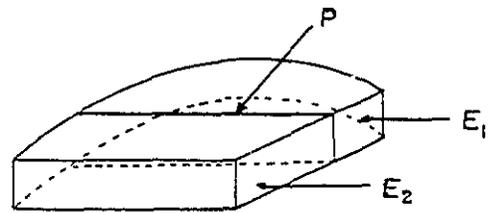
Los pasos seguidos en el proceso de hendidamiento, ver fig.6.2, a continuación son explicados: a) el crecimiento original se dividió longitudinalmente en cuatro partes iguales, ver fig.6.2a, para diferenciar cada parte se les asignó una letra, A,B,C y D tomándose como origen la superficie de contacto de semilla y

cuerpo del crecimiento; b) se elige una de las cuatro partes y la seleccionada se subdivide en 8 placas (A₁, B₁, C₁ y C₁), en promedio; c) a cada una de las placas obtenidas en inciso anterior se les aplica los pasos representados en figs.6.2b, 6.2c, 6.2d y 6.2e para obtener finalmente placas de dimensiones promedias de 5 x 5x 0.6 mm.6.2d fig.6.2e. En el caso del NaCl:Eu⁺², la primer plaquita fue utilizada en el análisis de absorción óptica, al segunda para rayos X y la tercera para el estudio de fluorescencia. Para el NaCl:Sr⁺² solamente se obtendrán dos plaquitas una para rayos X, y la otra para el análisis de absorción atómica. Se tuvo el cuidado de contar con placas gemelas, para casos de emergencias, como son la pérdida o fractura de plaquitas.

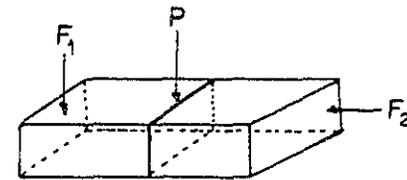
PLAN DE HENDIMIENTO DE LOS
CRECIMIENTOS MONOCRISTALINOS
(P: PLANO DE HENDIMIENTO)



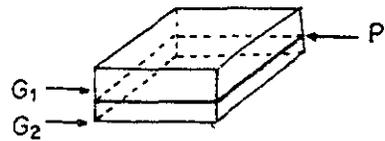
ESQUEMA DE HENDIMIENTOS
DEL CRECIMIENTO CRISTALINO



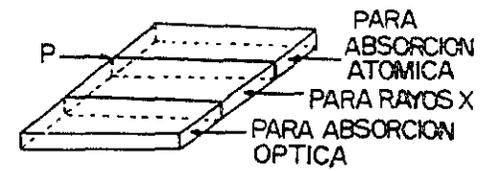
HENDIMIENTO DE PLACA A_i



HENDIMIENTO DE PLACA E_i



HENDIMIENTO DE PLACA F_i



HENDIMIENTO DE PLACA
G PARA SU ANALISIS

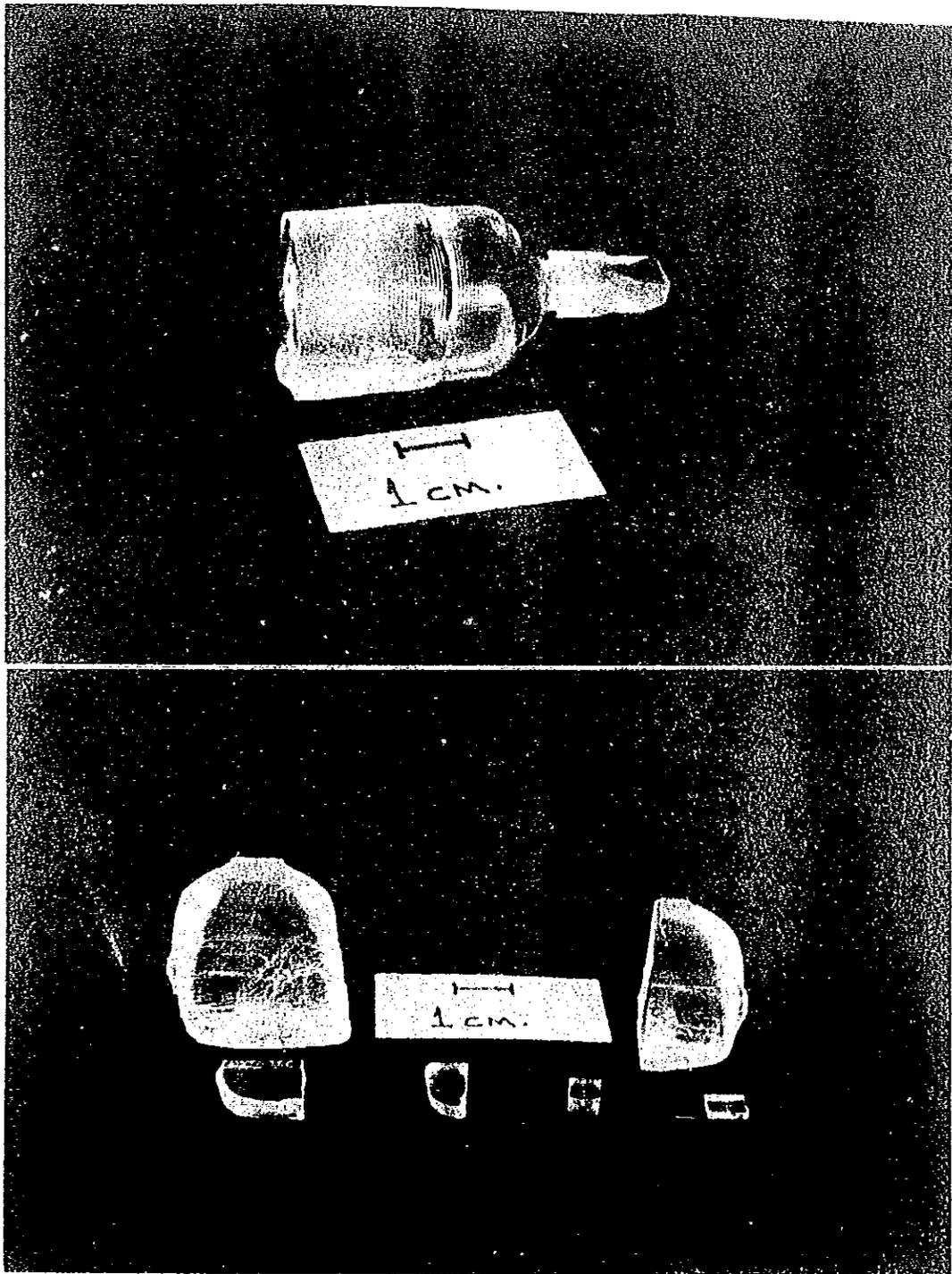


Fig.6.3 Cristal antes y después de hendirse.

6.4 Cálculo de las concentraciones de Eu^{+2} y Sr^{+2} en el NaCl.

Para determinar la concentración de Eu^{+2} , es necesario tener la certeza de que los iones se encuentren distribuidos en toda la red cristalina del NaCl. El proceso para lograrlo consiste en templar la placa cristalina, es decir, introducirla a un horno a la temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo 15 min, y después enfriarla rápidamente. Para ello, se arroja sobre un bloque de bronce y se airea rápidamente. Para comprobar que el templado es el adecuado, se obtiene el espectro de fluorescencia de la placa. Para ello, se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia (Perkin-Helmer modelo 650-10 S, lámpara de xenón 150-W), con una resolución de 2 nm. Utilizándose en la obtención de ellos una longitud de onda excitadora de 350 nm. Si la muestra es satisfactoriamente templada se obtiene solamente la banda correspondiente a los dipolos Eu^{+2} -vacancia, es decir, la banda con máximo en los 427 nm, ver fig.6.4a. En caso contrario se observarán espectros del tipo presentados en fig.6.4b, lo que significa, que el templado no fue lo suficiente fuerte para disolver completamente la fase precipitada de EuCl_2 .

Una vez que se obtiene un espectro de emisión como el de fig.6.4a, se procede a obtener el espectro de absorción óptica. Para tal fin, se empleó un espectrofotómetro Perkin-Helmer modelo 330, con registro de doble haz.

El Eu^{+2} disgregado en los halogenuros alcalinos produce en la región ultravioleta de su espectro de absorción óptica, dos bandas (ver fig.6.5), atribuidas a las transiciones del estado base $4f^7(^8S)$, a las componentes t_{2g} y e_g de la configuración $4f^6 5d$ (Hernández³⁴ et al 1981). A temperatura ambiente la banda de menor energía se extiende aproximadamente entre los 350 a 420 nm, presentando una estructura escalonada; mientras la de mayor energía con una estructura simple y bien definida, localizada entre los 220 a 290 nm. La altura de esta banda, para muestras recién templadas, permite determinar la concentración de Eu^{+2} distribuido en la red del NaCl, ello se logra a través de la constante de calibración calculada por Hernández³⁵ et al, en 1979. Como el objetivo fundamental es determinar la alteración del

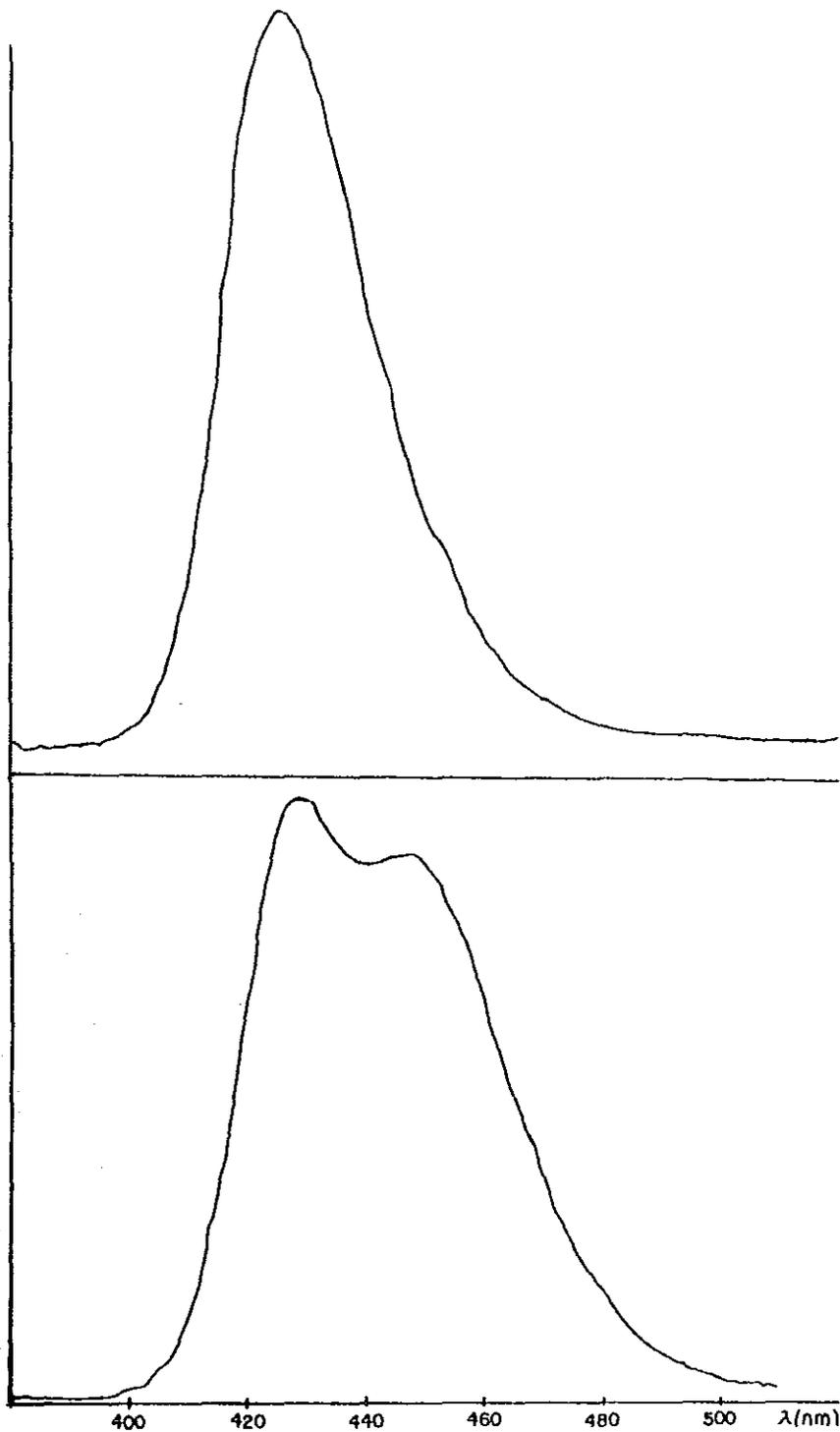


Fig.6.4 a) Espectro de emisión, de placa bien templada
b) de placa mal templada.

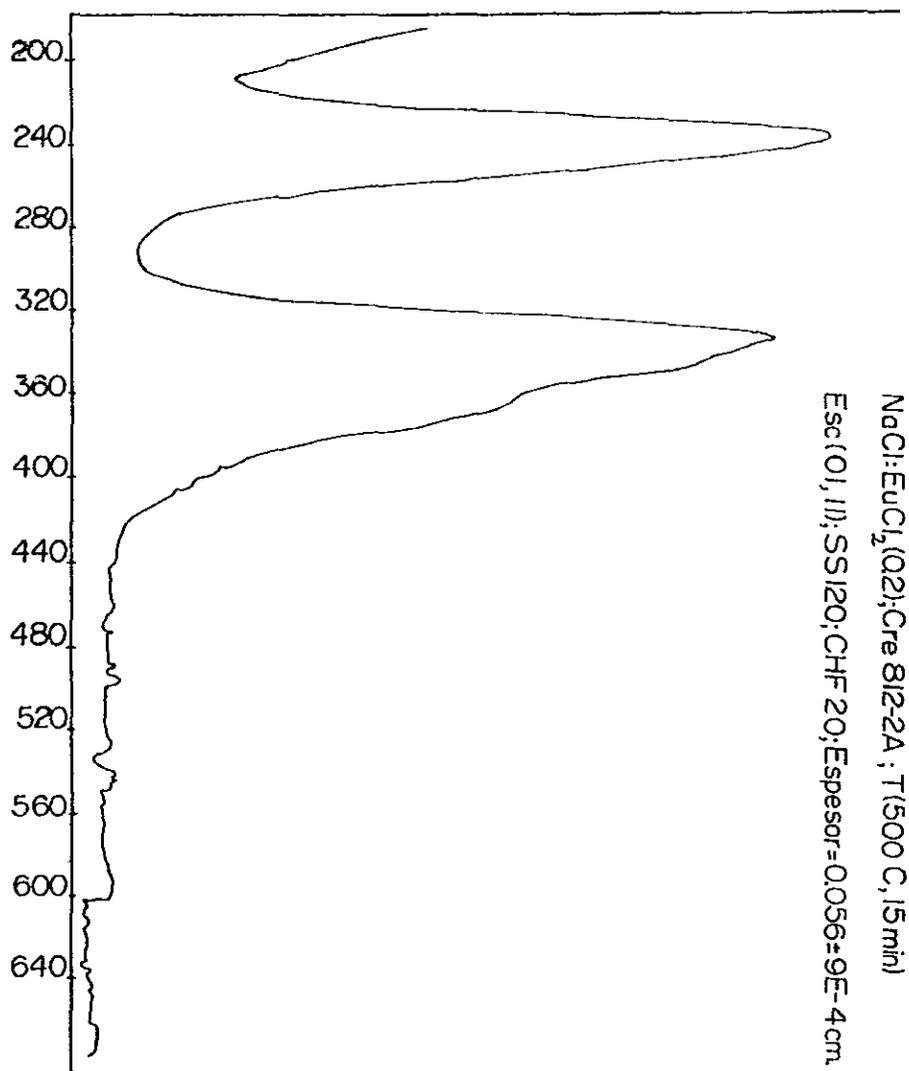
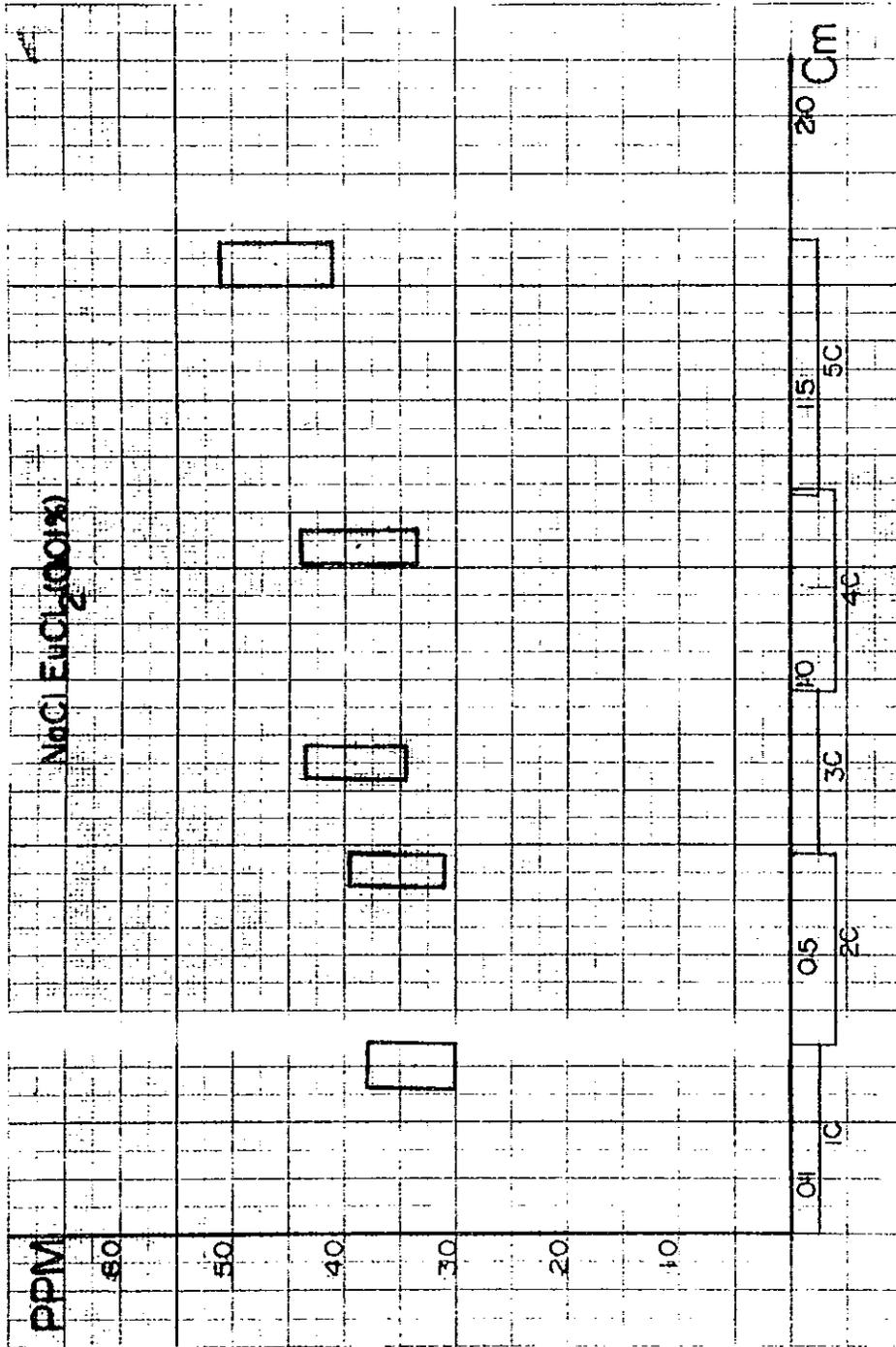
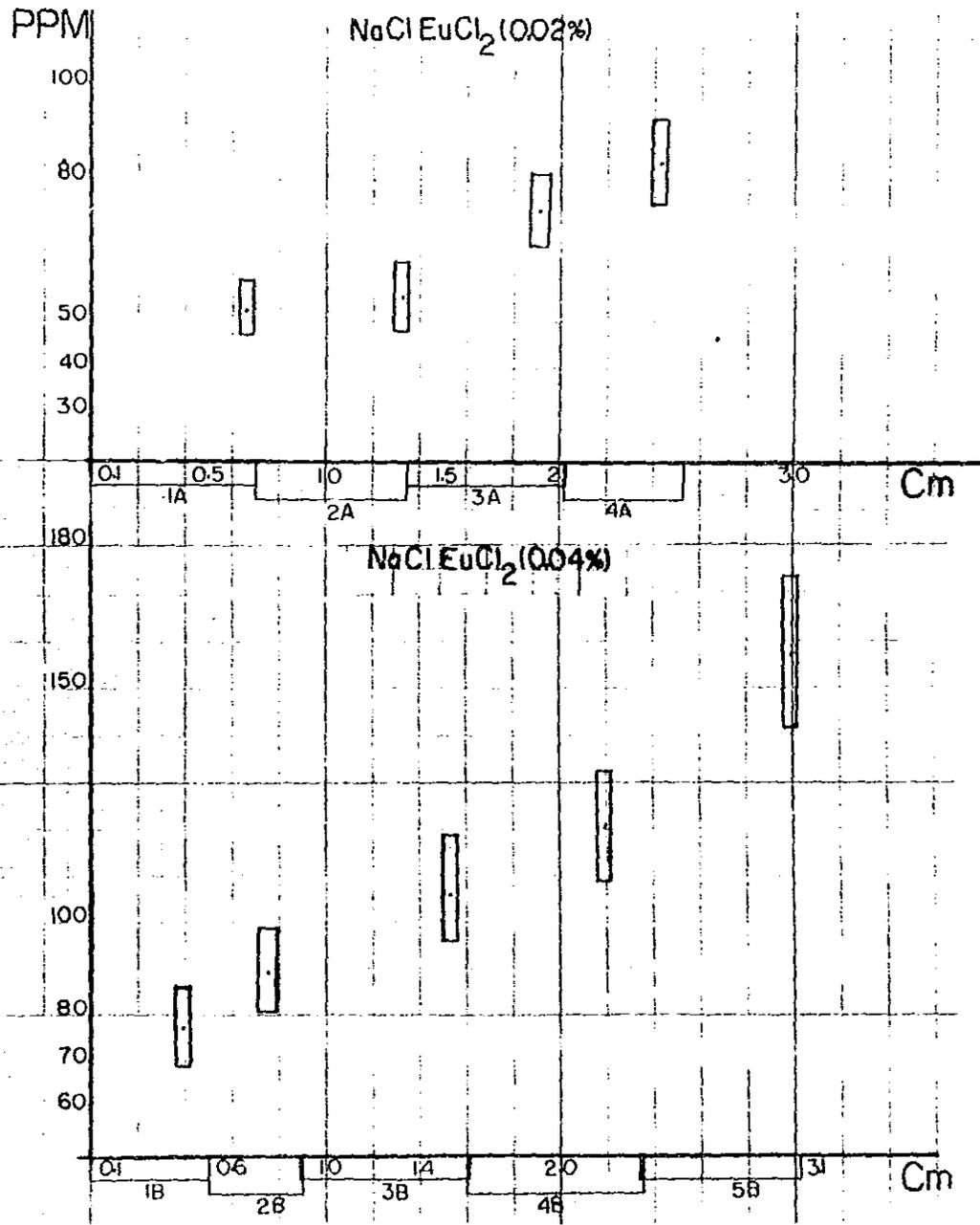


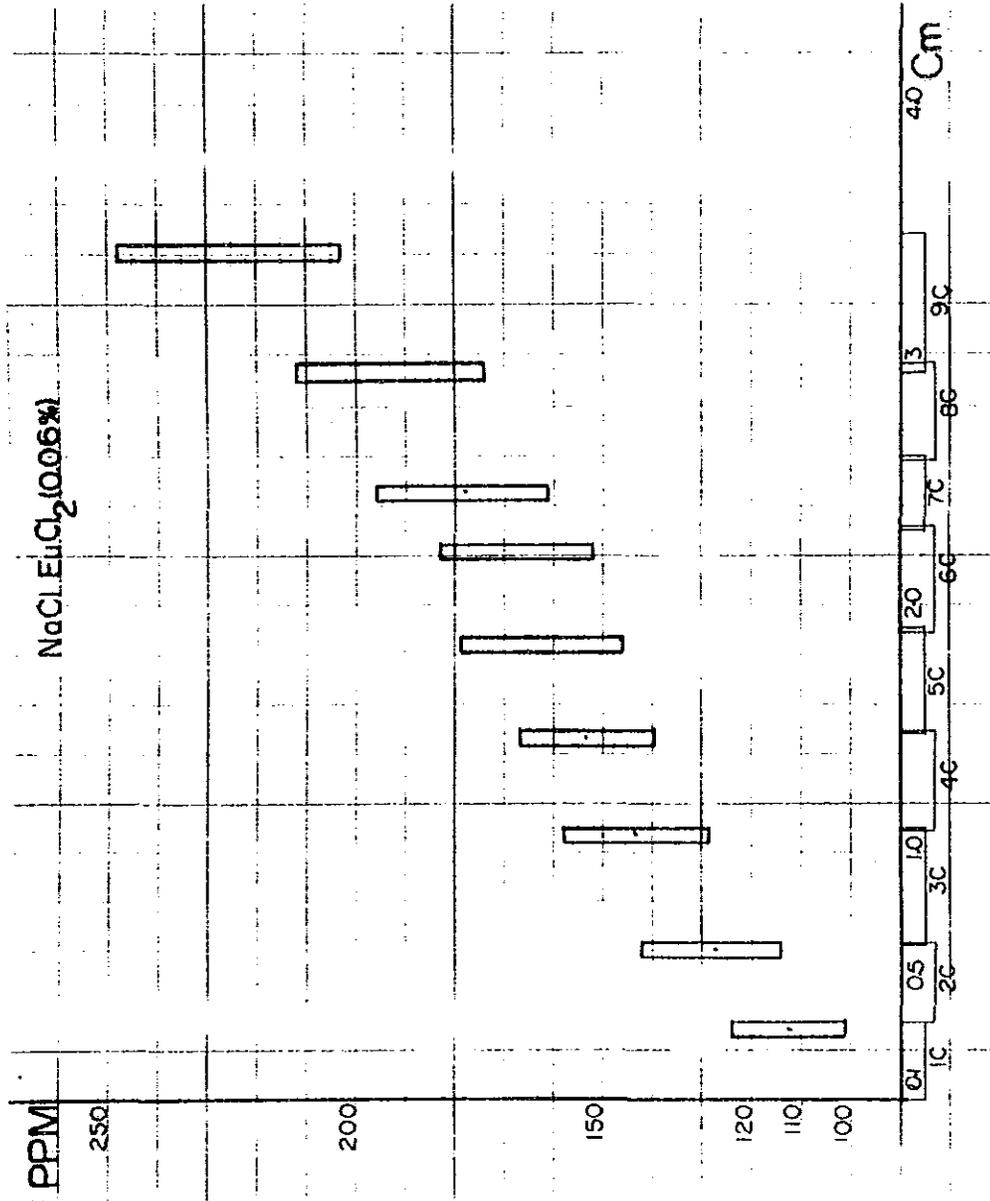
Fig.6.5 Espectro de absorción óptica para muestra recién templada de NaCl:Eu^{+2} .

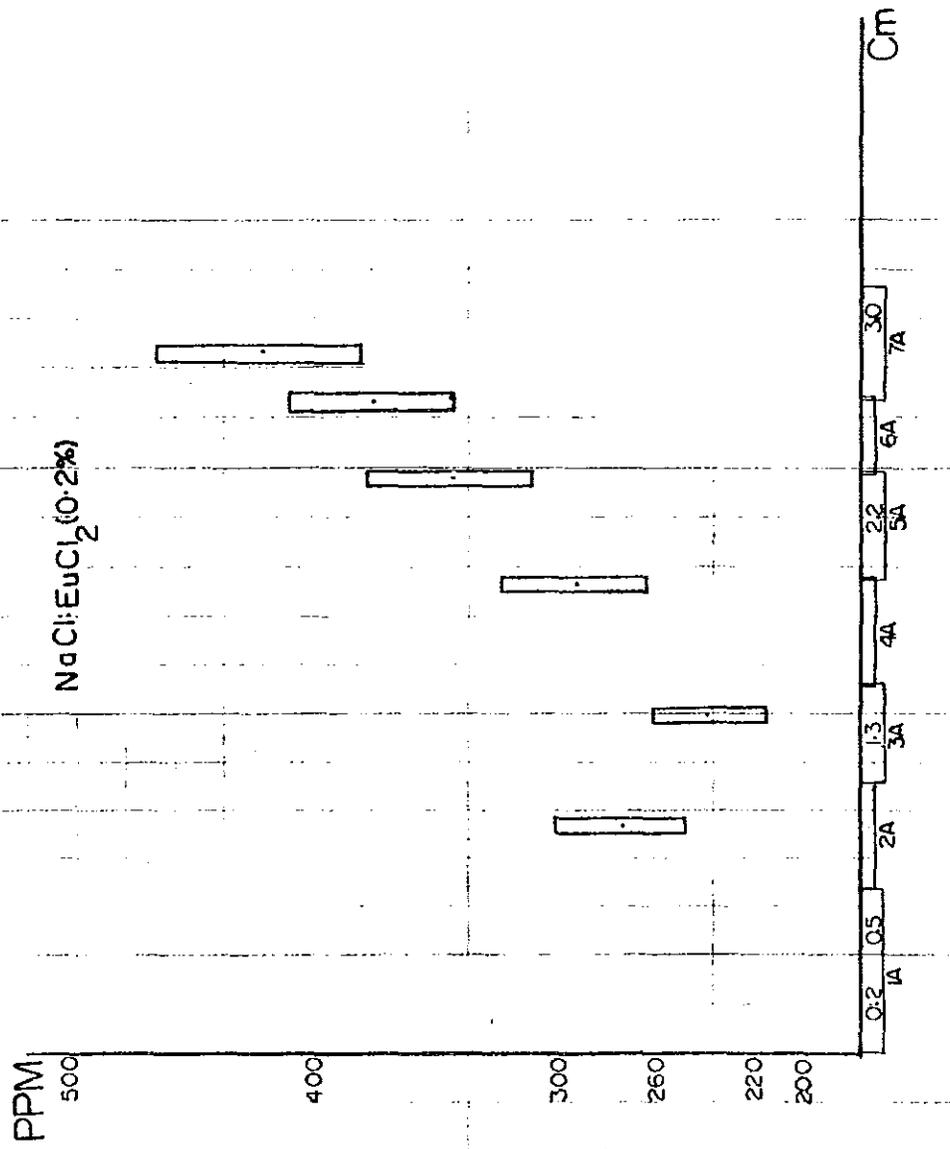
parámetro de red del NaCl, sufrida únicamente por la presencia del Sr^{+2} , se decidió no agregar el ion Eu^{+2} al sistema $\text{NaCl}:\text{Sr}^{+2}$, como testigo de precipitación de ion estroncio. Como se mencionó anteriormente, este ion no es detectable ópticamente, las concentraciones de las muestras empleadas fueron calculadas por absorción atómica.

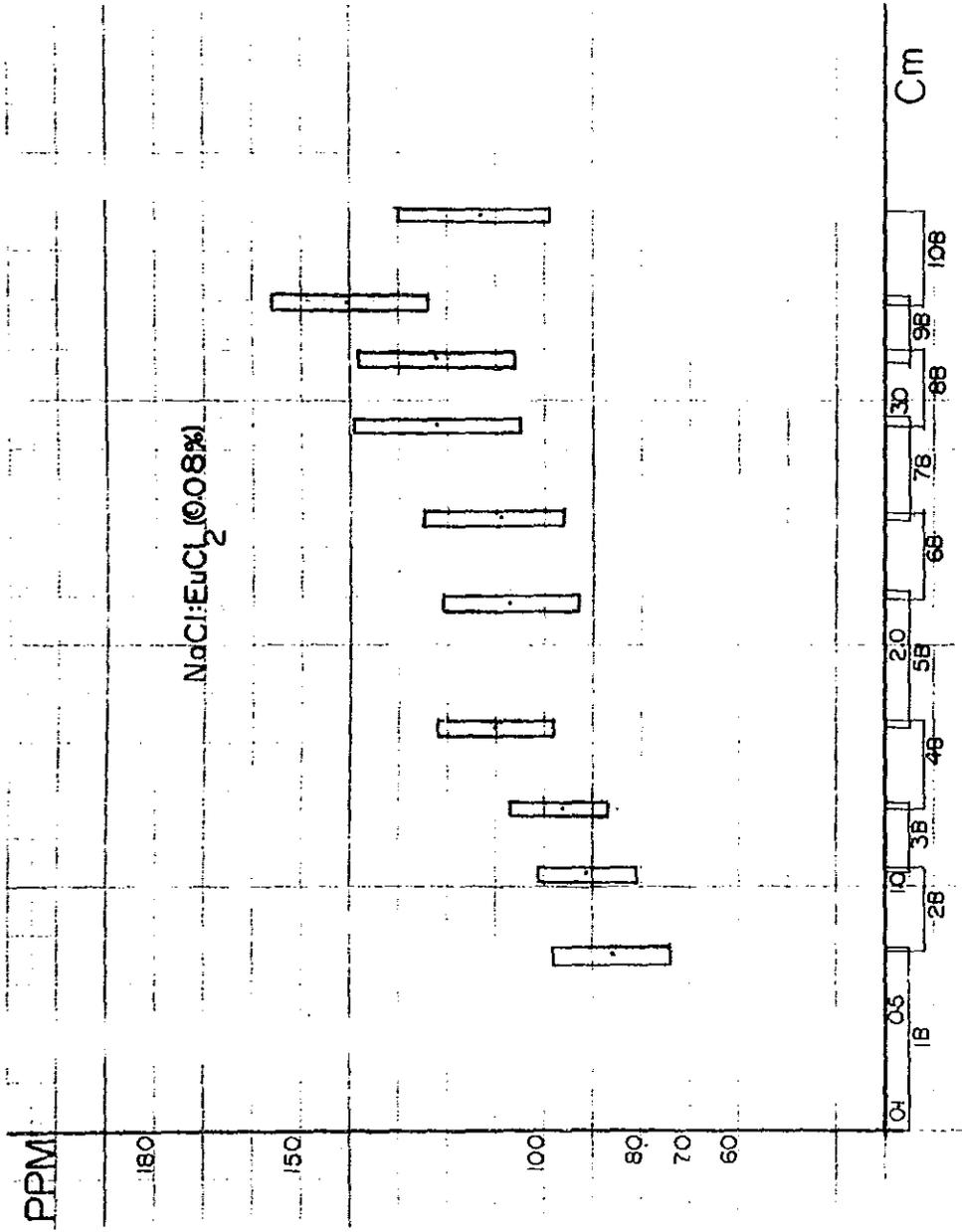
Para tener un amplio intervalo de elección de plaquitas cristalinas, de $\text{NaCl}:\text{Eu}^{+2}$, se realizó el análisis de concentración de Eu^{+2} a lo largo del eje de crecimiento del cristal, pero ello se tomo como origen la superficie de contacto de semilla y cuerpo del crecimiento cristalino. Lo que nos permitió obtener una gráfica de concentración del ion europeo contra la posición de la región ocupada por la plaquita en el crecimiento. Las gráficas correspondientes a los crecimientos con concentración, en peso de EuCl_2 , en el fundente de 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 y 0.2 %, se podrán observar en fig.6.6. En dichas graficas las letras 1c, 2c, 1b, 2b, etc, indican que la muestra fue obtenida de la placa resultante de hendido correspondiente, ver fig.6.2. Con la ayuda de estas gráficas se eligieron las muestras cristalinas a estudiar, dicha elección se hizo de tal forma que las concentraciones de impureza estuviesen uniformemente distribuida en un intervalo de concentraciones de 15 a 300 ppm.











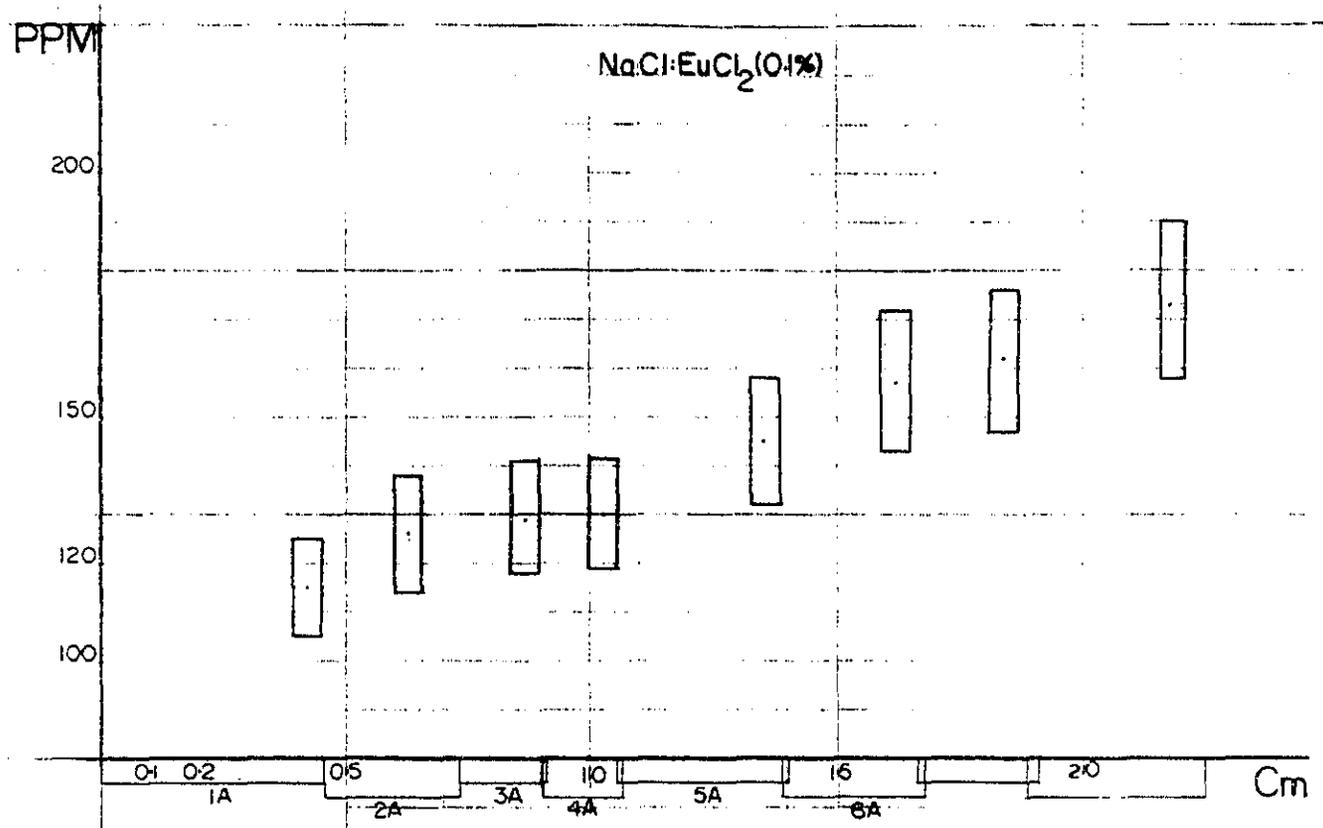


Fig.6.6 Gráficas de concentración de Eu^{+2} contra posición de plaquita. El origen se tomo en el punto de contacto de la semilla con el cuerpo del crecimiento.

6.5 Preparación de la muestra para su análisis por difracción de rayos X.

Las plaquitas elegidas se prepararon para aplicarles el método de Debye-Scherrer de difracción de rayos X por polvos, según los pasos descritos a continuación.

- a) Pulverizado: con la ayuda de un mortero de agata (fig.6.7), se pulverizó la plaquita cristalina.
- b) Cernido: Para mantener un control estricto del tamaño de grano del polvo cristalino, se usó la técnica de cernido doble. Se emplearon dos tamices, primeramente se cierne con tamiz de claro de maya 0.039 mm, el grano de polvo que logró

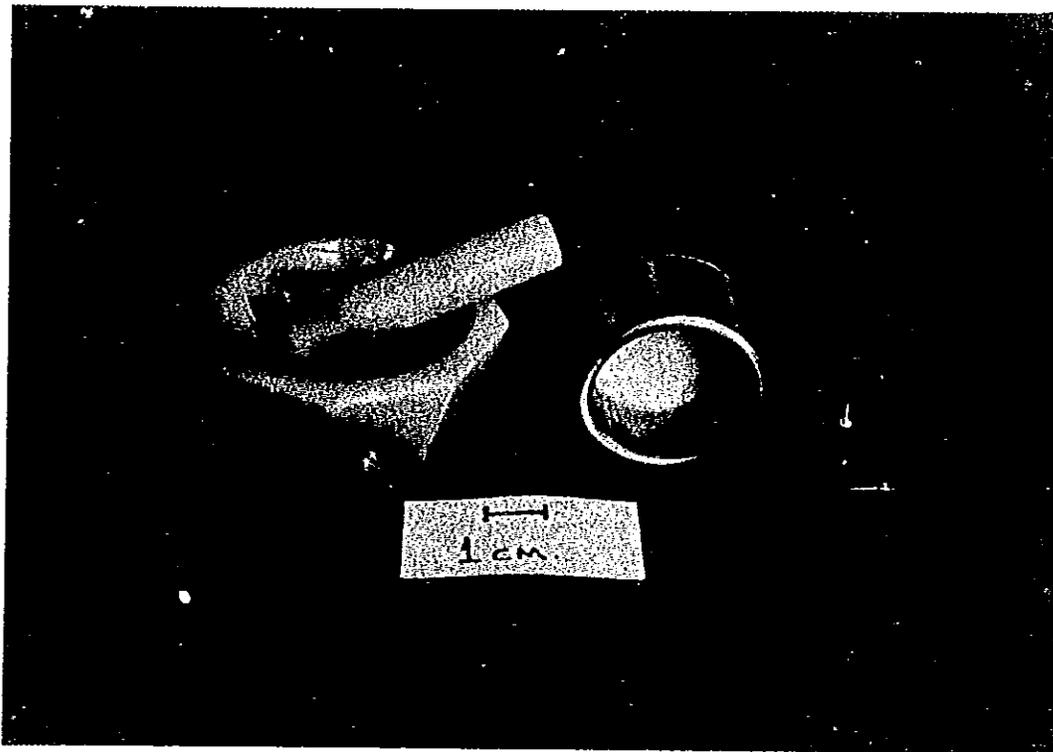


Fig.6.7. Utensilios usados en la preparación de la muestra pulverizada.

pasar es desechado, el polvo con grano mayor a .039mm, se vierte al tamiz con claro de maya igual a 0.044 mm, tal que, el polvo que logre pasar, tendrá una mezcla de granos, cuyos diámetros estarán entre 0.039 y 0.044 mm.

- c) Llenado de capilar: con el polvo de tamaño de grano controlado es llenado un capilar de vidrio Lyndeman (transparente a los rayos X) de 0.3 mm de diámetro, fig.6.7, hasta una altura de aproximadamente 1 cm. Finalmente es sellado el extremo abierto de él con la ayuda de una pequeña flama de cerillo.
- d) templado: con el objeto de disgregar los iones Eu^{+2} y Sr^{+2} dentro de la matriz cristalina NaCl y después "congelarlos" en sus posiciones alcanzadas, las muestras fueron templadas antes de ser irradiadas por rayos X. Para tener la completa seguridad que el templado fuese satisfactorio, el polvo empacado en el capilar es introducido en un horno cilíndrico con temperatura de 500 °C, al cumplirse 15 min de calentamiento se sumerge rápidamente en acetona a temperatura ambiente.

6.6 Montaje del capilar en la cámara de Debye-Scherrer.

Templado el capilar lleno de polvo cristalino, es colocado paralelamente al eje longitudinal de un pequeño cilindro de cobre, el que a su vez, se monta en el porta-cilindro de la cámara de Debye-Scherrer. El capilar en la cámara estará correctamente alineado cuando los ejes longitudinales del sistema capilar-portacapilar-portacilindro sean paralelos. En el caso de que el capilar presente un movimiento de precesión, significará que el capilar tiene una inclinación respecto al eje de la cámara; cuando el capilar se encuentre desplazado paralelamente, respecto al eje de la cámara, se observará un movimiento hacia arriba y abajo de él. La cámara cuenta con pequeño lente circular, que al ser colocado sobre la cabeza del colimador enfoca la imagen del capilar al ojo del observador, y así le permite distinguir

pequeños movimientos del capilar. Si la muestra presenta el movimiento de sube y baja, la cámara cuenta con un tornillo de ajuste, ver fig.5.5a, que permite hacer coincidir el eje de la muestra con el eje de la cámara. Al introducir dicho tornillo, provocará que el capilar se traslade verticalmente; lográndose una buena coincidencia de los dos ejes mediante una repetida operación de observación de giro e introducción del tornillo. En el caso de observarse movimiento de precesión, significa que el eje longitudinal del capilar no está paralelo al eje de la cámara. Para eliminar este movimiento no deseado, bastará ajustarlo a ojo, con la ayuda de una pequeña pinza. En la presente fig.6.8, se muestra un capilar alineado a la cámara de Debye-Scherrer.

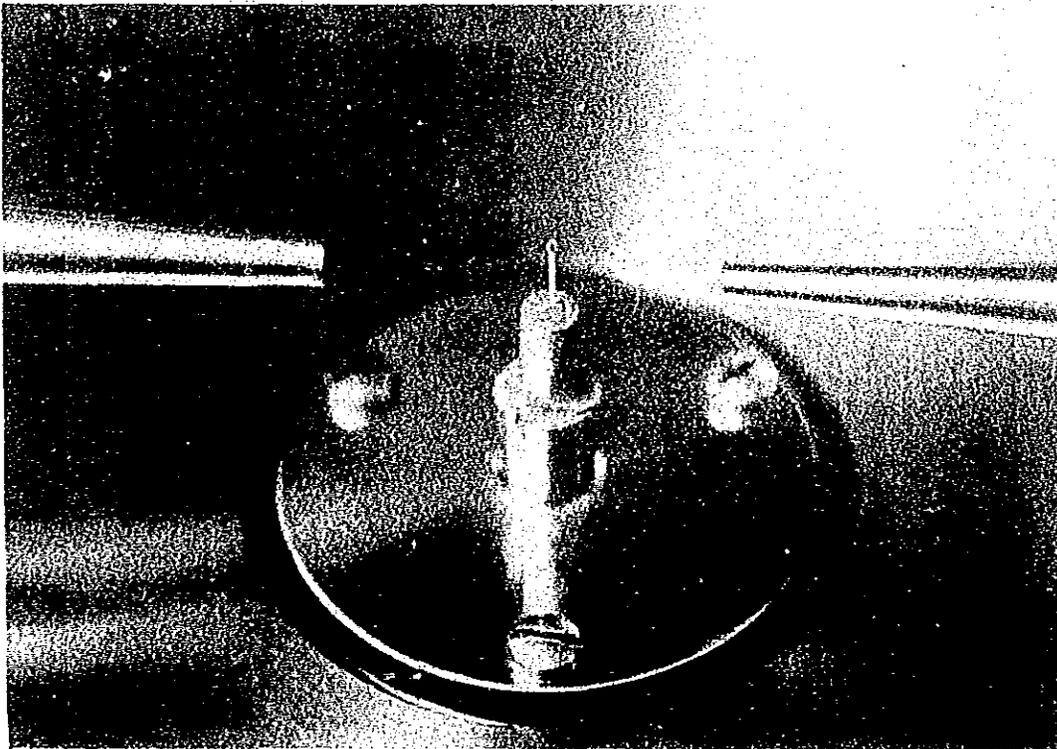


Fig.6.8 Capilar alineado a la cámara de Debye-Scherrer.

6.7 Obtención de x-grafías de Debye-Scherrer.

Alíneada la muestra, la película fotográfica especial para rayos X (Kodak, Industrex AX-5) es colocada en completa oscuridad a la pared circular interna de la cámara de Debye-Scherrer. Esta película es rectangular (35.6 x 3.5 cm), siendo de gran importancia que las dimensiones sean las adecuadas al cilindro de la cámara, pequeñas diferencias, traerán errores apreciables a la hora de calcular el parámetro de red de la muestra.

En el irradiado de muestras fue empleado un generador de rayos X (Philips PW-1729), operado a 35 KV y 25 mA, usando la longitud de onda $\text{Cu K}\alpha$, sin filtro. Cada muestra de NaCl:Eu^{+2} fue irradiada por un tiempo de 25 hr a una temperatura ambiente de 27 ± 1 °C. A las muestras de NaCl:Sr^{+2} se les aplicó un tiempo de irradiación de 12 hrs, a una temperatura ambiente de 22 ± 1 °C.

El control de temperatura ambiente de irradiado de la muestra es de gran importancia, ya que, la contracción ó expansión térmica de la celda unidad del NaCl podría enmascarar los cambios producidos por la presencia de los dipolos Eu^{+2} -vacancia ó Sr^{+2} -vacancia. Para la temperatura de 27 °C, variaciones de ± 1 °C producen cambios de aproximadamente ± 0.00022 Å en el parámetro de red del NaCl (5.6402 Å). Mientras, para la temperatura de obtención de x-grafías del NaCl:Sr^{+2} la variación es del mismo orden.

En fig.6.9, se muestra el esquema de difracción durante la exposición de la muestra a los rayos X. Cada grano del polvo es en realidad un cristalito orientado al azar. Al incidir el haz X de longitud de onda λ sobre ellos, existirá un gran número de cristalitos con una orientación adecuada, para algunas de sus familias (HKL) y distancia interplanar d_{HKL} , forme un ángulo θ_{HKL} con el haz incidente, tal que, se cumpla la ley de Bragg. Entonces cada uno de estos cristalitos emitirán un haz difractado a un ángulo $2\theta_{\text{HKL}}$ respecto a la familia de planos (HKL). Como la muestra está girando entonces aumenta la probabilidad de que una gran cantidad de granos contengan cristalitos en la dirección adecuada para originar difracción, de tal forma que el

conjunto de haces difractados dan lugar a un cono de difracción de ángulo semiápico $2\theta_{HKL}$. Al intersectarse este cono, con el cilindro constituido por película fotográfica, se registran arcos de difracción. Al conjunto de par de arcos de difracción registrados en el film, constituyen la llamada x-grafía. En fig.6.10 es mostrada una x-grafía real del sistema NaCl:Eu⁺².

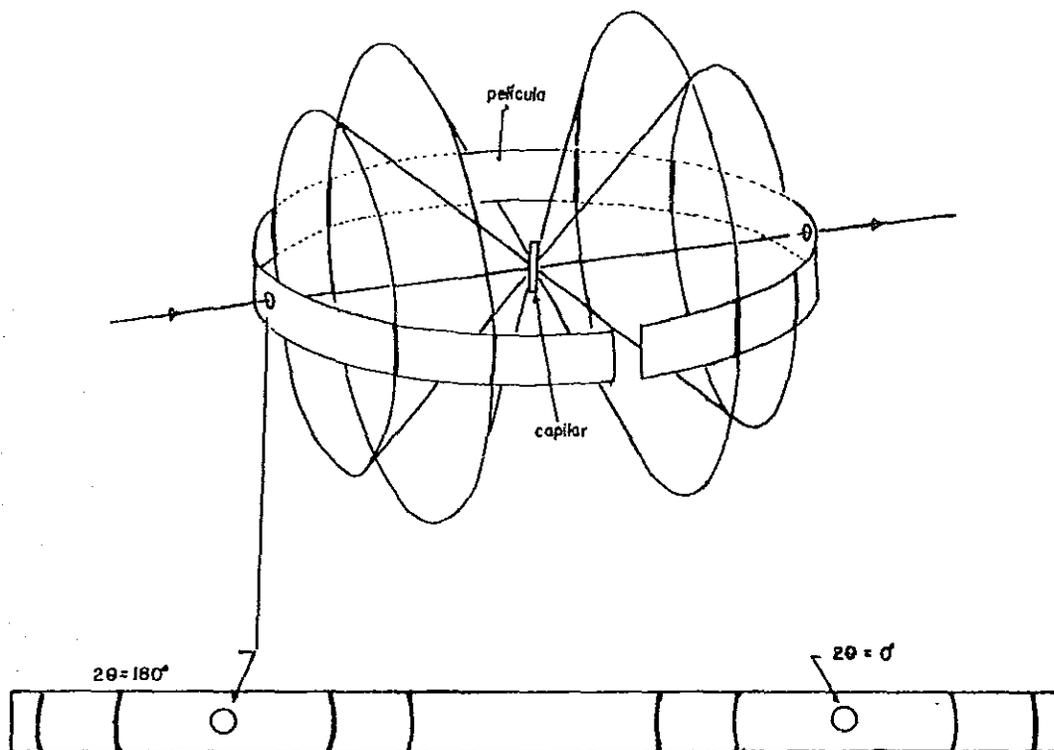


Fig.6.9 Esquema de difracción de rayos X por polvos cristalinos.

6.8 Medición de x-grafías de Debye-Scherrer.

La medición de una x-grafía de Debye-Scherrer consiste en determinar las distancias (longitud de arco), existente entre cada par de arcos pertenecientes a un mismo cono de difracción. Para realizar tales cálculos se empleó un dispositivo especial (ver fig.4.12). De las posiciones relativas se obtienen las longitudes de arco $S_{HKL} \pm \Delta S_{HKL}$, para cada par de arcos. Basándonos en sección 4.9 de Cap.IV, las longitudes de arco se calcularon de la manera siguiente:

i) para arcos de transmisión,

$$C_T = C_{T_{Der}} - C_{T_{Izq}} \quad \text{ec. 6.1.}$$

ii) arcos de retroreflexión,

$$C_R = 360 - (C_{R_{Der}} - C_{R_{Izq}}) \quad \text{ec. 6.2.}$$

Donde $C_{T_{Der}}$ y $C_{R_{Izq}}$ representan la posición relativa de los centros de arcos derechos e izquierdos respectivamente, ver fig.6.10.

En el laboratorio de rayos X del I.F.U.N.A.M, fue creado el programa de cómputo ALAEP. Este programa nos permite calcular las S_{HKL} bajo las opciones siguientes: a) obtención de los valores $S_{HKL} \pm \Delta S_{HKL}$, mediante el uso de un sustancia estándar de calibración (determinación relativa de parámetro de red). b) Los valores calculados de las S_{HKL} son obtenidos mediante promedios de M valores, cada uno de ellos obtenidos como la resta de las posiciones relativas de los centros de los arcos que forman el par HKL. Las incertidumbre ΔS_{HKL} son el resultado de sumar a la incertidumbre de escala del tornillo micrométrico, del dispositivo de medición, un cuarto del ancho del arco HKL. El cuarto del anchos de arco es una incertidumbre estimada.

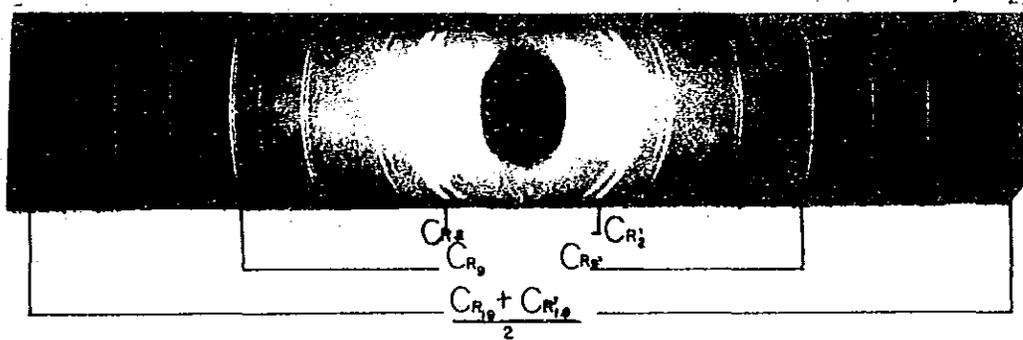
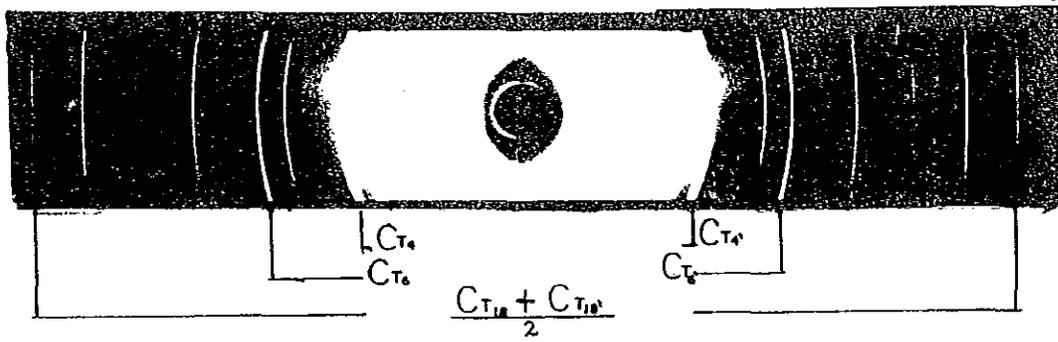


Fig.6.10 X-grafia de Debye-Scherre, para NaCl:Eu²⁺.

6.9 Cálculo experimental del parámetros de red.

6.9.1 Obtención del parámetro de red, corregido únicamente por absorción de rayos X en la muestra.

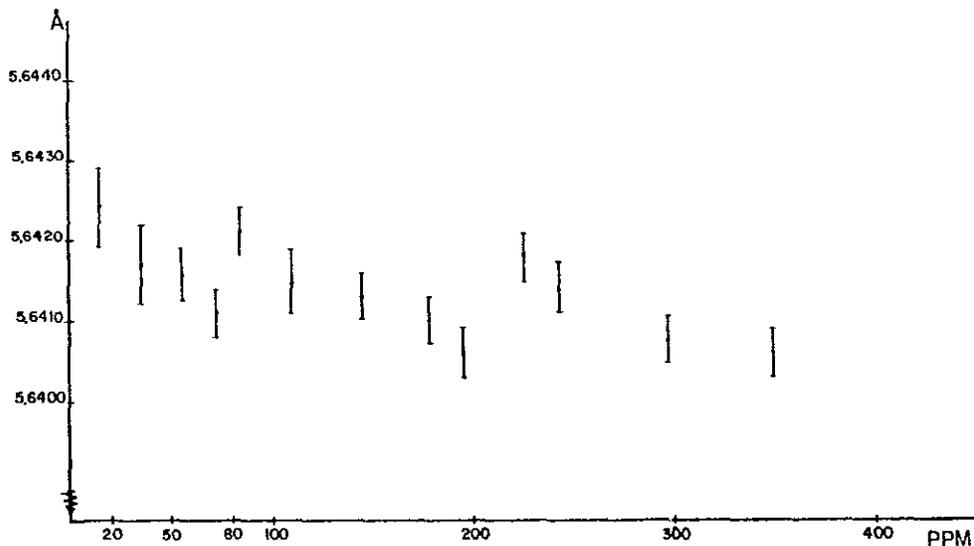
Mediante el uso del programa de cómputo INXPAR (Cordero-Borboa, Millan-Malo³⁶ 1989), se obtuvo el parámetro de red para las muestras pertenecientes al sistema NaCl:Eu⁺² cuyos valores numéricos son contenidos en tabla # 6.1,

$a_0 \pm \Delta a_0$ (Å)	C $\pm \Delta C$ (ppm)
5.6402 *	0 *
5.6424 \pm 0.0005	15 \pm 3
5.6417 \pm 0.0005	35 \pm 4
5.6416 \pm 0.0003	55 \pm 7
5.6411 \pm 0.0003	73 \pm 7
5.6421 \pm 0.0003	84 \pm 8
5.6419 \pm 0.0003	110 \pm 11
5.6413 \pm 0.0003	145 \pm 13
5.6410 \pm 0.0003	178 \pm 17
5.6406 \pm 0.0003	195 \pm 18
5.6418 \pm 0.0004	225 \pm 18
5.6414 \pm 0.0003	242 \pm 19
5.6410 \pm 0.0003	296 \pm 24
5.6406 \pm 0.0003	348 \pm 28

Tabla # 6.1. Valores de a_0 , en función de la concentración de Eu⁺², para el sistema NaCl:Eu⁺².

Este valor no resultó de nuestro análisis, fue obtenido por Swanson and Fuyat³⁷. Es considerado para compararlo con los valores experimentales obtenidos en este trabajo. Un punto

importante es que este valor no fue obtenido por el método de Debye-Scherrer sino por difractómetro lo que implica que la comparación con nuestros parámetros no es tan directa. Al graficar los valores siguientes resulta la gráfica presentada en Gra.6.1.



Gra.6.1. Gráfica de a_0 vs concentración del ion Eu^{+2} .

El comportamiento de la gráfica anterior es muy complicado, una posible hipótesis es: los aumentos y disminuciones en a_0 podrían ser consecuencia de la agregación de dímeros, trímeros. Para poder confirmar la hipótesis anterior será necesario calcular hasta que punto está afectando, al a_0 , los errores sistemáticos y estocásticos, propios del método de Debye-Scherrer. Los resultados para el $\text{NaCl}:\text{Sr}^{+2}$, serán presentados una vez que se hayan evaluado los errores mencionados.

6.9.2 Cálculo del parámetro de red corregido por errores geométricos propios del método de Debye-Scherrer.

De los errores mencionados en el capítulo anterior, se excluyeron, el causado por refracción de los rayos X y el de saturación por velamiento de película. La causa de eliminación de el primero fue al hecho; que al nivel de precisión en que se trabajo ($0.03^\circ \Delta \theta$), su efecto no es apreciable. Para el error de saturación por velamiento, fueron dos las causas por las cuales, no fue incluido: en primer término, el tiempo de saturación de los arcos de mayor intensidad para el NaCl; al usar película fotográfica Kodak, Industrex AX-5, es de 15 min. Para este tiempo es imposible obtener, con el generador PW-1729, una x-grafía, en la que estén presentes los arcos de mayor ángulo. En segundo término, este efecto es apreciable en arcos de mayor intensidad de velamiento; para el NaCl estos arcos son los de menor ángulo, los cuales, contribuyen con menor peso en la precisión del cálculo de parámetro de red.

6.9.2.1. Factor de radio ó radio efectivo de la cámara.

Al exponer una muestra en polvo de NaCl, NaCl:Eu⁺² ó NaCl:Sr⁺², a los rayos X se obtiene una x-grafía como la presentada en fig.6.10. En ella se podrá observar una gran cantidad arcos, de éstos, se eligieron 37 pares para ser medidos.

Para determinar el factor de radio (Fr) se siguen los pasos siguientes:

- a) Se midió en seis ocasiones los centro de cada uno de los 37 pares de arcos, correspondientes a (C_{T_1}, C_{T_2}) y (C_{R_1}, C_{R_2}), ver fig.6.10.
- b) Para cada par (C_{T_1}, C_{T_2}) ó (C_{R_1}, C_{R_2}) se obtuvo el punto medio, representante del centro de los haces de transmisión o retroreflexión. Resultando ser los más representativos, los obtenidos de promediar aritméticamente, cada una de las series de seis medidas.
- c) Como fueron medidos 18 pares de arcos de transmisión y 19 de

retroreflexión, se tienen 18 y 19 centros respectivamente. Si les aplicamos un promedio aritmético, se llegan a obtener los centros de transmisión y retroreflexión más probables.

d) Al aplicar la relación:

$$S_{\text{CORR}} = \frac{180}{C_T - C_R} S_{\text{EXP}} \quad \text{ec.6.3.}$$

se obtiene las longitudes de arco corregidas por factor de radio (FR),

$$FR = \frac{180}{C_T - C_R} \quad \text{ec.6.4.}$$

siendo C_T Y C_R los centros promedios del haz de transmisión y retroreflexión, respectivamente.

6.9.2.2. Factor por divergencia axial y tamaño finito de la muestra (F₀).

Para determinar el factor de corrección por divergencia axial, se aplicó la expresión propuesta por Langfor¹⁹ et al. 1964. Para ello fue necesario determinar las dimensiones siguientes, ver figs.6.11a y 6.11b.

2X₁ = diámetro de orificio O₁ = 1.50 ± 0.03 mm.

2X₂ = diámetro de orificio O₂ = 1.00 ± 0.012 mm.

Y₁ = distancia de la muestra a orificio O₁ = 8.4 ± 0.5 mm.

Y₂ = distancia de la muestra a orificio O₂ = 49.8 ± 0.05 mm.

S = distancia del blanco metálico a la muestra = 132 ± 2 mm.

Si consideramos las expresiones dadas para corregir este error, ec.5.12, ec.5.13 y ec.5.14 (Cap V, pag.150), al sustituir en ellas los valores anteriores, se obtienen,

$$\begin{aligned} \langle 2\varepsilon \rangle = & \left\{ \begin{array}{l} 0.00106804 \pm 0.00029367 \\ 0.00022677 \end{array} \right\} \text{Cot } (2\phi) + \\ & \text{ecs.6.6.} \\ & + \left\{ \begin{array}{l} 0.00585632 \pm 0.00135758 \\ 0.00178744 \end{array} \right\} \text{Cot } (\phi) \end{aligned}$$

Los ángulos de Bragg corregidos por divergencia son dados por:

$$2\theta = 2\phi + 2c \quad \text{ec.6.6.}$$

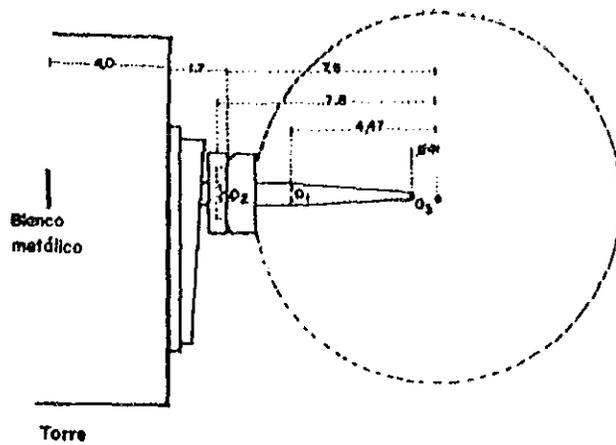
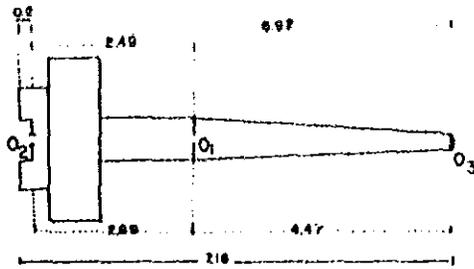


Fig.6.11a. Esquema del colimador de cámara de Debye-Scherrer,

Fig.6.11b. Representación de dimensiones empleadas en el cálculo del factor F_0 .

6.9.2.3 Factor de corrección por excentricidad (F_E).

El factor de excentricidad F_E , es dado por:

$$F_E = - 2 p \cos \phi \quad \text{ec.6.7.}$$

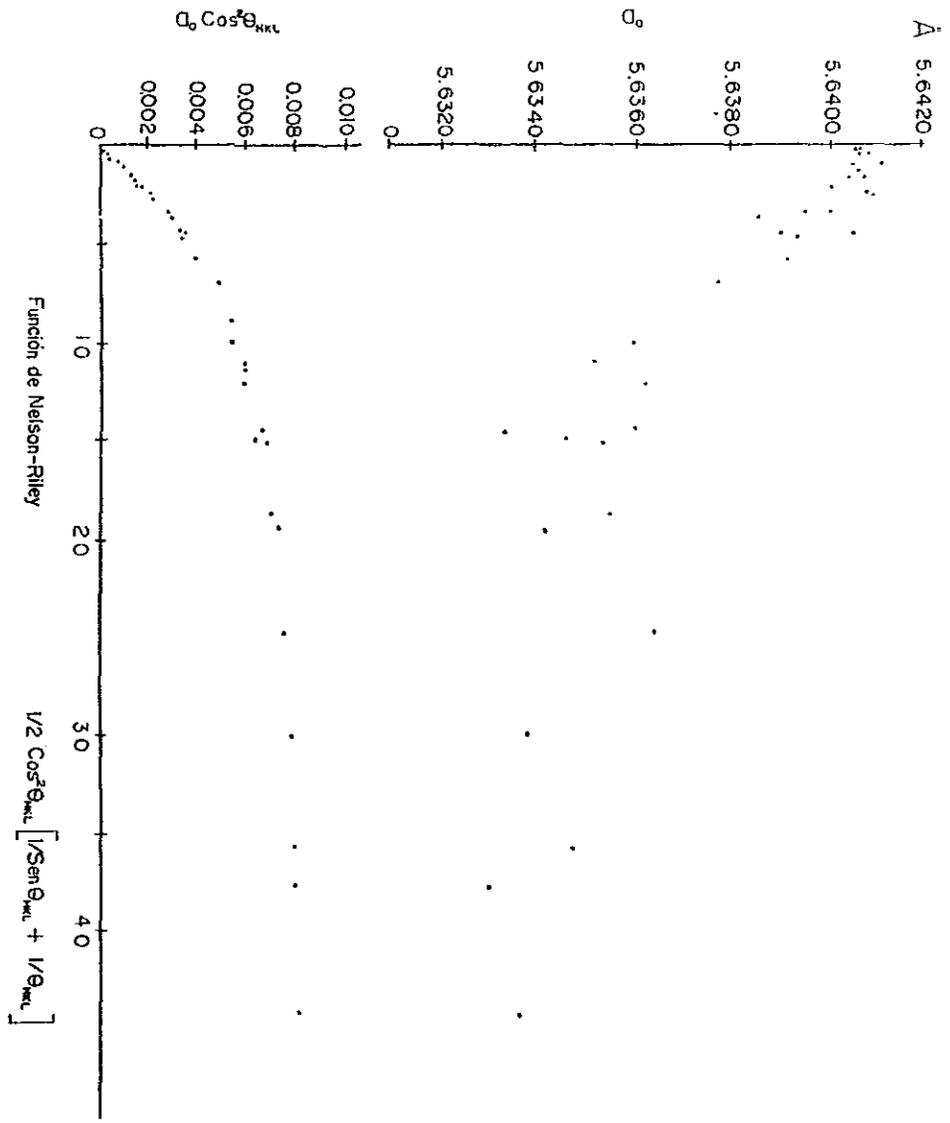
para obtener el factor de corrección por excentricidad de la cámara, mediante ec.6.7, es necesario conocer tanto a p y ϕ , lo que físicamente es imposible. Por ello fue necesario desarrollar un método empírico. Primeramente se supuso, los datos experimentales ya están exentos de los errores de radio efectivo de la cámara y divergencia axial de muestra, y sólo persiste, aparte de éste, el causado por absorción. Por ello, el análisis fue basado en el uso de la función de Nelson-Rieley. Los pasos realizados para su cálculo son:

- a) Fue escogida la fase NaCl, par el cálculo de F_E . La serie de longitudes de arcos resultante fueron determinadas y corregidas por los factores F_R y F_D .
- b) Se cálculo el parámetro de red con cada una de las longitudes de arco, obtenidas en inciso anterior.
- c) Se construyó la gráfica de parámetro de red, obtenidos en b), contra función de Nelson-Rieley. Del grado de linealidad de ella se puede observar el grado de excentricidad de la cámara. En nuestro caso, ver Gra.6.2a, se nota que nuestra cámara es excéntrica.
- d) Para corregir los parámetros de red de Gra.6.1a, se recurre a la relación que afirma que el error fraccionario, $\Delta a_0/a_0$, asociado a excentricidad es,

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = F_E a_0 \cos^2 \theta_{HKL} \quad \text{ec. 6.8.}$$

donde $F_E = - p \cos \phi / R$, siendo R el radio da la cámara.

- e) Realizada la graficación de $\cos^2 \theta_{HKL} / R$, contra función de Nelson-Rieley, ver Gra.6.2b. De ella se nota un comportamiento opuesto al mostrado por Gra.6.2a. Este resultado conduce a realizar la búsqueda de una factor constante F_{E_k} tal que, al multiplicarlo por $a_0 \cos^2 \theta_{HKL}$, origine una valor apropiado, que



Gra.6.2a. Gráfica de A_0 Vs Función de Nelson-Rieley.
 Gra.6.2b. Gráfica de $A_0 \cos^2 \theta$ Vs Función de Nelson-Rieley.

al sumarlo al a_0 no corregido, de lugar a un nuevo a_{0e} pero ahora ya corregido por excentricidad.

e) Como existe un gran número de posibilidades de elección de F_e , se consideró el criterio: el mejor F_e es aquel cuyo valor absoluto de la suma de las diferencias de a_0 y a_{0e} , es mínima. A esta suma se le nombró como dispersión, y es dada por:

$$D = | \sum (a_0 - a_{0e}) | \quad \text{ec.6.9.}$$

siendo a_0 y a_{0e} , los parámetros de red no y si corregidos, respectivamente, por excentricidad.

f) Para determinar F_e , de forma rápida, se creó el programa de computo FAEX, este programa nos permite calcular gráficamente F_e para el cual la dispersión es mínima. Para ello, este programa realiza una gráfica de D vs $p \cos \phi$, ver Gra.6.3. En ella se observa un valor de $p \cos \phi$ con dispersión mínima.

g) De esta gráfica se calcula el valor de F_e con D_{\min} , resultando ser,

$$p \cos \phi = 0.063603 \pm 0.00573 \text{ mm} \quad \text{ec. 6.10.}$$

El factor de excentricidad es,

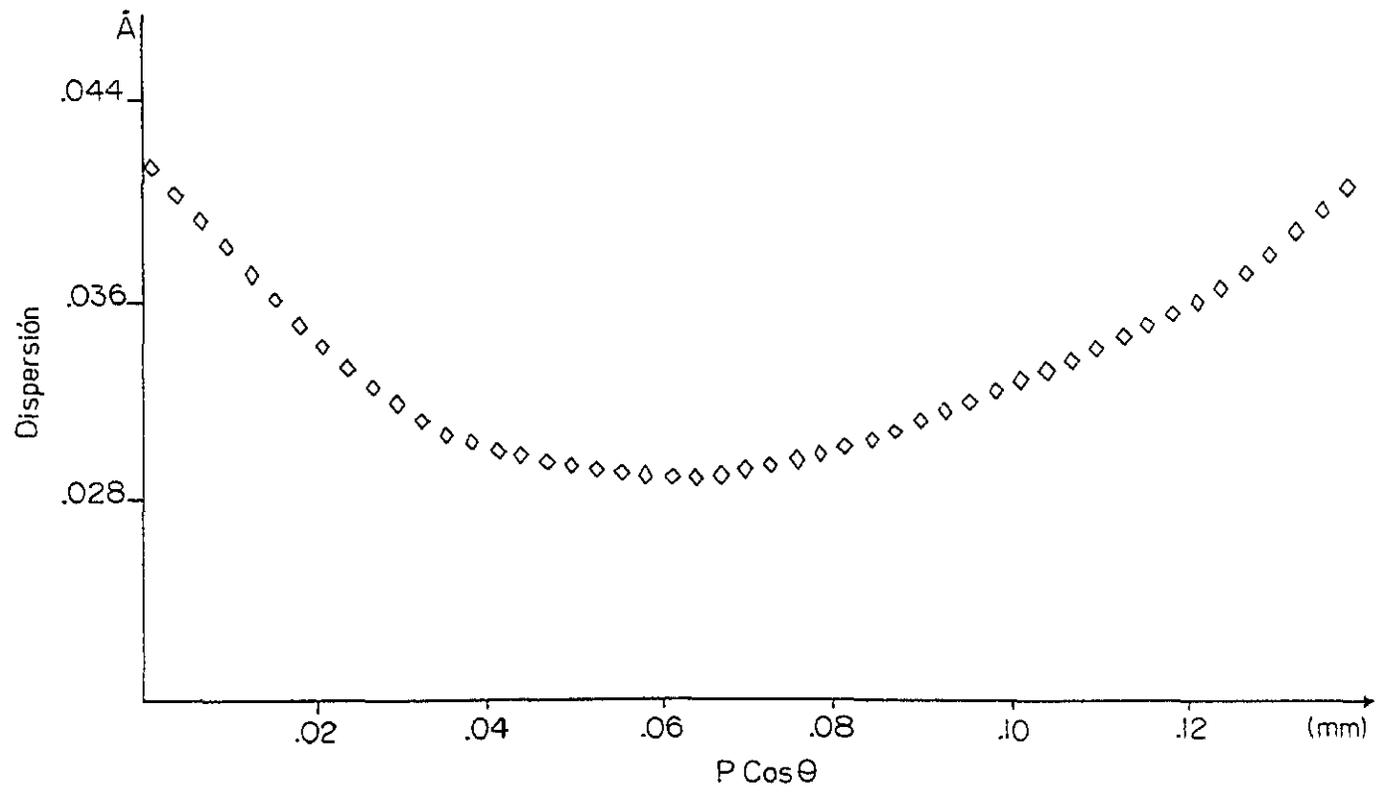
$$F_e = - 2 p \cos \phi = - 0.127206 \pm 0.01146 \text{ mm} \quad \text{ec. 6.11.}$$

Las longitudes de arco corregidas por excentricidad, se obtienen al sumarles, a las longitudes de arco sin corregir, el término siguiente:

$$\Delta S_{\text{corr}_{exc}} = - (0.127206 \pm 0.01146 \text{ mm}) \text{ Sen } 2\theta \quad \text{ec.6.12.}$$

es decir,

$$S_{\text{corr}_{exc}} = S_{\text{exp}} - \Delta S_{\text{corr}_{exc}} \quad \text{ec.6.13.}$$

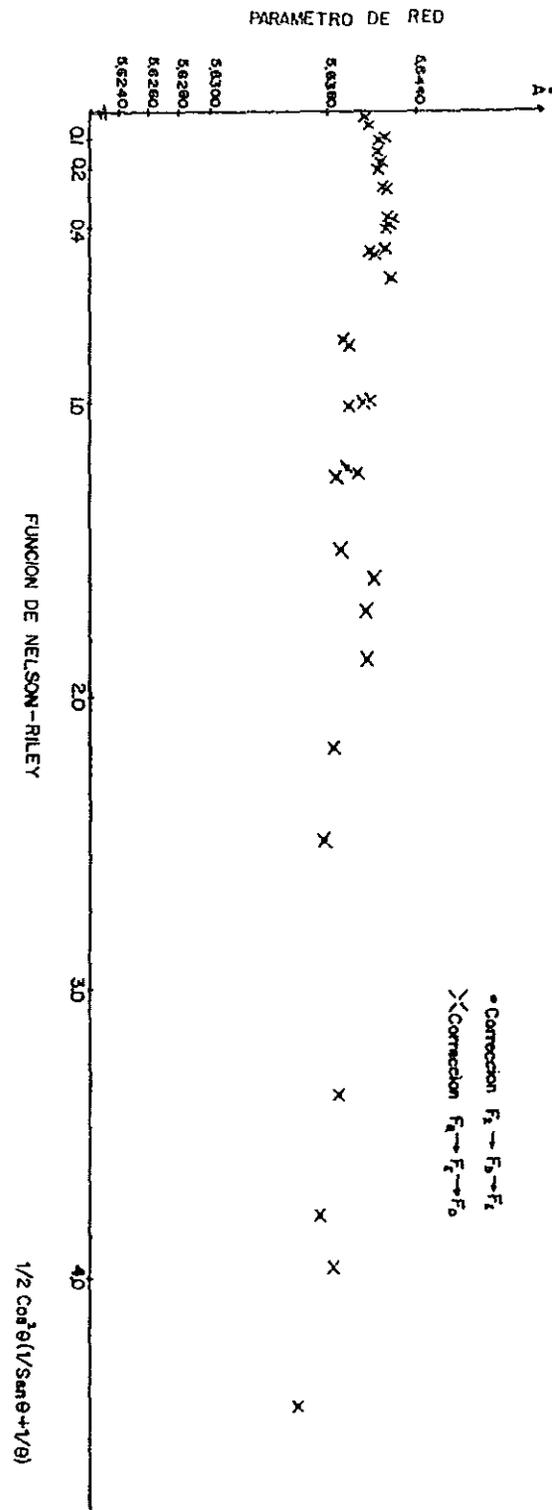


Gra.6.3. Dispersión Vs Factor de excentricidad.

6.9.2.4 Cálculo del parámetro de red corregido por los factores F_R , F_D , F_E y absorción.

Obtenidos los factores de corrección (F_R , F_D , F_E), se verificó como altera al cálculo del parámetro de red, el orden en que son aplicadas los factores de corrección. Antes de aplicar las correcciones por divergencia y excentricidad, es necesario haber corregido por radio efectivo; mientras F_D y F_E son valores propios de la cámara empleada, una vez determinados permanecerán constantes y se aplicarán a toda x-grafía obtenida con ella, en cambio, el factor F_R es propio para cada x-grafía.

El problema se reduce en resolver la interrogante ¿qué es más conveniente? corregir primero por divergencia y después por excentricidad ó viceversa. La solución es dada por el grado de linealidad del parámetro de red corregido, respecto a la función de Nelson-Rieley, es decir, si al corregir el a_0 por radio + divergencia + excentricidad resulta una gráfica, de $a_{0\text{ corr}}$ vs Nelson-Rieley, con comportamiento más lineal que la presentada en la gráfica de $a_{0\text{ corr}}$ vs N-R, donde $a_{0\text{ corr}}$ resultó de corregir primero por excentricidad y después por divergencia, se afirmará que el sentido de corrección más óptimo será: $F_R \rightarrow F_D \rightarrow F_E$, en el caso contrario, se aplicará en el sentido $F_R \rightarrow F_E \rightarrow F_D$. En nuestro caso particular, al observar las gráficas mencionadas anteriormente, ver Gra.6.4a, se constata que el sentido de corrección no altera apreciablemente los parámetros de red corregidos. Este hecho es debido a que el factor F_E es de una magnitud que afecta a los a_0 corregidos, en las cienmilésimas de Å. En el caso de que el F_E aumentase, entonces es conveniente corregir en el orden $F_R \rightarrow F_D \rightarrow F_E$. En Gra.6.4b, se puede observar como evoluciona el comportamiento del parámetro de red del NaCl:Eu^{2+} contra la función de Nelson-Rieley, conforme se van aplicando los factores de corrección que fueron expuestos anteriormente.



Gra.6.4a. Parámetro de red Vs Función de Nelson-Rieley.

Gra.6.4b. Evolución del parámetro de red Vs Función de Nelson-Rieley al aplicar los factores de corrección.

Para facilitar estos cálculos laboriosos, se amplió el programa de cómputo ALAEP (Millan-Malo et al. 1990). En páginas siguientes se muestra un listado típico de los cálculos realizados por este programa. Para agregar al parámetro de red corregido por F_R , F_D y F_E ; la corrección de absorción de rayos X por la muestra, las longitudes de arco obtenidas por ALAEP, son introducidas al programa de cómputo INXPAR. El que mediante el uso del método de Cohen y la función de extrapolación de Nelson-Rieley, logra dar el parámetro de red del polvo cristalino, cuyo valor estará exento de los cuatro errores de mayor influencia en el método de Debye-Scherrer. Ver en páginas siguientes el listado de salida para este programa. En el listado final se podrán observar las longitudes de arcos corregidos. Estas longitudes de arco son introducidas al programa computacional INXPAR, el cual nos dará finalmente el parámetro de red corregido, el listado del archivo de salida se podrá observar a continuación del archivo de salida de ALAEP.

CALIBRACION DE LONGITUDES DE ARCO PARA EQUISGRAFIAS DE POLVOS
ALAEP

Nombre del Archivo de parametros de entrada: ALAEPNCE-3. PAR; 1
Nombre del Archivo de datos de entrada: ALAEPNCE178. DAT; 1
Nombre de este Archivo: ALAEPNCE178-3. SAL; 1

TABLA I Medidas de la Fase de interes

Num de pareja en pel!	Num de medida d/cada pareja!	Centro Derecho Cd +- R/2 (mm)	Centro Izquierdo Ci +- R/2 (mm)	Ancho de un arco A +- R (mm)	Separacion No funcional Snf +- R (mm)	Centro Haz Transmision Ct +- R/2 (mm)	Centro Haz Retroreflx Cr +- R/2 (mm)
1.4	1	113.425	64.025	.225	49.400	88.725	
1.4	2	113.450	64.025	.225	49.425	88.738	
1.4	3	113.450	64.025	.225	49.425	88.738	
1.4	4	113.450	64.025	.225	49.425	88.738	
1.4	5	113.450	64.025	.225	49.425	88.738	
1.4	6	113.450	64.000	.225	49.450	88.725	
1.4	7	113.425	64.025	.225	49.400	88.725	
1	1	116.125	61.300	.200	54.825	88.713	
1	2	116.100	61.300	.200	54.800	88.700	
1	3	116.125	61.300	.200	54.825	88.713	
1	4	116.125	61.300	.200	54.825	88.713	
1	5	116.125	61.300	.200	54.825	88.713	
1	6	116.125	61.300	.200	54.825	88.713	
2.4	1	117.275	60.150	.300	57.125	88.713	
2.4	2	117.300	60.175	.300	57.125	88.738	
2.4	3	117.300	60.150	.300	57.150	88.725	
2.4	4	117.300	60.150	.300	57.150	88.725	
2.4	5	117.300	60.150	.300	57.150	88.725	
2.4	6	117.300	60.150	.300	57.150	88.725	
2	1	120.475	57.000	.425	63.475	88.738	
2	2	120.450	57.000	.425	63.450	88.725	
2	3	120.450	56.975	.425	63.475	88.713	
2	4	120.450	57.000	.425	63.450	88.725	
2	5	120.475	57.000	.425	63.475	88.738	
2	6	120.450	57.000	.425	63.450	88.725	
3.4	1	129.575	47.850	.275	81.725	88.713	
3.4	2	129.575	47.850	.275	81.725	88.713	
3.4	3	129.600	47.850	.275	81.750	88.725	
3.4	4	129.575	47.850	.275	81.725	88.713	
3.4	5	129.575	47.825	.275	81.750	88.700	
3.4	6	129.575	47.850	.275	81.725	88.713	
3	1	134.200	43.200	.350	91.000	88.700	
3	2	134.225	43.200	.350	91.025	88.713	
3	3	134.200	43.175	.350	91.025	88.688	
3	4	134.200	43.200	.350	91.000	88.700	
3	5	134.200	43.200	.350	91.020	88.700	
3	6	134.200	43.200	.350	91.050	88.700	
5.4	1	139.400	38.100	.200	101.300	88.750	
5.4	2	139.400	38.075	.200	101.325	88.737	
5.4	3	139.400	38.100	.200	101.300	88.750	
5.4	4	139.400	38.100	.200	101.300	88.750	
5.4	5	139.400	38.075	.200	101.325	88.737	
5.4	6	139.400	38.100	.200	101.300	88.750	
4	1	142.650	34.700	.225	107.950	88.675	
4	2	142.650	34.725	.225	107.925	88.688	

4	3	142.675	34.725	225	107.950	88.700
4	4	142.650	34.725	225	107.925	88.688
4	5	142.650	34.725	225	107.925	88.688
4	6	142.650	34.725	225	107.925	88.688
5	1	145.250	32.175	300	113.075	88.713
5	2	145.250	32.175	300	113.075	88.713
5	3	145.250	32.175	300	113.075	88.713
5	4	145.250	32.175	300	113.075	88.713
5	5	145.250	32.175	300	113.075	88.713
5	6	145.250	32.175	300	113.075	88.713
6.4	1	147.900	29.425	200	118.475	88.662
6.4	2	147.900	29.400	200	118.500	88.650
6.4	3	147.900	29.425	200	118.475	88.662
6.4	4	147.900	29.425	200	118.475	88.662
6.4	5	147.900	29.400	200	118.500	88.650
6.4	6	147.900	29.425	200	118.475	88.662
6.1	1	155.000	22.350	175	132.650	88.675
6.1	2	155.000	22.350	175	132.650	88.675
6.1	3	155.000	22.350	175	132.650	88.675
6.1	4	155.000	22.325	175	132.675	88.662
6.1	5	155.025	22.350	175	132.675	88.688
6.1	6	155.000	22.350	175	132.650	88.675
6.2	1	155.200	22.150	125	133.050	88.675
6.2	2	155.225	22.150	125	133.075	88.688
6.2	3	155.225	22.125	125	133.100	88.675
6.2	4	155.200	22.150	125	133.050	88.675
6.2	5	155.225	22.150	125	133.075	88.688
6.2	6	155.225	22.150	125	133.075	88.688
8.4	1	155.725	21.650	200	134.075	88.688
8.4	2	155.725	21.650	200	134.075	88.688
8.4	3	155.750	21.650	200	134.100	88.700
8.4	4	155.725	21.625	200	134.100	88.675
8.4	5	155.750	21.650	200	134.100	88.700
8.4	6	155.725	21.650	200	134.075	88.688
9.4	1	163.125	14.225	175	148.900	88.675
9.4	2	163.125	14.250	175	148.875	88.688
9.4	3	163.125	14.225	175	148.900	88.675
9.4	4	163.125	14.250	175	148.875	88.688
9.4	5	163.125	14.250	175	148.875	88.688
9.4	6	163.125	14.250	175	148.875	88.688
8.1	1	164.025	13.325	225	150.700	88.675
8.1	2	164.050	13.350	225	150.700	88.700
8.1	3	164.050	13.350	225	150.700	88.700
8.1	4	164.025	13.350	225	150.675	88.688
8.1	5	164.050	13.350	225	150.700	88.700
8.1	6	164.050	13.350	225	150.700	88.700
8.2	1	164.250	13.150	175	151.100	88.700
8.2	2	164.275	13.175	175	151.100	88.725
8.2	3	164.275	13.150	175	151.125	88.712
8.2	4	164.250	13.150	175	151.100	88.700
8.2	5	164.275	13.175	175	151.100	88.725
8.2	6	164.275	13.150	175	151.125	88.712
9.1	1	172.750	4.700	250	168.050	88.725
9.1	2	172.750	4.700	250	168.050	88.725
9.1	3	172.750	4.675	250	168.075	88.713
9.1	4	172.750	4.700	250	168.050	88.725
9.1	5	172.725	4.675	250	168.050	88.700
9.1	6	172.750	4.700	250	168.050	88.725
9.2	1	173.000	4.400	175	168.600	88.700
9.2	2	173.000	4.375	175	168.625	88.688
9.2	3	173.000	4.375	175	168.625	88.688

9.2	4	173.000	4.400	.175	168.600	88.700	
9.2	5	173.000	4.400	.175	168.600	88.700	
9.2	6	173.000	4.400	.175	168.600	88.700	
13.4	1	184.200	353.125	.200	168.925		268.663
13.4	2	184.225	353.100	.200	168.875		268.663
13.4	3	184.225	353.100	.200	168.875		268.663
13.4	4	184.225	353.100	.200	168.875		268.663
13.4	5	184.225	353.100	.200	168.875		268.663
13.4	6	184.225	353.100	.200	168.875		268.663
11.1	1	189.900	347.500	.200	157.600		268.700
11.1	2	189.900	347.500	.200	157.600		268.700
11.1	3	189.875	347.500	.200	157.625		268.688
11.1	4	189.900	347.475	.200	157.575		268.688
11.1	5	189.900	347.500	.200	157.600		268.700
11.1	6	189.875	347.475	.200	157.600		268.675
11.2	1	190.225	347.175	.175	156.950		268.700
11.2	2	190.225	347.150	.175	156.925		268.688
11.2	3	190.200	347.175	.175	156.975		268.688
11.2	4	190.200	347.175	.175	156.975		268.688
11.2	5	190.225	347.175	.175	156.950		268.700
11.2	6	190.225	347.175	.175	156.950		268.700
14.4	1	191.300	346.050	.200	154.750		268.675
14.4	2	191.300	346.050	.200	154.750		268.675
14.4	3	191.300	346.025	.200	154.725		268.663
14.4	4	191.325	346.050	.200	154.725		268.688
14.4	5	191.300	346.025	.200	154.725		268.663
14.4	6	191.300	346.050	.200	154.750		268.675
12.1	1	196.500	340.875	.175	144.375		268.688
12.1	2	196.475	340.900	.175	144.425		268.698
12.1	3	196.500	340.900	.175	144.400		268.700
12.1	4	196.500	340.900	.175	144.400		268.700
12.1	5	196.500	340.900	.175	144.400		268.700
12.1	6	196.500	340.900	.175	144.400		268.700
13.1	1	198.800	338.700	.225	139.900		268.750
13.1	2	198.775	338.725	.225	139.950		268.750
13.1	3	198.775	338.725	.225	139.950		268.750
13.1	4	198.775	338.700	.225	139.925		268.738
13.1	5	198.775	338.700	.225	139.925		268.738
13.1	6	198.775	338.700	.225	139.925		268.738
13.2	1	199.200	338.325	.175	139.125		268.763
13.2	2	199.175	338.325	.175	139.150		268.750
13.2	3	199.200	338.325	.175	139.125		268.763
13.2	4	199.200	338.325	.175	139.125		268.763
13.2	5	199.200	338.300	.175	139.100		268.750
13.2	6	199.200	338.325	.175	139.125		268.763
14.1	1	208.175	329.250	.200	121.075		268.712
14.1	2	208.200	329.250	.200	121.050		268.725
14.1	3	208.200	329.275	.200	121.075		268.737
14.1	4	208.200	329.275	.200	121.075		268.737
14.1	5	208.200	329.275	.200	121.075		268.737
14.1	6	208.200	329.275	.200	121.075		268.737
14.2	1	208.700	328.775	.175	120.075		268.737
14.2	2	208.700	328.800	.175	120.100		268.750
14.2	3	208.675	328.775	.175	120.100		268.725
14.2	4	208.700	328.800	.175	120.100		268.750
14.2	5	208.700	328.775	.175	120.075		268.737
14.2	6	208.675	328.775	.175	120.100		268.725
15.1	1	215.825	321.525	.200	105.700		268.675
15.1	2	215.825	321.525	.200	105.700		268.675
15.1	3	215.825	321.550	.200	105.725		268.688
15.1	4	215.825	321.525	.200	105.700		268.675
15.1	5	215.825	321.525	.200	105.700		268.675

15.1	6	215.825	321.525	.200	105.700	268.675
16.1	1	218.575	318.850	.225	100.275	268.712
16.1	2	218.600	318.825	.225	100.225	268.713
16.1	3	218.575	318.825	.225	100.250	268.700
16.1	4	218.600	318.825	.225	100.225	268.713
16.1	5	218.575	318.825	.225	100.250	268.700
16.1	6	218.575	318.825	.225	100.250	268.700
16.2	1	219.200	318.250	.175	99.050	268.725
16.2	2	219.200	318.275	.175	99.075	268.737
16.2	3	219.225	318.275	.175	99.050	268.750
16.2	4	219.200	318.275	.175	99.075	268.737
16.2	5	219.200	318.275	.175	99.075	268.737
16.2	6	219.200	318.275	.175	99.075	268.737
20.4	1	223.600	313.850	.250	90.250	268.725
20.4	2	223.600	313.825	.250	90.225	268.713
20.4	3	223.575	313.825	.250	90.250	268.700
20.4	4	223.600	313.825	.250	90.225	268.713
20.4	5	223.600	313.825	.250	90.225	268.713
20.4	6	223.600	313.825	.250	90.225	268.713
17.1	1	230.875	306.475	.200	75.600	268.675
17.1	2	230.875	306.475	.200	75.600	268.675
17.1	3	230.875	306.500	.200	75.625	268.688
17.1	4	230.900	306.475	.200	75.575	268.688
17.1	5	230.900	306.475	.200	75.575	268.688
17.1	6	230.875	306.475	.200	75.600	268.675
17.2	1	231.675	305.700	.225	74.025	268.688
17.2	2	231.650	305.700	.225	74.050	268.675
17.2	3	231.675	305.700	.225	74.025	268.688
17.2	4	231.675	305.725	.225	74.050	268.700
17.2	5	231.675	305.700	.225	74.025	268.688
17.2	6	231.675	305.700	.225	74.025	268.688
18.1	1	243.050	294.275	.275	51.225	268.663
18.1	2	243.050	294.250	.275	51.200	268.650
18.1	3	243.025	294.275	.275	51.250	268.650
18.1	4	243.050	294.250	.275	51.200	268.650
18.1	5	243.050	294.250	.275	51.200	268.650
18.1	6	243.050	294.250	.275	51.200	268.650
18.2	1	244.325	292.950	.250	48.625	268.638
18.2	2	244.325	292.975	.250	48.650	268.650
18.2	3	244.325	292.975	.250	48.650	268.650
18.2	4	244.325	292.975	.250	48.650	268.650
18.2	5	244.350	292.975	.250	48.625	268.663
18.2	6	244.325	292.975	.250	48.650	268.650
18.2	7	244.350	292.975	.250	48.625	268.663
19.1	1	248.600	288.800	.350	40.200	268.700
19.1	2	248.575	288.800	.350	40.225	268.688
19.1	3	248.600	288.825	.350	40.225	268.713
19.1	4	248.575	288.800	.350	40.225	268.688
19.1	5	248.575	288.800	.350	40.225	268.688
19.1	6	248.575	288.800	.350	40.225	268.688
19.2	1	250.250	287.175	.300	36.925	268.712
19.2	2	250.275	287.150	.300	36.875	268.712
19.2	3	250.275	287.150	.300	36.875	268.712
19.2	4	250.250	287.175	.300	36.925	268.712
19.2	5	250.250	287.150	.300	36.900	268.700
19.2	6	250.250	287.150	.300	36.900	268.700
19.2	7	250.250	287.150	.300	36.900	268.700

TABLA II Medidas Promediadas.

! Num de ! Centro Der. ! Centro Izq. ! Ancho de ! Separacion No ! Centro Haz ! Centro Haz ! ! pareja ! promedio ! promedio ! un arco ! func. promedio ! Transmision ! Retrorefl ! ! en pel ! Cd +- R/2 ! Ci +- R/2 ! A +- R ! Snf +- (R+&i) ! Ct +- R/2 ! Cr +- R/2 ! ! ! (mm) ! (mm) ! (mm) ! (mm) ! (mm) ! (mm) ! ! ! ! ! ! ! ! !
! 1.4 ! 113.443 ! 64.0214 ! .225 ! 49.4214 .0812 ! 88.7322 ! !
! 1 ! 116.121 ! 61.3000 ! .200 ! 54.8208 .0750 ! 88.7104 ! !
! 2.4 ! 117.296 ! 60.1542 ! .300 ! 57.1417 .1000 ! 88.7250 ! !
! 2 ! 120.458 ! 56.9958 ! .425 ! 63.4625 .1313 ! 88.7271 ! !
! 3.4 ! 129.579 ! 47.8458 ! .275 ! 81.7333 .0938 ! 88.7125 ! !
! 3 ! 134.204 ! 43.1958 ! .350 ! 91.0083 .1125 ! 88.7000 ! !
! 5.4 ! 139.400 ! 38.0917 ! .200 ! 101.3080 .0750 ! 88.7458 ! !
! 4 ! 142.654 ! 34.7208 ! .225 ! 107.9330 .0812 ! 88.6875 ! !
! 5 ! 145.250 ! 32.1750 ! .300 ! 113.0750 .1000 ! 88.7125 ! !
! 6.4 ! 147.900 ! 29.4167 ! .200 ! 118.4830 .0750 ! 88.6583 ! !
! 6.1 ! 155.004 ! 22.3458 ! .175 ! 132.6580 .0688 ! 88.6750 ! !
! 6.2 ! 155.217 ! 22.1458 ! .125 ! 133.0710 .0563 ! 88.6813 ! !
! 8.4 ! 155.733 ! 21.6458 ! .200 ! 134.0880 .0750 ! 88.6896 ! !
! 9.4 ! 163.125 ! 14.2417 ! .175 ! 148.8830 .0688 ! 88.6833 ! !
! 8.1 ! 164.042 ! 13.3458 ! .225 ! 150.6960 .0812 ! 88.6938 ! !
! 8.2 ! 164.267 ! 13.1583 ! .175 ! 151.1080 .0688 ! 88.7125 ! !
! 9.1 ! 172.746 ! 4.6917 ! .250 ! 168.0540 .0875 ! 88.7188 ! !
! 9.2 ! 173.000 ! 4.3917 ! .175 ! 168.6080 .0688 ! 88.6958 ! !
! 13.4 ! 184.221 ! 353.1040 ! .200 ! 168.8830 .0750 ! ! 268.6630 !
! 11.1 ! 189.892 ! 347.4920 ! .200 ! 157.6000 .0750 ! ! 268.6920 !
! 11.2 ! 190.217 ! 347.1710 ! .175 ! 156.9540 .0688 ! ! 268.6940 !
! 14.4 ! 191.304 ! 346.0420 ! .200 ! 154.7370 .0750 ! ! 268.6730 !
! 12.1 ! 196.496 ! 340.8960 ! .175 ! 144.4000 .0688 ! ! 268.6960 !
! 13.1 ! 198.779 ! 338.7080 ! .225 ! 139.9290 .0812 ! ! 268.7440 !
! 13.2 ! 199.196 ! 338.3210 ! .175 ! 139.1250 .0688 ! ! 268.7580 !
! 14.1 ! 208.196 ! 329.2670 ! .200 ! 121.0710 .0750 ! ! 268.7310 !
! 14.2 ! 208.692 ! 328.7830 ! .175 ! 120.0920 .0688 ! ! 268.7380 !
! 15.1 ! 215.825 ! 321.5290 ! .200 ! 105.7040 .0750 ! ! 268.6770 !
! 16.1 ! 218.583 ! 318.8290 ! .225 ! 100.2460 .0812 ! ! 268.7060 !
! 16.2 ! 219.204 ! 318.2710 ! .175 ! 99.0667 .0688 ! ! 268.7380 !
! 20.4 ! 223.596 ! 313.8290 ! .250 ! 90.2333 .0875 ! ! 268.7130 !
! 17.1 ! 230.883 ! 306.4790 ! .200 ! 75.5958 .0750 ! ! 268.6810 !
! 17.2 ! 231.671 ! 305.7040 ! .225 ! 74.0333 .0812 ! ! 268.6880 !
! 18.1 ! 243.046 ! 294.2580 ! .275 ! 51.2125 .0938 ! ! 268.6520 !
! 18.2 ! 244.332 ! 292.9710 ! .250 ! 48.6393 .0875 ! ! 268.6520 !
! 19.1 ! 248.583 ! 288.8040 ! .350 ! 40.2208 .1125 ! ! 268.6940 !
! 19.2 ! 250.257 ! 287.1570 ! .300 ! 36.9000 .1000 ! ! 268.7070 !

Semilongitud real de la película (idealmente: 180 mm):

$$L \pm \Delta L = (Cr \pm \Delta Cr) - (Ct \pm \Delta Ct) \text{ donde: } \Delta Cr = \text{Sigma de Cr prom.}$$

$$\text{y } \Delta Ct = R/2 + (\text{Sigma de Ct prom.})$$

$$= (268.7 \pm .031013) - (88.7034 \pm .348928E-01)$$

$$= 179.996 \pm .659058E-01$$

Factor de corrección de radio:

$$Fr = 180 / (L \pm \Delta L) = 1.00602 \pm .36633E-03 / .365973E-03$$

Tabla III Correcciones por variaciones en el Radio efectivo de la cámara.

Num de pareja en pel	Separacion No		Separacion No		Separacion Funcional	
	Funcional Snf +- (mm)	promedio &Snf	Funcional Snfr +- (mm)	corregida &Snfr	corregida Sr +- (mm)	
1.4	49.4214	.0812	49.4224	.0994	49.4224	.0994
				.0993		.0993
1	54.8208	.0750	54.8219	.0951	54.8219	.0951
				.0950		.0950
2.4	57.1417	.1000	57.1428	.1210	57.1428	.1210
				.1209		.1209
2	63.4625	.1313	63.4638	.1545	63.4638	.1545
				.1544		.1544
3.4	81.7333	.0938	81.7350	.1237	81.7350	.1237
				.1236		.1236
3	91.0083	.1125	91.0102	.1459	91.0102	.1459
				.1458		.1458
5.4	101.3080	.0750	101.3100	.1121	101.3100	.1121
				.1120		.1120
4	107.9330	.0812	107.9360	.1208	107.9360	.1208
				.1207		.1207
5	113.0750	.1000	113.0770	.1414	113.0770	.1414
				.1413		.1413
6.4	118.4830	.0750	118.4860	.1184	118.4860	.1184
				.1183		.1183
6.1	132.6580	.0688	132.6610	.1174	132.6610	.1174
				.1173		.1173
6.2	133.0710	.0563	133.0740	.1050	133.0740	.1050
				.1049		.1049
8.4	134.0880	.0750	134.0900	.1241	134.0900	.1241
				.1240		.1240
9.4	148.8830	.0688	148.8860	.1233	148.8860	.1233
				.1232		.1232
8.1	150.6760	.0812	150.6790	.1365	150.6790	.1365
				.1364		.1364
8.2	151.1080	.0688	151.1110	.1241	151.1110	.1241
				.1240		.1240
9.1	168.0540	.0875	168.0580	.1491	168.0580	.1491
				.1490		.1490
9.2	168.6080	.0688	168.6120	.1305	168.6120	.1305
				.1304		.1304
13.4	168.8830	.0750	168.8870	.1369	191.1130	.1369
				.1368		.1368
11.1	157.6000	.0750	157.6030	.1328	202.3970	.1328
				.1326		.1326
11.2	156.9540	.0688	156.9570	.1263	203.0430	.1263
				.1262		.1262
14.4	154.7370	.0750	154.7410	.1317	205.2590	.1317
				.1316		.1316
12.1	144.4000	.0688	144.4030	.1217	215.5970	.1217
				.1216		.1216
13.1	139.9290	.0812	139.9320	.1325	220.0680	.1325
				.1324		.1324
13.2	139.1250	.0688	139.1280	.1197	220.8720	.1197
				.1197		.1197
14.1	121.0710	.0750	121.0730	.1194	238.9270	.1194
				.1193		.1193
14.2	120.0920	.0688	120.0940	.1128	239.9060	.1128

15.1	105.7040	.0750	105.7060	.1127	254.2940	1127
				.1137		1137
				.1136		1136
16.1	100.2460	.0812	100.2480	.1180	259.7520	1180
				.1179		1179
16.2	99.0667	.0688	99.0687	.1051	260.9310	1051
				.1050		1050
20.4	90.2333	.0875	90.2352	.1206	269.7650	1206
				.1205		1205
17.1	75.5958	.0750	75.5974	.1027	284.4030	1027
				.1026		1026
17.2	74.0333	.0812	74.0348	.1084	285.9650	1084
				.1083		1083
18.1	51.2125	.0938	51.2135	.1125	308.7860	1125
				.1125		1125
18.2	48.6393	.0875	48.6403	.1054	311.3600	1054
				.1053		1053
19.1	40.2208	.1125	40.2216	.1273	319.7780	1273
				.1272		1272
19.2	36.9000	.1000	36.9007	.1136	323.0990	1136
				.1135		1135

La ecuacion que expresa el factor de corrimiento, $\langle 2\epsilon \rangle$, por error de Divergencia Axial del haz y tamaño de muestra, al ángulo medido 2Φ , es:

$$\langle 2\epsilon \rangle = (.00106804 \pm .00029367 / .00022677) * \text{COT}(2\Phi) + (.00585632 \pm .00178744 / .00135758) * \text{COT}(\Phi)$$

Calculado con los valores (en mm) de los siguientes parametros:

Abertura de el Orificio 1 ($2X1 \pm \Delta 2X1$): 1.5 \pm .03
 Abertura de el Orificio 2 ($2X2 \pm \Delta 2X2$): 1 \pm .012
 Distancia de la muestra al Orificio 1 ($Y1 \pm \Delta Y1$): 8.4 \pm .5
 Distancia de la muestra al Orificio 2 ($Y2 \pm \Delta Y2$): 49.8 \pm .5
 Distancia de la muestra al Anodo ($S \pm \Delta S$): 132 \pm 2

Tabla IV Correcciones por Divergencia Axial y Tamaño de Muestra.

Num de pareja en pel!	2 Theta exp. sin corregir 2Th \pm Δ 2Th (grados)	$\langle 2\epsilon \rangle$ calculado (grados)	Delta Sexp correspondiente a $\langle 2\epsilon \rangle$ (mm)	Se corregida por Div ax tam mues Srtda \pm Δ Srtda (mm)				
1.4	24.7112	.0497	0.029056	0.08798	0.058110	0.017623	49.4805	1170
		.0497		.006690		.013397		1127
1	27.4110	.0476	0.026073	.007896	0.052145	.015816	54.8741	1109
		.0475		.006004		.012022		1071
2.4	28.5714	.0605	0.024960	.007559	0.049920	.015142	57.1927	1361
		.0604		.005748		.011510		1324
2	31.7319	.0773	0.022332	.006764	0.044664	.013549	63.5084	1681
		.0772		.005143		.010299		1647
3.4	40.8675	.0619	0.016953	.005137	0.033906	.010290	81.7689	1340
		.0618		.003906		.007821		1314
3	45.5051	.0729	0.015013	.004551	0.030026	.009115	91.0402	1550
		.0729		.003460		.006928		1527
5.4	50.6552	.0561	0.013249	.004017	0.026498	.008047	101.3370	1202
		.0560		.003054		.006116		1182
4	53.9678	.0604	0.012279	.003724	0.024557	.007460	107.9600	1283
		.0604		.002831		.005669		1264

5	56.5386	.0707	0	011596	.003518	0	023192	.007047	113.1000	1485
		.0707			.002674			.005355		1467
6.4	59.2429	.0592	0	010936	.003318	0	021871	.006647	118.5080	1251
		.0592			.002523			.005051		1234
6.1	66.3305	.0587	0	009429	.002864	0	018858	.005737	132.6800	1231
		.0586			.002177			.004359		1216
6.2	66.5368	.0525	0	009390	.002852	0	018779	.005713	133.0920	1107
		.0525			.002168			.004340		1093
8.4	67.0451	.0621	0	009293	.002823	0	018585	.005654	134.1090	1298
		.0620			.002145			.004296		1283
9.4	74.4432	.0617	0	008007	.002435	0	016013	.004877	148.9020	1282
		.0616			.001850			.003705		1269
8.1	75.3494	.0682	0	007863	.002392	0	015726	.004791	150.7150	1413
		.0682			.001817			.003639		1400
8.2	75.5557	.0621	0	007831	.002382	0	015662	.004771	151.1270	1289
		.0620			.001810			.003624		1277
9.1	84.0288	.0745	0	006613	.002015	0	013225	.004036	168.0710	1531
		.0745			.001531			.003065		1520
9.2	84.3059	.0653	0	006576	.002004	0	013151	.004014	168.6250	1346
		.0652			.001522			.003048		1335
13.4	95.5566	.0684	0	005210	.001644	0	010420	.003293	191.1240	1402
		.0684			.001260			.002524		1393
11.1	101.1980	.0664	0	004599	.001513	0	009198	.003031	202.4060	1358
		.0663			.001173			.002349		1350
11.2	101.5210	.0631	0	004565	.001506	0	009130	.003017	203.0520	1293
		.0631			.001169			.002340		1285
14.4	102.6300	.0659	0	004450	.001482	0	008900	.002968	205.2680	1347
		.0658			.001153			.002308		1339
12.1	107.7990	.0608	0	003928	.001376	0	007855	.002756	215.6050	1244
		.0608			.001084			.002171		1238
13.1	110.0340	.0663	0	003709	.001333	0	007417	.002671	220.0750	1352
		.0662			.001057			.002116		1345
13.2	110.4360	.0599	0	003670	.001326	0	007339	.002656	220.8800	1224
		.0598			.001052			.002107		1218
14.1	119.4630	.0597	0	002814	.001171	0	005629	.002345	238.9320	1217
		.0596			.000958			.001918		1212
14.2	119.9530	.0564	0	002769	.001164	0	005538	.002330	239.9110	1151
		.0563			.000954			.001909		1146
15.1	127.1470	.0569	0	002101	.001060	0	004203	.002123	254.2980	1159
		.0568			.000897			.001795		1154
16.1	129.8760	.0590	0	001846	.001025	0	003693	.002053	259.7560	1201
		.0590			.000880			.001761		1197
16.2	130.4660	.0525	0	001791	.001018	0	003582	.002038	260.9350	1071
		.0525			.000877			.001754		1067
20.4	134.8820	.0603	0	001369	.000968	0	002738	.001938	269.7680	1225
		.0602			.000856			.001713		1222
17.1	142.2010	.0514	0	000628	.000904	0	001256	.001810	284.4040	1045
		.0513			.000843			.001687		1043
17.2	142.9830	.0542	0	000544	.000899	0	001088	.001799	285.9660	1102
		.0542			.000844			.001688		1100
18.1	154.3930	.0563	-	000898	.000879	-	001795	.001759	308.7850	1143
		.0562			.000921			.001841		1143
18.2	155.6800	.0527	-	001101	.000887	-	002203	.001774	311.3580	1071
		.0526			.000942			.001883		1072
19.1	159.8890	.0636	-	001878	.000936	-	003757	.001872	319.7750	1291
		.0636			.001043			.002083		1293
19.2	161.5500	.0568	-	002250	.000970	-	004500	.001939	323.0950	1155
		.0567			.001101			.002199		1157

Factor de correccion de excentricidad:
 $F_e = - .127206 + .01146$

Tabla V Correcciones por Excentricidad de la muestra en la cámara.

Num de pareja en pel!	Sr corregida por Div ax + tam mues Srtida +- &Srtida (mm)	Angulo de Bragg calculado Th +- &Th (grados)	Factor de excentricidad E +- &E (mm)	Sf corregida por excentricidad Se +- &Se (nm)	
1.4	49.4805	.1170	12.3701 .0293	-.053236 .0047	49.4273 .1217
1	54.8741	.1109	13.7185 .0277	-.058613 .0052	54.8155 .1161
2.4	57.1927	.1361	14.2982 .0340	-.060885 .0054	57.1319 .1415
2	63.5084	.1681	15.8771 .0420	-.066946 .0059	63.4415 .1740
3.4	81.7689	.1340	20.4422 .0335	-.083261 .0074	81.6856 .1414
3	91.0402	.1550	22.7600 .0388	-.090761 .0081	90.9494 .1631
5.4	101.3370	.1202	25.3342 .0300	-.098393 .0088	101.2380 .1290
4	107.9600	.1283	26.9900 .0321	-.102886 .0092	107.8570 .1375
5	113.1000	.1485	28.2751 .0371	-.106137 .0095	112.9940 .1580
6.4	118.5080	.1251	29.6269 .0313	-.109326 .0098	118.3980 .1349
6.1	132.6800	.1231	33.1700 .0308	-.116513 .0104	132.5630 .1336
6.2	133.0920	.1107	33.2731 .0277	-.116696 .0103	132.9760 .1212
8.4	134.1090	.1298	33.5272 .0324	-.117141 .0105	133.9920 .1403
9.4	148.9020	.1282	37.2256 .0320	-.122551 .0110	148.7800 .1392
8.1	150.7150	.1413	37.6787 .0353	-.123074 .0111	150.5920 .1523
8.2	151.1270	.1289	37.7818 .0322	-.123189 .0111	151.0040 .1400
9.1	168.0710	.1531	42.0177 .0383	-.126517 .0114	167.9440 .1645
9.2	168.6250	.1346	42.1562 .0336	-.126580 .0114	168.4980 .1459
13.4	191.1240	.1402	47.7809 .0350	-.126607 .0114	190.9970 .1516
11.1	202.4060	.1358	50.6015 .0339	-.124782 .0113	202.2810 .1471
11.2	203.0520	.1293	50.7630 .0323	-.124641 .0113	202.9270 .1406
14.4	205.2680	.1347	51.3171 .0337	-.124126 .0112	205.1440 .1459
12.1	215.6050	.1244	53.9012 .0311	-.121115 .0109	215.4840 .1354
13.1	220.0750	.1352	55.0188 .0338	-.119506 .0108	219.9560 .1460
13.2	220.8800	.1224	55.2199 .0306	-.119197 .0108	220.7600 .1332
14.1	238.9320	.1217	59.7331 .0304	-.110751 .0100	238.8220 .1318
14.2	239.9110	.1151	59.9779 .0288	-.110213 .0100	239.8010 .1251
15.1	254.2980	.1159	63.3745 .0290	-.101392 .0092	254.1970 .1251
16.1	259.7560	.1201	64.9390 .0300	-.097619 .0089	259.6580 .1289
16.2	260.9350	.1071	65.2337 .0268	-.096775 .0088	260.8380 .1159
20.4	269.7680	.1225	67.4419 .0306	-.090130 .0082	269.6770 .1307
17.1	284.4040	.1045	71.1010 .0261	-.077962 .0071	284.3260 .1116
17.2	285.9660	.1102	71.4916 .0276	-.076584 .0070	285.8900 .1172
18.1	308.7850	.1143	77.1962 .0286	-.054979 .0051	308.7300 .1194
18.2	311.3580	.1071	77.8394 .0268	-.052390 .0048	311.3050 .1119
19.1	319.7750	.1291	79.9437 .0323	-.043742 .0041	319.7310 .1332
19.2	323.0950	.1153	80.7737 .0289	-.040263 .0037	323.0550 .1192

INDEXACION DE PATRONES DE DESIJE-SCHERRER Y CALCULO DE PARAMETROS DE RED
INXP

Nombre del Archivo de Parametros de Entrada: INXPARNCEB4.PAR:1
Nombre del Archivo de Datos de Entrada: INXPARNCEB4I-3.DAT:1
Nombre de este Archivo: INXPARNCEB4I-3.SAL:1
Cond. Exp.: Camara: G, Radiacion: Cu, Equisgrafia DS: 421

TABLA I (Longitudes de Onda Utilizadas)

Radiacion	Long. de Onda	Incertidumbre	Numero de
Cu	(Angstroms)	(Angstroms)	lineas medidas
K alfa-p	1.54178	.00006	5
K alfa-1	1.54051	.00006	12
K alfa-2	1.54433	.00006	10
K beta	1.39217	.00006	10

Long. usada p/normalizar mediciones de las longs. de arco: K beta

TABLA II

Promedios de las longitudes (Sexp) de arco (valores experim. introducidos),
Angulos (Theta) de Bragg (calculados a partir de Sexp)
y Distancias (dexp) Interplanares (calculadas a partir de Theta)

Numero de pareja en pelicula	Longitud de Arco Sexp +- &Sexp (mm)	Angulo de Bragg Theta +- &Theta (grados)	Distancias Interplanares dexp +- &dexp (Angstroms)
Para K alfa p			
1	54.7608 .1173	13.6902 .029325	3.2572 .007235
2	63.4432 .1566	15.8608 .039150	2.8207 .007118
3	90.9403 .1588	22.7351 .039700	1.9947 .003541
4	107.8530 .1274	26.9633 .031850	1.7002 .002068
5	112.9490 .1355	28.2373 .033875	1.6294 .001995
Para K alfa 1			
6.1	132.4960 .1303	33.1240 .032575	1.4096 .001403
8.1	150.5740 .1432	37.6435 .035800	1.2612 .001178
9.1	167.8940 .1496	41.9735 .037400	1.1517 .000979
11.1	202.3030 .1381	50.5758 .034525	0.9971 .000618
12.1	215.5630 .1261	53.8908 .031525	0.9534 .000502
13.1	220.0030 .1367	55.0008 .034175	0.9403 .000510
14.1	238.8270 .1282	59.7048 .032050	0.8721 .000403
15.1	254.2620 .1149	63.5655 .028725	0.8602 .000322
16.1	259.6320 .1187	64.9090 .029675	0.8505 .000312
17.1	284.3080 .1133	71.0770 .028325	0.8143 .000240
18.1	308.7860 .1142	77.1965 .028550	0.7899 .000188
19.1	319.7550 .1215	79.9388 .030375	0.7823 .000171
Para K alfa 2			
6.2	132.8960 .1179	33.2240 .029475	1.4093 .001282
8.2	151.0820 .1309	37.7705 .032725	1.2607 .001086
9.2	168.4520 .1435	42.1130 .035875	1.1515 .000941
11.2	203.0150 .1378	50.7538 .034450	0.9971 .000614
13.2	220.8320 .1300	55.2080 .032500	0.9403 .000488
14.2	239.8430 .1215	59.9608 .030375	0.8920 .000385
16.2	260.8450 .1119	65.2113 .027975	0.8505 .000298
17.2	285.9120 .1313	71.4780 .032825	0.8143 .000258
18.2	311.3530 .1192	77.8383 .029800	0.7899 .000187
19.2	323.1470 .1262	80.7868 .031550	0.7823 .000167
Para K beta			
1.4	49.3758 .1103	12.3440 .027575	3.2561 .007284
2.4	57.1463 .1303	14.2844 .032575	2.8208 .006404
3.4	81.6954 .1245	20.4235 .031125	1.9947 .002991

5.4	101.0640	1125	25.2650	028125	1.6309	001764
6.4	118.3280	1313	29.5820	032825	1.4100	001482
8.4	133.9900	1371	33.4975	034275	1.2613	001193
9.4	148.7600	1426	37.1900	035650	1.1516	000993
13.4	171.0940	1491	47.7735	037275	0.9400	000595
14.4	205.2350	1431	51.3088	035775	0.8918	000484
20.4	269.7030	1140	67.4258	028500	0.7538	000188

TARIFA III
 (Funciones calculadas a partir de Sen(theta))

Numero de pareja	[Seno (theta)]^2 No Normalizados	[Seno (theta)]^2 Normalizados	Gexp +- &Gexp Ordenados	Gexp=4sen(Theta)^2/Lambda^2		
1	056014	000236	045670	000200	0.094256	000420108
1.4	045702	000201	045702	000201	0.094321	000423454
2.4	060896	000272	060896	000272	0.125680	000572637
2	074694	000360	060901	000303	0.125689	000636801
3.4	121775	000356	121775	000356	0.251323	000755399
3	149360	000494	121779	000423	0.251332	000894755
4	205589	000449	167625	000394	0.345951	000842988
5.4	182176	000379	182176	000379	0.375983	000814855
5	223846	000493	182511	000432	0.376673	000924081
6.4	243709	000492	243709	000492	0.502975	001058880
6.1	298611	000521	243871	000465	0.503311	001003380
6.2	300209	000472	243966	000423	0.503505	000917137
8.4	304594	000551	304594	000551	0.628633	001190960
8.1	373011	000604	304633	000544	0.628714	001176300
8.2	375156	000553	304871	000500	0.629205	001085220
9.1	447276	000649	365294	000590	0.753887	001282870
9.4	365372	000599	365372	000599	0.754068	001301830
9.2	449698	000623	365447	000566	0.754224	001233760
11.1	596702	000591	487318	000563	1.005750	001248360
11.2	599748	000589	487385	000559	1.005890	001239780
12.1	652694	000524	533046	000515	1.100120	001158360
13.1	671022	000560	548015	000548	1.131010	001227500
13.2	674417	000531	548066	000522	1.131120	001174090
13.4	548331	000647	548331	000647	1.131670	001433850
14.1	745555	000487	608884	000498	1.256640	001135590
14.2	749406	000459	609006	000473	1.256890	001084920
14.4	609221	000609	609221	000609	1.257330	001365900
15.1	801820	000399	654836	000434	1.351470	001011370
16.2	824209	000372	669795	000412	1.382350	000969052
16.1	820162	000398	669815	000435	1.382390	001016380
17.2	899086	000345	730644	000400	1.507930	000955582
17.1	894831	000303	730797	000367	1.508250	000888228
18.1	950890	000215	776579	000303	1.602730	000763297
18.2	955617	000214	776584	000301	1.602740	000759602
19.1	969480	000182	791761	000278	1.634070	000715494
19.2	974365	000174	791819	000271	1.634190	000699878
20.4	852636	000352	852636	000352	1.759700	000878930

PARAMETROS DE ENTRADA:

Sistema a probar: Cubico

Opcion utilizada:

2 - Calcular los parametros de Red directamente si ya se conocen los indices del patron de Difraccion.

TABLA VI
[Valores Utilizados en el Calculo de Parametros de Red]

Numero de pareja!	Indices H K L!	Func. Nelson-Riley! cos(Theta)^2*F/2!	Funcion Delta! 10sen(Theta)^2*F! F=[1/sen(Theta)+1/Theta]	Pesos! 1/&sen!(en sist.cubico)!	Parametro de Red! (ao +- &ao)!			
		Normalizadas		Angstroms				
1	1 1 1	3.58446	.008810	14.3036	.090719	5009.81	5.64165	.012613
1.4	1 1 1	4.44670	.010817	16.2578	.104408	4969.55	5.63970	.012700
2.4	2 0 0	3.78590	.009659	18.4438	.118956	3673.83	5.64152	.012895
2	2 0 0	3.03768	.008850	16.3902	.115438	3297.25	5.64132	.014344
3.4	2 2 0	2.49020	.004727	24.2594	.097292	2812.90	5.64195	.008497
3	2 2 0	1.96159	.004640	21.1642	.097309	2363.95	5.64184	.010068
4	3 1 1	1.55316	.002774	23.0661	.067419	2538.16	5.63883	.006881
5.4	2 2 2	1.88533	.002906	27.4770	.074066	2637.82	5.64946	.006131
5	2 2 2	1.45168	.002712	23.4736	.067671	2314.82	5.64428	.006936
6.4	4 0 0	1.49840	.002563	29.2139	.070936	2032.31	5.64010	.005946
6.1	4 0 0	1.12817	.001976	24.3554	.050945	2149.82	5.63822	.005628
6.2	4 0 0	1.11963	.001783	24.2404	.045979	2362.16	5.63713	.005140
8.4	4 2 0	1.22474	.002150	29.8439	.059052	1815.62	5.64048	.005350
8.1	4 2 0	0.89508	.001723	24.1381	.041004	1839.30	5.64012	.005283
8.2	4 2 0	0.88705	.001568	23.9995	.037264	2001.82	5.63792	.004867
9.1	4 2 2	0.71436	.001474	23.0979	.028753	1694.67	5.64225	.004806
9.4	4 2 2	1.01382	.001858	29.6336	.046894	1668.71	5.64157	.004875
9.2	4 2 2	0.70735	.001403	22.9401	.027187	1765.93	5.64049	.004619
11.1	4 4 0	0.44235	.000943	19.0829	.005159	1776.68	5.64067	.003504
11.2	4 4 0	0.43662	.000932	18.8847	.004755	1789.76	5.64028	.003479
12.1	5 3 1	0.36109	.000750	17.0392	.000969	1940.68	5.64045	.002972
13.1	6 0 0	0.33532	.000773	16.3157	.003172	1826.39	5.64179	.003064
13.2	6 0 0	0.33100	.000728	16.0990	.003189	1916.96	5.64153	.002930
13.4	6 0 0	0.57583	.001218	25.2595	.010756	1944.44	5.64017	.003576
14.1	6 2 0	0.24348	.000590	13.1240	.008881	2009.01	5.64189	.002551
14.2	6 2 0	0.23841	.000552	12.8849	.008514	2113.27	5.64133	.002436
14.4	6 2 0	0.46852	.001009	22.8346	.000715	1641.12	5.64034	.003066
15.1	5 3 3	0.18072	.000441	10.4762	.010637	2306.15	5.64067	.002111
16.2	6 2 2	0.15689	.000394	9.3258	.011050	2428.31	5.64180	.001978
16.1	6 2 2	0.16146	.000425	9.5737	.011743	2300.14	5.64171	.002076
17.2	4 4 4	0.08443	.000322	5.4745	.014040	2499.59	5.64196	.001788
17.1	4 4 4	0.08854	.000287	5.7281	.012103	2721.81	5.64137	.001662
18.1	5 5 1	0.03923	.000184	2.6967	.010172	3300.65	5.64098	.001343
18.2	5 5 1	0.03519	.000181	2.4252	.010212	3320.91	5.64096	.001337
19.1	6 4 0	0.02389	.000150	1.6745	.009052	3591.01	5.64114	.001235
19.2	6 4 0	0.01990	.000141	1.3984	.008707	3691.36	5.64093	.001208
20.4	6 4 2	0.14241	.000384	9.7138	.016296	2837.82	5.64124	.001409

TABLA VI'
 [Valores Utilizados en el Calculo de Parametros de Red]

Numero de pareja	Indices H K L	Func. Nelson-Riley F=[1/sen(Theta)+1/Theta] No Normalizadas	Funcion Delta $\cos(\Theta)^2 \cdot F/2 \cdot 10 \cdot \sin(\Theta)^2 \cdot F$	Pesos $1/\&sen(\Theta)^2$	Parametro de Red (en sist. cubico) (ao +- &ao) Angstroms
1	1 1 1	3.96966 .009430	17.7884 .108334	5009.81	5.64165 .012613
1.4	1 1 1	4.44670 .010817	16.2578 .104408	4969.55	5.63970 .012700
2.4	2 0 0	3.78590 .009659	18.4438 .118956	3673.83	5.64152 .012875
2	2 0 0	3.36413 .009525	20.1023 .138268	3297.25	5.64132 .014344
3.4	2 2 0	2.49020 .004727	24.2594 .097292	2812.90	5.64195 .008497
3	2 2 0	2.17239 .004961	25.9574 .115076	2363.95	5.64184 .010068
4	3 1 1	1.72007 .002931	28.2901 .078039	2538.16	5.63883 .006881
5.4	2 2 2	1.88533 .002906	27.4770 .074066	2637.82	5.64946 .006131
5	2 2 2	1.60769 .002872	28.7899 .078268	2314.82	5.64428 .006936
6.4	4 0 0	1.49840 .002563	29.2139 .070936	2032.31	5.64010 .005946
6.1	4 0 0	1.24837 .002084	29.8222 .057482	2149.02	5.63822 .005628
6.2	4 0 0	1.24200 .001876	29.8288 .051683	2362.16	5.63713 .005140
8.4	4 2 0	1.22474 .002150	29.8437 .059052	1815.62	5.64048 .005350
8.1	4 2 0	0.99046 .001826	29.5561 .045355	1839.30	5.64012 .005283
8.2	4 2 0	0.98400 .001659	29.5324 .041010	2001.82	5.63792 .004867
9.1	4 2 2	0.79048 .001566	28.2849 .030567	1694.67	5.64225 .004806
9.4	4 2 2	1.01382 .001858	29.6336 .046894	1668.71	5.64157 .004875
9.2	4 2 2	0.78466 .001492	28.2287 .028826	1765.93	5.64099 .004619
11.1	4 4 0	0.48949 .001003	23.3663 .002485	1776.68	5.64067 .003504
11.2	4 4 0	0.48434 .000994	23.2384 .002043	1789.76	5.64028 .003479
12.1	5 3 1	0.39957 .000798	20.8638 .004604	1940.68	5.64045 .002972
13.1	6 0 0	0.37215 .000825	19.9779 .007156	1826.39	5.64179 .003064
13.2	6 0 0	0.36718 .000778	19.8104 .007170	1916.96	5.64153 .002930
13.4	6 0 0	0.57583 .001218	25.2595 .010756	1544.44	5.64017 .003576
14.1	6 2 0	0.26943 .000630	16.0698 .013506	2009.01	5.64189 .002551
14.2	6 2 0	0.26447 .000590	15.8554 .013073	2113.27	5.64133 .002436
14.4	6 2 0	0.46852 .001009	22.8346 .000715	1641.12	5.64034 .003066
15.1	5 3 3	0.19998 .000472	12.8276 .018125	2306.15	5.64067 .002111
16.2	6 2 2	0.17404 .000423	11.4758 .015475	2428.31	5.64180 .001978
16.1	6 2 2	0.17866 .000456	11.7226 .016297	2300.14	5.64171 .002076
17.2	4 4 4	0.09366 .000349	6.7366 .018378	2499.59	5.64196 .001788
17.1	4 4 4	0.09798 .000309	7.0138 .015967	2721.81	5.64137 .001662
18.1	5 5 1	0.04341 .000200	3.3020 .012994	3300.65	5.64098 .001343
18.2	5 5 1	0.03904 .000197	2.9843 .013053	3320.91	5.64096 .001337
19.1	6 4 0	0.02644 .000164	2.0503 .011418	3591.01	5.64114 .001235
19.2	6 4 0	0.02208 .000155	1.7208 .010994	3691.36	5.64093 .001208
20.4	6 4 2	0.14241 .000384	9.7138 .016296	2837.82	5.64124 .001409

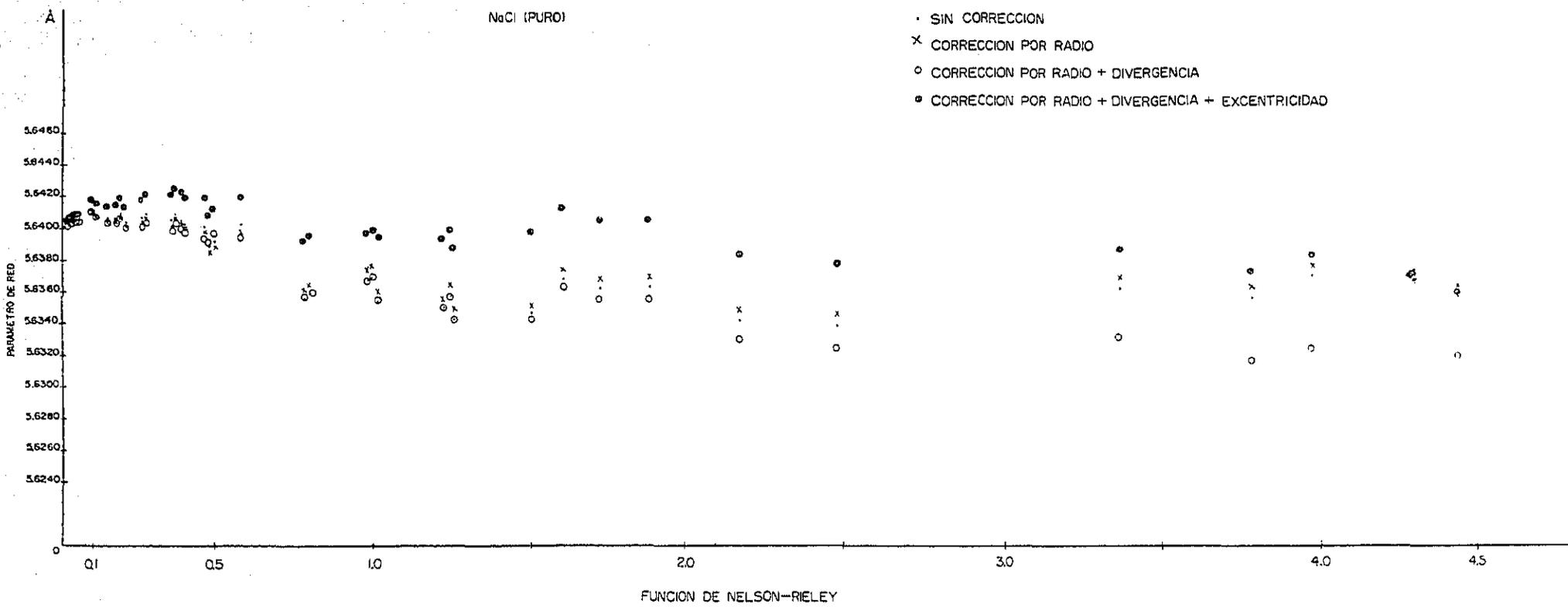
Hay una indexacion.
 Se quieren calcular los parametros de red para TODAS
 las combinaciones de indexaciones.

Se continuo con el calculo de parametros de red, para una combinacion.

TABLA VII
 Parametros de red y Red de Bravais encontrados con diferentes indices optativos

	Opcion 1	Opcion 2	Opcion 3	Opcion 4	Opcion 5	Opcion 6	Opcion 7
	1	1	1				
	1	1	1				
	2	0	0				
	2	0	0				
	2	2	0				
	2	2	0				
	3	1	1				
	2	2	2				
	2	2	2				
	4	0	0				
	4	0	0				
	4	0	0				
	4	2	0				
	4	2	0				
	4	2	0				
	4	2	2				
	4	2	2				
	4	2	2				
	4	4	0				
	4	4	0				
	5	3	1				
	6	0	0				
	6	0	0				
	6	0	0				
	6	2	0				
	6	2	0				
	6	2	0				
	5	3	3				
	6	2	2				
	6	2	2				
	4	4	4				
	4	4	4				
	5	5	1				
	5	5	1				
	6	4	0				
	6	4	0				
	6	4	2				

ao: 5.64119
 &ao: .000244
 Red de
 Bravais: F

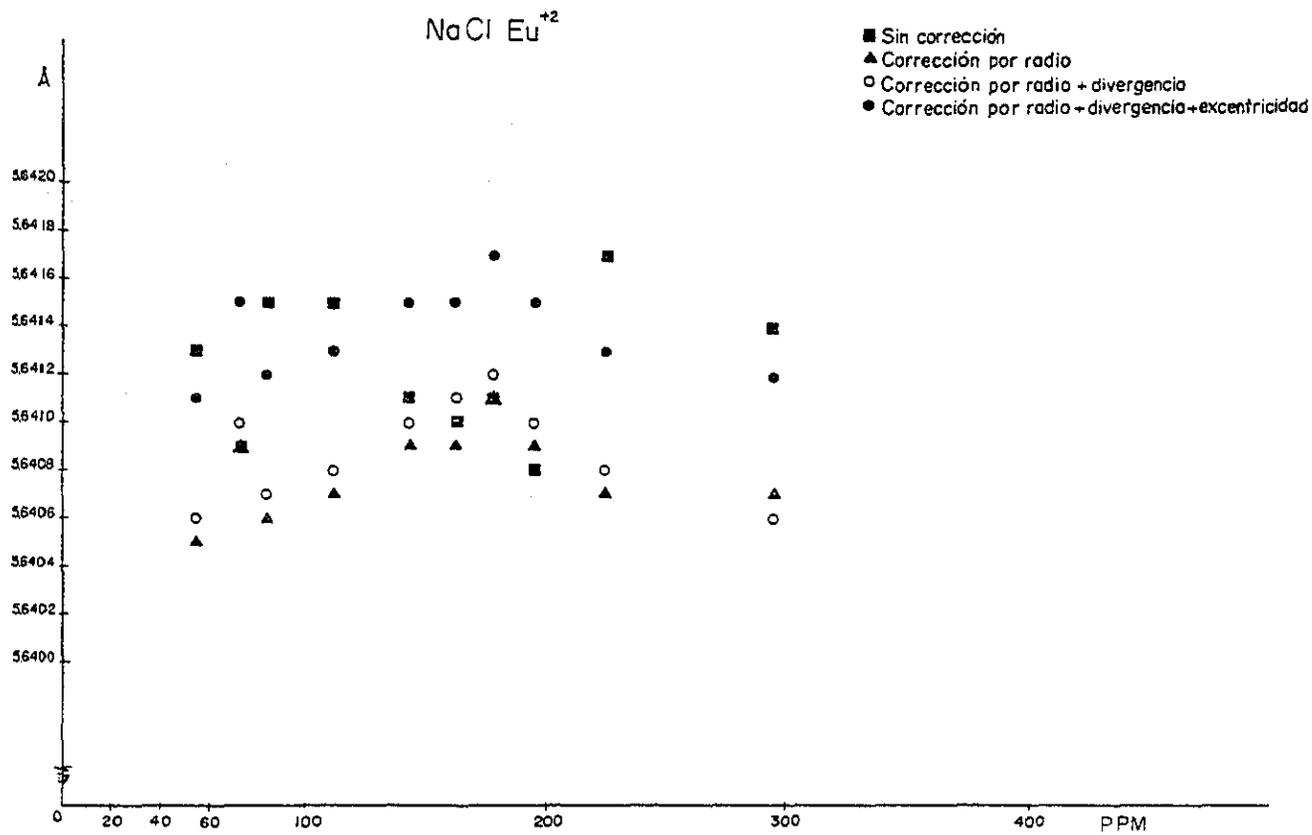


RESEARCH REPORT

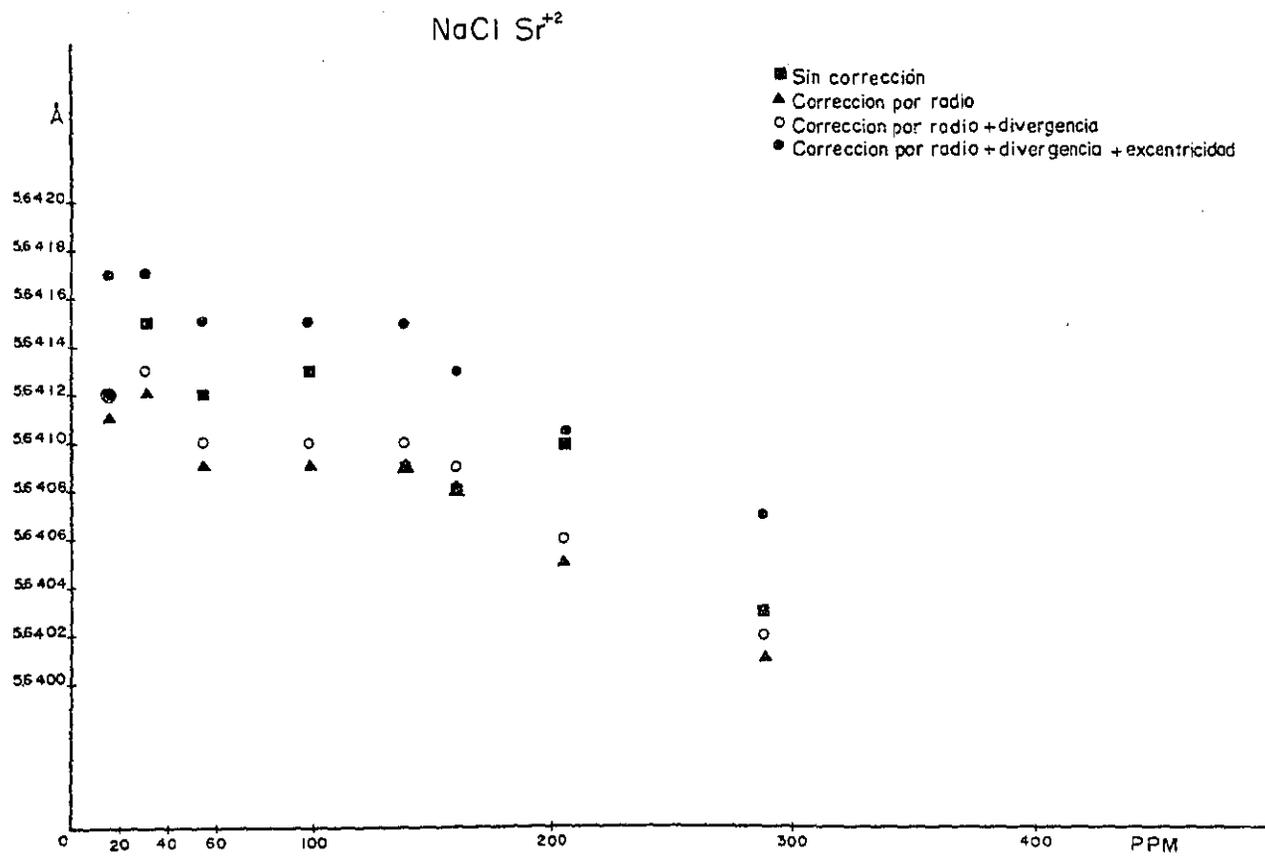
Establecida la metodología de corrección, se procedió a corregir las longitudes de arco, por los cuatro errores mencionados, a las x-grafías pertenecientes a los sistemas NaCl:Eu²⁺ y NaCl:Sr²⁺ para diferentes concentraciones. En Gra.6.5 y Gra.6.6, se presenta la evolución de corrección.

En tabla # 6.2, se presentan los valores obtenidos para los parámetros de red corregidos y no corregidos, para los sistemas NaCl:Eu²⁺ y NaCl:Sr²⁺. Mientras que, en las gráficas Gra.6.7 y Gra.6.8 se muestran los valores contenidos en dicha tabla.

Siendo importante indicar lo siguiente: para la obtención de las graficas anteriores fue necesario determinar el grado de afección de las impurezas no deseadas, no eliminadas por el método de crecimiento, en el parámetro de red. Para ello se determino el α_0 de muestras diferentes de NaCl con la misma concentración de Eu²⁺, resultando parámetros de red diferentes. En Gra.6.9, se nota que al hacer el seguimiento del α_0 vs ppm sin importar el origen de la muestra cristalina, se obtiene un comportamiento menos sistemático que el mostrado en Gra.6.7. Desafortunadamente este análisis no fue posible aplicarse a muestras de NaCl contaminadas con estroncio divalente.



Gra.6.5. Evolución de corrección para NaCl:Eu⁺².

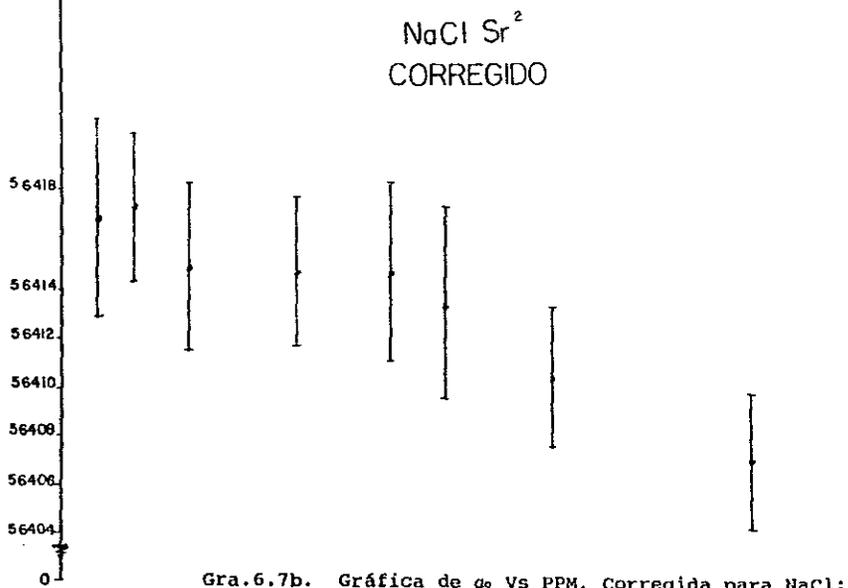


Gra.6.6. Evolución de corrección para NaCl:Sr⁺².

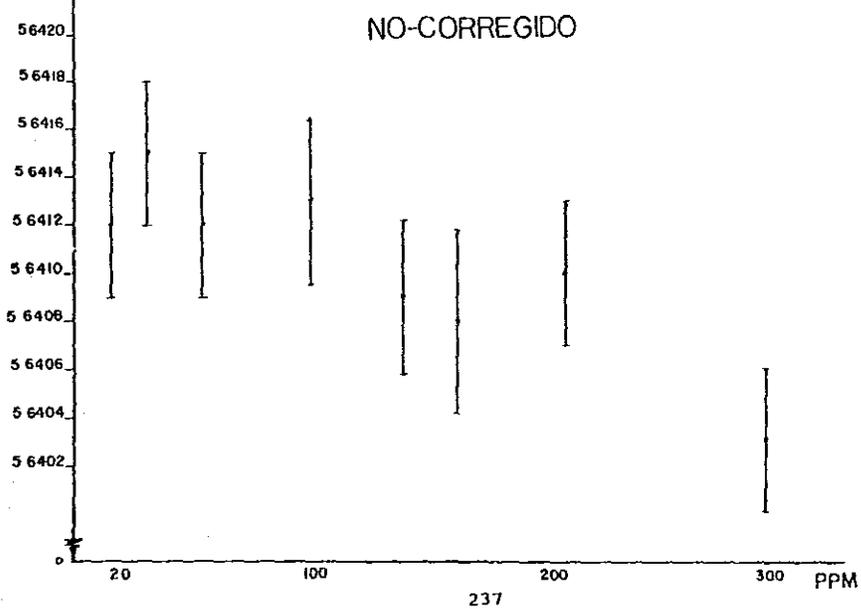
Na Cl:Eu ²	PPM	(A _{NO CORR} ± ΔA ₀)Å	(A _{CORR} ± ΔA ₀)Å
	55	5.6413 ± 37E-5	5.6411 ± 28E-5
	73	5.6409 ± 36E-5	5.6415 ± 36E-5
	84	5.6415 ± 28E-5	5.6412 ± 24E-5
	112	5.6415 ± 41E-5	5.6413 ± 25E-5
	143	5.6411 ± 35E-5	5.6415 ± 37E-5
	162	5.6410 ± 31E-5	5.6415 ± 24E-5
	178	5.6411 ± 26E-5	5.6417 ± 30E-5
	195	5.6408 ± 39E-5	5.6415 ± 24E-5
	225	5.6417 ± 41E-5	5.6413 ± 26E-5
	296	5.6414 ± 33E-5	5.6412 ± 34E-5
Na Cl:Sr ²			
	16	5.6412 ± 31E-5	5.6417 ± 37E-5
	31	5.6415 ± 34E-5	5.6417 ± 34E-5
	54	5.6412 ± 30E-5	5.6415 ± 30E-5
	99	5.6413 ± 34E-5	5.6415 ± 29E-5
	138	5.6409 ± 32E-5	5.6415 ± 34E-5
	160	5.6408 ± 38E-5	5.6413 ± 28E-5
	206	5.6410 ± 31E-5	5.6410 ± 37E-5
	289	5.6403 ± 29E-5	5.6407 ± 34E-5

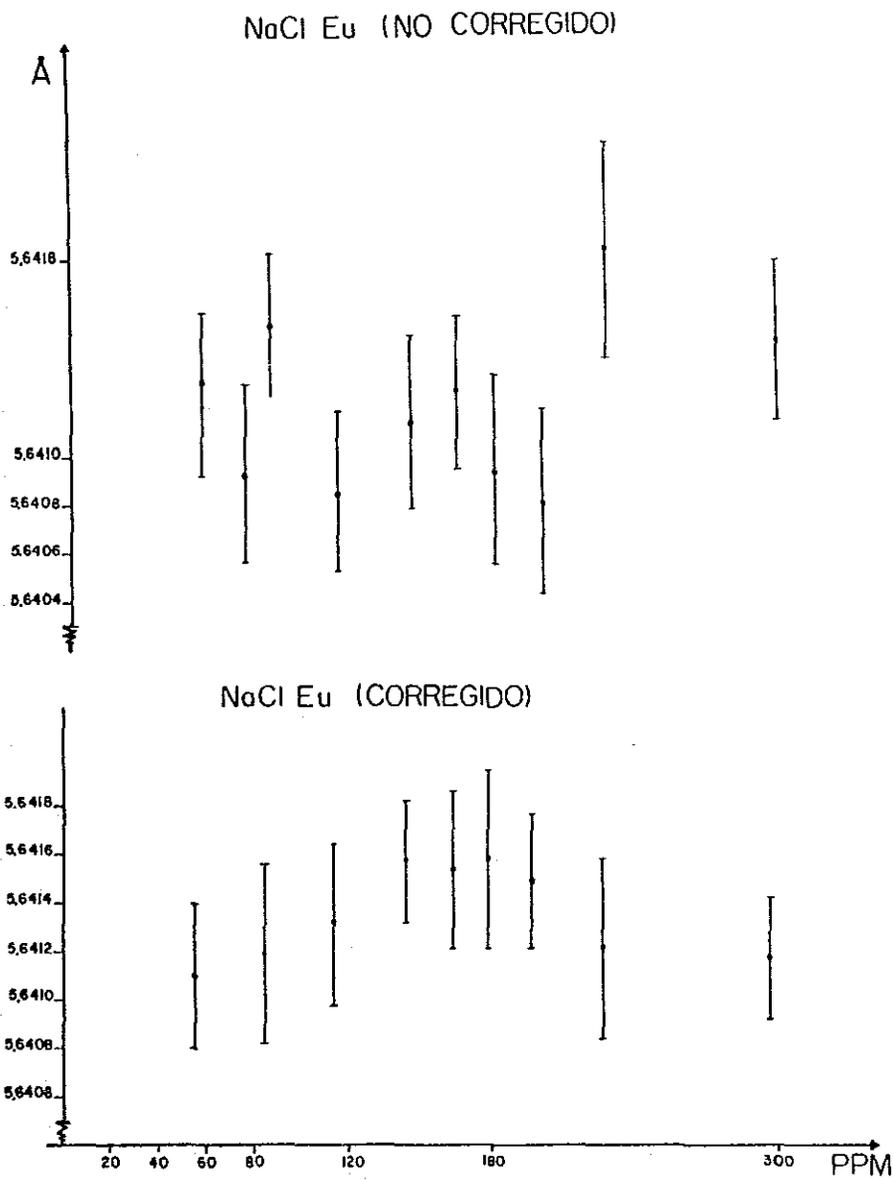
Tabla # 2. Valores de parámetros de red no-correctados y correctados.

A Gra.6.7a. Gráfica de α_0 Vs PPM, No-Corregida, para NaCl:Eu⁺².

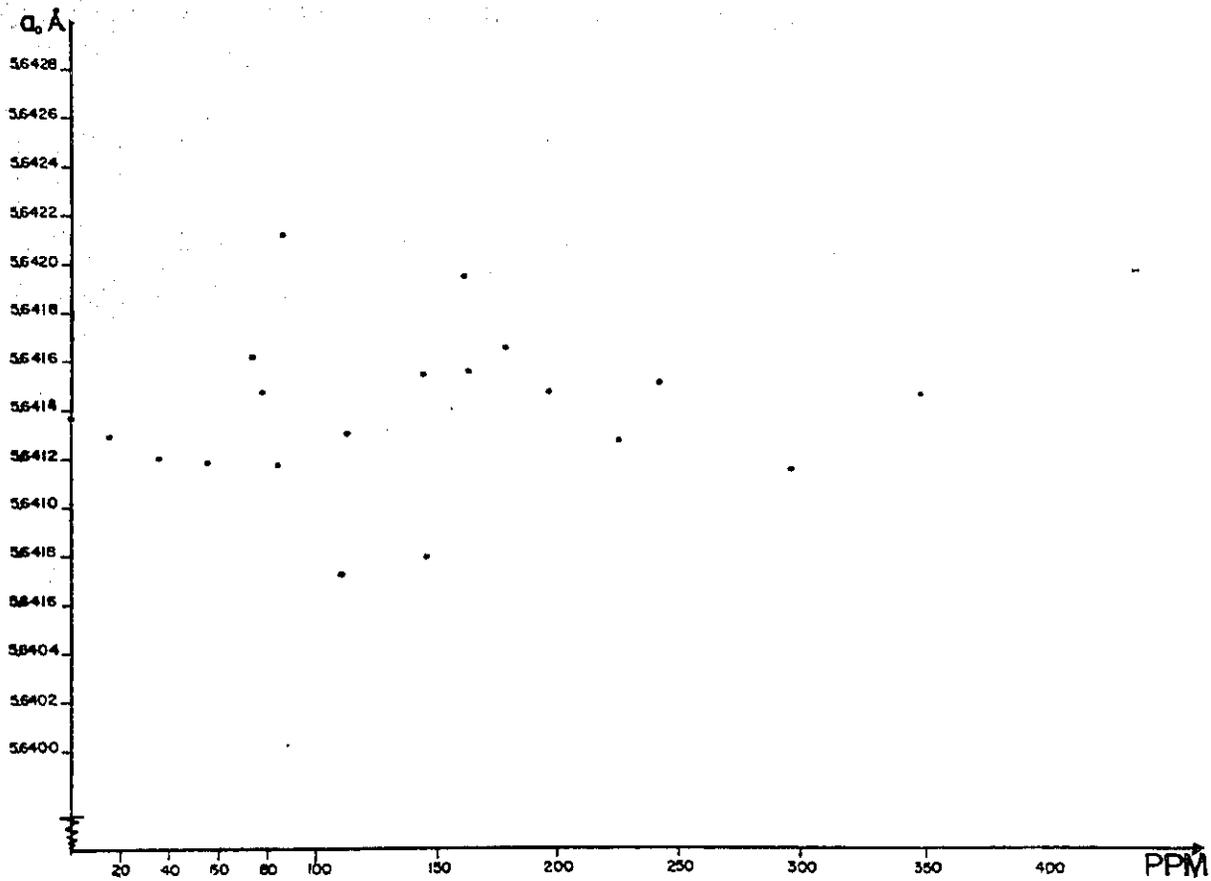


Gra.6.7b. Gráfica de α_0 Vs PPM, Corregida para NaCl:Eu⁺².





Gra.6.8a. Gráfica de n_D Vs PPM, No-Corregida, para NaCl:Sr⁺².
 Gra.6.8b. Gráfica de n_D Vs PPM, Corregida, para NaCl:Sr⁺².



Gra. 6.9. Gráfica de a_0 vs ppm de Eu^{2+} , para diferentes crecimientos cristalinos de $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$.

DISCUSION DE RESULTADOS.

1) En primer lugar, si tomamos en cuenta nuestro mayor ángulo medido experimentalmente (2θ), es en promedio de 80.8° y su incertidumbre ($\Delta\theta$) asociada de $\pm 0.03^\circ$; de ello resulta que el grado de precisión alcanzada en este trabajo es de 0.007 % en el valor de parámetro a_0 , o de 1 parte en 14 000.

2) De la Gra.6.4 se deduce que las cuatro correcciones aplicadas al método de polvos (radio, divergencia, excentricidad y absorción), no son suficientes para lograr ver un comportamiento suave, significando, que pudieran existir otros factores que alteraran al valor final de a_0 . Uno de estos factores, por corregir, es el causado por la saturación por velamiento de película. La corrección de este error no fue posible, ya que la metodología que se intentó establecer en el laboratorio de rayos X del IFUNAM, no resultó ser satisfactoria para los datos cristalográficos de este trabajo. Para poder obtener un buen factor de corrección, fue necesario determinar el tiempo de saturación de la película fotográfica, es decir, el tiempo máximo al cual podía estar expuesta la cinta fotográfica a un haz difractado. Como todos los arcos difractados por un cristal no son de la misma intensidad, se determinó [Cordero³⁸ et al, 1991], que el tiempo de saturación para el arco de mayor intensidad (200), resultó ser de unos cuantos minutos; por ello se implica, que para evitar el efecto por saturación es necesario obtener patrones de difracción de unos pocos minutos. Que resultó resultó inadecuado para nuestros fines. Para tiempos tan pequeños de irradiado es imposible obtener un buen patron de difracción que pueda ser medido a simple vista. Una posible alternativa que podría resolver el problema anterior, sería la técnica que se intentó implementar en el laboratorio de rayos X del IFUNAM, que consistía en el empleo de un microdensitómetro para determinar los perfiles de arcos de difracción, de intensidad velamiento muy baja (ver Ruvalcaba³⁹ et al, 1990).

3) De las gráficas 6.7 y 6.8, se observan comportamientos diferentes, en el intervalo de 15 a 300 PPM, para el valor de a_0 como función de la concentración de los iones divalentes Eu^{2+} y Sr^{2+} . El sistema $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$ muestra un cambio máximo en a_0 para 180 PPM; mientras el $\text{NaCl}:\text{Sr}^{2+}$ muestra una disminución monótona en su a_0 , conforme aumenta la concentración de Sr^{2+} . Una posible explicación a esta diferencia en comportamientos no puede ser dada en términos de los radios iónicos del Eu^{2+} y Sr^{2+} , ya que ambos son muy cercanos, 1.17 y 1.18 Å respectivamente, (ver Shannon⁴⁰). La causa más probable a esta discrepancia, puede ser el hecho siguiente: en Gra.6.9 se observa que para muestras con concentraciones iguales de Eu^{2+} , pero pertenecientes a crecimientos cristalinos diferentes, les corresponden parámetros de red diferentes, lo que aplica que para la precisión en que se está trabajando, las condiciones en que son crecidos los monocristales afectan apreciablemente. Aunque el método Czochralski sirve como purificador de sustancias, para nuestro caso los "pequeños" remanentes de impurezas no deseadas alteran el parámetro de red y por lo tanto el valor resultante no sólo es atribuible a la influencia de los iones Eu^{2+} ó Sr^{2+} , sino que también están involucradas las distorsiones causadas por impurezas no deseadas. Desafortunadamente no se realizó un estudio sistemático de estas impurezas no deseadas. Al comparar las gráficas gra.6.7b y gra.6.9, notará que el comportamiento es menos caótico en la primera. Este resultado es debido a que en gra.6.7b las muestras empleadas pertenecen a un mismo crecimiento cristalino. Posiblemente si se realiza un nuevo análisis al sistema $\text{NaCl}:\text{Sr}^{2+}$, en el cual se mantubiese bajo control la procedencia de la muestra, las Gra.6.8a y Gra.6.8b presentaría un comportamiento similar al de las gráficas pertenecientes al $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$.

4) En gráficas 6.7a y 6.8a, no se tomaron en cuenta los efectos originados en nuestro sistemas cristalinos por la irradiación X. Existen evidencias (Rubio⁴¹ et al 1982) de que los rayos X, al incidir sobre muestras de NaCl impurificadas con Eu^{2+} en el intervalo de 30-500 ppm, provocan: a) la reducción del número de

dipolos (Eu^{2+} -vacancia), b) convierte al europio divalente en un ion monovalente ó en trivalente y c) incrementa el proceso de agregación de los dipolos. Los hechos de los incisos a) y b) fueron evidenciados por Muccillo y Rolfe⁴² en 1974 para el sistema $\text{KCl}:\text{Sr}^{2+}$; dada la isoestructura del KCl con el NaCl , probablemente en el sistema $\text{NaCl}:\text{Sr}^{2+}$ se presenten los mismos síntomas. En consecuencia una interpretación física del comportamiento de gráficas 6.7a y 6.8b será altamente complicada.

5) Para $\text{NaCl}:\text{Eu}^{2+}$, se nota que a los 180 PPM le corresponde un parámetro de red de $5.6417 \pm 0.0003 \text{ \AA}$, al compararlo con el a_0 perteneciente a la concentración menor (55 PPM), $5.6411 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ se nota una diferencia de 0.0006 \AA . Como nuestra precisión es de 0.0003 \AA , se afirma que el máximo cambio observado es el doble de nuestra precisión.

Dada la no eliminación de las imperfecciones causadas durante el método de crecimiento, en el análisis no fue incluido el a_0 del NaCl puro, lo que impide compararlo con el 5.6417 \AA . Por ésto, se descartó la posibilidad de observar mayores cambios absolutos, respecto al a_0 del NaCl puro, de la matriz contaminada.

6) Existen calculos teóricos (Ruíz-Mejía^{42,44} et al, 1980) de las distorsiones inducidas por los iones Eu^{2+} y Sr^{2+} en los halogenuros alcalinos, dichos calculos predicen una contracción del parámetro de red de ellos. En particular para el NaCl , cuando el europio ó el estroncio divalentes entran en forma sustitucional desplazando al Na^{1+} . tales calculos predicen que cuando el Eu^{2+} entra a la red madre provoca una disminución del parámetro de red de aproximadamente 0.6 \AA , mientras que el Sr^{2+} la contrae en $\approx 0.8 \text{ \AA}$.

Al comparar estos resultados teóricos con los obtenidos en esta tesis se observan diferencias apreciables. Una posible causa a tal discrepancia puede ser el hecho siguiente: al incidir el haz de rayos X sobre la muestra de NaCl impurificada, se encontrará con regiones cristalinas pequeñas, aisladas y distorsionadas por el ion divalente que se incorporó a la red madre. Así como tambien a su paso se topará con amplias zonas cristalinas puras, es decir

regiones donde los átomos del NaCl no son afectados por la impureza. Por lo tanto el parámetro de red que se obtiene por Debye-Scherrer, es realmente un valor promedio, resultante de los parámetros de celda correspondientes a las dos zonas mencionadas anteriormente. Por ello la comparación con los resultados teóricos no es apropiada.

CONCLUSIONES

A) La precisión alcanzada al considerar los factores de corrección realizados en este laboratorio (ver Millan, 1991), fue de tres diezmilésimas de Å, lo que indica que la metodología de trabajo para la estimación del parámetro de celda es de alta precisión, sin dejar a un lado los errores ya indicados en la discusión.

B) Las distorsiones ocasionadas durante el método de crecimiento de los monocristales, afectan de manera importante al cálculo del parámetro de red a_0 . Si se desea obtener un a_0 con una alta precisión y exactitud, se deberá optimizar tal método, o en caso contrario, recurrir un nuevo método de impurificación.

C) Aparte de los factores de corrección aplicados en este trabajo (radio, divergencia, excentricidad y absorción), se deberá crear una metodología, que nos permita corregir el efecto causado en el saturado por velamiento de la emulsión fotográfica. Y así poder comprobar que la introducción de este nuevo factor de corrección, mejore la suavidad de Gra.6.4a.

D) Dada la naturaleza del método de Debye-Scherrer, no fue posible la comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con los resultados obtenidos en forma teórica.

E) En cuanto a las perspectivas de este trabajo, sería interesante realizar el estudio del sistema NaCl contaminado a concentraciones mayores de Eu^{2+} , Sr^{2+} y así como con otros iones divalentes de radio iónico apreciablemente diferentes a los dos anteriores. También se tiene el objetivo de optimizar la metodología experimental que permita alcanzar un nivel precisión mayor al de 1 parte en 14 000 en a_0 .

BIBLIOGRAFIA

libros

- a) Azároff, Leónid V. Elements of X-ray crystallography. McGraw-Hill Book Company, New York. U.S.A. (1968).
- b) Azároff, Leónid V. y Buerger, Martin J. The powder method in X-ray cristallography. McGraw-Hill Book Company, N.Y. U.S.A. (1958).
- c) Bertin, Eugene P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. Plenum Press. U.S.A. (1970).
- d) Bragg, Sir Lawrence. The crystalline state vol.I. G. Bell and Sons LTD, London, Englan. (1949).
- e) Buerger, Martin J. X-ray cristallography. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. U.S.A. (1942).
- f) Buerger, Martin J. Elementary cristallography. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. U.S.A. (1956).
- g) Clavel Hernández, Alberto. Determinación precisa de parámetros red por el método de polvos de Debye-Scherrer. Tesis profesional, Facultad de Ciencias, UNAM. D. F., México (1986).
- h) Compton, Arthur H. and Allison, Samuel A. X-ray in theory and experiment. D. Van Nostrand Company, Inc. U.S.A. (1943).
- i) Cullity, B. D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. U.S.A. (1967).
- j) Guinier, A. Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod. París, France. (1964).

- k) Kaelble, Emmett F. Handbook of X-ray.
McGraw-Hill Book Company. U.S.A. (1967).
- l) Klug, H.P. and Alexander, L.E. X-ray diffraction procedures.
John Wiley and Son. N.Y. U.S.A. (1954).
- m) Lipson, H.S. Crystals and X-ray.
Wykeham Publications Ltd. London, England. (1970).
- n) Millan Malo, Beatriz M. Difracción de Rayos X por el método de
Debye-Scherrer para detectar cambios dimensionales pequeños
en la celda unidad de un cristal.
Tesis profesional, Facultad de Ciencias, U.N.A.M. D.F. México.
(1991).
- o) Whittaker, Edmund and Robinson, G. The calculus of
observations. Blackie & Son Limited, London, England. (1952).
- p) Woolfson, M.M. An introduction to X-ray crystallography.
Cambridge at the University Press. U.S.A. (1970).

articulos

- 1) Coolidge. W. D, Phys. Rev., 2, 409(1913).
- 2) Einstein. A, Ann. d. Physik., 17, 145(1905).
- 3) Landenburg. E, Phys. Zeits., 8, 590(1907).
- 4) Richardson. O. W and Compton. K.T, Phil. Mag., 24, 575(1912).
- 5) Hughes. A. L, Phil. Trans. Roy. Soc., A212, 205(1912).
- 6) Bohr. N, Phil. Mag., 6,1, 476 and 857(1913).
- 7) Moseley. H. G. J, Phil. Mag. 26., 1024(1913); 27, 703(1914).
- 8) Woo. Y. H, Phys. Rev., 41, 21(1932).
- 9) Juancey. G. E. M, Phys. Rev., 37, 1192(1931).
- 10) Debye. P and Scherrer. P, Physik. Z., 277(1916);
18, 291(1917).
- 11) Hull. A. W, Phys. Rev., 9, 84,564(1917), 661(1917).
- 12) Straumanis. M. E, J. Appl. Phys., 20, 726(1949).
- 13) Runge. C, Die Bestimmung eines Kristallsystems durch
Röntgenstrahlen. Physik Zeitung 18 pp. 509-515. (1917).
- 14) Hess. James B, Acta Crist., 4, 209-207(1951).
- 15) Ito. T, Nature., V.164, No.4174, pp. 155-156(1949).
- 16) Taupin. D, J. Appl. Cryst., 1, 178(1968).
- 17) Jette. R and Foote. F, J. Chem.Phys., 3,605(1935).

- 18) Bradley. A. J and Jay. A. H, Proc. Phys. Soc. (London), .
44, 563(1932).
- 19) Langford. J.I, Pike. E. R and Beu. K. E, Acta. Cryst.,
17, 645(1964).
- 20) Eastbrook. J. N, Brit. J. Appl. Phys., 3, 349(1952).
- 21) Cohen. M. U, Rev. Sci. Instrum., 6, 68(1935); 7, 155(1935).
- 22) Nelson. J. B and Riley. D. P, Proc. Phys. Soc., 57, 160(1945).
- 23) Taylor. A and Sinclair. H, Proc. Phys. Soc., 57, 108(1945);
57, 126(1945).
- 24) Hernández. A. J, Cory. W. K, Rubio., Jpn. Appl. Phys.,
18, (1978)533.
- 25) Garcia. M. J, Hernández. A. J, Carrillo. H. E and Rubio. O. J,
Phys. Rev. B 21, 5012(1980).
- 26) López. F. J, Murrieta. S. H, Hernández. A. J and Rubio. O. J,
Phys. Rev., B 22, 6428(1980).
- 27) Rubio. O. J, Murrieta. S. H, Hernández. A. J and López. F. J,
Phys. Rev., B 24, 4847(1981).
- 28) Cordero. B. A. E, Cano. C. O, Clavel. H. A and Orozco. M. E,
J. Phys. C: Solid State Phys. 19, 7113(1986).
- 29) Doll. W and Klemm.W, 1939 Z. Anorg. Allg. Chem. 241, 239-5.
- 30) García. S. J, Aguilar. M. G, Argulló. L. F, Murrieta. S. H and
Rubio. O. J, Phys. Rev., B 26, 3320(1982).
- 31) Cordero. B. A. E, Clavel. H. A, Orozco. M. E and Cano. C. O,
J. Phys. C: Solid State Phys., 20, 1377(1986).

- 32) Czochralski. J, Z. Phys. Chem., 92, 219 (1917).
- 33) R.A. Cooley and D.M. Yost, Inorg. Synth. 2, 71 (1946).
- 34) J. Hernández A, F.J. López, H. Murrieta S and J. Rubio O., J. Phys. Soc. Japan, 50, 225 (1981).
- 35) Hernández J.A, Cory W.K and Rubio J.O, 1979 Japan. J. Appl. Phys 18, 533.
- 36) B.Milla-Malo y A.E. Cordero-Borboa., Bol. Soc. Mex. Fís. Vo.4, número 2, mayo-agosto, 1990. XXXIII Congreso Nacional de Física, octubre 1990. Ensenada, Baja California, México.
- 37) Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. II, 41 (1953).
- 38) A.E. Cordero-Borboa, J.L. Ruvalcaba-Sil, G. Fernandez-Sanchez y E. Hernández Juarez., Bol. Soc. Mex. Fís. Vo.4, número 2, mayo-agosto, 1990. XXXIII Congreso Nacional de Física, octubre 1990. Ensenada, Baja California, México.
- 39) J.L. Ruvalcaba-Sil y A.E. Cordero-Borboa., Bol. Soc. Mex. Fís. Vo.4, número 2, mayo-agosto, 1990. XXXIII Congreso Nacional de Física, octubre 1990. Ensenada, Baja California, México.
- 40) R.D. Shannon, Acta. Cryst.(1976); A32, 751.
- 41) J.O. Rubio, M.G. Aguilar, F.J. López, J. Garcia-Solé and H.S. Murrieta, J. Phys. C: Solid State Phys., 15, 6113 (1982).
- 42) R. Muccillo and J. Rolfe, Phys Status Solid b, 66, 579 (1974)
- 43) C. Ruíz-Mejía, U. Oseguera., H. Murrietas., and J. Rubio O. J. Chem. Phys. 73, 60 (1980).
- 44) C. Ruíz-Mejía and U.Oseguera, Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat., 10, 125 (1984).