



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

“COMPORTAMIENTOS TÍPICOS DEL  
ESMALTE DENTAL FRENTE A  
INTERACCIONES TÉRMICAS Y DE  
RADIACIÓN DE PARTÍCULAS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
FÍSICO

P R E S E N T A

SALVADOR ALBERTO SARMIENTO SARMIENTO



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM

DIRECTOR DE TESIS  
Dr. RAMIRO GARCÍA GARCÍA

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## HOJA DE DATOS DEL JURADO

### **1.- Datos del alumno**

Sarmiento  
Sarmiento  
Salvador Alberto  
55 19 36 28  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Físico  
073390738

### **2.- Datos del tutor**

Dr  
Ramiro  
García  
García

### **3.- Datos del sinodal 1**

M en C  
Ignacio  
Campos  
Flores

### **4.- Datos del sinodal 2**

M en C  
Luis Manuel  
Léon  
Rossano

### **5.- Datos del sinodal 3**

M en C  
Jesús Armando  
Lara  
Velásquez

### **6.- Datos del sinodal 4**

Fis  
Edilberto  
Hernández  
Juárez

### **7.- Datos de Trabajo Escrito**

Comportamientos Típicos del Esmalte Dental frente a Interacciones Térmicas y de Radiación de Partículas  
67 p  
2006



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVANZANDO  
MÉXICO

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
**Jefe de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:  
"Comportamientos Típicos del Esmalte Dental frente a Interacciones Térmicas y  
de Radiación de Partículas".

realizado por Sarmiento Sarmiento Salvador Alberto

con número de cuenta 07339073-B , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario Dr. Ramiro García García

Propietario M. en C. Ignacio Campos Flores

Propietario M. en C. Luis Manuel León Rossano

Suplente M. en C. Jesús Armando Lara Velázquez

Suplente Fís. Edilberto Hernández Juárez

**Consejo Departamental de Física**

**M. EN C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ**  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

## AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que han influido en la realización de este trabajo y sin su ayuda no hubiese sido posible lograrlo, me refiero, a mis amigos lejanos de toda actividad académica o científica, a mis compañeros de la Facultad de Ciencias y a mis maestros, quienes en el momento preciso me han orientado y respaldado. Sería imposible nombrarlos a todos en este pequeño espacio, pero quiero que quede expreso mi agradecimiento sincero para todos ellos.

De manera particular quiero agradecer al M. en C. Ignacio Campos Flores, al M. en C. Luis Manuel León Rossano, al M. en C. Jesús Armando Lara Velásquez y al Fís. Edilberto Hernández Juárez quienes revisaron el trabajo escrito y lo enriquecieron con sus críticas y comentarios, además por haber aceptado formar parte del Jurado.

También quiero agradecer al Dr. Héctor Riveros Rotgé por haberme permitido utilizar el Laboratorio de Crecimiento de Cristales, que esta bajo su responsabilidad durante todo el tiempo de realización de esta Tesis.

Agradezco al Proyecto DGAPA IN117906 por el apoyo económico para materiales, uso de equipo y de software.

Quiero agradecer muy especialmente al Dr. Ramiro García García, mi Director de Tesis por todo su apoyo brindado en los momentos más difíciles al final de mi carrera, por todo el material bibliográfico que me otorgó, por la paciencia en la dirección de esta Tesis y por la amistad otorgada. Siempre estaré en deuda con Usted Doctor García.

*“Si el bien es más difícil de hacer que el mal, haz el bien, aunque sólo sea para saborear el placer de la dificultad vencida. Si el bien es tan fácil de hacer como el mal, haz el bien, si no quieres quedar sin excusa. Si el bien es más ventajoso de hacer que el mal, serías un insensato si hicieras el mal. En todos los casos tienes motivos suficientes para preferir la práctica del bien a la del mal.”*

*Pitágoras*

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	03
<b>INTRODUCCIÓN</b>	07
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>GENERALIDADES PARA LA CRISTALOGRAFÍA DE LA HIDROXIAPATITA</b>	
I.1 Parámetros de Red	09
I.2 Biocompatibilidad de un Material	15
I.3 Elaboración Sintética de la Hidroxiapatita	15
I.4 Difracción Cristalográfica	16
I.4.1 Estructuras Cristalinas	17
I.5 Cristal de Hidroxiapatita	21
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>CONVERSIÓN DE AISLANTE A CONDUCTOR ELÉCTRICO EN CERÁMICA</b>	
II.1 Crecimiento de Filamentos Fractales en Vidrio y otros Materiales	25
II.1.1 Nitruro de Boro, Óxido de Aluminio y Vidrios Amorfos	25
II.2 Deposición de Moléculas de Hidrocarbano sobre Filamentos Conductivos de Carbón	27
II.3 Formación de Agregados Ramificados en un Proceso de no Difusión	31
II.4 Envoltura Esférica	33
II.5 El Esmalte Dental Humano	34
II.5.1 El Esmalte Dental Humano Calentado y Observado in situ	34
II.6 Arbustos Fractales	35
II.7 Conductividad Eléctrica	39
II.7.1 Estructuras Fractales	41

## **CAPÍTULO III**

### **REFLEXIONES PROHIBIDAS**

III.1 Daños por Colisión de Electrones en la Hidroxiapatita	48
III. 2 Energía de Amarre Electroestática	49
III.3 Aproximación Mckinley-Feshbach	50
III.4 Reflexiones Prohibidas $\{000l\}$ , $l = 2n + 1$	51
III.5 Daños por Irradiación de Electrones en un Rango de 0.1 a 2 MeV	58

## **CAPÍTULO IV**

### **ANÁLISIS TEÓRICO DESDE EL PUNTO DE VISTA TERMODINÁMICO**

IV.1 Transformada de Legendre	63
IV.2 Materiales Cerámicos	64

## **CAPÍTULO V**

<b>DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES</b>	69
<b>REFERENCIAS</b>	70



# INTRODUCCIÓN

El objetivo de esta tesis es el estudio del comportamiento típico del esmalte dental frente a interacciones térmicas y de radiación de partículas, en particular su transición de aislante a conductor durante el calentamiento<sup>[29]</sup> el cual ocurre cuando es observado en un microscopio electrónico de transmisión, colateralmente se observó un crecimiento fractal en la hidroxiapatita similar al que se presenta en el nitrito de boro, óxido de aluminio y vidrios.

Para esto este trabajo se ha dividido en cinco capítulos.

En el primer capítulo se presentan las generalidades cristalográficas y las redes de Bravais, así como los grupos a los que pertenece la hidroxiapatita. Se analizan las transformaciones debido a las operaciones de simetría y en particular, a la operación de traslación seguida de una rotación, que nos da como resultado un movimiento helicoidal o de tornillo, mostrando su representación gráfica y sus símbolos para el sistema hexagonal. Las operaciones de simetría que dejan invariante un sistema cristalográfico forman un grupo. Existen dos clases de grupos que son los puntuales y los espaciales.

En tres dimensiones existen 32 grupos puntuales y 230 grupos espaciales.

Cabe señalar que las apatitas asociadas con los fosfatos pueden presentarse como una celda unitaria hexagonal, ortogonal o una monoclinica. El 70 % del fósforo del cuerpo humano se encuentra en los huesos como hidroxiapatita y ésta conforma el 96 % del esmalte dental mientras que el 4 % restante, es de materia orgánica y agua.

La hidroxiapatita es un material biocompatible con los tejidos vivos del cuerpo humano ya que no provoca reacciones de ningún tipo<sup>[1]</sup>.

En el capítulo dos se analiza el crecimiento de filamentos fractales en vidrio y otros materiales por medio de una revisión bibliográfica.

El concepto de fractal ha sido aplicado desde 1981 al estudio de la morfología de la naturaleza especialmente del mundo vivo.

Se han encontrado filamentos fractales en sólidos eléctricamente aislantes, tales como el nitrito de boro, óxido de aluminio y vidrio, cuando son irradiados con electrones de una energía de 100 KeV<sup>[29]</sup>.

El esmalte dental humano no es eléctricamente conductor, pero cuando es observado durante el calentamiento en un microscopio electrónico de transmisión, presenta las morfologías fractales que pasan de ramificados a simples filamentos perpendiculares a su superficie, lo que sugiere ser considerado como la transición de dieléctrico a conductor.

En el capítulo tres se estudia los daños causados a la estructura de la hidroxiapatita, cuando es irradiado en un microscopio electrónico de alta resolución por electrones de 300 a 400 KeV. También se estudia las energías que necesitan el calcio, los fosfatos y el ion hidroxilo, para ser expulsados de la estructura cristalina de la hidroxiapatita.

La celda unitaria de la hidroxiapatita presenta una estructura hexagonal, cuyo grupo cristalográfico espacial corresponde a  $P6_3/m$  (N° 176), este grupo no permite reflexiones para arreglos  $l = 2n + 1$ .

Sin embargo se ha reportado la aparición de estas reflexiones prohibidas en los patrones de difracción de electrones, para el esmalte dental humano y en la hidroxiapatita sintética. Las reflexiones prohibidas es materia de estudio en este capítulo.

En el capítulo cuarto se hace un análisis teórico, considerando un sistema termodinámico de una sustancia pura, mediante las transformadas de Legendre generalizada que al aplicarse a la Energía Interna  $U$ , se obtiene la energía libre de Helmholtz generalizada, y así encontrar una relación que sirva para correlacionar las propiedades macroscópicas con las estructuras del sistema estudiado.

En el capítulo cinco se presenta la discusión y conclusiones de este trabajo.

# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES PARA LA CRISTALOGRAFÍA DE LA HIDROXIAPATITA

### Parámetros de Red

Una red  $\mathbb{L}$  en  $\mathfrak{R}^3$  se genera por tres vectores  $\{\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3\}$ . Si  $\bar{p}$  es un punto de la red, entonces  $\bar{p}$  puede escribirse de manera única como  $\bar{p} = x\bar{a}_1 + y\bar{a}_2 + z\bar{a}_3$ , donde  $x, y, z$  son enteros. Como es usual en álgebra lineal, decimos que el conjunto  $\{\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3\}$  es una base de la red  $\mathbb{L}$  y que  $(x, y, z)$  son las coordenadas del punto  $\bar{p}$  con respecto a la base  $\{\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3\}$ .

Existen 14 formas en  $\mathfrak{R}^3$ <sup>[1]</sup> de representar todas las estructuras cristalinas que un cristal puede tener, de tal modo, que todas las celdas unitarias equivalentes tengan exactamente el mismo medio circundante, a estas 14 formas reticulares se les denomina Redes de Bravais. Una red de Bravais es necesariamente periódica.

Se dice que una forma geométrica es invariante respecto a una transformación si esta se ve exactamente igual antes y después de aplicar la transformación. Las transformaciones que no causan cambios en la figura se llaman operaciones de simetría o isometrías. El conjunto de todas las operaciones de simetría que dejan invariante una figura, forman un grupo y se habla entonces del grupo de simetría del objeto o figura. Existen dos clases de grupos: los puntuales y los espaciales.

Los puntuales mantienen un punto de la figura invariante, los espaciales incluyen operaciones de traslaciones y líneas de deslizamiento.

La traslación es aquella operación en que todos los puntos de un objeto, o motivo, son desplazados en igual magnitud y en la misma dirección. Las traslaciones pueden ser ejecutadas sobre planos o en la dirección normal a los planos, pero también se pueden definir traslaciones con respecto de los ejes de simetría. Si la operación de traslación se realiza en la dirección de un eje de rotación, de multiplicidad  $n$ , y de periodo  $T$ , entonces:  $nt$  es proporcional a  $T$ . Esta sería en realidad una operación en la que se

haría la traslación y enseguida la rotación correspondiente, el resultado es un movimiento helicoidal o de tornillo, por esta razón se le conoce como eje de tornillo o helicoidal, aunque formalmente se trata de una rototraslación. El factor de proporcionalidad entre  $nt$  y  $T$  debe ser un número entero que preserve la periodicidad del cristal. Si  $p$  es un número entero entonces:  $nt = pT$  ó  $t = (p/n)T$ , lo cual significa que las restricciones posibles para los valores que pueda tener  $t$  son impuestos por  $n$ , y por  $0 \leq p < n$ . Un eje de tornillo se denota por  $n_p$ , la tabla 1 muestra todos los posibles ejes de tornillos con su respectiva notación Hermann-Mauguin<sup>[1]</sup> y en la figura 1 se muestra la representación gráfica y sus respectivos símbolos de ejes de tornillo para un sistema hexagonal.

Símbolo	Orden	Traslación
$2_1$	2	1/2
$3_1$	3	1/3
$3_2$	3	1/3
$4_1$	4	1/4
$4_2$	4	1/2
$4_3$	4	1/4
$6_1$	6	1/6
$6_2$	6	1/3
$6_3$	6	1/2
$6_4$	6	1/3
$6_5$	6	1/6

Tabla 1. Símbolos de todos los ejes de tornillos [1]

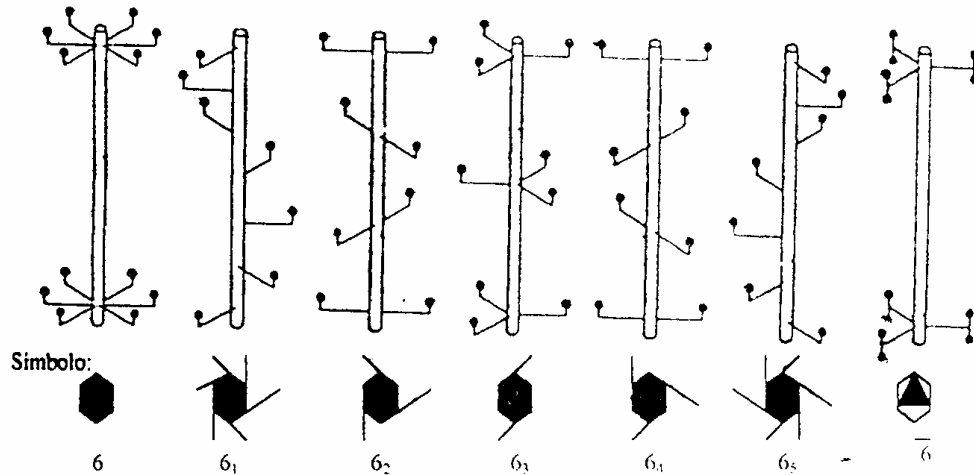


Figura 1. Representación gráfica y símbolos de ejes de tornillos para el sistema hexagonal [1]

La condición de periodicidad restringe los posibles ejes de rotación que la celda unitaria de una red de Bravais puede poseer y estos son 2, 3, 4 y 6.

Para estudiar el grupo puntual de alguna red de Bravais es suficiente con analizar la simetría puntual de su celda unitaria. La combinación de un grupo puntual con la simetría de una red da lugar al grupo espacial. En el caso de dos dimensiones, es un mosaico, el grupo puntual de la decoración debe mostrar una de las diez posibles simetrías, que combinando con la simetría de la red observamos que solo existen 17 grupos espaciales en el plano: 13 se obtienen por simple localización de los elementos de simetría de los 10 grupos puntuales en las redes de Bravais y las otras 4 a partir de operaciones compuestas entre reflexión y rotación.

En tres dimensiones solo existen 32 grupos puntuales que una estructura cristalina puede tener. A cada grupo puntual cristalográfico tridimensional que se exprese en términos de uno de los 6 conjuntos de ejes cristalográficos se le llama un sistema cristalino. Los grupos espaciales en  $\mathcal{R}^3$  se generan decorando las redes de Bravais; en cada una de las redes de un sistema cristalino colocamos objetos con la simetría de cada uno de los 32 grupos puntuales de este sistema, encontrando que en lugar de líneas de reflexión y deslizamiento se consideran planos de reflexión y de deslizamiento, estos producen los 230 grupos espaciales.

La apatita correspondiente de los fosfatos puede existir, en una celda unitaria hexagonal, monocónica y octagonal. La principal diferencia entre los sistemas hexagonal y monocónico es la ausencia del desorden estadístico en los sitios  $OH^-$ . El fosfato de calcio se presenta con una celda unitaria monocónica. Mientras que la estructura hexagonal la presenta la hidroxiapatita, descrita por la fórmula  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  que se encuentra en el esmalte dental motivo de este estudio.

En 1926 los investigadores Gross y Mehmel<sup>[2]</sup> determinaron que el principal componente inorgánico mineral presente en el esmalte dental (dentina) y en los huesos es la hidroxiapatita, también encontraron que las principales diferencias entre la hidroxiapatita biológica y la sintética son: la relación de concentración calcio/fósforo (Ca/P), las dimensiones de la celda unitaria y las frecuencias de absorción en el espectro infrarrojo<sup>[41]</sup>.

En el cuerpo humano se encuentran en promedio 780 gr. de fósforo, de los cuales casi el 85 % está presente en los huesos como hidroxiapatita<sup>[41]</sup>.

La hidroxiapatita dental (dentina) contiene algo de carbonatos y cantidades pequeñas de flúor (F), magnesio ( $Mg^{++}$ ) y sodio ( $Na^+$ ). El hecho de que los iones hidroxilo (OH) de la hidroxiapatita del esmalte sean sustituidos por iones flúor mejora la resistencia a las caries y disminuye la solubilidad en medio ácido<sup>[41]</sup>.

La hidroxiapatita es el miembro más importante de la familia de las apatitas, representadas por la fórmula  $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ . Donde  $M$  es metal ó ( $H_3O^+$ );  $X$  es P, As, Si, Ge, S, Cr;  $Y$  es  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , ( $CO_3^{--}$ ). La hidroxiapatita, tanto naturales como sintéticas, posee una estructura cristalina hexagonal, con dimensiones de celda unitaria  $a=b=9.432 \text{ \AA}$ , y  $c=6.881 \text{ \AA}$ <sup>[2]</sup>, ángulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$ , estos valores fueron determinados por Posner, Perloff y Dioro (Kay, 1964)<sup>[3]</sup>. Figura 2.

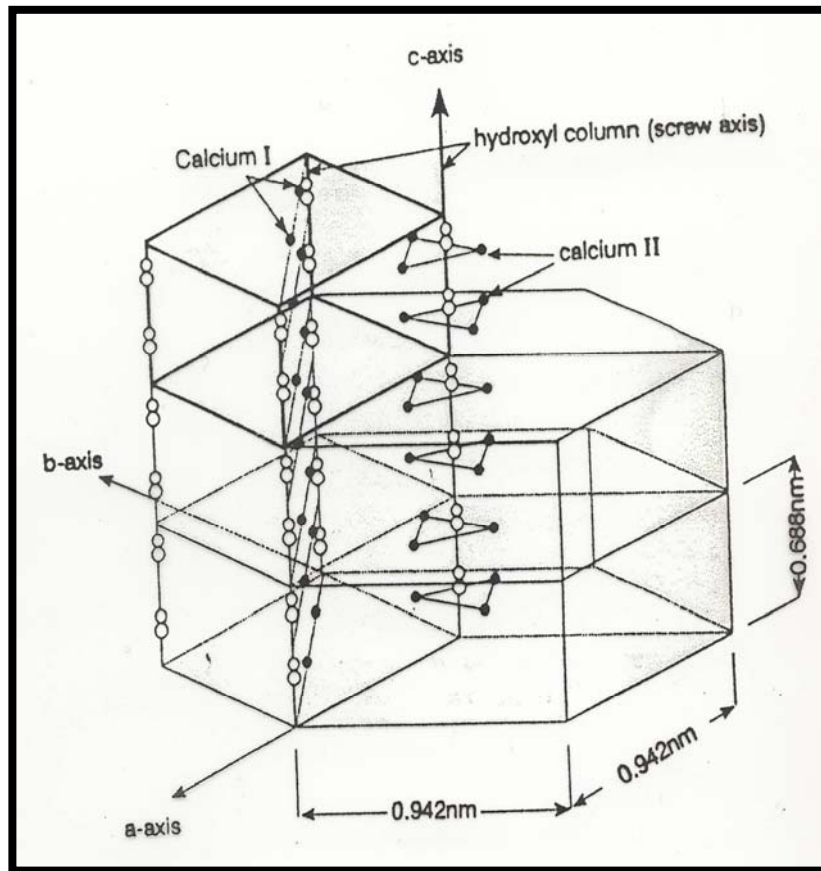


Figura 2. Celda unitaria del cristal de Hidroxiapatita,  $a=b=9.432 \text{ \AA}$  ;  $c=6.881 \text{ \AA}$  ;  
 $\alpha = \beta = 90^\circ$  y  $\gamma = 120^\circ$  Esquema reportado por Colin, R.

La estructura cristalina está construida de columnas de calcio  $\text{Ca}^{++}$  y átomos que pertenecen a los aniones fosfato  $\text{PO}_4^{3-}$ , estos átomos forman las paredes de canales paralelos al eje hexagonal. Los grupos hidroxilo  $\text{OH}^-$  están dentro de estos canales<sup>[1]</sup>. Los átomos de calcio ocupan dos series de posiciones: Ca(I) en tetragonales y Ca(II) en hexagonales; los grupos OH ocupan posiciones desordenadas arriba y debajo de los triángulos que forman los Ca(II)<sup>[8]</sup>. Figura 3.

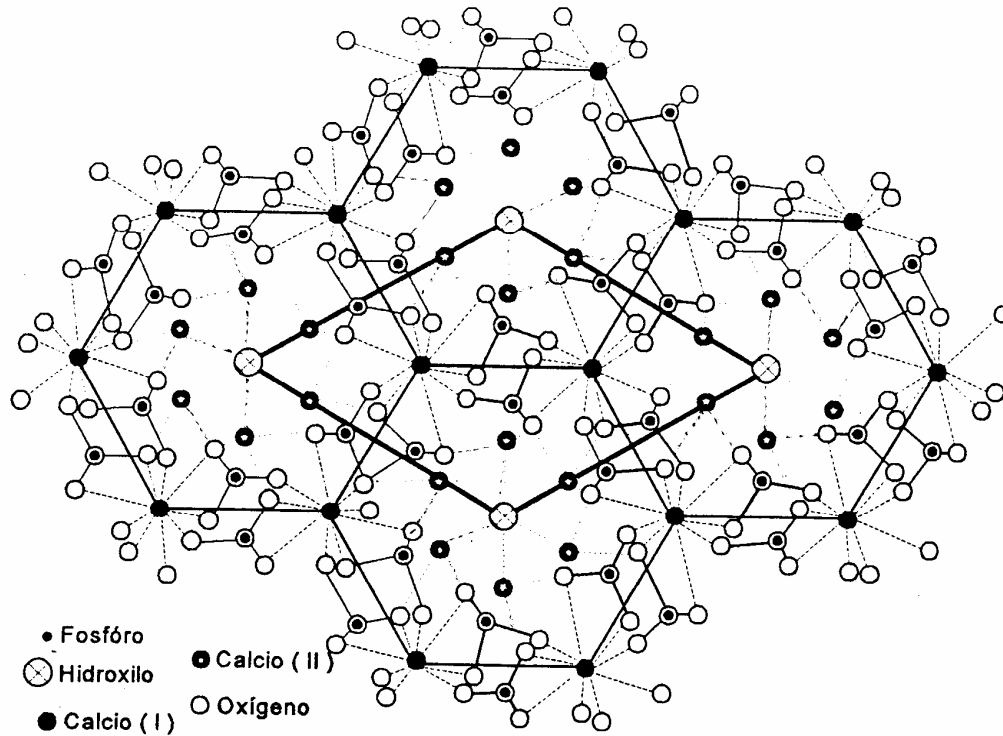


Figura 3. Estructura atómica de hidroxiapatita sintética cuando se observa a lo largo de la dirección [0001]. En esta presentación los hidroxilos ocupan los centros de los hexágonos formados por los átomos de calcio [41].

Las posiciones de los átomos dentro de cada celda unitaria se da en la tabla 2<sup>[4]</sup>.

Átomo	No. de átomos por celda unitaria	x	y	z
Ca(I)	4	0.333	0.667	0.666
Ca(II)	6	0.246	0.993	0.328
P	6	0.400	0.369	0.192
O(I)	6	0.329	0.484	0.295
O(II)	6	0.589	0.466	0.496
O(III)	12	0.348	0.259	0.632
OH	2	0.000	0.000	0.875

Tabla 2 [41]

Las propiedades mecánicas de las cerámicas de fosfatos de calcio dependen de su composición y de su micro estructura.



En general no son considerados materiales adecuados estructuralmente debido a su fragilidad. De acuerdo a Peelen<sup>[5]</sup> pueden ser **a)** densos (máximo 5 % de poros), **b)** microporos, (poros de menos de 100  $\mu m$ ), **c)** macroporos (poros interconectados de 100  $\mu m$ ) y **d)** porosos, que son los que poseen ambos tipos de porosidad<sup>[6]</sup>.

### **Biocompatibilidad de un Material**

La biocompatibilidad de un material se refiere a su compatibilidad con los tejidos vivos del cuerpo humano. La biocompatibilidad debe cumplir los siguientes requisitos: **a)** no debe inducir ninguna separación; **b)** no debe provocar reacciones inflamatorias o de cuerpo extraño; **c)** no debe causar respuesta alguna del sistema inmunológico; tanto el producto original como sus productos de descomposición; **d)** no deben ser tóxicos; ni reabsorbible a tal punto que se destruyan en el medio biológico siendo eliminados naturalmente; **e)** las células adyacentes no deben sufrir ninguna clase de alteración genética incluyendo la oncogénesis.

Los biomateriales deben ser compatibles con la sangre (hemocompatibles), no deben provocar procesos de coagulación.

De forma general se considera que los materiales con un valor alto de Ca/P (>1.5) son estables y los de bajo valor de Ca/P (<1.5) son reabsorbibles<sup>[41]</sup>. La microestructura también juega un papel importante en la degradación del material<sup>[7]</sup>, se considera que un material totalmente denso es más estable y en cambio los porosos son más degradables.

### **Elaboración Sintética de la Hidroxiapatita**

Para elaborar un material cerámico de hidroxiapatita se requiere:

- 1.- Dar un tratamiento a temperaturas de 1100 °C a 1200 °C, con este tratamiento térmico se pretende que los polvos de CaO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se transformen en un material compacto y policristalino de hidroxiapatita.
- 2.- Tomar en cuenta que es una estructura tipo apatita, en cuyo centro se encuentran los grupos OH, los cuales se conservan en equilibrio con el agua ambiental.

## Difracción Cristalográfica

La cristalografía es una herramienta de gran utilidad en el estudio y caracterización de materiales, al incidir un haz de electrones sobre un objeto, cada uno de los átomos que forman el objeto producen la dispersión de la onda asociada, es decir cada uno de los átomos actúa como centro emisor de ondas secundarias. Si se cumplen las condiciones, de que exista regularidad en el objeto y que las distancias que separan a los átomos sean comparables a la longitud de onda de la radiación incidente, se producen interferencias entre las ondas salientes. A este fenómeno se le da el nombre de difracción, que nos permite estudiar la distribución de las partículas constituyentes del cristal en una celda unidad, misma que se repite por traslaciones fundamentales, lo que nos conduce a obtener información de la estructura del cristal.

Tanto Von Laue como W. L. Bragg<sup>[8]</sup> determinaron las condiciones necesarias para la difracción aunque por enfoques distintos, estas condiciones sólo dan las direcciones de los haces, no las intensidades. Bragg consideró al cristal formado por planos de átomos espaciados por una distancia  $d$ . El haz incidente de longitud de onda  $\lambda$  llega al cristal con un ángulo  $\theta$  sobre estos planos. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia entre las trayectorias recorridas por dos rayos reflejados es de  $2x$  y la relación que guarda  $x$  con respecto a  $d$  es  $\sin\theta = x/d$ . Esto implica  $2x = n\lambda$ , por lo que la ecuación de Bragg es  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Donde  $n$  es un número entero y se conoce como el orden de la reflexión correspondiente.

La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red asociada al cristal, además genera información sobre la red de Bravais pero no sobre su decoración atómica. Para tomar en cuenta la decoración atómica de la red es necesario un análisis más detallado que relacione ésta con las intensidades observadas.

## Estructuras Cristalinas

Con el objeto de estudiar las estructuras cristalinas por medio de la interpretación de los patrones de difracción, se desarrolló el concepto matemático de espacio recíproco, el cual se conoce en álgebra lineal como espacio dual.

Consideremos una red de Bravais  $l$  generada por el conjunto de vectores  $\{\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3\}$  donde es posible representar cualesquier vector en la red por:

$$\bar{R} = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3$$

donde  $n_1, n_2, y n_3$  son enteros.

A toda estructura cristalina se le asocian dos redes: la red de Bravais y la red recíproca. Los vectores en la red real o directa tienen dimensiones de longitud, mientras que en la red recíproca su dimensión es  $1/\text{longitud}$ .

Se construye la red recíproca, a partir de la red directa, usando los vectores  $\{\bar{a}_1^*, \bar{a}_2^*, \bar{a}_3^*\}$  y los enteros  $h, k, l$ , tal que

$$\bar{g} = h\bar{a}_1^* + k\bar{a}_2^* + l\bar{a}_3^*$$

El conjunto de vectores  $\{\bar{a}_1^*, \bar{a}_2^*, \bar{a}_3^*\}$  constituye la base de una red recíproca del conjunto  $\{\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3\}$  si se cumple que  $\bar{a}_i^* \cdot \bar{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$

Los vectores  $\bar{g}$  son los vectores de onda de las “ondas de De Broglie” de los electrones que se pueden propagar con la periodicidad de la red  $l$ .

En tres dimensiones existe una relación sencilla entre los vectores de una red y su recíproca<sup>[1]</sup>.

$$\bar{a}_1^* = 2\pi(\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)/V; \quad \bar{a}_2^* = 2\pi(\bar{a}_3 \times \bar{a}_1)/V; \quad \bar{a}_3^* = 2\pi(\bar{a}_1 \times \bar{a}_2)/V$$

donde  $V = \bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)$  es el volumen de la celda unitaria.

La red recíproca tiene dos propiedades fundamentales:

a) Todo vector  $\vec{g}$  de la red recíproca de coordenadas  $hkl$  es perpendicular a la familia de planos  $(hkl)$  de la red directa, cuyos índices de Miller son precisamente los enteros  $h, k, l$ .

El módulo de un vector  $\vec{g}_{hkl}$  de la red recíproca es inversamente proporcional a la distancia interplanar  $d_{hkl}$ .

b) Si  $\vec{K}_0$  es el vector de onda del haz de electrones que incide sobre uno de los puntos de la red y  $\vec{K}$  el vector del haz dispersado, la condición para que exista interferencia constructiva, conocida como condición de Laue es  $\vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{g}$  [8, 9], donde  $\vec{g}$  es un vector de la red recíproca.

El patrón de difracción es una “sección” del espacio recíproco. La construcción de la esfera de Ewald explica de una manera elegante y sencilla esta situación (figura 4). Si  $\vec{K}_0$  y  $\vec{K}$ , son respectivamente las direcciones incidente y dispersada, los vectores  $\vec{g}$  que satisfacen la condición de Laue, se encuentran sobre la esfera de Ewald de radio  $k = 1/\lambda$ . La regla para saber las direcciones de los haces difractados se reduce a buscar la intersección de la esfera de Ewald con la red recíproca. En difracción de electrones la longitud de onda es  $\lambda = 0.005 \text{ \AA}$ , por lo que la curvatura de la esfera de Ewald es muy pequeña, prácticamente es un plano, y se puede registrar un gran conjunto de reflexiones que pertenecen a un plano de la red recíproca.

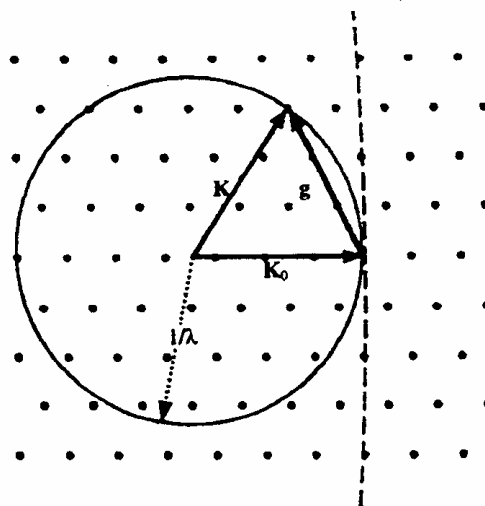


Figura 4. Construcción de la esfera de Ewald en el espacio recíproco [1]

Dado un patrón de difracción de electrones, o de rayos X, con ayuda de las tablas de rayos X y de la reglas de selección, se puede inferir sin ambigüedad la red recíproca. Si se quiere describir la estructura del cristal hay que establecer la decoración atómica de la red.

Para determinar la densidad electrónica dentro de la celda, con lo cual se tendrán las posiciones de los átomos, es necesario realizar un análisis más profundo de la intensidad dispersada por la decoración atómica.

Consideremos un material en cuyo interior  $\vec{r}$  la densidad electrónica es  $\rho(\vec{r})$ , para un elemento de volumen  $dV$ . Si un haz de rayos X, de longitud de onda  $\lambda$  e intensidad  $I_0$ , incide sobre el material, cada elemento de volumen  $dV$  dispersará una cantidad de radiación que dependerá de la densidad electrónica. Una forma de describir la eficiencia con la que un átomo puede dispersar, está definida por el factor de dispersión atómica  $f$  el cual está dado por la siguiente expresión  $f = \int_V \rho(\vec{r}) e^{(2\pi i)\vec{K} \cdot \vec{r}} dV$

Si para la reflexión  $(hkl)$  se presenta la relación de amplitud de radiación que dispersa toda la celda unitaria, en función a la que dispersa un electrón se obtiene  $F(hkl)^{[10]}$

$$F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi i)\vec{K} \cdot \vec{r}_i}$$

en este caso,  $f_i$  es el factor de dispersión para el  $i$ -ésimo átomo de la celda unitaria y  $(2\pi)\vec{K} \cdot \vec{r}$  se relaciona con la diferencia de fase entre la radiación dispersada en el origen y la dispersada en el  $i$ -ésimo átomo de la celda unitaria. La suma se obtiene tomando en cuenta todos los átomos que pertenecen a la celda unitaria. El vector  $\vec{r}_i$  va desde el origen hasta el  $i$ -ésimo átomo de la celda unitaria y  $\vec{K}$  es un vector de la red recíproca. Estos pueden expresarse como

$$\vec{r}_i = x_i \vec{a} + y_i \vec{b} + z_i \vec{c} \text{ y } \vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

donde  $(x_i, y_i, z_i)$  son las coordenadas de posición fraccionales del  $i$ -ésimo átomo y  $\{\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*\}$  son los vectores de la red recíproca. Calculando el producto punto entre  $\vec{K}$  y  $\vec{r}_i$  tenemos que

$$\vec{K} \cdot \vec{r}_i = hx_i + ky_i + lz_i$$

por lo que la ecuación  $F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi i)\vec{K} \cdot \vec{r}_i}$  se convierte en

$$F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi i)(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

$F(hkl)$  recibe el nombre de factor de estructura atómica debido a que proporciona información de cómo y en que magnitud ocurre la interferencia de ondas dispersadas por  $n$  átomos que ocupan posiciones  $\vec{r}_i$  dentro de una celda cristalina unitaria. La importancia de esta función es evidente si se toma en cuenta que en el experimento de difracción, la intensidad del pico de Bragg en la posición  $\vec{K}$  es proporcional a  $\|F(\vec{K})\|^2$ , es decir  $I(\vec{K}) \approx \|F(\vec{K})\|^2 = F(\vec{K})F^*(\vec{K})$

De un experimento de difracción obtenemos  $\|F(\vec{K})\|^2$ , pero se necesita  $F(\vec{K})$  para calcular  $\rho(\vec{r})$  ya que  $\rho(\vec{r}) = \sum F(\vec{K}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}}$ . Al obtener  $\|F(\vec{K})\|^2$  se pierde información dado que  $F(\vec{K})$  es compleja; esto se conoce como el problema de las fases en cristalografía. Para determinar la estructura atómica es preciso hallar estas fases y hasta la fecha no existe un procedimiento general. Existen varios métodos de recuperación de fases pero ninguno de ellos es el mejor<sup>[1]</sup>.

De la ecuación  $F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi i)(hx_i + ky_i + lz_i)}$  se observa que para cada celda unitaria, existe un conjunto de planos  $(hkl)$  tales que  $\sum_i f_i e^{(2\pi i)(hx_i + ky_i + lz_i)}$  sea cero. Por lo tanto, estos planos no producen haz difractado (ausencias sistemáticas), y se dice que cumple la condición de extinción. En la tabla 3<sup>[11]</sup> se muestran ejemplos de las condiciones bajo las cuales se cumple la condición de extinción para algunos tipos de cristal.

Tipo de cristal	Valores $(hkl)$	$F(hkl) = \sum_i f_i e^{(2\pi i)(hx_i + ky_i + lz_i)}$
Cúbica primitiva	Todos los $h, k, l$	$f$ (1 átomo por celda)
Cúbica centrada en el cuerpo	$(h + k + l)$ par	$2f$ (2 átomos por celda)
	$(h + k + l)$ impar	0
Cúbica centrada en las caras	$h, k, l$ todos pares o todos nones	$4f$ (4 átomos por celda)
	$h, k, l$ mezcla de pares y nones	0
Cúbica centrada en las bases	$h, k, l$ todos pares o todos nones	$2f$ (2 átomos por celda)
Hexagonal compacta	$h + 2k = 3n, l$ non	0
	$h + 2k = 3n, l$ par	$2f$
	$h + 2k = 3n \pm 1, l$ non	$(3)^{1/2} f$
	$h + 2k = 3n \pm 1, l$ par	$f$

Tabla 3. Ejemplos de reglas de selección para diferentes estructuras cristalinas [1]

### Cristal de Hidroxiapatita

La caracterización del cristal de hidroxiapatita se puede establecer por medio de las difracciones de rayos X y de neutrones, 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”.

La celda unitaria contiene 10 Ca, 6  $PO_4$  y 2 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, 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  $x = y = 0$  girados  $60^\circ$  alrededor del eje  $c$ , uno respecto del otro. La figura 5 muestra la estructura de los calcios y los iones  $OH^-$  pasando a través de su centro.

El grupo  $OH^-$  tiene una dirección paralela al eje  $c$ . El  $O$  en el enlace  $OH^-$  está localizado a una distancia de 0.3 Å hacia arriba o abajo del triángulo que forman 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 Å [12].

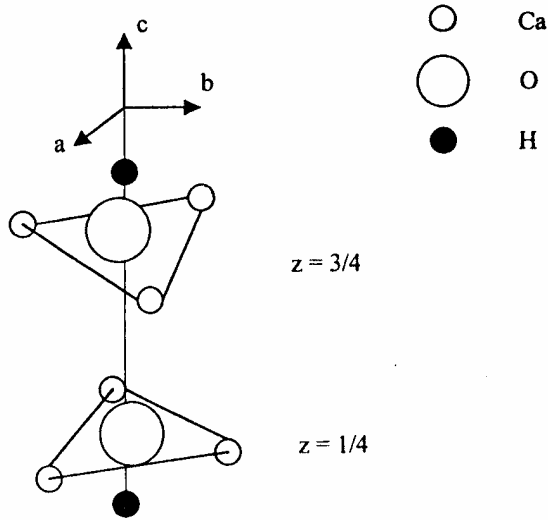


Figura 5 Disposición de los triángulos que forman los átomos de calcio sobre el eje  $c$  y las dos posibles posiciones del ion  $OH^-$ .

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 6 muestra una disposición completa de los átomos de calcio y los iones  $OH^-$  en el cristal de la hidroxiapatita<sup>[3]</sup>.

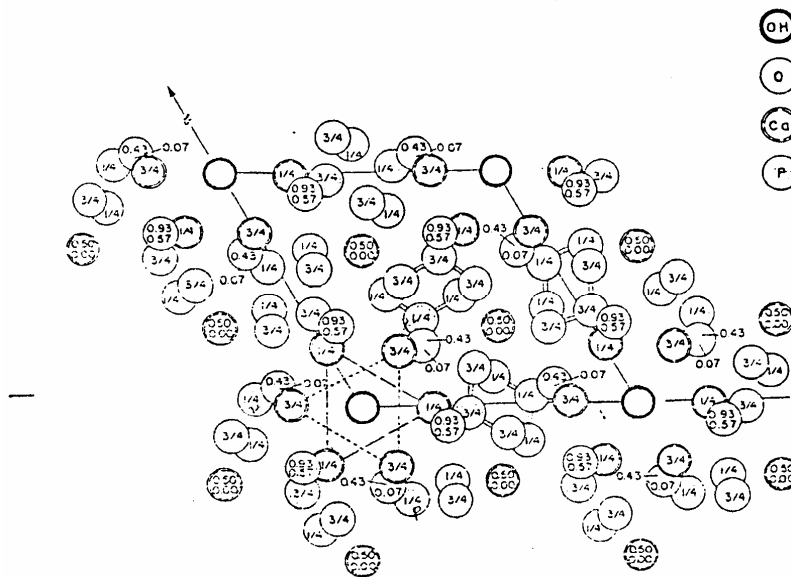


Figura 6. Estructura de la hidroxiapatita proyectada en el plano  $xy$ .

Como ya se dijo anteriormente la hidroxiapatita es el principal componente del diente humano, cuya composición es 96 % material inorgánico y 4 % material orgánico y agua lo cual lo hace el tejido más



mineralizado del cuerpo humano. El material inorgánico es principalmente hidroxiapatita (Moss 1990, Le Geros 1991)<sup>[13, 14]</sup>. Cuando el esmalte dental se observa en el microscopio electrónico de transmisión, muestra un contraste consistiendo de muchos pequeños cristales de aproximadamente 200 nm de tamaño (Grove, Judd y Ansell 1972, Eanes 1979, Marshall y Lawless 1981)<sup>[15, 16, 17]</sup>. También muestran la existencia de regiones amorfas en algunos cristales, posiblemente el remanente de materiales orgánicos.

Durante el calentamiento del esmalte dental, se ha demostrado que tiene una disolución en su superficie cuando es expuesto a una solución ácida simulando los procesos de caries (Stern y Sognaes 1972, Yamamoto y Sato 1980, Sato 1983, Nelson et al. 1986)<sup>[18, 19, 20, 21]</sup>. Los experimentos muestran que hay una correlación entre la reducción en solubilidad térmicamente inducida y/o los cambios de fases en el esmalte.

Una característica del calentamiento del esmalte es la presencia de huecos entre 200 a 650 °C (Palamara, Phakey, Rachinger y Orams 1987). Fowler y Kuroda (1986)<sup>[22]</sup> sugieren que entre 100 a 650 °C las modificaciones estructurales en el esmalte de los dientes hace que decrezca su solubilidad en soluciones ácidas; entre 650 a 1100 °C esta solubilidad depende de la razón de Ca al P, el cual controló la cantidad de modificaciones de fase de las apatitas formadas y las fases  $\beta$  y  $\alpha$  del fosfato tricálcico ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (TCP); arriba de 1100 °C la presencia de las fases  $\alpha$ -TCP y  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  en el esmalte incrementa marcadamente la solubilidad. Además, Palamara *et al.* (1987) observó el calentamiento del esmalte de 200 a 600 °C resultando un cristal pobre debido a la formación de huecos. También observaron cambios permanentes en las señales de la birrefringencia del esmalte (de negativo a positivo) y la alteración en la morfología del cristal de esmalte. A los 400 °C se reportaron la formación de una gran remineralización de cristales de whitlockita,  $\beta$ -TCP, incrementando su tamaño y número a 500°C.

Cuando este calentamiento se realiza *in situ*, en un microscopio electrónico de transmisión algunas otras características importantes son observadas, como la producción de morfologías fractales o arbustos, sobre la superficie del esmalte del diente humano y a 200 °C cambiando drásticamente, la observación de arbustos fractales también han sido reportados en materiales aislantes cuando son expuestos a un bombardeo de un haz de electrones durante su observación en el microscopio electrónico de transmisión (Banhart 1994,1995)<sup>[23]</sup>.

En la figura 7 se muestra el diagrama de fase de la hidroxiapatita, en donde se muestra que para elaborar el material cerámico de la hidroxiapatita, es necesario tratamientos térmicos por encima de 1200 °C. De acuerdo a un trabajo desarrollado por Zhou<sup>[24]</sup>, se sabe que la hidroxiapatita con una relación Ca/P = 1.67 pierde sus grupos OH después de los 500 °C de forma gradual y se convierte en oxapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ), que a su vez se descompone en  $\alpha$ -fosfato tricálcico, fosfato dicálcico y fosfato tetracálcico a los 1400 °C.

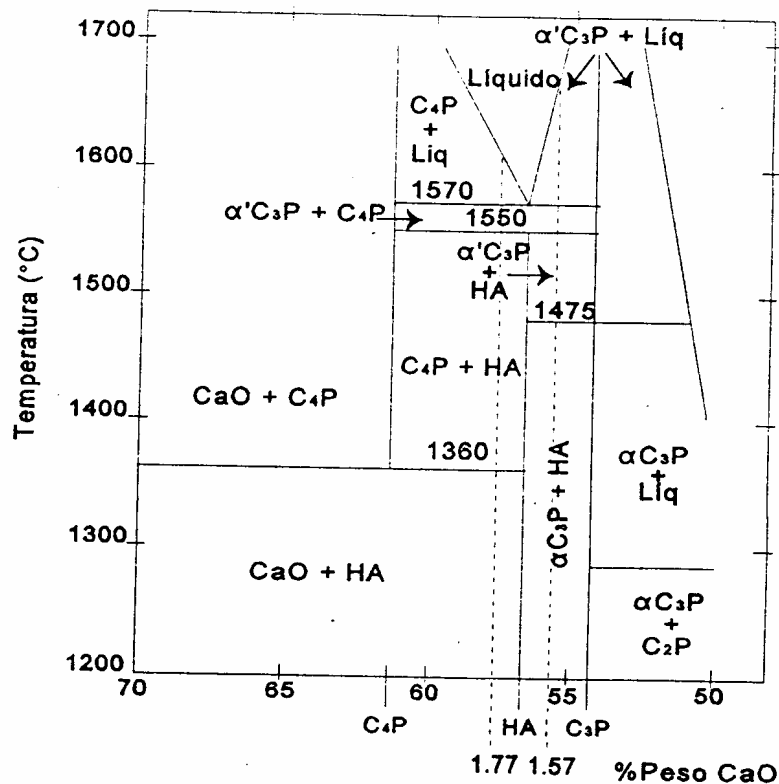


Figura 7. Diagrama de equilibrio a altas temperaturas [41]

## **CAPÍTULO II**

### **CONVERSIÓN DE AISLANTE A CONDUCTOR EN CERÁMICA**

#### **Crecimiento de Filamentos Fractales en Vidrio y otros Materiales**

En 1993 Florian Banhart<sup>[29]</sup> reportó que, durante la deposición de moléculas de hidrocarbano, sobre un aislante cargado eléctricamente debido a los electrones del microscopio electrónico de transmisión, se producen agregados micrométricos irregularmente ramificados amorfos de filamentos (fractales) de carbón. La irradiación con electrones produce racimos de fullerenos, que bajo condiciones apropiadas, muestran extraordinarias semejanzas a las formas de algunos sistemas biológicos.

El concepto de fractal ha sido aplicado desde 1981 al estudio de la morfología de la naturaleza, especialmente en el mundo vivo. En años recientes se ha encontrado que el fenómeno de crecimiento organizado de agregados lejos del equilibrio, es de los procesos más importantes en física y biología para la formación de estructuras. Los fractales, densamente ramificadas o morfologías compactas son muy comunes en sistemas vivos, pero han sido estudiados en pocos experimentos físicos en el laboratorio. Esas morfologías han sido consideradas como las principales características de los límites de difusión en los procesos de agregación, tales como la electrodeposición, el agotamiento del dieléctrico, o la disolución química.

#### **Nitruro de Boro, Óxido de Aluminio y Vidrios Amorfos**

Para estudiar por la técnica de microscopía electrónica de transmisión muestras de sólidos eléctricamente aislantes tales como el nitruro de boro (BN), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o vidrios amorfos, son triturados<sup>[29]</sup> en polvo y los fragmentos colocados en una rejilla de cobre, para ser irradiados a temperatura ambiente con electrones de 100 KeV o 1 MeV de energía y con una densidad de corriente de  $10^4$  a  $10^5$   $\text{Am}^{-2}$  utilizando el microscopio electrónico convencional. En la figura 8 se muestra una secuencia de las microfotografías tomadas durante la irradiación en un cristal de nitruro de boro<sup>[29]</sup>, donde se ven filamentos de carbón que también crecieron en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y vidrio.

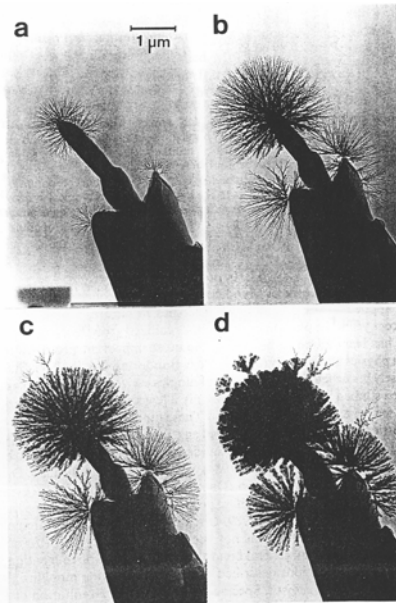


Figura 8

Secuencia de fotografías de microscopía electrónica de transmisión mostrando los filamentos de carbón sobre un cristal de BN. a) después de 5 minutos de irradiación. b) después de 10 minutos. c) después de 15 minutos. d) después de 30 minutos [29].

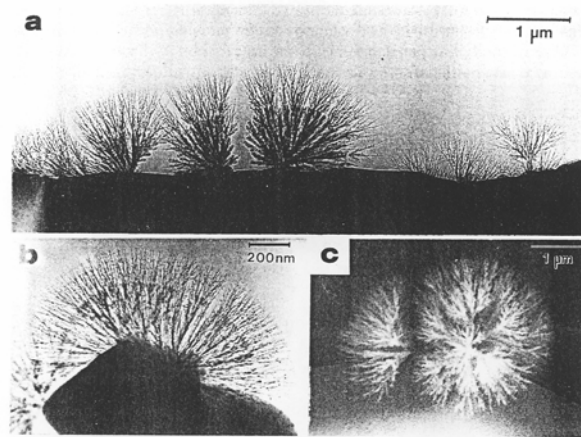


Figura 9 Ejemplos de ramificaciones densas con envoltentes esféricas [29].

a) El paisaje de árboles de carbón creciendo sobre el borde de un cristal de BN durante la irradiación de 15 minutos con electrones de 1 MeV. b) Envoltentes concéntricas de filamentos de carbón creciendo después de la irradiación de 20 minutos con electrones de 100 KeV. c) Explorando dos árboles similares a los que están en el centro de a).

Sin embargo las propiedades del BN fueron más favorables para el proceso de preparación de la muestra. Los agregados muestran una gran variedad de estructuras ramificadas que depende de la topografía del sustrato sobre el cual crecen, como se observa en las figuras 9 y 10. Los rangos de tamaños producidos durante la irradiación de las muestras en un intervalo tiempo de alrededor de 30

minutos varían desde un diámetro de menos de 1 nm para unos filamentos delgados hasta más de 10  $\mu\text{m}$  para los grandes agregados, la rapidez del crecimiento es controlado por la intensidad del haz.

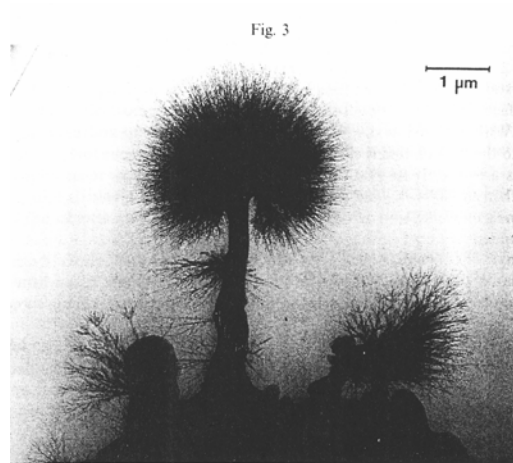


Figura 10 Árbol de carbón y arbustos creciendo sobre un cristal de BN durante 25 minutos con electrones de 1 MeV [29].

Las muestras del aislante son cargadas positivamente en la irradiación, debido a que emiten electrones secundarios y después atraen las moléculas ionizadas de hidrocarburo el cual están presentes en el sistema. Los polímeros de hidrocarburo condensado sobre la superficie de la muestra son rápidamente transformados en carbonos amorfos conductores durante la irradiación de electrones.

### **Deposición de Moléculas de Hidrocarburo sobre Filamentos Conductivos de Carbón**

La deposición de moléculas de hidrocarburo sobre los filamentos conductivos de carbón está gobernada por la carga eléctrica del sustrato aislante, cuyo potencial eléctrico  $\varphi$  externo al objeto obedece la ecuación de Laplace<sup>[29]</sup>  $\nabla^2\varphi = 0$ . Las partículas son aceleradas por el campo eléctrico  $E = -\nabla\varphi$  el cual depende de la estructura local del objeto. Las partículas se mueven hacia el objeto desde todas las direcciones excepto desde el sustrato debido a que es dieléctrico. Las condiciones a la frontera han sido consideradas sobre la curvatura de la superficie del objeto el cual esta influenciada por la tensión superficial, y la velocidad de crecimiento  $v_n$  a lo largo de la normal  $\vec{n}$  del objeto:

$v_n \propto (\vec{n} \cdot \nabla\varphi)^\eta$  donde  $\eta$  es el exponente de crecimiento e introduce la no linealidad<sup>[29]</sup>.

El crecimiento de los filamentos de carbón es diferente de la difusión por agregación en partículas distantes no difusoras, las cuales se mueven térmicamente en el vacío, (presión total de  $10^{-4}$  Pa). Los efectos de la contaminación en el microscopio electrónico deberían ser descritos por el modelo balístico de agregación el cual predice la formación de un cuerpo amorfo compacto. Si el campo eléctrico alrededor del objeto irradiado es lo suficientemente grande, las partículas serán desviadas de su trayectoria moviéndose hacia las puntas. En vista de la gran semejanza de las morfologías de los filamentos de carbón en algunos sistemas vivos parece razonable asumir que muchos objetos biológicos obedecen los mismos principios generales de crecimiento.

Las primeras moléculas son depositadas en manchas desiguales sobre el sustrato donde el campo eléctrico es alto. El crecimiento ramificado en las puntas, ocurren por inestabilidades estadísticas<sup>[29]</sup>. Cuando el tamaño del objeto excede las longitudes de las características de las ramas, crecen radialmente nuevos filamentos en el sustrato. Las superficies equipotenciales conforman la figura del objeto en la cercanía del campo, lejos son casi esféricos. El flujo de partículas desde el infinito es entonces esféricamente isotrópico y favorece una figura esférica.

La formación de estructuras ramificadas durante el crecimiento desequilibrado desordenado, son de importancia para algunos experimentos físicos básicos y para muchos sistemas biológicos. Se ha observado una variedad de morfologías, siendo las más sobresalientes los fractales de densidad ramificada y la compacta<sup>[25,26]</sup>. Se han realizado un gran número de simulaciones para establecer modelos específicos y explicar la ocurrencia de diferentes morfologías. La mayoría de las simulaciones están basadas sobre el modelo de agregación de difusión limitada<sup>[25]</sup>, el cual la mayoría ha tenido éxito en la teoría de crecimiento del fractal. Otra dirección seguida en el estudio de simulación es el que las partículas siguen trayectorias determinísticas, formando así un agregado con dimensiones fractales mediante una interacción atractiva entre las partículas y los agregados<sup>[28]</sup>.

En un fenómeno de crecimiento ramificado ha sido encontrado que la agregación es rica en morfologías y no está influenciada por la difusión<sup>[23]</sup>. La dinámica de crecimiento de los agregados

puede ser observado con un microscopio electrónico de transmisión en un experimento in situ. El microscopio electrónico de transmisión sirve como un micro laboratorio, donde los fragmentos de tamaño micrométricos de sólidos eléctricamente aislantes son irradiados con un haz de electrones de energía entre 100 a 1000 KeV y una densidad de corriente de  $10^4$  a  $10^5$  A/m<sup>2</sup>. Los fragmentos aislantes colectan cargas eléctricas debido a la emisión de electrones secundarios. La carga de la muestra se limita por la superficie de conducción, y recaptura de electrones emitidos, de aproximadamente  $10^{-14}$  a  $10^{-12}$  C.

La agregación ocurre preferentemente donde el campo eléctrico local  $\vec{E}$  es alto ( $\approx 10^6$  a  $10^7$  V/m), es decir posiciones expuestas del sustrato o sobre las puntas de los filamentos en crecimiento, la velocidad de crecimiento de la punta del filamento depende de la intensidad del haz y de la presión sobre el hidrocarburo en la columna del microscopio y crece en rangos de 1 a 5 nm/s. Sobre un objeto ramificado típicamente de  $1 \mu$  m de tamaño se agregan algunas  $10^4$  a  $10^7$  moléculas por segundo.

Los filamentos muestran una tendencia distintiva para partirse durante el crecimiento, pero únicamente en las puntas. Así podemos asumir que únicamente las puntas de los filamentos consisten de hidrocarburos. Puesto que el carbón amorfo es eléctricamente conductor, el potencial eléctrico es el mismo sobre todo el objeto transformado.

Los filamentos de carbón amorfo son muy estables contra cualquier cambio en la forma bajo la irradiación electrónica de intensidades moderadas. La influencia de los efectos térmicos sobre la acción de la tensión superficial y así sobre el comportamiento del rompimiento, es investigado por calentamiento de los filamentos de carbón arriba de 900 °C, en el microscopio electrónico de transmisión. En estado de alta temperatura no ocurren cambios en la forma, la tensión superficial del carbón amorfo no es influenciada visiblemente. Es de interés ver si la acción de la tensión superficial es influenciada por el intenso bombardeo de los filamentos con electrones durante el crecimiento. Los átomos de la muestra son desplazados por el choque del haz de electrones y por consecuencia por el

desplazamiento de cascadas<sup>[34]</sup>. Se calcula que una razón total de 0.1 desplazamientos de cada átomo de carbón por segundo durante las condiciones de un crecimiento típico. Sin un suministro de moléculas de hidrocarburo, únicamente cambios muy pequeños en la forma de los filamentos son observados durante la irradiación a intensidades moderadas de has.

Ejemplos de fractales son mostrados en la figura 11, densidades ramificadas, oscilatorias, es decir aquellos que tienen dependencia temporal de la velocidad de crecimiento y objetos compactos.

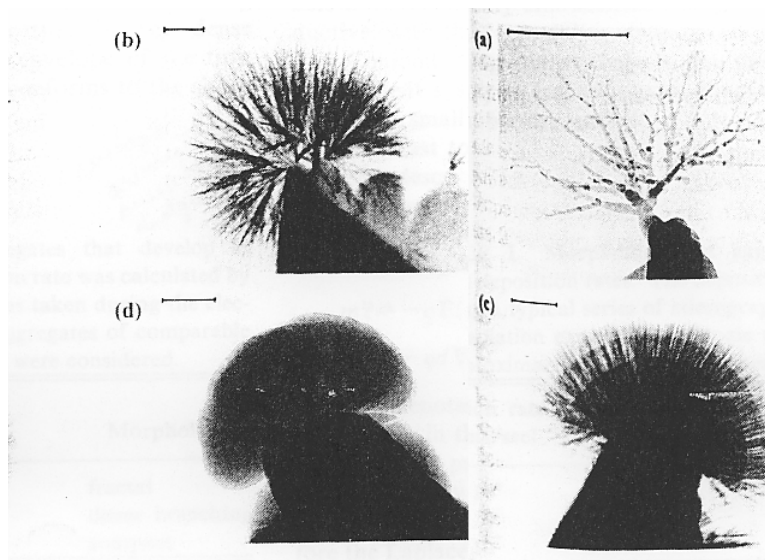


Figura 11 [42]

Estos objetos han crecido sobre cristales de Nitruro de Boro<sup>[29]</sup> durante 10 a 20 minutos de irradiación. La difracción de electrones revela que los filamentos son completamente amorfos, por lo tanto no pueden ocurrir crecimientos anisotrópicos tales como en dendritas. El crecimiento fue observado in situ con una razonable alta resolución de alrededor de 0.5 nm, encontrándose que las puntas tienen un diámetro de menos de 1 nm durante el crecimiento, la superficie de la punta puede ser considerado como áspero ya que consiste de simples moléculas que tiene tamaños de varios décimos de nanómetro. Después de cada rompimiento, la competencia entre dos puntas en crecimiento puede ser observada, en la mayoría de crecimientos rápidos de la punta. El crecimiento de los filamentos, ocurre por migración de moléculas de hidrocarburo sobre la superficie bajo la influencia de la tensión superficial, los



filamentos con las puntas redondeadas incrementan su espesor (densidad) únicamente por agregación uniforme y por migración de partículas a lo largo de las ramas. La morfología de los objetos depende sensiblemente de la razón de agregación el cual es controlado por la presión del hidrocarbano en el microscopio y de la intensidad del haz de electrones. La tendencia de las puntas de los filamentos para redondearse crece con el incremento de la razón de agregación. En una razón de agregación lenta se observa el crecimiento del fractal, incrementando la razón de agregación los objetos se convierten en densamente ramificados y a mayor razón de agregación eventualmente se compactan.

### **Formación de Agregados Ramificados en un Proceso de no Difusión**

La formación de agregados ramificados en un proceso de no difusión ha sido estudiado por medio de la simulación por Block, Bloh y Schellnhuber<sup>[28,30]</sup>, quienes encontraron que dichos agregados se generan por una interacción atractiva entre partículas y grupo de partículas de acuerdo a la ley  $r^{-\alpha}$  donde  $r$  es de una dimensión fractal y determina la interacción a través del exponente  $\alpha$ . A pesar de las diferencias con la difusión es interesante mostrar el sistema en el experimento del TEM. Se considera que las trayectorias de las partículas están determinadas por la interacción atractiva entre los agregados y las partículas que se aproximan y no por el camino al azar como la difusión. Por lo que las partículas se mueven sobre trayectorias determinísticas y pueden formar agregados dentro de un rango ancho de dimensiones fractales. Las condiciones a la frontera de los dos sistemas son, sin embargo diferentes, el sistema Block, Bloh y Schellnhuber se asemeja a un dieléctrico con una interacción exponencial, y en cambio en nuestro caso el agregado es un conductor con la posible excepción de las puntas. El sistema visto en el TEM puede parecerse a un vástago de rayo con una pequeña punta aislante, y el comportamiento de las partículas libres siguen las ecuaciones simples de movimiento newtonianos. Para partículas cargadas o dipolos esas ecuaciones son respectivamente.

$$m\dot{r} = -q\vec{E}(r) \quad (2.1)$$

$$m\dot{r} = -qd\nabla\vec{E}(r) \quad (2.2)$$

Donde  $m$  denota la masa,  $q$  la carga,  $d$  el espacio entre las cargas en el dipolo y  $\vec{r}$  la localización de las partículas, que inicialmente se mueven con velocidad térmica  $\vec{V}_{th}$ , es decir inicialmente  $\dot{\vec{r}}(t=0) = \vec{V}_{th}$ , prácticamente no hay cargas externas al objeto, por lo tanto se puede usar la ecuación de Laplace para el potencial  $\Phi$  como:

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (2.3)$$

y la condición de frontera es

$$\phi_s = 0 \quad (2.4)$$

en la superficie.

Se considera una esfera positivamente cargada cuyo campo superficial es  $\vec{E}_i$ , la cual está expuesto a un flujo uniforme de partículas cargadas negativamente, la razón de agregación está dada por<sup>[42]</sup>

$$\frac{d\eta}{dt} \propto \vec{E}_i \quad (2.5)$$

la agregación ocurre por lo tanto preferentemente, pero no exclusivamente sobre las puntas, si no por el campo eléctrico.

Se ha encontrado por simulaciones mediante el modelo dieléctrico<sup>[25,31]</sup> que el exponente de crecimiento determina la morfología del objeto simulado, así para  $\eta = 0$  se obtiene un objeto compacto<sup>[26]</sup>, En cambio con el exponente de crecimiento  $\eta = 1$ , la morfología es diferente, la agregación corresponde al modelo de difusión limitada de crecimiento fractal<sup>[25]</sup>, por lo que para la morfología de crecimiento,  $\eta$  se espera que se encuentre entre 0 y 1. De los experimentos se observan una variedad de morfologías por lo que se debe incluir el movimiento de las partículas en la superficie<sup>[32]</sup> en el modelo del crecimiento. Por otra parte la migración de las partículas en la superficie, disminuye la energía superficial lo cual determina decididamente la morfología en el objeto.

La transformación de hidrocarbano en carbón amorfo bajo la irradiación de electrones es un proceso que decrece drásticamente la movilidad de las partículas sobre la superficie. En cambio una alta razón

de agregación en las puntas consiste enteramente de hidrocarbono sin transformar, los cuales son capaces de redondearlas inmediatamente. La velocidad de crecimiento  $V_n$  depende de la razón de agregación  $\frac{d\eta}{dt}$ .

También se puede entender la morfología desde el punto de vista macroscópico. Tomando en cuenta que durante el crecimiento fractal el objeto es de baja densidad, es decir de pequeña dimensión fractal y que la velocidad de crecimiento de las puntas  $V_n$  es grande. Si  $V_n$  se incrementa la razón de agregación también se incrementa, sin pasar por encima de un valor crítico. Las puntas redondeadas son inestables y no pueden sobrevivir, por lo que el acercamiento de partículas puede encontrar un área donde la agregación puede tener lugar. Seguidamente el objeto se convierte más denso, hasta incrementar la dimensión fractal a una razón de agregación muy alta<sup>[27,33]</sup>.

### **Envoltura Esférica**

Una característica importante de la morfología ramificada es la longitud uniforme de todos los filamentos. Este arreglo conduce a una envoltura esférica del objeto o sustrato, si el crecimiento inicial es sobre una semilla expuesta a la superficie del sustrato. La envoltura de las puntas, refleja las formas de las equipotenciales distantes del objeto. Debido a los efectos de “competición” solo sobresalen los filamentos que están alineados radialmente a lo largo del campo eléctrico salientes del objeto. El movimiento de las moléculas de hidrocarbono hacia la superficie y la velocidad de crecimiento crítico asegura que todos los filamentos tengan la misma longitud.

El crecimiento de los filamentos de carbón ramificado en un microscopio electrónico está determinado por el campo eléctrico alrededor de esos filamentos y de sus propiedades intrínsecas. Las partículas de carbono se mueven sobre trayectorias determinísticas y son atraídos por los agregados en interacción coulombiana. Debido a la razón de agregación la tensión superficial y el comportamiento de las partículas sobre la superficie son fuertemente influenciados. Después de la agregación, una transformación del material filamentario tiene lugar. La transformación del aislante alrededor de las

puntas bajo la influencia de la tensión superficial en un material rígido conductor (muestra) bajo la irradiación, determina el comportamiento y así la morfología del objeto.

### **El Esmalte Dental Humano**

La hidroxiapatita, como ya se dijo, es un fosfato de calcio muy importante en la ciencia de los biomateriales, ya que es el principal componente de los dientes, huesos y cementos. En el cuerpo humano el esmalte dental es el tejido mas mineralizado y su composición es, 96 % material inorgánico principalmente Hidroxiapatita<sup>[13,14]</sup> y 4 % orgánico y agua. El esmalte dental humano cuando es observado en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) muestra muchos cristalitas de aproximadamente 200 nm de tamaño<sup>[15,16,17]</sup>. También muestra la existencia de regiones amorfas en algunos de esos cristales, posiblemente el remanente de material orgánico figura 12.

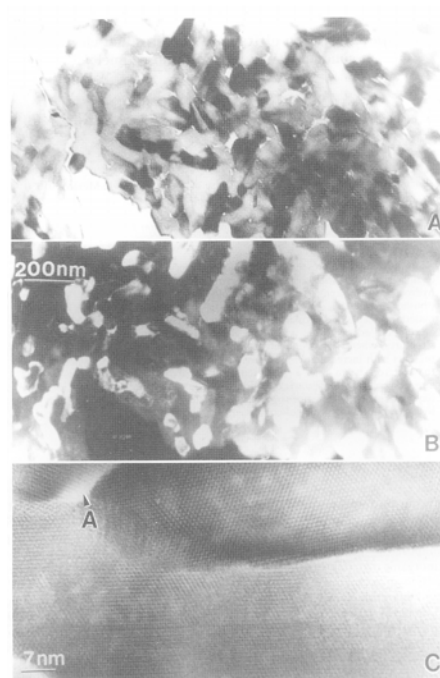


Figura 12 [43]  
Muestra de esmalte dental humano observado en un TEM

### **El Esmalte Dental Humano Calentado y Observado in situ**

Durante el calentamiento en un experimento in-situ el esmalte dental presenta algunos comportamientos muy interesantes, cuando el esmalte es calentado en un horno, y observado en un microscopio electrónico<sup>[18,19,21]</sup>.

Durante el calentamiento del esmalte in-situ, existe un gran vacío mientras la temperatura varía desde 200 °C hasta 500 °C [22].

De las características más importantes observadas, son la producción de morfologías fractales o “arbustos”, sobre la superficie del esmalte dental humano y la transición de dieléctrico a conductor eléctrico a los 200 °C. El esmalte no es eléctricamente conductor, en realidad es un mineral aislante, para poder observar con el microscopio electrónico de transmisión se cubre la muestra con una fina película de carbón, para el caso del esmalte en polvo se usan rejillas con carbón para colocar las muestras.

### **Arbustos Fractales**

Se ha observado en el TEM muestras del esmalte cristales heterogéneos de 200 nm (figura 12), cuando se hace un calentamiento a 400 °C estos cambian a cristales muy elongados, todos ellos perpendiculares a la superficie de las muestras (figura 13C).

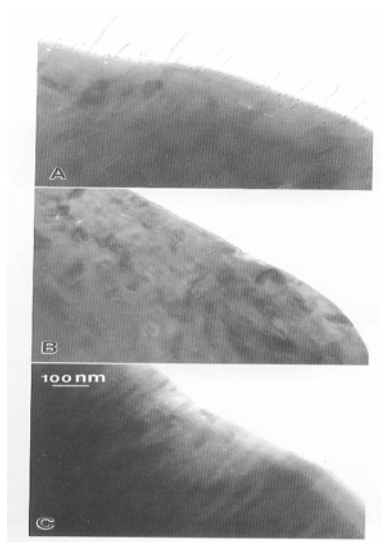


Figura 13 [43]

Nótese que en este calentamiento actúa al mismo tiempo el haz de electrones del microscopio electrónico sobre la superficie de la muestra del esmalte, el cual fue previamente cubierto con una película de carbón. En realidad los arbustos aparecen desde 200 °C (figura 13A). En las áreas donde el haz de electrones no está presente, no aparecen cambios a 200 °C (figura 13B).

En la figura 14 es observada la secuencia de crecimiento de los arbustos, los cuales iniciaron como filamentos muy pequeños y se espesan con el tiempo. Si aumenta la temperatura, el volumen de los arbustos se incrementa y terminan a 500 °C como esferas negras (figura 15), en otras áreas donde el haz de electrones no ha alcanzado las muestras, aparecen pequeñas partículas (figura 16). En la figura 17 se observa la estructura fractal de los arbustos, el cual corresponde a un material de hidrocarburo y no a la hidroxiapatita del esmalte. En la figura 18 se muestra el patrón de difracción tanto de, arbustos como de esmalte. La figura 19 muestra las imágenes de campo en blanco y oscuro de los arbustos. La imagen de campo oscuro mostrada en la figura 19B fueron producidas con los primeros anillos del patrón de difracción mostrado en la figura 18B. La figura 20 muestra la estructura del esmalte, también muestra que los cristales de esmalte aún conservan su estructura a 300 °C (figura 20B).

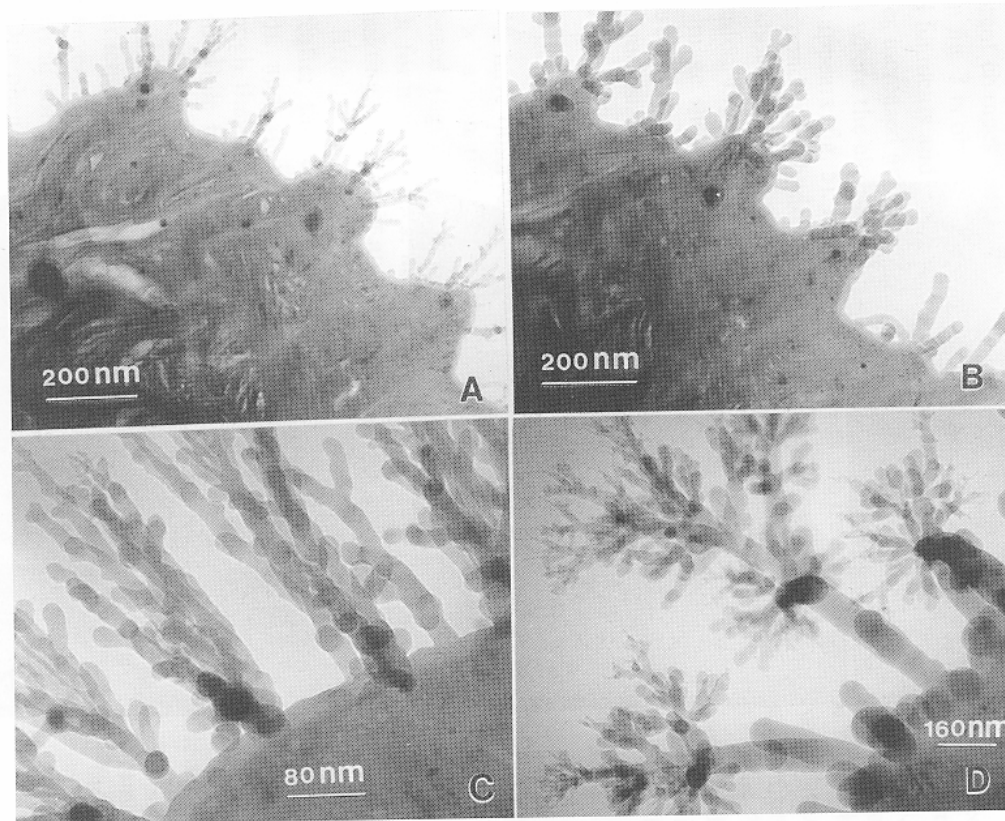


Figura 14 [43]

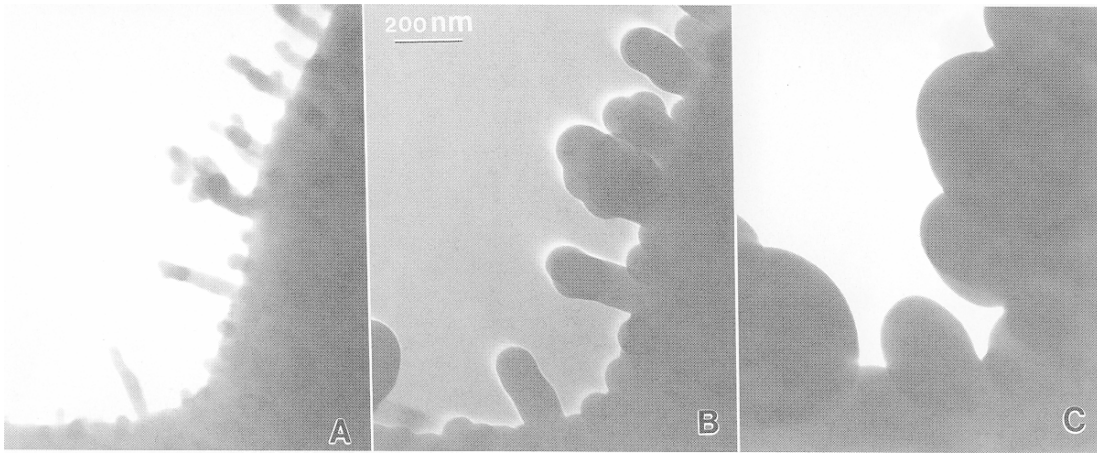


Figura 15 [43]

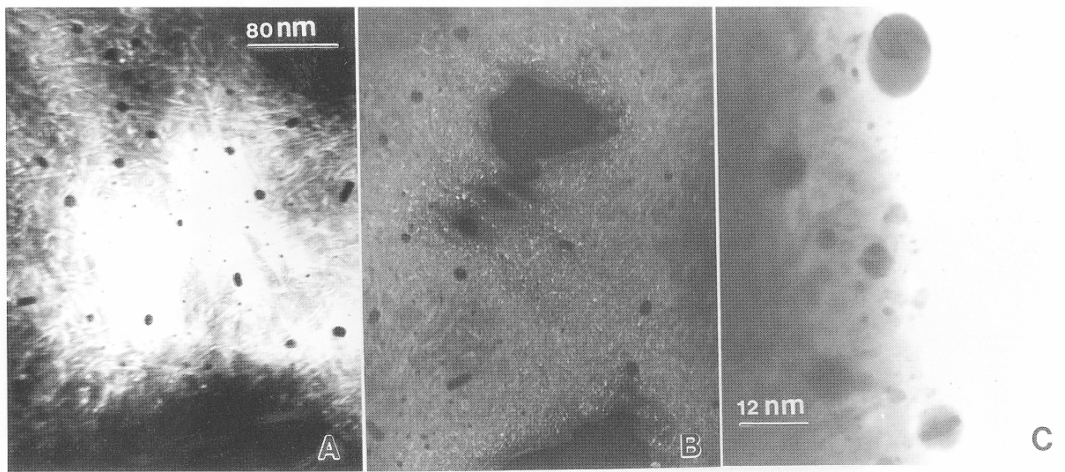


Figura 16 [43]

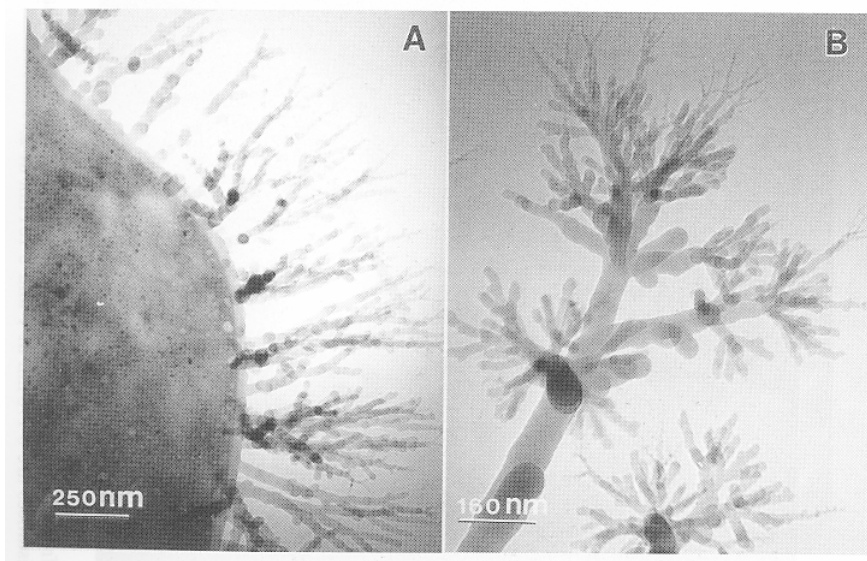


Figura 17 [43]

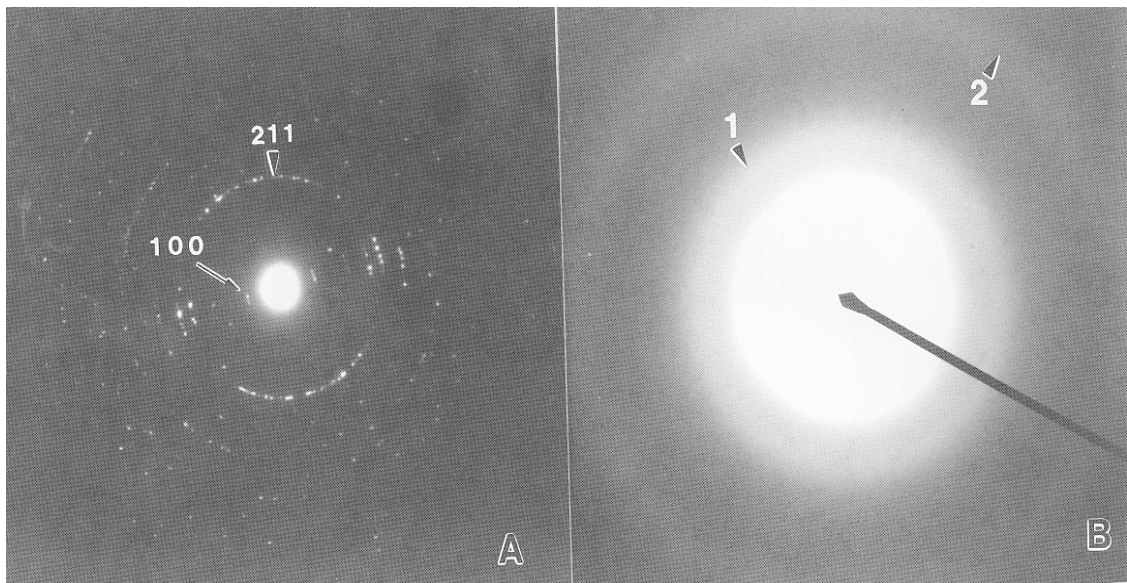


Figura 18 [43]



Figura 19 [43]



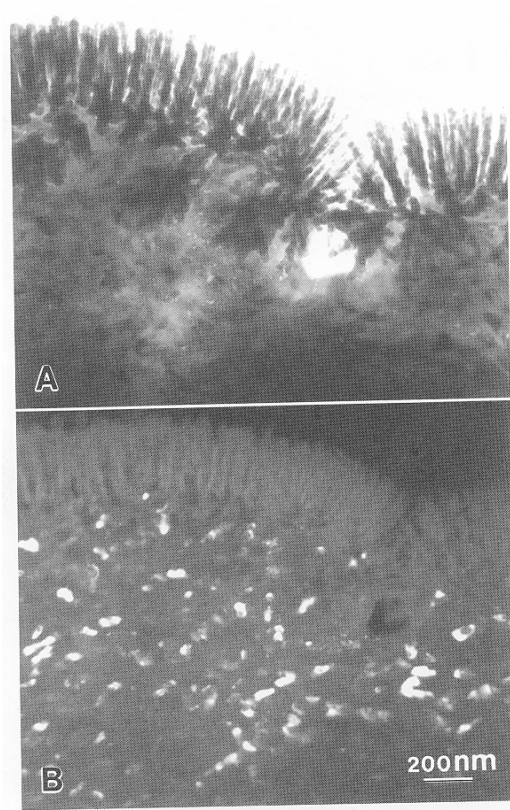


Figura 20 [43]

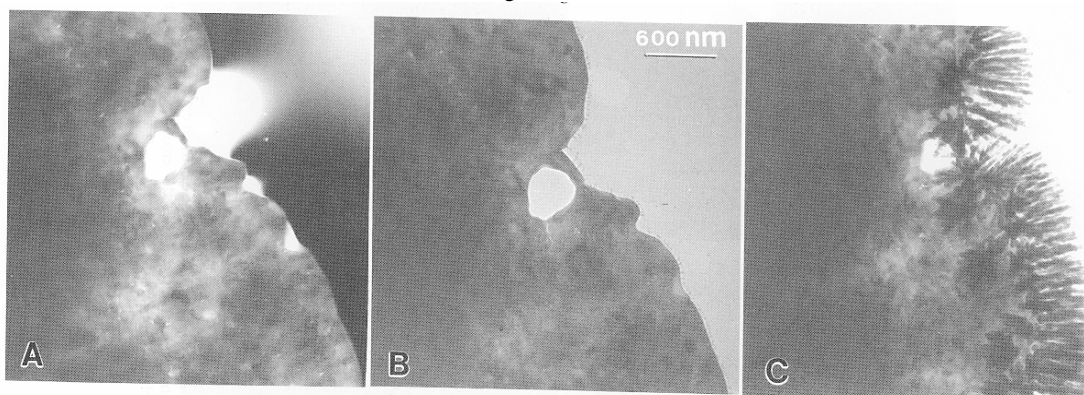


Figura 21 [43]

### Conductividad Eléctrica

Se ha observado que cuando la muestra del esmalte no es cubierta por una película de carbón o alguna otra película conductora, los efectos de carga eléctrica se presentan (figura 21A). Para aclarar el origen de las partículas de carbón, las cuales forman los arbustos, se incluye una muestra sin película de carbón en el experimento por calentamiento y los resultados se ven en la figura 21. La carga contraste, también aparece hasta los 200 °C aproximadamente donde después desaparece. Después de los 200 °C

la muestra de esmalte dental ha sufrido una transición de aislante a conductor. Debido a que los filamentos son perpendiculares a la superficie, cuando la muestra es enfriada a temperatura ambiente, los efectos de carga reaparecen aunque los arbustos permanecen (figura 22). Si la muestra es recalentada, los arbustos y la conductividad eléctrica se presentan de nuevo.

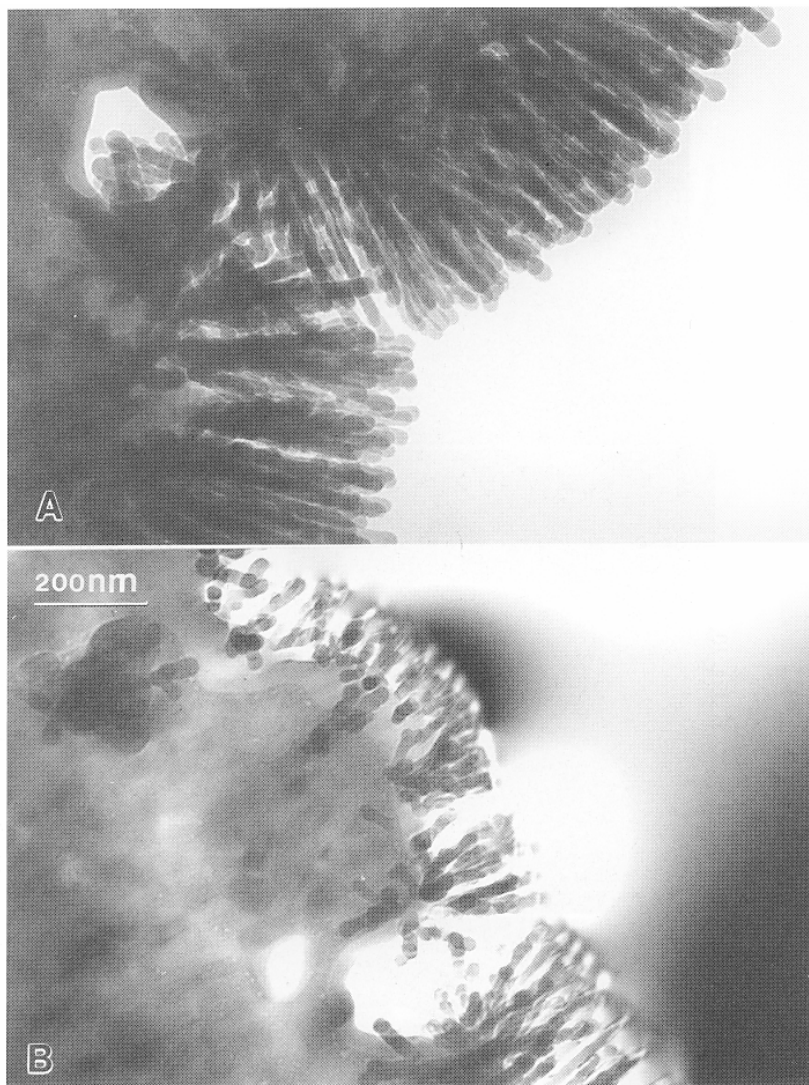


Figura 22 [43]

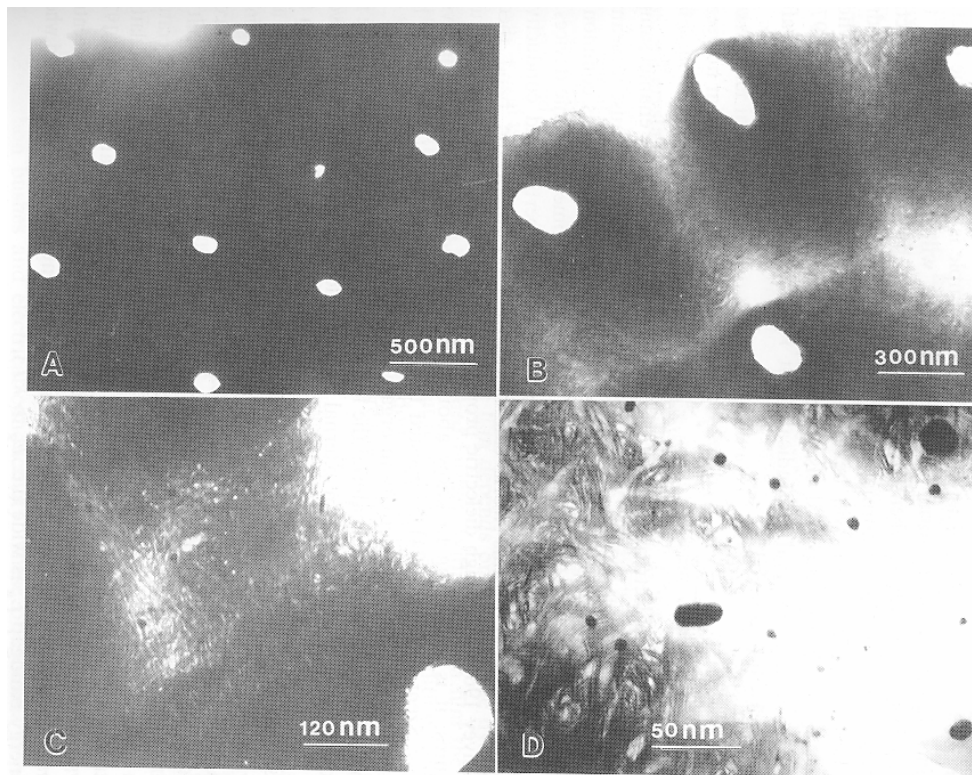


Figura 23 [43]

## Estructuras Fractales

La teoría de fractales ha sido aplicada en el estudio de la naturaleza, especialmente en el mundo vivo.

La deposición de moléculas de carbono sobre superficies de materiales dieléctricos en el microscopio electrónico depende del potencial eléctrico creado por el haz de electrones durante la interacción con la muestra, la cual queda cargada, y el campo eléctrico asociado está gobernado por la ecuación de Poisson.

Si  $\vec{E}$  es el campo eléctrico externo cercano a la muestra y  $V_n$  es la velocidad de deposición de las moléculas de carbono a lo largo del vector normal a la superficie de la muestra se tiene que<sup>[43]</sup>

$$V_n \propto (\vec{E} \cdot \hat{n})^\eta \quad (2.6)$$

Donde  $\hat{n}$  es el vector normal a la superficie de la muestra y  $\eta$  es el exponente de crecimiento el cual puede dar características no lineales (Niemeyer, Prietoner y Wiesman 1984, Sander 1985, Banhart 1995).

Cuando la muestra es un dieléctrico, las líneas del campo eléctrico tienen formas variables y la deposición producida será azarosa dando lugar a los arbustos observados. Sin embargo, cuando la muestra es conductora eléctricamente, las líneas de campo son paralelas al vector normal  $\hat{n}$  a la superficie de la muestra y la deposición de moléculas de hidrocarburo tomará la dirección  $\hat{n}$ , de las observaciones que han sido reportadas por (Hirsh et al. 1971, Heren 1979). En estas observaciones experimentales se concluye que  $V_n$  alcanza un valor de saturación después del cual todo crecimiento es frenado.

La transición de aislante a conductor eléctrico para el esmalte dental observada en la muestra cuando la temperatura alcanza 200 °C es un resultado muy importante por su potencial como aplicación tecnológica para este material. Si en este comportamiento se considera la hidroxiapatita como un semiconductor, las propiedades y comportamientos de conductividad se puede explicar a través de la teoría de bandas (Mckelvey 1966). En 1941 Szent-Györgyi sugieren la posibilidad de conocer el carácter semiconductor en sistemas vivos y Eley (1948, 1967) encuentra la conductividad en materiales orgánicos. En el caso de un material dieléctrico el lleno de la banda de valencia es responsable para el fluido neto de carga eléctrica bajo un campo eléctrico externo. La razón es que, para todos los estados de onda en el cual el electrón está viajando en una dirección, hay otra en la dirección opuesta y no hay más estados posibles (igual número de valores de  $+k$  y  $-k$ ). Esta situación corresponde a temperatura ambiente del esmalte. La conducción intrínseca puede ocurrir cuando electrones son excitados a través de la banda vacía en la conducción prohibida. En sistemas dieléctricos, esta configuración es difícil de obtener. Sin embargo, la energía promocional puede ser alcanzada por la temperatura cuando un electrón recibe suficiente energía térmica desde la rejilla (Blythe 1979). Análisis estadísticos detallados (Kittel 1971) muestran que para la banda de conducción intrínseca en un semiconductor donde la concentración  $n$  de electrones de conducción siempre es igual a la concentración  $p$  de hoyos, donde la energía de la banda vacía  $E_g$  es grande es decir  $E_g \gg KT$

$$n = p = 2 \left( \frac{2m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_g}{kT} \right) \quad (2.7)$$

Donde  $m^*$  es la masa efectiva del electrón y  $k$  es la constante de Boltzmann. Cuando se incrementa la temperatura, se incrementa fuertemente la concentración de carga transportada. Sin embargo el comportamiento general es que la conductividad decrece cuando incrementa la temperatura debido a las vibraciones de la rejilla, el cual causa dispersión del electrón y reduce su movilidad.

Una característica adicional del esquema de energía ocurre en un semiconductor cuando algunos niveles que son normalmente prohibidos aparecen en la zona de energía debido a la presencia de impurezas (e. g. centros F). Esto reduce la diferencia de energía  $E_g$ . Además los elementos dopados pueden dar estados cercanos a la banda de conducción y aceptar electrones del estado cercano a la orilla a la banda de valencia, produciendo un incremento en la población de electrones de conducción u hoyos a una temperatura dada. La hidroxiapatita del esmalte es altamente impura porque muchos átomos diferentes son fácilmente aceptados en su celda unitaria<sup>[16]</sup>.

Cuando el esmalte dental humano es calentado en vacío o aire presenta cambios drásticos en la susceptibilidad eléctrica, conductividad y propiedades estructurales.

Las señales eléctricas son muy importantes en el desarrollo del cuerpo humano y el esmalte dental no es la excepción<sup>[35]</sup>. La respuesta eléctrica de sólidos policristalinos como el esmalte, es modificado por una complicada micro estructura; el tamaño de los granos de alrededor de 200 nm, los granos frontera el cual no es conocido su tamaño y las cargas transportadas entre otros factores<sup>[36]</sup>. En estudios recientes Leicerster<sup>[37]</sup> y Björn<sup>[38]</sup> encontraron que la resistencia del esmalte es alta pero coexiste con zonas de baja resistencia debido a hipermineralizaciones. Murakami<sup>[39]</sup> concluyó que la resistencia es sensitiva a defectos de biomateriales en el cual hay un incremento en la conducción iónica. Aoki<sup>[40]</sup> midió la impedancia del esmalte dental humano en un rango de 7.14 Hz a 3.22 Hz y mostró la transición de aislante a conductor alrededor de 350 °C y que la conductividad es de tipo iónico.

En la referencia<sup>[44]</sup> se reporta que el cambio de conductividad se registró a 200 °C, a un vacío de  $10^{-7}$  Torr. Esta conductividad es evidenciada en el microscopio electrónico y observada antes de 200 °C. Los patrones de difracción de rayos X muestran que no ocurre transición de fase estructural en las muestras del esmalte dental, aunque fueron calentados arriba de 500 °C. La figura 24 muestra que no hay aparición de nuevos picos y aquellos presentados con anterioridad a temperatura ambiente permanecen en su misma posición aun a 500 °C. La única diferencia observada es cambios en la intensidad de algunos picos, principalmente a aquellos que corresponden a (211), (300), (310) y (222).

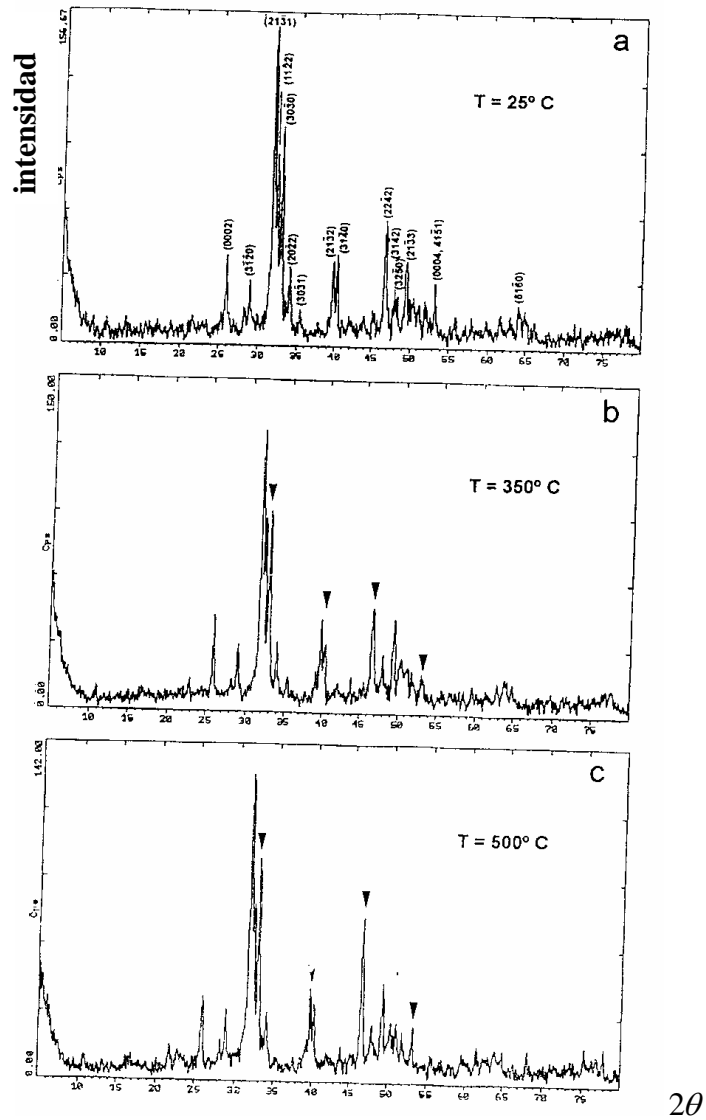


Figura 24 Espectroscopia de rayos x de 25°C – 500°C [44]

La figura 25, muestra la espectroscopia de impedancias como respuesta eléctrica del esmalte dental en función de la temperatura.

En experimentos de espectroscopia de impedancias, una muestra de hidroxiapatita se somete a la diferencia de potencial de un volt a diferentes ciclos que va desde 5 hertz hasta 27 megahertz a temperaturas que van desde 25 °C hasta 500 °C. En cada caso se fija la temperatura y se varía la frecuencia. Todo esto a voltaje fijo de un volt. La gráfica que se obtiene corresponde a los puntos de  $Z''$  impedancia imaginaria contra impedancia real  $Z'$ .

En esta gráfica (figura 25) los valores de la resistencia muestra un gran cambio en su magnitud, desde un estado aislador, estado 0, con  $\approx 10^{15} \Omega$  a  $\approx 25^\circ\text{C}$ , a un régimen de baja resistencia de  $\approx 10^5 \Omega$  llamado estado conductor o estado 1, a  $350^\circ\text{C}$ . Esta transición aparece únicamente como función de la temperatura y no de la frecuencia o voltaje. La magnitud calculada de la capacitancia  $C$  fue de aproximadamente  $10^{-12}\text{F}$ .

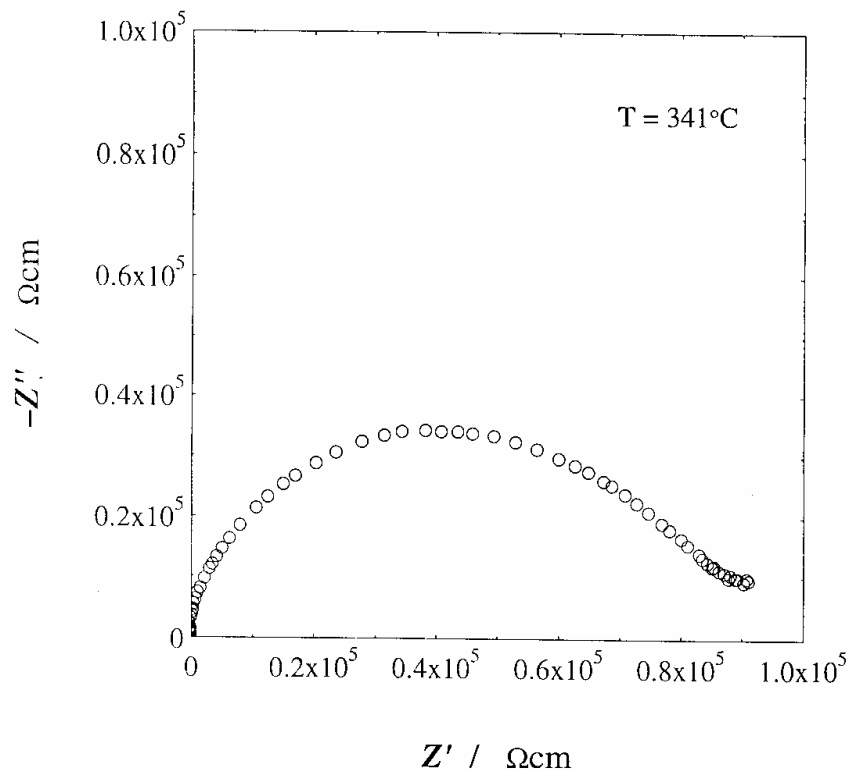


Figura 25 [44]

Las curvas de Arrhenius construidos con valores recíprocos de resistividad contra la  $T^{-1}$  son mostrados en la figura 26. La energía de activación determinada por ambos estados: para el estado 0 ( $T < 350\text{ °C}$ )  $E_a = 1.2\text{ eV}$ , valor típico de un cerámico compuesto, mientras que para el estado 1 ( $T > 350\text{ °C}$ )  $E_a = 126\text{ meV}$ , valor típico para un conductor iónico. Los resultados de la impedancia también indican que la resistividad del esmalte a temperatura ambiente es  $\approx 10^{17}\text{ }\Omega\text{ cm}$  un valor típico para un excelente aislante mientras que a  $350\text{ °C}$ , esta resistividad decrece a  $10^5\text{ }\Omega\text{ cm}$ , un valor típico para un superconductor iónico cerámico. Por lo tanto alrededor de  $350\text{ °C}$  el esmalte dental humano presenta una transición de aislante a superconductor iónico sin ningún cambio aparente de la estructura del esmalte.

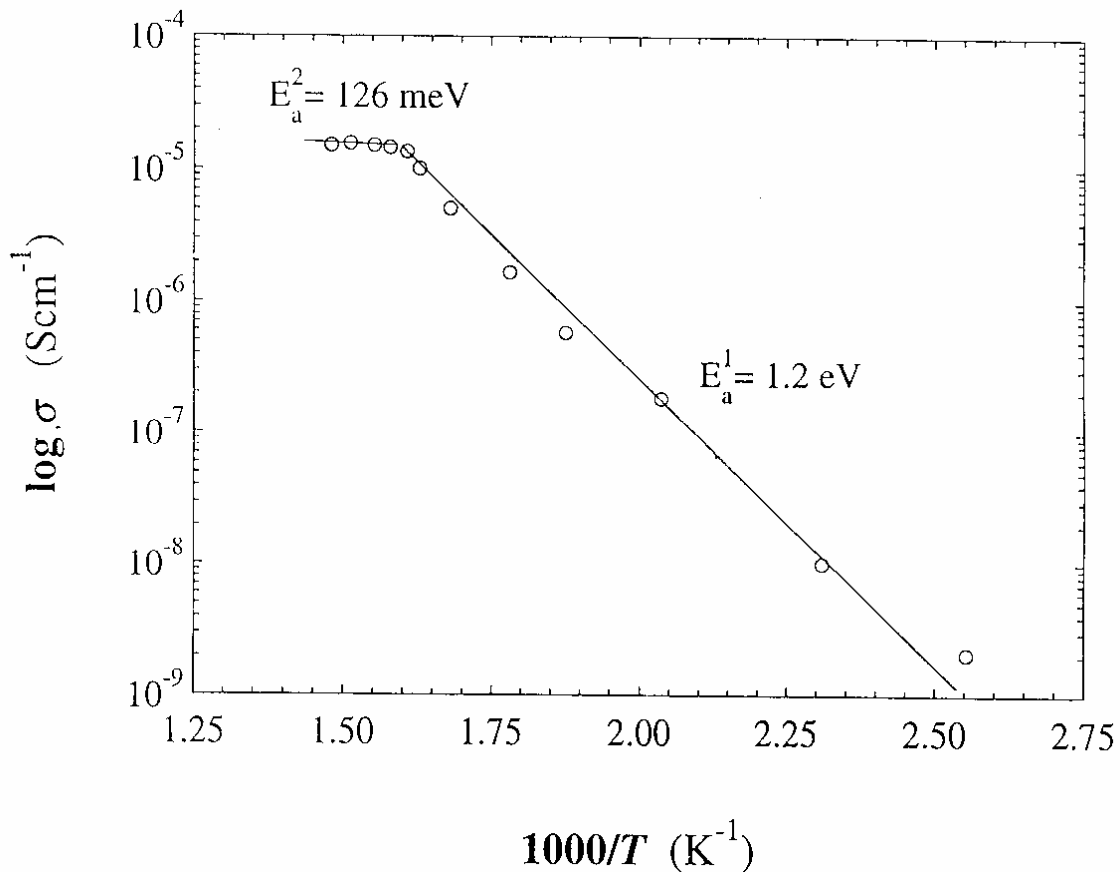


Figura 26 [44]



La muestra mantendrá su estado 1 siempre que los cambios en la muestra sean dentro del rango de 350 a 410 °C. La muestra puede recobrar su estado 0 original al bajar la temperatura a menos de 350 °C. Si la temperatura se incrementa alrededor de 450 °C, se induce un mecanismo de degradación de la muestra, produciendo un incremento significativo en la corriente iónica. La degradación se muestra en los patrones de difracción electrónica de esta especie, cada figura 27 (B) comparada con la celda unitaria del esmalte (hidroxiapatita) figura 27(A), ya que la figura 27(B) tiende a mostrar amorfización del sistema.

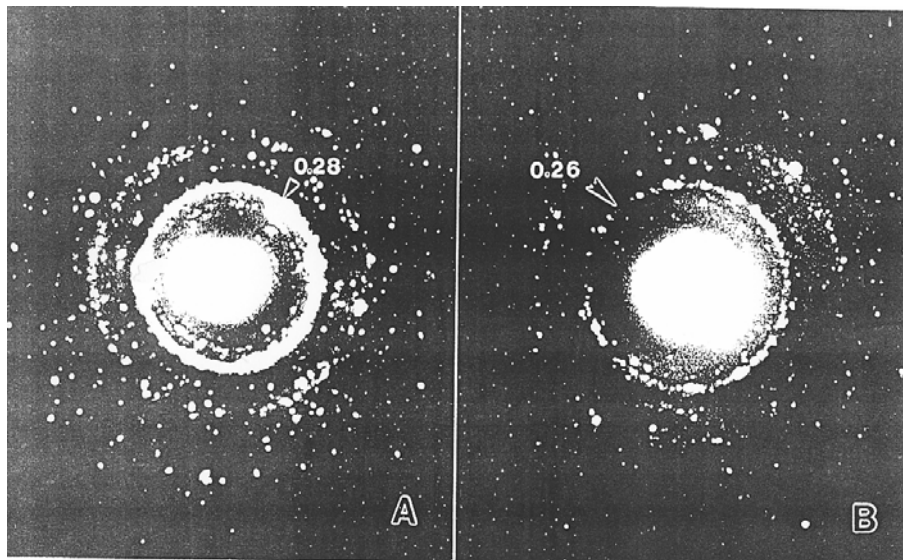


Figura 27 [44]

## CAPÍTULO III REFLEXIONES PROHIBIDAS

### **Daños por Colisión de Electrones en la Hidroxiapatita**

Debido al gran interés bio-tecnológico de la hidroxiapatita, mucho esfuerzo ha sido dedicado por muchos años al estudio de su estructura. Estudios anteriores<sup>[45]</sup> han demostrado que muestras de hidroxiapatita sufren varios tipos de daños debido a las colisiones, al ser irradiados en un microscopio electrónico de alta resolución por electrones de 300 a 400 KeV.

Como ya se dijo, la hidroxiapatita es un mineral de composición química  $(Ca^{2+})_4(I)(Ca^{2+})_6(II)(PO_4^{3-})_6(OH^-)_2$  donde los átomos ocupan dos tipos de sitios no equivalentes denotados por (I) y (II) en la fórmula. Se ha mostrado que electrones a 300 y 400 KeV inducen diversos tipos de daños, que producen la modificación de la estructura de la hidroxiapatita e inducen a la formación de cristales de *CaO* (Brès, Hutchison, Senger, Voegel y Frank 1991). En casi todos los estudios de microscopía electrónica los cristales observados son parcialmente dañados. Estos daños producen transformaciones en los materiales, como es el caso de los cristales constituidos por elementos ligeros al ser observados con microscopios electrónicos que operan de 300 a 400 KeV o superior. En particular, mientras la sección transversal de ionización decrece bruscamente como el inverso del cuadrado de la velocidad del electrón; el desplazamiento por golpeteo es más importante, para electrones con energía de 300 a 400 Kev (Spence 1988).

La capacidad del bombardeo electrónico en la producción de daños en un material irradiado, depende de varios factores, entre los cuales está la energía de ligadura de los componentes de blancos que juega un papel muy importante. La energía de desplazamiento el cual es la mínima energía requerida para remover una componente de la estructura correspondiente deberá ser identificada como la energía de ligadura o energía de amarre electrostática.

Una expresión general para la sección transversal de la colisión de electrones fue propuesta por Mott (1929,1932), y una aproximación para el cálculo numérico fue dada por Mackinley y Feshbach (1948) la cual trata los valores de sección transversal cuando la carga nuclear del blanco no es grande.

### **Energía de Amarre Electrostática**

El desplazamiento de un ion de la celda de hidroxiapatita, inducida por la colisión de un electrón incidente, depende de la energía transferida y de la intensidad o profundidad del pozo de potencial donde el ion está originalmente atrapado. Esta intensidad o profundidad eventualmente incrementada por la energía de enlace covalente, es tomada en cuenta como la energía de amarre o energía de desplazamiento y es introducida en los cálculos de la colisión de la sección transversal de desplazamiento.

Un ion, de carga  $Q_i e$ , con  $e$  el valor absoluto de la carga del electrón,  $Q_i$  es un entero positivo o negativo, sometido a la atracción o repulsión coulombiana de todos los otros iones de carga  $Q_j e$ , localizados en la misma celda unitaria o en las celdas unitarias vecinas distantes  $d_{ij}$ , tiene un potencial resultante  $U_i$  en cada ion “ $i$ ” como

$$U_i = Q_i e^2 \sum_{j \neq i} \left( \frac{Q_j}{d_{ij}} \right) \quad (3.1)$$

Donde  $e^2 = 1.44 \text{ eVnm}$ . El número de términos incluidos en la suma depende del cristal considerado y de la exactitud requerida.

En el caso particular de la hidroxiapatita, 18 iones ocupan cada celda unitaria en el estado inicial, 4 iones de  $(Ca^{2+})(I)$ , 6 iones de  $(Ca^{2+})(II)$ , 6 iones de  $(PO_4^{3-})$  y dos iones de  $(OH^-)_2$ . Las coordenadas  $x, y, z$ , expresadas con respecto a los parámetros de la celda unitaria  $a_1 = a_2 = a_3 = 0.9432 \text{ nm}$ ,  $c = 0.6881 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (Kay, Young y Posner 1964, Young 1974), son escogidas de

modo que el punto origen (0,0) constituye el centro de simetría de la proyección de la celda unitaria sobre el plano (0001).

El potencial electrostático se calcula para cada ion por suma de contribuciones de los 17 iones vecinos localizados en la misma celda unitaria, y de los iones contenidos en las 26 celdas unitarias circunvecinas de la primera, las cuales contribuyen con 98, 218, y 386 iones que han sido incluidas en el recuento de las  $U_i$ 's. Por lo que la sumatoria de la ecuación (3.1) implica 13121 términos, lo cual es suficiente para asegurar la estabilidad numérica de la serie (3.1) mejor que 0.3 %. No obstante, este número de términos no representa gran esfuerzo computacional si se compara con los implicados en las predicciones de las estructuras donde la presencia de los iones ha sido ajustada hasta que alcanzan el equilibrio (Catlow 1980).

Para los valores particulares de los ángulos  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$ , indicados arriba; la distancia  $d_{ij}$  entre dos iones con coordenadas respectivas  $x_i, y_i, z_i$  y  $x_j, y_j, z_j$  esta dado por

$$d_{ij} = \left\{ a^2 \left[ (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 \right] + c^2 (z_i - z_j)^2 - a^2 (x_i - x_j)(y_i - y_j) \right\}^{1/2} \quad (3.2)$$

Donde  $a$  es el valor común de  $a_1, a_2$  y  $a_3$ .

Los valores del potencial  $U$  obtenidos dan una estimación de la energía de desplazamiento  $T_d$  para los iones de  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  y  $OH^-$  la posibilidad de expulsión de un fragmento de  $PO_4^{3-}$  o de  $OH^-$  es considerado.

### **Aproximación Mckinley-Feshbach**

Una expresión propuesta por Mott para la sección transversal  $\sigma$  de la colisión entre un electrón acelerado en un voltaje  $V$ , con un núcleo de carga  $Ze$  y masa  $M$  recibiendo una transferencia de energía  $T$  menor o igual a la energía de desplazamiento  $T_d$ , este formalismo ha sido usado para evaluar las correspondientes secciones transversales para un gran número de combinaciones de energía del electrón y el blanco. Las colisiones de las secciones transversales en la hidroxiapatita han sido

evaluadas por medio de la versión simplificada de la fórmula de Mott, es decir la aproximación de Mckinley- Feshbach,

$$\sigma = \pi \frac{Z^2 e^4}{m_0^2 c^4} \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \xi \quad (3.3)$$

donde

$$\xi = \left\{ \left( \frac{T_m}{T_d} - 1 \right) - \beta^2 \ln \left( \frac{T_m}{T_d} \right) + \pi \alpha \beta \left\{ 2 \left[ \left( \frac{T_m}{T_d} \right)^{1/2} - 1 \right] - \ln \left( \frac{T_m}{T_d} \right) \right\} \right\} \quad (3.4)$$

$$T_m = \frac{2E(E + 2m_0 c^2)}{Mc^2} \quad (3.5)$$

donde  $m_0 c^2$  es la energía en reposo del electrón y es aproximadamente igual a 0.514 eV

$$\alpha = \frac{Ze^2}{hc} = \frac{Z}{137.04} \quad (3.6)$$

$$\beta = \left[ 1 - \left( \frac{1 + E}{m_0 c^2} \right)^{-2} \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

Esta aproximación se aleja de la fórmula exacta de Mott especialmente si el blanco es pesado y las secciones transversales de varios blancos, desde  $Z = 3$  hasta  $Z = 47$ , con  $E = 300, 400$  y  $500$  KeV son confiables.

La colisión para la sección transversal ha sido calculada mediante la fórmula de MKF. La máxima energía transferible  $T_m$ , el cual depende de  $E$  y  $M$  y del valor  $T_d$  se incluyó en la relación (3.3).

### **Reflexiones Prohibidas** $\{000l\}$ , $l = 2n + 1$

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de transmisión, la celda unitaria de la hidroxiapatita, presenta una estructura hexagonal, en la cual se arreglan los átomos de  $Ca, O, P, H$ ; su grupo cristalográfico espacial corresponde a  $P6_3/m$  (No. 176). Se predice por simulación que este grupo no permite reflexiones para la orientación  $l = 2n + 1$ . Sin embargo existe

observación sistemática de las reflexiones prohibidas  $\{000l\}$ ,  $l = 2n + 1$ , en los patrones de difracción electrónica del esmalte dental humano, representa una paradoja que llama la atención del fenómeno<sup>[46]</sup>.

La unidad estructural del esmalte dental es el prisma que crece a partir de la unión amelodentinaria a la superficie realizando un recorrido de aproximadamente 2 mm en promedio. Los prismas están formados por pequeños cristales nanométricos de hidroxiapatita, los cuales presentan una línea oscura central, que desempeña un papel aun desconocido, en el campo de la difracción electrónica sus patrones de difracción no son compatibles a primera vista con la cristalografía del grupo espacial reportado para al hidroxiapatita, ya que se observan reflexiones prohibidas. Por otro lado recientemente se ha reportado la transición aislante–conductor en el esmalte dental<sup>[46]</sup>. Por lo tanto, la caracterización estructural y química del esmalte dental es esencial para la interpretación de tales fenómenos.

La hidroxiapatita puede presentarse tanto con una celda unitaria hexagonal como con una celda monoclinica. La principal diferencia entre los sistemas hexagonal y monoclinico es la ausencia del desorden estadístico en los sitios  $OH$ . Se supone que la hidroxiapatita pura presenta una celda unitaria monoclinica; sin embargo, la forma hexagonal, descrita por al fórmula  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  es mucho más abundante en la naturaleza<sup>[46]</sup>.

Al hacer la comparación entre la composición química de la hidroxiapatita sintética y biológica (natural) se encuentra que la última tiene un alto grado de impurezas.

Después de obtener las imágenes por microscopía electrónica de alta resolución experimentales en la dirección  $[10\bar{1}0]$ , se simulan las imágenes por computadora, partir del modelo de la celda hexagonal de la hidroxiapatita. Una vez obtenidas las imágenes simuladas de alta resolución se comparan con las imágenes experimentales y a partir de esta comparación se puede indicar la posición de los átomos y cuales de ellos causan los diferentes contrastes que se observan en las micrografías.

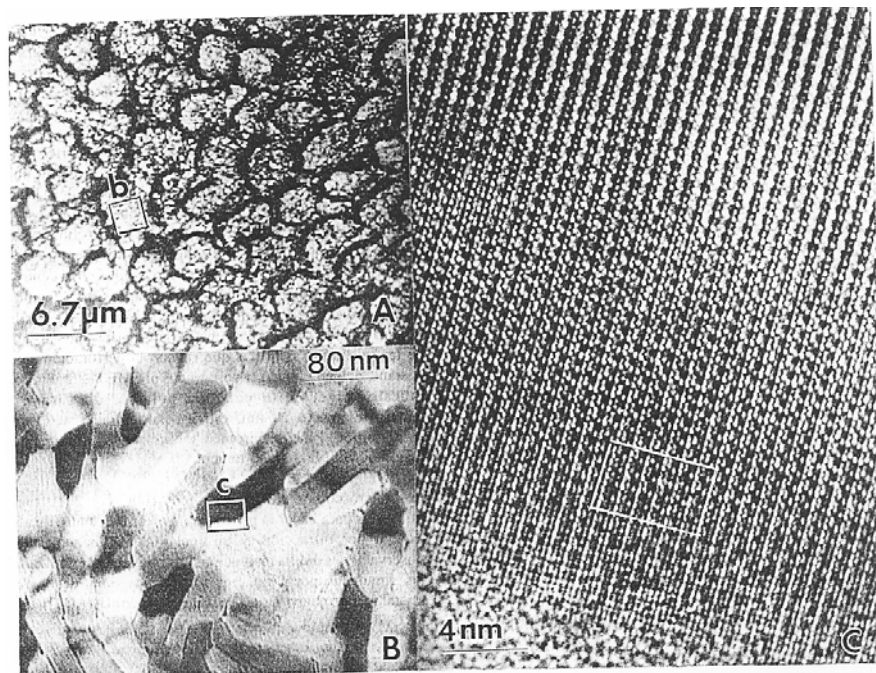


Figura 28 [46]

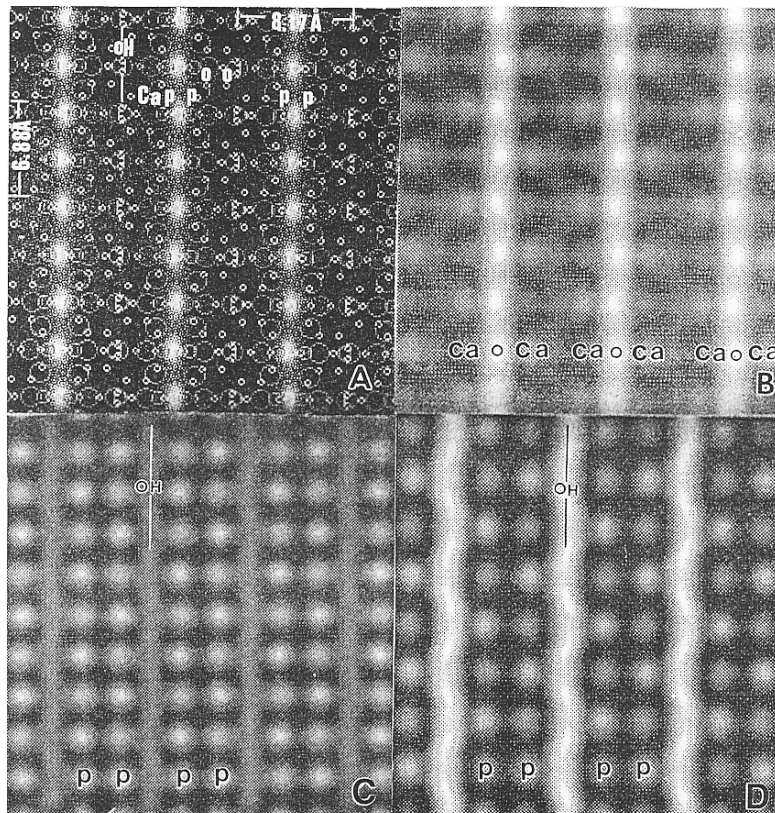


Figura 29 [46]

En la figura 28 se presentan imágenes del esmalte dental humano por SEM (A) y TEM (B) en donde se muestran los cristales de hidroxiapatita. También muestra la imagen a nivel nanométrico (C) en la

dirección  $[10\bar{1}0]$ , en donde se observa que no existe ningún defecto salvo el producido por la interacción del haz electrónico con la muestra.

En la figura 29 se muestran cuatro imágenes simuladas. En la primera se observa el contraste producido por la imagen sobrepuesta a la celda unitaria de la hidroxiapatita en la dirección  $[10\bar{1}0]$ , la cual está conformada por los átomos de calcio, fósforo, oxígeno e hidrógeno. En la misma figura 29 se muestran diferentes contrastes en la parte B, C y D en donde las líneas blancas que pasan por dos hileras de calcio, cambian de posición ubicándose en las posiciones del  $OH$  (ver figuras 30B y 30C).

En la figura 31 se muestran los patrones de difracción simulado (A) y experimental (B) en la dirección  $[10\bar{1}0]$ . Es importante notar en el patrón simulado la ausencia de las reflexiones  $(hkl)$  con  $l = 2n + 1$ , lo cual concuerda con lo descrito por el grupo espacial propuesto para la hidroxiapatita  $P6_3/m$ . Al hacer la comparación uno a uno entre los patrones de difracción simulado (31A) y experimental (31B) se observa la similitud entre estos. Sin embargo no son idénticos, en el patrón de difracción simulado no aparecen las reflexiones  $(000l)$  con  $l = 2n + 1$ , es decir la reflexiones prohibidas, las cuales si se presentan en los patrones de difracción electrónica experimentales. Estas reflexiones desaparecen después de 30 min a 200 KeV bajo la interacción del haz electrónico.

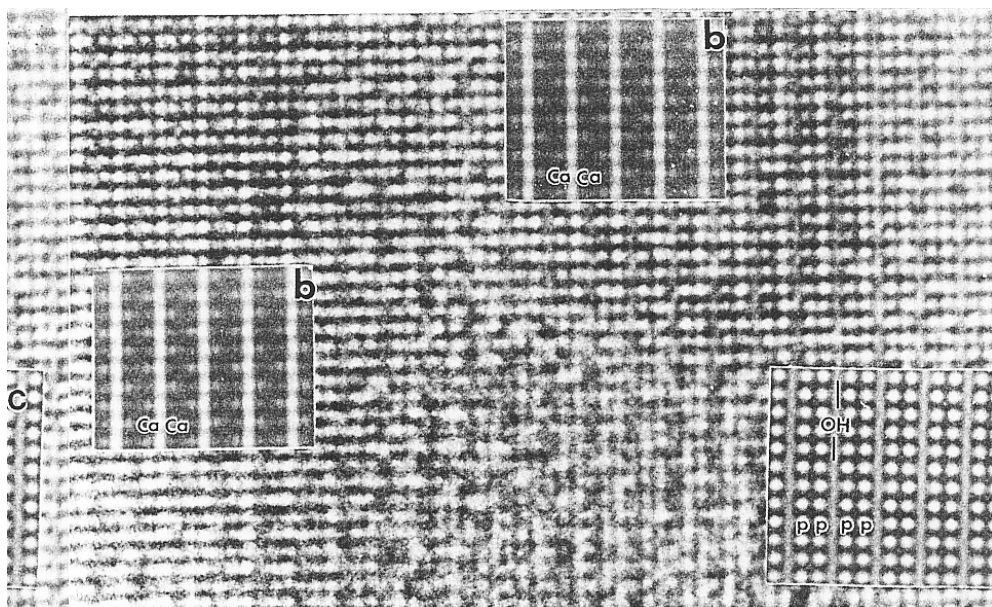


Figura 30 [46]



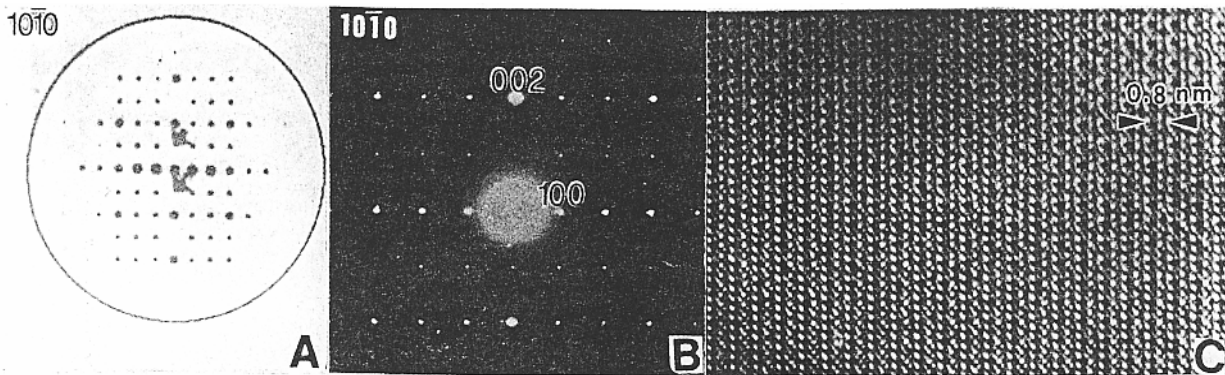


Figura 31 [46]

Para aclarar si las reflexiones prohibidas se deben a condiciones de doble refracción, se hace una serie de inclinaciones tal y como se muestra en la figura 32, donde los puntos prohibidos son indicados con una flecha; la secuencia de inclinación se realizó alrededor del eje  $c^*$ . Se ve la presencia de los puntos prohibidos en la figura 32A, mientras que en 32B varios puntos han desaparecido, pero los puntos prohibidos siguen presentes. En la figura 32C la inclinación es todavía mayor, pero los puntos prohibidos permanecen: La figura 32D representa la dirección  $[21\bar{3}0]$  y los puntos prohibidos siguen observándose, por lo tanto la presencia de estos puntos no se debe a efectos de doble difracción.

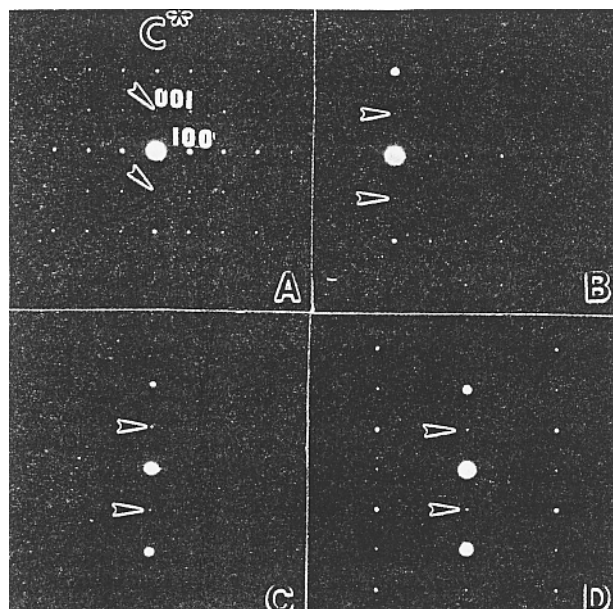


Figura 32 [46]

La figura 33A muestra un patrón CBED en ZOLZ en la dirección  $[000l]$ , donde se observa simetría 6 alrededor del eje  $c^*$ , en la figura no hay planos espejos paralelos al eje  $c^*$ . La figura 33B muestra un patrón CBED en ZOLZ en la dirección  $[1\bar{1}20]$ , donde se observa un plano espejo que debe ser perpendicular al eje  $c^*$ . La figura 33C y 33D muestra dos patrones CBED en ZOLZ en la dirección  $[1\bar{1}20]$  obtenidos de los cristales de hidroxiapatita natural (C) y sintética (D), ambos patrones confirman la presencia del plano espejo.

De las simetrías presentes en los patrones de CBED, se tiene que el sistema al que corresponde la estructura sería una hexagonal. Este sistema sólo muestra un grupo puntual, en el cual se tiene una simetría 6 y que incluye un plano espejo perpendicular al eje  $c^*$ , denotado por el símbolo 6/m. Los grupos espaciales que son consistentes con el grupo puntual 6/m son P6/m y  $P6_3/m$ . La identificación del tipo de la red corresponde a “P” determinada por difracción electrónica y confirmada por el desplazamiento relativo de  $\frac{1}{2a^*}$ , observada entre las reflexiones de orden cero y primer orden en el patrón  $[1\bar{1}20]$ .

La elección entre estos dos grupos espaciales se puede determinar por la ausencia o presencia de líneas oscuras. Sin embargo experimentalmente estas líneas oscuras no se observaron durante la obtención de patrones de CBED. Por lo tanto bajo tales circunstancias no se puede seleccionar entre los dos grupos espaciales P6/m y  $P6_3/m$ .

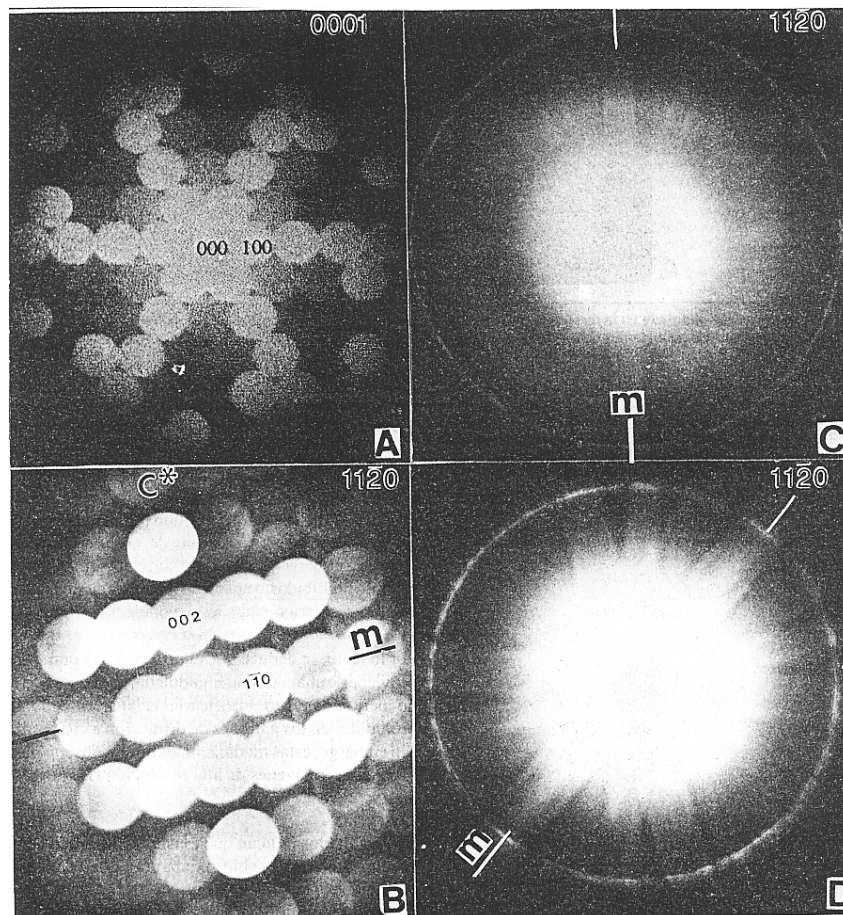


Figura 33 [46]

Por otro lado, si se toma en cuenta las condiciones que presentan las tablas cristalográficas para estos grupos.  $P6_3/m$  no permite reflexiones  $(000l)$  con  $l = 2n + 1$ . Esto diría que el grupo espacial de la hidroxiapatita, tanto la del esmalte como la sintética sería  $P6/m$ .

Al digitalizar la imagen de microscopía electrónica de alta resolución en la dirección  $[10\bar{1}0]$  ver figura 34A, se obtiene un patrón de difracción<sup>[46]</sup>, es decir su transformada de Fourier y se encontró que también muestra la existencia de los puntos prohibidos, figura 34B. La imagen de la figura 34C se formó con el punto central y un punto permitido, sin embargo cuando se utiliza un punto no permitido no aparecen líneas rectas en la imagen sino cierta modulación como se muestra en la figura 34D. Por lo que los puntos prohibidos provienen de una estructura modulada, paralela al eje  $c^*$  y tal vez no

periódica. Esto justificaría la aparición de puntos prohibidos en los patrones de difracción a ciertas direcciones.

Es probable que las reflexiones prohibidas sean producto de una estructura modulada a lo largo del eje  $c^*$ .

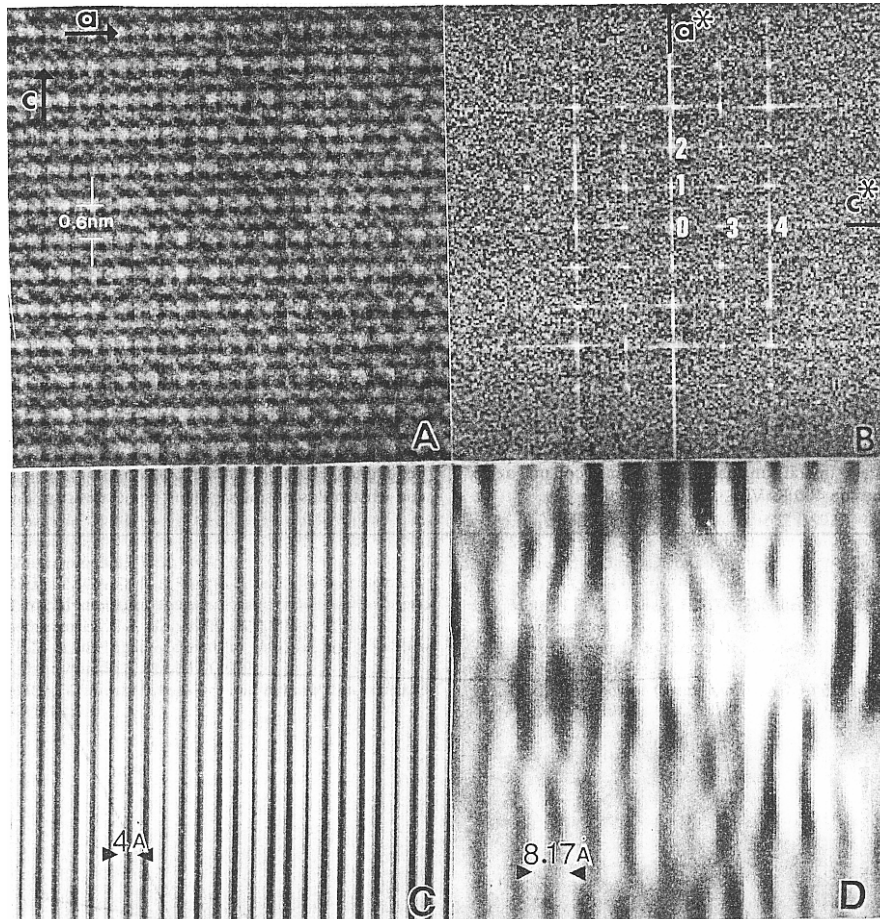


Figura 34 [46]

### **Daños por Irradiación de Electrones en un Rango de 0.1 a 2 MeV**

El estudio e interpretación de los fenómenos producidos durante la interacción muestra-haz de electrones en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) es complejo, especialmente cuando la muestra está compuesta de átomos de muchos elementos. El haz de electrones con energía cinética  $E > 10 \text{ KeV}$  en el TEM interactúa fuertemente con núcleos atómicos y electrones de la muestra de una manera coulombiana. Esta interacción produce tres tipos de daños por radiación: (1) Desplazamientos atómicos debido a la transferencia directa de momento resultando de las interacciones de núcleos con

electrones rápidos; (2) desplazamientos atómicos resultando de la interacción de los electrones rápidos del haz con electrones de la muestra; y (3) calentamiento debido al haz. El segundo efecto es menos directo, requiere un mecanismo para convertir la energía potencial de los átomos unidos en momento nuclear. El primer tipo de interacción es mucho más dominante que el segundo en el rango de 0.1 a 2 MeV (Csencsits y Gronsky, 1987). Los efectos por calentamiento no han sido extensamente estudiados, sin embargo, se espera una reducción con el incremento del voltaje (Isaacson, 1976).

Debido a los daños, los patrones de difracción de electrones registrados en diferentes tiempos durante la observación, muestra que después de un cierto tiempo bajo un haz de electrones con suficiente energía saca de los átomos algunas reflexiones brillantes mientras que otras ensanchadas son descoloridas, y finalmente todas desaparecen.

La máxima energía cinética que puede ser transferida a un núcleo de masa  $M$  por un electrón de masa en reposo  $m$  y con una energía de aceleración  $E$  está dada por la ecuación 3.5.

En el rango de 0.1 a 2.0 MeV para  $E$ ,  $T_m$  toma valores de pocos electrón-volts hasta casi 1 KeV, de acuerdo a la masa  $M$  del blanco. Si  $T_d$  es la llamada energía de desplazamiento y  $T_m > T_d$  el desplazamiento puede ocurrir. El desplazamiento de la sección transversal de desplazamientos puede ser evaluado con la siguiente relación

$$\sigma(E) = \int_0^{T_m} P_d(T) \sigma(T, E) dT \quad (3.18)$$

donde la  $\sigma(T, E)$  es la sección transversal para la energía transferida  $T$  desde un electrón de energía  $E$  y probabilidad para producir el desplazamiento  $P_d(T)$  debido a la energía  $T$ . Para electrones rápidos tenemos que<sup>[47]</sup>

$$\sigma(T, E) = \left( \frac{4\pi a_0^2 U_R^2}{(mc^2)^2} \right) \left( \frac{Z^2(1-\beta^2)}{\beta^4} \right) \times \frac{T_m}{T^2} \left[ 1 - \beta \frac{T}{T_m} + \alpha \beta \pi \sqrt{\frac{T}{T_m}} \left( 1 - \frac{T}{T_m} \right) \right] \quad (3.19)$$

aquí  $a_0$  es el radio de Bohr,  $U_R$  la energía de Rydberg,  $Z$  el número atómico,  $\alpha = \frac{Z}{137}$  y  $\beta = \frac{v}{c}$ .

El peso de la función  $P_d(T)$  es considerada por razonamiento físico como: (a)  $P_d(T) = 0$  si  $T < T_{min}$  ya que no ocurre desplazamiento antes de cierto  $T_{min}$ ; (b)  $P_d(T) = 1$  si  $T_{min} < T < T_{max}$  para garantizar el proceso de desplazamiento; (c)  $P_d(T) = QT$  si  $T_m > T > T_{max}$  para tomar en cuenta desplazamiento de tipo cascada (Ziegler, 1985), para este propósito  $Q = \frac{0.8}{2T_d} R$  donde  $R$  es la fracción de energía de la

colisión primaria. Si  $T_{min} = T_d$  y  $T_{max} = 2.5T_d$  se obtienen las expresiones de<sup>[47]</sup>

$$\sigma_{dc}(U_p) = A(D_1 + QD_2) \quad (3.20)$$

donde

$$A = \left( \frac{4\pi a_0^2 U_R^2}{(mc^2)^2} \right) \left( \frac{Z^2(1-\beta^2)}{\beta^4} \right) \quad (3.21)$$

$$D_1 = 0.6\Omega_m - 0.91629(\beta^2 + \alpha\beta\pi) + 0.73508\alpha\beta\pi\sqrt{\Omega_m} \quad (3.22)$$

$$D_2 = T_m \text{Ln} \frac{\Omega_m}{2.5} - (\beta^2 + \alpha\beta\pi) T_m \left( 1 - \frac{2.5}{\Omega_m} \right) \quad (3.23)$$

$$\text{con } \Omega_m = \frac{T_m}{T_d} \quad (3.24)$$

Si los efectos cascada no son incluidos, la integral 3.17 incluye únicamente las condiciones (a) y (b) para  $P_d(T)$ , tomando los límites  $T_{max} = T_m$  y  $T_{min} = T_d$ , entonces el desplazamiento para la sección transversal por interacción directa de McKinley y Feshbach es:

$$\sigma_d(E) = A(B_1 - B_2) \quad (3.25)$$

donde  $A$  esta dada por (3.20)

$$B_1 = \Omega_m + 2\alpha\beta\pi\sqrt{\Omega_m} \quad (3.26)$$

$$B_2 = 1 + 2\alpha\beta\pi + (\beta^2 + \alpha\beta\pi)\text{Ln}(\Omega_m) \quad (3.27)$$

Senger (1991) hizo el análisis del proceso balístico producido por el haz de electrones con 300 y 400 KeV. Reyes-Gasga y R. García (2001) calcularon este proceso pero progresivamente de 0.1 a 2.0 MeV. La figura 35 muestra la sección transversal de desplazamiento para los cuatro elementos y los dos iones de la hidroxiapatita. De acuerdo con Segner, el oxígeno, hidrógeno y  $OH^-$  necesitan energías pequeñas menores que 100 KeV para ser desplazados, mientras que el  $P$  y  $Ca$  requieren más energía pero menos que 400 KeV; el ion  $(PO_4)^{3-}$  requiere al menos 1.3 MeV. Es importante mencionar que la expulsión de  $OH^-$  es el evento más probable e importante. Como proceso secundario el oxígeno y el hidrógeno son considerados a ser removidos desde el ion hidroxilo.

La teoría estándar para electrones rápidos permite tomar en cuenta las contribuciones vecinas en los cálculos del efecto cascada, para estudiar las interacciones haz de electrones-muestra en el rango de 0.1 a 2.0 MeV, el hecho de incluirlas da una aproximación más real del fenómeno. Los resultados teóricos aplicados a la hidroxiapatita del esmalte dental indican que el ion  $OH^-$ , el  $O$  y el  $H$  serían fácilmente movidos, también son capaces de predecir los átomos desplazados y el tipo de vacío formado en el rango de energía dado.

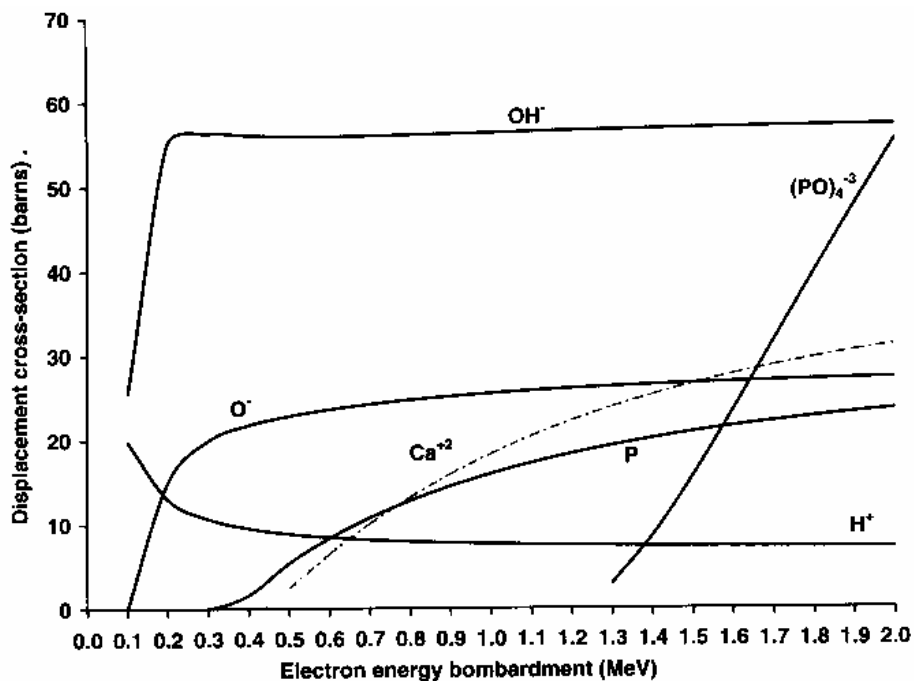


Figura 35 [47]

Experimentalmente se ha observado que cuando un haz de electrones con gran energía se usa para sacar átomos de algún elemento en particular y se mantiene en el mismo lugar por largo tiempo, los átomos son desplazados, sin embargo, después de algún tiempo la muestra también tendrá vacancias en alguna concentración crítica de hasta 2 % de sitios atómicos en la rejilla, entonces la estructura de la muestra se rompe y el proceso de amorfización aparece (Pedraza y Mansur, 1986). Todo esto indica que la interacción haz de electrones-muestra es un proceso dinámico y el tiempo es un parámetro que ha sido incluido en el desarrollo del proceso, por lo que se debería analizar la muestra bajo la irradiación antes que la primera señal del nuevo arreglo atómico aparezca.

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, induce movimientos de átomos, produciendo varios tipos de daños que realizan la destrucción de la estructura de la hidroxiapatita y favorecen la formación de cristales de  $CaO$  (Brès, 1991). La eficiencia depende de varios parámetros, entre el cual la energía de amarre juega un papel importante.

El oxígeno y el hidrógeno son removidos desde sus posiciones de la celda unitaria con muy poca energía. La expulsión del ion  $OH^-$  como el evento más probable es de gran relevancia porque podría explicar el cambio cristalográfico de la hidroxiapatita del reportado experimentalmente, es decir, desde el grupo espacial  $P6_3/m$  al  $P6/m$ , que implica importantes consecuencias físicas (Reyes-Gasga, 2000). Por otra parte todo el oxígeno presentado durante la interacción haz de electrones-muestra viene del ion hidroxilo y es el único que se combina con el  $Ca$ , observado experimentalmente como  $CaO$ .



## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS TEÓRICO DESDE EL PUNTO DE VISTA TERMODINÁMICO

Los estudios realizados en esta revisión del comportamiento del esmalte dental, las propiedades físicas como la conductividad, fenómenos de transporte y estructura microscópica pueden enmarcarse en la termodinámica, para lo cual se presenta la base del análisis de un cálculo variacional aplicado a las cerámicas.

#### Transformada de Legendre

Sea una función de dos variables  $f(x, y)$  entonces se puede escribir la diferencial

$$df = udx + vdy \quad (4.1)$$

$$\text{con } u = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad v = \frac{\partial f}{\partial y}$$

si ahora construimos  $g = df - ux$ , la variación en  $g$  es

$$dg = df - udx - xdu \quad (4.2)$$

sustituyendo  $df$  en (4.2) nos queda

$$dg = vdy - xdu$$

con lo cual se muestra que  $g = g(u, y)$  y la diferencia es que en el argumento de  $f(x, y)$  se ha cambiado  $x$  por  $u$ , que es la transformada de Legendre.

En termodinámica si la energía interna  $U = U(S, V)$ , donde  $S$  es la entropía y  $V$  es el volumen, entonces

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad (4.3)$$

pero la temperatura absoluta es  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$  y la presión es  $P = \frac{\partial U}{\partial V}$ , con lo cual

$$dU = TdS + PdV \quad (4.4)$$

En el caso de la energía libre de Gibbs se tiene mediante la transformada de Legendre como

$$F(S, P) = U(S, V) - PV \quad (4.5)$$

con lo cual

$$dF = dU - VdP - PdV \quad (4.6)$$

y sustituyendo  $dU$  de la ecuación (4.4) en la ecuación (4.6) nos queda

$$dF = TdS - VdP \quad (4.7)$$

demostrando que  $F = F(S, P)$  es función de  $S$  y  $P$  en lugar de  $S$  y  $V$  de la energía interna.

### **Materiales Cerámicos**

En los materiales cerámicos como el esmalte dental, el comportamiento tanto estructural así como las propiedades físicas asociadas a las interacciones térmicas puede encuadrarse a la luz de la termodinámica.

En nuestro caso, los efectos observados en la Hidroxiapatita, como el cambio de dieléctrico a conductor y el desplazamiento de fragmentos característicos como lo demuestran los espectros de infrarrojo, nos permite sugerir una discusión a la luz del comportamiento termodinámico.

Dado que la muestra de Hidroxiapatita está sujeta a flujo de calor  $dQ$ , campo eléctrico  $\vec{E}$ , campo magnético  $\vec{B}$ , con concentración de sus especies  $\eta_i$  cuyo potencial químico es  $\mu_i$  y en general con potencial  $I_j$  y fuerza conjugada  $X_j$  la variación de la energía interna en general es<sup>[48]</sup>.

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i d\eta_i + \phi d\rho + \vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{A} \cdot d\vec{J} + \vec{H} \cdot d\vec{B} + \sum_{j=1}^m I_j dx_j \quad (4.8)$$

con  $\phi$  potencial,  $\rho$  densidad de carga,  $\vec{D}$  vector de desplazamiento,  $\vec{A}$  potencial vectorial magnético,  $\vec{J}$  densidad de corriente,  $\vec{H}$  intensidad magnética,  $T$  temperatura absoluta,  $S$  entropía,  $P$  presión,  $V$  volumen y  $U$  la energía libre, que es una función de variables extensivas es decir  $U = U(x_1, x_2, \dots, x_j)$  donde las  $x_i$  son la variables extensivas.

La energía libre se obtiene mediante una transformada de Legendre tal como se hizo en la sección anterior

$$F = U - TS \quad (4.9)$$

donde  $F$  es el potencial de Helmholtz o energía libre de Helmholtz y es la transformada de Legendre de  $U$  que reemplaza como variable independiente la entropía por la temperatura<sup>[48]</sup> siendo su variación como sigue

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (4.10)$$

sustituyendo (4.8) en (4.10) tenemos

$$dF = TdS - PdV + \sum \mu_i d\eta_i + \phi d\rho + \vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{A} \cdot d\vec{J} + \vec{H} \cdot d\vec{B} + \sum_{j=1}^n I_j dx_j - TdS - SdT \text{ de donde}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i d\eta_i + \phi d\rho + \vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{A} \cdot d\vec{J} + \vec{H} \cdot d\vec{B} + \sum_{j=1}^n I_j dx_j \quad (4.11)$$

observemos que  $F$  es homogénea en todas las variables, menos en la temperatura de acuerdo al teorema de Euler de funciones homogéneas.

En forma general, usando la transformada de Legendre para la energía interna en la cual  $U = U(T, V, \eta, \rho, \vec{D}, \vec{E}, \vec{J}, \vec{B}, X_j)$  podemos cambiar a  $F$  como una función de la forma

$F = F(T, V, \eta, \rho, \vec{E}, \vec{A}, \vec{B})$  expresándola como

$$F = U - TS - \vec{E} \cdot \vec{D} - \vec{A} \cdot \vec{J} \quad (4.12)$$

de donde la variación quedaría de la siguiente manera

$$dF = dU - TdS - SdT - \vec{E} \cdot d\vec{D} - \vec{D} \cdot d\vec{E} - \vec{A} \cdot d\vec{J} - \vec{J} \cdot d\vec{A} \quad (4.13)$$

sustituyendo (4.8) en (4.13) tenemos que

$$dF = TdS - PdV + \sum \mu_i d\eta_i + \phi d\rho + \vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{A} \cdot d\vec{J} + \vec{H} \cdot d\vec{B} + \sum_{j=1}^n I_j dx_j - TdS - SdT - \vec{E} \cdot d\vec{D} - \vec{D} \cdot d\vec{E} - \vec{A} \cdot d\vec{J} - \vec{J} \cdot d\vec{A}$$

de donde mostrando la sustitución del vector desplazamiento por el campo eléctrico, la densidad de corriente por el potencial vectorial magnético se obtiene

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i d\eta_i + \phi d\rho - \vec{D} \cdot d\vec{E} - \vec{J} \cdot d\vec{A} + \vec{H} \cdot d\vec{B} + \sum_{j=1}^n I_j dx_j \quad (4.14)$$

En el caso de las observaciones de interés  $T = \text{cte}$  (200 °C en el microscopio electrónico) y  $V = \text{cte}$ , ya que la muestra es sólida tenemos que

$$dF = \sum \mu_i d\eta_i + \phi d\rho - \vec{D} \cdot d\vec{E} - \vec{J} \cdot d\vec{A} + \vec{H} \cdot d\vec{B} + \sum_{j=1}^n I_j dx_j \quad (4.15)$$

La densidad de energía por unidad volumen en un campo electrostático es

$$W_E = \frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E} \quad (4.16)$$

y la densidad de energía en un campo magnético es

$$W_B = \frac{1}{2} \vec{H} \cdot \vec{B} \quad (4.17)$$

Usando las ecuaciones encontradas anteriormente e integrando en la unidad de volumen la ecuación (4.15) tenemos que

$$F = \sum \mu_i d\eta_i + \phi \rho - \int \vec{D} \cdot d\vec{E} - \vec{J} \cdot \vec{A} + \int \vec{H} \cdot d\vec{B} + \sum_{j=1}^n I_j dx_j \quad (4.18)$$

obsérvese que  $\vec{J} = \vec{J} \left( \vec{A}, \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial X_i \partial X_j} \right)$  y no es función solo de  $\vec{A}$

por otro lado

$$\vec{D}_j = \epsilon_{ij} \vec{E}_i$$

$$\vec{H}_j = \frac{1}{\mu} \vec{B}_j$$

y la integral se puede efectuar por lo que

$$F = \sum \mu_i d\eta_i + \phi \rho - \frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E} - \vec{J} \cdot \vec{A} + \frac{1}{2} \vec{H} \cdot \vec{B} + \sum_{j=1}^n I_j dx_j \quad (4.19)$$

debido a que  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$  y que  $\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t}$

$$F(\eta, \rho, \vec{A}, \phi)$$

nótese que si  $\eta_i = \text{cte}$ ,  $\rho = \text{cte}$   $F$  es la densidad Lagrangiana, entonces la funcional de  $\xi$  es

$$\mathfrak{S} = \int_t \int_{\Omega} F d\Omega dt \quad (4.20)$$

de donde al funcional es

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}(\phi, \vec{A}, \eta, \rho) \quad (4.21)$$

para un conductor esmalte a 200°C y 400°C en calentamiento normal

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} \quad (4.22)$$

$\varepsilon_0$  es muy pequeño entonces  $\vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{B} = \frac{1}{\mu} \nabla \times \vec{A}$

$$F = F_{cond} = \sum \mu_i \eta_i + \frac{1}{2\mu} (\nabla \times \vec{A})^2 + \rho\phi - \vec{J} \cdot \vec{A} \quad (4.23)$$

además

$$F_{cond} \left( X, \eta_i, \frac{\partial \vec{A}}{\partial X_j}, \rho, \vec{A} \right)$$

Para movimiento de iones o de electrones  $\rho = \sum_i^N \eta_i e z_i$ , donde  $e$  es la carga del electrón,  $z_i$  es el

número atómico de donde la funcional queda de la siguiente forma, si  $\lambda$  es el multiplicador de

Legendre

$$\mathfrak{S}_{cond} = \int \left\{ \sum \mu_i \eta_i + \frac{1}{2\mu} (\nabla \times \vec{A})^2 + \rho\phi - \vec{J} \cdot \vec{A} + \lambda \left( \rho - \sum e z_i \eta_i \right) \right\} d\Omega \quad (4.24)$$

Calculando las variaciones de  $F$  con respecto a las variables  $\eta_i$ ,  $\rho$ , y  $\vec{A}$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta_i} = \mu_i - \lambda e z_i$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \phi + \lambda$$

$$\frac{\partial F}{\partial \vec{A}} = \frac{1}{\mu} [\nabla \times \nabla \times \vec{A}]_i - J_i$$

como  $\rho, \eta$ , y  $\vec{A}$  son independientes en el espacio de funciones, en equilibrio las variaciones son cero por separado así obtenemos la segunda

$$\lambda = -\phi \tag{4.25}$$

al sustituir en la primera

$$\mu_i = e z_i \phi \tag{4.26}$$

ecuación de Faraday y la última produce

$$\nabla \times \nabla \times \vec{A} = \mu \vec{J} \tag{4.27}$$

la ecuación de Ampere, donde mostramos la importancia de la formulación ya que establece el comportamiento en el interior de la muestra con el cumplimiento de una de las leyes del electromagnetismo. La otra expresión nos garantiza el comportamiento de la cerámica como la ecuación de Faraday para el potencial químico proporcional a la carga y al potencial eléctrico.

En estudios apoyados en esta formulación se pueden incorporar efectos mecánicos como, tensión superficial, dureza, viscosidad y relacionarlos con el fenómeno del transporte y conductividad eléctrica.

## CAPÍTULO V

### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En este estudio se han analizado las propiedades de la Hidroxiapatita cuando cambia de aislante a conductor por calentamientos, respuesta ante radiación de electrones y observación de la difracción prohibida.

De acuerdo a la estructura de la Hidroxiapatita en el proceso de transformación de aislante a conductor el cambio insinúa que se debe a la separación del radical  $OH$  ya que el fenómeno sugiere la modificación en la estructura electrónica del fosfato.

El cálculo de la probabilidad de desplazamiento presentado en este análisis demuestra la alta probabilidad del desplazamiento por pura transferencia de energía, por lo cual la respuesta de la Hidroxiapatita ante la radiación eléctrica tiene importantes implicaciones físicas.

En las observaciones prohibidas con electrones, se explica admitiendo que la extracción del radical  $OH$  en el cristal de Hidroxiapatita pasa de la simetría  $P6_3/m$  a la simetría  $P6_3$  sistema que si permite las observaciones.

En la primera conclusión, en la investigación falta por determinar la distribución eléctrica de la Hidroxiapatita con  $OH$  y del fosfato para identificar las bandas de conducción. Asimismo falta experimentación con radiación electromagnética y observar si la situación de la reflexión prohibida se manifiesta.

La teoría de los aspectos termodinámicos es prometedora en este estudio ya que al nivel presentado reproduce claramente leyes fundamentales de la física.

## REFERENCIAS

1. Marisol Reyes Reyes. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ciencias de Materiales. Estudio Cristalográfico del Esmalte Dental Humano por Microscopía Electrónica, Difracción Electrónica y de Haz Convergente. UNAM.
2. Corbridge, D. E. C.; Phosphorus: an outline of its chemistry, biochemistry and technology in Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 10, 4<sup>a</sup> ed., Elsevier Science Publishers, 1990, U.S.A.
3. Kay, M. I., Young, R. A., Crystal Structure of Hydroxyapatite, (Nature, Atlanta, Georgia, 1964), Vol. 204, pp. 1050-1052.
4. Van Wazer, J. R., Technology, biological functions and applications in Phosphorus and its compounds, Volume II, Interscience, 1991. U.S.A.
5. Peelen, J. G., Rejda, B. V., and de Groot, K., Preparation and properties of sintered hydroxyapatite, Ceram. Int., 4, 71, 1978.
6. de Groot, K., Klein, C.P.A.T., Walke, J. G. C., and de Bleick-Hogervorst, J. M. A.; Handbook of bioactive ceramics, Volume II, Chemistry of calcium phosphate bioceramics, CRC Press, 1990. U.S.A.
7. Heimke, G: and Griss, P.; Tissue interaction to bone replacement materials, in Bioceramics of calcium phosphate, CRC Press, 1983, U.S.A.
8. Aragón Vera J. L., Notas: Fundamentos de Cristalografía, Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C., México, 1999.
9. Yacaman M. J. y Reyes Gasga J., Microscopía Electrónica, una Visión del Microcosmo, Fondo de Cultura Económica-CONACYT, 1985.
10. Mckelvel J. P., Física del Estado Sólido y de Semiconductores, Limusa, México, 1980.
11. Williams D. B., Carter C. B. Transmission Electron Microscopy, Vol. II, Plenum Press, New York and London, 1996.



12. Young, R. A., Elliot, J. C., Atomic-Scale Bases for Several Properties of Apatites, (Arch. Oral Biol., Pergamon Press Ltd., Gt. Britain, 1966), Vol. 11, pp. 699-707.
13. Moss, S., 1990, Dental and Oral Tissues (Philadelphia, Pennsylvania: Lea and Tegiber), p. 234.
14. Le Geros, R. Z., 1991, Calcium Phosphates in oral Biology and Medicine, edited by H.M. Myers (San Francisco, California: Karger), p. 481.
15. Grove, C.A., Judd, G., and Ansell, G. S., 1972, J. Dental Res., 51, 22.
16. Eanes, F. D., 1979, J. Dental Res., 58, 820.
17. Marshall, A. D., and Lawless, K. R., 1981, J. Dental Res., 60, 1773.
18. Stern, R. H., and Sognaes, R. F., 1972, J. Am. Dental Assoc., 85 1087.
19. Yamamoto, H., and Sato, K., 1980, J. Am. Dental Assoc., 59, 2171.
20. Sato, K., 1983, Caries Res., 17, 490.
21. Nelson, D. G. A., Shariati, M., Glena, R., Shields, C., and Featherstone, J. D. B., 1986, Caries Res., 20, 289.
22. Palamara, J., Phakey, P. P., Rachinger, W. A., and Orams, H. J., 1987, J. Dental Res., 66, 1742.
23. Banhart, F., 1994, Phil. Mag. Lett., 69, 45; Phys. Rev., 52. 5156.
24. Zhou, J., Zhang, X., Chen, J., Zeng, S., and Groot, ; High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite, J. Mater. Sci.: Mater. In Medicine, 4, 83, 1993.
25. T. A. Witten and L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **47**, 1400 (1981).
26. M. Eden, in *Proceedings of the Fourth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, edited by F. Neyman (University of California Press, Berkeley, 1962), Vol. IV, p. 233.
27. E: Ben-Jacob and P. Garik, Nature **343**, 523 (1990).
28. A. Block, W. von Bloh, and H. J. Schellnhuber, J. Phys. **A 24**. L1037 (1991).
29. Banhart, F., 1994, Phil. Mag. Lett., Vol. 69, N° 1, 45-51.
30. W. von Bloh, A. Block, and H. J. Schellnhuber, J. Physica **A 191**, 108 (1992).

31. Y. Hayakawa, H. Kondo, and M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 2479 (1986); J. H. Kaufmann, G. M. Dimino, and P. Meakin, *Physica A* **157**, 656 (1989).
32. T. Vicsek, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2281 (1984).
33. E. Ben-Jacob, P. Garik, T. Mueller, and D. Grier, *Phys. Rev. A* **38**, 1370 (1988).
34. G. H. Kinchin and R. S. Pease, *Rep. Prog. Phys.* **18**, 1 (1955); A. J. E. Foreman, W. J. Phythian, and C. A. English, *Philos. Mag. A* **66**, 671 (1992); F. Banhart, M. Zwanger, and H.-J. Muhr, *Chem. Lett.* **231**, 98 (1914).
35. A. B. Mansson and T. Bosh, *Adv Dent Res.*, **7** (1993) 70.
36. R. W. Powers and S. P. Mittoff, 1975 *Electrochem. Sci. Tech.* **122** (1975) 226.
37. H. M. Leicerster, *Biochemistry of Tooth*. (Mosby Co., St. Louis. C. V., 1941), pp 93.
38. H. Björn, *Svensk Tandläk Tijdskr* **39** (1946) 625.
39. D. L. Williams, A. Tsamtsouri and G. E. White, *J. Dent Res.* **57** (1978) 195.
40. E. Aoki, *Shigaku* **72** (1985) 1338.
41. Gabriela Gómez Gasga. Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ciencias de Materiales. Síntesis y Caracterización de Hidroxiapatita. IPN.
42. F. Banhart. *Laplacian Growth of Amorphous Carbon Filaments in a non-diffusion-limited Experiment*. *Phy. Rev. E*. Vol. 52, N° 5.
43. J. Reyes-Gasga, R. Garcia G. *In-situ observation of fractal structures and electrical conductivity in human tooth enamel*. *Philosophical Magazine A*, 1997, Vol. 75, N° 4, 1023-1040
44. J. Reyes-Gasga y R. García G., O. Álvarez-Fregoso y J. A. Chávez-Carvayar, L. E. Vargas-Ulloa. *Conductivity in Human Tooth Enamel*.
45. B. Segner, E. F. Brès, J. L. Hutchison, J. C. Voegel and R. M. Frank. *Ballistic Damages Induced by Electrons in Hidroxyapatite (OHAP)*. *Philosophical Magazine A*, 1992, Vol. 65, N° 3, 665-682.

46. Marisol Reyes-Reyes, José Reyes Gasga y Ramiro García-García. *Análisis por Microscopía y Difracción Electrónica de las Reflexiones Prohibidas  $\{000l\}$ ,  $l = 2n + 1$ , de la Hidroxiapatita del Esmalte Dental Humano*. TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas 4(1):40-49, 2001.
47. J. Reyes-Gasga, R. García-García. *Analysis of the electron-beam radiation damage of TEM samples in the acceleration energy range from 0.1 to 0.2 MeV using the standard theory for fast electrons*. Radiation Physics and Chemistry 64 (2002) 359-367.
48. Herbert B. Callen. *Termodinámica. Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible*. Editorial AC, libros científicos y técnicos Madrid.