



Universidad Nacional Autónoma de México

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada

Tesis para obtener el título de:
Licenciado en tecnología

**Caracterización físico-química y estructural de un
fragmento mural proveniente de la zona
arqueológica de Teotihuacán**

Presenta:
Daniel Ayala Román

Director de tesis:
Dra. Beatriz Marcela Millán Malo

Co-asesor de tesis:
Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz

Querétaro, Querétaro a 24 de octubre del 2019





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.

Índice

Introducción

1. Pintura mural teotihuacana	6
2. Hipótesis	7
3. Objetivo general	7
3.1 Objetivos específicos	7
4. Justificación	8
5. Metodología	8
5.1 Caracterización de los materiales.....	9
5.2 Zonas analizadas	9

Pinturas murales teotihuacanas

6. Historia Teotihuacán	12
6.1 Fases de la pintura teotihuacana	13

Radiación electromagnética

7. Propiedades ondulatorias de la radiación electromagnética	16
7.1 Modelo ondulatorio de la radiación	16
7.1.1 El espectro electromagnético	17
7.1.2 Superposición de las ondas	18
7.1.3 Difracción	19
7.1.4 Transmisión.....	21
7.1.5 Difusión.....	21
8. Propiedades mecánico-cuánticas de la radiación	22
8.1 Fotón	22
8.2 Absorción de la radiación	22

Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

9. Producción y propiedades de los rayos X	24
9.1 Espectro continuo.....	24
9.2 Espectro característico	25

9.2.1	Transiciones normales	26
9.2.2	Transiciones prohibidas	27
9.2.3	Transiciones satélites	27
10.	Absorción de los rayos X	27
11.	Introducción a la fluorescencia de rayos X.....	30
12.	Instrumentación de la espectroscopía de rayos X.....	31
12.1	Excitación de rayos X.....	32
12.2	Detección de rayos X.....	32
13.	Comparación de los espectrómetros de dispersión de energía y longitud de onda... 33	
13.1	Rango de números atómicos medibles.....	34
13.2	Resolución.....	34
13.3	Mediciones a bajas concentraciones	34
13.4	Análisis cualitativo.....	35
14.	Preparación y presentación del espécimen en FRX.....	35
14.1	Análisis directo de muestras solidas	37
15.	Análisis cualitativos por espectroscopía de fluorescencia de rayos X.....	38
15.1	Espectrogramas por FXR.....	38
15.2	Interpretaciones Cualitativas de los espectrogramas de rayos X.....	41

Difracción de rayos X

16.	Elementos básicos de cristalografía.....	43
16.1	Introducción a los cristales.....	43
16.2	Elementos de simetría en 2D	45
16.3	Elementos de simetría en 3D	46
17.	Descripción de los planos y direcciones cristalográficas.	48
17.1	Direcciones cristalográficas	48
17.2	Índices de Miller	49
17.3	Planos de reflexión.....	49
18.	La red recíproca	50
18.1	Definición de los vectores recíprocos.....	50
19.	Difracción de rayos X: análisis de Laue y Bragg	53
19.1	El análisis de Laue de la Difracción de rayos X.....	54
19.2	El análisis de Bragg sobre la Difracción de rayos X	56
19.3	Formulación de Ewald.....	57

20.	Difracción de rayos X: intensidad y ensanchamiento de los picos.	60
20.1	Intensidad de los haces difractados	62
20.2	Ensanchamiento de los picos	64
20.2.1	La ecuación de Scherrer	65
20.2.2	La integral de la intensidad	68
20.2.3	Tamaño del cristal y dislocaciones	69
21.	Difracción de rayos X en materiales policristalinos	69
21.1	Bases geométricas de DRX en polvos	70
21.1.1	Identificación de fases	71
21.1.2	Medición del tamaño de cristal	72

Microscopía óptica

22.	Lentes delgadas	74
27.	Formación de imagen en objetivos y oculares	77
23.	Estereomicroscopio de baja potencia	78

Resultados y análisis

24.	Procedimiento experimental	81
24.1	Procedimiento experimental en Microscopía óptica	81
24.2	Procedimiento experimental en FRX	81
24.3	Procedimiento experimental en DRX	82
25.	Caracterización por Microscopía Óptica	83
26.	Caracterización por EDFRX	88
27.	Caracterización por DRX	96
28.	Conclusiones	103
	Referencias	105

Introducción

1. Pintura mural teotihuacana

Alcanzando su mayor plenitud entre los años 450 d.C. y 650 d.C., Teotihuacán fue la ciudad más importante en toda Mesoamérica [1]. La influencia que poseía sobre otros pueblos se extendía en rubros como el comercio, el gobierno y las expresiones artísticas. Es por ello por lo que no se puede hablar de la historia prehispánica de Mesoamérica sin hablar de Teotihuacán.

A pesar de que Teotihuacán ha sido sujeto de estudio durante varias décadas, aún quedan enigmas que responder sobre la historia de esta cultura. Preguntas como: ¿Quiénes eran los teotihuacanos?, ¿Por qué desaparecieron? o ¿Cómo vivían el día a día? siguen siendo interrogantes. Cada fragmento de información puede resultar importante para resolver el rompecabezas sobre la historia teotihuacana.

Lamentablemente, pocos vestigios de escrituras teotihuacanas se han encontrado a lo largo de los años, por lo que otras expresiones artísticas como la pintura acentúan su importancia como intermediarios en la comprensión de Teotihuacán. En muchas ocasiones pórticos de cuartos, interiores, pisos, esculturas y cerámicos eran decorados con diferentes pigmentos. De lo anterior surgen tres preguntas: ¿Qué representan las figuras y trazos plasmados en los diferentes espacios y utensilios teotihuacanos?, ¿Cuáles eran las técnicas que fueron utilizadas en las pinturas teotihuacanas? ¿Qué materiales fueron empleados para elaborar los diferentes pigmentos?



Figura 1.1. Fragmento mural Techinantilla 50142

Esta tesis tiene particular interés en esta última ya que la identificación de los pigmentos utilizados en Teotihuacán puede resultar útil en la conservación y restauración de pinturas teotihuacanas, además de la comprensión histórica-artística de esta cultura.

A lo largo de los años se ha investigado la naturaleza de los diferentes pigmentos utilizados por los teotihuacanos. Actualmente se sabe que la mayoría de estos pigmentos eran de origen mineral y casi todos eran obtenidos en las inmediaciones de Teotihuacán. Los minerales eran molidos y posteriormente mezclados con aglutinantes (probablemente la savia de nopal) [1].

Los teotihuacanos emplearon principalmente diez pigmentos: la hematita y el cinabrio (rojo), la limonita y la geotita (ocre amarillo), la malaquita (verde), negro de humo, negro vegetal y negro

mineral, un azul mineral desconocido y la azurita (azul). Siendo este último conseguido mediante el comercio [2].

No obstante, a pesar de los numerosos artículos publicados al respecto aún no se logra identificar la composición de algunos de estos pigmentos.

Esta tesis tiene como principal objetivo identificar los pigmentos-minerales de un fragmento de pintura-mural perteneciente a la zona de Techinantitla, Teotihuacán (figura 1.1) con las siguientes características: dimensiones máximas de 7.8 x 6 cm. Presenta una franja curvada de color rojo intenso de aproximadamente 1 mm de ancho (parte superior-derecha de la figura 1.1). Por debajo de ella se encuentra una zona color rojo claro con bordes máximos de 5.2 x 3 cm. Posteriormente, existe una franja roja-oscura bien definida y por debajo de ésta, una zona color verde que se difumina hasta llegar a un color azul. Finalmente se encuentra una zona color roja oscura que presenta fisuras.

La pieza fue encontrada por el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) cuando éste realizaba excavaciones en Techinantitla con la finalidad de preservar los murales que ahí se encontraban. Mientras se retiraba la tierra aledaña a los murales, se encontró este fragmento que fue clasificado con el código: **TECHINANTITLA FRAG. 50142** y nos referiremos a él en la presente tesis como **T50142**. El contexto histórico de esta pieza se desconoce hasta el momento.

2. Hipótesis

Mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) se espera identificar radiación correspondiente a las transiciones electrónicas del cobre que constituye los pigmentos azul y verde. De forma similar, es probable que identifiquemos la presencia de hierro que constituye al pigmento rojo. De concordar con la literatura, Difracción de Rayos X (DRX) permitirá identificar malaquita en la zona verde, azurita en la zona azul y hematita en la zona roja. Si lo haces de las fuentes, tanto de FRX como de DRX, interactúan más allá de la superficie, será posible identificar algún carbonato de calcio perteneciente al enlucido.

Por otro lado, es importante señalar que no se cuenta con la información suficiente para el fechamiento de este fragmento mural y las características apreciables a simple vista de la pieza no nos permiten generar una hipótesis viable.

3. Objetivo general

Caracterizar fisicoquímica y estructuralmente el fragmento T50142 encontrado en la zona de Techinantitla-Teotihuacán, mediante las técnicas de caracterización de Microscopía Óptica, Difracción de Rayos X, y Fluorescencia de Rayos X. Lo anterior con la finalidad de identificar los minerales que constituyen los diferentes pigmentos encontrados en la pieza.

3.1 Objetivos específicos

- Observar las cualidades estéticas del fragmento de pintura mural mediante Microscopía óptica.

- Identificar la composición elemental mediante FRX de los pigmentos minerales que dan origen a los colores azul, rojo y verde dentro del fragmento de pintura mural estudiado. Así mismo, identificar la composición elemental del enlucido y del muro del fragmento.
- Identificar las fases cristalinas por DRX presentes en los colores mencionados así como en el enlucido y el muro.

4. Justificación

A pesar de los numerosos estudios sobre los pigmentos utilizados en Teotihuacán, la identificación de algunos de ellos ha quedado inconclusa. Con el conocimiento de la composición de los diferentes pigmentos teotihuacanos podremos sugerir que materiales son apropiados para la conservación y restauración de las pinturas-murales.

Además, la identificación de los pigmentos tiene significado dentro del punto de vista histórico. Sabiendo la composición de los pigmentos podríamos descifrar el origen de éstos, es decir, determinar cómo los teotihuacanos explotaban la materia prima a su alrededor y cómo era su comercio.

En respuesta a lo anterior, la presente tesis se limita al estudio del fragmento T50142 que no había sido analizado anteriormente, esto con la finalidad de aportar información sobre los materiales que fueron utilizados en los diferentes murales encontrados en Teotihuacán.

El presente estudio contempla el uso de la difracción de rayos X y de la fluorescencia de rayos X para obtener información de los minerales constituyentes de los diferentes pigmentos encontrados en esta muestra.

5. Metodología

Gran parte de los estudios publicados recientemente sobre la técnica pictórica teotihuacana han sido publicados por Diana Magaloni [2] del Instituto de Investigaciones Estéticas de la Universidad Nacional Autónoma de México. Ella define la técnica pictórica como aquella rama que estudia las formas de hacer el arte. Desde un contexto histórico esto implica analizar los materiales y procedimientos que fueron empleados para realizar una determinada obra. Dichos procedimientos involucran factores culturales, geográficos, sociales y económicos.

Contrario a otras culturas, en Teotihuacán no existe evidencia de escritos relacionados con la forma de producir obras artísticas. Esto evidentemente vuelve más compleja la tarea de analizar los factores que constituyen su técnica pictórica.

Para hacer un estudio completo de cualquier obra teotihuacana es necesario analizar el ambiente en el que se encontraba, y aspectos relacionados con la cultura y la época en que se realizó, esto según Magaloni quien propone la siguiente metodología:

1. Definición de la pintura mural.
2. Observación in situ de las cualidades plásticas de la obra.
3. Generar una hipótesis sobre los materiales y procedimientos empleados en la pintura.
4. Toma de muestras para estudiar la hipótesis planteada.
5. Caracterización de los materiales.
6. Estudio de las características geográficas, geológicas y climáticas

7. Lectura de los resultados en conjunto con un historiador del arte y un arqueólogo para comprender mejor el fenómeno artístico: el contexto cultural y cronológico, el estilo y la iconografía y su relación con la técnica.
8. Descripción de los materiales constitutivos, los procedimientos seguidos y los conocimientos que implica la transformación de los materiales para la cultura a la que pertenece la obra.
9. Establecimiento de lineamientos para la conservación de las pinturas murales a partir del conocimiento de la técnica pictórica.

Ya que en nuestro caso sólo tenemos un fragmento de mural clasificado según el INAH, perteneciente a Techinantitla, no nos es posible realizar todos estos puntos, por lo que analizaremos la muestra de acuerdo con la descripción del siguiente apartado.

5.1 Caracterización de los materiales

Dos propiedades de la pintura-mural son normalmente de interés: el primero se relaciona con las características del soporte (enlucido fino y mortero), y el segundo sobre las características de los pigmentos. Existen numerosas técnicas de caracterización que según las necesidades del estudio pueden ser empleadas. Para la presente tesis hemos planteado el análisis del fragmento mediante microscopía óptica, difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X porque, aparte de la información que podemos obtener mediante éstas, son técnicas de caracterización no destructivas. A continuación, se describe brevemente la utilidad de cada una de ellas:

Microscopía óptica: Resulta útil para estudiar aspectos microscópicos de la obra. Características como el orden en la que fueron colocados enlucidos, morteros y pigmentos pueden ser estudiadas por esta técnica. Lo anterior ayuda a definir aspectos generales de la obra y a vislumbrar la complejidad de ésta.

Difracción de rayos X: Es la técnica por excelencia para la identificación de los minerales que constituyen los pigmentos. Esta información nos permite relacionar la técnica pictórica con el entorno geográfico, por lo que es posible relacionar la obra con yacimientos minerales cercanos o con el comercio.

Fluorescencia de rayos X: Permite un análisis elemental de la muestra, complementando de esta manera lo observado en difracción de rayos X.

5.2 Zonas analizadas

El fragmento fue dividido en 5 zonas que se muestran en la figura 5.1 con la finalidad de estudiar los diferentes colores y tonalidades presentes. Las características de cada una de ellas son las siguientes:

- Zona 1: La superficie presenta en su gran mayoría una tonalidad verde con pequeños fragmentos en color azul.
- Zona 2: Presenta una tonalidad nítida de azul. Esta zona está rodeada por los colores verde y rojo oscuro.

- Zona 3: La zona está claramente desgastada por lo que es posible observar el enlucido del fragmento. Presenta pequeñas secciones de color verde claro, diferente al de la zona 2.
- Zona 4: Presenta una tonalidad rojo claro con pequeñas secciones puntuales desgastadas.
- Zona 5: Presenta una tonalidad rojo oscuro con secciones desgastadas y agrietadas. La parte superior de esta zona se ve invadida por una franja verdosa.

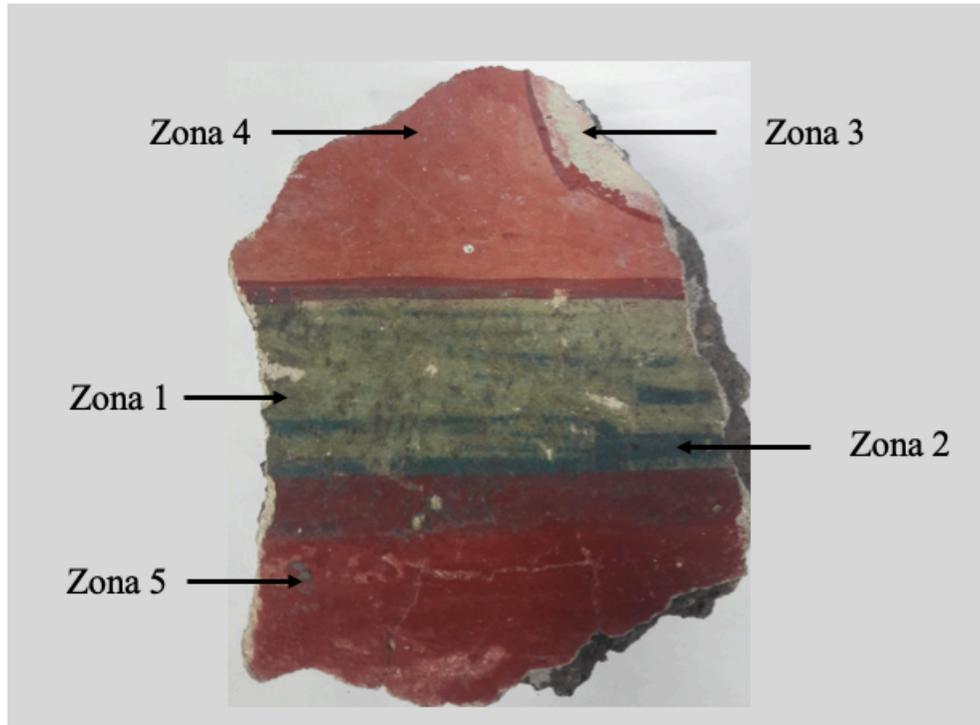


Figura 5.1. Las 5 zonas analizadas del fragmento mural T50142.

Además de estas 5 zonas pictóricas, fue analizado el enlucido y el muro de un sub-fragmento que se desprendió circunstancialmente del fragmento original T50142.

*Pinturas Murales
Teotihuacanas*

6. Historia Teotihuacán

El estudio de la cronología de una cultura es de suma importancia para comprender su desarrollo a través del tiempo. A pesar de que Teotihuacán ha sido sujeto de estudio por más de 150 años, sus épocas históricas no se conocen con exactitud. Gran parte del problema cronológico de Teotihuacán se debe a que no existen documentos escritos o inscripciones como en otras culturas. Para el caso de la pintura mural teotihuacana, pocas veces se cuenta con información completa para proponer una fecha aproximada de su creación. En general no se conoce con certeza la cronología de los diferentes edificios encontrados en esta zona y por ende tampoco la de los murales encontrados en ellos. Esto a su vez implica que la información que yace en estas expresiones artísticas pueda ser mal interpretada.

El problema de información se acentúa en pinturas murales obtenidas resultado de excavaciones antiguas, excavaciones clandestinas para el mercado negro y fragmentos murales que fueron desprendidos de su lugar de origen por diferentes razones. Realizar excavaciones extensas sobre las áreas no exploradas puede revelar información útil para resolver el problema cronológico que se tiene sobre Teotihuacán. Sin embargo, el gobierno mexicano ha centrado su atención principalmente en excavaciones realizadas en el centro de la ciudad teotihuacana. A pesar de los obstáculos presentes, los científicos tratan de dar fechamiento al arte teotihuacano. Con esto se han propuesto diferentes fases históricas de Teotihuacán, cada una de ellas poseyendo características propias que las distinguen de las demás, por ejemplo: los materiales que eran empleados, número de población, evolución de la arquitectura, etc.

Las diferentes fases Teotihuacanas (comprendidas entre los años 1 d.C. y 850 d.C.) se describen brevemente a continuación [1, 2]:

- Tzacualli (1d.C. - 150 d.C.): En esta época se tienen definidos los rasgos de la cultura Teotihuacana. Entre otras cosas se inicia las construcciones de la pirámide del sol y de la luna. Se calcula que la extensión de la ciudad era de 17 kilómetros cuadrados y una población alrededor de los 30,000 habitantes.
- Miccaotli (150 d.C. - 250 d.C.): Teotihuacán queda dividido en cuatro bloques, los sacrificios son característicos de esta etapa, se realiza una ampliación a la pirámide de la luna. Se cree que se asentó un pequeño poblado zapoteca al oeste de la ciudad, la extensión de Teotihuacán era de aproximadamente 22.5 kilómetros cuadrados y una población alrededor de los 45,000 habitantes.
- Tlamimilolpa (250 d.C. - 450 d.C.): Teotihuacán continúa creciendo en lo que a construcciones arquitectónicas se refiere, la pirámide de la luna tiene una nueva ampliación, se cree que la ciudad redujo su extensión a 22 kilómetros cuadrados y aumento su población aproximadamente a los 65,000 habitantes.
- Xolalpan (450 d.C. - 650 d.C.): En esta fase Teotihuacán alcanza su mayor esplendor en el ámbito mesoamericano. En esta época encontramos rastros teotihuacanos en otras culturas mesoamericanas. La ciudad se redujo a 20.5 kilómetros cuadrados y una población entre los 85,000 y 100,000 habitantes.
- Metepec (650 d.C. - 750 d.C.): En esta fase existe una decadencia en las expresiones culturales de los Teotihuacanos. La ciudad se redujo en extensión y en población, ahora con un tamaño aproximado de 20 kilómetros cuadrados y una población cercana a los 70,000 habitantes.

- Oxtotípac (750 d.C. – 850 d.C.): Se nota una reducción abrupta de la población, decayendo a un rango entre los 2,000 y 5,000 habitantes. Diversos vestigios de la ciudad apuntan a que ésta fue incendiada.

Así mismo, la pintura mural teotihuacana se puede ordenar cronológicamente considerando información de sus estilos, técnicas y materiales empleados.

Existen otras técnicas para fechar un mural, como por ejemplo mediante el análisis de materia orgánica. Sin embargo, debido a las pequeñas cantidades que suelen hallarse en los murales, estas técnicas son muy costosas y por ende poco usadas. No obstante, el analista puede contemplar estos análisis radioactivos para un estudio más preciso.

6.1 Fases de la pintura teotihuacana

Como ya hemos mencionado, el estudio de la historia de Teotihuacán se complica debido a la falta de documentos escritos. Por ende, la información proveniente de otras fuentes y su correcta interpretación es la que nos da la pauta para generar hipótesis congruentes acerca de cómo se desarrolló históricamente esta cultura. Para el caso particular de los murales teotihuacanos podemos considerar diferentes aspectos para intentar revelar la evolución de los murales a través del tiempo. Algunos de estos aspectos son: la técnica y materiales empleados, el estilo de la pintura y el área en el que fueron hallados.

La técnica base empleada en todos los murales teotihuacanos fue al fresco. Los pigmentos eran suspendidos en agua (aunque también se piensa que se pudo hacer uso de la savia del nopal) y aplicados sobre la cal cuando aún estaba húmeda. Los pigmentos de la pintura quedaban atrapados en película microcristalina de la cal cuando ésta secaba. Dependiendo de la fase a la que corresponden los murales podremos observar la incorporación de diferentes técnicas, estilos y materiales empleados. Para inferir la fase a la que corresponde una pintura mural es preciso recolectar toda la información posible del medio circuncidante en el que fue hallado la pintura, así como la condiciones en las que se encontró. Aspectos como la arquitectura y la cerámica pueden ayudar a deducir la fase a la que corresponde la pintura.

Con base a los estudios realizados hasta la fecha, se piensa que la pintura teotihuacana empieza con el inicio de las primeras construcciones en Teotihuacán (fase Tzacualli). Magaloni propone agrupar los murales en cinco distantes fases. A continuación, se expone las características principales de cada una de ellas:

Primera Fase Técnica

- Las primeras pinturas teotihuacanas provienen desde el inicio de Teotihuacán en la fase Tzacualli.
- Se utiliza el pigmento rojo-naranja identificado como un óxido de fierro amorfo.
- Se utiliza el pigmento amarillo identificado como un hidróxido de fierro.
- Se utiliza el negro identificado como carbón.
- Se utiliza la malaquita que en combinación con otros materiales producían diferentes tonalidades de verde. Por ejemplo, la producción de un verde oscuro se realizaba mediante la combinación de malaquita (verde), azurita (azul) y óxido de fierro (rojo y café).
- Los fondos en los cuales se pintaba eran de color blanco
- La matriz de la cal es poco densa y porosa.

- Se utilizó como carga pedazos de estuco.

Segunda Fase Técnica

- El inicio de esta fase técnica empieza en Tlamimilolpa.
- Se utiliza un pigmento rojo identificado como hematita. Posee destellos brillantes gracias a que la pintura fue pulida.
- Se mezcla el rojo con blanco y amarillo para producir diferentes tonalidades de rojo. También se oscurece el rojo al mezclarlo con negro.
- Se utiliza un color negro identificado como manganeso.
- Se inventa un color azul marino que no es posible identificar hasta la fecha. Se cree que es producto de la fijación de un producto orgánico sobre sulfato de calcio.
- El fondo en el cual se pintaba era de color rojo.

Fase técnica tres

- Esta fase técnica ocurre entre final Tlamimilolpa e inicios de Xolalpan.
- Se sigue experimentando con las degradaciones del color rojo.
- Se crea el color naranja mediante la combinación de hematita (rojo) y lepidocrocita (ocre).
- Se generan diversas tonalidades de ocre y amarillo (lepidocrocita). Por ejemplo, se combina el ocre con malaquita (verde) para crear un matiz frío de amarillo.
- La matriz de cal sigue siendo porosa pero con la utilización de cuarzo con tamaños de partículas relativamente grandes (400 μm).

Fase técnica cuatro

- La fase técnica cuatro ocurre a lo largo de la fase Xolalpan.
- A consecuencia de un mejor enlucido (partículas más finas y una mayor densidad de la cal) se amplía los colores utilizados en los murales.
- Se utiliza mucho más el color azul marino. También se aclara este azul al combinarlo con sulfato de calcio.
- Se utilizan varias tonalidades de verde. La molienda de este material se perfeccionó lo que permitió utilizarlo con mayor libertad.
- Se crea un nuevo azul a partir de tratar malaquita con yeso. Este color se emplea en conjunto con azul marino y malaquita para formar diferentes tonalidades de azul y verde.

Fase técnica cinco

- La fase técnica cinco inicia en Metepec cuando existen los primeros indicios de un abandono parcial de Teotihuacán.
- A pesar de la reducción de la población se siguen produciendo pinturas murales, sin embargo, los murales parecen ser más sencillos que los de anteriores fases. Se utilizaban principalmente rojo, rosa y amarillo. Los soportes son pobres en cal y los muros hechos para durar más, pero no para albergar murales en ellos.

*Radiación
Electromagnética*

7. Propiedades ondulatorias de la radiación electromagnética

Los fenómenos involucrados con la radiación electromagnética son explicados mediante dos modelos: un modelo que contempla la radiación como onda y otro modelo que contempla la radiación como partícula. Estos modelos no son excluyentes, sino más bien complementarios. En el modelo ondulatorio, la radiación electromagnética es una combinación de campos eléctricos y magnéticos oscilantes. Las ondas electromagnéticas son descritas con base a su frecuencia, amplitud y longitud de onda. A diferencia de las ondas mecánicas, las ondas electromagnéticas pueden propagarse sin necesidad de un medio, transportando de esta manera energía de un lugar a otro aún en el vacío.

A pesar de que el modelo ondulatorio explica fenómenos como la difracción, transmisión, refracción y reflexión, no explica otros fenómenos como la absorción permanente de la radiación electromagnética.

Este capítulo tiene la finalidad de describir las propiedades y característica de la radiación electromagnética que se pueden explicar desde el modelo ondulatorio de la radiación.

7.1 Modelo ondulatorio de la radiación

La radiación electromagnética se esquematiza como dos ondas oscilantes de campos eléctricos y magnéticos (figura 7.1 (a)), éstas se encuentran en fase y perpendiculares entre sí. No obstante, por practicidad en muchas ocasiones es común representar una sola onda de la radiación (figura 7.1 (b)). Por ejemplo, el campo eléctrico es el responsable de varios fenómenos que analizaremos más adelante como: la transmisión, refracción, reflexión, absorción, etc. por lo que para estos casos el campo eléctrico es el único que es conveniente representar. No obstante, el lector debe tener presente que a pesar de que la onda magnética no sea mencionada, ésta siempre se encuentra presente.

Las características que posee una determinada onda las definen variables como lo son la amplitud, frecuencia, etc. El eje y de las figuras 7.1 (a) y (b), corresponden a la amplitud de la onda para un tiempo y espacio determinado. La amplitud está representada por un vector proporcional a la magnitud del campo magnético o eléctrico. Mientras tanto, la abscisa puede especificar el tiempo cuando la radiación pasa por un punto determinado en el espacio o también puede especificar la posición en un tiempo fijo. La distancia que existe entre dos vectores de la misma magnitud y mismo sentido se define como longitud de onda (λ). La máxima amplitud (A) de una onda es la medida de la variación máxima de la onda. El tiempo necesario para que dos máximos pasen por un punto determinado del espacio se denomina periodo (p). El inverso del periodo ($1/p$) se denomina frecuencia (f) y representa el número de oscilaciones que pasaron en un segundo en un punto determinado del espacio. La velocidad de una onda (v_i) electromagnética se puede expresar mediante su frecuencia y longitud de onda de la siguiente manera:

$$v_i = f\lambda \quad (7.1)$$

La frecuencia f depende la fuente de radiación y permanece invariante. Por el contrario, v_i varía dependiendo del medio en el que se propague la radiación. Por lo tanto, de la ecuación 7.1 podemos deducir que cuando un haz pasa de un medio a otro, éste cambia su velocidad y por ende la longitud

de onda que posee. El cambio de velocidad se debe a una interacción entre la radiación y los electrones que constituyen a la materia, tema que veremos más adelante.

No obstante, en el vacío la velocidad de radiación electromagnética encuentra su máximo independientemente de la longitud de onda que posea. Dicha velocidad se representa con la constante c y es aproximadamente igual a 2.99792×10^8 m/s.

Como veremos en el apartado 20.1, también existe otro parámetro muy importante inherente a la radiación denominado intensidad. La intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud y se define como la potencia por ángulo sólido unitario.

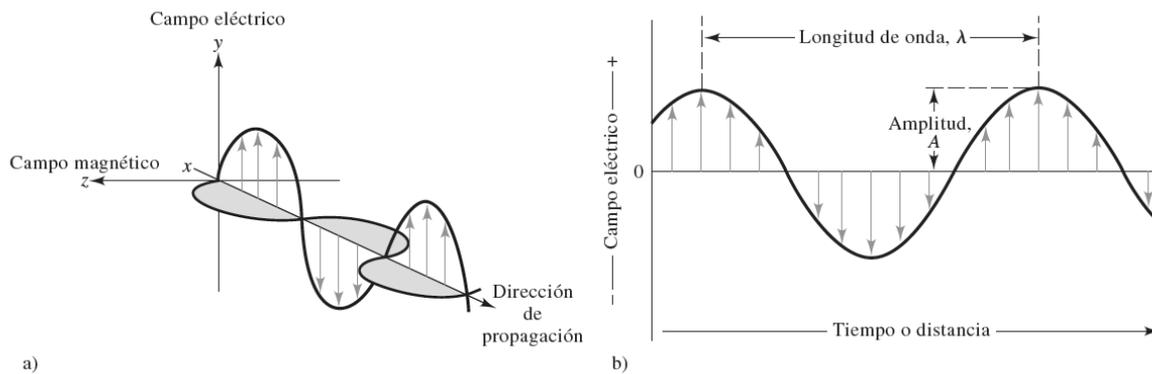


Figura 7.1. (a) Representación de la radiación electromagnética. (b) Características de una onda. Derechos de autor: Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, (2018). Naturaleza ondulatoria de un haz de radiación electromagnética de una sola frecuencia

7.1.1 El espectro electromagnético

Las ondas electromagnéticas abarcan un gran espectro de longitudes de onda y de frecuencias. El espectro electromagnético se divide en diferentes regiones de acuerdo con la longitud de onda. Debido a que la agrupación de la radiación se lleva a cabo con base a los métodos producción y detección de la radiación, existen ciertos traslapes entre diferentes grupos como se puede observar en la figura 7.2.

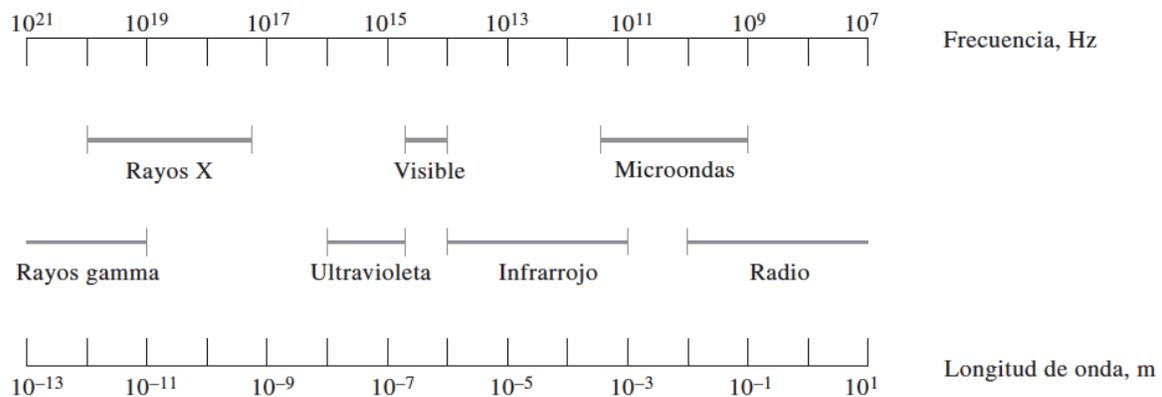


Figura 7.2. Espectro electromagnético. Derechos de autor: Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, (2018). Regiones en el espectro electromagnético [Figura]. Recuperado de Principios de Análisis Instrumental.

7.1.2 Superposición de las ondas

Para hablar sobre la superposición de ondas, primero tomemos en cuenta que el campo eléctrico de una onda electromagnética se puede expresar mediante una función del tipo:

$$y = A \operatorname{sen}(2\pi\nu t + \phi) \quad (7.2)$$

En donde y es el valor del campo eléctrico en un tiempo t , A es el valor máximo que puede tomar el campo eléctrico, ν es la frecuencia de la onda y ϕ es el ángulo de fase. Es oportuno mencionar que este mismo análisis también aplica para la componente magnética de la radiación.

El principio de superposición de ondas establece que cuando dos o más ondas atraviesan el mismo espacio, el resultado es una perturbación que es igual a la suma de las perturbaciones individuales de las ondas. Para n ondas atravesando un espacio determinado, tenemos que:

$$y = A_1 \operatorname{sen}(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + A_2 \operatorname{sen}(2\pi\nu_2 t + \phi_2) + \dots + A_n \operatorname{sen}(2\pi\nu_n t + \phi_n)$$

La figura 7.3 ejemplifica de manera esquemática la superposición de dos ondas de color gris de diferente amplitud y ángulo de fase, pero igual frecuencia, que dan como resultado una tercera onda de color negro.

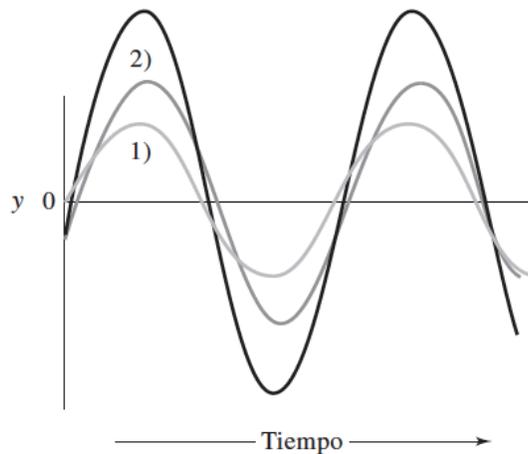


Figura 7.3. Superposición de ondas. Derechos de autor: Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, (2018). Superposición de una onda sinusoidal [Figura]. Recuperado de Principios de Análisis Instrumental

La superposición de las ondas, dan cabida a dos fenómenos muy importantes dentro de la difracción como lo son la interferencia destructiva y constructiva. La interferencia constructiva ocurre en aquel punto en donde la señal producida (producto de la suma de las señales) tiene una amplitud mayor a las amplitudes individuales de sus componentes. Mientras que, para el caso contrario, una interferencia destructiva ocurre cuando la amplitud resultante es menor a la amplitud que tendrían sus componentes individualmente.

7.1.3 Difracción

La difracción es el primer fenómeno ondulatorio que trataremos. En física la difracción se define como la interferencia de las ondas (ya sean mecánicas, electromagnéticas, etc.) de acuerdo con el principio de Huygens-Fresnel que menciona:

“Todo punto de un frente de onda inicial puede considerarse como una fuente de ondas esféricas secundarias que se extienden en todas las direcciones con la misma velocidad, frecuencia y longitud de onda que el frente de onda del que proceden”.

La difracción se produce cuando las ondas electromagnéticas pasan por una barrera afilada o por una abertura reducida. En la figura 7.4 se muestra el fenómeno de difracción de un frente de onda (en color azul) cuando éste pasa por una rendija más grande que su longitud de onda. Notemos que como menciona el principio de Huygens-Fresnel, cada punto de la rendija es una fuente de ondas curvas que por los fenómenos de interferencia constructiva y destructiva dan como resultado las ondas en color verde.

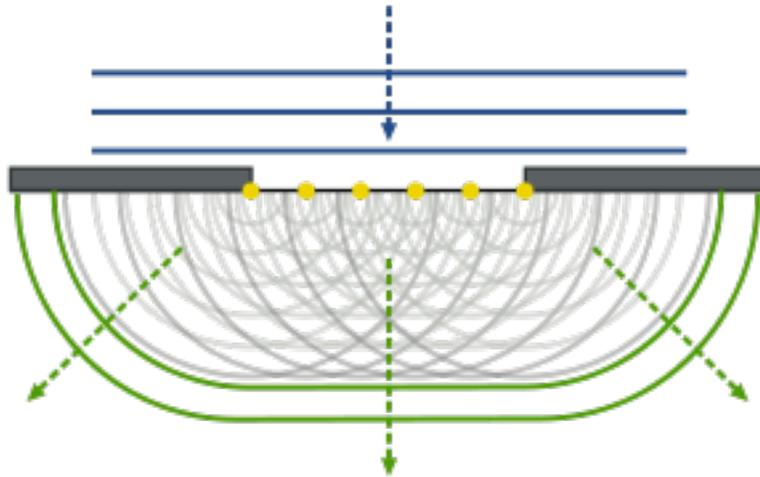


Figura 7.4. Difracción de un frente de onda y formación de múltiples ondas de Huygens-Fresnel.

A medida que el tamaño de la ranura por el que pasa la radiación se asemeja más a su longitud de onda, la difracción es más notoria, cada vez acercándose más a la producción de una sola onda de Huygens-Fresnel. En la figura 7.5 se muestra la difracción de un frente de onda por medio de una ranura A, esta radiación a su vez se vuelve a difractar por las ranuras B y C, lo que genera 2 fuentes de radiación separadas. Si colocáramos una pantalla como la mostrada al lado derecho de la figura observaríamos que en ciertas zonas existe una interferencia destructiva de la radiación (zonas oscuras), mientras que para otras secciones existe una interferencia constructiva (zonas claras). Las zonas en tonalidades grises representan aquellos espacios en donde la interferencia destructiva o constructiva no fue completa.

La condición para que exista interferencia completamente constructiva es que la diferencia que recorran las ondas provenientes de B y C hacia un mismo punto de la pantalla sea igual a n veces la longitud de onda del haz inicial, donde n es un número entero. Analicemos ahora la figura 7.6. Dos ondas provenientes de las ranuras B y C que convergen en un mismo punto no son

perfectamente paralelas entre sí. La condición para que exista una interferencia completamente constructiva es que:

$$\overline{CF} = \overline{BC} \text{ Sen}(\theta) = n\lambda$$

Sin embargo, la distancia \overline{OE} es muy grande en comparación al largo de las ranuras B y C. Por ello en muchas ocasiones las ondas difractadas se pueden considerar como paralelas para fines prácticos. Esto es una importante asunción en planteamientos como los hechos por Bragg en el análisis de la difracción de rayos X.

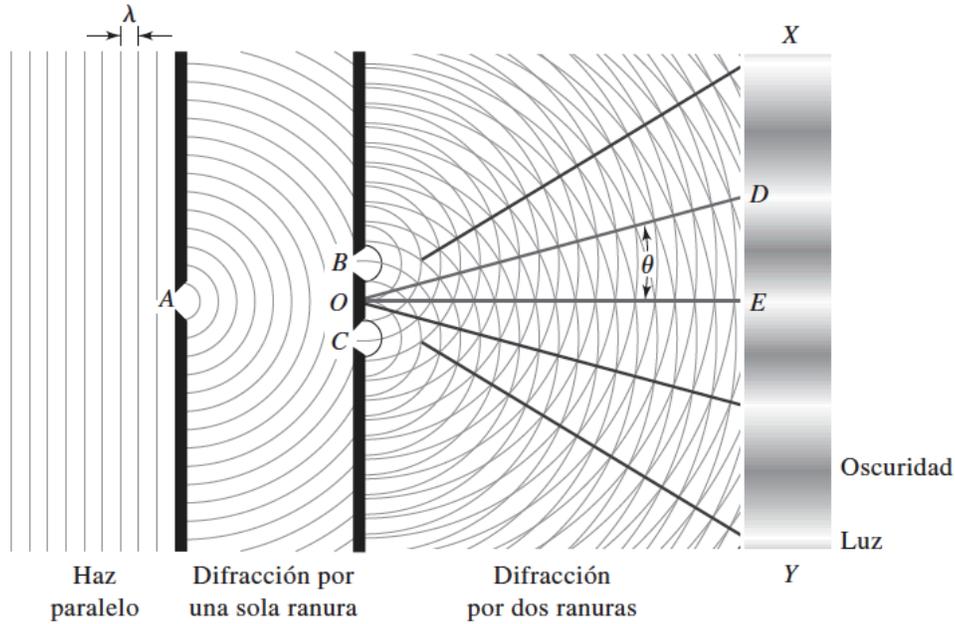


Figura 7.5. Difracción de ondas electromagnéticas. Derechos de autor: Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, (2018). Difracción de la radiación monocromática mediante ranuras [Figura]. Recuperado de Principios de Análisis Instrumental.

Por último, es importante aclarar que para que un fenómeno de difracción y superposición de ondas ocurra como el mostrado en la figura 7.5, es necesario que los haces difractados en B y C sean **coherentes**. Esto significa que los haces deben tener frecuencias o conjunto de frecuencias idénticas, y además deben guardar una diferencia constante entre sus fases. Esto se logra colocando una única fuente que incida en A. Si colocáramos fuentes distintas en las ranuras B y C (por ejemplo, dos focos de filamento de tungsteno), las frecuencias podrían ser las mismas, pero la diferencia entre sus fases no sería una constante (esto como resultado de los diferentes trenes de onda producidos por las fuentes).

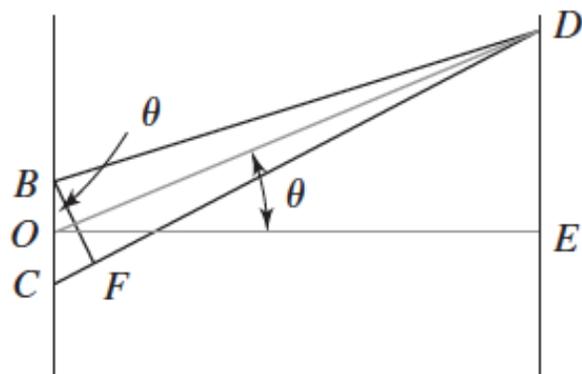


Figura 7.6. Diferencia entre las trayectorias recorridas por dos ondas difractadas. Derechos de autor: Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, (2018). *Difracción de la radiación monocromática mediante ranuras* [Figura]. Recuperado de *Principios de Análisis Instrumental*.

7.1.4 Transmisión

Un haz transmitido es aquella radiación que pasa a través de un material sin perder energía aparente. Cuando un haz es transmitido en un material, la velocidad de la radiación es reducida con respecto a la velocidad que tendría si viajara en el vacío. De este hecho se deduce que un material debe interactuar de alguna manera con la radiación transmitida sin cambiarle su frecuencia o longitud de onda. La interacción entre la radiación y la materia se puede atribuir a la deformación de las nubes electrónicas de los átomos producto del campo electromagnético de la radiación. El cambio de la velocidad es el resultado de la retención y reemisión de la radiación por parte de átomos polarizados, iones o moléculas. La duración de este proceso se calcula que se encuentra dentro de un rango de 10^{-14} a 10^{-15} segundos.

Un factor importante por considerar es que la reemisión de la radiación se produce en todas direcciones. Sin embargo, cuando el material en el que se transmite la radiación posee partículas pequeñas en comparación a la longitud de onda, la interferencia destructiva evita la propagación significativa en cualquier dirección que no sea la de la radiación incidente.

7.1.5 Difusión

Se puede comprobar que a pesar de que las dimensiones de las partículas sean muy parecidas a la longitud de onda de la radiación, siempre existirá una fracción de radiación que se propague en todas direcciones. La radiación difundida es pues aquella radiación dispersada propagándose en diferentes direcciones a la del haz incidente a través de la muestra. La intensidad de esta radiación desviada aumenta a medida que el tamaño de partícula del material dispersor es mayor. Dependiendo de las condiciones, la difusión puede dar cabida a la difusión de Raman, de Mie (en partículas grandes) o de Rayleigh (en partículas pequeñas). Por ende, cierta parte de la radiación difundida puede resultar en la pérdida permanente de energía. Un tema fuera de los alcances de esta tesis.

8. Propiedades mecánico-cuánticas de la radiación

8.1 Fotón

Bajo ciertas condiciones, la radiación electromagnética puede ser absorbida o emitida por la materia lo que resulta en una transferencia permanente de energía. Estos fenómenos no se pueden explicar mediante el modelo ondulatorio de la radiación que hemos visto. Es necesario entonces contemplar la radiación como un flujo de partículas llamadas **fonones**. Un fotón es el responsable de las manifestaciones cuánticas del fenómeno electromagnético. Los modelos de onda y de partícula de la radiación se conectan mediante una simple ecuación que relaciona la energía de la partícula (fotón) con la frecuencia de la radiación electromagnética:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (8.1)$$

Donde E es la energía del fotón, c es la velocidad de la luz, λ es la longitud de la onda, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la onda.

8.2 Absorción de la radiación

La teoría cuántica nos dice que los átomos, iones y moléculas solo pueden existir en ciertos estados discretos, cada uno de ellos con una cantidad de energía discreta asociada (por ejemplo: E_0 , E_1 , etc.). Por lo que sí en una molécula se incide radiación electromagnética, ésta no la absorberá a menos que los fonones posean justo la energía necesaria para hacer pasar a la molécula de un estado energético a otro. Es decir, si los fonones rebasan o no alcanzan esta energía no habrá absorción. Cuando algún material absorbe o irradia radiación para pasar de un estado de energía a otro, por ejemplo, para pasar de E_0 a E_1 , la energía de los fonones absorbidos es proporcional a la diferencia de energía entre los estados energéticos. Lo anterior se expresa de forma sencilla por la ecuación que planteo Einstein:

$$E_1 - E_0 = h\nu \quad (8.2)$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón que el material irradia o absorbe. Se dice que E_0 es el estado basal o fundamental porque es el estado de mínima energía de un átomo o molécula. Cualquier estado arriba de E_0 se le denomina **estado excitado**.

Los estados excitados de la materia se pueden deber por el movimiento de los electrones (**estados electrónicos de la materia**), por las vibraciones interatómicas (**estados vibracionales**) o por las rotaciones de la materia alrededor de su centro de masas (**estados rotacionales**). Siendo estos dos últimos causantes de cambios en la energía cinética del material.

*Espectroscopía de
Fluorescencia de
Rayos X*

9. Producción y propiedades de los rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas de longitud de onda corta, ampliamente utilizados en áreas de medicina, industria e investigación científica. Fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Röntgen. Los rayos X son un rango del espectro electromagnético que abarca longitudes de onda entre los 10 y 0.1 nanómetros. El rango en el que se encuentran los rayos X se estableció con base a los métodos por los cuales se producen y detectan. Si hacemos incidir electrones de alta energía sobre un material determinado diferentes procesos pueden ocurrir, dos de ellos derivan en la producción de rayos X. Por un lado, los electrones pueden ser desacelerados por el material dando como resultado la liberación de radiación electromagnética. En este caso, una banda amplia de radiación continua llamada espectro continuo o radiación blanca es generada (figura 9.1). Por otro lado, si los electrones del haz interactúan con los electrones internos del material con la suficiente energía, el resultado es la expulsión de estos electrones fuera del átomo y consecuentemente la producción de radiación característica de los elementos (figura 9.1). Cabe mencionar que el uso de electrones no es la única manera de producir radiación de este tipo. Como veremos más adelante, también podemos hacer uso de rayos X para producir rayos X de un espécimen, una técnica que lleva consigo ciertas ventajas.

Cuando los rayos X interactúan con la materia, tres fenómenos pueden ocurrir: absorción (efecto fotoeléctrico), dispersión o fluorescencia. Las características de estos rayos y su forma de producción son tratados a continuación.

9.1 Espectro continuo

Comúnmente la producción de rayos X se lleva a cabo utilizando un tubo sellado al vacío con un cátodo (comúnmente de tungsteno) y un ánodo (una placa metálica típicamente de cobre, cromo o tungsteno) adentro. El ánodo y el cátodo son colocados bajo una diferencia de potencial grande, acelerando de esta forma los electrones del cátodo en dirección hacia el ánodo.

La radiación continua de rayos X se produce debido a la desaceleración de los electrones de alta energía cuando éstos interactúan con el campo eléctrico de electrones y núcleos que constituyen al ánodo. Cuanto mayor es la energía de los electrones que interactúan con el espécimen, menor es la longitud de onda de la radiación que se produce. La intensidad obtenida de esta radiación varía con la longitud de onda (figura 9.1).

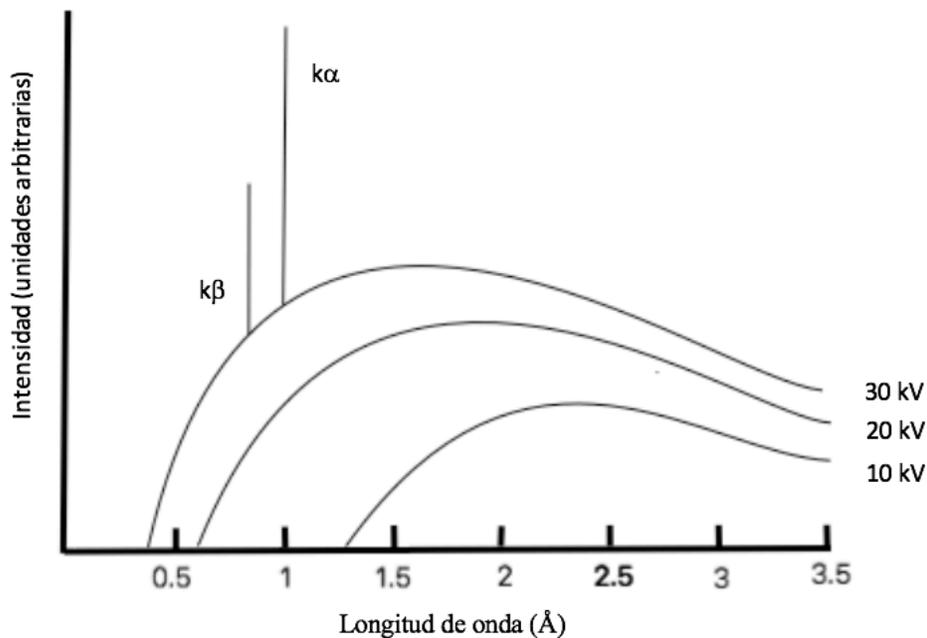


Figura 9.1. Representación del espectro característico y continuo del molibdeno.

9.2 Espectro característico

Observemos en la figura 9.1 que cuando aumentamos el voltaje de aceleración, aparecen dos picos bien definidos sobre el espectro continuo. Estos picos son conocidos como espectro característico porque varían su posición dependiendo del espécimen del cual provienen. El espectro característico se produce cuando una partícula con energía E_p interactúa con un electrón interno de un espécimen con energía de enlace E_e . Si la energía de la partícula es mayor a la del electrón, es posible que este último sea expulsado del átomo con una energía cinética proporcional a la diferencia de energías $E_p - E_e$. Si la energía de la partícula es lo suficientemente grande ésta puede ceder parte de su energía al electrón y seguir viajando por el espécimen. La expulsión del electrón afuera del átomo es conocida como efecto fotoeléctrico y el electrón expulsado como fotoelectrón. La distribución energética de los fotoelectrones es utilizada para obtener información acerca de los enlaces y estructura atómica del espécimen.

Cuando existe una vacante en el átomo producto del efecto fotoeléctrico, el átomo se encuentra en un estado inestable. La desexcitación de los átomos inestables se lleva a cabo mediante la emisión de radiación electromagnética. Si hacemos incidir un haz energético de partículas sobre un espécimen de tal forma de que se produzcan fotoelectrones, dos procesos principales pueden ocurrir producto de la desexcitación de sus átomos. El primero ocurre cuando un electrón de uno de los orbitales más energéticos cae al orbital desde el cual se produjo el fotoelectrón. Esta transferencia va acompañada de la emisión de radiación electromagnética afuera del átomo. En el segundo proceso, a diferencia del primero, existe una emisión de radiación, pero ésta no se transmite afuera del átomo, sino que provoca una autoionización (la excitación y expulsión de otro electrón). Este segundo proceso es conocido como proceso de Auger y el electrón como electrón de Auger. Como es evidente, el proceso de Auger puede conducir a la existencia de dos o más vacantes en los niveles más energéticos del átomo. La cantidad de radiación emitida depende de

la eficiencia con la que las desexcitaciones se lleven a cabo. Lo anterior se expresa mediante el rendimiento de fluorescencia que se define como el número de fotones emitidos dividido entre el número de vacantes producidas para un nivel energético dado. La energía de la radiación producida es proporcional a la diferencia de energías que existe entre el estado energético inicial y final del electrón. Esta diferencia varía dependiendo del material y de los orbitales involucrados (números cuánticos). Es por ello por lo que los rayos X producidos son denominados radiación característica. Existen una serie de reglas simples para definir qué tipo de transiciones electrónicas pueden llevarse a cabo. Estas reglas se basan en restricciones sobre los números cuánticos que el electrón puede tener en su estado inicial y final.

9.2.1 Transiciones normales

Para tratar con el problema es necesario considerar la energía requerida para sacar a un electrón de su estado normal. Esto puede ser descrito mediante el vector del momento angular total que conjunta los números cuánticos de momento angular orbital l y de momento angular de spin s del electrón y que se define como:

$$J = l + s \quad (9.1)$$

Los valores de l pueden ser $0, 1, 2, \dots, n-1$, donde n es el número cuántico principal. Se acostumbra denominar al valor $l=0$ como el estado s (*special*), el estado p (*principal*) para $l=1$, el estado d (*diffuse*) para $l=2$, y así consecutivamente. La función de onda del átomo de hidrógeno tiene cuatro números cuánticos: n , l , m_l y m_s , los valores específicos de estos números determinan un orbital. El valor del momento angular total J solo puede adquirir un valor positivo. Por ejemplo, para $n = 1$ solo existe la posibilidad de $l = 0$ y $s = 1/2$, por lo tanto, el valor J únicamente puede adquirir el valor de $1/2$.

Para que un proceso de desexcitación ocurra es necesario que:

- El número cuántico principal n cambie por lo menos en una unidad ($\Delta n \geq 1$).
- El número cuántico del momento angular l cambie en una unidad ($\Delta l = \pm 1$).
- El número cuántico del momento angular total cambie en una o cero unidades ($\Delta J = \pm 1$ o 0).

Por último, para referirnos a la radiación emitida producto de la desexcitación de un electrón dado lo haremos mediante la posición final de éste. Por ejemplo, cuando exista una ionización de la capa K, llamaremos radiación K a aquella producida por el electrón que descendió a dicho nivel para estabilizar el átomo. De forma análoga, la radiación producida para completar el nivel L se denomina radiación L, la radiación producida para completar el nivel M se denomina radiación M y así sucesivamente. En el caso de la producción de rayos X característicos, la transición del nivel $2p$ al $1s$ es a lo que se le denomina radiación K. Esta transición cumple la regla del número cuántico principal ($\Delta n = \geq 1$):

$$\Delta n = (2 - 1) = 1$$

Y la regla del número cuántico del momento angular ($\Delta l = \pm 1$):

$$\Delta l = (1 - 0) = 1$$

No obstante, para esta transición la regla del momento angular total ($\Delta J = \pm 1$ o 0) se cumple en dos ocasiones. J puede adquirir los valores de $3/2$ y de $1/2$ para el subnivel $2p$ y $1/2$ para el subnivel $1s$. Por lo que las dos transiciones

$$\Delta J_{\left(\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}\right)} = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right) = 1$$

$$\Delta J_{\left(\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}\right)} = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) = 0$$

son posibles. Para distinguir la radiación emitida producto de las diferentes transiciones electrónicas se realiza la numeración de ellas. De esta forma la radiación con mayor intensidad será referida como $K\alpha_1$ y la otra como $K\alpha_2$.

9.2.2 Transiciones prohibidas

Existen ciertas transiciones que, a pesar de que están prohibidas, se llevan a cabo. Estos picos de radiación son conocidos como líneas prohibidas.

Las líneas prohibidas se producen generalmente cuando existe una pequeña diferencia de energías entre orbitales. Como ejemplo podemos tomar en cuenta cuando el subnivel $3d$ está parcialmente lleno. En este caso, la energía de este nivel será muy parecido al de los subniveles $3p$ por lo que una transición β_5 puede ocurrir.

9.2.3 Transiciones satélites

Cuando una partícula energética expulsa un electrón interno de un átomo, existe un tiempo breve en donde el orbital se quedará incompleto. Este periodo se le denomina periodo de vida del estado excitado. Para los átomos de número atómico pequeño, este tiempo se incrementa de tal forma que aumenta la probabilidad de que un segundo electrón sea expulsado del átomo.

La pérdida de este segundo electrón modifica la energía de los demás orbitales y, por ende, otro par de picos de rayos X son producidos diferentes a las de las transiciones normales.

10. Absorción de los rayos X

Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra, los fotones del haz interactúan con los electrones de ésta. Existen tres procesos principales que pueden ocurrir:

- Absorción o atenuación de la radiación.
- Esparcimiento de la radiación.
- Producción de fluorescencia.

Sin embargo, no toda la radiación incidente interactúa con la materia. Si un haz de rayos X incide sobre una muestra (figura 10.1) con longitud de onda λ_0 y ángulo ψ_1 con respecto a la superficie de la muestra, cierta porción de la radiación I pasará a través de la muestra sin ser absorbida o esparcida. Esta porción está dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu\rho x} \quad (10.1)$$

Donde I_0 es la radiación inicial incidente, μ es el coeficiente de atenuación para la longitud de onda incidente, x es la distancia recorrida por la radiación dentro de la muestra y ρ es la densidad de la muestra. (Notemos en la figura 10.1 que tanto la radiación incidente y transmitida como la radiación esparcida poseen una longitud de onda λ_0 . Sin embargo, la longitud de onda de la fluorescencia λ_f depende de las transiciones electrónicas involucradas). $I - I_0$ representa la intensidad perdida producto de la absorción y dispersión de la radiación.

Así mismo la profundidad de la muestra que contribuye a la fluorescencia detectada en un espectrómetro también está relacionada con el coeficiente de atenuación. En este caso el coeficiente de atenuación depende de la composición de la muestra, de la longitud de onda de la fluorescencia emitida y del ángulo ψ_2 al cual emerge la radiación. (Es importante no confundir los términos coeficiente de atenuación de la anterior ecuación, con el coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción está relacionado únicamente con el efecto fotoeléctrico, mientras que el coeficiente de atenuación está relacionado tanto con el efecto fotoeléctrico como con la dispersión de la radiación. En FRX, aunque gran parte de la radiación perdida se debe a la dispersión de la radiación, la gran mayoría se pierde producto del efecto fotoeléctrico. No obstante, para la mayoría de los análisis cuantitativos, el coeficiente de atenuación es el que debe de ser tomado en cuenta). El efecto fotoeléctrico y el coeficiente de absorción son el resultado de la absorción de la radiación en cada uno de los niveles energéticos del átomo, y por ende son una función dependiente del número atómico. En la figura 10.2 se muestra un esquema que representa el aumento del coeficiente de absorción a medida que la longitud de onda incidente es más grande. Si seleccionamos una longitud de onda determinada, por ejemplo, de 0.3 \AA , el coeficiente de absorción es el resultado de diferentes absorciones, en las que destacan aquellas producidas en las series K, L y M. Existen otros niveles energéticos que también aportan al coeficiente de absorción, no obstante, debido a que lo hacen en menor medida, en el esquema se representan como “otras contribuciones”. Notemos también que existen una serie de discontinuidades en las curvas denominadas como bordes de absorción. Cuando la radiación pasa de este punto a uno de menor energía (la longitud de onda aumenta) la absorción en ese nivel energético no se produce más. La figura 10.2 muestra que para el bario existen 1, 3 y 5 bordes de absorción para las series K, L y M respectivamente. Si en lugar de hacer incidir radiación de longitud de onda de 0.3 \AA , ahora lo hacemos con una de 0.5 \AA , el índice de absorción disminuirá significativamente, porque la energía de la radiación no es suficiente para expulsar los electrones K.

Ya que cada átomo tiene un único conjunto de potenciales de excitaciones para los diferentes subniveles energéticos, cada átomo posee una curva de absorción característica. Esto es muy importante dentro de los análisis cuantitativos realizados en FRX, en donde se mide la radiación emergente del espécimen, siendo ésta dependiente de los efectos relativos de absorción de los átomos que conforman la muestra.

Las distancias recorridas por los rayos de X incidentes en una muestra no son muy largas debido a las energías que son utilizadas en FRX. La distancia x de la figura 10.1 representa la radiación

recorrida (en centímetros) por un haz monocromático de rayos X, considerando un promedio del coeficiente atenuación. La ecuación 10.1 puede ser reescrita en su forma logarítmica como:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \mu\rho x$$

Y considerando una absorción del 99%, tenemos que $I_0 = 100$ y $I = 1$, por lo que la ecuación se reduce a:

$$x = \frac{46000}{\rho\mu} \quad (10.2)$$

Donde x ahora está expresado en micrómetros. Además, podemos notar que la distancia recorrida x está relacionada con d (la profundidad de muestra penetrada). Esta relación está dada por la ecuación:

$$d = x \operatorname{sen}(\psi_2) \quad (10.3)$$

Y por lo tanto podemos expresar d como:

$$d = \frac{46000 \operatorname{sen}(\psi_2)}{\rho\mu} \quad (10.4)$$

Este resultado es importante porque podemos calcular la profundidad de la muestra que está influyendo en la fluorescencia del espécimen detectada.

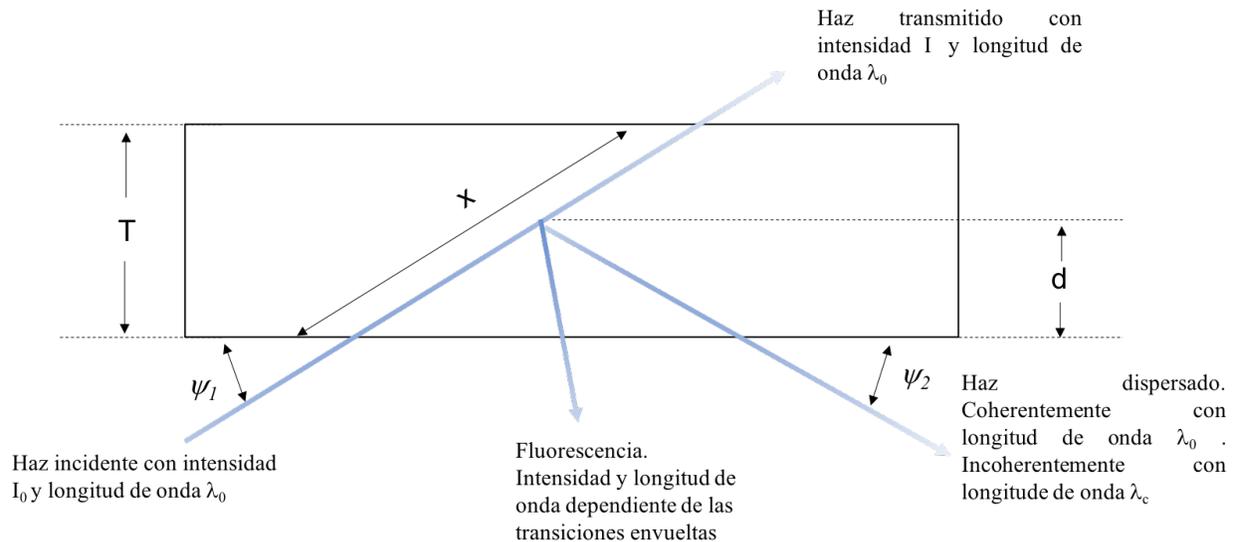


Figura 10.1. Esquema para la representación de la radiación incidente con ángulo ψ_1 sobre un material de ancho T . La profundidad de la muestra que aporta a la emisión de fluorescencia afuera de la muestra se denota con la letra d . Además de la fluorescencia se produce esparcimiento de la radiación con ángulo ψ_2 con respecto a la superficie de la muestra.

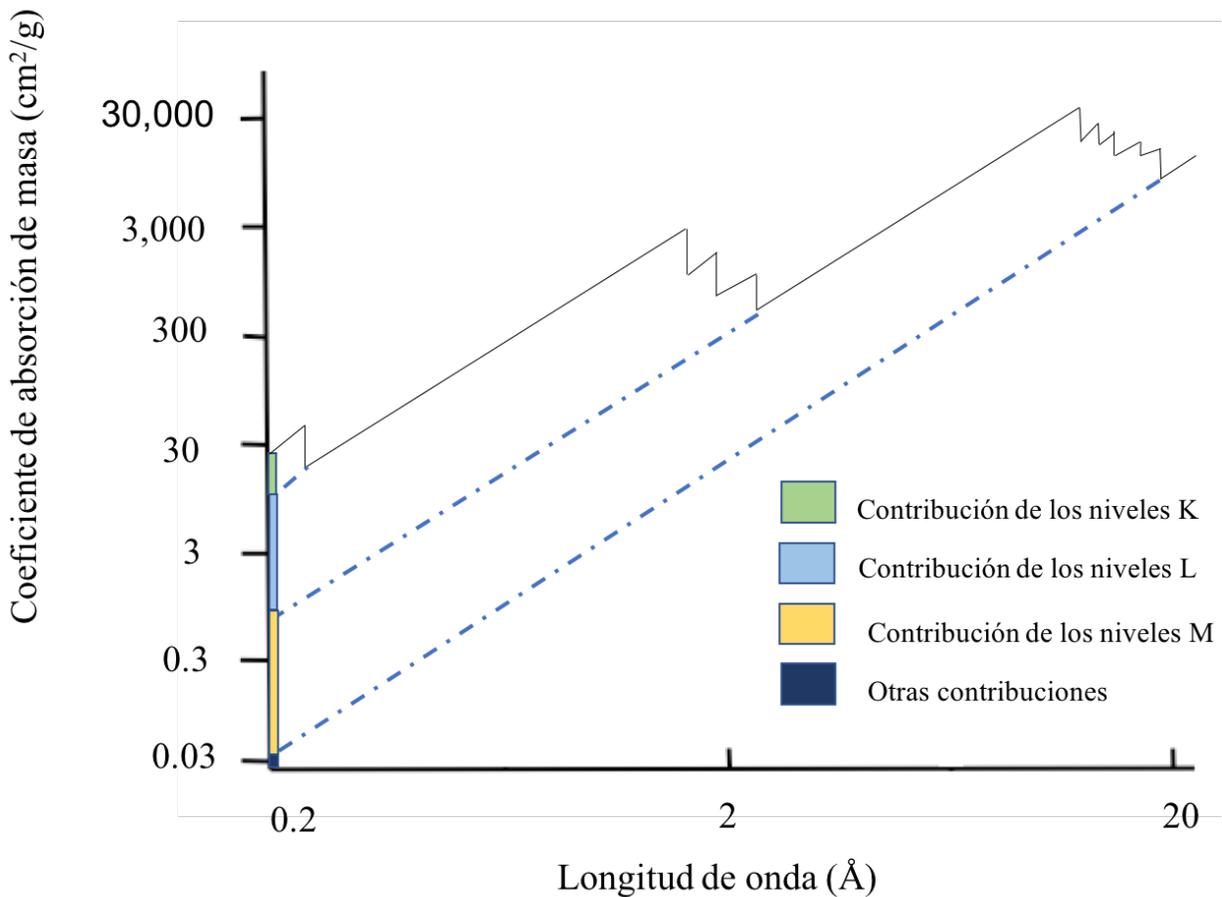


Figura 10.2. Coeficiente de absorción de masa para el bario. Se muestra las contribuciones individuales de las series K, L y M.

11. Introducción a la fluorescencia de rayos X

La espectroscopía utiliza las interacciones de la radiación con la materia para obtener información acerca de ésta. En la espectroscopía se busca alterar un material de su estado basal a un estado excitado. La estimulación del material puede llevarse a cabo aumentando la temperatura de la muestra, aplicándole energía eléctrica, incidiéndole luz u otras partículas o, mediante reacciones químicas. La espectroscopía se basa en estudiar la información de la radiación electromagnética obtenida resultado de diferentes procesos. Dicha información se plasma normalmente en forma de gráfica en donde las ordenadas representan la radiación detectada (por ejemplo la intensidad) y las abscisas la longitud o número de onda de la radiación.

La espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (FRX) es utilizada para la identificación de elementos en un analito. El análisis se lleva a cabo mediante la medición de la longitud de onda o de la energía del espectro característico de los elementos en el material. A su vez, esta técnica permite cuantificar un elemento dentro de una muestra relacionando la intensidad de su espectro característico con la concentración que tiene en el analito.

Charles Glover Barkla fue uno de los personajes importantes en el desarrollo de la técnica de FRX. Barkla se dio cuenta que cuando la radiación interactuaba con la materia, ésta última no solo

provocaba la dispersión de la radiación, sino que también, bajo ciertas condiciones emitía radiación electromagnética característica del material. En sus experimentos Barkla observó que esta radiación característica poseía dos componentes. A estos dos picos los denominó bajo las letras K y L (Barkla eligió estas letras a la mitad del abecedario para posteriormente poder nombrar radiaciones de menor o mayor energía a las que él había detectado). Para producir esta radiación característica es necesario la interacción de una partícula altamente energética (como lo puede ser un electrón o un fotón) con la materia. A pesar de que se puede conseguir radiación característica mediante haces de electrones no es común usarlos debido a la ineficiencia del proceso. En estos casos, alrededor del 99% de la energía del electrón se convierte en energía calorífica lo que representa un problema en la fusión de los materiales. Por otro lado, el uso de fotones provoca una baja excitación y por ende bajas intensidades de radiación. No obstante, en espectroscopía de fluorescencia de rayos X este problema se ha ido superando al pasar de los años cada vez con mejores detectores. El empleo de los rayos X en FRX abrió el campo de la espectroscopía de fluorescencia tal y como la conocemos actualmente. De esta manera se evitan ciertas restricciones inherentes al uso de haces de electrones como por ejemplo: la necesidad del uso de disipadores de calor en las muestras y el análisis de las muestras a bajo vacío.

Actualmente existen varios espectrómetros de fluorescencia de rayos X disponibles en el mercado que se pueden agrupar en dos categorías:

- Espectrómetros de dispersión de longitud de onda: En este método se utiliza un cristal para separar el haz policromático que viene de la muestra.
- Espectrómetros de dispersión de energía: Se utiliza un detector de SiLi que transforma la energía de los fotones provenientes de la muestra en pulsos de voltaje. Un clasificador electrónico de voltaje (llamado analizador multicanal) es usado para agrupar los pulsos en términos de su energía.

Ambas espectroscopias más allá de ser competitivas son complementarias. A pesar de que FRX sea una herramienta cualitativa para el análisis de varios elementos, el análisis cuantitativo que permite realizar FRX es una de las razones principales por la cual se utiliza ampliamente esta técnica.

12. Instrumentación de la espectroscopía de rayos X

Un espectrómetro FRX posee 5 partes principales:

- Una fuente de excitación.
- Una base para el acomodo de la muestra a analizar.
- Un sistema de dispersión.
- Un sistema de detección.
- Un sistema de recolección y procesamiento de datos.

En los espectrómetros de dispersión de longitud de onda, el sistema de dispersión emplea cristales para la dispersión de la radiación y el sistema de detección es generalmente un conjunto de detectores acoplados. Para el caso de los espectrómetros de rayos X por dispersión de energía,

tanto la detección como la dispersión de la radiación son llevadas a cabo por un detector de estado sólido.

12.1 Excitación de rayos X

Como se ha mencionado previamente, se puede hacer uso de un haz de electrones como fuente de excitación. Sin embargo, no es frecuente su uso en los sistemas clásicos debido principalmente a que utilizarlos implica tener que trabajar en vacío y empleando sistemas de disipación de calor.

La radiación γ como fuente de excitación primaria también es utilizada en la espectroscopía de fluorescencia. Un haz γ puede incidir directamente sobre una muestra para provocar la emisión de rayos X característicos. Otra alternativa es incidir radiación γ sobre un objetivo secundario para producir rayos X característicos que a su vez son dirigidos a una muestra para excitarla. Esta última configuración es conocida como fuente γ -X. El uso de radiación γ se debe principalmente a la estabilidad, portabilidad y bajo costo. También existen otro tipo de fuentes como los de sincrotrón y protones en donde se obtiene una alta intensidad de radiación. No obstante, las fuentes de rayos X son las más utilizadas para la excitación directa o indirecta de una muestra.

12.2 Detección de rayos X

Cuando los fotones provenientes de una muestra excitada interactúan con los sensores de FRX, la energía de éstos se convierte en pulsos de voltaje. Estos pulsos son integrados por un tiempo t dando así un número de pulsos N .

Este tipo de sensores funcionan en base al fenómeno fotoeléctrico en el que la energía fotón produce un número de electrones. Las corrientes que produce estos electrones son transformadas a pulsos de voltaje mediante capacitores y resistencias. En un sensor ideal cada fotón que entra en el sensor produce un pulso de voltaje. Sin embargo, esto no ocurre en la realidad, por lo que hay que considerar 4 aspectos importantes:

1. Eficiencia de conteo cuántico: Cuando un flujo de fotones I incide sobre el detector una fracción de ésta I_S no produce fotoelectrones. La eficiencia de conteo se expresa como:

$$\frac{I}{I_S} \quad (12.1)$$

2. Linealidad: La producción de pulsos por segundo R debe ser proporcional a la intensidad de fotones I que incide sobre el detector.
3. Proporcionalidad: Cuando un fotón de energía E produce un pulso de voltaje V , V debe ser proporcional a E .
4. Resolución: Fotones de una misma energía E dan lugar a un promedio de voltaje. El voltaje tiene una distribución de $V \pm \delta V$. Esta distribución es una medida de la resolución del sensor.

13. Comparación de los espectrómetros de dispersión de energía y longitud de onda

Existen diferentes tipos de instrumentos utilizados para la espectroscopía de rayos X que involucran diferentes fuentes y sistemas de dispersión. No obstante, la mayoría de los instrumentos comerciales están basados en las configuraciones de dispersión de energía o de dispersión de longitud de onda. Si bien, las dos configuraciones tienen ventajas con respecto a la otra, también poseen desventajas. El análisis de las características de las dos configuraciones es el propósito del presente capítulo. Una de las diferencias más radicales entre ambos sistemas es que en el sistema de dispersión de energía toda la radiación detectada cae sobre el detector al mismo tiempo. En cambio, en un espectrómetro de dispersión de longitud es necesario colocar el cristal del equipo en diferentes configuraciones para medir diferentes analitos.

Los equipos de dispersión de longitud pueden ofrecer una velocidad rápida de análisis y buena sensibilidad, a costa de flexibilidad. En contra parte los equipos de dispersión de energía pueden ofrecer una gran flexibilidad en análisis cuantitativos a costa de sensibilidad y precisión.

Estas dos categorías de espectrometría FRX difieren principalmente en: tipo de fuente de excitación utilizada, el número de elementos que son capaces de medir al mismo tiempo, la velocidad de recolección de información y el precio del equipo. En principio todos los instrumentos son capaces de detectar elementos a partir de $Z=9$ hacia arriba. No obstante, los equipos más modernos de dispersión de longitud pueden detectar elementos de hasta un número atómico de $Z=6$.

Los equipos de dispersión de ondas de un solo canal son típicamente empleados para procedimientos rutinarios y no rutinarios para una gran gama de productos, incluyendo minerales, películas delgadas, aceites, aleaciones, etc. A pesar de su gran flexibilidad, el análisis de muestras con estos equipos es relativamente tardado. En contra parte los espectrómetros de multicanal permiten hacer mediciones simultáneas de varios elementos, por lo que estos equipos son utilizados mayormente para procedimientos rutinarios en donde es necesaria precisión y rapidez. Por otra parte, los equipos de dispersión de energía son capaces de mostrar todos los elementos de la muestra al mismo tiempo, sin embargo, carecen de resolución en comparación a los equipos de dispersión de longitud de onda. Los equipos de dispersión de energía suelen ser utilizados en las ciencias forenses y para proveer información elemental suplementaria a la información obtenida por difracción de rayos X.

John Jenkins en su libro “X-ray Fluorescence Spectroscopy” (segunda edición) menciona 3 aspectos básicos para la selección de un equipo:

1. Para un análisis cuantitativo de alto rendimiento donde la velocidad del análisis es esencial y el costo es un tema secular, un equipo de dispersión de longitud simultáneo es probablemente la mejor elección.
2. Para un análisis en donde se requiere mayor flexibilidad, y el costo del equipo sigue sin ser un impedimento, un equipo de dispersión de longitud de onda secuencial es probablemente la mejor elección.
3. Cuando el costo inicial es la principal limitante y la precisión no es tan importante, o cuando los análisis cuantitativos y semicuantitativos si lo son, un equipo de dispersión de energía probablemente es la mejor elección.

13.1 Rango de números atómicos medibles

Uno de los mayores problemas en espectrometría FRX es que la pérdida de sensibilidad de detección. Este decremento en la sensibilidad se debe principalmente a tres fenómenos:

1. Existe una reducción en el rendimiento de la fluorescencia a medida que el número atómico de la muestra sea menor.
2. Cuando se excita una muestra mediante una fuente de bremsstrahlung (fuente de rayos X), el número absoluto de fotones útiles que pueden provocar fluorescencia se reduce a medida que la longitud de onda es mayor.
3. Los efectos de absorción de fluorescencia en los detectores se incrementan a medida que aumenta la longitud de onda de la fluorescencia.

13.2 Resolución

Una de las características más importantes de un espectrómetro FRX es la resolución que tiene el equipo para detectar diferentes intensidades. La resolución es simplemente la capacidad que tiene el espectrómetro de separar líneas en el espectrograma. En un equipo de dispersión de longitud de onda, esta capacidad está determinada por el ángulo de dispersión del cristal analizador y la divergencia permitida por el colimador. Para el caso de un equipo de dispersión de energía, la resolución dependerá únicamente del detector y del amplificador.

13.3 Mediciones a bajas concentraciones

El límite más bajo al cual un espectrómetro FRX puede detectar un analito está definido como aquella concentración a la que existe una desviación estándar del fondo del espectro (comúnmente llamado background por su traducción al inglés), siendo el fondo aquella señal recibida que no es producto de la fluorescencia. Existen tres factores instrumentales que afectan el límite de detección:

1. La sensibilidad del detector para un analito dado: tasa de conteo por unidad de concentración para el elemento analizado.
2. Tasa de conteo para el fondo.
3. El tiempo disponible para el conteo de los fotones.

Generalmente, la sensibilidad de un espectrómetro de dispersión de longitud de onda es mayor a su similar de dispersión de energía. Esto se debe a que los equipos de dispersión de longitud de onda son capaces de contar a tasas de hasta 1,000,000 c/s mientras que un equipo de dispersión de energía ronda los 40,000 c/s. Esta diferencia hace posible que en un sistema de dispersión de longitud de onda podamos usar una alta carga de fotones en la fuente de rayos X.

Por otro lado, la influencia del fondo es complicada de analizar debido a las diferentes variables involucradas. Además de los límites de detección inherentes al espectrómetro que hemos mencionado, los límites de detección dependen también de factores como la absorción y el poder de esparcimiento del elemento analizado. Para el caso de equipos de dispersión de energía el fondo puede ser significativamente atenuado utilizando una fuente secundaria. Esto se debe a que gran parte del fondo en un espectro viene resultado del esparcimiento del espectro continuo de la fuente

primaria. A pesar de esto, los límites de detección de un equipo de dispersión de energía son normalmente inferiores a los de dispersión de longitud de onda.

13.4 Análisis cualitativo

Un área en la que los equipos de dispersión de energía superan a los de dispersión de longitud es en los análisis cualitativos. En los equipos de dispersión de longitud de onda, se tienen que hacer mediciones cronológicas a diferentes ángulos, determinadas por una velocidad angular fija, y después se utiliza un circuito medidor de frecuencia para integrar la salida del detector. Además de esta limitante, es necesario realizar una serie de escaneos con diferentes configuraciones con la finalidad de analizar un rango de elementos dentro de la muestra. Estas condiciones implican analizar la muestra a ángulos en los que no se detecta ninguna señal útil.

Por el contrario, un equipo de dispersión de energía puede recolectar toda la información de manera simultánea, ya sea sobre un rango completo del espectro o en rangos específicos. El operador es capaz de desplegar la información de diferentes canales correspondientes a diferentes energías del espectro.

Para el caso de ambas configuraciones, distintos softwares pueden ser utilizados para identificar picos, realizar análisis cuantitativos y otras funciones.

14. Preparación y presentación del espécimen en FRX

Existen diferentes tipos de muestras que pueden ser analizadas por FRX. El pretratamiento que se le da a las muestras previo a ser analizadas depende del tipo de muestra y de los objetivos del análisis. En general un analista querrá estudiar la muestra tal y como le fue entregada con la finalidad de evitar contaminaciones del espécimen durante el pretratamiento. Sin embargo, esto no siempre es posible. En ocasiones las muestras necesitan pretratamientos sencillos como la limpieza de su superficie, en otras se necesitarán pretratamientos más laboriosos, como los necesarios en muestras no homogéneas o radioactivas (es importante mencionar que citamos a la muestra como el material que nos es entregado para analizar y al espécimen como la parte que es analizada en el espectrómetro).

En términos generales, podemos clasificar las muestras que analizamos en FRX en cuatro grupos: muestras en bulto, polvos, líquidos y gases. En las tablas 14.1, 14.2, 14.3 y 14.4 se ordenan algunos de los procedimientos comúnmente realizados para el pretratamiento de estos cuatro grupos ya sean homogéneos o heterogéneos.

Tabla 14.1. Pretratamientos de materiales en bulto.

Tipos de Materiales en bulto	Pretratamiento
Homogéneos	Tallar la muestra con la finalidad de obtener una superficie plana
Heterogéneos	Disolver con la finalidad de obtener una solución homogénea

Tabla 14.2. Pretratamientos de materiales en polvo

Tipos de Polvos	Pretratamiento
Homogéneos	Realizar una molienda para conseguir un tamaño de partícula más fino. Después de la molienda, realizar un peletizado (un peletizado es la aglomeración de polvos para conseguir una pastilla).
Heterogéneos	Realiza una molienda para conseguir un tamaño de partícula más fino y después fusionarlo con un material formador de vidrio como el bórax.

Tabla 14.3. Pretratamientos de líquidos.

Tipos de líquidos	Pretratamiento
Homogéneos con alta concentración del analito	Analizar directamente el espécimen o diluirlo
Homogéneos con baja concentración del analito	Preconcentrar el espécimen
Heterogéneos	Filtrar el espécimen y analizarlo como un sólido

Tabla 14.4. Pretratamientos de gases.

Gases	Pretratamiento
Polvos en aire	Aspirar por medio de un filtro y obtener los sólidos a analizar

14.1 Análisis directo de muestras solidas

Debido al valor histórico y a la singularidad de la muestra mural que estamos estudiando en esta tesis, tenemos la premisa de evitar alterarla o dañarla. Por ello analizar la muestra sin pretratamiento es la condición más deseable para caracterizar la muestra tanto por FRX como por DRX. Surge entonces una pregunta al respecto: ¿Qué implicaciones tendría realizar el análisis del material en bulto utilizando FRX?. En general, uno de los mayores problemas en los análisis directos de materiales es la heterogeneidad de la muestra analizada. La penetración de los rayos X dentro del espécimen está en el rango de unos cuantos micrómetros por lo que, si la muestra es heterogénea, los resultados que obtendríamos por FRX en su superficie no representarían necesariamente los resultados que obtendríamos si analizáramos toda la muestra a diferentes profundidades. Por lo tanto, en general los problemas de analizar materiales en bulto se resumen en asegurar que la superficie analizada de la muestra represente verdaderamente la muestra en general. No obstante, para nuestro particular caso de estudio, el análisis de la superficie es precisamente lo que buscamos, puesto que es ahí en donde los pigmentos minerales fueron colocados.

En la figura 14.1 se representa el efecto que tiene la heterogeneidad y homogeneidad en un espectro obtenido mediante FRX. En la figura son representados dos elementos A y B. En la parte superior izquierda de la imagen se muestra el caso de un espécimen compuesto heterogéneamente por estos elementos, dando como resultado diferentes intensidades en los picos del espectro. Un similar resultado es obtenido cuando analizamos una partícula heterogénea (parte superior derecha). En cambio, cuando los especímenes o las partículas son homogéneas (parte baja de la imagen) el resultado obtenido es un espectro con intensidades similares. Por último, es importante aclarar que estos resultados se obtienen cuando la penetración de los rayos X sea del rango de tamaño de las partículas inmersas en el espécimen.

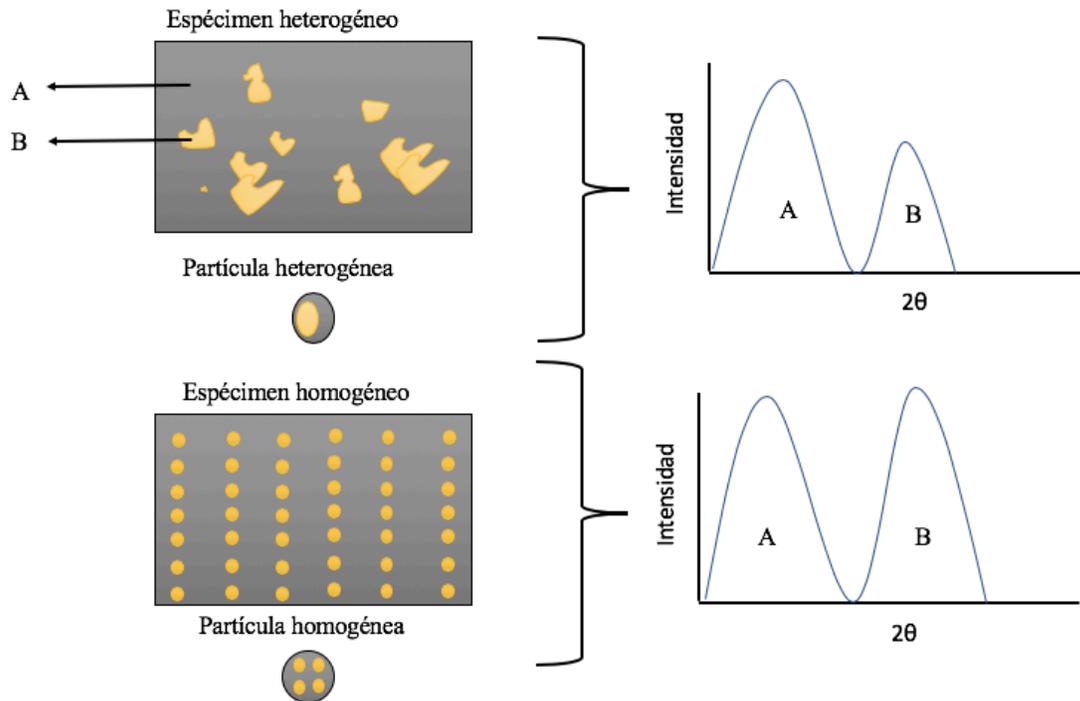


Figura 14.1. Efecto de la heterogeneidad del espécimen y la partícula en las intensidades relativas de los picos.

15. Análisis cualitativos por espectroscopía de fluorescencia de rayos X

Tanto los espectrómetros de dispersión de longitud de onda como los de dispersión de energía nos permiten realizar análisis cualitativos eficientemente. Como ya hemos visto anteriormente, la fluorescencia de rayos X se produce por un número limitado de transiciones electrónicas en los átomos, cada transición dando como resultado una línea característica. Identificando estas líneas, ya sea por su longitud de onda o energía, podemos determinar el elemento del cual se irradió la radiación electromagnética. Una de las características particulares que tiene FRX es que debido a que las transiciones electrónicas se producen dentro de un número limitado de orbitales internos, las transiciones posibles son pocas. Por lo que el análisis por FRX resulta sencillo en comparación a análisis por otras técnicas como la espectroscopía Ultravioleta o la difracción de rayos X. Por ejemplo, en DRX cada compuesto da en promedio 50 líneas o picos identificables en el patrón de difracción, eso multiplicado por los millones de compuestos existentes, dan como resultado una enorme variedad de picos identificables. En contra parte en FRX existen aproximadamente 100 elementos, cada uno dando 10 picos o líneas identificables en promedio.

Otro factor sumamente importante en fluorescencia de rayos X es que en una reacción química los orbitales implicados son normalmente los de valencia, por lo que las transiciones electrónicas internas que dan cabida a la fluorescencia no se ven afectadas (en general).

15.1 Espectrogramas por FXR

En este breve apartado observaremos las características de un espectro obtenido mediante FXR. Para ello tomemos como ejemplo la figura 15.1. En ella podemos observar las series características K y L del tungsteno. Estos espectros son comunes en la mayoría de los elementos de la tabla periódica, no obstante, existen ciertas diferencias entre unos y otros. Por ejemplo, los picos α_2 y β_1 de las series L (figura 15.1) provienen del mismo subnivel energético 4d. Los elementos con número atómico menor a 39 no tienen electrones en este subnivel y por lo tanto para estos elementos, los picos de radiación α_2 y β_1 se encontrarán en otra posición a la mostrada en la figura. Otro aspecto que considera aparte de las transiciones que dan cabida a los diferentes picos, es el rango de longitudes de onda en los cuales se encuentran y sus intensidades relativas. En la figura 15.2 se muestra el espectro de las series K para los números atómicos $Z=50, 30, 20$ y 13 . Como podemos observar en la figura, la diferencia de intensidades entre radiaciones α y β se hace más notoria a medida que el espectrograma corresponde a número atómico más pequeño. Así mismo a medida que nos aproximamos a átomos más ligeros, los picos $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ se empiezan a solapar cada vez más, hasta el punto en donde son indistinguibles uno del otro.

Además, las series β_1 y β_3 van reduciendo su intensidad, las transiciones prohibidas como $K\beta_4$ y $K\beta_5$ desaparecen, y las transiciones satélites como $K\alpha_{3,4}$ y $K\alpha_{5,6}$ aparecen. A bajos números atómicos, las transiciones electrónicas vienen mayoritariamente de las bandas de valencia, en donde las diferencias energéticas entre las diferentes transiciones son pequeñas. Es por ello por lo que a bajos números atómicos (por debajo de $Z=9$) los picos característicos se transforman en bandas. Los ejemplos plasmados en la figura 15.2, también ocurren de forma similar con las series L y M.

Cuando sobre una muestra se incide radiación electromagnética como la mostrada en la figura 15.3 (a), ocurren dos fenómenos. Por un lado, la muestra dispersa la radiación de forma coherente e

incoherente. La dispersión incoherente afectará a su vez a la dispersión coherente de dos maneras: trasladando el espectro continuo dispersado a longitudes de menos energía y ensanchando los picos característicos dispersados hacia longitudes de menor energía (figura 15.3 (b)). Por otro lado, la radiación electromagnética incidente provocará fluorescencia del material (figura 15.3 (c)). La señal que llegue al detector de FRX, será el resultado de la suma de las figuras 15.3 (b) y 15.3 (c). Para el caso de los equipos de dispersión de longitud de onda podemos observar la aparición de armónicos para cada uno de los picos característicos. Los primeros armónicos están indicados mediante una comilla (‘), los segundos armónicos mediante dos comillas (’), y así sucesivamente (figura 15.3(d)). Para el caso de espectrómetros de dispersión de energía, los picos característicos se verán ensanchados debido a la resolución del detector (figura 15.3 (e)). La intensidad del fondo dependerá principalmente del poder de dispersión de la muestra. Cuanto más bajo sea el promedio de número atómico de la muestra, existirá una mayor dispersión y por ende el fondo tendrá una mayor intensidad. Esto implica que la relación de intensidad entre fondo y picos característicos no solo será dependiente de la cantidad de la muestra sino también del promedio del número atómico.

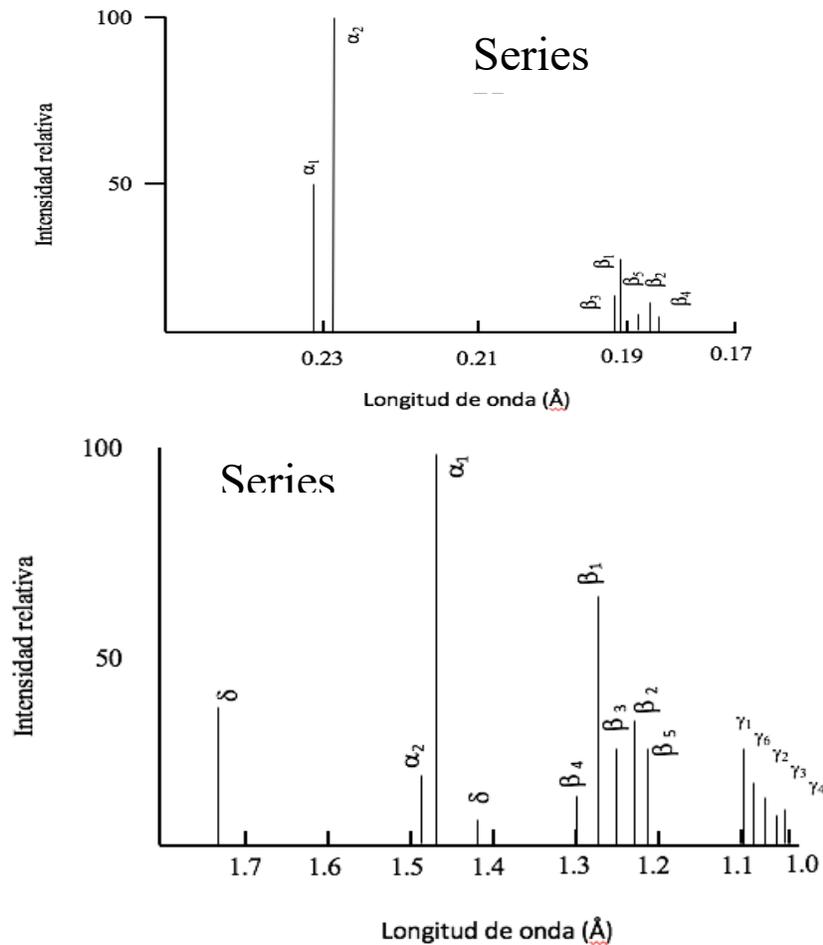


Figura 15.1. Series características del tungsteno..

Intensidad relativa

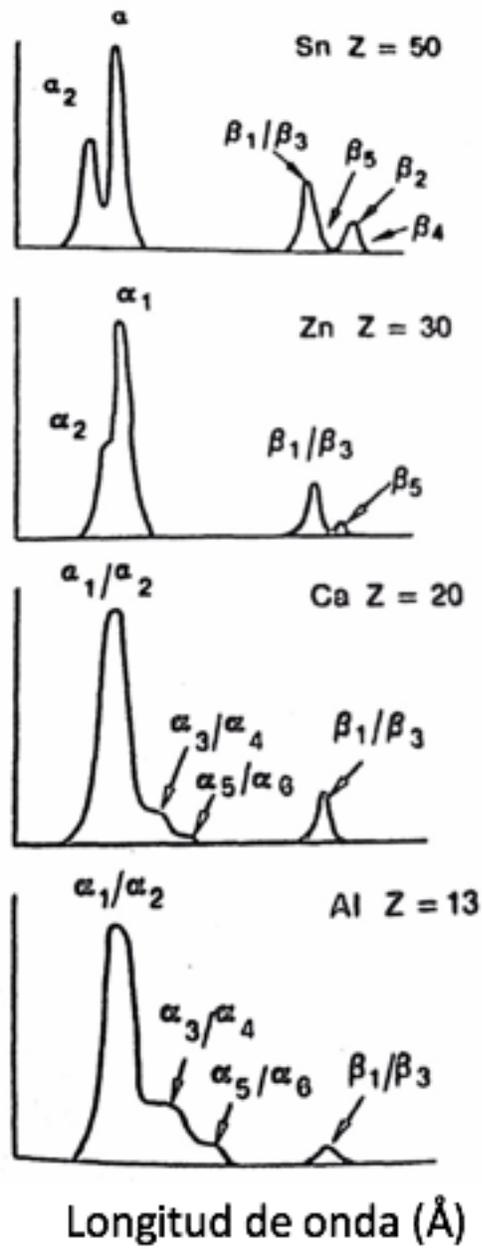


Figura 15.1. Variación de los picos característicos de la serie K para diferentes elementos.

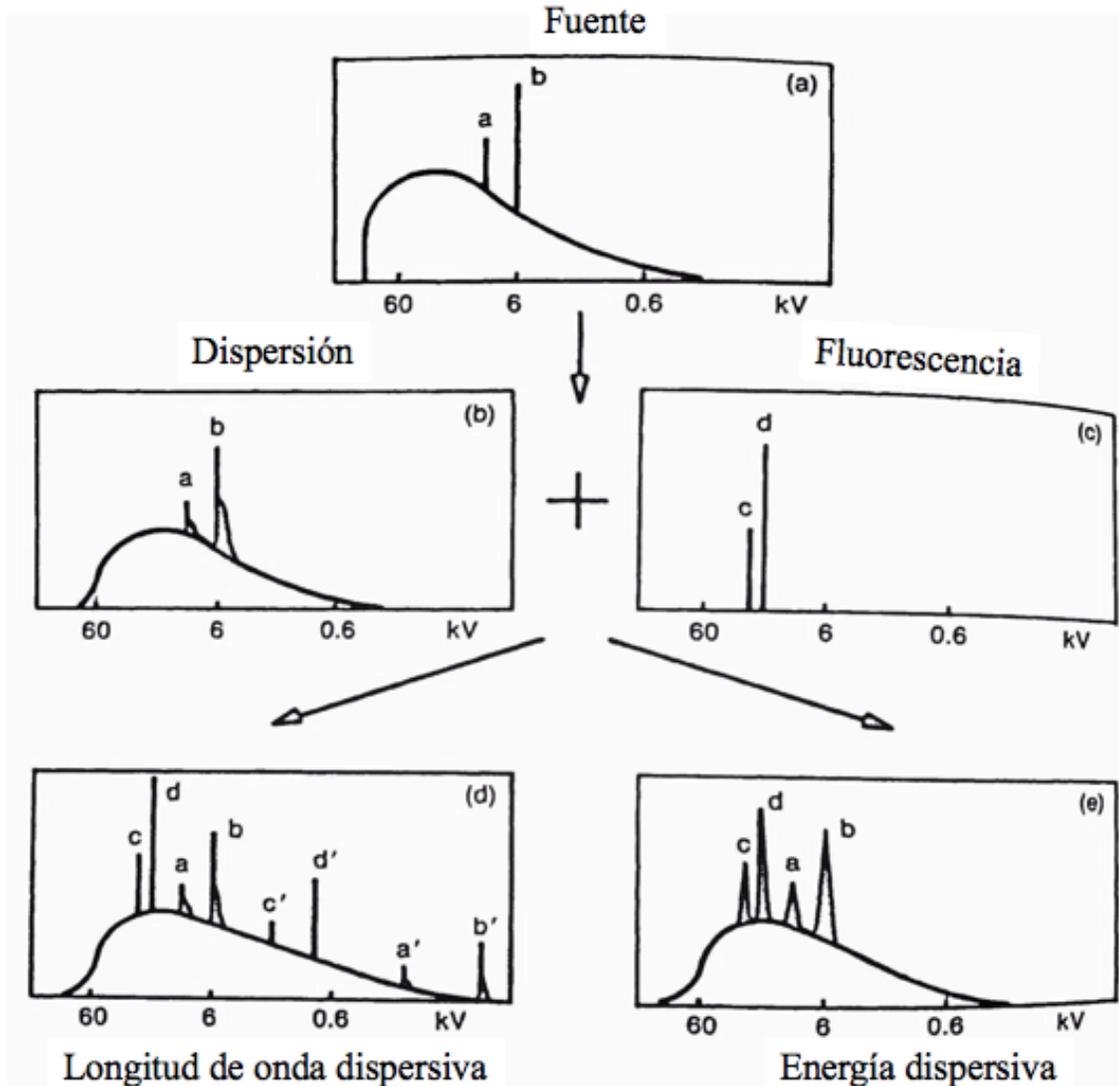


Figura 15.2. Origen de los picos y fondos en un espectrograma de FRX.

15.2 Interpretaciones Cualitativas de los espectrogramas de rayos X

Los análisis cualitativos de fluorescencia de rayos X involucran identificar cada pico detectado por el espectrómetro. En un equipo de dispersión de longitud de onda, el proceso de análisis inicia con la asignación de las líneas mas fuertes ($K\alpha$, $L\alpha$, etc.) a un elemento, para después identificar los otros picos a su alrededor utilizando tablas. No obstante programas especializados pueden facilitar este proceso.

Para los análisis cualitativos en espectrómetros de dispersión de energía el proceso de análisis es significativamente más simple. El sensor del espectrómetro detecta una distribución de pulsos de voltaje, estos pulsos pueden ser reinterpretados como energía de fotones y a su vez, éstos pueden ser considerados como productos de transiciones electrónicas dentro de un elemento en particular.

*Difracción
de rayos X*

16. Elementos básicos de cristalografía

16.1 Introducción a los cristales

Los sólidos se pueden clasificar en dos grandes grupos de acuerdo con el arreglo interno de sus átomos o moléculas constituyentes: cristalinos y amorfos. Los sólidos cristalinos son aquellos materiales en los que sus átomos se disponen en un arreglo ordenado y periódico en tres dimensiones. Por el contrario, los materiales amorfos son aquellos en los que sus átomos no tienen una relación fija entre sí, y por lo tanto se dice que están desordenados.

En la figura 16.1 se representa el modelo de un cristal de NaCl en el cual cada ion, Na^+ o Cl^- , se representa por una esfera. Al conjunto de esferas ordenadas en la red se le conoce como red cristalina. El modelo de esferas duras es el modelo más utilizado y sencillo, indica que los electrones que rodean al núcleo forman un potencial de repulsión entre ellos; además, cada átomo o ion tendrá un radio característico. En este modelo se observa una característica común de cualquier material cristalino: cada átomo (ion en este caso) equivalente a otro tiene los mismos alrededores. En el caso del NaCl cualquier átomo de Cl está rodeado de seis átomos de Na, todos ellos a la misma distancia.

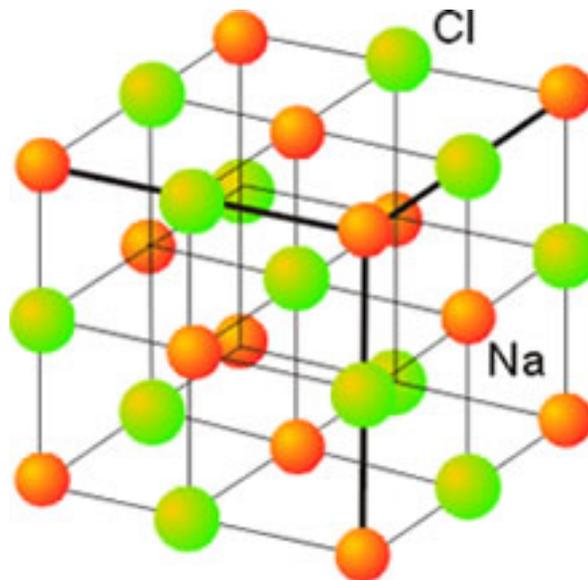


Figura 16.1. Modelo de esferas rígidas del cloruro de sodio.

Otra característica común del estado cristalino es encontrar simetrías en su red cristalina. Un fenómeno que quizás parezca sorprendente es que existen un número determinado de conjuntos de elementos de simetría que puede poseer cada cristal. A cada conjunto de elementos de simetría se le denomina grupo. De esta manera cualquier cristal encontrado en la naturaleza se puede clasificar en uno de estos grupos. Hay que aclarar que el grupo se refiere a un grupo matemático [3] y que existen dos clasificaciones: los grupos puntuales y los grupos espaciales.

Para entender un poco más esta nomenclatura se describen brevemente algunos principios. El primer aspecto que se encuentra en cualquier red cristalina es que existe un número mínimo de átomos los cuales se repiten de forma sistemática en tres direcciones del espacio. A esto se le llama, periodicidad traslacional. A este conjunto mínimo de átomos que se repiten traslacionalmente en tres direcciones linealmente independientes, se le llama motivo.

Aunque el modelo del NaCl, presentado anteriormente, es muy sencillo ya que está formado por sólo por dos átomos diferentes, hay cristales cuyos átomos constituyentes son mucho mayores en número y sus estructuras son más complicadas, de esta manera encontrar sus simetrías no es trivial. Para tratar este dilema, es una practica común representar un cristal mediante la repetición de un motivo. A cada motivo se le representa como un punto en la red, tal y como se muestra en la figura 16.2. Esta red es una abstracción de la red cristalina y se le conoce como red puntual.

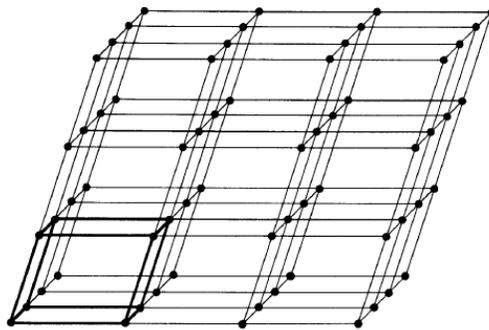


Figura 16.2. Red de puntos. Representación de un cristal.

Cada punto está unido de forma simbólica y arbitraria con otros puntos formando de esta manera celdas dentro de la red. Si bien la elección de la celda es arbitraria, es importante elegir una que nos permita analizar el cristal de la forma en que mejor se representen las simetrías de la red. A la unidad básica estructural (paralelepípedo) que se repite a lo largo del cristal se le denomina **celda unidad** (figura 16.3). La forma de esta celda la podemos describir por tres vectores y los ángulos que forman entre ellos.

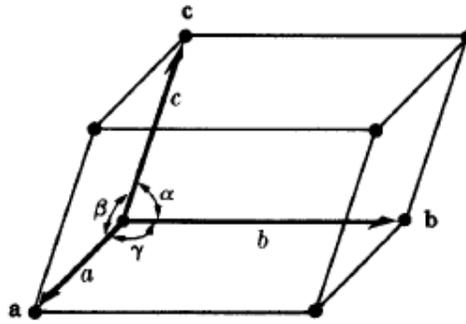


Figura 16.3. Celda Unidad

Para entender con mayor claridad los patrones, redes y simetrías en los cristales, primero analizaremos las redes periódicas existentes en dos dimensiones. Una vez tratado este tema, en el capítulo siguiente abordaremos las redes cristalinas.

16.2 Elementos de simetría en 2D

Las simetrías de una red dependen de las simetrías del motivo. Esto es, se dice que un motivo tiene una simetría si al aplicar una operación de simetría deja al motivo invariante. Así, un motivo en 3D puede tener simetría especular, rotacional o simetría de inversión. Cada una de ellas se realiza respecto a un elemento de simetría: los espejos respecto a un plano, las rotaciones respecto a un eje y los centros de inversión respecto a un punto. En 2D la inversión es equivalente a una rotación de 180° por lo que sólo puede haber líneas especulares o ejes de rotación. Las **líneas especulares** son aquellos elementos que, al dividir un motivo en dos partes, sus puntos opuestos son equidistantes. Por otra parte, un motivo tiene un **eje de simetría** cuando podemos encontrar un punto en el motivo sobre el cual, al girarlo, el motivo rotado coincide con el original.

Hemos dicho antes que una red cristalina se puede pensar como la repetición traslacional periódica de un motivo, y que el motivo puede, o no, tener simetrías, de tal forma que la red final también tendrá simetrías, quizás no las mismas que las del motivo. La red completa tendrá una simetría de rotación si al girarla toda respecto a un eje, la red queda invariante; lo mismo decimos de una simetría especular o de inversión. La representación de un eje de simetría se da de acuerdo con el ángulo de rotación que al realizarse deja a la red invariante; se ha demostrado que para que coexistan las simetrías de traslación y rotación al mismo tiempo sólo se pueden tener simetrías de rotación de 360° , 180° , 120° , 90° y 60° , a las cuales se les denomina de orden 1, 2, 3, 4, y 6, respectivamente.

En cristalografía se estudian redes en 3 dimensiones, sin embargo, es común estudiar redes en 2 dimensiones para facilitar la comprensión ya que en 2 dimensiones (2D) el número posible de simetrías, tanto de un motivo como de una red, son menores a las de 3 dimensiones (3D).

Se puede comprobar que al combinar los diferentes elementos de simetría en 2D existen únicamente 10 tipos de motivos con simetrías diferentes. Estos tipos de motivos se les conocen como los 10 grupos puntuales debido a que cada uno de los elementos de simetría pasan por un mismo punto dentro del motivo. Como el lector pudo apreciar no existen grupos con ejes de simetría quíntuples, séptuples, etcétera con o sin líneas especulares. Si bien en la naturaleza podemos encontrar piezas con estos elementos de simetría, en redes de dos dimensiones, solo estos

10 grupos de puntos pueden repetirse en patrones regulares. Si se abstrae cada motivo a un punto podemos generar *redes puntuales* en 2D como las que describimos anteriormente en 3D. Se puede demostrar que sólo hay 5 tipos de redes puntuales diferentes. Cuando se combinan los 5 tipos de redes con los 10 grupos de puntos dan lugar a un nuevo tipo de elemento de simetría denominada **línea de desplazamiento (glide en inglés)**. Tomemos como ejemplo la figura 16.4 que muestra una red rectangular. Dentro de un mismo motivo existen dos elementos “R” asociados, una a la derecha del punto de red y otra a la izquierda (desplazada hacia abajo). Resultado de este acomodo surge una línea de desplazamiento (denotada con una línea punteada) que pasa por en medio de los puntos de red. Una línea de desplazamiento sería análoga a una línea especular con un desplazamiento sobre el eje vertical.

Estos 10 tipos de motivos se les llama grupos puntuales y combinados los elementos de simetría de cada grupo con las traslaciones de cada una de las 5 redes puntuales dan lugar a 17 redes diferentes cada una con un conjunto de simetrías de reflexión, rotación y desplazamiento. conocidas comúnmente como los **17 grupos espaciales**.

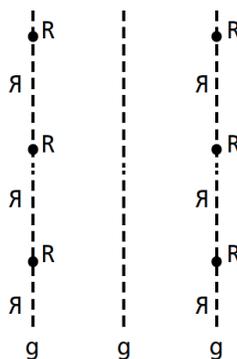


Figura 16.4. Líneas de desplazamiento

16.3 Elementos de simetría en 3D

De forma similar al caso 2D, en 3D los elementos de simetría se pueden clasificar en dos grupos: los elementos de simetría puntuales, cuyos elementos son las operaciones de simetría de un motivo que dejan un punto fijo, y los elementos de simetría espaciales, cuyos elementos incluyen los elementos de simetría de traslación utilizados para describir las simetrías encontradas dentro de las redes y sus motivos. No obstante, en tres dimensiones existen diferentes elementos de simetría con respecto a los que hemos visto en dos dimensiones.

Entre los elementos de simetría puntuales en 3D, encontramos los planos especulares (en lugar de líneas especulares), centros de simetría y ejes de inversión. Mientras que en los elementos de traslación encontramos los planos de desplazamiento (en lugar de líneas de desplazamiento) y ejes tornillos o hélice. Dado que explicar a detalle los elementos de simetría en 3D extendería significativamente el volumen de esta tesis, se deja al lector hacer uso de alguno de los libros especializados para estudiar este tema. Para nuestros propósitos, solo es importante entender lo siguiente:

En 3D existen 32 grupos puntuales (similar a los 10 grupos puntuales en 2D) y 14 redes tipos de redes (figura 16.5) conocidas como redes de Bravais (similar a las 5 redes en 2D), que al

combinarse generan 230 patrones posibles de redes en 3 dimensiones. Estos patrones son conocidos comúnmente como los 230 grupos espaciales y pueden ser estudiados en las tablas internacionales de cristalografía (volumen A).

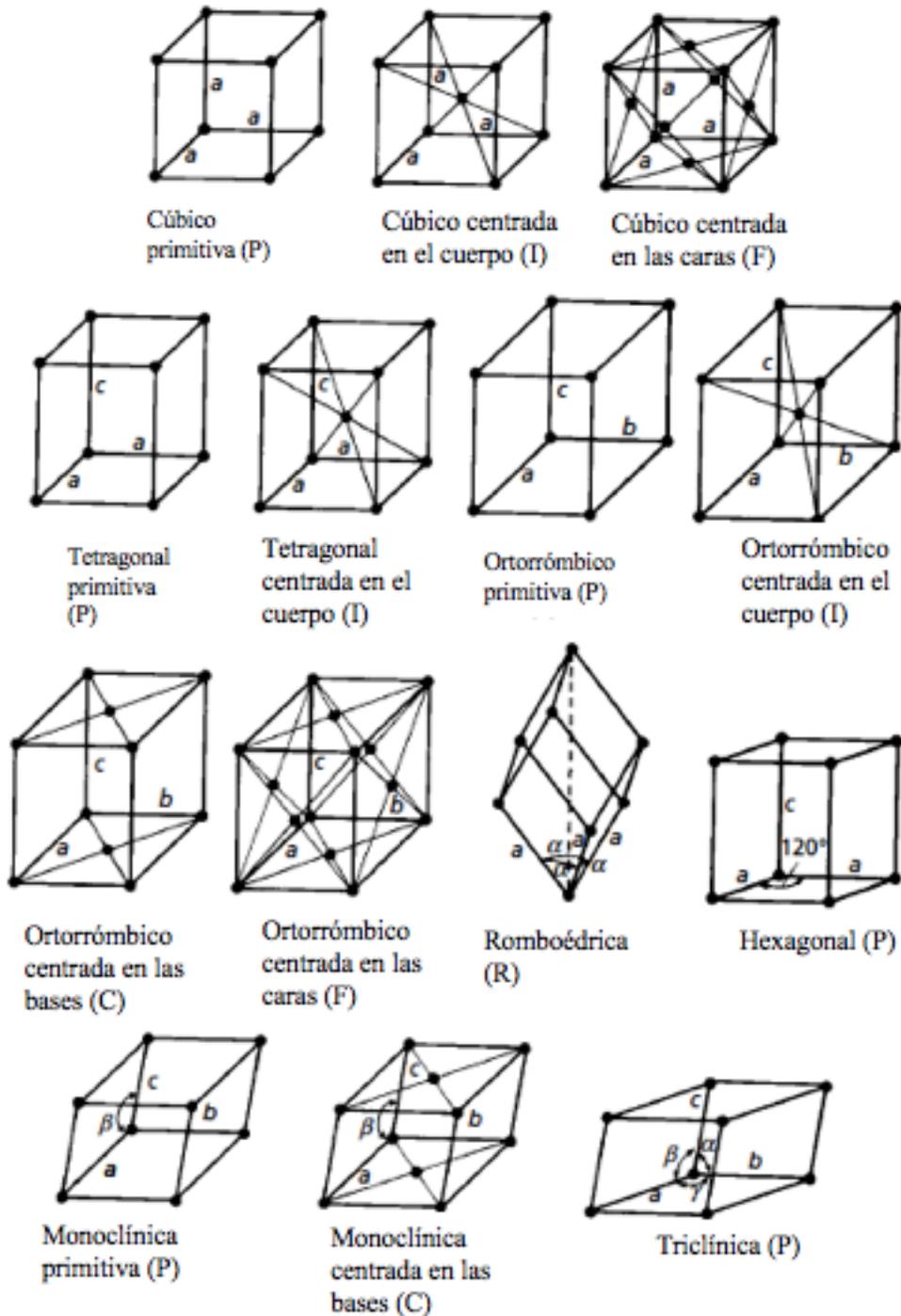


Figura 16.5. Las 14 redes de Bravais

17. Descripción de los planos y direcciones cristalográficas.

17.1 Direcciones cristalográficas

Ahora que conocemos sobre los tipos de redes, celdas unidad y elementos de simetría, es momento de hablar sobre la descripción de direcciones y planos dentro de un cristal. En cristalografía se tienen ya métodos estandarizados para la identificación de éstos. Estas metodologías poseen las ventajas de ser cortas, no ambiguas y fáciles de entender.

Observemos por un momento la dirección \overline{OL} dentro de la celda unidad de la figura 17.1. Para describir una dirección cristalográfica, primero es necesario establecer un origen de un sistema de coordenadas (x,y,z) dentro de la celda unidad. En ocasiones es conveniente establecer el origen de la dirección cristalográfica como el origen del sistema coordenado. Por ejemplo, para el caso de la figura 17.1, hemos elegido el punto O de la dirección \overline{OL} , como el origen de nuestro sistema de coordenadas. Así mismo definimos los vectores unidad \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , de la celda unitaria que se encuentran respectivamente en las direcciones de los ejes principales (x,y,z) . Una vez hecho esto, procedemos a seleccionar un punto dentro de la dirección de interés y determinar su coordenada a partir del origen. Para el caso de la figura 17.1, podemos elegir el punto Q , P o cualquier otro que se encuentre dentro de la dirección \overline{OL} . Siempre y cuando el punto seleccionado se encuentre dentro de la dirección analizada, cualquier decisión nos conducirá al mismo resultado. Finalmente, expresamos la dirección cristalográfica en números enteros divididos por su máximo común divisor (por convención las direcciones cristalográficas se colocan entre corchetes [] y sin comas).

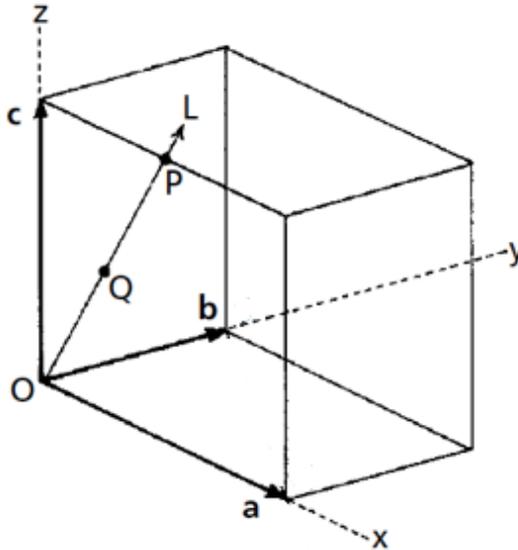


Figura 17.1. Dirección cristalográfica de OL .

Continuando con el ejemplo de la figura 17.1, el punto P se encuentra en la coordenada $(\frac{1}{2} \mathbf{a}, 0 \mathbf{b}, 1 \mathbf{c})$ mientras que el punto Q se encuentra en $(\frac{1}{4} \mathbf{a}, 0 \mathbf{b}, 1 \mathbf{c})$. Si expresamos las dos coordenadas en números enteros divididos por su máximo común divisor, ambas coordenadas conducen a la misma dirección cristalográfica $[102]$.

17.2 Índices de Miller

Dado un plano en la red puntual que contenga al menos tres puntos de red, paralelo a él existirán un número “infinito” de planos denominados familia de planos. A la distancia entre dos planos contiguos se le denomina distancia interplanar y se le denota como d . Los índices de Miller son una forma eficaz de referirnos a una familia de planos que se extienden a lo largo de un cristal. Para identificar un plano o familia de planos, nuevamente es necesario establecer un origen de coordenadas (x,y,z) y definir los vectores unitarios \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . La elección del origen debe ser tal que, el plano que estemos identificando no toque este punto. Posteriormente se determina en qué puntos son intersectados los ejes principales (x,y,z) por el plano y expresamos el índice de Miller como el recíproco de cada una de estas intersecciones (durante el apartado 18.1 deduciremos el porqué de la conveniencia de usar los recíprocos).

Para ejemplificar lo expuesto anteriormente, contemplemos la familia de planos sombreados de la figura 17.2. Ya que los planos RMS y $GFHP$ pertenecen a la misma familia, ambos poseen el mismo índice de Miller. En esta ocasión, hemos seleccionado el punto O como el origen. Para el caso del plano RMS , las intersecciones con los ejes se dan en $(\frac{1}{2}\mathbf{a}, 1\mathbf{b}, 1\mathbf{c})$ y por lo tanto su recíproco es 2,1,1. Cuando el analista quiere hacer referencia solo a este plano, el resultado convencionalmente se expresa entre paréntesis $()$ y sin comas. Por otro lado, si el analista quiere hacer referencia a la familia de planos paralelos y equidistantes, el resultado se expresa entre corchetes $\{\}$. Por lo tanto, la familia de planos $\{211\}$ representa tanto el plano RMS como el plano $GFHP$.

Por último, es importante mencionar que cuando un plano sea paralelo a un eje principal, la intersección con dicho eje se toma en el infinito y por lo tanto su recíproco es 0.

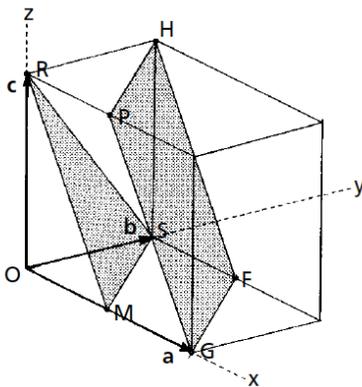


Figura 17.2. Planos cristalográficos

17.3 Planos de reflexión

La noción de los planos cristalográficos y las distancias interplanares dan cabida a conceptos como la red recíproca y la ley de Bragg (ampliamente utilizada en difracción de rayos X):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}(\theta) \quad (17.1)$$

Donde n es el orden de la reflexión, λ es la longitud de onda del haz incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar de la familia de planos (hkl) , y θ es el ángulo del haz incidente el cual es igual al ángulo del haz difractado con respecto al plano de red (hkl) . El valor $n\lambda$ expresa que la diferencia de caminos recorridos entre dos haces adyacentes y paralelos reflejados por una familia de planos hkl . No obstante, el factor n de esta diferencia se puede considerar como 1 si suponemos que la reflexión es llevada a cabo por **planos de reflexión** en lugar de planos de red. Para entender este concepto, abordemos un ejemplo: contemplemos la difracción de primer y segundo orden de un haz de longitud λ sobre los planos $\{111\}$ de un cristal con celda unidad cubica primitiva. Para estos casos tenemos que la ley de Bragg es:

$$1\lambda = 2d_{111} \text{Sen}(\theta_1)$$

$$2\lambda = 2d_{111} \text{Sen}(\theta_2)$$

Podemos expresar la reflexión de segundo orden como:

$$\lambda = 2 \frac{d_{111}}{2} \text{Sen}(\theta_2) = 2d_{222} \text{Sen}(\theta_2)$$

Es decir, podemos expresar la reflexión de segundo orden como la reflexión de primer orden de una familia de planos con la mitad de distancia interplanar $\{111\}$. Una familia de planos de tales características equivale a analizar una familia de planos de reflexión 222. Es importante destacar que esta familia de planos es imaginaria porque solo la mitad de ellos realmente pasa por los puntos de la red. Note que los planos de reflexión son descritos por los **índices de Laue** que, a diferencia de los índices de Miller, se escriben por convención sin paréntesis. Sin embargo, en la practica esta distinción entre índices normalmente se omiten. Lo anterior no debe causar confusiones salvo en casos específicos como los encontrados en celdas con átomos en sus centros.

18. La red reciproca

Los cristales, en general, están compuestos por un número incontable de puntos de red. Si analizáramos los cristales representando los planos de red como lo hicimos en la figura 17.2, imagine cuan laborioso sería la tarea de representar todos los planos existentes en un cristal.

La red reciproca es una abstracción geométrica que consiste en representar las familias de planos dentro de una red mediante puntos (puntos recíprocos), donde la posición de cada punto está definida mediante un vector (vector recíproco). Dicho de otra manera, una red reciproca es una red de puntos que representan diferentes familias de planos.

En este apartado introduciremos el concepto de red reciproca de forma sencilla, de manera que el lector comprenda la relación que existe entre las familias de planos, la ley de Bragg y la difracción de rayos X.

18.1 Definición de los vectores recíprocos

Para poder representar una familia de planos mediante un punto recíproco tenemos que contemplar dos factores inherentes a ésta: la dirección de sus planos y sus distancias interplanares. La posición de un punto recíproco dentro de una red reciproca debe ser tal que refleje estas dos propiedades.

Consideremos un ejemplo para entender mejor cómo se lleva a cabo la construcción de una red recíproca. Primeramente, consideremos dos familias de planos en una red 2D, denotadas como planos 1 y 2 en la figura 18.1 (a). Podemos representar la orientación de estas familias mediante dos flechas normales a los planos (figura 18.1 (b)). Es importante mencionar que el largo de las flechas en este caso ha sido elegido arbitrariamente por lo que no tiene ningún significado. Lo que corresponde ahora es definir una relación entre la longitud de las flechas y las distancias interplanares de las familias que representan. La lógica nos indicaría que esta relación fuera directamente proporcional, es decir, a mayor distancia interplanar mayor magnitud del vector recíproco. Sin embargo, por razones que explicaremos más adelante, esta relación se define como inversamente proporcional (en difracción de rayos X la longitud de este vector se define como λ/d , donde λ es la longitud de onda del haz difractado y d es la distancia interplanar de la familia de planos en cuestión). Esta reciprocidad de la distancia interplanar con la magnitud del vector, es lo que provoca que llamemos a los vectores como vectores recíprocos y a la red que construyen como red recíproca. En la figura 18.1 (c), se muestran los dos vectores recíprocos de las familias de planos 1 y 2. Note en la figura 18.1 (c) que, un vector recíproco define la posición de un punto recíproco y que, por convención se simboliza con un cuadrado. Un punto recíproco que representa a una familia de planos hkl se le denota como \mathbf{d}^*_{hkl} , y posee unidades recíprocas de Ångström (Å^{-1}).

Ya que hemos comprendido los principios de un punto recíproco, ahora resultará fácil extender nuestro conocimiento a una red cristalina 3D. Para ello, contemplemos por el momento los planos paralelos al eje y de un determinado cristal, es decir, planos con índices de Miller (abc), donde a y c son números enteros. Al contemplar diferentes familias de planos dentro de la red (figura 18.2 (a)), podemos ir construyendo una red recíproca de la red original (figuras 18.2 (b) y 18.2 (c)). Dos aspectos son importantes tener en claro para esta construcción:

1. Cada punto recíproco es identificado mediante un índice de la familia de planos que representa, no obstante, este mismo índice representa una coordenada dentro de la red recíproca. Esta en primera instancia, es la razón por la que los índices de Miller son inversamente proporcionales a las intercepciones con los ejes principales de la red.
2. Los puntos recíprocos de la red recíproca representan familias de planos reflejantes y no familia de planos de la red. Por ende, los índices de la figura 18.2(c) son índices de Laue (sin paréntesis) y no de Miller.

Es importante tener en claro que ciertos planos pueden pertenecer a más de una familia. Por ejemplo, en un cristal con celda BCC, los planos encontrados en la familia (100) pertenecen también a la familia de planos (200) .

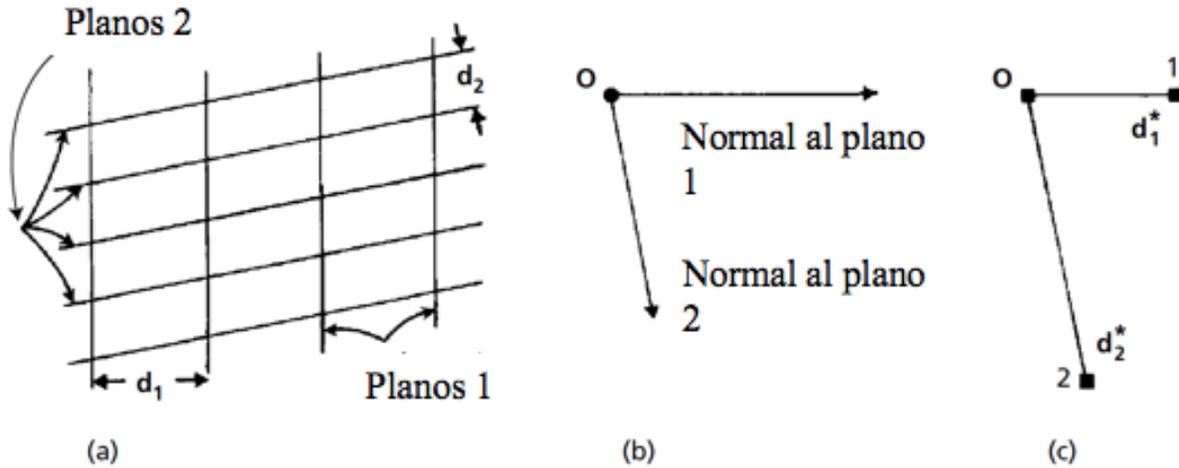


Figura 18.1. Representación de dos vectores de red recíproca. (a) familia de planos dentro de una red cristalina. (b) Flechas normales a las familias de planos de (a). (c) Definición de los vectores recíprocos.

Finalmente, cuando contemplamos las diferentes familias dentro de un cristal, somos capaces de definir una celda unidad recíproca como en la figura 18.3. En ella se encuentran definidos los vectores unitarios \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* de la red recíproca. Por lo tanto, cada punto de la red recíproca se puede definir como la combinación lineal de los tres vectores unitarios recíprocos, es decir:

$$\mathbf{d}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (18.1)$$

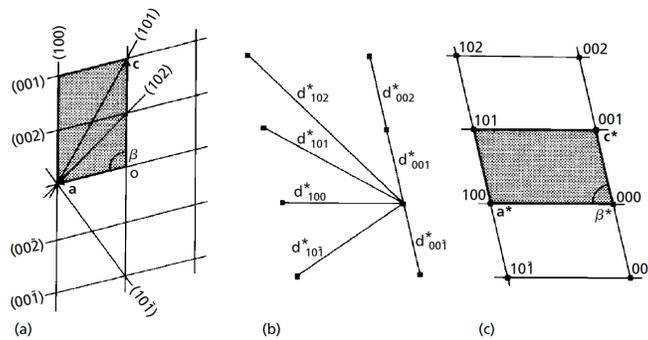


Figura 18.2. (a) familia de planos pertenecientes a una red 2D. (b) Definición de los vectores recíprocos. (c) Definición de celda recíproca.

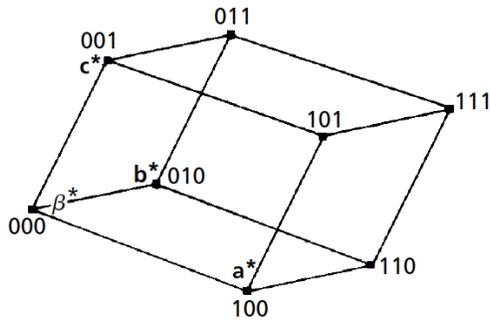


Figura 18.3. Celda unidad recíproca.

Para nuestros propósitos no es importante analizar las relaciones geométricas existentes entre los vectores recíprocos. El lector puede hacer uso de libros especializados en cristalografía para tal caso. Lo importante para nosotros es entender el concepto de red recíproca porque nos facilita la comprensión de los patrones de difracción obtenidos cuando un haz incide sobre un cristal. Hay que mencionar que la red recíproca no es exactamente una abstracción geométrica elegante o una forma formal de representar familias de planos, sino más bien, es una forma de analizar lo que podemos observar a simple vista. Por ejemplo, si observamos un patrón de difracción de rayos X proyectado sobre una pantalla notaremos que, el patrón se asemeja al mismo patrón de su red recíproca.

La relación entre un cristal y su patrón de difracción es formalmente expresada por lo que se conoce como transformada de Fourier. La transformada de Fourier es una operación que transforma una función que contiene variables de un tipo (en nuestro caso distancias interplanares) a otra función cuyas variables son recíprocas a las originales (en nuestro caso $\frac{1}{\text{distancia interplanar}}$). En este sentido los patrones de difracción pueden ser considerados como una representación visual de la transformada de Fourier de los objetos.

19. Difracción de rayos X: análisis de Laue y Bragg

Una de las técnicas más importantes para caracterizar cristales, sino que la más importante, es la difracción de rayos X.

Fueron Laue, Friedrich y Knipping quienes en 1912 descubrieron la difracción de rayos X en cristales, mientras que W. H. Bragg y W. L. Bragg desarrollaron la técnica en los años posteriores a la primera guerra mundial. Los Bragg tuvieron avances rápidos en el análisis de cristales debido a la simplicidad de los métodos que utilizaban. Ya hemos mencionado anteriormente que la ley de Bragg contempla un cristal como planos de átomos que se comportan como planos de “reflexión”. La difracción tiene una intensidad máxima cuando la diferencia de caminos entre ondas adyacentes “reflejadas” es igual a un número entero de la longitud de onda. Todo esto se plasma en la sencilla ecuación $n\lambda = 2d \text{ Sen}(\theta)$ que ya hemos mencionado anteriormente. A pesar de que la ley de Bragg es útil para fines prácticos, estas suposiciones son físicamente incorrectas dado que los rayos X no son reflejados por los átomos, sino más bien, esparcidos. Por otra parte, Laue considero que los cristales eran una red tridimensional de átomos y se comportaban como una red de difracción tridimensional, lo cual complicó sustancialmente sus cálculos.

A continuación, nos acercaremos al fenómeno de la difracción de rayos X bajo estas dos consideraciones, para después hablar sobre contribución de P. P. Ewald

19.1 El análisis de Laue de la Difracción de rayos X

Consideremos un cristal en el que el motivo está compuesto por un único átomo (cada átomo se considera como un centro de dispersión). El cristal es la construcción de filas de átomos, espaciados por una distancia a en el eje x , una distancia b en el eje y , y una distancia c en el eje z . Primero, analicemos el caso de la difracción constructiva únicamente en el eje x . El análisis implica considerar la diferencia de caminos entre ondas dispersadas por átomos adyacentes (figura 19.1) igual que en el caso de la ley de Bragg.

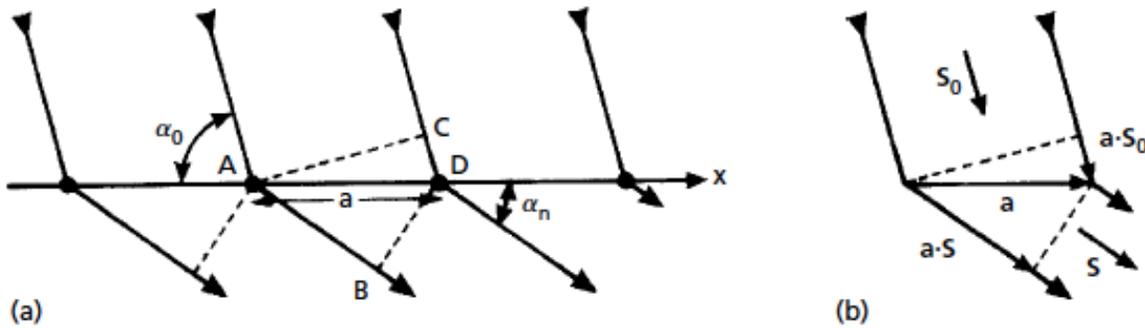


Figura 19.1. Difracción de rayos X según Laue

Para que exista una interferencia constructiva, la diferencia $(\overline{AB} - \overline{CD})$ (figura 19.1(a)) debe ser de un número entero de la longitud de onda λ , es decir:

$$(\overline{AB} - \overline{CD}) = a (\cos(\alpha_n) - \cos(\alpha_0)) = n_x \lambda$$

Donde α_n y α_0 son los ángulos del haz difractado e incidente respectivamente, mientras que n_x es un número entero que depende del orden de la difracción del haz. Esta ecuación puede ser rescrita en términos del producto escalar de los vectores \mathbf{s}_0 (vector unitario en la dirección del haz incidente), \mathbf{s} (vector unitario en la dirección del haz difractado) y \mathbf{a} (vector que define la dirección y la distancia entre un punto de red y el siguiente):

$$\mathbf{a} (\cos(\alpha_n) - \cos(\alpha_0)) = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \lambda n_x \quad (19.1)$$

De la figura 19.1(a), resaltemos un punto muy importante: recordemos que en la difracción de rayos X existe en realidad una reemisión de la radiación en todas direcciones por parte de los átomos que difractan. Por lo que, a pesar de que la figura 19.1(a) no lo muestre, el haz difractado puede producirse por encima de la fila de átomos, afuera del plano o adentro del plano de la hoja de papel. Por ende, existe una serie de haces difractados con el mismo ángulo α_n y mismo orden de difracción n_x , los cuales yacen en la superficie de un cono centrado en el átomo que los difracta. En la figura 19.2, se muestran tres conos (también llamados conos de Laue) con órdenes de

difracción n_x igual a 0, 1 y 2. El lector debe considerar que, a pesar de que solo se hayan representado 3 de ellos, existe un conjunto de conos cuyo ángulo varía entre 0° y 180° . El análisis de Laue es completado si consideramos ahora la difracción en los ejes y y z . Para la difracción en el eje y tenemos que:

$$\mathbf{b} (\cos(\beta_n) - \cos(\beta_0)) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \lambda n_y \quad (19.2)$$

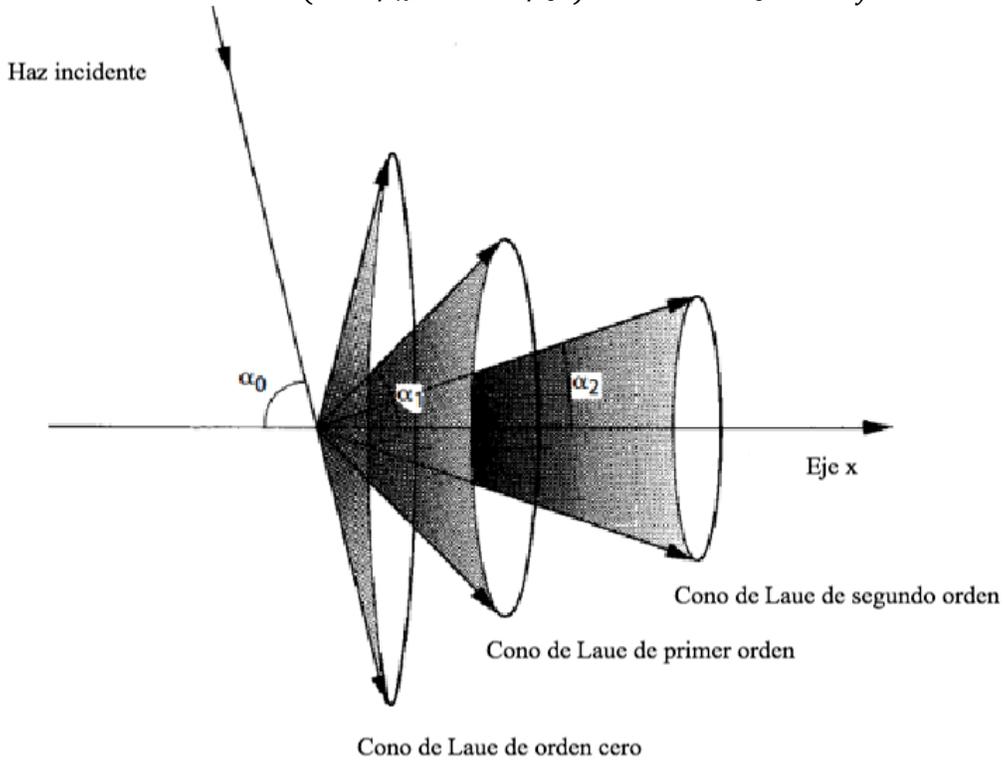


Figura 19.2. Tres conos de Laue representando los haces difractados de orden 0, 1 y 2.

Y para el eje z tenemos que:

$$\mathbf{c} (\cos(\gamma_n) - \cos(\gamma_0)) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \lambda n_z \quad (19.3)$$

En donde los ángulos β_n , β_0 , γ_n y γ_0 además de los vectores \mathbf{b} y \mathbf{c} son definidos de la misma forma en la que se realizó para el eje x .

En el análisis de Laue, para que exista interferencia constructiva por parte de las tres filas de átomos (x,y,z) , las tres ecuaciones de Laue deben ser satisfechas simultáneamente. Esto es equivalente a la condición geométrica de que los haces difractados ocurran únicamente en aquellas direcciones en las que los tres conos de Laue se intersecten. Cada haz difractado puede ser de distinto orden e identificado por n_x , n_y y n_z .

19.2 El análisis de Bragg sobre la Difracción de rayos X

Como ya hemos mencionado en repetidas ocasiones, W.L. Bragg consideró la difracción en términos de la reflexión por parte de familias de planos, llegando de esta forma a la simple relación de:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}(\theta)$$

Es evidente que la ley de Bragg contempla muchas menos variables que las que considera la interpretación de Laue para los tres ejes (x,y,z) de un cristal.

Para derivar la ley de Bragg empezamos por considerar el diagrama plasmado en la figura 19.3(a). La diferencia de caminos que existe entre ondas reflejadas es:

$$(\overline{AB} + \overline{BC}) = (d_{hkl}\text{Sin}(\theta) + d_{hkl}\text{Sin}(\theta)) = 2 d_{hkl}\text{Sen}(\theta)$$

Por ende, para que exista una interferencia completamente constructiva se debe cumplir que:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ Sen}(\theta)$$

Donde n es un número entero. No obstante, como lo explicamos anteriormente, el término n puede incorporarse dentro del término d_{hkl} de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2 \frac{d_{hkl}}{n} \text{ Sen}(\theta) = 2d_{nh \ nk \ nl} \text{ Sen}(\theta)$$

Donde nh , nk y nl son los índices de Laue de los planos de reflexión, con espacio interplanar de $\frac{d_{hkl}}{n}$.

En la figura 19.3(a) se muestra un caso particular de red rectangular en donde cada punto representa un solo átomo y, por lo tanto, las distancias \overline{AB} y \overline{BC} son iguales. Por otro lado, la figura 19.3(b) muestra un caso más general en donde la red no es rectangular y las distancias \overline{AB} y \overline{BC} no son iguales. A pesar de esto, la distancia $(\overline{AB} + \overline{BC})$ sigue siendo igual a $2d_{hkl} \text{ Sen}(\theta)$. Lo importante a resaltar aquí es que la posición de los átomos en el eje horizontal no es relevante para las condiciones de difracción, sino más bien, la posición en el eje vertical (distancia interplanar). Por último, es importante remarcar que la ley de Bragg contempla la interacción constructiva cuando el ángulo del haz incidente es igual al del haz “reflejado” (reflexión), ambos encontrándose en el mismo plano.

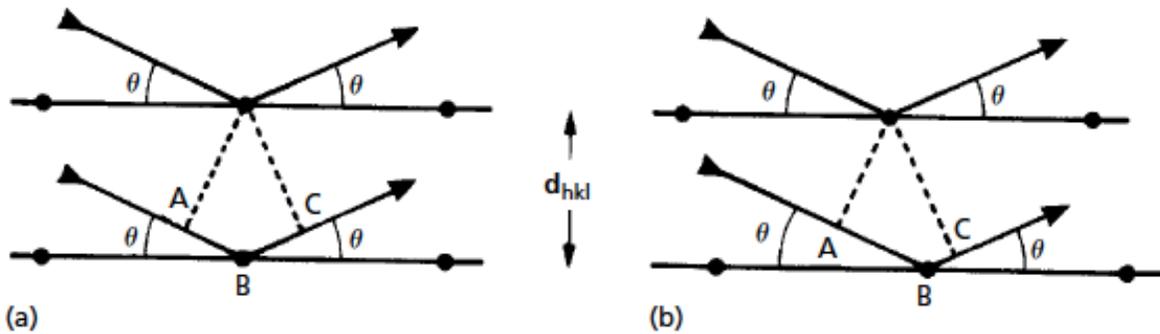


Figura 19.3. (a) Ley de Bragg para el caso en donde la red es rectangular y por lo tanto $AB=BC$. (b) Ley de Bragg para el caso general en donde la diferencia de caminos AB y BC no son iguales.

La ley de Bragg también puede ser expresada en notación vectorial al igual que las condiciones de Laue. Una vez más, consideremos los vectores unitarios \mathbf{s} y \mathbf{s}_0 en las direcciones del haz incidente y difractado (figura 19.4). El vector $(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)$ es paralelo al vector recíproco de los planos reflectantes \mathbf{d}^*_{hkl} . Comparando los módulos de los vectores $|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0| = 2\text{Sen}(\theta)$ y $|\mathbf{d}^*_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ tenemos que:

$$\frac{(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)}{\lambda} = \mathbf{d}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (19.4)$$

Esto quiere decir que la ley de Bragg se satisface cuando el vector $\frac{(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)}{\lambda}$ es igual al vector recíproco de los planos reflectantes \mathbf{d}^*_{hkl} .

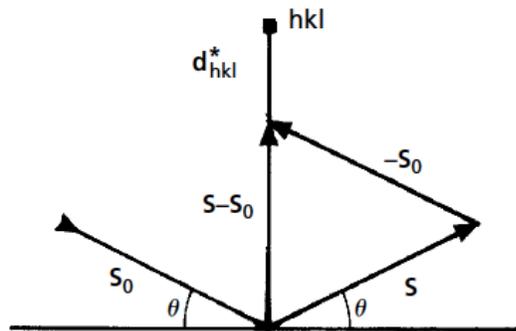


Figura 19.4. Definición de vectores unitarios para la difracción de rayos X según la ley de Bragg. \mathbf{s}_0 es el vector unitario que apunta en la difracción del haz incidente mientras que \mathbf{s} es el vector que apunta en la dirección del haz difractado.

19.3 Formulación de Ewald

La formulación de Ewald es un análisis geométrico de la ley de Bragg que incorpora la red recíproca y la “esfera de reflexión”. Esto es mejor entendido mediante un ejemplo. Consideremos un cristal que fue colocado de tal forma que una familia de planos reflectantes hkl difracta cuando

se le hace incidir un haz con longitud de onda λ . Sobre el centro del cristal hemos construido un círculo de radio $1/\lambda$ (figura 19.5). En él, hemos indicado el vector OB (vector que va desde el punto en donde el haz incidente intersecta el círculo (O) hasta el punto donde el haz difractado intersecta el círculo (B)) y el vector recíproco \mathbf{d}^*_{hkl} . Dado que la ley de Bragg se cumple, tenemos que:

$$|\overline{OC}| = \frac{1}{\lambda} \text{sen}(\theta) = \frac{1}{2} |\mathbf{d}^*_{hkl}| = \frac{1}{2d_{hkl}}$$

Donde θ es el ángulo al cual se produce la difracción. Y, por lo tanto:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta)$$

Así mismo dado que la ley de Bragg se cumple, si cambiamos el origen del vector \mathbf{d}^*_{hkl} del centro del círculo al punto O , podemos apreciar que:

$$|\mathbf{d}^*_{hkl}| = |\mathbf{OB}|$$

Esto equivale a decir que, para que la ley de Bragg se cumpla, es necesario que el punto recíproco de los planos reflectantes (hkl) intersecte el círculo de Ewald. Para el caso contrario no habrá difracción del haz incidente.

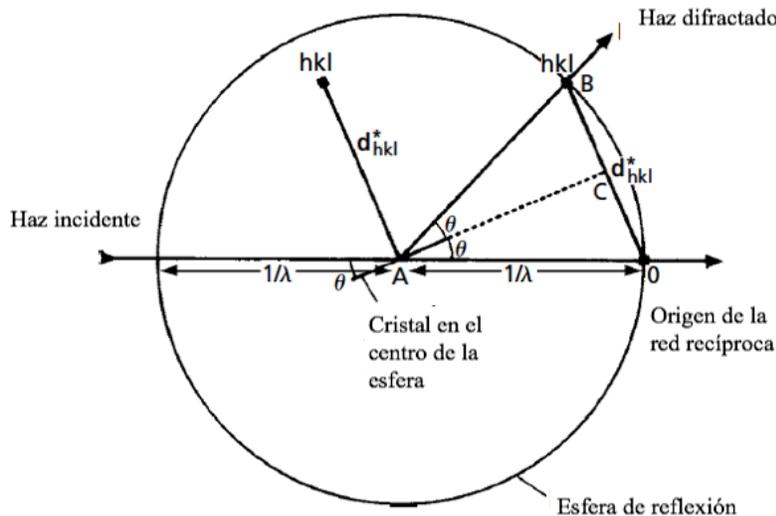


Figura 19.5. La esfera de reflexión de Ewald.

La figura 19.5 muestra la construcción de un solo punto de red recíproca, sin embargo, existen diferentes puntos recíprocos dentro de un mismo plano de red recíproca. El plano recíproco mostrado en la figura 19.6 es perpendicular al eje \mathbf{b}^* y por lo tanto los índices de sus familias son de la forma $h0l$. Note que el origen de la red recíproca no está en el centro del círculo de Ewald,

sino más bien, en el punto O donde el haz incidente intersecta la circunferencia. En este caso (figura 19.6), el único punto que intersecta la circunferencia es el 201 y por lo tanto, la única familia que difracta es la 201. Este haz difractado parte desde el cristal hacia el punto en donde el círculo es intersectado.

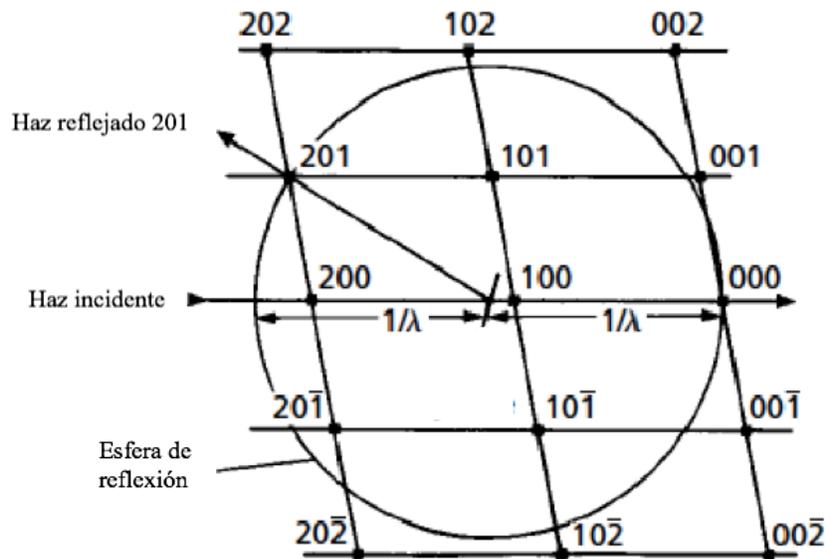


Figura 19.6. Construcción de la esfera de Ewald para la familia de planos reflectantes $h0l$.

Claramente si hiciéramos la esfera un poco más grande (es decir cambiáramos la longitud de onda por una más pequeña) no habría ningún punto de red recíproca que intersectara la esfera. A medida que hacemos la longitud de onda aun más pequeña, diferentes familias de planos empiezan a difractar (figura 19.7). Está es la idea básica de los experimentos que originalmente Laue planteo. Laue utilizaba radiación X blanca (radiación que contenía un rango de longitudes de onda) lo que representaba analizar una serie de círculos de diferentes radios. En este caso, cualquier familia de planos cuyo punto recíproco toque alguna de las diferentes circunferencias, difractará.

La mayoría de las técnicas empleadas actualmente, utilizan radiación monocromática. Cuando se desea obtener más picos de difracción, es común rotar el cristal con la finalidad de que más puntos de la red recíproca intersecten la esfera de Edwald. Todos los puntos que se encuentren en una esfera de radio $2/\lambda$ potencialmente podrán difractar la esfera de Edwald. A esta esfera se le llama esfera limitante.

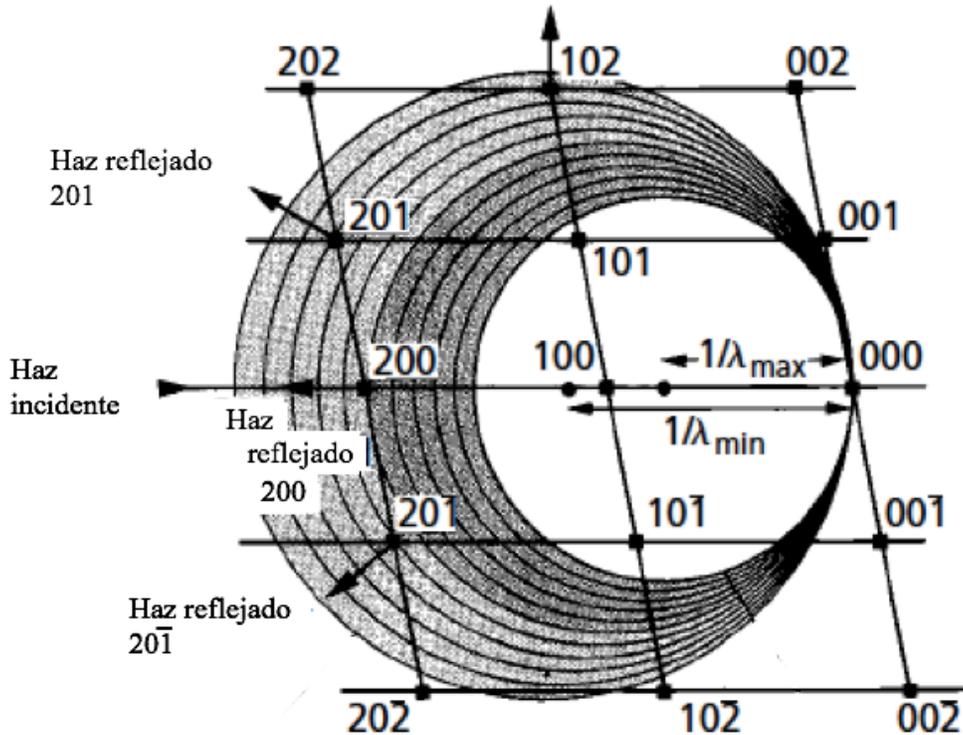


Figura 19.7. Experimento de Laue. Creación de diferentes esferas de Ewald mediante el uso de diferentes longitudes onda.

20. Difracción de rayos X: intensidad y ensanchamiento de los picos.

En el capítulo anterior analizamos la difracción de rayos X de una forma práctica y sencilla. Consideramos únicamente el caso en donde el motivo de la red estaba constituido por un solo átomo y que éste era el causante de la difracción. Como ya hemos mencionado la difracción de rayos X es en realidad un fenómeno de “dispersión” (esparcimiento) de la radiación. La mayoría de la radiación es esparcida por parte de los electrones dentro de los átomos.

Ahora en esta sección deberemos considerar la dispersión de la radiación debido a todos los electrones de un átomo para todos los átomos dentro del cristal. Empezaremos por considerar la amplitud de la onda dispersada por un solo electrón y su variación con el ángulo. Después consideraremos la amplitud de la onda dispersada por todos los electrones dentro de un átomo. La amplitud final dependerá de las diferencias de fases existentes entre las ondas dispersadas por cada uno de los electrones. Este resultado es expresado por un sencillo número, el factor de dispersión atómico:

$$\text{factor de dispersión atómico } (f): \frac{\text{amplitud de la onda esparcida por un átomo}}{\text{amplitud de la onda esparcida por un electrón}}$$

A un ángulo cero de dispersión, todas las ondas dispersadas están en fase y su interferencia es completamente constructiva. Por lo tanto, la amplitud final del haz dispersado es la simple suma

de todas las contribuciones de los Z electrones del átomo, es decir $f=Z$. A medida que el ángulo incrementa, f disminuye porque la interferencia destructiva es más significativa. El ejemplo de la figura 20.1, muestra la relación del factor de dispersión f y el ángulo de dispersión (expresado en términos de $\text{sen}(\theta)/\lambda$) para diferentes átomos con 10 electrones cada uno. Como hemos mencionado, cuando el ángulo de dispersión es cero ($\text{sen}(\theta)/\lambda=0$), el factor de dispersión es igual al número de electrones, por lo tanto, para este caso $f=10$. La tasa con la que f disminuye al aumentar el ángulo de dispersión dependerá del tamaño del átomo. Cuanto más pequeño es el átomo, las diferencias de caminos entre ondas dispersadas serán menores.

La amplitud dispersada por una celda unitaria se determina sumando todas amplitudes dispersadas f de todos los átomos dentro de una celda unidad. De nuevo la suma debe de contemplar la diferencia de caminos entre las ondas dispersadas y esto se expresa por el factor de estructura F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \frac{\text{amplitud esparcida por la celda unidad}}{\text{amplitud esparcida por un electrón}}$$

F_{hkl} es un número complejo que además de expresar la amplitud del haz dispersado, también expresa la fase.

Analizar la estructura de un cristal consta de determinar la forma y tamaño de la celda unidad mediante la geometría del patrón de difracción y de determinar la distribución de los átomos dentro de la celda mediante la intensidad del haz difractado. Este último proceso resulta complicado dado que los detectores de radiación miden intensidad. Dado que la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud, y todo número complejo al cuadrado es siempre real, la información de la parte compleja de F_{hkl} se pierde. Uno de los principales problemas en determinar la estructura de cristal es tratar de recuperar esa información, no obstante, tal tema queda fuera de los propósitos de la presente tesis. Lo importante recalcar aquí es que F_{hkl} expresa el grado de interferencia destructiva que existe tomando en cuenta todos los átomos de una celda unidad.

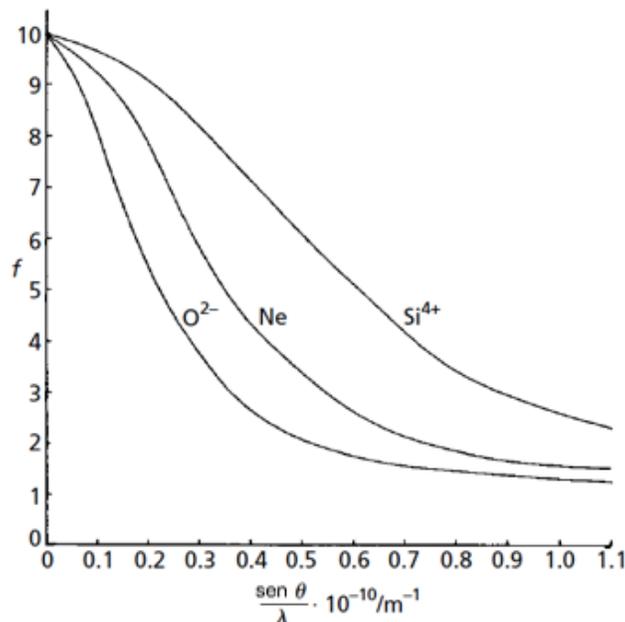


Figura 20.1. Variación del factor de dispersión f con el ángulo de dispersión (expresado como $\text{sen } \theta / \lambda$).

20.1 Intensidad de los haces difractados

Contemplemos un cristal con celda unidad cubica primitiva cuyo motivo está compuesto por solo un átomo. Cada átomo dentro de la red tiene un factor de dispersión atómico f_0 (el subíndice 0 indica que el átomo se encuentra sobre el punto de red). Consideremos que un haz de rayos X incide sobre el cristal a un ángulo θ , de tal forma que una familia de planos hkl difracte (figura 20.2(a)). Esta familia posee una distancia interplanar d_{hkl} que permite que la interferencia entre ondas dispersadas sea completamente constructiva. Debido a esto y a que tenemos un total de un átomo por celda unidad, el factor de estructura F_{hkl} será igual al factor de dispersión atómico f_0 .

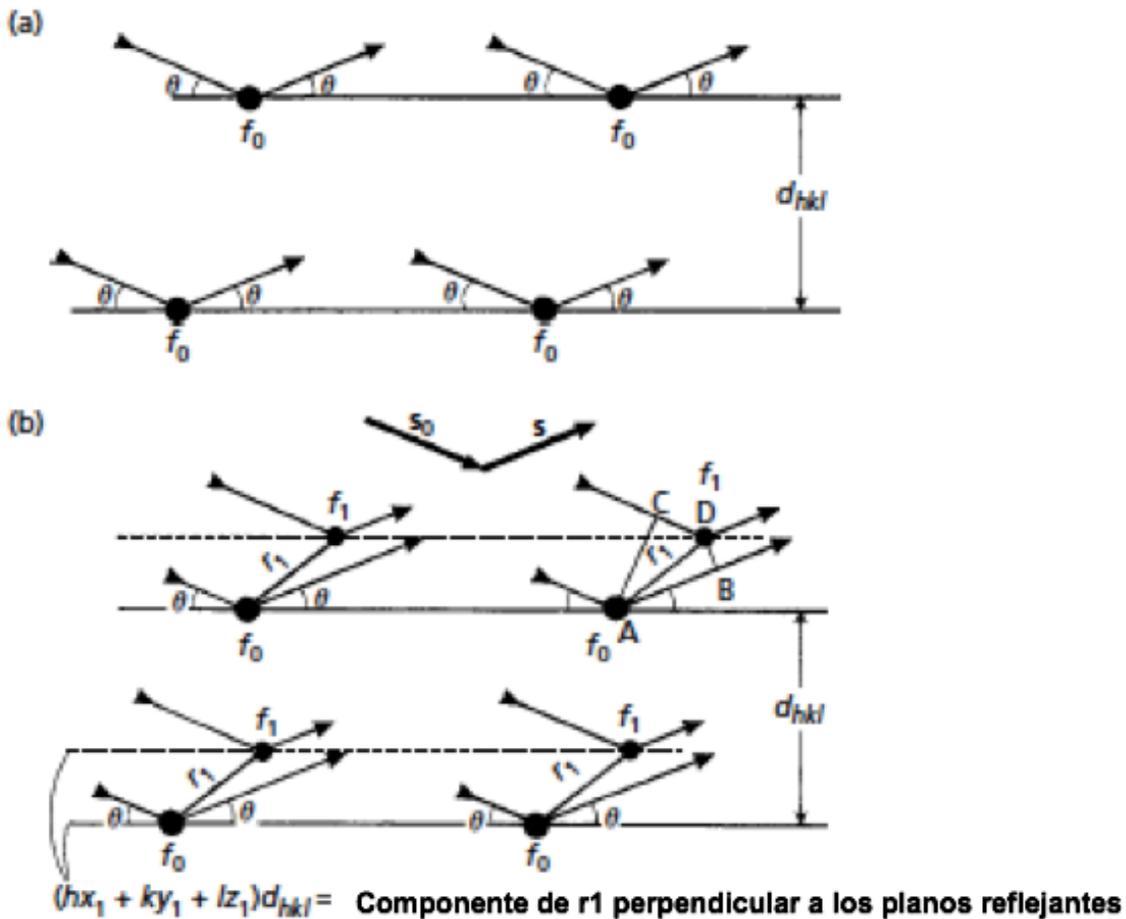


Figura 20.2. (a) Familia de planos hkl con un átomo asociado a cada punto de red y factor de dispersión atómico f_0 . (b) Familia de planos hkl cuyo motivo está compuesto por dos átomos, uno en el origen del punto de red y otro a una distancia $|r_1|$. Sus factores de dispersión atómica son f_0 y f_1 respectivamente.

Ahora consideremos el caso en donde el motivo consta de dos átomos, uno en el origen del punto de red con un factor de esparcimiento f_0 y otro con un factor de esparcimiento f_1 a una distancia del origen definida por el vector r_1 (figura 20.2(b)). El vector r_1 puede ser expresado en términos fraccionarios de los vectores unitarios $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ de la celda unidad. De esta manera definimos r_1 como:

$$\mathbf{r}_1 = x_1 \mathbf{a} + y_1 \mathbf{b} + z_1 \mathbf{c}$$

Donde x_1, y_1 y z_1 son números fraccionarios.

La diferencia de caminos de las ondas dispersadas (**P.D.**) por los dos átomos será igual a:

$$P.D. = \overline{AB} - \overline{CD} = \mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$$

Donde \mathbf{s} y \mathbf{s}_0 han sido definidos de forma similar a los capítulos anteriores. No obstante, $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$ lo podemos expresar de la siguiente manera:

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \lambda \mathbf{d}^*_{hkl} = \lambda (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$$

Y por lo tanto, la diferencia de caminos se puede expresar como:

$$P.D. = (x_1 \mathbf{a} + y_1 \mathbf{b} + z_1 \mathbf{c}) \cdot \lambda (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$$

Dado que los vectores $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ son paralelos con sus respectivos vectores recíprocos $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$, tenemos entonces que $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1$, $\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1$, $\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$. Además, debido a la ortogonalidad tenemos que $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0$, $\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = 0$, etc. Por lo tanto, simplificando la ecuación anterior tenemos que:

$$P.D. = \lambda (hx_1 + ky_1 + lz_1) \quad (20.1)$$

Obviamente esta ecuación determina la interferencia constructiva o destructiva que existirá para el caso que hemos planteado. Para el caso en donde $(hx_1 + ky_1 + lz_1) = 0$ la interferencia será completamente constructiva. Por otro lado, cuando $\lambda (hx_1 + ky_1 + lz_1) = 0.5$ la interferencia será completamente destructiva para el caso en que $f_0 = f_1$.

Para analizar la contribución que estos dos o más átomos en la intensidad del haz dispersado hacemos uso de un diagrama de fase. En este diagrama utilizamos un vector por cada átomo dentro del motivo, en donde el módulo es proporcional al factor de dispersión atómico y el ángulo ϕ representa la diferencia de ángulo de fase que existe entre los átomos. Para el caso de la figura 20.2(b) esta diferencia se expresa como:

$$\phi_1 = \frac{2\pi}{\lambda} P.D. = (hx_1 + ky_1 + lz_1)$$

Al construir el diagrama de fase como en la figura 20.3(a) obtenemos como resultado el factor de estructura F_{hkl} para estos dos átomos. El análisis puede ser ampliado a cualquier cantidad de átomos dentro de un motivo. El resultado es ejemplificado en la figura 20.3(b), donde es importante notar que ϕ_1, ϕ_2 , etc. son medidos con respecto al origen y no con respecto a otro vector.

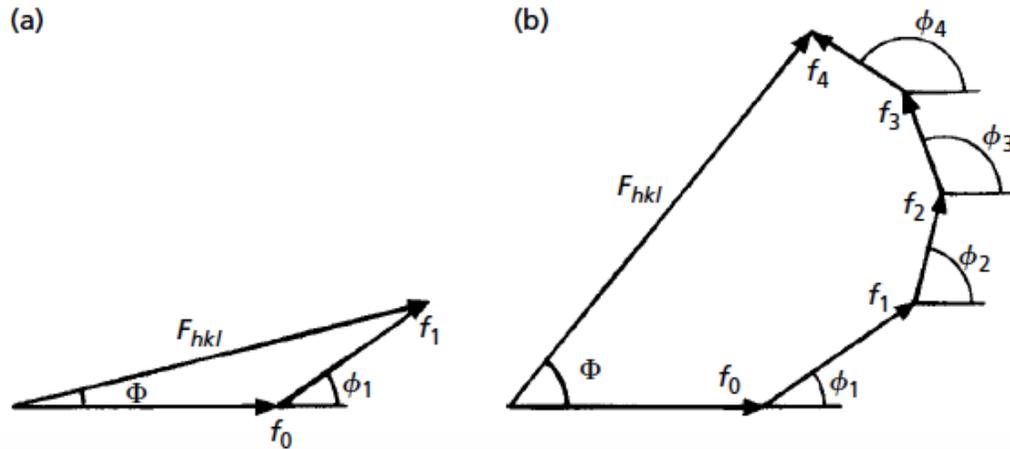


Figura 20.3. Construcción de diagrama de fase para obtener F_{hkl} para (a) dos átomos dentro de un motivo y (b) 4 átomos dentro de un motivo.

La longitud de F_{hkl} representa la amplitud total de los haces reflejados y el ángulo Φ es el ángulo de fase resultante.

A pesar de que el concepto de diagrama de fase es didáctico, no siempre es práctico usarlo. En general utilizamos en su lugar un diagrama de Argand en el que F_{hkl} es expresado como un número complejo de la siguiente manera:

$$F_{hkl} = \sum_{n=0}^{n=N} f_n \exp(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)) \quad (20.2)$$

Donde f_n es el factor de esparcimiento y $2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$ es el ángulo de fase ϕ_n del átomo n en el motivo con coordenadas (x_n, y_n, z_n) .

La intensidad I_{hkl} del haz difractado es proporcional al cuadrado de la amplitud. Por lo tanto, la intensidad es proporcional a F_{hkl} multiplicado por su conjugado complejo F_{hkl}^* .

20.2 Ensanchamiento de los picos

Hasta ahora hemos visto la difracción de rayos X como un fenómeno idealizado en donde los rayos incidentes y reflejados son perfectamente paralelos, estrechos y en donde las reflexiones ocurren a un solo ángulo. Es evidente que la realidad no es tan perfecta, los haces no son finitos y no son perfectamente paralelos. Estos factores instrumentales provocan un ensanchamiento de los picos en un difractograma. Sin embargo, las influencias de estos factores no son tan significativas en comparación al tamaño, las imperfecciones y el estrés del cristal. Podemos obtener información acerca de estos factores analizando el ensanchamiento de los picos en un difractograma, y es precisamente esto, la razón del presente apartado.

20.2.1 La ecuación de Scherrer

El ensanchamiento de los picos en la difracción de la luz está relacionado con el tamaño y el número de rendijas que difractan. Las mismas consideraciones pueden ser aplicadas al fenómeno de difracción de rayos X en cristales. Sin embargo, esto nos obligará a considerar la red recíproca ya no como una red de puntos sino como una **red de nodos recíprocos**. Los nodos tienen una forma y tamaño que es determinado por el tamaño y la forma del cristal.

Empecemos entonces por analizar el fenómeno de ensanchamiento considerando un cristal de dimensión t (figura 20.4(a)), perpendicular a los planos reflejantes con distancia interplanar d_{hkl} . Considerando que el cristal tiene m planos entonces $md_{hkl}=t$. Si un haz rayos X incide con un ángulo θ de tal forma que exista una reflexión de primer grado por los planos hkl , entonces la diferencia de caminos entre dos haces adyacentes (por ejemplo: los haces que inciden en el plano 0 y 1 respectivamente) será $\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}(\theta)$ (figura 20.4(a)). Así mismo la diferencia de caminos para dos haces separados por una distancia $2d_{hkl}$ (por ejemplo: los haces que inciden en los planos 0 y 2 respectivamente) será $2\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}(\theta)$, y así sucesivamente para otras distancias.

Ahora consideremos un haz incidente y reflejado que se transmiten con un ángulo de desviación de $\delta\theta$ sobre el ángulo θ de Bragg (figura 20.4(b)). Para este ángulo de difracción $(\theta + \delta\theta)$, la diferencia de caminos entre haces adyacentes $n\lambda$ cambia por una pequeña cantidad. Por ello, la interferencia entre estos haces seguirá siendo constructiva, pero de menor amplitud que la obtenida para el ángulo θ . A medida que tomemos en cuenta planos más separados la diferencia de caminos aumentará, y por ende, también lo hará la interferencia destructiva.

Consideremos la interferencia entre dos haces difractados por dos planos, el primero ubicado en la superficie y el segundo ubicado en medio del cristal a una distancia $\frac{md_{hkl}}{2}$. La condición para que exista una interferencia constructiva al exacto ángulo de Bragg (figura 20.4(a)) será que $(m/2)\lambda = (m/2) 2d_{hkl} \text{Sen}(\theta)$. Mientras que la condición para que exista una interferencia completamente destructiva a un ángulo $(\theta + \delta\theta)$ será que $(m/2)\lambda + \lambda/2 = (m/2) 2d_{hkl} \text{Sen}(\theta + \delta\theta)$. Esta condición también es la misma para los siguientes pares de planos: 1 y $(m/2)+1$, 2 y $(m/2)+2$, 3 y $(m/2)+3$, etc. Por ende, esta ecuación nos da la condición para la interferencia destructiva en todo el cristal considerando un ángulo $(\theta + \delta\theta)$. Expandiendo el término seno y haciendo las aproximaciones $\text{sen}(\delta\theta) \approx \delta\theta$ y $\text{cos}(\delta\theta) \approx 1$ tenemos que:

$$\left(\frac{m}{2}\right)\lambda + \frac{\lambda}{2} = \left(\frac{m}{2}\right) 2d_{hkl} \text{Sen}(\theta) + \left(\frac{m}{2}\right) 2d_{hkl} \text{cos}(\theta) \delta\theta$$

Cancelando los términos $(m/2)\lambda$ y $\left(\frac{m}{2}\right) 2d_{hkl} \text{Sen}(\theta)$ y sustituyendo $md_{hkl}=t$, tenemos que:

$$2\delta\theta = \frac{\lambda}{t \text{cos}(\theta)} = \frac{2d \text{sen}(\theta)}{t \text{cos}(\theta)} = \frac{2 \tan(\theta)}{m}$$

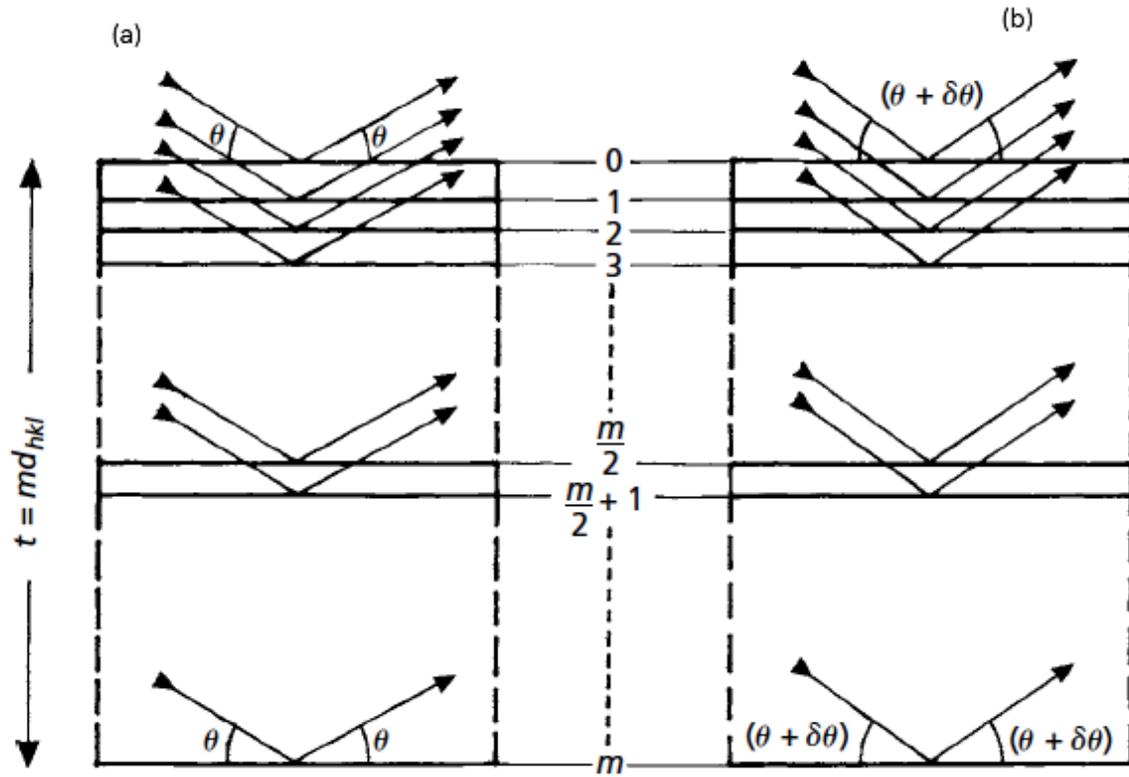


Figura 20.4. (a) Construcción idealizada de la difracción de rayos X. (b) Construcción de la difracción de rayos X contemplando una desviación $\delta\theta$.

Esta es la base de la ecuación de Scherrer que relaciona el ancho del pico con el tamaño t del cristal. El ancho del pico es usualmente expresado en términos del ancho del pico a la mitad de su intensidad (β). β es aproximadamente igual a $2\delta\theta$, y por lo tanto:

$$\beta = \frac{\lambda}{t \cos(\theta)} = \frac{2 \tan(\theta)}{m} \quad (20.3)$$

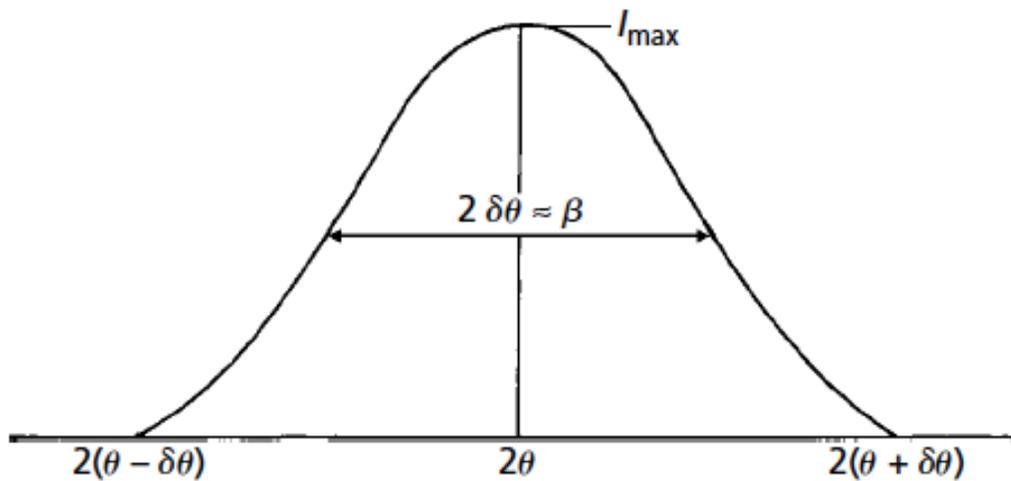


Figura 20.5. Ensanchamiento del pico de difracción. La difracción para una familia de planos hkl ocurre para un rango de valores θ debido a la existencia de un nodo de red en la esfera de reflexión de Edwald.

El ensanchamiento del pico puede ser representado en la esfera de reflexión de Edwald mediante la extensión de los puntos recíprocos hacia zonas recíprocas de tamaño finito (en algunos libros denominados como nodos recíprocos). La figura 20.5 muestra el ensanchamiento del haz difractado en un rango de $2\beta \approx 4\delta\theta$. Como lo hemos mencionado, esto representa la extensión del punto recíproco hacia un nodo de tamaño finito. Como vemos en la figura 20.6, solo cierta parte del nodo intersecta la esfera de reflexión de Edwald. En orden de conseguir difracción a los diferentes ángulos del nodo, podemos rotar el cristal sobre el centro de la esfera de Edwald. Consideremos $\delta(d^*_{hkl})$ como la extensión del punto recíproco con respecto a su posición inicial. Ya que:

$$|d^*_{hkl}| = d^*_{hkl} = \frac{2 \operatorname{sen}(\theta)}{\lambda}$$

Entonces, tenemos que:

$$\delta(d^*_{hkl}) = \delta\left(\frac{2 \operatorname{sen}(\theta)}{\lambda}\right) = \frac{2 \cos(\theta)}{\lambda} \delta\theta$$

sustituyendo $\delta\theta$ de la anterior ecuación tenemos que:

$$\delta(d^*_{hkl}) = \frac{2 \cos(\theta)}{\lambda} \frac{\lambda}{2t \cos(\theta)} = \frac{1}{t}$$

Esto quiere decir que la extensión del nodo es simplemente el recíproco de la dimensión del cristal en la dirección perpendicular a los planos hkl. Por lo tanto, la forma del nodo está relacionada con la forma del cristal.

Para utilizar la ecuación de Scherrer en materiales policristalinos es necesario utilizar un factor de corrección k . La ecuación de Scherrer queda entonces como:

$$\beta = \frac{k\lambda}{t \cos(\theta)} = \frac{k \lambda \sec(\theta)}{t} \quad (20.4)$$

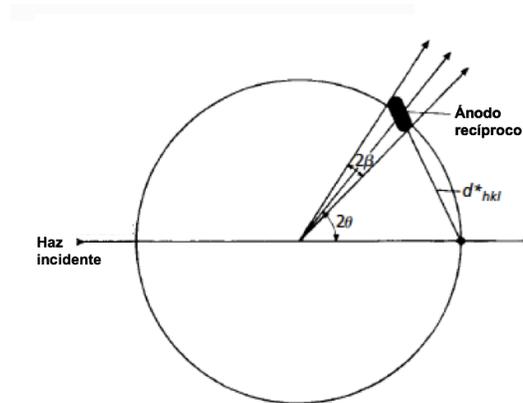


Figura 20.6. Construcción de la esfera de reflexión de Edwald. El punto de red recíproca se convierte en un nodo de red recíproca si consideramos la desviación del haz incidente y difractado por parte de la muestra cristalina.

20.2.2 La integral de la intensidad

En este apartado veremos el efecto que tiene el espesor del cristal en la intensidad mediante un breve ejemplo. Supongamos que tenemos un cristal de espesor t en donde hay n celdas unitarias. Cada una de estas celdas contribuye con una amplitud esparcida $|F_{hkl}|$. La amplitud total máxima esparcida será entonces $n|F_{hkl}|$ y la intensidad máxima será proporcional a $n^2|F_{hkl}|^2$. Ahora dividamos el cristal en dos partes iguales cada uno de ellos con espesor $t/2$. Los picos difractados por cada uno de los cristales serán dos veces más anchos que el ancho de pico correspondiente al monocristal. La amplitud total esparcida en este caso será $(n/2)|F_{hkl}|$ y la intensidad proporcional a $(n^2/4)|F_{hkl}|^2$. Juntando los dos cristales, la intensidad máxima será la mitad de la intensidad correspondiente para el monocristal, es decir $(n^2/2)|F_{hkl}|^2$. Por su parte el ancho será el doble de lo correspondiente para el monocristal. A pesar de los cambios en la intensidad y el ancho de los picos a medida que dividimos el cristal, el área debajo del pico de difracción permanece invariante, independientemente del tamaño del cristal (de aquí la importancia de su medición). Esta medida comúnmente conocida como intensidad integrada, no es una medida de la intensidad, sino más bien una medida de la energía total de la difracción. La intensidad integrada es una medida de $|F_{hkl}|$ y del volumen del cristal (salvo algunas excepciones en donde las interacciones dinámicas necesitan ser tomadas en cuenta).

20.2.3 Tamaño del cristal y dislocaciones

Generalmente los cristales no son perfectamente continuos, sino más bien están separados por bloques que varían ligeramente de orientación (figura 20.7). Estas propiedades de los cristales fueron deducida debido a la diferencia que existía entre las intensidades de los picos obtenidos mediante difracción de rayos X y las intensidades calculadas teóricamente. Actualmente es posible verificar mediante microscopía electrónica de transmisión el hecho de que los cristales tienen dislocaciones. No obstante, la relación que tienen las dislocaciones y el ensanchamiento de los picos aún no es clara en la actualidad.

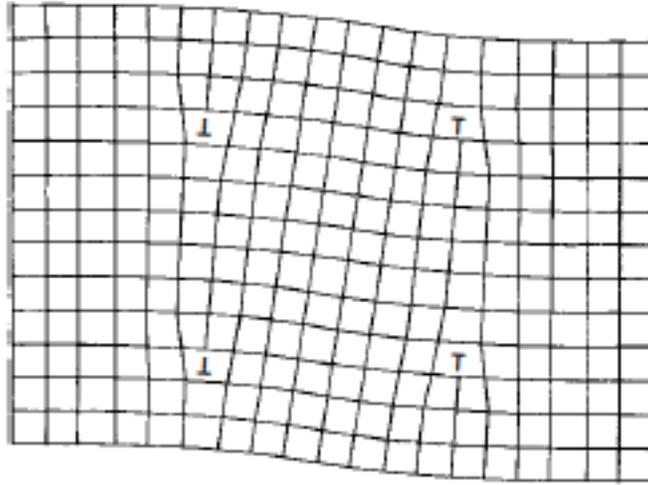


Figura 20.7. Consideración de las dislocaciones en un material cristalino.

21. Difracción de rayos X en materiales policristalinos

Las diferentes técnicas de difracción de rayos X en cristales pueden clasificarse en dos grandes grupos dependiendo de la forma en que la ley de Bragg se satisfaga. Ya que la distancia interplanar de una familia de planos hkl se mantiene fija, existen dos variables en la ley de Bragg: θ y λ . Por lo tanto, la difracción por parte de diferentes familias de planos se consigue comúnmente variando λ y manteniendo θ constante, o viceversa.

La técnica de difracción utilizada depende de las características de los materiales que se analicen y por supuesto de los objetivos que se persigan.

En el caso de la difracción de rayos X de materiales policristalinos o difracción de rayos X de polvos, las técnicas utilizadas implican normalmente la variación de θ manteniendo λ fijo. La variación de θ se logra gracias a la orientación aleatoria (mayor o menor) de los cristales de tal manera que existen ciertos planos hkl al correcto ángulo de Bragg. Los planos hkl con una misma distancia interplanar d_{hkl} difractan al mismo ángulo 2θ . Cada uno de los haces difractados yacerá en un cono de semi-ángulo 2θ con respecto al haz incidente.

Cuando los cristales están orientados aleatoriamente, la intensidad difractada en el cono será uniforme y por lo tanto solo parte del cono necesita ser registrado. Si la aleatoriedad disminuye, es decir, existe una orientación preferencial de los cristales, la intensidad difractada en el cono no será uniforme y todo el cono, o gran parte de él, deberá ser analizado.

La difracción de rayos X de polvos es ampliamente utilizada para determinar las fases cristalinas y su estructura.

21.1 Bases geométricas de DRX en polvos

Sea cualquier par de puntos S y D sobre una circunferencia (figura 21.1 (a)), el ángulo x es constante independientemente de la posición de los puntos P. Esta proposición demostrada por Euclides nos permite analizar la geometría de una cámara de difracción de rayos X. Para ello consideremos que existe una fuente de rayos X y un detector en los puntos S y D de la circunferencia (figura 21.1 (b)). Sobre los puntos P se encuentra una muestra policristalina delgada que yace sobre la circunferencia o **circulo de enfoque**. Para que los haces incidentes provenientes de la fuente incidan únicamente sobre la muestra se ha colocado una rejilla que limita la divergencia. Cuando los planos hkl se encuentran orientados adecuadamente, los haces difractados convergen en el punto D y el ángulo x pasa a ser descrito por el ángulo $(180^\circ - 2\theta)$ (figura 21.1(b)). Para conseguir que diferentes familias de planos difracten los podemos lograr de dos maneras. La primera es cambiar el ángulo θ del detector y la fuente a la misma velocidad, pero en sentido contrario. La segunda es mantener la fuente fija, moviendo el detector dos veces la velocidad a la que se mueve el espécimen. Con la información que obtenemos por DRX podemos construir una gráfica de intensidad del haz difractado vs. ángulo 2θ al cual se produce la difracción. Esta gráfica o **patrón de difracción** sirve como una “huella dactilar” que nos permite identificar el material en cuestión.

A pesar de que el teorema de Euclides es correcto, los planos que difractan no son siempre tangentes a la circunferencia y por lo tanto no siempre convergen en D.

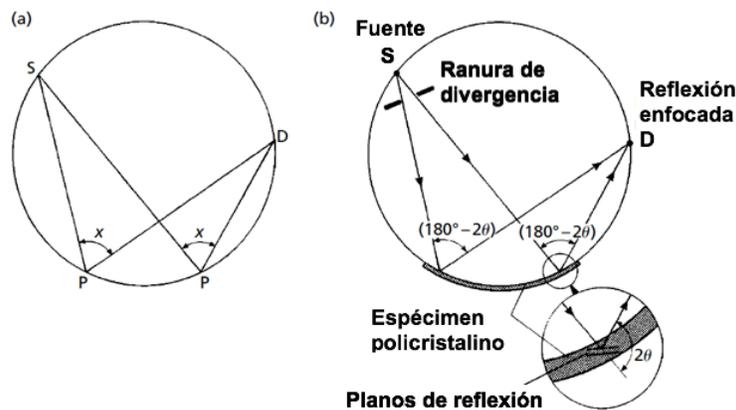


Figura 21.1. (a) Teorema de Euclides (b) Bases geométricas de una cámara de difracción de rayos X en configuración Bragg-Brentano.

Sin embargo, esta diferencia solo es significativa cuando el ángulo θ es bajo y cuando la profundidad de la muestra que interfiere en la difracción es ancha. Moldear el material podría ser una opción para acomodar el cristal sobre el círculo de enfoque y resolver el problema de divergencia. Sin embargo, como se puede observar en las figura 21.2(a) y (b), el radio del círculo de enfoque cambia a medida que el ángulo θ también lo hace. Esta geometría se le denomina

Bragg-Brentano y, aunque existen otros dos tipos de geometrías clásicas para la difracción de polvos estos no entran en los propósitos de la presente tesis.

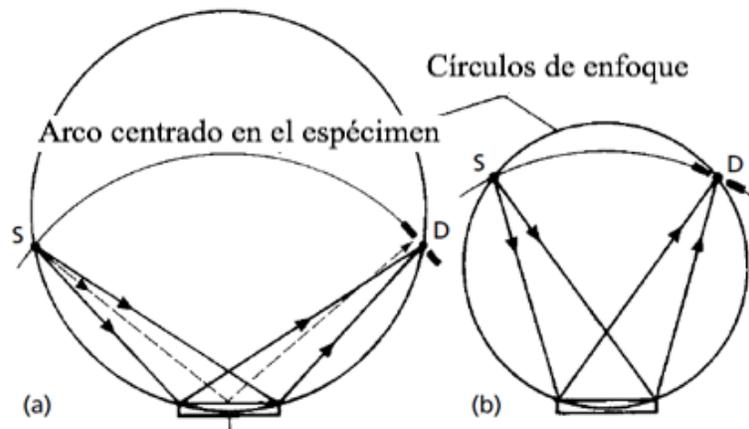


Figura 21.2. Cambio del círculo de enfoque con respecto al ángulo θ .

21.1.1 Identificación de fases

Las intensidades de los picos difractados y las distancias interplanares de las familias que difractan sirven como huella digital de los especímenes cuyos cristales se encuentren orientados aleatoriamente. Cuando las fases de un material son desconocidas, la huella digital del espécimen es comparada con otras dentro de los archivos de difracción de rayos X de polvos (X-ray Powder Diffraction File o PDF por sus siglas en inglés). Este banco de información es administrado por el Centro Internacional para los Datos de Difracción (International Centre for Diffraction Data en inglés). La información incluida dentro del PDF para cada fase es: número de archivo, fórmula química, nombre, condiciones experimentales, datos físicos y ópticos (cuando son conocidos), referencias, las distancias interplanares, los índices de Laue y sus intensidades relativas (ordenados de mayor a menor distancia interplanar), y finalmente se agrega una “marca de calidad” que indica la confiabilidad de la información o si ésta ha sido calculada en vez de observada experimentalmente.

Debido a que existen miles de archivos PDF, la comparación entre “huellas digitales” se vuelve una tarea larga sin el uso de ciertas estrategias. Una de ellas se basa en los procedimientos desarrollados por J. D. Hanawalt. Hanawalt agrupó las fases en 40 grupos de acuerdo con la distancia interplanar de su pico más intenso. Dentro de cada grupo se enlista de manera decreciente las distancias interplanares de los segundos picos más intensos, y así sucesivamente con los terceros, cuartos, quintos, etc. El difractograma de un determinado material es analizado con base a las intensidades decrecientes de sus picos, agrupados en la forma en que Hanawalt lo hizo. Este procedimiento se agiliza haciendo uso de las computadoras. Sin embargo, en la práctica el procedimiento puede no ser tan sencillo como lo descrito anteriormente. En primer lugar, puede ocurrir que sustancias con composiciones químicas similares, den origen a patrones de difracción muy parecidos. En segundo lugar, los cristales de los especímenes pueden no estar orientados aleatoriamente y por ende las intensidades relativas de los picos pueden cambiar significativamente. En tercer lugar, la complejidad del análisis puede aumentar radicalmente cuando tratamos de identificar una muestra que posee diferentes fases. Esto no solo implica

problemas en la identificación del pico más intenso para cada una de las fases, sino que también implica una superposición de los picos.

Estos problemas son parcialmente superados por una serie de reglas utilizadas dependiendo del programa de computo utilizado.

21.1.2 Medición del tamaño de cristal

Como vimos en la sección 20.2, el tamaño de cristal se determina mediante la medición de la línea de ensanchamiento en la ecuación de Scherrer β y la estimación del adecuado factor de corrección k . Sin embargo, el ensanchamiento de un pico β_{obs} además de relacionarse con el tamaño del cristal puede relacionarse a factores instrumentales como: la presencia de radiación $k_{\alpha 2}$, el área del espécimen irradiada, etc. Estos factores tienen que ser contemplados a la hora de realizar una medición de esta clase. Eliminar la influencia de estos factores de nuestros cálculos pueden conseguirse simplemente restando el ensanchamiento instrumental del ensanchamiento observado ($\beta = \beta_{obs} - \beta_{inst}$), o restar los cuadrados de éstos ($\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2$). β_{inst} puede determinarse utilizando un cristal cuyo tamaño de grano sea lo suficientemente grande para que el ensanchamiento debido al tamaño del cristal se considere despreciable. Por último, además de los factores instrumentales existen otros factores como el estrés del material, imperfecciones del cristal, etc. que pueden contribuir al ensanchamiento del pico.

*Microscopía
Óptica*

22. Lentes delgadas

Cuando la luz pasa de un medio a otro, ésta se desvía de su trayectoria original dependiendo del material en el que ahora se propague. Este fenómeno fue estudiado por Willebrord Snell, quien formuló que si un haz de luz que se propaga por un medio con índice de refracción n_1 , incide sobre un medio diferente con índice de refracción n_2 a un ángulo θ_1 con respecto a la normal de su superficie, el ángulo θ_2 al cuál el haz se propagará en el nuevo medio estará dado por:

$$n_1 \text{sen}(\theta_1) = n_2 \text{sen}(\theta_2) \quad (22.1)$$

Este principio es bien utilizado en la óptica para producir lentes que desvíen la luz de tal forma que se produzcan imágenes reales o virtuales de un determinado objeto.

La figura 22.1(a) muestra una lente gruesa de ancho L cuyas superficies fueron manufacturadas de tal forma que sean esféricas con radios r_1 y r_2 respectivamente. Un objeto pequeño es colocado cerca de la superficie izquierda de la lente. El objeto es tan pequeño que se puede considerar como puntual. Dado que el objeto está colocado en el eje óptico del lente, un rayo que sale horizontalmente de O , no se desvía al entrar o al salir de la lente. Contrario a esto, un rayo que sale de O con un ángulo α con respecto al eje óptico, se refracta en el punto a de la lente. Éste se propaga por la lente hasta incidir en el punto b , donde por segunda ocasión sufre una refracción. Los dos haces que pasan por la lente se intersectan en el punto I , que es el punto en donde se forma la imagen de O después de la refracción.

Observemos en la figura 22.1(b) que la primera superficie forma una imagen virtual de O en I' . La distancia i de la imagen se relaciona con la distancia o del objeto, el radio de curvatura r de la superficie del lente, el índice de refracción n_1 del material en el que originalmente se propagaba la luz y el índice de refracción n_2 del material en el que la luz incidió. Esta relación se rige por la siguiente ecuación:

$$\frac{n_1}{o} + \frac{n_2}{i} = \frac{n_2 - n_1}{r} \quad (22.2)$$

Si analizamos el caso común de un microscopio en donde la luz pasa del aire a un lente cuya primera superficie tiene un radio r_1 , tenemos que $n_1=1$ y $n_2=n$, y por lo tanto la ecuación 22.2 se convierte en:

$$\frac{1}{o} - \frac{n}{|i'|} = \frac{n - 1}{r_1} \quad (22.3)$$

En este caso hemos considerado $-n/|i'|$ para indicar que la imagen se forma detrás del lente.

Para fines prácticos, la imagen virtual I' formada en la primera superficie sirve de objeto real O' para la segunda superficie (figura 22.1(c)). Por lo tanto, la distancia de O' a b esta dada por:

$$o' = |i'| + L \quad (22.4)$$

Al aplicar la ecuación 22.2 a la segunda superficie, tenemos que $n_1=n$ y $n_2=1$ porque el objeto se comporta como si estuviera incrustado en el vidrio. Por lo tanto, si consideramos la ecuación 22.4, la ecuación 22.2 se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{n}{|i'| + L} + \frac{1}{i} = \frac{1 - n}{r_2} \quad (22.5)$$

Para lentes delgadas, el espesor L de la lente es tan pequeño que puede despreciarse al compararlas con otras cantidades lineales como o , i , o' , i' , r_1 y r_2 . Al considerar $L=0$, la ecuación 22.5 se expresa como:

$$\frac{n}{|i'|} + \frac{1}{i} = \frac{1 - n}{r_2} \quad (22.6)$$

Si sumamos las ecuaciones 22.3 y 22.6, tenemos que:

$$\frac{1}{o} + \frac{1}{i} = (n - 1) \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (22.7)$$

Definiendo el lado derecho de la ecuación como $1/f$, la ecuación 22.7 se reescribe como:

$$\frac{1}{o} + \frac{1}{i} = \frac{1}{f} \quad (22.8)$$

En donde f se le conoce como distancia focal. La ecuación 22.7 relaciona la distancia o del objeto, la distancia i de la imagen y los radios de curvatura r_1 y r_2 de una lente delgada.

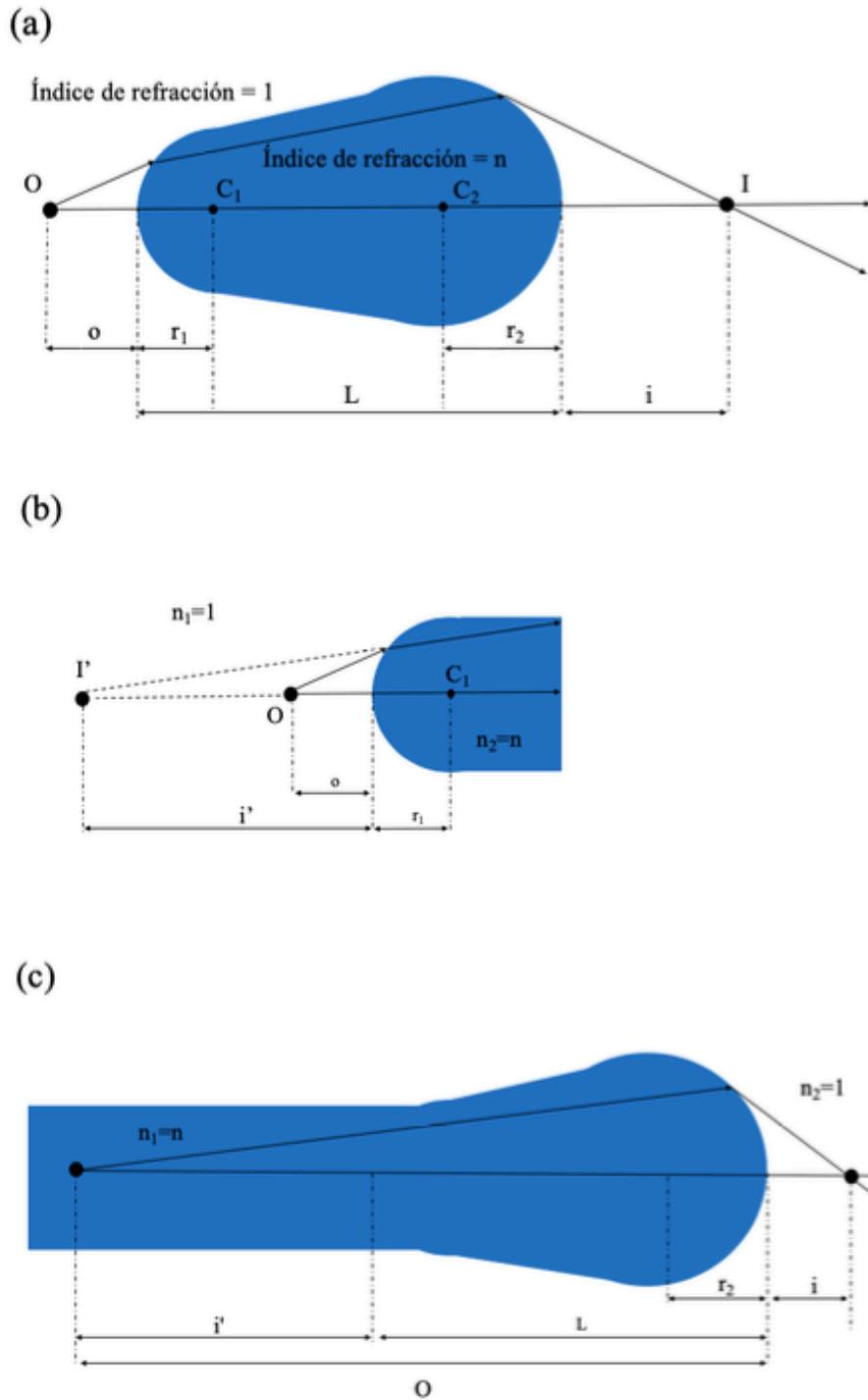


Figura 22.1. (a) Dos rayos que parten del objeto O forman una imagen real en I tras ser refractada en la primera superficie convergente (b) y la segunda superficie divergente (c).

27. Formación de imagen en objetivos y oculares

En un microscopio compuesto, el objetivo forma una imagen real ampliada del espécimen y posteriormente la pieza ocular amplifica esa imagen. Más allá de la ampliación, el objetivo es importante porque provee la resolución que posee un microscopio. A pesar de que el objetivo es en realidad un conjunto de lentes, en algunas ocasiones puede ser considerado como un lente planoconvexo. Cuando un espécimen es colocado posterior al foco del lente, se forma una imagen real ampliada e invertida, tal y como se muestra en la figura 27.1.

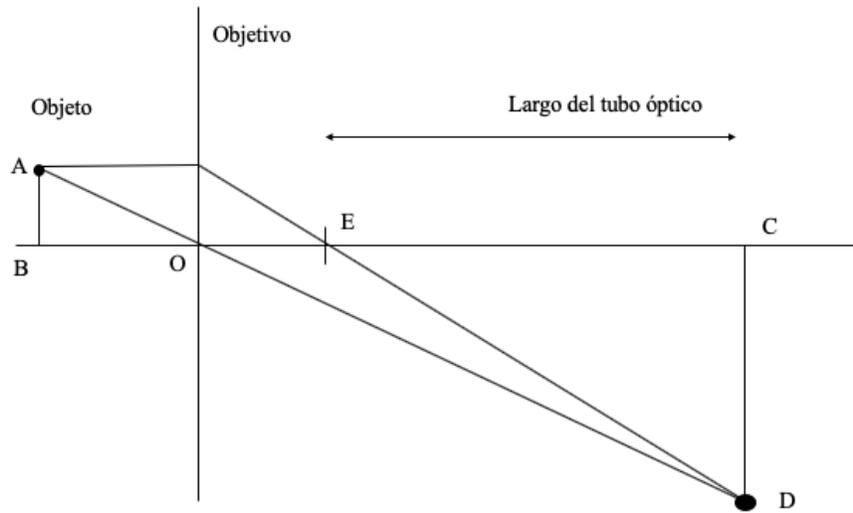


Figura 27.1. Formación de una imagen real mediante el objetivo de un microscopio.

Además de los rayos que producen la imagen del objeto real, otros rayos inciden en el objetivo producto de la difracción. Como ya hemos visto la difracción ocurre cuando la radiación pasa a través de un borde o irregularidad de un objeto. El grado en el que ocurre la difracción depende de la longitud de onda y del tamaño de este borde. La difracción es un problema en microscopía porque nos impide obtener una imagen cien por ciento fina.

El microscopio compuesto es manufacturado de tal forma que la imagen real producida por el objetivo se encuentre en el foco de otra lente denominada como “pieza ocular” u “ocular” simplemente. Por simplicidad el ocular puede ser considerada como una lente convexa, aunque normalmente esta conformada por un arreglo de lentes. La finalidad de este lente es formar una imagen ampliada y virtual (figura 27.2) que es enfocada en la retina del ojo por la cornea y el cristalino.

En algunos equipos, se utiliza una lente adicional al ocular con la finalidad de crear una imagen real que pueda ser grabada.

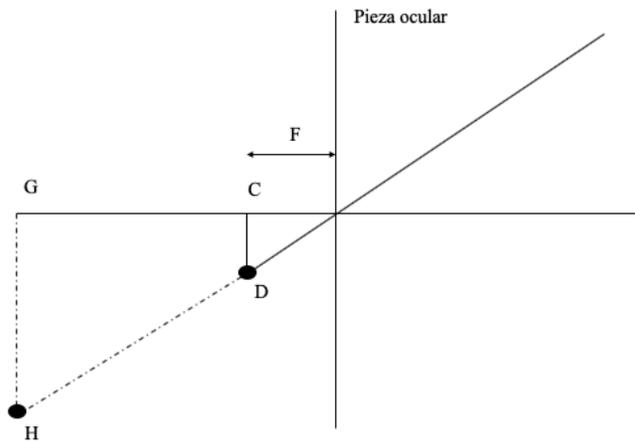


Figura 27.2. Formación de una imagen virtual por la pieza ocular.

23. Estereomicroscopio de baja potencia

El estereomicroscopio de baja potencia es un instrumento que nos permite realizar ampliaciones pequeñas, pero con una gran percepción de la profundidad. Las grandes distancias a las cuales se puede trabajar y la profundidad de campo (lo que permite un efecto 3D) facilitan la manipulación del espécimen. La mayoría de los Estereomicroscopios funcionan con luz reflejada, aunque hay algunos modelos que permiten analizar luz transmitida.

Existen dos tipos importantes de Estereomicroscopios utilizados a lo largo de los años. El primero está compuesto por dos tubos separados, cada uno con sus respectivos objetivos y piezas oculares (figura 23.1). El segundo posee un objetivo común y dos tubos separados con sus respectivas piezas oculares (figura 23.2).

En ambos casos la ampliación total de la imagen es el producto de la ampliación debido al objetivo y la ampliación debido a la pieza ocular, además de un factor debido al lente del tubo.

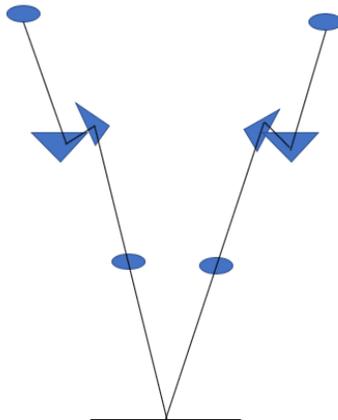


Figura 23.1. Diagrama del trayecto de los rayos en un estereoscopio con dos objetivos.

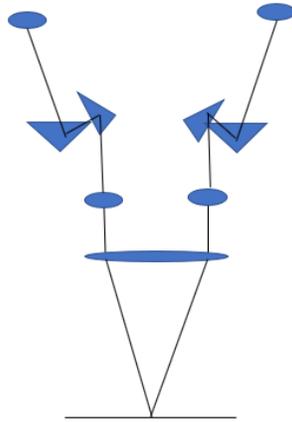


Figura 23.2. Diagrama del trayecto de los rayos en un estereoscopio con un objetivo común.

Resultados y análisis

24. Procedimiento experimental

Como se mencionó en el apartado 5, el fragmento mural fue analizado por las técnicas de DRX, FRX y Microscopía Óptica. Esto con la finalidad de caracterizar la muestra fisicoquímicamente mediante técnicas no destructivas. A continuación, se describen los equipos utilizados para dichos estudios, así como las condiciones en las que se realizaron.

24.1 Procedimiento experimental en Microscopía óptica

El análisis de microscopía óptica fue llevado a cabo mediante un estereomicroscopio de la marca Velab modelo VE-S5 (figura 24.1) con las siguientes características:

- Oculares: WF 10x - 20 mm con gomas protectoras y ajuste de dioptrías en ambos oculares.
- Objetivos: Con sistema zoom de aumentos variables para 0.7x, 0.8x, 1x, 1.5x, 2x, 3x, 4x y 4.5x.
- Iluminación: LED transmitida e incidente con control de intensidad variable independiente.

El fragmento mural fue analizado en las 5 zonas pictóricas y en el enlucido sin ningún tipo de pretratamiento.



Figura 24.1. Estereomicroscopio modelo VE-S5 de la marca Velab.

24.2 Procedimiento experimental en FRX

El equipo utilizado para el análisis por fluorescencia de rayos X fue el modelo S2-Puma de la marca Bruker (figura 24.2). Este equipo permite medir elementos desde el sodio hasta el americio utilizando un ánodo de plata. El equipo cuenta con una cámara que permite observar la zona en la que incidirá el haz proveniente de la fuente (figura 24.3). Se colocó una máscara sobre esta última de tal forma que el área analizada fuera de 3 mm². La muestra fue estudiada sin ningún tipo de pretratamiento en las 5 zonas planteadas en el apartado 5.2 bajo 3 diferenciales de potencial: 20, 40 y 50 KV. Aunado a esto, se analizó el enlucido y el muro bajo las mismas condiciones. Los

cálculos semicuantitativos fueron llevados a cabo por medio del software Spectra-Elements utilizando el método Smart-Elements desarrollado por la propia marca del equipo.

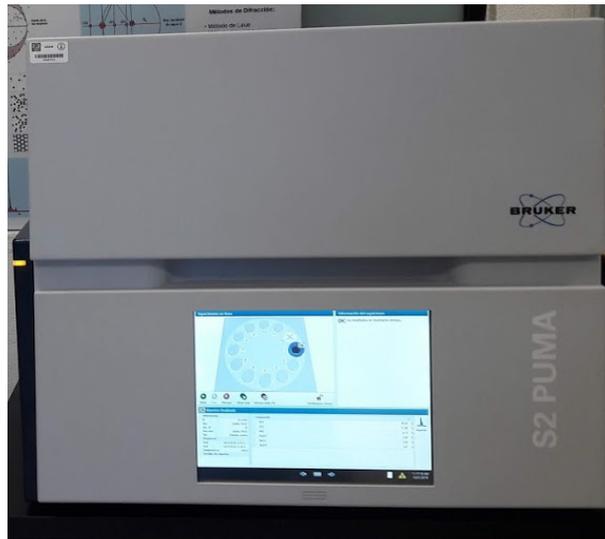


Figura 24.2. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo S2-Puma de la marca Rigaku.

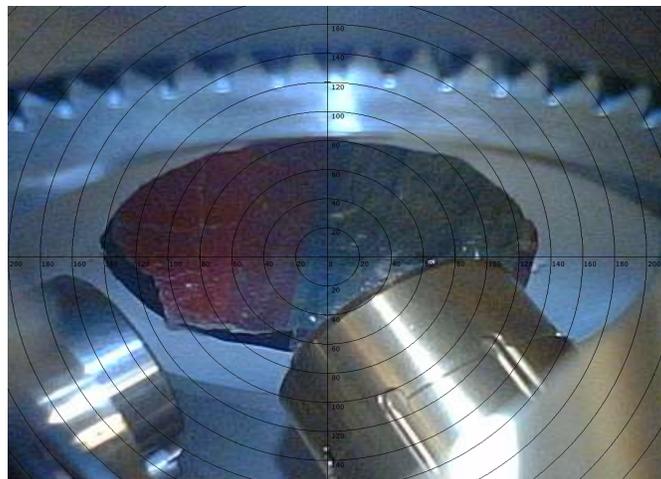


Figura 24.3. Fotografía tomada con la cámara del Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X. El haz incide sobre la sección azul de la muestra.

24.3 Procedimiento experimental en DRX

El equipo utilizado fue el modelo Ultima IV de la marca Rigaku con tubo de cobre (radiación CuK_α). Para el análisis de las capas pictóricas, se utilizó la técnica de haz paralelo con ángulo de incidencia fijo de 2° , con una velocidad del detector de 2° por minuto en un rango de 5° a 80° . Se utilizó una rejilla de tal forma que el haz incidiera en un área de 1cm^2 . El voltaje de aceleración fue de 40kV .

El fragmento fue caracterizado sin preparación alguna en las 5 zonas pictóricas (descritas en el apartado 5.2), para lo cual, la pieza se colocó en diferentes posiciones haciendo incidir el haz de rayos X en cada una de estas zonas. Esto se logró colocando un papel fluorescente a los rayos X en las zonas de interés antes de realizar las mediciones. En esta configuración los haces incidentes

rozan la superficie con la finalidad de analizar únicamente pequeñas profundidades de la muestra. No obstante, para los casos de las zonas 1, 2, 3, 4 y 5, las capas pictóricas son tan delgadas que es posible que los haces puedan penetrar hasta el enlucido. La particularidad de que los haces incidentes sean paralelos entre sí, permite analizar superficies irregulares como éstas.

Por otra parte, el enlucido y el muro fueron analizados en la configuración Bragg-Brentano en un rango de 0° a 80° . Debido a que la superficie del muro era poco uniforme, se procedió a moler una pequeña fracción de éste para analizarlo como polvo.



Figura 24.4. Difractómetro Ultima IV de la marca Rigaku.

25. Caracterización por Microscopía Óptica

Las figuras 25.1, 25.2, 25.3, 25.4, 25.5, 25.6 y 25.7 muestran las imágenes amplificadas por microscopía óptica de las zonas 1, 2, 3, 4, 5, enlucido y muro respectivamente. Derivado del análisis de estas zonas, se destaca la siguiente información:

- Se ha identificado que el color azul de la zona 1 se encuentra presente de forma irregular a lo largo y ancho de esta sección, presuntamente sobrepuesta a la capa verde (figura 25.1). El color verde que predomina en el área se caracteriza por no ser homogéneo y poseer pequeñas partículas color negro.
- Similarmente, la pintura azul de la zona 2 se encuentra por encima de la capa verde (figura 25.2). El pigmento mineral que constituye el color azul, parece estar constituido por partículas de diferentes dimensiones. Además, se logra apreciar un fondo color rojo detrás de esta capa pictórica, lo que provoca que, en su conjunto, esta zona destaque por su poca uniformidad.
- La zona 3 del fragmento expone un alto grado de desgaste de lo que, aparenta haber sido, un área que se encontraba pintada en una tonalidad verde sobrepuesta a un fondo rojo (figura 25.3). Derivado de este desgaste, es posible apreciar con claridad otras partículas que presuntamente conforman el enlucido de la pieza. Relacionado con esto, en esta sección nuevamente encontramos partículas color negro que podrían ser el resultado de la

técnica pictórica utilizada. Sobrepuesto a las capas pictóricas verde y roja, se encuentra una delgada línea y curvada con tonalidad rojo oscuro.

- Las zonas 4 (figura 25.4) y 5 (figura 25.5) se caracterizan por tener una alta homogeneidad de color. Las ampliificaciones, obtenidas por microscopía óptica, no permiten observar con claridad las partículas que constituyen a ambas capas pictóricas. De lo anterior, se deduce que los minerales utilizados para crear estos colores fueron molidos más finamente que aquellos utilizados para fabricar los colores verde y azul. No obstante, en estas zonas también es posible apreciar pequeñas secciones en color blanco y partículas de color negro. Por último, es importante recalcar la presencia de grietas en ciertas secciones de la pieza como la mostrada en la figura 25.5.
- El enlucido (figura 25.6) presenta una superficie no homogénea compuesta por una base (presuntamente carbonato de calcio) y una distribución irregular de partículas negras y partículas blancas (presuntamente cuarzo).
- Así mismo, el muro (figura 25.7) presenta una superficie irregular y de composición no homogénea. Es posible apreciar cristales de minerales de diferentes apariencias y dimensiones. Estos materiales se identificarán más adelante mediante Difracción de Rayos X.

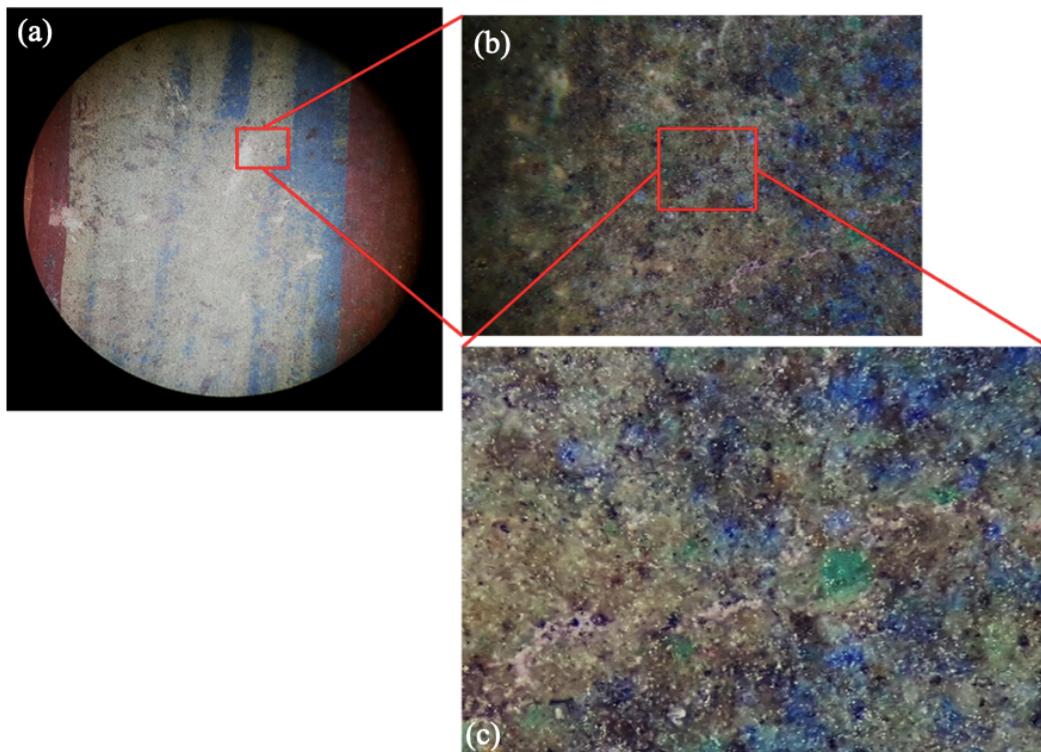


Figura 25.1. Fotografías de la zona 1 amplificadas mediante microscopía óptica. (a) ampliación 10x, (b) ampliación 45x (c) zoom x4.6.

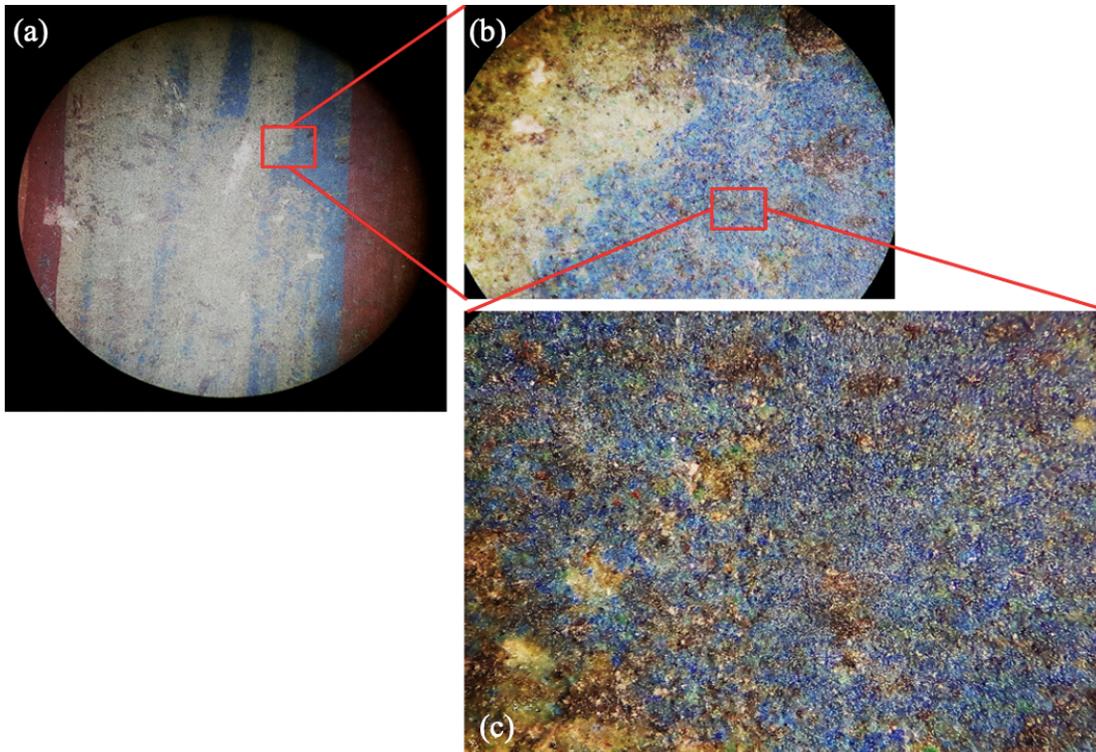


Figura 25.2. Fotografías de la zona 2 amplificadas mediante microscopía óptica. (a) amplificación 10x, (b) amplificación 45x (c) zoom x4.6.

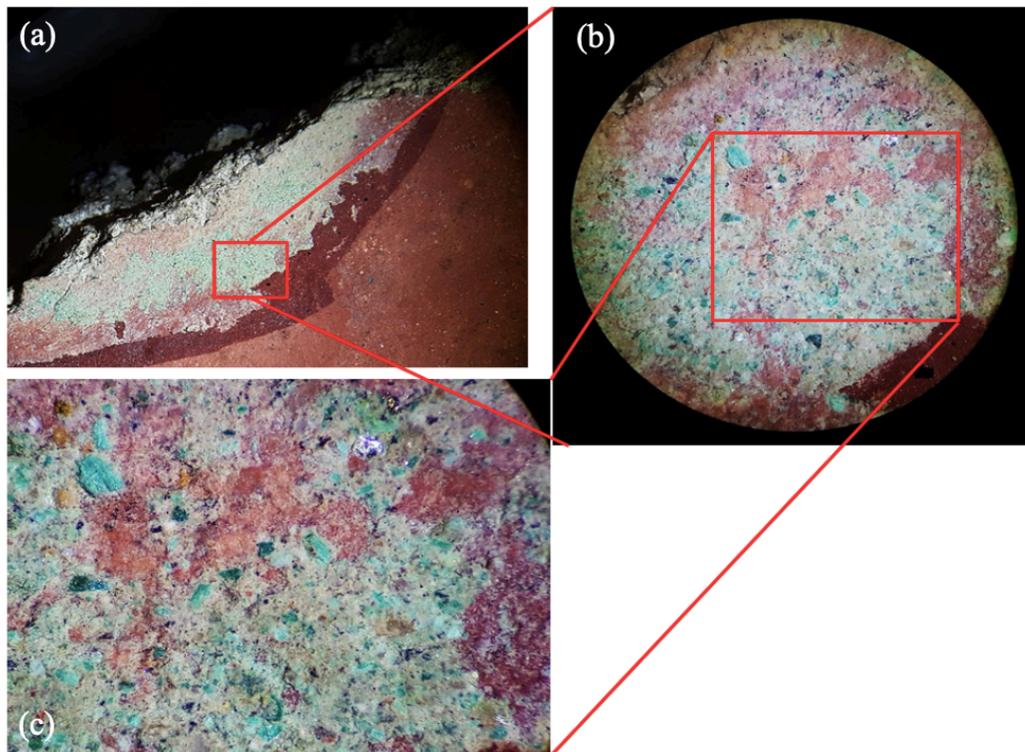


Figura 25.3. Fotografías de la zona 3 amplificadas mediante microscopía óptica. (a) amplificación 10x, (b) amplificación 45x (c) zoom x4.6.

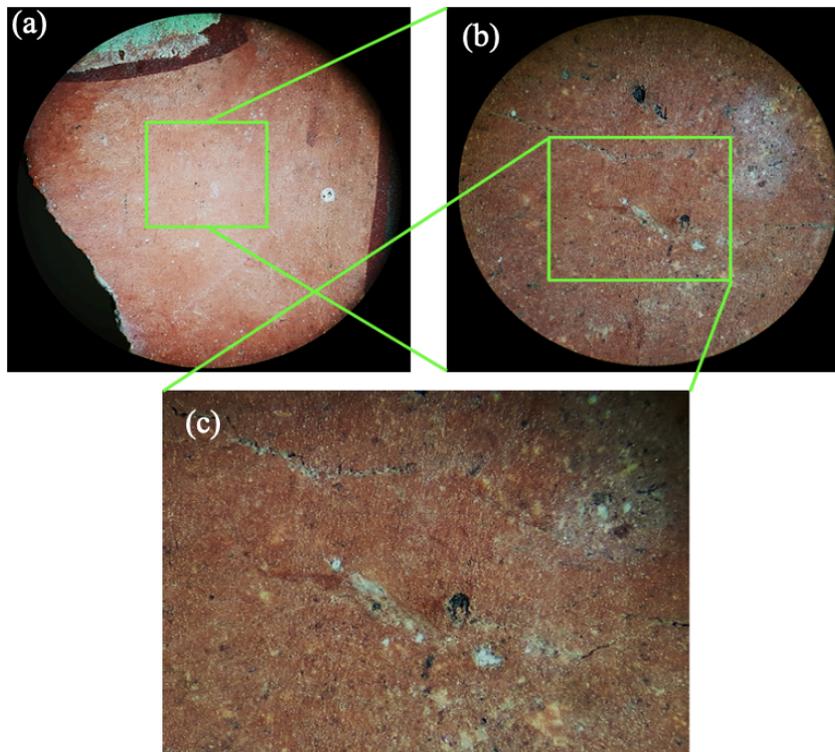


Figura 25.4 Fotografías de la zona 4 amplificadas mediante microscopía óptica. (a) amplificación 10x, (b) amplificación 45x (c) zoom x4.6.

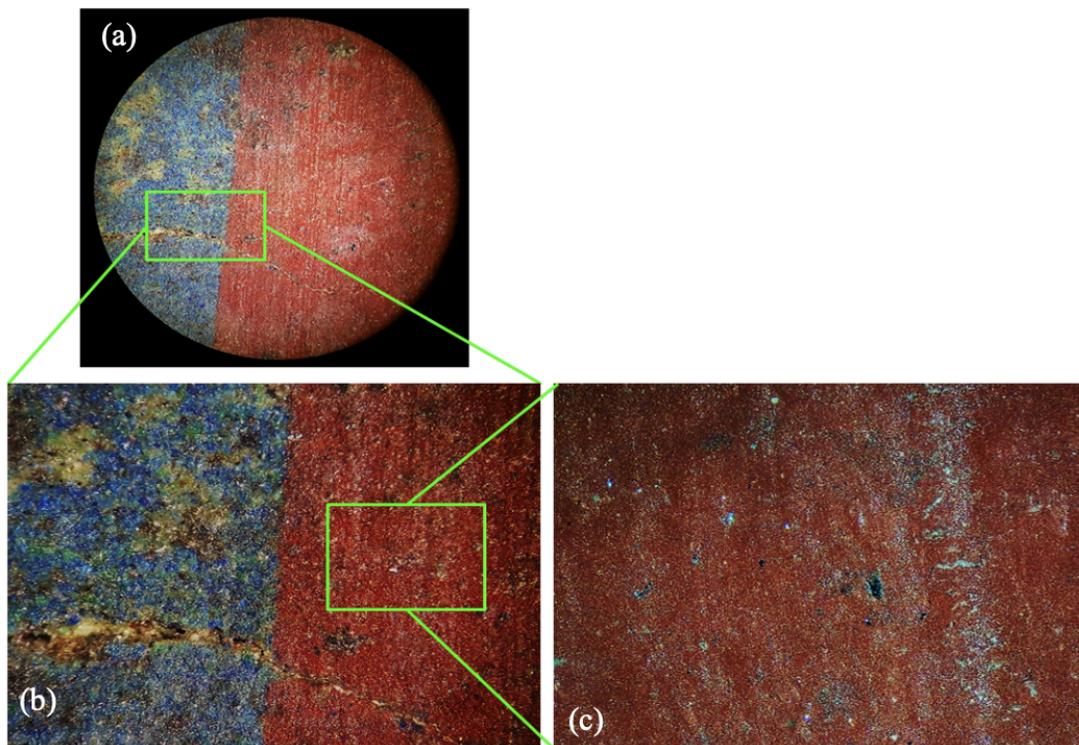


Figura 25.5. Fotografías de la zona 5 amplificadas mediante microscopía óptica. (a) amplificación 10x, (b) amplificación 45x (c) zoom x4.6.

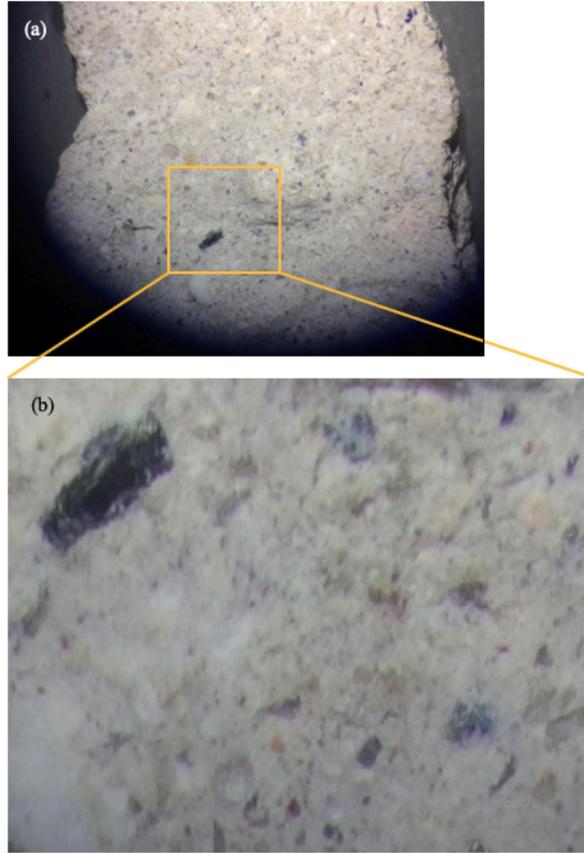


Figura 25.6. Fotografías del enlucido amplificadas mediante microscopía óptica. (a) amplificación 10x, (b) amplificación 45x.



Figura 25.7. Fotografías del muro desprendido del fragmento T50142. Amplificación a 10x.

26. Caracterización por EDFRX

Las figuras 26.1, 26.2, 26.3, 26.4 y 26.5 muestran los espectros obtenidos por fluorescencia de rayos X al analizar las zonas 1, 2, 3, 4 y 5 respectivamente. De forma adicional, también se presentan los análisis por FRX del enlucido (figura 26.6) y del muro (figura 26.7). En todas las zonas analizadas existen elementos trazas como el titanio (Ti), arsénico (As), azufre (S), fósforo (P), manganeso (Mn), cloro (Cl), escandio (Sc) y estroncio (Sr).

Ya que el análisis fue llevado a cabo utilizando un ánodo de plata, en todos los espectros se puede observar un pico en 3.2 KeV resultado de la transición $L_{\alpha 1}$ de este elemento. Así mismo, en todos los espectros encontramos la presencia de silicio (Si) y calcio (Ca). Su presencia en las zonas 1, 2, 3, 4 y 5 se puede explicar debido al cuarzo (SiO_2) y al carbonato de calcio ($CaCO_3$) utilizados en la técnica pictórica del enlucido. Así mismo, la presencia de silicio puede deberse, en parte, a la presencia de partículas de arcillas inmersas en la capa pictórica.

Por otra parte, es probable que el calcio encontrado en el muro (figura 26.7) sea constituyente de la piedra caliza que, según la bibliografía [1], utilizaban los teotihuacanos como soporte de sus pinturas.

En el caso particular de la zona 3, la presencia de cobre (Cu) (figura 26.3) se presume se debe a la malaquita ($Cu_2(OH)_2CO_3$), mineral utilizado como pigmento verde en Teotihuacán.

Por otro lado, se cree que tanto la malaquita como la azurita ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$) provocan la presencia de este mismo elemento en las zonas 1 y 2 del fragmento mural. Esta teoría podría ser válida considerando que, como lo hemos mencionado en el apartado anterior, la capa pictórica azul parece haber sido aplicada por encima de la capa verde.

Las concentraciones de cobre en las zonas 1 y 2 (tablas 26.1 y 26.2 respectivamente) son más altas que en la zona 3 (tabla 26.3) principalmente debido al alto desgaste que ha tenido la capa pictórica de esta última zona.

Por otro lado, la presencia de hierro en la zona rojo claro y rojo oscuro (figuras 26.4 y 26.5) presuntamente se debe a la hematita (Fe_2O_3) utilizada para crear el pigmento. Al analizar las concentraciones presentadas en las tablas 26.4 y 26.5, podemos plantear la posibilidad de que el color rojo claro fuera creado por una disolución de la hematita en agua mayor a la realizada para crear el color rojo oscuro. Esta hipótesis explicaría el porqué encontramos una alta concentración de cal en la zona 4 en lugar de una alta concentración de hierro.

Por último, es importante resaltar la presencia de aluminio y magnesio en todas las zonas pictóricas analizadas. Se presume que estas concentraciones de ambos elementos son el resultado de la presencia de arcillas.

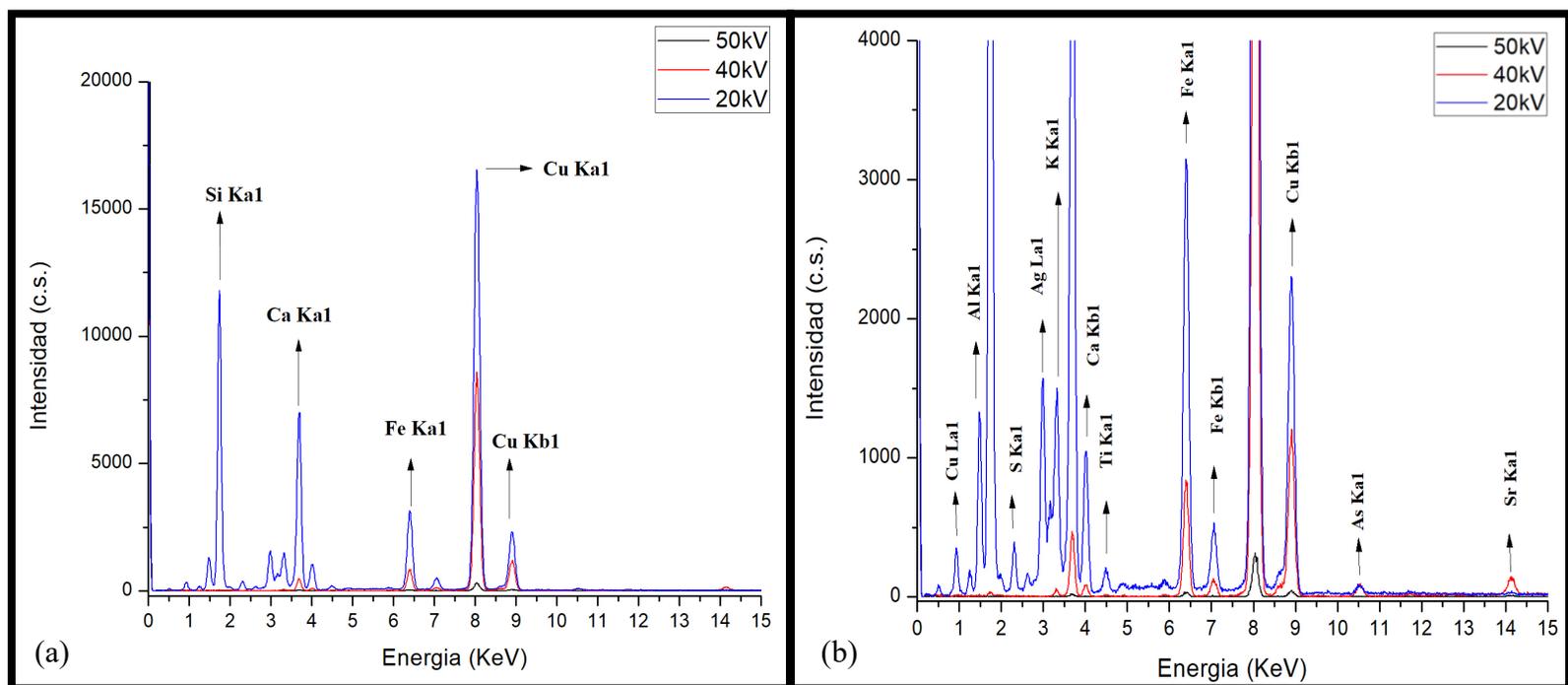


Figura 26.1. Espectrogramas FRX de la zona verde-azul (zona 1) de la muestra F50142. (a) Intensidades de 0 a 20000 c.s. (b) Intensidades de 0 a 4000 c.s.

Tabla 26.1. Concentraciones de los compuestos en la zona 1.

Número atómico (Z)	Fórmula	Concentración
12	MgO	1.86%
13	Al ₂ O ₃	9.41%
14	SiO ₂	45.87%
15	P ₂ O ₅	0.21%
16	SO ₃	0.66%
17	Cl	0.03%
19	K ₂ O	2.40%
20	CaO	15.46%
21	Sc ₂ O ₃	0.02%
22	TiO ₂	0.36%
25	MnO	0.08%
26	Fe ₂ O ₃	3.76%
29	CuO	19.66%
33	As ₂ O ₃	0.11%
38	SrO	0.09%

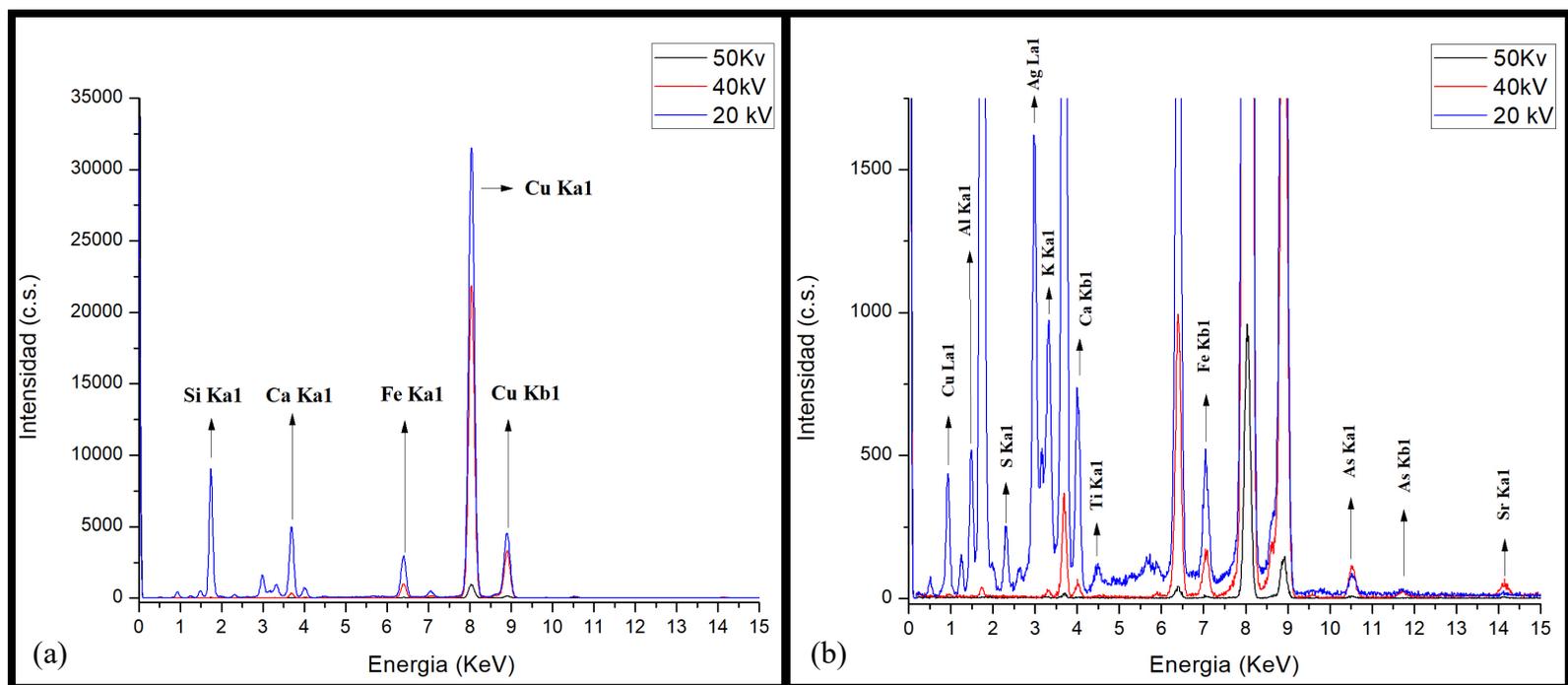


Figura 26.2. Espectrogramas FRX de la zona azul (zona 2) de la muestra F50142. (a) Intensidades de 0 a 35000 c.s. (b) Intensidades de 0 a 1750 c.s.

Tabla 26.2. Concentraciones de los compuestos en la zona 2.

Número atómico (Z)	Fórmula	Concentración
12	MgO	1.56%
13	Al ₂ O ₃	4.01%
14	SiO ₂	36.23%
15	P ₂ O ₅	0.19%
16	SO ₃	0.39%
19	K ₂ O	1.34%
20	CaO	9.59%
21	Sc ₂ O ₃	0.06%
25	MnO	0.06%
26	Fe ₂ O ₃	2.86%
27	CoO	0.04%
28	NiO	0.02%
29	CuO	43.44%
33	As ₂ O ₃	0.21%

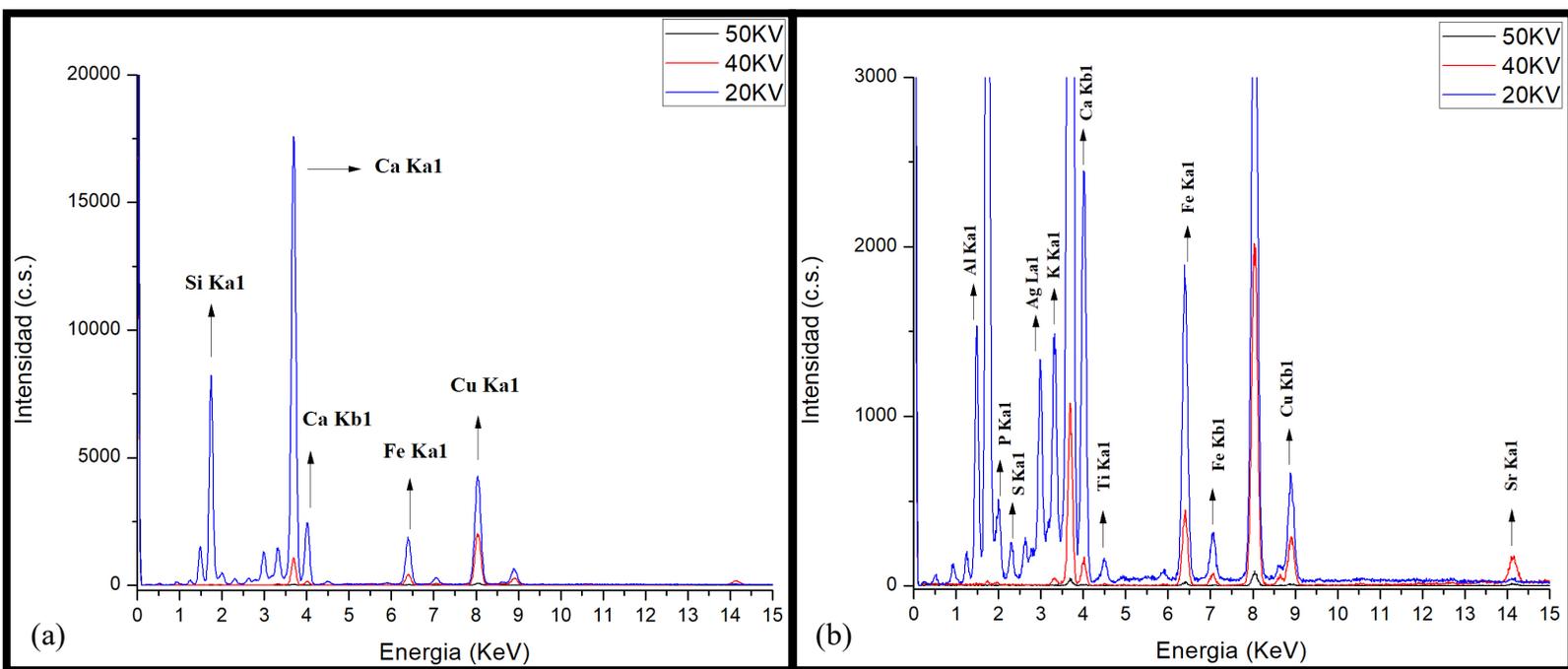


Figura 26.3. Espectrogramas FRX de la zona verde (zona 3) de la muestra F50142. (a) Intensidades de 0 a 20000 c.s. (b) Intensidades de 0 a 3000 c.s.

Tabla 26.3. Concentraciones de los compuestos en la zona 3.

Número atómico (Z)	Fórmula	Concentración
12	MgO	2.07%
13	Al ₂ O ₃	9.89%
14	SiO ₂	29.75%
15	P ₂ O ₅	1.04%
16	SO ₃	0.29%
17	Cl	0.08%
19	K ₂ O	2.25%
20	CaO	44.51%
21	Sc ₂ O ₃	0.25%
26	Fe ₂ O ₃	3.39%
29	CuO	6.38%
38	SrO	0.11%

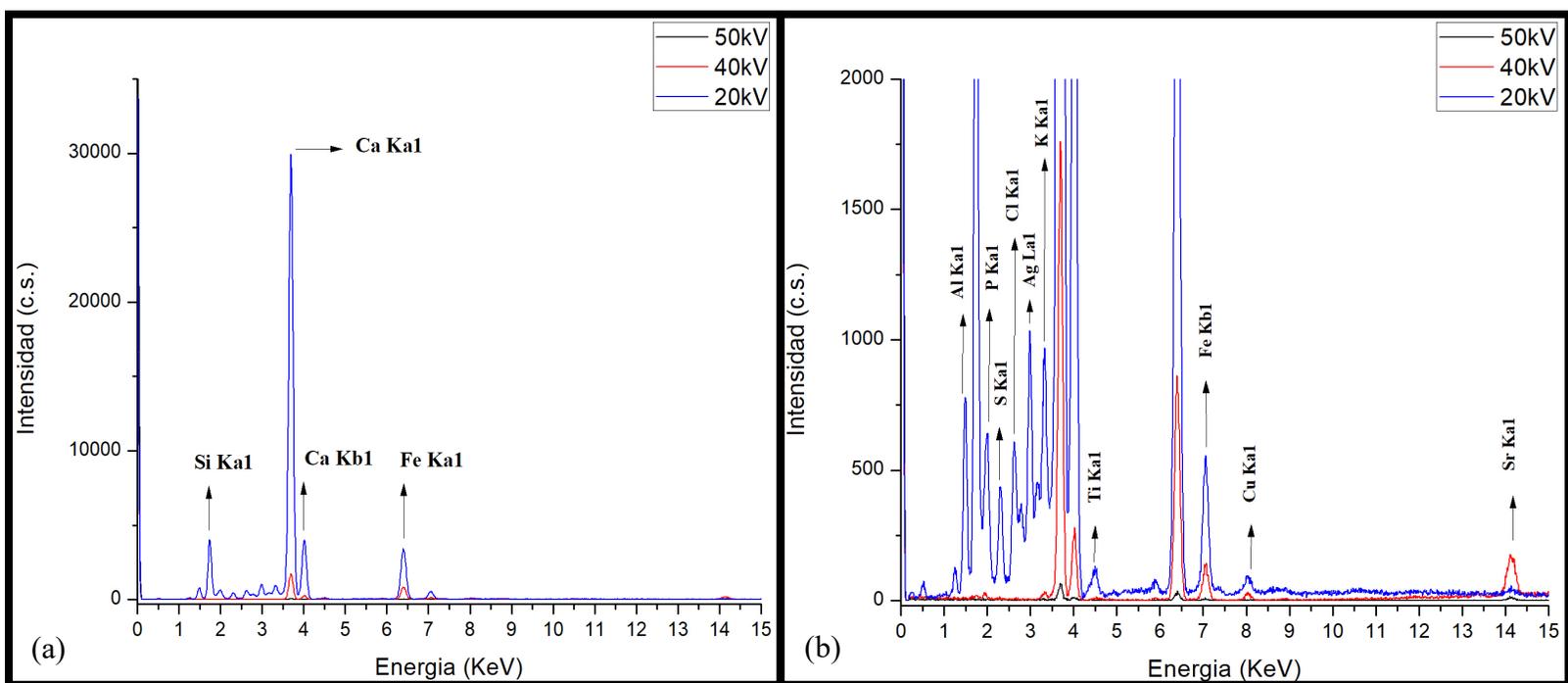


Figura 26.4. Espectrogramas FRX de la zona rojo claro (zona 4) de la muestra F50142. (a) Intensidades de 0 a 35000 c.s. (b) Intensidades de 0 a 2000 c.s.

Tabla 26.4. Concentraciones de los compuestos en la zona 4.

Número atómico (Z)	Fórmula	Concentración
12	MgO	1.01%
13	Al ₂ O ₃	4.49%
14	SiO ₂	12.22%
15	P ₂ O ₅	1.00%
16	SO ₃	0.47%
17	Cl	0.22%
19	K ₂ O	1.02%
20	CaO	70.92%
21	Sc ₂ O ₃	0.46%
26	Fe ₂ O ₃	8.07%
38	SrO	0.13%

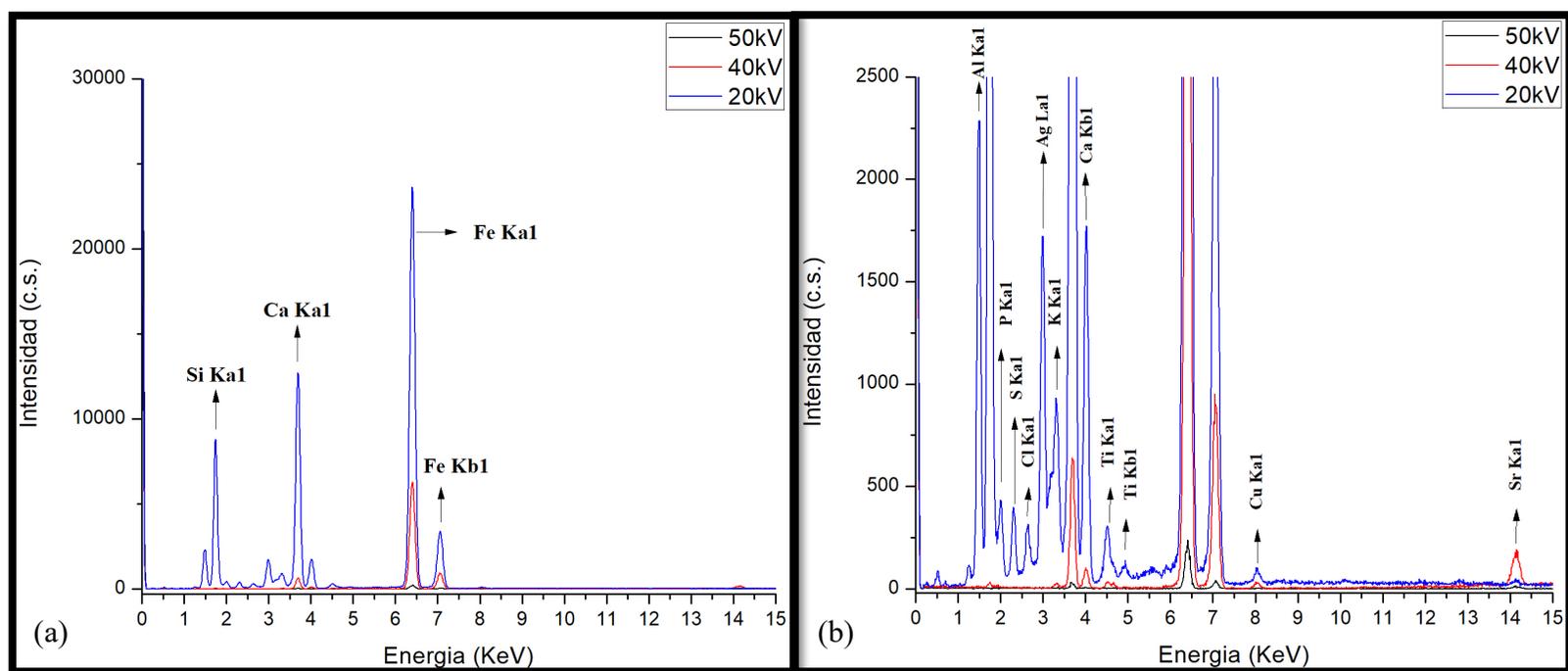


Figura 26.5. Espectrogramas FRX de la zona rojo oscuro (zona 5) de la muestra F50142. (a) Intensidades de 0 a 30000 c.s. (b) Intensidades de 0 a 2500 c.s.

Tabla 26.5. Concentraciones de los compuestos en la zona 5.

Número atómico (Z)	Fórmula	Concentración
12	MgO	0.96%
13	Al ₂ O ₃	13.59%
14	SiO ₂	28.13%
15	P ₂ O ₅	0.79%
16	SO ₃	0.51%
17	Cl	0.08%
19	K ₂ O	1.05%
20	CaO	21.58%
22	TiO ₂	0.55%
25	MnO	0.06%
26	Fe ₂ O ₃	32.58%
38	SrO	0.11%

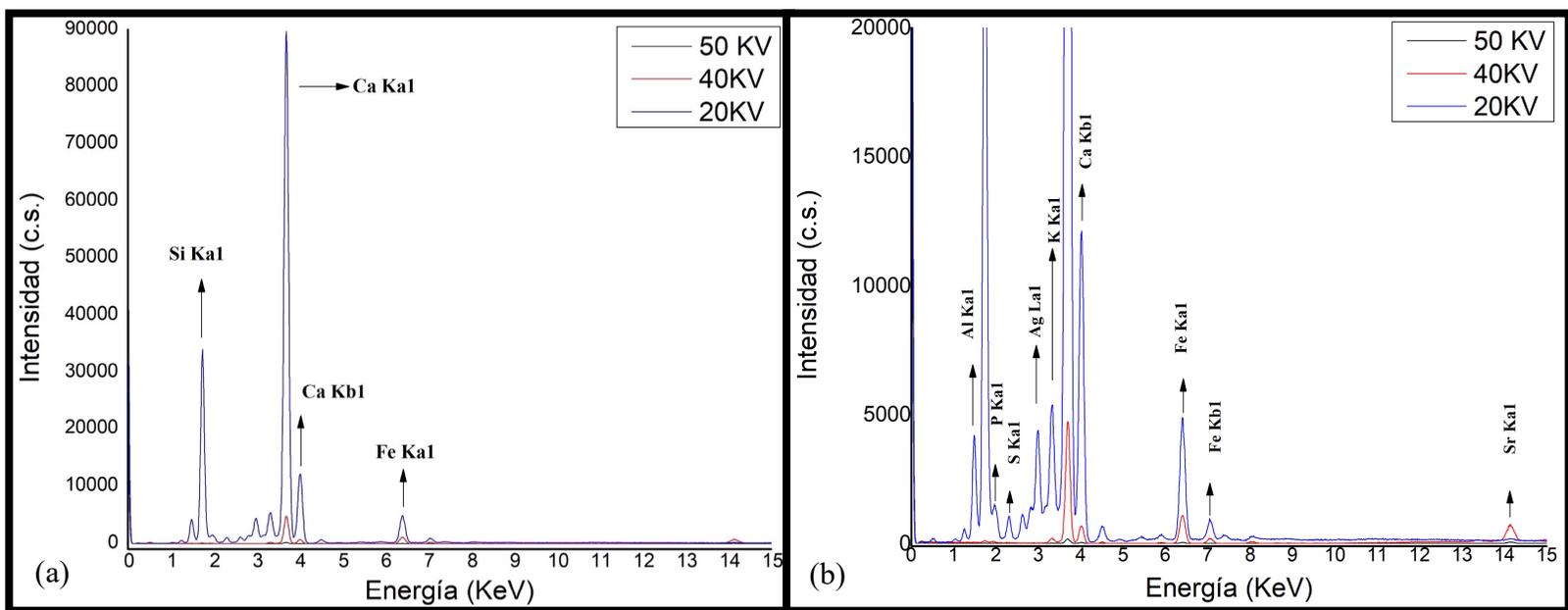


Figura 26.6. Espectrogramas FRX del enlucido de la muestra F50142. (a) Intensidades de 0 a 90000 c.s. (b) Intensidades de 0 a 20000 c.s.

Tabla 26.6. Concentraciones de los compuestos en el enlucido.

Número atómico Z	Fórmula	Concentración
11	Na	0.42%
12	MgO	1.06%
13	Al ₂ O ₃	5.13%
14	SiO ₂	21.95%
15	P ₂ O ₅	0.34%
16	SO ₃	0.17%
17	Cl	0.05%
19	K	1.11%
20	CaCO ₃	67.71%
22	TiO ₂	0.38%
25	MnO	0.07%
26	Fe ₂ O ₃	1.54%
38	SrO	0.06%

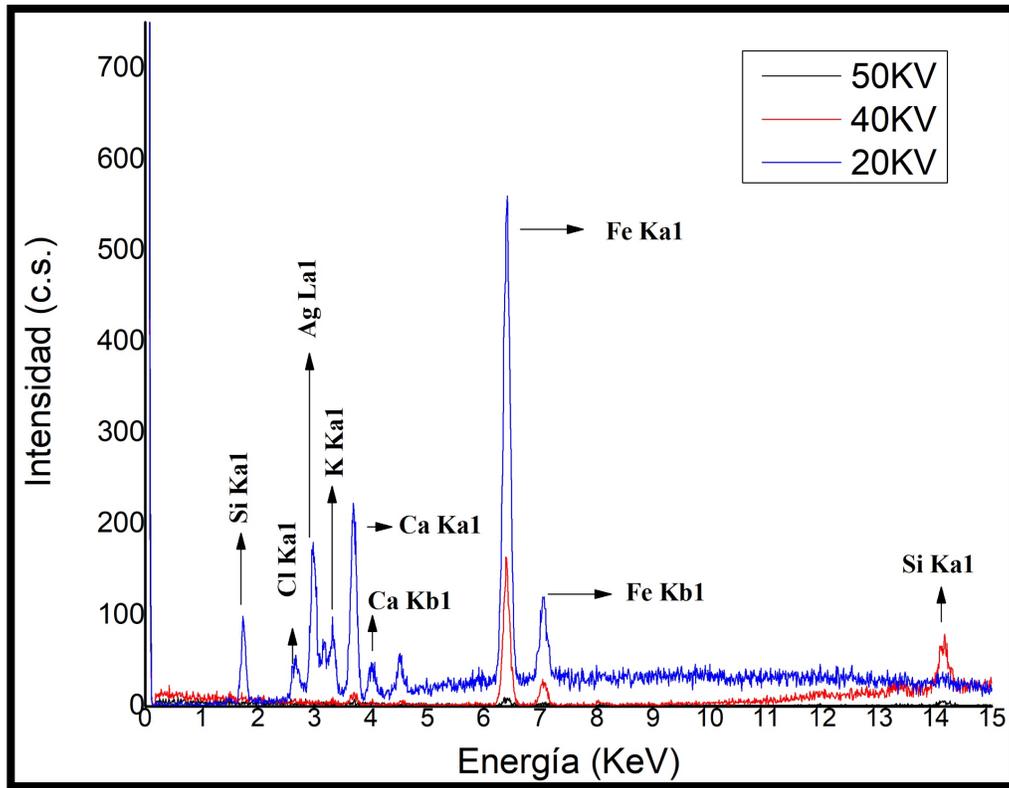


Figura 26.7. Espectrogramas FRX del muro del fragmento F50142. Intensidades de 0 a 800 c.s.

Tabla 26.7. Concentraciones de los compuestos en el muro.

Número atómico (Z)	Fórmula	Concentración
14	SiO ₂	64.12%
17	Cl	1.12%
19	K	1.81%
20	CaCO ₃	19.88%
26	Fe ₂ O ₃	13.06%

27. Caracterización por DRX

El fragmento fue colocado en el difractorómetro en la posición mostrada en la figura 27.1 con la finalidad de caracterizar la zona 1. El difractograma de la figura 27.2 muestra a bajos ángulos un pico ancho característico de las arcillas, así como picos característicos de la malaquita, azurita, calcita y cuarzo. Como lo hemos mencionado, la técnica pictórica que los teotihuacanos utilizaban en sus murales era al fresco, utilizando un carbonato de calcio como enlucido, por lo que la presencia de calcita en esta zona concuerda con la literatura. Por otro lado, la presencia de cuarzo presuntamente nos indica que este fragmento de pintura no pertenece a la fase técnica 1 de Teotihuacán [13].

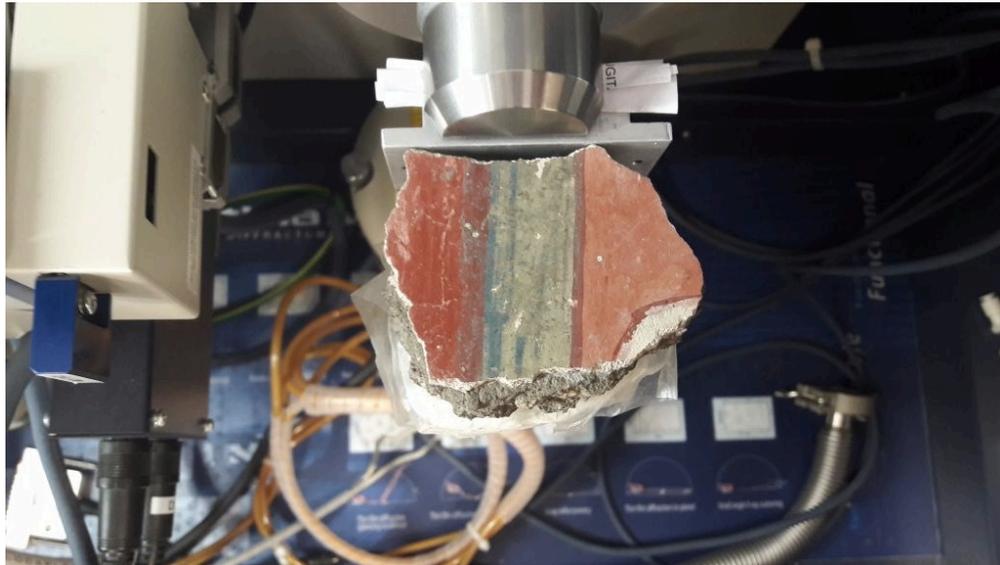


Figura 27.1. Fotografía de la muestra T50142 colocada en el difractorómetro para el análisis de las delgadas líneas azules (zona 1).

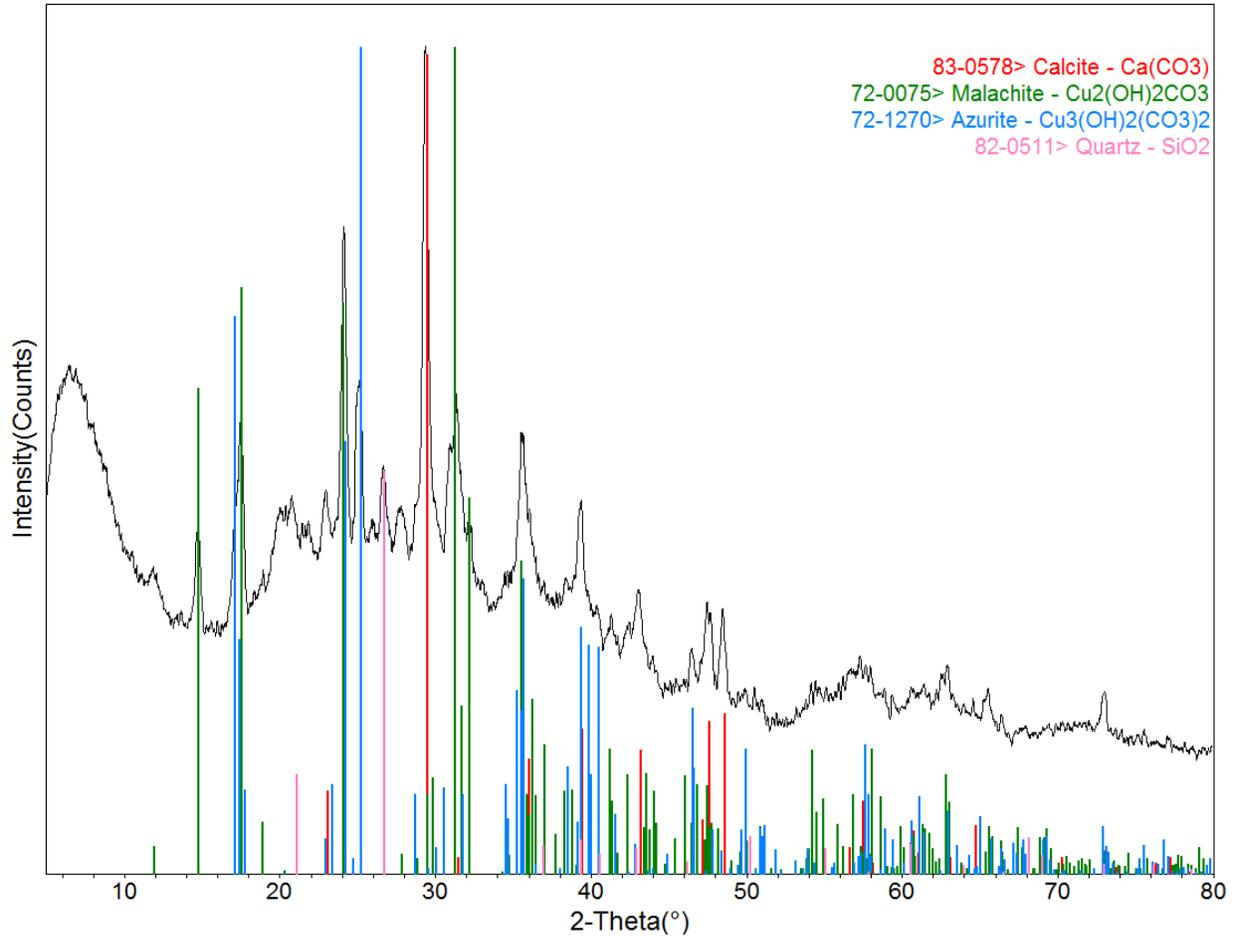


Figura 27.2. Difractograma de la zona 1 del fragmento mural T50142.

Posteriormente el fragmento fue colocado tal y como se muestra en las figuras 27.3 y 27.4 con la finalidad de analizar las zonas 2 y 3 respectivamente. Los resultados obtenidos por DRX se presentan en conjunto en la figura 27.5. Nuevamente existe la presencia de cuarzo y calcita resultado de la técnica pictórica que utilizaban los teotihuacanos en aquella época. Ambos difractogramas verifican la presencia de azurita y malaquita como los minerales que constituyen el color azul y verde respectivamente. Adicionalmente, en ambos difractogramas podemos apreciar la presencia de hematita, hecho que pudiera explicarse debido a que las áreas en donde el haz de rayos X incidió fueron mayores a las capas pictóricas verde y azul.

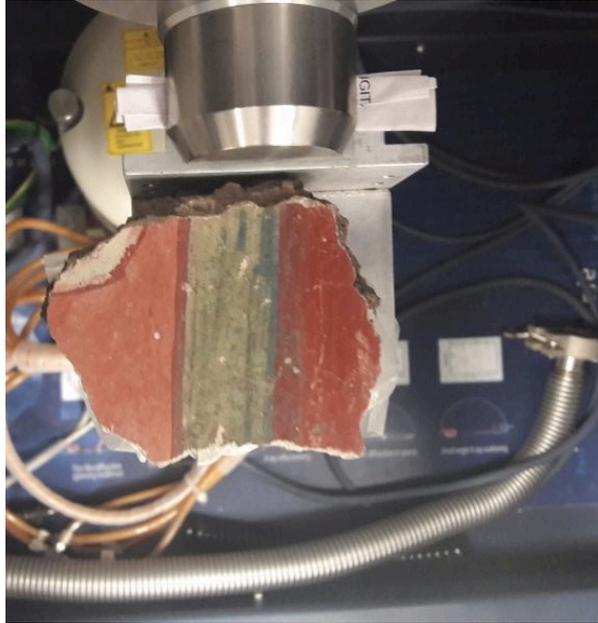


Figura 27.3. Fotografía de la muestra T50142 colocada en el difractómetro para el análisis de la línea ancha de color azul (zona 2).

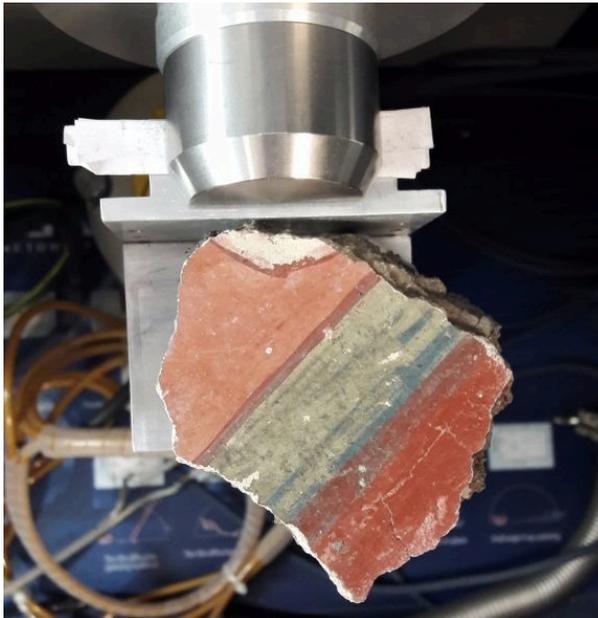


Figura 27.4. Fotografía de la muestra T50142 colocada en el difractómetro para el análisis de la zona con tonalidades de verde y rojo (zona 3).

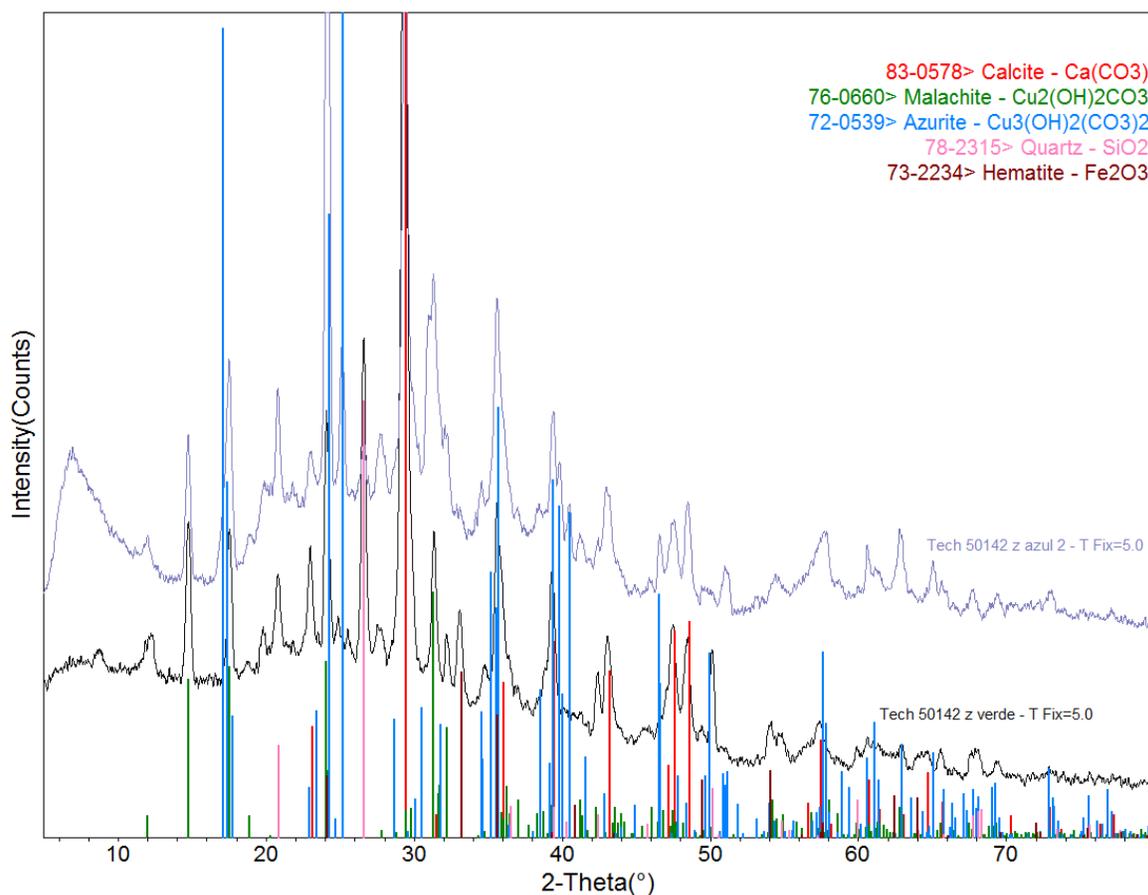


Figura 27.5. Difractograma de la zona 2 y 3 del fragmento mural T50142.

Para concluir el análisis de los pigmentos, colocamos el fragmento en el difractor, dispuesto tal y como se muestra en las figuras 27.6 y 27.7 con la finalidad de analizar las zonas 4 y 5 respectivamente. Los resultados de estos análisis se presentan en los difractogramas de la figura 27.8 Nuevamente, la presencia de cuarzo, calcita y hematita corroboran lo reportado con la literatura.

Adicionalmente, en el difractograma de la zona 5 encontramos un fondo significativo a ángulos 2θ por debajo de los 20° que presumiblemente se debe a una arcilla, identificada bajo el nombre de caolinita.

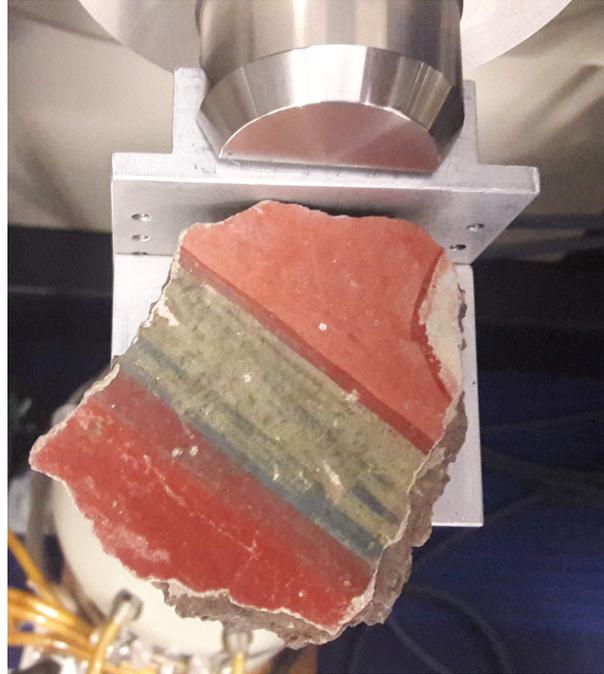


Figura 27.6. Fotografía de la muestra T50142 colocada en el difractómetro para el análisis de la zona con tonalidad rojo claro (zona 4).

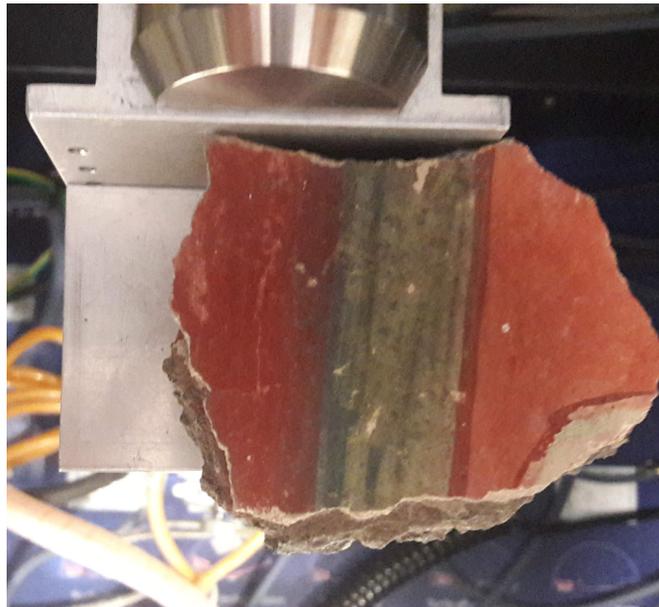


Figura 27.7. Fotografía de la muestra T50142 colocada en el difractómetro para el análisis de la zona con la tonalidad rojo oscuro (zona 5).

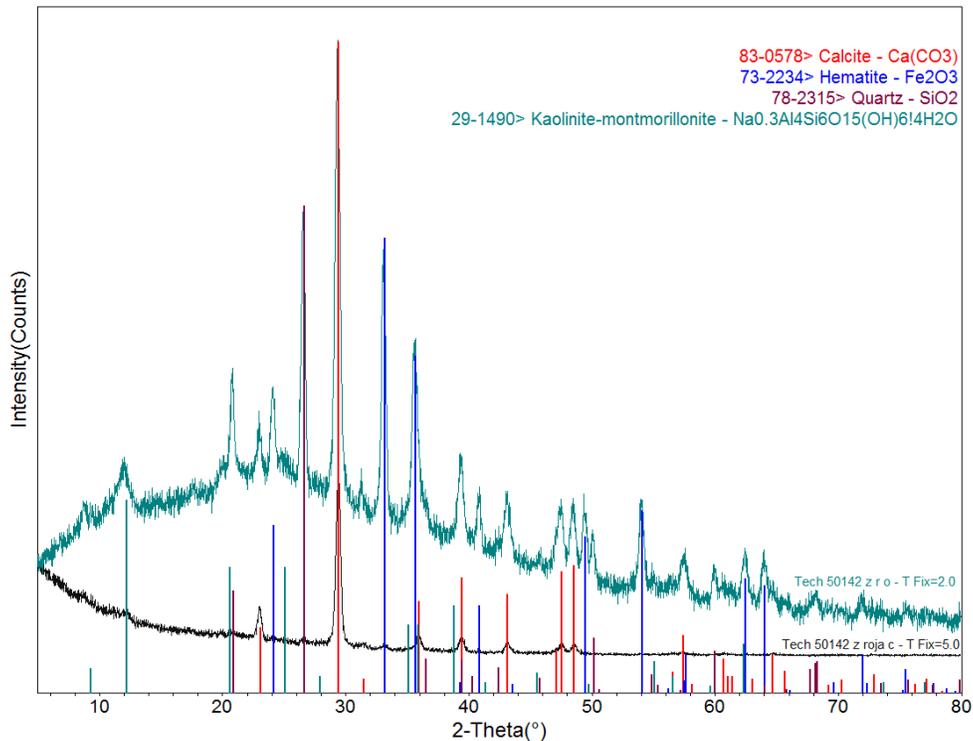


Figura 27.8. Difractograma de la zona 4 y 5 del fragmento mural T50142.

Finalmente, analizamos el enlucido (figura 27.9) y el muro (figura 27.10) por DRX de lo que se destaca lo siguiente: En la figura 27.9 podemos identificar calcita, principal constituyente del enlucido. Además de esta fase podemos encontrar cristobalita y una arcilla identificada como anortita. Un punto para destacar es el hecho de que el óxido de silicio en el enlucido se haya identificado como cristobalita. Esto contrasta con la hipótesis que habíamos planteado hasta este punto de que el cuarzo era la serie polimórfica del SiO₂ utilizada como material de carga en el enlucido. No obstante, como lo hemos mencionado, en las capas pictóricas sí es posible identificar cuarzo. Ante esto, se plantean dos posibilidades en el presente documento. La primera es que el enlucido sí contenga cuarzo, pero la pequeña fracción que analizamos no lo haya tenido. Para verificar esto habría que destruir parcialmente el fragmento en búsqueda de analizar otras secciones de enlucido. Sin embargo, recordemos que una de las restricciones que hemos establecido es analizar el fragmento mural sin dañarlo. La razón por la que pudimos analizar esta fracción de enlucido fue porque ya se había desprendido producto de un desgaste de la pieza. La segunda probabilidad planteada es que la cristobalita haya sido el único material empleado como material de carga en este fragmento mural y que el cuarzo presente en la capa pictórica haya sido el resultado de la técnica pictórica utilizada o de una contaminación. Sin embargo, no se ha encontrado hasta la fecha investigaciones que apoyen el uso del cuarzo en la elaboración de pigmentos en Teotihuacán.

Por otra parte, la presencia de carbonato de calcio en el muro empata con los reportes que se tienen sobre el uso de piedra caliza para soportar los enlucidos. De acuerdo con FRX, en el muro encontramos aluminio y silicio. Estos elementos fueron identificados como fases minerales conocidas como albita y cordierita. Además, en esta zona también podemos encontrar otros compuestos comunes de la corteza terrestre como el cuarzo y la hematita.

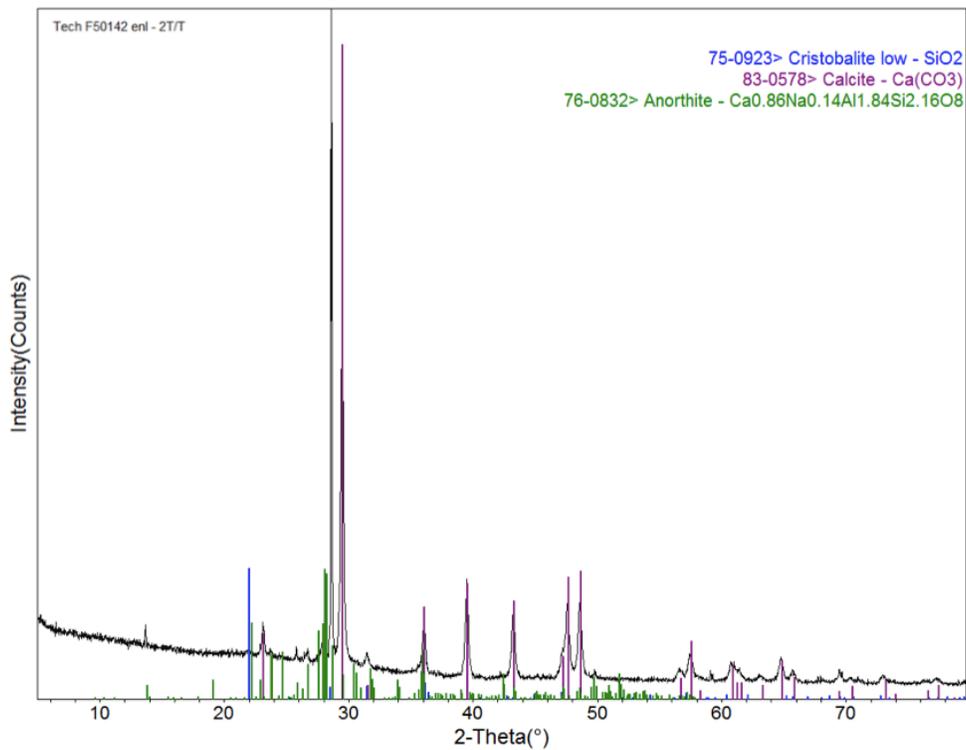


Figura 27.9. Difractograma del enlucido del fragmento T50142

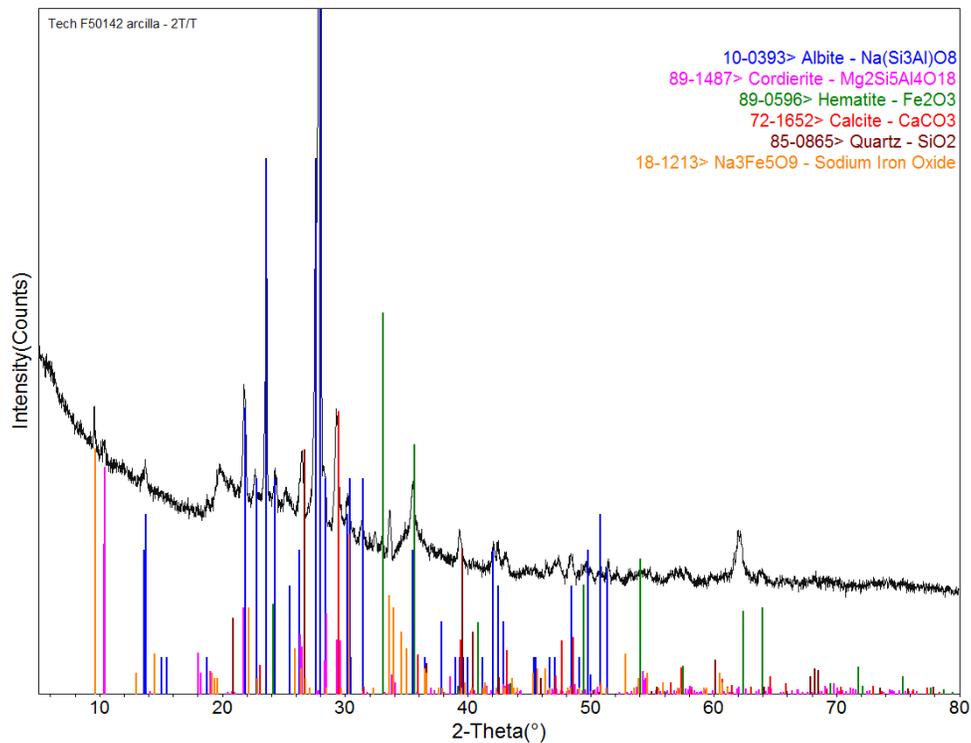


Figura 27.10. Difractograma del muro del fragmento F50142.

28. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se destaca lo plasmado en la tabla 28.1. La importancia del presente trabajo tiene sus cimientos en el hecho de que la pieza sujeta a estudio, nunca lo había sido antes, siendo ésta parte de nuestro patrimonio nacional.

Con base a los resultados obtenidos por Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X hemos ratificado como veraz la hipótesis de que los minerales que constituyen a los colores rojo, azul y verde son la hematita, azurita y malaquita respectivamente. Siendo el color rojo claro una disolución de hematita en una mayor proporción de agua. Además, los resultados obtenidos por FRX y DRX permiten identificar la presencia de una arcilla en la zona rojo oscuro, hecho no previsto durante la hipótesis. Esta arcilla fue identificada como caolinita que, según la literatura, pudo haber sido aplicada tanto a la superficie del soporte de cal, como a los pigmentos. Lo anterior con la finalidad de poder bruñir los murales haciéndolos homogéneos y con cierto brillo [2]. Estas técnicas también nos permiten identificar compuestos minerales como la albita, la cordierita, el cuarzo y la hematita que, en conjunto con un carbonato de calcio, forman la piedra caliza del muro sobre el cual yace la obra pictórica.

Así mismo identificamos a la calcita como parte del enlucido que soporta a la capa pictórica. Según Diana Magaloni [2,13] a partir de la fase técnica tres, los teotihuacanos agregaban cuarzo como material de carga a la cal hidratada del enlucido. De confirmarse su presencia en esta zona, nos permitiría concluir que este fragmento fue creado después del año 200 d.C. Para tal efecto, además de ser necesario analizar otras secciones del enlucido, sería importante considerar otras técnicas de caracterización como la Microscopía Electrónica de Barrido. Mediante esta técnica, se han reportado fechamientos de murales analizando sus densidades de cal y materiales de carga. Indistintamente del fechamiento de los muros, es necesario continuar con el estudio de este fragmento mural para darle veracidad a alguna de las hipótesis planteadas en el apartado anterior con relación a la presencia de cuarzo y cristobalita.

Derivado de los resultados obtenidos por microscopía óptica, queda claro que la calidad de molienda no se lograba en la misma proporción en todos los materiales. No obstante, la mayor dureza que posee la hematita con respecto a la azurita y malaquita [14,15, 16] no encaja, en primera instancia, con el hecho de que el pigmento rojo presente la mayor homogeneidad. Una posibilidad es que los teotihuacanos, al no poder reducir la hematita a tamaños de partículas que ellos esperaban, tratarán de tamizarla por algún medio. Esta hipótesis tendría que concordar con la tecnología que, según reportes, desarrolló esta cultura. Para verificarla, se requeriría una investigación a fondo de las herramientas que desarrollaron los teotihuacanos y un estudio del tamaño de partícula mediante Microscopía Electrónica de Barrido o alguna otra técnica. Sin embargo, es importante verificar la información que se tiene mediante análisis de dureza y fragilidad. Esto con la finalidad de atribuir, o no, la calidad de la molienda a un proceso de tamizado.

Por ultimo, los pigmentos minerales identificados durante esta investigación concuerdan con lo reportado en la literatura y aportan al estudio de la técnica pictórica de este fragmento mural. No obstante, es preciso contemplar los procedimientos planteados en el apartado 5 con la finalidad de determinar la técnica pictórica considerando el contexto histórico, una tarea más ambiciosa, pero de gran importancia.

Tabla 28.1. Resumen de resultados obtenidos por las caracterizaciones por microscopía óptica, FRX y DRX en las 5 zonas analizadas de la muestra T50142.

Zona	Microscopía Óptica	FRX	DRX
1	Capa pictórica irregular: zonas de cristales verdes (mayoría), azules (minoría) y enlucido (calcita). Cristales verdes de mayor dimensión a los azules.	Alto contenido de cobre (malaquita y azurita) y silicio (arcillas y cuarzo). Presencia de calcio (calcita) y aluminio (arcillas).	Se confirma la presencia de malaquita, azurita, cuarzo y calcita.
2	Capa pictórica irregular: zonas de cristales azules (mayoría), verdes (minoría), y enlucido.	Alto contenido de cobre (malaquita y azurita) y silicio (arcillas y cuarzo). Presencia de calcio (calcita) y aluminio (arcillas).	Se confirma la presencia de azurita, malaquita, cuarzo y calcita.
3	Capa pictórica desgastada: fondo rojo, zonas verdes y enlucido.	Alto contenido de calcio (carbonato de calcio) y silicio (cuarzo). Presencia de cobre (malaquita), hierro (hematita) y aluminio (arcillas).	Se confirma la presencia de malaquita, hematita, cuarzo y calcita.
4	Capa pictórica homogénea: molienda fina de hematita, grietas y enlucido (zonas puntuales)	Alto contenido de calcio (carbonato de calcio). Presencia de hierro (hematita), silicio (cuarzo y arcillas).	Se confirma la presencia de hematita, cuarzo y calcita. Se identifica una arcilla conocida como caolinita.
5	Capa pictórica homogénea: molienda fina de hematita, grietas y enlucido (zonas puntuales).	Presencia de hierro (hematita), calcio (carbonato de calcio), silicio (cuarzo) y aluminio (arcillas).	Se confirma la presencia de hematita, cuarzo y calcita.
Enlucido	Enlucido no homogéneo con fragmentos de cuarzo.	Alta presencia de calcio (carbonato de calcio) y silicio (cristobalita).	Se confirma la presencia de calcio como calcita. El silicio se identificó como cristobalita y no como cuarzo. Presencia de una arcilla identificada como anortita
Muro	Superficie irregular y composición no homogénea. Cristales de minerales.	Alta presencia de silicio, calcio y hierro que constituyen a la piedra caliza del muro.	Presencia de fases comunes como el cuarzo y hematita. Presencia de las fases minerales albita y cordierita.

Referencias

- [1] Eduardo Mateos Moctezuma, “Teotihuacán”, (Fondo de cultura económica, México, 2016).
- [2] Beatriz de la Fuente, “Muros que hablan. Ensayos sobre la pintura mural prehispánica en México”, (El Colegio Nacional, México, 2004).
- [3] Cristopher Hammond, “The basic of Crystallography and Diffraction”, (Oxford Science Publications, Reino Unido, 2009).
- [4] B. D. Cullity, “Elements of X-ray diffraction”, (Addison- Wesley publishing company, Estados Unidos, 1978).
- [5] Ron Jenkins, “X-ray Fluorescence Spectroscopy”, (Willey-Interscience, Canadá, 1999).
- [6] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A. D. Romig Jr., Charles E. Lyman, Charles Fiori & Eric Lifshin. “Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis”, (Editorial Springer, Estados Unidos, 2003).
- [7] Douglas A. Skoog, James Holler & Stanley R. Crouch, “Principios de análisis instrumental”, (CENGAGE Learning, México, 2008).
- [8] Dulce María Aguilar-Téllez, José Luis Ruvalcaba-Sil, Pieterjan Claes & Diana González-González, “False Color and Infrared Imaging for the Identification of Pigments in Paintings”, (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1, 2014).
- [9] Jessica M. Fletcher “Stuccoed Tripod Vessels from Teotihuacan: An Examination of Materials and Manufacture”, (Journal of the American Institute for Conservation, 41:2, 139-154, 2002).
- [10] Beatriz de la Fuente, “La pintura Mural Prehispánica en México”, (Boletín informativo: La pintura mural en México número 5, 1996).
- [11] Edwin R. Littmann, “Short Methods for the Identification of Pigments”, (American Antiquity, 40: 3, 349-353, 1975).
- [12] D. Magaloni, “El espacio pictórico teotihuacano. Tradición y técnica”, (La pintura mural prehispánica en México, 2, 187-225, 1996).
- [13] D. Magaloni, T. Falcon, J. Cama, R.W. Siegel, R. Lee, R. Pancei & V. Castaño, “Electron microscopy studies of the chronological sequences of Teotihuacan plaster technique”, (MRS Online Proceedings Library Archive, 267, 1992).
- [14] Robert B. Cook, “Connoisseur's Choice: Azurite: Tsumeb, Namibia, and Touissit, Oujda, Morocco”, (Rocks & Minerals, 77:1, 40-43, 2010).

[15] Stefan Lebernegg, Alexander A. Tsirlin, Oleg Janson & Helge Rosner, “Spin gap in malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and its evolution under pressure”, (Physical review B, 88:2, 1-11, 2013).

[16] Osman Gencil, “Physical and mechanical properties of concrete containing hematite as aggregates”, (Science and Engineering of Composite Materials, ,18:3, 191-199, 2011).