



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**COMPORTAMIENTO DE LA RECONSTRUCCIÓN
DE LA HIDROXIAPATITA POR EFECTOS
DE LA RADIACIÓN DE ELECTRONES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

ADRIANA GUADALUPE TORRES LÓPEZ



**DIRECTOR DE TESIS:
RAMIRO GARCÍA GARCÍA**

Cd. Universitaria, D. F. 2014



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.

1.Datos del alumno

Torres
López
Adriana Guadalupe
58439939
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
091269104

2.Datos del tutor

Dr
Ramiro
García
García

3.Datos del sinodal 1

M en C
Patricia Raquel
Avilés
Mandujano

4.Datos del sinodal 2

Dr
Jesús Ángel
Arenas
Alatorre

5.Datos del sinodal 3

Dr
Manuel
García
Hipólito

6.Datos del sinodal 4

Dra
Beatriz Elizabeth
Fuentes
Madariaga

7.Datos del trabajo escrito

Comportamiento de la reconstrucción de la hidroxiapatita
por efectos de la radiación de electrones
56 p
2014



FACULTAD DE CIENCIAS
Secretaría General
División de Estudios Profesionales
Votos Aprobatorios

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
Director General
Dirección General de Administración Escolar
P r e s e n t e

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

Comportamiento de la Reconstrucción de la Hidroxiapatita por Efectos de la Radiación de Electrones.

realizado por **Torres López Adriana Guadalupe** con número de cuenta **0-9126910-4** quien ha decidido titularse mediante la opción de **tesis** en la licenciatura en **Física**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario	M. en C. Patricia Raquel Avilés Mandujano	
Propietario	Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre	
Propietario Tutor	Dr. Ramiro García García	
Suplente	Dr. Manuel García Hipolito	
Suplente	Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga	

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU "
Ciudad Universitaria, D. F., a 21 de febrero de 2014
EL JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

MAG/mdm

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer infinitamente al Dr. Ramiro García García por aceptar ser mi director de tesis por todo el apoyo brindado, por su paciencia, comprensión y amistad en la realización de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Física por haberme abierto las puertas en mi formación profesional.

A los sinodales: M. en C. Patricia Raquel Avilés Mandujano, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, Dr. Manuel García Hipólito y Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga quienes revisaron el trabajo escrito y lo enriquecieron con sus críticas y comentarios, además por haber aceptado formar parte de mi jurado.

Agradezco al proyecto DGAPA IN 106713 UNAM por el apoyo económico y facilidades otorgadas.

Al Ing. Samuel Tehuacanero, Cesar, Amador, Samuel Gracias por su apoyo.

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

“Un hombre triunfador no es aquel que acumula riquezas o títulos, sino es aquel que se gana el cariño, admiración y respeto de sus semejantes”

Gracias.

DEDICATORIA

A mis hijas Adriana y Erika por ser mi razón de ser mi fortaleza para seguir adelante.

A mi esposo Juan Antonio por brindarme su apoyo y estar conmigo en todo momento.

A mis padres Luis Gabriel y Adriana por su entrega incondicional, por su amor, por tener fe en mí y por enseñarme los valores que me han permitido desarrollarme como persona.

A mis hermanas Atenea y Hera por su compañerismo, cariño y comprensión.

A mi Ángel de la guarda mi hermano Luis Gabriel por cuidar de mí en todo momento de mi vida.

A mi abuela Delfina que me cuido y me brindo su amor cuando era pequeña.

Y sobre todo A Dios por ser mi guiador y darme fuerzas para luchar y nunca darme por vencida.

Los Amo eternamente....

“ Hay en el mundo un lenguaje que todos comprenden: es el lenguaje del entusiasmo, de las cosas hechas con amor y con voluntad, en busca de aquello que se desea o en lo que se cree”

ÍNDICE

	PÁGINA
CAPÍTULO I. GENERALIDADES DE LA COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DEL ESMALTE DENTAL HUMANO Y SU RELACIÓN CON LA HIDROXIAPATITA COMO COMPONENTE PRINCIPAL	
I.1 Esmalte dental	12
I.2 Composición química del esmalte	13
I.3 Fundamentos de cristalografía	14
I.4 Redes de Bravais	15
I.5 Índices de Miller	18
I.6 Estructura simétrica del cristal de la hidroxiapatita	19
CAPÍTULO II. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	
II.1 Microscopio electrónico de transmisión (MET)	24
II.2 Diseño del MET	24
II.3 Formación de imágenes del MET	27
II.4 Difracción electrónica	29
II.5 Microscopia electrónica de alta resolución	30
CAPÍTULO III. FUNDAMENTOS DE LA DEGRADACIÓN POR COLISIÓN DE ELECTRONES	
III.1 Daños por colisión de electrones en la hidroxiapatita	31
III.2 Energía de amarre electrostática	32
III.3 Aproximación Mckinley- Feshbash	34
III.4 Daños por irradiación de electrones en un intervalo de 0.1 a 2 MeV	35
III.5 Evidencia experimental	39
III.5.1 Efectos Generales	39
III.5.2 Efecto de voltaje de aceleración	41
III.5.3 Efecto de la densidad de corriente	42
III.6 Procedimiento Experimental	43

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

IV.1 Resultados	44
IV.2 Discusión	50
IV.3 Conclusiones	54
REFERENCIAS	55

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo ha sido elaborado con la finalidad de mostrar el comportamiento de la reconstrucción de la hidroxiapatita por efectos de radiación con electrones y su importancia como biomaterial, componente principal de la estructura ósea y dental, lo cual ha motivado investigaciones importantes en diversos campos de la física tanto básica como aplicada.

El tejido óseo es una estructura que ha sido sujeta a investigación en diferentes campos como son la biología, la ciencia de materiales, la medicina, etc., debido principalmente a que presenta funciones tanto de tipo estructurales como fisiológicas, tiene la posibilidad de conservar sus características durante largos periodos de tiempo a diferencia de otros tejidos orgánicos, lo cual permite establecer modelos en el desarrollo de biomateriales para implantes u otras aplicaciones.

En ciencia de materiales la hidroxiapatita es un importante fosfato de calcio ya que es el principal constituyente de dientes, huesos, cartílagos y cementos. Por lo que determinar y estudiar sus propiedades estructurales, tecnológicamente permitiría desarrollar un material sintético con mayor grado de biocompatibilidad.

Cristalográficamente la hidroxiapatita se puede presentar tanto como una celda unitaria hexagonal o bien como una celda unitaria monoclinica. La principal diferencia entre los sistemas hexagonales y monoclinicos es la ausencia del orden estadístico en los sitios OH. Se supone que la hidroxiapatita pura presenta una celda unitaria monoclinica; sin embargo, la forma hexagonal, descrita por la formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 2(\text{OH})$, es mucho más importante como biomaterial.¹

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

Debido a que las características físicas y químicas de los materiales dependen en gran medida de su estructura atómica, es de gran interés conocer de qué manera se afectará o modificará la muestra cuando ésta se expone a un haz de electrones.

En sólidos inorgánicos con estructura atómica cristalina, la red es más compacta, sus átomos tienen una posición más ordenada que en compuestos orgánicos, por lo que cualquier perturbación en una de sus componentes tendrá como consecuencia efectos en los átomos vecinos². Así, en un cristal es más fácil caracterizar cualquier defecto estructural producido por la interacción de electrones rápidos con la muestra, que en materiales sin estructura definida³.

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

El objetivo radica en comprender el comportamiento de la reconstrucción de la hidroxiapatita por efectos de electrones. Cuando un haz de electrones acelerado pasa a través de una muestra, pierde su energía principalmente por medio de la interacción electrónica (ionización) y nuclear en las interacciones de la muestra.

El daño producido en el primer caso se conoce como radiolítica y como choque de frente en el segundo caso. Casi todos los materiales sufren el desplazamiento de los átomos por encima de un umbral específico de energía y partículas con energías menores que esta energía de desplazamiento sólo hacen vibrar el átomo de la muestra en su sitio y disipar la energía de los electrones.

En los daños radiolíticos, un aumento en la energía de excitación puede producir ruptura en los enlaces. Sin embargo, el efecto de ionización disminuye significativamente con el aumento de voltaje de aceleración de hasta 100kV y se mantiene baja en mayor voltaje⁴. Por lo tanto, cuando un material pasa por un proceso radiolítico, el daño del choque de frente es insignificante y viceversa.

Para la mayoría de los metales, por ejemplo, el umbral de desplazamiento de la energía es de 20 a 30 eV por lo tanto, el daño de la colisión de frente en el MET no se produce por la aceleración de voltajes inferiores a 300kV. La irradiación de un haz de electrones en un MET ha sido sistemáticamente usada en estudios de las transformaciones⁵, de la estructura inducida por irradiación.

Es bien sabido que una serie de modificaciones estructurales están presentes en los superconductores, semiconductores, metales, y cerámicas⁶, cuando se observan con los microscopios de mediana energía o de alta aceleración. Re-arreglos estructurales en o cerca de la superficie o en el interior de la mayor parte de un material cristalino se producen y se han atribuido a una excitación inicial que se describe en términos de un fenómeno central de pérdida, como el mecanismo Knotek-Feibelman para óxidos⁷ con valencia máxima o de una excitación, como el mecanismo, Menzel-Gomer o un mecanismo de recombinación de fonones⁸. Los daños estructurales producidos por un solo mecanismo rara vez se presentan en alguna estructura.

La hidroxiapatita, en la que la composición estequiométrica corresponde a la fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot 2(\text{OH})$ es el principal constituyente de los huesos humanos, del esmalte dental y de la dentina, y, por lo tanto, su estudio y características tienen una gran importancia en el campo de los biomateriales⁹.

El análisis de la hidroxiapatita por un MET de 300 a 400kV de voltajes de aceleración, no es fácil porque cuando el haz de electrones choca contra la muestra, induce el movimiento de los átomos produciendo varios tipos de daños que producen la destrucción o la transformación de la estructura de la hidroxiapatita.

Evidencia experimental de daño y reconstrucción de hidroxiapatita con electrones de energías entre 80 y 200 kV de alta y baja densidad de corriente fueron llevados a cabo en microscopios electrónicos de alta resolución, demostrando daños cualitativos que pueden ser rastreados por la brillantez del campo de imágenes y los patrones de difracción de la red selecta. Sin embargo, en forma cuantitativa el daño de la muestra se puede evaluar midiendo la evaluación de la relación Ca/P de la muestra mediante los espectros dispersión de energía de rayos X (EDX).

En este trabajo se discute la irradiación de una muestra de hidroxiapatita sintética con el haz de electrones de un MET de alta resolución a 400kV y se reporta la observación de la dinámica in-situ del proceso de reconstrucción de la estructura de una apatita con “huecos” en estas muestras. Este proceso se estudia en dos etapas: a) formación de huecos nanométricos dentro de los cristales y b) el crecimiento de una estructura de apatita en el interior de los huecos.¹⁰

De acuerdo a la composición de la hidroxiapatita, la relación Ca/P para el caso sin daños en la estructura, es de 1.67. Sin embargo, este valor puede variar dependiendo de la ruta de la síntesis de formación de la sustancia; por ejemplo el material sintetizado por Aldrich tiene un valor alrededor de 1.4.

Las muestras estudiadas fueron cristalitos agregados en forma de aguja de 10 a 20nm de diámetro y de longitud de 100nm. Soportada por carbón. Así se analizan para evitar las cargas acumuladas durante la irradiación y así evitar el calentamiento.

El experimento descrito se basa en la estimación de la medida del daño por radiación en materiales inorgánicos como función de la dosis número de electrones por nm², la cual se puede variar con cambios en el tiempo de irradiación así como la razón de la dosis (corriente del Haz) y también del área irradiada. Normalmente este dato es característico de la curva de calibración del MET (microscopio electrónico de transmisión).

Las dosis del experimento son finalmente tomadas como Amperes por cm² (note que un Ampere /cm² es 62422 electrones /nm²×s) es decir, la densidad de corriente. Variables adicionales importantes en la medida de los daños sobre la muestra son consideradas y estas son la variación del voltaje de operación de los microscopios (200, 120 y 80 kV) y el efecto del enfriamiento de la muestra con nitrógeno líquido utilizado en el soporte de la muestra.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES DE LA COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DEL ESMALTE DENTAL HUMANO Y SU RELACIÓN CON LA HIDROXIAPATITA COMO COMPONENTE PRINCIPAL

I.1 ESMALTE DENTAL

El esmalte dental está formado principalmente por una estructura de forma prismática caracterizada por tener un alto contenido de hidroxiapatita.

Es importante notar que el esmalte tiene una estructura porosa que permite la difusión de diversas sustancias a través de su estructura, de hecho la composición de la matriz de la hidroxiapatita no es uniforme en su totalidad.

Debido al contenido de minerales y a la disposición cristalina el esmalte es el tejido calcificado más duro del cuerpo humano y tiene como función específica la de formar una cubierta dura y resistente de los dientes, haciéndolos adecuados para la masticación. El esmalte cubre la corona anatómica del diente (figura 1), alcanzando una de las cimas de los molares y los premolares un máximo de 2 a 2.5 mm de espesor aproximadamente y un mínimo espesor a nivel del cuello del diente. También actúa en cierta forma como una membrana semipermeable, lo cual permite el paso completo o parcial de ciertas moléculas que se encuentran en la saliva y permiten la irrigación del diente¹¹.

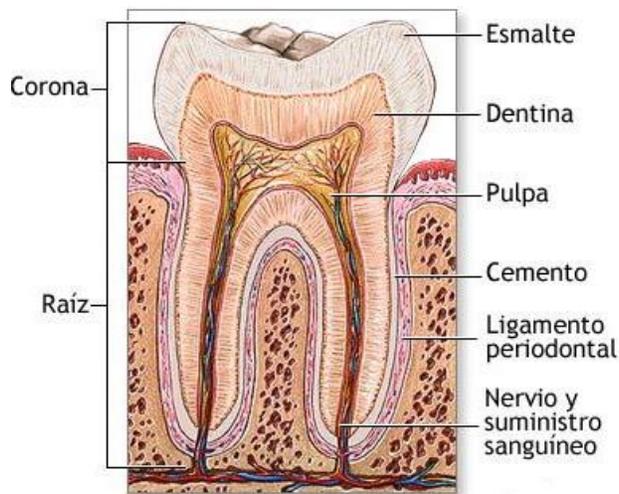


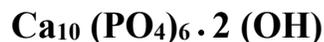
Figura I.1 Esquema del diente humano indicando sus componentes principales.

I.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ESMALTE

El esmalte dental es la zona más altamente mineralizada del cuerpo humano; está compuesto principalmente de material inorgánico 96% y solo 4% de sustancia orgánica y agua. El principal componente inorgánico es la hidroxiapatita, el material orgánico consiste principalmente de proteínas conocidas con el nombre de amelogeninas y enamelinas.

Cuando se refiere uno al esmalte dental mineral en realidad se está refiriendo a la hidroxiapatita, la cual pertenece a la familia de los fosfatos de calcio. La hidroxiapatita es muy importante para la ciencia de los materiales ya que es el componente principal de los dientes, huesos, cartílagos y cementos. Por dichas consideraciones la estructura y propiedades de la hidroxiapatita son de importancia como para ser descritas con detalle.

Los elementos que la constituyen son Calcio, Fósforo, Oxígeno e Hidrógeno, relacionados y proporcionados por medio de la siguiente fórmula:



Esta composición forma la unidad estructural cristalina que pertenece al sistema hexagonal con simetría descrita por el Grupo Espacial $P6_3/m$

(P: Primitiva como celda unidad, 6: presenta simetría hexagonal, 3: 3 ejes de rotación terciario y un plano espejo (m): si presenta reflexiones). La hidroxiapatita puede presentarse como celda unitaria hexagonal o como sistema monoclinico; la diferencia entre los sistemas hexagonal y monoclinico es la ausencia de desorden estadístico en los sitios OH.

I.3 FUNDAMENTOS DE CRISTALOGRAFÍA

El estudio de las propiedades físicas del estado sólido, considerado como una rama de la física atómica, comienza en los primeros años del siglo pasado. La física del estado sólido presta gran atención al estudio de los cristales, átomos y electrones en los mismos. Desde 1910, después del descubrimiento de la difracción de los rayos X, y predicciones de las propiedades cristalinas, los físicos han penetrado más profundamente en los modelos atómicos de los cristales.

La aplicación del fenómeno de difracción en cristales ha sido la herramienta más importante para explicar la estructura cristalina de la materia. La clasificación de los grupos espaciales y el desarrollo de la teoría de la difracción le han dado cuerpo a lo que conocemos como cristalografía.

La cristalografía estudia el arreglo geométrico de los átomos en los materiales cristalinos. Cuando un cristal crece en un medio homogéneo, la forma permanece inalterada durante el crecimiento como si fueran añadiendo continuamente bloques elementales idénticos. Dichos bloques elementales son átomos o grupos de átomos: los cristales son una disposición periódica de átomos en tres dimensiones. El mosaico tiene la propiedad de ser periódico; es decir, consiste de un motivo fundamental que se repite periódicamente.

La red no es más que una colección regular de puntos en el espacio que, al igual que en el mosaico, es periódica, y se genera por las traslaciones de lo que se conoce como **celda unitaria**. La elección de una celda unitaria es arbitraria para algunas redes. La celda unitaria puede contener un punto en su interior, en tal caso se denomina centrada. Si su interior se encuentra vacío, se trata de una celda primitiva.

Un cristal real consiste de un arreglo tridimensional periódico de átomos que, como los mosaicos, pueden describirse con una red tridimensional más una decoración o unidad estructural. La decoración en este caso consiste de un grupo de átomos o de un único átomo. El cristal, por lo tanto se forma de la siguiente manera:

$$\text{CRISTAL} = \text{RED TRIDIMENSIONAL} + \text{UNIDAD ESTRUCTURAL} \\ (\text{ATOMO, MOLÉCULA, ETC.})$$

I.4 REDES DE BRAVAIS

Los átomos de los diferentes materiales sólidos y cristalinos se distribuyen en el espacio con una geometría específica. A la unidad mínima de orientación se le llama celda unitaria. Un material sólido cristalino se caracteriza por tener:

- simetría traslacional; esto es la repetición de la celda unitaria a lo largo de un eje longitudinal hasta el infinito y,
- simetría rotacional, que es repetición de la celda unitaria al girar sobre un mismo eje.

Es la terminología más común para designar los distintos tipos de red que se pueden encontrar.

Existen 14 formas en el espacio R^3 en que se pueden acomodar los puntos en las redes cristalinas, de tal modo que todos los puntos de dichas redes tengan exactamente el mismo medio circundante. Estas redes reticulares reciben el nombre de **Red de Bravais**.

Una red de Bravais es necesariamente periódica y describe todas las formas geométricas que un cristal puede presentar. La figura 2 muestra éstas en el caso bidimensional. En el caso tridimensional se describe en la Tabla I y sus respectivas celdas unitarias se muestran en la figura 3.

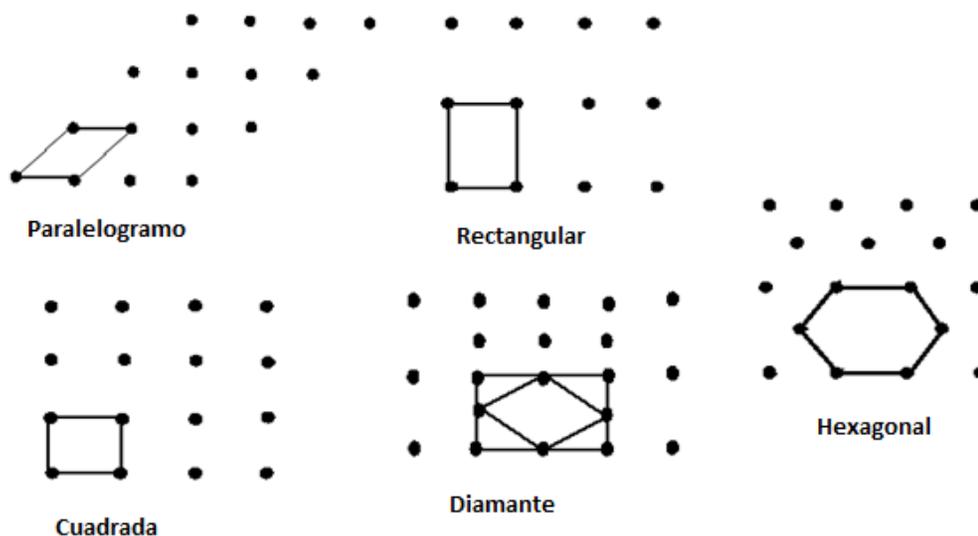


Figura I.2 Las 5 redes de Bravais en el plano.

Tabla I. Descripción de los parámetros de las redes de Bravais en sus tres dimensiones.

SISTEMA CRISTALINO	RED DE BRAVAIS	PARAMETROS	SIMBOLO
Cúbico	Simple		P
	Centrado en el cuerpo	$a = b = c$	I
	Centrado en las caras	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	F
Tetragonal	Simple	$a = b \neq c$	P
	Centrado en el cuerpo	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	I
Hexagonal	Simple	$a = b \neq c$	P
		$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	
Ortorrómbico	Simple		P
	Centrado en el cuerpo	$a \neq b \neq c$	I
	Centrado en las caras	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	F
	Centrado en las bases		C
Trigonal	Simple	$a = b = c$	P
		$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	
romboédrica	Simple	$a = b = c$	
		$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Monoclínico	Simple	$a \neq b \neq c$	P
	Centrado en las bases	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	C
Triclínico	Simple	$a \neq b \neq c$	P
		$\alpha = \beta \neq \gamma$	

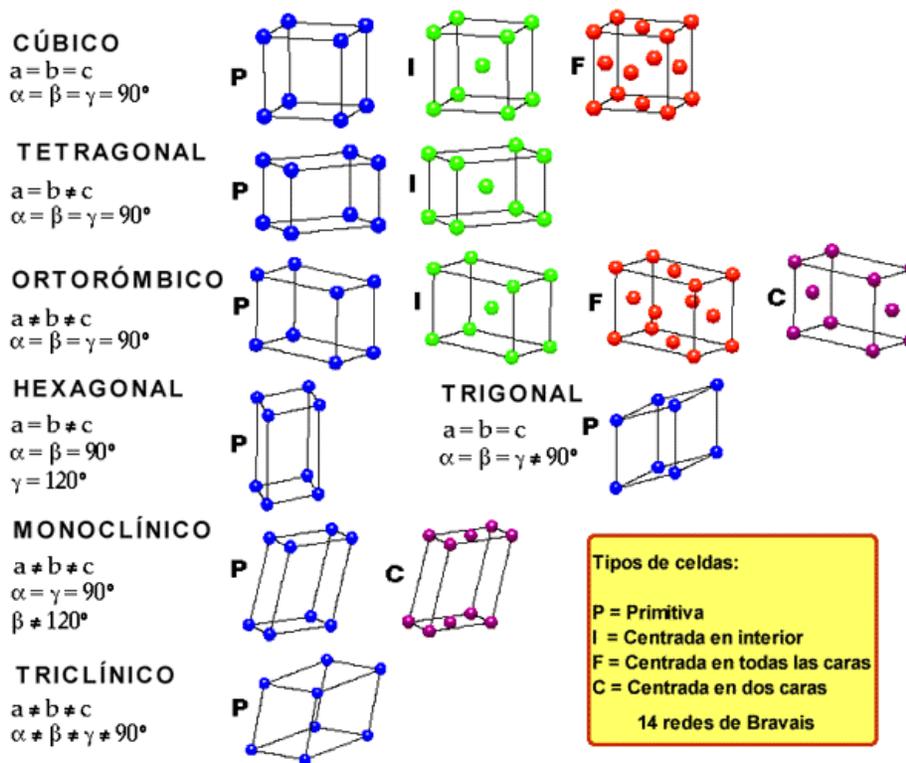


Figura I.3 Celdas unitarias convencionales de las 14 redes espaciales de Bravais.

Las letras mayúsculas se refieren al tipo de celdas: P primitiva; C celda con un punto reticular en el centro de dos caras paralelas; F celda con un punto reticular en el centro de cada cara; I celda con un punto reticular en su centro; R celda primitiva romboédrica.

Estas redes se subdividen, a su vez, de la siguiente forma:

- 1) cuando se coloca un átomo de un material (base) a cada punto de intersección (nudo) a la red cristalina se origina una celda simple primitiva.
- 2) cuando se asocia un átomo en el centro de dos caras paralelas se conoce como celda de cara centrada.
- 3) Si se asocia un átomo en el centro geométrico de la red se llama celda de cuerpo centrado.
- 4) “A cara centrada” se le conoce, si hay un átomo en cada cara de la celda unitaria.

Entonces se concluye que “un cristal puede presentarse como la mínima geometría espacial de un material sólido, constituido por una red, más una base, que además cuenta con orientación traslacional y rotacional.”

I.5 ÍNDICES DE MILLER

Para poder identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos se les asigna un juego de tres números que reciben el nombre de índices de Miller. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (h k l).

- a) Los índices de dirección son números enteros dados por el recíproco mínimo de la intersección de la celda con los ejes de referencia elegido. Estos índices son representados como [u, v, w]. En la Figura I.4 Se representa un ejemplo para una celda unitaria cúbica simple con sus índices de Miller.

- b) Los índices de plano atómico se denota por (h k l) referidos también a un sistema de coordenadas. Estos son números enteros que provienen del recíproco del segmento cortado por el plano.

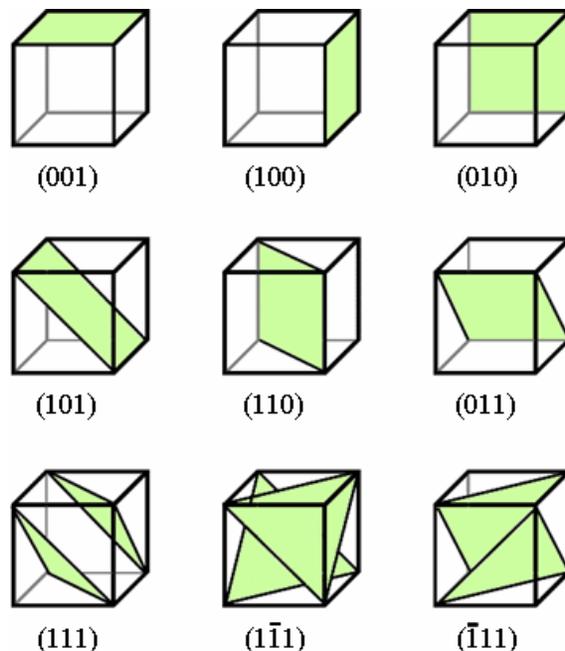


Figura I.4 Celda unitaria cúbica mostrando los índices de Miller en sus direcciones principales.

I.6 ESTRUCTURASIMÉTRICA DEL CRISTAL DE LA HIDROXIAPATITA

La hidroxiapatita es un cristal perteneciente al grupo de las apatitas, componente principal tanto en el tejido óseo como del órgano dental. La definición de la estructura del cristal de hidroxiapatita se puede establecer por medio de la definición 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” y tres equivalentes a lo largo del eje “a”, con ángulo de 120° entre ellos.⁵

Las dimensiones de la celda unitaria son $a = b = 9.432 \text{ \AA}$ y $c = 6.881 \text{ \AA}$, con ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$.^[4]

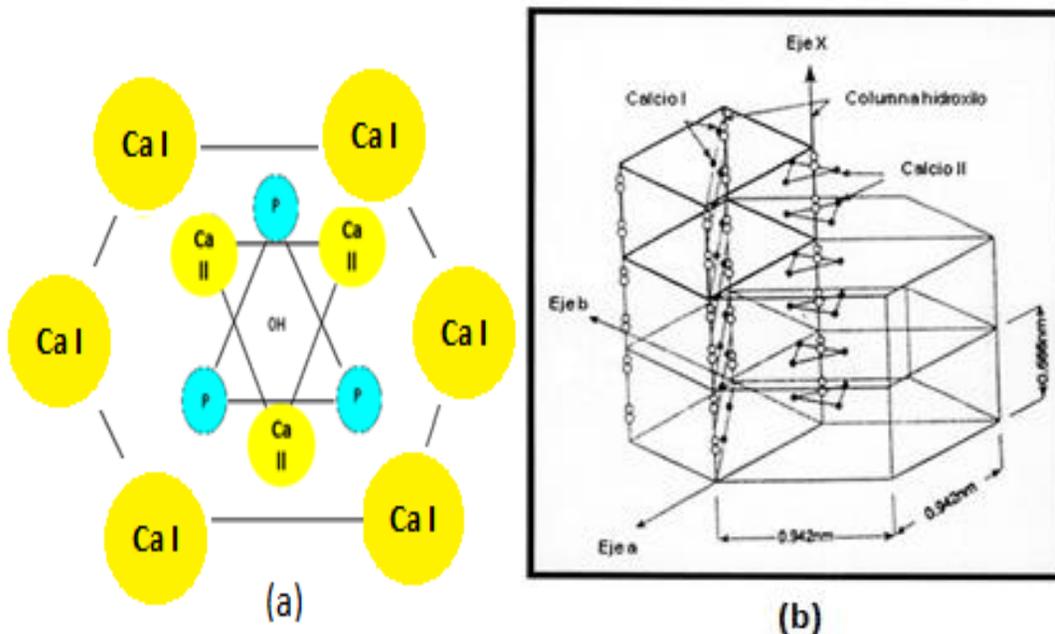


Figura I.5(a) Estructura cristalina de la celda unitaria del cristal de hidroxiapatita
Composición química: $Ca_4(I)Ca_6(II)(PO_4)_6(OH)_2$, (b) con sus respectivas dimensiones
 $a = b = 0.942nm$; $c = 0.688nm$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ Esquema reportado por Colin, R.

La celda unitaria contiene 10 Ca, 6 PO_4 y dos grupos OH^- ; los átomos de calcio son descritos como Ca(I) y Ca(II) de acuerdo a la disposición de los átomos que lo rodean (Figura I.5): 4 Ca(I) ocupan las posiciones en los niveles $z = 0$ y $z = \frac{1}{2}$; 6 Ca(II) ocupan los niveles $z = \frac{1}{4}$ y $z = \frac{3}{4}$ en grupos de tres, formando triángulos centrados en el eje de rotación $x = y = 0$ girados 60° alrededor del eje c, uno respecto al otro. La figura 6, muestra la estructura de los triángulos de calcio y los iones de OH^- pasando a través de su centro.

El grupo OH^- tiene una dirección paralela al eje c . El O en el enlace O-H está localizado a una distancia de 0.3 \AA hacia arriba o abajo del triángulo que 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 \AA [3].

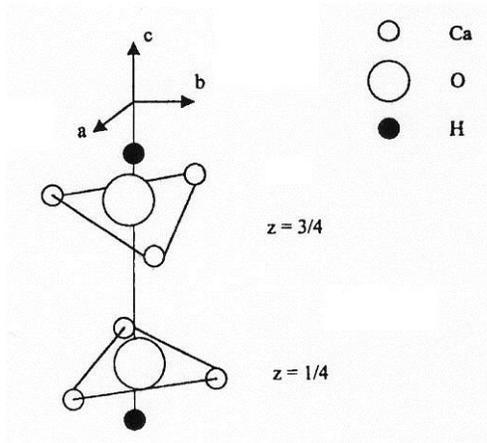


Figura I.6 Disposición de los triángulos que forman los átomos de calcio sobre el eje c y las dos posibles posiciones de ion OH^- .

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 7 muestra una disposición completa de los átomos de calcio y los iones OH^- en el cristal de hidroxiapatita. [4]

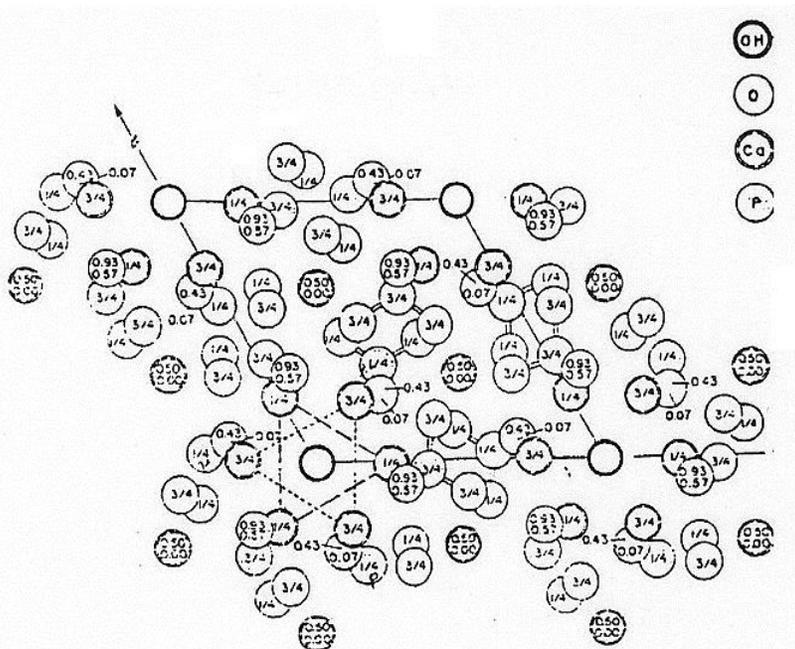


Figura I.7 Estructura de la hidroxiapatita proyectada en el plano x,y ; arreglo de los átomos de Ca, P, O en la celda unitaria.

En la tabla II se muestra la manera en que se disponen las capas de la celda unitaria de la hidroxiapatita a lo largo del eje z. La dimensión de c es de 6.881 Å, a lo largo del eje z.

Las posiciones han sido representadas en fracciones de 0 a 1, siendo 1 igual a la dimensión de c.

TABLA II

ÁTOMOS	EJE C
Ca	1.0
O, H	0.93
Ca, O, P	0.93
O	$\frac{3}{4}$
O	0.7
H, O	0.57
Ca	$\frac{1}{2}$
H, O	0.43
O	0.3
Ca, O, P	$\frac{1}{4}$
O	0.20
H, O	0.07
a	0.00

La fórmula química del cristal de hidroxiapatita es:



La parte de la estructura de la hidroxiapatita que tiene gran interés para el esmalte desde el punto de vista de las posiciones que puedan ocupar los elementos de impurezas es la región alrededor de los sitios del radical OH^{-1} , especialmente la que forma los iones $(\text{Ca})^{2+}$ y $(\text{PO}_4)^{-3}$; éstos se logran observar en la dirección $[001]$, ver Figura 8.

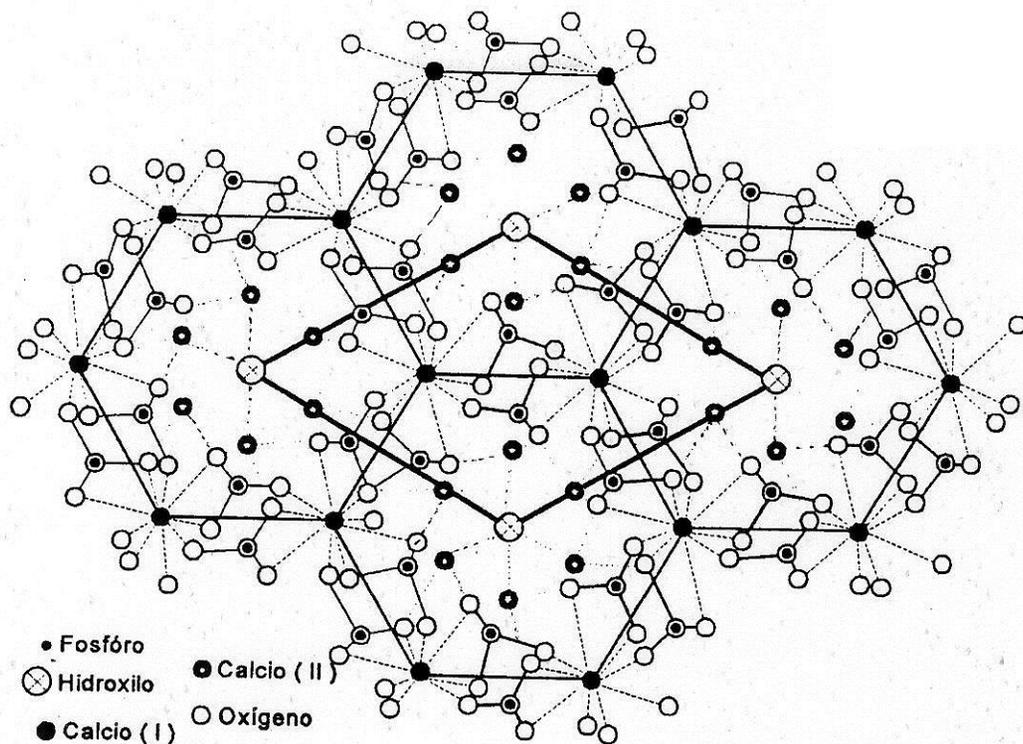


Figura 1.8 Estructura atómica de la hidroxiapatita sintética cuando se observa a lo largo de la dirección $[001]$. En esta presentación los hidroxilos ocupan los centros de los hexágonos formados por los átomos de calcio.

En la dirección $[001]$, la dirección hexagonal, las posiciones de los átomos de Calcio, Fósforo, Oxígeno e Hidrógeno son presentadas en la Figura I.8

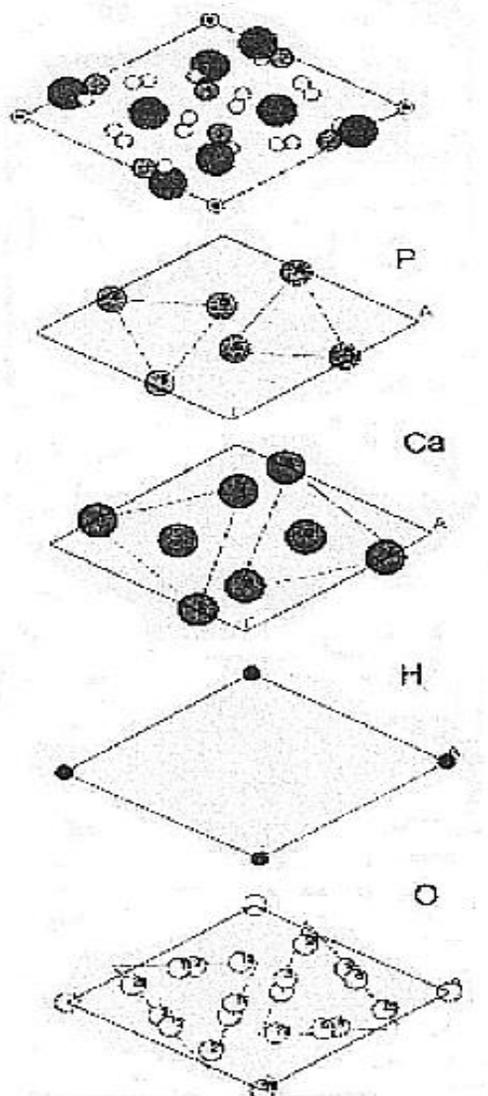


Figura I.9 Celda unitaria simulada de la hidroxiapatita en la dirección $[001]$. Además se muestra por separado la posición de cada átomo en la celda unitaria.

CAPÍTULO II

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica es una herramienta fundamental para la investigación, principalmente en el área de micro estructura de los materiales. Es importante, la preparación de las muestras y la optimización adecuada del microscopio, además de interpretar las imágenes obtenidas. En esta sección se describirá brevemente el diseño del microscopio electrónico y los parámetros teóricos que se utilizarán en la descripción de las imágenes, y patrones de difracción que se obtienen durante el análisis de una muestra. Se pondrá mayor énfasis a la teoría de la difracción.

II.1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (MET)

Los procesos físicos en los que opera el microscopio electrónico y sus componentes son los mismos que el de un microscopio óptico: ambos tienen lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. Su principal diferencia estriba en el sistema de iluminación: el primero usa electrones y el óptico luz visible. Tal condición determina el tipo de lente, para el microscopio óptico son de vidrio mientras que para el microscopio electrónico son electromagnéticas. En la figura II.1 se presentan esquemáticamente tanto los componentes del microscopio óptico como los del electrónico.

Cuando un haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales, las que nos permitirán hacer la caracterización estructural y química. Entre estas señales que se encuentran.

- Electrones retrodispersados y secundarios, éstos nos darán información sobre la superficie de la muestra, teniendo así una imagen topográfica.
- Electrones absorbidos, nos darán información sobre la conductividad de la muestra.
- Electrones Auger y rayos X característicos los cuales dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer por lo tanto, un análisis químico de ella¹².

- Electrones transmitidos y difractados, éstos atraviesan la muestra y son usados por la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión (MET).

El microscopio electrónico de transmisión es el único instrumento donde se pueden obtener patrones de difracción, imágenes y espectros de dispersión de rayos X (EDX), sin cambiar de fuente de radiación.

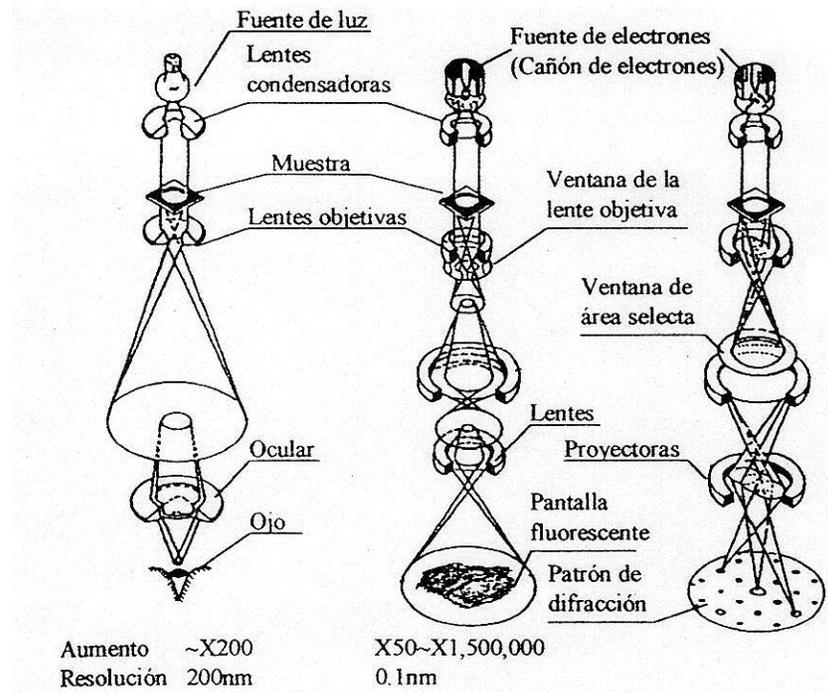


Figura. II.1. Esquematización de los componentes del microscopio óptico y electrónico. El microscopio electrónico se muestra en el modo de operación “imagen” y “patrón de difracción”.

II.2 DISEÑO DEL MET

El microscopio electrónico de transmisión (MET) está conformado fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lentes objetivas y lentes proyectoras. El MET consiste de una columna cilíndrica que está a un vacío de al menos 10^{-7} Torr (Torr=1mm de Hg) para evitar el frenado de los electrones, así como para darle mayor tiempo de vida al filamento. En la parte superior del cilindro se encuentra el cañón electrónico, la única lente electrostática.

Tal diseño hace posible la producción de haz electrónico (ver figura II.2): los electrones emitidos termiónicamente son producidos por el filamento que sirve como uno de los electrodos (cátodo) de la lente, el otro electrodo (llamado selector, ánodo) es un capuchón metálico con una abertura central; tal arreglo, elevado a un potencial 100 veces más negativo que el filamento, se producirá el efecto de enfoque y ayudará a la homogeneidad del flujo emitido.

La figura II.3 muestra un esquema sobre la acción de las lentes condensadoras. La apertura A_1 impide el exceso de electrones en la columna y la primera lente C_1 controla el tamaño del haz (spot size). La apertura A_2 es la que determina el cono de electrones que formará el haz definitivo y la lente C_2 sirve para enfocar el haz obtenido de la apertura A_2 a la lente objetiva, la cual será empleada para obtener un haz enfocado en un punto de la muestra. El enfoque y la amplificación se realizan al variar la corriente de las bobinas constituyentes de las lentes electromagnéticas.¹³

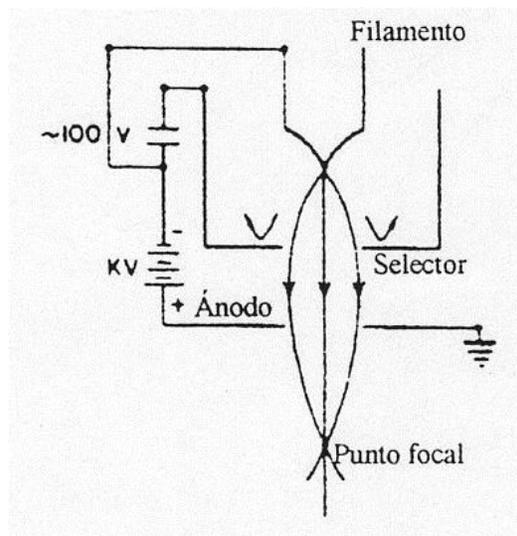
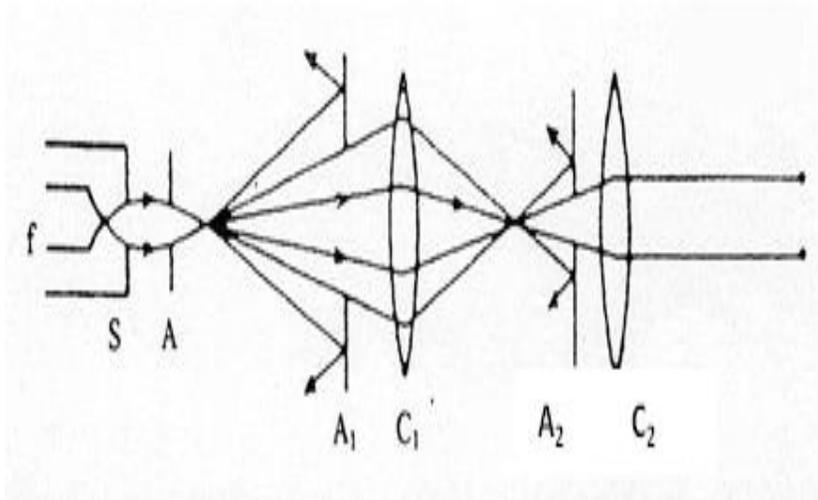


Figura II.2. Esquema del cañón electrónico.



f = filamento s = selector A= ánodo A₁= apertura 1 C₁= lente condensadora
 1 A₂= apertura 2 C₂= lente condensadora 2

Figura II.3. Esquema del sistema de lentes condensadoras acoplado al cañón electrónico

II.3 FORMACIÓN DE IMÁGENES EN EL MET

El microscopio de transmisión se puede operar de tal manera que produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada. En la figura II.4 se muestra esquemáticamente la trayectoria seguida de los electrones en el MET para formar la imagen y el patrón de difracción respectivamente. Los fenómenos esenciales que permiten realizar tal imagen y patrón se producen en la lente objetiva¹⁴. Los haces transmitidos y difractados por separados forman en el plano focal de la lente el patrón de difracción. Más adelante se reunirán en el plano imagen de la lente para formar una imagen real.

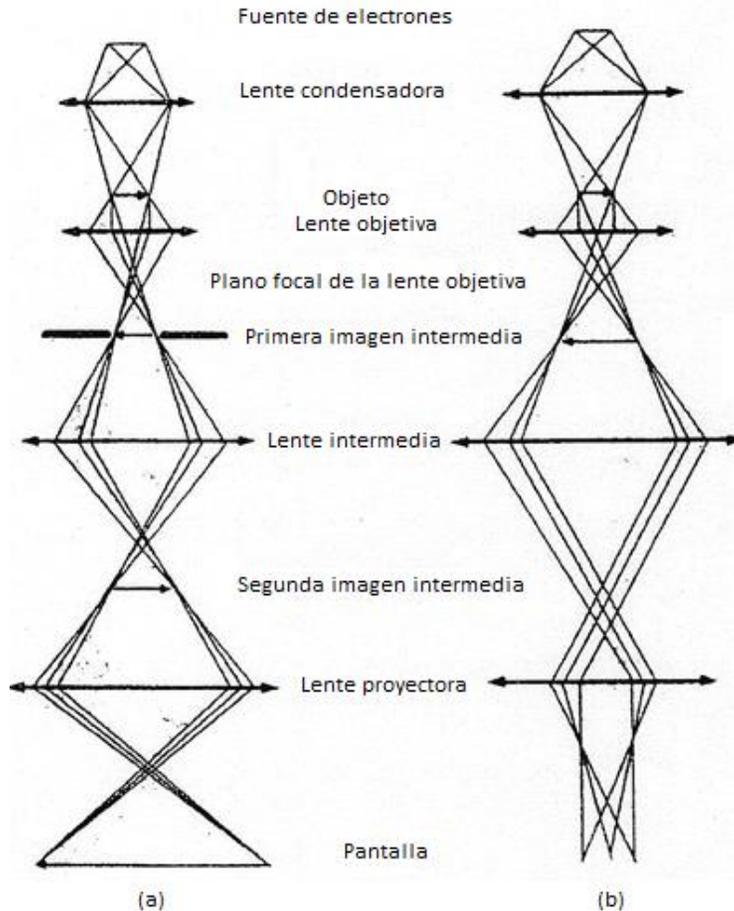


Figura II.4 Trayectoria de los electrones en el microscopio electrónico de transmisión: a) imagen, b) difracción.

Los haces que usa la lente objetiva (figura II.4) para formar la imagen de la muestra en el MET portan información sobre las características estructurales de ésta. La imagen se obtiene de la siguiente manera. Una vez que los electrones dejan la lente objetiva se enfocan en el plano-imagen, esto se logra colocando la apertura de lente objetiva (en el plano focal objetivo), así sólo se permite pasar un solo haz.

Si se deja pasar haz el transmitido se dice que se observa una imagen de *campo claro*; por otro lado, si se deja pasar uno de los haces difractados se formará una imagen de *campo oscuro*. En imagen de campo oscuro sólo la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrará brillante y el resto de la imagen será oscura.

La amplificación de la imagen real formada detrás del objetivo (primera imagen intermedia) se lleva a cabo por las lentes intermedias y proyectoras. Una pantalla fluorescente o placa fotográfica se coloca en el plano imagen de la lente proyectora de manera que si existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla. La pantalla tiene una substancia sensible a electrones (sulfuro de zinc) que al interactuar con los electrones emite luz visible¹⁵.

Si se enfoca en el plano focal de la lente objetiva, se observa un arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de *patrón de difracción*. El aspecto geométrico será característico de la muestra, por lo que su análisis nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica de éste. La apertura localizada en el plano imagen de la lente objetiva se conoce como *apertura de área selecta*, lo cual nos permitirá seleccionar con alta precisión al área de donde proviene el patrón de difracción.

II.4 DIFRACCIÓN ELECTRÓNICA

Tanto Von Laue como W.L. Bragg¹⁶ determinaron las condiciones necesarias para la difracción aunque por enfoques distintos. Estas condiciones planteadas sólo dan las direcciones de los haces, no las intensidades. W.L. Bragg consideró al cristal como formado por planos de átomos espaciados por una distancia d . En la figura II.5 se muestra tal situación. El haz primario (de longitud de onda λ) incide con un ángulo θ sobre estos planos. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia entre las trayectorias recorridas por 2 rayos reflejados en los planos de la red es un múltiplo entero de la longitud de onda. En la figura, esta diferencia es de $2x$, y la relación que guarda x con respecto a d es $\text{sen}\theta = x/d$. Esto implica que $2x = n\lambda$, por lo que la ecuación de Bragg es: **$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$**

El entero n 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: da información sobre su red de Bravais pero no sobre su decoración atómica. Para tomar en cuenta la decoración atómica de la red es necesario un análisis más profundo que relacione ésta con las intensidades observadas.

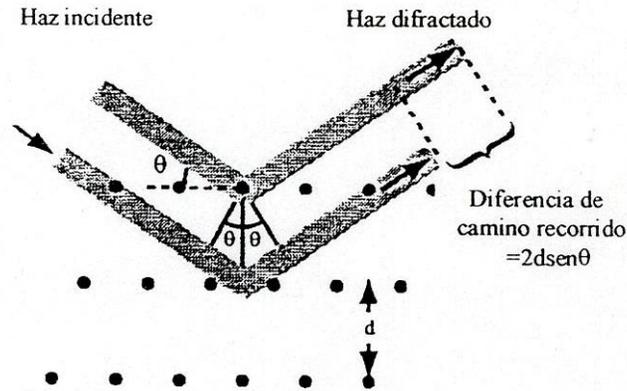


Figura II.5. Arreglo geométrico para obtener la ecuación de la ley de Bragg.

II.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución es una manera de obtener una imagen mediante el microscopio electrónico de transmisión (MET) que permite la formación de imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica. Debido a su alta resolución es una valiosa herramienta ampliamente utilizada para el estudio de nanoestructuras de materiales cristalinos (como los semiconductores y los metales). En la actualidad, con el uso correcto de observación esférica, se alcanza una resolución de 0.7 \AA (0.07 nm).

A través del desarrollo de nuevos correctores, además de la aberración esférica y la aberración cromática, a veces se puede obtener hasta una resolución de $0,5 \text{ \AA}$ ($0,05 \text{ nm}$). A estas escalas pequeñas se pueden obtener imágenes, de átomos individuales y defectos cristalinos. Puesto que todas las estructuras cristalinas son tridimensionales, se puede necesitar combinar varias vistas del cristal, tomadas desde ángulos diferentes, en un mapa 3D.

Esta técnica se llama cristalografía de electrones. Una de las dificultades del HRTEM (Microscopio Electrónico de Alta Resolución) es que la formación de la imagen depende de contraste de fase y no generada por las diferencias de amplitud. No es siempre fácil interpretar como la imagen ha sido influida por las fuertes aberraciones de las lentes. Una aberración mayor es causada por el enfoque y el astigmatismo, que a menudo puede ser estimada a partir de la transformada de Fourier de la imagen HRTEM.

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS DE LA DEGRADACION POR COLISIÓN DE ELECTRONES

III.1 DAÑOS POR COLISIÓN DE ELECTRONES EN LA HIDROXIAPATITA

Por el gran interés bio-tecnológico de la hidroxiapatita, mucho esfuerzo ha sido dedicado por muchos años al estudio de su estructura. Estudios anteriores 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 acelerados de 300 a 400 kV.

Como ya se mencionó, 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 kV inducen diversos tipos de daños, que producen la modificación de la estructura de la hidroxiapatita e inducen a la formación de cristales de CaO . 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 kV 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 kV¹⁷.

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 la cual es la mínima energía requerida para remover una componente de la estructura correspondiente deberá ser identificada como la energía de ligadura, o aproximadamente la 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.

III.2 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 profundidad del pozo de potencial donde el ion está originalmente atrapado. Esta profundidad eventualmente incrementada por la energía de enlace covalente, es tomada en cuenta como la energía de amarre la cual se puede tomar como energía de desplazamiento e introducirla 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, donde 4 iones son de $(Ca^{2+})_I$, 6 iones son de $(Ca^{2+})_{II}$, 6 iones son de (PO_4^{3-}) y dos iones son de $(OH^-)_2$. Las coordenadas x, y, z , expresadas con respecto a los parámetros de la celda unitaria $a_1 = a_2 = a_3 = 0.9432 \text{ nm}$, $c = 0.6881 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ ¹⁸, 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 (001).

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 U_i 's.

De aquí que la sumatoria de la ecuación (3.1) implica 13121 términos, los cuales son suficientes para asegurar la estabilidad numérica de la serie (3.1), la cual más 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.

Para los valores particulares de los ángulos α, β y γ , 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 está 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 de la cadena de hidroxiapatita en su eje z.

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

III.3 APROXIMACIÓN MCKINLEY-FESHBACH

Una expresión propuesta por Mott¹⁷ para la sección transversal σ 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 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 extendida de la fórmula de Mott, es decir la aproximación de Mckinley- Feshbach (MKF),

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

dónde:

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

$$\text{con } T_m = \frac{2E(E + 2m_0c^2)}{Mc^2} \quad (3.5)$$

es la energía máxima de transferencia del electrón.

donde m_0c^2 es la energía en reposo del electrón y es aproximadamente igual a 0.514 eV,

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

$$\beta = \left[1 - \left(\frac{1 + E}{m_0c^2} \right)^{-2} \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

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

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

III.4 DAÑOS POR IRRADIACIÓN DE ELECTRONES EN EL INTERVALO 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 (MET) es complejo, especialmente cuando la muestra está compuesta de átomos de muchos elementos. El haz de electrones con energía cinética $E > 10\text{kV}$ 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 debidos a las interacciones de núcleos con electrones rápidos; (2) desplazamientos atómicos debidos a 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 intervalo de 0.1 a 2 MeV¹⁹. Los efectos por calentamiento no han sido extensamente estudiados, sin embargo, se espera una reducción con el incremento del voltaje²⁰.

Debido a los daños por radiación, los patrones de difracción de electrones registrados en diferentes tiempos durante la observación, muestran que después de un cierto tiempo bajo un haz de electrones con suficiente energía permite que los átomos de la muestra produzcan algunas reflexiones brillantes mientras que otras son ensanchadas y difusas, 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.

$$T_m = \frac{2E(E + 2m_0c^2)}{Mc^2}$$

En el intervalo de 0.1 a 2.0 MeV para E , T_m toma valores de pocos electrón-volts hasta casi 1 kV, 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

$$\sigma(E) = \int_0^{T_m} P_d(T) \sigma(T, E) dT \quad (3.8)$$

donde la $\sigma(T, E)$ es la sección transversal para la energía transferida T desde un electrón de energía E y $P_d(T)$ probabilidad para producir el desplazamiento debido a la energía T . Para electrones rápidos tenemos que²¹:

$$\sigma(T, E) = \left(\frac{4\pi a_0^2 U_R^2}{(mc^2)^2} \right) \left(\frac{Z^2(1-\beta^2)}{\beta^4} \right) \times \frac{T_m}{T^2} \left[1 - \beta \frac{T}{T_m} + \alpha \beta \pi \sqrt{\frac{T}{T_m}} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \right] \quad (3.9)$$

aquí a_0 es el radio de Bohr, U_R la energía de Rydberg, Z el número atómico,

$$\alpha = \frac{Z}{137} \text{ y } \beta = \frac{v}{c}.$$

El peso de la función $P_d(T)$ es considerada por razonamiento físico como:

- (a) $P_d(T) = 0$ si $T < T_{mim}$ ya que no ocurre desplazamiento antes de cierto T_{mim} ;
- (b) $P_d(T) = 1$ si $T_{mim} < T < T_{max}$ 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 $T_{mim} = T_d$ y $T_{max} = 2.5T_d$ se obtienen las expresiones de:

$$\sigma_{dc}(U_p) = A(D_1 + QD_2) \quad (3.10)$$

donde:

$$A = \left(\frac{4\pi a_0^2 U_R^2}{(mc^2)^2} \right) \left(\frac{Z^2(1-\beta^2)}{\beta^4} \right) \quad (3.11)$$

$$D_1 = 0.6\Omega_m - 0.91629(\beta^2 + \alpha\beta\pi) + 0.73508\alpha\beta\pi\sqrt{\Omega_m} \quad (3.12)$$

$$D_2 = T_m \text{Ln} \frac{\Omega_m}{2.5} - (\beta^2 + \alpha\beta\pi) T_m \left(1 - \frac{2.5}{\Omega_m} \right) \quad (3.13)$$

$$\text{con } \Omega_m = \frac{T_m}{T_d} \quad (3.14)$$

Si los efectos de 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:

$$\sigma_d(E) = A(B_1 - B_2) \quad (3.15)$$

donde A está dada por (3.20)

$$B_1 = \Omega_m + 2\alpha\beta\pi\sqrt{\Omega_m} \quad (3.16)$$

$$B_2 = 1 + 2\alpha\beta\pi + (\beta^2 + \alpha\beta\pi)\text{Ln}(\Omega_m) \quad (3.17)$$

Senger (1991) hizo el análisis del proceso balístico producido por el haz de electrones con 300 y 400 kV. Reyes-Gasga y R. calcularon este proceso pero progresivamente de 0.1 a 2.0 MeV. La figura III.1 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 kV para ser desplazados, mientras que el P y Ca requieren más energía pero menos que 400 kV; 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 intervalo 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 intervalo de energía dado.

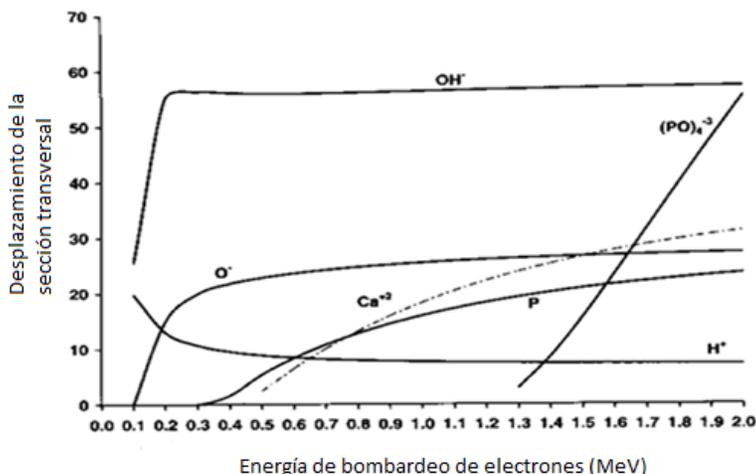


Figura III.1 muestra la sección transversal de desplazamiento para los cuatro elementos y los dos iones de la hidroxiapatita.

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 los cuales 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. 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 .

III. 5 EVIDENCIA EXPERIMENTAL

Los resultados aquí discutidos, representan el fundamento de los daños por radiación que permite considerar la reconstrucción de la hidroxiapatita después de haber sido dañada por electrones.

Los experimentos bajo consideración utilizaron valores de alta y baja densidad corrientes de electrones, de los cañones de los equipos del Microscopio Electrónico de Transmisión. (FEI CM200 y FEI CM20) ambos operados a voltajes de aceleración que van de 80 a 200 kV. Los daños en forma cualitativa fueron monitoreados por la brillantez de las imágenes y los patrones de difracción del área selecta. La evaluación de la forma cuantitativa del daño se asocia a la medida de la razón Ca/P desde los espectros de rayos-X (EDX) de la energía dispersada por el área de la muestra irradiada.

III.5.1 EFECTOS GENERALES

Para dosis altas, se observa que en la brillantez de la imagen de la muestra de hidroxiapatita cambia su morfología de una porosidad inicial a menos porosidad con evidencia de zona de fusión localizada. Estos cambios van acompañados por las transformaciones asociadas en los patrones de difracción que muestran un cambio de estructura hexagonal de la hidroxiapatita a estructura cúbica del CaO mostradas en la Figura III.2a y III.2b. Aunado a los cambios descritos, la relación Ca/P obtenida del EDX (espectro de difracción), se observa un cambio progresivo creciente indicando una pérdida de P, como función de la dosis de electrones radiados.

Las observaciones en la figura III.2a muestran que la relación Ca/P como función de la dosis para densidades de corriente que varían entre 0.2 A/cm^2 y 24 A/cm^2 sobre el campo de emisión del MET operando a 200 kV . Se puede ver que para la dosis de 100×10^6 electrones nm^{-2} , la razón de Ca/P aumenta fuertemente cuando el daño crece. Se reporta lo mismo con el MET de Emisión de campo que con el MET de LaB_6 con diferentes dosis, lo cual sugiere que la dosis no es determinante sobre el daño en forma crítica.

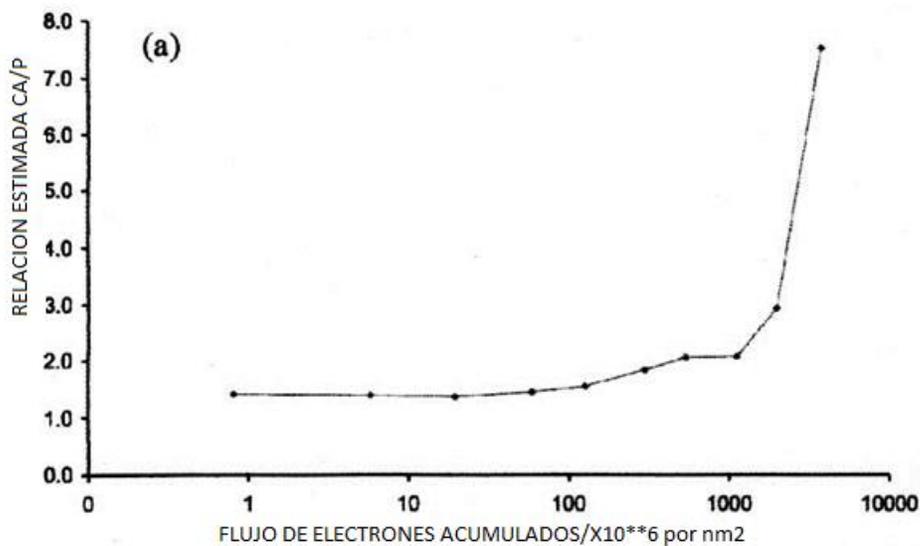


Figura III.2a Relación Ca/P como función de la dosis para densidades de corriente.

(b)

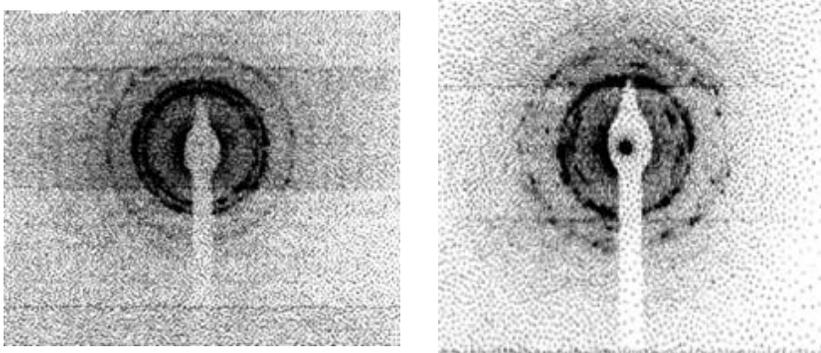


Figura III.2b. Patrones de difracción policristalino de la hidroxiapatita.

III.5.2 EFECTOS DEL VOLTAJE DE ACELERACION

Las medidas observadas en el MET LaB₆ como función del voltaje son consideradas en la Figura III.3 donde la densidad de corriente varía de manera que la dosis se incrementa. Aquí, dada una dosis, las densidades de corriente para diferentes voltajes fueron idénticas. La Figura III.3 muestra la comparación de la relación Ca/P como función de la dosis para tres diferentes voltajes de aceleración.

El daño de referencia como la medida de la relación Ca/P ocurre a baja dosis y decrece cuando se baja el voltaje. El incremento en el daño cuando el voltaje de aceleración se disminuye sugiere que el proceso dominante para el daño sea debido principalmente a la radiólisis debido al incremento de la sección transversal de ionización o de desplazamiento.

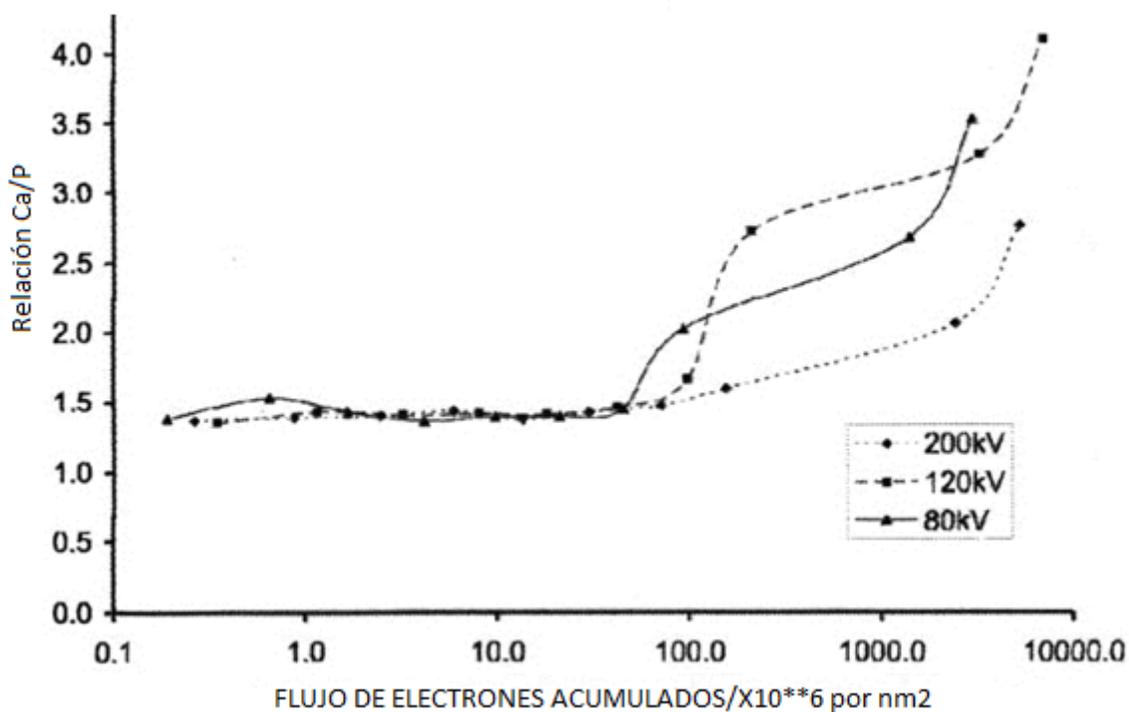


Figura III.3. Representación de la comparación de la relación Ca/P como función de la dosis para tres diferentes voltajes de aceleración 80, 120 y 200 kV.

III.5.3 EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

Valores muy altos de densidad de corriente variando entre 16 Acm^{-2} y 56 Acm^{-2} sugieren que hubo dependencia importante del consecuente daño de la dosis debido a la densidad de corriente, lo cual en el reporte fue investigado a voltajes por encima de 200 kV .

La Figura III.4 muestra la dependencia del daño como función de la densidad de corriente para un número de diferentes dosis entre 150×10^6 y 1000×10^6 electrones nm^{-2} . Para densidades de corrientes bajas ($< 80 \text{ Acm}^{-2}$), el daño decrece con el incremento de la densidad de corriente, alcanzando un mínimo y en algunos casos, manteniéndose alrededor de 1.6 constante o incrementándose a medida que crece la densidad de corriente.

El comportamiento es sorprendente ya que en la mayoría de los procesos son independientes de la densidad de corriente y puede ser correlacionado con un proceso de recuperación como función de la densidad de corriente. Es decir que la recuperación se activa arriba de valores particulares de la densidad de corriente.

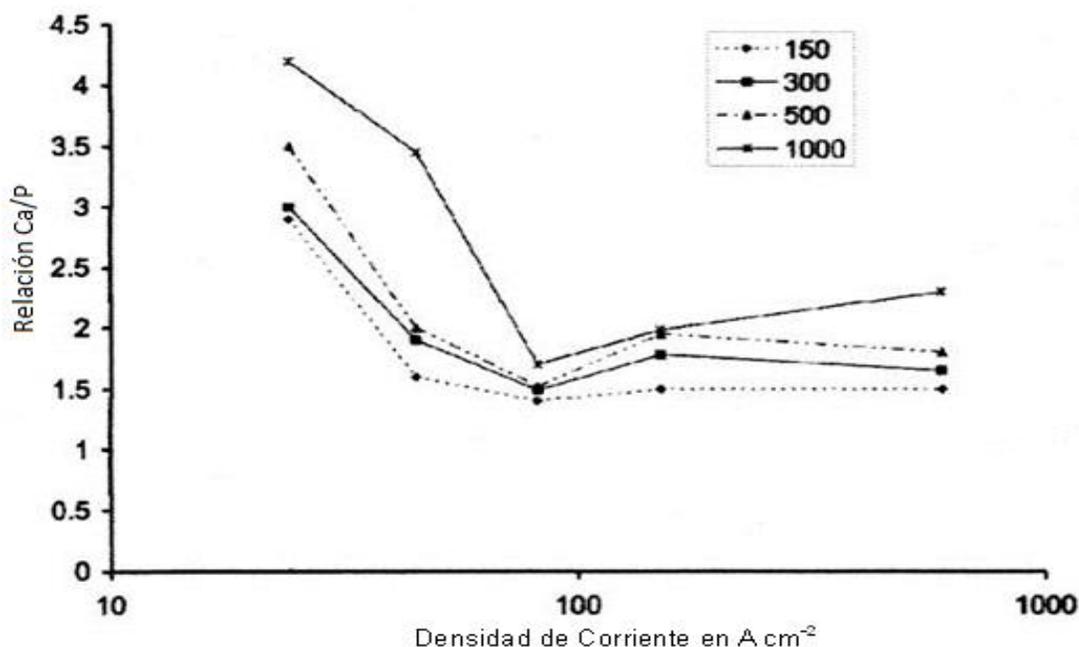


Figura III.4. Representa la dependencia del daño como función de la densidad de corriente para un número de diferentes dosis.

III.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Considerando el análisis anterior en el presente trabajo se utilizaron resultados observados en cintas sintéticas de hidroxiapatita o listones de varios cientos de micrómetros de grosor normalmente entre 150-200 μm , con diferentes niveles de porosidad los cuales fueron separados por Watanabe²², utilizando la técnica de colaje en cinta. Este es un método coloidal bien establecido para la producción de hojas de cerámica donde se usó fosfato dicálcico (CaHPO_4) y carbonato de calcio (CaCO_3) en forma inicial en polvo, a través de aditivos químicos adecuados y el tratamiento térmico uniformemente distribuidos; cintas de hidroxiapatita pura y estequiométrica, se presenta en la referencia.²³

Para las observaciones del MET, las cintas fueron seccionadas por los experimentos con una máquina de disco de corte diamante produciendo cortes de 0.3 \times 0.3 cm^2 y fueron pulidos por molienda a 10 μm de espesor con el Dimpler FISHIONE Mod. 200. Después fueron adelgazados en una doble GATAN Mod Mill Ion. 600 hasta que un pequeño agujero fue observado en el centro. Los Bordes alrededor del agujero eran los suficientemente delgados como para la observación en MET. Estas muestras fueron observadas con el microscopio JEOL 4000-EX, operado a 400kV (con densidad de corriente de 10 A/cm^2 con un aumento de 6×10^5), el cual tiene un sistema asociado de video. Por lo tanto, todos los cambios estructurales producidos por la interacción del haz de electrones de la muestra fueron grabados en el video procesador de imagen del sistema Z-II y todas las imágenes de alta resolución mostradas en este trabajo se tomaron negativos de películas.

Este microscopio electrónico tiene un coeficiente de esfericidad de 1.0mm y una divergencia de medio ángulo de 0.6 mrad. Una muestra de la etapa de doble inclinación se usa para orientar los cristales a lo largo de las direcciones cristalográficas necesarias. El software de Micrografía Digital (MD) de GATAN fue utilizado para el procesamiento de imágenes digitales, para el rápido análisis de la transformada de Fourier (FFT) y para medidas estadísticas.

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

IV.1 RESULTADOS

Tomando en cuenta la evidencia de la reconstrucción, las observaciones siguientes son necesarias para comprender el fenómeno de reconstrucción de la hidroxiapatita.

La Figura IV.1 muestra las imágenes del HRTEM orientadas en el eje [001] de la muestra de apatita cuando es observada a 400 kV con tiempos cada vez mayores de irradiación de electrones y diferentes ajustes de desenfoque. El tiempo entre cada imagen es de 1-2 min. Durante el tiempo de observación total, la dispersión del haz de electrones y la intensidad se mantiene constante, la muestra no se movió, y la ampliación de la observación fue siempre la misma. Entonces, la irradiación de haz de electrones sobre la muestra nunca cambia.

La secuencia que se muestra en la Figura IV.I, indica por lo tanto, los cambios estructurales in-situ producidos por el haz de electrones durante el tiempo de observación. Como se puede ver en una primera etapa, los “huecos” son creados, y después de más irradiación durante la observación, estos “huecos” se cierran gradualmente.

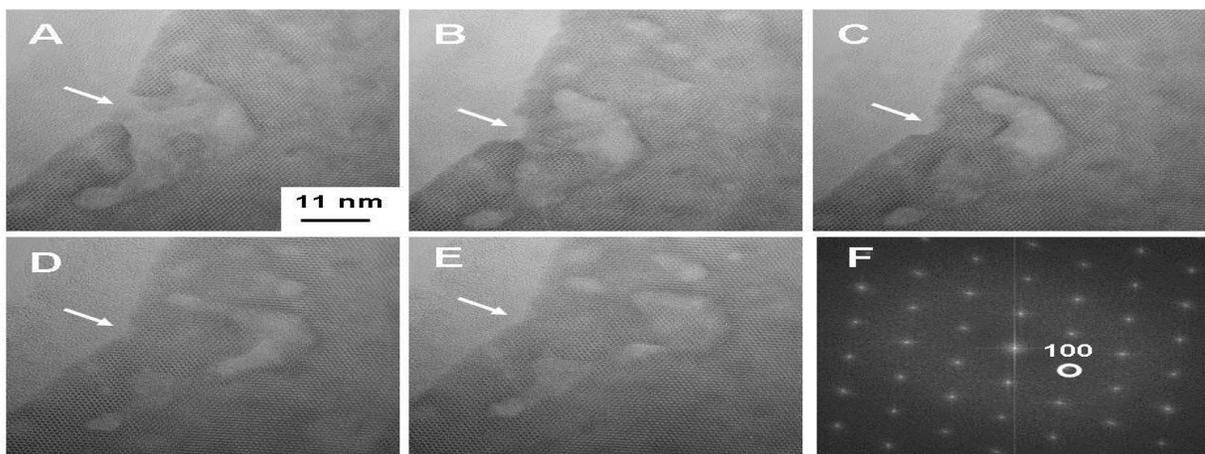


Figura IV.1 imágenes (A,B,C,D,E,F) Cambio in-situ estructural producido por un haz de electrones, observados en el microscopio Jeol 4000 EX. El tiempo de cada imagen es de 1-2 min

Muchos de los huecos de 30nm^2 en promedio se observan en la Figura IV.1, pero enfocaremos la atención sobre la forma aleatoria del “hueco” de unos 500nm^2 aproximadamente conectado a la superficie de la muestra. Este gran “hueco” presenta una “isla” adentro de 45nm^2 .

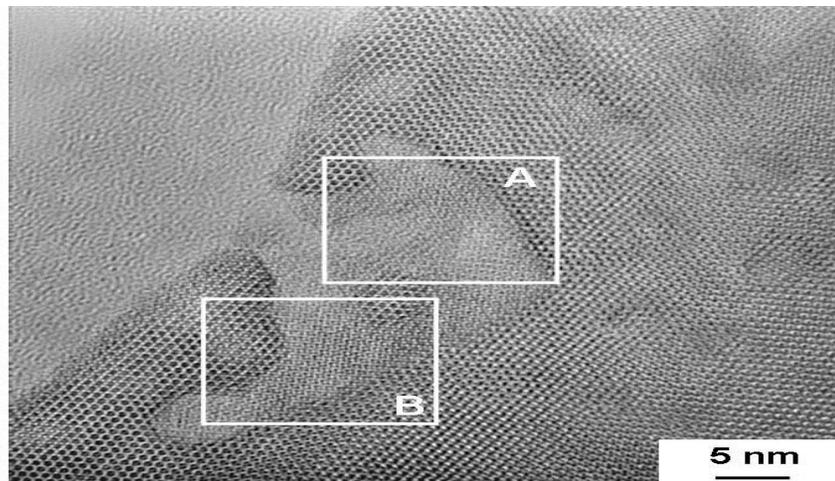


Figura IV.2. Ampliación de la figura V.1 imagen A el área de la burbuja es de aproximadamente 550nm^2 .

La *Figura IV.2* muestra una vista ampliada de la *Figura IV.1* y dos cuadros indican las áreas cuyo contraste ha sido mejorado y presentado en la *Figura IV.3*.

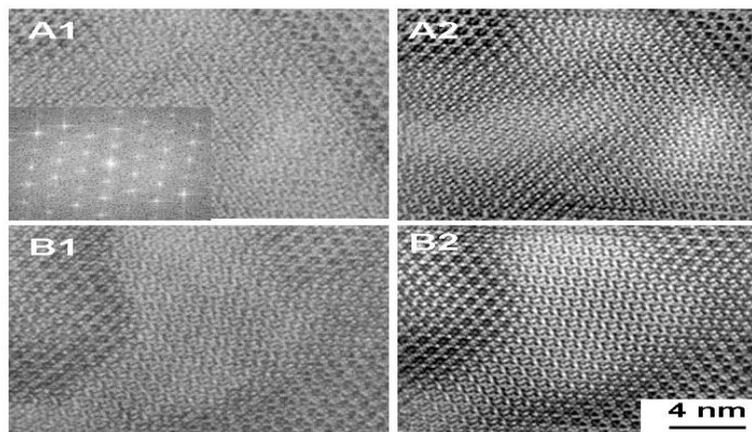


Figura IV. 3. Digitalización y procesamiento de imágenes de las áreas indicadas en la figura IV.2 A1 y A2 corresponden a la figura A de la Figura IV.2, B1 y B2 corresponden a la figura B de la Figura IV.2. El inserto muestra el FET de la burbuja en la dirección $[001]$

Como se muestra en la Figura IV.3, el gran “huevo” en el interior presenta un débil contraste estructural que indica que el “huevo” no se extiende en todo el espesor de la muestra, pero hay una capa de hidroxiapatita que lo cubre. La FFT obtenida del “huevo” se muestra en el recuadro de la Figura IV.3 y soporta esto.

Después de algunos minutos de observación (y de irradiación), el tamaño y las áreas más claras del “huevo” se reducen, como se indica en la Figura IV.4.

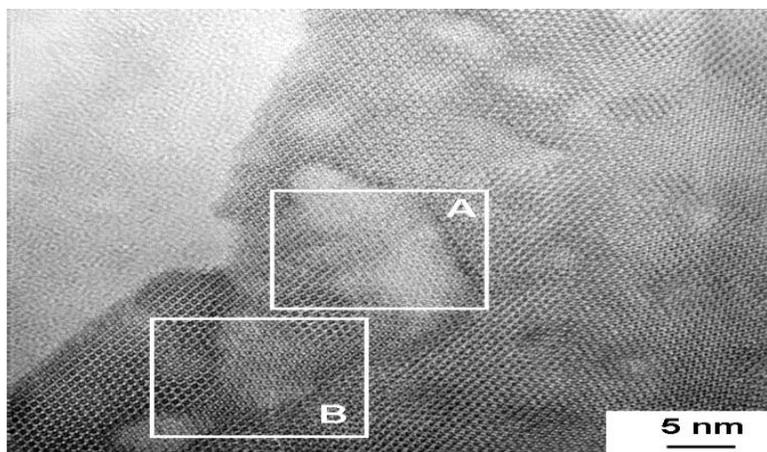


Figura IV.4. Ampliación de la figura 1B, las partes claras de las burbujas tienen un área aproximada de 280nm^2 . Las áreas etiquetadas se muestran procesadas en la siguiente figura.

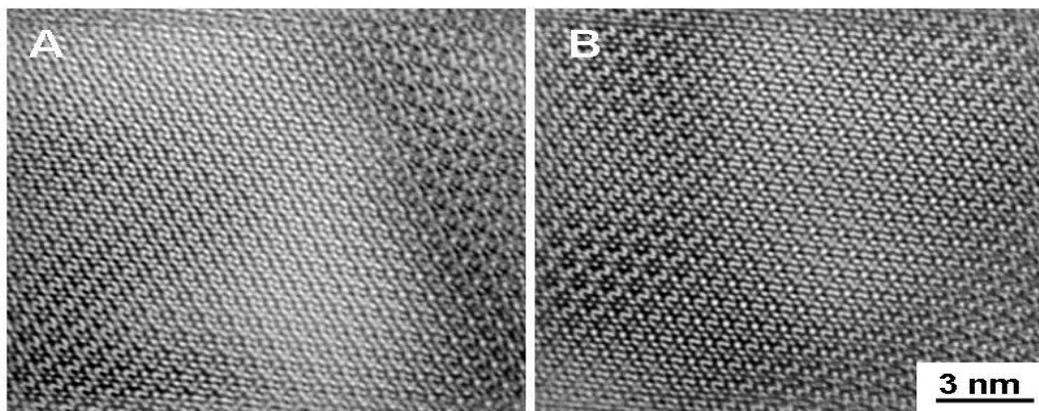


Figura IV.5. Digitalización y procesamiento de imágenes de las áreas indicadas en la figura IV.4

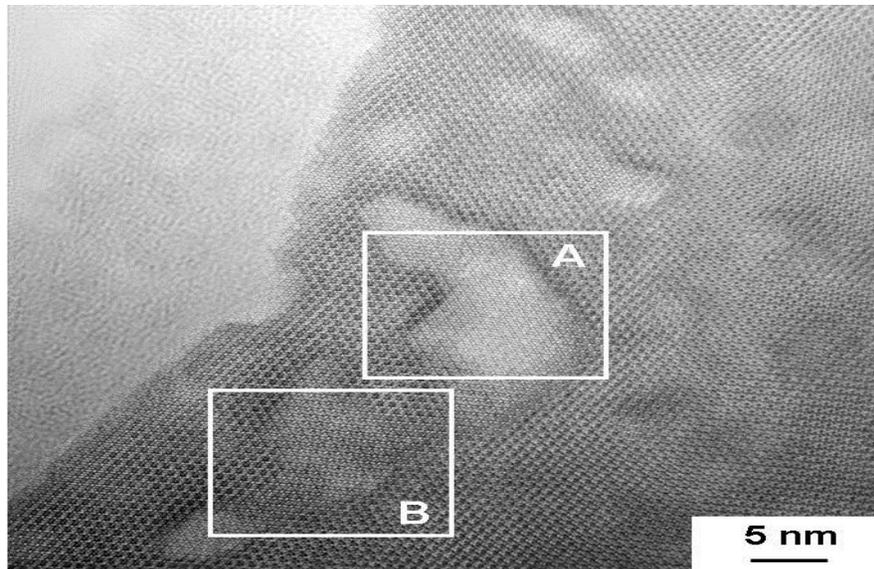


Figura IV.6. Ampliación de la figura IV.1 imagen C las partes claras de las burbujas tienen un área aproximada de 180nm^2 . Las áreas etiquetadas se muestran procesadas en la siguiente figura.

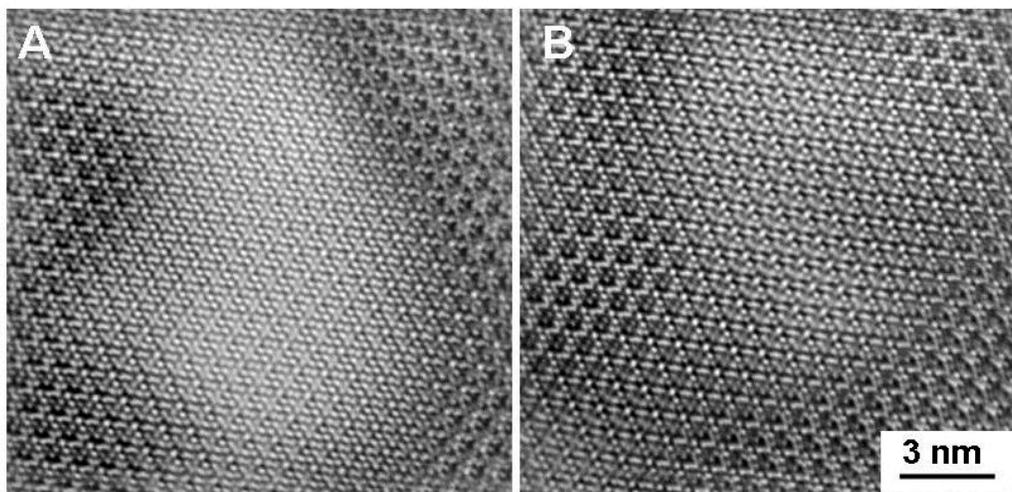


Figura IV.7. Digitalización y procesamiento de imágenes de las áreas indicadas en la figura IV.6.

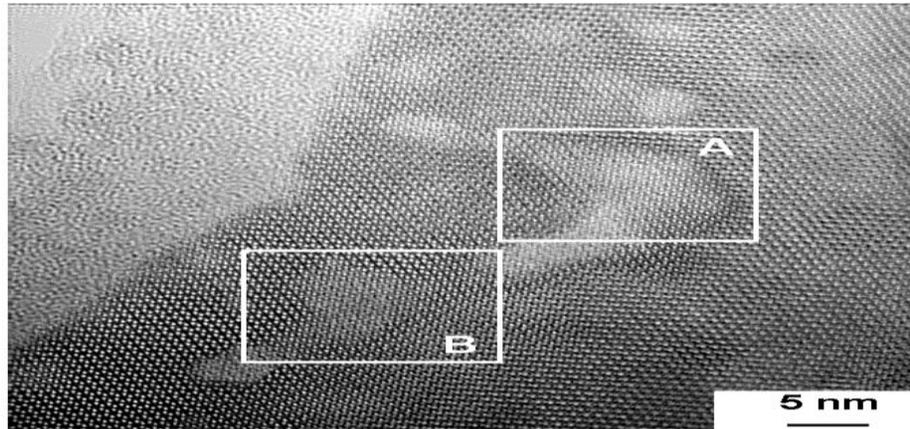


Figura IV.8. Ampliación de la figura IV.1 imagen D. Las áreas etiquetadas se muestran procesadas en la siguiente figura.

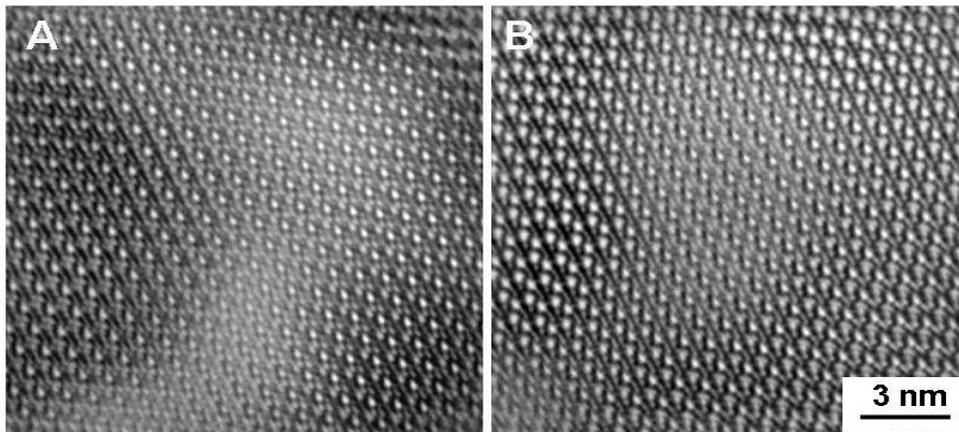


Figura IV.9. Digitalización y procesamiento de imágenes de las áreas indicadas en la figura IV.8

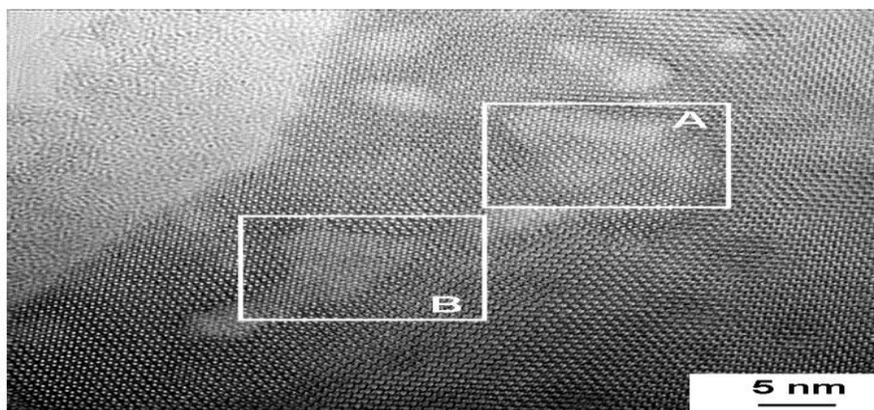


Figura IV.10. Ampliación de la figura IV.1. Las áreas etiquetadas se muestran procesadas en la siguiente figura

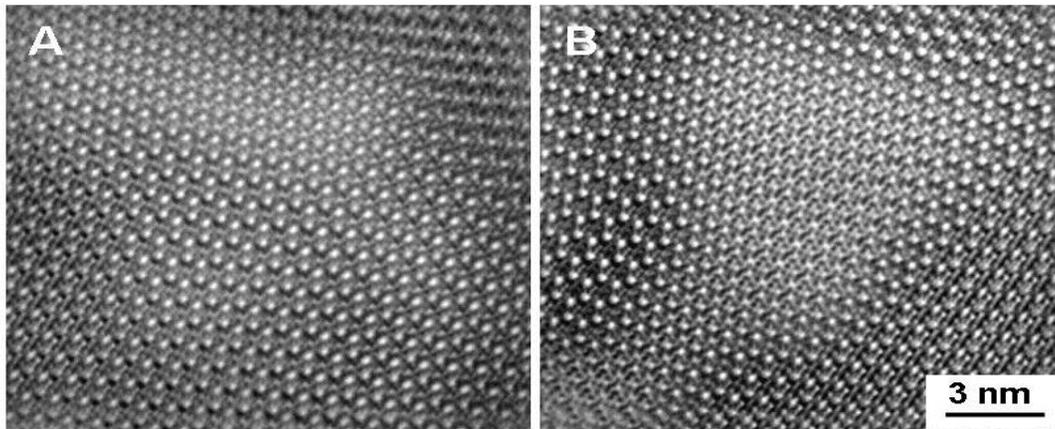


Figura IV.11. Digitalización y procesamiento de imágenes de las áreas indicadas en la figura IV.10

Las Figuras IV.11 muestran el aumento de las imágenes HRTEM consecutivas mostradas en la Fig.1 para una mejor observación de los cambios estructurales producidos por el haz de electrones. Estas imágenes ampliadas muestran claramente las manchas delgadas cristalinas dentro del “hueco”. El contraste de estas manchas se incrementa progresivamente hasta unirse, después de unos minutos de observación/irradiación, el contraste es observado en los bordes del “hueco”. Cabe señalar que la cristalización de las partículas de CaO cúbicos no se observa, como se informó en el caso del esmalte del diente humano.

Los cristales crecieron dentro de los “hueco” siguiendo la misma dirección de las paredes cristalinas pre-existentes y siguiendo una secuencia de crecimiento, dando lugar a un contraste “escalonado” de superficie (Figura IV.10 y IV.11). Además, en comparación con el contraste alrededor del “hueco”, el crecimiento de los cristales alcanzó el mismo espesor de las partes pre-existentes al final. El crecimiento fue producido por la difusión de los átomos de la hidroxiapatita ningún trastorno o desajuste se observó en las imágenes finales.

IV.2 DISCUSIÓN

Cabe agregar que los daños generados en función del voltaje corriente y dosis, y la reconstrucción asociada tienen como un auxiliar de la explicación, la formación de las cámaras (huecos) debida a las condiciones termodinámicas de estos huecos que esencialmente están formados por material erosionado y en condiciones de facetamientos adecuados para auto-adherencia al cristal que los creó.

Tres puntos surgen del análisis de los resultados presentados aquí: (1) los mecanismos de daño inicial, (2) la heterogeneidad de los daños, y (3) los mecanismos de cristalización. Es claramente factible que algún tipo de daño por colisión se produzca durante la observación de las muestras a 400kV, y que el desplazamiento de los átomos puede generar un tipo de erosión de los cristales al inicio de la irradiación de electrones que puede producir los huecos.

Las colisiones en el núcleo del electrón son responsables del desplazamiento directo de los elementos de la hidroxiapatita de sus posiciones originales y de introducir modificaciones en la estructura y la movilidad de estos elementos. Además, los efectos térmicos inducidos por la irradiación de electrones facilita la difusión atómica de los elementos en los cristales los cuales pueden ser mejorados en diferentes magnitudes²⁴. Estos mecanismos no explican todas las observaciones reportadas, por ejemplo, la creación del crecimiento de los cristales.

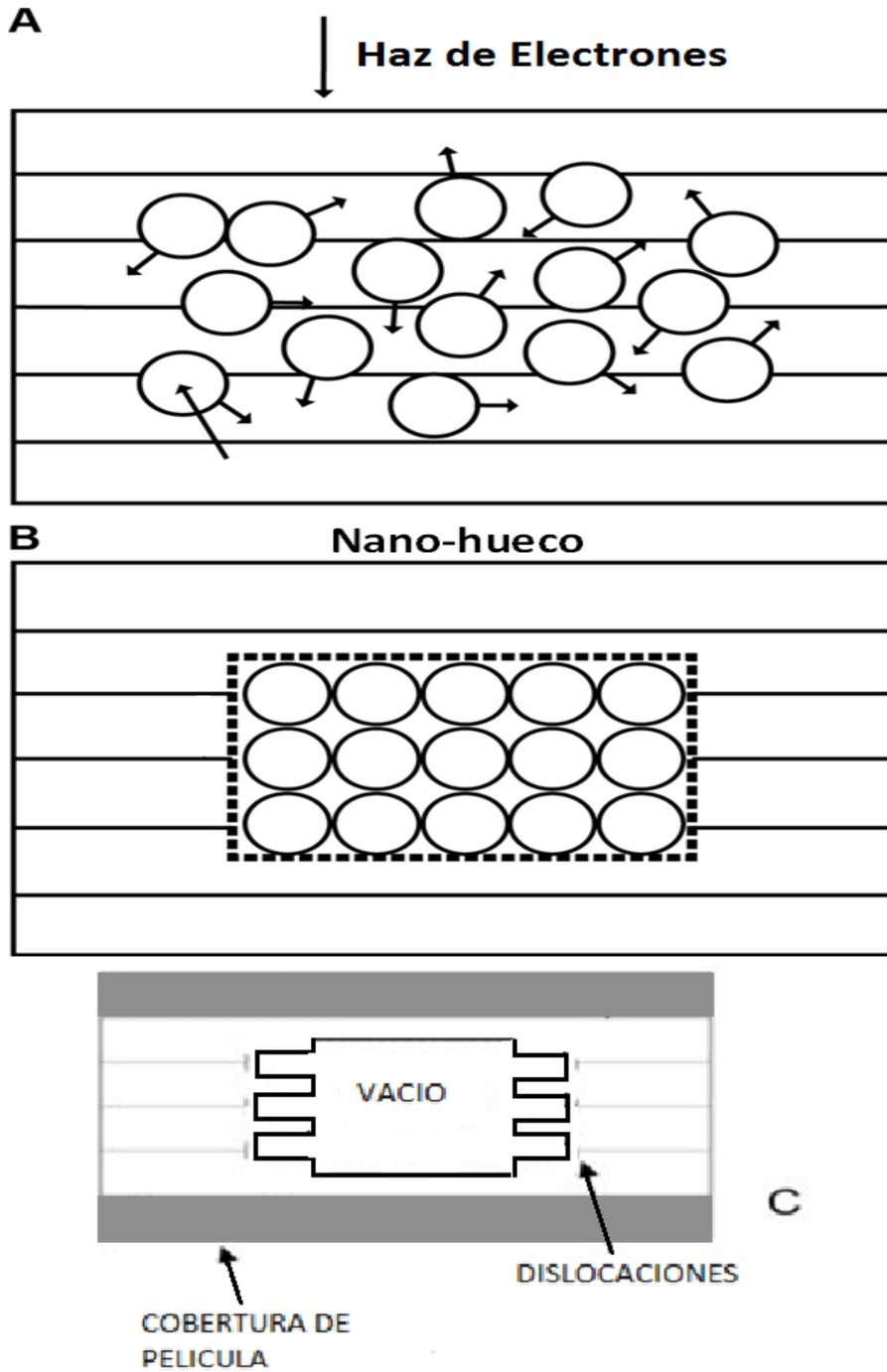
En cuanto al punto 2, no está claro por qué el daño aparece en ciertas partes de la muestra y no en las demás. A medida que el haz de electrones es uniforme, el daño en sí, también sería uniforme. Una posible explicación sería la heterogeneidad (anisotropía) del mismo material tanto en términos de composición como en términos de estructura.

Un daño por irradiación de electrones similar, ha sido observado en los cambios en el cuarzo²⁵. El punto 3 es más sorprendente, ya que dos mecanismos contradictorios son observados con un pequeño retraso de tiempo.

Las siguientes preguntas y observaciones surgen de anteriores consideraciones:(1), aunque la estructura reconstruida (después de la irradiación prolongada) parece isomorfa de acuerdo con la estructura inicial, ¿Es posible que la fase en sí sea diferente? (2) Con respecto al haz en sí, se puede entender fácilmente que varios tipos de daño (radiolítico, balístico, temperatura, etc.) tienen lugar de forma simultánea pero no necesariamente al mismo ritmo y lugar.

La temperatura de la muestra también depende de su difusión térmica y seguirá aumentando hasta el equilibrio térmico (o la destrucción de la muestra) sea alcanzada, por lo que es probable que la temperatura a la que se lleva a cabo la destrucción de la muestra es menor que en la que ocurre la reconstrucción (3) ¿De dónde provienen los materiales para la reconstrucción?

De las figuras IV.1- IV.11 podemos ver que los huecos formados por la radiación no lo son del todo, los materiales amorfos observados en los bordes de la muestra son parte del material producidos por la irradiación. Otra posibilidad es que el material reconstruido proviene de los materiales presentes en el interior de los huecos. Un cuarto punto a considerar es la estructura de la superficie de las caras interiores de los huecos, como la formación de varios huecos en sí es el resultado del proceso de colisión, el efecto en cascada es lo que produce la rugosidad de la superficie al interior de los huecos. Como es sabido, la superficie del cristal tiene una orientación definida, el eje de zona [001] en este caso.



La Figura IV.12. Muestra el dibujo esquemático del proceso propuesto para la formación de micro-huecos a partir de los nano-huecos, y cómo estos micro-huecos dan lugar a las cámaras en donde todo el proceso de reconstrucción tiene lugar.

La cubierta en la Figura IV.12c, podría ser densa, por lo tanto, un haz de electrones podría ser transparente. Micro-hueco y nano-hueco contendrán todo el material evaporado necesario para la reconstrucción. Dentro del micro-hueco, en general una superficie plana no es separada en una escala atómica, incluso a baja temperatura. Entonces, una superficie escalonada atómica con escalones a lo largo de ajustadas direcciones, es esperada, de tal manera que los escalones y los pliegues serán conservados en el interior de los huecos.

Esto se torna en una distorsión considerable de la estructura y la energía de la superficie resultante será lo suficientemente grande. Por lo tanto, junto con la escalonada de la superficie, y muy especialmente los mecanismos de cambio²⁶, cada hueco actúa como una micro-cámara que mantiene los componentes del material liberado en forma adecuada. Estos materiales se mantendrán en el espacio vacío hasta que una saturación crítica se alcance después de lo cual, el crecimiento del cristal procede hasta que los huecos son llenados ^[25]. En un ambiente saturado, más átomos alcanzan los escalones en comparación con aquellos que ya los han dejado, y por lo tanto, el cristal crece. Si la condición de saturación y las superficies encaradas no son alcanzadas, la reconstrucción de los huecos no sería posible.

IV.3 CONCLUSIÓN

Como método de observación de los daños, de los electrones de energías entre 80 y 200 kV de alta y baja densidad de corrientes, llevados a cabo en microscopios electrónicos de alta resolución, se pueden apreciar con los daños cualitativos rastreados por la brillantez del campo de imágenes y los patrones de difracción selectos. En forma cuantitativa, el daño de la muestra se puede evaluar midiendo la relación Ca/P (Calcio/Fosforo) de la muestra mediante los espectros de rayos-X (EDX). La dependencia de esta cantidad muestra que al variar de su valor estándar (1.4) indica diferente estructura, pero cuando la recupera en función de la dosis y voltaje así como la corriente del haz, muestra claramente la reconstrucción.

Adicionalmente, se muestra por primera vez, un doble proceso de destrucción/reconstrucción de cristales sintéticos de apatita bajo irradiación de electrones. Se ha mostrado que en el lapso de 5-10 minutos de la irradiación inicial, los huecos se forman dentro de los cristales que posteriormente son isoestructuralmente reconstruidos.

Se sugiere que el proceso de reconstrucción se ve favorecido por dos fenómenos:

1. El confinamiento en los materiales destruidos en el interior de los huecos que actúan como un reactor para la recristianización.
2. La rugosidad de la superficie al interior de los huecos.

REFERENCIAS

- ¹Marisol Reyes Reyes, Estudio cristalográfico del esmalte dental humano Por microscopía electrónica, difracción electrónica y por haz convergente, Tesis de maestría, Facultad de Ciencias, UNAM, 2000.
- ² Rivera V.G. Ineteracción de Electrones Rápidos con Aleaciones, (Teoría y Aplicaciones), (Tesis, UNAM, 1998).
- ³ Lehnan, S.C; Interaction of Radiation with Solids and Elementary Defect Production, (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- ⁴Brés E.F., Cherns D., Vincent R. and Morniroli J. P., Acta Cryst. B49 (1993) 56.
- ⁵ Kay, M.I., Young, R.A., Crystal Structure of Hidroxyapatite, (Nature, Atlanta, Georgia, 1964), Vol. 204, pp.1050-1052.
- ⁶ J. Reyes-Gasca, T.Krekels, G.Van Tendeloo, J.Van Landuys, S. Amelinckx, W.H.M. Bruggink, H. Verweij, Physica C 159(1989) 831.
- ⁷ L.M.Knotek, P.J. Feibelman, Phys. Rev.Lett. 40 (1978) 964.
- ⁸ Giacovazzo C. (editor), Fundamentals of Crystallography, Oxford University Press, New York, 1992.
- ⁹ Sands D:E.; Introduction to Cristallography, W.A. Benjamin, Inc., New York, 1969.
- ¹⁰ M.G.Mellon, Analytical Absortion Spectroscopy, Jonh Wiley& Sons Inc. NY, 439-514,1950.
- ¹¹ J. Reyes Gasca, R. García G. And L. Vargasulloa. “Insitu observations of fractal structures and electrical conductivity in human tooth enamel” Philosophical Magazine A (1979), vol 75, N°4 Pag. 1023-1040.
- ¹²Alcántara R.C “Caracterización del esmalte dental humano por Microscopia electrónica de transmisión, tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, México 1993.
- ¹³I.H.Arita, D.S. Wilkinson, M.A.Mondragón, V.M. Castaño, Biomaterials 16 (1995) 403.
- ¹⁴ Williams D.B., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy, Vol. II, Plenum Press, New York and London, 1996.
- ¹⁵ F.C.Frank, Adv.Phys.1(1952)91

-
- ¹⁶ Aragón Vera J:L; Notas: Fundamentos de Cristalografía, Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C., México, 1999.
- ¹⁷ B.Segner, E.F. Brés, J.L.Hutchison, J.C. Voegel and R.M.Frank. Ballistic Damages Induced by Electrons in Hidroxiapatite (OHAP). Philosophical Magazine A, 1992, Vol. 65, N° 3, 665-682.
- ¹⁸ Young, R.A., Elliott, J.C., Atomic-Scale Bases for Several Properties of Apatites, (Arch.Oral Biol., Pergamon Press., Gt.Britain, 1966), Vol. 11, pp 699-707.
- ¹⁹ A.K. Petford-Long, D.J. Smith, L.R. Wallenberg, J.O. Bovin, J. Crystal Growth 80 (1987) 218.
- ²⁰ Rodera F: Séller, Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker Inc. New York, 35-79:111-113, 1993.
- ²¹ Reyes-Gasca, Ramiro 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.
- ²² Sands D.E., Introduction to Cristallography, W.A. Benjamin, Inc., New York, 1969.
- ²³ Elliot J.C., The Crystallographic Structure in Dental Enamel and Related Apatites; Ph. D. Thesis, in University of London, 1984.
- ²⁴ J.Arends, W.L. Jongebloed, Caries. Res. 11(1977) 186.
- ²⁵ Miguel José Yacamán, José Reyes Gasca, Microscopía Electrónica una visión del microcosmos, segunda edición, Fondo de Cultura Económica y Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México, 1998.
- ²⁶ W.Berholz, J.L., Hutchinson, P. Pirous, J. Appl. Phys. 58 (1985) 3419.