



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

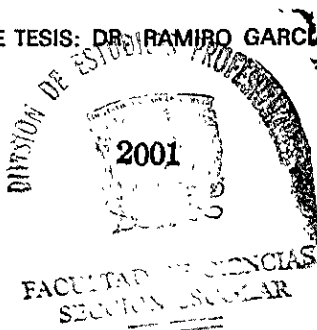
FACULTAD DE CIENCIAS

DAÑO OCASIONADO A LA HIDROXIAPATITA POR LA INTERACCION DE ELECTRONES CON ENERGIA DE 0.1 A 2.0 MeV

27/06/2001

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
MARCO ANTONIO SORCIA SOTO

DIRECTOR DE TESIS: DR. RAMIRO GARCIA GARCIA





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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"DAÑO OCASIONADO A LA HIDROXIAPATITA POR LA INTERACCION DE ELECTRONES CON
ENERGIA DE 0.1 A 2.0 MeV"

realizado por SORCIA SOTO MARCO ANTONIO

con número de cuenta 7538629-0 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA

Propietario

DR. HORACIO MARTINEZ VALENCIA

Propietario

DR. DOROTEO MENDOZA LOPEZ

Suplente

DR. JOSE REYES GASGA

Suplente

M. EN C. IGNACIO CAMPOS FLORES

Consejo Departamental de Física

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura

A la memoria de mi esposa Aura:

Quien gracias a su espíritu de lucha,

su ejemplar tenacidad y su

incondicional apoyo,

he tenido la fortaleza para seguir adelante.

A mis hijos:

Aura Sheila

y

Leonardo

AGRADECIMIENTOS

La culminación de un trabajo de tesis no sólo es obra del conocimiento acumulado en la formación profesional, sino también de la participación y colaboración de un gran número de personas vinculadas para su realización. De este modo, quiero agradecer al: Dr José Reyes Gasga, Dr. Horacio Martínez Valencia, Dr. Doroteo Mendoza López y al M en C Ignacio Campos Flores por aceptar ser miembros del jurado así como de sus valiosas aportaciones y comentarios. Agradezco particularmente al Dr. José Reyes G por proporcionarme el material fotográfico del Microscopio Electrónico de Transmisión, enriqueciendo sustancialmente la presentación y contenido de esta tesis.

Gracias al apoyo del proyecto DGAPA No. IN103700, que de manera importante contribuyó para la realización de este trabajo

Con gran orgullo y reconocimiento agradezco a todos mis profesores y compañeros de la Facultad de Ciencias, que de manera noble y sabia, proporcionaron los conocimientos para mi formación profesional.

Muy especialmente, con respeto y admiración, quiero agradecer al Dr. Ramiro García García por haber aceptado ser mi director de tesis. Al poco tiempo de haber iniciado este trabajo, pasé por momentos muy difíciles, cayendo en una profunda depresión, gracias a su ayuda, paciencia y comprensión pude continuar con lo cometido. De esta forma valoré y supe que, aparte de ser un gran profesionalista, es una gran persona. Gracias Dr. Ramiro

A mis padres, por todo lo que me han dado estaré eternamente agradecido

Í N D I C E

	Página
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I TEORÍA DE COLISIONES	6
I. 1 TIPOS DE COLISIONES	6
I. 2 CANALES	8
I. 3 TRATAMIENTO RELATIVISTA DE LA DISPERSIÓN	9
I. 3. 1 Transformación de Lorentz	9
I. 3. 2 Momento y Energía	11
I. 3. 3 Dispersión Elástica en el Sistema Centro de Masa (C.M.)..	14
I. 4 ENERGÍA MÁXIMA TRANSFERIDA	17
CAPÍTULO II DISPERSIÓN DE MOTT	20
II. 1 SECCIÓN TRANSVERSAL DE DESPLAZAMIENTO	21
II. 2 ÁNGULO DE DISPERSIÓN	26
II. 3 SECCIÓN TRANSVERSAL DIFERENCIAL DE DARWIN- RUTHERFORD	32
II. 4 EXPRESIÓN DE McKINLEY-FESHBACH PARA EL DESPLAZAMIENTO ATÓMICO	35
CAPÍTULO III ENERGÍA DE DESPLAZAMIENTO E_d	38

CAPÍTULO IV APLICACIÓN AL CRISTAL DE HIDROXIAPATITA	45
IV.1 EL CRISTAL DE HIDROXIAPATITA (OHAP)	46
IV.2 MÁXIMA ENERGÍA TRANSFERIDA POR UN HAZ DE ELECTRONES A LOS ÁTOMOS DE HIDROXIAPATITA .	52
IV.3 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE SUPUESTOS TEÓRICOS	54
IV.4 ENERGÍAS DE DESPLAZAMIENTO PARA LA OHAP. ..	56
 CAPÍTULO V RESULTADOS	62
V.1 CÁLCULO NUMÉRICO PARA LA MÁXIMA ENERGÍA TRANSFERIDA	62
V.2 EXPRESIÓN DEL DESPLAZAMIENTO ATÓMICO PARA SU CÁLCULO	62
V.3 OBTENCIÓN DE GRÁFICAS	65
 CAPÍTULO VI ANÁLISIS DE GRÁFICAS Y RESULTADOS ...	66
 CAPÍTULO VII DISCUSIÓN	77
 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS	87
 APÉNDICE A. HOJA DE CÁLCULO EN PROGRAMA EXCEL	
PARA EL CRISTAL DE HIDROXIAPATITA	91
B. CONSTANTES USADAS EN LOS CÁLCULOS NUMÉRICOS ...	92
 BIBLIOGRAFÍA	93

LISTA DE GRÁFICAS, TABLAS E ILUSTRACIONES

GRÁFICAS:

	Pág
GRÁFICA 1. T_{max} vs. U_p para los iones de la OHAP	68
GRÁFICA 2. Sección Transversal de Desplazamiento Atómico para el Ca	70
GRÁFICA 3. Sección Transversal de Desplazamiento Atómico para el ion OH	72
GRÁFICA 4. Sección Transversal de Desplazamiento Atómico para iones Fosfato	74
GRÁFICA 5. Sección Transversal de Desplazamiento Atómico para el O del Fosfato ...	76
GRÁFICA 6. Iones con alta probabilidad de ser expulsados	81

TABLAS:

TABLA I. Diferentes tipos de enlace	40
TABLA II. Estructura de la Hidroxiapatita por capas	49
TABLA III. Energías de Amarre Electrostático para los Iones de OHAP	57
TABLA IV. Energías de Desplazamiento para los Iones de OHAP	61
TABLA V. Iones de la Hidroxiapatita con mayor Probabilidad de ser Expulsados...	80

ILUSTRACIONES:

	Pág
FIG. 1. Transformación Especial de Lorentz	10
FIG. 2. Colisión de dos partículas: (a) en el sistema laboratorio, (b) en el sistema centro de masa C.M.	18
FIG. 3 Gráfico de los momentos para dos partículas, antes y después de la colisión	19
FIG. 4 Dispersión de un haz de electrones por un núcleo atómico	22
FIG. 5. Diagrama de fuerzas para una colisión de dos partículas en un potencial repulsivo	27
FIG. 6 Dispersión en el Sistema Relativo	30
FIG. 7 Celda unitaria del cristal de OHAP	46
FIG. 8. Disposición de los triángulos que forman los átomos de calcio sobre el eje "c"	47
FIG. 9. Estructura de la OHAP proyectada en el plano xy	48
FIG. 10. Imagen de Microscopia Electrónica de Alta Resolución de la OHAP donde se observa el daño producido por el haz electrónico.	51
FIG. 11. Esquema del daño producido a una muestra de OHAP	84

INTRODUCCIÓN

Estudios realizados con el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) para la caracterización de materiales han demostrado que las muestras bajo observación sufren algún tipo de daño por el efecto de la radiación.

Debido a que las características físicas y químicas de los materiales dependen en gran medida de su estructura atómica, es de suma importancia conocer de qué manera se afectará o modificará la muestra cuando esta se expone a un haz de electrones. En sólidos inorgánicos con estructura atómica cristalina, la red es más compacta, sus átomos tienen una posición más ordenada que en compuestos orgánicos, por lo que cualquier perturbación en una de sus componentes tendrá como consecuencia efectos en los átomos vecinos (Rivera, 1998). Así, en un cristal es más fácil caracterizar cualquier defecto estructural producido por la interacción de electrones rápidos con la muestra, que en materiales sin estructura definida (Lehmann, 1977).

Los daños por radiación, que frecuentemente se presentan en el MET, son los producidos por la interacción electrón-electrón y por la interacción electrón-núcleo.

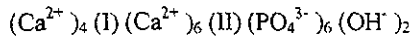
Para el intervalo de energías de aceleración de los electrones incidentes, considerado en este trabajo de 0.1 a 2.0 MeV, el daño dominante es producido por la interacción electrón-núcleo, llamado en la literatura como **choque-directo**. La interacción electrón-electrón, proceso conocido como radiolisis, es un proceso menos directo y requiere de un mecanismo intermedio para producir algún tipo de daño. Los efectos de la temperatura y el tiempo de exposición a la interacción con el haz de electrones pueden producir también alteraciones irreversibles, dañando permanentemente la estructura atómica. En este estudio se

consideran tiempos cortos de exposición, de manera que los efectos producidos por estos fenómenos co-existentes no interfieran en el proceso.

En el ámbito microscópico, el daño se determina por el tipo y número de átomos desplazados o expulsados de la red. La cantidad que proporciona esta información es la **sección de desplazamiento atómico** (sección transversal de desplazamiento): σ_d

Utilizando la teoría de colisiones y los resultados encontrados por Mott (1952), se obtiene la expresión de McKinley-Feshbach para la sección transversal, en función de la energía de los electrones incidentes y la energía máxima transferida. La energía máxima transferida depende de la energía de los electrones incidentes y la masa del núcleo del átomo a desplazar. Para que un ion pueda ser removido de la red, es necesario que esta energía supere a las energías de amarre a las que está sometido

La muestra en estudio es el cristal de **Hidroxiapatita** (OHAP), principal componente del tejido óseo y del órgano dental. Su composición química es:



Esta es una red cristalina de forma hexagonal, con grupo espacial $P6_3/m$; los calcio (I) y (II) ocupan sitios no equivalentes en cada una de las celdas.

La manera en que este cristal pueda ser dañado por el haz de electrones, en el intervalo de energías mencionado, es uno de los principales objetivos de esta tesis. Haciendo un análisis detallado de los potenciales electrostáticos de la celda unitaria de la OHAP, se determinan las energías de enlace para cada ion. Así, para desprender al ion Ca^{2+} sólo es necesario superar la energía de enlace iónico a la que se encuentra sometido; mientras que para expulsar a los iones PO_4^{3-} y OH^- , aparte de vencer el enlace iónico que los amarra a la red, se requiere de una energía extra para romper los enlaces covalentes P-O y O-H. A la

energía mínima necesaria para desprender a cada uno de los iones se le llama **energía de desplazamiento** E_d . De este modo, la sección transversal σ_d depende fuertemente de la energía de desplazamiento, por lo que se calcula dicha energía para cada uno de los iones.

En otros trabajos sobre daños por radiación de electrones (Reyes-Gasga y R. García), se ha encontrado que a altos voltajes de aceleración se presentan choques secundarios, produciendo el efecto **cascada**. Sin embargo, en este estudio interesa saber primordialmente, el orden en que se presentan las vacancias, cuando los iones son expulsados de una celda unitaria en estado inicial, por lo que efectos de estados secundarios no son contemplados.

Obteniendo los valores de la energía máxima transferida a cada uno de los iones, se determina la función de desplazamiento correspondiente. En un programa para PC, se hace el cálculo y se grafican los resultados para su análisis. Definiendo U_p como el voltaje de aceleración de los electrones incidentes, las gráficas σ_d vs. U_p proporcionan la información necesaria para saber de qué manera es dañada la celda de OHAP.

En el análisis de resultados, se procede a valorar el comportamiento de cada uno de los iones desplazados, así como el intervalo de energías de aceleración en el cual ocurre cada proceso. Sabiendo la energía de aceleración, para la cual son expulsados algunos iones, es posible determinar el potencial a que se encuentran sometidos, proporcionando así un método para conocer potenciales de amarre de diferentes materiales.

Además, de acuerdo al orden en que puedan presentarse las vacancias, los resultados de este trabajo, pueden servir como base para la construcción de nuevos materiales.

El esquema general para la presentación escrita de esta tesis se desarrolla a partir de la teoría de dispersión. En el capítulo I se introducen los conceptos clásicos relativistas para la colisión de dos partículas, tanto en el sistema de referencia del laboratorio como en el sistema centro de masa, encontrando así las expresiones de momento y energía en función de variables dinámicas.

Debido a la naturaleza estadística de la dispersión entre un haz de electrones y núcleos atómicos (ya que no es posible aislar colisión por colisión entre un electrón y un núcleo), en el capítulo II se aplican los conceptos de la teoría cuántica-relativista para obtener la sección diferencial de desplazamiento, cantidad relevante en el tratamiento sobre dispersión de partículas. Partiendo de la expresión de Mott para la sección transversal de desplazamiento se llega a la expresión de McKinley-Feshbach.

En el capítulo III se define el concepto de energía de desplazamiento. Por medio del conocimiento de las fuerzas de amarre entre átomos y iones en una estructura atómica, se establece la expresión para la energía de desplazamiento en función de las energías de enlace atómico y de amarre molecular.

En el capítulo IV se hace una descripción detallada del cristal de hidroxiapatita (OHAP), resaltando las dimensiones de la celda unitaria así como la distribución de sus componentes. Considerando los iones Ca^{2+} , PO_4^{3-} y OH , y sus posibles fragmentaciones, se obtiene una expresión para la energía máxima transferida en función de la energía de aceleración. Se establecen las condiciones generales sobre los supuestos teóricos para la validez de los resultados. Por último, se realiza el cálculo de la energía de desplazamiento para cada componente.

Utilizando los valores encontrados anteriormente para las energías de desplazamiento, en el capítulo V se introduce la expresión de la sección transversal de desplazamiento para su cálculo y graficación.

Las gráficas obtenidas son analizadas en el capítulo VI, resaltando las características más importantes de cada una de ellas para su interpretación.

En el capítulo VII, con las observaciones dadas en el capítulo anterior, se procede a valorar el daño que sufre la muestra de OHAP de acuerdo a las condiciones y factores ligados al experimento.

Finalmente se presentan los comentarios y conclusiones de este trabajo.

CAPÍTULO I

TEORÍA DE COLISIONES

En el campo de la microscopía electrónica de transmisión, la teoría de colisiones es imprescindible para el estudio del fenómeno de dispersión. En el intervalo de energías de aceleración del haz de electrones utilizado en este trabajo, de 0.1 a 20 MeV, los electrones alcanzan velocidades de $0.56c$ a $0.98c$, donde c es la velocidad de la luz (Rivera, 1998), por lo que el tratamiento teórico debe hacerse desde el punto de vista relativista. En este capítulo se introducen los conceptos de la transformación de Lorentz para poder obtener las expresiones de momento y energía de un marco de referencia a otro. Se describe también a la colisión en el sistema Centro de Masa (C.M.), para llegar finalmente a la expresión de la energía máxima transferida en función de variables dinámicas.

1.1 TIPOS DE COLISIONES

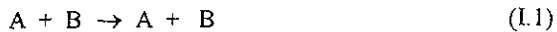
El daño que se produce a una muestra cuando se observa en el Microscopio Electrónico de Transmisión, se puede explicar por la teoría de colisiones entre partículas. Estas colisiones se presentan entre electrones incidentes y los átomos de la muestra.

La interacción puede darse entre el haz de electrones y los núcleos atómicos, o entre el haz de electrones y electrones de los mismos átomos. Cuando el daño producido se debe a

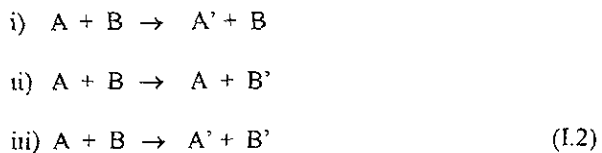
la interacción electrón-electrón, el proceso se denomina RADIOLISIS o daño IÓNICO, y requiere de un proceso indirecto para producir desplazamiento alguno de los átomos de la muestra. El daño más común en las muestras expuestas al Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) es la interacción electrón-núcleo, llamado CHOQUE-DIRECTO, el cual produce una transferencia de momento y energía al átomo que puede ser desplazado durante la colisión. Debido a las características físicas del problema, estas colisiones son estudiadas en teoría cuántica de la dispersión. En este contexto las partículas no tienen posiciones ni direcciones bien definidas, sino probabilidades de que las partículas tengan o no determinadas posiciones o velocidades.

En la colisión de partículas pueden ocurrir tres procesos:

a) **Dispersiones elásticas.** Estas tienen lugar cuando dos partículas A y B son simplemente dispersadas sin cambio alguno en su estructura interna:



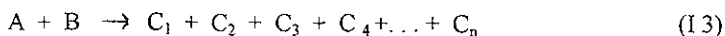
b) **Dispersiones inelásticas.** Estas se presentan cuando una o ambas partículas pueden cambiar su estado cuántico interno durante la colisión:



donde A' y B' son los nuevos estados de las partículas.

Con las interacciones elásticas obtenemos información posicional del sistema y con las inelásticas información del estado químico

c) **Reacciones.** Estas ocurren cuando el sistema compuesto (A + B) se divide en dos o más partículas diferentes:



En la interacción de electrones incidentes con átomos se presentan tanto colisiones elásticas como inelásticas, la manifestación de una u otra depende en gran parte de la energía de los electrones incidentes. Para energías menores a 100 KeV el proceso dominante es el daño por ionización producido por colisiones inelásticas entre electrones incidentes y electrones orbitales; en cambio para energías de 0.1 a 2.0 MeV (y considerablemente mayores) el efecto preponderante es el daño por choque-directo ocasionado por colisiones elásticas entre electrones y núcleos atómicos, como pareja, debido al potencial electrostático.

I.2 CANALES

Un canal es una forma posible de disociar a un sistema compuesto (A + B) durante una colisión. El canal se caracteriza por el número y naturaleza de los fragmentos en el cual el sistema puede ser descompuesto

Al sistema inicial (A + B) se le llama CANAL INICIAL.

Cuando en la colisión, la posible fragmentación regresa al canal inicial, se le conoce como colisión **elástica**, de no ser así, la colisión se considera **inelástica**.

Por otro lado, si se cumplen las leyes de conservación, el canal se denomina **ABIERTO**, de lo contrario se le llama **CERRADO**.

I.3 TRATAMIENTO RELATIVISTA DE LA DISPERSIÓN

Para establecer las expresiones matemáticas que describen las colisiones entre electrones y núcleos atómicos, es necesario desarrollar la teoría que conduzca a una mejor comprensión del problema.

Debido a las altas energías de aceleración de los electrones incidentes en el intervalo estudiado, el marco teórico en la cual se trata la interacción de éstas partículas con los núcleos atómicos está dentro del intervalo relativista de la dispersión.

En esta sección se estudian los conceptos de la Transformación de Lorentz, obteniendo las expresiones correspondientes a la transformada directa e inversa para el momento y la energía, haciendo posible pasar de un marco de referencia a otro. Se describe también a la colisión en el sistema Centro de Masa.

I.3.1 Transformación de Lorentz

Las transformaciones de Lorentz son transformaciones lineales del espacio-tiempo dejando invariante la distancia entre dos puntos, es decir, la forma cuadrática

$$c^2 t^2 - x^2 - y^2 - z^2$$

en donde c es la velocidad de la luz.

Cuando un sistema $(o' x' y' z')$ se mueve respecto al sistema $(o x y z)$ con velocidad $v = v \hat{x}$, como se muestra en la figura 1, la transformación especial de Lorentz está dada por.

$$\begin{cases} x = \gamma (x' + \beta ct') \\ y = y' \\ z = z' \\ ct = \gamma (ct' + \beta x') \end{cases} \quad (1.4)$$

donde $\gamma = (1 - v^2 / c^2)^{-1/2}$ y $\beta = v / c$ (1.5)

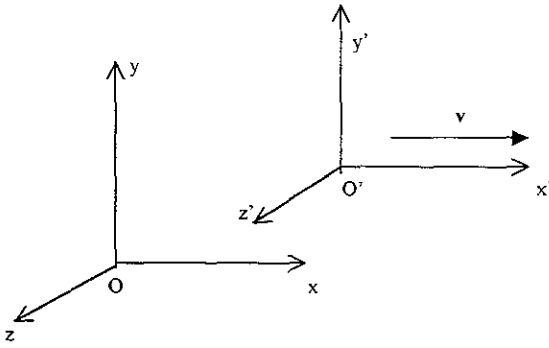


Fig. 1 Ilustración de una transformación especial de Lorentz, en donde el sistema O' se mueve con velocidad v respecto al sistema O.

Obviamente, ya que el sistema (o x y z) se mueve respecto al sistema (o' x' y' z') con una velocidad $-v$, la transformación inversa de Lorentz toma la forma:

$$\begin{cases} x' = \gamma (x - \beta ct) \\ y' = y \\ z' = z \\ ct' = \gamma (ct - \beta x) \end{cases} \quad (1.6)$$

1.3.2 Momento y Energía

Si se considera un proyectil en el sistema de laboratorio con velocidad \mathbf{V} y masa en reposo m , entonces el momento del proyectil es.

$$\mathbf{p} = \frac{m\mathbf{V}}{\sqrt{1-(V^2/c^2)}} \quad (1.7)$$

y la fuerza que actúa sobre la partícula es entonces:

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{m}{(1-\beta^2)^{3/2}} \frac{\mathbf{V} dV}{dt} + \frac{m\mathbf{V}}{(1-\beta^2)^{1/2}} \frac{d}{dt} \frac{1}{V} \quad (1.8)$$

como $\frac{\mathbf{V}}{V} \cdot \frac{\mathbf{V}}{V} = 1$

entonces .

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{V}}{V} \cdot \frac{\mathbf{V}}{V} \right) = 2 \frac{\mathbf{V}}{V} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\mathbf{V}}{V} \right) = 0$$

Así: $(\mathbf{V}/V) \perp \frac{d}{dt}(\mathbf{V}/V)$

Es decir, el primer término de la ecuación (1.8) es una componente de la fuerza en la dirección de \mathbf{V} y el segundo término es perpendicular a éste.

Ahora, la energía total del proyectil es:

$$E = \frac{mc^2}{(1-V^2/c^2)^{1/2}} \quad (1.9)$$

que puede escribirse como:

$$E = mc^2 + U_p$$

con:

$$U_p = mc^2 \left\{ \frac{1}{(1-V^2/c^2)^{1/2}} - 1 \right\} \quad (1.10)$$

de la ecuación (I.7) y (I.9) se sigue que:

$$\frac{E^2}{c^2} = p^2 + m^2 c^2 \quad (\text{I.11})$$

nótese también que :

$$\mathbf{p} = \frac{E}{c^2} \mathbf{V} \quad (\text{I.12})$$

Utilizando las expresiones de Lorentz (I.4) y (I.6), es posible transformar el momento y la energía, de un marco de referencia a otro

Las ecuaciones (I.7) y (I.9) se refieren al sistema de laboratorio, es decir, al sistema O. Supóngase ahora a un observador O' que se mueve a lo largo del eje x con velocidad v. Para tal observador, las expresiones para el momento y la energía de una partícula de masa m que se mueve a una velocidad V' respecto al sistema O' son respectivamente:

$$\left. \begin{aligned} p' &= \frac{mV'}{(1 - V'^2/c^2)^{1/2}} \\ E' &= \frac{mc^2}{(1 - V'^2/c^2)^{1/2}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.13})$$

Calculando ahora V en términos de V', se tiene:

$$\left. \begin{aligned} V &= \frac{V'+v}{1+(vV'/c^2)} \\ \text{y } V' \text{ en términos de } V & \\ V' &= \frac{V-v}{1-(vV/c^2)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.14})$$

Por lo tanto, después de manipulaciones algebraicas, la transformación resultante de

Lorentz queda expresada como

$$\left\{ \begin{array}{l} p_x = \frac{p'_x + (vE')/c^2}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}} \\ p_y = p'_y \\ p_z = p'_z \\ E = \frac{E' + vp'_x}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}} \end{array} \right. \quad (I.15)$$

Y la transformación inversa de Lorentz resulta:

$$\left\{ \begin{array}{l} p_x = \frac{p'_x - (vE')/c^2}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}} \\ p'_y = p_y \\ p'_z = p_z \\ E' = \frac{E - vp_x}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}} \end{array} \right. \quad (I.16)$$

Las ecuaciones (I.15) y (I.16) son idénticas, reemplazando v por $-v$, mostrando así el postulado de simetría de Einstein, en donde los marcos inerciales de referencia, en translación uniforme, son equivalentes.

1.3.3 Dispersión Elástica en el Sistema Centro de Masa (C.M.)

Para expresar al momento y la energía en el sistema C.M., es importante definir primero estas cantidades en el sistema del laboratorio, antes y después de la colisión.

Antes de la colisión, definamos a p_1 y E_1 como el momento y la energía de la partícula incidente, y a p_2 y E_2 como el momento y la energía de la partícula blanco.

Si la partícula blanco está originalmente en reposo, se tiene que $p_2 = 0$ y $E_2 = m_2 c^2$

Después de la colisión, sean p'_1 y E'_1 las cantidades finales para la partícula incidente, y p'_2 , E'_2 las cantidades finales para la partícula blanco

Por conservación de momento y energía, en el sistema laboratorio, se cumple que:

$$p_1 = p'_1 + p'_2 \quad (I.17)$$

$$E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 \quad (I.18)$$

La velocidad del centro de masa v , visto desde el sistema laboratorio está determinada por p_1 , E_1 y E_2 . Aplicando la ecuación (I.12) al sistema compuesto de momento p_1 y energía $E_1 + E_2$ se obtiene:

$$p_1 = \frac{E_1 + E_2}{c^2} v \quad (I.19)$$

Usando esta ecuación y la relación (I.16), se obtienen las expresiones para la conservación de momento y energía en el sistema Centro de Masa (CM), en donde el sistema O' pasa a ser el sistema CM:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{p}_{1CM} + \mathbf{p}_{2CM} &= \mathbf{p}'_{1CM} + \mathbf{p}'_{2CM} = 0 \\ E_{1CM} + E_{2CM} &= E'_{1CM} + E'_{2CM} \end{aligned} \right\} \quad (1.20)$$

Es decir, antes y después de la colisión, las partículas tienen momentos iguales pero en sentidos opuestos.

Ahora, usando las ecuaciones (1.11) y (1.20), se cumple que:

$$E_{1CM} = E'_{1CM} \quad \text{y} \quad E_{2CM} = E'_{2CM}$$

es decir: $\mathbf{p}^2_{1CM} = \mathbf{p}'^2_{1CM} \quad \text{y} \quad \mathbf{p}^2_{2CM} = \mathbf{p}'^2_{2CM}$ (1.21)

y en consecuencia: $\mathbf{p}'_{1CM} = \mathbf{p}'_{2CM} = \mathbf{p}_{2CM}$ (1.22)

Debido a que V_{2CM} (la velocidad de la partícula blanco desde el sistema centro de masa) es igual y opuesta a la velocidad del C.M. vista desde el laboratorio¹, es decir: $V_{2CM} = -v$, se tiene entonces, que antes de la colisión la energía y el momento de la partícula blanco en el sistema C.M., está dada por:

$$\left. \begin{aligned} E_{2CM} &= \frac{m_2 c^2}{(1 - V_{2CM}^2 / c^2)^{1/2}} = \frac{m_2 c^2}{(1 - v^2 / c^2)^{1/2}} \\ \mathbf{p}_{2CM} &= \frac{m_2 V_{2CM}}{(1 - V_{2CM}^2 / c^2)^{1/2}} = - \frac{m_2 v}{(1 - v^2 / c^2)^{1/2}} \end{aligned} \right\} \quad (1.23)$$

Si la colisión ocurre en el plano XY, después de la colisión se tiene:

¹ La velocidad de la partícula blanco vista desde el laboratorio es $V=0$, por lo que de las ecs 1.14 la velocidad de esta partícula en el sistema C.M. es $V' = V_{2CM} = -v$

$$E'_{2CM} = E_{2CM} = \frac{m_2 c^2}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}$$

$$y \quad \mathbf{p}'_{2CM} = -\mathbf{p}'_{1CM} = -p'_{1CM}(\cos\theta, \sin\theta, 0)$$

$$= -p_{2CM}(\cos\theta, \sin\theta, 0) = -\frac{m_2 v}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}(\cos\theta, \sin\theta, 0) \quad (I.24)$$

Para la partícula incidente, la energía y el momento antes y después de la colisión son:

$$E_{1CM} = E'_{1CM} = \{(p'_{1CM})^2 c^2 + m_1^2 c^4\}^{1/2}$$

$$= \{(p_{2CM})^2 c^2 + m_1^2 c^4\}^{1/2} = \left\{ \frac{m_2^2 v^2 c^2}{(1 - v^2/c^2)} + m_1^2 c^4 \right\}^{1/2} \quad (I.25)$$

y

$$\mathbf{p}_{1CM} = -\mathbf{p}_{2CM} = \frac{m_2 \mathbf{v}}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}$$

$$\mathbf{p}'_{1CM} = -\mathbf{p}'_{2CM} = \frac{m_2 \mathbf{v}}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}}(\cos\theta, \sin\theta, 0) \quad (I.26)$$

4 ENERGÍA MÁXIMA TRANSFERIDA

Una vez derivadas las cantidades finales en el sistema centro de masa, las cantidades en el sistema de laboratorio pueden determinarse por la transformación de Lorentz, dada por las expresiones (I.15). Así, la energía de la partícula blanco después de la colisión, en el sistema laboratorio, resulta:

$$E'_2 = \frac{m_2 c^2}{(1 - \beta^2)} (1 - \beta^2 \cos \theta) \quad (I.27)$$

donde: $\beta = v / c$

Usando las ecuaciones (I.11) y (I.19):

$$v^2 / c^2 = p_1^2 c^2 / (E_1 + E_2)^2$$

como $E_2 = m_2 c^2$, es la energía de la partícula blanco antes de la colisión, se tiene entonces que:

$$\beta^2 = (v/c)^2 = \frac{p_1^2 c^2}{(E_1 + m_2 c^2)^2} = \frac{E_1^2 - m_1^2 c^4}{(E_1 + m_2 c^2)^2} \quad (I.28)$$

Ahora, sustituyendo (I.28) en (I.27) se tiene:

$$E'_2 = m_2 c^2 + m_2 \frac{(E_1^2 - m_1^2 c^4)(1 - \cos \theta)}{(m_1^2 c^2 + m_2^2 c^2 + 2m_2 E_1)} \quad (I.29)$$

Haciendo $T = \frac{m_2 (E_1^2 - m_1^2 c^4)(1 - \cos \theta)}{(m_1^2 c^2 + m_2^2 c^2 + 2m_2 E_1)}$ (I.30)

la expresión (I.29) queda como: $E'_2 = m_2 c^2 + T$ (I.31)

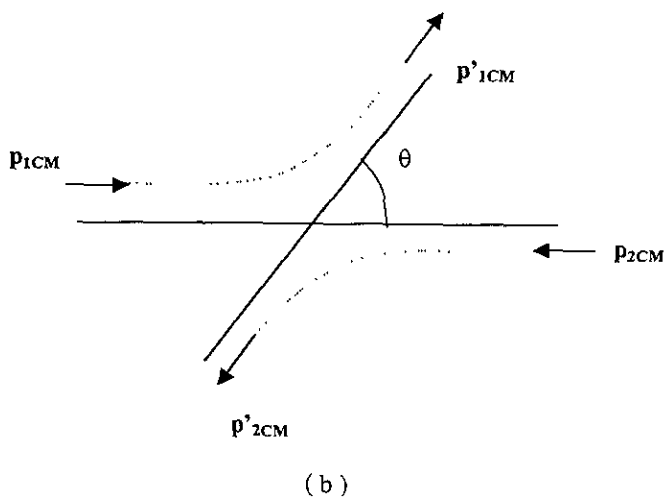
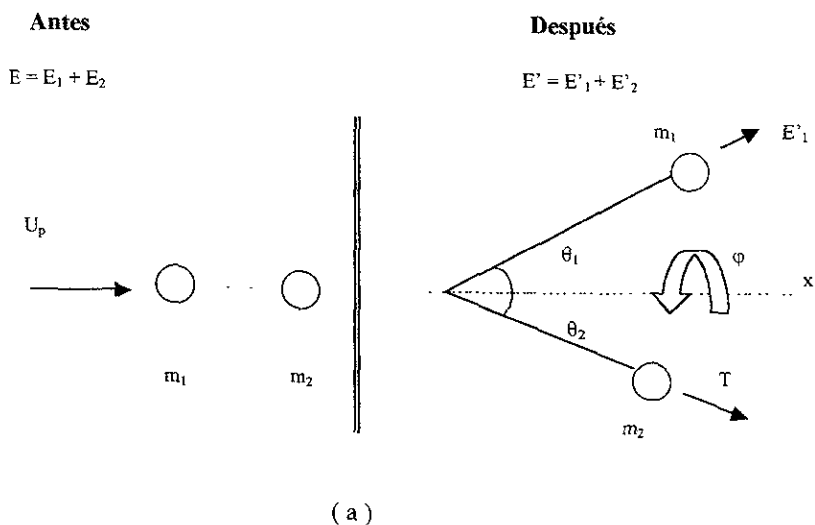


Fig.2. Colisión de dos partículas de masas m_1 y m_2 , antes y después de la colisión.
 (a) En el sistema de laboratorio, donde U_p es la energía de aceleración y $T = E'_2$. (b) En el sistema centro de masa CM , donde p_{iCM} son los momentos iniciales ($i = 1, 2$), p'_{iCM} los momentos finales y θ el ángulo de deflexión en el sistema CM .

En la expresión (I.31), T es la energía cinética transferida a la partícula blanco. Ahora, si U_p es la energía de aceleración de la partícula proyectil, se tiene:

$$E_i = U_p + m_1 c^2 \quad (I.32)$$

por lo que, sustituyendo la expresión (I.32) en (I.30):

$$T = \frac{m_2 U_p (U_p + 2m_1 c^2) (1 - \cos\theta)}{(m_1 + m_2)^2 c^2 + 2m_2 U_p} \quad (I.33)$$

Por lo tanto, la máxima energía transferida a la partícula blanco con masa m_2 , por la partícula proyectil de masa m_1 , es cuando $\theta = \pi$, sabiendo que θ es el ángulo de deflexión en el sistema C.M. (ver figura 2 y figura 3).

Así, la expresión para la energía máxima transferida resulta:

$$T_{\text{máx}} = \frac{2m_2 U_p (U_p + 2m_1 c^2)}{(m_1 + m_2)^2 c^2 + 2m_2 U_p} \quad (I.34)$$

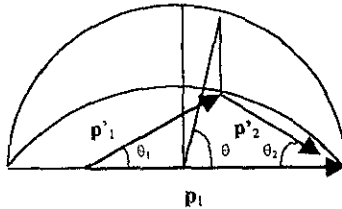


Fig.3. Gráfico de los momentos de las partículas relativistas, antes y después de la colisión. Donde la partícula blanco está inicialmente en reposo; $m_1 < m_2$; p_1 , momento inicial del proyectil; p'_1 , momento final del proyectil; p'_2 , momento final de la partícula blanco; θ_1 y θ_2 son los ángulos de deflexión del proyectil y partícula blanco en el sistema laboratorio; y θ el ángulo de deflexión en el sistema centro de masa.

CAPÍTULO II

DISPERSIÓN DE MOTT

En este capítulo se utilizarán los resultados de la teoría cuántica-relativista para obtener la expresión de la sección transversal de dispersión en términos de variables dinámicas, principalmente en función de la energía transferida que se determinó en el capítulo anterior.

Primeramente se define el concepto de sección transversal de dispersión. Posteriormente se trata a la teoría de colisiones desde el punto de vista clásico para dos partículas en un campo central, para llegar a la expresión de la sección transversal dada por Darwin-Rutherford, fundamental en el desarrollo cuántico-relativista. Por último se introducen los conceptos cuánticos dados por Dirac, y posteriormente por Mott, para establecer la expresión de la sección transversal desarrollada por McKinley-Feshbach. Integrando esta expresión se obtiene finalmente la sección transversal de desplazamiento dada por Hobbs, en función de la energía transferida y de las energías de desplazamiento, la cual será utilizada para el cálculo numérico.

II.1 SECCIÓN TRANSVERSAL DE DESPLAZAMIENTO

En un experimento de bombardeo de electrones a una muestra, como es el caso de lo que sucede en el Microscopio Electrónico de Transmisión, no es posible aislar colisión por colisión, por lo que es necesario obtener una relación entre la distribución de los parámetros de impacto y la distribución de los ángulos de deflexión. Esta relación se obtiene tomando en cuenta el número de partículas incidentes y el número de éstas que son dispersadas en un ángulo determinado.

Considérese un experimento como se muestra en la figura 4, donde las partículas blanco presentan un potencial central de simetría esférica. Entonces el potencial de interacción depende únicamente de la distancia entre el proyectil y las partículas blanco.

La densidad de flujo ϕ se define como el número de partículas que atraviesan una unidad de área, perpendicular a la dirección de incidencia, en una unidad de tiempo. Así, dada una densidad de flujo ϕ , el número de partículas que atraviesan en cada segundo un área correspondiente al parámetro de impacto entre b y $(b + db)$ es $\phi \cdot 2\pi b db$. Ahora, después de la colisión el mismo número de partículas deben salir por cada segundo a un ángulo sólido $d\Omega$, determinado por los conos de ángulos $\theta(b)$ y $\theta(b + db)$, ver figura 4.

Por lo tanto, se cumple que:

$$\phi \cdot 2\pi b |db| = \phi \cdot \sigma(\theta) |d\Omega| \quad (II.1)$$

donde $\sigma(\theta) d\Omega$ es el número de partículas que son dispersadas a un ángulo sólido $d\Omega$ en cada segundo por densidad de flujo ϕ .

Como $d\Omega = 2\pi \sin\theta \, d\theta$, la expresión para $\sigma(\theta)$ por densidad de flujo resulta

$$\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| \quad (\text{II } 2)$$

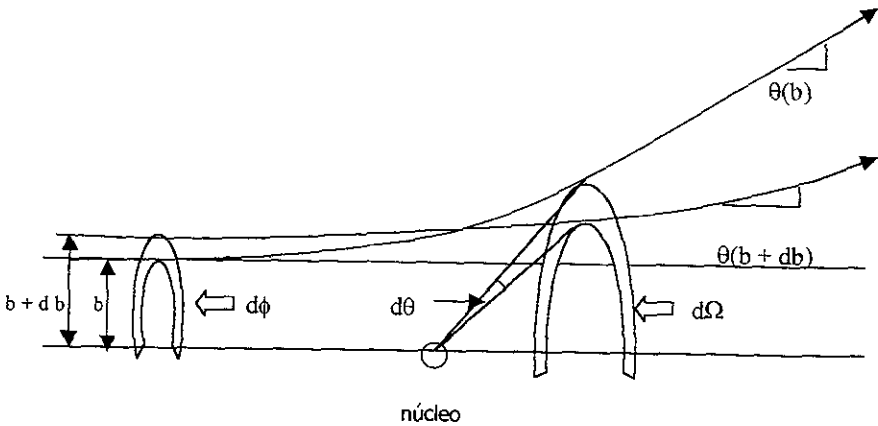


Fig. 4. Dispersión de un haz de electrones por un núcleo atómico, donde b es el parámetro de impacto y θ el ángulo de deflexión.

A la función $\sigma(\theta)$ se le conoce como SECCIÓN TRANSVERSAL DIFERENCIAL DE DISPERSIÓN, una medida de probabilidad de que las partículas sean dispersadas un ángulo θ . Esta función está determinada únicamente por las leyes que rigen la interacción entre las partículas proyectil y blanco. Y es de suma importancia, pues su interpretación proporciona información acerca de la colisión

Como las colisiones que se están considerando son elásticas, el número de partículas en la interacción se conserva, y por lo tanto se puede hacer un cambio de variable

Si U_p es la energía de aceleración de las partículas incidentes y T la energía transferida a las partículas blanco, es posible hacer la siguiente transformación:

$$\sigma(T; U_p) dT = \sigma(\theta) d\Omega \quad (II.3)$$

donde $\sigma(T; U_p)$ es la sección transversal diferencial para la partícula blanco con energía T después de la colisión, a una energía U_p de las partículas incidentes.

La relación anterior, así como los cambios de variable para σ , se pueden establecer por ecuaciones que relacionan a θ con otras variables, como son velocidad, momento y energía de las partículas después de la colisión (Lehmann, 1977).

Se define a la SECCIÓN TRANSVERSAL TOTAL como la integración de $\sigma(\theta)$ en toda una esfera unitaria. Así, integrando la ecuación (II.2) se tiene:

$$\sigma_{TOT} = \int_{(4\pi)} \sigma(\theta) d\Omega = \int_0^\pi \sigma(\theta) 2\pi \sin\theta d\theta = \int 2\pi b db \quad (II.4)$$

La expresión anterior se puede entender como si en la partícula blanco existiera un área transversal, perpendicular a la dirección de la partícula incidente (ver figura 4).

Respecto a las variables de energía, integrando (II.3) se cumple (por conservación de partículas) que:

$$\int \sigma(T; U_p) dT = \int \sigma(\theta) d\Omega = \sigma_{TOT}(U_p) \quad (II.5)$$

Definiendo $P(\theta)$ como la probabilidad de que un proyectil incidente sea dispersado en un elemento de ángulo sólido $d\Omega$ respecto a θ , se cumple que:

$$P(\theta) d\Omega = \frac{\sigma(\theta)}{\sigma_{TOT}} d\Omega \quad (II.6)$$

$P(\theta)$ representa una densidad de probabilidad normalizada. Si σ_{TOT} es una cantidad infinita, la expresión $\sigma(\theta)/\sigma_{TOT}$ no puede ser normalizada, y por lo tanto $\sigma(\theta)d\Omega/\sigma_{TOT}$ no se puede tomar como una probabilidad.

En la interacción, no todas las colisiones pueden producir desplazamientos, por lo que existe un intervalo de la energía transferida T para la cual se tiene la probabilidad de desplazar a un átomo de la red. Este intervalo está asociado con el intervalo de energías de los electrones incidentes U_p , y se le llama **umbral de energía de desplazamiento** U_{Th} . De este modo, se tiene un intervalo $T_{min} < T < T_{max}$, que contribuye a la sección transversal de desplazamiento

Si se tiene que $T = T_d$, donde T_d es la energía mínima transferida, se define a la probabilidad de desplazamiento direccional como (Lehmann, 1977).

$$p(\theta, \varphi, T) = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_d(\theta, \varphi) \\ 1 & \text{si } T > T_d(\theta, \varphi) \end{cases} \quad (II.7)$$

donde T_d describe una "superficie de energías mínimas de desplazamiento" y φ varía de 0 a 2π (ver figura 2).

La "probabilidad de desplazamiento integral" (frecuentemente llamada FUNCIÓN DE DESPLAZAMIENTO), se determina como:

$$P_d(T) = \frac{1}{4\pi} \int_{(4\pi)} p(\theta, \phi, T) d\Omega \quad (\text{II.8})$$

Esta expresión proporciona la probabilidad de que un átomo sea desplazado, después de recibir una energía T .

De la sección transversal diferencial y de la función de desplazamiento, se define a la SECCIÓN TRANSVERSAL DE DESPLAZAMIENTO σ_d como.

$$\sigma_d(U_p) = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} P_d(T) \sigma(T, U_p) dT \quad (\text{II.9})$$

donde $P_d(T) = 0$ para $T < T_d = T_{\min}$

Es importante notar que $\sigma(T, U_p)$ depende de la interacción entre el proyectil y la partícula blanco, y P_d está determinada por las características físicas de la red. Estrictamente hablando $\sigma_d(U_p)$ depende también del ángulo de rebote con respecto a la dirección de incidencia de la partícula proyectil, y se calcula sustituyendo $p(\theta, \phi, T)$ en la ecuación (II.9) en lugar de $P_d(T)$.

Las características físicas para la función de probabilidad $P_d(T)$ son.

$$P_d(T) = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_d \\ 1 & \text{si } T_d < T < T_{\max} \\ QT & \text{si } T_{\max} < T < T_c \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

donde T_c se considera la energía cinética necesaria de los electrones para producir

desplazamientos como el efecto cascada. El valor de Q está dado por :

$$Q = (0.8 / 2 T_d) R \quad (\text{II.11})$$

en donde R es la fracción de energía para producir el efecto cascada, cuyo valor está entre 0.75 y 0.90 (Rickards, et al., 1989).

Para conocer el daño que se ocasiona a la muestra al inicio de la exposición por medio del desplazamiento atómico, es suficiente estudiar los efectos producidos en el intervalo de energías $T_d < T < T_{max}$. De este modo $P_d(T) = 1$, y la ecuación (II.9) resulta:

$$\sigma_d(U_p) = \int_{T_d}^{T_{max}} \sigma(T, U_p) dT \quad (\text{II.12})$$

Cabe mencionar que el concepto de desplazamiento atómico tiene sentido sólo para colisiones elásticas, para colisiones inelásticas se hace una generalización a variables discretas.

II.2 ÁNGULO DE DISPERSIÓN

El análisis clásico que a continuación se presenta tiene como objetivo mostrar la cinemática de la colisión y exhibir el término importante dado por Darwin, que es el término dominante en el cálculo cuántico relativista.

En colisiones elásticas se cumple la conservación de la energía, por lo que la energía del sistema antes y después de la colisión es la misma.

Sean m_1 y m_2 las masas de las partículas 1 y 2 en el sistema laboratorio interactuando una con otra con una fuerza igual y opuesta \mathbf{F} y $-\mathbf{F}$ (ver figura 5). Si \mathbf{F} es la fuerza que actúa sobre la partícula 2, entonces $-\mathbf{F}$ será la fuerza que actúa sobre la partícula 1. En problemas de campo central, la fuerza que actúa entre las partículas es puramente repulsiva o atractiva y depende sólo de la distancia relativa entre ellas.

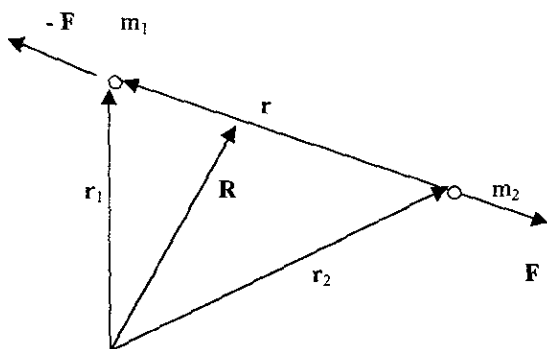


Fig.5. Colisión de dos partículas con masas m_1 y m_2 en un potencial repulsivo, donde \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 son las posiciones de las partículas, \mathbf{R} la posición del centro de masa y \mathbf{r} la posición relativa. Las fuerzas \mathbf{F} y $-\mathbf{F}$ actúan a lo largo de la línea de interacción.

Definiendo a \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 como las posiciones de las partículas respectivas, las ecuaciones de movimiento para cada una de ellas resultan:

$$\begin{cases} m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 = \frac{\mathbf{r}}{r} F(r) \\ m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2 = -\frac{\mathbf{r}}{r} F(r) \end{cases} \quad (II.13)$$

donde $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, $r = |\mathbf{r}|$ y $F = |\mathbf{F}|$

En el sistema C.M. se define: $\mathbf{R} = M^{-1} (m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2)$ (II.14)

donde $M = m_1 + m_2$ (II.15)

y por la ecuación (II.13) se cumple que: $M \ddot{\mathbf{R}} = m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 + m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2$ (II.16)

y $\mu \ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}$ (II.17)

con: $\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$ (II.18)

Ahora, si $V(\mathbf{r})$ es el potencial existente entre las partículas, se tiene que

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

Por lo tanto, la energía total del sistema es.

$$E = \frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{r}}_2^2 + V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.20})$$

despejando \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 de la ecuación (II.14) se tiene:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2}{M} \mathbf{r} \quad \text{y} \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1}{M} \mathbf{r} \quad (\text{II.21})$$

Sustituyendo en la ecuación (II.20) se obtiene.

$$E = \frac{1}{2} M \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.22})$$

El primer término de esta ecuación representa la energía cinética del movimiento del C.M., mientras el segundo y tercero están relacionados al movimiento relativo, que se

define como: $E_r = \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r})$ (II.23)

Del mismo modo, las ecuaciones para el momento angular son:

$$\mathbf{L} = (\mathbf{r}_1 \times m_1 \dot{\mathbf{r}}_1) + (\mathbf{r}_2 \times m_2 \dot{\mathbf{r}}_2) = (\mathbf{R} \times M \dot{\mathbf{R}}) + (\mathbf{r} \times \mu \dot{\mathbf{r}}) \quad (\text{II.24})$$

Donde se define al momento angular del sistema relativo como:

$$\mathbf{L}_r = \mathbf{r} \times \mu \dot{\mathbf{r}} \quad (\text{II.25})$$

De las ecuaciones (II.17) y (II.19) se tiene que:

$$\mu \ddot{\mathbf{r}} = -\nabla V(\mathbf{r}) \quad (\text{II.26})$$

Multiplicando escalarmente la ecuación anterior por $\dot{\mathbf{r}}$, se tiene:

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right\} = \frac{dE_r}{dt} = 0 \quad (\text{II.27})$$

La ecuación anterior es nada menos que la conservación de la energía total.

Ahora, multiplicando vectorialmente a la misma ecuación por \mathbf{r} , se tiene:

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{r} \times \mu \dot{\mathbf{r}}) = \frac{d}{dt} \mathbf{L}_r = 0 \quad (\text{II.28})$$

Como el movimiento de las partículas tiene lugar en un plano, se pueden expresar las ecuaciones (II.27) y (II.28) en términos de coordenadas polares (ver figura 6). Por lo que de estas ecuaciones se encuentra:

$$\frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + V(r) = E_r = \text{constante} \quad (\text{II.29})$$

$$y \quad L_r = -\mu r^2 \dot{\varphi} = \text{constante} \quad (\text{II.30})$$

El signo (-) se debe a que φ decrece, si se considera a la interacción desde el infinito.

Entonces el momento angular en el sistema relativo es constante, es decir.

$$L_r = \mu b v = \text{cte.} \quad (\text{II.31})$$

donde b es el parámetro de impacto y v la velocidad relativa de la masa μ

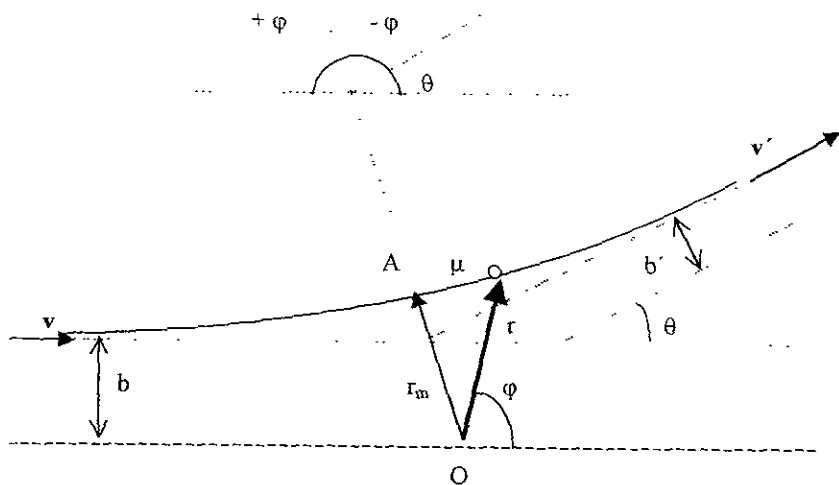


Fig. 6. *Dispersión en el sistema relativo, donde b es el parámetro de impacto, μ la masa reducida, r y φ coordenadas polares de la trayectoria; θ el ángulo de deflexión y r_m la distancia mínima a la trayectoria.*

Por lo tanto, de las ecuaciones (II.30) y (II.31) se deduce que.

$$L_r = \mu b v = -\mu r^2 \dot{\varphi} = \text{cte.} \quad (\text{II.32})$$

Además, en el infinito $V(r) \rightarrow 0$, por lo que se tendrá el caso de una partícula libre con velocidad $\dot{r} = v$ y masa μ . Así, la ecuación (II.27) se convierte en.

$$\frac{1}{2} \mu v^2 = E_r = \text{cte.} \quad (\text{II.33})$$

De esta expresión y de las ecuaciones (II.29) y (II.32) se encuentra que:

$$\frac{dr}{dt} = \mp v \left\{ 1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{b^2}{r^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{II.34})$$

El signo negativo en la ecuación anterior se debe a que r decrece conforme se acerca al punto de máxima aproximación. Ahora, la trayectoria $\varphi = \varphi(r)$ se puede obtener de la

relación. $d\varphi = \frac{\dot{\varphi}}{\dot{r}} dr$, y de la ecuación (II.32): $\dot{\varphi} = -\frac{bv}{r^2}$

Por lo que de la ecuación (II.34) se encuentra:

$$d\varphi = \pm \frac{b}{r^2} \left\{ 1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{b^2}{r^2} \right\}^{-1/2} dr \quad (\text{II.35})$$

Puesto que θ es el ángulo de deflexión, ésta puede tomar valores que van desde $\theta = 0$ (cuando b tiende a infinito) hasta $\theta = \pi$ (cuando b tiende a cero). Además, existe un valor mínimo para r , lo llamaremos r_m (distancia apsidal OA en la figura 6). Los signos (+) y (-) de la relación anterior describen el proceso antes y después de la línea apsidal respectivamente. Haciendo $\varphi = 0$ en este punto, se tiene simetría respecto a φ , en donde r toma los mismos valores, tanto para $+\varphi$ como para $-\varphi$.

De la figura 6, se tiene entonces: $\theta = \pi - 2 \int_0^{\varphi(r \rightarrow \infty)} d\varphi$

por lo tanto, sustituyendo la ec. II 35

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{b}{r^2} \left\{ 1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{b^2}{r^2} \right\}^{-1/2} dr \quad (\text{II.36})$$

Si se supone un potencial $V(r)$ de la forma $\pm r^{-n}$, se obtiene una solución de integrales circulares para valores de $n = +2, +1, y -2$, y para $n = -6, -4, -1, +3, +4 y +6$ nos conduce a soluciones en términos de integrales elípticas. Los exponentes fraccionarios, $n = +1/2, +3/2, -2/3, +2/3 y +4/3$, también nos lleva a soluciones en términos de funciones elípticas (Eearl, 1989).

Para una colisión entre un electrón y un núcleo, se tiene un potencial coulombiano atractivo, que se puede expresar como: $V(r) = C / r$, con $C < 0$; por lo que la ecuación (II.36) resulta:

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{b}{r^2} \left\{ 1 - \frac{C}{rE_r} - \frac{b^2}{r^2} \right\}^{-1/2} dr \quad (\text{II.37})$$

Resolviendo la integral se encuentra que:

$$\theta = 2 \arcsen \frac{C/(2E_r b)}{\left\{ 1 + (C/2E_r b)^2 \right\}^{1/2}} \quad (\text{II.38})$$

que es el ángulo de dispersión en términos de la energía relativa E_r y el parámetro de impacto b .

II 3 SECCIÓN TRANSVERSAL DIFERENCIAL DE DARWIN-RUTHERFORD

En la interacción de un electrón y un núcleo atómico, como es el caso en este trabajo, el potencial coulombiano es de la forma: $V(r) = -Z e^2 / r$, donde Z es el número atómico del átomo en particular y “ e ” la carga del electrón. Por lo tanto, sustituyendo este potencial en la ecuación (II.36) se tiene:

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{b}{r^2} \left\{ 1 - \left(-\frac{Ze^2}{rE_r} \right) - \frac{b^2}{r^2} \right\}^{-1/2} dr \quad (\text{II.39})$$

Así, usando la ecuación (II.38), la expresión para el ángulo de dispersión es:

$$\theta = 2 \arcsen \frac{-Ze^2/2bE_r}{\left\{ 1 + \left(\frac{Ze^2}{2bE_r} \right)^2 \right\}^{1/2}} \quad (\text{II.40})$$

entonces:

$$\operatorname{sen} \frac{1}{2} \theta = \frac{-Ze^2/2bE_c}{\left\{1 + \left(\frac{Ze^2}{2bE_r}\right)^2\right\}^{1/2}}$$

de donde:

$$\operatorname{sen}^2(\theta/2) = \frac{(Ze^2/2bE_r)^2}{\left\{1 + \left(\frac{Ze^2}{2bE_r}\right)^2\right\}}$$

Por lo tanto, usando la identidad trigonométrica:

$$\operatorname{sen}^2 x = \tan^2 x / (1 + \tan^2 x),$$

se sigue que:

$$\tan^2 \theta / 2 = (Ze^2)^2 / (2bE_r)^2 \quad (\text{II.41})$$

Ahora, de acuerdo con la expresión (II. 2), haciendo $\sigma(\theta) = \sigma_R(\theta)$ y evaluando $db / d\theta$, de la ec. II.41, se encuentra que:

$$\sigma_R(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{4E_r}\right)^2 \frac{1}{\operatorname{sen}^4 \theta/2} \quad (\text{II.42})$$

Para un electrón y un núcleo atómico, se tiene que: $E_r = \frac{1}{2} m_e v^2$

Y, por consiguiente:

$$\sigma_R(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{2m_e v^2}\right)^2 \frac{1}{\operatorname{sen}^4 \theta/2} \quad (\text{II.43})$$

que es la expresión de la sección transversal dada por Rutherford, en términos del ángulo de dispersión¹.

Lo siguiente, es encontrar esta misma expresión pero ahora en términos de la energía transferida T. De la ecuación (II 3), se cumple que.

$$\sigma_R(T, U_p) \frac{d\Omega}{dT} = \sigma_R(\theta) 2\pi \operatorname{sen} \theta \frac{d\theta}{dT} \quad (\text{II.44})$$

¹ Puede observarse que la sección transversal no depende del signo de $C = Ze^2$, de modo que el resultado obtenido es igualmente válido para un campo coulombiano de repulsión o de atracción (Landau, 1970)

Ahora, de las expresiones (I.33) y (I.34) se tiene que: $T = \frac{1}{2}T_{\max}(1 - \cos\theta)$ (II.45)

Derivando la ecuación anterior respecto θ , se obtiene: $\frac{d\theta}{dT} = \frac{2}{T_{\max} \sin\theta}$

Sustituyendo la expresión anterior en la expresión (II.44):

$$\sigma_R(T, U_p) = \sigma_R(\theta) \frac{4\pi}{T_{\max}} \quad (II.46)$$

Por otro lado, de la ecuación (II.45) se tiene que: $\sin^2 \frac{1}{2}\theta = \frac{T}{T_{\max}}$ (II.47)

Ahora, sustituyendo las expresiones (II.43) y (II.47) en la ecuación (II.46), se encuentra:

$$\sigma_R(T, U_p) = 4\pi \left(\frac{Ze^2}{2m_e v^2} \right)^2 \frac{T_{\max}}{T^2} \quad (II.48)$$

que es la expresión de la sección transversal diferencial de Rutherford, pero en términos de la energía transferida T . Si se reemplaza la masa del electrón en reposo por su masa relativista¹, se encuentra la relación para la sección transversal diferencial dada por Darwin, (Mott y Massey, 1955, p. 235):

$$\sigma_{D-R}(T, U_p) = 4\pi \left(\frac{Ze^2}{2mv^2} \right)^2 (1 - \beta^2) \frac{T_{\max}}{T^2} \quad (II.49a)$$

donde: $T = T_{\max} \sin^2 \theta / 2$ y $T_{\max} = \frac{2MU_p(U_p + 2mc^2)}{(m + M)^2 c^2 + 2MU_p}$ (II.49b)

La expresión (II.49b) es la misma ecuación (I.34), donde $m = m_1$ es la masa del electrón en reposo y $M = m_2$ la masa del núcleo.

La ecuación (II.49a), es la expresión obtenida por Darwin para la sección transversal diferencial, conocida como expresión de Darwin-Rutherford.

¹ De aquí en adelante se usará indistintamente m_e o m para la masa del electrón en reposo

II.4 EXPRESIÓN DE MCKINLEY-FESHBACH PARA EL DESPLAZAMIENTO ATÓMICO

Hasta ahora nuestro estudio ha sido descrito en el marco de la teoría clásica-relativista. Sin embargo, el estudio de colisiones puede hacerse también desde el punto de vista cuántico. El punto de vista clásico es aplicado a partículas macroscópicas, en cambio para partículas microscópicas, como electrones o núcleos atómicos, el tratamiento debe hacerse en el ámbito cuántico.

Quien hizo por primera vez una teoría cuántica-relativista para el electrón fue Paul Dirac. Usando la teoría cuántica-relativista para el electrón hecha por Dirac, Mott calculó la sección transversal cuántica de dispersión de un electrón hacia un núcleo puntual de carga Z . El resultado fue una serie infinita, evaluada analíticamente por McKinley y Feshbach (Lehmann, 1977). La aproximación así encontrada es válida para elementos ligeros¹ (Mott y Gonville, 1931); para elementos más pesados será necesario evaluar más términos en la expresión completa obtenida por Mott (Rivera, 1998). De hecho McKinley y Feshbach dan un factor en función del ángulo de dispersión θ por la que tiene que ser corregida la expresión de la sección transversal encontrada por Darwin-Rutherford (Senger, et al., 1992):

$$\sigma_{\text{Mk-F}}(\theta) = \sigma_{\text{D-R}}(\theta) \{1 - \beta^2 \sin^2 \theta / 2 + \alpha \beta \pi \sin \theta / 2(1 - \sin \theta / 2)\} \quad (\text{II.50})$$

donde: $\alpha = Ze^2 / \hbar c \cong Z / 137$; $\beta = v / c$,

$$\text{y} \quad \sigma_{\text{D-R}}(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{2mv^2} \right)^2 (1 - \beta^2) \frac{1}{\sin^4 \theta / 2} \quad (\text{II.51})$$

¹ Hobbs (1979), define a los átomos ligeros aquellos cuyo número atómico sea $Z < 40$

La ecuación (II.50) se derivó de la expresión (II.49a), sólo que en función del ángulo de dispersión θ

La expresión encontrada por McKinley-Feshbach (II.50) para elementos ligeros puede obtenerse directamente de la expresión general dada por Mott para la sección transversal de dispersión (Rivera, 1998):

$$\sigma_{\text{Mott}}(\theta) = \frac{Z^2 e^4}{4m^2 v^4} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \left[\csc^4 \frac{1}{2} \theta - \frac{v^2}{c^2} \csc^2 \frac{1}{2} \theta + \pi \frac{v}{c} \frac{Z e^2}{\hbar c} \left(\frac{1 - \sin \theta/2}{\sin^3 \theta/2} \right) + O(\alpha^2) \right] \quad \dots \text{(II.52)}$$

Ahora, introduciendo la transformación (II.46) y la expresión (II.47) en la ecuación (II.50), se llega a la ecuación encontrada por McKinley y Feshbach para la sección transversal de dispersión en función de la energía transferida T

$$\sigma_{\text{MK-F}}(T) = 4\pi \left(\frac{Z e^2}{2m v^2} \right)^2 (1 - \beta^2) \frac{T_m}{T^2} \left\{ 1 - \beta^2 \frac{T}{T_m} + \alpha \beta \pi \left(\frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad \text{(II.53)}$$

donde $T_m = T_{\text{máx}}$

La energía mínima de enlace de un electrón orbital al núcleo más simple (un protón) es la llamada energía de Rydberg (Beiser, 1977), definida como:

$$U_R = -E_0 = e^2 / 2 a_0$$

que en unidades electrostáticas, donde $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ (radio de Bohr), y "e" la carga del electrón, el valor de U_R se ha estimado en 13.6 eV

Introduciendo U_R y a_0 en la ecuación (II.53), se llega a:

$$\sigma_{\text{MK-F}}(T) = 4\pi Z^2 a_0^2 U_R^2 \left(\frac{1 - \beta^2}{m^2 c^4 \beta^4} \right) \frac{T_m}{T^2} \left\{ 1 - \beta^2 \frac{T}{T_m} + \alpha \beta \pi \left(\frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad \text{(II.54)}$$

que es la expresión dada por McKinley-Feshbach para la ecuación de Mott.

La expresión de Mckinley-Feshbach resulta de una aproximación de la serie en la ecuación de Mott. Curr establece que este resultado es válido hasta un 1% , para elementos con valores de $Z < 40$ (Curr, 1955), para elementos más pesados, deben considerarse términos de orden mayor a α^2 en la serie de Mott Corbett hace el cálculo numérico de esta expresión para términos de orden superior (Corbett, 1966). Por lo tanto, la ecuación de McKinley-Feshbach puede ser utilizada en este trabajo sin pérdida de generalidad. De este modo, para elementos con valores de Z ligeramente mayores a 40, los resultados no afectan de manera significativa la información, que en nuestro caso de interés nos proporcionan las curvas de las gráficas obtenidas para $\sigma(T)$.

Sustituyendo la ecuación (II.54) en la ecuación (II.12), se tiene:

$$\sigma_d(T, U_p) = 4\pi Z^2 a_0^2 U_R^2 \left(\frac{1 - \beta^2}{m^2 c^4 \beta^4} \right) \int_{T_d}^{T_{\max}} \frac{T_m}{T^2} \left[1 - \beta^2 \frac{T}{T_m} + \alpha\beta\pi \left(\frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \right] \right] dT$$

donde T_d es la energía mínima transferida.

Y resolviendo la integral se encuentra

$$\sigma_d(T, U_p) =$$

$$4\pi Z^2 a_0^2 U_R^2 \left(\frac{1 - \beta^2}{m^2 c^4 \beta^4} \right) \left\{ \frac{T_{\max}}{T_d} + 2\pi\alpha\beta \left(\frac{T_{\max}}{T_d} \right)^{1/2} - (\beta^2 + \alpha\beta\pi) \ln \left(\frac{T_{\max}}{T_d} \right) - (1 + 2\pi\alpha\beta) \right\} \quad \dots (II.55)$$

que es la expresión dada por Hobbs para la SECCIÓN TRANSVERSAL DE DESPLAZAMIENTO.

CAPÍTULO III

ENERGÍA DE DESPLAZAMIENTO : E_d

En la expresión de Hobbs (II.55), la energía mínima necesaria T_d para desprender a un átomo de la red está determinada por el pozo de potencial que mantiene amarrado a dicho átomo. La suma de las energías de amarre a este potencial se define como energía de desplazamiento. Debido a que esta cantidad es esencial para el cálculo de la sección transversal, en este capítulo se estudian las características de los enlaces atómico y molecular, se establece el método para calcular los potenciales de amarre en función de la distancia entre átomos vecinos y, finalmente, se obtiene una expresión para la energía de desplazamiento

Cuando un proyectil interactúa con una muestra, ésta se modifica según la energía de dicho proyectil. Los daños ocasionados dependerán de la energía que se transfiera. En muchas muestras los átomos se encuentran de manera azarosa, como el vidrio, alcaloides, polímeros, semiconductores amorfos etc., o de una manera ordenada como en cristales. En materiales inorgánicos con estructura atómica cristalina (a diferencia de los orgánicos), la red es más compacta, tienen posiciones bien definidas, por lo que cualquier alteración en una de sus componentes puede producir cambios significativos en los átomos vecinos (Rivera, 1998). De este modo, en un cristal es más fácil caracterizar el daño estructural producido por los electrones incidentes que en materiales sin estructura definida (Lehmann, 1977).

Los daños más simples son: a) vacancias, es decir, agujeros en la red; b) intersticiales, que son partículas insertadas espacialmente entre los átomos, c) pares vacancias-intersticiales, son partículas, que siendo expulsadas dejan una vacancia y se sitúan en un intersticial, fenómeno conocido como **defecto Frenkel**.

Cuando la energía transferida es muy alta, se pueden producir choques secundarios de otros átomos ordenados de la red, produciendo el llamado **efecto cascada**. Si la energía transferida T es menor a la energía mínima necesaria para desprender a un átomo, T_d , los átomos sólo vibrarán, transformándose así la energía cinética en calor.

Debe considerarse que el desplazamiento atómico es **irreversible**, y que la energía de desplazamiento está asociada a la dirección de la red y a la temperatura. Además, las energías de desplazamiento están estrechamente relacionadas con el tipo de enlace entre átomos: metálico, covalente, iónico o de Van der Waals, y sus valores varían desde 1 eV hasta 200 eV., por lo que las energías de desplazamiento serán de este orden. En la tabla I, se dan los valores conocidos para las energías de amarre, según el tipo de enlace (Hobbs, 1979).

Recordando que estamos interesados en desplazamientos por choques directos, existe una cantidad de momento que se transfiere de una partícula a otra y, como la colisión es elástica, este efecto proporcionará la información requerida para conocer el estado final del átomo desplazado.

Ahora bien, los electrones incidentes, siendo partículas cargadas, su interacción con los núcleos atómicos y con los electrones atómicos es de manera coulombiana. Ambas interacciones pueden ocasionar desplazamientos atómicos.

TABLA I

Diferentes tipos de enlace.

Tipo de Enlace	Principio de Enlace	Energía de Amarre
Van der Waals	Inducido por la interacción dipolo-dipolo.	0.1 – 1 eV.
Metálico	Electrones de conducción	1 – 3 eV.
Covalente	Transferencia parcial de electrones	4 – 8 eV.
Iónico	electrostático	8 – 200 eV

En sólidos orgánicos, la alteración de una sola molécula en la red provoca un cambio inmediato en la identidad química del sólido. La energía almacenada en los desplazamientos puede alterar la termodinámica de la fase de equilibrio en presencia del flujo de electrones (Hobbs, 1979).

A manera de observación, es importante señalar que las interacciones coulombianas de electrones rápidos con núcleos atómicos son esencialmente elásticas desde el punto de vista del sistema de dos partículas, pero es inelástica desde el punto de vista del electrón,

ya que una cantidad no trivial de energía cinética es transferida al núcleo. Además, la energía que se almacena en el desplazamiento atómico es mucho menor que la energía suministrada para producirlo, aparte de la energía que se pierde en calor.

La energía máxima transferida de un electrón hacia un núcleo atómico está dada por la ecuación (I 34). Pero, como la masa del electrón es mucho menor que la masa del núcleo, la expresión para la energía máxima transferida se reduce a:

$$T_{\text{máx}} = \frac{2 U_p (U_p + 2m c^2)}{Mc^2 + 2 U_p} \quad (\text{III.1})$$

donde m es la masa del electrón, M la masa del núcleo y U_p la energía de aceleración de los electrones. En la gráfica 1 (página 68) se muestran las curvas obtenidas de $T_{\text{máx}}$ vs. U_p para los iones de la OHAP.

La energía mínima transferida T_d está dada por la energía cinética necesaria para desplazar al átomo de su posición inicial a otro punto estable.

Como ya se mencionó anteriormente, U_{th} es el umbral de energía de los electrones proyectil para la cual puede ocurrir desplazamiento. Los valores para U_{th} se encuentran precisamente en la intersección de las curvas de $T_{\text{máx}}$ con las líneas que marcan a las energías de desplazamiento E_d .

No hay que confundir U_p con T_d ; U_p es la energía de aceleración de los electrones como proyectil, mientras T_d es la energía que el núcleo debe de recibir para poderse desplazar. De este modo, el desplazamiento atómico tiene lugar cuando $T > T_d$, la cual puede ocurrir cuando la energía de los electrones $U_p > U_{\text{th}}$. Este umbral de energía U_{th} , se obtiene haciendo $T_{\text{máx}} = T_d$ en la ecuación (III.1).

En sólidos cuyo tipo de enlace sea covalente, las estructuras son menos compactas que en sólidos con enlaces metálicos o iónicos. Por esta razón, en los sólidos covalentes las energías de desplazamiento son cercanas a las energías de amarre.

Las energías de amarre típicas para sólidos covalentes están, aproximadamente, entre 4 y 40 eV a lo más, por lo que de la ecuación (III.1), el umbral de energías para los electrones incidentes está entre 0.1 y 0.5 MeV para átomos ligeros (Hobbs, 1979). Por lo tanto, es improbable que existan desplazamientos atómicos por choque directo a energías U_p menores a 100 KeV.

La radiación en el MET produce, más que todo, desplazamientos singulares, pues se ha encontrado que para energías $U_p = 1$ MeV, la energía máxima transferida T_{max} es sólo unas cuantas veces la energía de amarre, por lo que es poco probable que se produzcan desplazamientos múltiples en la exposición.

La descripción balística de la colisión se hace por medio de las energías de amarre electrostático de los iones en una celda unitaria sumando las contribuciones de las interacciones coulombianas (Senger, et al., 1992).

El desplazamiento de un ion en la red por un electrón dependerá de la energía transferida y del pozo de potencial en donde el ion está amarrado. Tal potencial se suma a los enlaces covalentes. El efecto de la interacción dependerá también de la orientación del momento transferido o de la orientación del haz respecto a los planos cristalinos: para obtener la máxima energía transferida, el haz de electrones debe ser perpendicular a los planos cristalinos respectivos

Para calcular el potencial de amarre se define la carga de un ion ($Q_i e$) que produce una atracción o repulsión a otras cargas ($Q_j e$) localizadas en la misma celda unitaria o circunvecinas a una distancia d_{ij} ; entonces el potencial u_i producido por el ión i es

$$u_i = Q_i e^2 \sum_{j \neq i} (Q_j / d_{ij}) \quad (\text{III.2})$$

donde $e^2 = 1.44 \text{ eV nm}$.

Estos valores de u darán la estimación para la energía de desplazamiento E_d

Considerando una celda unitaria hexagonal regular (como es el caso del cristal de hidroxiapatita), con dimensiones $a = b \neq c$, la distancia entre dos iones con coordenadas:

$$(x_i, y_i, z_i) \quad \text{y} \quad (x_j, y_j, z_j)$$

está dada por:

$$d_{ij} = \{a^2((x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2) + c^2(z_i - z_j)^2 - a^2(x_i - x_j)(y_i - y_j)\}^{1/2} \quad (\text{III.3})$$

Para cristales iónicos, las fuerzas de amarre son más grandes, y la energía coulombiana está dada por el potencial (Hobbs, 1979):

$$u = \alpha(d) (Z e)^2 / 4\pi \epsilon_0 d \cong 8 Z^2 \quad (\text{III.4})$$

donde $\alpha(d)$ es la constante de Madelung, " Ze " la mínima carga del ion, ϵ_0 la permitividad en el vacío y " d " la distancia característica a la vecindad más cercana

Los cristales iónicos y los metales son relativamente paquetes más compactos, y las energías de desplazamiento son varias veces las energías de enlace. El término Z^2 en la energía de amarre produce grandes energías de desplazamiento para iones con $Z > 2$, aproximadamente $E_d = 60 \text{ eV}$ en óxidos iónicos (Hobbs, 1979)

Por lo tanto, la ENERGÍA DE DESPLAZAMIENTO se determina "sumando" las energías de enlace covalente o iónico, que une a cada átomo del ion, más la energía mínima necesaria para desprender al ion completo. A la primera energía se le llama POTENCIAL ATÓMICO u_{α} , y a la segunda AMARRE MOLECULAR u_{mol} . De este modo se tiene que la energía mínima necesaria para desplazar a un átomo de la red es:

$$E_d = u_{\alpha} + u_{mol} \quad (III\ 5)$$

definida como ENERGÍA DE DESPLAZAMIENTO.

Los valores de u_{α} y u_{mol} para el cálculo de E_d , usados posteriormente en la sección IV.4, se obtienen del Manual de Química y Física: "Handbook of Chemistry and Physics 1969-70".

CAPÍTULO IV

APLICACIÓN AL CRISTAL DE HIDROXIAPATITA

La teoría desarrollada en los capítulos precedentes tiene su aplicación en los fenómenos de dispersión de partículas en donde su interacción obedece las leyes de campo central. Referente a este trabajo, los resultados teóricos son aplicados a la interacción de electrones incidentes con átomos que componen al cristal hidroxapatita.

En este capítulo se hace una descripción detallada de la estructura de la celda cristalina de la hidroxapatita, así como de la disposición de los átomos que la componen. Se obtiene la expresión para calcular la energía máxima transferida en función de la energía de aceleración y de la masa atómica (para los elementos que constituyen a la celda unitaria). Así también, se deduce la expresión para el cálculo del umbral de energía de aceleración (intervalo en la cual inicia el desprendimiento de un átomo o ion de su posición original) en función de la masa atómica y de la energía de desplazamiento, cantidad característica de cada componente.

Se establecen las condiciones generales de este trabajo para que la teoría pueda ser ampliamente aplicada, evitando así resultados espúreos. De acuerdo a estas hipótesis, se procede a calcular las energías de desplazamiento para cada una de las componentes de la celda unitaria.

IV.1 EL CRISTAL DE HIDROXIAPATITA (OHAP)

La HIDROXIAPATITA es un cristal perteneciente al grupo de las apatitas, componente principal tanto en el tejido óseo como del órgano dental. Su estructura ha sido ampliamente estudiada por medio del Microscopio Electrónico de Alta Resolución¹

La definición de la estructura del cristal de hidroxapatita se puede establecer por medio de la difracción de rayos-x y de neutrones², encontrando que la estructura pertenece al sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$, caracterizado por un eje de simetría 6 a lo largo del eje "c" y tres ejes equivalentes a lo largo del eje "a", con ángulos de 120° entre ellos. Las dimensiones de la celda unitaria son $a = b = 0.942 \text{ \AA}$ y $c = 0.6881 \text{ \AA}$, con ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ (figura 7), valores determinados por Posner, Perloff y Dioro (Key, et al., 1964).

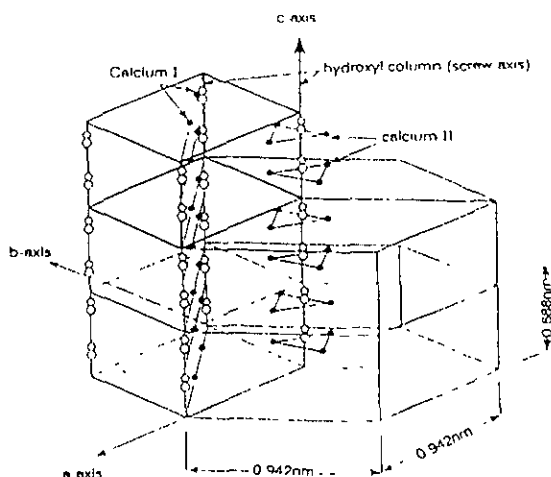


Fig. 7. Celda unitaria del cristal de Hidroxapatita, $a - b - 0.942 \text{ nm}$; $c - 0.688 \text{ nm}$;

$\alpha - \beta - 90^\circ$; $\gamma - 120^\circ$. (Esquema reportado por Colin, R., et al., (1995), p. 171).

¹ Cfr. Alcántara, R. C., (1993); Reyes, G. J., et al., (1997); Reyes, G. J., et al., (2000); Reyes, R. M., (2000); Senger, et al., (1992)

² Cfr. Key, M. I., Young, R. A., (1964); Young, R. A., Fliott, J. C., (1966)

La celda unitaria contiene 10 Ca, 6 PO₄ y dos grupos OH. Los átomos de calcio son descritos como Ca(I) y Ca(II) de acuerdo a la disposición de los átomos que los rodean (figura 7): 4 Ca(I) ocupan las posiciones en los niveles $z = 0$ y $z = 1/2$; 6 Ca(II) ocupan los niveles $z = 1/4$ y $z = 3/4$ en grupos de tres, formando triángulos centrados en el eje de rotación $x = y = 0$ grados 60° alrededor del eje c , uno respecto a otro. La figura 8, muestra la estructura de los triángulos de calcio y los iones de OH pasando a través de su centro.

El grupo OH tiene una dirección paralela al eje c . El O en el enlace O-H está localizado a una distancia de 0.3 \AA hacia arriba o abajo del triángulo que forma los átomos de Ca en los planos $z = 1/4$ y $z = 3/4$. La distancia entre los átomos de O y Ca(II) es de 2.38 \AA (Young, et al., 1966)

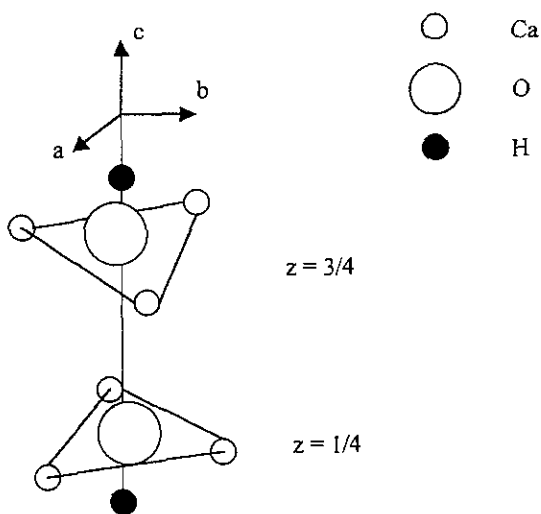


Figura 8. Disposición de los triángulos que forman los átomos de calcio sobre el eje c y las dos posibles posiciones del ion OH.

Los iones de PO_4 forman un tetraedro alrededor de los átomos de calcio en las posiciones $x=2/3, y=1/3, z=0, 1/2$. La figura 9 muestra una disposición completa de los átomos de calcio y los iones OH en el cristal de hidroxiapatita (Kay, et al., 1964).

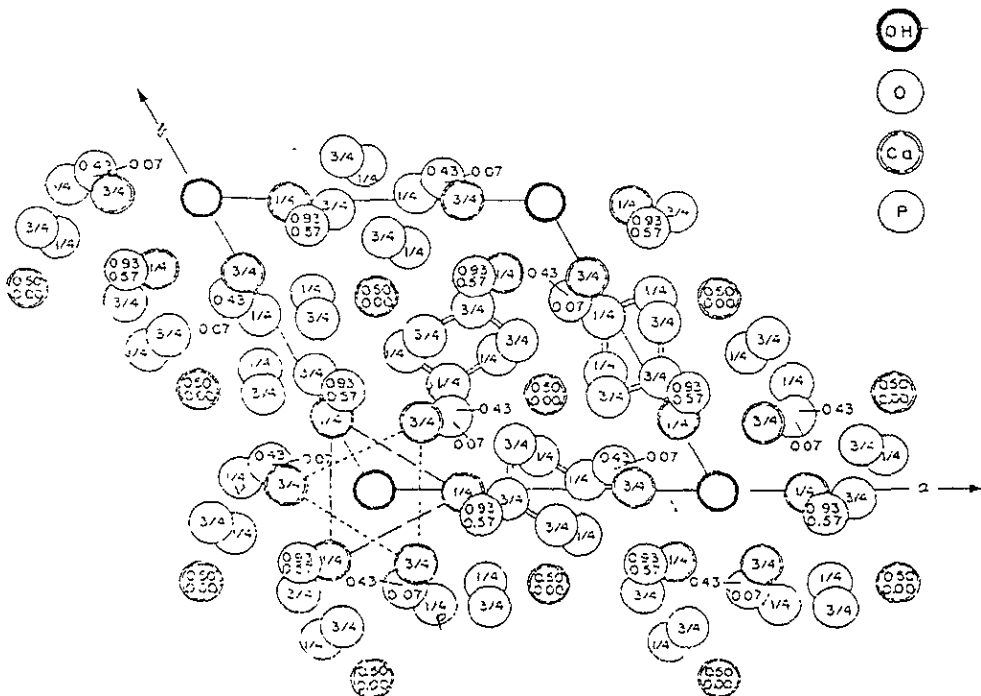


Figura 9. Estructura de la hidroxiapatita proyectada en el plano x,y .

La tabla II muestra la manera en que se disponen las capas de la celda unitaria de la hidroxiapatita a lo largo del eje z (Alcántara, 1993). La dimensión de c es de 6.881 \AA , a lo largo del eje z . Las posiciones han sido representadas en fracciones de 0 a 1, siendo 1 igual a la dimensión de c

TABLA II

Estructura de la hidroxiapatita por capas

ÁTOMOS	EJE C
Ca	1.0
O, H	0.93
Ca, O, P	0.93
O	3 / 4
O	0.70
H, O	0.57
Ca	1 / 2
H, O	0.43
O	0.30
Ca, O, P	1 / 4
O	0.20
H, O	0.07
Ca	00.0

La fórmula química del cristal de hidroxiapatita es.



Estudios realizados por Senger sobre esmalte dental (Senger, et al., 1992), han demostrado que para energías entre 300 y 400 KeV, los electrones incidentes pueden destruir la estructura de la hidroxiapatita, propiciando la formación de cristales de CaO. Este resultado es una de las características del daño ocasionado a la muestra, y es de capital importancia en este trabajo comprobar y justificar tal hecho.

El daño que presenta la hidroxiapatita al ser observada por MET de Alta Resolución (equipo JEOL 4000EX con un voltaje de aceleración de los electrones del haz de 400 KeV) son realmente especiales. En la dirección [0001], la dirección hexagonal, el haz produce primeramente una especie de “células” en las cuales el contraste es más claro, pero los motivos del contraste no se pierden (ver imagen de la figura 10). El factor por el cual el contraste es más claro en las “células” más que en el resto del material se debe a que se está eliminando material. De esta manera, dentro del área de la “célula”, la muestra presenta una reducción de espesor. Otra cosa importante de comentar es que la “célula” no es redonda completamente sino facetada. Las facetas siguen la forma del hexágono. Por lo tanto, dentro de las “células” se tienen “hoyos” y, a medida que pasa el tiempo, estas áreas comienzan a presentar signos de amorfización. El tiempo que se lleva el proceso desde el inicio de la observación hasta la amorfización es alrededor de unos 15 minutos.



Fig. 10 Imagen de Microscopia Electrónica de Alta Resolución de la OHAP donde se observa el daño producido por el haz electrónico a un voltaje de aceleración de 200 KeV.

IV.2 MÁXIMA ENERGÍA TRANSFERIDA POR UN HAZ DE ELECTRONES A LOS ÁTOMOS DE HIDROXIAPATITA

Como se mencionó en el capítulo I, los electrones incidentes interactúan de manera coulombiana tanto con el núcleo como con los electrones atómicos. El daño por choque directo, producido por la interacción electrón-núcleo, se da para voltajes de aceleración de electrones mayores a 100 KeV, mientras que el daño por interacciones electrón-electrón, llamado iónico o radiolítico, ocurre para energías menores a 100 KeV (Rivera, 1998)

De acuerdo con el análisis hecho en la sección I.4, la máxima energía transferida (ec. I.34) de un proyectil con masa en reposo m_1 a otra partícula considerada como blanco con masa en reposo m_2 es:

$$T_{\text{máx}} = \frac{2m_2 U_p (U_p + 2m_1 c^2)}{(m_1 + m_2)^2 c^2 + 2m_2 U_p} \quad (\text{IV.2})$$

donde c es la velocidad de la luz y U_p la energía de aceleración de la partícula proyectil.

Cuando las partículas incidentes son electrones, y las partículas blanco son núcleos atómicos, se tiene que: $m_1 \ll m_2$. Y definiendo a $m_1 =$ masa del electrón $= m$, y a $m_2 =$ masa del núcleo $= M$, obtenemos que la ecuación (IV.2) queda :

$$T_{\text{máx}} = \frac{2U_p (U_p + 2mc^2)}{Mc^2 + 2U_p} \quad (\text{IV.3})$$

Como Mc^2 es del orden de miles de MeV y el intervalo de energías de aceleración de los electrones U_p es de 0.1 a 2.0 MeV, que es típico en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (MET), se cumple que: $U_p \ll Mc^2$.

Por lo tanto, la máxima energía transferida resulta:

$$T_{\text{máx}} = \frac{2U_p (U_p + 2mc^2)}{Mc^2} \quad (\text{IV.4})$$

El valor de mc^2 es de 0.511 MeV (Lehmann, 1977, p. 274).

Definiendo A como la masa de la partícula blanco, expresada en unidades de masa atómica¹ (u.m.a.s.), se tiene. $Mc^2 = A * 931.46 \text{ MeV}$

Lo siguiente es encontrar la energía mínima de aceleración necesaria (U_{th}), en función de las energías de desplazamiento E_d , para que los electrones incidentes produzcan desprendimiento de iones en la red. De la ecuación IV.4 se obtiene que.

$$U_p = (m^2 c^4 + \frac{1}{2} T_{max} Mc^2)^{1/2} - mc^2 \quad (IV.5)$$

Sustituyendo los valores de mc^2 y Mc^2 , se encuentra:

$$U_p = (0.261 + 0.465 * 10^{-3} * A * T_{max})^{1/2} - 0.511 \quad (IV.6)$$

donde T_{max} está expresada en eV y U_p en MeV

Ahora, para que exista desplazamiento atómico se requiere que la energía transferida al átomo sea la energía mínima necesaria T_d para extraerlo; es decir, cuando en la expresión IV.6, $T_{max} = T_d$. Como se determinó en el capítulo III, esta energía T_d es precisamente la energía de amarre que se presenta en los enlaces moleculares y atómicos de la red: E_d

Por lo tanto, la energía de aceleración U_p de la ec. IV.6, cuando T_{max} toma el valor $T_d = E_d$, resulta ser la energía mínima necesaria para que ocurra el desprendimiento de iones U_{th} (umbral de energía de desplazamiento), es decir:

$$U_{th} = (0.261 + 0.465 * 10^{-3} * A * E_d)^{1/2} - 0.511 \quad (IV.7)$$

Esta expresión es importante pues se usará para calcular los valores de la energía de aceleración para la cual comienza a existir desprendimiento de algunos iones de la red.

Conociendo los valores respectivos de A y E_d para cada ion, se procederá a evaluar U_{th}

¹ La masa del C^{12} ~ 12 unidades de masa atómica

IV.3 CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE SUPUESTOS TEÓRICOS

Para que la teoría sea acorde con los resultados experimentales es necesario considerar el límite de validez que tiene ésta al ser aplicada. De este modo, antes de hacer el cálculo de las energías de desplazamiento, es importante tener en cuenta las simplificaciones que se deben considerar cuando es expulsado un ion de su celda unitaria, por lo que se harán las siguientes suposiciones:

- 1) Se considera que el ion expulsado se encontrará, después de la interacción, a una distancia infinita, de modo que no tiene influencia alguna sobre la celda restante
- 2) La expulsión se efectúa desde una celda no dañada
- 3) Los iones no salientes conservan su posición inicial.
- 4) El ion expulsado no desplaza a otros iones a lo largo de su trayectoria; es decir, se excluye el efecto cascada
- 5) Las celdas circunvecinas permanecen en su estado inicial.
- 6) Para el cálculo de la sección transversal es importante tener en cuenta que la expresión de McKinley-Feshbach es una aproximación de la serie dada por Mott, aproximación válida para elementos con $Z < 40$, por lo que la sección transversal obtenida para elementos con Z mayores no será confiable.
- 7) Debido a las dimensiones atómicas, el intervalo de validez para la sección transversal de desplazamiento tiene un valor máximo de 100 barns, por lo que elementos que presenten valores mayores a este máximo no serán contemplados.

- 8) Las cantidades implícitas en la expresión para la sección transversal de desplazamiento suponen a una masa nuclear con dimensiones mucho mayores que la de la partícula incidente. Por lo tanto, el posible canal de disociación H^+ del radical OH^{\cdot} no puede ser considerado debido a que el H^+ es prácticamente un protón, y la expresión de la sección transversal obtenida no contempla la interacción de electrones con protones.
- 9) Las posibles disociaciones de los iones OH^- y PO_4^{3-} , que se dan en la siguiente sección, establecen el desprendimiento de iones de oxígeno negativos. Sin embargo, en la práctica, la obtención de estos iones negativos es sumamente difícil, a tal grado que existe en la actualidad una línea exclusiva de investigación sobre este tema. Por consiguiente, en este trabajo no se considerarán los canales de disociación que conduzcan a desprendimientos de iones O negativos

Una vez establecidas estas hipótesis, se procede a desarrollar el cálculo numérico de las energías de desplazamiento y de la sección transversal de desplazamiento para los iones de hidroxiapatita.

IV.4 ENERGÍAS DE DESPLAZAMIENTO PARA LA OHAP

Como se mencionó en el capítulo III, la energía de desplazamiento se obtiene sumando la energía del potencial atómico u_{α} más la energía de amarre molecular u_{mol} . La energía de desplazamiento dependerá del estado y la dirección en que se encuentre la red. Por lo tanto, además de las hipótesis mencionadas anteriormente, se supondrá que la celda se encuentra en un estado inicial, antes de cada interacción

Senger, Brés y Hutchison (1992) realizaron el cálculo numérico de las energías de desplazamiento utilizando las 18 coordenadas de los iones de la hidroxiapatita en cada celda unitaria

$$a = b = 9.432 \text{ \AA} \text{ (hexágono regular)}$$

$$c = 6.881 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

Con ayuda de la ecuación (III.3) calcularon la distancia d_{ij} para cada ion de la celda. Y usando la expresión (III.2), pudieron encontrar la energía de amarre para cada uno. Los resultados se muestran en la tabla III.

TABLA III

Energías de amarre electrostático de los iones de OHAP

x	y	Z	ion	u_{mol}
0.3333	-0.3333	0.0010	Ca I	-34.83
-0.3333	0.3333	0.9990	Ca I	-33.30
-0.3333	0.3333	0.5010	Ca I	-34.18
0.3333	-0.3333	0.4990	Ca I	-34.18
0.2464	-0.0062	0.2500	Ca II	-35.04
0.0062	0.2526	0.2500	Ca II	-35.10
-0.2526	-0.2464	0.2500	Ca II	-35.12
-0.2464	0.0062	0.7500	Ca II	-34.28
-0.0062	-0.2526	0.7500	Ca II	-34.33
0.2526	0.2464	0.7500	Ca II	-34.36
0.3999	0.3698	0.2500	PO ₄	-58.10
-0.3698	0.0301	0.2500	PO ₄	-58.22
-0.0301	-0.3999	0.2500	PO ₄	-58.31
-0.3999	-0.3698	0.7500	PO ₄	-59.24
0.3698	-0.0301	0.7500	PO ₄	-59.37
0.0301	0.3999	0.7500	PO ₄	-59.46
0.0000	0.0000	0.1930	OH ⁻	-11.38
0.0000	0.0000	0.6930	OH ⁻	-11.77

Es importante señalar que el cálculo de las energías de desplazamiento es un problema fenomenológico; es decir, los números deben ajustarse al experimento. En el capítulo III se estableció que las energías de desplazamiento son la suma de las energías del potencial eléctrico más las energías de enlace atómico; sin embargo, en esa deducción no se toma en cuenta la geometría misma de la estructura cristalina. En otras palabras, la energía de desplazamiento es función tanto de la distancia y del tipo de enlace como de la geometría de la estructura. Esta geometría implica lo que se conoce como **campo cristalino**; que no debe confundirse con el potencial eléctrico, que sólo depende de la distancia pero no de la posición que ocupan las componentes en la celda.

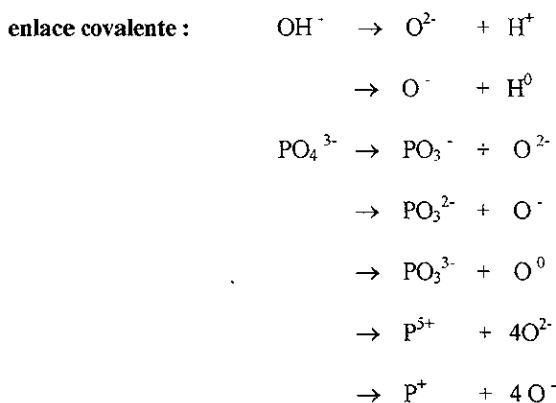
De este modo, superar las fuerzas de enlace y de potencial eléctrico no garantiza que el ion o átomo sea expulsado completamente de la red. Se puede asegurar, tal vez, que sea desplazado sólo del pozo de potencial al que está sometido (potencial de Morse); por lo tanto, a las energías de desplazamiento hay que sumarles la contribución del campo cristalino. Actualmente no existe un cálculo analítico de estos campos en función de su geometría, por lo que las energías de desplazamiento se estiman experimentalmente. Estos valores son publicados en manuales para su referencia. El manual consultado en este trabajo es el "Handbook of Chemistry and Physics" (1969-1970).

Debido a que los valores de las energías de desplazamiento que proporciona el manual son experimentales, no se puede saber con precisión la posición que ocupaba el átomo o ion antes de ser expulsado, por lo que aparece un valor promedio para las componentes de la celda. Por ejemplo, para el ion Ca^{2+} , independientemente del lugar que ocupe en la celda de la OHAP, la energía de desplazamiento que se reporta es de 35 eV. Sin embargo, la diferencia entre los valores publicados y los estimados teóricamente es casi despreciable, por lo que los datos del manual pueden introducirse en el cálculo sin pérdida de generalidad en los resultados.

Lo siguiente es encontrar las energías de desplazamiento para los iones: Ca^{2+} , PO_4^{3-} y OH^- ; así como también de las fragmentaciones permitidas del PO_4^{3-} y OH^- , considerando las energías de los enlaces covalentes: P-O y O-H.

En general, los posibles canales de fragmentación del cristal de hidroxiapatita son:

amarre electrostático : Ca^{2+}



Ahora, de acuerdo a las hipótesis dadas en la sección IV.3, no se considerarán los iones H^+ , H^0 y los iones O negativos, por lo que los canales de fragmentación restantes son:

amarre electrostático: Ca^{2+}

OH^-

enlace covalente: $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_3^{3-} + \text{O}^0$

De esta manera se procede a evaluar la ENERGÍA DE DESPLAZAMIENTO de acuerdo a la expresión: $E_d = u_{\text{mol}} + u_{\alpha}$, para cada una de las posibles fragmentaciones. Como se mencionó anteriormente, se calculará esta energía utilizando los valores de u_{α} y u_{mol} tomados del Handbook of Chemistry and Physics (1969-1970), valores usados también por Senger en su trabajo.

CALCIO: Ca^{2+}

La energía de amarre del ion Ca^{2+} a la red es puramente electrostática, por lo que

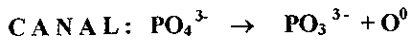
$$u_{\text{mol}} = 35.0 \text{ eV}$$

$$u_{\alpha} = 0, \text{ pues no existe enlace covalente.}$$

Por lo tanto: $E_d(\text{Ca}^{2+}) = 35.0 \text{ eV}$.

FOSFATO: PO_4^{3-}

La energía del enlace covalente para el P-O es $u_{\alpha} = 6.42 \text{ eV}$.



Para el oxígeno O^0 : $u_{\text{mol}}(\text{O}) = 0 \text{ eV}$

entonces $E_d(\text{O})\text{PO}_4^{3-} = 0 + 6.42 \text{ eV} = 6.42 \text{ eV}$.

Para el radical PO_3^{3-} : $u_{\text{mol}}(\text{PO}_3^{3-}) = 59 \text{ eV}$

entonces $E_d(\text{PO}_3^{3-}) = 59 \text{ eV} + 6.42 \text{ eV} = 65.42 \text{ eV}$.

Para desprender al ion completo PO_4^{3-} se requiere de una energía de hasta 60 eV, es decir:

$$u_{\text{mol}}(\text{PO}_4^{3-}) = 60 \text{ eV}$$

entonces $E_d(\text{PO}_4^{3-}) = 60 \text{ eV} + 0 \text{ eV} = 60 \text{ eV}$.

ya que $u_{\alpha} = 0$.

OXHIDRILLO: OH^-

El enlace covalente O-H tiene una energía de amarre de:

$$u_{\alpha} = 4.44 \text{ eV.}$$

Sin embargo, para desprender al ion completo OH^- de la red, $u_{\alpha} = 0$, por lo que sólo se requiere de la energía de amarre molecular $u_{\text{mol}} = 11.5 \text{ eV}$, es decir

$$E_d(\text{OH}^-) = 11.5 \text{ eV}$$

De manera esquemática, de acuerdo a los datos encontrados anteriormente para las energías de desplazamiento E_d , en la tabla IV se muestran los diferentes valores de estas energías para cada ion de la hidroxiapatita, el canal de donde procede dicho ion, el número atómico Z y la masa atómica (A) expresada en u.m.a.s. (unidades de masa atómica).

TABLA IV

Energías de desplazamiento para los iones de OHAP.

RADICAL	CANAL	ION	Z	A (u.m a s.)	E_d (eV)
Ca	—	Ca^{2+}	20	40.08	35.00
PO_4^{3-}	$PO_3^{3-} + O$	O	8	16	6.42
		PO_3^{3-}	39	79	65.42
		PO_4^{3-}	47	95	60.00
		P	15	31	66.42
OH^-		OH^-	9	17	11.50

Esta tabla será de suma importancia para el cálculo de la función de desplazamiento σ_d , así como también para las gráficas correspondientes de la función de desplazamiento contra la energía de aceleración de los electrones U_p .

CAPÍTULO V

RESULTADOS

V.1 CÁLCULO NUMÉRICO PARA LA MÁXIMA ENERGÍA TRANSFERIDA

De la expresión (IV.4) para la máxima energía transferida

$$T_{\text{máx}} = \frac{2U_p(U_p + 2mc^2)}{Mc^2}$$

se sustituyen los valores de $mc^2 = 0.511 \text{ MeV}$ y $Mc^2 = A * 931.46 \text{ MeV}$, donde A es la masa atómica (expresada en u.m.a.s.), obteniendo $T_{\text{máx}}$ (en MeV)

$$T_{\text{máx}} = \frac{2U_p(U_p + 2 * 0.511)}{A * 931.46}$$

Y expresada en eV:

$$T_{\text{máx}} = \frac{2U_p(U_p + 2 * 0.511)}{A * 931.46} \times 10^6 \quad (\text{V.1})$$

Esta ecuación se usará en el programa para el cálculo numérico de la máxima energía transferida.

V.2 EXPRESIÓN DEL DESPLAZAMIENTO ATÓMICO PARA SU CÁLCULO

Para la obtención de gráficas y el cálculo es necesario hacer unos ajustes para la expresión del desplazamiento atómico σ_d , dada por la expresión (II.55), con el objetivo de tener una ecuación manejable para el cálculo. Para esto se definen las siguientes cantidades:

$$S_{ca} = \Omega_m - T_{\text{máx}} / T_d - T_{\text{máx}} / E_d \quad (\text{V.2})$$

donde $T_{\text{máx}}$ está dada por la ecuación (V.1).

Entonces la expresión (II 55) para el desplazamiento atómico resulta:

$$\sigma_d = W * \{ \Omega_m + 2\pi\alpha\beta\Omega_m^{1/2} - (\beta^2 + \pi\alpha\beta)\ln\Omega_m - (1 + 2\pi\alpha\beta) \} \quad (V.3)$$

donde:
$$W = \left(\frac{4\pi a_0^2 U_R^2}{(mc^2)^2} \right) \left(\frac{Z^2(1-\beta^2)}{\beta^4} \right) \quad (V.4)$$

con
$$\beta = \left[1 - \frac{1}{(1 + U_p / mc^2)^2} \right]^{1/2}$$

Sabiendo que: $\alpha = Ze^2 / \hbar c = Z/137$; $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ (radio de Bohr) y $U_R = 13.6 \text{ eV}$. Definimos K como:

$$K = 4\pi a_0^2 U_R^2 / m^2 c^4 = 0.2494 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 = 0.25 \text{ barns} \quad (V.5)$$

entonces
$$W = K Z^2 (1 - \beta^2) / \beta^4 \quad (V.6)$$

Haciendo ahora

$$\left. \begin{aligned} B_1 &= \Omega_m + 2\alpha\beta\pi\Omega_m^{1/2} \\ B_2 &= (1 + 2\alpha\beta\pi) + (\beta^2 + \alpha\beta\pi)\ln\Omega_m \end{aligned} \right\} \quad (V.7)$$

la expresión para la sección transversal de desplazamiento (ecuación V.3) toma la forma:

$$\sigma_d (T, U_p) = W (B_1 - B_2) \quad (V.8)$$

Con esta ecuación se puede hacer el programa y obtener así los valores de la sección transversal de desplazamiento: σ_d en función de la energía transferida T y la energía de aceleración U_p , así como también las gráficas respectivas de σ_d vs. U_p y $T_{\text{máx}}$ vs. U_p .

Para su mejor comprensión, en el apéndice de este trabajo se incluye la hoja de cálculo Excel, donde se muestra el programa usado, así como una parte de los valores encontrados para un caso específico.

En el programa se usan las siguientes constantes:

$$mc^2 = 0.511 \text{ (MeV)}$$

$$K = 4\pi a_0^2 U_R^2 / m^2 c^4 = 0.25 \text{ (barns)}$$

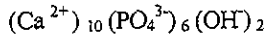
Las variables que se introducen, dependiendo del átomo o ion en cuestión, son.

- * Masa atómica del átomo o ion: A (umas)
- * Número atómico del átomo o ion: Z
- * Energía de desplazamiento para cada átomo o ion: E_d (eV)

Con estos valores se determinan todas las cantidades que intervienen en las ecuaciones para la energía máxima transferida y para la función de desplazamiento.

El intervalo de valores para la energía de aceleración U_p considerado es de 0.1 a 2.0 MeV.

Con las ecuaciones (V.1) y (V.8) se obtienen las gráficas para cada uno de los iones, tanto para la energía máxima transferida $T_{m\acute{a}x}$, en función de la energía de aceleración U_p , como para la sección transversal de desplazamiento σ_d , en el cristal de hidroxiapatita:



Como se mencionó anteriormente, los principales iones que pueden ser desplazados de la red de hidroxiapatita dependen fuertemente de la energía de desplazamiento que determina a cada amarre.

De la tabla IV se obtienen las gráficas σ_d vs. U_p para cada ion del cristal de hidroxiapatita de acuerdo a la energía de desplazamiento asociada para cada uno de ellos.

V 3 OBTENCIÓN DE GRÁFICAS

De acuerdo al programa, se pudieron obtener una serie de gráficas las cuales tienen toda la información necesaria para discutir y dar las conclusiones finales de este trabajo

Las gráficas de interés son principalmente las de la energía máxima transferida $T_{m\acute{a}x}$, (ec.IV.4), y las de la sección transversal de desplazamiento σ_d , en función de la energía de aceleración de los electrones U_p , (ec. II.55) El intervalo de validez e interés para las energías de aceleración de electrones U_p es de 0.1 MeV a 2.0 MeV.

Como $T_{m\acute{a}x}$ depende tanto de U_p como de la masa atómica del átomo o ion desplazado, en la gráfica $T_{m\acute{a}x}$ vs. U_p se consideraron las masas de los diferentes iones que componen al cristal de hidroxiapatita: Ca, O, H, OH y PO_4 .

Así mismo, de las gráficas correspondientes a σ_d vs. U_p se obtuvieron para su análisis las curvas de cada canal de ionización: Ca^{2+} , OH, PO_4^{3-} , PO_3^{3-} y O^0 .

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS DE GRÁFICAS Y RESULTADOS

GRÁFICA 1. $T_{\text{máx}}$ vs. U_p para los iones de hidroxiapatita

Esta gráfica muestra la energía máxima transferida en función de la energía de aceleración de los electrones incidentes U_p (ecuación IV.4) para los iones de la hidroxiapatita: Ca, O, OH⁻ y PO₄. El intervalo de U_p está entre 0.05 MeV y 2.0 MeV. En este caso se muestra un intervalo para la energía máxima transferida de 0 a 300 eV.

Como puede observarse la energía máxima transferida disminuye conforme aumenta el número atómico de los iones, Z : el más pesado es el ion del fosfato PO₄ con número atómico equivalente a $Z = 47$, le sigue el ion PO₃ con número atómico $Z = 39$, el Ca con $Z = 20$, el ion oxhidrido OH⁻ con $Z = 9$, y el oxígeno O con $Z = 8$.

De estos cinco iones, se muestra en la gráfica que el más fácil de desprender es el oxígeno. Esto nos dice que mientras más pesado sea el ion, mayor será la energía de aceleración U_p requerida para desprenderlo de la red, dependiendo de la energía de desplazamiento para cada uno ellos. Por ejemplo, para desprender al ion Ca²⁺, con una energía de desplazamiento de 35 eV, se necesita una energía de aceleración por arriba de los 400 KeV, como se muestra en esta gráfica. Esto se aprecia en la intersección de la curva

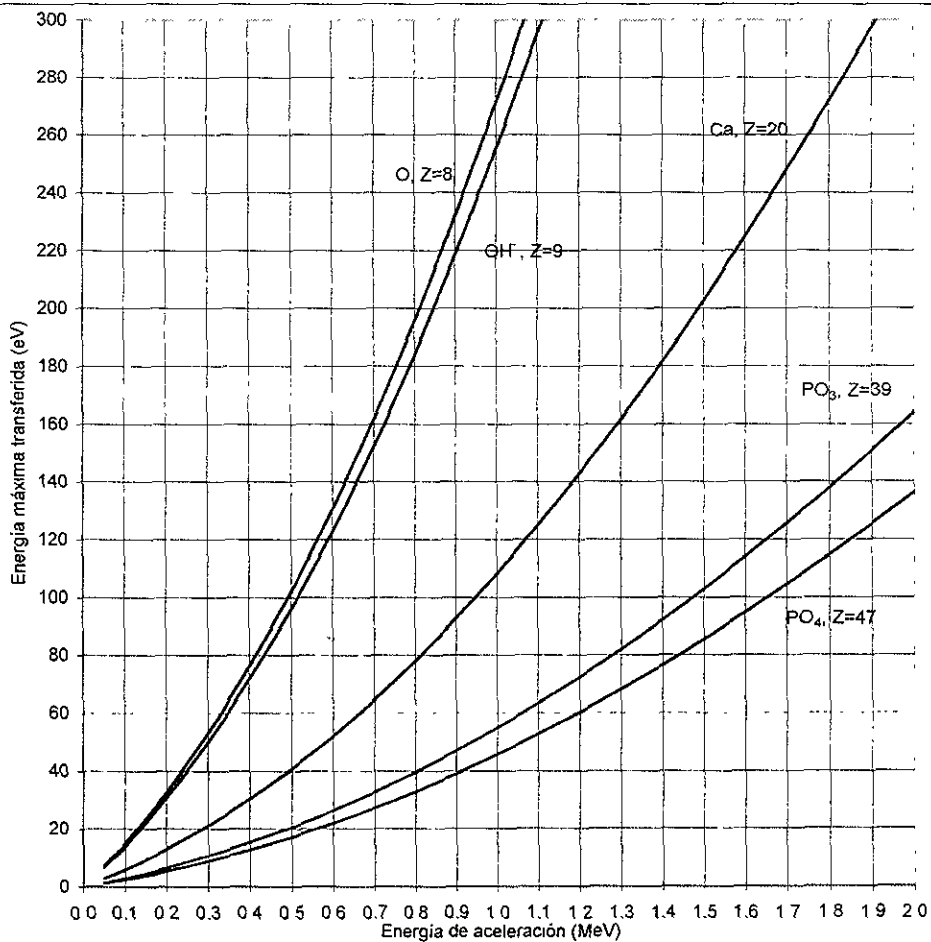
para el Ca con la recta dada por la energía de desplazamiento. Para desprender al ion oxígeno O^0 del radical PO_4 , con una energía de desplazamiento $E_d = 6.42$ eV, sólo es suficiente una energía de aceleración aproximada de 80 KeV.

Esta gráfica no nos proporciona con exactitud los valores de U_p necesarios para desprender algún elemento de la muestra, sin embargo nos da la información clara de que mientras más masivos sean los átomos a desplazar, mayor tendrá que ser la energía de aceleración U_p .

En la práctica, esta gráfica es muy útil, pues se puede predecir qué átomos son más susceptibles a ser removidos de la red, con sólo conocer el número atómico y el potencial a que está sometido dicho elemento, así como su energía de desplazamiento.

Invirtiendo el efecto, tenemos un método muy eficaz para conocer el potencial de amarre de cierta clase de átomos para alguna red determinada de cualquier muestra. Sabiendo qué átomo fue desprendido de la red a una energía determinada de aceleración (la mínima para la cual comienza el desprendimiento), se puede encontrar la energía de desplazamiento E_d de este átomo o ion; es decir, si en la ecuación (IV.4) hacemos $T_m = E_d$ y $U_p = U_{th}$, se tiene:

$$E_d = \frac{2U_{th}(U_{th} + 2mc^2)}{Mc^2} \quad (VI.1)$$



Gráfica 1. $T_{\text{máx}}$ vs. U_p para los iones de la OHAP

GRÁFICA 2. Desplazamiento atómico para el Calcio

Esta gráfica muestra la sección transversal de desplazamiento atómico σ_a del calcio en función de la energía de aceleración U_p (ecuación V.8). El intervalo de energías de aceleración es de 0.1 a 2.0 MeV, y el intervalo de la sección de desplazamiento de 0 a 35 barns.

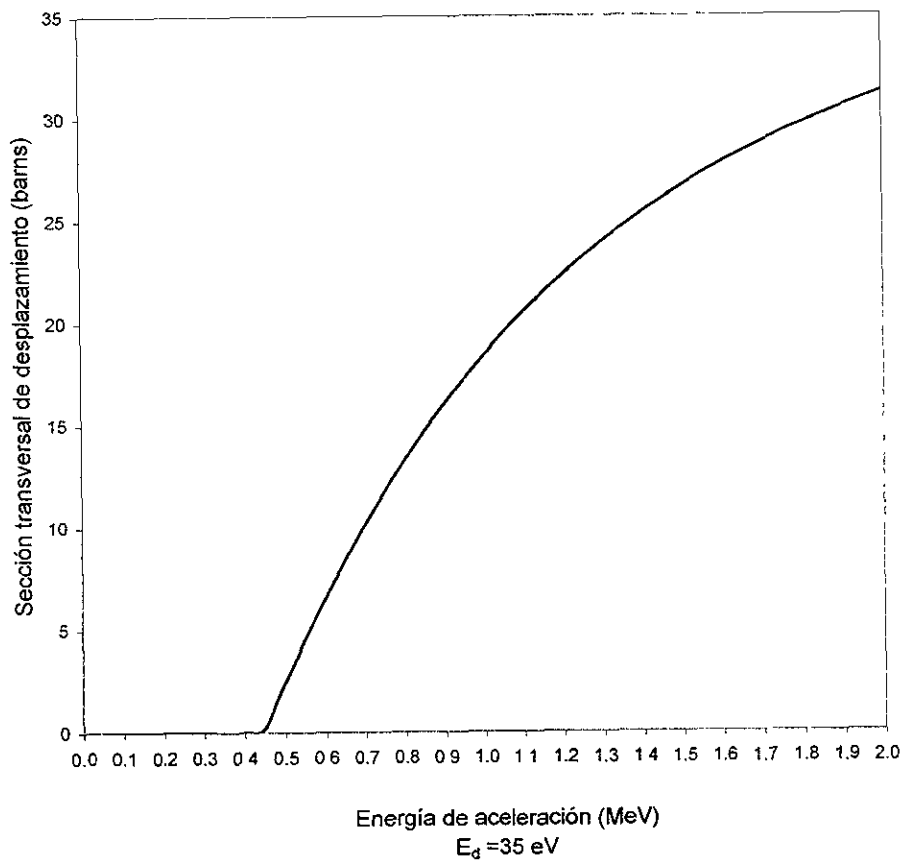
Debido a las dimensiones atómicas, el intervalo de validez para la sección transversal de desplazamiento tiene un valor máximo de 100 barns.

En esta gráfica, el valor que alcanza σ_a es de 32 barns, a una energía de aceleración de 2.0 MeV, por lo que la curva es confiable

La energía de desplazamiento para el Ca es de 35 eV.

La curva se presenta continua y creciente, con tendencia asintótica al eje horizontal. El punto importante de esta curva es el inicio de la misma, es decir, el punto en donde comienza el posible desprendimiento del Ca.

Aplicando la ecuación IV.7, donde la masa atómica (A) para el Ca es de 40.08 (umas), se tiene que la energía para la cual hay desprendimiento es de: $U_{th} = 444 \text{ KeV}$. A partir de esta energía de aceleración se puede asegurar el desprendimiento del ion Ca en la red de hidroxiapatita.



Gráfica 2. SECCIÓN TRANSVERSAL DE DESPLAZAMIENTO ATÓMICO PARA EL Ca

GRÁFICA 3. Desplazamiento atómico para el ion OH⁻

Esta gráfica presenta a la sección transversal de desplazamiento atómico σ_d para el ion OH⁻, en función de la energía de aceleración U_p .

La energía de desplazamiento es de 11.5 eV.

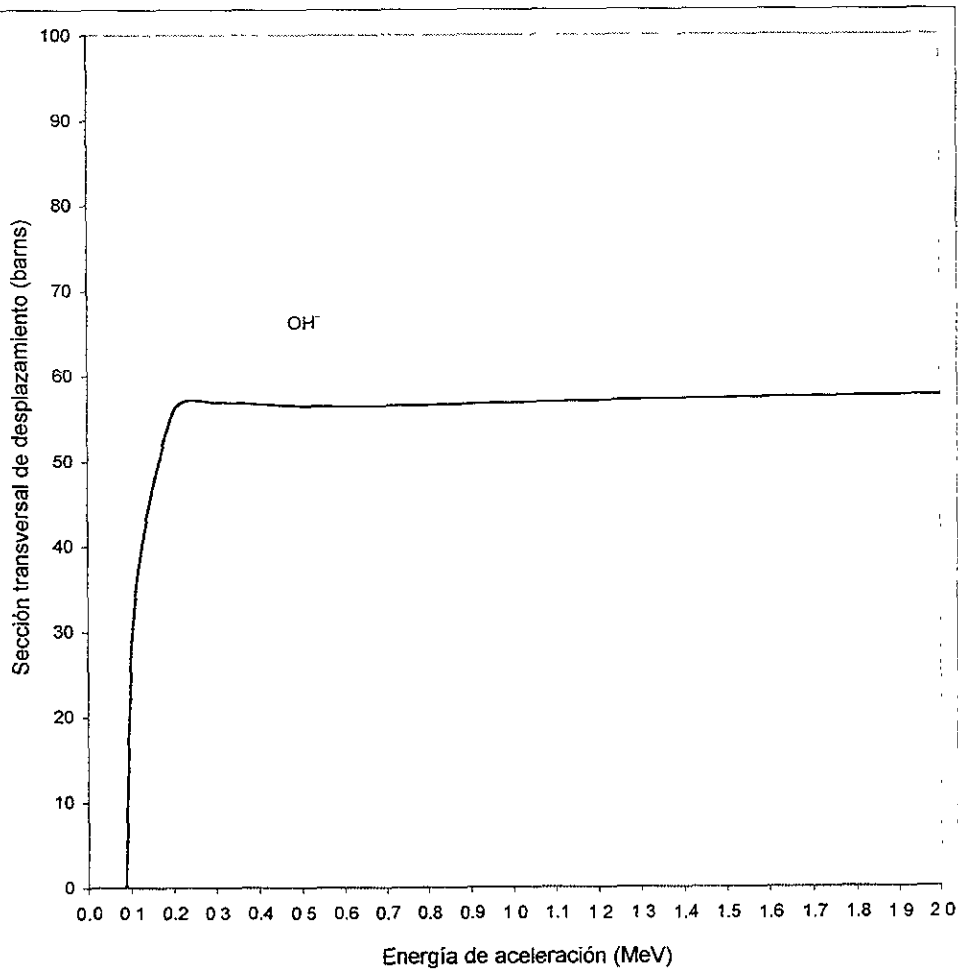
Los valores de σ_d no son mayores a los 60 barns, por lo que la curva representa valores confiables respecto al desprendimiento del ion OH⁻.

Recurriendo nuevamente a la ecuación IV.7, se puede calcular la energía necesaria para desprender al ion OH⁻, encontrando que:

$$U_{th} = 82 \text{ KeV.}$$

Con este valor y de la gráfica, se puede decir que el ion OH⁻ puede desprenderse con mucha facilidad.

La curva tiene un crecimiento rápido; para bajas energías de aceleración, alrededor de los 200 KeV, se observa un pequeño máximo respecto a la totalidad de la curva, para energías de aceleración mayores, presenta una tendencia constante. Esto establece que la probabilidad de expulsar al ion es la misma para cualquier energía de aceleración superior a los 100 KeV, lo que es un buen indicativo de la aplicación de la teoría



OH⁺; E_g=11.5 eV

Gráfica 3. SECCIÓN TRANSVERSAL DE DESPLAZAMIENTO ATÓMICO PARA EL ION OH⁺

GRÁFICA 4. Desplazamiento atómico para iones fosfato

En esta gráfica se presenta el desplazamiento atómico para los iones PO_4^{3-} , PO_3^{3-} y el P en función de la energía de aceleración.

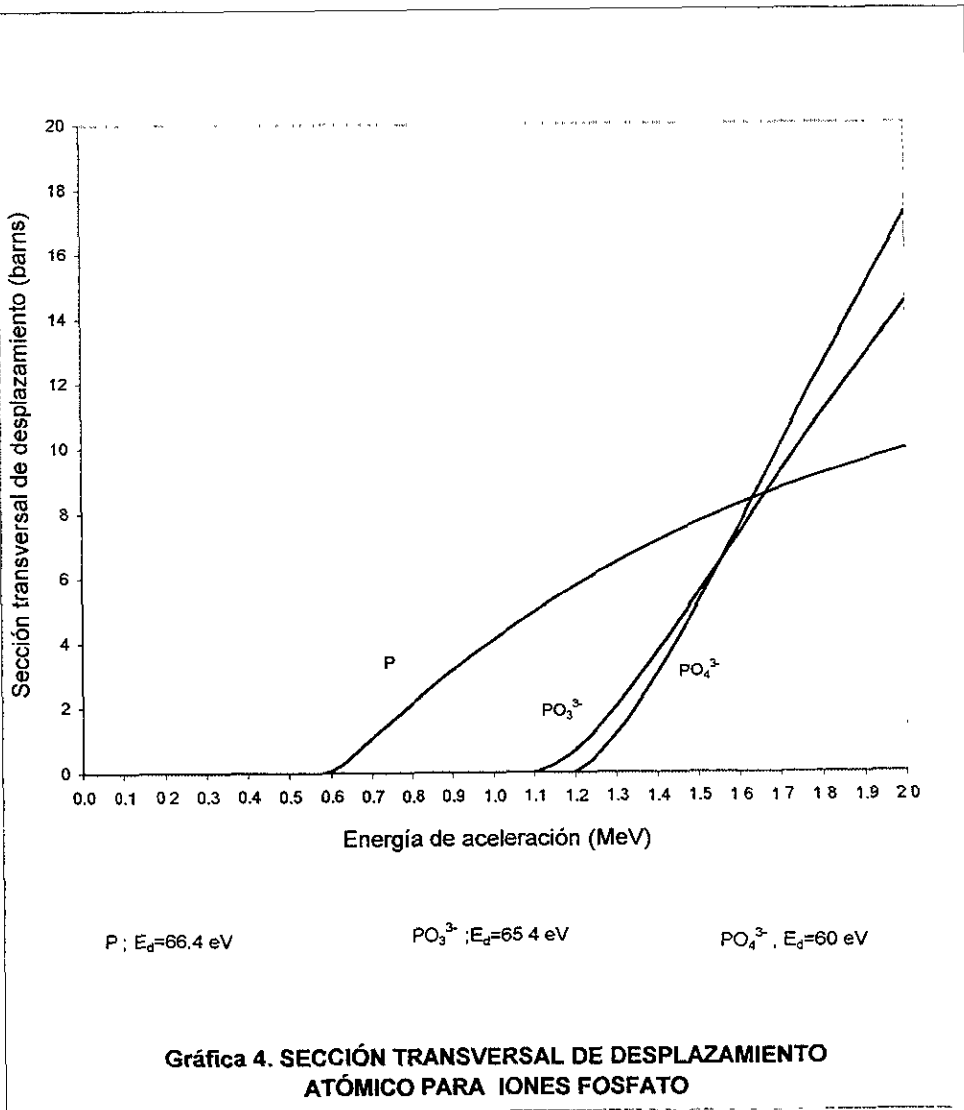
Para todo el intervalo de energías de aceleración U_p las curvas son crecientes, pero no se observa tendencia alguna a un comportamiento asintótico. Es importante notar que la curva para el ion P presenta concavidad hacia abajo, mientras las curvas para los iones PO_3^{3-} y PO_4^{3-} presentan concavidad hacia arriba.

Para el ion PO_3^{3-} , con una energía de desplazamiento de $E_d = 65.4$ eV, el desprendimiento ocurre a una energía de aceleración de: $U_{th}(\text{PO}_3^{3-}) = 1\ 121$ KeV.

Para el ion PO_4^{3-} , con energía de desplazamiento de $E_d = 60$ eV, el desprendimiento ocurre para una energía de aceleración de: $U_{th}(\text{PO}_4^{3-}) = 1\ 200$ KeV.

Para el fósforo P, el valor de la energía de desplazamiento no es confiable, pues no se están considerando las fuerzas de amarre de todos los oxígenos ligados a él. En cambio, se puede hacer un cálculo estimativo, según el valor que se reporta de $E_d = 66.4$ eV. Para esta energía, el fósforo podría ser expulsado a energías de aceleración de $U_{th} = 593$ KeV.

En la gráfica se observa que los iones fosfato tienen las mismas características de crecimiento, excepto para el átomo del fósforo. Sin embargo, como se dijo anteriormente, si se desea extraer al fósforo se tienen que desprender antes los oxígenos del radical PO_4^{3-} , y por último al P. Esto implicaría un enorme gasto de energía de aceleración, pues en el cálculo para esta curva no están contemplados tales amarres, por lo que sólo puede utilizarse como referencia. El intervalo de la sección transversal en esta gráfica no sobrepasa los 20 barns para el valor máximo de energías de aceleración. De este modo, las curvas indican que estos iones, exceptuando al P, tienen la posibilidad de ser desplazados.

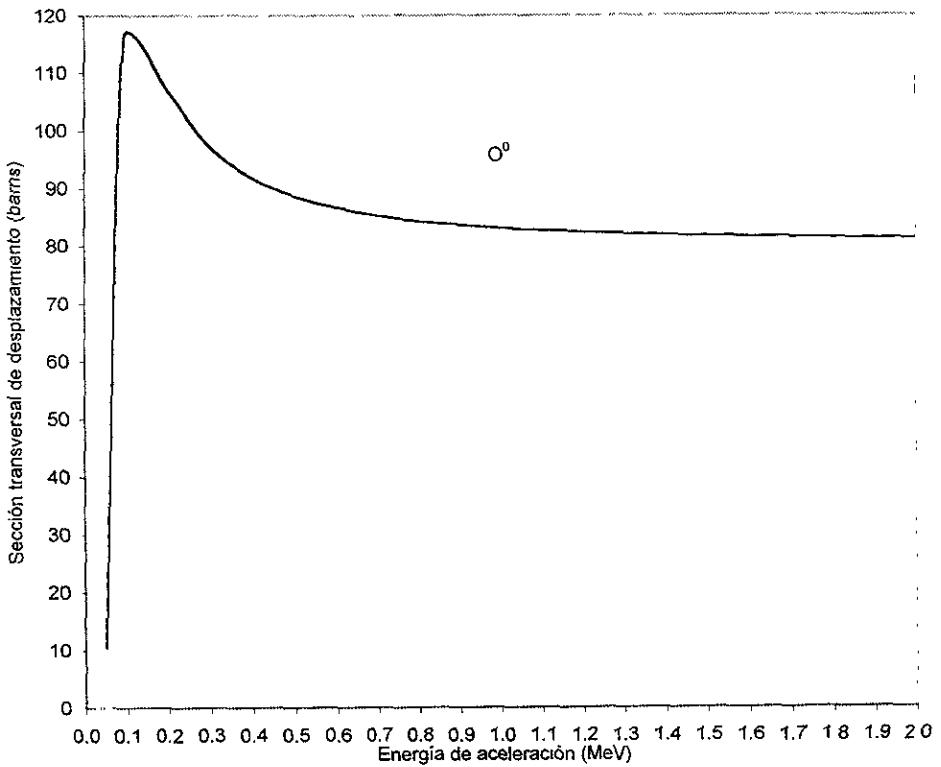


GRÁFICA 5. Desplazamiento atómico para el O del fosfato

En esta gráfica se muestra la sección transversal σ_d para el oxígeno perteneciente al radical fosfato PO_4^{3-} , cuya energía de desplazamiento es de: $E_d = 7 \text{ eV}$.

De acuerdo a la ecuación (IV.7), el desprendimiento de este ion ocurre a una energía de aceleración de $U_{th} = 49 \text{ KeV}$.

Alrededor de los 100 KeV se presenta un máximo (tipo “joroba”) en la sección transversal de desplazamiento alcanzando casi los 120 barns. Su comportamiento es asintótico, tendiendo a ser constante a los 90 barns, para grandes energías de aceleración. Debido a esto, la predicción de desplazamiento para este ion (O^0) no es muy confiable.



O° ; $E_d = 7$ eV

Gráfica 5. SECCIÓN TRANSVERSAL DE DESPLAZAMIENTO ATÓMICO PARA EL RADICAL O DEL FOSFATO

CAPÍTULO VII

DISCUSIÓN

El análisis de resultados del capítulo anterior nos da información general acerca del daño que se le ocasiona a la muestra de hidroxiapatita cuando ésta se expone a un haz de electrones con energías de 0.1 a 2.0 MeV. Sin embargo, para tener un conocimiento más certero del proceso es necesario valorar los resultados obtenidos de acuerdo a las hipótesis y condiciones del problema, así como también de diversos factores ligados al experimento como lo son la temperatura y/o el tiempo de exposición.

Los daños ocasionados a la muestra por radiación, especialmente por choque directo, alteran de alguna manera la simetría original de la estructura cristalina. Si los iones no sólo son desplazados sino también expulsados de la red, la estequiometría del cristal se modifica, es decir, la razón Ca/P, por ejemplo. Por lo tanto, debe considerarse que se obtienen diferentes resultados cuando el haz de electrones interactúa con la muestra en estado inicial o cuando la muestra ha sido ya dañada, tomando en cuenta que este daño es irreversible.

En consecuencia, sabiendo que las expulsiones previas pueden cambiar los potenciales de los iones que quedan en la red, es necesario establecer que todos los resultados que se deduzcan en este trabajo estarán basados en la suposición de que la muestra se encuentra en estado inicial para el estudio de cada uno de los iones de la hidroxiapatita. De este modo se despreciará la formación de pares de Frenkel, así como el efecto cascada.

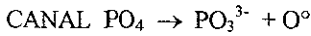
Puesto que el daño por choque directo tiene mayor efecto para energías de aceleración U_p mayores a 100 KeV, el intervalo de validez está de 0.1 a 2.0 MeV, aunque el Microscopio

Electrónico de Transmisión no alcance esta cota superior en la mayoría de los casos. Asimismo, el intervalo de validez para la sección transversal de desplazamiento es de 0 a 100 barns, sabiendo que las dimensiones nucleares son del orden de 10^{-15} a 10^{-14} m (Leighton, 1959)

Considerando lo anterior, se procederá a determinar el daño efectivo que sufre la muestra de hidroxiapatita de acuerdo a los resultados encontrados. El análisis se hace según el canal de disociación establecido en la tabla IV.

RADICAL FOSFATO PO_4^{3-}

En el cálculo hecho para la sección transversal en el caso de los iones del fosfato PO_3^{3-} y PO_4^{3-} se consideraron como iones completos cada uno de ellos, es decir, como si fuesen una sola partícula con número atómico: $Z = (15) + 3(8) = 39$ para el PO_3 , y $Z = (15) + 4(8) = 47$ para el PO_4 . Pero, tomando en cuenta la energía de los electrones y la distancia entre los átomos de P y O, los electrones incidentes colisionan ya sea con el núcleo del fósforo o con algunos de los núcleos de los oxígenos circunvecinos. Esto se debe a que la longitud de onda de D'Broglie asociada a los electrones incidentes en el intervalo de aceleración considerado es menor a $\lambda = 0.0037$ nm ($\lambda = 0.0037$ nm para una energía de aceleración de 0.1 MeV, mientras que para 2.0 MeV la longitud de onda es de $\lambda = 0.0005$ nm) y la distancia entre los átomos P-O es del orden de 0.15 nm; es decir, aproximadamente 40 veces más grande que el valor superior que toma λ . Sin embargo, los valores para la sección transversal son prácticamente los mismos si se considera al ion como un todo o por cada una de sus partes (Senger, et al., 1992, p. 673).



De la gráfica 5, la curva para el O° sobrepasa el límite de validez estimado para la sección transversal, además presenta un máximo alrededor de los 100 KeV, que según Corbett (1966) esta característica puede deberse a factores clásicos. Por lo tanto, la probabilidad de que el oxígeno sea expulsado de la red, no es confiable.

Para el ion PO_3^{3-} , con una $E_d = 65.4$ eV, se encontró un umbral de energía de $U_{th} = 1121$ KeV. Los valores de σ_d en la gráfica 4 no alcanzan los 100 barns y la curva no presenta discontinuidad, por lo que el desprendimiento de este ion sí es factible.

Para poder desprender al ion completo PO_4 se tendrá que expulsar primero a los oxígenos y posteriormente al átomo de fósforo. Conforme al estudio hecho por Senger et al. (1992), para desprender al átomo de fósforo se requiere transmitir una energía de 280 eV, más la suma de las energías de enlace de cada oxígeno (65 eV para cada ion), y según la gráfica 1 la energía máxima transferida al ion completo PO_4 es ligeramente mayor a los 100 eV. Por lo tanto, como ya se mencionó en la parte de análisis, aunque la gráfica 4 muestre un buen comportamiento de la curva para σ_d , el desprendimiento del ion completo PO_4^{3-} parece ser imposible.

RADICAL OH^\cdot

En la gráfica 3 la curva para el OH^\cdot presenta buen comportamiento. El umbral de energía del OH^\cdot es de 82 KeV. Aunque este valor está ligeramente por debajo de los 100 KeV, la curva para σ_d en el intervalo de interés (de 0.1-2.0 MeV) no presenta discontinuidades, ni irregularidades. Por lo tanto, el desprendimiento del ion OH^\cdot a partir de 0.1 MeV es altamente probable y debe ser considerado seriamente en este estudio.

RADICAL Ca.

De los resultados obtenidos, el ion de Ca se desprende de la red a una energía de aceleración de $U_{th} = 444$ KeV, y el comportamiento de la curva para σ_d está dentro del intervalo de validez, por lo que su posible desprendimiento es confiable.

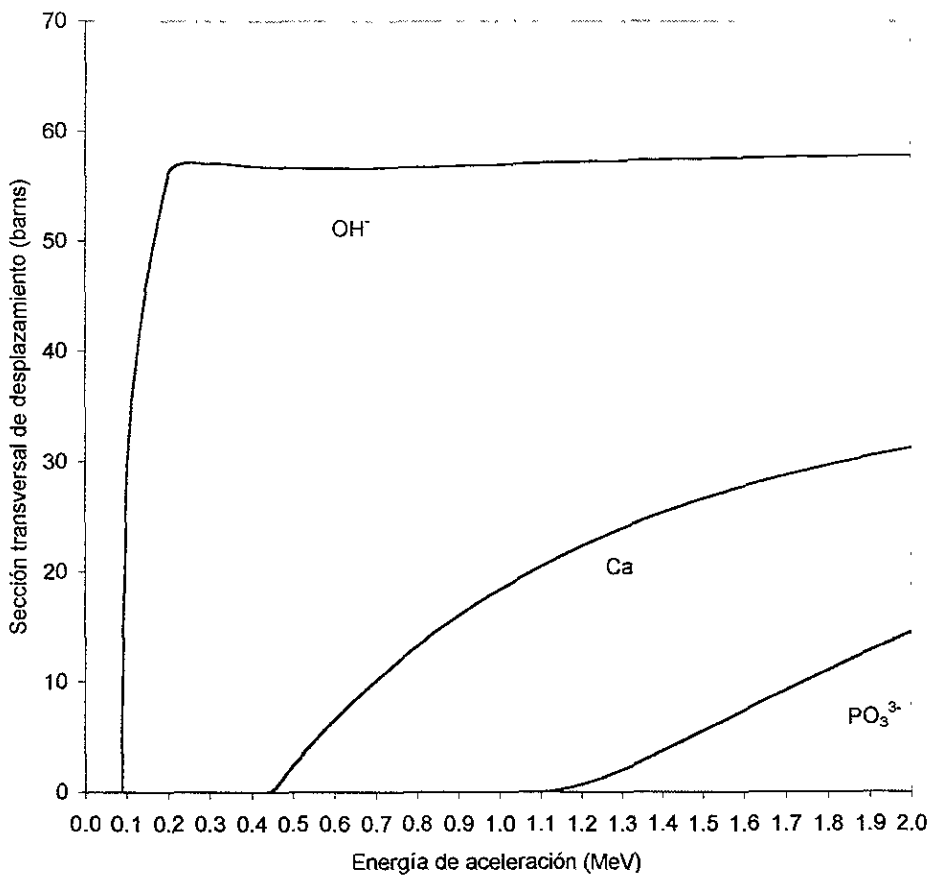
Ordenando los valores encontrados de U_{th} , para que cada ion pueda ser expulsado de la red, de acuerdo a las hipótesis y condiciones establecidas anteriormente, se obtiene la siguiente tabla V. Esta tabla nos da la información final sobre los iones que pueden ser desprendidos de la red de hidroxiapatita de acuerdo a las hipótesis de este trabajo.

TABLA V
Iones de la hidroxiapatita con mayor probabilidad de ser expulsados.

ION	DEL RADICAL	Z	A (umas)	E_d (eV)	U_{th} (KeV)
OH		9	17	11.5	82
Ca ²⁺		20	40	35.0	444
PO ₃ ³⁻	PO ₄	39	79	65.4	1121

De esta manera, en la gráfica 6 (página 81), se presentan las curvas de desplazamiento atómico para cada uno de los iones que tienen la más alta probabilidad de ser expulsados.

Como se observa en esta gráfica, a medida que se incrementa la energía de aceleración U_p , los primeros iones que presentan desprendimiento, antes de que sea expulsado el ion de calcio, son los iones OH. Es decir, en el intervalo de los 100 KeV a los 444 KeV, sólo se tienen desprendimientos de iones OH. Esta formación de vacancias se presenta de forma ordenada. Por lo tanto, podemos conocer que tipo de vacancias se forma en cierto intervalo de voltajes de aceleración. Para voltajes mayores a 1121 KeV, se presentan vacancias de todos los átomos dados en la tabla V, notando que el desprendimiento de iones comienza para elementos con bajo número atómico Z.



PO₃³⁻; E_d=65.4 eV

Ca²⁺; E_d=35 eV

OH⁻; E_d=11.5 eV

Gráfica 6. IONES CON ALTA PROBABILIDAD DE SER EXPULSADOS

De este modo, conociendo el orden en que son expulsados los diferentes iones y la energía requerida para hacerlo, se tiene un buen método de aplicación para conocer el daño que se produce por radiación al cristal de hidroxiapatita.

El máximo observado en la curva para el O^0 (gráfica 5) y el presentado en la curva para el ion OH (levemente pronunciado en las gráficas 3 y 6) a bajas energías de aceleración, es una característica consecuente de un resultado puramente clásico (Corbett, 1966), debido a que el comportamiento de la función σ_{Mc-F} muestra la misma dependencia que la sección transversal diferencial de Darwin-Rutherford. Para bajas energías de desplazamiento T_d , las curvas son lineales en $(T_m - T_d)$, es decir, domina el término clásico. En cambio, para altas energías de desplazamiento la dependencia es cuadrática en $(T_m - T_d)$, como se observa en las curvas para los iones del fosfato (gráfica 4), donde predominan los factores cuánticos de acuerdo a la expresión de Mott.

Es importante tomar en cuenta que la interpretación de los datos de la tabla V y de la gráfica 6 se hace bajo el criterio de considerar que el desplazamiento de cualquier ion tiene efecto cuando la celda unitaria de la hidroxiapatita se encuentra en estado inicial. Por ejemplo, para desprender al ion Ca^{2+} es necesario un voltaje de aceleración de 444 KeV, siempre y cuando todos los demás radicales se encuentren en la celda conservando su posición original.

Bajo estas circunstancias, la presencia de óxido de calcio encontrado experimentalmente en la superficie del cristal de hidroxiapatita (Senger, et al., 1992) a voltajes menores de 400 KeV no es posible. Sin embargo este fenómeno puede explicarse si se toma en cuenta los efectos producidos cuando los electrones interactúan con una celda ya dañada; es decir, en estado secundario.

En realidad, cuando se aplica un voltaje de aceleración de 444 KeV, no sólo se expulsa al ion de Ca^{2+} sino también a los que le preceden, como son los iones OH. Esto hace que la celda adquiera potenciales diferentes antes de alcanzar los 444 KeV, por lo que sería importante considerar los estados secundarios de la celda en cada desplazamiento.

Senger, analiza la forma en que son afectados los potenciales de amarre del Ca^{2+} en la celda de OHAP, cuando uno de los iones es desplazado:

- La expulsión de un ion O° del PO_4 debilita el enlace de ambos Ca
- La expulsión del ion completo OH debilita el enlace del Ca(II)

Considerando a la celda en estado secundario por la expulsión de uno de los iones OH, Senger determina una energía de desplazamiento E_d para el Ca (II) de 22.98 eV y para el Ca (I) de 29.69 eV. Utilizando ahora la expresión IV.7 se puede calcular el umbral de energía de aceleración para la cual son desprendidos estos iones:

Para el Ca (I) con $E_d = 29.69 \text{ eV}$; $U_{th} = 391 \text{ KeV}$

Para el Ca (II) con $E_d = 22.98 \text{ eV}$; $U_{th} = 319 \text{ KeV}$

Además, si se toma en cuenta el campo cristalino, las energías de aceleración U_{th} alcanzan valores mayores a los calculados. Por lo tanto, de acuerdo a este resultado, es más fácil desprender al ion Ca(II) que al ion Ca(I) para energías de aceleración menores a 400 KeV. De esta manera se deduce que el óxido de calcio encontrado en la superficie del cristal puede estar formado por átomos de Ca(II).

Existe otro factor que puede explicar la posible formación de CaO a voltajes menores de 400 KeV. En la superficie del cristal las energías de amarre son mucho más débiles, menores a las energías de desplazamiento para el resto de los átomos de la muestra (Hobbs, 1979).

Tanto el análisis hecho por Senger como la suposición de las energías de amarre en la superficie para probar la formación del óxido de calcio a voltajes menores de 400 KeV, pueden ser elementos para nuevos temas de investigación.

Otros aspectos que se presentan en la mayoría de los estudios realizados con el Microscopio Electrónico de Transmisión, son los efectos de la temperatura y el tiempo de exposición.

Experimentalmente el daño que sufre la muestra de OHAP se presenta en forma ordenada con el tiempo de exposición. Primero aparecen especies en forma de “células”, pero el contraste que presentan es como si fuesen “escalones” u “hoyos” en la muestra, posteriormente estas “células” crecen y se unen, presentando amorfización en los lugares donde aparecieron primero. Además, éstas no son redondas sino faceteadas; es decir, se llegan a presentar en algunos casos como “hexagonales” (figura 11).

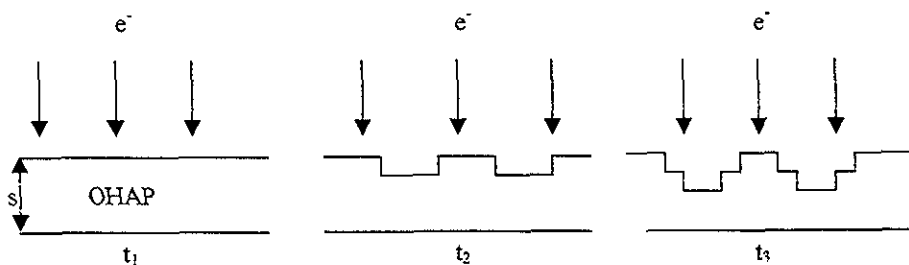


Fig. 11 Esquema del daño producido a una muestra de OHAP de grosor “s” en la dirección [0001], donde se presentan las “células” faceteadas en forma hexagonal como función del tiempo: $t_1 < t_2 < t_3$.

Para un periodo largo de exposición, es claro suponer que el cristal sufra modificaciones en su estructura y por consiguiente cambios en los potenciales de amarre. Si se mantiene un mismo voltaje de aceleración por largo tiempo, serán expulsados elementos que sean susceptibles a esos voltajes, hasta que la muestra se colapse; las vacancias así formadas no serán muy estables, implicando desorden y llevando a la muestra a la amorfización.

El conocimiento del daño ocasionado a la muestra en función del tiempo de exposición, es un tema muy amplio, y merece un estudio por separado. En este trabajo se consideran tiempos muy cortos, de manera que la muestra no altere su estado inicial.

El cambio de temperatura en la muestra es otro de los fenómenos co-existentes que están ligados al experimento, en especial en el MET. Un aumento en la temperatura provocada por una exposición prolongada y/o una cantidad excesiva de radiación, puede dañar a la muestra por fundición. En el MET, el porta-muestras se coloca en un lugar donde existe un “dedo frío” Este dispositivo es tal que mantiene a la muestra a la temperatura del N₂ líquido, reduciendo considerablemente el daño por aumento de temperatura. Es importante enfatizar que la teoría aquí expuesta considera al fenómeno a temperatura constante. Para tener un conocimiento más amplio del tema es necesario sumar las contribuciones de los efectos de la temperatura, estudio que por su extensión debe ser tratado por separado.

Para altas energías, el incremento de temperatura propicia la formación de vacancias desordenadas, produciéndose así el efecto cascada (Rivera, 1998) que, de acuerdo a las hipótesis, no se considera en este estudio debido a que nos interesa saber primordialmente para qué voltajes de aceleración inicia el desprendimiento de cada ion, con la condición de que las componentes restantes no sufran alteración alguna. Además, la condición de que la celda se encuentre en estado inicial implica que la muestra permanezca a una temperatura constante. No obstante, en el proceso de bombardeo por electrones, siempre y cuando se

use el “dedo frío”, el calentamiento de la muestra es inferior a los 100 °C. A esta temperatura los planos cristalinos no presentan alteraciones; por lo que se puede decir, que los potenciales de la red no son modificados por el calor que se produce en la interacción.

Por lo tanto, bajo las condiciones establecidas, los resultados nos permiten conocer de manera fundamental el daño que se produce a la OHAP cuando es examinada en el MET.

Teniendo control sobre los átomos desplazados y de las vacancias formadas, este método permite un mecanismo de aplicación muy amplio.

Las características físicas y químicas de las apatitas dependen de gran medida de su estructura atómica. En la hidroxiapatita particularmente, al expulsar el ion OH^- , la forma geométrica (hexagonal) de la celda no se altera (Young, et al., 1966). Esto permite formar nuevos tipos de apatitas a partir de mecanismos físicos, como es el caso reportado por J. C. Elliott (1980), donde son remplazados los iones OH^- por grupos carbonato.

En el estudio de cada una de las aplicaciones, será útil considerar las condiciones necesarias para que los resultados sean congruentes a los esperados.

CONCLUSIONES

Y

COMENTARIOS

Los resultados de este trabajo sobre el daño que sufre el cristal de hidroxiapatita por la interacción de electrones con energías de 0.1 a 2.0 MeV, bajo las consideraciones sugeridas, manifiestan que de todos los iones que componen a la celda cristalina los más susceptibles al bombardeo de electrones son los iones OH^- . Debido a la ubicación de estos iones en la celda, su expulsión no altera la forma geométrica del cristal, implicando con esto la presencia de ciertos fenómenos físicos inherentes a la estructura que guarda el cristal de hidroxiapatita.

Además, en el intervalo de energías de aceleración, aparte de tener la expulsión de iones OH^- , existe la probabilidad de expulsar a los iones Ca^{2+} , así como a iones PO_3^{3-} , implicando de esta manera la formación de vacancias en forma ordenada.

Considerando únicamente el fenómeno de interacción de electrones con la muestra, los datos obtenidos en esta tesis determinan que es imposible la formación de óxido de calcio para energías menores a los 444 KeV. Por lo que la presencia de CaO en la superficie del cristal a energías menores puede deberse a otros factores no contemplados en este estudio.

Antes de concluir este trabajo, es importante enfatizar las hipótesis en las que está basado, de manera que los resultados obtenidos sean congruentes a lo esperado experimentalmente

1) Los cálculos en general son confiables para la interacción electrón-átomo con $Z \leq 40$ (Curr, 1955), debido a que la expresión de McKinley-Feshbach (ec. II.54) es válida para $\alpha^2 = (Z/137)^2 \ll 1$ (Mott, et al., 1931). Para valores mayores de Z se deben considerar más términos de la serie en la expresión de Mott para la sección transversal σ_d (Rivera, 1998).

2) Las curvas de desplazamiento suponen la interacción electrón-cristal con las celdas en estado inicial, siendo cada curva independiente una de otra. Es decir, la energía electrónica U_{th} para expulsar a un ion en especial es la necesaria siempre y cuando cada una de las componentes restantes de la celda permanezcan en su posición original. Por supuesto, realmente no ocurre así ya que una componente extraída, por ejemplo PO_4^{3-} , a energías en la región intermedia del intervalo estudiado, supone que las componentes como OH^- y Ca en general fueron ya extraídas.

3) Las componentes sin estructura, como (H^+) , que físicamente es un protón, no están representadas en el formalismo desarrollado; por lo que los resultados pueden ser espúreos para estas componentes.

Por lo tanto, de acuerdo al estudio realizado en este trabajo, se concluye que el tipo de daño ocasionado al cristal de hidroxiapatita por el haz de electrones es la formación de vacancias producidas principalmente por la expulsión de los iones OH^- ; resultado que concuerda satisfactoriamente con lo observado en el experimento. Se presenta además, la formación de vacancias ordenadas a voltajes de aceleración de 82 KeV, 444 KeV, y 1121 KeV, producidas por la expulsión de los iones OH^- , Ca^{2+} y PO_4^{3-} , respectivamente

Los resultados obtenidos en esta tesis pueden ser de gran utilidad en muchos trabajos de investigación relacionados con el cristal de hidroxiapatita. Estudios realizados recientemente en Microscopía Electrónica de Alta Resolución con muestras de esmalte dental, cuyo mayor componente inorgánico es hidroxiapatita, han reportado la aparición de reflexiones prohibidas $(000l)$, $l = 2n+1$, en los patrones de difracción. Estas reflexiones se observaron también en cristales de hidroxiapatita, tanto biológica como sintética (Reyes, G. J., et al., 2000). Las observaciones se efectuaron a un voltaje de aceleración de 200 KeV, por lo que, de acuerdo con los resultados encontrados en esta tesis, a este voltaje se tiene el desprendimiento del ion completo OH⁻. Ya que este ion tiene mayor probabilidad de ser expulsado (ver gráfica 6, página 81), ocasiona así el rompimiento de la simetría original de la estructura, dando lugar al grupo espacial P6/m, para la cual las reflexiones $(000l)$, $l = 2n+1$, son permitidas. De esta manera, se justifica la aparición de las reflexiones prohibidas observadas en los patrones de difracción en las muestras de OHAP.

Por otra parte, el desprendimiento del ion OH⁻ de la red nos permite desarrollar materiales sintéticos con un mayor grado de biocompatibilidad. Por ejemplo, el ion de F⁻, por su afinidad electrónica negativa, tiene mayor capacidad de enlace a la red que el ion OH⁻. Por lo tanto, los iones de F⁻ pueden sustituir fácilmente a los iones OH⁻, obteniendo así **flourapatita**, que es una estructura más dura que la OHAP, y resistente a la caries en el esmalte dental. Este factor influye también en la consistencia del material respecto a su ruptura, ya que a mayor dureza, menor es su elasticidad.

También se ha reportado (Reyes, G. J., et al., 1997), que al calentar muestras de esmalte dental, el incremento de temperatura produce el desprendimiento de iones OH⁻, por la misma razón de que éstos están débilmente amarrados al cristal. Este efecto produce nuevas propiedades de la estructura de la hidroxiapatita, resaltando el hecho experimental

que a una temperatura alrededor de 200°C , el esmalte de ser un aislante pasa a ser un **superconductor** iónico, modificando considerablemente las condiciones de interacción haz electrónico-muestra.

Actualmente se investigan los cambios que ocurren en la celda de la OHAP respecto a sus dimensiones, encontrando que al desprender el ion OH, la distancia entre átomos de la celda se incrementa ligeramente sin modificar su forma geométrica.

APÉNDICE

A

HOJA DE CÁLCULO EN PROGRAMA EXCEL PARA EL CRISTAL DE
HIDROXIAPATITA

Up (MeV)		0 05	0 1	0 2	0 3
mc ² (MeV)	0 511				
Up/mc ² +1		1 097847	1.195695	1 391389	1.587084
A (umas) →	16				
Mc ² =A*931.46(MeV)	14903				
T max=2Up(Up+2mc ²)/Mc ²		7.193009	15.057007	32 797973	53.222897
Ed(eV) →	7.000				
omega=Tmax/Ed		1 027573	2 151001	4.685425	7.603271
alfa=Z/137		0.058394			
beta=raiz(1-1/((Up/mc ²)+1) ²)		0.412686	0.548220	0 695314	0.776525
Z →	8				
K	0.2494				
K*sqr(z)	15.96				
1-sqr(beta)		0.829690	0.699454	0.516538	0.397009
beta ⁴		0.029005	0.090328	0.233735	0.363598
W=KZ ² (1-beta ²)/beta ⁴		456.577354	123 598992	35.274025	17.428279
omega+2abp*sqr(omega)		1 181061	2.446003	5.237635	8.388877
abp=alfa*beta*pi		0.075707	0.100571	0.127556	0.142454
B1		1.181061	2.446003	5.237635	8.388877
1+2pi*alfa*beta		1.151415	1.201143	1.255112	1.284908
(sqr(beta)+abp) ln(omega)		0.006692	0.307229	0 943690	1 512194
B2		1.158106	1.508372	2.198802	2.797102
W(B1-B2)		10.480475	115.890274	107.191901	97.455018
SEL. DE SEC		1 000000	1.000000	1.000000	1.000000
SIGMA=W/(B1-B2)		10.480475	115.890274	107.191901	97.455018

B

CONSTANTES USADAS EN LOS CÁLCULOS NUMÉRICOS¹

1. Radio de Bohr : $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$
2. Carga del electrón: $e = 1.60206 \times 10^{-19} \text{ C} = 4.80286 \times 10^{-10} \text{ statcoulomb}$
3. $e^2 = 1.44 \text{ eV nm}$
4. Velocidad de la luz: $c = 2.99793 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$
5. Masa del electrón en reposo: $m_e = 0.911 \times 10^{-27} \text{ grs.}$
6. Energía de Rydberg: $U_R = e^2/2 a_0 = 13.6 \text{ eV}$
7. $m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV}$
8. Masa atómica: $M = A \times 931.46 \text{ MeV}/c^2$, donde A es la masa en unidades de masa atómica (umas).
9. Constante de Planck: $\hbar = h/2\pi = 1.054 \times 10^{-27} \text{ erg seg.} = 6.582 \times 10^{-22} \text{ MeV seg}$
10. $hc = 1.973 \times 10^{-11} \text{ MeV cm}$
 $hc = 1.239 \times 10^{-10} \text{ MeV cm}$
11. $\alpha = Ze^2/\hbar c \approx Z/137$
12. $K = 4\pi a_0^2 U_R^2 / m^2 c^4 = 0.2494 \times 10^{-24} \text{ cm}^2 = 0.25 \text{ barns}$
13. $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$

¹ Valores tomados de las referencias Leighton, (1959) y Lehmann, (1977)

BIBLIOGRAFÍA

- Alcántara, R. C., Caracterización del Esmalte Dental Humano por Microscopia Electrónica de Transmisión, (Tesis, UNAM, México, 1993).
- Beiser, A, Conceptos de Física Moderna, (Mc Graw-Hill, México, 1977)
- Colin, R., Kirkham, J., Brookes, S. J., Shore, R. C., Dental Enamel: Formation to Destruction, (Ed. CRC, New York, 1995), p.171.
- Corbett, J. W., Electron Radiation Damage in Semiconductors and Metals. In. F, (Seitz and D. Turnbull eds. Solid States Physics, Acad. Press New York, 1966), suppl 7.
- Curr, R. M, The Coulomb Scattering of High-Energy Electrons and Positrons by Nuclei, (Proc. Phys. Soc., London, 1955), ser. A68, p. 156.
- Earl, W. M., Atomic Collision- Electron and Photon Projectiles-, (John Wiley and Sons, 1989), pp. 79-128.
- Elliott, J. C., Space Group and Lattice Constants of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$, (J Appl Cryst., 1980), 13, pp. 618-621.
- Handbook of Chemistry and Physics, (1969-1970).
- Hobbs, L. W., Introduction to Analytical Electron Microscopy, (Eds. J J Hren, J. I. Goldstein and D. C. Joy, Plenum Press, New York, 1979, cap. 17)
- Joachain, J. Ch., Quantum Collision Theory, (North-Holland Publishing Company, 1975).
- Kay, M I., Young, R. A., Crystal Structure of Hydroxyapatite, (Nature, Atlanta, Georgia, 1964), Vol 204, pp. 1050-1052

- Landau, L. D., Mecánica, Vol. 1, (Ed. Reverté, Barcelona, 1970).
- Lehmann, S. C., Interaction of Radiation with Solids and Elementary Defect Production, (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- Leighton, R. B., Principles of Modern Physics, (Mc Graw-Hill Book Company, Tokyo, Japan, 1959).
- Mott, N. F., Gonville, M. A., “The Polarisation of Electrons by Double Scattering”, (Cambridge, 1931), pp.429-458. (sic).
- Mott, N. F., Massey, H. S. W., The Theory of Atomic Collision, (Oxford University Press, Oxford, 1952).
- Reyes-Gasga, J., García, G. R., Electron-Beam-Induced Structure Modifications in the $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$ Quasicrystal and the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Superconductor in the Acceleration Voltage Range of [0.05-2 MeV], (IFUNAM, México). Artículo enviado.
- Reyes-Gasga, J., García, G. R., Vargas-Ulloa, L., In-situ Observations of Fractal Structures and Electrical Conductivity in Human Tooth Enamel, (Philosophical Magazine A , 1997), vol. 75, 4 , 1023-1040.
- Reyes-Gasga, J., Reyes-Reyes, M., García-García, R., TEM Observance and Analysis of the $(000l)$, $l= 2n+1$, Forbidden Reflections in Synthetic and Biological Hydroxyapatites, (Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2000), 599.
- Reyes-Reyes, M., Estudio Cristalográfico del Esmalte Dental Humano por Microscopía Electrónica, Difracción Electrónica y de Haz Convergente, (Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM, 2000).

- Rickards, J., Oliver, A., Yacamán, M. J., Electron Beam Damage in High T_c Superconductor Materials, (Ultramicroscopy, North-Holland, Amsterdam, 1989), 30, pp. 424-428
- Rivera V., G., Interacción de Electrones Rápidos con Aleaciones, (Teoría y Aplicaciones), (Tesis, UNAM, 1998)
- Senger, B., Brés, E. F., Hutchison, J. L., Voegel, J. C., Frank, R. M., Ballistic Damages Induced by Electrons in Hydroxyapatite (OHAP), (Philosophical Magazine A, 1992), Vol. 65, 3, pp. 665-682.
- Urban, Von P., Über die Streuung von schnellen Elektronen an Kernen, (Zeits. f. Physik, 119, 1942), pp. 67-73.
- Young, R. A., Elliott, J. C., Atomic-Scale Bases for Several Properties of Apatites, (Arch. Oral Biol., Pergamon Press Ltd., Gt. Britain, 1966), Vol. 11, pp. 699-707.