



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X
PARA EL ESTUDIO DE POLVOS CRISTALINOS**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

F Í S I C O

PRESENTADA POR:

Edilberto Hernández Juárez

México, D.F.



281753

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Técnicas de Difracción de Rayos X para el Estudio de Polvos Cristalinos"

realizado por HERNANDEZ JUAREZ EDILBERTO

con número de cuenta 7951392-6 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. ADOLFO ERNESTO CORDERO BORBOA

Propietario DR. OCTAVIO CANO CORONA

Propietario QUIM. RUFINO LOZANO SANTACRUZ

Suplente DR. JACQUES SOULLARD SAINTRAIS

Suplente DR. HECTOR OCTAVIO MURRIETA SANCHEZ

Consejo Departamental de FISICA
DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

A mi madre Josefina Juárez Lezama
por su estímulo que me permitió lograr
la culminación de este trabajo.

A mi esposa Rufina García Pérez
A mis hijas Alejandra y María Fernanda
por su comprensión y apoyo,
sin los cuales este trabajo no hubiera sido posible.

A mis hermanas Rosío y Esperanza
A mis sobrinas Casandra y Rocío

A mi cuñado Antonio

A Cesar.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis, Dr. Adolfo E. Cordero Borboa por su apoyo y gran paciencia para la realización de este trabajo.

A mis sinodales:

Dr. Octavio Cano Corona
Quim. Rufino Lozano Santacruz
Dr. Jacques Soullard Saintrais
Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez

por la revisión y observaciones realizadas a este trabajo.

Al Dr. Lauro Bucio Galindo, por su apoyo en la digitalización de imágenes.

A la Sra. Lilia Martínez Moreno, por su ayuda al mecanografiar los 230 grupos espaciales.

Al Sr. Alfredo Sánchez Ariza, por su apoyo en todo lo relacionado al trabajo de fotografía de esta tesis.

Al Sr. Rodrigo Unda Angeles, por su ayuda en el diseño de la portada de este trabajo.

INDICE

Introducción

i

CAPÍTULO 1

ELEMENTOS DE CRISTALOGRAFÍA GEOMÉTRICA

1.1	Introducción.	1
1.2	El estado cristalino.	1
1.3	El concepto de red puntual, celda primitiva, vectores unidad y celda unidad.	2
1.4	Renglones y planos de red. Índices de Miller e índices de reflexión.	3
1.5	Vectores recíprocos.	5
1.6	La red recíproca.	7
1.7	Simetría macroscópica de los cristales.	9
1.8	Teoría de repeticiones.	11
1.8.1	Operaciones geométricas de repetición.	11
1.8.2	Repeticiones periódicas.	14
1.8.3	Relación entre repetición y simetría.	16
1.8.4	Simetrías rotacionales básicas en los cristales.	17
	a) Rotaciones propias.	17
	b) Rotaciones impropias.	18
1.9	Limitación en simetrías rotacionales.	20
1.10	Limitación cristalina a las combinaciones rotacionales.	22
1.11	Clases cristalinas.	26
1.11.1	Combinación de dos reflexiones m_1 y m_2 .	26
1.11.2	Combinación de una reflexión y una inversión.	28
1.11.3	Derivación de las clases cristalinas.	29
1.12	Sistemas cristalinos.	34
1.13	Grupos puntuales cristalográficos bidimensionales.	36
1.14	Combinación de una rotación y una traslación perpendicular.	37
1.15	Redes tridimensionales o redes de Bravais.	40
1.16	Grupos espaciales.	43
1.16.1	Ejes helicoidales.	43
1.16.2	Planos de deslizamiento.	44

CAPÍTULO 2
PROPIEDADES DE LOS RAYOS X

2.1	Introducción.	55
2.2	Radiación electromagnética.	55
2.3	Descripción de un tubo productor de rayos X.	57
2.4	Constitución del ánodo y eficiencia del tubo.	59
2.5	Proyecciones lineal y puntual de la mancha focal.	61
2.6	Espectro continuo.	63
2.7	Espectro característico.	66
2.8	Absorción.	69
2.9	Filtros.	75

CAPÍTULO 3
DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.1	Introducción.	77
3.2	Difracción por un arreglo lineal de puntos dispersores.	78
3.3	Difracción por una red plana de puntos dispersores.	80
3.4	Difracción por una red tridimensional de puntos dispersores.	82
3.5	Ley de Bragg.	85
3.6	Intensidades de los haces difractados.	90
3.6.1	Dispersión por un electrón.	90
3.6.2	Dispersión por un átomo.	93
3.6.3	Transformada molecular.	97
3.6.4	La dispersión de rayos X por un cristal y el factor de estructura.	98
3.7	Simetrías de difracción. Ley de Friedel.	101
3.8	Extinciones sistemáticas.	104
3.9	Difracción de rayos X en un polvo cristalino.	110

CAPÍTULO 4
MÉTODO DE DEBIJE-SCHERRER

4.1	Introducción.	113
4.2	Método de Debye-Scherrer.	113

4.3	Dimensiones de los monocristales que constituyen al espécimen.	117
4.3.1	Monocristales muy pequeños (diámetro medio inferior a 0.01 μm).	118
4.3.2	Monocristales pequeños (diámetro medio entre 0.01 μm y 0.5 μm).	118
4.3.3	Monocristales de tamaño ideal (diámetro medio entre 0.5 μm y 10 μm).	118
4.3.4	Monocristales muy grandes (diámetro medio superior a 10 μm).	119
4.4	Preparación del espécimen.	120
4.4.1	Técnica del cigarrillo.	120
4.4.2	Técnica de la fibra.	120
4.4.3	Técnica del capilar.	120
4.4.4	Muestras metálicas.	121
4.5	Efectos de las orientaciones preferenciales.	122
4.6	Elección de la cámara.	123
4.6.1	Resolución de las reflexiones.	124
4.6.2	Tiempo de exposición.	126
4.6.3	Contraste.	127
4.6.3.1	Cámara de mayor diámetro.	127
4.6.3.2	Cámara de pequeño diámetro.	127
4.7	Tipos de montaje de la película en la cámara.	128
4.7.1	Montaje de Bradley-Hay.	128
4.7.2	Montaje de van Arkel.	128
4.7.3	Montaje de Straumanis o asimétrico.	129
4.7.4	El montaje de Wilson.	129
4.8	Selección de la radiación a emplear.	130
4.8.1	Dispersión e intervalo angular de las reflexiones.	130
4.8.2	Radiación de fluorescencia excitada en el espécimen.	132
4.8.3	Absorción de la radiación.	135
4.9	Velamiento fotográfico.	135
4.10	Procesamiento de la película.	136
4.10.1	Revelado de la película.	138
4.10.2	Baño detenedor.	139

4.10.3 Fijamiento de la película.	139
4.10.4 Lavado y secado de la película.	140
4.11 Medición de la posición de la líneas de la película.	140
4.12 Medición de la intensidad de las líneas de la equisgrafía.	141
4.13 Microfotómetro.	142
4.14 Fuentes de error.	145
4.14.1 Introducción.	145
4.14.2 Fuentes estocásticas de errores.	146
4.14.3 Fuentes sistemáticas de error.	146
4.14.3.1 Absorción de los rayos X por el espécimen.	146
4.14.3.2 Refracción de los rayos X por el espécimen.	149
4.14.3.3 Distribución inhomogénea en el velamiento de fondo.	153
4.14.3.4 Excentricidad de la muestra.	154
4.14.3.5 Error en el radio de la cámara, error por espesor de la película, error por encogimiento de la película.	156
4.14.3.6 Divergencia axial del haz y tamaño del espécimen.	158
4.14.3.7 Saturación de velamiento de películas para rayos X.	159

CAPÍTULO 5

MÉTODO DIFRACTOMÉTRICO DE POLVOS

5.1 Introducción.	162
5.2 Optica del difractómetro de polvos.	162
5.2.1 La geometría del haz en el goniómetro.	162
5.2.2 Foco del tubo de rayos X y ángulo de salida (ϵ).	167
5.2.3 Divergencia angular (α) en el plano de focalización.	167
5.2.4 Divergencia axial o vertical.	168
5.2.5 Rendija receptora.	168
5.2.6 Rendija de antidispersión.	169
5.3 Detectores.	169
5.3.1 Principios de operación de los detectores de gas.	170

5.3.2	Detector de centelleo.	173
5.4	Componentes electrónicos para el registro de intensidades.	174
5.5	Medición de la intensidad de las reflexiones.	175
5.6	El espécimen.	177
5.6.1	Tamaño de los monocristales.	177
5.6.2	Espesor y transparencia del espécimen.	178
5.6.3	Desplazamiento vertical del espécimen.	179
5.7	Cristal monocromador.	180
5.8	Difractómetro de polvos del Laboratorio de Rayos X del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.	182
5.8.1	Introducción.	182
5.8.2	Goniómetro.	182
5.8.3	Tubo de rayos X.	185
5.8.4	Sistema de diafragmas.	186
5.8.5	Monocromador de grafito.	186
5.8.6	Detector de centelleo.	187
5.8.7	Porta-portamuestras.	188
5.8.8	Tablero del microprocesador electrónico.	189
5.8.9	Sistema de cómputo.	189
5.8.9.1	Programa de evaluación gráfica.	190
5.8.9.2	Programa de búsqueda/coincidencia	190
5.8.9.3	Programa de ajuste de perfiles	190
5.8.9.4	Archivos completos del ICDD.	191
5.8.10	Generador de rayos X del difractómetro D5000.	191
5.8.11	Circuitos de protección.	193
5.8.12	Caseta de protección contra la radiación.	196

CAPÍTULO 6

COMPARACIÓN ENTRE LOS MÉTODOS DE DEBIJE-SCHERRER Y DEL DIFRACTÓMETRO.

6.1	Introducción.	197
6.2	Volumen de la muestra.	197
6.3	Preparación y montaje de la muestra.	198
6.4	Area iluminada por los rayos X en la muestra.	199
6.5	Monocromaticidad del haz de rayos X.	199

6.6	Detección de los haces difractados.	200
6.7	Intensidad del haz difractado (sensibilidad de los métodos de polvos).	202
6.8	Resolución del perfil de difracción.	206
6.9	Tiempo de exposición de la muestra al haz de rayos X.	208
6.10	Determinación del parámetro de red, utilizando las metodologías de Debije-Scherrer y del difractómetro. Un ejemplo: NaCl.	208
6.10.1	Introducción.	208
6.10.2	Determinación del valor absoluto del parámetro de red del NaCl, mediante el método de Debije-Scherrer.	208
6.10.3	Determinación precisa del valor relativo del parámetro de red del NaCl, mediante el método de Debije-Scherrer.	231
6.11	Obtención del parámetro de la red del NaCl mediante el método difractométrico.	242
6.11.1	Determinación precisa del parámetro de red del NaCl mediante la estimación de las principales fuentes de error que influyen en dicha determinación.	242
6.11.2	Método del patrón interno.	251

CAPÍTULO 7		
	CONCLUSIONES	264

APÉNDICE A:	Experimentos para Determinar la Variación en la Posición de los Picos de Difracción, Observada Durante el Registro del Difractograma, Cuando la Superficie del Espécimen no Coincide con el Plano de Trabajo del Difractómetro.	268
-------------	---	-----

APÉNDICE B:	Análisis de las Principales Fuentes de Errores Sistemáticos que Afectan la Posición de los Picos de Difracción del NaCl.	278
-------------	--	-----

BIBLIOGRAFÍA		287
--------------	--	-----

INTRODUCCIÓN

Hace poco más de un siglo, para ser exactos el 8 de noviembre de 1895, que el Físico alemán Wilhelm Konrad Roentgen descubrió casuamente los rayos X experimentando con el flujo de electrones que se producía dentro de un tubo al vacío (tubo de Crookes). Sin embargo, la difracción de rayos X por un cristal fué realizada por primera vez en 1912 por Max Von Laue, W. Friedrich y Paul Knipping al hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal de sulfato de cobre. Desde entoces los métodos de difracción de rayos X se han convertido en una de las herramientas más poderosas con las que se cuenta para el estudio de la materia cristalina, utilizándose en diferentes campos de la actividad humana, como son: la Medicina, la Farmacología, la Biología, la Cristalografía, la Química, así como la Industria Cementera, la Automotriz, etc.

En el Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México se trabaja con las metodologías y técnicas tradicionales, pero también se han desarrollado metodologías propias, capaces por ejemplo de indexar patrones de difracción de rayos X obtenidos por el método de Debije-Scherrer. Esta tesis, aún cuando es modesta, tiene el objetivo de proporcionar al difractometrista una serie de criterios para que éste pueda, al iniciar el análisis de una muestra cristalina en polvo, elegir entre el método de Debije-Schererr o el difractométrico según convenga.

Este trabajo se estructuró en siete capítulos y dos apéndices.

En el capítulo 1 se proporcionan conceptos de cristalografía elemental, tales como el de red puntual, red recíproca, simetría de los cristales, grupos puntuales y espaciales, etc. En el capítulo 2 se describen las características de los tubos de rayos X, del espectro continuo, del espectro característico y de los filtros usados en la difracción de los rayos X. En el capítulo 3 se presentan los conceptos de la difracción por un arreglo lineal, por una red plana y por una red tridimensional de puntos dispersores, la Ley de Bragg, la dispersión por un electrón, la dispersión por un átomo, la transformada molecular, la dispersión

de rayos X por un cristal, el factor de estructura, etc. En el capítulo 4 se trata el método de Debye-Scherrer, las dimensiones de los granos que conforman el polvo cristalino, las diferentes técnicas de montaje del espécimen, la elección de la cámara, el procesamiento de la película, las fuentes de error en este método, etc. En el capítulo 5 se describe la óptica del difractómetro de polvos, los detectores empleados para registrar las señales difractadas, las características del espécimen, el monocromador y finalmente se presentan las características del difractómetro perteneciente a este laboratorio. En el capítulo 6 se realiza la comparación entre los métodos de Debye-Scherrer y del difractómetro, desde el punto de vista de: volumen de la muestra, preparación y montaje de la muestra, área iluminada por los rayos X en el espécimen, detección de los haces difractados, resolución del perfil de difracción, determinación de los parámetros de red, ejemplificando con el cloruro de sodio. Y en el capítulo 7 se incluyen las conclusiones a las que se llegó en este trabajo. En el apéndice A se discuten dos experimentos para calcular el error al determinar la posición de los picos de difracción, debido a la no coincidencia de la superficie del espécimen respecto al plano de trabajo del difractómetro. Y en el apéndice B se analizan las principales fuentes de errores sistemáticos que influyen en la determinación de los parámetros de red, al utilizar el método difractométrico.

CAPÍTULO 1

ELEMENTOS DE CRISTALOGRAFÍA GEOMÉTRICA

1.1 Introducción.

La difracción de rayos X es una herramienta muy poderosa para el estudio de los materiales cristalinos. Para obtener un mayor beneficio de esta técnica se requiere poseer un cierto conocimiento en cristalografía, y en la ciencia de los rayos X, llamada roentgenología.

En este capítulo, se dan algunos elementos de la cristalografía geométrica que son necesarios para trabajar de una manera más eficiente al utilizar las técnicas de difracción de rayos X, como son los conceptos de: estado cristalino, celda unidad, índices de Miller y de reflexión, red recíproca, elementos de simetría, clases cristalinas, sistemas cristalinos y grupos espaciales entre otros.

1.2 El estado cristalino.

Existen varias definiciones de "cristal". A continuación se enuncian dos de ellas, una de acuerdo a M. J. Buerger⁽¹⁾: "cristal es una región de materia compuesta del mismo tipo de molécula repetida sistemáticamente"; y la otra debido a A. E. Cordero Borboa⁽²⁾: "cristal es una porción de materia que es obtenible en su totalidad aplicando, sucesivamente un número infinito de veces, un cierto conjunto de tres operaciones de repetición, traslacionales e independientes entre sí, a una parte de esta porción de materia; a la parte más pequeña que se puede usar para producir de esta manera la porción total, se le llama, módulo mínimo material". Estas definiciones nos llevan a que la materia en estado cristalino posee un ordenamiento interno.

Los cristales sólidos se encuentran en forma de monocristales y en forma de policristales. Un "monocristal" es un cristal en el cual se conserva la dirección, en el espacio, de su red cristalina en toda la extensión del cristal. Un "policristal" es un agregado de monocristales orientados en distintas direcciones.

Matemáticamente, un cristal puede describirse como el volumen

de materia en el cual se cumple lo siguiente: si $F(\vec{r})$ es una función que representa una propiedad física microscópica de un medio cristalino, entonces, se satisface la siguiente relación para esta propiedad física: ⁽³⁾

$$F(\vec{r}) = F(\vec{r}_0 + U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c}) \quad (1.1)$$

donde \vec{r}_0 es un vector posicional de cualquier punto en el cristal, donde U, V y W son cualquier conjunto de tres números enteros. En la ecuación 1.1, los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , representan las traslaciones independientes de repetición cuya aplicación sucesiva, un número infinito de veces, al módulo mínimo material, produce al cristal. Estos vectores son característicos del medio cristalino, y se llaman "vectores primitivos". De esta manera, dentro del volumen cristalino, todas las propiedades físicas microscópicas son funciones periódicas de la posición, con periodos $(U|\vec{a}|^2 + V|\vec{b}|^2 + W|\vec{c}|^2)^{1/2}$.

1.3 El concepto de red puntual, celda primitiva, vectores unidad y celda unidad.

Se define como "red puntual" al conjunto de puntos, que como lugares geométricos con vectores posicionales \vec{r} , se generan por la expresión:

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c} \quad (1.2)$$

donde \vec{r}_0 , U, V, W, \vec{a} , \vec{b} , y \vec{c} están definidos como en la ecuación 1.1. A cada punto de la red puntual se le llama "punto de red".

Si por conveniencia, situamos el origen del sistema de referencia en un punto de red, entonces la expresión (1.2) se reduce a:

$$\vec{r} = U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c} \quad (1.3)$$

El conjunto de puntos $\vec{r} = S\vec{a} + T\vec{b} + X\vec{c}$ con $0 \leq S < 1$, $0 \leq T < 1$, y $0 \leq X < 1$, constituye lo que se acostumbra denotar como "celda primitiva", la cual es un paralelepípedo de aristas \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} y volumen $V = (\vec{a} \cdot \vec{b}) \times \vec{c}$. Este paralelepípedo sólo tiene puntos de

red en los vértices; como un paralelepípedo tiene ocho vértices y cada vértice se comparte con ocho celdas vecinas, entonces a cada celda primitiva le corresponde sólo un punto de red.

Sin embargo aquellos vectores que sin ser necesariamente primitivos se seleccionan como marco de referencia por reflejar mejor la simetría del cristal, se denominan "vectores unidad", y se les denota como \vec{a}_0 , \vec{b}_0 y \vec{c}_0 . Se define como celda unidad al paralelepípedo formado a partir de los tres vectores unidad.

Si la celda unidad posee sólo puntos de red en cada vértice, entonces se le llama "celda unidad primitiva"; pero si además, la celda unidad también tiene puntos de red en su interior o sobre su superficie, entonces se le denomina "celda unidad no primitiva".

1.4 Renglones y planos de red. Índices de Miller e índices de reflexión.

En una red pueden trazarse un número infinito de líneas rectas y de planos que contengan puntos de red, los cuales se conocen como "renglones y planos racionales" de la red, respectivamente.

Si en la ecuación 1.3 los números U, V, y W son primos entre sí, entonces usaremos las minúsculas, u, v, w.

Dos puntos de red vecinos en una cierta dirección, definen un renglón racional de red. Si tomamos a uno de estos dos puntos como el origen y al otro lo representamos por sus coordenadas (u,v,w), entonces la dirección del renglón estará dada por la dirección del vector $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, y ésta podrá representarse por los llamados "índices de dirección" del renglón, expresándose de la forma [uvw].

Bastan tres puntos de red, no colineales, A, B y C para definir un plano racional de red. Dicho plano puede expresarse en la forma siguiente:

$$hX + kY + lZ - m = 0 \quad (1.4)$$

donde h, k, l, representan al recíproco de las intersecciones fraccionales $1/h$, $1/k$, $1/l$, del plano (1.4) con los ejes de coordenadas X, Y, Z, respectivamente.

Y como las coordenadas de los puntos A, B y C deben de

satisfacer la ecuación (1.4), también satisfacen la relación:

$$\begin{vmatrix} X & Y & Z & 1 \\ A_1 & A_2 & A_3 & 1 \\ B_1 & B_2 & B_3 & 1 \\ C_1 & C_2 & C_3 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad (1.5)$$

Por lo tanto, h , k , l y m , toman sólo valores enteros, h , k , l , pueden ser considerados números primos entre sí. Si la cantidad m toma todos los valores enteros posibles en tanto que h , k , l , se mantienen fijos, se obtiene una secuencia infinita de planos de la red, equidistantes y paralelos, que contiene todos los puntos equivalentes de la red simple de traslación, dicha secuencia puede ser descrita por el conjunto de números $\{hkl\}$. La distancia entre dos planos consecutivos, es decir cuando $m - m_1 = 1$, es la "distancia interplanar" denotada por d_{hkl} .

Por otra parte, un plano cuya ecuación sea la siguiente:

$$HX + KY + LZ - M = 0 \quad (1.6)$$

donde H , K , L y M son números enteros, con $H = nh$, $K = nk$, y $L = nl$; es paralelo a la familia de planos $\{hkl\}$. Y cuando M varía de $-\infty$ a $+\infty$ se obtiene una familia infinita de planos $\{HKL\}$ la cual incluye a la secuencia $\{hkl\}$. La ecuación (1.6) no puede ser satisfecha por los valores enteros X , Y , Z , a menos que M sea divisible por n , en cuyo caso se obtiene un plano de red de la familia $\{hkl\}$. De esta manera sólo cada n -ésimo plano en el conjunto $\{HKL\}$ es realmente un plano racional de red, y además:

$$d_{HKL} = \frac{1}{n} d_{hkl} \quad (1.7)$$

Es conveniente caracterizar a la secuencia de planos $\{hkl\}$ con su orientación y con la distancia interplanar d_{hkl} . Para caracterizarlos por su orientación, se procede de la siguiente

manera:

- a) Se considera el plano más próximo al origen, es decir, aquel para $m = 1$ en la ecuación (1.4). Dicho plano tendrá las siguientes intersecciones (con los ejes X, Y, Z):

$$X/h, Y/k, Z/1$$

- b) Se obtienen las intersecciones fraccionales:

$$1/h, 1/k, 1/l$$

- c) Se sacan los recíprocos de las intersecciones fraccionales

$$h, k, l$$

Los valores así obtenidos son tres números enteros h, k, l , primos entre sí; estos números se escogen para caracterizar la orientación de toda la familia de planos, y se conocen como los índices de Miller de dicha familia; se acostumbra representarlos en la forma (hkl) .

1.5 Vectores recíprocos.

En el trabajo cristalográfico, son útiles los llamados "vectores recíprocos" \vec{a}_0^* , \vec{b}_0^* y \vec{c}_0^* definidos en términos de los vectores unidad \vec{a}_0 , \vec{b}_0 y \vec{c}_0 , así:

$$\vec{a}_0^* = \frac{\vec{b}_0 \times \vec{c}_0}{V}, \quad \vec{b}_0^* = \frac{\vec{c}_0 \times \vec{a}_0}{V}, \quad \vec{c}_0^* = \frac{\vec{a}_0 \times \vec{b}_0}{V} \quad (1.8)$$

en donde V es el volumen de la celda unidad definido por:

$$V = (\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0) \times \vec{c}_0.$$

Distinguiremos el espacio en el que se definen los vectores \vec{a}_0^* , \vec{b}_0^* y \vec{c}_0^* , nombrándolo "espacio recíproco", y el espacio de los vectores \vec{a}_0 , \vec{b}_0 y \vec{c}_0 , como el "espacio directo".

De la ecuación (1.8) se deduce que:

$$\vec{a}_0^* \cdot \vec{a}_0 = \vec{b}_0^* \cdot \vec{b}_0 = \vec{c}_0^* \cdot \vec{c}_0 = 1$$

(1.9)

$$\vec{a}_0^* \cdot \vec{b}_0 = \vec{a}_0^* \cdot \vec{c}_0 = \vec{b}_0^* \cdot \vec{a}_0 = \vec{b}_0^* \cdot \vec{c}_0 = \vec{c}_0^* \cdot \vec{b}_0 = \vec{c}_0^* \cdot \vec{a}_0 = 0$$

La figura 1.1. muestra un plano racional con índices de Miller (hkl). Un vector de magnitud unidad, trazado desde el origen de coordenadas normalmente a este plano, se representa por \hat{n} . Los vectores que van del origen a los puntos A, B, C son:

$$\vec{A} = \frac{\vec{a}_0}{h}, \quad \vec{B} = \frac{\vec{b}_0}{k} \quad \text{y} \quad \vec{C} = \frac{\vec{c}_0}{l} \quad \text{respectivamente.}$$

El vector \hat{n} es normal a los vectores:

$$\frac{\vec{b}_0}{k} - \frac{\vec{a}_0}{h}, \quad \frac{\vec{c}_0}{l} - \frac{\vec{a}_0}{h};$$

por lo que \hat{n} será paralelo al producto vectorial de estas diferencias.

Y entonces, el vector \vec{P} de la figura 1.1. se puede representar de la siguiente manera:

$$\vec{P} = \frac{hkl}{(\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0) \times \vec{c}_0} \left\{ \left[\frac{\vec{b}_0}{k} - \frac{\vec{a}_0}{h} \right] \times \left[\frac{\vec{c}_0}{l} - \frac{\vec{a}_0}{h} \right] \right\} \quad (1.10)$$

donde $\frac{hkl}{(\vec{a}_0 \cdot \vec{b}_0) \times \vec{c}_0}$ es un factor escalar de normalización.

Desarrollando (1.10) y recordando las siguientes propiedades:

$\vec{a}_0 \times \vec{a}_0 = 0$ y que $-\vec{a}_0 \times \vec{b}_0 = \vec{b}_0 \times \vec{a}_0$; obtenemos:

$$\vec{P} = h \frac{\vec{b}_0 \times \vec{c}_0}{V} + k \frac{\vec{c}_0 \times \vec{a}_0}{V} + l \frac{\vec{a}_0 \times \vec{b}_0}{V} \quad (1.11)$$

donde V está definido como en la ecuación 1.8.

Y utilizando las relaciones de (1.8) la ecuación (1.11) puede escribirse como:

$$\vec{P} = h \vec{a}_0^* + k \vec{b}_0^* + l \vec{c}_0^* \quad (1.12)$$

Conforme a este desarrollo, se ve que el vector \vec{P} puede representar a la familia de planos paralelos con índices de Miller (hkl).

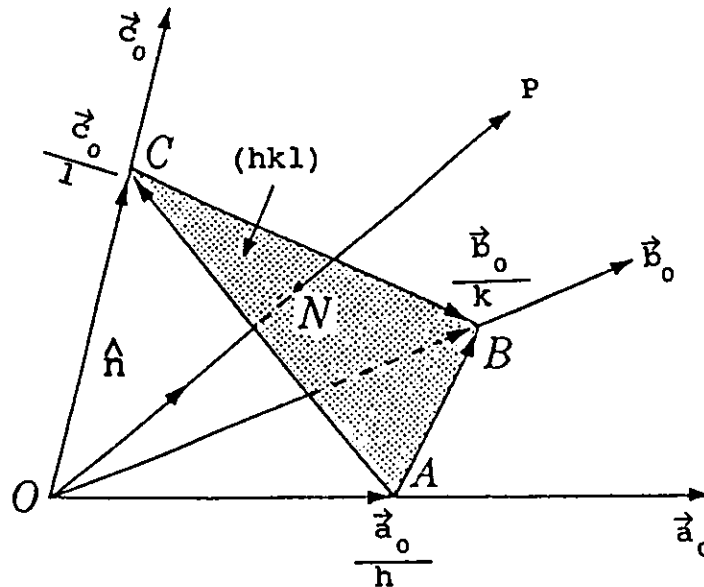


Fig. 1.1. Un plano racional con índices de Miller (hkl) y su relación con los vectores \hat{n} y \vec{P} .

1.6 La red recíproca.

La interpretación de los diagramas de difracción de rayos X se facilita si se hace uso del concepto denotado como "red recíproca", el cual fue utilizado por primera vez por el cristalógrafo P.P. Ewald en 1921.⁽⁴⁾

Considérese la familia de planos {hkl}. Como fué visto en la sección 1.5, la normal a un plano en un sistema de coordenadas \vec{a}_0 , \vec{b}_0 y \vec{c}_0 , puede representarse en términos de los vectores recíprocos \vec{a}_0^* , \vec{b}_0^* y \vec{c}_0^* , en particular, el vector $\vec{P} = h\vec{a}_0^* + k\vec{b}_0^* + l\vec{c}_0^*$ es normal a la familia de planos {hkl}.

Por tanto las proyecciones sobre el vector \vec{P} , de cualquiera de los tres vectores \vec{a}_0/h , \vec{b}_0/k , \vec{c}_0/l , da la distancia

interplanar.

De esta manera la distancia interplanar de la familia de planos considerada resulta ser:

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}_0}{h} \cdot \frac{\vec{P}}{|\vec{P}|} = \frac{\vec{a}_0}{h} \cdot \frac{(h\vec{a}_0^* + k\vec{b}_0^* + l\vec{c}_0^*)}{|\vec{P}|}$$

y conforme a las relaciones (1.11), resulta:

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{P}|} \quad (1.13)$$

Esta ecuación expresa que la distancia interplanar de una familia de planos de índices hkl, es el recíproco de la magnitud del vector \vec{P} asociado, en el espacio recíproco, a dicha familia.

Conforme a esto, el conjunto de todas las familias de planos {hkl} de la red directa puede representarse por el conjunto de todos los vectores \vec{P} , los cuales, tratados como vectores de posición, también forman una red puntual, Y como esta última red está basada en los vectores \vec{a}_0^* , \vec{b}_0^* , \vec{c}_0^* se le conoce como "red recíproca".

La distancia interplanar d_{hkl} , en general, puede calcularse a partir de los índices de Miller de una familia de planos {hkl}, y de los ángulos α , β , γ , formados por los vectores \vec{b}_0 y \vec{c}_0 , \vec{c}_0 y \vec{a}_0 , y \vec{a}_0 y \vec{b}_0 , respectivamente, así:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 (a_0^*)^2 + k^2 (b_0^*)^2 + l^2 (c_0^*)^2 + 2hka_0^*b_0^* \cos \gamma^* + 2klb_0^*c_0^* \cos \alpha^* + 2lhc_0^*a_0^* \cos \beta^*.$$

donde:

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

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

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

1.7 Simetría macroscópica de los cristales.

Cuando un cristal crece suficientemente, en condiciones apropiadas, puede presentar caras planas, las cuales a menudo están relacionadas entre sí por ciertas propiedades de simetría. Sin embargo, la forma y el tamaño de las caras de un cristal, a menudo ocultan las relaciones de simetría estructurales. Por esto, es más conveniente identificar a un cristal en base a los ángulos existentes entre sus caras, llamados, ángulos diedros. Se encuentra, que dichas relaciones angulares para una especie cristalina particular, están dadas por un conjunto de elementos de simetría característico de la clase cristalina (ver la sección 1.11) a la cual pertenece. Y además, dicho conjunto es uno de sólo treinta y dos diferentes conjuntos posibles de elementos de simetría.

Se dice que un cuerpo posee simetría cuando al aplicarle ciertas operaciones geométricas de repetición, llamadas de simetría, puede hacerse coincidir consigo mismo.

Para estudiar las propiedades de simetría de las caras cristalinas, considérese el procedimiento ideal que en seguida se describe:

- a) Se supone que se tiene un cristal con caras suficientemente bien desarrolladas.
- b) Desde un punto imaginario, en el centro del cristal, se trazan las líneas normales a las diferentes caras y se prolongan más allá de ellas.
- c) Se traza una esfera cuyo centro coincida con el centro del cristal, con radio arbitrario, y se marcan las intersecciones de las normales con dicha esfera. El punto de intersección de una normal con la esfera se llama "polo de la cara" a la cual corresponde la normal.

A la distribución de polos en la superficie de la esfera se le denomina proyección esférica de las normales del cristal (ver la figura 1.2).

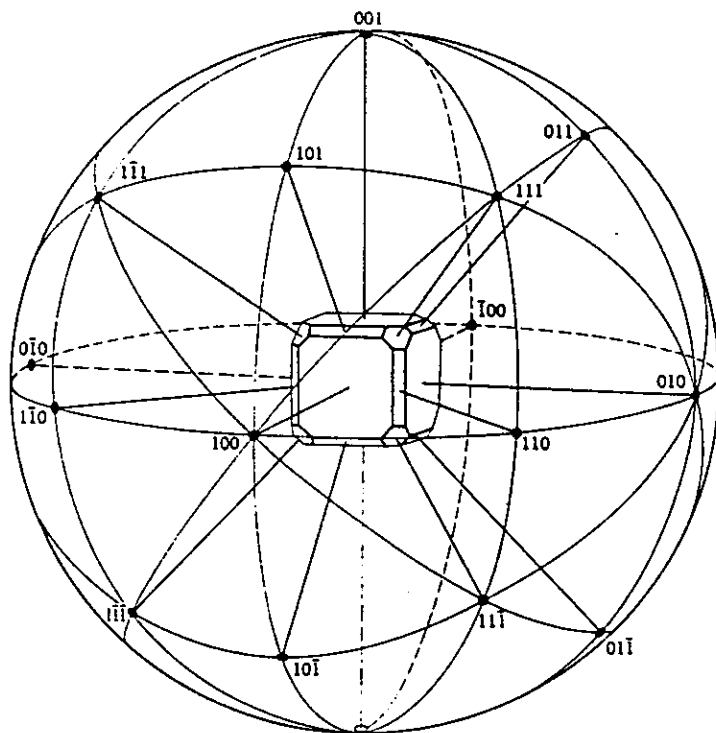


Fig.1.2. Proyección esférica de las normales a las caras de un cristal.

Ya que es difícil trabajar con una distribución tridimensional de polos, es conveniente representarla por una distribución en dos dimensiones; esta distribución se obtiene a partir de la tridimensional, por medio de la llamada proyección estereográfica (figura 1.3). Para ello, los polos del hemisferio norte se proyectan sobre el plano ecuatorial de la esfera desde el polo sur "S" y los del hemisferio sur desde el polo norte "N". Para diferenciar las proyecciones, sobre dicho plano ecuatorial, suele señalarse a los polos del hemisferio norte mediante una circunferencia "•", y a los polos del hemisferio sur, con un círculo negro "◐"⁽⁵⁾. La proyección estereográfica tiene gran importancia en la cristalografía, debido a que tiene la propiedad de conservar los ángulos, siendo una gran herramienta para determinar la relación angular entre planos de red y direcciones de un cristal; por ejemplo cuando se quiere determinar la orientación de los ejes cristalográficos de un monocristal.

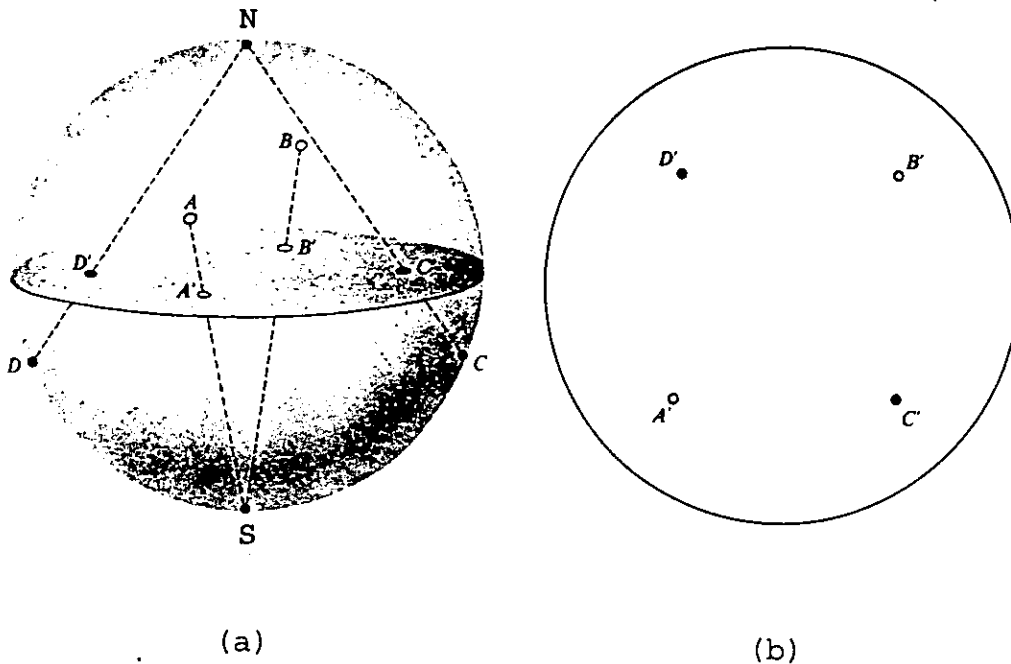


Fig. 1.3. (a) Construcción de la proyección estereográfica.
 (b) Proyección estereográfica.

Para considerar las diferentes simetrías posibles que pueden estar presentes en los cristales, primero se estudian las llamadas "operaciones geométricas de repetición".

1.8 Teoría de repeticiones.

Puesto que los cristales están compuestos de un módulo mínimo material, repetido de una manera sistemática, las características geométricas de los cristales se estudian utilizando la teoría de repeticiones. Mediante dicha teoría se deduce que existen 2 tipos de patrones unidimensionales, 17 de patrones bidimensionales y 230 tridimensionales. En esta sección se dan las bases de la teoría de repeticiones.

1.8.1 Operaciones geométricas de repetición.

a) Operación traslación T.

Esta operación repite todo punto P, de coordenadas (x, y, z) , de un motivo, en el punto P' de coordenadas (x', y', z') ; lo anterior se puede escribir en notación matricial, de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} x & t_1 \\ y & t_2 \\ z & t_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & 0 & 0 \\ 0 & y & 0 \\ 0 & 0 & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix}$$

En otras palabras, la operación traslación T desplaza al motivo una distancia $|\vec{T}|$, ver la figura 1.4.

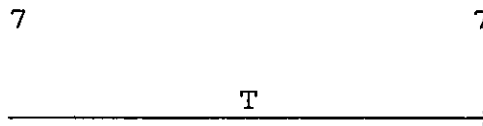


Fig. 1.4. Repetición de un motivo, al aplicarle la operación de traslación T.

b) Operación rotación A_α .

Esta operación gira a cada punto P del motivo un ángulo α respecto a un eje A, llamado "eje de rotación", ver la figura 1.5. La notación matricial de tal operación es:

$$P' = A_\alpha P$$

Si se selecciona como eje A al eje de coordenadas z, A_α se expresa en notación matricial, como:

$$A_\alpha = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\text{sen } \alpha & 0 \\ \text{sen } \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

c) Operación reflexión m.

Esta operación se lleva a cabo con respecto a un plano, llamado plano especular o espejo, repitiendo cada punto del motivo en otra parte del espacio, como si tal repetición se hubiese realizado mediante una reflexión óptica en una superficie especular coincidente con el plano de simetría, ver la figura 1.6.

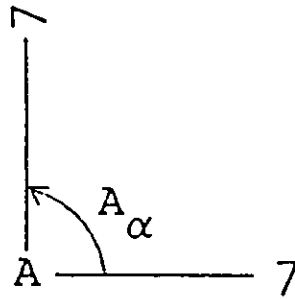


Fig. 1.5. Repetición de un motivo, al aplicarle la operación de rotación A_α , el eje de rotación es perpendicular a esta hoja.

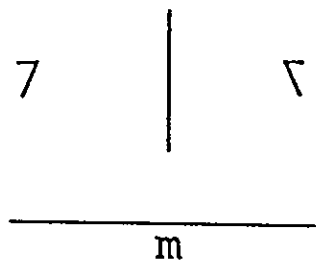


Fig. 1.6. Repetición de un motivo, al aplicarle la operación de reflexión m .

d) Operación inversión i .

La inversión se lleva a cabo con respecto a un punto, llamado punto de inversión o centro de simetría, de tal manera que a todo punto $P(x, y, z)$ del motivo lo repite en otro punto del espacio $P'(x', y', z')$, tal que la dirección que une los puntos P y P' es el doble de la distancia entre P y el punto de inversión. Ver la fig.1.7.

Conviene dejar establecido que al aplicar una operación de repetición a una figura A , se obtiene la figura B , a estas dos figuras se les llama "figuras equivalentes" y éstas a su vez se clasifican en:

i) Figuras congruentes.

Se dice que la figura B es la figura congruente de A , si B se obtiene de A mediante las operaciones de rotación o traslación, o bien mediante las combinaciones de éstas.

ii) Figuras enantiomorfas.

Se dice que la figura B es la figura enantiomorfa de A, si B se obtiene de A mediante las operaciones de inversión o reflexión.

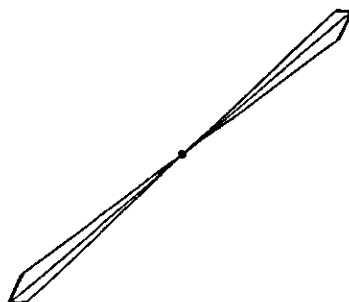


Fig. 1.7. Repetición de un motivo, al aplicarle la operación de inversión i .

1.8.2 Repeticiones periódicas.

Si una operación geométrica de repetición se aplica a un motivo, se produce un segundo motivo, y si se aplica nuevamente dicha operación a este segundo motivo, se produce un tercer motivo y así sucesivamente. Por lo tanto el conjunto de motivos obtenido está relacionado con el primero, mediante la aplicación periódica de la operación geométrica de repetición. A dicho conjunto se le llama "patrón geométrico de repetición periódica". Las figuras 1.8, 1.9, y 1.10 ilustran algunos patrones de repetición periódica.

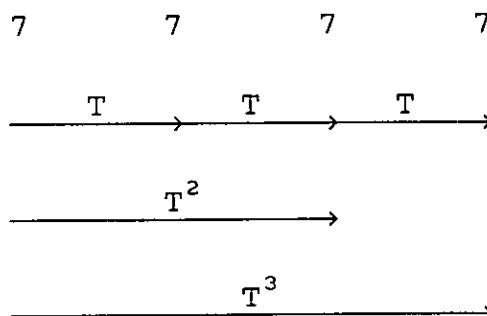


Fig. 1.8. Patrón de repetición periódica generado por la aplicación repetida de una operación traslación.

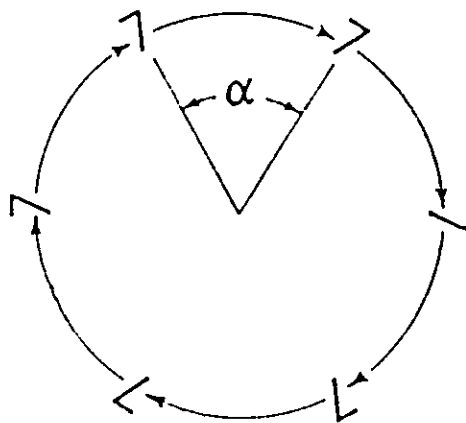


Fig. 1.9. Patrón de repetición periódica generado por la aplicación repetida de operación rotación por un ángulo α alrededor del eje A.

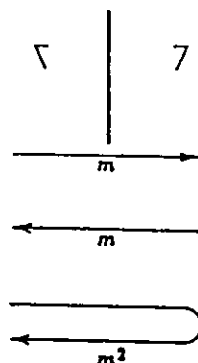


Fig. 1.10. Patrón de repetición periódica generado por la aplicación repetida de la operación reflexión m .

Denotemos a las operaciones geométricas de repetición mediante el siguiente conjunto $\{A, A^2, A^3, \dots, A^n\}$. La operación geométrica periódica de repetición que transforma un motivo en sí mismo se llama "operación identidad" y se denota por "E" (o algunas veces por 1 ó I). Entre los motivos repetidos y las operaciones que los producen existe una correspondencia uno a uno.

Se dice que el conjunto de n operadores $\{G_1, G_2, \dots, G_n\}$, el cual abreviaremos como $\{G\}$, forma un "grupo matemático" si satisface las siguientes condiciones: 1) $\{G\}$ incluye el

operador identidad E; 2) el inverso de cualquier operador pertenece al conjunto, i.e. $G_1^{-1} \in \{G\}$; 3) el producto de los operadores pertenecen al conjunto, i.e. $G_1 G_2 \in \{G\}$; 4) la cerradura de la ley asociativa, i.e. $(G_1)G_2 G_3 = G_1(G_2 G_3)$.

Cuando al aplicar a un motivo una operación geométrica de repetición n veces, obteniendo nuevamente el motivo original, se dice que el conjunto de operaciones de repetición $\{A, A^2, A^3, \dots, A^n = E\}$ es un "grupo cíclico" de orden n .

Por ejemplo, haremos ver que el grupo de rotaciones $\{E, A, A^2, A^3, \dots, A^n\}$ es un grupo cíclico de orden n .

Si el ángulo de rotación α cumple con $\alpha = \frac{2\pi}{n}$, siendo n un número entero, se tiene que:

- A^2 es una rotación de $4\pi/n$, y en general A^r describe una rotación de $2\pi r/n$.
- A^n es una rotación de 2π , y por lo tanto es equivalente a la identidad (E). De lo anterior se tiene que $A^{n+r} = A^r$.
- A^{-1} describe una rotación de $2\pi/n$ en el sentido opuesto a A , por lo que es equivalente a A^{n-1} ; en general se tiene que $A^{-r} = A^{n-r}$.

Las anteriores propiedades de $\{A\}$ implican que es grupo.

1.8.3 Relación entre repetición y simetría.

Si una operación geométrica G se aplica a todo un patrón de repetición periódica, y como resultado obtenemos el patrón mismo, entonces a tal operación se le llama "operación de simetría G ", y se dice que el patrón tiene la simetría G .

Al lugar geométrico con respecto al cual actúa un grupo de operaciones de simetría sobre un patrón de repetición periódica se llama "elemento de simetría. Por ejemplo, para operaciones de simetría rotacional, de orden n , el elemento de simetría es una línea llamada "eje de rotación de orden n "; para reflexiones, el elemento de simetría es un plano llamado "espejo"; para las inversiones el elemento de simetría es un punto llamado "centro de inversión"; etc. En la tabla I.1, se muestran los símbolos de tales elementos de simetría.

1.8.4 Simetrías rotacionales básicas en los cristales.

1.8.4.1 Rotaciones propias.

A una operación de repetición angular que repite un objeto en su objeto congruente, se le llama "rotación propia" y a su elemento de simetría se le denomina "eje propio de rotación".

Las repeticiones de un punto por algunas de las rotaciones periódicas propias, de orden n , se muestran en la figura 1.11.

TABLA 1.1.

Notación de algunos elementos de simetría.

Elemento de simetría	Símbolo	Signo
Eje de rotación de orden 1	1	no tiene
Eje de rotación de orden 2	2	◐
Eje de rotación de orden 3	3	▲
Eje de rotación de orden 4	4	◆
Eje de rotación de orden 6	6	◈
Plano de reflexión	m ó $\bar{2}$	—
Centro de simetría	i ó $\bar{1}$	◦

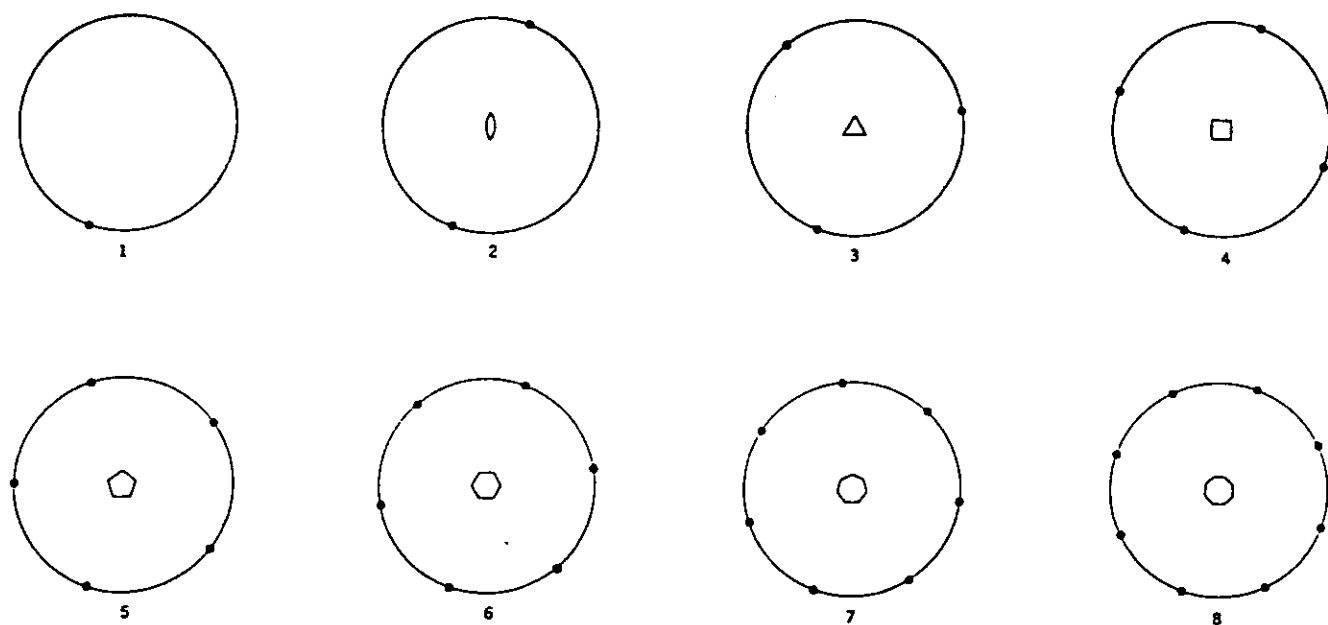


Fig. 1.11. Repeticiones de un punto producidas por algunas rotaciones periódicas propias de orden n .

1.8.4.2 Rotaciones impropias.

A una operación de repetición angular que repite un objeto congruente en su objeto enantiomorfo, o bien repite un objeto enantiomorfo en su congruente, se llama "rotación impropia", y "eje impropio de rotación" a su elemento de simetría.

Las rotaciones impropias pueden obtenerse combinando sucesivamente una rotación propia con una reflexión o bien con una inversión; a la primera operación se le llama "rotoreflexión" y a la segunda "rotoinversión", a sus elementos de simetría se les llama "ejes de rotoreflexión" y "ejes de rotoinversión"; y se denotan como $\tilde{1}, \tilde{2}, \tilde{3}, \dots, \tilde{n}$, y $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \dots, \bar{n}$, respectivamente. Las repeticiones de un punto por algunas rotaciones impropias se ilustran en las figuras 1.12 y 1.13.

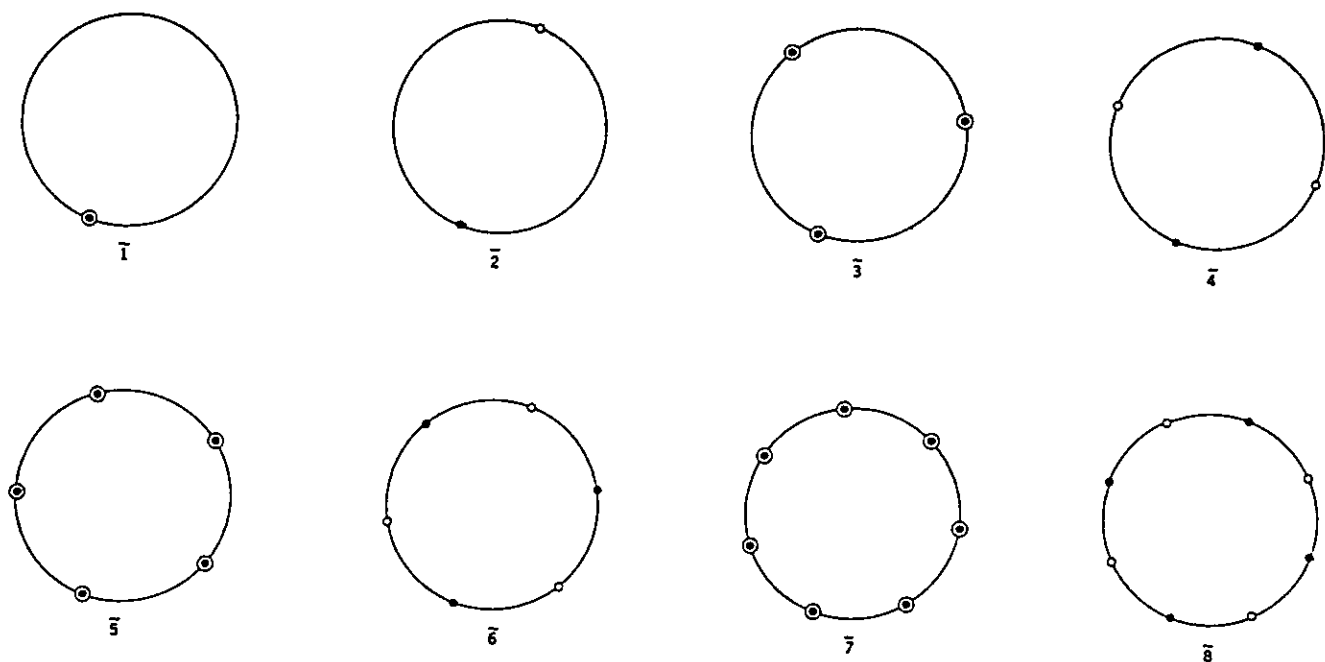


Fig. 1.12 Patrones de rotoflexión. Repeticiones de un punto producidas por algunas operaciones periódicas de los ejes impropios de rotación. Los círculos negros y blancos representan puntos arriba y abajo, respectivamente, del plano de la hoja.

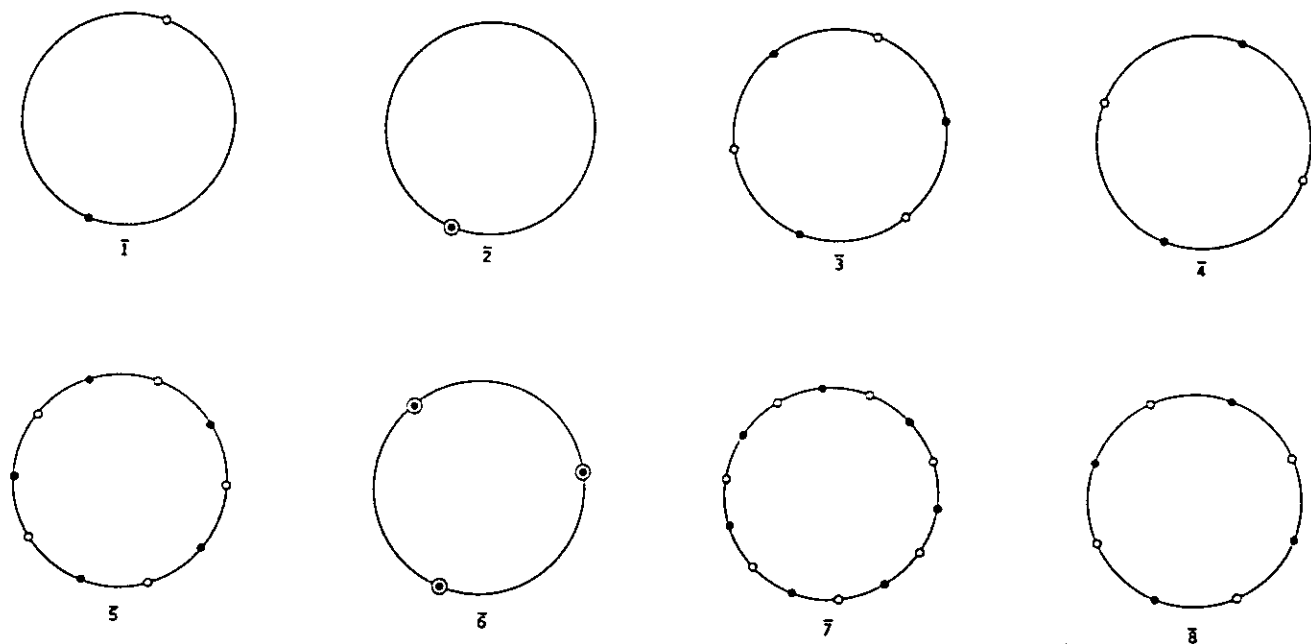







Fig. 1.13. Repeticiones de un punto producidas por algunas operaciones periódicas de rotoinversión.

En la tabla 1.2 se muestran los símbolos de los ejes de rotoinversión.

TABLA 1.2.

Símbolo escrito	Símbolo gráfico
$\bar{1}$ ó i	no tiene
$\bar{2}$ ó m	 ó 
$\bar{3}$	
$\bar{4}$	
$\bar{6}$	

De las figuras 1.12 y 1.13, se deducen las equivalencias entre los elementos de simetría de rotoinversión y de rotoflexión. ver la tabla I.3.

TABLA 1.3.

Equivalencia entre los ejes de rotoflexión y rotoinversión				
$\bar{1} = \bar{2}$	$\bar{2} = \bar{1}$	$\bar{3} = \bar{6}$	$\bar{4} = \bar{4}$	$\bar{5} = 1\bar{0}$
$\bar{6} = \bar{3}$	$\bar{7} = 1\bar{4}$	$\bar{8} = \bar{8}$	$\bar{9} = \bar{1}8$	$\bar{10} = \bar{5}$

1.9 Limitación cristalina en simetrías rotacionales.

Hasta ahora se han discutido las operaciones rotacionales de repetición de manera general, es decir, sin que se apliquen a los cristales; sin embargo la existencia de operaciones traslacionales de repetición periódica en los cristales, limita a que se tomen sólo ciertos valores para el orden n del eje de simetría rotacional.

A continuación se deduce desde un punto de vista geométrico los valores permitidos para el orden del eje de simetría rotacional en los cristales:

Considérese un eje A de simetría rotacional de orden n en uno de los puntos P que constituyen la red puntual, y una de las traslaciones que nos llevan del punto P al punto P' de la misma red (ver la figura 1.14).

Al aplicar en el punto P' la operación rotacional de simetría correspondiente al eje A de orden n, obtenemos el punto B'; y al aplicar en el punto P la operación rotacional de simetría correspondiente al eje A' de orden n, obtenemos el punto B. Pero como los puntos B y B' deben pertenecer a la red puntual, por lo que la distancia b, en la figura 1.14, debe ser un múltiplo entero de la magnitud de t o sea:

$$b = mt \quad (1.14)$$

con m entero.

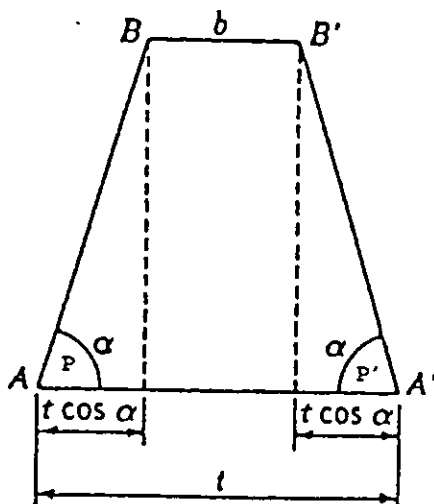


Fig. 1.14 La existencia de operaciones traslacionales de repetición periódica en los cristales, limita a que se tomen sólo ciertos valores para el orden n del eje de simetría rotacional.

de la figura 1.14 se deduce que:

$$b = t - 2t \cos 2\pi/n \quad (1.15)$$

sustituyendo (1.14) en (1.15) tenemos:

$$\begin{aligned} mt &= t - 2t \cos 2\pi/n \\ &= t(1-2\cos 2\pi/n) \end{aligned} \quad (1.16)$$

entonces tenemos que:

$$\cos 2\pi/n = \frac{1-m}{2}$$

ya que m es entero, entonces 1-m también es entero, digamos M, entonces:

$$\cos 2\pi/n = \frac{M}{2} \quad (1.17)$$

de lo anterior se concluye que el $\cos 2\pi/n$ está restringido, debido a la traslación cristalina, a ser semientero y además debe de tener un valor entre -1 y +1, por lo tanto M sólo puede tomar los valores: -2, -1, 0, +1, +2; los valores permisibles de n se muestran en la tabla I.4.

TABLA 1.4.

M	$\cos 2\pi/n$	$2\pi/n$	n
-2	-1	π	2
-1	-1/2	$2\pi/3$	3
0	0	$\pi/2$	4
+1	1/2	$\pi/3$	6
+2	1	0	1

1.10 Limitación cristalina a las combinaciones rotacionales.

Así como la periodicidad traslacional cristalina limita a que los ejes rotacionales, tengan un orden de: 1, 2, 3, 4, ó 6; así también estos valores limitan a su vez los valores del ángulo γ asociado a la operación rotacional C_γ que es producida por la

combinación de otras dos operaciones rotacionales A_α y B_β cuyos ejes se intersectan a un ángulo ω , este ángulo debe cumplir con la siguiente relación:

$$\cos \omega = \frac{\cos \gamma/2 + \cos \alpha/2 \cos \beta/2}{\sin \alpha/2 \sin \beta/2} \quad (1.18)$$

Así, el ángulo ω de intersección entre dos ejes rotacionales correspondientes a las operaciones A_α y B_β en un cristal, se verá limitado a aquellos valores que satisfagan la relación (1.18), una vez que se han restringido los ángulos α , β y γ a tomar los únicos valores cristalográficamente posibles cuando $n = 1, 2, 3, 4, \text{ y } 6$, dichos valores son:

$$360^\circ, 180^\circ, 120^\circ, 90^\circ \text{ y } 60^\circ \quad (1.19)$$

ya que:

$$\alpha, \beta \text{ ó } \gamma = \frac{2\pi}{n}$$

Sustituyendo en la ecuación 1.18 todos los posibles conjuntos de tres valores angulares para α , β y γ de la ecuación 1.19, y tomando en cuenta la limitación en el intervalo de valores de la función coseno, obtenemos los valores permisibles cristalográficamente, del ángulo de intersección ω entre dos ejes rotacionales presentes en combinación en un cristal, y asociadas a estos valores, las correspondientes combinaciones de las tres operaciones rotacionales que los producen. Ver la tabla I.5.

La representación geométrica de las 6 combinaciones permisibles de operaciones rotacionales en un cristal se presentan en la figura 1.15; tomando en cuenta que cada eje rotacional es en realidad un elemento de simetría rotacional de orden n y que por lo tanto repite n veces a los demás elementos de simetría, se obtienen los conjuntos de ejes de simetría mostrados en la figura 1.16.

TABLA 1.5

Soluciones cristalográficas de:

$$\cos \omega = \frac{\cos \gamma/2 + \cos \alpha/2 \cos \beta/2}{\sin \alpha/2 \sin \beta/2}$$

Combinación permisible (A_{α} B_{β} C_{γ})	α	β	γ	w ($\angle AB$)
$A_{\frac{2\pi}{2}}$ $B_{\frac{2\pi}{2}}$ $C_{\frac{2\pi}{2}}$	180°	180°	180°	90°
$A_{\frac{2\pi}{2}}$ $B_{\frac{2\pi}{2}}$ $C_{\frac{2\pi}{3}}$	180°	180°	120°	60°
$A_{\frac{2\pi}{2}}$ $B_{\frac{2\pi}{2}}$ $C_{\frac{2\pi}{4}}$	180°	180°	90°	45°
$A_{\frac{2\pi}{2}}$ $B_{\frac{2\pi}{2}}$ $C_{\frac{2\pi}{6}}$	180°	180°	60°	30°
$A_{\frac{2\pi}{2}}$ $B_{\frac{2\pi}{3}}$ $C_{\frac{2\pi}{3}}$	180°	120°	120°	$54^{\circ}44'$
$A_{\frac{2\pi}{2}}$ $B_{\frac{2\pi}{3}}$ $C_{\frac{2\pi}{4}}$	180°	120°	90°	$35^{\circ}16'$

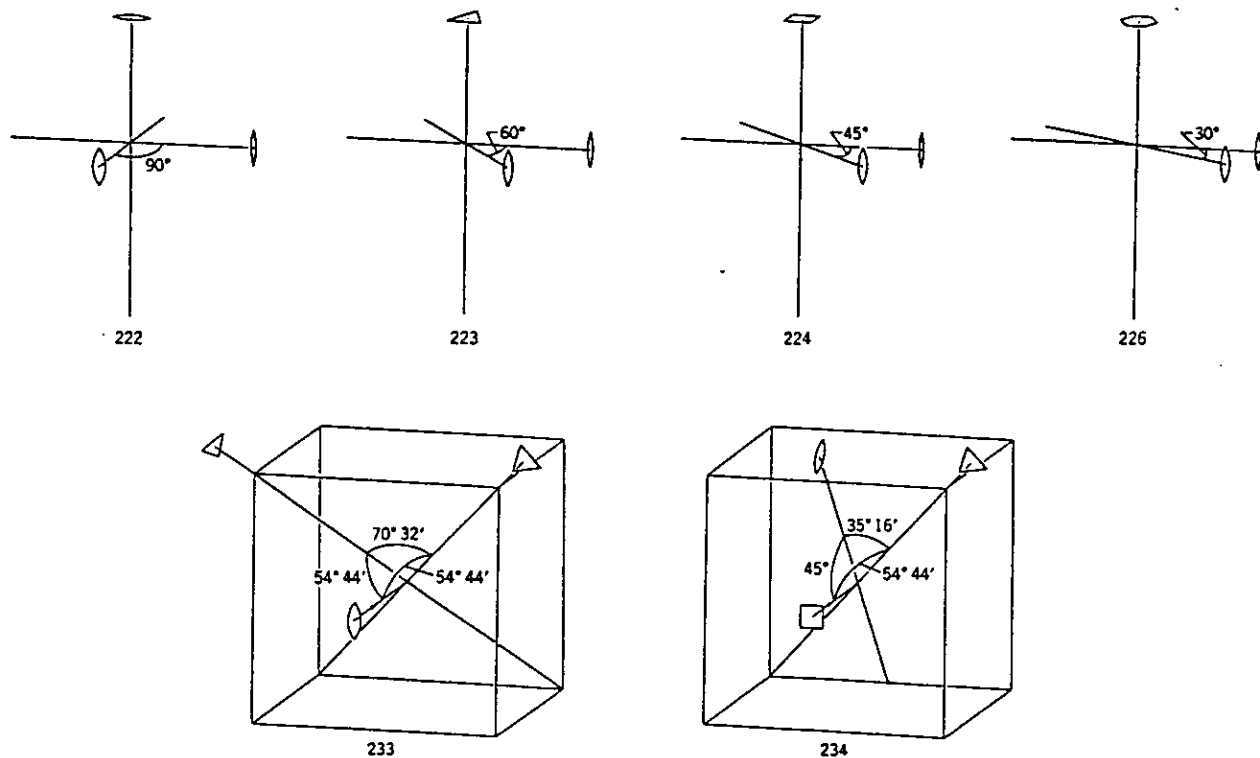


Fig. 1.15. Las 6 combinaciones permisibles de operaciones rotacionales en un cristal.

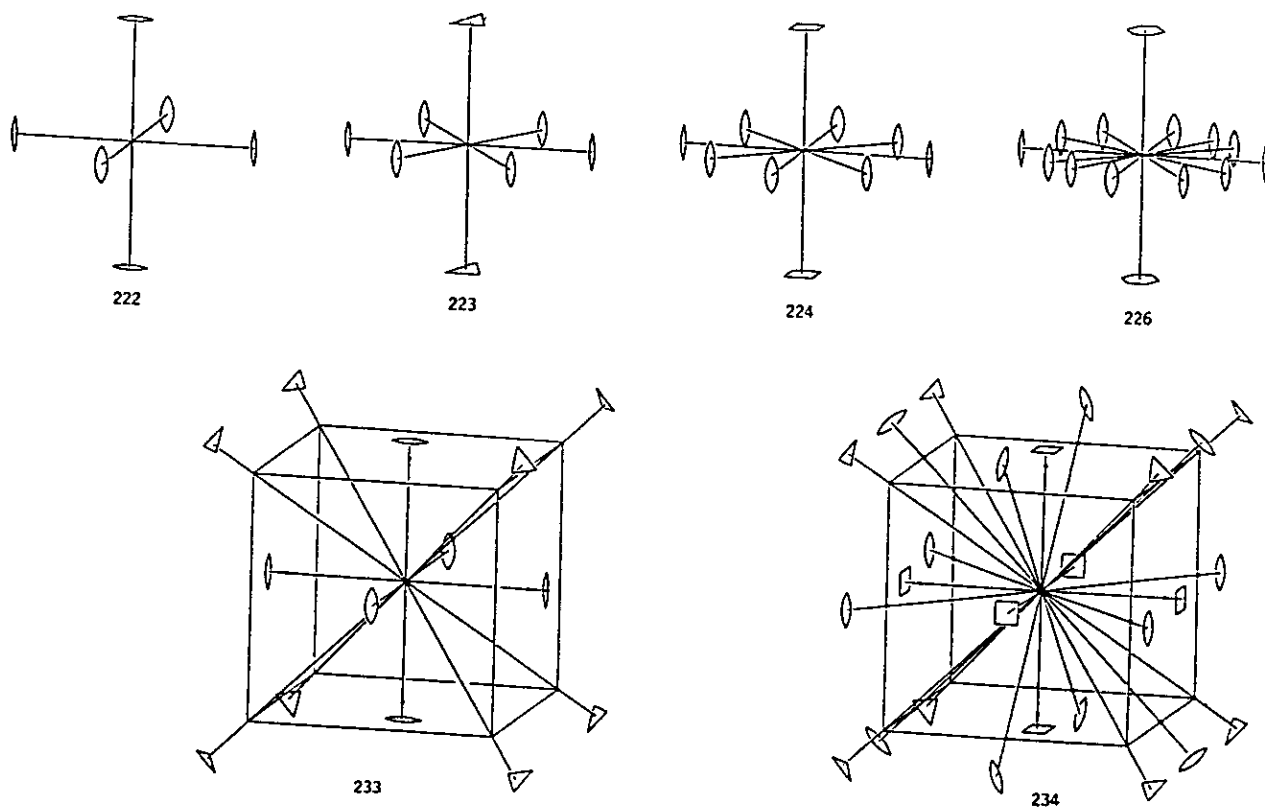


Fig. 1.16. Las 6 simetrías axiales cristalográficas basadas en las combinaciones de la figura 1.15.

1.11 Clases cristalinas.

Los posibles conjuntos de combinaciones de operaciones de repetición rotacionales, tanto propias como impropias, cuyos ejes se intersectan, están limitados a tomar los siguientes valores: 30° , $35^\circ 16'$, 45° , $54^\circ 44'$, 60° , 90° . Estas combinaciones determinan sólo 32 "clases cristalinas" o "grupos puntuales cristalográficos" a estos grupos se les llama así porque los ejes de simetría se intersectan en un punto común y al aplicarlos dejan inmóviles por lo menos un punto en el espacio cristalino.

Una forma de derivar las 32 clases cristalinas, es considerar roto-reflexiones y roto-inversiones; tomando en cuenta que toda roto-reflexión y roto-inversión, exceptuando $n = 4N$, pueden ser descompuestas en una rotación propia, seguidas por una reflexión o un centro de inversión. Por ello, las clases cristalinas se describen a partir de los ejes de rotación propios, reflexiones e inversiones.

Antes de iniciar su descripción, es necesario comprender las simetrías resultantes de la interacción de reflexiones, inversiones y rotaciones.

1.11.1 Combinación de dos reflexiones m_1 y m_2 .

Sean dos espejos, m_1 y m_2 (ver la figura 1.17) perpendiculares al plano de la hoja, intersectándose en una línea A, la cual también es perpendicular al plano de la hoja. Sea μ el ángulo entre ambos espejos, y 1_R un punto original. La letra R se usa para designar a un punto que está a la derecha, y L para designar a un punto que está a la izquierda. Entonces:

m_1 convierte al punto 1_R en un punto 2_L ,

y m_2 convierte 2_L en el punto 3_R .

Por lo que m_1 y m_2 juntos, repiten el punto 1_R en el punto 3_R . Debido a la geometría se cumplen las siguientes igualdades entre las distancias:

$$d(A, 1_R) = d(A, 2_L) = d(A, 3_R),$$

Y

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \phi_2 \\ \Psi_1 &= \Psi_2\end{aligned}\tag{1.20}$$

$$\phi_2 + \Psi_1 = \mu\tag{1.21}$$

Ya que la distancia $d(\mathbf{A}, 1_R)$ es igual a $d(\mathbf{A}, 3_R)$, la repetición de 1_R a 3_R es una rotación alrededor de \mathbf{A} . El ángulo de rotación es $\phi_1 + \phi_2 + \Psi_1 + \Psi_2$; Pero por las ecuaciones (1.20) y (1.21), esto último queda como:

$$2\phi + 2\Psi = 2\mu\tag{1.22}$$

Así, se concluye que dos espejos planos que se intersectan en un punto \mathbf{A} , y que forman entre ellos un ángulo μ , son equivalentes a una rotación con respecto a \mathbf{A} , con un ángulo 2μ ; simbólicamente, esto se puede escribir como:

$$m_1 \cdot m_2 = \mathbf{A}_{2\mu}\tag{1.23}$$

Si por \mathbf{A} pasa un eje de simetría de periodo angular α , tal que $\alpha = 2\mu$, entonces, la ecuación 1.23 se puede escribir como:

$$m_1 \cdot m_2 = \mathbf{A}_\alpha\tag{1.24}$$

donde el ángulo formado por m_1 y m_2 es $\alpha/2$.

Las operaciones m_1 , m_2 y \mathbf{A}_α están relacionadas, de tal forma, que la aplicación de dos cualesquiera, equivalen a la aplicación de la tercera restante, es decir:

$$\mathbf{A}_\alpha \cdot m_2 = m_{1, \alpha/2}\tag{1.25}$$

Una manera compacta de expresar lo anterior es notar que si al aplicar a un punto original una operación m_1 , seguida de una operación m_2 , seguida de una rotación \mathbf{A}_α en sentido contrario ($-\alpha$), el punto original es devuelto al sitio de

partida, esto es:

$$m_1 \cdot m_2 \cdot A_{-\alpha} = 1 \quad (1.26)$$

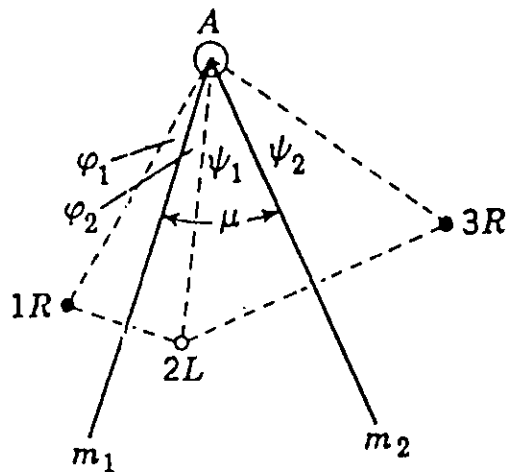


Fig. 1.17. Combinación de dos espejos, m_1 y m_2 , formando un ángulo μ .

1.11.2 Combinación de una reflexión y una inversión.

La combinación de una reflexión e inversión se ilustra en la figura 1.18. Si se inicia con el espejo m que contiene un centro de inversión i , entonces éstos actúan sobre un punto cualquiera, 1_R , como sigue:

$$m \text{ convierte al punto } 1_R \text{ en un punto } 2_L, \quad (1.27)$$

$$i \text{ convierte al punto } 2_L \text{ en un punto } 3_R,$$

El punto 1_R y el punto 3_R , están relacionados por el eje de rotación A_π de orden 2, es decir:

$$m \cdot i = A_\pi$$

ó

$$m \cdot i \cdot A_\pi = 1 \quad (1.28)$$

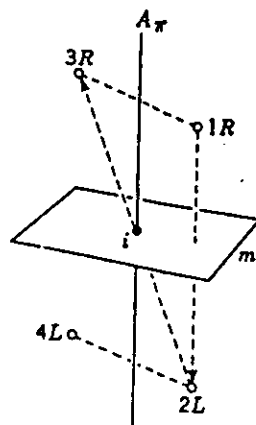


Fig. 1.18. Esquema en el cual se muestra que $m \cdot i = A_{\pi}$.

1.11.3 Derivación de las clases cristalinas.

Antes de iniciar dicha derivación es conveniente establecer las siguientes definiciones:

a) Operaciones de primera clase.

Una operación que repite un objeto original en uno congruente se llama "operación de primera clase". Dentro de estos tipos de operaciones están: las rotaciones, las traslaciones y las traslaciones-rotaciones.

b) Operaciones de segunda clase.

Una operación que repite un objeto original en uno enantiomorfo se llama "operación de segunda clase". Dentro de estos tipos de operaciones están: las reflexiones, las inversiones, las rotoreflexiones, las rotoinversiones y las traslaciones-reflexiones.

Notación de Schoenflies. Schoenflies trató a los diferentes grupos de simetrías como grupos matemáticos de operaciones; utilizando su simbología se definen los siguientes grupos:

a) Grupos cíclicos.

Es aquel grupo que contiene solamente una operación y sus potencias. El símbolo para un grupo cíclico correspondiente a un eje de rotación de orden n es C_n . Por lo tanto las simetrías cristalográficas que involucran sólo a un eje de rotación se denotan por: C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , y C_6 .

b) Grupos no-cíclicos.

Estos grupos tienen más de un eje de simetría y se clasifican en dos tipos:

i) Grupos Diédricos (D_n).

Resultan de combinar un conjunto de ejes rotacionales de 2-orden, a ángulos rectos respecto a un eje principal de orden n.

ii) Grupos octaedrales (O) Y Grupos tetraedrales (T).

Estos grupos consisten de varios conjuntos de ejes orientados a lo largo de las direcciones racionales de un cubo, correspondientes a la dirección 432 y a la 332 ó 23 respectivamente.

En este simbolismo, las 11 simetrías axiales se representan por: $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, D_2, D_3, D_4, D_6, O,$ y T. Todos, excepto uno de los grupos de segunda clase, se pueden obtener, adicionando centros de inversión y planos de reflexión a éstos. La adición de un centro de inversión se simboliza agregando una i al subíndice; la adición de un espejo vertical, paralelo al eje principal de simetría, se simboliza agregando una v al subíndice, la de un espejo horizontal por una h, y la de un espejo diagonal por una d.

La derivación de las 32 clases cristalinas está resumida en la tabla I.6, en donde se presenta la llamada "notación internacional" abajo de la de Schoenflies.

a) En la primera subdivisión de la tabla 1.6, se listan los 11 grupos axiales, a saber, C_n, D_n, T y O. Las siguientes subdivisiones de la tabla contiene clases cristalinas de segunda clase.

b) En la segunda subdivisión, se muestra un sólo grupo, el S_4 , que consiste de un sólo eje de rotoinversión, $\bar{4}$, que es la única operación que no puede ser originada, al agregar un centro de inversión, o un espejo perpendicular a un eje de primera clase.

c) En la tercera subdivisión, se listan los resultados de adicionar un espejo (h, v), o un centro de inversión, al grupo C_n . Al agregar un espejo h, normal al eje axial C_n , se origina el grupo C_{nh} .

i) Para $n = 1, C_{1h}$ se representa como C_s , la s proviene

de la palabra Spiegel que en alemán significa espejo.

- ii) Si n es par, C_{nh} , equivale a un centro de inversión, dicha inversión se indica en la tabla 1.6 colocando el índice i arriba del símbolo de Schoenflies.
- iii) Si n es impar, C_{nh} no tiene centros de inversión, y así las simetrías C_{ni} son las siguientes simetrías nuevas: C_i y C_{3i} .

Al agregar un espejo vertical, el grupo formado es C_{nv} ; en este caso, si el espejo contiene a un eje axial de orden n , existirá un conjunto de n espejos separados a un ángulo α . Por la ecuación 1.28 se deduce que para poder combinar una rotación α con la reflexión es necesario considerar un segundo espejo, colocado a $\alpha/2$ del primer espejo. Como consecuencia, se tiene que entre cada par de espejos se intercalará un conjunto adicional de ellos. Existe un caso particular, en el que, la parte posterior del espejo original coincide con la frontal del espejo intercalado, por ello, en la notación internacional el grupo C_{3v} es representado como $3m$ y no por $3mm$.

- d) En la cuarta y última subdivisión se muestran los grupos que resultan de adicionar a D_n , T y O , operaciones de segunda clase. Al agregar un espejo h , se crean D_{nh} , T_h y O_h ; conforme a la ecuación 1.25, la combinación de un espejo h con un eje de orden 2, requiere un segundo espejo colocado a $\pi/2$ del espejo inicial, lo cual, equivale a un espejo vertical. Por ello los grupos D_{nv} , T_v y O_v , son equivalentes a D_{nh} , T_h y O_h . De la ecuación 1.28, se deduce que los grupos anteriores, para n par, tienen un centro de inversión; cuando n es impar, existe un sólo caso: D_{3h} ; en él no existe centro de inversión; al agregarlo se crea el grupo D_{3i} , y resulta ser equivalente a D_{3d} .

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

En la figura 1.19, se presenta las proyecciones estereográficas de los 32 grupos puntuales cristalográficos.

TABLA 1.6.
Las 32 clases cristalinas.

Tipo de grupo	Clases cristalinas						Número de clases
C_n	C_1 1	C_2 2	C_3 3	C_4 4	C_6 6		5
D_n y cúbico	D_2 222	D_3 32	D_4 422	D_6 622	T 332	O 432 (23)	6
S_n				S_4 $\frac{S_4}{4}$			1
C_{nh}	C_s m	(1) C_{2h} $\frac{2}{m}$	C_{3h} $\frac{2}{m} = \bar{6}$	(1) C_{4h} $\frac{4}{m}$	(1) C_{6h} $\frac{6}{m}$		5
C_{ni}	(1) C_1 $\bar{1}$		(1) C_{3i} $\frac{3}{\bar{1}}$				2
C_{nv}	C_{2v} 2mm	C_{3v} 3m	C_{4v} 4mm	C_{6v} 6mm			4
D_{nh} y cúbico	(1) D_{2h} $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	(1) D_{3h} $\frac{6}{m} 2$	(1) D_{4h} $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	(1) D_{6h} $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	(1) T_h $\frac{2}{m} \bar{3}$	(1) O_h $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	6
D_{nd} y cúbico	D_{2d} $\bar{4} 2m$	(1) D_{3d} $\bar{3} \frac{2}{m}$			T_d $\bar{4} 3m$		3

	Triclinic	Monoclinic (1st setting)	Tetragonal	Trigonal	Hexagonal	Cubic
X						
\bar{X} (even)	—			—		—
X (even) plus center and \bar{X} (odd)						
X^2	Monoclinic (2nd setting) 	Orthorhombic 				
Xm						—
\bar{X}^2 (even) or $\bar{X}m$ (even)	—	—		—		
X^2 or Xm plus center and $\bar{X}m$ (odd)						

Fig. 1.19 Representación estereográfica de los 32 grupos puntuales

1.12 Sistemas cristalinos.

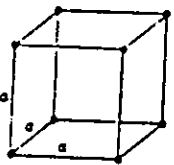
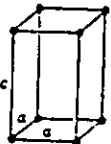
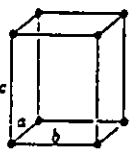
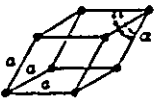

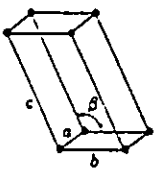
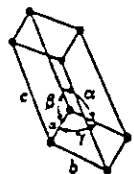
Los treinta y dos grupos puntuales, también conocidos como las treinta y dos clases cristalinas, pueden ser agrupados en siete sistemas cristalinos cada uno de éstos últimos tiene asociado un sistema de referencia de tres ejes \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} y tres ángulos α , β , γ .

Para determinar el sistema al cual pertenece un cristal macroscópico se procede de la siguiente manera, atendiendo a su morfología:

- 1) Se seleccionan tres aristas y una cara que corte a las tres aristas. Esto define un sistema de referencia.
- 2) Determinamos en ese sistema de referencia los índices de Miller del resto de las caras.
- 3) Los índices no necesariamente son los más simples. El sistema al cual pertenece el cristal es aquel sistema escogido en donde los índices de Miller son los más simples.

Si se consideraran todos los cristales existentes en la Naturaleza, se encontraría que existen sólo siete sistemas de referencia. En la figura 1.19 aparecen los grupos puntuales agrupados conforme al sistema al cual pertenecen. En la tabla I.7. se muestran los siete sistemas de referencia.

TABLA 1.7
Los siete sistemas cristalinos

Sistema cristalino	Parámetros cristalográficos	Paralelepípedo representativo
Cúbico	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
Trigonal*	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

*llamado también romboedral

1.13 Grupos puntuales cristalográficos bidimensionales.

Al considerar, además de las operaciones ya vistas (rotación, reflexión e inversión), la operación de traslación, se genera una nueva clase de repetición. La repetición de un objeto por medio de una rotación más una traslación, crea un patrón más complejo, debido a que los grupos de operaciones que involucran traslaciones, al interaccionar sobre un punto, no lo dejan inmóvil. En cierto sentido, sin embargo, este nuevo tipo de operaciones dejan inalterado el espacio, ya que para una traslación se requiere la duplicación del espacio a intervalos periódicos. A estos nuevos grupos de operaciones se les llama "grupos espaciales". Antes de tratar con tales grupos, primero es necesario conocer como interactúan las rotaciones con las traslaciones.

Solamente se considerará un caso muy específico de la combinación de una rotación con una traslación, a saber, la combinación de una traslación t , con los tipos de rotación que transforma a un plano en si mismo, i.e., rotaciones perpendiculares o paralelas al plano.

Las traslaciones periódicas en un plano son consistentes con cinco simetrías axiales, a saber, las simetrías 1, 2, 3, 4, y 6 (ver la figura 1.20). Por otro lado se sabe que la operación de reflexión transforma un objeto en su objeto enantiomorfo. Por esta razón todas las simetrías concernientes con una repetición alternativa de izquierda a derecha se puede encontrar adicionando a cada uno de los posibles ejes de rotación un plano de reflexión paralelo. Los ejes de orden n repiten este espejo a n espejos, separados a intervalos angulares α . La ecuación 1.25 requiere un segundo conjunto de espejos intercalados entre el primer conjunto, a un intervalo angular de $\alpha/2$. Cuando n es impar, estos dos conjuntos coinciden.

En la figura 1.20 se muestran las 10 simetrías cristalográficas en un plano, notándose que en ellas están incluidas 5 simetrías de segundo orden.

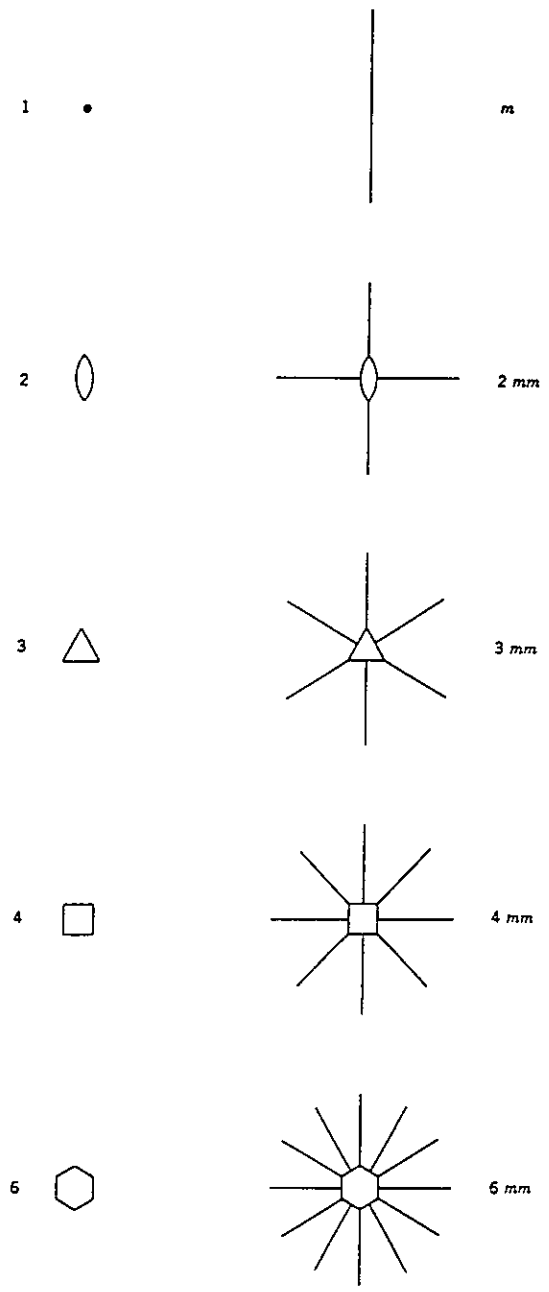


Fig. 1.20. Los diez grupos puntuales bidimensionales, permitidos en cristalografía.

1.14 Combinación de una rotación y una traslación perpendicular.

Apliquemos una rotación α , a través de un eje A, seguida de una traslación t perpendicular al mismo eje A, de acuerdo a la figura 1.21.

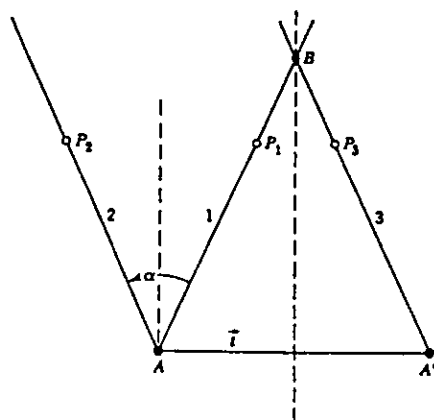


Fig. 1.21. Combinación de una rotación, A_α , con una traslación t_\perp .

En esta figura se observa que A_α lleva al punto p_1 que está sobre la línea 1, a un punto p_2 el cual a su vez está sobre la línea 2, y al aplicar la traslación t perpendicular a A pasa de p_2 a un punto p_3 , que está sobre la línea 3. Es decir la operación $A_\alpha \cdot t$ pasa el punto p_1 al punto p_3 . En base a la construcción de Euler, la operación $A_\alpha \cdot t$ es equivalente a aplicar una rotación a través de un eje B , donde el ángulo de giro es igual a α , es decir:

$$A_\alpha \cdot t_\perp = B_\alpha \quad (1.29)$$

Esto es, la operación de una rotación α alrededor de un eje A , seguida de una traslación t perpendicular a A , equivale a una rotación α , en el mismo sentido, pero ahora a través de un eje B situado en el bisector perpendicular de AA' y a una distancia $(AA'/2) \cot \alpha/2$ del mismo AA' .

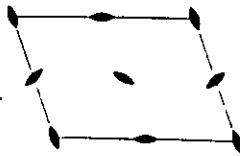
El resultado anterior, nos permite obtener las diferentes combinaciones de los ejes de rotación de orden 1, 2, 3, 4, y 6, con las traslaciones de una red plana. Es suficiente considerar las traslaciones t_1 , t_2 y $t_1 + t_2$; para crear una red plana primitiva.

Paralelogramo. *P*

1



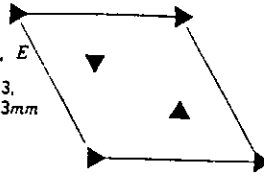
2



Rombo (120°). *E*

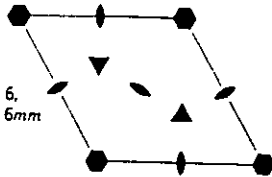
3

3mm



6

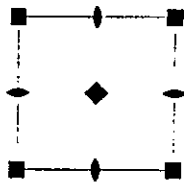
6mm



Cuadrado. *S*

4

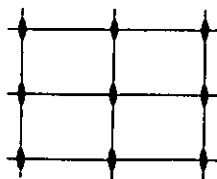
4mm



Rectangular. *R*

m.

2mm



Diamante. *D*
(rombo)

m.

2mm

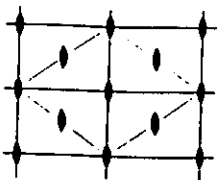


Fig. 1.22. Los cinco tipos de redes bidimensionales.

Además, si se considera que para n mayor que 2, la forma de una red plana, con ejes de simetría de orden n , es también consistente con la correspondiente simetría nmm , que contiene planos de reflexión m , se obtiene que las redes planas cristalográficamente posibles, son las mostradas en la figura 1.22. En la tabla I.8, se muestran las características propias de cada red plana.

TABLA 1.8.

Tipos de redes planas consistentes con los 10 grupos puntuales planos.

Forma de la red	Símbolo	Consistencia con simetrías planas
Paralelogramo	P	1, 2
Rombo (120°)	E	3, 3m, 6, 6mm
Cuadrado	S	4, 4mm
Rectangular	R	m, 2mm
Diamante	D	
(rombo)		

1.15 Redes tridimensionales o redes de Bravais.

Toda red tridimensional, cristalográficamente posible, se puede originar mediante un apilamiento de redes planas, así, cada plano apilado crea un nivel; donde dos niveles vecinos están relacionados por una tercera traslación \vec{t}_3 . La forma de apilamiento debe de cumplir con: el eje de orden n debe ser normal a la red plana, e intersectarla en el punto donde se localiza él mismo. El plano con que se inicia el apilamiento se le llama nivel cero; el primer nivel es constituido por una red plana idéntica a la del nivel cero, colocada en forma paralela a ésta. La posición relativa de ambos niveles, es establecida en términos de las componentes de \vec{t}_3 , las cuales, están en función de las coordenadas correspondientes a las traslaciones \vec{t}_1 y \vec{t}_2 . Por ello, el desplazamiento entre el nivel cero y el primer nivel es descrito

por las fracciones X, Y, más una distancia Z normal al plano de la red. Al realizar apilamientos de las redes planas, presentadas en la figura 1.22, y considerando los resultados presentados en la tabla I.8, se obtiene que solamente es posible obtener 14 redes cristalográficas tridimensionales conocidas como "redes de Bravais", cuyas celdas unidad se muestran en la figura 1.23. A. Cordero (1988) ha mostrado la manera de construir las redes de Bravais a partir de un modelo físico⁽⁶⁾.

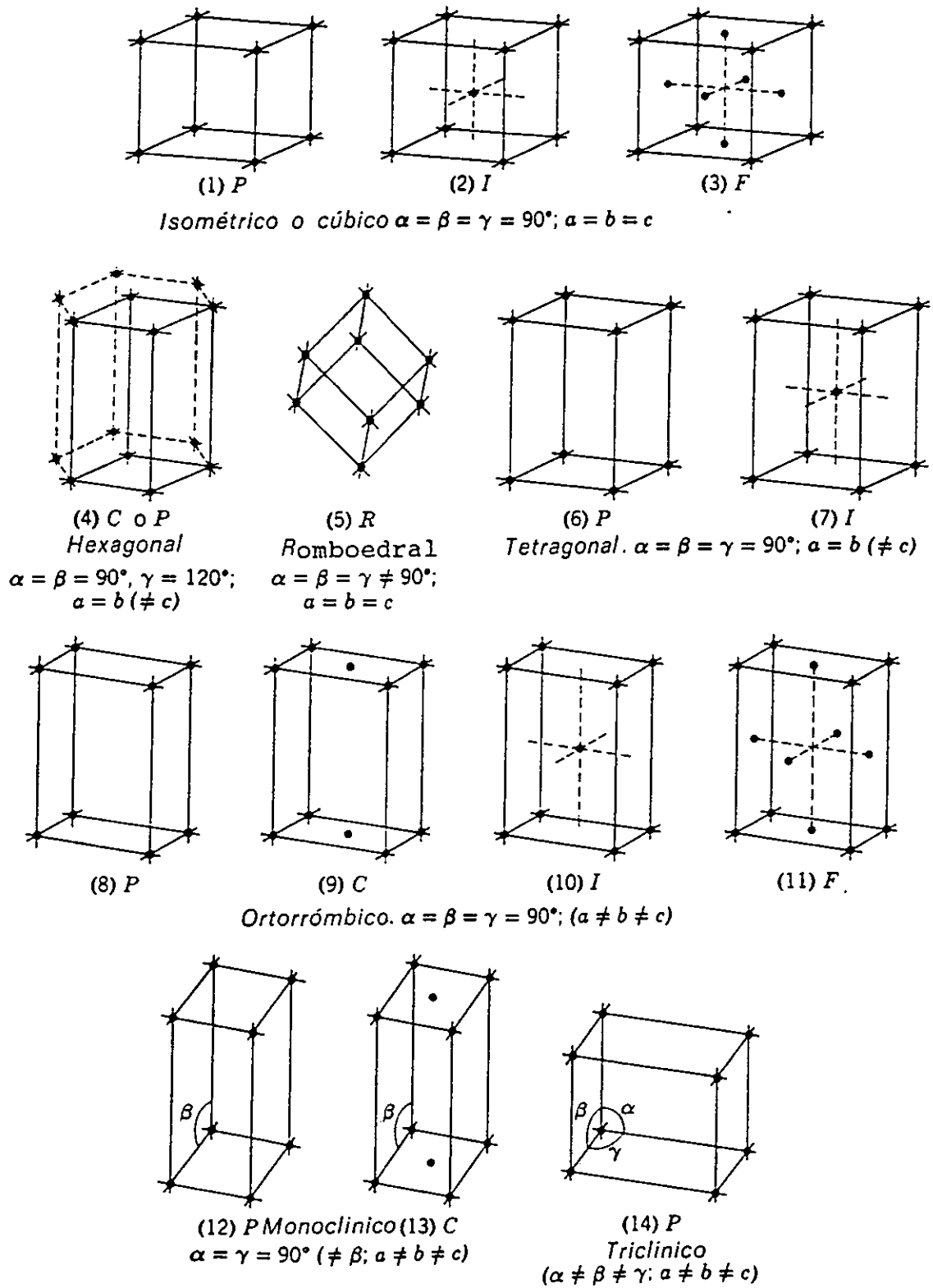


Fig. 1.23. Las catorce redes de Bravais.

1.16 Grupos espaciales.

Para la descripción de la simetría microscópica del cristal se requieren operaciones de simetría con movimientos asociados de traslación. La aplicación sistemática, sobre un punto, de las operaciones traslacionales introduce dos nuevos tipos de operaciones de simetría, llamados ejes helicoidales y planos de deslizamiento.

1.16.1 Ejes helicoidales.

Su operación consiste en una rotación de intervalo $2\pi/n$ alrededor de un eje de orden n , combinada con una traslación simultánea paralela al mismo. El símbolo general de los ejes helicoidales es n_p , los posibles ejes helicoidales son (ver la figura 1.24):

$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5.$

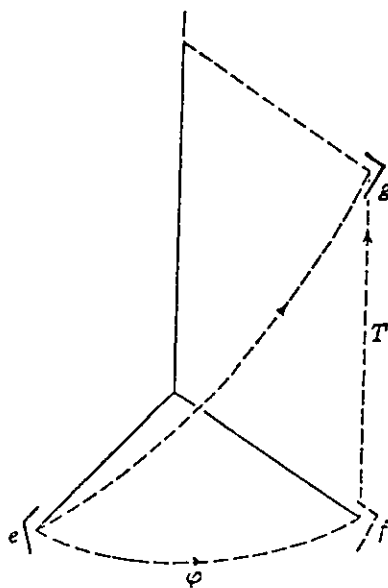


Figura 1.24. Un eje helicoidal.

1.16.2 Planos de deslizamiento.

La operación del plano de deslizamiento combina una reflexión en un plano de simetría con un desplazamiento paralelo al mismo igual a la mitad del período de repetición (ver la figura.1.25).

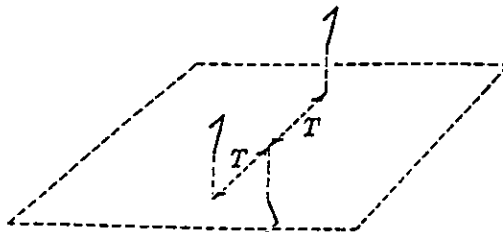


Fig.1.25. Plano de deslizamiento.

Si se tienen en cuenta los catorce tipos de redes de Bravais, los treinta y dos grupos puntuales y los elementos de simetría que implican traslaciones previamente descritos, se puede deducir que existen un total de 230 combinaciones de simetría, las cuales constituyen los denominados grupos espaciales.

Una lista de los 230 grupos espaciales se muestra a continuación.⁽⁷⁾

Sistema No.	Grupo Puntual	Grupo espacial	
		Notación Internacional	Notación de Schoenflies
Triclínico			
1	1	P1	C_1^1
2	$\bar{1}$	$P\bar{1}$	C_1^1
Monoclínico			
3	2	P2	C_2^1
4		$P2_1$	C_2^2
5		C2	C_2^3
6	m	Pm	C_s^1
7		Pc	C_s^2
8		Cm	C_s^3
9		Cc	C_s^4
10	2/m	P2/m	C_{2h}^1
11		$P2_1/m$	C_{2h}^2
12		C2/m	C_{2h}^3
13		P2/c	C_{2h}^4
14		$P2_1/c$	C_{2h}^5
15		C2/c	C_{2h}^6
Ortorrómbico			
16	222	P222	D_2^1
17		$P222_1$	D_2^2
18		$P2_1 2_1 2$	D_2^3
19		$P2_1 2_1 2_1$	D_2^4
20		$C222_1$	D_2^5
21		C222	D_2^6

22		F222	D_2^7
23		I222	D_2^8
24		$I2_1 2_1 2_1$	D_2^9
<hr/>			
25	mm2	pmm2	C_{2v}^1
26		Pmc2 ₁	C_{2v}^2
27		Pcc2	C_{2v}^3
28		Pma2	C_{2v}^4
29		Pca2 ₁	C_{2v}^5
30		Pnc2	C_{2v}^6
31		Pmn2 ₁	C_{2v}^7
32		Pba2	C_{2v}^8
33		Pna2 ₁	C_{2v}^9
34		Pnn2	C_{2v}^{10}
35		Cmm2	C_{2v}^{11}
36		Cmc2 ₁	C_{2v}^{12}
37		Ccc2	C_{2v}^{13}
38		Amm2	C_{2v}^{14}
39		Abm2	C_{2v}^{15}
40		Ama2	C_{2v}^{16}
41		Aba2	C_{2v}^{17}
42		Fmm2	C_{2v}^{18}
43		Fdd2	C_{2v}^{19}
44		Imm2	C_{2v}^{20}
45		Iba2	C_{2v}^{21}
46		Ima2	C_{2v}^{22}
<hr/>			
47	mmm	Pmmm	D_{2h}^1
48		Pnnn	D_{2h}^2

49	Pccm	D_{2h}^3
50	Pban	D_{2h}^4
51	Pmma	D_{2h}^5
52	Pnna	D_{2h}^6
53	Pmna	D_{2h}^7
54	Pcca	D_{2h}^8
55	Pbam	D_{2h}^9
56	Pccn	D_{2h}^{10}
57	Pbcn	D_{2h}^{11}
58	Pnnm	D_{2h}^{12}
59	Pmmn	D_{2h}^{13}
60	Pbcn	D_{2h}^{14}
61	Pbca	D_{2h}^{15}
62	Pnma	D_{2h}^{16}
63	Cmcm	D_{2h}^{17}
64	Cmca	D_{2h}^{18}
65	Cmmm	D_{2h}^{19}
66	Cccm	D_{2h}^{20}
67	Cmma	D_{2h}^{21}
68	Ccca	D_{2h}^{22}
69	Fmmm	D_{2h}^{23}
70	Fddd	D_{2h}^{24}
71	Immm	D_{2h}^{25}
72	Ibam	D_{2h}^{26}
73	Ibca	D_{2h}^{27}
74	Imma	D_{2h}^{28}

Tetragonal

75	4	P4	C_4^1
76		$P4_1$	C_4^2
77		$P4_2$	C_4^3
78		$P4_3$	C_4^4
79		I_4	C_4^5
80		$I4_1$	C_4^6
<hr/>			
81	$\bar{4}$	$P\bar{4}$	S_4^1
82		$I\bar{4}$	S_4^2
<hr/>			
83	4/m	$P4/m$	C_{4h}^1
84		$P4_2/m$	C_{4h}^2
85		$P4/n$	C_{4h}^3
86		$P4_2/m$	C_{4h}^4
87		$I4/m$	C_{4h}^5
88		$I4_1/a$	C_{4h}^6
<hr/>			
89	422	$P422$	D_4^1
90		$P42_12$	D_4^2
91		$P4_122$	D_4^3
92		$P4_12_12$	D_4^4
93		$P4_222$	D_4^5
94		$P4_22_12$	D_4^6
95		$P4_322$	D_4^7
96		$P4_32_12$	D_4^8
97		$I422$	D_4^9
98		$I4_122$	D_4^{10}
<hr/>			
99	4mm	$P4mm$	C_{4v}^1

100		p4bm	C_{4v}^2
101		P4 ₂ cm	C_{4v}^3
102		P4 ₂ nm	C_{4v}^4
103		P4cc	C_{4v}^5
104		P4nc	C_{4v}^6
105		P4 ₂ mc	C_{4v}^7
106		P4 ₂ bc	C_{4v}^8
107		I4mm	C_{4v}^9
108		I4cm	C_{4v}^{10}
109		I4 ₁ md	C_{4v}^{11}
110		I4 ₁ cd	C_{4v}^{12}

111	$\bar{4}2m$	P $\bar{4}2m$	$D_{2d}^1 = V_d^1$
112		P $\bar{4}2c$	$D_{2d}^2 = V_d^2$
113		P $\bar{4}2_1m$	$D_{2d}^3 = V_d^3$
114		P $\bar{4}2_1c$	$D_{2d}^4 = V_d^4$
115		P $\bar{4}m2$	$D_{2d}^5 = V_d^5$
116		P $\bar{4}c2$	$D_{2d}^6 = V_d^6$
117		P $\bar{4}b2$	$D_{2d}^7 = V_d^7$
118		P $\bar{4}n2$	$D_{2d}^8 = V_d^8$
119		I $\bar{4}m2$	$D_{2d}^9 = V_d^9$
120		I $\bar{4}c2$	$D_{2d}^{10} = V_d^{10}$
121		I $\bar{4}2m$	$D_{2d}^{11} = V_d^{11}$
122		I $\bar{4}2d$	$D_{2d}^{12} = V_d^{12}$

123	4/mmm	P4/mmm	D_{4h}^1
124		P4/mcc	D_{4h}^2
125		P4/nbm	D_{4h}^3
126		P4/nnc	D_{4h}^4

127		P4/mbm	D_{4h}^5
128		P4/mnc	D_{4h}^6
129		P4/nmm	D_{4h}^7
130		P4/ncc	D_{4h}^8
131		$P4_2/mmc$	D_{4h}^9
132		$P4_2/mcm$	D_{4h}^{10}
133		$P4_2/nbc$	D_{4h}^{11}
134		$P4_2/nnm$	D_{4h}^{12}
135		$P4_2/mbc$	D_{4h}^{13}
136		$P4_2/mnm$	D_{4h}^{14}
137		$P4_2/nmc$	D_{4h}^{15}
138		$P4_2/ncm$	D_{4h}^{16}
139		I4/mmm	D_{4h}^{17}
140		I4/mcm	D_{4h}^{18}
141		$I4_1/amd$	D_{4h}^{19}
142		$I4_1/acd$	D_{4h}^{20}

Trigonal

143	3	P3	C_3^1
144		$P3_1$	C_3^2
145		$P3_2$	C_3^3
146		R3	C_3^4

147	$\bar{3}$	$P\bar{3}$	C_{3i}^1
148		$R\bar{3}$	C_{3i}^2

149	312	P312	D_3^1
150	321	P321	D_3^2
151	312	$P3_112$	D_3^3

152	321	$P3_1 21$	D_3^4
153	312	$P3_2 12$	D_3^5
154	321	$P3_2 21$	D_3^6
155	32	R32	D_3^7

156	3m1	$P3m1$	C_{3v}^1
157	31m	$P31m$	C_{3v}^2
158	3m1	$P3c1$	C_{3v}^3
159	31m	$P31c$	C_{3v}^4
160	3m	R3m	C_{3v}^5
161		R3c	C_{3v}^6

162	$\bar{3}1m$	$P\bar{3}1m$	D_{3d}^1
163		$P\bar{3}1c$	D_{3d}^2
164	$\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$	D_{3d}^3
165		$P\bar{3}c1$	D_{3d}^4
166	$\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	D_{3d}^5
167		$R\bar{3}c$	D_{3d}^6

Hexagonal

168	6	$P6$	C_6^1
169		$P6_1$	C_6^2
170		$P6_5$	C_6^3
171		$P6_2$	C_6^4
172		$P6_4$	C_6^5
173		$P6_3$	C_6^6

174	$\bar{6}$	$P\bar{6}$	C_{3h}^1
-----	-----------	------------	------------

175	6/m	$P6/m$	C_{6h}^1
-----	-----	--------	------------

176		$P6_3/m$	C_{6h}^2
177	622	$P622$	D_6^1
178		$P6_122$	D_6^2
179		$P6_522$	D_6^3
180		$P6_222$	D_6^4
181		$P6_422$	D_6^5
182		$P6_322$	D_6^6
183	6mm	$P6mm$	C_{6v}^1
184		$P6cc$	C_{6v}^2
185		$P6_3cm$	C_{6v}^3
186		$P6_3mc$	C_{6v}^4
187	$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$	D_{3h}^1
188		$P\bar{6}c2$	D_{3h}^2
189	$\bar{6}2m$	$P\bar{6}2m$	D_{3h}^3
190		$P\bar{6}2c$	D_{3h}^4
191	$6/mmm$	$P6/mmm$	D_{6h}^1
192		$P6/mcc$	D_{6h}^2
193		$P6_3/mcm$	D_{6h}^3
194		$P6_3/mmc$	D_{6h}^4
Cúbico			
195	23	$P23$	T^1
196		$F23$	T^2
197		$I23$	T^3
198		$P2_13$	T^4
199		$I2_13$	T^5

200	$m\bar{3}$	$Pm\bar{3}$	T_h^1
201		$Pn\bar{3}$	T_h^2
202		$Fm\bar{3}$	T_h^3
203		$Fd\bar{3}$	T_h^4
204		$Im\bar{3}$	T_h^5
205		$Pa\bar{3}$	T_h^6
206		$Ia\bar{3}$	T_h^7
<hr/>			
207	432	$P432$	O^1
208		$P4_232$	O^2
209		$F432$	O^3
210		$F4_132$	O^4
211		$I432$	O^5
212		$P4_332$	O^6
213		$P4_132$	O^7
214		$I4_132$	O^8
<hr/>			
215	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$	T_d^1
216		$F\bar{4}3m$	T_d^2
217		$I\bar{4}3m$	T_d^3
218		$P\bar{4}3n$	T_d^4
219		$F\bar{4}3c$	T_d^5
220		$I\bar{4}3d$	T_d^6
<hr/>			
221	$m\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	O_h^1
222		$Pn\bar{3}n$	O_h^2
223		$Pm\bar{3}n$	O_h^3
224		$Pn\bar{3}m$	O_h^4
225		$Fm\bar{3}m$	O_h^5

226	Fm $\bar{3}c$	O _h ⁶
227	Fd $\bar{3}m$	O _h ⁷
228	Fd $\bar{3}c$	O _h ⁸
229	Im $\bar{3}m$	O _h ⁹
230	Ia $\bar{3}d$	O _h ¹⁰

CAPÍTULO 2

PROPIEDADES DE LOS RAYOS X

2.1 Introducción.

Los rayos X son radiaciones semejantes a la luz visible, excepto en su longitud de onda, dichos rayos se originan cuando partículas cargadas eléctricamente, suficientemente veloces son frenadas por la materia, o bien cuando dichas partículas con suficiente energía cinética, expulsan electrones de los orbitales más profundos del átomo. Los rayos X fueron descubiertos en noviembre de 1895 por el físico alemán Wilhelm Konrad Roentgen, quien los llamó así debido a que en aquella época desconocía la naturaleza de dicha radiación. Roentgen observó que estos rayos eran invisibles, viajaban en línea recta y afectaban a las películas fotográficas de manera parecida a como lo hace la luz. Pero los rayos X eran mucho más penetrantes que la luz, ya que podían atravesar fácilmente cuerpos opacos, por ejemplo, el cuerpo humano, madera, metal, etc.

Sin embargo, no fué sino hasta 1912, cuando Max von Laue, Walter Friedrich, y Paul Knipping, establecieron la verdadera naturaleza de los rayos X, al descubrir la difracción de esta radiación por cristales. Este hallazgo sirvió para demostrar la naturaleza ondulatoria de los rayos X, y a la vez proporcionar un método para investigar la estructura fina de la materia, es decir, para revelar detalles de su estructura interna en el dominio de las dimensiones de 10^{-8} cm.

2.2 Radiación electromagnética.

El espectro electromagnético consta de diferentes tipos de radiación, los cuales pueden ordenarse según su longitud de onda (ver la Figura 2.1). En este espectro, los rayos X ocupan la región situada entre 0.1 y 100 angstroms. En términos generales, los rayos X pueden clasificarse según su mayor o menor capacidad de penetrar en la materia, de la siguiente manera⁽¹⁾:

Clasificación	Longitud de onda	Penetración
a) ultraduros	$< 0.1 \text{ \AA}$	muy profunda
b) duros	$0.1 - 1 \text{ \AA}$	profunda
c) blandos	$1 - 10 \text{ \AA}$	media
d) ultrablandos	$> 10 \text{ \AA}$	superficial

El intervalo de longitudes de onda que ordinariamente se usa en trabajos de difracción por cristales es de 0.5 a 2.5 \AA . En este intervalo está incluida la radiación más comúnmente usada: radiación característica del elemento cobre, con longitud de onda $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, denotada por $\text{CuK}\alpha$.

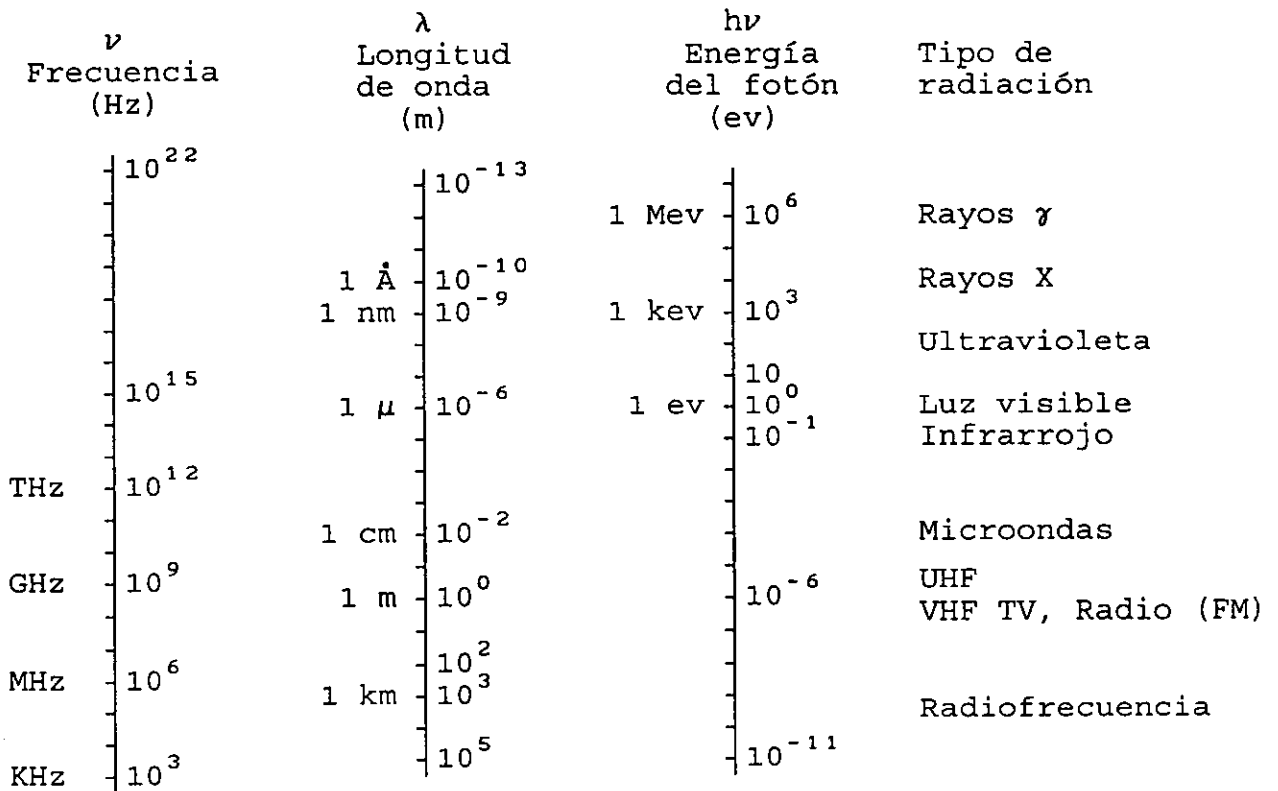


Fig. 2.1. El espectro electromagnético.

Por otra parte, un haz de rayos X transporta energía, y la razón de flujo en el tiempo de esta energía, a través de una área unitaria perpendicular a la dirección de propagación, es llamada

la "intensidad I" de dicho haz. El valor promedio de la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda. Sin embargo, en muchas ocasiones, la intensidad de los rayos X se mide en forma relativa, de manera análoga a como se mide el grado de ennegrecimiento de una película fotográfica que se ha expuesto al haz de rayos X.

2.3 Descripción de un tubo productor de rayos X.

Los rayos X, usados en cristalografía, se producen en lo que se llama un "tubo productor de rayos X", cuya fotografía se muestra en la figura 2.2 y cuyo esquema de construcción interna puede verse en la figura 2.3. Este tubo consiste de: una ampolla de vidrio en la que se ha efectuado un vacío elevado (del orden de 10^{-7} mm de Hg), un cátodo, el cual es un cilindro metálico hueco que contiene un filamento de tungsteno, y un ánodo que consiste de un bloque de cobre en el cual se ha insertado un "blanco", que puede ser de cobre, tungsteno, cromo, fierro, etc. El bloque de cobre es enfriado por una corriente de agua. El filamento se conecta al transformador eléctrico de alto voltaje, y el ánodo se aterriza mediante el sistema de enfriamiento por agua. El filamento requiere una corriente de 1.5 a 5 amp. y un voltaje de 4 a 12 volts para lograr su incandescencia, y entonces pueda emitir electrones; los electrones emitidos son rápidamente lanzados hacia el blanco, por un alto voltaje eléctrico aplicado entre el cátodo y el ánodo. En los tubos llamados "de ánodo fijo", el voltaje de trabajo entre el cátodo y el ánodo suelen estar entre 15 y 50 kV, para trabajos de difracción, mientras que en los llamados "de ánodo giratorio", el voltaje de trabajo puede alcanzar valores mayores. Alrededor del filamento está una cubierta metálica, con una abertura transversal a la dirección filamento-ánodo, que se mantiene al mismo voltaje que el del filamento, por lo que repele a los electrones, enfocándolos hacia una región angosta del blanco, llamada "mancha focal". Los rayos X son emitidos en la mancha focal en todas direcciones, y salen del tubo a través de una o más ventanas colocadas adecuadamente. Dichas ventanas están construidas comúnmente del elemento berilio aunque pueden también ser de aluminio o de un mineral micáceo.

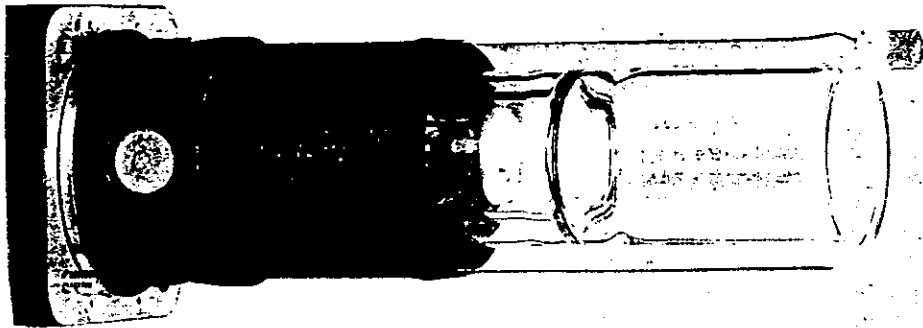


Fig. 2.2. Tubo de rayos X convencional, de filamento, y de ánodo fijo.

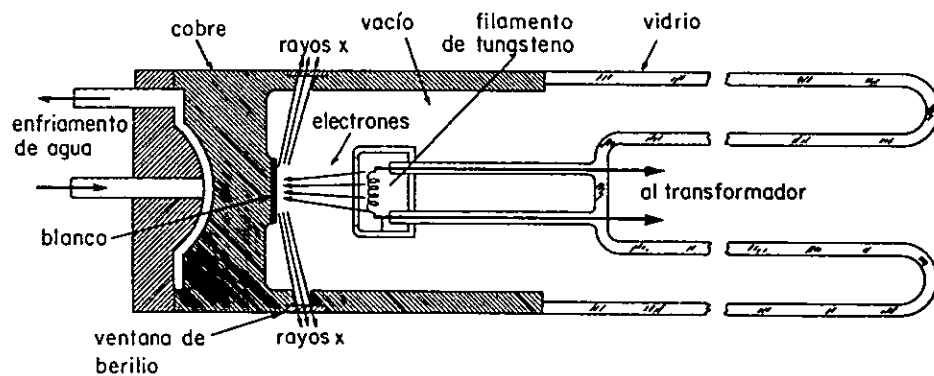


Fig. 2.3. Esquema de la sección transversal de un tubo convencional de rayos X.

En la figura 2.4 se esquematiza un diagrama muy simplificado de un autorrectificador para un tubo de filamento. En dicha figura, el voltaje aplicado al tubo es controlado por el autotransformador, el cual rige el voltaje aplicado a la bobina primaria del transformador de alto voltaje. En el voltímetro se lee el voltaje aplicado al tubo, y en el miliamperímetro la corriente de electrones viajeros en el mismo. Esta corriente es normalmente del orden de 15 a 25 mA, y es controlada por el reóstato del filamento, el cual también controla el voltaje de

salida del transformador de dicho filamento; a su vez, este voltaje determina la corriente en el filamento. De esta corriente depende la temperatura del filamento, y por efecto termoiónico, el número de electrones que éste puede emitir por segundo. Aunque el transformador del filamento es de bajo voltaje, ya que sólo necesita aplicar a éste alrededor de 5 volts, él mismo está a un voltaje negativo relativamente alto respecto a tierra, y deberá estar bien aislado.

Los parámetros básicos en la operación de la unidad generadora de rayos X, son el voltaje aplicado al tubo (kilovoltaje) y la corriente que va del filamento al ánodo (miliamperaje).

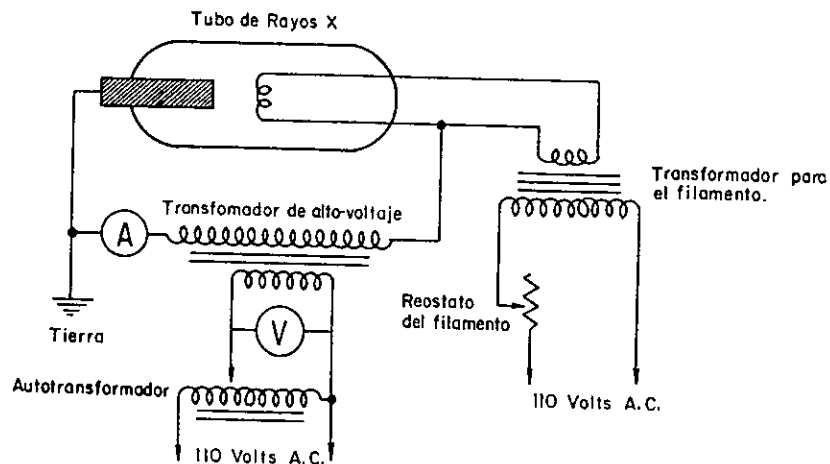


Fig. 2.4. Diagrama eléctrico simplificado de la instalación necesaria para operar un tubo convencional de rayos X, de filamento, y ánodo estacionario.

2.4 Constitución del ánodo y eficiencia del tubo.

Dependiendo de las características de la radiación X que se desee, lo cual a su vez depende de la muestra a analizar, se usan tanto diferentes voltajes cátodo-ánodo, como diferentes elementos constitutivos del blanco. Debido a que sólo el 1 % de la energía de los electrones, que colisionan con el blanco, se convierte en rayos X, y el restante 99% se disipa como calor, el voltaje máximo

cátodo-ánodo por aplicar depende del elemento atómico presente en el blanco con el fin de que éste no se funda. La eficiencia (E) en un tubo de rayos X, trabajando con un voltaje V y con un blanco de número atómico Z, o sea la relación entre la energía de la radiación emitida y la energía de los electrones que llegan al blanco, está dada por la fórmula empírica 2.1⁽²⁾; y las curvas de potencia para diferentes blancos se muestran en la figura 2.5. Todo tubo debe de operar a un valor de la potencia situado dentro del dominio de su curva correspondiente, con el fin de que no se funda el ánodo⁽³⁾.

$$E = 1.4 \times 10^{-9} ZV \quad (2.1)$$

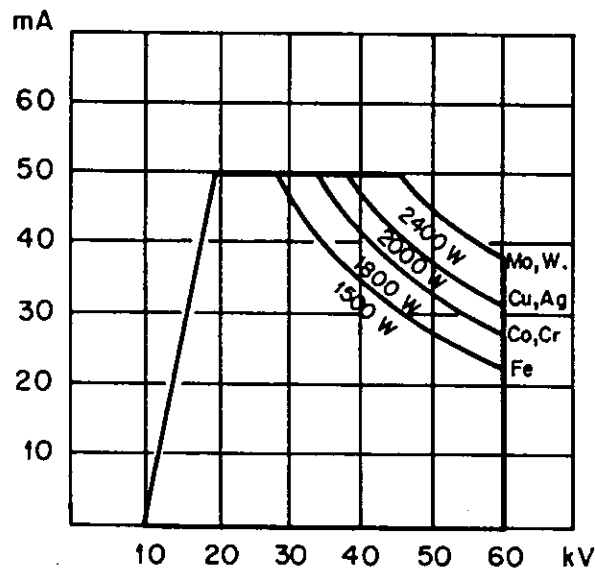


Fig. 2.5. Curvas de potencia para tubos de foco normal.

La figura 2.5 se ha construido tomando en cuenta que la mancha focal es de tipo "normal", esto significa que las dimensiones de la mancha focal son de 1 X 10 mm². Cabe mencionar que también existen las manchas focales de tipo "fino" y de tipo "ancho", cuyas dimensiones son 0.4 X 8 mm² y 2 X 12 mm², respectivamente.

2.5 Proyecciones lineal y puntual de la mancha focal.

Los tubos convencionales, usados en difracción de rayos X, tienen cuatro ventanas diametralmente opuestas. Dos paralelas a la dirección "longitudinal" de la mancha focal, y dos más "transversales" a esa dirección. El centro de todas las ventanas es tangente al plano geométrico del ánodo, permitiendo así al haz de rayos X salir del tubo con un ángulo de divergencia de 0° a 12° , con respecto a dicho plano. La posición geométrica de las ventanas permite disponer, para los trabajos de difracción, de dos pares de proyecciones diferentes de la mancha focal. Una vista en la dirección colineal a la longitud mayor de la mancha focal, proporciona lo que llamaremos "la proyección puntual de la mancha focal" o "foco óptico puntual". Una vista en la dirección perpendicular a la longitud mayor de la mancha focal proporciona lo que llamaremos "la proyección lineal de la mancha focal", o "foco óptico lineal" (ver la figura 2.6). La dimensión media de la mancha focal del tubo es de $1 \times 10 \text{ mm}^2$. Sin embargo, las dimensiones efectivas de los focos ópticos, dependen del valor del ángulo α , llamado "ángulo de salida", entre la superficie del ánodo y la dirección de salida del haz de rayos X hacia el dispositivo experimental, como se muestra en la figura 2.7. La sección w del haz, aumenta conforme lo hace α , de acuerdo con la relación siguiente:

$$w = B \operatorname{sen} \alpha \quad (2.2)$$

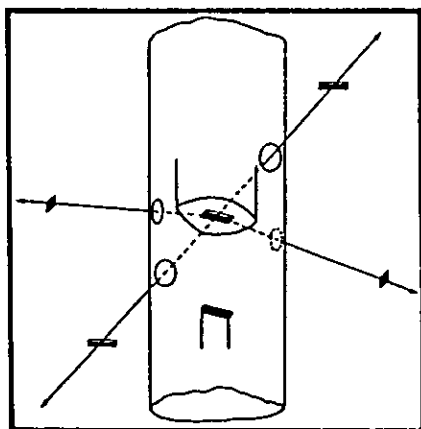
donde B es la anchura o la longitud de la mancha focal, si se observa respectivamente w paralela o normalmente a la longitud mayor de la mancha focal.

Usualmente suele usarse un valor angular de 6° , por lo que la dimensión de la proyección de la mancha focal resulta ser 0.1 de la dimensión nominal de la mancha focal (ver la tabla 2.1).

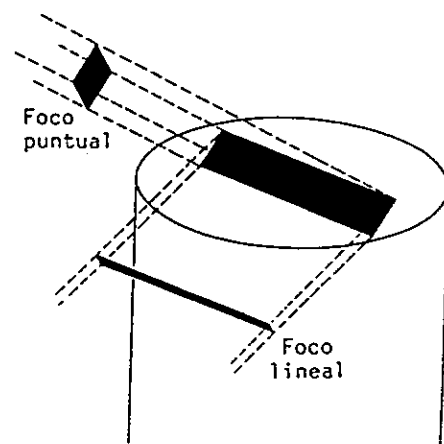
TABLA 2.1

Dimensiones de la proyección de la mancha focal a un ángulo de salida de 6° .

Tipo de foco óptico	Area nominal de la mancha focal (mm^2)	Area efectiva del foco óptico a 6° (mm^2).	
		Vista desde la proyección puntual	Vista desde la proyección lineal
Fino	0.4x8	0.4x0.8	0.04x8
Normal	1x10	1x1	0.1x10
Ancho	2x12	2x1.2	0.2x12



(a)



(b)

Fig. 2.6. a) Geometría de la colocación de las ventanas, en relación al área bombardeada, llamada "mancha focal", en un tubo de rayos X.

b) Dos perspectivas del área bombardeada de un tubo de rayos X.

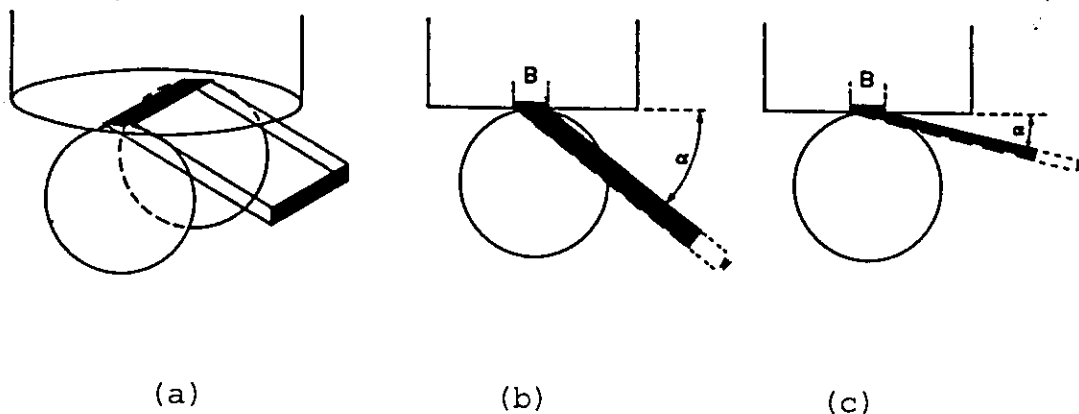


Fig. 2.7. a) Sección del haz en función del ángulo de salida α .
 b) y c) Dos vistas laterales para dos ángulos de salida.

2.6 Espectro continuo.

Cuando se analiza el espectro de radiación emitido por un tubo de rayos X, se encuentra que éste es continuo, dentro de un intervalo de longitudes de onda λ , y que la dependencia de la intensidad I , con λ , es función del voltaje V aplicado al tubo. La figura 2.8 muestra el tipo de dependencia entre I y λ , para varios voltajes, considerando un tubo con un blanco de molibdeno. En ella se pueden observar también las características del espectro. Algunas de ellas, son:

- a) I es cero para una cierta longitud de onda llamada longitud de onda mínima, λ_{\min} . Para λ mayores a λ_{\min} , I se incrementa rápidamente hasta alcanzar un máximo I_{\max} , y posteriormente decrece.
- b) I , para toda longitud de onda, se incrementa a medida que V aumenta.
- c) Tanto λ_{\min} como I_{\max} , se desplazan hacia valores inferiores de λ , conforme se incrementa V .

Ya que no existen discontinuidades en las curvas de la figura 2.8, a la radiación representada por tales curvas se le conoce como "radiación continua".

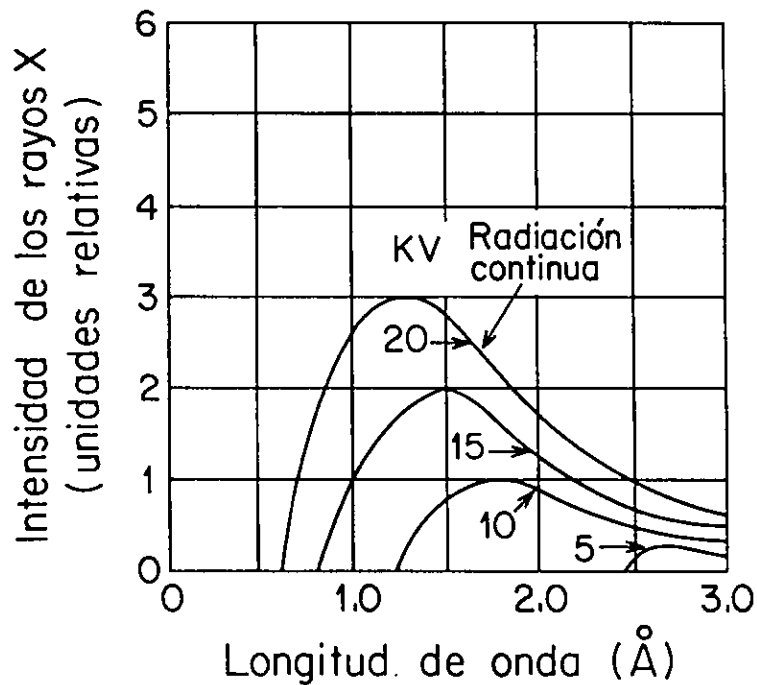


Fig. 2.8. Espectro de rayos X del molibdeno como una función del voltaje aplicado.

El origen del espectro continuo es la rápida desaceleración de los electrones que golpean al blanco. En esta interacción, los electrones pierden energía de diferente forma:

- algunos electrones son detenidos en el primer impacto frontal, cediendo toda su energía cinética en un sólo choque.
- en cambio otros electrones ceden su energía cinética poco a poco, perdiendola sucesivamente en fracciones hasta agotarla totalmente.

En seguida se derivará la relación entre la $\lambda_{mín}$ y V . V causa que el electrón, de carga $q = -e$, tenga una energía cinética igual a eV al llegar al cátodo. Los electrones que son detenidos en un sólo impacto producen fotones con energía máxima, es decir, rayos X con longitud de onda mínima $\lambda_{mín}$, por lo que podemos escribir:

$$eV = h\nu_{max} = hc/\lambda_{mín} \quad (2.3)$$

o bien

$$\lambda_{mín} = \frac{hc}{eV} \quad (2.4)$$

donde

$h = 6.63 \times 10^{-34}$ joule-seg. es la constante de Planck.

$c = 2.998 \times 10^8$ m/seg. es la velocidad de la luz en el vacío.

$e = 1.60 \times 10^{-19}$ coul. es la carga absoluta de un electrón.

Sustituyendo los valores anteriores en la ecuación 2.4, obtenemos:

$$\lambda_{\min} = \frac{12,400}{V} \quad (\text{Å}) \quad (2.5)$$

Los electrones que no pierden totalmente su energía en un sólo impacto, sino que sufren diferentes colisiones antes de llegar al reposo, producirán como resultado de cada colisión, la emisión de un fotón cuya energía corresponde a la pérdida energética sufrida; como las colisiones son en general diferentes, las energías de los fotones correspondientes serán también diferentes, de suerte que se tendrá una distribución continua de energía de los fotones provenientes de dichas colisiones.

Por otra parte, la intensidad integrada del espectro continuo está dada por la siguiente fórmula empírica⁽⁴⁾:

$$I = AiZV^m \quad (2.6)$$

donde:

A es una constante de proporcionalidad.

i es la corriente del tubo en mA.

Z es el número atómico del ánodo.

V es el voltaje del tubo en kV.

m es una constante, cuyo valor es aproximadamente 2.

2.7 Espectro característico.

Cuando el voltaje V en un tubo de rayos X se aumenta sobrepasando un cierto valor característico del elemento atómico del blanco metálico, conocido como "voltaje crítico V_c ", surgen máximos de intensidad muy acusados en ciertas longitudes de onda del espectro de rayos X. Estos máximos tienen forma de picos en la figura 2.9, y se presentan superpuestos al espectro continuo. A estos picos se les conoce como "líneas características" del espectro. Las líneas características se clasifican en conjuntos denominados K, L, M, etc. El conjunto K está compuesto de varias líneas, de las cuales pero sólo las tres más intensas son observadas comúnmente; éstas son K_{α_1} , K_{α_2} y K_{β_1} . Por ejemplo, para el molibdeno las longitudes de onda K más intensas son las siguientes:

$$K_{\alpha_1} = 0.70926 \text{ \AA}, \quad K_{\alpha_2} = 0.71354 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad K_{\beta_1} = 0.63225 \text{ \AA}.$$

Cuando las líneas K_{α_1} y K_{α_2} se resuelven, se conocen como "el doblete K_{α} ". Sin embargo, ya que las longitudes de onda de K_{α_1} y K_{α_2} son muy parecidas entre sí, no siempre es posible detectarlas por separado en el espectro, observándose entonces una sólo línea, conocida como "línea K_{α} ". El valor de la longitud de onda de la línea K_{α} se toma según la ecuación 2.7. Las líneas K_{α} y K_{β} pueden observarse en la curva correspondiente a 25 kV. en la figura 2.9.

$$\lambda (K_{\alpha}) = \frac{2\lambda(k_{\alpha_1}) + \lambda(k_{\alpha_2})}{3} \quad (2.7)$$

Por ejemplo el voltaje crítico V_K para que el molibdeno, como blanco metálico, emita radiación característica K, es 20.01 kV; por lo que para este elemento, la radiación característica K aparecerá sólo en las curvas obtenidas arriba de 20 kV. Si se eleva el voltaje por encima del voltaje crítico V_K , aumenta la

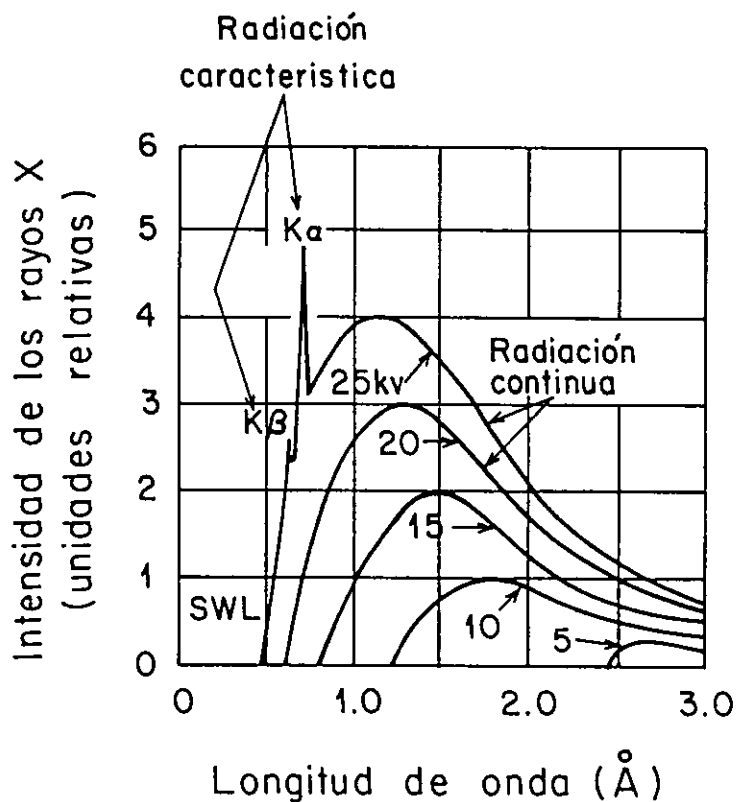


Fig. 2.9. Espectro de rayos X del molibdeno como una función del voltaje aplicado.

intensidad del espectro característico K pero su longitud de onda no cambia. La dependencia de la intensidad de las líneas características K, en función de la corriente eléctrica i y del voltaje V del tubo de rayos X, está dada por :

$$I_{\text{LineaK}} = Bi (V - V_K)^n \quad (2.8)$$

donde:

- B es una constante de proporcionalidad.
- V_K representa el voltaje crítico para excitar la radiación característica K.
- n es una constante que vale aproximadamente 1.5.

Para tratar de explicar de manera simple el fenómeno de radiación característica por los átomos que constituyen al blanco, adoptaremos el modelo atómico de Bohr, es decir, el del átomo formado por un núcleo alrededor del cual giran los electrones, situados en varias capas, como se puede ver en la figura 2.10. Si uno de los electrones que salen del filamento adquiere suficiente energía cinética, al viajar del cátodo al ánodo, como para sacar a un electrón de la capa K de un átomo del ánodo, entonces uno de los electrones externos a la capa K pueda ocupar el sitio vacío en la capa K, y emitir energía en ese proceso. La energía emitida tiene una longitud de onda bien definida, y es la llamada "radiación característica K". Ahora bien, en particular si el lugar vacío en la capa K es ocupado por un electrón de la capa L o de la M, entonces se produce la llamada "radiación característica K_{α} o K_{β} ", respectivamente; sin embargo, la probabilidad de que un electrón de la capa L pase a la capa K es mayor que la probabilidad de que un electrón de la capa M pase a la capa K, por lo que la intensidad de la línea K_{α} es mayor que la de la línea K_{β} .

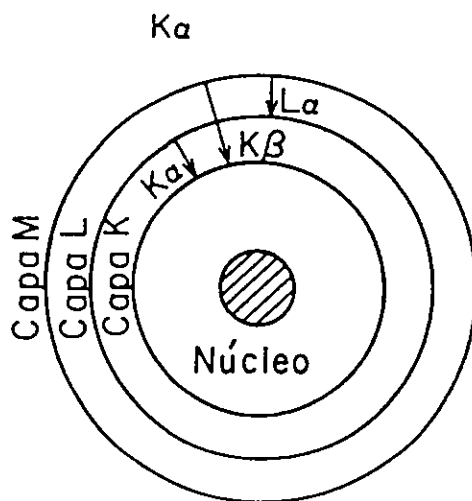


Fig. 2.10. Transiciones electrónicas en un átomo. Los procesos de emisión se indican por flechas.

En la figura 2.11 se representan simplificadaamente, las transiciones electrónicas permitidas que dan origen a las distintas líneas características.

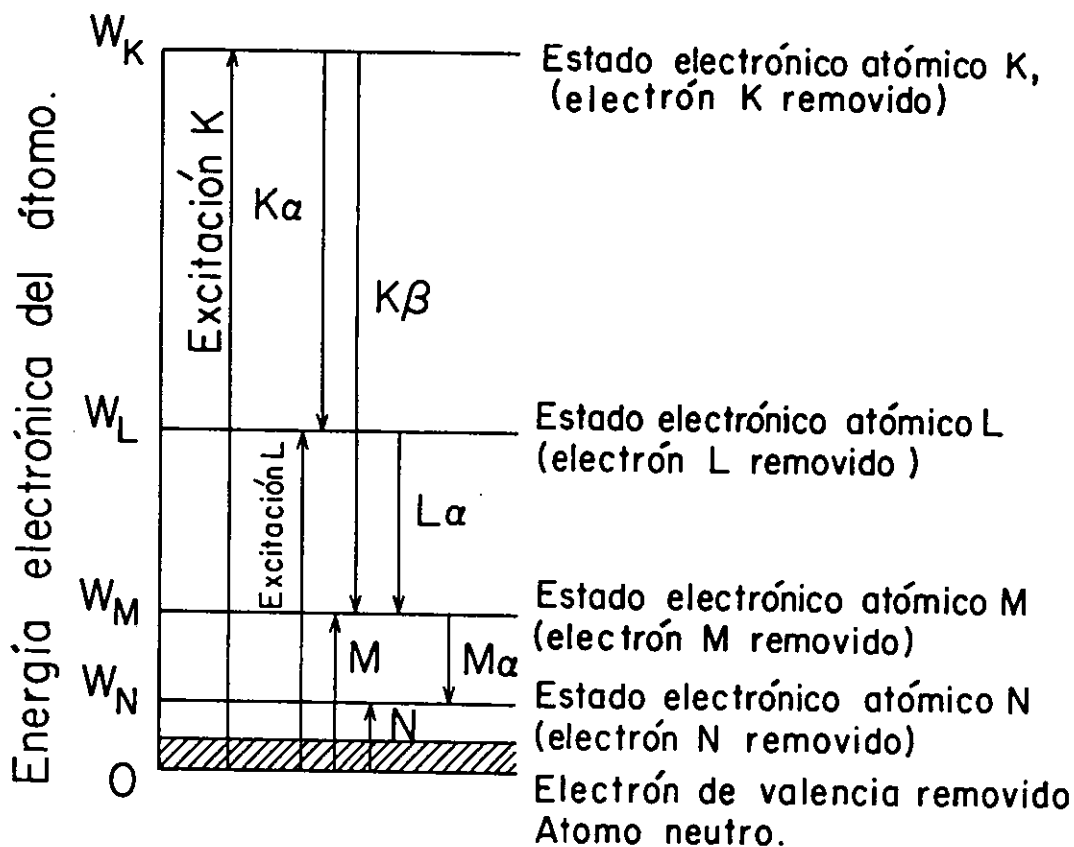


Fig. 2.11. Esquema de los niveles de energía electrónicos, mostrando algunas de las transiciones que originan las líneas características de un elemento. Las radiaciones que usualmente se emplean en difracción de rayos X son las $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y K_{β} .

2.8 Absorción.

Cuando los rayos X interactúan con la materia, son parcialmente transmitidos y parcialmente absorbidos. La disminución fraccional dI en la intensidad I , de un haz de rayos X que viaja una distancia dx , a través de alguna sustancia de densidad y composición química homogénea, es:

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (2.9)$$

donde la constante de proporcionalidad μ es llamada "coeficiente

de absorción lineal" y depende de la composición de la sustancia, de su densidad, y de la longitud de onda de los rayos X. Al integrar la expresión 2.9 sobre la trayectoria del haz se obtiene (ver la figura 2.12):

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.10)$$

donde:

I_0 representa la intensidad del haz de rayos X incidente.

$I(x)$ es la intensidad del haz transmitido después de viajar una distancia x a través de la sustancia homogénea.

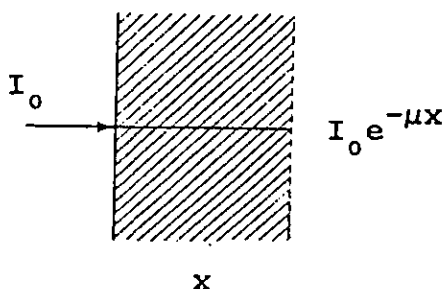


Fig. 2.12. Atenuación de un haz de rayos X después de atravesar un material con un espesor x .

Ya que el coeficiente de absorción lineal μ es proporcional a la densidad ρ , entonces μ/ρ es una constante del material para cada longitud de onda de los rayos X, e independiente de su estado físico (sólido, líquido o gas). A la cantidad μ/ρ se le llama "coeficiente de absorción másico". La ecuación 2.10 puede entonces escribirse en una forma más práctica:

$$I(x) = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (2.11)$$

Si la sustancia químicamente homogénea contiene más de un elemento, su coeficiente de absorción másico es el promedio pesado de los coeficientes de absorción másicos de cada uno de los elementos que constituyen a dicha sustancia, esto es:

$$\frac{\mu}{\rho} = w_1 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 + w_2 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 + \dots \quad (2.12)$$

en donde w_1 , w_2 , etc., son las fracciones del peso total, correspondientes a los pesos de los elementos 1, 2, etc., que constituyen la sustancia.

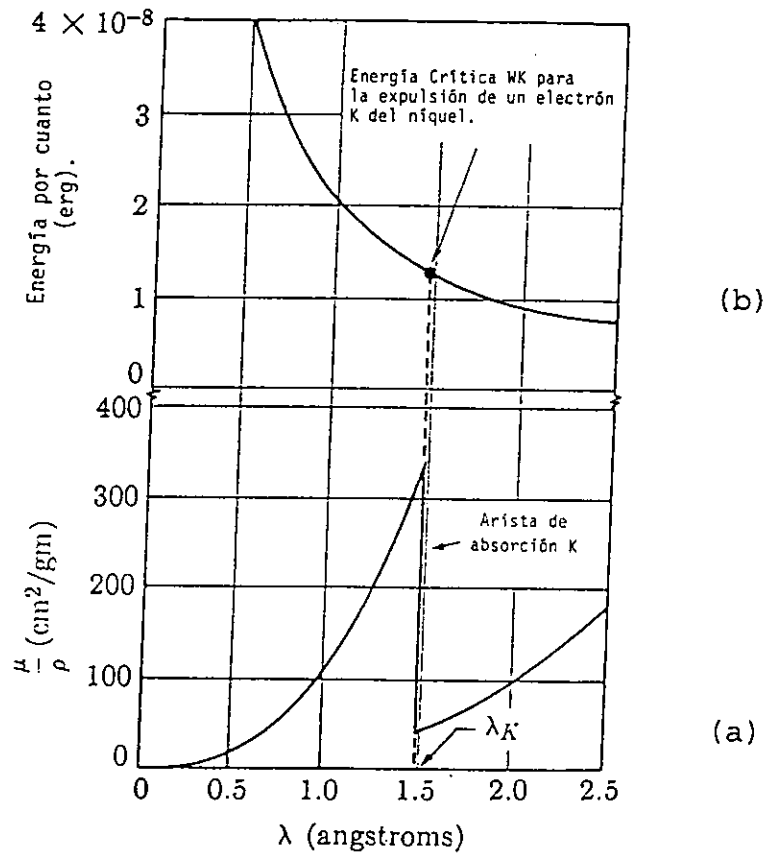


Fig. 2.13. El coeficiente de absorción másico del níquel (a), y la energía por cuanto (b), como funciones de la longitud de onda de los rayos X.

La manera en la cual el coeficiente de absorción másico varía con la longitud de onda de los rayos X, es la clave para entender la interacción de estos rayos con los átomos del blanco. La figura 2.13(a) muestra esta variación para un absorbente de níquel. En esta figura, la curva consiste de dos ramas similares, que están separadas por una discontinuidad acusada, llamada "arista de absorción". A lo largo de cada rama, el coeficiente de absorción varía, con la longitud de onda, aproximadamente de la siguiente forma:

$$\frac{\mu}{\rho} = K\lambda^3 Z^3 \quad (2.13)$$

donde:

K es una constante con un valor diferente para cada rama.

Z es el número atómico del material absorbente.

Por lo tanto, en cada rama de la gráfica, los rayos X con menor longitud de onda son altamente penetrantes, y son llamados "rayos X duros"; no así los de mayor longitud de onda, los cuales son altamente absorbidos, y se llaman "rayos X suaves".

La materia absorbe rayos X en dos formas diferentes, denominadas: "dispersión normal" y "dispersión anómala" (o "absorción resonante"). Estas dos formas contribuyen a la absorción total, dada por la cantidad μ/ρ . El fenómeno de dispersión normal se tratará ampliamente en el capítulo III. Por el momento discutiremos sólo la dispersión anómala. Para lo cual, utilizaremos un modelo clásico para campos variables con el tiempo; este modelo es válido sólo para sustancias de densidad relativamente baja.

Dentro de un modelo mecanicista, para un electrón ligado mediante una fuerza de naturaleza armónica, es decir $\mathbf{F} = -m\omega_0^2 \mathbf{x}$, sobre el que actúa un campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$, la ecuación de movimiento es:

$$m(\ddot{\mathbf{x}} + \gamma\dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2 \mathbf{x}) = -e\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \quad (2.14)$$

donde:

m es la masa del electrón.

γ es la constante de amortiguamiento.

ω_0 es la frecuencia de oscilación del electrón alrededor del punto de equilibrio.

e es la carga absoluta del electrón.

En la expresión 2.14 se desprecian los efectos de la fuerza magnética, y se considera que la amplitud de oscilación es lo bastante pequeña como para evaluar el campo eléctrico en la posición media del electrón. Si el campo varía armónicamente con el tiempo, en la forma $e^{-i\omega t}$, el momento dipolar \mathbf{P} con que

contribuye el electrón vale:

$$\mathbf{p} = e\mathbf{x} = \frac{e^2}{m} (\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)^{-1} \mathbf{E} \quad (2.15)$$

Si suponemos que hay N moléculas por unidad de volumen, con Z electrones por molécula, y que hay f_j electrones por molécula con una frecuencia de enlace ω_j y una constante de amortiguamiento γ_j , podemos escribir la constante dieléctrica $\epsilon = 1 + 4\pi\chi_e$ así:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j (\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)^{-1} \quad (2.16)$$

donde las f_j , que son las intensidades del oscilador, satisfacen la regla de la suma:

$$\sum_j f_j = Z \quad (2.17)$$

Las constantes de amortiguamiento γ_j , en general son pequeñas comparadas con las frecuencias de enlace o resonantes ω_j . Esto significa que $\epsilon(\omega)$ es casi real para la mayor parte de las frecuencias. El factor $(\omega_j^2 - \omega^2)^{-1}$ es positivo para $\omega < \omega_j$, y negativo para $\omega > \omega_j$. Así, para frecuencias inferiores al ω_j más pequeño, todos los términos de la suma que aparecen en la ecuación 2.16 tienen un signo positivo, y $\epsilon(\omega)$ es mayor que la unidad. Conforme el valor de la frecuencia ω excede valores sucesivos de ω_j , surgen más y más términos negativos en la suma, hasta que ésta se hace negativa, y entonces $\epsilon(\omega)$ es menor que la unidad. En valores de ω que son próximos a cualesquiera de las ω_j , se presenta un comportamiento violento en $\epsilon(\omega)$, ya que la parte real del denominador en la ecuación 2.16 se anula cuando $\omega = \omega_j$, y entonces el término correspondiente se hace grande y puramente imaginario. En la figura 2.14 se muestra el aspecto general de la variación de las partes real e imaginaria de $\epsilon(\omega)$, alrededor de dos frecuencias de resonancia sucesivas. La dispersión normal designa a la asociada con un aumento de la parte real de $\epsilon(\omega)$, al incrementarse ω ; y la dispersión anómala, a la asociada con una

disminución extrema de la parte real de $\epsilon(\omega)$ y un aumento brusco de la parte imaginario de $\epsilon(\omega)$. La dispersión normal ocurre en todos los puntos de la curva de la figura 2.14, excepto en las proximidades de una frecuencia de resonancia, y la parte imaginaria de ϵ resulta apreciable sólo cuando hay dispersión anómala.

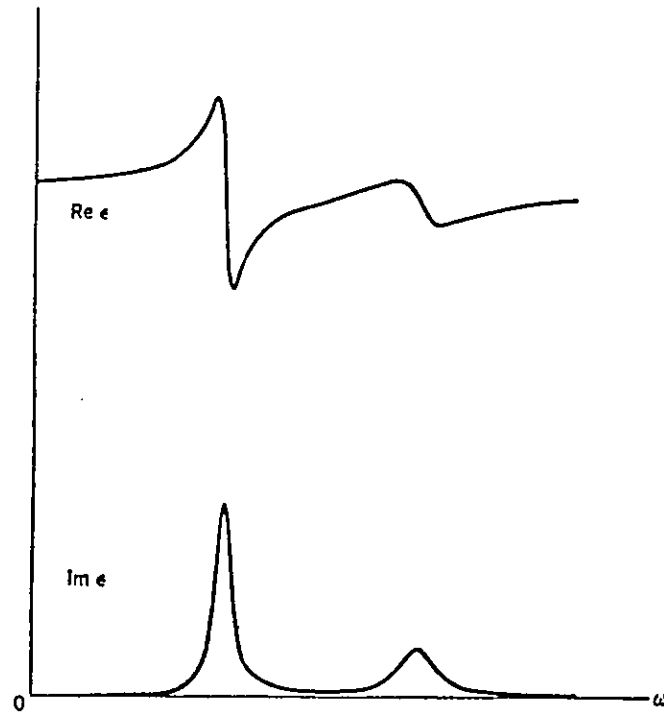


Fig. 2.14. Partes real e imaginaria de la constante dieléctrica $\epsilon(\omega)$ en la proximidad de dos resonancias.

Consideremos nuevamente la curva de absorción de la figura 2.13a. Supóngase que rayos x con una longitud de onda de 2.5 \AA incidien sobre una lámina de níquel, y que esta longitud de onda continuamente disminuye. Al principio, el coeficiente de absorción vale alrededor de $180 \text{ cm}^2/\text{gm}$, pero conforme la longitud de onda disminuye la frecuencia aumenta, así como también la energía por fotón, como se muestra en la figura 2.13b. Esto da lugar a que disminuya el coeficiente de absorción, ya que es más fácil para un fotón más energético pasar a través del absorbente. Cuando la longitud de onda se reduce justo abajo del valor crítico λ_k , el cual es 1.488 \AA para el níquel, el coeficiente de absorción aumenta súbitamente a un valor cercano a ocho veces su valor. La

absorción anómala está ahora produciéndose, y una gran fracción de la energía de los cuantos incidentes es convertida en radiación fluorescente y en la energía cinética de los electrones expulsados por fotones.

Conforme la longitud de onda del haz incidente disminuye abajo de λ_k , el coeficiente de absorción decrece otra vez; sin embargo, aún se produce radiación fluorescente y fotoelectrones. Conforme los cuantos se vuelven más energéticos aumenta su probabilidad de atravesar el absorbente, y por lo tanto, cada vez un número menor de ellos toma parte en la expulsión de electrones.

Si se grafica la curva de absorción del níquel para longitudes de onda más grandes que 2.5 Å, se encontrarán otras discontinuidades acusadas. Estas son las aristas de absorción L, M, N, etc. Cada una de estas discontinuidades indica la longitud de onda del haz incidente cuyos cuantos tienen suficiente energía para expulsar un electrón de las capas atómicas L, M, N, etc. La rama derecha de la curva en la figura 2.13a, por ejemplo, está entre las aristas de absorción K y L; en esta región de longitud de onda los rayos X incidentes tienen suficiente energía para remover electrones L, M, etc. del níquel, pero no la suficiente para remover electrones K.

2.9 Filtros.

En muchos experimentos de difracción se requiere radiación monocromática. Un tubo de rayos X produce radiación K_α intensa, acompañada de radiación K_β de menor intensidad y el espectro continuo. Sin embargo, es posible disminuir las intensidades de las componentes indeseables, principalmente de la radiación K_β , haciendo pasar el haz a través de un filtro constituido por un material cuya arista de absorción esté entre las longitudes de onda K_α y K_β . Esto se logra si el material del filtro tiene un número atómico menor en una o dos unidades que el del material del blanco.

La figura 2.15 ilustra esquemáticamente el efecto producido, en el espectro del tubo, al utilizar un filtro apropiado para la radiación K_β . En esta figura, se aprecia cómo el filtro elimina casi completamente la radiación K_β y, en fuerte proporción, al espectro continuo. La intensidad de la línea de interés K_α también

se ve disminuida, pero la relación K_{α}/K_{β} aumenta.

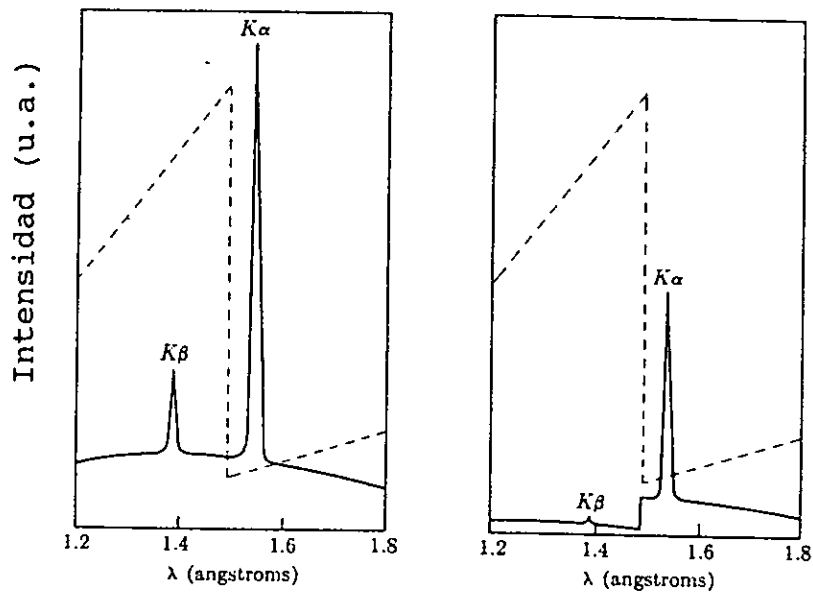


Fig. 2.15. Comparación de los espectros de un tubo con blanco de cobre. (a) antes de pasar a través de un filtro de níquel. (b) después de pasar a través del filtro de níquel. La línea punteada es el coeficiente de absorción másico del níquel.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.1 Introducción.

Cuando un cristal de dimensiones pequeñas, se encuentra frente a una película sensible y es irradiado por un haz monocromático de rayos X (como se muestra en la figura 3.1), aparte del velamiento producido en la película por el haz directo, se observan manchas producidas por haces que surgen en direcciones distintas a la del haz incidente. La existencia de estos haces desviados constituye la evidencia de un fenómeno de difracción de los rayos X por el cristal.

La difracción se produce cuando los rayos X incidentes son dispersados, por los electrones de los átomos, sin modificar su longitud de onda (dispersión coherente), y posteriormente la interferencia de las ondas dispersadas da lugar a máximos de intensidad en direcciones privilegiadas del espacio. A lo largo de estas direcciones se producen los llamados haces difractados.

Las condiciones geométricas que deben ser satisfechas por las posiciones relativas del haz incidente y de la red cristalina, se sintetizan en las conocidas "ecuaciones de Laue", o por la llamada "Ley de Bragg".

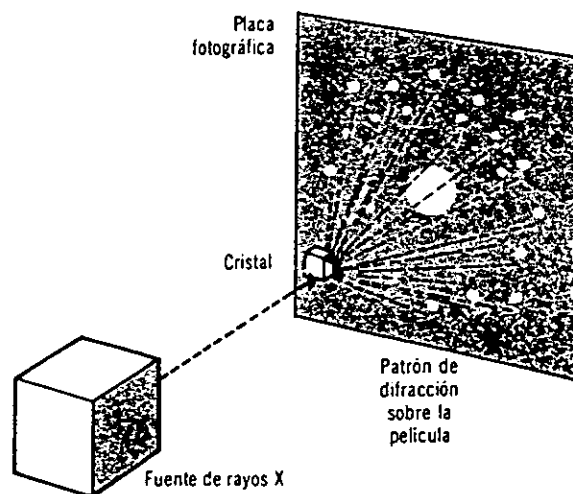


Fig. 3.1. Patrón de difracción de rayos X producido por un monocristal.

3.2 Difracción por un arreglo lineal de puntos dispersores.

Para tratar de una manera geométrica el tema de la difracción haremos la siguiente abstracción: cuando sobre un cristal incide un haz de rayos X, cada carga diferencial negativa en el átomo se comporta como un punto que dispersa coherentemente la radiación.

La figura 3.2 muestra una sucesión de frentes de onda, de rayos X, que inciden sobre una hilera de puntos dispersores, los cuales están espaciados regularmente. Cada punto dispersa rayos X y produce, alrededor de él, un conjunto de envolventes de onda esféricas.

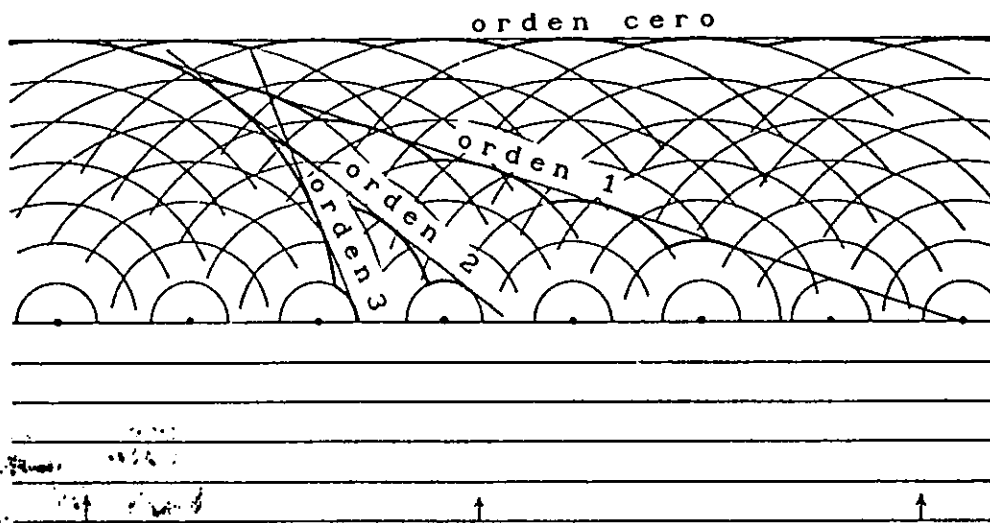


Fig. 3.2. A la dispersión cooperativa por una ordenación de puntos dispersores se le conoce como difracción.

Un haz difractado se desarrolla en alguna dirección, cuando las contribuciones de las ondas de dos puntos vecinos están en fase en esa dirección. Esto se ilustra en la figura 3.3, la cual muestra un frente de onda (MN) que incide, a un ángulo μ , sobre una hilera de puntos, y un frente de onda (ST) producido por dispersión, en la dirección ν , por dos puntos vecinos (O y R) en dicha hilera. Para que las radiaciones dispersadas por O y R estén en fase en la dirección OS, la trayectoria MOQS deberá tener una longitud igual a la longitud de la trayectoria NPRT más un número entero (h) de longitudes de onda (λ). Ya que $|\overline{MO}| = |\overline{NP}|$, y que $|\overline{QS}| = |\overline{RT}|$, la condición anterior requiere que $|\overline{OQ}|$ sea h longitudes de onda más grande que $|\overline{PR}|$; i.e., se debe cumplir con

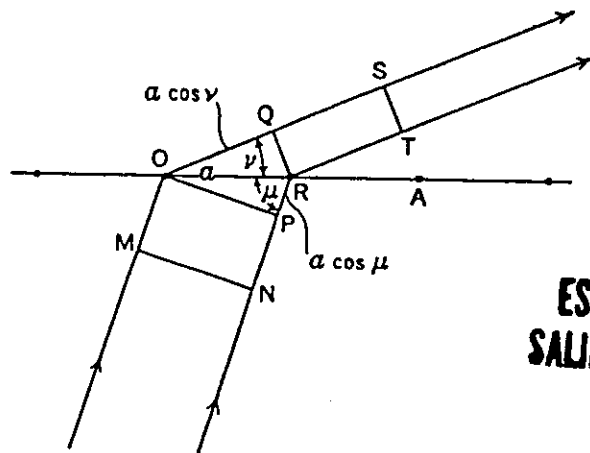
lo siguiente:

$$|\overline{OQ}| - |\overline{PR}| = h\lambda \quad (3.1)$$

Si a es el espaciamento entre los puntos de la hilera, entonces en la figura 3.3 se evidencia que:

$$\cos \nu = \frac{|\overline{OQ}|}{a} \quad (3.2)$$

$$\cos \mu = \frac{|\overline{PR}|}{a} \quad (3.3)$$



ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Fig.3.3. Dispersión cooperativa por dos puntos vecinos.

Sustituyendo los valores de $|\overline{OQ}|$ y $|\overline{PR}|$ dados por las ecuaciones (3.2) y (3.3), en la ecuación (3.1), se obtiene⁽¹⁾:

$$a \cos \nu - a \cos \mu = h\lambda \quad (3.4)$$

$$a(\cos \nu - \cos \mu) = h\lambda$$

Esta relación nos dice que si un haz de rayos X, de longitud de onda λ , incide, con un ángulo μ , sobre una hilera de puntos separados por la distancia a , entonces se producirá difracción, en la dirección ν , dada por:

$$\cos \nu = \cos \mu + \frac{h\lambda}{a} \quad (3.5)$$

donde h es un número entero, y representa el llamado "orden de la difracción".

Las direcciones que satisfacen la ecuación (3.5) están sobre el manto de un cono cuyo ángulo semiápico es ν . Los lugares geométricos de los conos con diferentes órdenes de difracción constituyen una serie de conos coaxiales, con la hilera de puntos difractores, y tienen como punto áptico común la posición donde el haz de rayos X incidente intersecta a la hilera, como se muestra en la figura 3.4.

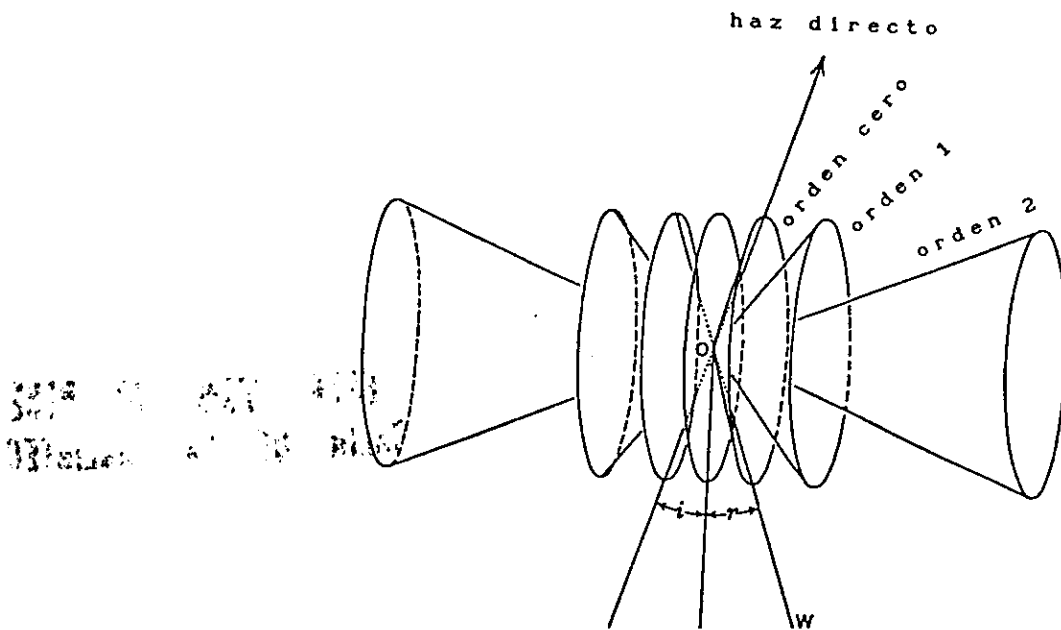


Fig. 3.4. Familia de conos correspondiente a los diferentes órdenes de difracción.

Es interesante hacer notar, según se deduce en la ecuación (3.5), lo siguiente: cuando $h = 0$ entonces $\nu = \mu$, es decir, el cono de difracción de orden cero tiene un ángulo semiápico igual al ángulo entre el haz incidente y la línea de puntos. El haz incidente es por lo tanto una línea generadora del manto del cono de difracción de orden cero.

3.3 Difracción por una red plana de puntos dispersores.

En la figura 3.5 se muestra una red plana de puntos, la cual puede definirse en términos de 2 traslaciones \vec{a} y \vec{b} , así como del ángulo γ entre dichas traslaciones. Se puede pensar que la red plana puede ser generada por la red lineal de puntos OA, repetida por la traslación \vec{b} .

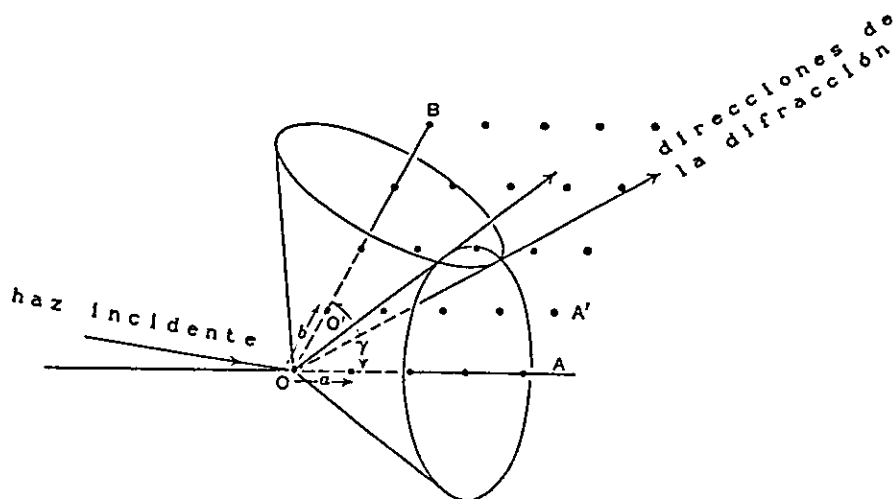


Fig. 3.5. Red plana, mostrando las direcciones de la difracción.

Las direcciones en las que los rayos X son dispersados en fase (el orden h por el renglón OA) están en la superficie de un cono cuyo eje es OA. De manera similar, las direcciones en las que los rayos X son dispersados en fase, en el orden k por el renglón OB, están en el manto de un cono cuyo eje es coaxial con OB. Las dos líneas en donde, en el caso general, estos dos conos se intersectan, establecen direcciones a lo largo de las cuales los rayos X dispersados, en el orden h , por la hilera OA, están además en fase con los dispersados en el orden k , por la hilera OB. Si se escogen otras líneas, por ejemplo, $O'A'$, y $O'B$, y se consideran de manera similar a las anteriores, entonces se producen otros dos conos cuyas intersecciones coinciden con las direcciones de intersección de los dos primeros conos. Ahora, como los renglones $|\overline{OA}|$, $|\overline{O'A'}|$, $|\overline{OB}|$ y $|\overline{O'B}|$ son arbitrarios, excepto por el paralelismo de $O'A'$ con OA y de $O'B$ con OB, entonces se puede deducir que la totalidad de la red plana dispersa radiación, en fase, en las dos direcciones de intersección mencionadas.

A continuación se trata cuantitativamente a la difracción de rayos X por una red plana de puntos. La condición para que la

línea de puntos OA disperse en fase es (de acuerdo a la ecuación 3.4) :

$$a(\cos \nu_1 - \cos \mu_1) = h\lambda$$

o bien

$$\cos \nu_1 = \cos \mu_1 + \frac{h}{a} \lambda \quad (3.6)$$

La condición para que la línea de puntos OB disperse en fase, es similarmente:

$$b(\cos \nu_2 - \cos \mu_2) = k\lambda$$

o bien

$$\cos \nu_2 = \cos \mu_2 + \frac{k}{b} \lambda \quad (3.7)$$

Cuando las condiciones (3.6) y (3.7) se satisfacen de manera simultánea, se dice que la red plana de puntos difracta la radiación incidente y que los índices de los haces difractados son la pareja de números h y k.

3.4 Difracción por una red tridimensional de puntos dispersores.

La difracción de los rayos X por una red tridimensional de puntos, puede ser estudiada, con cierta facilidad, mediante la generalización del tratamiento usado para estudiar la difracción por una red bidimensional de puntos. En una red tridimensional, cualesquiera tres hileras no coplanares de puntos se pueden seleccionar como un sistema de referencia. En la figura 3.6 se ilustra el sistema de referencia formado por las hileras, OA, OB, y OC. Cada hilera de esta triada difracta los rayos X, que inciden sobre la red, a lo largo del manto del cono cuyo eje es la propia hilera. Considérense ahora sólo el cono de orden h de la hilera OA, el de orden k de la hilera OB, y el de orden l de la hilera OC. Cada uno de estos conos pueden o no intersectar a otro de ellos. En el caso de que todos y cada uno de los tres conos interseccione a los otros dos, se producen seis intersecciones, a saber OP, OQ, OR, OS, OT, y OU, ver la figura 3.6. Para que todos los puntos de la red dispersen en fase de manera simultánea, en alguna dirección, es necesario que tres de las seis líneas de

intersección, digamos OP, OQ, y OR, coincidan en el espacio . Por lo tanto la red no difracta rayos X para cualquier dirección dada del haz incidente, sino sólo para aquella dirección del haz incidente en la que los tres conos de órdenes h , k , l , se intersectan en una sólo línea común. Esto se logra en la práctica orientando adecuadamente el cristal una vez que se ha colocado en el haz de rayos X.

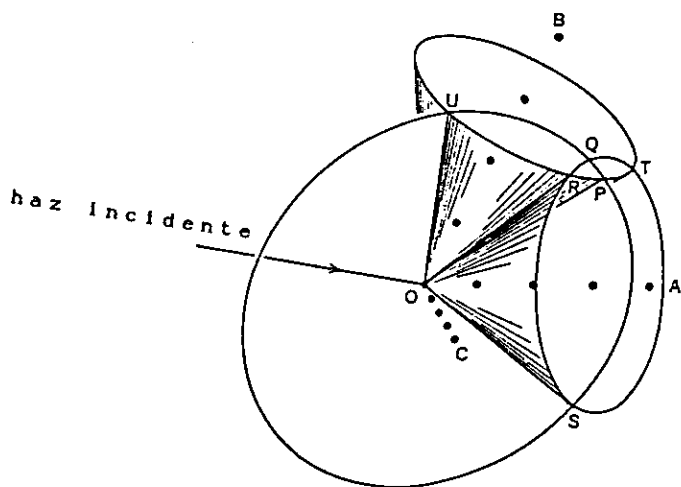


Fig. 3.6. Difracción por una red tridimensional de puntos.

La difracción de rayos X por una red tridimensional de puntos también se puede tratar en forma analítica, de manera análoga a como se trató para el caso de una red bidimensional. Esto es, $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$, y $|\vec{c}|$ son los espaciamientos entre puntos dispersores vecinos a lo largo de las tres hileras OA, OB, y OC respectivamente, entonces las condiciones para que cada una de estas hileras dispersen como tales son similares a las ecuaciones (3.6) y (3.7), a saber:

Para la hilera OA:

$$a(\cos \nu_1 - \cos \mu_1) = h\lambda,$$

ó

$$\cos \nu_1 = \cos \mu_1 + \frac{h}{a} \lambda,$$

para la hilera OB:

$$b(\cos \nu_2 - \cos \mu_2) = k\lambda$$

ó

$$\cos \nu_2 = \cos \mu_2 + \frac{k}{b} \lambda,$$

(3.8)

para la hilera OC:

$$c(\cos \nu_3 - \cos \mu_3) = l\lambda.$$

ó

$$\cos \nu_3 = \cos \mu_3 + \frac{l}{c} \lambda.$$

A estas ecuaciones se les conoce como las "ecuaciones de Laue". Para que un haz de rayos X sea difractado por una red tridimensional de puntos, las ecuaciones de Laue se deben de satisfacer de forma común, es decir, los tres ángulos ν_1 , ν_2 y ν_3 deben de definir una dirección común. Esta dirección queda definida por los cosenos directores, $\cos \nu_1$, $\cos \nu_2$, y $\cos \nu_3$ (ver la figura 3.7).

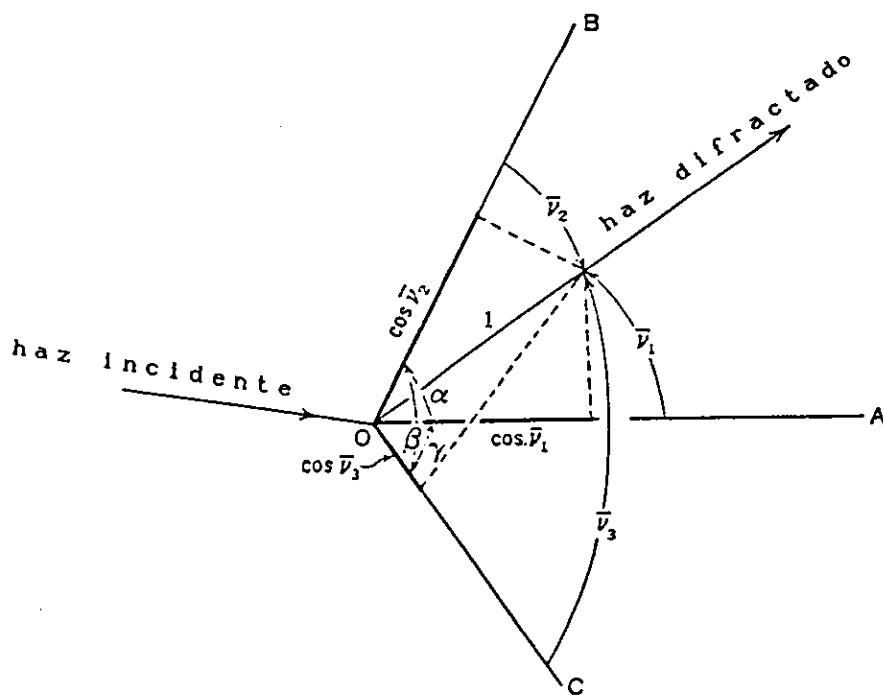


Fig.3.7. El haz difractado en función de los cosenos directores.

En general, la difracción no se produce; sin embargo, ya que el ángulo μ , entre el haz incidente y las hileras de red, es controlable, es posible seleccionar su valor para que $\cos \nu_1$, $\cos \nu_2$ y $\cos \nu_3$ definan la misma dirección, logrando así que se produzca la difracción.

Para el caso tridimensional, la difracción correspondiente a los órdenes h-ésimo para la hilera OA, k-ésimo para la hilera OB, y l-ésimo para la hilera OC, puede considerarse como una reflexión del haz incidente en los planos (hkl) de la red puntual del cristal, tal y como se demuestra en la siguiente sección.

3.5 Ley de Bragg.

En 1912 W. L. Bragg publicó un artículo titulado "The Specular Reflection of X-rays"⁽²⁾, en el cual sugiere, por primera vez, que las manchas de difracción recién obtenidas por Laue, Friedrich y Knipping, pudieran ser consideradas como "reflexiones", de los rayos X incidentes, por planos racionales de una red puntual.

En una reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión; se demostrará que los rayos X difractados efectivamente cumplen con esta condición.

Primeramente, veamos la figura 3.8, en la cual se observa que, el rayo A incide, a un ángulo α , en el punto P, el cual dispersa radiación X en todas direcciones (lo que se representa mediante las ondas secundarias esféricas), lo mismo sucede en los puntos Q, R, etc., hay que hacer notar que cuando el rayo A llega al punto P, el rayo B se encuentra en el punto b, por lo cual el punto P dispersará rayos X con una diferencia de fase dada por la magnitud \overline{bQ} respecto al punto Q, lo mismo sucede en el punto R, cuando el rayo A llega al punto P, el rayo C se encuentra en el punto c, por lo cual el punto P dispersará rayos X con una diferencia de fase dada por la magnitud \overline{cR} respecto al punto R, etc.; luego, aplicando el principio de Huygens, las ondas secundarias reemitidas se combinan para producir frentes de onda reflejados, que en la figura 3.8 se representan mediante líneas tangentes a las ondas secundarias esféricas (T); posteriormente se

trazan líneas normales a dichas líneas tangentes, la dirección de estas líneas normales nos da la dirección de los haces reflejados, a saber, A' , B' , C' ,

Una demostración, se basa en medir directamente con un compás el ángulo de incidencia (α) de los rayos X y el ángulo de reflexión (β); en la figura 3.8a, tanto el ángulo α como el ángulo β miden 57° . En la figura 3.8b, la medición de los ángulos α y β dio un valor de 35° para ambos ángulos. Por lo que se concluye que:

$$\alpha = \beta$$

Otra demostración se basa en lo siguiente: de las figuras 3.8a y 3.8b, se ve que los triángulos rectángulos PQb y PQe son triángulos congruentes, ya que la distancia $d(b,Q)$ es igual a la distancia $d(P,e)$ y además tienen el lado PQ común a ambos triángulos. De lo anterior se deduce que:

$$\alpha = \beta$$

Una vez demostrado que el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia; cabe preguntarse, ¿los rayos X se reflejarán para todo ángulo de incidencia?, o ¿habrá ciertas direcciones privilegiadas en las que exista la reflexión?. Para contestar a estas preguntas, utilizaremos la figura 3.9, en la cual se muestra, a manera de ejemplo, la familia de planos $\{120\}$; para que los rayos incidentes A y B sean reflejados por dicha familia de planos, es necesario que las reflexiones de cada uno de los planos interfieran constructivamente entre sí. La condición para que esta interferencia constructiva suceda es que las ondas individuales reflejadas estén en fase.

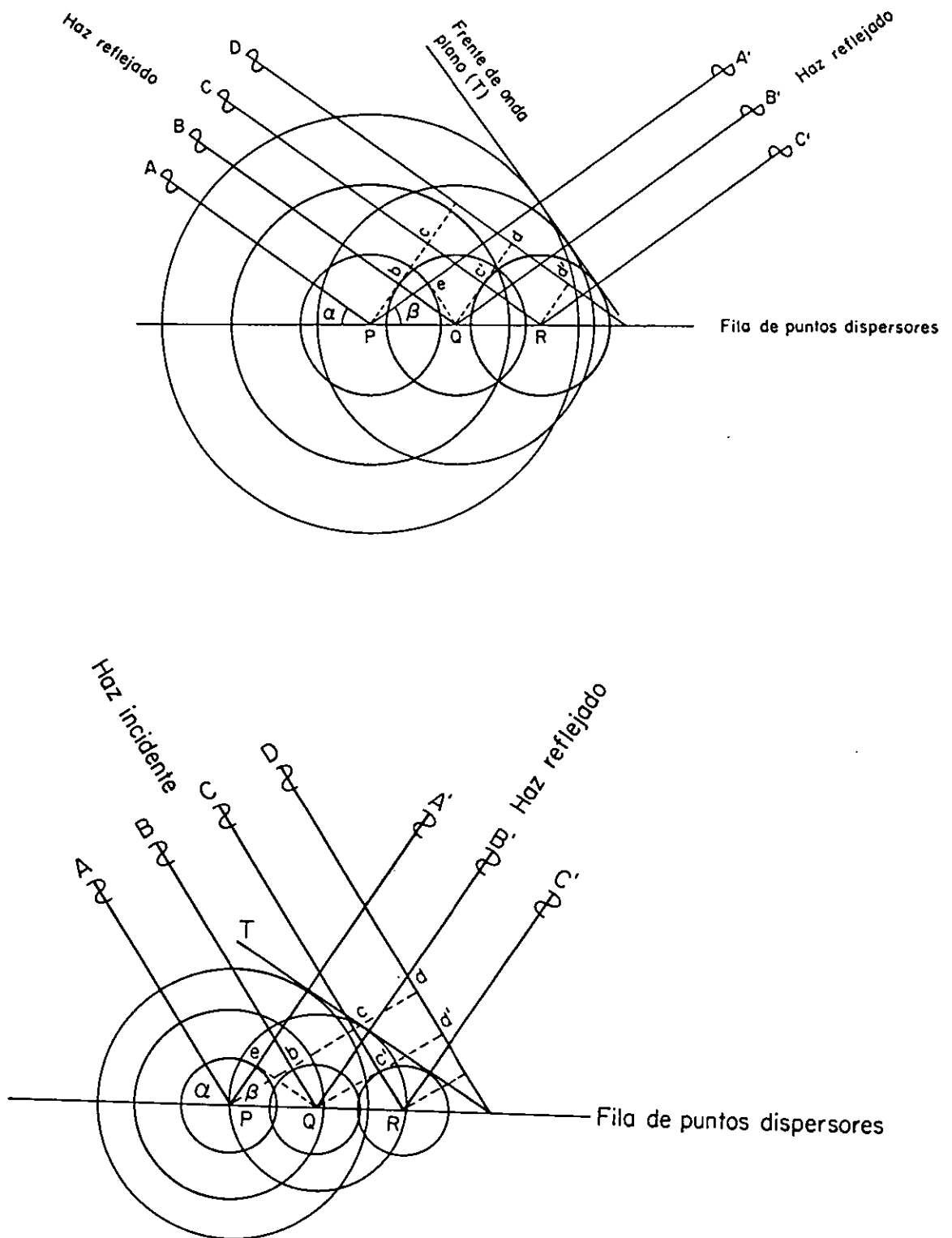


Fig. 3.8. Ambas figuras muestran un haz de rayos X incidiendo a un ángulo α (valor que difiere para cada figura) sobre una fila de puntos dispersores, y reflejándose a un ángulo β , donde $\alpha = \beta$.

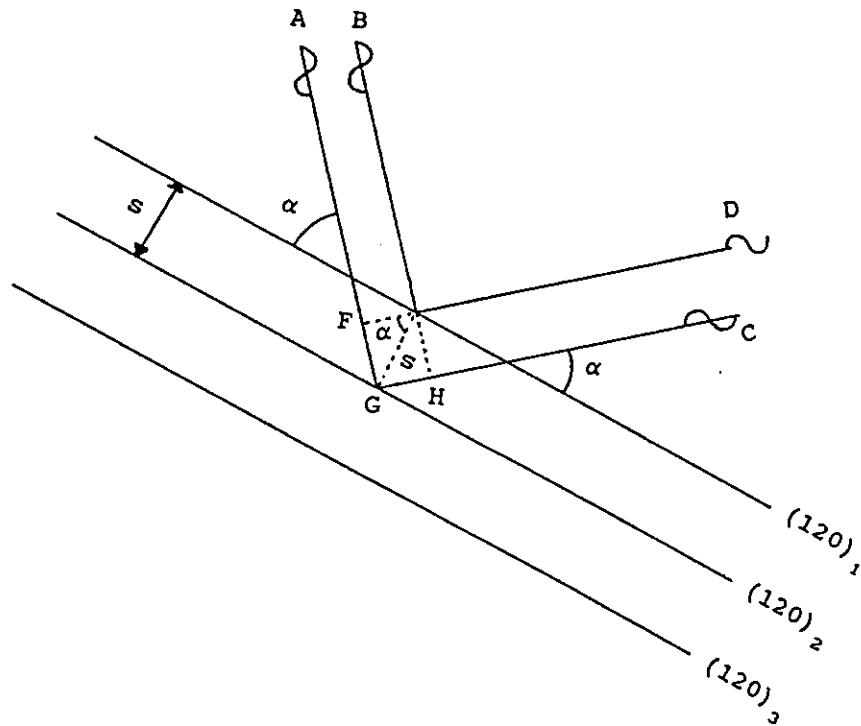


Fig. 3.9. Interferencia constructiva por varios planos según Bragg.

El rayo incidente A, para llegar al plano $(120)_2$, viaja una distancia mayor por $d(F, G)$, que la que recorre el rayo B, para llegar al plano $(120)_1$. Una vez reflejados ambos rayos en sus respectivos planos, el rayo C viaja una distancia mayor por $d(G, H)$, que la que recorre el rayo D. Así, el rayo AC viaja de más, la distancia $d(F, G) + d(G, H)$, que el rayo BD; por lo que, para que los rayos D y C estén en fase se debe cumplir que la distancia viajada sea un número entero (n) de longitudes de onda, es decir:

$$d(F, G) + d(G, H) = n\lambda \quad (3.9)$$

Expresando la longitud $d(F, G)$ en términos de la distancia interplanar s_{hkl} y del ángulo de incidencia α_{hkl} (ver la figura 3.9):

$$d(F, G) = s_{hkl} \operatorname{sen} \alpha_{hkl} = d(G, H) \quad (3.10)$$

La ecuación 3.9 queda:

$$n\lambda = 2 s_{hkl} \text{ sen } \alpha_{hkl} \quad (3.11)$$

Ésta es la conocida ecuación de Bragg, y dice que una familia de planos racionales $\{hkl\}$, de distancia interplanar s_{hkl} "reflejará" rayos X incidentes de longitud de onda λ , sólo cuando el ángulo de incidencia α_{hkl} sea tal que se cumpla la igualdad para cierto valor entero de n . Para radiación monocromática (λ única), y una familia de planos determinada (s_{hkl} dada), la ecuación de Bragg tiene el siguiente conjunto de soluciones en α :

$$\begin{aligned} \alpha &= \text{sen}^{-1} 1 \left(\frac{\lambda}{2t} \right), \\ &\text{sen}^{-1} 2 \left(\frac{\lambda}{2t} \right), \\ &\text{sen}^{-1} 3 \left(\frac{\lambda}{2t} \right) \dots \text{etc.}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

en donde los valores 1, 2, 3 etc., corresponden a las diferencias de camino óptico, en unidades de longitud de onda, para los rayos X que alcanzan planos sucesivos hacia el interior del cristal (ver la figura 3.10). Estas reflexiones se conocen como reflexiones de orden primero, segundo, tercero, etc. en la familia $\{hkl\}$. Esto significa que un cristal no puede producir "reflexiones" a cualquier ángulo, sino sólo a ciertos ángulos discretos, dados por la ecuación (3.12), aplicada a todos los posibles valores de s_{hkl} en el cristal.

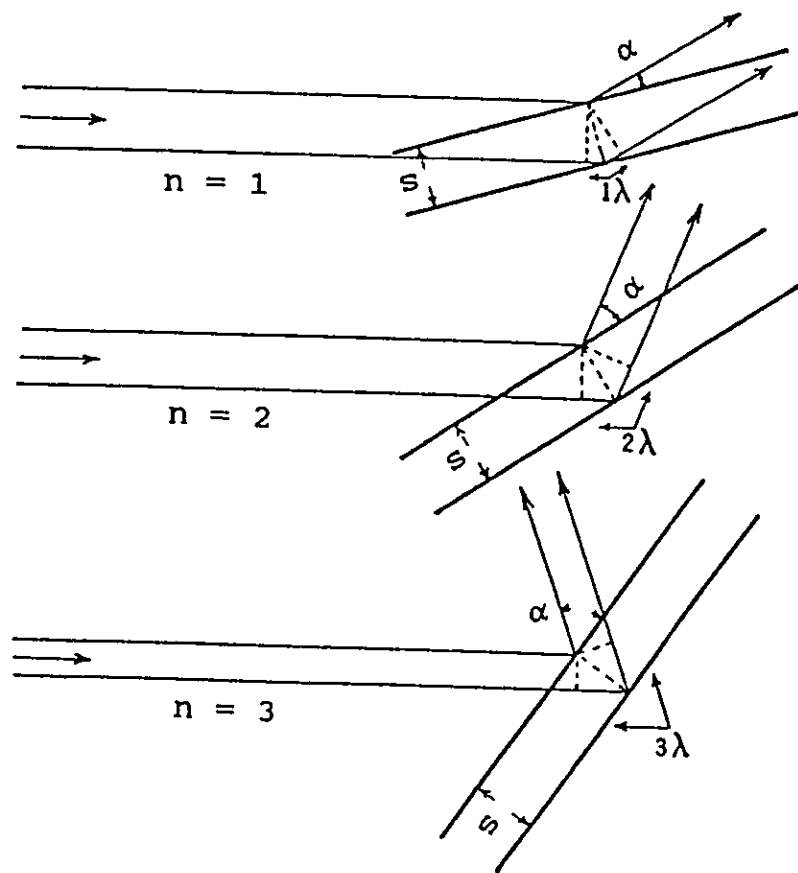


Fig. 3.10. Direcciones de reflexión (α), para $n = 1, 2, y 3$.

3.6 Intensidades de los haces difractados.

Las intensidades de los haces difractados dependen de las posiciones atómicas. Para estudiar aquí la dependencia que guardan las intensidades de difracción con respecto de la función de distribución espacial de la carga electrónica, inicialmente se aborda la dispersión de los rayos X por un electrón, en seguida se trata la dispersión por un átomo, y finalmente, la debida a una celda unidad. Se revisa el llamado "factor de estructura".

3.6.1 Dispersión por un electrón.

Cuando el campo eléctrico oscilante de un haz de rayos X no polarizado interacciona con un electrón libre, de masa m y carga $-e$, este electrón oscila, y por tanto, de acuerdo con la teoría correspondiente, emite ondas electromagnéticas con

la misma frecuencia que tiene el campo eléctrico incidente; esto es, dispersa los rayos X incidentes. A esta dispersión se le llama "coherente", ya que existe una relación definida entre la fase del haz dispersado y la del incidente. En este caso, aunque los electrones dispersan los rayos X incidentes de intensidad I_0 , en todas direcciones, la intensidad I del haz dispersado depende del ángulo de dispersión. Esta intensidad está dada por⁽³⁾:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.13)$$

donde

r es la distancia al electrón dispersor.

c representa la velocidad de la luz.

2θ es el ángulo entre las direcciones del haz dispersado y del haz incidente.

A la ecuación (3.13) se le conoce como "ecuación de Thomson". En dicha ecuación el factor $\frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$ es conocido como el "factor de polarización". La presencia de este factor es debido a que el haz incidente no está polarizado. El factor de polarización es común a todos los cálculos de intensidad, y la utilizaremos en la ecuación para el cálculo de la intensidad de un haz difractado por un polvo cristalino, al emplear el método de Debye-Scherrer.

Un electrón puede dispersar rayos X de otra manera, la cual se manifiesta para electrones libres o débilmente ligados. A este fenómeno se le conoce como "efecto Compton", y es mejor comprendido si se considera al haz incidente no como ondas electromagnéticas, sino como un chorro de cuantos de energía o fotones, cada uno con energía $h\nu_1$. La colisión de un fotón con un electrón débilmente ligado, podría suponerse que se produce de forma análoga a la colisión entre dos bolas de billar, verificándose las leyes de conservación de energía y de los momentos mecánicos, (ver la figura 3.11).

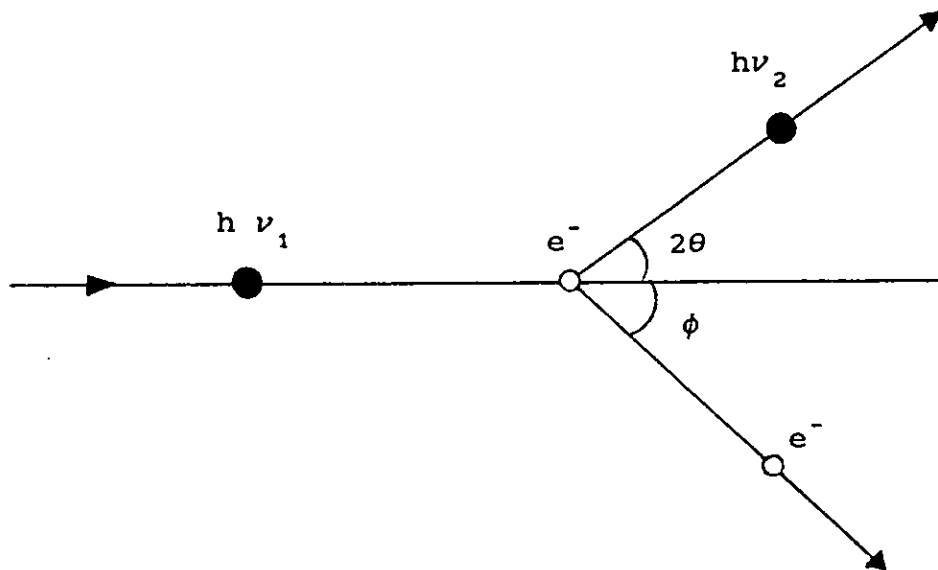


Fig. 3.11. Colisión entre un fotón y un electrón.

Después del choque, el electrón es expulsado en una dirección ϕ respecto a la dirección del fotón incidente, mientras que el fotón, energéticamente degradado, sigue una trayectoria desviada un ángulo 2θ , con una energía $h\nu_2$, después del impacto. La longitud λ_2 de la radiación dispersada es ligeramente mayor que la longitud λ_1 del haz incidente. El aumento $\Delta\lambda$ de la longitud de onda de la radiación dispersada, respecto a la de la radiación incidente, viene dada por la relación:

$$\begin{aligned} \Delta\lambda \text{ (\AA)} &= \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{h}{m c} (1 - \cos 2\theta) \\ &= 0.0243 (1 - \cos 2\theta) \end{aligned} \quad (3.14)$$

donde

h es la constante de Planck, y tiene un valor de 6.63×10^{-34} Joule·segundo.

m es la masa del electrón, y vale 9.11×10^{-31} kg.

c es la velocidad de la luz cuyo valor es 3×10^8 m/seg.

Se observa de la ecuación (3.14) que $\Delta\lambda$ depende del ángulo de dispersión. $\Delta\lambda$ varía, desde cero cuando $2\theta = 0^\circ$ (que es la dispersión hacia adelante) hasta 0.05 \AA cuando $2\theta = 180^\circ$, (que es la dispersión hacia atrás). A este tipo de radiación dispersada se le llama "radiación dispersada de Compton", y además de tener una longitud de onda mayor que la radiación incidente, su fase no tiene una relación fija con la radiación incidente; por esto, la radiación dispersada de Compton es una radiación incoherente. Debido a que la fase de la radiación incoherente está relacionada sólo de manera aleatoria con la fase de la radiación incidente, no existe interferencia constructiva alguna. Generalmente no es posible evitar la radiación dispersada de Compton, la cual contribuye a aumentar el fondo en los patrones de difracción.

3.6.2 Dispersión por un átomo.

La dispersión coherente por un átomo es debida principalmente a los electrones de dicho átomo, y no al núcleo, ya que el núcleo posee una masa inercial demasiado grande como para que el haz incidente logre ponerlo a oscilar de manera considerable.

Supóngase que un haz de rayos X incide sobre dos elementos dispersores de un átomo, uno colocado en el punto O, tomado como origen, y el otro colocado en el punto P, éste último con vector de posición \vec{r} .⁽⁴⁾

Sea $\rho(\vec{r})$ la densidad electrónica, en el elemento de volumen dV , a una distancia $|\vec{r}|$ del origen y \hat{s} la dirección de los rayos dispersados y \hat{s}_0 la de los rayos incidentes, ver la figura 3.12.

La diferencia de trayectoria entre los rayos dispersados por los puntos O y P es:

$$\Delta x = q - t \quad (3.15)$$

sea $|\hat{s}_0| = |\hat{s}| = \frac{1}{\lambda}$ y de la figura 3.12 se observa que:

$q = \lambda \vec{r} \cdot \hat{s}$ y $t = \lambda \vec{r} \cdot \hat{s}_0$, sustituyendo estos valores en 3.15, tenemos:

$$\Delta x = q - t = \lambda \vec{r} \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0) \quad (3.16)$$

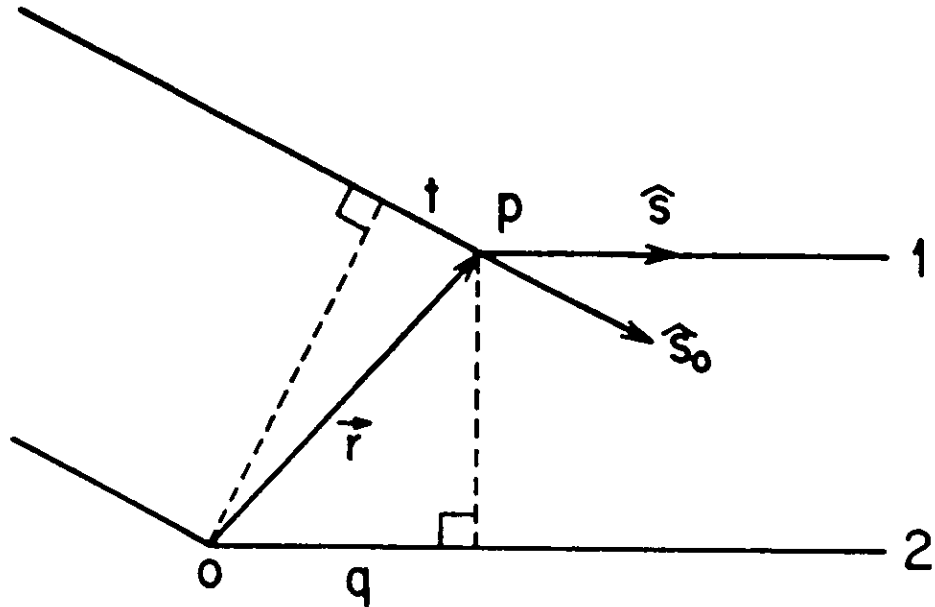


Fig. 3.12. Dispersión por el punto P, respecto al origen.

Por otro lado la diferencia de fase entre los rayos 1 y 2 es:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta x \quad (3.17)$$

sustituyendo el valor de Δx , la ecuación 3.17 queda como:

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \frac{2\pi}{\lambda} \left[\lambda \vec{r} \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0) \right] \\ &= 2\pi \vec{r} \cdot (\hat{s} - \hat{s}_0) \\ &= 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S} \end{aligned} \quad (3.18)$$

donde $\vec{S} = \hat{s} - \hat{s}_0$, y es un vector que está en el espacio recíproco.

Así, la onda total dispersada por un diferencial de volumen, dV , en P con respecto al origen O tiene una amplitud proporcional a $\rho(\vec{r})dV$ y una fase igual a $2\pi\vec{r}\cdot\vec{S}$, esto es:

$$\text{onda dispersada por } dV = \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) dV \quad (3.19)$$

Integrando sobre el volumen atómico, es decir, sobre el volumen para el cual la densidad electrónica es finita, obtenemos la onda total dispersada por el átomo:

$$\tilde{f}(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) dV \quad (3.20)$$

~ significa que f es un número complejo, y se le llama "factor de dispersión atómico".

Las ondas dispersadas de manera coherente por los electrones del átomo en el sentido del haz incidente ($2\theta = 0^\circ$) están en fase, y por tanto, sus amplitudes pueden ser sumadas directamente. Sin embargo esto no es así para otras direcciones de dispersión. El hecho de que los electrones de un átomo estén situados en diferentes puntos del espacio, introduce diferencias en la fase de las ondas dispersadas coherentemente por electrones diferentes, en una dirección dada (ver la figura 3.13.). El factor de dispersión atómico, se usa para describir la "eficiencia" de dispersión de un cierto átomo, en una dirección dada, en relación al poder de dispersión en esa dirección de un sólo electrón en el origen. Esto está definido de la siguiente manera:

$$|\tilde{f}|(\theta) = \frac{A_\alpha(\theta)}{A_e(\theta)}$$

donde

$A_\alpha(\theta)$ es la amplitud de la onda dispersada en la dirección θ por todos los electrones de un átomo.

$A_e(\theta)$ es la amplitud de la onda dispersada en la dirección θ por un solo electrón en el origen.

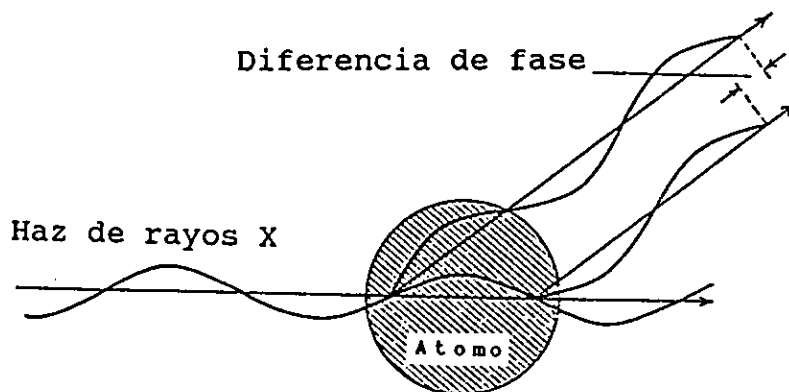


Fig. 3.13. Diferencia de fase en la dispersión por diferentes partes de un átomo.

En la figura 3.14 se grafica el factor $|f|$ contra la dirección de dispersión, para la mayoría de los átomos. Nótese que cuando la dirección de dispersión es la misma que la del haz incidente, f es igual a Z , que es el número de electrones del átomo. Sin embargo, cuando el ángulo θ crece las ondas dispersadas por los electrones individuales están cada vez más fuera de fase y, por lo tanto, el valor de $|f|$ disminuye. El cálculo real de $|f|$ involucra al seno θ , más bién que a θ , de manera que $|f|$ disminuye conforme $\text{sen } \theta/\lambda$ aumenta.

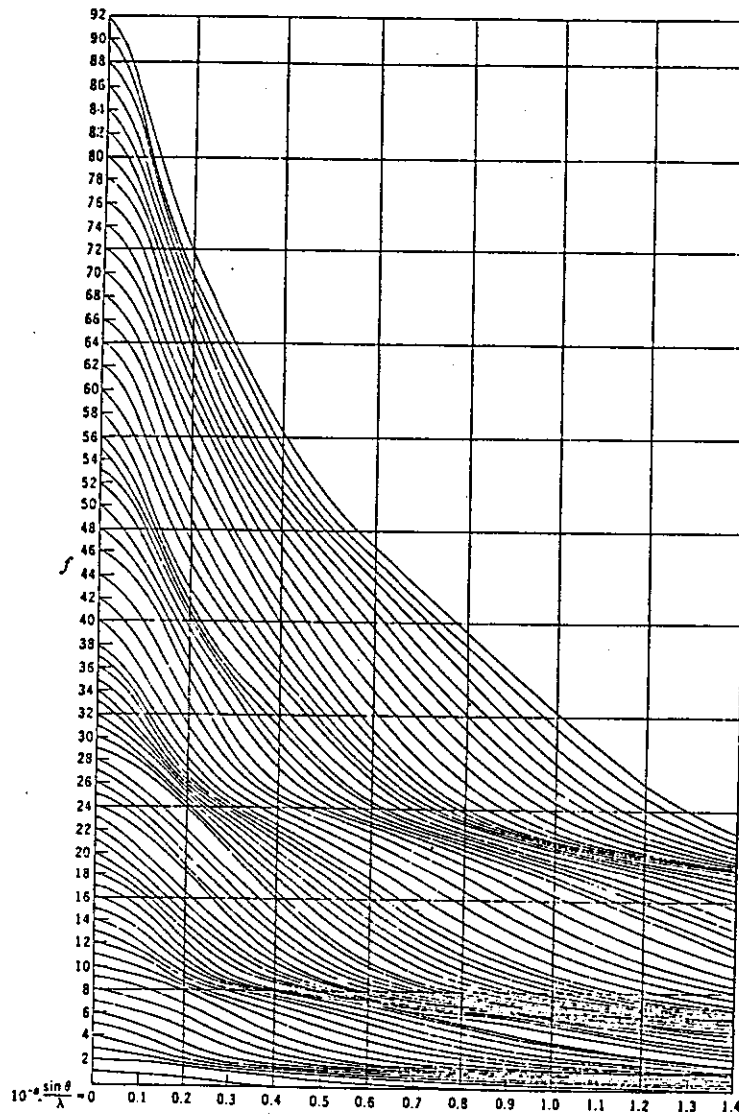


Fig. 3.14. Valores del factor de dispersión atómico, $|f|$, para átomos neutros, en función de la dirección de dispersión.

3.6.3 Transformada molecular.

Ahora consideraremos a un grupo de átomos colocados en posiciones definidas en una celda unidad. El factor de dispersión atómico de un átomo 1 en la posición \vec{r}_1 con respecto al origen de la celda unidad, es:

$$\begin{aligned} \vec{f}_1 &= \int_{VA} \rho_1(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{r}_1 + \vec{r}) \cdot \vec{S}] dV \\ &= \vec{f}'_1 \exp[2\pi i(\vec{r}_1 \cdot \vec{S})] \end{aligned}$$

donde

$$\vec{f}'_1 = \int_{VA} \rho_1(\vec{r}) \exp(2\pi i\vec{r} \cdot \vec{S}) dV$$

entonces para el grupo de átomos se tiene:

$$\begin{aligned} \vec{f}_1 &= \vec{f}'_1 \exp(2\pi i(\vec{r}_1 \cdot \vec{S})) \\ \vec{f}_2 &= \vec{f}'_2 \exp(2\pi i(\vec{r}_2 \cdot \vec{S})) \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned}$$

Por lo que la onda total dispersada por todos los átomos, en la celda unidad está dada por:

$$\vec{G}(\vec{S}) = \vec{f}_1 + \vec{f}_2 + \dots + \vec{f}_N$$

$$\vec{G}(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N \vec{f}'_j \exp(2\pi i\vec{r}_j \cdot \vec{S}) \quad (3.21)$$

(~) significa que $G(\vec{S})$ es un número complejo. Y a $\vec{G}(\vec{S})$ se le llama "transformada molecular".

3.6.4 La dispersión de rayos X por un cristal y el factor de estructura.

Primero consideraremos el caso de un cristal unidimensional, el cual está formado por un arreglo lineal de celdas unidad con una separación $|\vec{a}_0|$.

La onda dispersada por la primera celda unidad respecto al origen es $\tilde{G}(\vec{S})$. La onda dispersada por la segunda celda unidad respecto al mismo origen es $\tilde{G}(\vec{S}) \exp 2\pi i \vec{a}_0 \cdot \vec{S}$, ya que todas las distancias de separación están afectadas por el mismo vector \vec{a}_0 . La onda dispersada por la n-ésima celda unidad es por lo tanto $\tilde{G}(\vec{S}) \exp 2\pi i (n - 1) \vec{a}_0 \cdot \vec{S}$. Por lo tanto la onda total dispersada por un cristal unidimensional con T celdas unidad y parámetro de red a_0 , es:

$$\tilde{F}(\vec{S}) = \sum_{n=1}^T \tilde{G}(\vec{S}) \exp 2\pi i (n - 1) \vec{a}_0 \cdot \vec{S}. \quad (3.22)$$

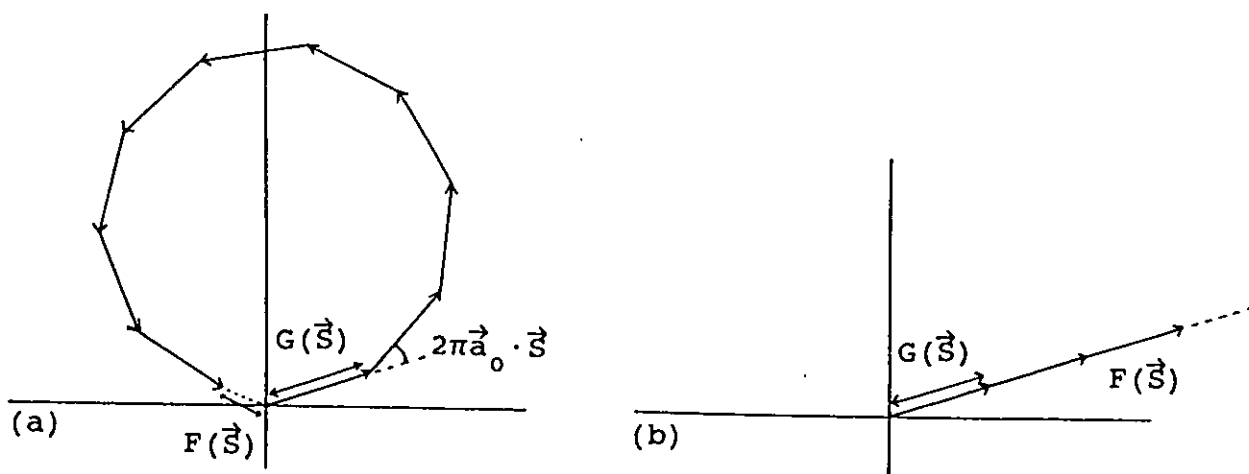


Fig. 3.15. Diagramas de Argand para las ondas totales dispersadas por las moléculas o módulos mínimos materiales en un cristal unidimensional de periodicidad \vec{a}_0 .

- a) Diferencia de fase de $2\pi \vec{a}_0 \cdot \vec{S}$.
- b) Diferencia de fase de $2\pi \vec{a}_0 \cdot \vec{S} = 2\pi h$, con h entero.

La manera en la cual estas contribuciones individuales se suman se puede ver en la figura 3.15a. La onda de cada una de las celdas unidad está fuera de fase con su vecina por una cantidad de $2\pi \vec{a}_0 \cdot \vec{S}$. Conforme el número de celdas unidad se

vuelve grande, la onda total dispersada, $\tilde{F}(\vec{S})$, se acerca al orden de magnitud de $\tilde{G}(\vec{S})$, la cual es pequeña para ser observada. La dispersión sólo se observará, en la dirección \vec{S} , cuando la diferencia de fase entre las ondas dispersadas por celdas unidad sucesivas sea igual a un múltiplo entero de 2π (ver la figura 3.15b) es decir, $2\pi\vec{a}_0 \cdot \vec{S} = 2\pi h$, esto es, $\vec{a}_0 \cdot \vec{S} = h$, donde h es un entero.

Bajo estas condiciones, las ondas se suman constructivamente para formar una onda dispersada significativa, la cual es proporcional en magnitud a $T|\tilde{G}(\vec{S})|$ en donde T es el número de celdas unidad, es decir:

$$\tilde{F}(\vec{S}) \text{ es proporcional a } T |\tilde{G}(\vec{S})|$$

En tres dimensiones las condiciones de difracción son:

$$\vec{a}_0 \cdot \vec{S} = h, \quad \vec{b}_0 \cdot \vec{S} = k, \quad \vec{c}_0 \cdot \vec{S} = l$$

que son las ecuaciones de Laue, discutidas en la sección 3.4. Sean (x_j, y_j, z_j) las coordenadas fraccionales del átomo j -ésimo y

si:

$$\vec{r}_j = \vec{a}_0 x_j + \vec{b}_0 y_j + \vec{c}_0 z_j$$

entonces:

$$\begin{aligned} \vec{r}_j \cdot \vec{S} &= x_j \vec{a}_0 \cdot \vec{S} + y_j \vec{b}_0 \cdot \vec{S} + z_j \vec{c}_0 \cdot \vec{S} \\ &= hx_j + ky_j + lz_j \end{aligned}$$

Por lo tanto, cuando existe difracción, y despreciando el factor T , la onda difractada por un cristal es:

$$\tilde{F}(\vec{S}) = \tilde{F}(hkl) \sim \sum_{j=1}^N \tilde{f}_j' \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.23)$$

A $\tilde{F}(\vec{S})$ se le llama "factor de estructura".

Ya que el factor de estructura es una cantidad compleja, ésta se puede representar mediante su amplitud y fase, es decir:

$$\tilde{F}(hkl) = |\tilde{F}(hkl)| \exp i\alpha(hkl)$$

o bien, mediante su parte real y su parte imaginaria:

$$\tilde{F}(hkl) = A + iB$$

donde

$$A = |\tilde{F}(hkl)| \cos \alpha(hkl)$$

$$B = |\tilde{F}(hkl)| \sin \alpha(hkl)$$

El uso del factor de estructura, simplifica bastante el cálculo de la intensidad de los rayos X, dicha intensidad es importante para localizar la posición de los átomos en los cristales.

3.7 Simetrías de difracción. Ley de Friedel.

Para cualquier cristal, dos familias de planos racionales diferentes con índices de Miller $(h_1 k_1 l_1)$ y $(h_2 k_2 l_2)$, los cuales no están relacionados por simetría, producen reflexiones de diferentes intensidades. Por otro lado, si dos planos son equivalentes por simetría, dichos planos, en principio, producen reflexiones idénticas. Esto sugiere que las intensidades de las reflexiones de los rayos X pueden ser usadas para obtener información respecto a la simetría propia del cristal. Sin embargo, hay un inconveniente: las intensidades de las reflexiones de la familia (hkl) y de la $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ son, en principio, idénticas, como se hace evidente a continuación. En la figura 3.16 se muestra una estructura con un módulo mínimo material compuesto de dos átomos diferentes. La reflexión de la parte superior del apilamiento de los planos de red simple (hkl) , correspondientes a los átomos blancos (línea discontinua) y negros (línea continua), es una onda compuesta de dos componentes; y la reflexión de la parte inferior del mismo apilamiento es equivalente a una reflexión de la parte superior del apilamiento de los planos $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, la cual es una onda compuesta de los mismos dos

componentes. La única diferencia entre las reflexiones hkl y $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ es que, para hkl , la fase del átomo blanco está adelantada respecto a la del átomo negro, mientras que para $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ la fase del átomo blanco está detrás respecto a la del átomo negro. Si la fase del átomo negro se toma como cero para la medición de la fase, entonces las ondas compuestas hkl y $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ se muestran en la figura 3.17.

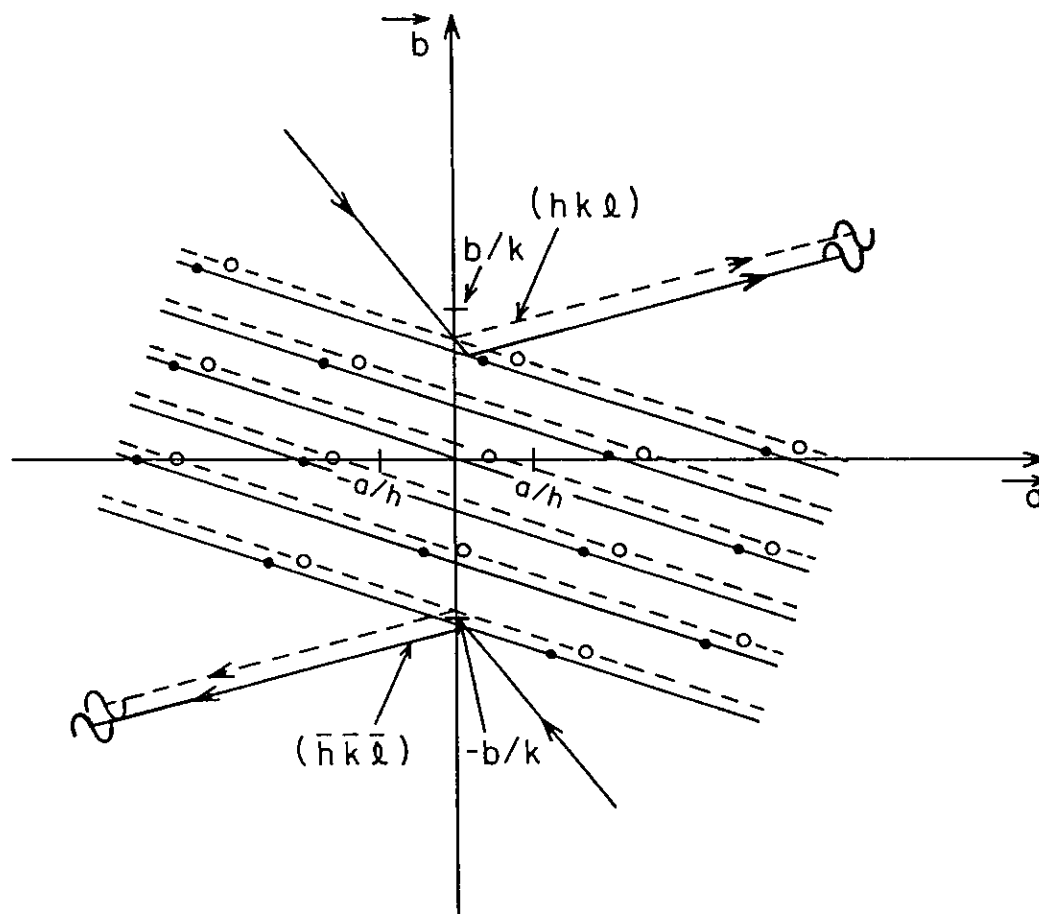


Fig. 3.16. Las intensidades de la reflexión del plano (hkl) y la del plano $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ son idénticas.

Las intensidades de hkl y $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ son iguales al cuadrado de sus amplitudes, y por lo tanto iguales entre sí; las fases no pueden ser observadas.

Ya que las reflexiones hkl y $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ no se pueden distinguir una de otra, se sigue que todo patrón de difracción de rayos X es

centrosimétrico. Tenga o no tenga centro de simetría un cristal, su patrón de difracción tiene un centro de simetría; a esto se le conoce como la "Ley de Friedel".

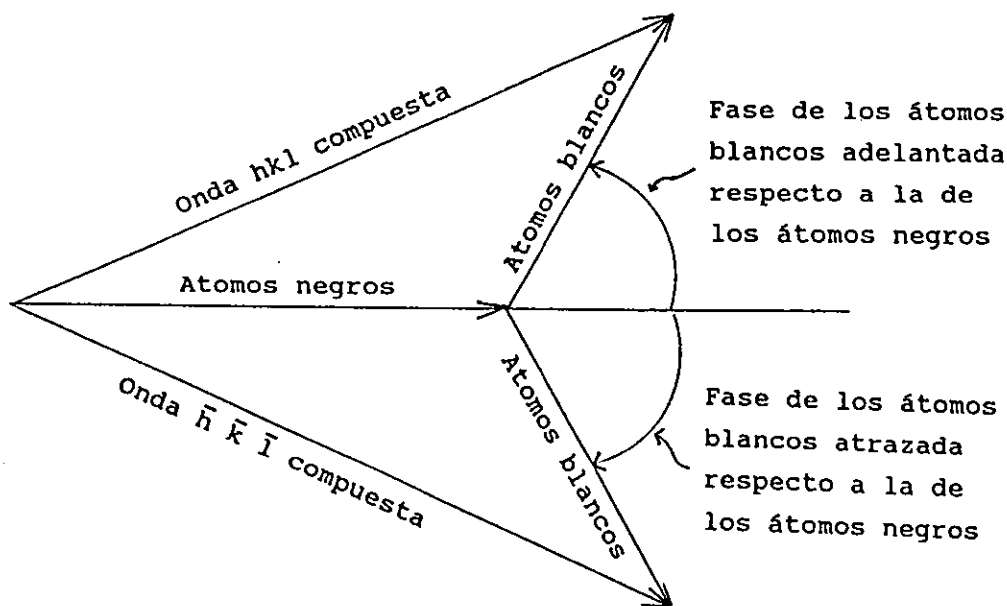


Fig. 3.17. Note que las dos ondas compuestas tienen igual amplitud y fases de signo opuesto.

Existen 11 clases de simetrías centrosimétricas. Cada una de éstas, es una posible combinación de simetría observable por difracción de rayos X, no pudiendo mostrar otras simetrías. Cada clase de simetría de difracción, sin embargo, puede ser producida por cristales de varias simetrías cristalográficas diferentes. La tabla III.1 muestra las 11 clases de simetría y los cristales que las producen. La tabla se obtuvo por inserción de un centro de simetría en cada uno de los 32 grupos puntuales. La combinación de simetrías, resultante, es la simetría de difracción mostrada por el cristal.

TABLA 3.1
Simetrías de difracción

Sistema cristalino		Simetría del Cristal (Grupo puntual)	Simetría de difracción de rayos X (Grupos de Laue)
Triclínico		1, $\bar{1}$	$\bar{1}$
Monoclínico		2, m, 2/m	2/m
Ortorrómico		222, 2mm, mmm	mmm
Tetragonal		$\bar{4}$, 4, 4/m	4/m
		$\bar{4}2m$, 4mm, 422, 4/mmm	4/mmm
Hexagonal	Romboedral	3, $\bar{3}$	$\bar{3}$
		3m, 32, $\bar{3}m$	$\bar{3}m$
	Hexagonal	6, $\bar{6}$, 6/m	6/m
		$\bar{6}m2$, 6mm, 622, 6/mmm	6/mmm
Cúbico		23, m3	m3
		$\bar{4}3m$, 432, m3m	m3m

3.8 Extinciones sistemáticas.

En la difracción sucede a veces que para ciertas direcciones la intensidad de la reflexión emitida es nula, es decir, el factor de estructura toma el valor cero para los rayos difractados por los planos (hkl), presentando h k l ciertos valores sistemáticos. Se habla entonces de extinciones sistemáticas.

A continuación se discuten algunos ejemplos, en los cuales se deducen las condiciones que han de darse para que se anulen determinadas reflexiones; el procedimiento consiste en hallar los valores de hkl para los cuales se anula $F(hkl)$, una vez que en la ecuación 3.23 se han introducido los valores de las coordenadas de los átomos equivalentes representativos de cada tipo de red o las originadas por la presencia de un determinado elemento de simetría traslacional.

- a) El caso más simple es aquel en el que una celda unidad posee un sólo átomo en el origen, i.e., tiene coordenadas fraccionales 0, 0, 0. La amplitud del factor de estructura será:

$$\begin{aligned} |\tilde{F}_{hkl}| &= \sum_j |\tilde{f}_j| \exp [2\pi i (hu_j + kv_j + lw_j)] \\ &= \tilde{f} \left\{ \exp [2\pi i (0)] \right\} = \tilde{f} \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$|\tilde{F}_{hkl}|^2 = \tilde{f}^2$$

En este tipo de red, por lo tanto, las intensidades de las reflexiones son independientes de los valores de h, k, l, y es la misma para todas las reflexiones.

- b) Consideremos una celda centrada en las bases. Supongamos que la red es tipo C, y que posee dos átomos del mismo tipo por celda unidad, con coordenadas 0, 0, 0 y 1/2, 1/2, 0. La amplitud del factor de estructura será:

$$\begin{aligned} |\tilde{F}_{hkl}| &= \sum_j |\tilde{f}_j| \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \\ &= \tilde{f} \left\{ \exp [2\pi i (0)] + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + 0 \right) \right] \right\} \\ &= \tilde{f} \left[1 + \exp \pi i (h + k) \right] \end{aligned}$$

Ya que h + k es siempre entero, $|\tilde{F}_{hkl}|$ es real. Si h + k son ambos pares o impares, i.e., "no mezclados", su suma siempre es par; y utilizando la siguiente propiedad de la exponencial: $e^{n\pi i} = (-1)^n$, donde n es cualquier entero, se deduce que $\exp [\pi i (h + k)]$ vale 1, por lo tanto:

$$|\tilde{F}_{hkl}| = 2\tilde{f} \text{ para } h \text{ y } k \text{ no mezclados.}$$

$$|\tilde{F}_{hkl}|^2 = 4f^2$$

Por otro lado, si h y k son uno par y el otro impar i.e., "mezclados", su suma será impar, y $\exp [\pi i(h + k)]$ vale -1 ; así:

$$|\tilde{F}_{hkl}| = 0 \text{ para } h \text{ y } k \text{ mezclados.}$$

$$|\tilde{F}_{hkl}|^2 = 0.$$

Como el índice l no figura en la expresión anterior, no afecta al factor de estructura. Por ejemplo, las reflexiones 111 , 112 , 113 , y 021 , 022 , 023 tienen el mismo valor de $|\tilde{F}_{hkl}|$, a saber, $2f$. Similarmente las reflexiones 011 , 012 , 013 , y 101 , 102 , 103 , tienen el valor de $|\tilde{F}_{hkl}|$ vale 0 .

c) La amplitud del factor de estructura de una celda centrada en el cuerpo que tiene dos átomos del mismo tipo, con coordenadas $0, 0, 0$ y $1/2, 1/2, 1/2$ respectivamente, es:

$$\begin{aligned} |\tilde{F}_{hkl}| &= \sum_j |\tilde{f}_j| \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \\ &= f \left\{ \exp [2\pi i(0)] + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2} \right) \right] \right\} \\ &= f \left[1 + \exp \pi i(h + k + l) \right] \end{aligned}$$

$$|\tilde{F}_{hkl}| = 2f \text{ cuando } (h + k + l) \text{ es par.}$$

$$|\tilde{F}_{hkl}|^2 = 4f^2$$

$$|\tilde{F}_{hkl}| = 0 \text{ cuando } (h + k + l) \text{ es impar.}$$

$$|\tilde{F}_{hkl}|^2 = 0.$$

- d) El factor de estructura de una celda centrada en las caras que tiene átomos iguales del mismo tipo con coordenadas: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2.

$$\begin{aligned}
 |\tilde{F}_{hkl}| &= \sum_j |f_j| \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \\
 &= f \left\{ \exp [2\pi i (0)] + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h+k}{2} \right) \right] + \exp \left[2\pi i \left(\frac{h+l}{2} \right) \right] \right. \\
 &\quad \left. + \exp \left[2\pi i \left(\frac{k+l}{2} \right) \right] \right\} \\
 &= f \left\{ 1 + \exp [\pi i (h+k)] + \exp [\pi i (h+l)] + \exp [\pi i (k+l)] \right\}
 \end{aligned}$$

Si h , k , y l no están mezclados, entonces las sumas $(h+k)$, $(h+l)$, y $(k+l)$ son todas pares, y cada término de la ecuación de arriba tendrá el valor de 1.

$$|\tilde{F}_{hkl}| = 4f \quad \text{para índices no mezclados}$$

$$|\tilde{F}_{hkl}|^2 = 16f^2$$

$$|\tilde{F}_{hkl}| = 0 \quad \text{para índices mezclados}$$

$$|\tilde{F}_{hkl}|^2 = 0.$$

Así, habrá reflexiones con índices sin mezclar tales como 111, 220, 222, 331, etc, pero habrá extinciones sistemáticas para las reflexiones con índices mezclados, por ejemplo, 101, 210, 221.

Las extinciones sistemáticas dependen de la posición de los átomos en el espacio. Cada red de Bravais y cada elemento de simetría posee sus propias extinciones sistemáticas por lo que a partir de ellas podemos determinar el grupo espacial de un cristal a partir de los diagramas de difracción que produce. En la tabla III.2 se dan las extinciones sistemáticas producidas por las redes de Bravais, los planos de deslizamiento, y los ejes helicoidales.

TABLA 3.2

Interpretaciones de la simetría de extinciones

Clases de reflexión	Condición para la no extinción (n es un entero)	Interpretación de la extinción	Símbolo del elemento de simetría
hkl	$h + k + l = 2n$ $h + k = 2n$ $h + l = 2n$ $k + l = 2n$ $\left\{ \begin{array}{l} h + k = 2n \\ h + l = 2n \\ k + l = 2n \end{array} \right\}$ $\approx h, k, l$ todos par ó todos impares $- h + k + l = 3n$ $h + k + l = 3n$	red centrada en cuerpo red centrada en C red centrada en B red centrada en A red centrada en caras red romboedral indexada sobre un sistema de referencia hexagonal red hexagonal indexada sobre un sistema de referencia romboedral	I C B A F R H
0kl	$k = 2n$ $l = 2n$ $k + l = 2n$ $k + l = 4n$	plano de deslizamiento (100), componente $\frac{b}{2}$ plano de deslizamiento (100), componente $\frac{c}{2}$ plano de deslizamiento (100), componente $\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$ plano de deslizamiento (100), componente $\frac{b}{4} + \frac{c}{4}$	b (P, B, C) c (P, C, I) n (P) d (F)
h0l	$h = 2n$ $l = 2n$ $h + l = 2n$ $k + l = 4n$	plano de deslizamiento (010), componente $\frac{a}{2}$ plano de deslizamiento (010), componente $\frac{c}{2}$ plano de deslizamiento (010), componente $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ plano de deslizamiento (010), componente $\frac{a}{4} + \frac{c}{4}$	a (P, A, I) c (P, A, C) n (P) d (F), (B)

TABLA 3.2 (continuación)

hk0	$h = 2n$	plano de deslizamiento (001), componente $\frac{a}{2}$	a (P,B,I)
	$k = 2n$	plano de deslizamiento (001), componente $\frac{b}{2}$	b (P,A,B)
	$h + k = 2n$	plano de deslizamiento (001), componente $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	n (P)
	$h + k = 4n$	plano de deslizamiento (001), componente $\frac{a}{4} + \frac{b}{4}$	d (F)
hhl	$l = 2n$	plano de deslizamiento (110), componente $\frac{c}{2}$	c (P,C,F)
	$h = 2n$	plano de deslizamiento (110), componente $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	b (C)
	$h + l = 2n$	plano de deslizamiento (001), componente $\frac{a}{4} + \frac{b}{4} + \frac{c}{4}$	n (C)
	$2h + l = 4n$	plano de deslizamiento (001), componente $\frac{a}{2} + \frac{b}{4} + \frac{c}{4}$	d (I)
h00	$h = 2n$	eje de tornillo [100], componente $\frac{a}{2}$	$2_1, 4_2$
	$h = 4n$	eje de tornillo [100], componente $\frac{a}{4}$	$4_1, 4_3$
0k0	$k = 2n$	eje de tornillo [010], componente $\frac{b}{2}$	$2_1, 4_2$
	$k = 4n$	eje de tornillo [010], componente $\frac{b}{4}$	$4_1, 4_3$

TABLA 3.2 (continuación)

00l	$l = 2n$	eje de tornillo [001], componente $\frac{c}{2}$	$2_1, 4_2, 6_3$
	$l = 3n$	eje de tornillo [001], componente $\frac{c}{3}$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$
	$l = 4n$	eje de tornillo [001], componente $\frac{c}{4}$	$4_1, 4_2$
	$l = 6n$	eje de tornillo [001], componente $\frac{c}{6}$	$6_1, 6_2$
hh0	$h = 2n$	eje de tornillo [110], componente $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	2_1

3.9 Difracción de rayos X en un polvo cristalino.

La práctica del método de polvos se basa en el empleo de una radiación monocromática y un espécimen constituido por un polvo del material cristalino a estudiar. El espécimen debe de consistir de un gran número de monocristales (cuyo tamaño ideal está entre $0.5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$) orientados al azar, de tal manera que no exista orientación preferencial de alguna familia de planos de red de dichos monocristales respecto a una dirección dada. En la práctica, la orientación azarosa de los granos del polvo, respecto al haz, se favorece haciendo girar el espécimen. La orientación al azar de las familias de planos de red de los monocristales, asegura que los vectores recíprocos \vec{B}_{HKL} , asociados a las mismas (ecuación 1.13), experimenten una multiplicidad de rotaciones tridimensionales alrededor del punto elegido para construir el espacio recíproco (ver la sección 1.5 y la figura 3.18).

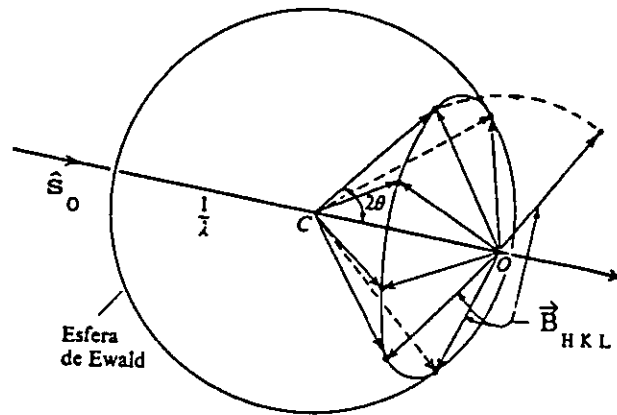


Fig. 3.18. En un polvo con granos orientados al azar se asegura que el vector \vec{B}_{HKL} ha sufrido una multiplicidad de rotaciones alrededor del punto O.

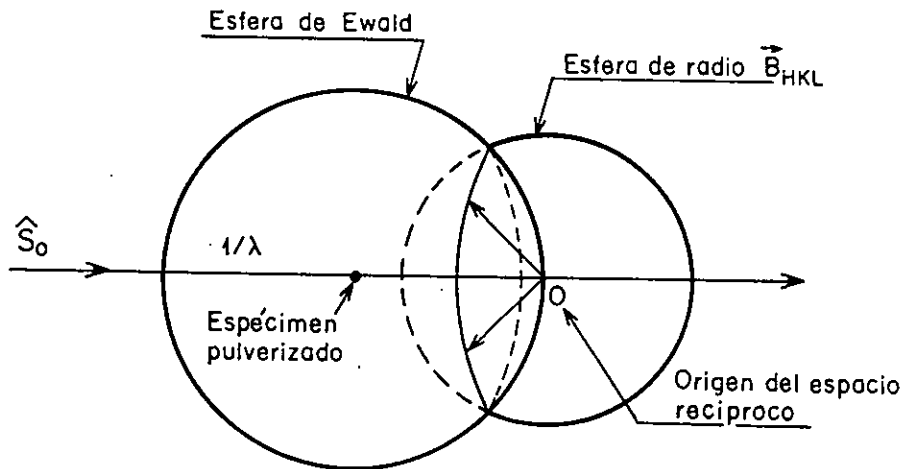


Fig. 3.19. La intersección de la esfera de los vectores recíprocos con la esfera de Ewald resulta ser una circunferencia.

El lugar geométrico de los extremos de los vectores \vec{B}_{HKL} , cuando dichos vectores toman todas las orientaciones posibles, resulta ser una superficie esférica de radio $|\vec{B}_{HKL}| = \frac{1}{d_{HKL}}$ (ver la figura 3.18, y ecuación 1.16), sobre la cual, estarán situados los puntos recíprocos correspondientes a los vectores \vec{B}_{HKL} . La intersección de esta esfera, con la llamada "esfera de Ewald", es una circunferencia (ver la fig 3.19). La esfera de Ewald es una herramienta geométrica que facilita el tratamiento de

la difracción de rayos X por un polvo cristalino, y se define como aquella esfera cuyo radio es igual al recíproco de la longitud de onda de los rayos X usados, y cuyo centro está en el centro del espécimen. Los rayos X difractados por el polvo, situado en el centro C (figura 3.18), pasan por los puntos de la circunferencia, surgida de la intersección de los vectores recíprocos \vec{B}_{HKL} con la esfera de Ewald, originando un cono de radiación difractada, cuyo ángulo semiápico es $2\theta_{HKL}$.

Los distintos vectores recíprocos, correspondientes a las diferentes familias de planos (HKL) del polvo de material cristalino, originan un conjunto de esferas concéntricas, cuyos radios son los módulos $|\vec{B}_{HKL}| = \frac{1}{d_{HKL}}$. De manera que la difracción, consiste en la producción de rayos X sobre mantos de una serie de conos. Todos estos conos son coaxiales y sus ejes están en la dirección del haz incidente, la cual se representará por el vector unitario \hat{S}_0 (ver la fig.3.20).

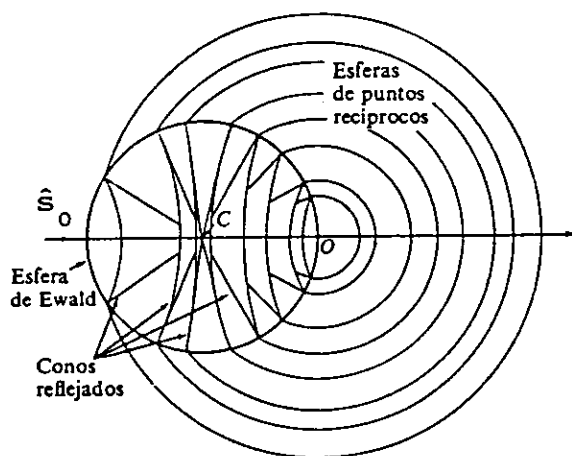


Fig. 3.20. Familias de conos correspondientes a la radiación difractada. Cada cono de radiación difractada representa una solución de la ecuación de Bragg, con un valor específico de la distancia interplanar d_{HKL} .

CAPÍTULO 4

DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN CÁMARAS DE DEBIJE-SCHERRER

4.1 Introducción.

La difracción de rayos X por polvos de materiales cristalinos fué realizada, por primera vez, en Alemania por Peter Debije y Paul Scherrer en el año de 1916 y casi simultáneamente por Albert Wallace Hull en los Estados Unidos⁽¹⁾. Hasta el momento, dos de los campos de aplicación más importantes del método de polvos son: la identificación de fases cristalinas, y la obtención de los parámetros de red. La principal cualidad de dicho método es la sencillez de su utilización, tanto desde el punto de vista de los dispositivos experimentales, como el de la preparación de las muestras. La difracción de rayos X por polvos se practica generalmente usando las llamadas "cámaras de polvos" o el instrumento conocido como "difractómetro de polvos".

En este capítulo se trata solamente la cámara de polvos conocida como de Debije-Scherrer, y en el capítulo 5 se discutirá el método del difractómetro de polvos.

4.2 Método de Debije-Scherrer.

Las características geométricas más importantes de este método se ilustran en la figura 4.1. El haz de rayos X dirigido a lo largo del vector \hat{S}_0 , incide sobre el espécimen de polvo M, el cual tiene forma de un cilindro con diámetro de décimas de milímetro. Conforme a lo expuesto en la sección 3.9, la radiación difractada por un espécimen constituido por una multiplicidad de pequeños granos cristalinos está sobre mantos de conos, cada uno, correspondiente a una familia de planos de red de los monocristales que forman el polvo. La cúspide de dichos conos coincide con el punto en el cual el haz de rayos X toca al espécimen (como se observa en la figura 4.1, para dos de estos conos). En este método, se coloca una película, sensible a los rayos X, sobre una superficie cilíndrica cuyo eje coincide con el eje del cilindro del espécimen. Ejemplifiquemos con el cono C

(figura 4.1) lo que sucede en esta película cuando incide sobre ella la radiación difractada; dicho cono corta a la película a lo largo de dos arcos centrados en el punto en el cual el haz de rayos X incidente corta a la película. Puede verse en la misma figura, que mediante este arreglo pueden registrarse reflexiones en un intervalo angular casi de 0° hasta casi 180° en 2θ (el casi es porque el captor y el colimador del haz impiden detectar velamientos en regiones cercanas a $2\theta = 0^\circ$ y $2\theta = 180^\circ$).

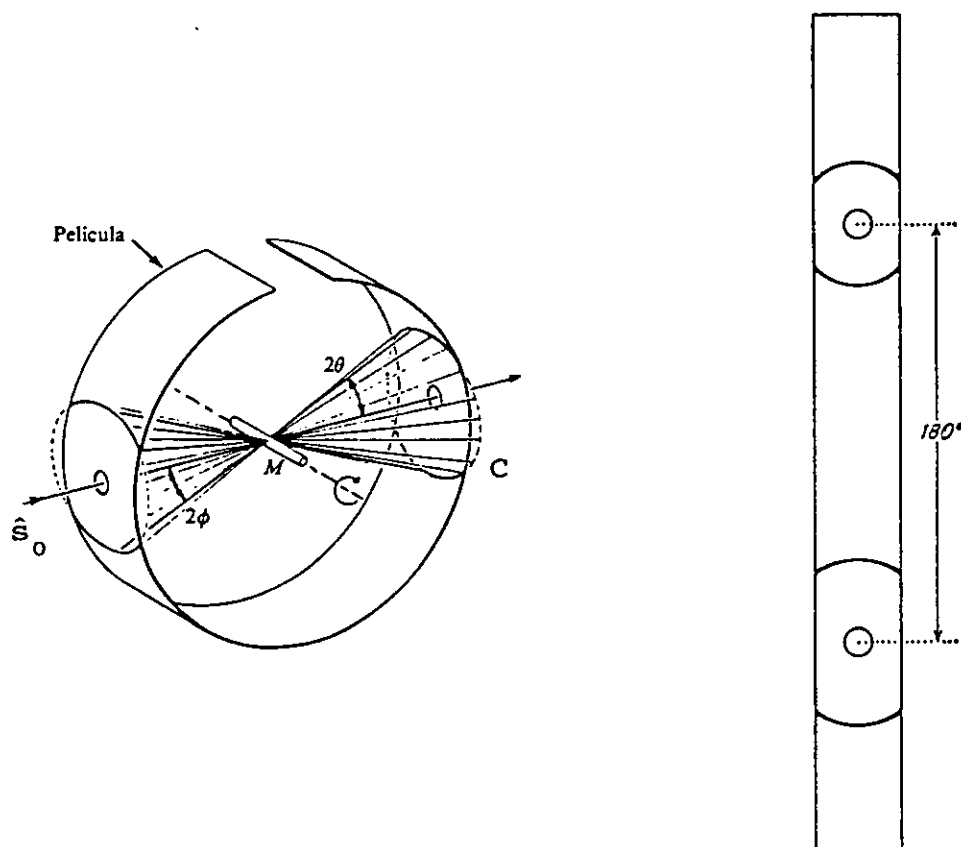


Fig. 4.1. Geometría del método de Debye-Scherrer.

Las principales ventajas del método de Debye-Scherrer son:

- Se requiere de una pequeña cantidad de muestra, basta con 0.1 mg
- Se obtiene el registro de prácticamente todas las reflexiones producidas por el espécimen.
- La simplicidad de la cámara y de la técnica empleada.
- La cámara es mucho más económica que un difractómetro.

La cámara de Debije-Scherrer (ver la figura 4.2) consta básicamente de las siguientes partes:

- Cuerpo cilíndrico metálico (a).
- Colimador de radiación (c) y tubo captor (e).
- Soporte giratorio del espécimen (p) y dispositivo para el centrado del mismo (o).
- Base de la cámara (b).

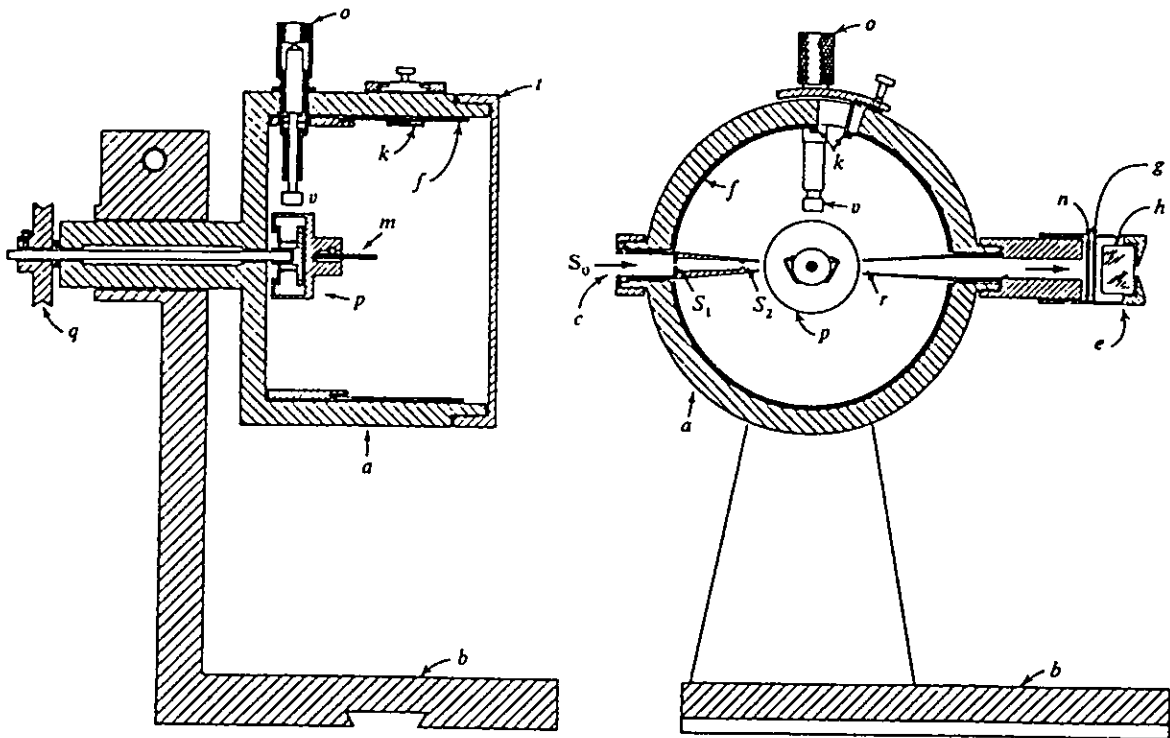


Fig. 4.2. Dos secciones diferentes de la cámara Debije-Scherrer.

En la superficie cilíndrica interior se coloca la película (f), la cual es expandida contra la superficie cilíndrica interna mediante dos toques (k), sobre los que se apoyan los bordes extremos de la película; uno de estos toques está fijo a la superficie cilíndrica interna y el otro a una pieza corrediza con tornillo, la cual puede deslizarse desde el exterior de la cámara, logrando así tensar la película. Mediante dicho tornillo se logra fijar la película en esa posición.

El espécimen (m) es de forma cilíndrica, de aproximadamente 1

cm de altura y con un diámetro que puede variar desde 0.1 mm hasta 1 mm o un poco más, según la técnica empleada; dicho espécimen debe quedar alineado a lo largo de la dirección del eje de la cámara, el cual, a su vez, es el eje de rotación del espécimen. Para lograr tal alineación, el disco (p), que la soporta, puede ser desplazado en direcciones ortogonales respecto al eje de rotación, lo cual se realiza mediante un pequeño perno de empuje (v), que es desplazado manualmente mediante un tornillo (o).

La dirección del haz incidente \hat{S}_0 , debe de coincidir exactamente con el eje del colimador de entrada (c) y con el del tubo de recepción de la radiación transmitida (e), conocido como captor.

El colimador tiene por objeto hacer incidir sobre el espécimen un haz muy fino de radiación, constituido por rayos tan paralelos como sea posible; dicho colimador es el componente esencial para el correcto funcionamiento de la cámara y en vista de que es una pieza mecánica de gran precisión, se debe de tener bastante cuidado en su manipulación. Sus aberturas S_1 y S_2 , tratadas con plomo, pueden ser circulares, de 0.5 a 1.0 mm de diámetro, o rectangulares, con dimensiones de 1.25 x 0.5 mm, aproximadamente. El colimador de abertura rectangular, se coloca de tal manera que dicha rendija quede paralela a la máxima dimensión del foco lineal del tubo de rayos X (ver la sección 2.5), y al eje longitudinal del espécimen. Este colimador proporciona más intensidad que el colimador de abertura circular, aunque los arcos registrados en la equisgrafía, muestran un ligero ensanchamiento, el cual se acentúa en los extremos de los mismos, pero que es poco apreciable en el ecuador de la película, donde deben efectuarse las mediciones, como será descrito más adelante. Como el volumen del espécimen irradiado por el haz de rayos X es mayor con el colimador de rendija rectangular, su empleo puede resultar ventajoso para la obtención de equisgrafías; ya que de esa manera se reducen los tiempos de exposición, sin pérdida apreciable en la precisión. El colimador de aberturas circulares proporciona líneas de anchura regular en toda su extensión; este colimador deberá utilizarse más apropiadamente con el foco puntual del tubo de rayos X.

El captor (e), tiene por objeto atrapar y aislar el haz

transmitido por el espécimen, el cual es, finalmente, absorbido por el vidrio con plomo (h). La superficie interna de dicho vidrio está cubierta por una sustancia fluorescente, con el objeto de visualizar el haz transmitido de rayos X, así como la sombra proyectada por el espécimen. Si el espécimen está correctamente centrado en la cámara, su sombra deberá verse proyectada diametralmente, sobre un punto luminoso circular que se observa en la superficie fluorescente.

Tanto el colimador como el captor ejercen, a su vez, una función común: evitar que la dispersión por el aire de los haces incidente y transmitido, en su recorrido por el interior de la cámara llegue a la película y contribuya al velamiento general de la película resultante. Por esta razón, y para evitar una excesiva divergencia del haz incidente sobre el espécimen, las aberturas S_2 y r, del colimador y del captor, quedan situadas muy próximas una de la otra. La abertura r tiene por objeto absorber la mayor cantidad posible de los rayos dispersados o difractados por los bordes del diafragma S_2 . El diámetro de la abertura del captor es un poco mayor que la del colimador.

Al espécimen se le aplica un movimiento de rotación mediante un motor acoplado a la polea q, con el objeto de conseguir mayor orientación al azar de los cristales del polvo.

4.3 Dimensiones de los monocristales que constituyen al espécimen.

Como se mencionó en la sección 3.9, el espécimen empleado en la aplicación del método del polvo cristalino, está formado por un gran número de monocristales orientados al azar. Si el tamaño de estos monocristales es demasiado grande, la distribución espacial (esferas) de los vectores recíprocos no se ajusta al modelo ideal, y de ahí resulta que las superficies de las esferas correspondientes a dichos vectores no están uniformemente cubiertas de puntos recíprocos. En consecuencia las líneas de la equisgrafía, en vez de ser continuas, aparecen punteadas en mayor o menor extensión. Si por el contrario, los monocristales son demasiados pequeños, las líneas manifiestan una anchura excesiva. A continuación se discuten los efectos que resultan del tamaño promedio de los monocristales⁽²⁾.

4.3.1 Monocristales muy pequeños que conforman el polvo (diámetro medio inferior a 0.01 μm .)

Si en promedio las partículas cristalinas tienen un tamaño inferior a 0.01 μm , las reflexiones se hacen difusas y de anchura mayor que lo normal, a tal grado que no es posible distinguir las del fondo general, y en consecuencia, no es posible medir la anchura de la línea; aún cuando en la zona angular muy cercana al valor de $2\theta = 0^\circ$, aparece un máximo de difracción acompañado por una o más bandas débiles.

4.3.2 Monocristales pequeños en la muestra pulverizada (diámetro medio entre 0.01 μm y 0.5 μm).

Los efectos de difracción producidos por estos monocristales aparecen registrados en el diagrama como líneas relativamente bien definidas, pero cuyas anchuras son bastante mayores que las de un diagrama idóneo (ver la figura 4.3A). En este intervalo de dimensiones de los monocristales, se cumple la propiedad de que la anchura de las líneas aumenta conforme disminuye el tamaño de dichos monocristales de acuerdo con la fórmula de Scherrer:

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (4.1)$$

donde:

B representa la anchura angular del efecto de difracción medida en la mitad del máximo de intensidad.

K es una constante que vale aproximadamente 1.

L es el tamaño promedio del monocristal.

4.3.3 Monocristales de tamaño ideal en el polvo (diámetro medio entre 0.5 μm y 10 μm).

Los monocristales con estas dimensiones originan diagramas con máximos de difracción bien definidos y con anchura normal (ver la figura 4.3B). Esta anchura, que siempre es inevitable, se denomina anchura instrumental, siendo debida, principalmente, bien a factores de tipo experimental como son: el espesor del espécimen, el diámetro del colimador, etc; o de naturaleza física, esto es:

estructura de mosaico, absorción del espécimen, etc.

4.3.4 Monocristales muy grandes que conforman el polvo (diámetro medio superior a $10\ \mu\text{m}$).

En este caso, los arcos de la equisgrafía no están definidos de una forma continua, sino que aparecen constituidos por puntos, (ver la figura 4.3C).

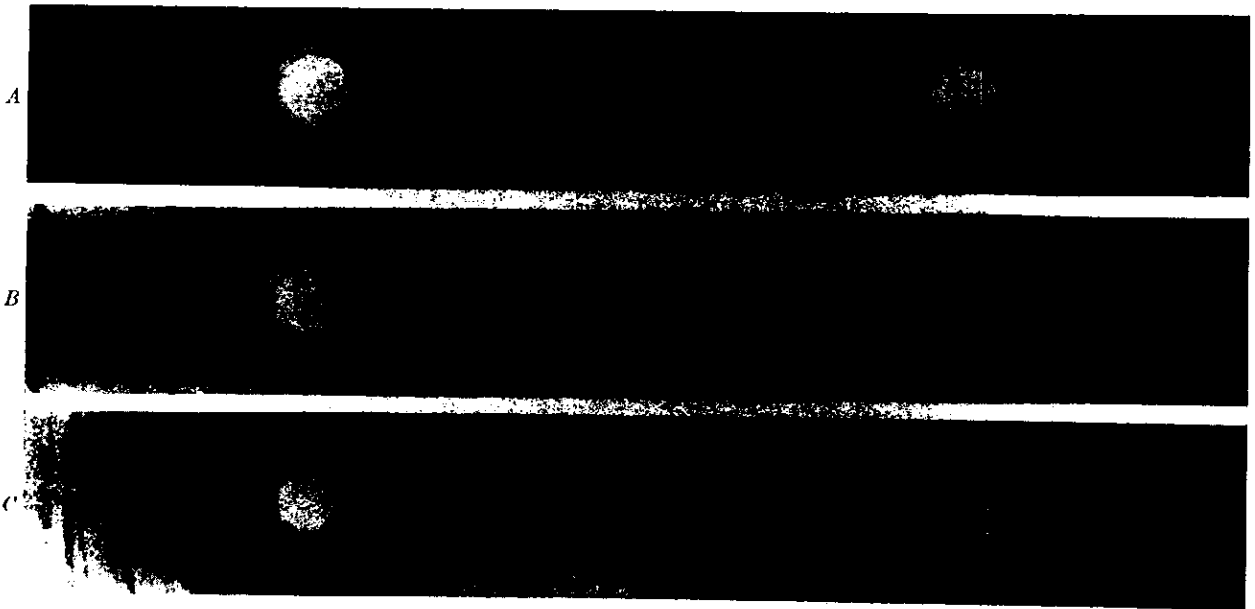


Fig.4.3. Efectos producidos en la equisgrafía debido al tamaño promedio de los monocristales.

- A) Ensanchamiento de las líneas debido a partículas pequeñas (catalizador de níquel; partículas de alrededor de $0.01\ \mu\text{m}$).
- B) Polvo de níquel con tamaño de partícula apropiado. (nótese la resolución del doblete $\alpha_1\alpha_2$ en la zona de retroreflexión de la fig. 4.3B).
- C) Polvo de rutilo (TiO_2) insuficientemente molido. (Ilustración tomada del libro "The powder method in X-ray crystallography", por Azároff Leonid and Buerger Martin, Mc Graw-Hill, 1958).

4.4 Preparación del espécimen.

Una vez que el espécimen se ha pulverizado en forma adecuada, se puede elegir alguna de las siguientes técnicas para prepararlo.

4.4.1 Técnica del cigarrillo.

Se coloca sobre un portaobjetos una pequeña cantidad de muestra y unas gotas de adhesivo-aglutinante (cemento duco, colodión, acetato de celulosa en cloroformo, etc.). Con la ayuda de una varilla de vidrio, se forma una pasta homogénea, añadiendo pequeñas cantidades de la muestra y mezclando muy bien; cuando la pasta ha adquirido un cierto grado de consistencia, se coloca sobre ella otro portaobjetos y se oprime hasta formar una capa delgada; posteriormente se deslizan los portaobjetos, dejando una película en cada uno de ellos; y antes que las películas hallan secado completamente, se corta con una navaja muy afilada, de una de las películas, un rectángulo de aproximadamente 0.5 x 1.0 cm y se separa del portaobjetos. Esta película se coloca entre los dedos y con ellos se forma un cilindro de aproximadamente 0.3 mm de diámetro y de 1 cm de longitud, este cilindro se coloca directamente sobre el casquillo portamuestras de la cámara. Ver la figura 4.4a.

4.4.2 Técnica de la fibra.

Esta técnica está especialmente indicada cuando se tiene poca cantidad de muestra. El procedimiento es el siguiente: se impregna uno de los extremos de una fibra de un material inerte (vidrio Pyrex, por ejemplo), de 0.05 a 0.1 mm de diámetro, con un adhesivo adecuado (por ejemplo cemento Duco) para la muestra en cuestión; en dicho extremo se deposita la muestra mediante rodamiento de la fibra sobre el polvo, procurando que el espesor de la preparación sea menor que 0.5 mm, ver la figura 4.4b.

4.4.3 Técnica del capilar.

La muestra se introduce en un tubo capilar de 0.2 ó 0.3 mm de diámetro interno y de paredes muy finas cuyo espesor va de 0.02 mm a 0.05 mm. El material del capilar debe de ser

transparente a los rayos X, tal como el vidrio Lindemann, constituido por borato de litio y berilio (ver la figura 4.4.c). El tubo capilar se utiliza para la obtención de diagramas con muestras delicuescentes o que se alteren por la acción del adhesivo adicional utilizado en los dos métodos anteriores; o bien en el caso en que se requiera conservar el espécimen por tiempo indefinido. Sin embargo la absorción de la radiación por el capilar prolonga el tiempo de exposición.

4.4.4 Muestras metálicas.

Ya que los metales no se pueden pulverizar en un mortero de ágata; se opta por limar una parte de la muestra. Sin embargo hay que tener en cuenta que cualquier proceso mecánico a que se someta la muestra metálica puede alterar la textura de la misma, dando lugar a diagramas que no son representativos de la muestra original. En este caso será apropiado realizar un tratamiento térmico adecuado del polvo dentro de una cápsula de cuarzo, al vacío. Los alambres pueden montarse directamente en la cámara, siempre que su diámetro sea el adecuado.

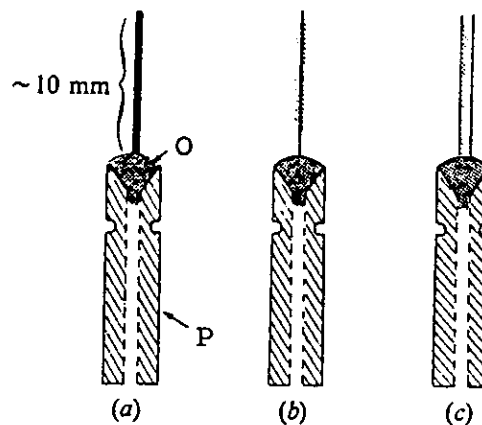


Fig. 4.4. Tres métodos diferentes de montaje del espécimen en la cámara de Debye-Scherrer. a) Método del cigarrillo, b) Método de la fibra, c) Método del capilar. (O) puede ser cera o plastilina; (P) es el portamuestras metálico.

4.5 Efectos de las orientaciones preferenciales.

Hasta ahora hemos venido suponiendo, que en el método del polvo, la orientación de las partículas cristalinas que lo constituyen están totalmente al azar. Pero es frecuente que la orientación no tenga este carácter, bien sea debido a la intrínseca naturaleza del espécimen o al proceso mecánico de la manipulación a que haya sido sometida previamente. En estos casos puede existir en el espécimen una cierta porción de monocristales, a veces considerable, con familias de planos preferentemente orientados en una determinada dirección. Esta orientación preferente de los monocristales implica una orientación de sus vectores recíprocos, lo que origina una acumulación de los mismos en zonas concretas de las superficies de las esferas de vectores, a expensas de disminuir su densidad en otras zonas de las mismas; si los efectos de orientación son grandes, puede incluso llegar a ser nula la densidad de puntos recíprocos en algunas zonas de las superficies esféricas.

La intersección de una esfera de vectores orientados preferentemente con la esfera de Ewald será una circunferencia con distribución no uniforme de puntos recíprocos a lo largo de ella. Las intensidades de los rayos reflejados, que son proporcionales al número de puntos recíprocos, serán mayores en aquellas porciones de los arcos donde es más elevada la densidad de dichos puntos recíprocos y, en consecuencia, no será uniforme la distribución de las intensidades a lo largo de la superficie del cono de radiación reflejada. Este hecho quedará puesto de manifiesto en los arcos de una película de Debije-Scherrer.

Las orientaciones preferenciales de los monocristales del espécimen pueden ser debidas a diversas causas, pero existen dos casos que son debidos a la propia naturaleza del espécimen. Estos son los de las orientaciones que se presentan en las sustancias de tipo fibroso y en las de forma laminar. En estos casos, las partes fibrosas o laminares tienden a orientarse paralelamente al eje del espécimen, cuando éste es de forma cilíndrica como en la figura 4.4, o a la superficie plana del portamuestras que la sustenta, como sucede en el difractómetro.

Si se supone que la equisgrafía de la cámara de Debije-Scherrer rodea a la esfera de Ewald paralelamente a su eje

N-S, que a su vez es el eje del espécimen cilíndrico de polvo, las intensidades de los anillos de difracción registrados en la equisgrafía, aparecen reforzadas en la zona ecuatorial de los mismos. como se muestra en la figura 4.5A y 4.5B.

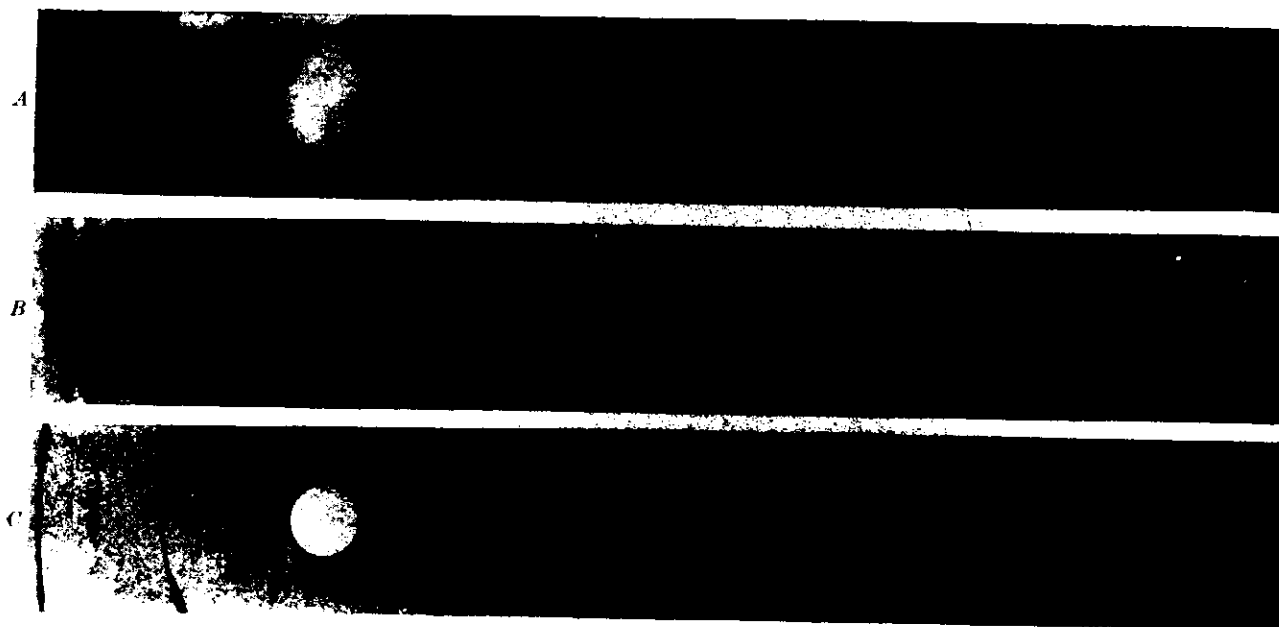


Fig. 4.5. Efectos de la orientación preferencial en equisgrafías de polvos.

A) Cristales de PbO con hábito fibroso (acicular).

B) Cristales de talco con orientación laminar.

C) Alambre de tungsteno con deformación plástica.

(Ilustración tomada del libro "The powder method in X-ray crystallography" por Azároff Leonid and Buerger Martin Mc Graw-Hill 1958).

4.6 Elección de la cámara.

El diámetro de la cámara puede, en principio, ser arbitrario, dentro de ciertos límites; en la actualidad se han adoptado como valores más usuales del mismo los de 57.3 mm ($= 180/\pi$) para la cámara chica y 114.6 mm ($= 360/\pi$) para la cámara grande. La adopción de estos valores facilita los cálculos para la

interpretación de la equisgrafía, ya que permiten establecer una equivalencia sencilla entre las unidades de longitud medidas en dicha equisgrafía y los valores angulares correspondientes. Así, la equisgrafía colocada en la cámara chica tiene un perímetro de $57.3(\pi) = 180$ mm y colocada en la cámara grande su perímetro es de $114.6(\pi) = 360$ mm, es decir, 1 mm medido en la cámara chica equivale a un intervalo angular de 2° , mientras que en la grande 1 mm equivale a 1° . Estas equivalencias sólo serán estrictamente válidas en el supuesto de que la longitud de la película sea exactamente igual a la de la circunferencia de la cámara.

Los diversos factores que influyen para decidir entre el empleo de una cámara de diámetro pequeño o una de mayor diámetro se describen a continuación:

4.6.1 Resolución de las reflexiones.

En una cámara de diámetro mayor, la separación entre dos líneas de parejas de arcos (diferentes) muy próximas en la equisgrafía, también será mayor; estos arcos son el resultado de las reflexiones en planos cristalinos con distancias interplanares muy parecidas.

De la figura 4.6 se deduce que:

$$2\theta = \frac{S}{2R} \text{ (radianes)} \quad (4.2)$$

donde

S es la distancia (llamada longitud de arco) que existe entre los centros ecuatoriales de una pareja de arcos.

R es el radio de la cámara.

La separación relativa entre dos líneas de la equisgrafía es directamente proporcional al radio de la cámara, esto es:

$$\Delta S = 4R \cdot \Delta\theta \quad (4.3)$$

El poder de resolución se define como por $\frac{\Delta\theta}{\Delta d}$ o por $\frac{\Delta S}{\Delta d}$. Diferenciando la Ley de Bragg, para $\lambda = \text{constante}$, se tiene:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

$$0 = 2d \cos \theta \cdot \Delta \theta + 2 \operatorname{sen} \theta \cdot \Delta d$$

$$d \cos \theta \cdot \Delta \theta = - \operatorname{sen} \theta \cdot \Delta d \quad (4.4)$$

por lo que el poder de resolución es:

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta d} = - \frac{\operatorname{tg} \theta}{d} \quad (4.5)$$

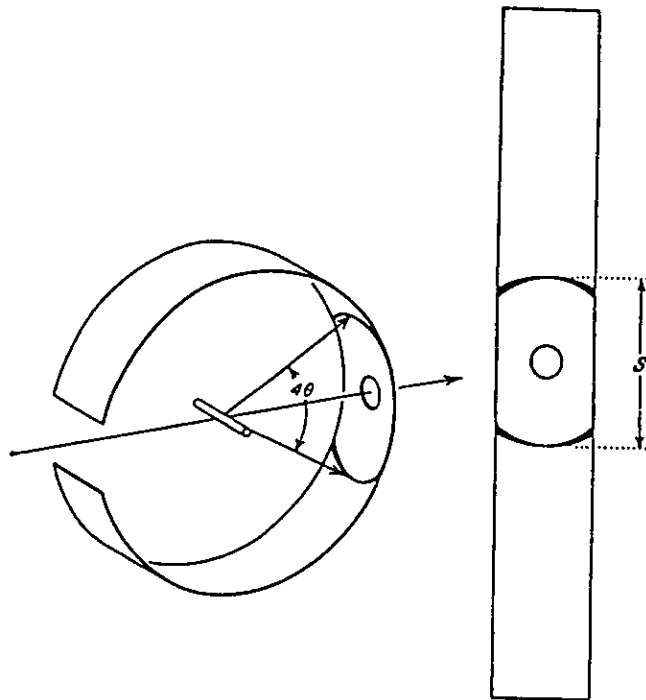


Fig. 4.6. Relación entre 2θ y S .

De manera alternativa, para obtener $\Delta S/\Delta d$ se despeja $\Delta \theta$ de (4.3) y se sustituye en la ecuación (4.4) y de ahí resulta:

$$d \cos \theta \cdot \frac{\Delta S}{4R} = - \operatorname{sen} \theta \cdot \Delta d$$

por lo que el poder de resolución es:

$$\frac{\Delta S}{\Delta d} = - \frac{4R}{d} \operatorname{tg} \theta \quad (4.6)$$

Por lo tanto, la separación entre dos parejas de arcos producidas por las reflexiones en planos con distancias interplanares próximas, es mayor conforme aumenta el ángulo de incidencia, ya que si $\theta \rightarrow 90^\circ$, $\operatorname{tg} \theta \rightarrow \infty$.

El poder de resolución también puede ser considerado, tomando en cuenta la variación de λ entre dos longitudes muy próximas. Así diferenciando la ley de Bragg para $d =$ constante, se obtiene:

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta \lambda} = \frac{1}{2d} \cdot \frac{1}{\cos \theta} = \frac{\operatorname{tg} \theta}{2d \operatorname{sen} \theta} = \frac{\operatorname{tg} \theta}{\lambda} \quad (4.7)$$

Teniendo en cuenta (4.6), resulta:

$$\frac{\Delta S}{\Delta \lambda} = \frac{4R}{\lambda} \operatorname{tg} \theta \quad (4.8)$$

Aquí también el poder resolutivo aumenta con θ y R . Por lo que para elevados valores del ángulo de Bragg se producen grandes variaciones en θ para pequeñas diferencias de λ .

4.6.2 Tiempo de exposición.

Un factor que hay que considerar para decidir entre la elección de una cámara grande o una pequeña para la obtención de equisgrafías, es el de la duración de la exposición. Aunque el tiempo de exposición depende de muy distintas variables, el radio de la cámara es un parámetro determinante del mismo, debido al efecto de absorción que el aire ejerce sobre la radiación incidente y difractada en su recorrido a través de la cámara. Dicha absorción varía con la longitud de onda de la radiación empleada, como se observa en la figura 4.7, la cual muestra la transmisión de la radiación de Cu y Cr en el aire. En general, un tiempo de exposición de 1 ó 2 horas es adecuado para una cámara de Debye-Scherrer chica, con diámetro de 57.3 mm.

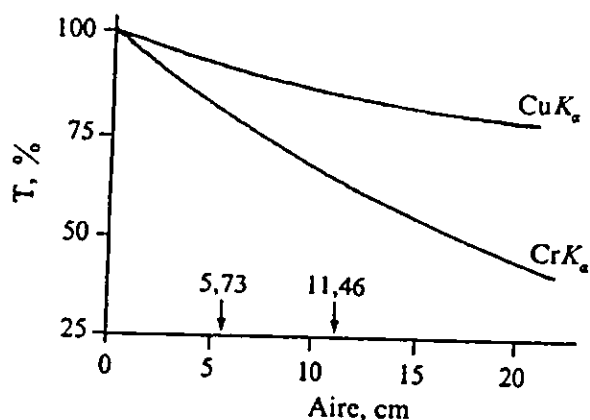


Fig. 4.7. Transmisión en el aire de las radiaciones CuK_α y CrK_α .

4.6.3 Contraste.

Las cámaras de mayor diámetro proporcionan diagramas con mayor contraste (relación entre la intensidad de la línea y la intensidad de fondo de la equisgrafía), permitiendo distinguir más fácilmente las líneas de débil intensidad.

Si se evalúan los distintos factores que acabamos de exponer, es posible establecer los siguientes criterios en lo que a elección del tamaño de la cámara se refiere:

4.6.3.1 Cámara de mayor diámetro. Su empleo deberá restringirse para aquellos trabajos en los que se requiera una elevada resolución de las reflexiones y una mayor exactitud en la medida de las distancias interplanares. Estas características se logran a expensas de una mayor duración del tiempo de exposición.

4.6.3.2 Cámara de pequeño diámetro. Por su rapidez, aceptable poder resolutivo y exactitud, su empleo es recomendable para la identificación de fases cristalinas. En particular la cámara de diámetro pequeño es ideal para experimentación con fines docentes.

4.7 Tipos de montaje de la película en la cámara.

En la figura 4.8 se ilustran las distintas formas de colocar la película en la cámara de Debye-Scherrer, así como la equisgrafía obtenida en cada caso, para una muestra dada.

4.7.1 Montaje de Bradley-Hay (figura 4.8a).

En este montaje la radiación penetra en la cámara a través de un colimador situado en el espacio libre que queda entre los extremos de la película, emergiendo por un orificio circular diametralmente opuesto ($2\theta = 0^\circ$). Al arco S, limitado por un par de líneas simétricas de la equisgrafía, le corresponde un ángulo de 4θ ; por lo que siendo R el radio de la cámara, el valor de 2θ se obtiene de la ecuación 4.8. Como puede observarse, las líneas que están centradas respecto al orificio central de la equisgrafía corresponden a las reflexiones de transmisión, mientras que las de retroreflexión quedan a ambos lados de los extremos de la equisgrafía.

4.7.2 Montaje de van Arkel (figura 4.8b).

Este montaje es opuesto al anterior. Las parejas de líneas, correspondientes a las retroreflexiones, se registran en forma simétrica respecto al orificio central de la equisgrafía ($2\theta = 180^\circ$). Siendo S' la distancia entre dos líneas equivalentes de la equisgrafía, el valor de $2\theta'$ será :

$$S' = (2\pi - 4\theta')R \quad (4.9)$$

por lo tanto:

$$2\theta' = \pi - \frac{S'}{2R} \quad (\text{radianes}) \quad (4.10)$$

Si, como es usual, llamamos 2ϕ al suplemento del ángulo $2\theta'$, se tiene

$$2\phi = \pi - 2\theta' = \frac{S'}{2R} \quad (4.11)$$

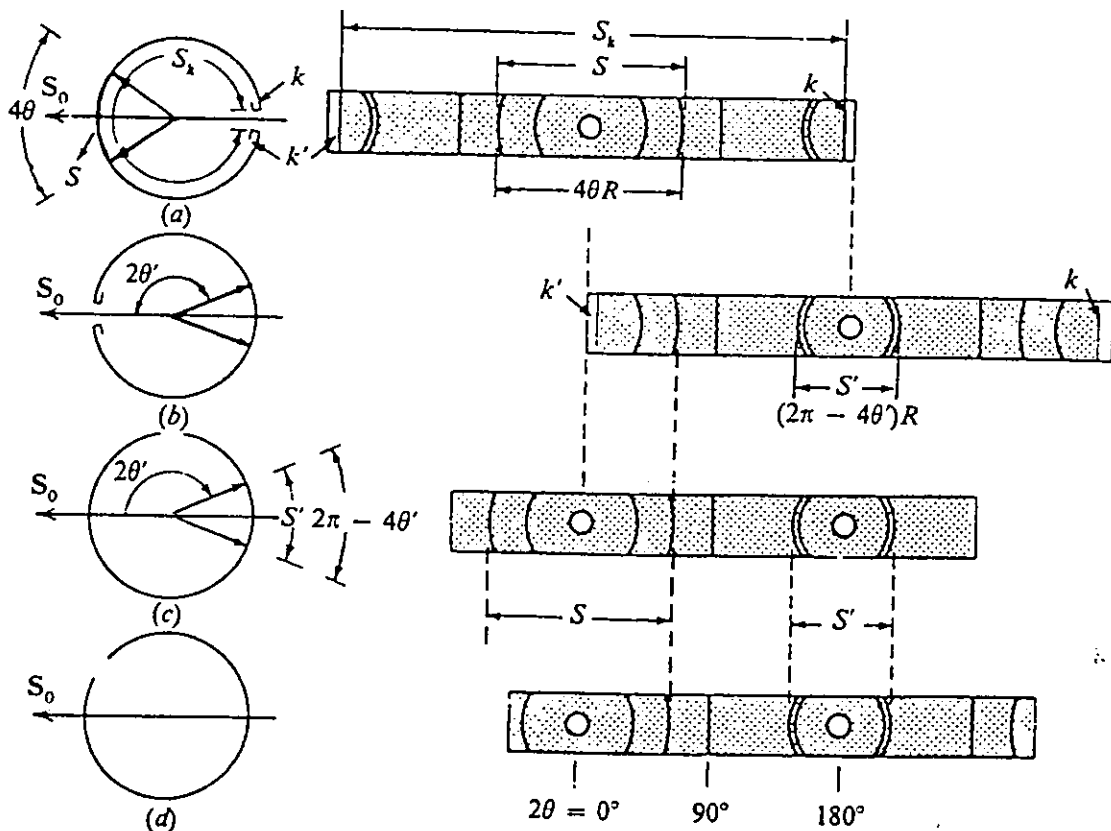


Fig. 4.8. Diferentes montajes en la cámara tipo Debye-Scherrer.

4.7.3 Montaje de Straumanis o asimétrico (Figura 4.8c).

Reune las mejores características que tienen los dos montajes ya descritos. En esta disposición, el haz de rayos X penetra en la cámara por el orificio P_2 y la abandona por el P_1 , cuyos centros coinciden con los valores angulares $2\theta = 180^\circ$ y $2\theta = 0^\circ$, respectivamente. Los bordes extremos de la película quedan situados en las proximidades de $2\theta = 90^\circ$. Los ángulos de Bragg correspondientes a las reflexiones de transmisión (figura 4.9a) o a las de retroceso (figura 4.9b), se calculan mediante las relaciones 4.8 ó 4.10, respectivamente.

4.7.4 El montaje de Wilson (figura 4.8d).

Aquí los extremos de la película están cerca del captor, permitiendo registrar líneas correspondientes a reflexiones con valores angulares superiores a $2\theta = 90^\circ$, simétricamente situadas alrededor del punto P_2 .

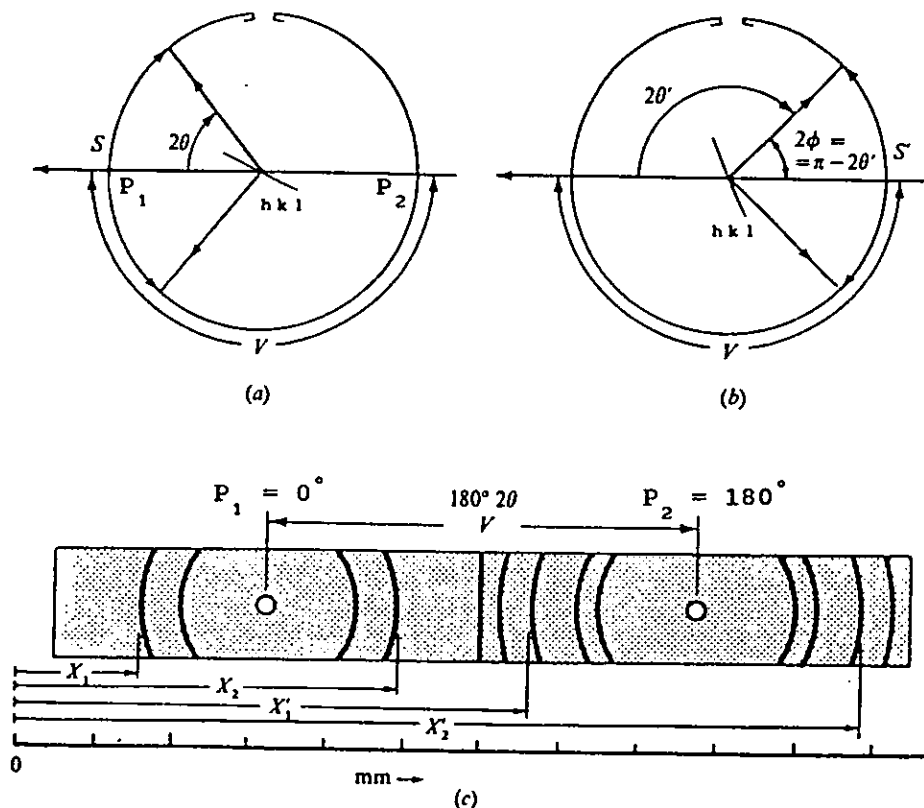


Fig. 4.9. Montaje de una película tipo Straumanis.

4.8 Selección de la radiación a emplear.

La selección de la radiación a emplear para la obtención de las equisgrafías, depende de distintos factores, entre los que destacamos los siguientes:

4.8.1 Dispersión e intervalo angular de las reflexiones.

De la Ley de Bragg se deduce que el ángulo de reflexión es directamente proporcional a la longitud de onda de la radiación incidente, e inversamente proporcional a la distancia interplanar, esto es:

$$\theta = \text{sen}^{-1} \left(\frac{\lambda}{2d} \right) \quad (4.12)$$

En la figura 4.10 se grafica la variación de la función (4.12) para tres longitudes de onda. Como se observa en dicha gráfica, las radiaciones con longitud de onda largas

desplazan las reflexiones hacia la zona de elevados valores de θ , mientras que las de longitudes de ondas más cortas las concentran en las de valores de θ más bajos. La radiación MoK_α presenta el inconveniente de que, cuando se emplea con cristales que tienen planos con grandes valores de d , origina películas con líneas excesivamente concentradas alrededor del centro $2\theta = 0^\circ$ (Figura 4.11). El inconveniente se resuelve utilizando la radiación CuK_α o, más favorablemente, la CrK_α .

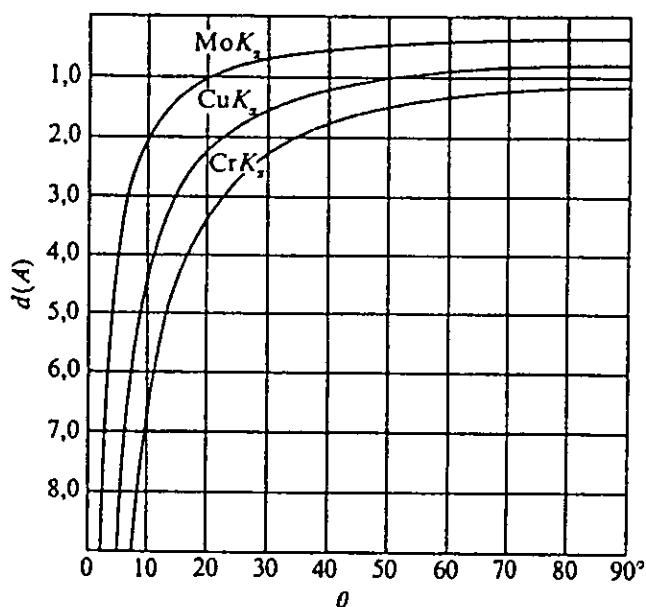


Fig. 4.10. Gráfica que relaciona la distancia interplanar y el ángulo de reflexión, para las radiaciones: MoK_α ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y CrK_α ($\lambda = 2.2909 \text{ \AA}$).

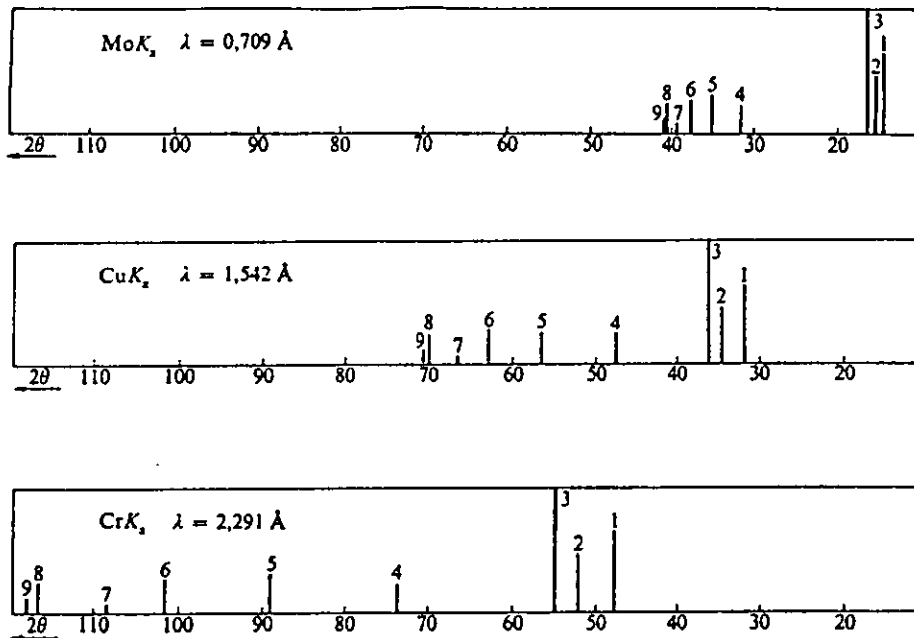


Fig. 4.11. Corrimiento de las líneas hacia la región de valores mayores de 2θ conforme aumenta λ .

De acuerdo con la relación (4.12), por otra parte, la reflexión límite que puede ser registrada en una película para una determinada longitud de onda, es la correspondiente a la distancia interplanar $d = \frac{\lambda}{2}$, por lo que cuanto más corta sea la longitud de onda, más reducido será el número de reflexiones registradas.

Como vemos, existen factores contrarios entre la elección de radiaciones con longitudes de onda cortas o largas para la obtención de la equisgrafía; la radiación más conveniente será la que proporcione una adecuada dispersión angular de las reflexiones, sin limitar drásticamente su número. Esta es una de las razones por la que la radiación CuK_α , que tiene una longitud de onda de valor intermedio, es la más adecuada para la realización de trabajos cotidianos.

4.8.2 Radiación de fluorescencia excitada en el espécimen.

Cuando el espécimen en estudio posee átomos cuyas aristas de absorción principales (K o L), tienen longitudes de onda ligeramente más largas que la de la radiación X que se emplea, ésta excitará el espectro de fluorescencia de dichos átomos. La radiación de fluorescencia (sección 2.8), al emitirse en todas direcciones, incidirá sobre la película

fotográfica, velándola en mayor o menor grado. El ennegrecimiento producido en la película puede llegar a inhibir totalmente las líneas de difracción que se desea registrar, o disminuir notablemente el contraste de la película.

En la tabla 4.1 se muestran los elementos químicos cuyas radiaciones de fluorescencia son excitadas debido a las radiaciones usadas en difracción de rayos X.

Los elementos químicos cuyo número atómico es menor en 1, 2, 3 ó 4 unidades con la del elemento que constituye al ánodo son los que más absorben la radiación K_{α} del mismo y, por consiguiente, los que con mayor intensidad emiten radiación de fluorescencia. Debe tenerse en cuenta que la absorción fotoeléctrica disminuye rápidamente conforme aumenta la diferencia entre la longitud de onda de la radiación empleada y la de la arista de absorción del elemento considerado; si dicha diferencia es relativamente grande, la radiación X de fluorescencia emitida tendrá escasa o nula influencia en la calidad de la equisgrafía. Con un espécimen conteniendo una elevada concentración de Ti, por ejemplo, puede emplearse la radiación CuK_{α} sin ningún inconveniente. Las radiaciones de fluorescencia con longitudes de onda superiores a unos 4 Å, por otra parte, son casi completamente absorbidas por el aire existente en el camino entre el espécimen y la película, por lo que sus efectos pueden ser ignorados.

El procedimiento idóneo para evitar la radiación de fluorescencia consiste, en emplear un tubo de rayos X que no produzca su excitación, de acuerdo con los datos de la tabla 4.1. Pero si no se dispone del tubo adecuado, se puede cubrir la película fotográfica con una delgada lámina de un absorbente débil, tal como aluminio. Esta alternativa, sin embargo, es sólo efectiva cuando la intensidad de la radiación de fluorescencia es relativamente moderada y no muy energética.

TABLA 4.1

Excitación de radiación de fluorescencia con distintos ánodos.

Elemento	Número atómico	K_{ab} (Å)	Anodo	λK_{α} (Å)	Emiten fluorescencia energética
Ca	20	3.07			
Sc	21	2.76			
Ti	22	2.50	↑...Cr	2.2909	Ti, Sc, Ca
V	23	2.27			
Cr	24	2.07	↑...Fe	1.9373	Cr, V, Ti
Mn	25	1.90	↑...Co	1.7902	Mn, Cr, V
Fe	26	1.74			
Co	27	1.61	↑...Cu	1.5418	Co, Fe, Mn
Ni	28	1.49			
Cu	29	1.38			
Zn	30	1.28			
Ga	31	1.20			
Ge	32	1.12			
As	33	1.04			
Se	34	0.980			
Br	35	0.920			
Kr	36	0.865			
Rb	37	0.815			
Sr	38	0.770			
Y	39	0.728	↑...Mo	0.7107	Y, Sr, Rb
Zr	40	0.689			
Nb	41	0.654			
Mo	42	0.621			
Tc	43	0.589	↑...Ag	0.5608	Tc, Mo, Nb
Ru	44	0.560			

4.8.3 Absorción de la radiación.

Independientemente de los efectos de absorción, debidos a los elementos contenidos en el espécimen, la radiación es absorbida por los distintos materiales que ha de atravesar en su trayectoria desde el foco del tubo de rayos X hasta la película fotográfica. En la figura 4.12 se muestra la transmisión de la radiación, en función de su longitud de onda, para diversos materiales.

Cualquier efecto de absorción, debido a elementos extraños a los del espécimen, afecta en proporción a la duración del tiempo de exposición. En idénticas condiciones experimentales, este tiempo es considerablemente mayor conforme se emplean radiaciones con longitudes de onda largas. Por ejemplo, el tiempo necesario para obtener una equisgrafía con radiación CrK_α es 1.5 a 2 veces mayor que el necesario para obtenerla con radiación CuK_α .

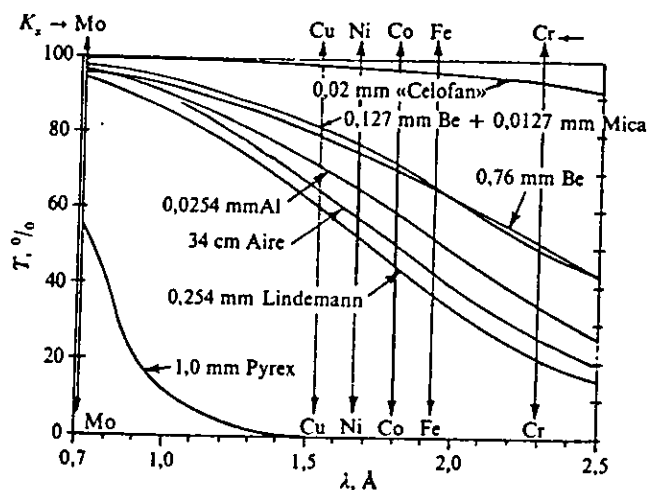


Fig. 4.12. Relación entre la transmisión de la radiación y la longitud de onda para diferentes materiales absorbentes.

4.9 Velamiento fotográfico.

Cuando los rayos X inciden sobre una película sensible a esta radiación, producen un cambio fotoquímico en la emulsión de bromuro de plata, que cubre por ambos lados a dicha película,

provocando, durante el revelado, que se depositen granos de plata en las regiones de la película en donde incidieron los rayos X; logrando así el velamiento de la misma, esto es, la obtención de líneas o manchas oscuras sobre un fondo claro.

La figura 4.13 muestra la gráfica de la densidad de ennegrecimiento o densidad fotográfica (D) de una película contra el logaritmo de la llamada "exposición" (E). A la curva en esta gráfica se le conoce como "curva característica" de una película para rayos X.

Así mismo, la exposición está definida como:

$$E = I_0 t \quad (4.13)$$

donde

I_0 es la intensidad del haz de rayos X incidente.

t es el tiempo de exposición de la película a los rayos X.

En la figura 4.13 se ve que para valores pequeños del logaritmo de la exposición, la densidad de ennegrecimiento varía lentamente dando lugar a la porción de la curva que se conoce como "dedo". Posteriormente la densidad de ennegrecimiento varía en forma lineal respecto al log E, esta región es llamada "intervalo de trabajo", y en ella puede escribirse: $D = K \log E$. Finalmente, la densidad decrece, dando lugar a dos regiones, la primera llamada "hombro", en la cual la densidad crece a un ritmo menor; la segunda, llamada "zona de inversión", en ella la densidad decrece con el log E.

4.10 Procesamiento de la película.

Las películas de uso moderno, para difracción de rayos X, están compuestas de una base de acetato de celulosa, transparente, de color azul claro. Sobre ambos lados del acetato se le aplica una capa de emulsión, que puede ser de bromuro de plata, sensible a la luz cuyo espesor es de aproximadamente 0.0254 mm. La doble capa de emulsión proporciona una mayor rapidez y un mejor contraste en la película, además permite obtener la información en menor tiempo. La emulsión es especialmente sensible a los rayos X, pero también lo es a la luz ordinaria, por lo que deberá manejarse

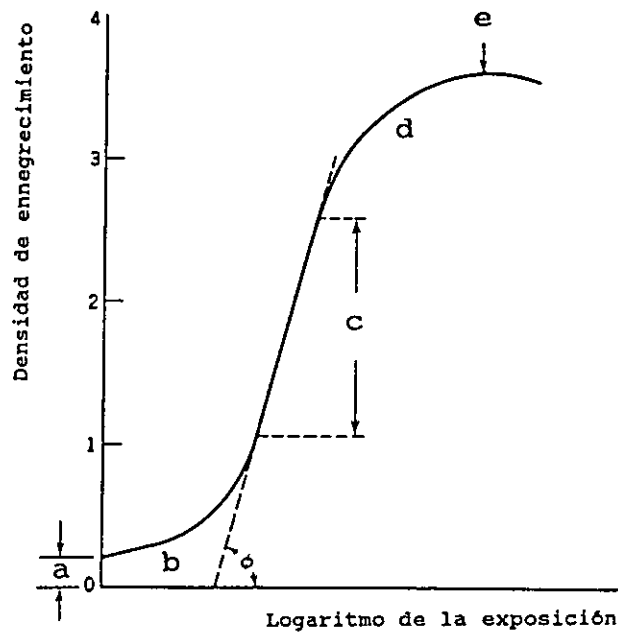


Fig. 4.13. Curva característica de una película para rayos X. "a" es el fondo normal de la película no expuesta; "b" es la región de la curva conocida como "dedo"; "c" es el intervalo de trabajo; "d" es la región conocida como hombro; "e" es la zona de inversión.

en completa oscuridad y en los casos en que esto no sea posible, se puede utilizar una lámpara con luz de seguridad que no vele la película de rayos X.

Dicha película debe manejarse con cuidado; ya que esfuerzos físicos tales como: presión, dobleces, fricción, etc., pueden producir velamiento. Evite retirar rápidamente la película del papel que le sirve de protección, cámara o cassette, debido a que el movimiento rápido produce carga eléctrica estática, la cual vela la película. Las películas grandes deberán ser manejadas por las esquinas, y las pequeñas por las aristas. El contacto con los dedos húmedos, o contaminados con sustancias químicas, se deberá evitar; la película deberá manejarse siempre con su protección de papel hasta el momento de ser llevada dentro de la cámara.

Cuando se corta y/o perfora la película, debe hacerse siempre con su protección de papel. Se obtienen mejores resultados en el

corte de la película, si se coloca una regla en la tabla de corte y en la posición adecuada para actuar como un tope para la parte izquierda de la película, ésta última siempre con su protección, y sujetar así la película mientras ésta se corta con la guillotina. Primero se ajusta la regla, con la luz encendida, y se sujeta en el lugar correcto; posteriormente la película se coloca en su lugar para proceder a su corte, esto último en completa oscuridad o con la luz de seguridad.

La luz de seguridad es muy simple de obtener, mediante el uso de filtros apropiados de seguridad y lámparas de la potencia correcta. Los filtros de la serie 6B, son los estándar para utilizar en películas para rayos X. Bajo esta luz, la película no expuesta puede ser manejada a una distancia de 92 cm durante un minuto o a 60 cm por medio minuto. Después de haber sido expuesta la película, ésta es más sensible a la luz de seguridad que antes. Esto se debe tener en cuenta durante el proceso de revelado. Las emulsiones, sin embargo, son menos sensibles cuando están mojadas.

Para medir adecuadamente el tiempo de revelado y fijado, es necesario tener en el cuarto oscuro un reloj de carátula fosforescente.

4.10.1 Revelado de la película.

Las películas deberán ser reveladas en la solución recomendada por el fabricante dándole el tiempo y temperatura recomendados. La temperatura del revelador debe ser verificada antes de que la película sea sumergida en el mismo. Cuando no es posible enfriar la solución a 20°C (que es la temperatura más común), es posible revelarla a mayores temperaturas pero por un tiempo más corto. usualmente los fabricantes proporcionan una tabla para el tiempo de revelado adecuado, tal como la que se expone en la tabla 4.2⁽³⁾.

Existen ganchos de acero inoxidable apropiados para sujetar a la película y así poder sumergirla completamente en el revelador. En el momento en que se sumerge dicha película se pone a funcionar el reloj. Ella deberá ser movida hacia arriba y hacia abajo en la solución, al poco tiempo de haberla sumergido para asegurarse de que no se adhieran

TABLA 4.2

Temperatura C°	Tiempo de revelado (en min.)	
	Normal	Máximo
15	8.5	16
18	6	10
20	5	8
24	3.25	5.5

burbujas de aire sobre su superficie. Posteriormente deberá agitarse a intervalos de 30 seg. para lograr un revelado uniforme. Cuando la alarma del reloj suene, indicando que el tiempo de revelado se ha completado, la película se retira del revelador y se coloca en una corriente de agua o en un baño de ácido detenedor por 30 segundos, para luego introducirla en el fijador.

4.10.2 Baño detenedor.

Cuando las películas se sacan del revelador, una cantidad considerable de la solución se adhiere a la emulsión. Si las películas son colocadas directamente en el fijador, el álcali del revelador retenido en la emulsión neutralizará rápidamente al ácido del fijador y disminuirá la eficiencia de éste último. Esto puede prevenirse colocando a la película durante unos 30 seg. en una corriente de agua, o mejor aún, mediante el uso de un baño de ácido detenedor. El baño detenedor consiste de 180 ml con el 28 % de ácido acético, en 3.8 lt., agua. Un enjuague de 30 seg. en este baño, remueve efectivamente la solución reveladora alcalina, y prolonga la vida del fijador.

4.10.3 Fijamiento de la película.

El fijador remueve sales de plata inalteradas que se quedaron en la emulsión, fijando la imagen en la película. Cuando la película se coloca en el fijador, deberá agitarse durante el fijamiento para uniformizar la acción de la solución. La temperatura de la solución no debe ser muy

diferente de la del revelador. Para fijar la película completamente y endurecer la emulsión, deberá dejarse en la solución por lo menos 15 minutos adicionales al tiempo del fijado. La solución fijadora envejecerá cuando haya perdido su acidez o cuando tome un tiempo demasiado largo para remover los haluros de plata no expuestos de la emulsión. Es conveniente reemplazar el fijador cuando se deseche la solución del revelador.

4.10.4 Lavado y secado de la película.

Después del fijado, la película deberá ser introducida por al menos 20 minutos en una corriente de agua, la cual esté circulando libremente y que la cubra completamente. Cuando el lavado haya terminado, la película deberá ser limpiada con una esponja de celulosa para uso fotográfico a fin de remover cualquier sedimento que se pudiera haber quedado en ella. Finalmente con la esponja seca se debe de quitar el exceso de agua en la película, para posteriormente colgarla para su secado en un lugar libre de polvo.

4.11 Medición de la posición de la líneas de la película.

La solución de cualquier problema al utilizar la técnica de Debije-Scherrer, comienza con la medición de las posiciones de las líneas de difracción de la película (o equisgrafía). Un dispositivo como el mostrado en la figura 4.14 se usa comúnmente para tal propósito. Consiste esencialmente, de una caja con una placa de acrílico graduada, iluminada desde abajo por medio de una fuente de luz fría. Sobre dicha placa se coloca, en dirección paralela a la escala graduada, la película por medir. Un cursor que se desplaza en forma paralela a la escala graduada, el cual contiene un cabello en dirección ortogonal a la de la escala mencionada. La lectura se hace mediante una lente de 2.5 de aumento. Los valores medidos son leídos sobre la escala, que es milimétrica; esto se hace mediante un tornillo micrométrico adecuado. Dicho tornillo tiene una escala de 0.05 mm y por tanto permite estimar distancias de 0.025 mm entre las marcas de la escala⁽⁴⁾.

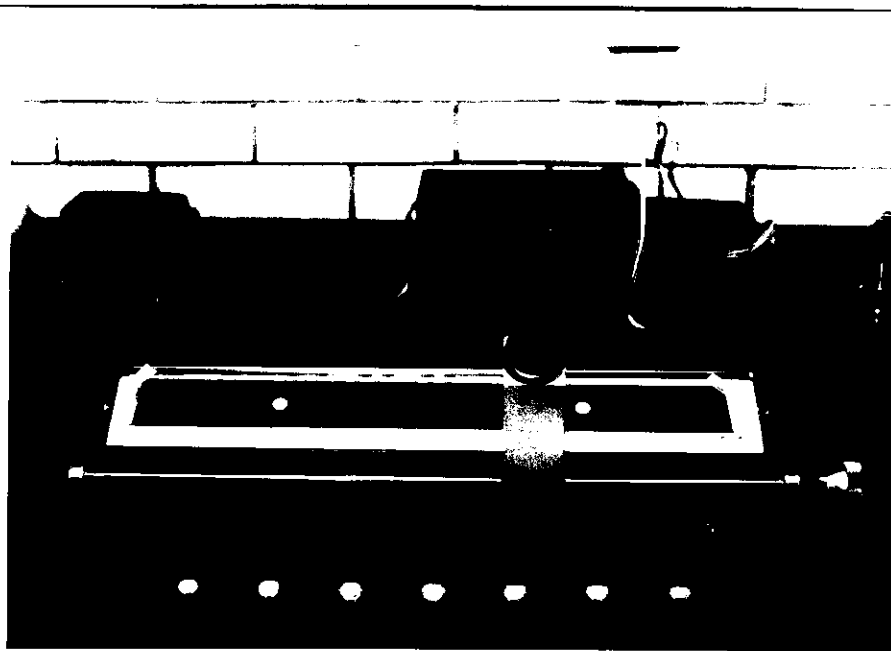


Fig. 4.14. Dispositivo para medir películas tipo Debye-Scherrer.

4.12 Medición de la intensidad de las líneas de la equisgrafía.

Muchos problemas de difracción requieren de una medición precisa de la medida de la intensidad de una línea de difracción de una equisgrafía de Debye-Scherrer. Para este propósito es conveniente obtener una curva de intensidad vs 2θ para la línea en cuestión.

La intensidad de un haz de rayos X puede ser medida por la cantidad de ennegrecimiento que produce a una película fotográfica. La densidad fotográfica D , o ennegrecimiento, de una película es a la vez medida por la cantidad de luz visible que transmite la zona de la película que ha sido velada, y está definida por la ecuación siguiente:

La densidad de ennegrecimiento, D , está definida como:

$$D = \log_{10} (I_0/I) \quad (4.14)$$

donde

I_0 representa la intensidad de la luz incidente en la película.

I es la intensidad de la luz transmitida a través de la película.

Sin embargo, como ya se mencionó, la densidad de

ennegrecimiento, D , en el intervalo de trabajo, varía en forma lineal respecto al log de E , por lo que puede escribirse como $D = K \log E$, y sustituyendo la ecuación 4.14 en esta expresión, tenemos:

$$\begin{aligned} D &= K \log (I_x t) \\ &= K \log I_x + K \log t \end{aligned}$$

Ya que el tiempo es constante para todas las líneas de difracción en la equisgrafía, resulta que la densidad fotográfica es directamente proporcional al logaritmo de la intensidad de los rayos X incidentes, esto es:

$$D = K \log I_x + K' \quad (4.15)$$

4.13 Microfotómetro.

La densidad fotográfica se mide de manera precisa, por medio de un aparato llamado "microfotómetro"; el más simple de ellos consiste de una fuente de luz, un arreglo de lentes, y rendijas que permiten el paso de un haz angosto de luz, a través de la equisgrafía, y el cual posteriormente incide sobre una fotocelda o termopila conectada a un galvanómetro. Ya que la corriente a través del galvanómetro es proporcional a la intensidad de la luz que golpea a la fotocelda, la deflexión, S , del galvanómetro es proporcional a la intensidad de la luz transmitida I .

El haz de luz tiene una sección transversal rectangular, que normalmente es de alrededor de 3 mm de altura y 0.1 mm de anchura. La película se desplaza lateralmente, logrando así que el haz barra toda la película, cruzando una línea tras otra.

Los resultados gráficos del registro del galvanómetro (ver la figura 4.15) se presentan mediante una gráfica, en la que la ordenada representa la deflexión del galvanómetro, y la abscisa representa la distancia a lo largo de la equisgrafía. En el caso de la figura 4.15, dicha distancia se incrementó por un factor de 5 para separar mejor las líneas. La línea A en la parte superior del registro marca deflexión cero del galvanómetro; y la línea B en la parte inferior señala la deflexión S_0 máxima del mismo correspondiente al caso en que el haz de luz pasa a través de una

área de la película que no fué expuesta a la radiación. So es por tanto constante y proporcional a la intensidad de luz incidente I_0 . En esta forma las lecturas son corregidas por el fondo normal "fog" de la película no expuesta. La densidad de cualquier parte expuesta de la equisgrafía se obtiene mediante la siguiente relación:

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{S_0}{S} \quad (4.16)$$

Finalmente, se construye una curva de la intensidad de los rayos X como una función de 2θ , ver la figura 4.16. Se ve que dicha gráfica consiste de un número de picos de difracción superpuestos sobre una curva de la intensidad de fondo que varía lentamente, y causada por la radiación fluorescente, difracción del espectro continuo, dispersión Compton, etc. Se traza una línea de fondo continua bajo cada pico, después de lo cual las mediciones de la intensidad integrada y de la anchura B a la mitad de la intensidad máxima pueden realizarse. Note que la intensidad integrada está dada por el área sombreada, medida arriba del fondo. El registro por un microfotómetro de un patrón real se muestra en la figura 4.17.

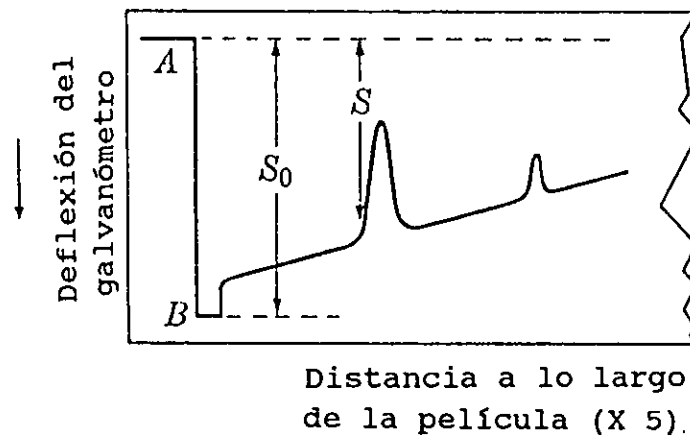


Fig. 4.15. Registro del galvanómetro.

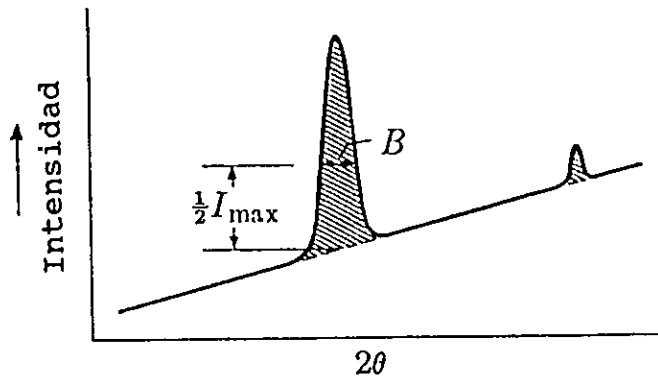


Fig. 4.16. Curva de la intensidad de los rayos X.

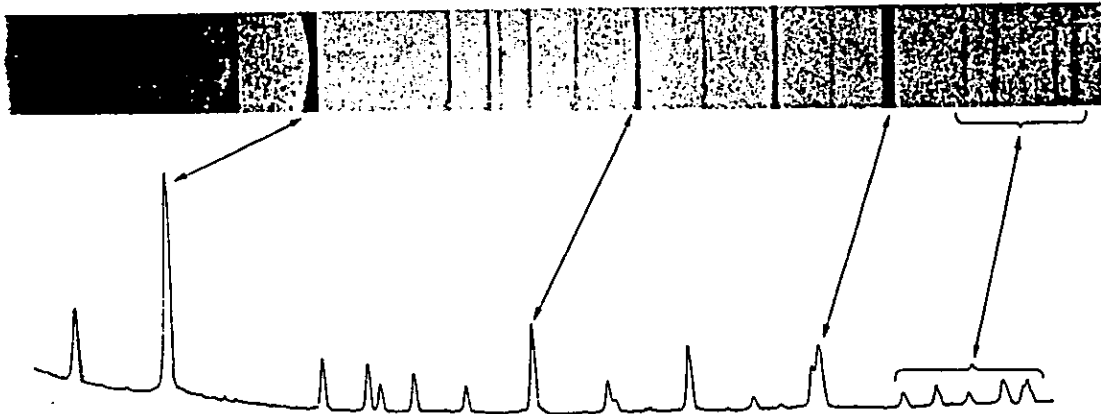


Fig. 4.17. Equisgrafía tipo Debye-Scherrer y su correspondiente gráfica obtenida por medio de un microfotómetro.

En trabajos muy precisos, o cuando la densidad de la línea excede el valor de 1.0, no es prudente asegurar que la densidad es proporcional a la exposición de los rayos X. En su lugar, cada equisgrafía deberá ser calibrada exponiendo una franja cercana a su arista a un haz de rayos X de intensidad constante pero incrementando el tiempo de exposición de manera que se obtiene una serie de exposiciones espaciadas sucesivamente incrementadas. La relación exacta entre la densidad y la exposición de los rayos X puede entonces determinarse experimentalmente.

4.14 Fuentes de error.

4.14.1 Introducción.

El error relativo que se comete al calcular el parámetro de red (a_0) disminuye conforme el ángulo de Bragg (θ_{HKL}) tiende a 90° ; ésto se puede demostrar diferenciando la ley de Bragg respecto a θ_{HKL} , esto es:

$$n\lambda = 2d_{HKL} \text{ sen } \theta_{HKL}$$

$$0 = 2 \frac{\Delta d_{HKL}}{\Delta \theta_{HKL}} \text{ sen } \theta_{HKL} + 2d_{HKL} \text{ cos } \theta_{HKL}$$

$$\frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} = - \frac{\text{cos } \theta_{HKL}}{\text{sen } \theta_{HKL}} \Delta \theta_{HKL}$$

$$\frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} = - \cot \theta_{HKL} \Delta \theta_{HKL} \quad (4.17)$$

Para el caso en que el sistema cristalino sea cúbico, el parámetro de red a_0 está dado por la ecuación:

$$a_0 = d_{HKL} (H^2 + K^2 + L^2)^{1/2} \quad (4.18)$$

De la ecuación (4.18) se deduce que:

$$\frac{\Delta d_{HKL}}{d_{HKL}} = \frac{\Delta a_0}{a_0} \quad (4.19)$$

Por lo tanto sustituyendo la ecuación (4.19) en la ecuación (4.17) se tiene:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = - \cot \theta_{HKL} \Delta \theta_{HKL} \quad (4.20)$$

En esta sección se discuten las fuentes de error que alimentan el error relativo en el parámetro de red ($\Delta a_0/a_0$) y que se generan cuando se mide la separación existente entre

los dos arcos de una pareja de arcos del patrón de difracción de rayos X, al utilizar el método de Debije-Scherrer. Dichas fuentes de error se pueden clasificar en "estocásticas" y "sistemáticas", y se tratan a continuación.

4.14.2 Fuentes estocásticas de errores.

La fuente estocástica principal de error, en el método de Debije-Scherrer, está en la localización del centro ecuatorial de cada uno de los arcos de velamiento en la equisgrafía. Esta fuente estocástica de error, puede ser relevante debido al hecho de que, generalmente, los arcos producidos por el velamiento de la película, suelen no tener límites abruptos, o definidos, que delimiten el ennegrecimiento correspondiente a cada arco; originándose, entonces, una posible no reproducibilidad en sucesivas lecturas de la posición del centro ecuatorial de un mismo arco de velamiento. Cada una de estas sucesivas lecturas a su vez tendrá una incertidumbre no estocástica asociada, debida a la resolución del vernier o micrómetro usado, y que es igual a la mitad de esta resolución (ver la sección IV.12). Se recomienda que la posición de cada arco, en la película, sea leída varias veces, y se aplique la estadística adecuada para obtener la medida con su incertidumbre estocástica correspondiente.

4.14.3 Fuentes sistemáticas de error.

Las fuentes sistemáticas de error afectan la determinación de la posición de los arcos, en el patrón de difracción de rayos X, de una manera regular o siempre igual. A continuación se discuten las fuentes de error sistemáticas involucradas en el método de Debije-Scherrer:

4.14.3.1 Absorción de los rayos X por el espécimen.

La interacción de los rayos X con la materia es un fenómeno complejo; de manera general, un haz de rayos X de intensidad I , al atravesar una porción de materia, homogénea en densidad y composición química, experimenta una disminución de su intensidad ($-dI$), la cual es proporcional

al espesor de la sustancia atravesada (dx), siendo el coeficiente de proporcionalidad el llamado coeficiente de absorción lineal de dicha sustancia, tal como se trató en la sección 2.8. La absorción de los rayos X por el espécimen (ver la figura 4.18) puede dar lugar a una incorrecta determinación de la posición y la intensidad de los "perfiles de difracción" (un perfil de difracción es una gráfica de la intensidad de ennegrecimiento, producido en la película por el haz difractado, contra la posición ecuatorial en la película), debido a que la absorción distorsiona la forma de estos perfiles. Esta distorsión varía en función del ángulo entre el haz incidente y el haz difractado (2θ); en la región de los ángulos 2θ bajos, el perfil tiende a dividirse (ver la figura 4.18a). A medida que el ángulo 2θ aumenta, la intensidad del perfil disminuye en la región de ángulos menores (ver la figura 4.18b). A medida que 2θ se aproxima a un valor de 180° , el perfil de difracción cuenta con una contribución apreciable a ángulos menores (ver la figura 4.18c). Extrapolando, podemos decir que el error causado por la absorción de los rayos X en un espécimen es cero a un ángulo 2θ igual a 180 grados. Varios autores han propuesto expresiones analíticas para la función de dependencia del error por absorción, en la medida de la distancia interplanar, con respecto al ángulo 2θ . Estas expresiones se muestran en la tabla 4.3.

TABLA 4.3

Dependencia del error de absorción, en la medida de la distancia interplanar, en función de θ .

Dependencia de $\Delta d/d$ en función de θ	Autor
$\frac{\cos^2 \theta}{\theta}$	A. J. Bradley and A. H. Jay ⁽⁵⁾
$\cot \theta \cos^2 \theta$	M. J. Buerger ⁽⁶⁾
$1/2 \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta^2}{\theta} \right)$	A. Taylor and H. Sinclair ⁽⁷⁾
$\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta}$	B. E. Warren ⁽⁸⁾

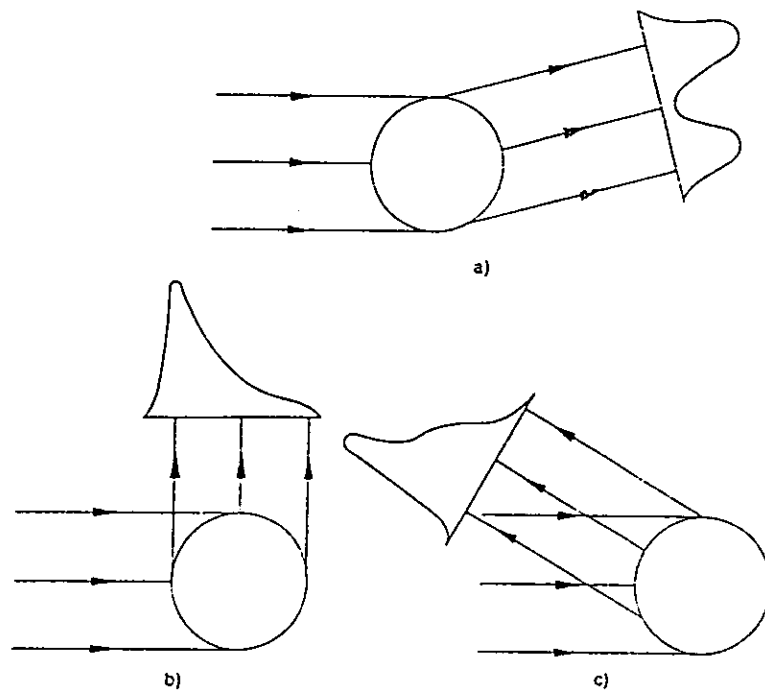


Fig. 4.18. Esquema que muestra la absorción de los rayos X por la muestra, a diferentes gamas de valores de 2θ : a) baja, b) intermedia, c) alta.

4.14.3.2 Refracción de los rayos X por el espécimen.

Cuando se requiera determinar las distancias interplanares o los parámetros de red, de un material cristalino, con una precisión de 1 parte en 50,000, o de una parte en 100,000, se debe de multiplicar la Ley de Bragg por un factor de corrección, debido a la refracción que los rayos X experimentan al pasar del aire a la materia cristalina y viceversa. En general, la refracción ocurre cuando los rayos X pasan de un medio a otro, teniendo ambos medios diferente grado de polarizabilidad eléctrica; dicha refracción, provoca que el ángulo de Bragg medido u observado (θ_{obs}), sea ligeramente mayor que el ángulo de Bragg calculado (θ_{cal}).

Supóngase que incide un haz de rayos X en un cristal y penetra en él, cumpliéndose la Ley de Bragg dentro del cristal. Consideremos los dos casos siguientes:

- a) Si no se considera el fenómeno de la refracción, se podría calcular el ángulo θ_{cal} , al cual se detectaría el haz reflejado, mediante la Ley de Bragg, a saber, $n\lambda = 2d \sin \theta_{calc}$; en este supuesto, la trayectoria del haz, sería la que se representa mediante la línea punteada en la figura 4.19.
- b) Pero, si se considera que el haz de rayos X es afectado por refracción al entrar y salir del cristal, entonces la trayectoria del haz sería la de la línea continua (fuera del cristal) que se traza en la figura 4.19, siendo los valores de los ángulos de incidencia (θ_{obs}) y de reflexión (θ_{obs}) diferentes a los valores correspondientes para el caso en que no existe refracción.

Nótese en la figura 4.19 que θ_{obs} es mayor que θ_{calc} , y por lo tanto se inferiría de este ángulo una distancia interplanar menor a la real. Por esta razón, es conveniente en trabajos de alta precisión, hacer una corrección en los valores medidos para el ángulo de Bragg, y así tomar en cuenta la refracción que sufrió el haz de rayos X al interactuar con el cristal. La Ley de Bragg, multiplicada por el factor de corrección correspondiente, se expresa de la siguiente manera⁽³⁾:

$$n\lambda = 2d \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta_{obs}} \right) \sin \theta_{obs} \quad (4.21)$$

donde: $\delta = 1 - \mu_r$, siendo μ_r el índice de refracción del espécimen.

Si se desconoce μ_r , entonces δ se puede calcular así⁽³⁾:

$$\delta = \frac{Ne^2 \lambda^2}{2\pi m c^2}$$

donde N es el número de electrones por centímetro cúbico del cristal; e se refiere a la carga del electrón (4.80296×10^{-10} esu); m es la masa del electrón (0.9109×10^{-27} gr); λ es la longitud de onda de los rayos X (comúnmente se utilizan las radiaciones cuyos valores de λ van de 0.7107×10^{-8} cm, para el molibdeno, a 2.2910×10^{-8} cm, para el cromo); y c es la velocidad de la luz en el vacío (2.997925×10^{10} cm·seg⁻¹).

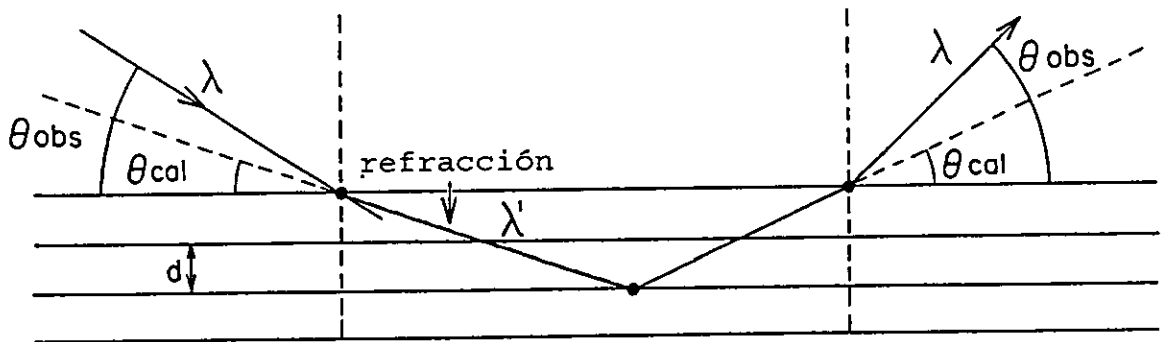


Fig. 4.19. Los rayos X al entrar a un cristal, son desviados ligeramente de su dirección incidente. Lo análogo sucede cuando el haz difractado sale del cristal, despegándose de él.

A continuación, se deduce la ecuación 4.21. El índice de refracción (μ_r) del cristal, se define como la razón de las velocidades de fase de las ondas en el aire (v), y en el cristal (v'), esto es:

$$\mu_r = \frac{v}{v'}$$

Como la frecuencia (f) de las ondas en el aire es la misma que la frecuencia (f') de las ondas en el cristal⁽⁹⁾, y ya que θ_{obs} es el ángulo complementario, del ángulo óptico convencional de incidencia, entonces se tiene:

$$\mu_r = \frac{v}{v'} = \frac{f \lambda}{f' \lambda'} = \frac{\cos \theta_{obs}}{\cos \theta_{cal}} \quad (4.22)$$

Dentro del cristal, la Ley de Bragg se puede escribir como:

$$n \lambda' = 2 d \sin \theta_{cal} \quad (4.23)$$

sustituyendo λ' , de la ecuación 4.23, en 4.22, se tiene:

$$\mu_r = \frac{\lambda}{2 \frac{d}{n} \sin \theta_{cal}} \quad (4.24)$$

Utilizando la siguiente identidad trigonométrica:

$$\sin \theta_{cal} = (1 - u^2)^{1/2}, \text{ donde } u = \cos \theta_{cal}$$

De la ecuación 4.22, se obtiene que $\cos \theta_{cal} = \cos \theta_{obs} / \mu_r$, por lo que, la ecuación 4.24 se puede expresar así:

$$\mu_r = \frac{n \lambda}{2d \left(1 - \frac{\cos^2 \theta_{obs}}{\mu_r^2} \right)^{1/2}} \quad (4.25)$$

Reacomodando los términos de la ecuación 4.25, se tiene:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta_{\text{obs}} \left(1 + \frac{(\mu_r + 1)(\mu_r - 1)}{\operatorname{sen}^2 \theta_{\text{obs}}} \right)^{1/2} \quad (4.26)$$

Ya que $\mu_r \approx 1$, entonces $\mu_r + 1 \approx 2$, y $(\mu_r + 1)(\mu_r - 1)$ se puede escribir como $2(\mu_r - 1)$.

Así, el factor que multiplica a la Ley de Bragg en la ecuación 4.26, se puede escribir así:

$$\left(1 + \frac{2(\mu_r - 1)}{\operatorname{sen}^2 \theta_{\text{obs}}} \right)^{1/2}$$

Este factor es de la forma $(1 + x)^{1/2}$, y expandido en serie de potencias, se expresa:

$$(1 + x)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2} x - \frac{1}{2 \cdot 4} x^2 + \dots$$

Con los términos de primer orden, solamente, la ecuación 4.26 se puede escribir así:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta_{\text{obs}} \left(1 - \frac{1 - \mu_r}{\operatorname{sen}^2 \theta_{\text{obs}}} \right)$$

o bien:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta_{\text{obs}} \left(1 - \frac{\delta}{\operatorname{sen}^2 \theta_{\text{obs}}} \right)$$

que era lo que se quería deducir.

A. J. Wilson⁽¹⁰⁾, demostró que la ecuación 4.21 se puede utilizar, no sólo para monocristales, cuyas caras sean paralelas a los planos que reflejan a los rayos X, sino que

se puede utilizar con muy buena aproximación, cuando se trabaja con polvos cristalinos, siempre y cuando el polvo tenga un coeficiente de absorción alto. Wilson también demostró que si el polvo es de un cristal del sistema cúbico, entonces el parámetro de red puede corregirse, del efecto de refracción, de la siguiente manera:

$$a_{corr} = a_{obs} (1 + \delta)$$

donde a_{obs} se obtiene a partir de las distancias interplanares que resultan de sustituir los valores de θ_{obs} en la ley de Bragg usual.

4.14.3.3 Distribución inhomogénea en el velamiento de fondo.

Una equisgrafía tipo Debije-Scherrer muestra parejas de arcos (lineas de velamiento) producidas por las reflexiones que se produjeron al cumplirse la Ley de Bragg; además de los arcos se observa un velamiento de fondo con mayor intensidad en la zona de transmisión respecto a la de retroreflexión. El velamiento no uniforme del fondo, origina una asimetría en el perfil de intensidad de los arcos de difracción en la equisgrafía, corriendo el máximo de intensidad hacia ángulos de Bragg menores, o sea en la dirección en que se incrementa la intensidad de fondo. El velamiento de fondo se debe a varias causas; algunas de las causas más importantes son: 1) el haz de rayos X que incide en el espécimen es no monocromático; un filtro adecuado elimina prácticamente la componente K_{β} pero no evita completamente la radiación del espectro continuo; la contribución al velamiento de fondo, debida a la no monocromaticidad del haz, puede evitarse usando un cristal monocromador que deje pasar sólo la radiación deseada; 2) la dispersión del haz de rayos X que se produce en la abertura de salida del tubo colimador; dicha dispersión se puede evitar utilizando colimadores que no estén dañados (achatados) en la abertura de salida; 3) la dispersión de los rayos X por las moléculas del aire que se encuentra en la trayectoria del haz dentro de la cámara; esta dispersión se puede evitar haciendo el vacío en la cámara de

difracción; 4) la dispersión por el tubo capilar o aglutinante o fibra que soporte al espécimen; esta contribución al velamiento de fondo puede evitarse usando materiales cuya dispersión de los rayos X sea poco apreciable; para el caso de los capilares, se pueden utilizar capilares de gelatina, colodión, o en su defecto de vidrio Lindemann (este vidrio es fabricado principalmente a base de borato de litio y berilio); para el caso de los aglutinantes, se puede usar pegamento "Duco" o "Uhu", colodión, vaselina, etc; en lo que respecta a las fibras, estas deben de ser de un material inerte, tal como las de vidrio Pyrex; 5) la fluorescencia del espécimen a los rayos X; la contribución al velamiento de fondo, debida a la fluorescencia del espécimen, puede evitarse cambiando el tubo de rayos X por otro cuyo ánodo sea de un material con número atómico diferente, de tal manera que la radiación del nuevo tubo no excite el espectro de fluorescencia en el espécimen; si no se cuenta con otro tubo de rayos X, se puede cubrir la película con una lámina metálica delgada (por ejemplo, de aluminio), la cual impide parcialmente que la radiación de fluorescencia vea la película; 6) la dispersión de los rayos X en las paredes internas de la cámara; esta contribución al velamiento de fondo es difícil de evitar, ya que si se coloca una tira metálica entre la película y la pared interna de la cámara, dicha tira también producirá dispersión, la cual contribuirá al velamiento de fondo, además de alterar el radio nominal de la cámara.

4.14.3.4 Excentricidad de la muestra.

En el método de Debije-Scherrer, se alinea al espécimen con respecto al eje central de la cámara (eje del cilindro del cuerpo de la cámara). Si por alguna razón esto no se logra, ya sea por un mal diseño de la cámara o por algún daño de ella, o por un proceso de alineación incompleto, el eje a lo largo del espécimen se desplaza del eje central de la cámara durante la rotación del espécimen; este desplazamiento provoca a su vez un desplazamiento de los arcos de velamiento producidos por las reflexiones de Bragg. La dirección de este

último desplazamiento se ilustra en la figura 4.20.

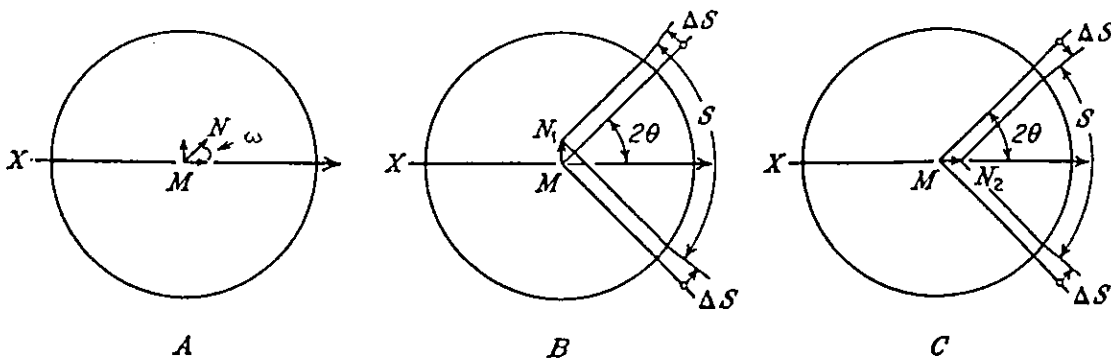


Fig. 4.20. Efecto de la excentricidad del espécimen en la cámara.

Si suponemos, en ella, que el espécimen M se desplazó a la posición N durante el experimento, entonces este desplazamiento se puede descomponer en dos direcciones: una normal y otra colineal al haz incidente (figura 4.20A). La figura 4.20B muestra el cambio, en las posiciones de las líneas de velamiento, debido a un desplazamiento del espécimen en la dirección normal. En este caso, aún cuando las parejas de arcos están fuera de su posición esperada, la longitud de arco S no se ve afectada significativamente; ya que θ_{HKL} se determina directamente de la medición de S, es claro que la componente normal del desplazamiento no introduce un error significativo en θ_{HKL} , y por lo tanto, en la distancia interplanar d. La figura 4.20C muestra el cambio, en las posiciones de las líneas de velamiento, debido al desplazamiento del espécimen en la dirección del haz incidente. El efecto de este desplazamiento es el de acercar o alejar ambas líneas entre sí, produciéndose un cambio significativo en la longitud de arco S, y por lo tanto, un error en la determinación de a_0 . Este último error está dado por⁽¹¹⁾:

$$\Delta a_0 = a_0 \left(\frac{N \cos \omega}{r} \right) \cos^2 \theta_{\text{HKL}} \quad 4.27)$$

donde

N es la magnitud del desplazamiento del espécimen.

ω es el ángulo del desplazamiento del espécimen respecto al haz incidente.

r es el radio de la cámara.

4.14.3.5 Error en el radio de la cámara, error por espesor de la película, error por encogimiento de la película.

Cuando se quiere obtener los ángulos de Bragg θ_{HKL} correspondientes a un espécimen dado, utilizando el método de Debije-Scherrer, es necesario medir las separaciones entre los arcos de las parejas de arcos registradas por la película (estas separaciones se denotan con la letra "S" en la figura 4.21). Para obtener los valores de θ_{HKL} en función de los valores de S_{HKL} , se hace la suposición de que el radio de la cámara grande es $180^\circ/\pi$, ya que así ha sido construida la cámara. Sin embargo, es necesario hacer una corrección en los valores medidos de θ_{HKL} debido a los errores que se mencionan a continuación:

- El radio real (funcional) de la cámara es diferente al radio nominal (de fábrica) de la cámara.
- El espesor de la película provoca que el radio de la película sea diferente al radio nominal de la cámara.
- El proceso de revelado de la película produce un encogimiento de ésta, originando a su vez un cambio en el radio de la película.
- Durante el proceso de medición de la película, ésta puede encogerse o estirarse, provocando un cambio en el radio de la película.

Los cuatro errores anteriores pueden tomarse en cuenta como si produciesen un cambio en el radio de la cámara, de un valor nominal a un valor funcional, con el cual se calculan los ángulos de Bragg.

Si el radio nominal de la cámara es R_n , y el radio funcional es R_f , entonces para las líneas, de uno de los pares de líneas, separadas por una distancia S_{HKL} medida en la película, el ángulo de Bragg (θ_{HKL}) está dado por $S_{\text{HKL}}/4R_f$. Mientras que, si usáremos el radio nominal para el

cálculo de el ángulo (θ_{HKL}), éste estaría dado por $S_{HKL}/4R_n$.

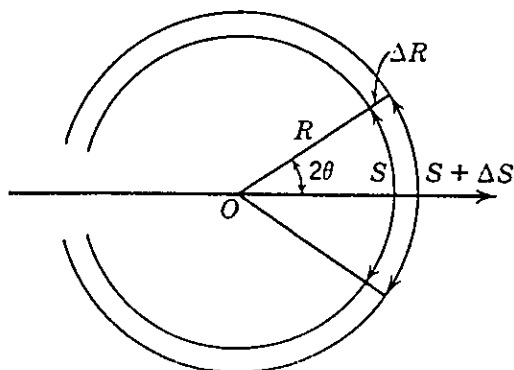


Fig. 4.21. Consecuencias de un error de radio sobre las medidas de las separaciones entre arcos de Debije-Scherrer.

Entonces, el error en el cálculo del ángulo de Bragg ($\Delta\theta_{HKL}$) debido al desconocimiento exacto del radio funcional, sería:

$$\begin{aligned} \Delta\theta_{HKL} &= \frac{S_{HKL}}{4R_n} - \frac{S_{HKL}}{4R_f} \\ &= \frac{S_{HKL}}{4} \left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_f} \right) \end{aligned} \quad (4.28)$$

Sustituyendo la ecuación 4.28 en la ecuación 4.20 se tiene que el error relativo en el parámetro de red es:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = \frac{S_{HKL}}{4} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_n} \right) \text{Cot } \theta_{HKL} \quad (4.29)$$

La ecuación 4.29 tiende a cero conforme θ_{HKL} tiende a 90° , demostrando que el llamado "error de radio" (error que toma en cuenta a las cuatro fuentes de error mencionadas en la página anterior) se hace cero en $\theta_{HKL} = 90^\circ$.

4.14.3.6 Divergencia axial del haz y tamaño del espécimen.

Supongamos el caso hipotético en el que tenemos un espécimen cuya longitud sea mucho menor que su diámetro (ver la figura 4.22a), un espécimen con estas características no existe pero lo usamos aquí sólo para presentar claramente el análisis. A este espécimen imaginario, se le hace incidir un haz de rayos X paralelos. Por el simple hecho de que el espécimen posee un cierto diámetro, las líneas de velamiento van a tener una anchura dada. Dicha anchura se ve incrementada debido a que en la realidad el haz de rayos X que se utiliza es divergente y no paralelo (ver la figura 4.22b). La divergencia del haz en general es cónica, sin embargo, bajo las condiciones propuestas para el espécimen imaginario, al ser su longitud muy pequeña, la divergencia del haz sólo afectará la dirección de los haces difractados por los monocristales que están en las direcciones perpendiculares al eje longitudinal del espécimen (radios r del espécimen). A este efecto llamémosle "divergencia radial u horizontal". Ahora, supongamos que el espécimen tiene una longitud mucho mayor que su diámetro, y que el haz de rayos X está formado de rayos paralelos (ver la figura 4.22c). Aquí no interviene la divergencia del haz, y por lo tanto la anchura de la línea sólo es causada por dos factores, a saber, el diámetro y la longitud del espécimen. El caso más realista, es aquel en el que suponemos que el espécimen tiene una longitud mucho mayor que su diámetro, y que el haz diverge (este caso está más apegado a la realidad que los anteriores, ver la figura 4.22d). En este último caso la anchura de la línea es causada por el diámetro del espécimen, la longitud del espécimen, y la divergencia del haz; sin embargo, teniendo la divergencia una distribución cónica, y siendo la longitud del espécimen mucho mayor que su diámetro, se puede desprestigiar la contribución al ensanchamiento, de las líneas de velamiento, proveniente de la divergencia radial del haz, y entonces, tomar en cuenta solamente el ensanchamiento provocado por la divergencia del haz incidente en la dirección longitudinal del espécimen. Este

ensanchamiento es provocado por la llamada "divergencia axial o vertical".

En comparación con los errores discutidos en los incisos anteriores, la divergencia axial es una fuente de error despreciable, excepto cuando los colimadores tienen una abertura considerable. Bradley y Jay⁽¹¹⁾ demostraron que el centro de ennegrecimiento de una línea es desplazado, debido al efecto de divergencia axial, por una cantidad angular dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta\theta_{\text{HKL}} = - \frac{1+x}{96} \left(\frac{h}{R} \right)^2 \cot 2\theta_{\text{HKL}} \quad (4.30)$$

donde h es la magnitud de la divergencia axial del haz reflejado en una cámara de Debye-Scherrer de radio R. La cantidad x es una fracción entre 0 y 1.

El error relativo según la ecuación 4.20 en la constante de red es:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = - \cot \theta_{\text{HKL}} \Delta\theta_{\text{HKL}}$$

y sustituyendo en esta expresión, la ecuación 4.30, tenemos:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = \frac{1+x}{192} \left(\frac{h}{R} \right)^2 (\cot^2 \theta_{\text{HKL}} - 1) \quad (4.31)$$

A diferencia de los otros errores, este error no se hace cero a $\theta_{\text{HKL}} = 90^\circ$, sino a $\theta_{\text{HKL}} = 45^\circ$, y es positivo a pequeños ángulos y negativo a grandes ángulos. La mejor manera de evitar este error es utilizar un colimador de abertura pequeña.

4.14.3.7 Saturación de velamiento de películas para rayos X.

La gráfica del velamiento (v) de una película para una intensidad dada, en función del tiempo (t) de exposición, se muestra en la figura 4.23.

En la figura 4.23 se observa que la respuesta de

velamiento de la película es lineal respecto al tiempo

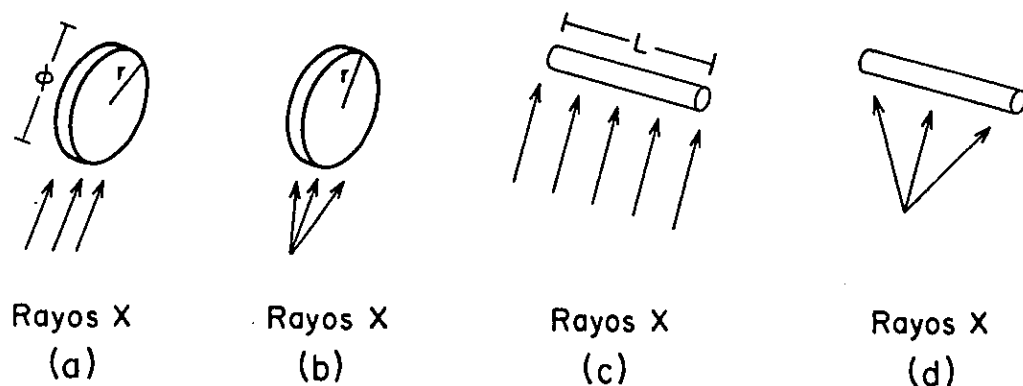


Fig. 4.22. La anchura de las líneas de velamiento es función del diámetro (ϕ) y de la longitud (L) del espécimen, y de la divergencia del haz de rayos X incidente. (a) caso de espécimen cuya longitud es mucho menor que su diámetro y haz de rayos paralelos, (b) igual caso que el anterior pero con un haz que diverge, (c) caso de espécimen cuya longitud es mucho mayor que su diámetro y haz de rayos paralelos, (d) igual que el caso anterior inmediato pero con un haz divergente.

durante el intervalo $0 < t < t_1$, es exponencial durante el intervalo $t_1 < t < t_s$, y finalmente, tiende a ser constante en el intervalo $t_s < t$, a t_s se le conoce como "tiempo de saturación de velamiento de la película". Dicha saturación origina un error en la determinación correcta de los ángulos de Bragg, debido a la asimetría del perfil de intensidades de las líneas de velamiento. En la figura 4.24 se muestra (curva en trazo continuo) el perfil de intensidad de una línea en la película cuando no existe saturación. La meseta (trazo discontinuo) en el perfil de intensidad se obtiene cuando existe saturación de velamiento en la película.

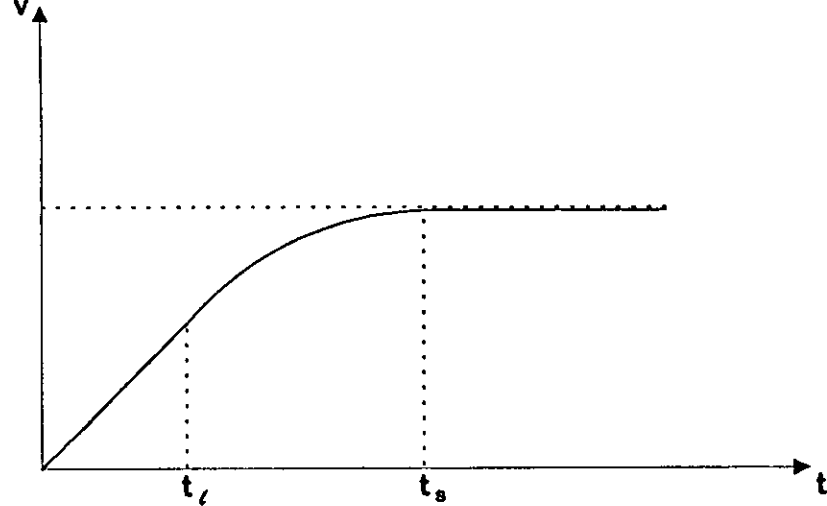


Fig. 4.23. Gráfica del velamiento (v) de la película en función del tiempo (t) de exposición.

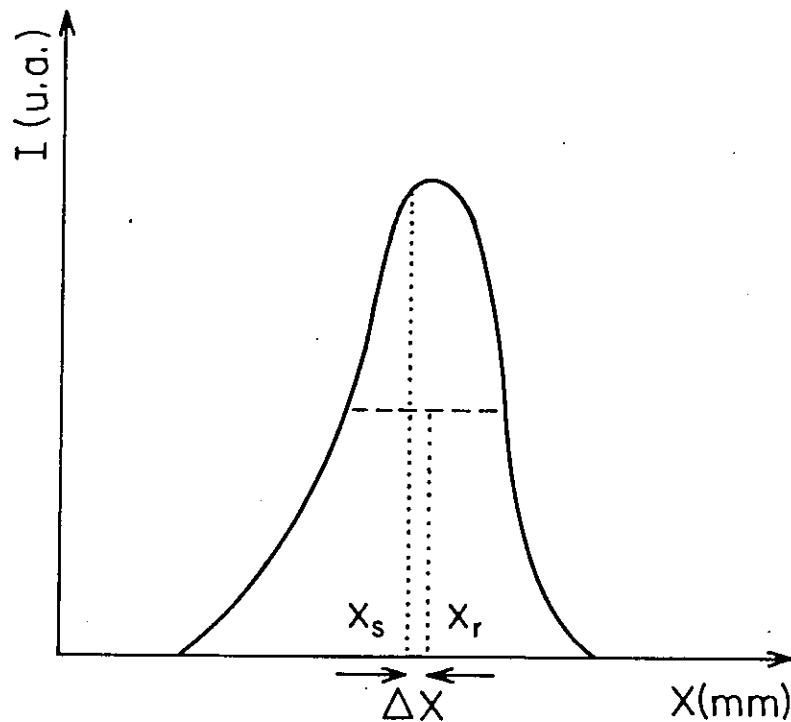


Fig. 4.24. La curva en trazo continuo, representa el perfil de intensidad en el caso de no haber saturación en la película. La meseta (trazo discontinuo) se obtiene cuando existe saturación de velamiento en la película; cuando se está en este último caso, y se mide la posición de los arcos, se comete un error, ya que el cursor se coloca en el centro de la meseta y no en el centro geométrico del pico.

CAPÍTULO 5

DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN UN DIFRACTÓMETRO DE POLVOS

5.1 Introducción.

En una cámara tipo Debye-Scherrer de difracción de rayos X, la intensidad de los haces difractados por los granos de un polvo cristalino, es medida mediante la cantidad de ennegrecimiento que se produce en una película fotográfica (equisgrafía) sensible a los rayos X, tal como fué visto en la sección 4.12. En un difractómetro de rayos X cada haz difractado por el polvo, es capturado, por un detector adecuado, el que mediante un sistema de registro, da lugar a un pico (perfil de las intensidades de difracción). Así, la gráfica resultante, llamada difractograma, es un registro constituido por un trazo continuo sobre el que se observa un conjunto de picos. Este registro gráfico contiene básicamente la misma información sobre el material en estudio que la equisgrafía de polvo, pero presenta algunas ventajas y desventajas con respecto al registro en una cámara de difracción.

5.2 Óptica del difractómetro de polvos.

5.2.1 La geometría del haz en el goniómetro.

La geometría del sistema óptico del difractómetro de rayos X para polvos, debe ser básicamente de focalización, con el fin de incrementar la intensidad de los haces difractados en un punto determinado, en el cual se coloca un detector adecuado. Esta geometría se fundamenta en un principio similar al que usan ciertas cámaras de difracción, llamadas de "focalización" o de "Seemann-Bohlin".

En las cámaras de focalización todos los rayos X difractados por familias de planos de ciertos valores de índices (hkl) en una amplia región del espécimen, convergen en una línea sobre la película fotográfica. La geometría de tales cámaras se basa en el siguiente teorema geométrico (ver la figura 5.1a): todos los ángulos inscritos en una circunferencia y sustentados sobre un mismo arco FF' de la

misma, son iguales entre sí, siendo su magnitud igual a la mitad del ángulo sustentado por dicho arco y el centro de la circunferencia⁽¹⁾.

Suponga que un conjunto de rayos divergentes procede de un foco virtual (F), y que el espécimen se encuentra situado a lo largo del arco AB. Los rayos X difractados por la familia de planos (hkl) de los cristalitas situados en los puntos A y B, se desviarán, por la ley de Bragg, el mismo ángulo 2θ , pero como $2\theta = 180 - \phi$, entonces ϕ es igual para los haces difractados en los puntos A y B, y por el teorema anterior, significa que los rayos difractados en A y B incidirán en el mismo punto F', el cual está sobre una película sensible colocada a lo largo de la circunferencia.

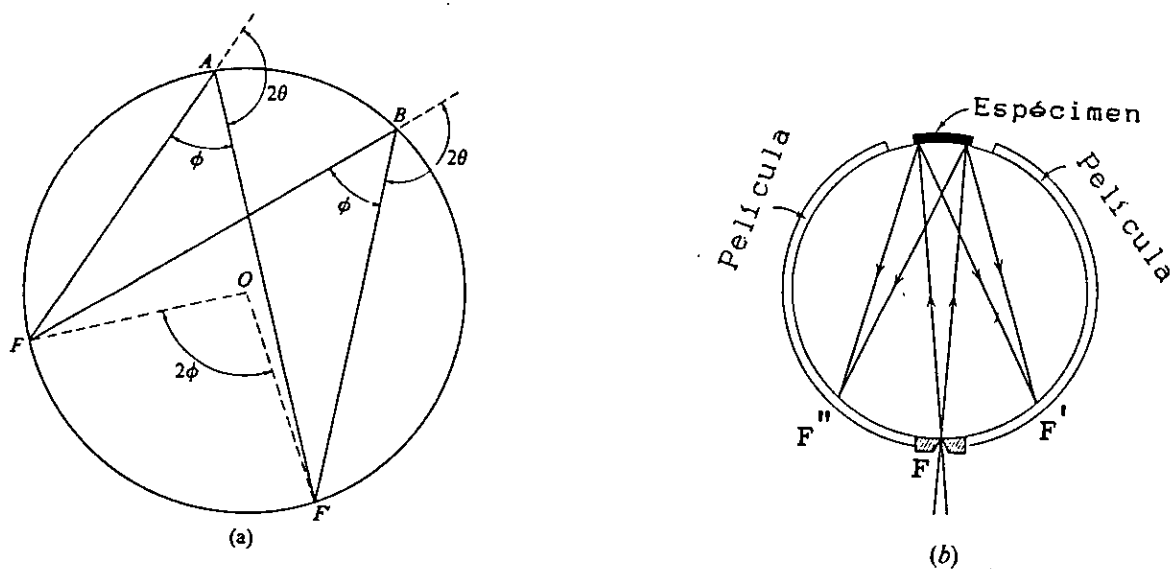


Fig. 5.1. a) Geometría de las cámaras de focalización.
b) Cámara de focalización simétrica.

La cámara de focalización que posee la geometría mostrada en la figura 5.1b es de la clase conocida como "simétrica"; este tipo de cámara se utiliza para determinar valores muy precisos de las distancias interplanares.

Otro tipo de cámara de focalización, es el "asimétrico", y se muestra en la figura 5.2a. En esta cámara, reflexiones provenientes de familias de planos con distancias

interplanares d en el espécimen curvo AB (ver la figura 5.2a), inciden en los puntos S_1 respectivamente, de la película fotográfica. El radio R_f del círculo de focalización es constante, pero las distancias OS_1 difieren entre sí, ya que son función del ángulo $2\theta_1$.

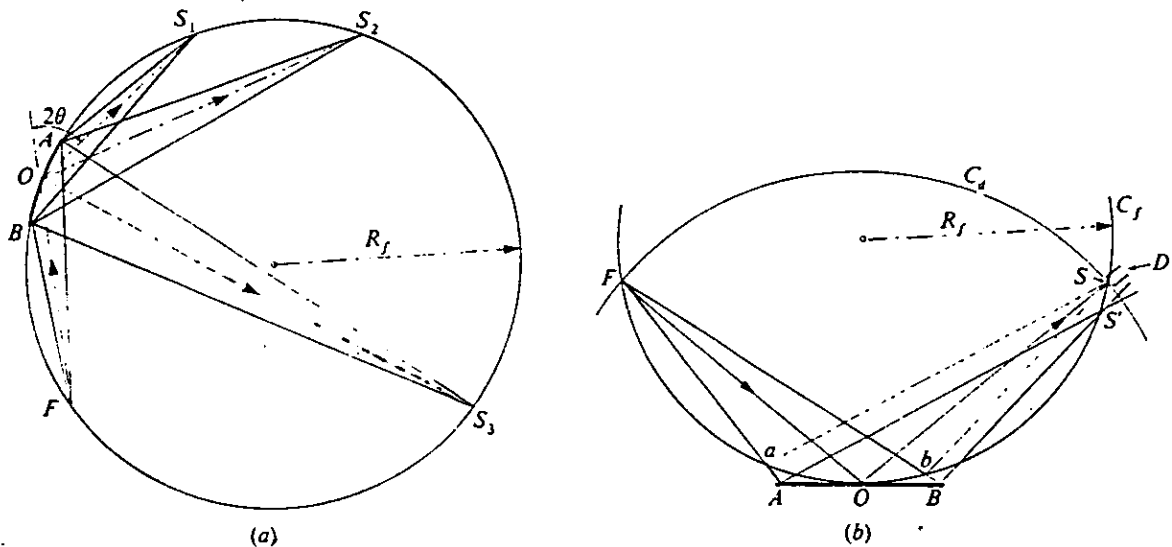


Fig. 5.2. a) Geometría de la cámara asimétrica de Seemann-Bohlin.

b) Geometría de parafofocalización del difractómetro.

En el difractómetro llamado de "parafofocalización" (ver la figura 5.2b), el espécimen (AB) es plano y no curvo, y está centrado en el punto O, que a la vez es el centro del llamado "círculo difractométrico" o "goniométrico", (C_d). El círculo goniométrico es el lugar geométrico que describe el detector al girar alrededor del espécimen, logrando así que las distancias OS_1 sean iguales (ver la figura 5.3), por lo que los radios R_f de los círculos de focalización, C_f , variarán en función del ángulo $2\theta_1$. Esta variación viene dada por la relación siguiente:

$$R_f = \frac{R_d}{2 \sin \theta} \quad (5.1)$$

donde R_d es el radio del círculo difractométrico.

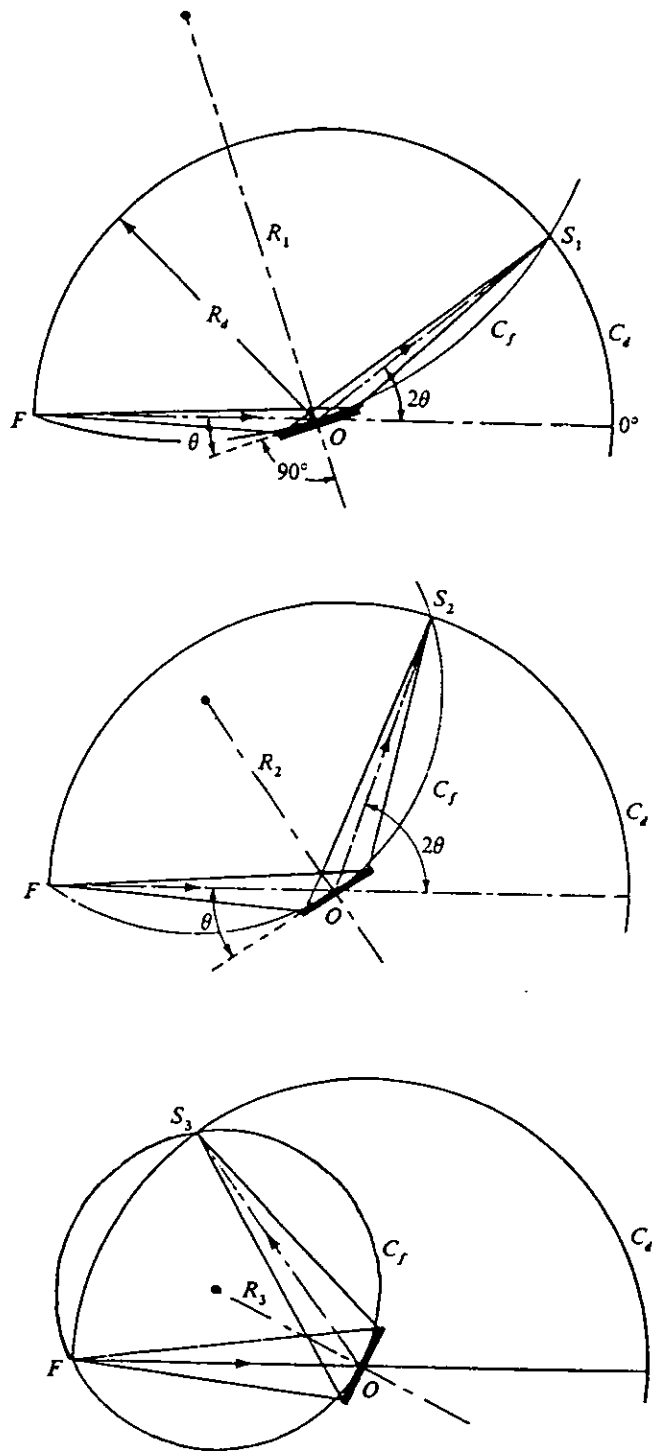


Fig. 5.3. Tres arreglos diferentes de parafocalización, en función del valor angular de las reflexiones S_1 .

Para que se conserve esta condición de parafocalización, el espécimen ha de ser plano y tangente a los círculos de focalización en todo momento, de tal manera que R_1 bisecte el ángulo FOS_1 . Las condiciones impuestas por la geometría variable del sistema óptico, se satisfacen haciendo girar al espécimen alrededor del centro O del círculo difractométrico, mientras que el detector se desplaza a lo largo del mismo círculo, pero con el doble de la velocidad angular, es decir si el espécimen se desplaza θ° , el detector se desplazará $2\theta^\circ$.

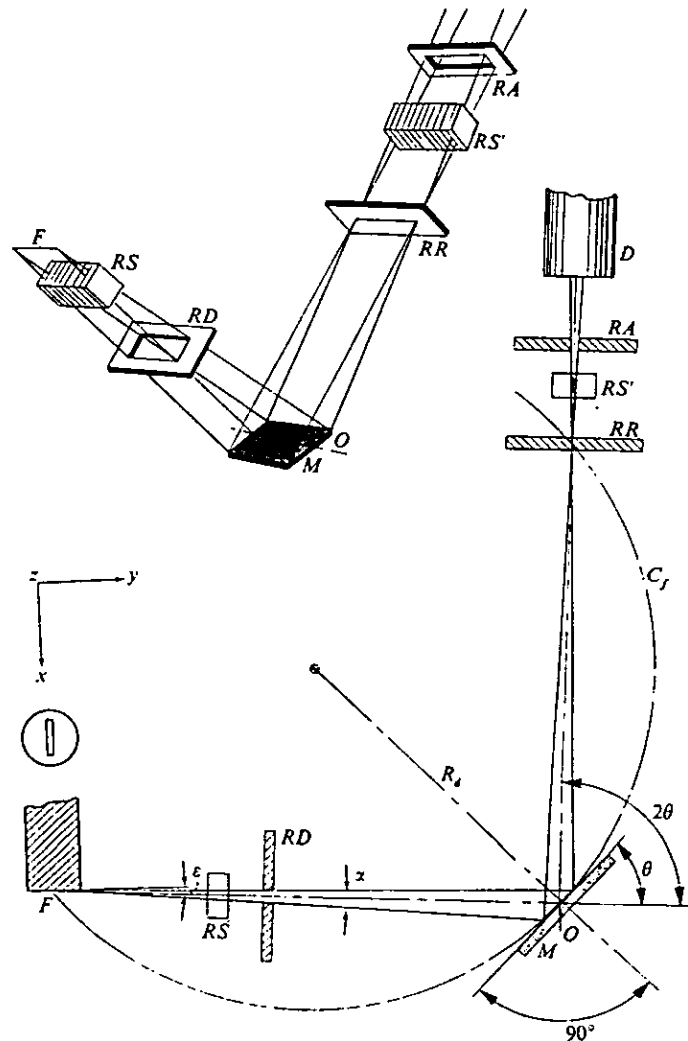


Fig. 5.4. Sistema óptico del difractómetro.

En la figura 5.4, se muestra la geometría del sistema óptico del difractómetro de rayos X para polvos. A continuación describiremos cada una de las partes de dicho sistema.

5.2.2 Foco del tubo de rayos X y ángulo de salida (ϵ).

La geometría del difractómetro requiere del empleo del llamado "foco óptico lineal" (proyección longitudinal de la mancha focal) del tubo de rayos X como fuente de radiación primaria. Las dimensiones del foco óptico lineal son de 1 x 10 mm (ver la sección 2.4).

La anchura efectiva w del foco óptico lineal en la dirección X (ver la figura 5.4) está determinada por el valor del ángulo de salida ϵ ; al aumentar ϵ , aumenta w , pero disminuye progresivamente la resolución, sobre todo para bajos valores de 2θ . En la práctica, sin embargo, se encuentra que ϵ puede estar entre 3° y 6° , sin pérdida considerable de la resolución, y con intensidad razonable.

5.2.3 Divergencia angular (α) en el plano de focalización.

Como se puede ver en la figura 5.2b, sólo una fracción muy reducida de la parte central del espécimen plano satisface la condición de focalización, mientras que el resto difracta los rayos hacia puntos ligeramente desplazados del valor correcto de 2θ . Este efecto disminuye la resolución del difractómetro al ensanchar los perfiles de intensidad de difracción (picos de difracción), a la vez que introduce error en la medida de 2θ , principalmente en la zona de ángulos bajos.

Disminuyendo la divergencia angular (α) de la rendija RD (ver la figura 5.4) se favorecen las condiciones de focalización, aproximándolas a las óptimas. Ahora bien, el área del espécimen bañada por los rayos X aumenta rápidamente conforme disminuye el ángulo de reflexión, de acuerdo con la relación aproximada: ⁽²⁾

$$L = \alpha \frac{R_d}{\text{sen } \theta} \quad (5.2)$$

donde:

L es la longitud del espécimen en la dirección Y.

R_d es el radio del círculo difractométrico.

α está en radianes.

Como L y R_d son constantes, el valor mínimo del intervalo angular que se desea explorar en 2θ está determinado por la abertura angular (α), de la rendija de divergencia (RD). Conforme aumenta 2θ , disminuye el área irradiada en el espécimen.

Combinando la ecuación 5.2 con la ley de Bragg, se obtiene:

$$L = \alpha \frac{R_d}{\lambda/2d} \quad (5.3)$$

La abertura angular de la rendija de divergencia, por tanto, también determina teóricamente el mayor valor de la distancia interplanar que pueda ser medida en el difractograma.

5.2.4 Divergencia axial o vertical.

La divergencia de los rayos incidentes y difractados en la dirección normal al plano de focalización (es decir, en la dirección paralela al eje del goniómetro), está determinada por las aberturas del conjunto de rendijas paralelas llamadas "rendijas soller" (RS y RS').

La divergencia axial origina una asimetría en el perfil de las intensidades de difracción, y un desplazamiento del centro de gravedad de los mismos, bien hacia la zona de bajos valores angulares (2θ inferior a 100° , aproximadamente), o hacia la de valores angulares más altos (2θ superior a 100°).

5.2.5 Rendija receptora.

La abertura de la llamada "rendija receptora" (RR) ejerce un efecto muy importante en la resolución de las reflexiones y en los valores de sus intensidades: cuanto más estrecha es la rendija, mayor es la resolución y más baja es la intensidad. Si aumenta la abertura, se favorece

considerablemente la intensidad neta de la reflexión, pero disminuye el valor de la relación pico/fondo.

5.2.6 Rendija de antidispersión.

En combinación con la rendija receptora RR, la llamada rendija de "antidispersión" (RA) limita la sección del haz de radiación que incide sobre el detector, dejando pasar solamente los rayos difractados que son representativos del área del espécimen iluminado por el haz primario en la dirección longitudinal (Y). La rendija (RA) también impide que llegue al detector la mayor parte de la radiación dispersada por el aire.

5.3 Detectores.

Además de las películas sensibles a los rayos X, existen otros dos tipos de detectores: los de gas y los de estado sólido. En los detectores de gas, la energía de los fotones X incidentes se invierte en ionizar los átomos de un gas inerte, el cual está sometido a una determinada presión. La recombinación de los pares de iones formados se evita sometiendo el volumen gaseoso a una diferencia de potencial. Los electrones liberados en dicho proceso, son atraídos hacia el ánodo, manifestándose una débil corriente eléctrica, la cual, convenientemente amplificada es representativa de la cantidad de fotones incidentes. Los detectores típicos de ionización gaseosa son el "Geiger-Muller", actualmente en desuso, y los distintos tipos de detectores llamados "proporcionales".

Los detectores de estado sólido se dividen en de "centelleo" y de "semiconductores". En los de centelleo, la energía de los fotones incidentes se invierte en enviar a los electrones de la banda de valencia de una sustancia activa a niveles electrónicos más elevados; cuando estos electrones retornan a su posición inicial, se reemite la energía absorbida en forma de una radiación con longitud de onda correspondiente al espectro visible o ultravioleta; esta energía lumínica es convertida en señal eléctrica mediante un elemento sensible (fotocátodo) y un tubo fotomultiplicador. En los detectores de semiconductores, el

elemento sensible está constituido por un semiconductor de silicio o germanio de tipo p, convenientemente tratado con impurezas de litio. Los fotones X ionizan a los átomos de silicio o de germanio, creando pares electrón-hueco. La alteración de las propiedades conductoras del semiconductor, es una indicación de la intensidad y energía de los fotones incidentes. Los detectores de semiconductores actualmente no se utilizan en los difractómetros de rayos X.

5.3.1 Principios de operación de los detectores de gas.

Los detectores de gas están constituidos por una cámara metálica aterrizada, la cual contiene un gas fácilmente ionizable como Ar, Xe, etc. (ver la figura 5.5). El ánodo, perfectamente aislado, está colocado a lo largo del eje longitudinal de la cámara. La diferencia de potencial entre los electrodos se suministra desde una fuente de corriente continua estabilizada (AT). La ventana del detector está constituida por una delgada lámina de mica o berilio, debido a que estos materiales son transparentes a los rayos X.

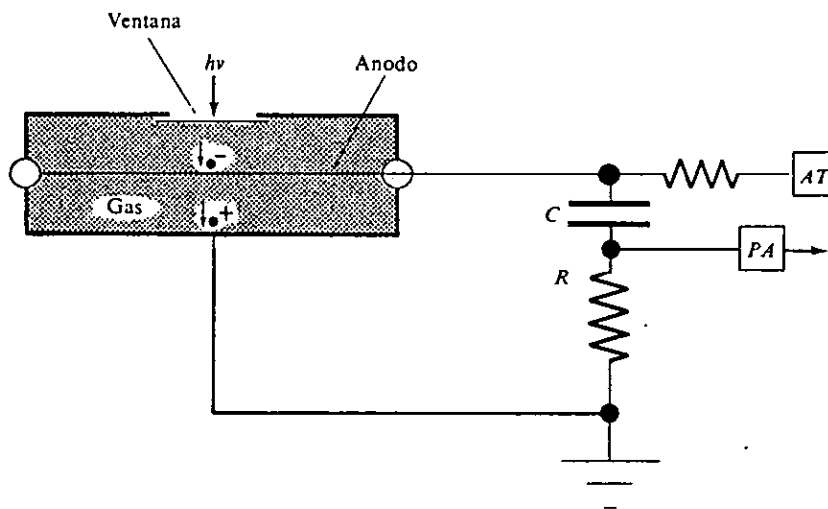


Fig. 5.5. Esquema de un tubo contador de ionización gaseosa.

Cuando los fotones X inciden en el gas, se produce un determinado número de pares de iones, de acuerdo con el potencial de ionización efectivo de los átomos del gas, y de la energía de los fotones. Si la diferencia de potencial aplicada es de suficiente valor, los iones formados no se

recombinan, sino que son atraídos los positivos hacia el cátodo y los negativos hacia el ánodo. La carga eléctrica que se origina pasa, a través del condensador (C), a un preamplificador (PA), y de éste al circuito de amplificación principal, y finalmente, a los circuitos de medida y registro de intensidades.

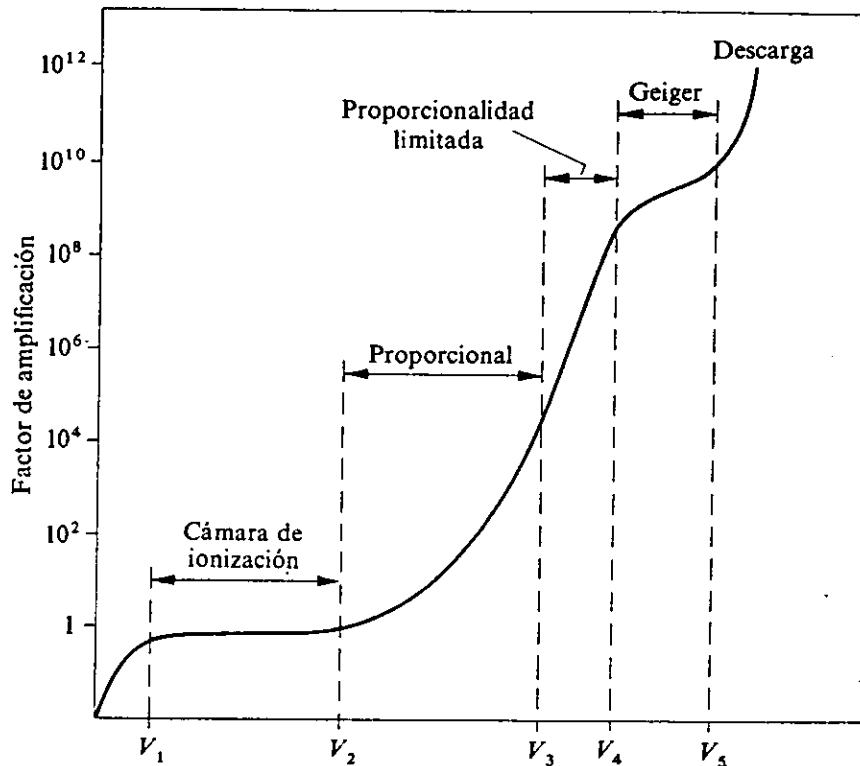


Fig. 5.6. Curva de respuesta de los distintos detectores de gas.

Para pequeños valores del potencial aplicado (ver la figura 5.6) la gran mayoría de los pares de iones formados se recombinan de nuevo, ya que la atracción electrostática del ánodo es insuficiente para vencer la influencia que sobre los electrones ejercen los campos eléctricos de los iones positivos. Pero a partir de un cierto valor V_1 , y por debajo de otro cierto valor V_2 , el proceso de recombinación es

prácticamente nulo y el número de electrones recogidos por el colector puede considerarse igual al número n de pares de iones primarios formados. El valor de n es directamente proporcional a la energía E_0 de los fotones absorbidos, e inversamente proporcional al potencial de ionización efectivo e_1 de los átomos del gas del detector:

$$n = \frac{E_0}{e_1} \quad (5.4)$$

En este caso, el factor de amplificación del gas está definido por:

$$A = \frac{Ne_1}{E_0} \quad (5.5)$$

siendo N el número de electrones recogidos por el colector.

En la zona comprendida entre V_1 y V_2 , donde se supone que $n = N$, el factor de amplificación del gas es igual a la unidad. Este es el intervalo de trabajo de una cámara llamada de "ionización"; que fué el primer tipo de detector eléctrico que se empleó para medir las intensidades de las radiaciones.

Si se sigue elevando el potencial a partir de V_2 , el número de pares de iones producidos por acción de los fotones primarios aumenta: los electrones son fuertemente atraídos por el ánodo y adquieren una elevada energía cinética, pudiendo producir sucesivas ionizaciones múltiples al chocar con los átomos del gas inerte. El resultado total de este proceso es la formación de un gran número de electrones secundarios, por cada electrón liberado en la ionización inicial, con lo que el factor de amplificación del gas adquiere un valor elevado. Este proceso se extiende al intervalo de potencial $V_2 - V_3$, el cual corresponde a la zona de trabajo del detector conocido como "proporcional". La amplificación del gas en este detector es del orden de 10^4 a 10^5 . Las amplitudes de los impulsos eléctricos, producidos en la zona proporcional, dependen directamente del número de

ionizaciones iniciales, las cuales, a su vez, son proporcionales a las energías de los fotones absorbidos.

En la zona $V_3 - V_4$, denominada de "proporcionalidad limitada", la amplificación del gas es independiente del número de ionizaciones iniciales. Esta zona no es adecuada para el empleo de detectores de ionización gaseosa.

El intervalo de trabajo del famoso contador Geiger ($V_4 - V_5$), se caracteriza porque la absorción de un fotón desencadena una ionización completa en todo el volumen del gas; la corriente producida no guarda ninguna relación de proporcionalidad con el número de ionizaciones primarias, produciéndose impulsos eléctricos de la misma amplitud, sea cual sea la energía de la radiación ionizante.

Para tensiones superiores al límite de la zona Geiger, las ionizaciones se producen de forma espontánea, originándose impulsos eléctricos espúreos e incluso la formación de una descarga eléctrica continua.

5.3.2 Detector de centelleo.

Su modo de funcionamiento está basado en la propiedad que poseen algunas sustancias para producir luminiscencia por acción de la energía de los rayos X. Los fotones luminosos son convertidos en impulsos eléctricos mediante una fotocelda o fotocátodo, asociada a un tubo fotomultiplicador (ver figura 5.7).

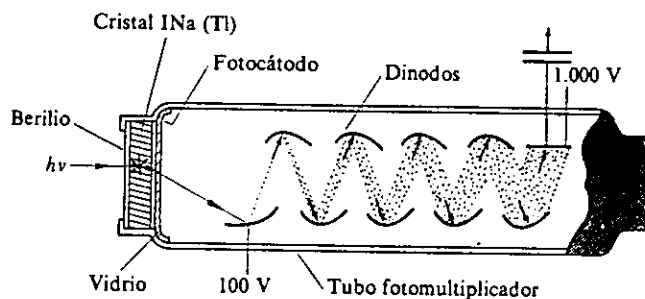


Fig. 5.7. Esquema de un detector de centelleo.

Existen distintas clases de sustancias activas o centelladores (estilbeno, yoduro de litio activado con estaño, etc.); aunque la más comunmente utilizada en los difractómetros de rayos X es el yoduro de sodio activado con talio. Los fotones luminosos azules excitados en el cristal de yoduro de sodio, actúan sobre el fotocátodo, liberando electrones del mismo; los electrones son focalizados electrostáticamente hacia el primer dinodo, en el cual, por acción del impacto se liberan a su vez de 3 a 5 electrones; estos electrones son acelerados hacia el segundo dinodo en el que se vuelven a liberar otros de 3 a 5 electrones por cada electrón incidente, y así sucesivamente. El fotocátodo y la cadena de dinodos están conectados entre sí a potenciales crecientes, de forma que cada uno de ellos está a un potencial de unos 100 volts arriba del elemento que lo precede. La ganancia total del tubo fotomultiplicador por lo regular es del orden de 10^6 .

El contador de centelleo, posee una elevada capacidad de respuesta pudiendo admitir intensidades de radiación tan altas como 2×10^5 fotones/segundo. Otra importante característica de este detector es su casi constante respuesta espectral en un amplio intervalo de longitudes de onda.

5.4 Componentes electrónicos para el registro de intensidades.

A continuación se discute, sin entrar mucho en detalle, el circuito electrónico mediante el cual se obtienen los difractogramas en un difractómetro moderno. En la figura 5.8 se muestra un diagrama de bloques de sus componentes electrónicos. Los pulsos del detector son preamplificados y transmitidos a un amplificador lineal y formador de pulsos, el cual emite pulsos de forma cuadrada cuya amplitud es proporcional a la energía de los fotones X incidentes. Dependiendo de la radiación particular empleada, la naturaleza del espécimen y la calidad de los datos experimentales, los pulsos son sometidos a un proceso de discriminación, en un circuito "discriminador", mediante el cual sólo pasan a los circuitos de "recuento" (escala), o de "registro"

(integrador), aquellos cuyas alturas son superiores a un valor establecido. Los impulsos eléctricos producidos en el detector son de carácter discontinuo, y se convierten en una corriente eléctrica continua con un circuito integrador, cuya señal de salida se envía a un sistema de registro gráfico; esta señal proporciona una indicación directa del valor medio del número de impulsos producidos en el detector, debido a los fotones X, en un determinado tiempo. El circuito básico del integrador está constituido por un circuito RC. Cada impulso que llega a este circuito agrega una carga constante al condensador aumentando su voltaje hasta que alcanza un valor de equilibrio, en el cual la velocidad de pérdida de carga, a través de la resistencia, es igualada por la velocidad con la que la carga es proporcionada por los impulsos de entrada. El tiempo requerido para que la carga del condensador sea el 63 % de su valor final, se mide en segundos y se llama "constante de tiempo capacitiva"; está dada por el producto RC. La velocidad de descarga, a través de la resistencia, es equivalente a la velocidad de producción de impulsos en el detector, o sea, es proporcional a la intensidad de los rayos X. El valor de la constante de tiempo capacitiva RC, puede variarse mediante un selector. Los valores grandes de la constante RC suavizan mejor los pulsos de corriente, lo cual reduce las fluctuaciones de la intensidad de los impulsos, respecto al valor medio.

Finalmente diremos que el "analizador de altura de pulsos" es un dispositivo que permite el paso sólo de aquellos pulsos con amplitudes de voltaje entre ciertos valores máximos y mínimos previamente seleccionados, y bloquea todos los demás.

5.5 Medición de la intensidad de las reflexiones.

Las alturas de los picos del difractograma proporcionan una información aproximada de los valores de sus intensidades relativas. Dichas alturas, proveen en general, de una precisión y reproducibilidad adecuadas cuando la intensidad de la reflexión es elevada, y/o el tiempo invertido en la medida es suficientemente largo; pero si se desea obtener datos más precisos, se debe medir

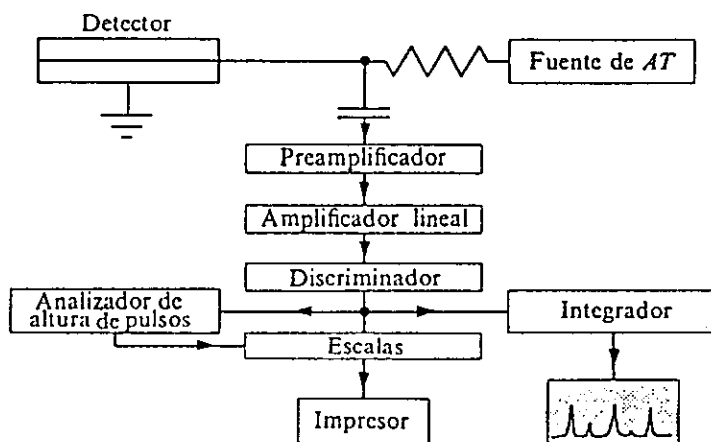


Fig. 5.8. Componentes electrónicos de un difractómetro.

la intensidad integrada de la reflexión, la cual es proporcional al área del pico, corregida por la intensidad de la radiación de fondo (ver la figura 5.9).

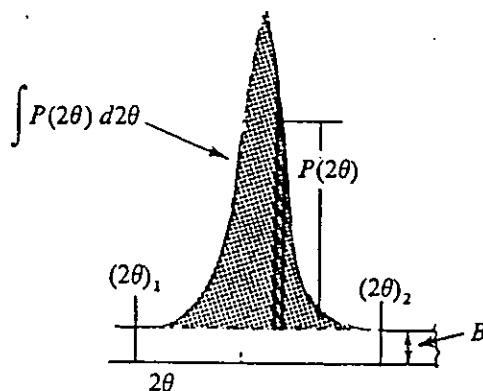


Fig. 5.9. Intensidad integrada de los perfiles de intensidades de difracción (pico).

El valor correcto de la intensidad integrada viene dado por la siguiente relación:

$$\int P(2\theta) d2\theta = I_T - I_B$$

donde:

$P(2\theta)$ representa la función de la variación de la intensidad en el perfil del pico.

I_T es la intensidad de la curva el intervalo angular de $(2\theta)_1$ a $(2\theta)_2$.

I_B es la intensidad de la radiación de fondo.

Para determinar I_T , basta con medir el número de impulsos acumulados en la escala cuando el goniómetro gira, con velocidad uniforme, en el intervalo de $(2\theta)_1$ a $(2\theta)_2$. I_B se cuantifica promediando los valores de las lecturas realizadas en las posiciones angulares $(2\theta)_1$ y $(2\theta)_2$, durante un tiempo igual o similar al invertido en el correspondiente barrido angular efectuado para la determinación de I_T . Cuando se requiera hacer medidas muy precisas de las intensidades integradas, o se desee conocer con gran detalle el perfil de intensidad de difracción, se recomienda utilizar el goniómetro en su modo de "barrido intermitente o a pasos", en lugar del barrido continuo.

5.6 El espécimen.

Este tema es de mayor relevancia tanto en las metodologías difractométricas como en las fotográficas de polvos. Los factores principales que requieren atención en la preparación del espécimen, son los siguientes:

5.6.1 Tamaño de los monocristales en la muestra pulverizada.

Usando la metodología de la cámara tipo Debye-Scherrer para polvos, se facilita más la indispensable orientación al azar de los monocristales en el polvo, que usando la metodología difractométrica. Por una parte, en las cámaras de polvos, el espécimen es girado durante su irradiación, y por otra, el tiempo invertido para el registro de una reflexión en la película fotográfica es muy largo; de aquí que los planos cristalinos posean un elevado número de oportunidades para reflejar la radiación, por lo que las intensidades difractadas son altamente representativa del valor medio de

las reflexiones.

En el caso del difractómetro, existe un conjunto de factores que desvirtúan el esencial carácter policristalino que debe poseer el espécimen, y son los siguientes:

- El área irradiada del espécimen disminuye muy rápidamente conforme aumenta el ángulo de Bragg, (si no se cuenta con una rendija variable).
- Las reflexiones sólo son representativas de la sustancia en una capa de espesor pequeño en la superficie del espécimen.
- El tiempo invertido en el registro individual de las reflexiones puede ser corto en relación al correspondiente en el caso de las cámaras.
- En la preparación del espécimen, la superficie se somete a un proceso mecánico de alisamiento, que favorece la orientación preferencial de los monocristales en la zona superficial del polvo.
- El espécimen suele permanecer estacionario durante la irradiación, o bien girar de manera limitada.

De lo anterior, se ve que, en el caso del difractómetro, es muy difícil que el espécimen reúna las características del espécimen ideal. Para disminuir los errores, que provocan los factores arriba mencionados, en las medidas de las intensidades, se debe de reducir el tamaño medio de los monocristales que conforman los granos del polvo. Este tamaño debe ser menor de 10 μm ; de 4 a 5 μm es el tamaño óptimo.

5.6.2 Espesor y transparencia del espécimen.

La geometría del difractómetro requiere que la superficie del espécimen sea tangente al círculo de focalización. Las únicas reflexiones que satisfacen esta geometría, en teoría, son las que se originan en monocristales que conforman una capa infinitesimal en una pequeña área central de la superficie del espécimen. Pero, debido al poder de penetración de los rayos X, existe siempre una proporción de rayos reflejados por monocristales que están situados por debajo de la superficie, a una profundidad que depende del valor del coeficiente de absorción lineal del

espécimen, de la radiación utilizada y del ángulo θ correspondiente. Las reflexiones que se originan por debajo de la superficie no satisfacen estrictamente la condición de focalización, y originan que los picos de difracción se desplacen angularmente hacia la zona de valores menores de 2θ (ver la figura 5.10). El desplazamiento aumenta conforme disminuye el coeficiente de absorción lineal del espécimen.

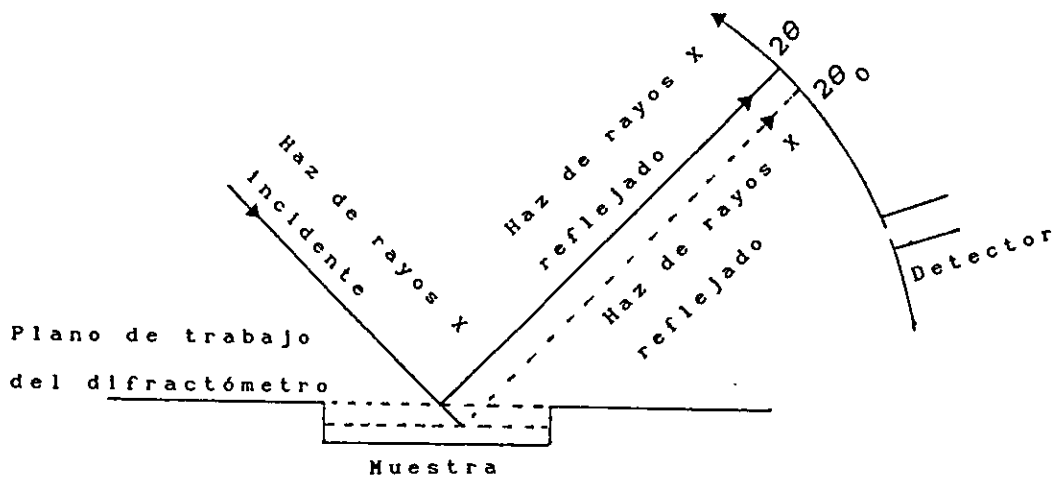


Fig. 5.10. Corrimiento de los picos de difracción debido a la transparencia del espécimen a los rayos X. $2\theta_0$ es menor que 2θ .

5.6.3 Desplazamiento vertical del espécimen.

La no coincidencia de la superficie del espécimen con el plano de trabajo del difractómetro, constituye una fuente de error relativamente grande cuando se requieren realizar medidas precisas de las posiciones angulares de los picos en un difractograma. Esta falta de coincidencia origina una variación angular $\Delta\theta$ en el valor θ medido con respecto al valor θ correcto, dicha variación viene dada por la siguiente expresión⁽³⁾:

$$\Delta\theta(\text{rad.}) = (S/R) \cos \theta \quad (5.6)$$

donde S es el valor del desplazamiento (en mm) de la

superficie del espécimen respecto al plano de trabajo, y R_d es el radio del círculo difractométrico (en mm).

En especial, para el difractómetro D5000 del Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del Instituto de Física de la UNAM, la influencia en la posición de los picos de difracción debido a la no coincidencia de la superficie del espécimen con el plano de trabajo del difractómetro se determinó empíricamente según el procedimiento experimental mostrado en el apéndice A.

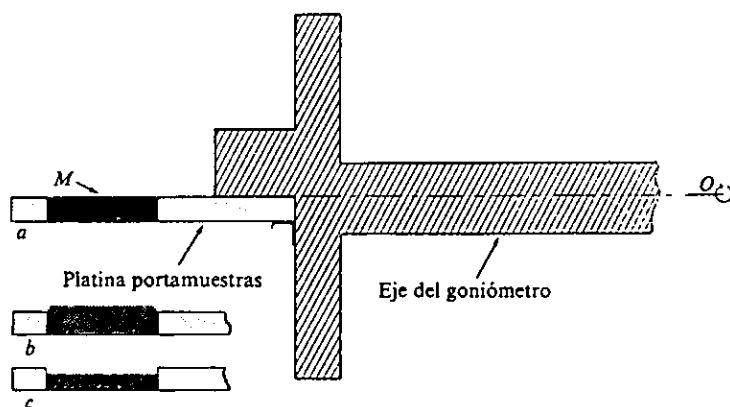


Fig. 5.11. a) Especimen colocado de manera correcta.
b) y c) Especímenes colocados incorrectamente.

La variación $\Delta\theta$ puede ser hacia la zona de los valores crecientes, o de los decrecientes de θ , según que el desplazamiento S sea hacia arriba o hacia abajo del plano de trabajo del difractómetro, respectivamente (ver la fig. 5.11b y c).

5.7 Cristal monocromador.

Las condiciones de trabajo del difractómetro pueden ser mejoradas, incorporando al sistema óptico un cristal monocromador; este cristal es colocado en el espacio entre la rendija receptora RR y el detector (ver la figura 5.12), con lo que la monocromatización se realiza sobre el haz difractado. Una característica de este tipo de montaje, es que evita los efectos producidos en el difractograma, debido a la posible presencia del

espectro de fluorescencia excitado en el espécimen por el haz primario, ya que el cristal monocromador solo refleja hacia el detector la radiación K_{α} . La rendija receptora RR, está situada sobre el círculo de focalización del cristal, y actúa como foco virtual del haz de radiación que incide al monocromador. La condición de focalización está dada por la siguiente relación:

$$D = 2R \text{ sen } \theta$$

donde

D es la distancia entre la rendija receptora y el centro del cristal.

R es el radio del círculo de focalización del monocromador.

Las ventajas principales que proporciona el empleo de un difractómetro provisto de un cristal monocromador, son:

- supresión de la radiación de fondo (si hubiera) en el difractograma, originada por el espectro de fluorescencia que ha sido excitado en el espécimen.
- disminución en el nivel de radiación de fondo debido a que la dispersión en el espécimen del espectro continuo de la radiación primaria, no llega al detector.
- supresión de la radiación de fondo, en el difractograma, producida por especímenes con radiactividad alta.
- el cristal monocromador hace innecesaria la utilización de filtros para suprimir las líneas K_{β} .

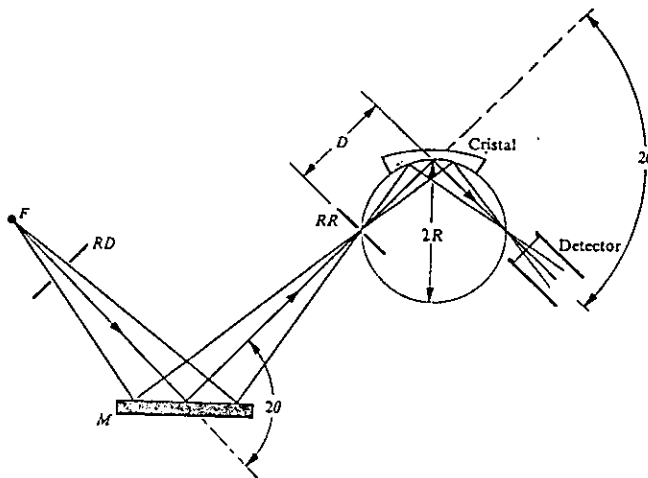


fig. 5.12. Geometría del difractómetro con monocromador.

5.8 DIFRACTÓMETRO DE POLVOS DEL LABORATORIO DE RAYOS X
DEL INSTITUTO DE FÍSICA
DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

5.8.1 Introducción.

El difractómetro que posee el laboratorio (ver la figura 5.13), es de marca Siemens, modelo D5000, y está constituido de las siguientes partes importantes:

1. Goniómetro.
2. Tubo de rayos X.
3. Sistema de diafragmas (rendijas).
4. Monocromador de grafito.
5. Detector de centelleo.
6. Porta-portamuestras.
7. Tablero del microprocesador electrónico.
8. Sistema de cómputo.
9. Generador de rayos X.
10. Caseta de protección contra la radiación.

5.8.2 Goniómetro.

El goniómetro es la parte básica del difractómetro D5000, y se encuentra dentro de la caseta de protección contra la radiación (ver la mitad superior del difractómetro en la figura 5.13). En la figura 5.14 se muestran las siguientes partes del goniómetro:

- 1 Círculo que hace girar al espécimen.
- 2 Círculo que gira al detector.
- 3 Base para su instalación vertical.
- 4 Interruptor para limitar el intervalo angular.
- 5 Pieza metálica que actúa sobre el interruptor limitante (4).

El goniómetro consiste de una caja metálica que contiene dos círculos, uno para girar el portamuestras y otro para girar al detector; cada uno de estos círculos es movido por un motor de paso. Además, posee dos interruptores limitantes,

para que en caso de descalibración del difractómetro, se interrumpa el suministro de corriente eléctrica a los motores de paso y así evitar que el detector se golpee contra la base o contra el techo de la caseta de protección contra la radiación.

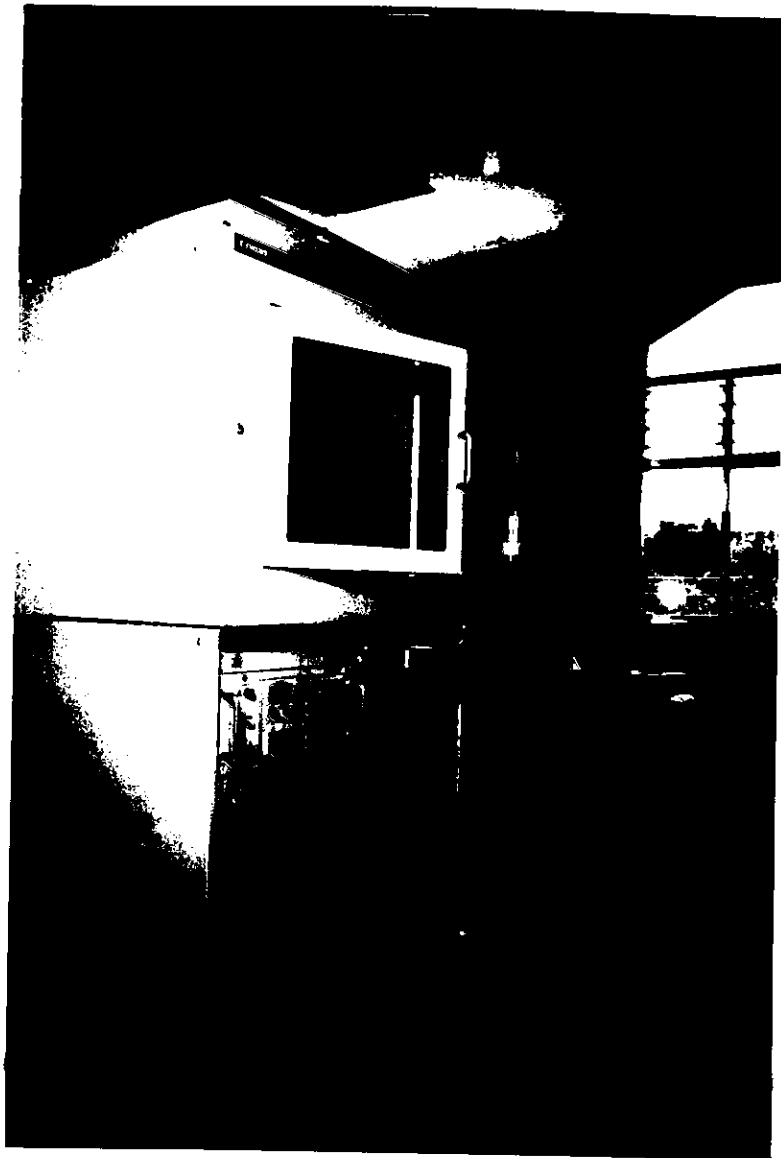


Fig. 5.13. Difractómetro para polvos cristalinos, Siemens D5000 del Laboratorio de Rayos X.

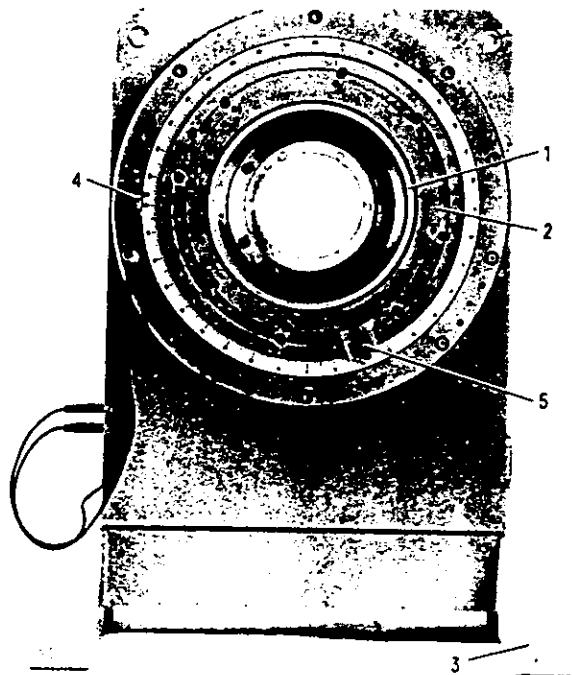


Fig. 5.14. Goniómetro del difractor Siemens D5000.

Las características técnicas del goniómetro son⁽⁴⁾:

1. Dos motores de paso independientes para θ y 2θ .
2. El paso más pequeño en 2θ es de 0.001° .
3. El intervalo angular en 2θ es de -100° a $+168^\circ$; el intervalo normal de trabajo es de 5° a 70° .
4. Acoplamiento automático de θ y 2θ .
5. El modo de medición puede ser continuo, por pasos, o de oscilación entre dos ángulos.
6. La máxima rapidez de medición es de $200^\circ/\text{min}$.
7. La reproducibilidad en $\theta/2\theta$ es de $\pm 0.0005^\circ$.
8. La exactitud en $\theta/2\theta$ es de $\pm 0.005^\circ$.
9. El goniómetro se puede disponer en posición horizontal o en posición vertical.

5.8.3 Tubo de rayos X.

El tubo de rayos X que usa el difractor es del tipo de tubo que se muestra en la figura 5.15, es marca Siemens, modelo FK60-04-12, ánodo de cobre; de foco óptico fino, tiene una mancha focal de 0.4 X 12 mm, potencia de 2200 W y es sellado. El área del foco óptico puede ser modificada variando el ángulo de salida del haz de rayos X. Bajo el ángulo usual de salida del haz (aprox. 6°) el área del foco óptico es de 0.04 X 12 mm.

El tubo tiene cuatro ventanas, de las cuales tres están selladas y sólo una es la que se utiliza debido a la geometría propia de este equipo en particular, ya que se posee un solo goniómetro; las condiciones usuales de operación del tubo son: 30kV y 20mA.

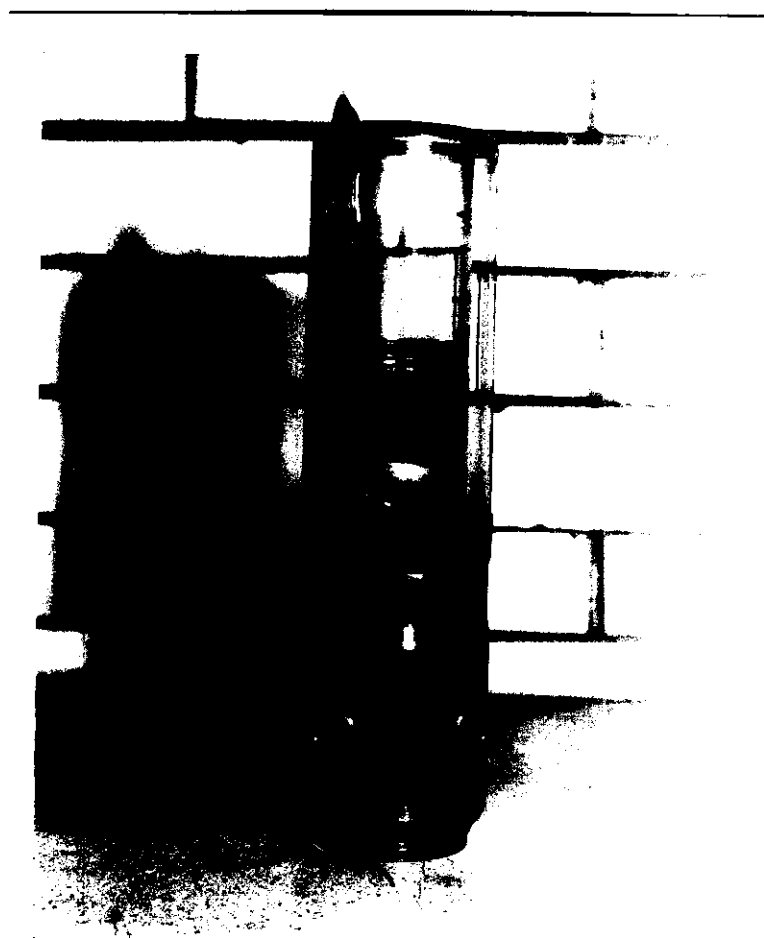


Fig. 5.15. Tubo sellado para difracción de rayos X.

5.8.4 Sistema de diafragmas.

El difractómetro, posee un conjunto de 5 rendijas, las cuales sirven para colimar el haz (véase la figura 5.16). Estas se describen en seguida. La rendija de abertura variable (1) permite que se irradie siempre la misma área del espécimen. Esta rendija, controlada por medio de un motor de pasos, permite una selección del ángulo de abertura óptimo, proporcionando un ajuste rápido de la divergencia angular del haz incidente; todo esto se lleva a cabo bajo control computarizado. Con este tipo de rendija se reduce el fondo cuando se trabaja a ángulos relativamente bajos. La rendija de divergencia del haz incidente (2) se utiliza cuando no se usa la rendija variable, y tiene la función de delimitar de manera constante para todo ángulo de incidencia la altura (longitud) del área irradiada en el espécimen. La rendija para la radiación dispersada (3) suprime la radiación dispersada por el espécimen y por el portamuestras. La rendija de divergencia del monocromador (4) colima el haz difractado antes de ser recibido por el detector. La rendija del detector (5) sirve para mejorar la resolución.

5.8.5 Monocromador de grafito.

El difractómetro posee un monocromador con cristal de grafito (de dimensiones 12.7 mm X 19.1 mm) para el haz secundario. Este monocromador suprime de una manera efectiva las componentes de radiación no deseadas, tales como la radiación K_{β} , el espectro continuo, y la radiación de fluorescencia. La relación pico/fondo es de hasta un factor de 1000.

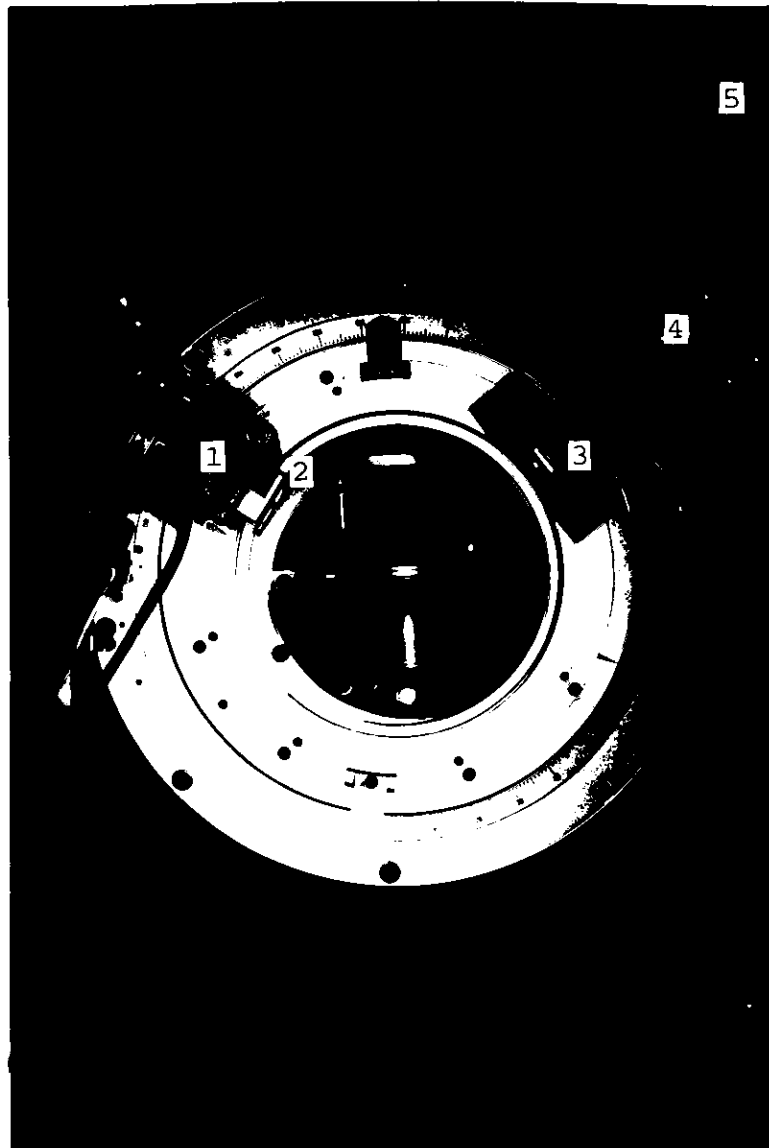


Fig. 5.16. Rendijas colocadas en el difractómetro. Rendija variable (1); rendija de divergencia (2); rendija de antidispersión (3); rendija de divergencia del colimador (4); rendija del detector (5).

5.8.6 Detector de centelleo.

Este detector permite realizar mediciones de los rayos X en el intervalo de longitudes de onda de 0.05 nm a 0.27 nm; en la figura 5.17 se muestran las partes que lo constituyen.

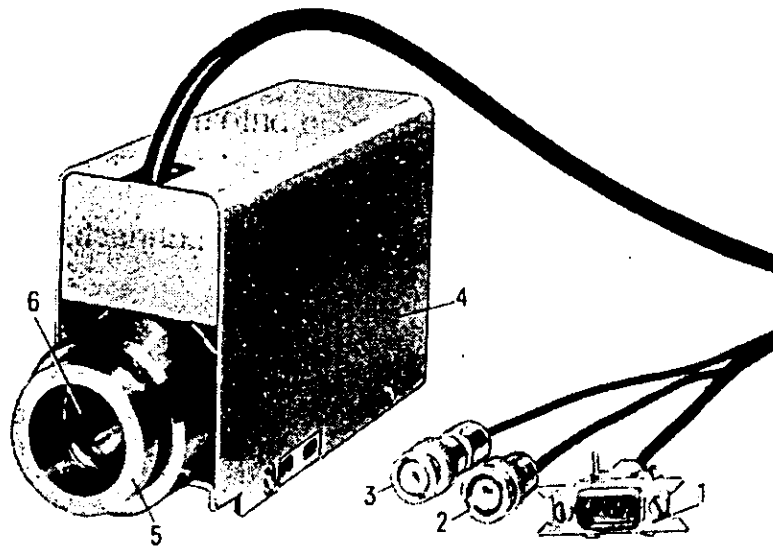


Fig. 5.17. Detector de centelleo. Conector 9-pin (suministro del voltaje para el preamplificador) (1); conector BNC de la línea de señal (2); conector MHV para el suministro del alto voltaje (3); cubierta removible (4); enchufe para insertar el contador de centelleo en el sostenedor del detector (5); ventana interna por la cual entra la radiación (6)

5.8.7 Porta-portamuestras.

Este dispositivo posee dos tipos de movimiento, que se logran por medio de un motor de pasos. El espécimen se coloca en un portamuestras (lado izquierdo de la figura 5.18) y éste posteriormente se posiciona en el porta-portamuestras (aditamento derecho de la figura 5.18). Mediante este aditamento es posible girar el espécimen, si se desea, con respecto a un eje perpendicular al plano de trabajo, y además también gira con respecto al eje del goniómetro de 0° a 73° en θ , aunque el intervalo normal de trabajo es de 2° a 35° .

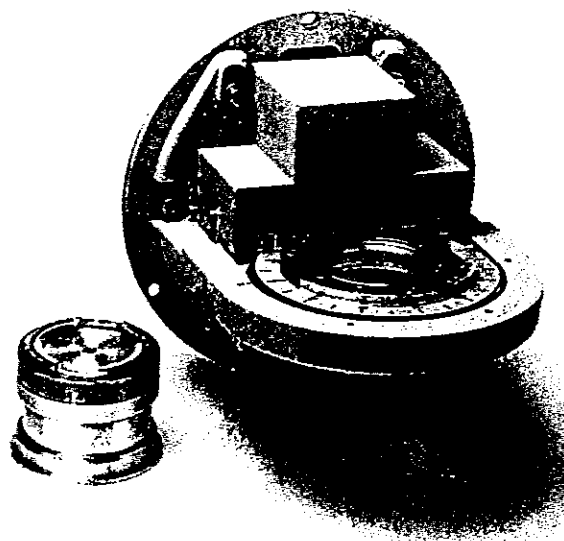


fig. 5.18. Portamuestras y portaportamuestras.

5.8.8 Tablero del microprocesador electrónico.

El tablero del microprocesador electrónico (el cual sobresale, bajo la ventana, en el difractor, ver la figura 5.13), permite la instalación del difractor y el trabajo de servicio efectuado al mismo mediante el teclado que posee. La información del estado del difractor se despliega en la pantalla que está en dicho tablero. Las entradas incorrectas se señalan mediante una alarma audible.

5.8.9 Sistema de cómputo.

El sistema de cómputo, marca SIEMENS, modelo SICOMP 32-30, consiste principalmente de (ver la figura 5.13):

1. Un CPU.
2. Unidad de disco fijo de 70 MB de capacidad.
3. Unidad para discos de 3.5", 1.44 MB de capacidad.
4. Un monitor de color de 12".
5. Un teclado.
6. Sistema operativo MS DOS V 3.20.
7. Un coprocesador aritmético.
8. Un CD ROM.
9. Una impresora marca HEWLETT PACKARD, PAINTJET

El software disponible para manejar los datos obtenidos por el sistema de medición del difractor consiste de un Paquete de programas llamado DIFFRAC AT, y sirve para la evaluación y control de los análisis efectuados por el difractor D5000. Algunas de las opciones que ofrece el paquete de programas son:

5.8.9.1 Programa de evaluación gráfica.

- a) Evaluación de datos mientras se realizan las mediciones.
- b) Programas para la evaluación y presentación de datos con las siguientes posibilidades:
 - Substracción de ruido de fondo.
 - Substracción de los máximos correspondientes a $K_{\alpha 2}$.
 - Localización de máximos de difracción.
 - Generación de archivos d/I (distancia interplanar/intensidad relativa).
 - Capacidad de amplificación.
 - Superposición de difractogramas.

5.8.9.2 Programa de búsqueda/coincidencia.

Con este programa es posible realizar análisis cualitativos de fases cristalinas usando los archivos del ICDD (anteriormente JCPDS). El SEARCH propone soluciones en menos de un minuto aún para difractogramas complicados. El MATCH hace la comparación entre el patrón medido y las soluciones propuestas.

5.8.9.3 Programa de ajuste de perfiles.

Este programa compara las curvas experimentales con curvas teóricas basadas en funciones matemáticas de distribución, con posibilidades de entrada de los parámetros en forma automática o interactiva.

- Selección de funciones:
 - a) Gauss
 - b) Cauchy
 - c) Pseudo-Voigt
 - d) Pearson VII o Split-Pearson

- Impresión de parámetros corregidos.

5.8.9.4 Archivos completos del ICDD.

Consiste de aproximadamente 56000 fases cristalinas, que son las que están contenidas hasta el set 47 del PDF1 (que es con el que se cuenta en este laboratorio hasta el día de hoy), con fórmula química y valores de distancias interplanares e intensidades relativas. Los archivos operan en conexión con el programa DIFFRAC AT; o bien utilizando el CD ROM, cuyo disco compacto contiene 66000 patrones, sets del 1-47 del PDF2.

5.8.10 Generador de rayos X del difractor D5000.

El generador de rayos X Crystalloflex 710H, es el dispositivo que suministra la alta tensión estable al tubo de rayos X del difractor. Dicha tensión está regulada y suavizada.

La figura 5.19 muestra el generador y sus diferentes partes⁽⁵⁾:

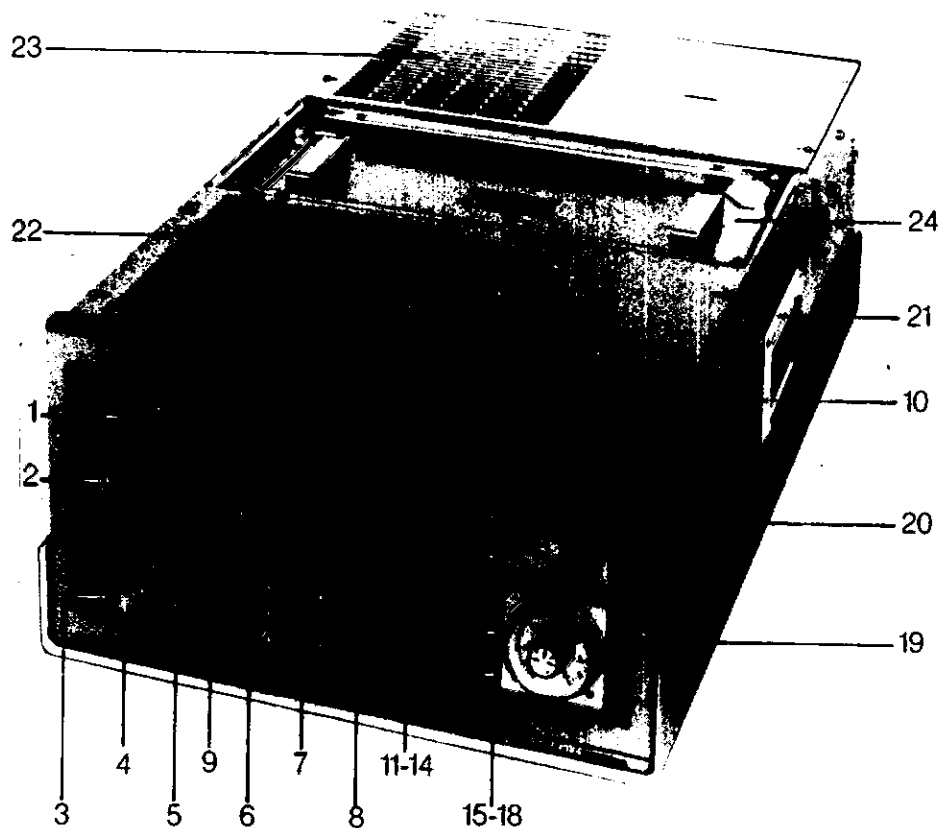


Fig. 5.19. Generador de rayos X Kristalloflex 710H. (1) lampara de señal (indica producción de rayos X); (2) llave de acceso; (3) interruptor principal; (4) interruptor de corriente del filamento; (5) interruptor de operación del alto voltaje del tubo; (6) perilla que controla la corriente del tubo; (7) perilla que regula el voltaje del tubo; (8) tecla que muestra el voltaje aplicado al tubo; (9) tecla para mostrar la corriente de electrones viajeros en el tubo; (10) pantalla digital para mostrar la corriente del filamento, la corriente y el alto voltaje del tubo; (11-14) interruptores de abertura de ventanas (selección no disponible en el difractómetro); (15-18) interruptores de selección del tiempo (selección no disponible en el difractómetro); (19-20) medidores de tiempo e interruptores automáticos de las ventanas en la torreta del tubo (no disponibles en el difractómetro); (21) manija de transportación; (22-23) radiadores de enfriamiento; (24) módulo de alto voltaje "HT".

Todas las partes del generador Kristalloflex son accesibles desde arriba. El panel posterior contiene, entre otras cosas, los accesorios para suministrar el enfriamiento por agua.

El voltaje AC de frecuencia media del inversor (33 en la figura 5.20), es convertido por el transformador de alta tensión, después es rectificado y suavizado. El voltaje DC pasa a un enchufe del módulo de alta tensión (ver la figura 5.22) a través de un resistor de balastro, necesario para la protección del tubo de rayos X. El tubo de rayos X posee un cable de alta tensión, de doble protección, (ver 40 en la figura 5.22). El voltaje de alta tensión es medido por medio de un divisor de potencial conectado a tierra. El potencial resultante es usado para desplegar el voltaje de alta tensión (ver 8 y 10 en la figura 5.19) y como valor real de entrada para el regulador de alta tensión; dicho regulador, que se encuentra en la tarjeta impresa B41 (ver 30 en la figura 5.20) amplifica la diferencia entre el valor programado y el valor real y lo pasa al elemento de control de voltaje B45 (ver 32 en la figura 5.20); este elemento ajusta el valor primario del transformador de alta tensión por medio del tiristor controlador (ver 36 en la figura 5.21) y el inversor (ver 33 en la figura 5.20) para mantener constante el alto voltaje del generador con ± 0.02 % de variación.

5.8.11 Circuitos de protección.

Existen circuitos para protección del generador y del tubo de rayos X, los cuales se mencionan a continuación:

- Un relevador de corriente máxima y mínima en el circuito del cátodo del tubo de rayos X.
- Un circuito de protección de sobre-corriente y de sobre-voltaje en el circuito de alta tensión.
- Una protección de corto circuito de acción rápida. En caso de una descarga en el tubo, se apaga la alta tensión en menos de 10 μ s, previniendo así daños al tubo y al generador. La alta tensión se restablece por sí misma lentamente después del disparo de protección del corto

- circuito, y retoma el valor ordenado previamente. Si el corto circuito es constante, por ejemplo en el caso de un tubo defectuoso, el generador se apaga.
- Un monitor de temperatura en el módulo HT, el cual se dispara cuando la temperatura alcanza un valor de alrededor de los 60°C.
 - Un monitor de temperatura en la sección de potencia del inversor, el cual se dispara alrededor de los 100°C.
 - Un monitor de nivel en el generador de alta tensión, el cual se dispara, si el nivel del aceite cae alrededor de los 10 mm.
 - Un monitor para detectar el cambio de flujo del sistema del

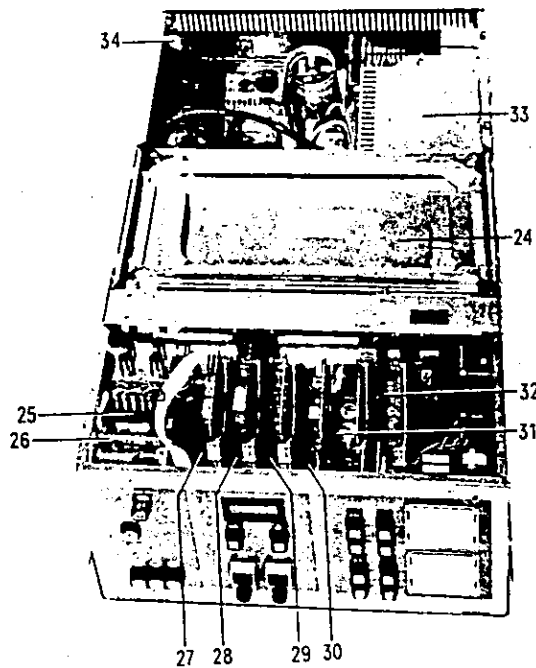


Fig. 5.20. El generador sin cubierta. (25) interruptor K1 que alimenta al transformador de entrada; (26) enchufe de la línea de voltaje; (27) tarjeta impresa B38 de la unidad principal; (28) tarjeta impresa B39 que monitorea el flujo de agua; (29) tarjeta impresa B40 del relevador; (30) tarjeta impresa B41 de regulación del U-I; (31) tarjeta impresa B44 que controla el obturador; (32) tarjeta impresa B45, elemento U de control; (33) inversor; (34) interruptor principal de la frecuencia.

agua de enfriamiento, con dos límites: el primero de ellos indica si el flujo de agua decae por abajo de 4 lt/min, pero permanece arriba de 3 lt/min. Durante este tiempo se escucha una alarma y el generador se apaga después de 10 segundos, si el flujo no vuelve a subir arriba de 4 lt/min. El segundo límite indica si el flujo decae abajo de 3 lt/min., en este caso el generador se apaga en menos de 2 seg. Este monitoreo de 2 etapas es ventajoso para el caso de presiones fluctuantes de agua. El flujo puede ser aún mayor que 4 lt/min.

- Un circuito interruptor, por medio del cual el generador puede ser apagado mediante dispositivos conectados a él, por ejemplo: lámparas externas de seguridad, unidad de enfriamiento por agua, interruptor con reloj, etc.

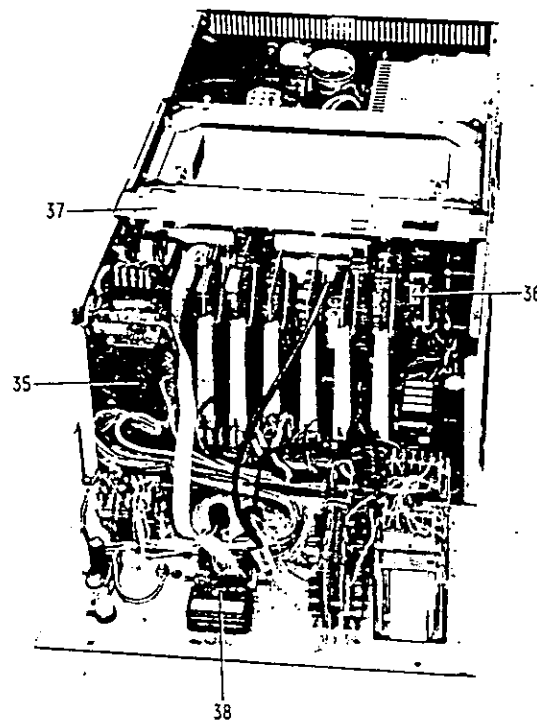


fig. 5.21. El generador visto de frente. (35) es el transformador principal; (36) es el elemento de control del tiristor; (37) es el capacitor de DC; (38) es la pantalla digital.

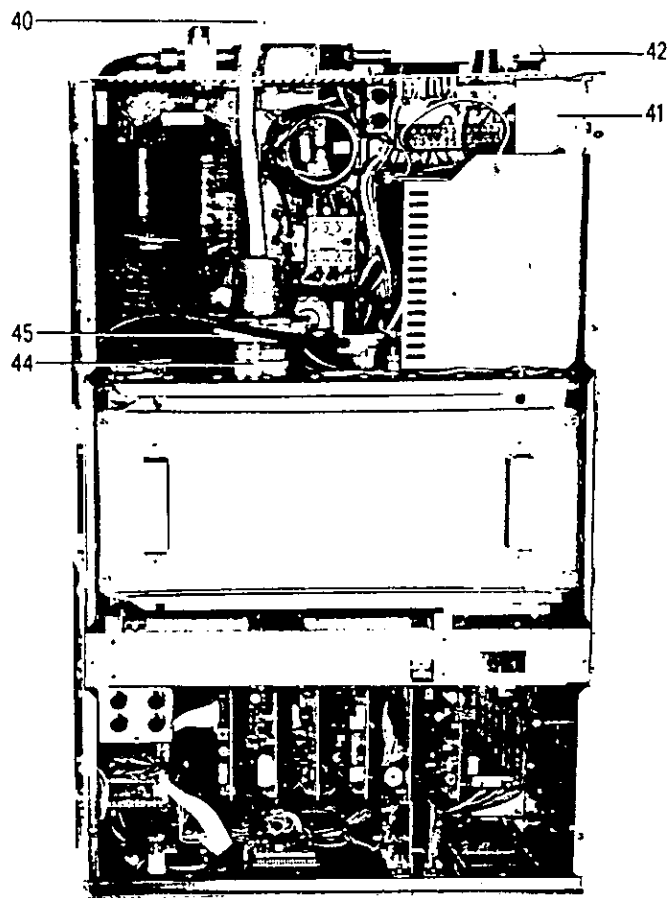


fig. 5.22. El generador visto desde arriba. (40) cable de alta tensión; (41) cubierta de la terminal principal; (42) entrada del cable de conexiones; (44) enchufe de la alta tensión; (45) conector de la alta tensión.

5.8.12 Caseta de protección contra la radiación.

Tanto la caseta de protección (ver la parte superior de la figura 5.13), como la torreta (que cubre al tubo de rayos X) son dispositivos de seguridad contra la radiación cuando está funcionando el difractor. La caseta de protección está construida de placas de fierro de 2.5 mm de espesor, que protegen de la radiación dispersada por el espécimen. En el frente de la caseta está una ventana de vidrio con plomo con 1.6 mm de espesor. Para seguridad del personal de operación, existe un circuito de protección contra la radiación; dicho circuito apaga el generador al abrirse la ventana de vidrio de la caseta de protección.

CAPÍTULO 6

COMPARACIÓN ENTRE LOS MÉTODOS DE DEBIJE-SCHERRER Y DEL DIFRACTÓMETRO.

6.1 Introducción.

En este capítulo se comparan los dos métodos de difracción de rayos X por polvos que se discutieron en los capítulos IV y V, a saber, el de la cámara de Debye-Scherrer y el del difractómetro con una configuración θ - 2θ , aplicándolos al análisis de cloruro de sodio (NaCl), cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3) y silicio (Si). Esta comparación, facilita el decidir cuál de estos métodos es el más adecuado para efectuar un análisis, tomando en cuenta factores como: a) la cantidad de la muestra, b) las propiedades de interacción de la muestra con el medio ambiente (higroscopía, estabilidad térmica, oxidación, etc.) c) la posición angular en la que se desee obtener la resolución del doblete Cu_{α} , d) la premura requerida para obtener e interpretar el diagrama de difracción, e) la exactitud y la precisión requerida, en el caso de cálculos de parámetros de red, etc.

6.2 Volumen de la muestra.

El volumen mínimo de polvo que se requiere, para obtener un buen difractograma, es del orden de 1 cm^3 , en el caso de un difractómetro tipo Siemens D5000 (figura 6.1a), o de $1/2 \text{ cm}^3$, para un difractómetro tipo Philips con generador modelo PW1130/0060 (figura 6.1b). Si se dispone de una cantidad de muestra menor que las mencionadas, entonces el método de Debye-Scherrer es el idóneo. En las figuras 6.1c y 6.1d se puede observar la cantidad de muestra utilizada en este método, cuando se sigue la técnica del cigarrillo (0.0015 cm^3 de muestra), y la técnica del capilar (0.00015 cm^3 de muestra, para un capilar de 0.2 mm de diámetro), Emmett F. Kaelble menciona 0.0015 cm^3 en su obra Handbook of X-rays⁽¹⁾, sin hacer mención del diámetro del capilar. Cuando se tiene 2/5 partes de 0.00015 cm^3 de muestra, se utiliza la técnica de la fibra (descrita en la sección 4.5.2.), según estimaciones

hechas en el Laboratorio de rayos X del IFUNAM. En casos extremos, en los que se cuente sólo con un pequeño grano cristalino (figura 6.1f), se podría usar la metodología llamada "de Gandolfi", la cual utiliza una cámara tipo Debije-Scherrer, que se ha modificado mecánicamente para lograr que el grano gire en todas direcciones, mientras se toma la equisgrafía.

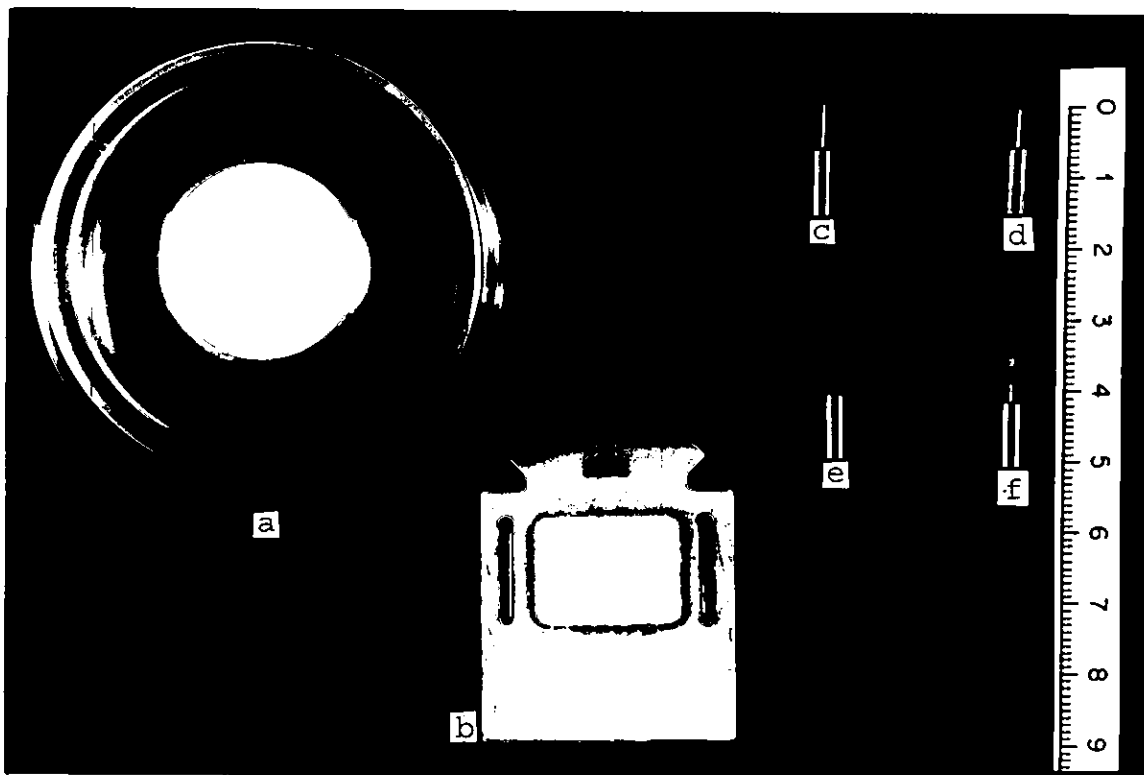


Fig. 6.1. Comparación entre los diferentes volúmenes de muestra, requeridos según la metodología o técnica empleada.

- a) 1 cm^3 de muestra para un difractómetro Siemens.
- b) 0.5 cm^3 de muestra para un difractómetro Philips.
- c) 0.0015 cm^3 de muestra para la técnica del cigarrillo.
- d) 0.00015 cm^3 de muestra para la técnica del capilar.
- e) 0.00006 cm^3 de muestra para la técnica de la fibra.
- f) un sólo grano cristalino para la técnica de Gandolfi.

6.3 Preparación y montaje de la muestra.

Dependiendo de las características físicas y granulométricas de la muestra, se elige el método a emplear. Cuando la muestra está pulverizada y es escasa, se puede elegir el método de Debije-Scherrer; este método también es elegible si se desea

minimizar la orientación preferencial de los monocristales que conforman la muestra pulverizada. Esta orientación preferencial se favorece al montar la muestra en el portamuestras de un difractómetro, ya que en este caso se aplanan mecánicamente el polvo con el fin de que su superficie coincida con el plano de trabajo del difractómetro. Sin embargo, para cristales con morfología laminar o acicular, la preparación de la muestra por el método de Debye-Scherrer podría favorecer una mayor orientación privilegiada que por el método del difractómetro, sobre todo si los granos del polvo se introducen al capilar golpeando a éste, en vez de centrifugarlo ⁽²⁾.

En el análisis de fases cristalinas, el montaje de la muestra en el difractómetro es mucho más simple que el correspondiente al método de Debye-Scherrer. Sin embargo, mediante éste último método se pueden lograr otras ventajas, como por ejemplo, en el caso de usar la técnica del capilar, proteger a la muestra de los efectos de la atmósfera, lo cual es importante cuando se trabaja con materiales higroscópicos.

Cabe mencionar, que a pesar de que el difractómetro Siemens D5000 está diseñado especialmente para analizar polvos cristalinos, en el Laboratorio de rayos X del IFUNAM se ha diseñado un portamuestras especial para poder trabajar con placas monocristalinas.

6.4 Área iluminada por los rayos X en el espécimen.

Durante un experimento de Debye-Scherrer, el área de la muestra iluminada por los rayos X, es siempre la misma; en cambio, en un difractómetro que no cuente con una "rendija variable de divergencia", esta área varía en función del ángulo 2θ , en este caso, la resolución del difractómetro disminuye debido a que los perfiles de intensidades de difracción (picos) a menores ángulos sufren un ensanchamiento y un aumento en su intensidad, producidos por la mayor cantidad de materia que está difractando en el área de la muestra iluminada por los rayos X.

6.5 Monocromaticidad del haz de rayos X.

Se logra que los rayos X usados en una cámara de

Debije-Scherrer sean casi monocromáticos, haciéndolos atravesar un filtro laminado para reducir la radiación K_{β} . Por ejemplos, para la radiación de cobre (cuyo número atómico es 29) se coloca un filtro de níquel (número atómico 28) , para radiación de cobalto (número atómico 27) se coloca un filtro de fierro (número atómico 26), etc.; el tema de los filtros para los rayos X se trata en la sección 2.9. En el caso del difractómetro, se tiene que comprar un monocromador, el cual es un cristal de grafito, u otros materiales, que suprime de manera efectiva las componentes de la radiación no deseadas; pero cabe hacer notar que el costo es mucho más elevado que el de un filtro, y que disminuye fuertemente la intensidad de la radiación monocromada.

6.6 Detección de los haces difractados.

Las señales de difracción de rayos X se registran de manera distinta en cada uno de los métodos de polvos. Los perfiles de intensidades de difracción, correspondientes a las familias de planos de la red cristalina que cumplen con la ley de Bragg, se registran de manera simultánea en el método de Debije-Scherrer, mientras que en el método difractométrico se registran de forma secuencial. Cuando se requiere obtener el registro de las intensidades de difracción, a altos ángulos, de hasta 170° en 2θ , se selecciona el método de Debije-Scherrer, ya que, a diferencia del difractómetro, mediante este método se pueden registrar también los perfiles de intensidades de difracción a altos valores de 2θ (ver la foto de una película de Debije-Scherrer en la parte superior de la figura 6.2). En cambio, cuando se desea obtener el registro de una sola intensidad de difracción, o bien de las intensidades de difracción que se encuentran a ángulos 2θ menores que 146° , es más práctico utilizar el método difractométrico (ver el difractograma en la parte inferior de la figura 6.2). Los registros de la figura 6.2 son ambos pertenecientes al cloruro de sodio; estos patrones se obtuvieron en el Laboratorio de Cristalografía y Rayos X del Instituto de Física de la U.N.A.M.

Para registrar y procesar los perfiles de intensidades de difracción por el método de Debije-Scherrer es suficiente tener película sensible a los rayos X, un cuarto oscuro (el cual se

puede improvisar con tela negra) para poder revelar dicha película y un dispositivo medidor de películas. En cambio, en el método difractométrico se debe de contar con un detector, una computadora, un monitor, y una impresora, equipo que es mucho más caro. En resumen, la ventaja técnica principal al utilizar el método de Debije-Scherrer es que se pueden registrar señales de difracción de rayos X a altos ángulos; pero si el intervalo angular de interés está abajo de 146° en 2θ , podría tener mayor ventaja el difractómetro.

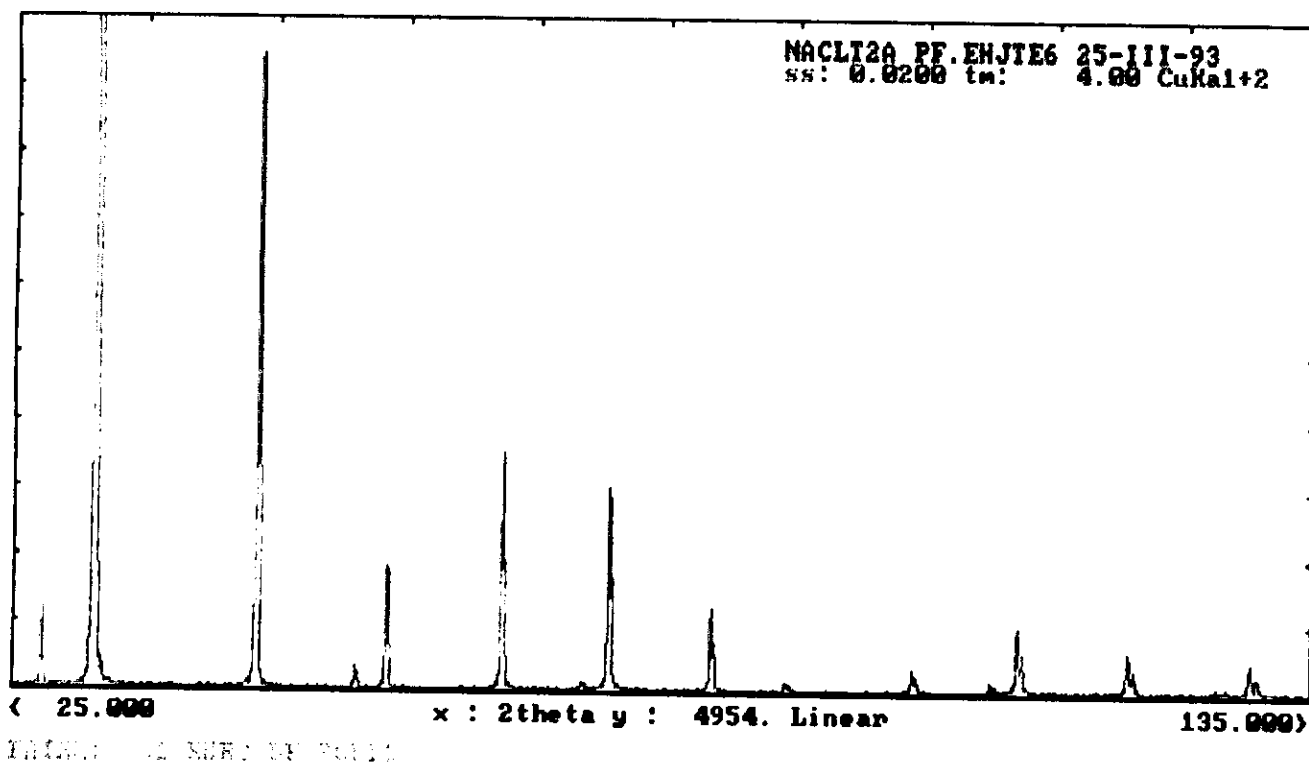
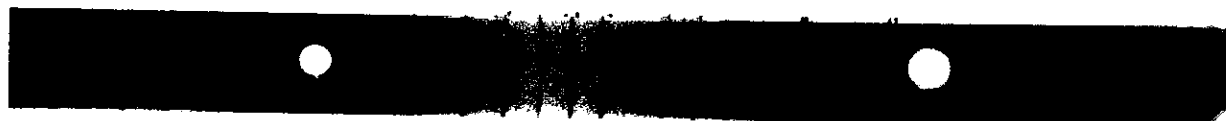
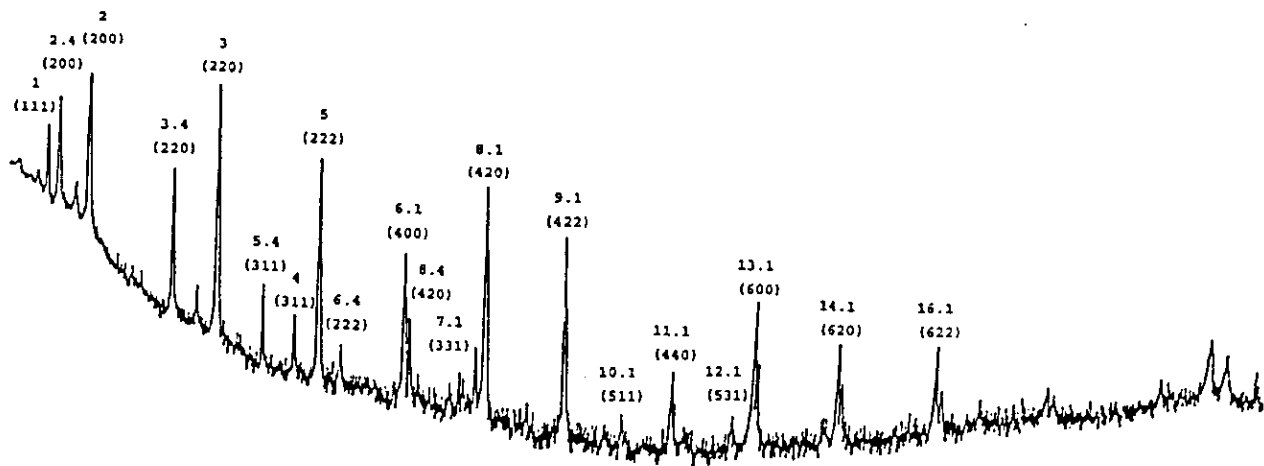


Fig. 6.2. Patrones de difracción del NaCl, registrados mediante la cámara de Debije-Scherrer (arriba) y el difractómetro (abajo).

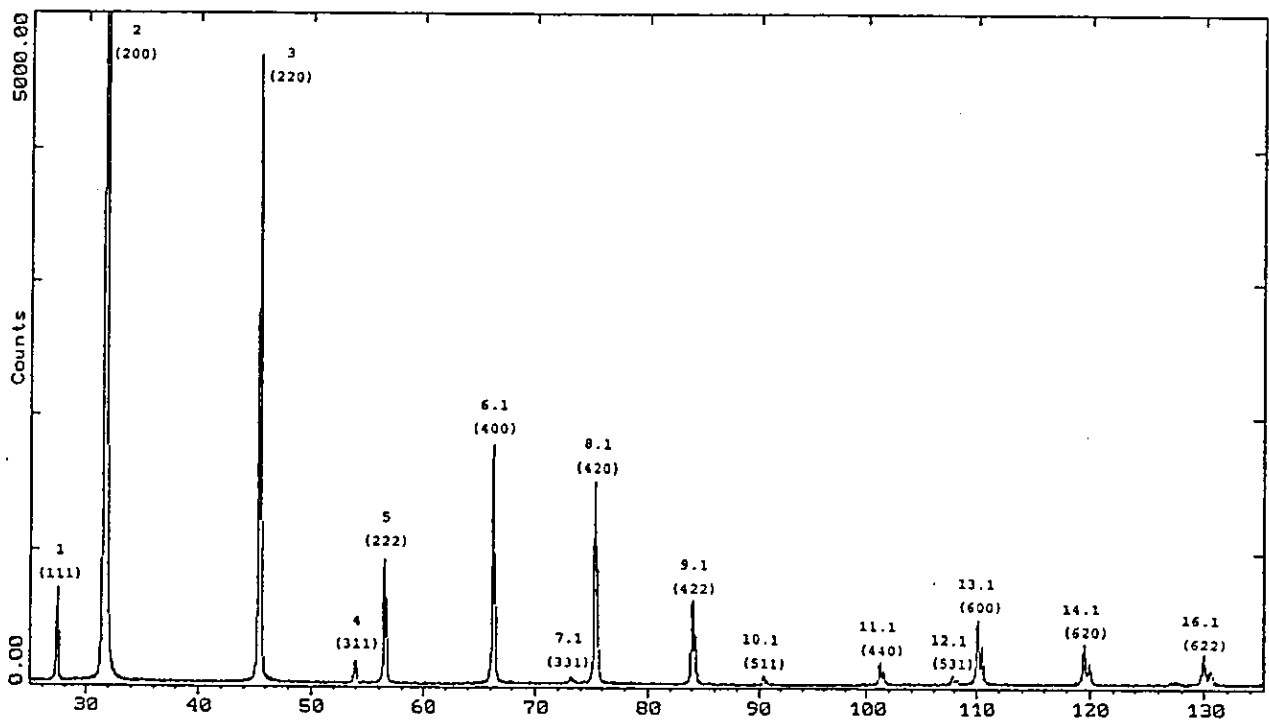
6.7 Intensidad del haz difractado (sensibilidad de los métodos de polvos).

Para comparar la sensibilidad del método del difractómetro con la del método de Debye-Scherrer (cámara), se confrontó la relación pico/ruido que existe en un difractograma que se obtuvo del cloruro del sodio puro con la relación pico/ruido obtenida en una gráfica arrojada por un microdensitómetro óptico⁽³⁾, construido en el propio laboratorio. En la figura 6.3 se muestra el difractograma que se obtuvo experimentalmente y la gráfica densitométrica (que se presentó en un poster⁽⁴⁾).

El pico de difracción de mayor intensidad (con un valor de 100) en el patrón de difracción del NaCl posee un índice de reflexión (200), sin embargo, en la fig. 6.3a, se puede apreciar que dicho pico no tiene la intensidad máxima, por lo que se concluye que la película se sobresaturó (nótese que el velamiento de fondo es mayor a bajos y a altos ángulos); por lo que la comparación se realizará solamente en el intervalo angular que va del pico 8.1 (420) al 14.1 (620).



(a)



(b)

Fig. 6.3. La figura 6.3a corresponde a la gráfica densitométrica, y la 6.3b al difractograma.

Al medir la relación pico/ruido para ambos patrones de difracción (fig. 6.3a y 6.3b), se obtuvieron los valores que se muestran en las tablas A y B.

Tabla A
Relación pico/ruido para el difractómetro

pico (HKL)	$2\theta \pm \Delta 2\theta$	pico/ruido \pm pico/ruido
8.1 (420)	75.291 \pm 0.097	127 ⁺ 128 - 42.6
9.1 (422)	84.003 \pm 0.095	54 ⁺ 55 - 18.3
11.1 (440)	101.178 \pm 0.093	14 ⁺ 16 - 4.7
13.1 (600)	110.084 \pm 0.089	40 ⁺ 42 - 13.3
14.1 (620)	119.514 \pm 0.088	26 ⁺ 27 - 8.6

Tabla B
Relación pico/ruido para la cámara tipo Debije-Scherrer

pico (HKL)	$2\theta \pm \Delta 2\theta$	pico/ruido \pm pico/ruido
8.1 (420)	75.291 \pm 0.097	23.8 ⁺ 2.7 - 2.3
9.1 (422)	84.003 \pm 0.095	21 ⁺ 2.4 - 2.0
11.1 (440)	101.178 \pm 0.093	8.2 ⁺ 1.0 - 0.8
13.1 (600)	110.084 \pm 0.089	15.2 ⁺ 1.8 - 1.5
14.1 (620)	119.514 \pm 0.088	14.1 ⁺ 1.3 - 1.1

Posteriormente, se calculó la diferencia entre la relación pico/ruido del difractómetro y la relación pico/ruido para la cámara tipo Debije-Scherrer; la tabla C muestra el resultado.

Tabla C

Diferencia entre la relación pico/ruido del difractómetro y la relación pico/ruido de la cámara.

pico (HKL)	$2\theta \pm \Delta 2\theta$	pico/ruido (difractómetro)	pico/ruido (cámara)
8.1 (420)	75.291 ± 0.097	103.2	+ 130.7 - 44.9
9.1 (422)	84.003 ± 0.095	33	+ 57.4 - 20.3
11.1 (440)	101.178 ± 0.093	5.8	+ 17 - 5.5
13.1 (600)	110.084 ± 0.089	24.8	+ 43.8 - 14.8
14.1 (620)	119.514 ± 0.088	15	+ 28.3 - 9.7

Estas diferencias se graficaron contra 2θ , ver la figura 6.4.

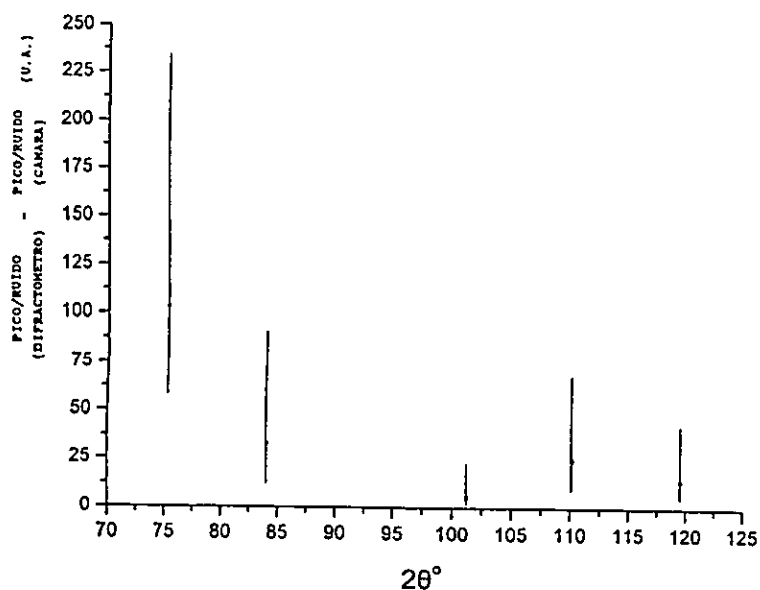


Fig. 6.4. Diferencias de las relaciones pico/ruido entre el difractómetro y la cámara tipo Debije-Scherrer, en el intervalo angular en el cual el fondo es aproximadamente constante.

De lo tratado en esta sección, se puede concluir a partir de este experimento, que el método del difractómetro tiene mayor sensibilidad que el método de la cámara, con la reserva de que se trabajó solamente en el intervalo angular que va de 75° a 120° en 2θ .

Debido a que la conclusión anterior está muy limitada, se propone realizar un experimento todavía más cuidadoso, en todo el intervalo angular y en condiciones de operación completamente equivalentes.

6.8 Resolución del perfil de difracción.

Con el fin de comparar los niveles de resolución angular de las dos metodologías (por cámara y por difractómetro), se encontraron las posiciones angulares mínimas de las reflexiones del cloruro de sodio, en las cuales se resuelve el doblete $\text{Cu}_{\kappa\alpha}$ en sus componentes $\text{Cu}_{\kappa\alpha_1}$ y $\text{Cu}_{\kappa\alpha_2}$.

La figura 6.5a muestra una equisgrafía de cloruro de sodio en polvo, utilizando el método de Debye-Scherrer. La figura 6.5b muestra parte del patrón de difracción de esta equisgrafía tal y como es obtenido en un microdensitómetro óptico; en esta figura se observa que se empieza a resolver el doblete $\text{Cu}_{\kappa\alpha}$ a un ángulo de 66° en 2θ (ver el tercer pico de derecha a izquierda, en el cual se observa una joroba). En la figura 6.5c se ve un difractograma del cloruro de sodio, restringido al mismo intervalo angular que se eligió para la equisgrafía, en él se puede observar el ángulo ($2\theta = 66^\circ$) al cual se empieza a resolver el doblete $\text{Cu}_{\kappa\alpha}$. De lo anterior, se concluye que el nivel de resolución angular del método de cámaras es comparable con el del método difractométrico.

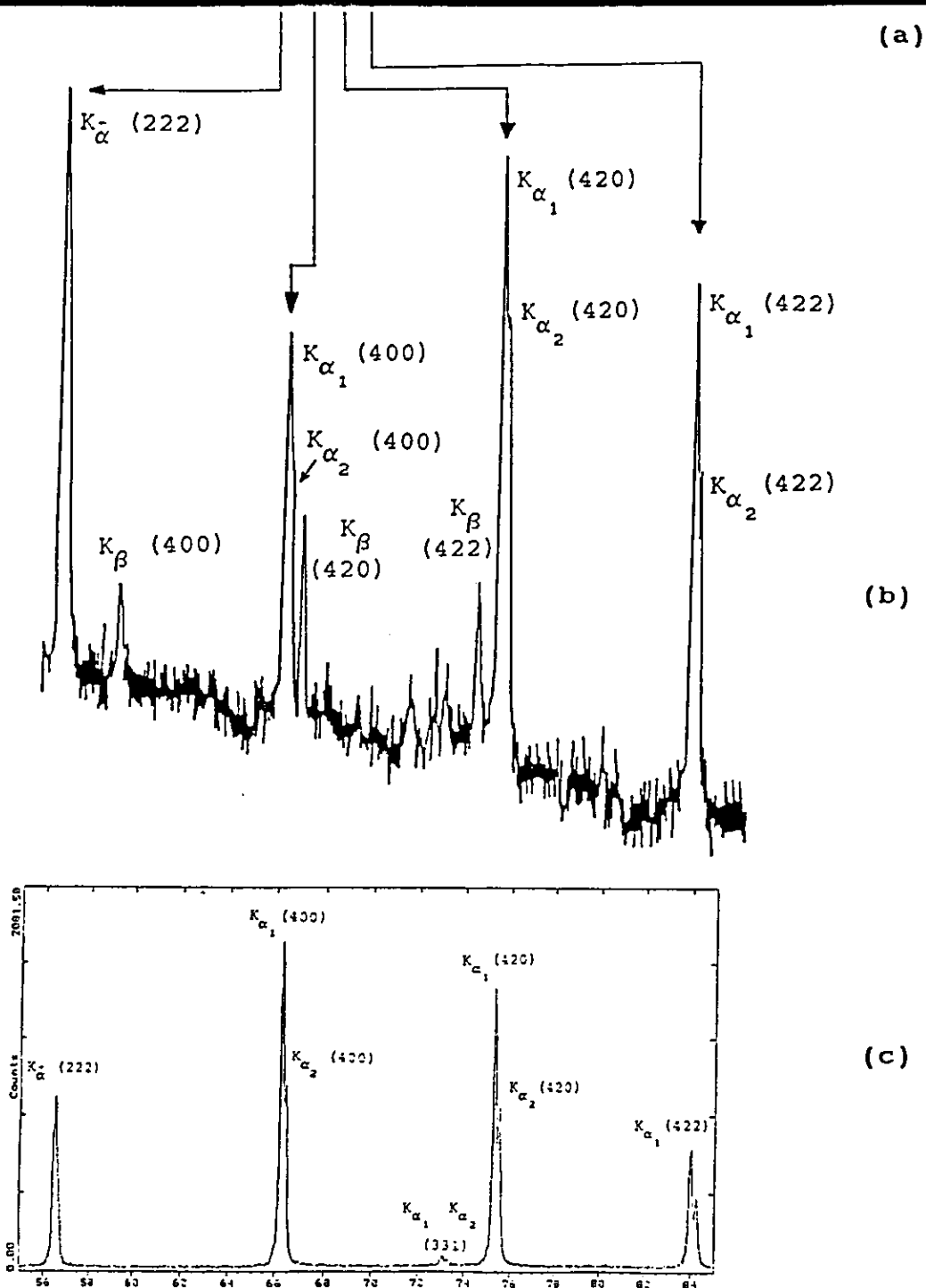


Fig. 6.5. Comparación de los niveles de resolución angular:
 a) fotografía de una equisgrafía tipo Debye-Scherrer del NaCl, b) gráfica densitométrica de una región de la equisgrafía anterior, c) difractograma del NaCl.

6.9 Tiempo de exposición de la muestra al haz de rayos X.

El tiempo de exposición para una cámara chica tipo Debye-Scherrer para trabajos de rutina o de enseñanza es aproximadamente de 1/4 a 1/2 hora. Para trabajos generales, por ejemplo, identificación de fases cristalinas, el tiempo de exposición para una cámara grande es de 1/4, 1 ó 2 hrs dependiendo de las características de la muestra, y para trabajos de precisión los tiempos son de 6, 10, hrs, etc.

Al utilizar el difractómetro los tiempos de exposición, según las características propias de la muestra y el objetivo que se persiga, pueden ser desde algunos segundos (cuando se quiere registrar un sólo pico), o bien, 1/4, 1, 6 hrs o más (cuando se desea que la relación pico fondo sea grande).

El tiempo de exposición es frecuentemente importante, por ejemplo, cuando es necesario seguir las transformaciones de fase de muestras, ya sea en el tiempo o bajo tratamiento térmico; en estos casos el difractómetro tiene ventajas obvias sobre la cámara, ya que se puede con él explorar rápidamente el intervalo particular de 2θ en donde se espera que ocurran los cambios en el patrón de difracción.

6.10 Determinación del parámetro de red, utilizando las metodologías de Debye-Scherrer y del difractómetro. Un ejemplo: NaCl.

6.10.1 Introducción.

Con el fin de cumplir con los objetivos propuestos en la introducción de este capítulo, que permitan en un momento dado decidir cual de las dos metodologías emplear (de Debye-Scherrer o la del difractómetro), finalmente, se calculó el parámetro de red utilizando dos técnicas diferentes para cada uno de los métodos mencionados.

6.10.2 Determinación del valor absoluto del parámetro de red del NaCl, mediante el método de Debye-Scherrer.

El equipo utilizado para este análisis, fué el generador de rayos X marca Philips, modelo PW1729, perteneciente al Laboratorio de Cristalografía y Rayos X del Instituto de

Física de la U.N.A.M. Se empleó una cámara tipo Debije-Scherrer de diámetro nominal de 114.6 mm, y una muestra de cloruro de sodio, la cual se preparó mediante la técnica del capilar, discutido en la sección 4.5.3; el tiempo de exposición fué de 80 hrs (para poder detectar reflexiones débiles que se encuentran en la región de retroreflexión) empleando radiación de cobre y filtro de níquel. Las condiciones de operación fueron: 30kV y 20mA.

La película fué revelada y medida. Para el análisis de los datos obtenidos se emplearon los programas ALAEP⁽⁵⁾ e INXP⁽⁶⁾ los cuales fueron creados en este laboratorio por el Dr. Adolfo E. Cordero Borboa y los físicos Alberto Clavel Hernández y Beatriz Marcela Millán Malo. En esta sección, tanto la nomenclatura como el procesamiento de los datos siguen el modelo esbozado en esos trabajos. El primer programa calcula, para cada pareja de arcos, una longitud de arco (la definición de longitud de arco se trata en la sección 4.7.1) corregida de los siguientes errores: a) error de radio de la película, b) divergencia axial del haz, c) tamaño de la muestra y d) excentricidad de la muestra en la cámara. Una vez corregidas las longitudes de arco, el segundo programa indexa el patrón de difracción y calcula los parámetros de red, extrapolando a $2\theta = 180^\circ$.

Para la aplicación del programa ALAEP se crea un archivo de parámetros de entrada, llamado en este caso particular ALAEPNACL.PAR;1, el cual se muestra a continuación:

Excentricidad

Cen

R+A/4

G

0.025

573

1.5, 0.03

1, 0.012

8.4, 0.5

49.8, 0.5

donde:

- Excentricidad** es un parámetro de entrada del programa que obliga a dicho programa calcular los valores de las longitudes de arco $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$, corrigiéndolos de los siguientes errores: error de radio de la cámara, de divergencia axial del haz, error debido al tamaño de la muestra, y el error debido a la excentricidad de la muestra en la cámara.
- Cen** es el parámetro de entrada que le indica al programa que calcule los valores de las longitudes de arco ($S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$) tomando en cuenta que se midieron los centros de cada una de las líneas que constituyen las parejas de arcos del patrón de difracción.
- R+A/4** es el parámetro de entrada que le indica al programa que calcule la incertidumbre ΔS_{HKL}^{exp} , correspondiente a la longitud de arco S_{HKL}^{exp} , sumando la resolución (R) (en mm) del vernier, más un cuarto de la anchura (en mm) de una de las líneas de la pareja de arcos involucrada.
- G** este parámetro de entrada lleva a realizar los cálculos tomando en consideración que se utilizó una cámara grande de Debye-Scherrer.
- 0.025** es la resolución (R) del instrumento de medición.
- 573** es el número de registro de la equisgrafía.

- 1.5, 0.03 es el valor (en mm), y su incertidumbre, de la abertura de entrada del colimador, que usará el programa para calcular el error en 2θ y su incertidumbre, debido tanto a la divergencia axial del haz como al tamaño de la muestra.
- 1, 0.012 es el valor de la abertura de salida del colimador y su incertidumbre (en mm), con dicho valor el programa calcula el error en 2θ y su incertidumbre debido tanto a la divergencia axial del haz como al tamaño de la muestra.
- 8.4, 0.5 es la distancia y su incertidumbre (en mm) entre la muestra y la abertura de salida del colimador, el programa toma en consideración dicha distancia para calcular el error en 2θ y su incertidumbre debido tanto a la divergencia axial del haz como al tamaño de la muestra.
- 49.8, 0.5 es el valor y su incertidumbre (en mm) de la distancia entre la muestra y la abertura de entrada del colimador, el programa toma en cuenta dichos valores para calcular el error en 2θ y su incertidumbre debido tanto a la divergencia axial del haz como al tamaño de la muestra.
- 132, 2 es la distancia y su incertidumbre (en mm) entre la muestra y el ánodo; con este valor se calcula el error en 2θ , y su incertidumbre, debido a la divergencia axial del haz y al tamaño de la muestra.
- 0.127206 es el factor de excentricidad, y su

0.01146

incertidumbre (en mm), utilizado en el programa para calcular el desplazamiento algebraico de los valores experimentales de las longitudes de arco, para corregirlos de la posible excentricidad de la muestra en la cámara de Debiije-Scherrer.

También es necesario crear un segundo archivo, correspondiente a los datos de entrada, llamado en este caso ALAEPNACL.DAT;1, el cual no se muestra aquí, ya que éstos datos se encuentran en las primeras cinco columnas de la tabla I del archivo de datos de salida, el cual se llama ALAEPNACL.SAL;2, enlistado a continuación:

Archivo de salida de ALAEP del NaCl.

ALAEPNACL.SAL;2

CALIBRACION DE LONGITUDES DE ARCO PARA EQUISGRAFIAS DE POLVOS
ALAEP

Nombre del Archivo de parametros de entrada: ALAEPNACL.PAR
Nombre del Archivo de datos de entrada: ALAEPNACL.DAT
Nombre de este Archivo: ALAEPNACL.SAL

TABLA I Medidas de la Fase de interes.

! Nua de!	! Nua de!	! Centro !	! Centro !	! Ancho de!	! Separacion !	! Centro Haz !	! Centro Haz !
! pareja!	! medida!	! Derecho !	! Izquierdo!	! un arco !	! No funcional!	! Transaision!	! Retroreflex!
! en pe!	! d/cada!	! Cd +- R/2!	! Ci +- R/2!	! A +- R !	! Snf +- R !	! Ct +- R/2 !	! Cr +- R/2!
! !	! pareja!	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !
! 1 !	! 1 !	! 119.700 !	! 64.900 !	! .400 !	! 54.800 !	! 92.300 !	! !
! 1 !	! 2 !	! 119.725 !	! 64.875 !	! .400 !	! 54.850 !	! 92.300 !	! !
! 1 !	! 3 !	! 119.700 !	! 64.900 !	! .400 !	! 54.800 !	! 92.300 !	! !
! 1 !	! 4 !	! 119.700 !	! 64.900 !	! .400 !	! 54.800 !	! 92.300 !	! !
! 1 !	! 5 !	! 119.700 !	! 64.875 !	! .400 !	! 54.825 !	! 92.287 !	! !
! 1 !	! 6 !	! 119.700 !	! 64.875 !	! .400 !	! 54.825 !	! 92.287 !	! !
! 2 !	! 1 !	! 124.100 !	! 60.575 !	! .600 !	! 63.525 !	! 92.338 !	! !
! 2 !	! 2 !	! 124.075 !	! 60.575 !	! .600 !	! 63.500 !	! 92.325 !	! !
! 2 !	! 3 !	! 124.100 !	! 60.600 !	! .600 !	! 63.500 !	! 92.350 !	! !
! 2 !	! 4 !	! 124.075 !	! 60.575 !	! .600 !	! 63.500 !	! 92.325 !	! !
! 2 !	! 5 !	! 124.075 !	! 60.575 !	! .600 !	! 63.500 !	! 92.325 !	! !
! 2 !	! 6 !	! 124.100 !	! 60.575 !	! .600 !	! 63.525 !	! 92.338 !	! !
! 3 !	! 1 !	! 137.850 !	! 46.800 !	! .550 !	! 91.050 !	! 92.325 !	! !
! 3 !	! 2 !	! 137.825 !	! 46.800 !	! .550 !	! 91.025 !	! 92.313 !	! !
! 3 !	! 3 !	! 137.825 !	! 46.775 !	! .550 !	! 91.050 !	! 92.300 !	! !
! 3 !	! 4 !	! 137.825 !	! 46.800 !	! .550 !	! 91.025 !	! 92.313 !	! !
! 3 !	! 5 !	! 137.825 !	! 46.800 !	! .550 !	! 91.025 !	! 92.313 !	! !
! 3 !	! 6 !	! 137.825 !	! 46.800 !	! .550 !	! 91.025 !	! 92.313 !	! !

Continuación de la Tabla I del archivo ALAEPNACL.SAL;2

4	1	146.200	38.375	.350	107.825	92.267
4	2	146.225	38.350	.350	107.875	92.288
4	3	146.200	38.325	.350	107.875	92.262
4	4	146.225	38.350	.350	107.875	92.288
4	5	146.200	38.350	.350	107.850	92.275
4	6	146.200	38.350	.350	107.850	92.275
5	1	148.875	35.700	.400	113.175	92.287
5	2	148.875	35.700	.400	113.175	92.287
5	3	148.850	35.675	.400	113.175	92.263
5	4	148.900	35.675	.400	113.225	92.287
5	5	148.875	35.700	.400	113.175	92.287
5	6	148.875	35.700	.400	113.175	92.287
6	1	158.700	26.000	.300	132.700	92.350
6	2	158.700	26.000	.300	132.700	92.350
6	3	158.750	25.775	.300	132.975	92.262
6	4	158.725	25.775	.300	132.950	92.250
6	5	158.700	25.775	.300	132.925	92.237
6	6	158.700	25.775	.300	132.925	92.237
7	1	167.625	16.950	.250	150.675	92.287
7	2	167.650	16.950	.250	150.700	92.300
7	3	167.675	16.975	.250	150.700	92.325
7	4	167.650	16.925	.250	150.725	92.287
7	5	167.650	16.950	.250	150.700	92.300
7	6	167.650	16.950	.250	150.700	92.300
9	1	176.325	8.200	.150	168.125	92.262
9	2	176.350	8.175	.150	168.175	92.263
9	3	176.325	8.200	.150	168.125	92.262
9	4	176.350	8.200	.150	168.150	92.275
9	5	176.350	8.200	.150	168.150	92.275
9	6	176.325	8.200	.150	168.125	92.262
11	1	193.575	351.125	.175	157.550	272.350
11	2	193.550	351.125	.175	157.575	272.337
11	3	193.575	351.150	.175	157.575	272.362
11	4	193.575	351.125	.175	157.550	272.350
11	5	193.575	351.125	.175	157.550	272.350
11	6	193.575	351.125	.175	157.550	272.350
13	1	200.200	344.475	.300	144.275	272.337
13	2	200.200	344.475	.300	144.275	272.337
13	3	200.200	344.500	.300	144.300	272.350
13	4	200.200	344.500	.300	144.300	272.350
13	5	200.200	344.500	.300	144.300	272.350
13	6	200.200	344.475	.300	144.275	272.337
14	1	202.425	342.250	.175	139.825	272.337
14	2	202.400	342.250	.175	139.850	272.325
14	3	202.425	342.250	.175	139.825	272.337
14	4	202.400	342.250	.175	139.850	272.325
14	5	202.400	342.250	.175	139.850	272.325
14	6	202.400	342.250	.175	139.850	272.325
16	1	211.875	332.825	.225	120.950	272.350
16	2	211.875	332.825	.225	120.950	272.350
16	3	211.900	332.825	.225	120.925	272.363
16	4	211.875	332.825	.225	120.950	272.350
16	5	211.900	332.825	.225	120.925	272.363
16	6	211.875	332.825	.225	120.950	272.350

Continuación de la Tabla I del archivo ALAEPNACL.SAL;2

18	1	222.275	322.400	.250	100.125	272.337
18	2	222.300	322.400	.250	100.100	272.350
18	3	222.275	322.400	.250	100.125	272.337
18	4	222.275	322.425	.250	100.150	272.350
18	5	222.300	322.425	.250	100.125	272.362
18	6	222.300	322.400	.250	100.100	272.350
19	1	222.900	321.800	.135	98.900	272.350
19	2	222.875	321.800	.135	98.925	272.337
19	3	222.900	321.850	.135	98.950	272.375
19	4	222.900	321.825	.135	98.925	272.363
19	5	222.900	321.800	.135	98.900	272.350
19	6	222.900	321.800	.135	98.900	272.350
20	1	234.575	310.100	.300	75.525	272.337
20	2	234.525	310.075	.300	75.550	272.300
20	3	234.600	310.075	.300	75.475	272.338
20	4	234.600	310.050	.300	75.450	272.325
20	5	234.600	310.075	.300	75.475	272.338
20	6	234.600	310.075	.300	75.475	272.338
21	1	235.500	309.275	.200	73.775	272.388
21	2	235.500	309.300	.200	73.800	272.400
21	3	235.475	309.275	.200	73.800	272.375
21	4	235.475	309.275	.200	73.800	272.375
21	5	235.500	309.250	.200	73.750	272.375
21	6	235.475	309.275	.200	73.800	272.375
22	1	246.800	297.825	.350	51.025	272.313
22	2	246.825	297.825	.350	51.000	272.325
22	3	246.825	297.825	.350	51.000	272.325
22	4	246.825	297.825	.350	51.000	272.325
22	5	246.825	297.825	.350	51.000	272.325
22	6	246.825	297.825	.350	51.000	272.325
24	1	253.325	289.875	.350	36.550	271.600
24	2	253.300	289.900	.350	36.600	271.600
24	3	253.325	289.850	.350	36.525	271.587
24	4	253.300	289.875	.350	36.575	271.587
24	5	253.300	289.900	.350	36.600	271.600
24	6	253.300	289.900	.350	36.600	271.600

Tabla II, del archivo ALAEPNACL.SAL;2

TABLA II Medidas Proaediadas.

!Nua de!	Centro Der.	Centro Izq.	Ancho de!	Separacion No	Centro Haz	Centro Haz!
!pareja!	promedio	proaedio	!un arco	!func. proaedio	!Transmision!	!Retroreflx!
!en pe!	Cd +- R/2	Ci +- R/2	A +- R	Snf +- (R+&i)	Ct +- R/2	Cr +- R/2!
!	! (mm)	! (mm)	! (mm)	! (mm)	! (mm)	! (mm)
! 1 !	119.704	64.8975	.400	54.8167	.1250!	92.2958 !
! 2 !	124.087	60.5792	.600	63.5083	.1750!	92.3333 !
! 3 !	137.829	46.7958	.550	91.0333	.1625!	92.3125 !
! 4 !	146.208	38.3500	.350	107.8580	.1125!	92.2792 !
! 5 !	148.875	35.6917	.400	113.1830	.1250!	92.2833 !
! 6 !	158.713	25.8500	.300	132.8630	.1000!	92.2813 !
! 7 !	167.650	16.9500	.250	150.7000	.0875!	92.3000 !
! 9 !	176.338	8.1958	.150	168.1420	.0625!	92.2667 !
! 11 !	193.571	351.1290	.175	157.5580	.0688!	! 272.3500 !
! 13 !	200.200	344.4880	.300	144.2880	.1000!	! 272.3440 !
! 14 !	202.408	342.2500	.175	139.8420	.0688!	! 272.3290 !
! 16 !	211.883	332.8250	.225	120.9420	.0812!	! 272.3540 !
! 18 !	222.288	322.4080	.250	100.1210	.0875!	! 272.3480 !
! 19 !	222.896	321.8130	.135	98.9167	.0588!	! 272.3540 !
! 20 !	234.583	310.0750	.300	75.4917	.1000!	! 272.3290 !
! 21 !	235.488	309.2750	.200	73.7875	.0750!	! 272.3810 !
! 22 !	246.821	297.8250	.350	51.0042	.1125!	! 272.3250 !
! 24 !	253.308	289.8830	.350	36.5750	.1125!	! 271.5960 !

Semilongitud real de la pelicula (idealmente: 180 mm):
 $L \pm \Delta L = (Cr \pm \Delta Cr) - (Ct \pm \Delta Ct)$ donde: $\Delta Cr = \text{Sigaa de Cr proa.}$
 y $\Delta Ct = R/2 + (\text{Sigaa de Ct proa.})$
 $= (272.271 \pm .237762) - (92.294 \pm .337913E-01)$
 $= 179.977 \pm .271554$

Factor de correccion de radio:
 $Fr = 180 / (L \pm \Delta L) = 1.00013 \pm .151134E-02 / .150675E-02$
 Calculado con los valores (en mm) de los siguientes parametros:

- Abertura de el Orificio 1 ($2X1 \pm \Delta 2X1$): 1.5 \pm .03
- Abertura de el Orificio 2 ($2X2 \pm \Delta 2X2$): 1 \pm .012
- Distancia de la muestra al Orificio 1 ($Y1 \pm \Delta Y1$): 8.4 \pm .5
- Distancia de la muestra al Orificio 2 ($Y2 \pm \Delta Y2$): 49.8 \pm .5
- Distancia de la muestra al Anodo ($S \pm \Delta S$): 132 \pm 2

Tabla III, del archivo ALAEPNACL.SAL;2

Tabla III Correcciones por variaciones en el Radio efectivo de la casara.

Num de pareja en pel	Separacion No		Separacion No		Separacion Funcional	
	Funcional Snf +- (mm)	proedio &Snf	Funcional Snfr +- (mm)	corregida &Snfr	corregida Sr +- (mm)	
1	54.8167	.1250	54.8237	.2081	54.8237	.2081
				.2074		.2074
2	63.5083	.1750	63.5165	.2713	63.5165	.2713
				.2704		.2704
3	91.0333	.1625	91.0450	.3004	91.0450	.3004
				.2994		.2994
4	107.8580	.1125	107.8720	.2757	107.8720	.2757
				.2749		.2749
5	113.1830	.1250	113.1980	.2963	113.1980	.2963
				.2954		.2954
6	132.8630	.1000	132.8800	.3010	132.8800	.3010
				.3001		.3001
7	150.7000	.0875	150.7190	.3154	150.7190	.3154
				.3144		.3144
9	168.1420	.0625	168.1630	.3167	168.1630	.3167
				.3158		.3158
11	157.5580	.0688	157.5790	.3070	202.4210	.3070
				.3061		.3061
13	144.2880	.1000	144.3060	.3182	215.6940	.3182
				.3173		.3173
14	139.8420	.0668	139.8600	.2802	220.1400	.2802
				.2794		.2794
16	120.9420	.0812	120.9570	.2642	239.0430	.2642
				.2634		.2634
18	100.1210	.0875	100.1340	.2390	259.8660	.2390
				.2382		.2382
19	98.9167	.0588	98.9294	.2083	261.0710	.2083
				.2077		.2077
20	75.4917	.1000	75.5014	.2143	284.4990	.2143
				.2136		.2136
21	73.7875	.0750	73.7970	.1866	286.2030	.1866
				.1861		.1861
22	51.0042	.1125	51.0107	.1899	308.9890	.1899
				.1892		.1892
24	36.5750	.1125	36.5797	.1680	323.4200	.1680
				.1675		.1675

La ecuacion que expresa el factor de correccion, <2Epsilon>, por error de Divergencia Axial del haz y tamaño de muestra, al angulo medido 2*Phi, es:

$$\langle 2E \rangle = (.00106904 \pm .00029567 / .00022677) \cot(2\Phi) + (.00585632 \pm .00178744 / .00135758) \cot(\Phi)$$

Tabla IV del archivo ALAEPNACL.SAL;2

Tabla IV Correcciones por Divergencia Axial y Tamano de Muestra.

! Num de !	2 Theta exp. !	<2Epsilon> !	Delta Sexp !	Sr corregida por !
! pareja !	sin corregir !	calculado !	correspondiente !	Div ax tam mues !
! en pel !	2Th +- &2Th !	! !	a <2Epsilon> !	Srtda +- &Srtda !
! !	(grados) !	(grados) !	(mm) !	(mm) !
! 1 !	27.4119 .1040 !	0.026072 .007895 !	0.052138 .015891 !	54.8759 .2239 !
! !	.1037 !	.006004 !	.012067 !	.2195 !
! 2 !	31.7582 .1356 !	0.022313 .006758 !	0.044619 .013602 !	63.5611 .2249 !
! !	.1352 !	.005139 !	.010328 !	.2808 !
! 3 !	45.5225 .1502 !	0.015007 .004549 !	0.030010 .009155 !	91.0750 .3095 !
! !	.1497 !	.003458 !	.006951 !	.3064 !
! 4 !	53.9361 .1378 !	0.012287 .003727 !	0.024572 .007501 !	107.8970 .2832 !
! !	.1374 !	.002833 !	.005694 !	.2806 !
! 5 !	56.5989 .1481 !	0.011581 .003513 !	0.023159 .007071 !	113.2210 .3033 !
! !	.1477 !	.002671 !	.005368 !	.3007 !
! 6 !	66.4398 .1505 !	0.009408 .002857 !	0.018814 .005751 !	132.8980 .3067 !
! !	.1500 !	.002172 !	.004365 !	.3044 !
! 7 !	75.3597 .1577 !	0.007862 .002391 !	0.015721 .004812 !	150.7350 .3202 !
! !	.1572 !	.001817 !	.003652 !	.3181 !
! 9 !	84.0816 .1584 !	0.006606 .002013 !	0.013209 .004051 !	168.1760 .3208 !
! !	.1579 !	.001529 !	.003073 !	.3198 !
! 11 !	101.2110 .1535 !	0.004598 .001513 !	0.009194 .003044 !	202.4310 .3100 !
! !	.1530 !	.001173 !	.002356 !	.3084 !
! 13 !	107.8470 .1591 !	0.003923 .001375 !	0.007845 .002766 !	215.7020 .3210 !
! !	.1586 !	.001084 !	.002176 !	.3195 !
! 14 !	110.0700 .1401 !	0.003705 .001333 !	0.007409 .002680 !	220.1480 .2829 !
! !	.1397 !	.001057 !	.002121 !	.2815 !
! 16 !	119.5210 .1321 !	0.002809 .001170 !	0.005617 .002352 !	239.0480 .2665 !
! !	.1317 !	.000958 !	.001921 !	.2653 !
! 18 !	129.9330 .1195 !	0.001841 .001025 !	0.003681 .002058 !	259.8700 .2410 !
! !	.1191 !	.000880 !	.001762 !	.2400 !
! 19 !	130.5350 .1042 !	0.001784 .001017 !	0.003568 .002043 !	261.0740 .2104 !
! !	.1039 !	.000876 !	.001755 !	.2095 !
! 20 !	142.2450 .1071 !	0.000823 .000904 !	0.001246 .001812 !	284.5000 .2161 !
! !	.1069 !	.000843 !	.001686 !	.2153 !
! 21 !	143.1020 .0933 !	0.000531 .000898 !	0.001062 .001801 !	286.2040 .1884 !
! !	.0930 !	.000844 !	.001687 !	.1878 !
! 22 !	154.4950 .0949 !	-.000913 .000830 !	-.001826 .001759 !	308.9870 .1915 !
! !	.0946 !	.000923 !	.001840 !	.1910 !
! 24 !	161.7100 .0840 !	-.002289 .000974 !	-.004577 .001943 !	323.4160 .1699 !
! !	.0837 !	.001107 !	.002204 !	.1697 !

Factor de correccion de excentricidad:
 $F_e = -.127206 \pm .01146$

Tabla V del archivo ALAEPNACL.SAL;2

Tabla V Correcciones por Excentricidad de la muestra en la cámara.

Nus de!	Sr corregida por!	Angulo de Bragg!	Factor de	Sf corregida por!				
!pareja!	Div ax + tam mues!	calculado!	excentricidad!	excentricidad!				
!en pel!	Srtda +- &Srtda!	Th +- &Th!	E +- &E!	Se +- &Se!				
!	(mm)	(grados)	(mm)	(mm)				
! 1 !	54.8759	.2239	13.7190	.0560	! -.058615	.0051	! 54.8172	.2290
! 2 !	63.5611	.2849	15.8903	.0712	! -.066995	.0058	! 63.4941	.2907
! 3 !	91.0750	.3095	22.7688	.0774	! -.090788	.0080	! 90.9842	.3175
! 4 !	107.8970	.2832	26.9742	.0708	! -.102844	.0091	! 107.7940	.2923
! 5 !	113.2210	.3033	28.3053	.0758	! -.106211	.0094	! 113.1150	.3127
! 6 !	132.8980	.3067	33.2246	.0767	! -.116611	.0104	! 132.7820	.3171
! 7 !	150.7350	.3202	37.6838	.0801	! -.123080	.0110	! 150.6120	.3312
! 9 !	168.1760	.3208	42.0441	.0802	! -.126529	.0114	! 168.0500	.3321
! 11 !	202.4310	.3100	50.6077	.0775	! -.124777	.0113	! 202.3060	.3213
! 13 !	215.7020	.3210	53.9254	.0803	! -.121082	.0110	! 215.5810	.3320
! 14 !	220.1480	.2829	55.0369	.0707	! -.119478	.0109	! 220.0280	.2939
! 16 !	239.0480	.2665	59.7621	.0666	! -.110688	.0101	! 238.9380	.2766
! 18 !	259.8700	.2410	64.9675	.0603	! -.097538	.0089	! 259.7720	.2500
! 19 !	261.0740	.2104	65.2685	.0526	! -.096675	.0088	! 260.9780	.2192
! 20 !	284.5000	.2161	71.1250	.0540	! -.077878	.0072	! 284.4220	.2233
! 21 !	286.2040	.1884	71.5510	.0471	! -.076375	.0070	! 286.1250	.1955
! 22 !	308.9870	.1915	77.2469	.0479	! -.054776	.0051	! 308.9530	.1966
! 24 !	323.4160	.1699	80.8539	.0425	! -.039925	.0038	! 323.3760	.1737

En este archivo de datos de salida (ALAEPNACL.SAL;2), se muestran los valores que se introdujeron en el archivo de datos de entrada, así como los resultados del programa. A continuación se discuten las cinco tablas que lo constituyen:

TABLA I

Esta tabla, consta de ocho columnas; en la primera columna, se muestra el número asignado a las parejas de arcos en la equisgrafía; en la segunda columna, se lee el número asignado a la medición de la posición del centro de cada uno de los arcos que constituyen a una pareja de arcos; la tercera y cuarta columnas muestran las medidas de las posiciones de los centros de los arcos derecho (Cd) e izquierdo (Ci) para cada pareja de arcos de la equisgrafía;

la quinta columna expone la anchura (A) de uno de los arcos para cada pareja de arcos; en la sexta columna se lee la separación no funcional (Snf), es decir, la longitud de arco S_{HKL}^{exp} sin corregir, calculada como $|C_d - C_i|$; finalmente la séptima y octava columna muestran las posiciones de los centros del haz de transmisión (Ct) y de retroreflexión (Cr) calculados como $(C_d + C_i)/2$.

TABLA II

En esta tabulación, se da el promedio para cada uno de los conjuntos de seis valores que se muestran en cada una de las columnas de la tabla I; así también, la semilongitud real de la película, calculada usando el promedio de cada uno de los centros del haz tanto de transmisión como de retroreflexión; y finalmente se muestra el factor de corrección de radio.

TABLA III

Se muestran las separaciones no funcionales promedio $(Snf \pm \Delta Snf)$, calculadas mediante la fórmula $S_{HKL, nf}^{exp} = |C_d - C_i|$; también se dan las separaciones no funcionales corregidas por radio $(Snfr \pm \Delta Snfr)$, calculadas mediante la fórmula $S_{HKL, nf}^{exp, corr} = (F_r) S_{HKL, nf}^{exp}$, siendo $F_r = 2 \frac{Cr - Ct}{L_{pi}}$, en donde Cr y Ct, son los centros de retroreflexión y transmisión que se calcularon para las perforaciones de la película, y L_{pi} es la longitud ideal de la película (360 mm); finalmente, en la última columna se muestran las separaciones funcionales corregidas por radio $(Sr \pm \Delta Sr)$, calculadas mediante las siguientes fórmulas, para la zona de transmisión la separación funcional es la misma que la separación no funcional, esto es, $S_{HKL, f}^{exp} = |C_d - C_i| = S_{HKL, nf}^{exp}$, sin embargo, para la zona de retroreflexión la separación funcional está dada por: $S_{HKL, f}^{exp} = L_{pi} - |C_d - C_i|$.

La ecuación que se muestra al final de la tabla, expresa el factor de corrimiento $\langle 2\varepsilon \rangle$, debido al error de divergencia axial más tamaño de muestra, que se debe sumar al ángulo medido $2\theta_{HKL}^{exp}$, para obtener el ángulo correcto $2\theta_{HKL}^{corr}$, esto

$$\text{es: } 2\theta_{\text{HKL}}^{\text{cor}} = 2\theta_{\text{HKL}}^{\text{exp}} + \langle 2\varepsilon \rangle.$$

TABLA IV

En la primera columna de esta tabla, se muestra el número que se le asignó a cada una de las parejas de arcos; en la segunda columna, se muestran los ángulos de Bragg multiplicados por dos ($2\theta \pm \Delta 2\theta$), éstos últimos, se calculan a partir de las separaciones funcionales corregidas por radio; en la tercera columna están las magnitudes $\langle 2\varepsilon \rangle$ del factor de corrimiento, que se suman a los ángulos 2θ para corregirlos por los errores de divergencia axial y tamaño de muestra; en la cuarta columna se puso el equivalente a la tercera columna pero ahora para la longitud de arco, esto es, δS_{exp} cantidad que se le suma a las separaciones funcionales corregidas por radio; finalmente, en la quinta columna se muestran las separaciones funcionales corregidas por los errores de divergencia axial y tamaño de muestra, ($S_{\text{rtda}} \pm \Delta S_{\text{rtda}}$). Al margen de ésta tabla se encuentra el factor de corrección de excentricidad Fe.

TABLA V

En esta tabla, se muestran las separaciones funcionales corregidas por radio, divergencia axial y tamaño de muestra; el ángulo de Bragg (θ) calculado utilizando dichas separaciones corregidas; también, se muestra el factor de excentricidad (Fe) que se le suma algebraicamente a cada una de las separaciones funcionales para corregirlas por este error; y finalmente, las separaciones funcionales corregidas de todos los errores: radio, divergencia axial, tamaño de la muestra y excentricidad ($S_e \pm \Delta S_e$).

El siguiente paso, es introducir los valores que se presentan en la última columna de la tabla V del archivo de salida de ALAEP, al programa INXPARG, el cual indexa el patrón de difracción, calcula los parámetros de red del sistema cristalino, y nos da la red de Bravais. Para la aplicación de dicho programa se crea un archivo de parámetros de entrada, llamado en este caso INXPARG.PAR;1, el cual se muestra a

continuación:

Ind
G
Cu
573
K alfa-p, 6
K alfa-1, 10
K alfa-2, 2
K beta, 0
K alfa-1
cúbico
S
1
1, 1, 1
S
2
0
6

donde:

- Ind es el parámetro de entrada que le indica al programa que indexe el patrón de difracción de rayos X, y a partir de la indexación encontrada, calcular los parámetros de red.
- G este parámetro, lleva al programa a realizar los cálculos tomando en consideración que se utilizó una cámara grande tipo Debije-Scherrer.
- Cu significa que el programa debe realizar los cálculos, con un valor de la longitud de onda proveniente de un ánodo de cobre.
- 573 es el número de registro de la equisgrafía.

- K alfa-p, 6 indica que el programa debe realizar los cálculos, tomando en cuenta que se efectuaron seis mediciones de longitudes de arco, correspondientes a seis parejas de arcos, producidas por la radiación K alfa promedio.
- K alfa-1, 10 el programa realizará los cálculos tomando en cuenta que se hicieron diez mediciones de longitudes de arco, correspondientes a diez parejas de arcos, producidas por la radiación K alfa uno.
- K alfa-2, 2 es el parámetro que le indica al programa que realice los cálculos tomando en cuenta que se efectuaron dos mediciones de longitudes de arco, correspondientes a dos parejas de arcos, producidas por la radiación K alfa dos.
- K beta, 0 significa que no se realizaron mediciones de longitud de arco, correspondientes a parejas de arcos, producidas por la radiación K beta.
- K alfa-1 indica que el programa realizará los cálculos tomando el valor de la longitud de onda Cu Kalfa-1 para normalizar los valores medidos, correspondientes a las longitudes de onda Cu Kalfa-p y Cu Kalfa-2.
- cúbico este parámetro llevará al programa a realizar los cálculos tomando en consideración que el sistema cristalino a probar es cúbico. O bien se puede seleccionar para un sistema tetragonal o hexagonal.
- S parámetro que sirve para indicarle al programa que realice los cálculos tomando en cuenta que las líneas base están

determinadas. Se llaman líneas base, a las líneas cuyos ángulos de Bragg son los de menor valor, y a las cuales se les asignará los índices prueba tentativos.

- 1 significa que el programa operará tomando en cuenta que la primera línea en la equisgrafía se eligió como la primera línea base.
- 1, 1, 1 es el parámetro que lleva a realizar los cálculos tomando en cuenta que, 1, 1, 1 son los índices que se le asignaron a la primera línea base para empezar a probar los valores prueba de parámetros de red.
- S quiere decir, que el programa realizará los cálculos tomando en consideración que sí se desea que se indexen todas las líneas. Porque se podría poner N, indicándole al programa que indexe a partir de la primera línea base, es decir, no necesariamente la primera línea de la película.
- 2 es el parámetro que le indica al programa que realice los cálculos tomando en cuenta que 2 es el número máximo permitido de asignación de valores diferentes de $Q_{HKL}^{exp} \pm \Delta Q_{HKL}^{exp}$, donde $Q_{HKL}^{exp} = \left\{ \frac{1}{d_{HKL}^{exp}} \right\}^2$, para cada línea base.
- 0 debido a este parámetro, el programa realizará los cálculos tomando en cuenta que cero es el número de líneas toleradas sin identificar.
- 6 el programa realizará los cálculos tomando en cuenta que seis es el valor más alto de los índices por asignar.

A continuación, es necesario crear un segundo archivo, correspondiente a los datos de entrada, llamado en este caso particular INXPARNACL.DAT;1, el cual no se muestra aquí, ya que éstos datos se encuentran en la segunda columna de la tabla II del archivo de datos de salida, llamado INXPARNACL.SAL;1, enlistado a continuación:

Tabla I y II, del archivo de salida INXPARNACL.SAL;1

INDEXACION DE PATRONES DE DEBIJE-SCHERRER Y CALCULO DE PARAMETROS DE RED
INXPAN

Nombre del Archivo de Parametros de Entrada: INXPARNACL.PAR;1
Nombre del Archivo de Datos de Entrada: INXPARNACL.DAT;1
Nombre de este Archivo: INXPARNACL.SAL;1
Cond. Exp.: Cámara: G, Radiación: Cu, Equisgrafía DS: 573

TABLA I (Longitudes de Onda Utilizadas)

! Radiacion !	! Long. de Onda !	! Incertidumbre !	! Numero de !
! Cu !	! (Angstroms) !	! (Angstroms) !	! lineas medidas !
! K alfa-p !	! 1.54178 !	! .00006 !	! 6 !
! K alfa-1 !	! 1.54051 !	! .00006 !	! 10 !
! K alfa-2 !	! 1.54433 !	! .00006 !	! 2 !
! K beta !	! 1.39217 !	! .00006 !	! 0 !

Long. usada p/normlizar mediciones de las longs. de arco: K alfa-1

TABLA II

Proedios de las longitudes (Sexp) de arco (valores experia. introducidos),
Angulos (Theta) de Bragg (calculados a partir de Sexp)
y Distancias (dexp) Interplanares (calculadas a partir de Theta)

!Numero de!	! Longitud de Arco !	! Angulo de Bragg !	! Distancias Interplanares !
!pareja en!	! Sexp +- &Sexp !	! Theta +- &Theta !	! dexp +- &dexp !
!pelicula !	! (aa) !	! (grados) !	! (Angstroms) !
! Para K alfa p !			
! 1 !	! 54.8172 .2290 !	! 13.7043 .057250 !	! 3.2539 .013655 !
! 2 !	! 63.4941 .2907 !	! 15.8735 .072675 !	! 2.8185 .012841 !
! 3 !	! 90.9842 .3175 !	! 22.7460 .079375 !	! 1.9938 .006796 !
! 4 !	! 107.7940 .2923 !	! 26.9495 .073075 !	! 1.7010 .004453 !
! 5 !	! 113.1150 .3127 !	! 28.2787 .078175 !	! 1.6272 .004304 !
! 6 !	! 132.7820 .3171 !	! 33.1955 .079275 !	! 1.4080 .003134 !
! Para K alfa 1 !			
! 7 !	! 150.6120 .3312 !	! 37.6530 .082900 !	! 1.2609 .002503 !
! 9 !	! 168.0500 .3321 !	! 42.0125 .083025 !	! 1.1508 .001981 !
! 11 !	! 202.3060 .3213 !	! 50.5765 .080325 !	! 0.9971 .001263 !
! 13 !	! 215.5810 .3320 !	! 53.8952 .083000 !	! 0.9534 .001116 !
! 14 !	! 220.0280 .2938 !	! 55.0070 .073450 !	! 0.9402 .000952 !
! 15 !	! 238.9380 .2766 !	! 59.7345 .069150 !	! 0.8918 .000731 !
! 18 !	! 259.7720 .2500 !	! 64.9430 .062500 !	! 0.8503 .000532 !
! 19 !	! 260.9780 .2192 !	! 65.2445 .054900 !	! 0.8482 .000473 !
! 20 !	! 284.4220 .2233 !	! 71.1055 .055825 !	! 0.8141 .000366 !
! 21 !	! 286.1280 .1955 !	! 71.5320 .048875 !	! 0.8121 .000326 !

Para K alfa 2							
22	308.9330	.1966	77.2333	.049150	0.7917	.000246	
24	323.3760	.1737	80.8440	.043425	0.7821	.000187	

TABLA III
[Funciones calculadas a partir de Sen(theta)]

Numero de pareja	[Seno (theta)]^2 No Normalizados	[Seno (theta)]^2 Normalizados	Gexp +- &Dexp	Ordenados		
			Gexp=4sen(Theta)^2/Lambda^2			
1	.056127	.000461	.056034	.000469	0.094447	.000797719
2	.074810	.000669	.074687	.000679	0.125886	.001154990
3	.149496	.000989	.149250	.001011	0.251562	.001723860
4	.205381	.001031	.205042	.001062	0.345601	.001816690
5	.224450	.001140	.224080	.001173	0.377689	.002006200
6	.299754	.001269	.299260	.001313	0.504405	.002252880
7	.373172	.001399	.373172	.001457	0.628984	.002504770
9	.447953	.001441	.447953	.001511	0.755028	.002606510
11	.596715	.001375	.596715	.001468	1.005770	.002553220
13	.652769	.001379	.652769	.001481	1.100250	.002581360
14	.671125	.001204	.671125	.001309	1.131190	.002294060
16	.745976	.001050	.745976	.001166	1.257350	.002063750
18	.820631	.000836	.820631	.000964	1.383180	.001733060
19	.824651	.000727	.824651	.000855	1.389960	.001550080
20	.895136	.000596	.895136	.000736	1.508760	.001357790
21	.899654	.000512	.899654	.000652	1.516370	.001217250
22	.951167	.000369	.946467	.000515	1.595280	.000991583
24	.974680	.000237	.969864	.000387	1.634710	.000779748

PARAMETROS DE ENTRADA:

Sistema a probar: Cubico

Opcion utilizada:

1.- Asignar Indices en una Equisgrafias de polvos y (opcional) a partir de ellos calcular los Parametros de Red.

El intento de indexacion SI se hara asignando las lineas experimentales con las que se empezaran a probar como lineas base y asignandoles indices especiales.

Numero (en pelicula) de la pareja experimental que se introdujo como primera linea base: 1

Indices que se le asignaron a la primera linea base para empezar a probar el calculo de valores prueba de parametros de red: 1 1 1

La indexacion y/o el calculo de paraastros de red SI se hara con todas las lineas.

Numero maximo permitido (Lb) de asignaciones de valores diferentes de Gexp a cada una de las lineas base: 2

Numero (Nt) de lineas toleradas sin identificar: 0

Valor (imax) mas alto de los indices por asignar: 6

Tabla IV y V, del archivo de salida INXPARNACL.SAL;1

TABLA IV

Valores de Qcalc (calculados con indices optativos y parametros reciprocos base), diferencias Qexp-Qcalc e Indices Optativos

Numero pareja	Qcalc +- (Angstroms^-2)	&Qcalc	Qe-Qc +- (Angstroms^-2)	&Qe-Qc	Indices H K L
1	0.094447	.000798	0.000000	.001592	1 1 1
2	0.125929	.001064	-.000043	.002214	2 0 0
3	0.251957	.002127	-.000295	.003842	2 2 0
4	0.346304	.002925	-.000703	.004729	3 1 1
5	0.377786	.003191	-.000097	.005184	2 2 2
6	0.503715	.004255	0.000690	.006489	4 0 0
7	0.629643	.005318	-.000660	.007801	4 2 0
9	0.755572	.006382	-.000544	.008961	4 2 2
11	1.007430	.008509	-.001662	.011026	4 4 0
13	1.101880	.009307	-.001629	.011849	5 3 1
14	1.133360	.009573	-.002172	.011826	6 0 0
16	1.259290	.010636	-.001938	.012655	6 2 0
18	1.385220	.011700	-.002035	.013384	6 2 2
19	1.385220	.011700	0.004741	.013201	6 2 2
20	1.511140	.012764	-.002384	.014068	4 4 4
21	1.511140	.012764	0.005230	.013927	4 4 4
22	1.605590	.013561	-.010312	.014496	5 5 1
24	1.637070	.013827	-.002359	.014549	6 4 0

TABLA V

Valores de dcalc (calculados con indices optativos y parametros reciprocos base), diferencias dexp-dcalc e Indices Optativos

Numero pareja	dcalc +- (Angstroms)	&dcalc	de-dc +- (Angstroms)	&de-dc	Indices H K L
1	3.253920	.013655	0.000000	.027426	1 1 1
2	2.817930	.011826	0.000479	.024767	2 0 0
3	1.992610	.008362	0.001169	.015229	2 2 0
4	1.699300	.007131	0.001728	.011645	3 1 1
5	1.626960	.006928	0.000208	.011190	2 2 2
6	1.408590	.005913	-.000965	.009097	4 0 0
7	1.260240	.005289	0.000661	.007837	4 2 0
9	1.150430	.004828	0.000414	.006850	4 2 2
11	0.996306	.004181	0.000823	.005480	4 4 0
13	0.952651	.003998	0.000705	.005148	5 3 1
14	0.939326	.003942	0.000901	.004927	6 0 0
16	0.891123	.003740	0.000636	.004502	6 2 0
18	0.849652	.003566	0.000625	.004128	6 2 2
19	0.849652	.003566	-.001450	.004062	6 2 2
20	0.813490	.003414	0.000642	.003809	4 4 4
21	0.813490	.003414	-.001404	.003768	4 4 4
22	0.789192	.003312	0.002547	.003586	5 5 1
24	0.751567	.003280	0.000564	.003494	6 4 0

Tabla VI y VI', del archivo de salida INXPARNACL.SAL;1

TABLA VI
[Valores Utilizados en el Calculo de Parametros de Red]

Numero de pareja!	Indices H K L!	Func. Nelson-Riley! cos(Theta)^2:F/2 F=[1/sen(Theta)+1/Theta]	Funcion Delta! 10sen(Theta)^2:F! Normalizadas	Pesos 1/&sen (Th)^2!	Parametro de Red! (en sist.cubico) (ao +- &ao) Angstroms
1	1 1 1	3.96188 .018706	17.7748 .214413	2132.73	5.63596 .023950
2	2 0 0	3.35827 .017938	20.0821 .259968	1471.93	5.63692 .026034
3	2 2 0	2.16924 .010087	25.9220 .234079	989.06	5.63926 .019419
4	3 1 1	1.72001 .006867	28.2372 .183523	941.81	5.64169 .014884
5	2 2 2	1.60285 .006739	28.7572 .184675	852.71	5.63668 .015028
6	4 0 0	1.24279 .005151	29.7779 .143731	761.51	5.63210 .012618
7	4 2 0	0.98997 .004303	29.5543 .109417	686.40	5.63891 .011260
9	4 2 2	0.78885 .003535	28.2693 .071901	661.63	5.63799 .009755
11	4 4 0	0.48947 .002375	23.3658 .009331	691.11	5.64061 .007172
13	5 3 1	0.39946 .002133	20.8602 .008999	675.41	5.64013 .006627
14	6 0 0	0.37200 .001803	19.9729 .012373	764.13	5.64136 .005729
16	6 2 0	0.26888 .001380	16.0464 .026764	857.47	5.64030 .004633
18	6 2 2	0.17813 .000973	11.6940 .032554	1037.10	5.64010 .003536
19	6 2 2	0.17354 .000842	11.4488 .028570	1169.06	5.62634 .003139
20	4 4 4	0.09767 .000616	6.9940 .030367	1359.14	5.64041 .002539
21	4 4 4	0.09309 .000526	6.6995 .026299	1533.57	5.62623 .002259
22	5 5 1	0.04304 .000346	3.2671 .021701	1943.38	5.65414 .001758
24	6 4 0	0.02174 .000213	1.6911 .014708	2583.49	5.64002 .001346

TABLA VI'
[Valores Utilizados en el Calculo de Parametros de Red]

Numero de pareja!	Indices H K L!	Func. Nelson-Riley! cos(Theta)^2:F/2 F=[1/sen(Theta)+1/Theta]	Funcion Delta! 10sen(Theta)^2:F! No Normalizadas	Pesos 1/&sen (Th)^2!	Parametro de Red! (en sist.cubico) (ao +- &ao) Angstroms
1	1 1 1	3.96514 .018411	17.8041 .211964	2132.73	5.63596 .023950
2	2 0 0	3.36104 .017690	20.1153 .257227	1471.93	5.63692 .026034
3	2 2 0	2.17103 .009926	25.9648 .230389	989.06	5.63926 .019419
4	3 1 1	1.72143 .006739	28.2838 .179398	941.81	5.64169 .014884
5	2 2 2	1.60418 .006619	28.8046 .180471	852.71	5.63668 .015028
6	4 0 0	1.24381 .005058	29.8270 .139326	761.51	5.63210 .012618
7	4 2 0	0.98997 .004226	29.5543 .104799	686.40	5.63891 .011260
9	4 2 2	0.78885 .003473	28.2693 .067490	661.63	5.63799 .009755
11	4 4 0	0.48947 .002337	23.3658 .005692	691.11	5.64061 .007172
13	5 3 1	0.39946 .002102	20.8602 .012245	675.41	5.64013 .006627
14	6 0 0	0.37200 .001774	19.9729 .015480	764.13	5.64136 .005729
16	6 2 0	0.26888 .001359	16.0464 .029257	857.47	5.64030 .004633
18	6 2 2	0.17813 .000959	11.6940 .034369	1037.10	5.64010 .003536
19	6 2 2	0.17354 .000828	11.4488 .030348	1169.06	5.62634 .003139
20	4 4 4	0.09767 .000609	6.9940 .031451	1359.14	5.64041 .002539
21	4 4 4	0.09309 .000519	6.6995 .027338	1533.57	5.62623 .002259
22	5 5 1	0.04315 .000344	3.2834 .022315	1943.38	5.65414 .001758
24	6 4 0	0.02180 .000212	1.6995 .015043	2583.49	5.64002 .001346

Continuación de Tabla VI' y Tabla VII, de INXPARNACL.SAL;1

Hay una indexacion,
 Se quieren calcular los parametros de red para TODAS
 las combinaciones de indexaciones.

Se continuo con el calculo de parametros de red, para una combinacion.

TABLA VII

Parámetros de red y Red de Bravais encontrados con diferentes indices optativos

	Opcion 1	Opcion 2	Opcion 3	Opcion 4	Opcion 5	Opcion 6	Opcion 7
	1	1	1				
	2	0	0				
	2	2	0				
	3	1	1				
	2	2	2				
	4	0	0				
	4	2	0				
	4	2	2				
	4	4	0				
	5	3	1				
	6	0	0				
	6	2	0				
	6	2	2				
	6	2	2				
	4	4	4				
	4	4	4				
	5	5	1				
	6	4	0				

ao: 5.64033
 &ao: .002520
 Red de
 Bravais: F

Las tablas anteriores se discuten a continuación:

TABLA I

En esta tabla, se muestran los valores de las longitudes de onda de las componentes de la radiación CuKalfa utilizada, a saber: CuKalfa-p, CuKalfa-1, CuKalfa-2 y CuKbeta, y sus respectivas incertidumbres, en la última columna se escribe el número de líneas medidas con cada una de las componentes. Al pie de la tabla se da la longitud de onda usada para normalizar las longitudes de arco experimentales.

TABLA II

Esta tabulación tiene la siguiente información: número de pareja de arcos en la equisgrafía; las longitudes de arco experimentales ($S_{exp} \pm \Delta S_{exp}$) tomadas del archivo de datos de entrada; los ángulos de Bragg calculados a partir de las longitudes de arco experimentales; y finalmente las distancias interplanares calculadas a partir de los ángulos de Bragg, mediante la ley de Bragg.

TABLA III

Aquí se pueden leer los valores de los $\sin^2\theta$ normalizados (utilizando Cu K alfa-1) y no normalizados, así como los valores de $Q_{HKL}^{exp} = \left\{ \frac{1}{d_{HKL}^2} \right\}^2$. Al pie de esta tabla se leen los parámetros de entrada, a saber: el sistema cristalino a probar; la opción de la rutina principal utilizada, que en este caso es calcular el parámetro de red directamente, si ya se conocen los índices de reflexión; el valor más alto (I_{max}) de los índices por asignar.

TABLA IV

En esta tabla, se leen los valores de Q_{calc} con su incertidumbre asociada, calculados con los índices optativos y parámetros de red recíprocos tentativos, llamados parámetros recíprocos base; y finalmente las diferencias entre las Q_{exp} y las Q_{calc} , a saber; $Q_e - Q_c$ con su

respectiva incertidumbre.

TABLA V

En esta tabla, se muestran los valores de la distancia interplanar calculada d_{calc} , con su incertidumbre, calculados con los índices optativos y parámetros recíprocos base; así como las diferencias entre las d_{exp} y las d_{calc} , esto es, de $-d_c$ y su incertidumbre asociada.

TABLA VI y VI'

En estas dos tabulaciones se da la siguiente información: los valores arrojados por la función de Nelson-Riley (ver la sección IV.15.2); la función delta; los pesos utilizados en el método de Cohen, dicho método se utiliza para corregir el error debido a la absorción de los rayos X por la muestra, al calcular el parámetro de red; y los valores de los parámetros de red calculados con cada uno de los índices optativos. En la tabla VI se calculan los valores de las funciones normalizadas, y en la tabla VI', de las funciones no normalizadas.

TABLA VII

Finalmente se muestra el parámetro de red y la red de Bravais, que en este caso particular es cúbica tipo F.

El valor obtenido para el parámetro de red del NaCl, fué de:

$$a_0 = 5.6403 \pm 0.0025 \text{ \AA.}$$

Se obtuvo una precisión de 25 diezmilésimas de Å, cabe hacer la observación que el valor obtenido coincide hasta las milésimas con el valor registrado en la tarjeta del JCPDS (ICDD hoy en día) que es de 5.6402 Å; no se espera que coincidan dichos valores, ya que ambos parámetros se obtuvieron en condiciones experimentales diferentes.

6.10.3 Determinación precisa del valor relativo del parámetro de red del NaCl, mediante el método de Debije-Scherrer.

La palabra "relativo" en el título de esta sección, significa que se usa silicio como patrón interno para corregir las posiciones de los perfiles de intensidades de difracción (picos de difracción) del NaCl.

El procedimiento para realizar este experimento fué el siguiente: se tomó la muestra de interés (NaCl), se colocó en un mortero de ágata y se molió, a continuación se tamizó el polvo de NaCl, mediante una malla 400; una vez cernido el NaCl, se le agregó silicio puro el cual se tomó como muestra patrón; ambas muestras se mezclaron perfectamente en una proporción de 70% de NaCl y 30% de silicio; una vez realizado lo anterior, se llenó un tubo capilar con la mezcla obtenida, y se montó en una cámara grande tipo Debije-Scherrer para obtener su equisgrafía con las siguientes condiciones de operación: 30kV-20mA, empleando radiación de cobre y filtro de níquel, el tiempo de exposición fué de 80 hrs. Después de revelar y medir la equisgrafía se utilizó el programa ALAEP para calcular la longitud de arco corregida de los siguientes errores: a) error de radio de la película, b) divergencia axial del haz, c) tamaño de la muestra, y d) excentricidad de la muestra en la cámara. Para la aplicación de dicho programa se crea un archivo de parámetros de entrada llamado en este caso particular, NACLALAE.PAR, el cual se enlista a continuación:

Patrón
Cen
R+A/2
G
0.025
574
Silicio
NaCl
Cu

donde:

Patrón es el parámetro de entrada del programa que le indica que calcule los valores de las longitudes de arco $S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$, corregidos a partir de una fase patrón, que en este caso es silicio puro.

Cen en base a esta indicación, el programa calculará los valores de las longitudes de arco ($S_{HKL}^{exp} \pm \Delta S_{HKL}^{exp}$) tomando en cuenta que las mediciones se relizaron a partir de los centros de las líneas que constituyen a cada pareja de arcos del patrón de difracción.

R+A/2 es el parámetro que le indica al programa que calcule la incertidumbre ΔS_{HKL}^{exp} , correspondiente a la longitud de arco S_{HKL}^{exp} , sumando la resolución (R) (en mm) del vernier, más un medio de la anchura (en mm) de una de las líneas de la pareja de arcos involucrada.

G este parámetro lleva a realizar los cálculos tomando en consideración que se utilizó una cámara grande de Debye-Scherrer.

0.025 es la resolución (R) del instrumento de medición.

574 es el número de registro de la equisgrafía.

Silicio es el parámetro que indica que la fase patrón utilizada para este experimento es silicio.

NaCl es el parámetro que indica que la fase de interés utilizada para este experimento es cloruro de sodio.

Cu es el parámetro que indica que la radiación

utilizada proviene de un ánodo de cobre.

A continuación, se crea un segundo archivo correspondiente a los datos de entrada, llamado en este caso particular NACLALAE.DAT, el cual no se muestra, ya que éstos datos se encuentran en las primeras cinco columnas de la tabla I y tabla II del archivo de datos de salida, llamado NACLALAE.SAL, como se puede ver a continuación:

Archivo de salida de ALAEP para el cloruro de sodio más silicio, llamado NACLALAE.SAL:

CALIBRACION DE LONGITUDES DE ARCO PARA EQUISGRAFIAS DE POLVOS
ALAEP

Nombre del Archivo de parametros de entrada: NACLALAE.PAR
Nombre del Archivo de datos de entrada: NACLALAE.DAT
Nombre de este Archivo: NACLALAE.SAL

TABLA I Medidas de la Fase Patron.

Num de pareja en pel!	Num de medida d/cada pareja!	Centro Derecho Cd +- R/2 (mm)	Centro Izquierdo Ci +- R/2 (mm)	Ancho de un arco A +- R (mm)	Separacion No funcional Snf +- R (mm)	Centro Reg Transmision Ct +- R/2 (mm)	Centro Reg Retrorrflx Cr +- R/2 (mm)
1	1	117.325	60.400	.350	56.925	88.863	
1	2	117.325	60.400	.350	56.925	88.863	
1	3	117.325	60.400	.350	56.925	88.863	
1	4	117.325	60.400	.350	56.925	88.863	
2	1	136.250	41.575	.325	94.675	88.912	
2	2	136.250	41.575	.325	94.675	88.912	
2	3	136.250	41.575	.325	94.675	88.912	
2	4	136.250	41.575	.325	94.675	88.912	
3	1	145.075	32.675	.150	112.400	88.875	
3	2	145.075	32.675	.150	112.400	88.875	
3	3	145.075	32.675	.150	112.400	88.875	
3	4	145.075	32.675	.150	112.400	88.875	
4	1	158.125	19.600	.100	138.525	88.863	
4	2	158.100	19.575	.100	138.525	88.838	
4	3	158.125	19.575	.100	138.550	88.850	
4	4	158.125	19.600	.100	138.525	88.863	
5	1	165.325	12.425	.100	152.900	88.875	
5	2	165.325	12.400	.100	152.925	88.862	
5	3	165.350	12.425	.100	152.925	88.888	
5	4	165.325	12.425	.100	152.900	88.875	

!	6	!	1	!	183.900	!	353.825	!	.175		169.925	!		!	268.862	!
!	6	!	2	!	183.900	!	353.825	!	.175		169.925	!		!	268.862	!
!	6	!	3	!	183.900	!	353.825	!	.175		169.925	!		!	268.862	!
!	6	!	4	!	183.900	!	353.825	!	.175		169.925	!		!	268.862	!
!	7	!	1	!	195.625	!	342.100	!	.150		146.475	!		!	268.862	!
!	7	!	2	!	195.625	!	342.100	!	.150		146.475	!		!	268.862	!
!	7	!	3	!	195.625	!	342.100	!	.150		146.475	!		!	268.862	!
!	7	!	4	!	195.625	!	342.100	!	.150		146.475	!		!	268.862	!
!	8	!	1	!	203.025	!	334.725	!	.100		131.700	!		!	268.875	!
!	8	!	2	!	203.025	!	334.725	!	.100		131.700	!		!	268.875	!
!	8	!	3	!	203.025	!	334.725	!	.100		131.700	!		!	268.875	!
!	8	!	4	!	203.025	!	334.725	!	.100		131.700	!		!	268.875	!
!	9	!	1	!	216.425	!	321.275	!	.100		104.850	!		!	268.850	!
!	9	!	2	!	216.425	!	321.275	!	.100		104.850	!		!	268.850	!
!	9	!	3	!	216.425	!	321.275	!	.100		104.850	!		!	268.850	!
!	9	!	4	!	216.425	!	321.275	!	.100		104.850	!		!	268.850	!
!	10	!	1	!	225.775	!	311.925	!	.150		86.150	!		!	268.850	!
!	10	!	2	!	225.775	!	311.925	!	.150		86.150	!		!	268.850	!
!	10	!	3	!	225.775	!	311.925	!	.150		86.150	!		!	268.850	!
!	10	!	4	!	225.775	!	311.925	!	.150		86.150	!		!	268.850	!

TABLA III Medidas Promediadas de la fase Patron.

! Num de ! ! pareja ! ! en pel !	! Centro Der : ! ! promedio ! ! Cd +- R/2 ! ! (mm) !	! Centro Izq. ! ! promedio ! ! Ci +- R/2 ! ! (mm) !	! Ancho de ! ! un arco ! ! A +- R ! ! (mm) !	! Separacion No ! ! func. promedio ! ! Snf +- (R+&i) ! ! (mm) !	! Centro Reg ! ! Transmision ! ! Ct +- R/2 ! ! (mm) !	! Centro Reg ! ! Retroreflx ! ! Cr +- R/2 ! ! (mm) !								
!	1	!	117.325	!	60.4000	!	.350	!	56.9250 .2000!	!	88.8625	!		!
!	2	!	136.250	!	41.5750	!	.325	!	94.6750 .1875!	!	88.9125	!		!
!	3	!	145.075	!	32.6750	!	.150	!	112.4000 .1000!	!	88.8750	!		!
!	4	!	158.119	!	19.5875	!	.100	!	138.5313 .0750!	!	88.8531	!		!
!	5	!	165.331	!	12.4187	!	.100	!	152.9125 .0750!	!	88.8750	!		!
!	6	!	183.900	!	353.8250	!	.175	!	169.9250 .1125!	!		!	268.8625	!
!	7	!	195.625	!	342.1000	!	.150	!	146.4750 .1000!	!		!	268.8625	!
!	8	!	203.025	!	334.7250	!	.100	!	131.7000 .0750!	!		!	268.8750	!
!	9	!	216.425	!	321.2750	!	.100	!	104.8500 .0750!	!		!	268.8500	!
!	10	!	225.775	!	311.9250	!	.150	!	86.1500 .1000!	!		!	268.8500	!

$$\&i = R+A/2$$

Semilongitud real de la pelicula (idealmente: 180 mm):

$$L \pm \&L = (Cr \pm \&Cr) - (Ct \pm \&Ct) \quad \text{donde: } \&Cr = R/2 + (\text{Sigma de Cr prom.})$$

$$\text{Y } \&Ct = R/2 + (\text{Sigma de Ct prom.})$$

$$= (268.86 \pm 2.296118E-02) - (88.87563 \pm 3.507464E-02)$$

$$= 179.9844 \pm 5.803582E-02$$

Factor de correccion de radio de la pelicula:

$$Fr = 0 / (L \pm \&L) = 0 \pm 3.225756E-04 / 3.22379E-04$$

Tabla V Correcciones x cambios en el radio de la pellic. para la fase Patron

Num de pareja en pel	Separacion Funcional Snfp +- (mm)	No promedio &Snfp	Separacion Funcional Snfpr +- (mm)	No corregida &Snfpr	Separacion Funcional corregida x radio pel. Sfpr +- (mm)
1	56.9250	0.2000	56.9299	0.2184	56.9299
				0.2183	0.2184
2	94.6750	0.1875	94.6832	0.2181	94.6832
				0.2180	0.2181
3	112.4000	0.1000	112.4098	0.1363	112.4098
				0.1362	0.1363
4	138.5313	0.0750	138.5433	0.1197	138.5433
				0.1196	0.1197
5	152.9125	0.0750	152.9258	0.1244	152.9258
				0.1243	0.1244
6	169.9250	0.1125	169.9398	0.1674	190.0602
				0.1673	0.1674
7	146.4750	0.1000	146.4877	0.1473	213.5123
				0.1472	0.1473
8	131.7000	0.0750	131.7115	0.1175	228.2885
				0.1174	0.1175
9	104.8500	0.0750	104.8591	0.1089	255.1409
				0.1088	0.1089
10	86.1500	0.1000	86.1575	0.1278	273.8425
				0.1277	0.1278

TABLA II Medidas de la Fase de Interes.

Num de pareja en pel	Num de medida/cada pareja	Centro Derecho Cd +- (mm)	Centro Izquierdo Ci +- (mm)	Ancho de un arco A +- (mm)	Separacion No funcional Snf +- (mm)	Centro Reg Transmision Ct +- (mm)	Centro Reg Retrorrflx Cr +- (mm)
1	1	116.225	61.475	.300	54.750	88.850	
1	2	116.250	61.475	.300	54.775	88.863	
1	3	116.250	61.475	.300	54.775	88.863	
1	4	116.250	61.500	.300	54.750	88.875	
2	1	120.625	57.125	.400	63.500	88.875	
2	2	120.600	57.125	.400	63.475	88.863	
2	3	120.600	57.125	.400	63.475	88.863	
2	4	120.600	57.125	.400	63.475	88.863	
3	1	134.375	43.350	.350	91.025	88.863	
3	2	134.375	43.350	.350	91.025	88.863	
3	3	134.350	43.350	.350	91.000	88.850	
3	4	134.375	43.350	.350	91.025	88.863	
4	1	145.425	32.325	.100	113.100	88.875	
4	2	145.425	32.325	.100	113.100	88.875	
4	3	145.425	32.325	.100	113.100	88.875	
4	4	145.425	32.325	.100	113.100	88.875	
5	1	155.175	22.575	.100	132.600	88.875	
5	2	155.150	22.575	.100	132.575	88.862	
5	3	155.150	22.550	.100	132.600	88.850	
5	4	155.175	22.550	.100	132.625	88.863	

!	6	!	1	!	164.200	!	13.525	!	.100		150.675	!	88.862	!
!	6	!	2	!	164.200	!	13.550	!	.100		150.650	!	88.875	!
!	6	!	3	!	164.200	!	13.550	!	.100		150.650	!	88.875	!
!	6	!	4	!	164.200	!	13.550	!	.100		150.650	!	88.875	!
!	7	!	1	!	172.900	!	4.875	!	.150		168.025	!	88.887	!
!	7	!	2	!	172.900	!	4.900	!	.150		168.000	!	88.900	!
!	7	!	3	!	172.900	!	4.875	!	.150		168.025	!	88.887	!
!	7	!	4	!	172.900	!	4.900	!	.150		168.000	!	88.900	!
!	8	!	1	!	190.050	!	347.675	!	.100		157.625	!		!
!	8	!	2	!	190.050	!	347.675	!	.100		157.625	!		!
!	8	!	3	!	190.050	!	347.675	!	.100		157.625	!		!
!	8	!	4	!	190.050	!	347.675	!	.100		157.625	!		!
!	9	!	1	!	198.975	!	338.775	!	.100		139.800	!		!
!	9	!	2	!	198.950	!	338.825	!	.100		139.875	!		!
!	9	!	3	!	198.950	!	338.825	!	.100		139.875	!		!
!	9	!	4	!	198.950	!	338.825	!	.100		139.875	!		!
!	10	!	1	!	218.700	!	318.950	!	.100		100.250	!		!
!	10	!	2	!	218.700	!	318.950	!	.100		100.250	!		!
!	10	!	3	!	218.700	!	318.950	!	.100		100.250	!		!
!	10	!	4	!	218.700	!	318.950	!	.100		100.250	!		!

TABLA IV Medidas Promediadas de la fase de Interes.

! Num de !	! Centro Der: !	! Centro Izq. !	! Ancho de !	! Separacion No !	! Centro Reg !	! Centro Reg !								
! pareja !	! promedio !	! promedio !	! un arco !	! func. promedio !	! Transmision !	! Retroreflx !								
! en pel !	! Cd +- R/2 !	! Ci +- R/2 !	! A +- R !	! Snf +- (R+&i) !	! Ct +- R/2 !	! Cr +- R/2 !								
!	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !	! (mm) !								
!	1	!	116.244	!	61.4812	!	.300	!	54.7625	.1750!	88.8625	!		!
!	2	!	120.606	!	57.1250	!	.400	!	63.4812	.2250!	88.8656	!		!
!	3	!	134.369	!	43.3500	!	.350	!	91.0188	.2000!	88.8594	!		!
!	4	!	145.425	!	32.3250	!	.100	!	113.1000	.0750!	88.8750	!		!
!	5	!	155.163	!	22.5625	!	.100	!	132.6000	.0750!	88.8625	!		!
!	6	!	164.200	!	13.5437	!	.100	!	150.6563	.0750!	88.8719	!		!
!	7	!	172.900	!	4.8875	!	.150	!	168.0125	.1000!	88.8937	!		!
!	8	!	190.050	!	347.6750	!	.100	!	157.6250	.0750!		!	268.8625	!
!	9	!	198.956	!	338.8125	!	.100	!	139.8562	.0750!		!	268.8844	!
!	10	!	218.700	!	318.9500	!	.100	!	100.2500	.0750!		!	268.8250	!

$$\&i = R+A/2$$

Semilongitud real de la pelicula (idealmente: 180 mm):

$L \pm \&L = (Cr \pm \&Cr) - (Ct \pm \&Ct)$ donde: $\&Cr = \text{Sigma de Cr prom.}$

Y $\&Ct = R/2 + (\text{Sigma de Ct prom.})$

$$= (268.8573 \pm 3.003159E-02) - (88.87009 \pm 2.430875E-02)$$

$$= 179.9872 \pm 5.434034E-02$$

Factor de correccion de radio de la pelicula:

$$Fr = 0 / (L \pm \&L) = 0 \pm 3.020193E-04 / 3.018481E-04$$

Tabla VI Correcciones x cambios en el radio de la pellic. para la fase de Interes

Num de pareja en pel	Separacion Funcional promedio		Separacion Funcional corregida		Separacion Funcional corregida x radio pel.	
	Snfp +/- (mm)	&Snfp	Snfpr +/- (mm)	&Snfpr	Sfpr +/- (mm)	&Sfpr
1	54.7625	0.1750	54.7664	0.1916	54.7664	0.1916
2	63.4812	0.2250	63.4858	0.2443	63.4858	0.2443
3	91.0188	0.2000	91.0252	0.2276	91.0252	0.2276
4	113.1000	0.0750	113.1080	0.1092	113.1080	0.1092
5	132.6000	0.0750	132.6094	0.1151	132.6094	0.1151
6	150.6563	0.0750	150.6669	0.1205	150.6669	0.1205
7	168.0125	0.1000	168.0244	0.1508	168.0244	0.1508
8	157.6250	0.0750	157.6362	0.1226	202.3638	0.1226
9	139.8562	0.0750	139.8662	0.1173	220.1338	0.1173
10	100.2500	0.0750	100.2571	0.1053	259.7429	0.1053

Tabla VII (Datos del Silicio)

um ar	Long. de arco patron		Long. de arco Stdr			Diferencias SHKL-Sfpr	
	Sp(K) +/- (mm)	&Sp(K)	HKL	SHKL +/- (mm)	&SHKL	Dp(K) +/- (mm)	&Dp(K)
1	56.9299	0.2184	111	56.884	.0092	-.0459	0.2276
2	94.6832	0.2181	220	94.689	.0261	0.0058	0.2442
3	112.4098	0.1363	311	112.3	.0373	-.1098	0.1736
4	138.5433	0.1197	400	138.467	.0583	-.0763	0.1780
5	152.9258	0.1244	331	152.883	.0724	-.0428	0.1968
6	190.0602	0.1674	511	189.935	.0118	-.1252	0.1792
7	213.5123	0.1473	440	213.452	.0165	-.0603	0.1638
8	228.2885	0.1175	531	228.24	.0192	-.0485	0.1367
9	255.1409	0.1089	620	255.121	.0274	-.0199	0.1363
10	273.8425	0.1278	533	273.831	.035	-.0115	0.1628

TABLA A (DATOS DE LA FASE DE INTERES)

Par num	Longs. de arco Si +- &Si (mm)	Diferenc. Interpoladas Di +/- &Di (mm)	Longs. de arco corregidas Sc +/- &Sc &Sc(prom) (mm)
1	54.7664 .1916 ! ! .1915 !	-.0689 0.1722 /0.3751	54.6975 0.3638 /0.5667 0.4652
2	63.4858 .2443 ! ! .2441 !	-.0678 0.1875 /0.3900	63.4180 0.4318 /0.6343 0.5330
3	91.0252 .2276 ! ! .2274 !	-.0641 0.2356 /0.4376	90.9611 0.4631 /0.6652 0.5641
4	113.1080 .1092 ! ! .1091 !	-.0612 0.2739 /0.4759	113.0468 0.3831 /0.5851 0.4841
5	132.6094 .1151 ! ! .1150 !	-.0586 0.3080 /0.5095	132.5508 0.4231 /0.6246 0.5238
6	150.6669 .1205 ! ! .1204 !	-.0562 0.3395 /0.5407	150.6107 0.4601 /0.6612 0.5607
7	168.0244 .1508 ! ! .1507 !	-.0539 0.3699 /0.5706	167.9705 0.5207 /0.7214 0.6210
8	202.3638 .1226 ! ! .1226 !	-.0494 0.4298 /0.6299	202.3144 0.5524 /0.7526 0.6525
9	220.1338 .1173 ! ! .1172 !	-.0470 0.4608 /0.6606	220.0868 0.5781 /0.7779 0.6780
10	259.7429 .1053 ! ! .1052 !	-.0418 0.5300 /0.7290	259.7011 0.6353 /0.8343 0.7348

TABLA B
DATOS DEL SILICIO PURO*

HKL	Intensidad relativa	dHKL (Angs)
111	100	3.1355
220	55	1.92
311	30	1.638
400	6	1.357
331	11	1.246
511	6	1.045
440	6	.9599
531	3	.9178
620	8	.8586
533	3	.8281
444	4	.7838

*datos tomados de la tarjeta 27-1402 del ICDD

Los indices de Reflexion 444 fueron reportados por Edilberto Hernandez Juarez en el Laboratorio de Rayos X del IFUNAM

Las tablas I, III y V se refieren a la fase patrón, y la II, IV y VI a la fase de interés. A continuación se discuten las tablas del archivo de salida llamado NACLALAE.SAL.

Tabla I
Medidas de la fase patrón

Esta tabla, consta de ocho columnas; en la primera columna, se muestra el número asignado a las parejas de arcos en la equisgrafía; en la segunda columna, se lee el número asignado a la medición de la posición del centro de cada uno de los arcos que constituyen a una pareja de arcos; la tercera y cuarta columnas muestran las medidas de las posiciones de los centros de los arcos derecho (Cd) e izquierdo (Ci) para cada pareja de arcos de la equisgrafía; la quinta columna expone la anchura (A) de uno de los arcos para cada pareja de arcos; en la sexta columna se lee la separación no funcional (S_{nf}), es decir, la longitud de arco S_{HKL}^{exp} sin corregir, calculada como $|C_d - C_i|$; finalmente la séptima y octava columna muestran las posiciones de los centros del haz de transmisión (C_t) y de retroreflexión (C_r) calculados como $(C_d + C_i)/2$.

Tabla III
Medidas promediadas de la fase patrón

En esta tabulación, se da el promedio para cada uno de los conjuntos de seis valores que se muestran en cada una de las columnas de la tabla I; así también, la semilongitud real de la película, calculada usando el promedio de cada uno de los centros del haz tanto de transmisión como de retroreflexión; y finalmente se muestra el factor de corrección de radio.

Tabla V
Correcciones por cambios en el radio de la película
para la fase patrón.

Se muestran las separaciones no funcionales promedio (S_{nf} ± ΔS_{nf}), calculadas mediante la fórmula $S_{HKL, nf}^{exp} = |C_d -$

C_1]; también se dan las separaciones no funcionales corregidas por radio ($S_{nfr} \pm \delta S_{nfr}$), calculadas mediante la fórmula $S_{HKL,nf}^{exp,corr} = (F_r) S_{HKL,nf}^{exp}$, siendo $F_r = 2 \frac{C_r - C_t}{L_{p1}}$, en donde C_r y C_t , son los centros de retroreflexión y transmisión que se calcularon para las perforaciones de la película, y L_{p1} es la longitud ideal de la película (360 mm); finalmente, en la última columna se muestran las separaciones funcionales corregidas por radio ($S_r \pm \delta S_r$), calculadas mediante las siguientes fórmulas, para la zona de transmisión la separación funcional es la misma que la separación no funcional, esto es, $S_{HKL,f}^{exp} = |C_d - C_1| = S_{HKL,nf}^{exp}$, sin embargo, para la zona de retroreflexión la separación funcional está dada por: $S_{HKL,f}^{exp} = L_{p1} - |C_d - C_1|$.

La discusión de las tablas II, IV y VI es la misma que para las tablas I, III y V anteriores, pero ahora para la fase de interés.

Tabla VII

Datos del silicio

En esta tabla se muestran: las longitudes de arco medidas en la fase patrón [$Sp(K) \pm \delta Sp(K)$]; las longitudes de arco de la fase patrón ($SHKL \pm \delta SHKL$), calculadas a partir de las distancias interplanares que se encuentran en la tarjeta 27-1402 del ICDD correspondiente al silicio; en la última columna se dan las diferencias [$Dp(K) \pm \delta Dp(K)$] de las dos longitudes de la fase patrón (calculadas menos las medidas).

Tabla A

Datos de la fase de interés

En la primera columna se dan las longitudes de arco medidas de la fase de interés [$Si(K) \pm \delta Si(K)$]; en la segunda columna se muestran las diferencias interpoladas en la recta ajustada en la gráfica [$Dp(K) \pm \delta Dp(K)$] contra [$Sp(K) \pm \delta Sp(K)$], llamadas ($Di \pm \delta Di$); en la tercera y

última columna se exponen las longitudes de arco de la fase de interés corregidas por la fase patrón

Tabla B

Datos del silicio puro

La tabla consta de tres columnas, en la primera están los índices de reflexión (HKL) correspondientes al silicio; en la segunda columna se dan las intensidades relativas; y en la tercera columna se muestran las distancias interplanares, los datos anteriores se tomaron de la tarjeta número 27-1402 del ICDD.

El siguiente paso, es introducir los valores corregidos de las longitudes de arco de la fase de interés que se muestran en la tabla A del archivo de salida de ALAEP, al programa INXPARG, para calcular los parámetros de red del sistema cristalino, así como la red de Bravais.

Al igual que en la sección 6.10.2, se crea un archivo de parámetros de entrada, un archivo de datos de entrada, y a continuación se corre el programa INXPARG, obteniendo así el archivo de datos de salida, el cual muestra los índices de reflexión; la red de Bravais, que en este caso particular es cúbica tipo F; así como el valor del parámetro de red del NaCl, siendo de:

$$a_0 = 5.6404 \pm 0.0005 \text{ \AA}.$$

Se obtuvo una precisión de 5 diezmilésimas de Å, cabe hacer la observación que el valor obtenido coincide hasta las milésimas con el valor registrado en la tarjeta del JCPDS (ICDD hoy en día) que es de 5.6402 Å; no se espera que coincidan dichos valores, ya que ambos parámetros se obtuvieron en condiciones experimentales diferentes.

6.11 Obtención del parámetro de red del NaCl mediante el método difractométrico.

El equipo utilizado para este experimento, fué el difractómetro para polvos, marca Siemens modelo D5000, perteneciente al Laboratorio de Rayos X del Instituto de Física de la U.N.A.M.

Al igual que en el método de Debye-Scherrer en el que se utilizaron dos técnicas diferentes para la obtención exacta y precisa del parámetro de red del NaCl, en el caso del difractómetro también se utilizaron dos técnicas diferentes, a saber:

6.11.1 Determinación precisa del parámetro de red del NaCl mediante la estimación de las principales fuentes de error que influyen en dicha determinación.

Para tal fin, se obtuvieron los difractogramas, correspondientes a las reflexiones (422), (440), (531), (600), (620) y (622) del cloruro de sodio, los cuales se muestran en las figuras de la 6.6 a la 6.11. Para ello, se utilizó radiación de cobre y condiciones de operación de 30kV-20mA, con un paso angular del detector de 0.005° y un tiempo de detección de 10 seg. por paso.

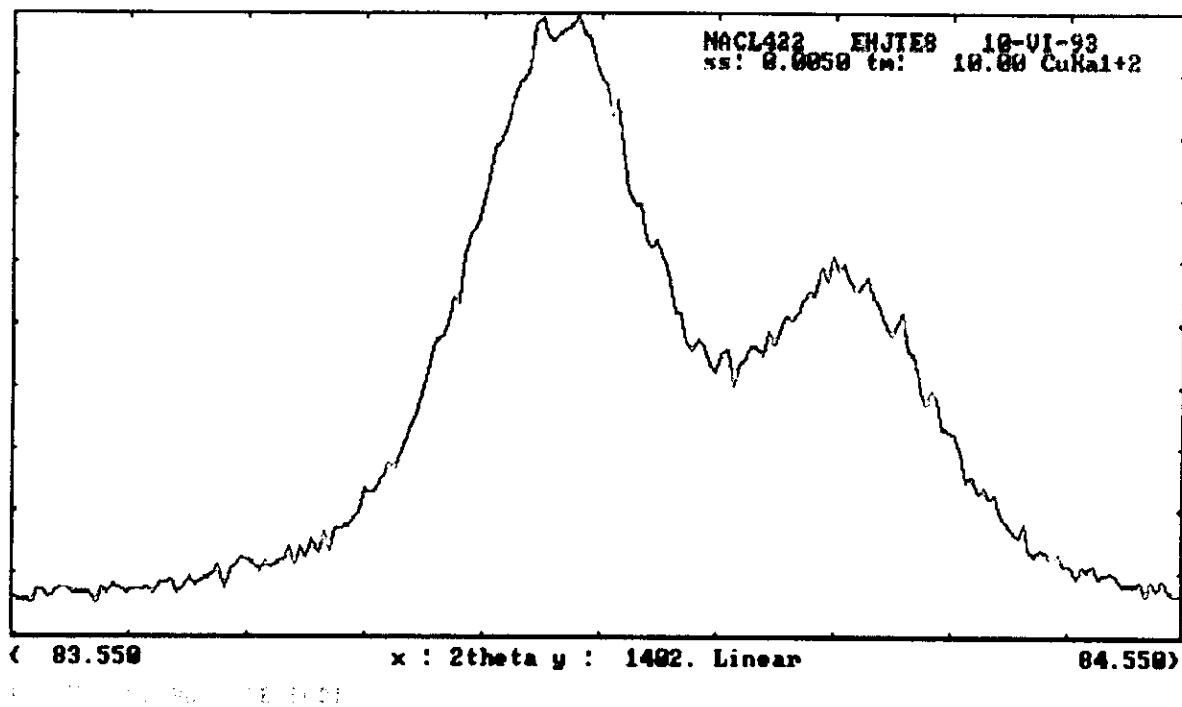


Fig. 6.6. Difractograma de la reflexión (422) de NaCl pulverizado.

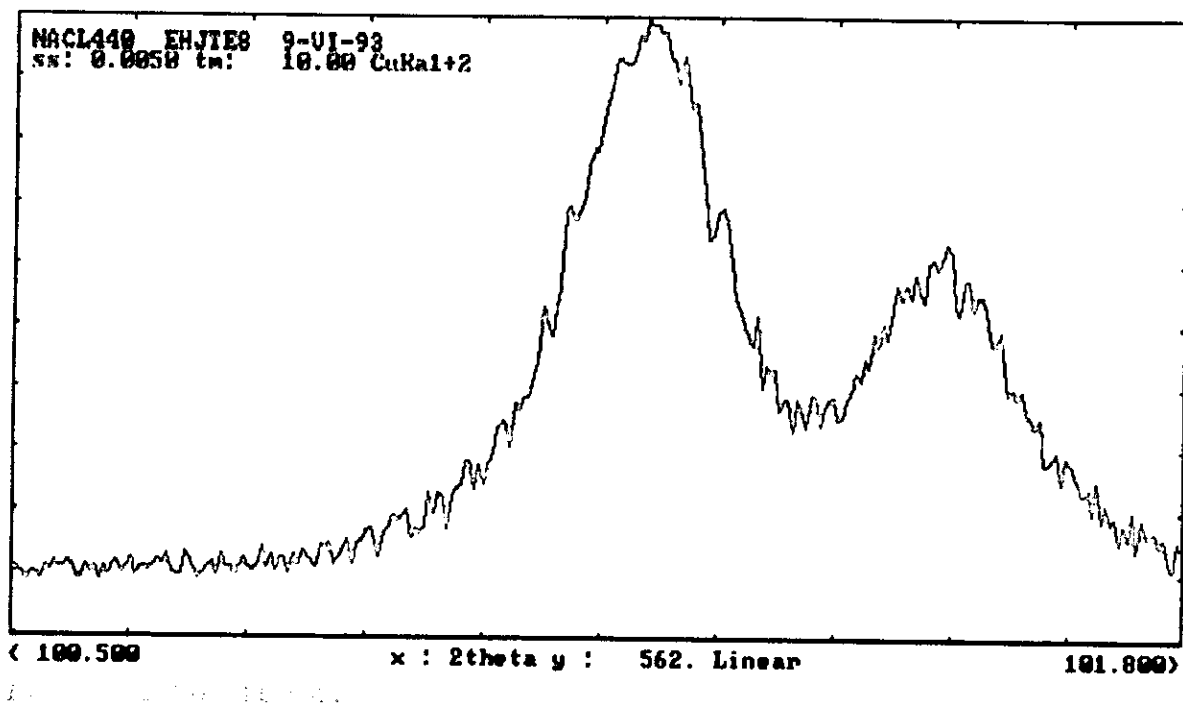


Fig. 6.7. Difractograma de la reflexión (440) de NaCl pulverizado.

Mediante los programas computacionales propios del difractómetro, se obtuvieron los valores angulares θ° de las posiciones correspondientes a los centros de gravedad (c.g.) de los seis perfiles de intensidades de difracción (picos de difracción), para la radiación $\text{CuK}\alpha_1$; dichos valores se muestran en la tabla 6.2.

TABLA 6.2
Posición angular, sin corregir, de las reflexiones (422), (440), (531), (600), (620) y (622) del cloruro de sodio.

(HKL)	$\theta_{c.g.}^\circ$ (sin corregir)	\pm	$\Delta\theta_{c.g.}^\circ$
(422)	42.007	\pm	0.022
(440)	50.602	\pm	0.025
(531)	53.916	\pm	0.031
(600)	55.033	\pm	0.029
(620)	59.744	\pm	0.032
(622)	64.950	\pm	0.039

donde $\Delta\theta_{c.g.}^\circ$ es la incertidumbre cuando se lee en pantalla el valor de la posición angular del pico de difracción (en este caso se tomó como incertidumbre la cuarta parte de la anchura del pico a la mitad de su altura).

El siguiente paso es corregir los valores angulares $\theta_{c.g.}^\circ$ que se muestran en la tabla 6.2; tomando en cuenta las diversas fuentes de errores sistemáticos. Las principales se mencionan a continuación: 1) error debido a la no coincidencia (desplazamiento) de la superficie del espécimen respecto al plano de trabajo del difractómetro; 2) error debido a la penetración de los rayos X en la muestra; 3) error debido a la forma plana de la muestra; 4) error debido a la divergencia axial del haz primario; 5) error debido a los factores de Lorentz, polarización y dispersión; 6) error debido a la colocación del cero del goniómetro; 7) error debido a la refracción de los rayos X.

La estimación, o en su caso el cálculo, de las magnitudes con las que estas fuentes de error afectan el parámetro de red calculado en esta sección, puede seguirse detalladamente en el apéndice B, y los valores angulares ya corregidos, se muestran en la tercera columna de la tabla 6.3. Los errores (1) y (6) no se incluyeron como errores sistemáticos, sino sólo se estimaron y se utilizaron como ampliaciones a la incertidumbre, ya que ni el desplazamiento de la superficie de la muestra, ni el error sistemático del cero del goniómetro se midieron; el error (7), a pesar de que se calculó, no se tomó en cuenta, ya que solamente se considera cuando se requiere calcular parámetros de red con una precisión del orden de cien milésimas de angstroms.

TABLA 6.3

Corrección en la posición angular experimental de los picos de difracción del NaCl, de los errores 2, 3, 4, y 5 del apéndice B.

(HKL)	$\theta_{c.g.}^{\circ} \pm \Delta\theta_{c.g.}$	Corrección en el valor $\theta_{c.g.}^{\circ}$ total debido a los errores 2, 3, 4 y 5	Corrección en el valor $\Delta\theta_{c.g.}^{\circ}$ total debido a los errores 1 y 6	$\theta_{c.g.}^{\circ} \pm \Delta\theta_{c.g.}$ (corregido)
(422)	42.007 ± 0.022	0.020	± 0.026	42.027 ± 0.048
(440)	50.602 ± 0.025	-0.022	± 0.023	50.580 ± 0.048
(531)	53.916 ± 0.031	-0.039	± 0.022	53.877 ± 0.053
(600)	55.033 ± 0.029	-0.045	± 0.021	54.988 ± 0.050
(620)	59.744 ± 0.032	-0.073	± 0.019	59.671 ± 0.051
(622)	64.950 ± 0.039	-0.111	± 0.017	64.839 ± 0.056

Ahora, con $\theta_{c.g.}^{\circ}$ (corregido), y tomando en cuenta que el sistema cristalino del NaCl es cúbico, se procedió a calcular el parámetro de red, mediante la siguiente ecuación:

$$a_0 = \frac{\lambda_{CuK\alpha 1} (H^2 + K^2 + L^2)^{1/2}}{2 \text{ sen } \theta_{HKL}} \quad (6.1)$$

donde:

$\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$ es el valor seleccionado de longitud de onda del haz de rayos X, utilizando un valor de 1.54051 Å.

θ_{HKL} es el ángulo de Bragg corregido, al cual sucede la reflexión.

La ecuación 6.1 se obtuvo al sustituir la ecuación de Bragg, $\lambda = 2d_{\text{HKL}} \sin \theta_{\text{HKL}}$, en la ecuación $a_0 = d_{\text{HKL}} (H^2 + K^2 + L^2)^{1/2}$, ésta última nos da la distancia interplanar para un sistema cristalino cúbico. Para calcular el error absoluto de a_0 , se utilizó la ecuación: $\Delta a_0 = -a_0 \cot \theta_{\text{HKL}} \Delta \theta_{\text{HKL}}$. Los valores obtenidos para a_0 y Δa_0 , se muestran en la tabla 6.4.

TABLA 6.4

Parámetros de red del NaCl, calculados a partir del ángulo de Bragg corregido de los errores 2, 3, 4, y 5 del apéndice B.

(HKL)	a_0	$\pm \Delta a_0$ (Å)
(422)	5.6364	± 0.0052
(440)	5.6403	± 0.0039
(531)	5.6414	± 0.0038
(600)	5.6427	± 0.0034
(620)	5.6439	± 0.0029
(622)	5.6449	± 0.0026

Para obtener con bastante precisión los parámetros de red, es necesario trabajar con reflexiones de 2θ lo más cercanas posibles a 180° , como se demuestra en la sección 4.15.1, sin embargo, esto no siempre es posible, por lo que se opta por extrapolar el valor del parámetro a_0 , con el fin de minimizar la incertidumbre relativa en a_0 .

Debido a que la gráfica de a_0 vs θ resultó ser no lineal, se graficó el a_0 contra la función de Nelson-Riley⁽⁷⁾ (N_R), con lo cual se obtuvo una línea recta, permitiendo realizar la extrapolación. Los datos para esta gráfica son los siguientes:

TABLA 6.5

Valores de la función de Nelson-Riley y parámetros de red para obtener la curva de extrapolación de la gráfica 6.12.

(HKL)	Función Nelson-Riley usando $\theta_{c.g.}^{\circ}$ (corregido)	a_0 (Å)	$\pm \Delta a_0$ (Å)
(622)	0.1013	5.6449	± 0.0026
(620)	0.1498	5.6439	± 0.0029
(600)	0.2039	5.6427	± 0.0034
(531)	0.2184	5.6414	± 0.0038
(440)	0.2650	5.6403	± 0.0039
(422)	0.4187	5.6364	± 0.0052

La función de Nelson-Riley es:

$$1/2 \left[\frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\sin \theta_{HKL}} + \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \right] \quad (6.2)$$

La gráfica obtenida se muestra en la figura 6.12.

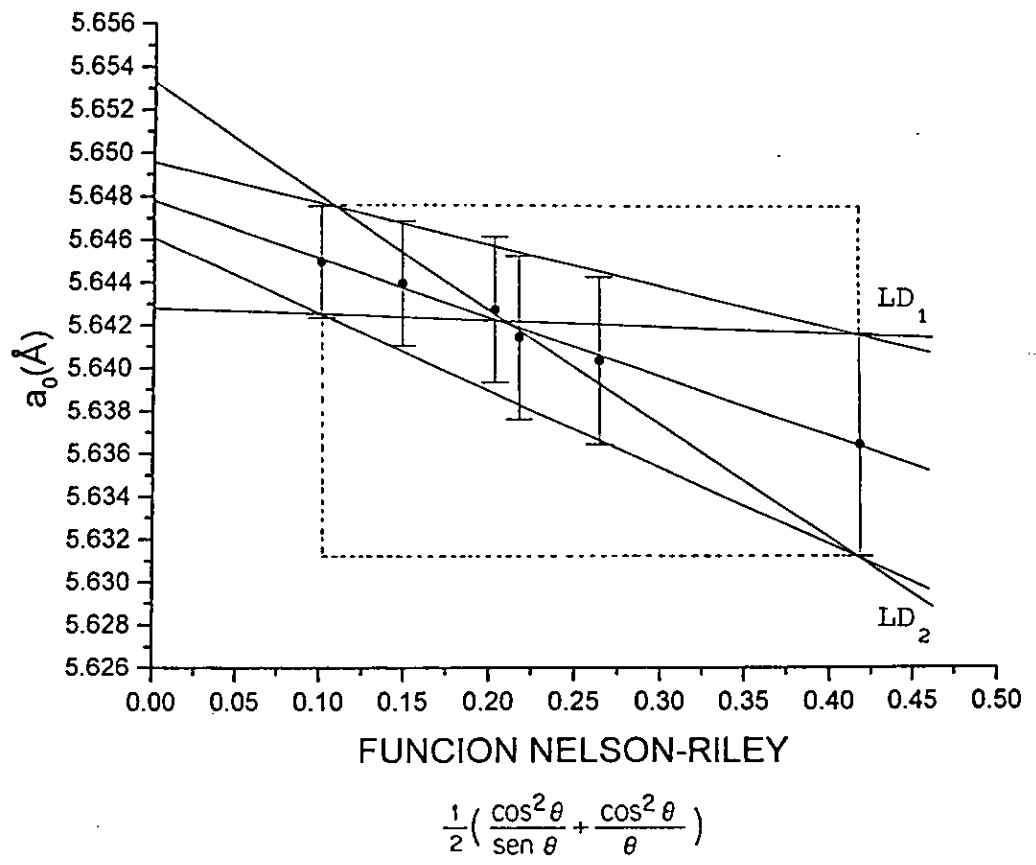


Fig. 6.12. Curva de extrapolación para obtener el parámetro de red (a_0) significativo del NaCl.

La ecuación de la recta ajustada por el método de mínimos cuadrados es:

$$a_0 (\text{Å}) = - 0.0275 \begin{matrix} + 0.0247 \\ - 0.0246 \end{matrix} (N_R) + 5.6478 \begin{matrix} + 0.0051 \\ - 0.0051 \end{matrix} \text{ Å}$$

La incertidumbre en la pendiente y en la ordenada al origen se obtuvo a partir de las líneas LD_1 y LD_2 de la figura 6.12, cuyas ecuaciones son:

$$LD_1 = - 0.0028 (N_R) + 5.6427$$

$$LD_2 = - 0.0521 (N_R) + 5.6529$$

La ordenada al origen de la recta central nos da el valor del parámetro de red (a_0) del NaCl, y la incertidumbre de dicha recta nos proporciona la incertidumbre en el

parámetro de red, obteniendo un valor de:

$$5.6478 \pm 0.0051 \text{ (\AA)}$$

Se obtuvo una precisión de cincuenta y un diezmilésimas de Å, el valor de a_0 coincide hasta las centésimas con el valor registrado en la tarjeta del JCPDS hoy en día ICDD (International Centre for Diffraction Data), que es de 5.6402 Å; no se espera que coincidan dichos valores, ya que ambos parámetros se obtuvieron en condiciones experimentales diferentes, además de que en este primer método, los factores que influyen en la determinación de los parámetros de la red fueron solamente estimados.

A continuación se obtiene por un segundo método el parámetro de red de NaCl, pero ahora de manera cuantificada.

6.11.2 Método del patrón interno.

Este método se basa en el uso de una muestra de referencia, cuyas posiciones (2θ), de los perfiles de intensidades de difracción, se conozcan con bastante exactitud; la muestra de referencia se agrega a la de interés, y se agita dicha mezcla hasta hacerla homogénea.

En este trabajo, la muestra de referencia que se utilizó fué silicio puro, y como muestra de interés, cloruro de sodio; la proporción de las muestras fué de 50% y 50%.

Posteriormente se obtuvieron los difractogramas de las reflexiones provenientes del cloruro de sodio, tales que tuvieran índices de reflexión altos, (a saber: (400), (420), (422), (440), (600), (620) y (622)) y que además se registrara una reflexión correspondiente al silicio dentro de un intervalo de a lo más 4° en 2θ alrededor de cada una de las reflexiones del NaCl. Ver las figuras de la 6.16 a la 6.22. Las condiciones de operación fueron las siguientes: 30kV-20mA, con un paso de detección 0.005° y un tiempo de conteo de 10 seg.

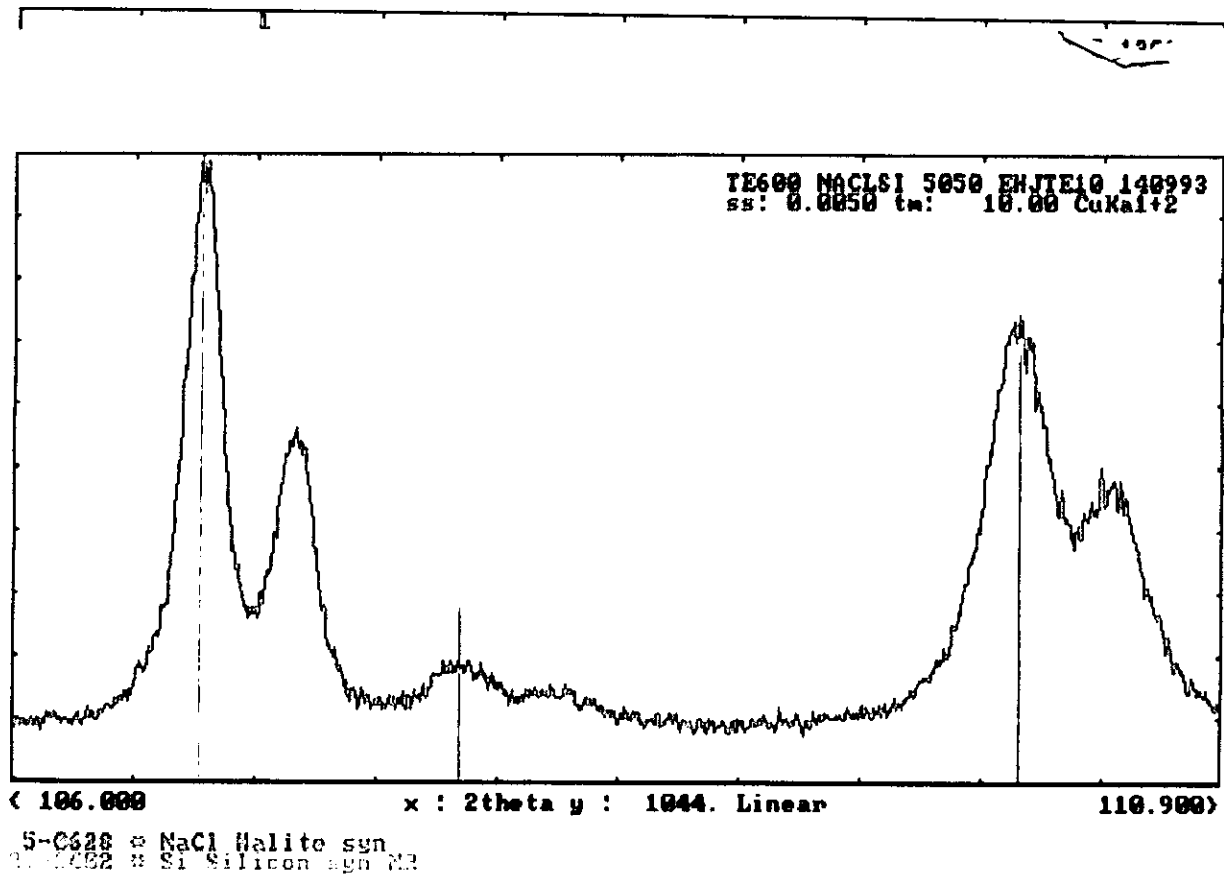


Fig. 6.20. Difractograma de la reflexión (600) del NaCl pulverizado.

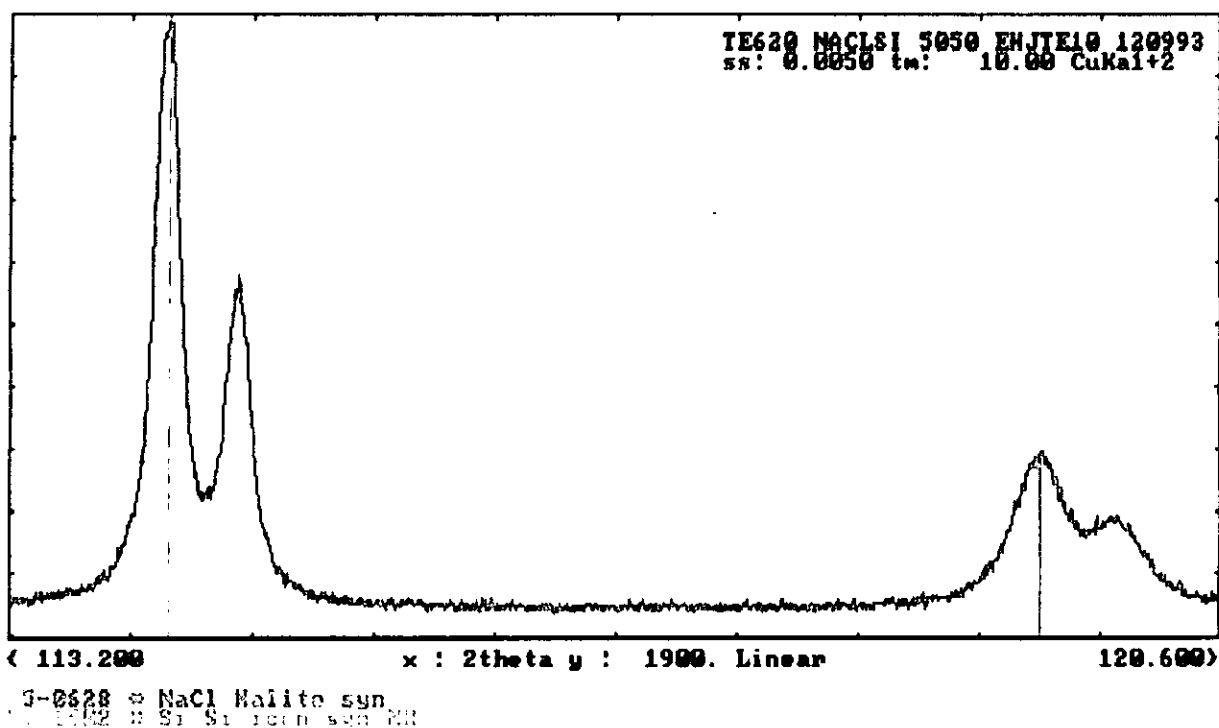


Fig. 6.21. Difractograma de la reflexión (620) del NaCl pulverizado.

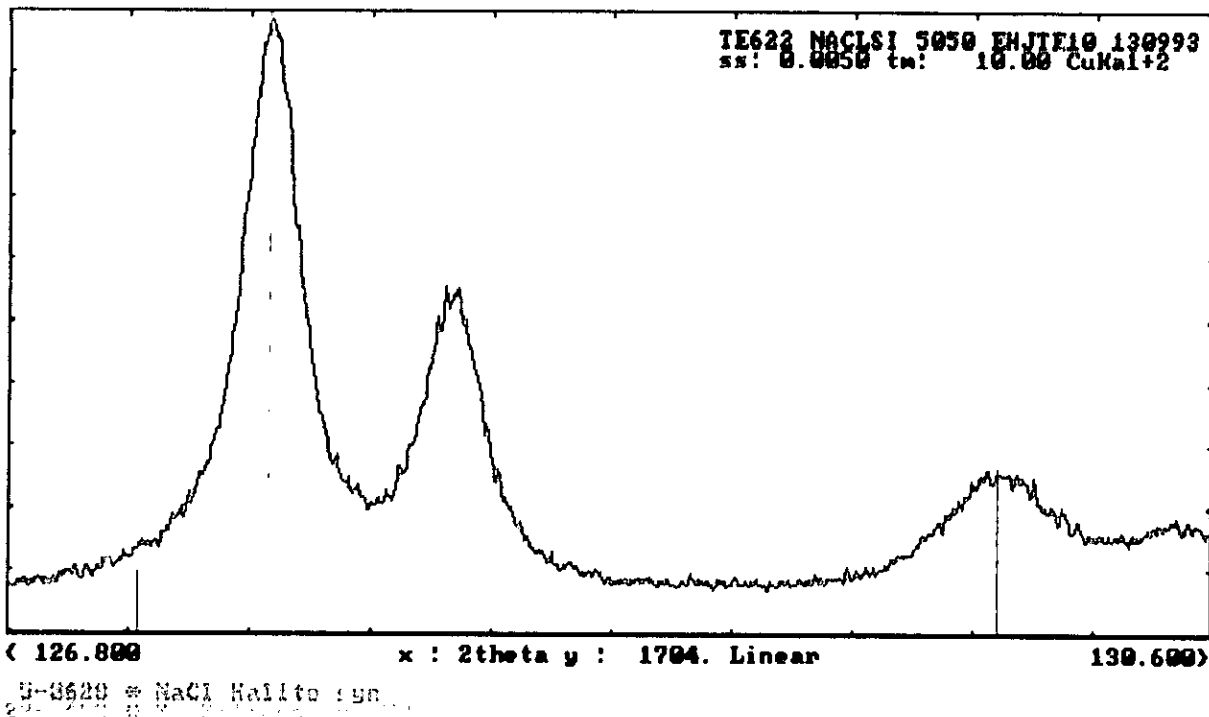


Fig. 6.22. Difractograma de la reflexión (622) del NaCl pulverizado.

Mediante los programas computacionales propios del difractómetro, se obtuvo la posición del centro de gravedad (c.g) para cada uno de los perfiles de intensidades de difracción de rayos X, para la radiación $\text{CuK}\alpha_1$, tanto del cloruro de sodio como del silicio, ver la tabla 6.11.

TABLA 6.11

Posición $\theta_{c.g.}^{\circ}$, de los centros de gravedad de los perfiles de intensidades de difracción de rayos X del cloruro de sodio, y del silicio, éste último se utilizó como patrón interno.

HKL NaCl	$\theta_{c.g.}^{\circ}$.NaCl	$\pm \Delta\theta_{c.g.}^{\circ}$.NaCl	HKL Si	$\theta_{c.g.}^{\circ}$.(Si)	$\pm \Delta\theta_{c.g.}^{\circ}$.(Si)
(400)	33.091	± 0.023	(400)	34.554	± 0.024
(420)	37.628	± 0.024	(331)	38.178	± 0.023
(422)	41.978	± 0.024	(422)	44.008	± 0.024
(440)	50.574	± 0.026	(440)	53.364	± 0.025
(600)	55.028	± 0.027	(440)	53.367	± 0.024
(620)	59.728	± 0.029	(531)	57.057	± 0.025
(622)	64.936	± 0.030	(620)	63.798	± 0.027

donde $\Delta\theta_{c.g.}^{\circ}$.NaCl, y $\Delta\theta_{c.g.}^{\circ}$.(Si), incluyen las incertidumbres debidas a: la posible descalibración del cero del goniómetro, incertidumbre estimada en 0.01° (error número 6 del apéndice A), más la incertidumbre que se tiene cuando se lee en pantalla el valor de la posición angular del pico (en este caso se tomó como incertidumbre la cuarta parte de la anchura del pico a la mitad de su altura).

La corrección en la posición angular ($2\theta_{c.g.}^{\circ}$), de los centros de gravedad de los perfiles experimentales para la muestra de referencia (silicio), se realizó utilizando la siguiente ecuación:

$$\delta 2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si) = 2\theta_{teo}^{HKL} (Si) - 2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$$

donde

$\delta 2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$ es la corrección que hay que hacer en los valores 2θ experimentales del silicio (muestra de referencia).

$2\theta_{teo}^{HKL} (Si)$ es el valor calculado de 2θ (para las

reflexiones del silicio) que resulta de sustituir las distancias interplanares tomadas de la tarjeta 27-1402 del archivo internacional de datos de difracción por polvos, en la ley de Bragg.

$2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$ es el valor experimental de 2θ obtenido para las reflexiones del silicio.

Los datos obtenidos para los seis perfiles de intensidades de difracción del silicio se muestran en la tabla 6.12.

TABLA 6.12

Corrección, $\delta 2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$, en la posición angular de los perfiles de intensidades de difracción experimentales del silicio (Si).

(HKL)	$2\theta_{HKL}^{\circ} (Si)$	$2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$	$\delta 2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$
	$\pm \Delta 2\theta_{HKL}^{\circ} (Si)$	$\pm \Delta 2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$	$\pm \Delta \delta 2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$
(400)	69.1276	69.107	+0.0206
	± 0.0001	± 0.048	± 0.0481
(331)	76.3742	76.357	+0.0172
	± 0.0001	± 0.046	± 0.0461
(422)	88.0226	88.017	+0.0056
	± 0.0001	± 0.049	± 0.0491
(440)	106.7220	106.731	-0.0085
	± 0.0001	± 0.050	± 0.0501
(531)	114.0816	114.114	-0.0324
	± 0.0001	± 0.056	± 0.0561
(620)	127.5332	127.596	-0.0628
	± 0.0001	± 0.053	± 0.0531

A continuación, se graficó el valor de $\delta 2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$ contra $2\theta_{c.g.}^{HKL} (Si)$, obteniendo la gráfica de la figura 6.23.

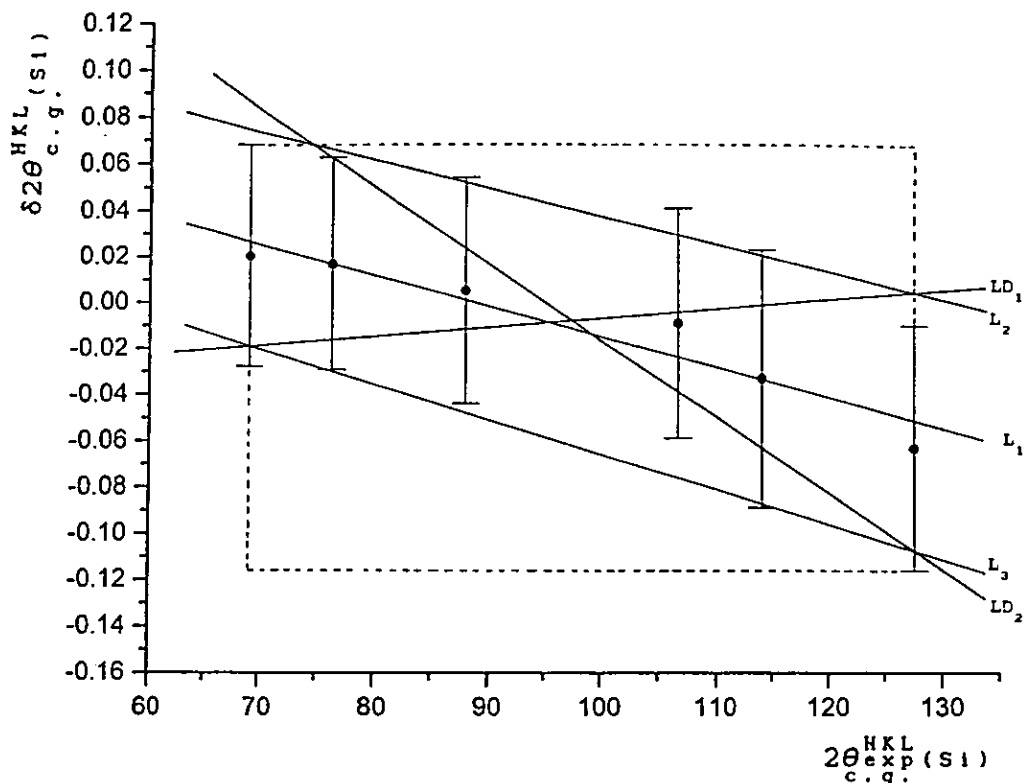


Fig 6.23. La relación entre $\delta 2\theta_{c.g.}^{HKL}(s_i)$ y $2\theta_{c.g.}^{exp.HKL}(s_i)$ es una función lineal, la cual se utilizará para corregir los valores de $2\theta_{c.g.}^{exp.NaCl}$, mediante la interpolación de estos últimos valores en la ecuación de la recta.

Utilizando el método de mínimos cuadrados, se encontró que la ecuación de la recta central (L_1) es:

$$\delta 2\theta_{c.g.}^{HKL}(s_i) = (-0.00134)^{-0.00173}_{+0.00171} (2\theta^\circ) + (0.11962)^{+0.16720}_{-0.16437} \quad (6.3)$$

donde las incertidumbres de la pendiente y de la ordenada al origen se obtuvieron a partir de las diagonales LD_1 y LD_2 cuyas ecuaciones son las siguientes:

$$\delta LD_1 2\theta_{c.g.}^{HKL}(s_i) = (0.00039) (2\theta) - 0.04527 \quad LD_1$$

$$\delta L_2 2\theta_{c.g.}^{HKL} (s_1) = -(0.00310) (2\theta) + 0.28837$$

LD₂

Para corregir los valores experimentales de las posiciones angulares $2\theta_{c.g.}^{HKL} NaCl$ de los perfiles de intensidades de difracción de la muestra de interés (NaCl), se sustituyeron dichos valores en la ecuación 6.3, los valores corregidos se muestran en la continuación de la tabla 6.13; sin embargo, la incertidumbre en la corrección ($\Delta\delta 2\theta_{c.g.}^{HKL} (NaCl)$ corrección) se obtuvo por dos métodos diferentes, a saber:

- a) el primer método consiste en interpolar gráficamente los valores de las posiciones angulares $2\theta_{c.g.}^{HKL} NaCl$ de la muestra de interés en las rectas L_2 y L_3 , cuyas ecuaciones son las siguientes:

$$\delta L_2 2\theta_{c.g.}^{HKL} (s_1) = - 0.00119 (2\theta) + 0.15636 \quad L_2$$

$$\delta L_3 2\theta_{c.g.}^{HKL} (s_1) = - 0.00152 (2\theta) + 0.08674 \quad L_3$$

se escogieron estas dos rectas, porque están dentro de nuestro intervalo experimental. La incertidumbre en la corrección obtenida por este método se le llamó $\pm\delta'$.

- b) el segundo método consiste en interpolar analíticamente los valores de $\left(2\theta_{c.g.}^{HKL} NaCl \pm \delta 2\theta_{c.g.}^{HKL} NaCl\right)$ en la línea recta L_1 (ecuación 6.3), tomando los valores máximos y mínimos de todas las combinaciones que resultaron al considerar las incertidumbres en la pendiente y en la ordenada al origen. La incertidumbre en la corrección obtenida por este método se le llamó $\pm\delta''$.

TABLA 6.13

Corrección en la posición angular, $2\theta_{c.g.}^{HKL}$ (NaCl), de los perfiles de intensidades de difracción experimentales del NaCl.

(HKL)	$2\theta_{c.g.}^{HKL}$ (NaCl)		corrección	incertidumbre en la corrección	
	$\pm \Delta 2\theta_{c.g.}^{HKL}$ (NaCl)	$\delta 2\theta_{c.g.}^{HKL}$ (NaCl)		interpolación gráfica $\pm \delta'$	analítica $\pm \delta''$
(400)	66.181 \pm 0.046	+0.0309	+ 0.0467 - 0.0448	+ 0.3142 - 0.2506	
(420)	75.257 \pm 0.048	+0.0188	+ 0.0480 - 0.0464	+ 0.3177 - 0.2787	
(422)	83.956 \pm 0.048	+0.0071	+ 0.0493 - 0.0480	+ 0.3211 - 0.3057	
(440)	101.147 \pm 0.052	-0.0159	+ 0.0519 - 0.0511	+ 0.3278 - 0.3590	
(600)	110.057 \pm 0.054	-0.0279	+ 0.0532 - 0.0527	+ 0.3313 - 0.3866	
(620)	119.457 \pm 0.058	-0.0404	+ 0.0547 - 0.0544	+ 0.3350 - 0.4157	
(622)	129.872 \pm 0.060	-0.0544	+ 0.0562 - 0.0563	+ 0.3390 - 0.4481	

Continuación de la tabla 6.13

Corrección en la posición angular, $2\theta_{c.g.}^{HKL}$ (NaCl), de los perfiles de intensidades de difracción experimentales del NaCl.

$2\theta_{c.g.}^{HKL}$ (NaCl)	
$\pm \Delta 2\theta_{c.g.}^{HKL}$ (NaCl)	
corregido	
66.2119	+ 0.0927 - 0.0908
75.2758	+ 0.0960 - 0.0944

83.9631	+ 0.0973	- 0.0960
101.1311	+ 0.1039	- 0.1031
110.0292	+ 0.1072	- 0.1067
119.4166	+ 0.1127	- 0.1124
129.8176	+ 0.1162	- 0.1163

finalmente, como lo que se quiere es interpolar, se escogió el primer método para asignarle la incertidumbre a la corrección, debido a que se apega más a la realidad por que las líneas L_2 y L_3 están dentro del rectángulo experimental.

Corregidas las posiciones de las intensidades de difracción del NaCl, se procedió a calcular el parámetro de red mediante la siguiente ecuación: $a_0 = \lambda (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} / 2\text{sen}\theta$. En la tabla 6.14, se muestran los valores obtenidos del parámetro de red para algunas reflexiones del NaCl.

TABLA 6.14

(HKL)	a_0 (Å)	\pm	Δa_0 (Å)	Función de Nelson-Riley
(400)	5.6409	+ 0.0069 - 0.0070		0.6529
(420)	5.6408	+ 0.0060 - 0.0061		0.5218
(422)	5.6414	+ 0.0053 - 0.0053		0.4196
(440)	5.6415	+ 0.0042 - 0.0042		0.2652
(600)	5.6408	+ 0.0037 - 0.0037		0.2036
(620)	5.6418	+ 0.0032 - 0.0032		0.1495

donde $\pm \Delta a_0$ se obtuvo al sustituir $2\theta_{c.g.}^{HKL}(\text{NaCl})$ (corregido) dividido entre 2, y $\Delta 2\theta_{c.g.}^{HKL}(\text{NaCl})$ (corregido) dividido entre 2, en la siguiente ecuación:

$$\pm \Delta a_0 = \left| a_0 - \frac{\lambda (H^2 + K^2 + L^2)^{1/2}}{2 \sin (\theta \mp \Delta\theta)} \right|$$

La última columna de la tabla 6.14 son los valores obtenidos al sustituir los valores de θ (corregidos) en la función de Nelson-Riley, cuya ecuación es:

$$1/2 \left[\frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\sin \theta_{HKL}} + \frac{\cos^2 \theta_{HKL}}{\theta_{HKL}} \right]$$

Con los datos de tabla 6.14 se obtuvo la recta de extrapolación, figura 6.24. Mediante la cual se obtuvo el a_0 del NaCl.

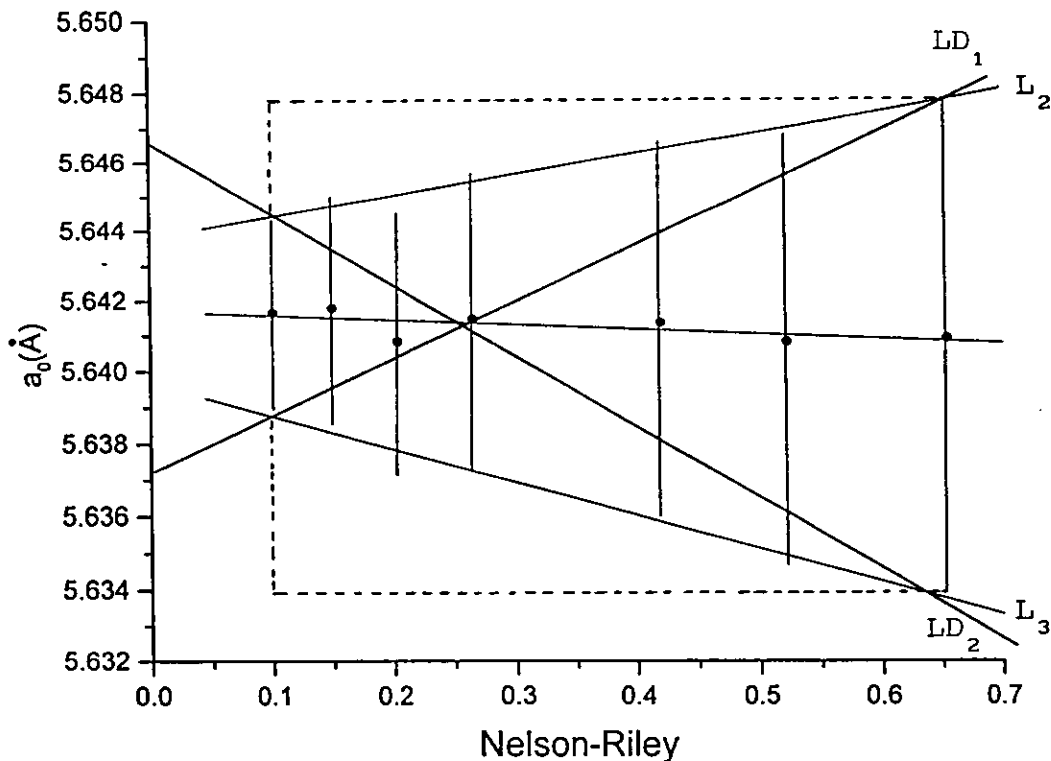


Fig. 6.24. Curva de extrapolación para obtener el a_0 del NaCl.

Dicha recta fué ajustada por el método de mínimos cuadrados, obteniendo la siguiente ecuación:

$$a_0 \text{ (\AA)} = \begin{pmatrix} -0.0013 & + 0.0152 \\ & - 0.0175 \end{pmatrix} N_R + \begin{pmatrix} 5.6417 & + 0.0046 \\ & - 0.0046 \end{pmatrix} \text{ \AA}$$

la incertidumbre en la pendiente y en la ordenada al origen se obtuvo a partir de las líneas LD₁ y LD₂ cuyas ecuaciones son:

$$LD_1 = 0.0165 (N_R) + 5.6371$$

$$LD_2 = -0.0188 (N_R) + 5.6463$$

La ordenada al origen de la recta central nos da el valor del parámetro de red (a_0), del NaCl, y la incertidumbre de dicha recta nos proporciona la incertidumbre en el parámetro de red, obteniendo un valor de:

$$5.6417 \pm 0.0046 \text{ (\AA)}$$

El valor de a_0 coincide hasta las centésimas con el valor registrado en la tarjeta del ICDD (5.6402 Å); no se espera que coincidan perfectamente dichos valores, ya que las condiciones experimentales fueron diferentes.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

En esta tesis, se comparan dos métodos de difracción de rayos X por polvos cristalinos; estos métodos son los llamados "método de Debye-Scherrer de difracción de rayos X por polvos" y "método difractométrico de rayos X por polvos"; cada uno de ellos tiene sus ventajas y desventajas respecto al otro. De dicha comparación, se llegó a las siguientes conclusiones:

1. En lo que respecta al volumen e higroscopicidad de la muestra se concluyó lo siguiente:
 - Se puede elegir el método de Debye-Scherrer, cuando se tiene poca muestra, ya que es suficiente tener 0.00015 cm^3 de muestra para emplear este método. Además, si la muestra es higroscópica, ésta puede ser colocada dentro de un tubo capilar sellado, para proteger a la muestra de la humedad proveniente del medio ambiente.
 - Se puede elegir el método difractométrico, cuando se tiene suficiente muestra (del orden de 1 cm^3). Este método, también se puede elegir si se dispone de poco tiempo, tanto para obtener el patrón de difracción como para el análisis de fases cristalinas, debido a que no involucra: cortar película, preparar líquidos para revelar, medir la posición de los picos de difracción; y sobre todo porque el análisis es muy rápido, por el hecho de contar con una base de datos en la computadora.
2. En lo que respecta al área iluminada por los rayos X en el espécimen, se concluyó lo siguiente:
 - Es recomendable utilizar el método de Debye-Scherrer, ya que el área iluminada es siempre la misma.
 - El método difractométrico también es recomendable, siempre que se cuente con una rendija variable de divergencia, ya que ésta logra que el área iluminada sea siempre la misma.

3. en cuanto a la monocromaticidad de los rayos X, se concluyó lo siguiente:
 - En el método de Debije-Scherrer se puede (casi) monocromar el haz de rayos X utilizando un filtro laminado el cual es muy barato e inclusive uno mismo lo puede diseñar.
 - En el método difractométrico, se tiene que comprar un monocromador, el cual es muy costoso.

4. En relación a la detección de los haces de rayos X difractados, se concluyó lo siguiente:
 - Es necesario utilizar el método de Debije-Scherrer, cuando se requiera registrar intensidades de difracción a ángulos grandes, de hasta 170° en 2θ .
 - En cambio, cuando la posición de las intensidades de difracción están a menos de 146° en 2θ , se puede utilizar el difractómetro.

5. Hablando de la sensibilidad de los dos métodos discutidos en el capítulo 6 para detectar los haces difractados, se concluyó lo siguiente:
 - El método difractométrico tiene mayor sensibilidad que el método de la cámara tipo Debije-Scherrer. Sin embargo, tanto en el difractograma como en la gráfica densitométrica se tomaron lecturas solamente en el intervalo angular que va de 75° a 120° en 2θ , haciendo a esta conclusión muy limitada; por lo que se propone realizar un experimento todavía más cuidadoso, en el cual se obtengan los espectros de difracción en condiciones de operación completamente equivalentes; para así poder realizar mediciones en todo el intervalo angular.

6. En cuanto al método que se deberá elegir en un seguimiento de fases cristalinas, se concluyó lo siguiente:
 - Es poco recomendable el método de Debije-Scherrer, debido a que es muy laborioso para realizar dichos seguimientos.
 - El método difractométrico es el adecuado para un seguimiento de fases cristalinas; ya sea que se quiera explorar todo el intervalo angular, o bien, un intervalo particular de 2θ en

donde se espera que ocurran los cambios en el patrón de difracción.

7. De la observación visual, tanto de la esquigrafía como del difractograma del cloruro de sodio, se llegó a las siguientes conclusiones en lo que respecta a la resolución del doblete $\text{Cu}_{K\alpha}$:

En el método de Debije-Scherrer, el doblete $\text{Cu}_{K\alpha}$ de los perfiles de intensidades de difracción para el cloruro de sodio se empezó a resolver a los 66° en 2θ , y en el método difractométrico, también a 66° en 2θ . De lo anterior se concluye que el método difractométrico tiene igual nivel de resolución angular que el método de Debije-Scherrer; al menos en este experimento.

8. En lo que respecta a los valores calculados del parámetro de red del NaCl, se obtuvieron los siguientes valores:

- Utilizando el método de Debije-Scherrer:

a) Sin patrón interno.

$$a_0 = 5.6403 \pm 0.0025 \text{ \AA}.$$

b) Con patrón interno (silicio).

$$a_0 = 5.6404 \pm 0.0005 \text{ \AA}$$

- Utilizando el método difractométrico:

a) Considerando los principales errores sistemáticos.

$$a_0 = 5.6478 \pm 0.0051 \text{ \AA}$$

b) Con patrón interno (silicio).

$$a_0 = 5.6417 \pm 0.0046$$

Comparando los valores obtenidos del parámetro de red, se

puede concluir que se obtiene una mayor precisión cuando se utiliza el método de Debye-Scherrer y en particular si se trabaja con patrón interno.

9. Para disminuir la orientación preferencial en el espécimen, se concluyó que: se debe de elegir el método de Debye-Scherrer, ya que en ella se consigue una orientación más al azar de los monocristales que conforman al polvo. En cambio, en el método difractométrico se necesita aplanar la superficie del espécimen para que esté en el plano de trabajo del difractómetro, produciendo con ello una orientación preferente.

APÉNDICE A

Experimentos para Determinar la Variación en la Posición de los Picos de Difracción, Observada Durante el Registro del Difractograma, Cuando la Superficie del Espécimen no Coincide con el Plano de Trabajo del Difractómetro.

La variación (V_d) al leer la posición de los picos de difracción en un difractograma debido a la no coincidencia de la superficie del espécimen con el plano de trabajo, es función entre otros factores, del ángulo de Bragg (θ_B), así como del desplazamiento (d), de dicha superficie.

Para encontrar la relación que existe entre dicha variación (V_d) y las variables (θ_B) y (d) se realizaron dos experimentos, el primero de ellos se describe a continuación:

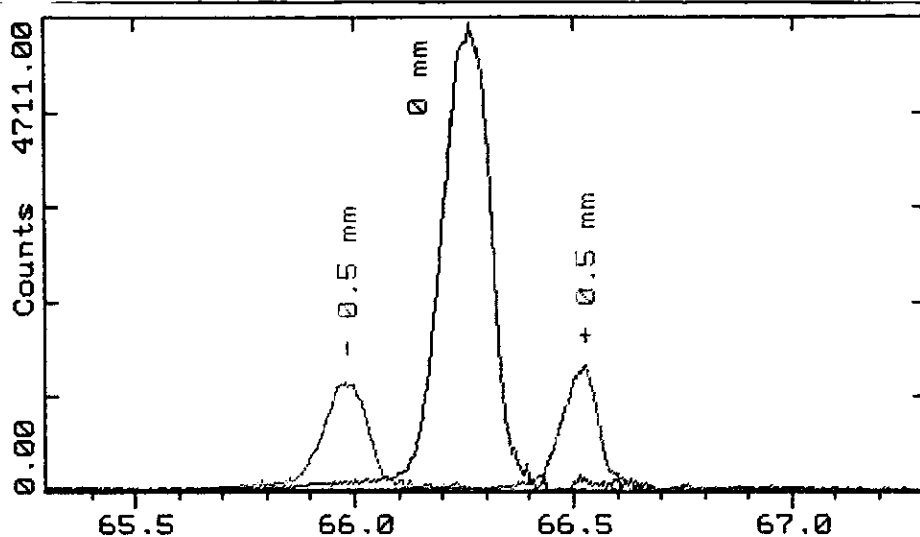
PRIMER EXPERIMENTO

En esta parte, se escogieron dos reflexiones del espectro de difracción de una placa de cloruro de sodio puro (NaCl), dichas reflexiones fueron la (400) que está a un ángulo de Bragg relativamente bajo (33°), y la reflexión (600) que está a un ángulo de Bragg relativamente alto (55°), y se desplazó la superficie del espécimen respecto del plano de trabajo del difractómetro.

A) Estudio de la reflexión (400) del NaCl.

Para obtener los difractogramas correspondientes a la reflexión (400) de la placa de NaCl, se colocó la superficie de dicha placa en las siguientes posiciones: 1) en el plano de trabajo (0 mm), 2) a medio milímetro abajo del plano de trabajo (-0.5 mm), 3) a medio milímetro arriba del plano de trabajo (+ 0.5 mm) y 4) a un milímetro arriba del plano de trabajo (+ 1 mm). y se obtuvieron cuatro difractogramas, los cuales, se muestran en la figura B.1. Los difractogramas se obtuvieron con el difractómetro Siemens D5000 del Laboratorio de rayos X del IFUNAM, en

condiciones de operación de 20 kV - 4.9 mA, con radiación anódica de cobre.



NACL400A PLANO TRABAJO EHT12A (CT: 0.1s, SS:0.005dg
NACL400C -0.5MM PF.NACL400A (CT: 0.1s, SS:0.005dg, WL
NACL400D +0.5MM PF.NACL400A (CT: 0.1s, SS:0.005dg, WL

Fig. A.1. Sobreposición de la reflexión (400) del NaCl, correspondiente a los desplazamientos - 0.5 mm, 0 mm, + 0.5 mm, y + 1 mm de la superficie del espécimen respecto al plano de trabajo del difractor.

Utilizando los programas computacionales propios del difractor, se obtuvieron las posiciones (2θ) de los cuatro picos de difracción, y se calculó la variación de la posición angular de dichos picos, obtenida al leer el difractograma, debido a la no coincidencia de la superficie del espécimen con el plano de trabajo del difractor, ver la tabla A.1.

TABLA A.1

Variación de la posición angular, al leer el difractograma, correspondiente a la reflexión (400) del NaCl, debido al desplazamiento (d) de la superficie del espécimen respecto al plano de trabajo del difractómetro.

Desplazamiento (d) Ad = ± 0.2 mm.	2θ ± Δ2θ Grados	Variación en la posición angular de la reflexión (400) calculada como: 2θ - 66.260 Grados
- 0.5	65.984 ± 0.021	- 0.276 ± 0.039
0.0	66.260 ± 0.018	0.0 ± 0.036
+ 0.5	66.518 ± 0.011	0.258 ± 0.029
+ 1.0	66.756 ± 0.010	0.496 ± 0.028

donde Δ2θ es la mitad del ancho del pico en su altura máxima, la incertidumbre ± 0.2 mm es el error estimado que se comete al medir la no coincidencia de la superficie del espécimen respecto al plano de trabajo del difractómetro.

Con los datos de la tabla A.1 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura A.2.

De la tabla A.1 y de la figura A.1, se deduce que los picos de difracción se corren hacia ángulos menores cuando el desplazamiento de la superficie del espécimen es hacia abajo respecto al plano de trabajo, y hacia ángulos mayores cuando el desplazamiento es hacia arriba.

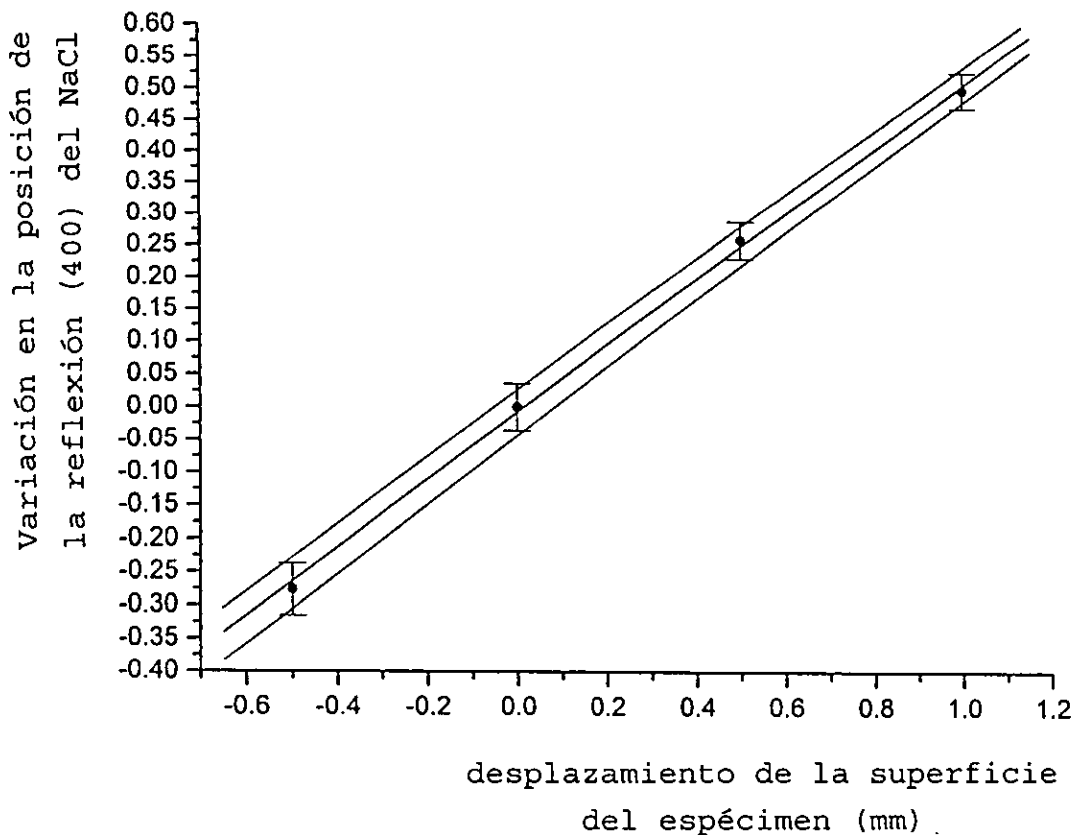
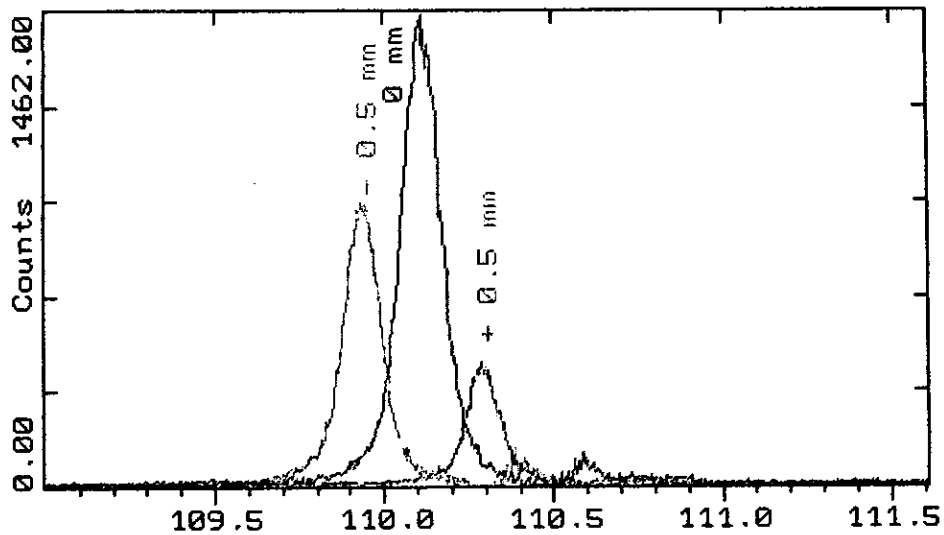


Fig. A.2. Recta que se obtiene al graficar la variación de la posición angular (obtenida al leer el difractograma) de la reflexión (400) del NaCl debido a la no coincidencia de la superficie del espécimen con el plano de trabajo del difractómetro contra el desplazamiento (d) de dicha superficie.

A) Estudio de la reflexión (600) del NaCl.

Para obtener los difractogramas correspondientes a la reflexión (600) de la placa de NaCl, se colocó la superficie de dicha placa en cada una de las siguientes posiciones: 1) en el plano de trabajo (0 mm), 2) a medio milímetro abajo del plano de trabajo (- 0.5 mm), 3) a medio milímetro arriba del plano de trabajo (+ 0.5 mm) y 4) a un milímetro arriba del plano de trabajo (+ 1 mm), dichos difractogramas se muestran en la figura A.3.



NACL600D PLANO TRABAJO EHTJTE12D (CT: 0.1s, SS:0.005dg
 NACL600H -0.5MM PF.NACL600F (CT: 0.1s, SS:0.005dg, WL
 NACL600I +0.5MM PF.NACL600F (CT: 0.1s, SS:0.005dg, WL

Fig. A.3. Sobreposición de la reflexión (600) del NaCl, correspondiente a los desplazamientos - 0.5 mm, 0 mm, + 0.5 mm, y + 1 mm de la superficie del espécimen respecto del plano de trabajo del difractor.

Utilizando los programas computacionales propios del difractor, se obtuvieron las posiciones (2θ) de los cuatro picos de difracción, y se calculó la variación de la posición angular, que se tiene al leer el difractograma, de dichos picos debido a la no coincidencia de la superficie del espécimen con el plano de trabajo del difractor, ver la tabla A.2.

Con los datos de la tabla A.2 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura A.4.

TABLA A.2

Variación de la posición angular (que se tiene al leer el difractograma) correspondiente a la reflexión (600) del NaCl, debido al desplazamiento de la superficie del espécimen respecto al plano de trabajo del difractómetro.

Desplazamiento (d) Ad = ± 0.2 mm.	$2\theta \pm \Delta 2\theta$ Grados	Variación en la posición angular de la reflexión (600) calculada como: $2\theta - 66.260$ Grados
- 0.5	109.938 ± 0.017	-0.174 ± 0.034
0.0	110.112 ± 0.017	0.0 ± 0.034
+ 0.5	110.287 ± 0.017	0.175 ± 0.034
+ 1.0	110.453 ± 0.026	0.341 ± 0.043

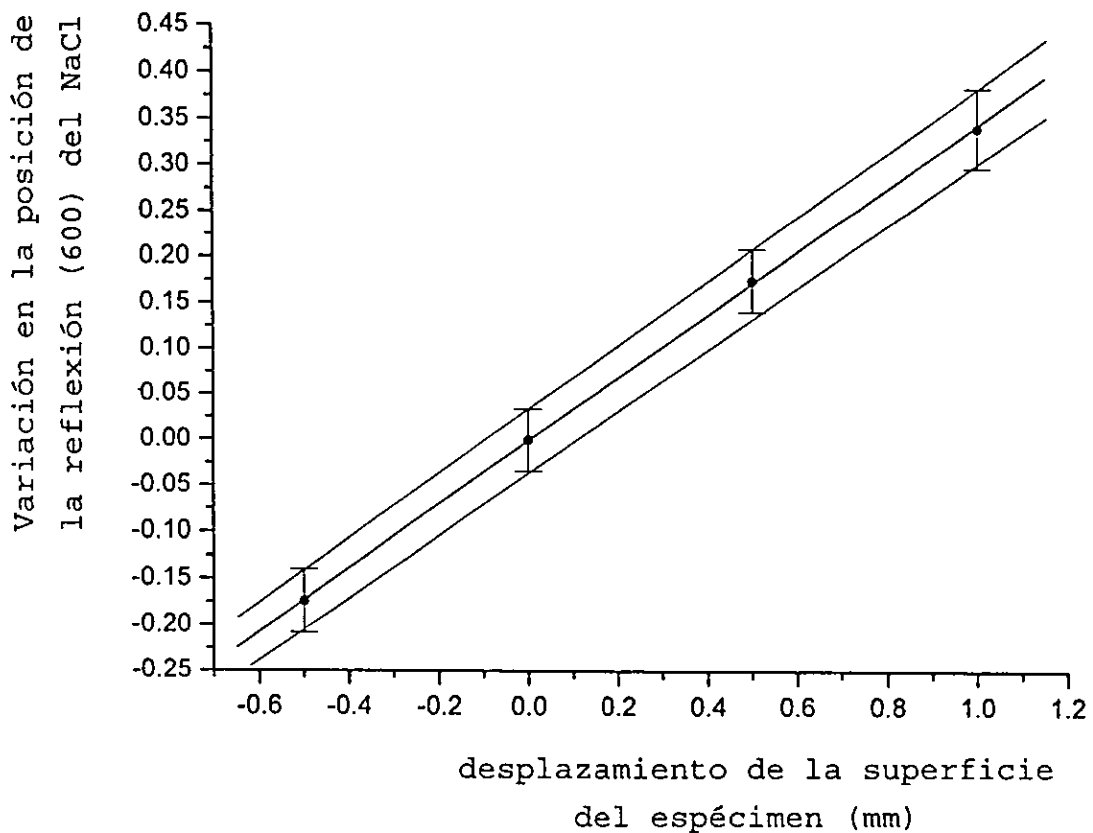


Fig. A.4. Variación en la posición angular (en un difractograma) de la reflexión (600) del NaCl debido a la no coincidencia de la superficie del espécimen con el plano de trabajo del difractómetro contra el desplazamiento (d) de dicha superficie.

Al comparar las tablas A.1 y A.2 se deduce que cuando la superficie del espécimen no es coincidente con el plano de trabajo, la variación al localizar los picos de difracción es menor cuando se trabaja con reflexiones que están a grandes ángulos.

SEGUNDO EXPERIMENTO

En esta segunda parte se investigó como afecta en la posición angular, al leer el difractograma, de los picos de difracción (a lo largo de todo el intervalo angular) del NaCl un desplazamiento -0.5 mm por abajo del plano de trabajo del difractómetro.

Para este experimento se montó polvo de cloruro de sodio puro (NaCl) en el plano de trabajo, y se obtuvo su difractograma, posteriormente, el mismo espécimen se bajó medio milímetro y se obtuvo su difractograma, ambos difractogramas se muestran sobrepuestos en la figura A.5. El equipo utilizado fué el difractómetro Siemens D5000 del Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del IFUNAM, en condiciones de operación de 30kV-20mA, con radiación anódica de cobre.

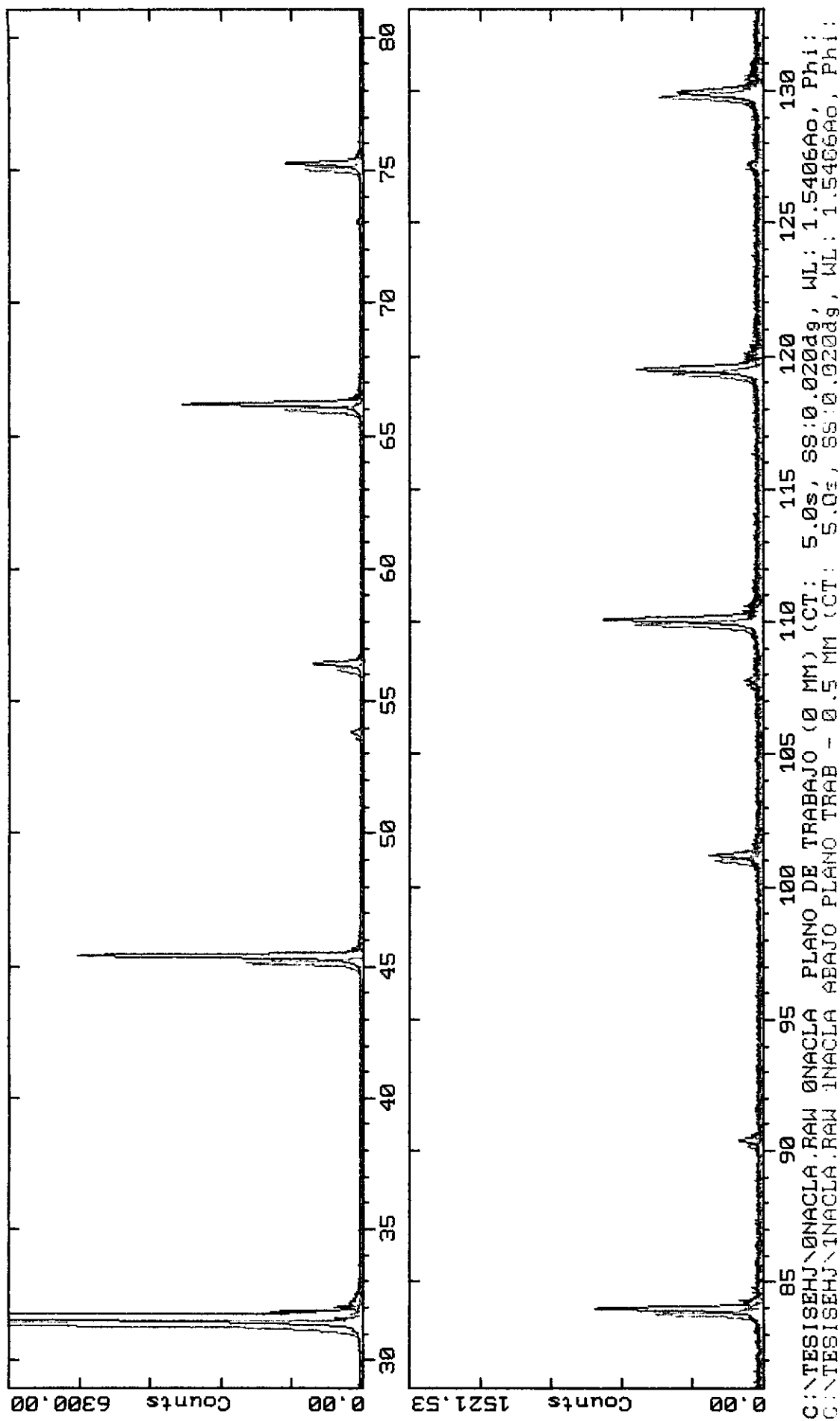


Fig. A.5. El difractograma en color negro, se obtuvo con el espécimen colocado en el plano de trabajo, y el de color verde con el espécimen colocado medio milímetro abajo del plano de trabajo.

Utilizando los programas computacionales propios del difractómetro, se obtuvieron las posiciones (2θ) de todos los picos de difracción de ambos difractogramas, los cuales se muestran en la tabla A.3.

TABLA A.3

Posición angular ($2\theta_{PT}$) de los picos de difracción provenientes de la superficie colocada en el plano de trabajo, posición ($2\theta_{NC}$) de los picos provenientes de la superficie colocada a medio milímetro abajo del plano de trabajo (no coincidente), y la variación de la posición angular, al leer el difractograma, de los picos de difracción del NaCl debido al desplazamiento de 0.5 mm de la superficie del espécimen por abajo del plano de trabajo del difractómetro.

$2\theta_{PT}$ ± 0.004 (grados)	$2\theta_{NC}$ ± 0.004 (grados)	Variación en la posición angular de los picos de difracción calculada como: $2\theta_{PT} - 2\theta_{NC}$ ± 0.008 (grados)
31.639	31.394	0.245
45.387	45.145	0.242
56.418	56.195	0.223
66.197	65.981	0.216
75.249	75.047	0.202
83.966	83.771	0.195
90.396	90.205	0.191
101.174	100.984	0.190
110.077	109.900	0.170
119.508	119.341	0.167
129.931	129.785	0.146

Con los datos de la tabla A.3 se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura A.6.

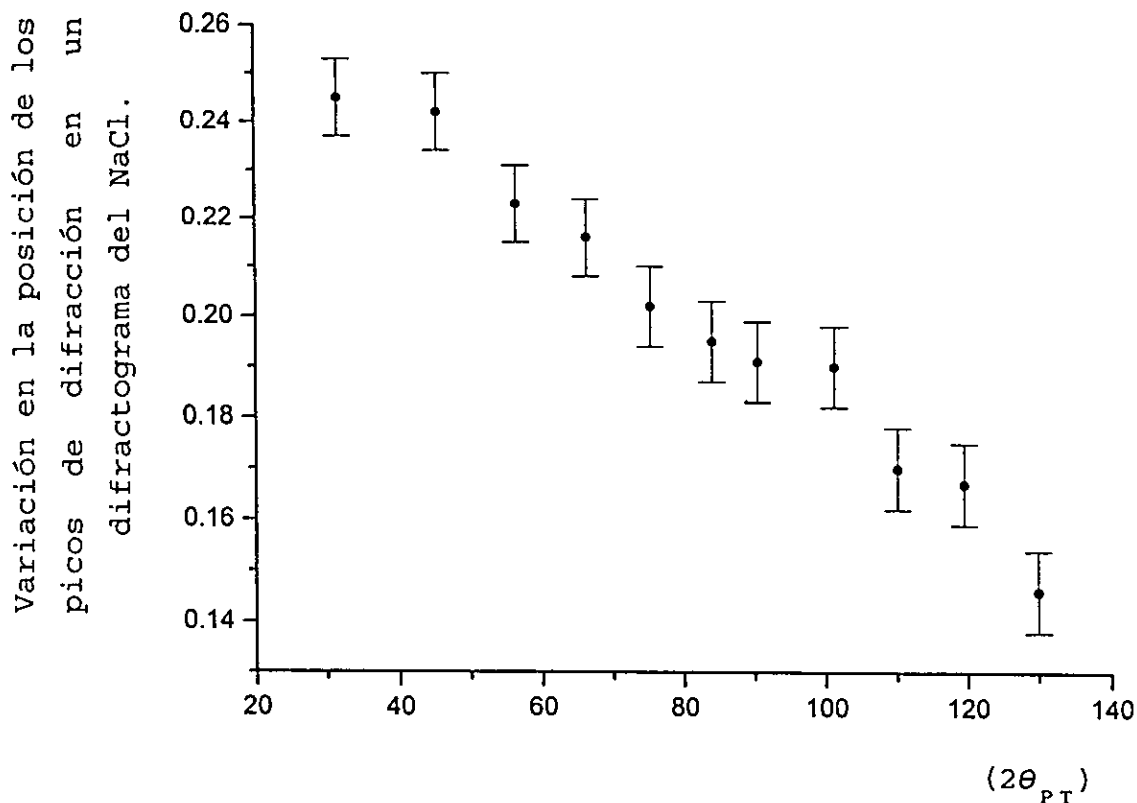


Fig. A.6. Variación en la posición angular, al leer en el difractograma, de los picos de difracción del NaCl debido a un desplazamiento de 0.5 mm de la superficie del espécimen por abajo del plano de trabajo del difractómetro contra la posición angular ($2\theta_{PT}$) de los picos de difracción cuando dicha superficie está en el plano de trabajo del difractómetro.

De la figura A.6, se ve que la variación disminuye conforme aumenta 2θ ; de ésto, se obtiene la siguiente conclusión: para disminuir el "error" al medir la posición de los perfiles de intensidades de difracción cuando se sospeche que el espécimen está abajo del plano de trabajo, se deben de seleccionar las reflexiones que están a altos ángulos.

APÉNDICE B

Análisis de las Principales Fuentes de Errores Sistemáticos que Afectan la Posición de los Picos de Difracción del NaCl.

En este apéndice se analizan las principales fuentes de errores sistemáticos que influyen en la determinación precisa de los parámetros de red, al utilizar el método difractométrico (ver la sección 6.11.2).

A continuación se calcula la influencia de dichos errores sobre la posición θ , del centro de gravedad de los perfiles de intensidades de difracción (picos de difracción):

Primer error: debido a la no coincidencia (desplazamiento) de la superficie del espécimen respecto al plano de trabajo del difractómetro.

Si la superficie del espécimen es desplazada una distancia S del eje de rotación del goniómetro del difractómetro, el pico se recorre por la cantidad⁽¹⁾:

$$\Delta\theta \text{ (rad.)} = \frac{S}{R} \cos \theta$$

Por lo que la corrección deberá tener signo contrario, es decir:

$$\Delta\theta \text{ (rad.)} = - \frac{S}{R} \cos \theta \quad (\text{B.1})$$

donde

S es el desplazamiento de la superficie del espécimen respecto al eje del goniómetro (el valor de dicho desplazamiento se estimó que está entre un mínimo de 0.004 cm, debido a que el claro de la malla del tamiz tiene esa dimensión, y un máximo de 0.01 cm debido a que puede haber no coincidencia entre el plano del espécimen y el del portamuestras por el proceso mecánico de acomodamiento que se realiza. Este último valor máximo se estimó como el valor obviamente detectable por el ojo en una inspección visual del montaje. Para el cálculo de $\Delta\theta$, se usará

el valor máximo mencionado.

R es el radio nominal del goniómetro del difractor Siemens D5000 y tiene un valor de 20.05 cm.

θ es la posición del centro de gravedad del perfil de intensidad de difracción (pico), en la escala de ángulos de Bragg.

No se calculó la influencia de este error en la posición de los centros de gravedad de los picos de difracción, debido a que no se cuantificó el desplazamiento de la superficie del espécimen, sin embargo, dicho desplazamiento se estimó en 0.01 cm, utilizando la influencia de este error, como incertidumbre en el ángulo de Bragg del NaCl.

TABLA B.1

Incertidumbre en el ángulo de Bragg de los perfiles de intensidad de difracción del NaCl, debido a la no coincidencia entre la superficie del espécimen y el plano de trabajo del difractor.

Reflexión (HKL)	$\theta_{\text{sig}}^{\text{corregir}}$ (grados)	Incertidumbre $\pm \Delta\theta$ (grados)
(422)	42.007	0.021
(440)	50.602	0.018
(531)	53.916	0.017
(600)	55.033	0.016
(620)	59.744	0.014
(622)	64.950	0.012

Segundo error: debido a la penetración de los rayos X en el espécimen.

Cuando el haz primario de rayos X penetra en especímenes de baja absorción, el proceso de difracción se produce también bajo la superficie; así, el centro de gravedad del pico, se desplaza hacia bajos ángulos, por lo que se debe de aplicar una corrección, dada por la siguiente ecuación⁽¹⁾:

$$\Delta\theta \text{ (rad.)} = \frac{\text{Sen } 2\theta}{4 \mu R} - \frac{t \cos\theta}{R [\exp (2 \mu t \csc\theta - 1)]} \quad (\text{B.2})$$

donde

μ es el coeficiente de absorción lineal del espécimen.

t representa el espesor del espécimen (el espesor que se utilizó fué de 0.06 cm).

R es el radio del goniómetro (el cual para el difractómetro D5000 de este laboratorio tiene un valor de 20.05 cm).

θ es la posición del centro de gravedad del perfil de intensidad de difracción (pico de difracción) en la escala de ángulos de Bragg.

μ se calcula de la siguiente manera⁽²⁾:

$$\mu = \rho_{\text{NaCl}} \left[W_1 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 + W_2 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 \right] \quad (\text{B.3})$$

donde

W_1 es el porcentaje de Na en el NaCl = 39.3 %⁽³⁾.

W_2 es el porcentaje de Cl en el NaCl = 60.7 %

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1$ es el coeficiente de absorción másico del Na = 30.9 cm²/gr

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2$ es el coeficiente de absorción másico del Cl = 103 cm²/gr.

ρ_{NaCl} es la densidad del NaCl = 2.168 gr./cm³.

Sustituyendo estos valores en (B.3), se obtiene:

$$\mu = 161.87306 \text{ cm}^{-1}.$$

La influencia de este error en la posición de los centros de gravedad (c.g.) del patrón de difracción del NaCl mostrado en el capítulo VI, es:

TABLA B.8

(HKL)	θ sin α^2 corregir (grados)	$\Delta\theta$ (grados)
(422)	42.007	0.004
(440)	50.602	0.004
(531)	53.916	0.004
(600)	55.033	0.004
(620)	59.744	0.004
(622)	64.950	0.003

Tercer error: debido a la forma plana del espécimen.

La geometría de focalización, requiere que la superficie del espécimen en un difractómetro sea curva y no plana, como ocurre en los actuales difractómetros, por lo que el centro de gravedad de los perfiles de intensidades de difracción (picos), se desplaza hacia ángulos menores. Así que la posición del centro de gravedad debe de corregirse de la siguiente manera⁽¹⁾:

$$\Delta\theta = \frac{\alpha^2 \cot\theta}{3} \text{ radianes} \quad (\text{B.4})$$

donde

α es la divergencia angular (divergencia horizontal o divergencia ecuatorial) del haz primario dividida entre dos (para el difractómetro D5000 del Laboratorio de Rayos X, α tiene un valor de 0.009 rad, para una rendija de divergencia de 2 mm).

θ es la posición del centro de gravedad del pico de difracción en la escala de ángulos de Bragg.

La influencia de este error en la posición de los centros de gravedad (c.g.) del patrón de difracción del NaCl mostrado en el capítulo VI, es:

TABLA B.9

(HKL)	$\theta \sin^2 \theta$ corregir (grados)	$\Delta\theta$ (grados)
(422)	42.007	0.002
(440)	50.602	0.001
(531)	53.916	0.001
(600)	55.033	0.001
(620)	59.744	0.0001
(622)	64.950	0.00001

Cuarto error: debido a la divergencia axial del haz primario.

A la divergencia del haz de rayos X en la dirección normal al plano de focalización o plano ecuatorial se le llama divergencia axial o vertical (ya que la dirección es paralela al eje del goniómetro). Existen varias expresiones para calcular la magnitud de este error, en particular, cuando se tiene sólo un conjunto de rendijas soller, y muy angostas, la ecuación que se puede utilizar para corregir la posición del centro de gravedad, es⁽⁴⁾:

$$\Delta\theta \text{ (rad.)} = - \frac{H^2}{6 R^2} (\cot 2\theta) \quad (\text{B.5})$$

donde

H es la altura de la parte irradiada de la muestra = 2.4 cm.

R es el radio del goniómetro (el cual para el difractor D5000 del Laboratorio de rayos X tiene un valor de 20.05 cm).

θ es la posición del centro de gravedad del pico de difracción en la escala de ángulos de Bragg.

La influencia de este error en la posición de los centros de gravedad (c.g.) del patrón de difracción del NaCl mostrado en el capítulo VI, es:

TABLA B.10

(HKL)	$\theta_{\text{sin}^2 \theta}^{\text{c}} \cdot \text{corregir}$ (grados)	$\Delta\theta$ (grados)
(422)	42.007	+ 0.014
(440)	50.602	- 0.027
(531)	53.916	- 0.044
(600)	55.033	- 0.050
(620)	59.744	- 0.077
(622)	64.950	- 0.114

Quinto error: Debido a los factores de Lorentz, polarización y dispersión.

La corrección para estos factores está dada por⁽¹⁾:

$$\Delta\theta = - \frac{V}{2 \bar{\lambda}^2} \tan^3 \theta \left\{ 3 - 4 \cot^2 \theta - \frac{16 \cos 2\theta \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right\} \quad (\text{B.6})$$

donde:

V es la variancia de la distribución espectral de la longitud de onda utilizada.

$\bar{\lambda}$ es el valor de la distribución de longitud de onda, referida al centro de gravedad.

De manera aproximada se supondrá que $V = 6.45 \times 10^{-8} \text{ \AA}$ y $\bar{\lambda} = 1.54 \text{ \AA}$, y a altos ángulos (B.6) queda como⁽⁵⁾:

$$\Delta\theta = - 4.7 \times 10^{-6} \tan^3 \theta \text{ grados} \quad (\text{B.7})$$

La influencia de este error en la posición de los centros de gravedad (c.g.) del patrón de difracción del NaCl mostrado en el capítulo VI, es:

TABLA B.11

(HKL)	θ_{sin^2} corregir (grados)	$\Delta\theta$ (grados)
(422)	42.007	- 0.000003
(440)	50.602	- 0.000008
(531)	53.916	- 0.000012
(600)	55.033	- 0.000014
(620)	59.744	- 0.000024
(622)	64.950	- 0.000046

Sexto error: Debido a la colocación del cero del goniómetro.

Si inicialmente, el detector no es correctamente alineado en cero, de 2θ , se introduce un error sistemático en las mediciones sucesivas; para reducir al mínimo dicho error, se alinea el equipo siguiendo las instrucciones del fabricante, el cual por lo general garantiza una exactitud de 0.01° en 2θ .

No se calculó la influencia de este error en la posición de los centros de gravedad de los picos de difracción, debido a que no se cuantificó el cero del goniómetro, sin embargo, la suma del primer error mas este sexto error se utilizó como parte de la incertidumbre en los ángulos de Bragg del NaCl del capítulo VI.

Séptimo error: Debido a la refracción de los rayos X.

En la frontera aire-cristal, la refracción de los rayos X es muy pequeña, la desviación máxima que puede provocar este efecto se encuentra generalmente en la quinta cifra decimal de los parámetros cristalográficos, la fórmula para introducir esta corrección, para cristales cúbicos, como es nuestro caso, es la siguiente⁽⁴⁾.

$$a_{\text{corr}} = a_{\text{obs}} (1 + \delta) \quad (\text{B.8})$$

donde:

$$\delta = \frac{N e^2 \lambda^2}{2 \pi m c^2} \quad (\text{B.9})$$

Y N se obtiene de la siguiente manera:

$$N = \frac{\rho N_0 \sum Z}{\sum A} \quad (\text{B.10})$$

donde

- N es el número de electrones por cm^3 del material refractante.
 e es la carga del electrón, 4.80296×10^{-10} esu.
 λ es la longitud de onda ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1}$), que vale 1.5405×10^{-8} cm.
 m es la masa del electrón, 0.9109×10^{-27} gr.
 c es la velocidad de la luz = 2.997925×10^{10} $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$.
 No es el número de avogadro = 6.023×10^{23} .
 ρ es la densidad del NaCl = $2.16 \text{ gr}/\text{cm}^3$.
 $\sum Z$ es el número atómico de los elementos correspondientes a una celda elemental.

Aquí $Z_{\text{Na}} = 11$ y $Z_{\text{Cl}} = 17$ por lo que $\sum_{\text{total}} Z = 28 \times 4 = 112$.

el 4 es debido a que existen 4 moléculas por celda unidad.

$\sum A$ Es la suma de los pesos atómicos de los elementos correspondientes a una celda elemental.

Aquí $\sum A = A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}} = 22.98977 + 35.453 = 58.4407 \times 4 = 234$.

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones B.8, B.9, y B.10 se obtiene un valor para $(1 + \delta)$ de 1.0000066.

Se sabe que el índice de refracción está dado por la siguiente relación: $\mu = 1 - \delta$.

Por lo tanto se tiene que:

$$\mu = 0.9999934$$

Así que el índice de refracción es casi uno, por lo que no será necesario introducir esta corrección.

Del análisis de los diferentes errores sistemáticos tenemos que ellos actúan desplazando el pico de difracción hacia ángulos mayores o menores. La tabla B.12 muestra el efecto resultante de los errores 2, 3, 4, y 5 en la posición de los perfiles de

intensidades de difracción. Los errores 1 y 6 no se incluyeron, ya que no se cuantificó el desplazamiento de la superficie del espécimen, ni el error sistemático del cero del goniómetro, sin embargo, se utilizaron como incertidumbre en el ángulo de Bragg.

TABLA B.12

Efecto resultante de los errores 2, 3, 4 y 5 en la posición de los perfiles de intensidades de difracción.

(HKL)	$\theta_{\text{sin } n}^{\text{c}} \cdot \text{corregir}$ (grados)	$\Delta\theta$ (grados)
(422)	42.007	+ 0.020
(440)	50.602	- 0.022
(531)	53.916	- 0.039
(600)	55.033	- 0.045
(620)	59.744	- 0.072
(622)	64.950	- 0.111

Estos valores de $\Delta\theta$ son los que se presentan en la tabla 6.3.

REFERENCIAS

CAPÍTULO I

- 1) Buerger M. J. (1956)
Elementary crystallography
John Wiley & Sons, Inc., New York.
- 2) Notas del curso "Difracción de rayos X", impartido por el Dr. Adolfo E. Cordero Borboa, en la Facultad de Ciencias de la U.N.A.M., 2o. semestre de 1988.
- 3) Zachariasen William H. (1945)
Theory of X-ray diffraction in crystals
John Wiley & Sons, INC.
- 4) P. P. Ewald, Z. Kristallogr., 56, 129 (1921).
- 5) Woolfson M. M. (1970)
An introduction to X-ray crystallography
Cambridge at the University press.
- 6) J. Amezcua-López and A.E. Cordero-Borboa
A mechanical lattice aid for cryatallography teaching
The Physics Teacher, number 6 volume 26 september 1988.
- 7) International tables for crystallography
Volume A space-group symmetry
Published for
The International Union of Crystallography
By Kluwer Academic Publishers (1989).

CAPÍTULO 2

- 1) Bertin P. Eugene (1970)
Principles and practice of x-ray spectrometric analysis
Plenum Press, New York-London.
- 2) Azároff V. Leonid (1968)
Elements of X-ray crystallography
McGraw-Hill Book Company.
Tokyo, Japan.
- 3) Catálogo de Philips
X-ray tubes for diffraction and spectrometry
Printed in the Netherlands.
- 4) Cullity B. D. (1967)
Elements of X-ray diffraction
Addison-Wesley Publishing Company, INC.

CAPÍTULO 3

- 1) Buerger M. J. (1956)
Elementary crystallography
John Wiley & Sons, Inc., New York
Chapman & Hall, Limited, London.
- 2) W. L. Bragg.
"The Specular Reflection of X-rays"
Nature (London) 90 (1912) 410
- 3) Cullity B. D. (1967)
Elements of X-ray diffraction
Addison-Wesley Publishing Company, INC.

- 4) Notas del curso "Difracción de rayos X" impartido por el Dr. Adolfo E. Cordero Borboa, en la Facultad de Ciencias de la U.N.A.M., segundo semestre de 1988.

CAPÍTULO 4

- 1) Encyclopaedia Britannica: Micropedia. U.S.A. Encyclopaedia Britannica, 1980. P. 131, 514.
- 2) Bermúdez P. Joaquín (1981)
Métodos de difracción de rayos X principios y aplicaciones
Ediciones Pirámide, S.A. Madrid.
- 3) Klug H. P. and Alexander Leroy E. (1974)
X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials
John Wiley & Sons, Nueva York.
- 4) Instructivo del medidor de películas.
622 Film measuring device
Huber-Diffraktionstechnik GMBH D-8219 Rimsting W. Germany.
- 5) A. J. Bradley and A. H. Jay, A method for deducing accurate values of the lattice spacing from X-ray powder photographs taken by the Debye-Scherrer method, Proc. Phys. Soc. (London) 44 (1932).
- 6) M. J. Buerger, X-ray crystallography (John Wiley -Sons, Inc., New York, 1942).
- 7) A. Taylor and H. Sinclair, The influence of absorption on the shapes and positions of lines in Debye-Scherrer powder photographs, Proc. Phys. Soc. (London) 57 (1945).
- 8) B. E. Warren, The absorption displacement in X-ray diffraction by cylindrical samples, J. Appl. Phys. 10 (1945).

- 9) Arthur H. Compton, and Samuel K. Allison (1943).
X- Rays in Theory and Experiment.
D. Van Nostrand Company, Inc.
- 10) A. J. C. Wilson, Proc. Camb. Phil. Soc., 36, 485 (1940).
- 11) A. J. Bradley and A. H. Jay, A method for deducing accurate values of the lattice spacing from X-ray powder photographs taken by the Debye-Scherrer method, Proc. Phys. Soc. (London), 44, 563 (1932).

CAPÍTULO 5

- 1) Cullity B. D.
"Elements of X-ray diffraction"
Addison-Wesley Publishing Company, INC. (1967).
- 2) Bermúdez P. Joaquín.
"Métodos de difracción de rayos X principios y aplicaciones"
Ediciones Pirámide, S.A. Madrid. (1981).
- 3) Emmett F. Kaelble.
"Handbook of x-rays"
McGraw-Hill Book Company (1967).
- 4) Manual del difractor D 5000 Siemens 1989.
- 5) Manual del generador Kristalloflex 710/710H; Siemens 1989.

CAPÍTULO 6

- 1) Kaelble, Emmett F. (1967)
Handbook of X-ray
McGraw-Hill Book Company. U.S.A.

- 2) "Método Alternativo para Preparar Muestras Cristalinas en Tubos Capilares para Experimentos de Difracción de Rayos X".
Adolfo Ernesto Cordero-Borboa, José Luis Ruvalcaba-Sil, Gerardo Fernández-Sánchez y Edilberto Hernández-Juárez.
XXXIII Congreso Nacional de Física.
Ensenada, Baja California, del 22 al 26 de octubre de 1990.
- 3) "Construcción de un Microdensitómetro Optico para Películas de Difracción de Rayos X por Polvos".
José Luis Ruvalcaba-Sil, Rafael Garza-Cantú, y Adolfo E. Cordero-Borboa.
XXXII Congreso Nacional de Física.
León, Guanajuato, del 23 al 27 de octubre de 1989.
- 4) "Innovaciones Opticas en el Diseño y Construcción de un Microdensitómetro para Películas de Difracción de Rayos X por Polvos".
José Luis Ruvalcaba-Sil y Adolfo E Cordero-Borboa.
XXXIII Congreso Nacional de Física.
Ensenada, Baja California, del 22 al 26 de octubre de 1990.
- 5) Alberto Clavel Hernández
Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, U.N.A.M.
México, D.F. (1986).
- 6) Millán Malo Beatriz Marcela
Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, U.N.A.M.
México, D.F. (1991).
- 7) J. B. Nelson and D. P. Riley
An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals.
Proc. Phys. Soc. 57, 160-177 (1945).

APÉNDICE B

- 1.- Emmett F. Kaelble.
HANDBOOK OF X-RAYS For Diffraction, Emission, Absorption, and
Microscopy.
McGraw-Hill Book Company, U.S.A.
- 2.- B. D. Cullity.
Elements of X-Ray Diffraction
Addison-Wesley Publishing Company, INC.
Second Edition (1978).
- 3.- Cornelius S. Hurlbut, Jr.
Manual de Mineralogía de Dana.
Editorial Reverté, S.A.
(1981).
- 4.- Harold P. Klug; Leroy E. Alexander.
X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous
Materials.
A Wiley-Interscience Publication.
Second Edition (1974).
- 5.- Pike E. R.
Counter diffractometer - the effect of dispersion, Lorentz,
and polarisation factors on the positions of X-ray powder
diffraction lines.
Acta Cryst. 12, 87 (1959).