

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1970

01.70.06

PMM/A1

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATÓMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SEXTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Ciencia y Tecnología - OEA)

CRISTALOGRAFIA Y DIFRACCION DE RAYOS X

(2a. edición revisada y corregida)

Prof. Dr. Alberto Bonfiglioli

FASCICULO II

DIFRACCION DE RAYOS X

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1970

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

SEXTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Ciencia y Tecnología - OEA)

CRISTALOGRAFIA Y DIFRACCION DE RAYOS X

(2a. edición revisada y corregida)

Prof. Dr. Alberto Bonfiglioli

FASCICULO II

DIFRACCION DE RAYOS X

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina

1 9 7 0

I. LA OBSERVACION DE LA MATERIA EN ESCALA ATOMICA

A lo largo de las clases de cristalografía esquematizadas en el fascículo I, nos hemos referido a las distribuciones atómicas en los cristales con toda naturalidad ... y con toda precisión: hemos especificado la posición de distintos átomos y establecido relaciones de simetría entre las mismas; hemos analizado la posibilidad de ubicar átomos extraños en los intersticios de la estructura de ciertos cristales; etc. Todo éso puede hacer creer que disponemos de un instrumento en el cual ubicamos un cristal y observamos su estructura atómica con todos los detalles que dimos en nuestras descripciones cristalográficas.

Digamos enseguida que un instrumento que permitiera "ver" directamente la estructura atómica de la materia sería de una enorme importancia para todo el conocimiento científico, no solamente desde el punto de vista de la mera curiosidad intelectual; también tendría importantísimas implicancias de orden práctico. Basta tener presente, en efecto, que desde las propiedades de los aceros o los latones hasta las funciones biológicas de las proteínas están ligadas a las respectivas estructuras atómicas; sin el conocimiento de estas estructuras mal puede esperarse entender y, eventualmente, controlar esas propiedades y esas funciones.

Se impone ahora la pregunta: existe realmente un instrumento que permita observar directamente la estructura atómica de la materia? y si existe, en qué principios físicos está basado? De una manera más franca podríamos preguntar: es posible ver los átomos? y si no es posible, toda la información de que dispone acerca de la estructura de la materia es sólo fruto de la imaginación?

Para intentar responder a estas preguntas partiremos de lo que hoy es parte del conocimiento popular: el átomo es la partícula de materia más pequeña que podamos imaginar. Pero si ésto forma parte del conocimiento popular en la segunda mitad del siglo XX hay que reconocer que la idea no es nueva: ella data de hace algo así como 25 siglos cuando en Grecia, Demócrito y sus continuadores Lucrecio y Epicuro, concibieron la materia constituida por partículas más allá de las cuales no podía dividirse (de allí la palabra átomo = indivisible!). Las teorías físicas modernas condujeron a una imagen mucho más sofisticada del átomo de acuerdo a la cual esa partícula "indivisible" contiene más de 20 tipos de partículas en su interior. Sin embargo la antigua idea -que rindió frutos tan importantes como la explicación de las leyes de la química- puede seguir utilizándose como una buena aproximación. Es el átomo, en efecto, la más pequeña partícula en que un elemento puede subdividirse conservando su identidad: el átomo del elemento aluminio, por ejemplo, encierra todas las propiedades de ese elemento que nos son familiares; el átomo de aluminio, en otras palabras, encierra todo lo que hace que el aluminio sea aluminio; si subdividiéramos ese átomo en las partículas que lo constituyen, ellas no son propias de ese elemento sino que, agrupadas de distintas maneras, podrían pertenecer a los átomos de cualquier otro elemento.

A los efectos de esta exposición bastará con esa aproximación. Vale decir, nos referiremos siempre al átomo como un todo en el que están contenido las propiedades de un cierto elemento proponiéndonos averiguar si podemos observarlo directamente.

De la idea átomo = partícula muy pequeña resulta obvio que si queremos observarlo debemos construir un instrumento capaz de darnos una imagen de esas partículas suficientemente aumentada para que ellas sean perceptibles por nuestros ojos. Ahora bien, instrumentos que den imágenes aumentadas de objetos muy pequeños son bien conocidos por todos. El más simple de esos instrumentos es la lupa: una lente que permite aumentar entre 2 y 10 veces el tamaño real de un objeto; el microscopio - de uso frecuente en biología y metalografía - permite aumentar fácilmente 1.000 veces gracias a una combinación adecuada de lentes por la cual la imagen ya aumentada por una lente vuelve a ser aumentada por otra lente (proceso que, en principio, podría repetirse tanto como se quiera).

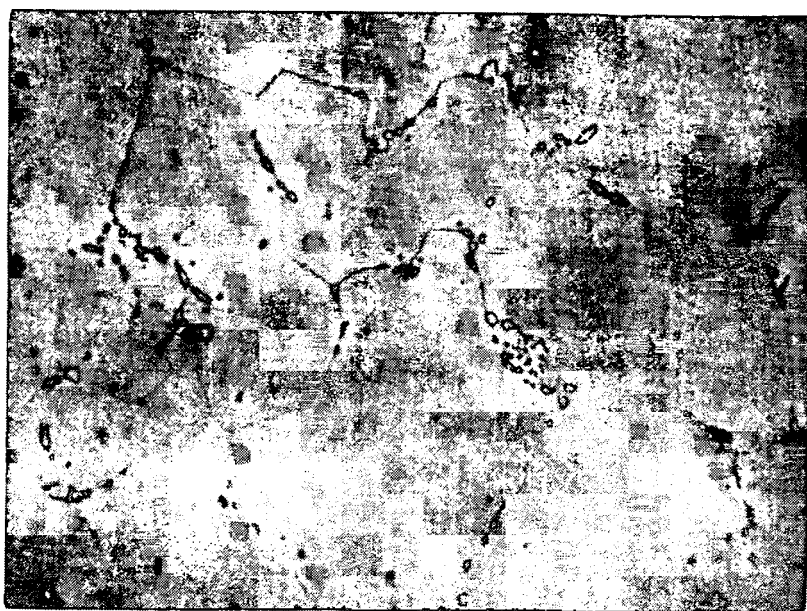
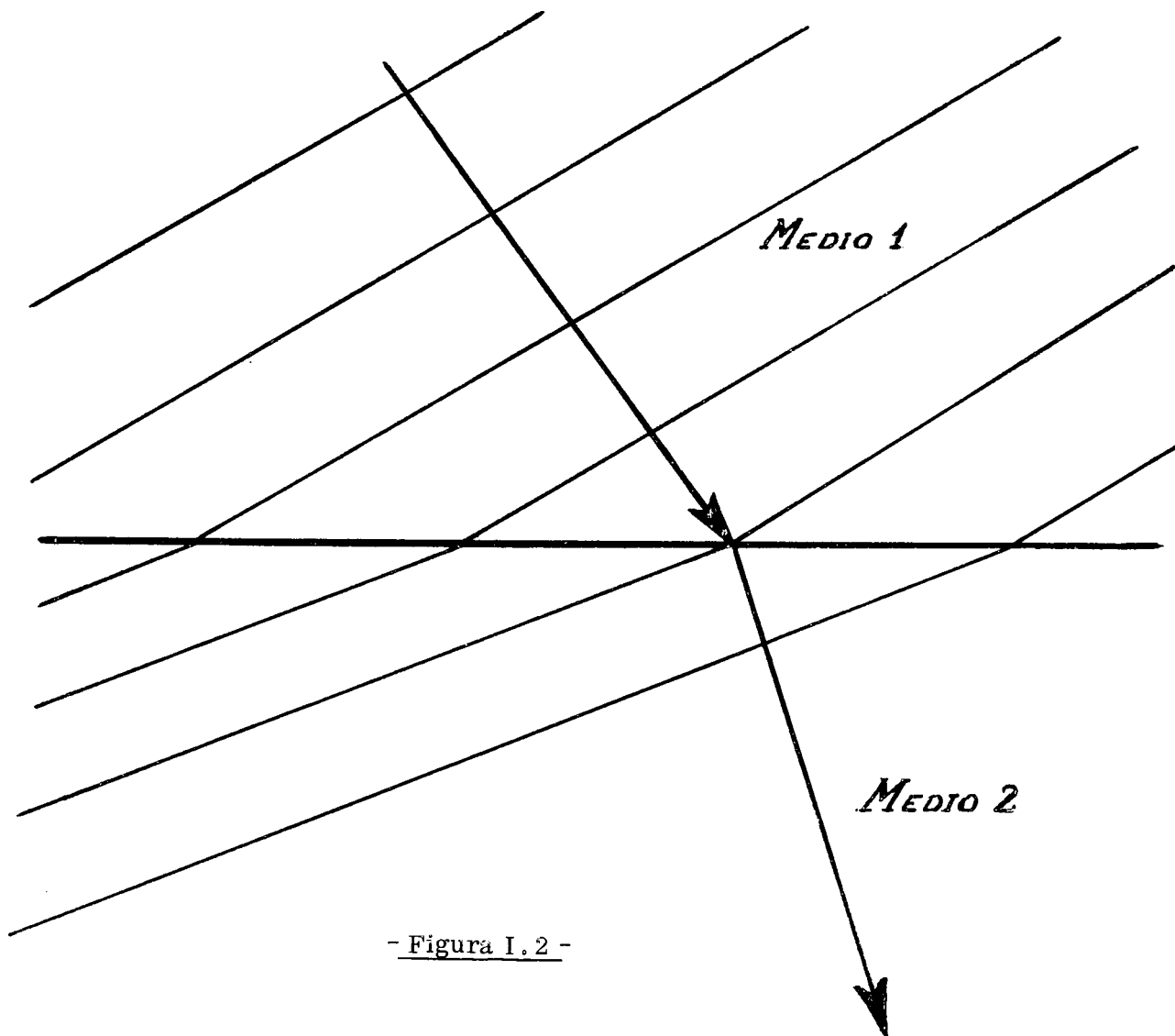


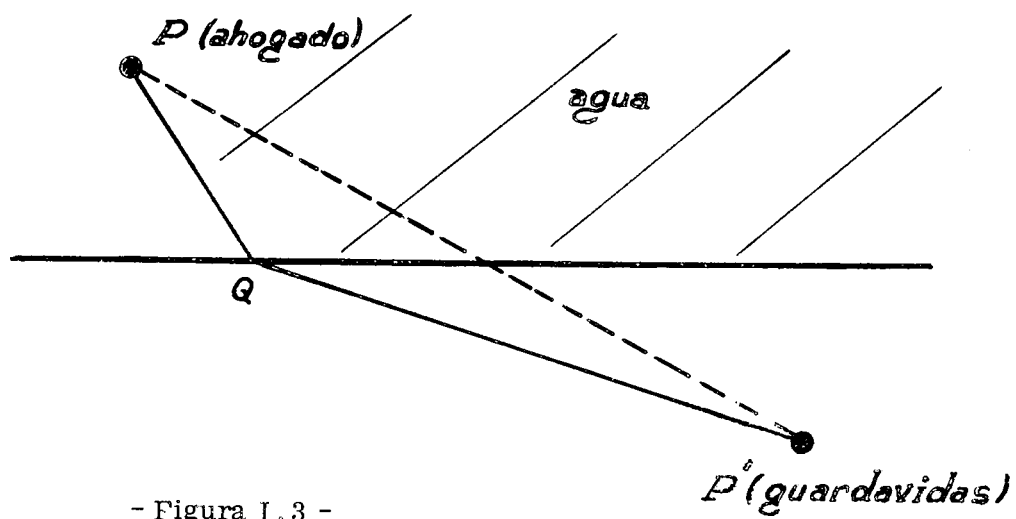
Fig. I.1. Carburos precipitados en un acero de tubos de caldera. Aumento aproximado 1.000 veces.- Gentileza del Ingeniero Daniel Vassallo, de la Gerencia de Tecnología de la Comisión Nacional de Energía Atómica - Argentina.-

Puede verse, por ejemplo, en la figura I.1 una fotomicrografía de un acero tomada con un aumento de 1.000 veces. Las partículas de carburo que allí se ven con un diámetro aproximado de 1 mm tienen pues diámetros reales del orden de 1μ ($1\mu = 10^{-3}$ mm).

Dentro de la aproximación utilizada podemos imaginarnos ahora al átomo como una pequeña esfera (cosa que ya hicimos en las lecciones de cristalografía). Diversas estimaciones permiten afirmar que el diámetro de esas esferas es, aproximadamente 10^{-8} cm. (es decir una unidad Angström). Una idea de esa dimensión podemos tenerla pensando que en un cabello cuyo diámetro podemos estimar en 0,001 cm cabrían alrededor de 100.000 átomos en contacto. Entonces, si quisiéramos ver un átomo (10^{-8} cm de diámetro) del tamaño de una esferita como las de los carburos mostradas en la figura I.1. (aproximadamente 1 mm de diámetro) deberíamos obtener una imagen del mismo aumentada 10.000.000 de veces. Con este aumento las esferitas de carburo de la figura I, cuyos tamaños reales son del orden de 1μ se verían de 10 metros de diámetro; el cabello de 0,001 cm. de diámetro se vería como un enorme tronco cuyo diámetro sería 100 metros.



- Figura I. 2 -



- Figura I. 3 -

Nuestra pregunta acerca de si es posible ver los átomos toma ahora una forma más precisa: pueden obtenerse aumentos del orden de 10.000.000 de veces en base a los mismos principios por los cuales un microscopio permite obtener aumentos de 1.000 veces? Dicho de otra manera: podemos obtener imágenes aumentadas 10.000 veces más que con un microscopio corriente? . Para responder debemos analizar en base a qué principio una lente forma la imagen de un cuerpo (puesto que un sistema óptico complejo como el microscopio es una combinación adecuada de lentes que repite, en cierta forma, el proceso que se lleva a cabo en una única lente, basta con estudiar los fenómenos elementales que en ésta ocurren).

Una lente forma imágenes gracias al fenómeno de refracción de la luz: el mismo que nos hace ver "quebrada" una varilla semisumergida en el agua. Ese fenómeno consiste en una desviación de la luz debido al cambio de velocidad que ella experimenta cuando cambia el medio en el cual se propaga. Esto se demuestra en la figura I.2: la luz son ondas electromagnéticas a las que podemos imaginar como ondas en el agua y representarlas por "crestas" perpendiculares a la dirección de propagación; si la velocidad de la luz es, por ejemplo, menor en el medio 2 que en el medio 1, al atravesar la superficie de separación entre ambos medios las ondas se "frenan" con lo que resulta un cambio en la dirección según la cual ellas se propagan.

Para explicar la acción de una lente no es necesario, sin embargo, considerar las ondas como tales: basta con esquematizarlas por "rayos luminosos" que no son sino la dirección de propagación de esas ondas. En base a esta esquematización se ha elaborado todo un capítulo de la física: la óptica geométrica que constituye una excelente aproximación para el estudio de sistemas ópticos como los que queremos analizar. Dentro de esa aproximación, el comportamiento de la luz es tal que para dirigirse de un punto a otro elige siempre el camino que le insuma el menor tiempo posible.

Así por ejemplo, en un medio homogéneo la luz va de un cierto punto a otro en línea recta: al ser la recta la menor distancia entre dos puntos el tiempo utilizado en recorrerla será también el menor posible. La situación es diferente si los dos puntos están en medios distintos: en este caso, al ser distinta la velocidad en cada medio el camino que insuma el tiempo mínimo no es ya una recta. Esto se entiende fácilmente con un ejemplo citado con frecuencia en los cursos de óptica: si una persona se está ahogando en el medio de un curso de agua, digamos en el punto P (figura I.3) y un guardavidas que se halla en P' debe ir a salvarlo, éste no debe ir de P a P' en línea recta si quiere llegar al lugar del accidente en el menor tiempo posible; por buen nadador que sea nuestro guardavidas siempre correrá más rápido por la tierra. Lo acertado entonces para minimizar el tiempo es correr un cierto trayecto por tierra de manera de disminuir el recorrido por el agua ... pero cuidando de no incrementar demasiado el camino total.

Lo que hace la luz al refractarse es análogo a lo que haría un guardavidas inteligente: para dirigirse desde un punto P a otro punto P' elige el camino que le insuma el menor tiempo posible. Esta idea de tiempo mínimo recibe el nombre de Principio de Fermat y constituye un principio fundamental de la óptica geométrica de la misma manera que la idea de conversión de trabajo mecánico en calor constituye un principio fundamental de la termodinámica. Debemos tener presente, sin embargo, que la óptica geométrica es sólo una aproximación en la que consideramos nada más que la dirección de propagación de las ondas luminosas; el princi-

pío de Fermat en el que ella está basado tiene también una validez aproximada. Pero dentro de la validez de esta aproximación nos permite explicar la formación de imágenes por una lente, de la misma manera que el principio de conversión de trabajo mecánico en calor permite explicar diversos fenómenos en gases.

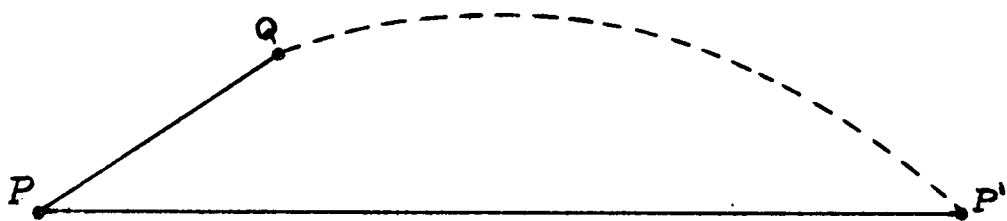
Consideremos un punto P que emite ondas luminosas en todas direcciones (figura I.4) nosotros queremos colectar todas esas ondas en un punto P' imagen de P . Es bien evidente que las ondas que se propagan en la dirección PP' recorren el camino que insume el tiempo mínimo (es la línea recta!), pero las ondas emitidas en direcciones tales como PQ no alcanzarían al punto P' pues el tiempo que insumiría un camino como PQP' sería mayor que el insumido por el camino directo PP' . Si queremos que las distintas ondas luminosas emitidas por P lleguen a P' deberíamos lograr que todas ellas, cualquiera sea el camino que sigan, los recorran en tiempos iguales al tiempo mínimo utilizado para recorrer el camino PP' .

Una lente es justamente un dispositivo que iguala al tiempo mínimo los tiempos utilizados por las ondas emanantes de un punto luminoso en recorrer diferentes caminos. Se sabe, en efecto, que la luz viaja más lentamente en el vidrio que en el aire; entonces, una onda que cumpla el camino PQP' atravesando una porción delgada de la lente (figura I.5.) puede tardar el mismo tiempo en recorrerlo que el que tarda una onda que cumple un camino más directo como PP' el cual atraviesa la lente por la porción de mayor espesor.

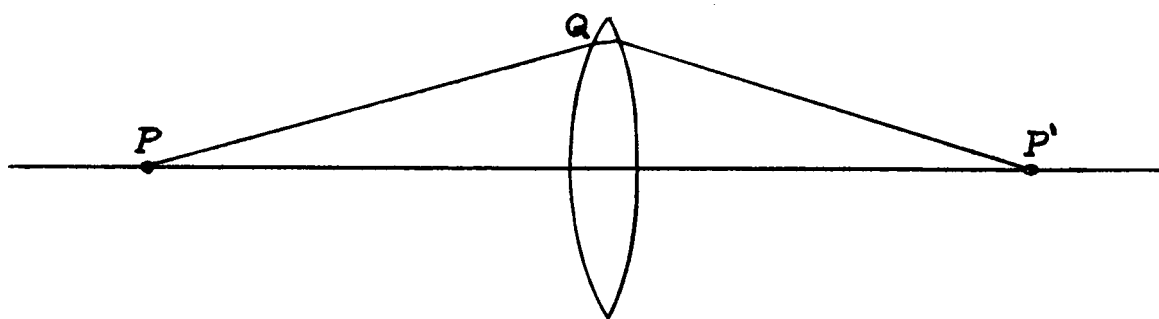
En consecuencia, dado un punto luminoso, una lente de diseño adecuado permite recombinar en una imagen las ondas emitidas por el mismo; este proceso de recombinación se lleva a cabo igualando al tiempo mínimo los tiempos empleados por las ondas en recorrer distintos caminos. Cuanto más eficiente sea la lente en igualar estos tiempos al tiempo mínimo más fiel será la imagen del punto luminoso dado.

Si en lugar de un punto tenemos un cuerpo luminoso cualquiera, siempre suponiendo que disponemos de una lente adecuada, podríamos repetir para cada uno de los puntos de ese cuerpo lo que acabamos de decir para un punto luminoso aislado: cada punto del cuerpo emite ondas las cuales, gracias a la lente, recorren caminos distintos en tiempos iguales al menor tiempo posible, pero este menor tiempo posible es distinto para cada punto!, así cada uno de éstos da su propio punto imagen; el conjunto de esas imágenes constituye la imagen del cuerpo. Esta resulta, entonces, de la capacidad que nos da la lente para detectar diferencias en el tiempo que utilizan las ondas emitidas por sus distintos puntos para recorrer los caminos en ellos originados, dependiendo la diferencia (retardo o adelanto relativo) de la posición de dichos puntos en el cuerpo.

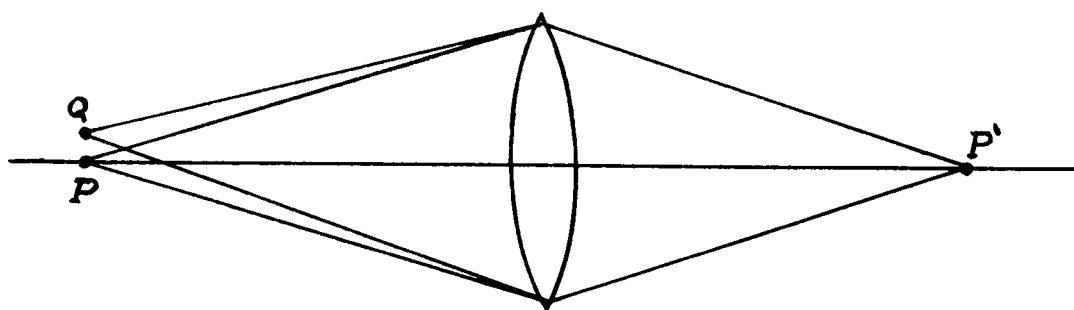
En esas condiciones podemos decir que la imagen del cuerpo será tanto más fiel cuanto mejor cumpla la lente su función de hacer recorrer a las ondas emitidas por cada punto caminos distintos en tiempos iguales, permitiéndonos distinguir variaciones de esos tiempos originadas en las distintas posiciones de los puntos emisores. Podemos decir también que la imagen del cuerpo será tanto más detallada cuanto menor sea la diferencia que pueda distinguirse entre los tiempos empleados por las ondas emitidas por cada punto de ese cuerpo para llegar a los respectivos puntos imagen. Esto no es un mero problema de calidad y construc-



- Figura I. 4 -



- Figura I. 5 -



- Figura I. 6 -

ción adecuada de la lente: es algo relativo a la sensibilidad que tiene la luz para distinguir cuál es el camino que corresponde al tiempo mínimo. De acuerdo al principio de Fermat, en efecto, hemos atribuido a la luz una cierta capacidad de decisión: para dirigirse desde un punto hasta otro ella debe elegir entre todos los caminos posibles, aquel que insuma el menor tiempo. Pero en esta elección interviene la sensibilidad de la luz para distinguir pequeñas diferencias de tiempo originadas en caminos ligeramente diferentes. Bien podría darse por ejemplo que dos puntos luminosos P y Q (figura I.6.) estén separados por una distancia D tan pequeña que la luz no puede distinguir la diferencia entre los tiempos t_P y t_Q empleados por las ondas emitidas por esos puntos en llegar a la imagen. P y Q darían entonces una única imagen P'. Vale decir, dos puntos de un cuerpo separados por una cierta distancia darían una única imagen. Así, por perfecto que sea un sistema óptico la capacidad de dar imágenes distintas de los puntos de un cuerpo o, como se dice corrientemente, el poder separador de ese sistema está limitado por la sensibilidad de la luz en distinguir pequeñas diferencias en los tiempos empleados por las ondas luminosas para recorrer caminos ligeramente diferentes.

Manteniéndonos dentro de la aproximación de la óptica geométrica, en la cual sólo consideramos las direcciones de propagación de las ondas luminosas, no es posible hallar las condiciones bajo las cuales pueden obtenerse imágenes distintas de dos puntos próximos. Esas condiciones están ligadas a características de las ondas que no se consideran dentro de la mencionada aproximación. Esa característica es el período de vibración T propio de esas ondas o, lo que resulta equivalente su longitud de onda λ (ambos parámetros están ligados por la relación $\lambda = c T$, donde c es la velocidad de la luz en el medio en que ella se propaga). En efecto, cuando la luz elige el camino que le insume el menor tiempo posible, ella hace esa elección contrastando los tiempos que insumirían los caminos posibles con un tiempo muy particular que le es propio y característico; ese tiempo es el período T de la vibración luminosa. Es respecto de ese patrón de medida que son evaluadas las diferencias, grandes o pequeñas, entre los tiempos que emplean las ondas emitidas por distintos puntos del cuerpo. En consecuencia, para la luz esas diferencias en tiempo serán pequeñas o grandes según sean menores o mayores que T. Podemos deducir así la regla para establecer si dos puntos darán o no imágenes distintas. Refiriéndonos nuevamente a la figura I.6 podemos decir: los puntos P y Q no darán imágenes separadas si la diferencia $t_Q - t_P$ entre los tiempos empleados por las ondas luminosas que ellos emiten para llegar a la imagen es pequeña, es decir si

$$t_Q - t_P < T$$

Podríamos hacer un razonamiento análogo con la longitud de onda λ y la distancia D entre los dos puntos. La diferencia entre tiempos t_P y t_Q se origina en la diferencia de camino que deben recorrer las ondas emitidas por P y Q en virtud de la distancia D entre ambos puntos. El patrón con el que las ondas luminosas comparan esa diferencia es justamente su longitud de onda. Podemos decir así que la distancia entre los dos puntos P y Q será grande o pequeña según sea mayor o menor que la longitud de onda de la luz, Como lo hicimos anteriormente para los tiempos, obtenemos ahora la regla bien conocida según la cual dos puntos separados por una distancia D no darán imágenes distintas si esa distancia es menor que la longitud de onda de la luz o sea si $D < \lambda$.

La conclusión más importante de la exposición que acabamos de hacer es que si queremos obtener la imagen de un cuerpo tan aumentada como para ver distintamente los átomos que lo constituyen, cuyas dimensiones son del orden de $1 \text{ \AA}$, deberemos iluminarlo con luz cuya longitud de onda sea a lo más de ese orden de magnitud.

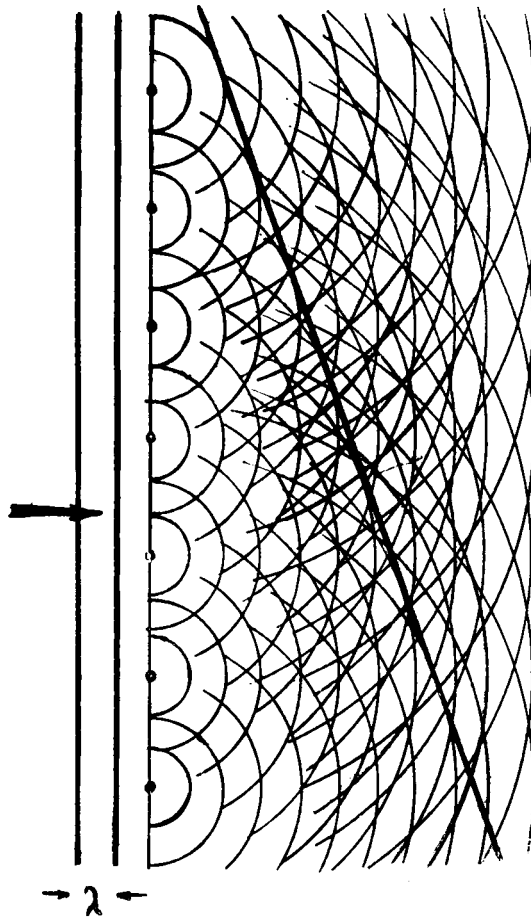
Los rayos X son ondas electromagnéticas como la luz cuyas longitudes de ondas están comprendidas aproximadamente entre $0,1$ y $10 \text{ \AA}$. Podríamos contar también a los rayos γ cuyas longitudes de onda son aún inferiores a $0,1 \text{ \AA}$. Ambos tipos de radiación, especialmente el primero, pueden obtenerse con facilidad. Parecería pues que no existen dificultades en construir un instrumento de óptica que permita escrutar la estructura atómica de la materia en base a los mismos principios que un microscopio corriente. Lamentablemente dificultades existen ... y son insalvables! La radiación de muy corta longitud de onda en efecto es extremadamente energética y la gran energía que transporta hace que ella sea muy penetrante: podemos sacarnos radiografías y radiografiar piezas metálicas gracias a que los rayos X pueden atravesar sin dificultades espesores considerables de materia. Esto demuestra que las ondas de radiación X no son mayormente afectadas por el material en el que se propagan.

En consecuencia, el cambio de velocidad que experimentan esas ondas al pasar de un medio a otro es ínfimo, contrariamente a lo que ocurre con la luz visible, la cual, como ya lo hemos explicado, sufre un cambio de velocidad suficientemente grande como para dar origen al fenómeno de refracción que es la base de la formación de imágenes en un instrumento de óptica. Resulta obvio ahora que si la refracción sufrida por los rayos X es prácticamente despreciable, no podremos construir para esa radiación lentes que cumplan las mismas funciones que con la luz visible. En consecuencia aunque los rayos X (y los rayos γ) tienen una longitud de onda que permitirían formar imágenes distintas de los átomos, ellas no pueden obtenerse debido a que esa radiación prácticamente no manifiesta el fenómeno de refracción, sin el cual la lente carece de sentido.

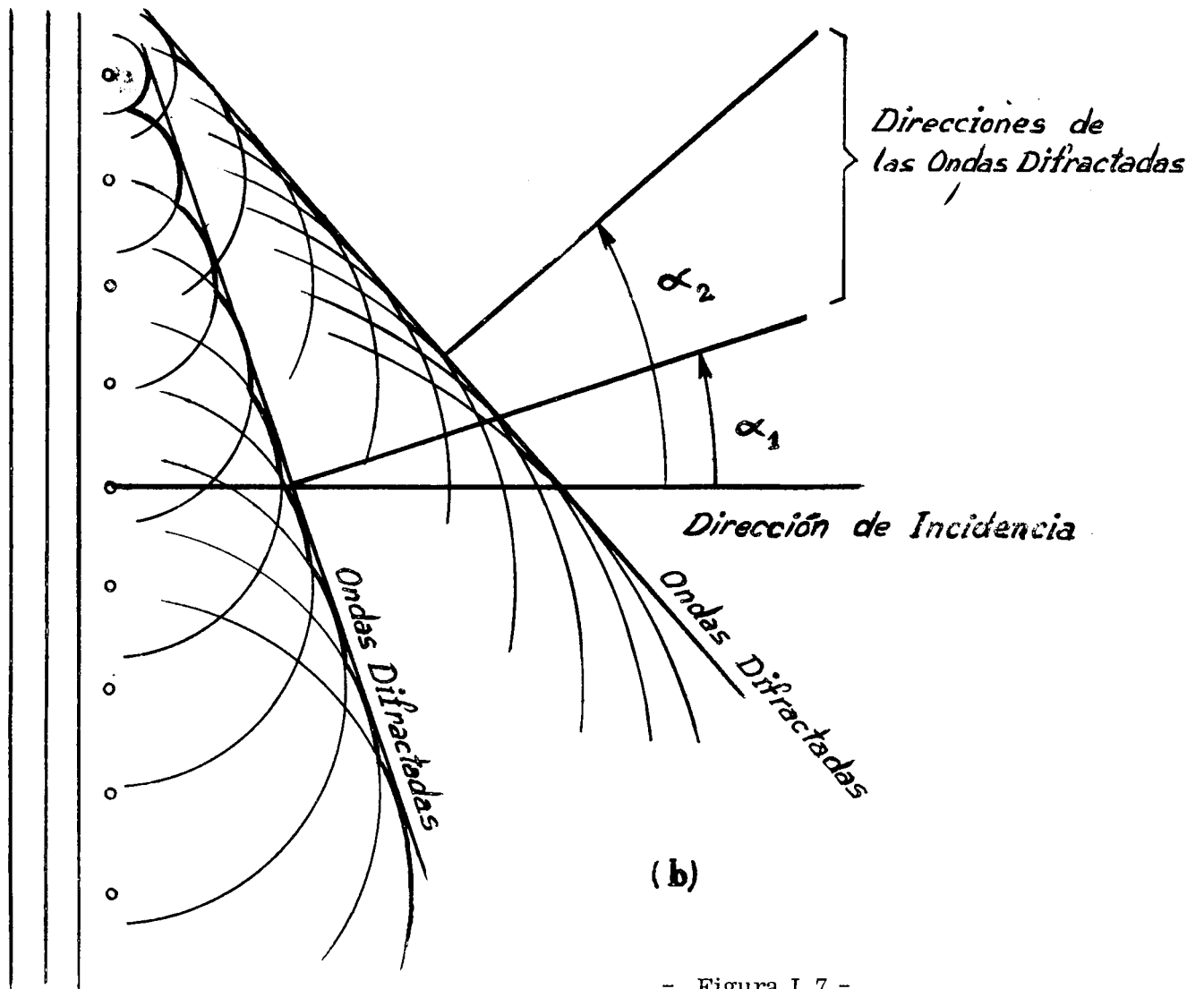
Podemos ahora responder a la pregunta que habíamos formulado al comienzo: no es posible obtener un aumento de $10.000.000$ de veces utilizando radiación electromagnética en base a los mismos principios con que se obtienen aumentos de 1.000 veces. En otras palabras: no podemos ver los átomos en base a los principios por los que vemos las partículas de carburo de la figura I. 1.

Pero aunque la radiación de muy corta longitud de onda no permite formar imágenes, ella permite alcanzar información extremadamente valiosa acerca de la estructura de la materia en base al fenómeno de difracción. Este fenómeno no puede considerarse dentro de la aproximación de la óptica geométrica ya que deriva de características ondulatorias de la radiación que no son tomadas en cuenta en esa aproximación, pero puede entenderse fácilmente de la manera siguiente. Consideremos un estanque en el cual hemos dispuesto una hilera de corchos flotantes regularmente espaciados; ahora, con una tabla suficientemente larga, paralela a esa hilera, generamos ondas en la superficie del agua cuyas crestas se desplazarán paralelas a la hilera de corchos. Cuando las ondas tocan a los corchos, éstos oscilan y se convierten así en centros emisores de ondas esféricas que se desplazan. Esto está ilustrado en la figura I.7 a. Se entiende ahora fácilmente que las ondas generadas en cada corcho oscilante interferirán entre sí: en ciertas di-

*Crestas de
una onda
Incidente*



(a)



(b)

- Figura I. 7 -

recciones coincidirán las crestas de las distintas ondas y éstas se reforzarán; en otras direcciones las crestas de unas ondas coincidirán con los valles de otras y se anularán entre sí. En la figura I. 7b hemos aislado dos direcciones, identificadas por los ángulos α_1 y α_2 respecto de la dirección de incidencia, en las cuales las ondas producidas por cada corcho se han reforzado.

Consideremos ahora un cuerpo muy esquemático constituido por una única fila de átomos regularmente espaciados. Tendríamos entonces, salvo la obvia diferencia en dimensiones, una situación muy parecida a la que ya hemos descrito con los corchos flotantes. Si hacemos incidir ahora ondas de radiación X cuyas crestas son paralelas a la fila de átomos que constituye ese cuerpo esquemático, cada átomo, al ser alcanzado, se convierte en un **centro** emisor de ondas; estaríamos en condiciones como las indicadas en la figura I. 7a. Es decir, se produce un fenómeno de difracción totalmente análogo al que hemos detallado para las ondas de agua: hay refuerzos y anulación de ondas en determinadas direcciones. Para una radiación de longitud de onda dada, esas direcciones dependen del espaciado entre los átomos.

Podemos entonces imaginar una experiencia en la cual hacemos incidir sobre el cuerpo considerado, ondas de radiación X de longitud de onda adecuada y, por algún medio detectamos direcciones como las identificadas con α_1 , y α_2 en la figura I. 7b., en las cuales las ondas se refuerzan. Midiendo esos ángulos, la teoría de la difracción permite calcular fácilmente la distancia entre átomos. Vale decir, si no logramos ver los átomos el fenómeno de difracción nos brinda una idea precisa acerca de cómo ellos están distribuidos.

En el caso esquemático que hemos tratado -una única fila de átomos idénticos regularmente espaciados- la información obtenida es suficiente para describir completamente la estructura. Este caso simple, sin embargo, no debe llevarnos a sobreestimar la información obtenible mediante la difracción de los rayos X. En realidad esta información es muy pobre si se compara con la información contenida en una imagen formada de acuerdo a los principios de la óptica que hemos detallado. En efecto, dentro de las limitaciones que derivan del poder separador de un cierto sistema óptico, la imagen de un dado cuerpo está constituida por la imagen de cada uno de sus puntos; éstas se forman distintamente en virtud de la diferencia entre los tiempos empleados por la luz para ir desde cada uno de los puntos del cuerpo a sus respectivas imágenes. En otras palabras: cada punto del cuerpo interviene individualmente dando su propia imagen. En los efectos de difracción, por el contrario, cada punto (o átomo) emisor de ondas no actúa como individuo sino que esos efectos son el fruto de la acción conjunta de todas las ondas emitidas por todos los puntos o átomos. En esa acción conjunta interviene la distancia entre los distintos centros emisores de onda pero no intervienen para nada la posición individual de cada centro. Esta información basta en casos simples como el que hemos tratado para dejar completamente establecida la estructura. Basta también en el caso de cristales simples de elementos puros como el aluminio, el hierro, el cobre, etc. Ya hemos visto en las clases de cristalografía que la estructura de esos metales es tal que sus átomos se encuentran ubicados en los nodos de la red; si cada nodo de la red tiene idénticos vecinos, al determinar mediante una experiencia de difracción las distancias entre átomos se tiene completamente determinada la estructura de tales cristales, como en el caso esquemático de una única fila de átomos. El problema se hace mucho más

complicado cuando el cristal contiene motivos de átomos distribuidos alrededor de los nodos de su red. Pero aún en estos casos, las relaciones de simetría permiten con mayor o menor esfuerzo, resolver estructuras muy complejas: al día de hoy se han estudiado estructuras atómicas de proteínas que contienen más de 1.000 átomos por celda habiéndose especificado la posición de cada uno de esos átomos con excelente precisión !

Los resultados obtenibles por difracción son mucho más ambiguos que en el caso de la materia desordenada como lo son (aunque en distinto grado) los vidrios, los líquidos, los gases o los sólidos imperfectos. En estos casos sólo pueden obtenerse datos estadísticos que en general no permiten una descripción única de la estructura atómica de esos materiales.

En conclusión: la radiación electromagnética de muy corta longitud de onda como los rayos X no permite la visión directa de los átomos pero, gracias al fenómeno de difracción, brinda una información sumamente valiosa acerca de la manera en que los átomos se hallan distribuidos en la materia. Esa información puede llegar a una descripción detallada de la estructura atómica de un cuerpo en los casos en que el orden entre los átomos que lo constituyen es muy grande (caso de los cristales) pero la descripción de la estructura en la materia desordenada es mucho más ambigua e incompleta. De todos modos debe tenerse bien en cuenta que la información que se alcanza por difracción es la única que puede obtenerse acerca de la estructura atómica de la materia con radiación electromagnética.

Puesto que la información que puede obtenerse a través de dichas ondas es incompleta, vale la pena explorar las posibilidades que brindan otros tipos de ondas. Consideraremos en particular a los electrones: aunque usualmente se los imagina como corpúsculos ellos se comportan también como ondas.

Los electrones se pueden producir fácilmente en el laboratorio por calefacción de un filamento metálico; llevando este filamento a un potencial adecuado respecto de tierra, los electrones se aceleran formando haces equivalentes a los rayos luminosos. La longitud de onda asociada a los electrones -como en el caso de la radiación electromagnética- depende directamente de la energía que ellos transportan. Esta, a su vez, queda fijada por la diferencia de potencial que se aplica para acelerarlos. Así por ejemplo, si se aplica una diferencia de potencial del orden de 100.000 volts, la longitud de onda asociada a los electrones es aproximadamente de $0,03 \text{ \AA}$. Este valor resulta pues muy adecuado para obtener una resolución que permita ver los átomos. Pero hay más aún: es bien sabido que los electrones están cargados eléctricamente y que su carga es negativa; ésto da la posibilidad de desviarlos mediante dispositivos eléctricos o imanes adecuados. Así, no resulta difícil imaginar que los electrones pueden desviarse de una manera semejante a la que se desvía la luz al pasar de un medio a otro diferente. Podríamos pues construir lentes electromagnéticas que adecuadamente dispuestas permitirían obtener imágenes electrónicas en base a principios geométricos análogos a aquellos en que se basa la formación de imágenes con luz visible y lentes convencionales.

En otras palabras, los electrones permiten construir un instrumento de observación que logra formar imágenes operando con muy cortas longitudes de onda. Ese instrumento es el microscopio electrónico con el cual todo lleva a

pensar que es posible obtener imágenes aumentadas en grado suficiente como para que la estructura atómica de la materia resulte directamente observable. Lamentablemente, esto no es así.

Las posibilidades del microscopio electrónico se hallan limitadas por dos motivos básicos: uno de ellos está asociado a la calidad del sistema óptico que es posible construir y el otro con la naturaleza misma del cuerpo que quiere observarse. En relación al primer aspecto debe decirse que la calidad de los sistemas ópticos para electrones, con lentes electromagnéticas, es muy inferior a la calidad de los sistemas ópticos convencionales para luz visible. De acuerdo a lo que hemos discutido al hablar de la formación de imágenes con las lentes, podemos decir entonces que una lente electromagnética es mucho menos eficiente en formar imágenes; o sea no alcanza a recombinar en el punto imagen un número suficiente de ondas emitidas por un dado punto. La imagen obtenida de esta manera será necesariamente imperfecta por lo que el poder separador alcanzable estará alejado de las estimaciones en base a la longitud de onda de los electrones. Con optimismo, cabe esperar que se operen progresos técnicos en la óptica electrónica de manera que su eficiencia se vea considerablemente acrecentada. En realidad este optimismo tiene sus justificativos: en los últimos 10 años el poder separador de los microscopios electrónicos comerciales se ha incrementado, para determinadas condiciones, en aproximadamente un orden de magnitud. Así, hoy en día pueden adquirirse instrumentos que, en condiciones particulares, alcanzan un poder separador del orden de unos pocos angstrom. Pero vayamos ahora a esas "condiciones particulares" para las cuales se dan valores del poder separador: ellas dependen fundamentalmente de la naturaleza del cuerpo que se observa. Entramos entonces a considerar el segundo tipo de limitaciones del microscopio electrónico.

Consideremos un cuerpo al que queremos examinar con ese instrumento haciéndolo atravesar por los haces de electrones. Estamos pues en un caso análogo a la observación de un preparado biológico cuando se examina por transmisión en un microscopio óptico común. El espesor adecuado de una muestra para la transmisión de un haz de electrones es del orden de $500 \text{ \AA}$; en ese espesor existen pues varios centenares de capas de átomos que constituyen el cuerpo en estudio. Por lo tanto la imagen que obtendremos en el microscopio electrónico— aún en el caso en que las lentes sean perfectas— será el resultado de una superposición de efectos debidos a cada una de las capas atómicas. Evidentemente esa imagen será extremadamente confusa y, aún en condiciones ideales, no será posible resolver los átomos individuales, salvo en casos muy simples. El caso más simple que podemos imaginar es el de un cuerpo monocristalino constituido por un elemento puro cuyos átomos estén rigurosamente ordenados de manera que cada capa atómica es igual a todas las demás. En este caso, pese a la superposición de efectos de todas las capas podrían llegar a obtenerse imágenes distintas de los átomos. Vale decir, con el microscopio electrónico encontramos algo muy semejante a lo que ya habíamos encontrado en la difracción de rayos X: el orden riguroso que impera en los sólidos cristalinos puros facilita la visualización de la estructura atómica de los mismos. En la hora actual, sin embargo, a causa de los efectos que hemos discutido más arriba no es posible obtener imágenes distintas de los átomos ni aún en el caso de un monocristal de un elemento puro. Pero el microscopio electrónico es capaz de detectar alteraciones locales del orden imperante en esos cristales; así por ejemplo se han podido observar líneas de dislocaciones, es decir, imperfecciones en el ordenamiento de un cristal



Fig. I.8. Imperfecciones introducidas en un delgado monocristal de cobre mediante irradiación con electrones y observadas en el microscopio electrónico con una magnificación de 60.000 X . - Gentileza del Dr. Miguel Ipohorski de la Gerencia de Tecnología de la Comisión Nacional de Energía Atómica .- Argentina .-

que afectan a un plano atómico en especial y en menor grado a los planos vecinos inmediatos. Sin embargo, hay que destacar que tales observaciones de desórdenes muy localizados en el seno de un medio ordenado, no se apoyan en los principios convencionales de la óptica geométrica. Las imágenes logradas de esas imperfecciones seguramente no hubieran podido ser interpretadas en base a esos principios si la teoría en la que se esbozó la idea de dislocación no hubiera precedido en más de 20 años su observación en el microscopio electrónico. De todos modos, puede decirse que hoy en día está razonablemente entendido el proceso de formación de imágenes electrónicas debidas a desórdenes muy localizados en sólidos cristalinos; ésto es lo que hace al microscopio electrónico un instrumento insustituible en el estudio de tales imperfecciones. En la figura I.8 se ve una fotografía, tomada en el microscopio electrónico de ciertas imperfecciones introducidas por irradiación con electrones en un delgado monocristal de cobre.

Podemos entonces decir, a título de conclusión, que en la hora actual el microscopio electrónico no permite ver los átomos ni siquiera en los casos más favorables; sin embargo, con ese instrumento puede obtenerse información muy valiosa acerca de alteraciones muy localizadas del orden atómico en los cristales. Por el contrario, ninguna esperanza puede cifrarse en observar directamente la estructura atómica de la materia desordenada (caso de preparaciones biológicas o de cuerpos amorfos).

Tanto en la difracción de rayos X como en la microscopía electrónica el orden atómico en la materia facilita, o posibilita, la observación de la estructura fina de la misma.

Las posibilidades de formar imágenes mediante partículas cargadas eléctricamente no quedan sin embargo limitadas a los electrones. Los iones de gases inertes (especialmente helio) han dado resultados particularmente interesantes. Los iones - al igual que los electrones - pueden imaginarse también como ondas y se llegan a producir con relativa facilidad en condiciones tales que la longitud de onda a ellos asociadas es suficientemente pequeña. No es necesario sin embargo recurrir a la descripción ondulatoria para explicar simplemente la formación de imágenes iónicas. El instrumento en que ellas se forman ha sido ideado por E.W.Müller hace ya casi 20 años y se conoce como microscopio a iones *.

La microscopía a iones se ha utilizado para observar ciertos metales y, en menor grado, algunas aleaciones. La muestra a estudiar se prepara en forma de una aguja muy delgada cuyo radio de curvatura en la punta puede estar comprendido entre 100 y 1.000 Å. La punta se dispone en un sistema bajo vacío a presiones del orden de 10^{-9} Torr (1 Torr = 1 mm de Hg) y se le aplica una diferencia de potencial respecto de tierra que puede oscilar entre 10.000 y 30.000 volts. De esta manera, se obtiene, sobre la punta de la aguja un campo eléctrico extre-

* Analizaremos con cierto detalle el microscopio a iones pues, contrariamente a la difracción de rayos X (que es nuestra materia específica) y la microscopía electrónica (que es una materia posterior), ese instrumento no volverá a ser estudiado a lo largo de todo el curso Panamericano.

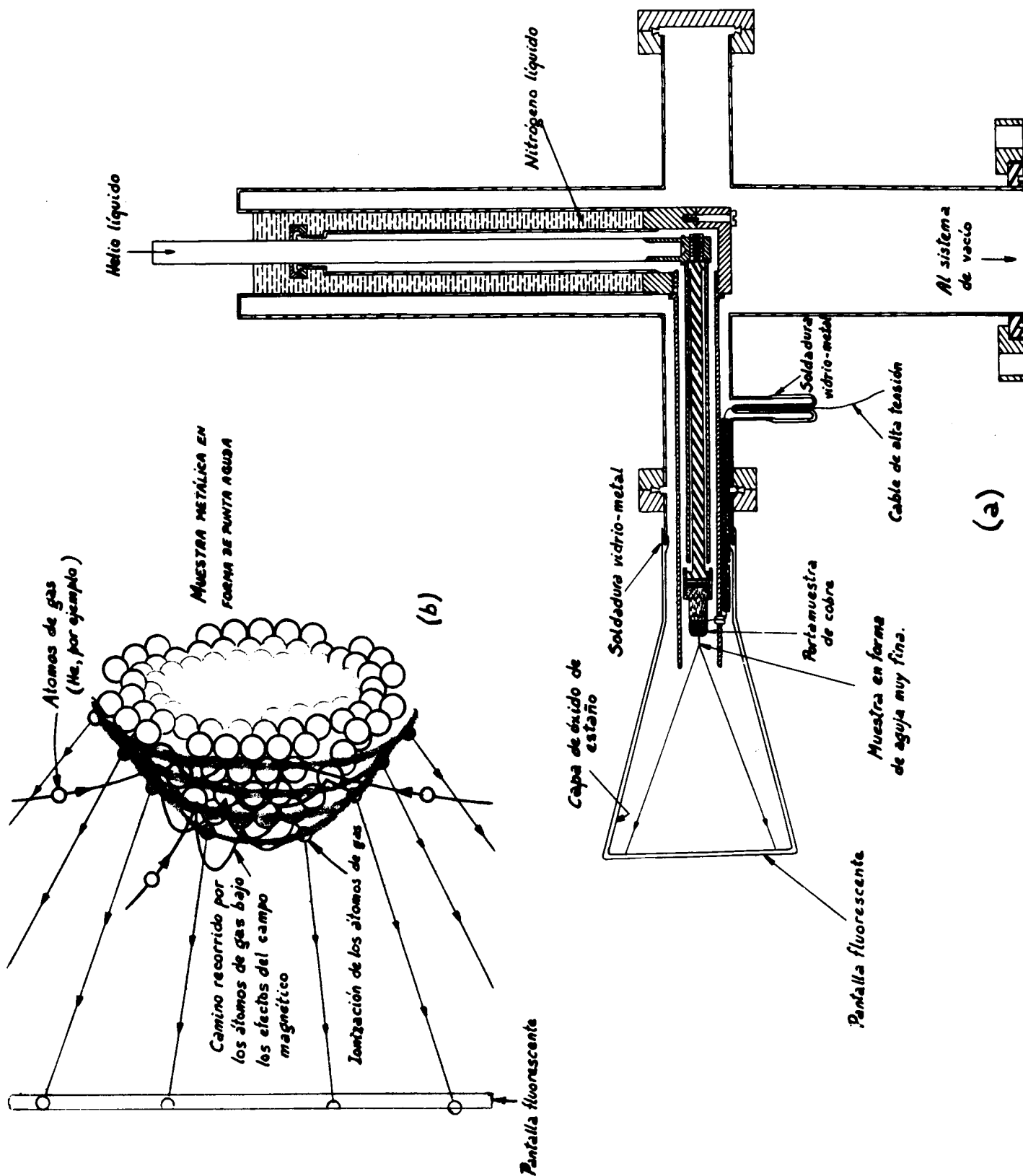


Fig.I.9. a) esquema de un microscopio a iones. Adaptado de D G. Ast. y D.N.Seidman, Cornell University Materials Science Center report N° 1087, enero de 1969.

b) Esquema exageradamente aumentado de la aguja metálica que constituye la muestra en un microscopio a iones. Adaptado de B.Ralph, M.J.Sachon , Science Journal, febrero de 1966, pp.50-56 .-

madamente intenso: del orden de $1 \text{ volt}/\text{\AA}$ o, lo que es lo mismo, $100.000.000 \text{ volts/cm}$. Ese campo tan elevado puede llegar a producir una "evaporación" de los átomos del metal, arrancándolos de la punta metálica; se tiene así un método de pulido eléctrico que se usa para eliminar capas atómicas superficiales que pueden estar contaminadas con impurezas. Bajo esas condiciones se introduce al sistema gas helio a presiones del orden de 10^{-3} Torr . Como consecuencia del potencial aplicado los átomos de He se polarizan y son atraídos por la punta metálica; al chocar con ella esos átomos polarizados pueden llegar a ionizarse y los iones positivos así producidos son acelerados por el campo eléctrico e inciden sobre una pantalla fluorescente sobre la cual forman una imagen. A los efectos de lograr que los iones actúen solamente bajo los efectos del campo sin ser perturbados como consecuencia del movimiento propio que tienen los átomos en un gas, se reduce la energía cinética de éstos enfriando la punta metálica con helio líquido. La figura I.9a. muestra un esquema del dispositivo experimental.

Vamos a analizar ahora en qué consiste la imagen observada. Para esto consideremos la aguja metálica exageradamente aumentada. En estas condiciones su aspecto sería el que se indica en la figura I. 9b. en la cual se han representado los átomos que la componen. Ya dijimos que al aplicar un potencial elevado e introducir He al sistema, los átomos de este gas se polarizan y son atraídos por la aguja. Podemos agregar ahora que los puntos de la aguja que ejercerán mayor atracción serán aquellos en los que el campo eléctrico es más intenso. Esos puntos no son sino los átomos que componen la aguja ya que ellos se presentan como protuberancias en la superficie de la misma. Cuando un átomo de He polarizado choca con un átomo de la aguja, rebota e incide sobre otro átomo metálico, proceso que puede repetirse un cierto número de veces al cabo de las cuales el átomo de He se ioniza; la carga eléctrica negativa que pierde es colectada por la aguja metálica y el ión positivo sigue va a incidir en la pantalla fluorescente siguiendo la línea de fuerza del campo eléctrico que se origina en el átomo metálico sobre el cual se produjo la ionización. De esta manera, los iones positivos de He que inciden en la pantalla dan una imagen de los átomos de la aguja metálica. Con el microscopio a iones se obtiene pues imágenes de los átomos.

La figura I.10 es una fotografía de un microscopio a iones en la cual puede verse la pantalla fluorescente y un intensificador de imágenes gracias al cual es posible fotografiar las imágenes iónicas con tiempos de exposición breves. La figura I.11 es una fotografía obtenida con el instrumento de la figura I.10; cada uno de los puntos que allí aparecen es la imagen de un átomo constituyente de una aguja de oro.

El microscopio a iones concreta así un gran anhelo: ver el átomo. Vale la pena preguntarse ahora en qué ha contribuido todo esto al conocimiento de la estructura atómica de la materia. Digamos enseguida que, hasta la fecha, la contribución puede tildarse de magra. Evidentemente no pueden compararse los escasos 20 años de existencia del microscopio a iones con los casi 60 años de difracción de rayos X ni con los 40 años que transcurrieron desde que se fundamentó la posibilidad de la microscopía electrónica. Existen, sin embargo, factores fuertemente limitativos que dejan abierto un interrogante: Será el microscopio a iones- el único instrumento que, en la hora actual, permite obtener imágenes de los átomos- un ejemplo más de que las contribuciones científicas importantes no derivan necesariamente de lo más espectacular?

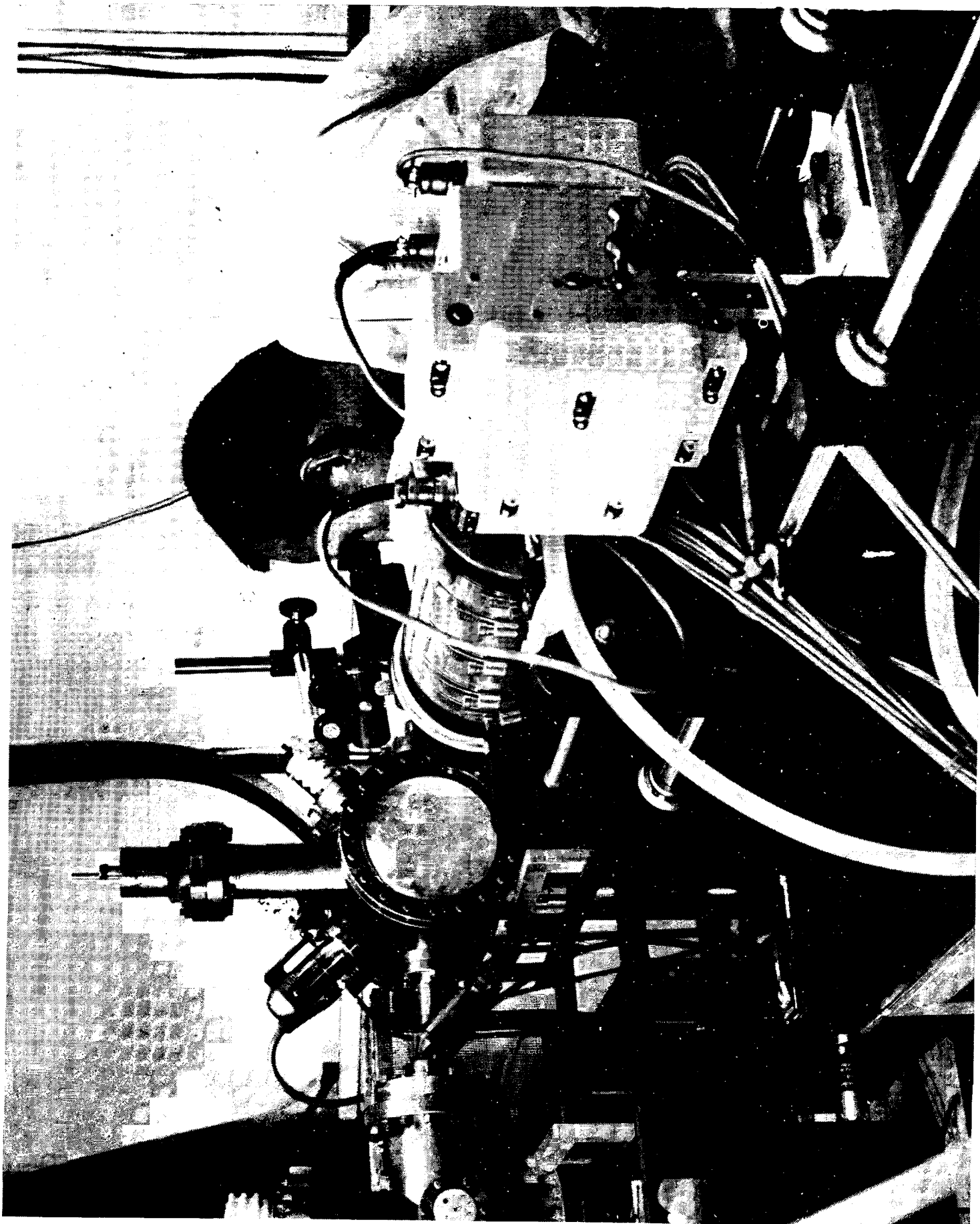


Fig. I. 10. Fotografía del microscopio a iones esquematizado en la figura I. 9. Gentileza del Prof. D.N.Seidman del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Cornell, Ithaca, Nueva York.



Fig..I.11. Imagen de una muestra de oro obtenida en el microscopio a iones.
Gentileza del Prof. D.N.Seidman, Universidad Cornell, Ithaca,
Nueva York.

Discutir los diferentes efectos limitativos del microscopio a iones está fuera de los objetivos de esta exposición. Algunos de ellos, sin embargo, resultan evidentes: el uso del instrumento queda circunscripto al estudio de metales, . . . y no a todos ! Obviamente, para que la microscopía a iones pueda aplicarse, es necesario que el metal a estudiar no se "evapore" eléctricamente a potenciales menores que el necesario para producir la ionización de los átomos de He; otros gases que se ionicen a potenciales menores presentan todo un conjunto de inconvenientes y así la gama de metales estudiados por ese método estuvo limitada a metales refractarios como el tungsteno o el platino. En los últimos años esa gama ha sido considerablemente ampliada gracias al uso de mezclas de gases particularmente bien elegidas habiéndose obtenido excelentes imágenes en metales como el hierro, el níquel, el cobalto y también de aleaciones de interés práctico como el acero. A fines de 1968 se publicó por primera vez la imagen del oro que se muestra en la figura I.11 la cual ha sido obtenida con una mezcla de helio y argón. Otras limitaciones que podríamos mencionar derivan de las fuertes deformaciones mecánicas que las fuerzas electrostáticas provocan en la punta metálica (las tensiones pueden ser del orden de varias decenas de veces el límite elástico del metal en estudio !) lo que limita el conocimiento de la posición que tendrían los átomos en ausencia de esas deformaciones. Por otra parte cabe mencionar también que en virtud del gran aumento que se logra con el microscopio a iones la porción de muestra explorada es extremadamente pequeña; resulta pues difícil encontrar en esa porción dislocaciones u otras imperfecciones que puedan ser representativas de lo que ocurre en el seno de un metal.

Entre los resultados más importantes que se han logrado hasta la hora actual cabe mencionar la determinación directa del ancho de un borde entre dos granos de metal y la estructura de superficies. Otros resultados de importancia son los que se relacionan con las imperfecciones que se introducen en los cristales metálicos por irradiación o templado. En este sentido se hicieron mediciones directas de concentración de vacancias removiendo capas atómicas con el campo eléctrico y contando directamente los sitios vacantes (. . . lo que involucra el análisis de alrededor de 100.000 fotografías !). La figura I.12 muestra la disección átomo por átomo en una muestra de tungsteno. Los resultados obtenidos de esta manera tienen singular importancia porque la concentración de imperfecciones como las vacancias hasta la actualidad ha sido determinado siempre por métodos indirectos (medidas de resistividad eléctrica por ejemplo) que involucran la aceptación de hipótesis o teorías más o menos dudosas.

Como conclusión general podemos responder ahora completamente a las preguntas formuladas al comienzo de esta exposición: es posible ver los átomos ? De acuerdo a todo lo que acabamos de decir debemos responder: en general no, aunque en algunos casos particulares se pueden obtener imágenes cuya importancia dentro del conocimiento científico queda por determinar. Nos queda aún otra pregunta por responder: la información de que se dispone acerca de la estructura atómica de la materia, es sólo fruto de la imaginación ? en buena medida sí; puesto que la observación directa es en general imposible la información disponible proviene en su casi totalidad de la interpretación de resultados experimentales cuya ligadura con esa estructura es relativamente directa sólo en estructuras ordenadas como lo son los cristales. La difracción de rayos X, el método más indirecto de todos los que hemos analizado, resulta, paradójicamente,

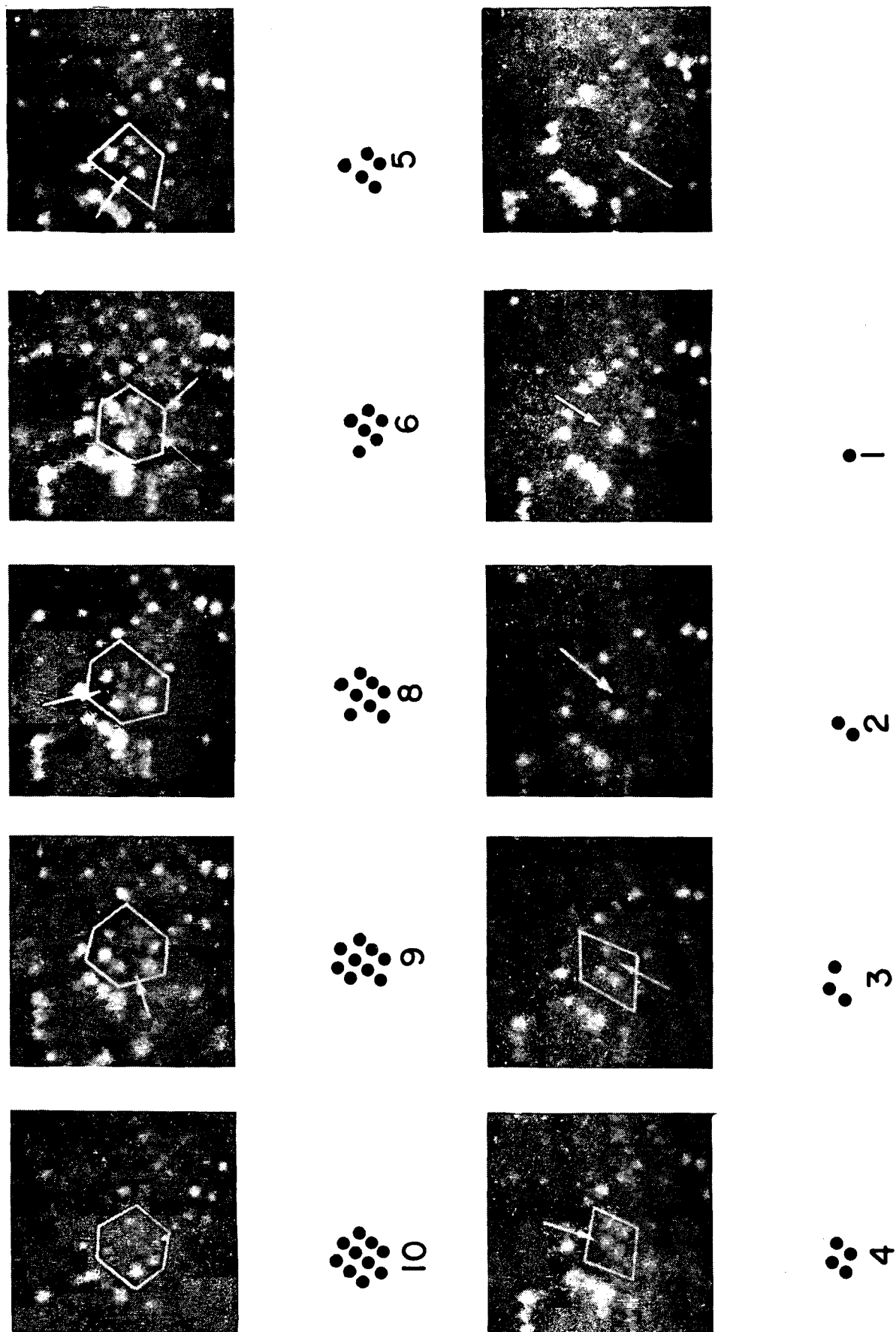


Fig. I.12. Disección átomo por átomo de una muestra de tungsteno observada en el microscopio a iones. Gentileza del Prof. D.N.Seidman, Universidad Cornell, Ithaca, Nueva York. -

la mayor fuente de conocimientos relativos a estructura de la materia viéndose hoy en día magníficamente complementada con la microscopía electrónica.

Quizás se entienda ahora porqué este curso Panamericano de Metalurgia comprende como materia básica la difracción de rayos X, como una materia optativa la microscopía electrónica y algunas hermosas fotografías obtenidas con el microscopio a iones.

BIBLIOGRAFIA

The Feynman Lectures on Physics, Vol. I, Reading (Massachusetts) 1963

Bruhat, G., Cours de Physique Générale, Optique (revisión de A. Kastler)
Masson, Paris 1956

Guinier, A., Las Imperfecciones Cristalinas y su importancia en la Física de los Sólidos.

Ediciones de la Comisión Nacional de Energía Atómica -
Buenos Aires, 1967 (3er. curso Panamericano de Metalurgia).

Coulomb, P., Microscopía Electrónica, Ediciones de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, 1967 (3er. Curso Panamericano de Metalurgia)

Heindereich, R.D. Fundamentals of transmission Electron microscopy
Interscience, New York, 1964

Brenner, S.S. en High Temperature, High Resolution Metallography,
Gordon & Breach, Nueva York, 1968

Ralph, B. Southon, M.J. Science Journal, febrero de 1966, pp.50.56

II. DIFRACCION DE ONDAS POR LOS CRISTALES

II.1 TEORIA DE LAUE DE LA DIFRACCION DE ONDAS POR UNA RED GEOMETRICA TRIDIMENSIONAL

Consideremos una red geométrica de puntos y dentro de ella tomemos un paralelepípedo que contenga N_1 nodos en la dirección de a , N_2 en la de b , y N_3 en la de c . En dicho paralelepípedo existirán pues $N = N_1 N_2 N_3$ nodos en total.

Supongamos ahora que sobre el paralelepípedo dado incide un frente de ondas planas. Cada nodo de la red se transforma en un centro emisor de ondas esféricas (principio de Hüygens). Diremos entonces que los nodos difunden las ondas incidentes y nos proponemos encontrar el efecto de la superposición de esas ondas difundidas en un punto situado a distancia suficientemente grande del paralelepípedo considerado.

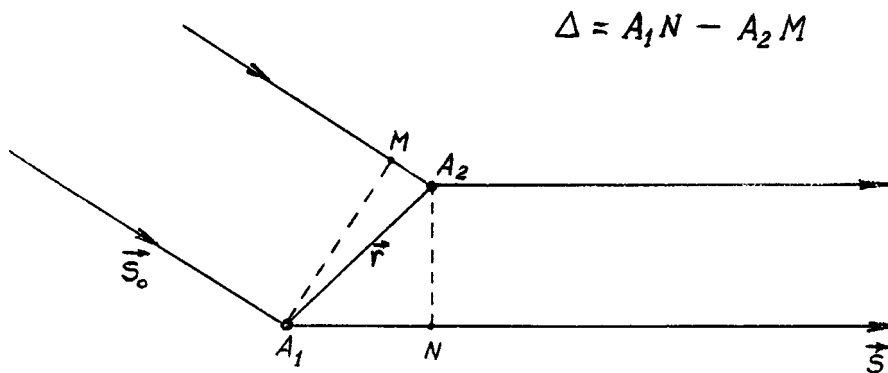
Partiremos de las hipótesis siguientes:

- 1) Las ondas viajan dentro y fuera de paralelepípedo con igual velocidad; es decir, se supone al índice de refracción de la red igual a la unidad;
- 2) Cada onda que ha sido difundida por un nodo de la red, viaja a través de la misma sin ser difundida por otro nodo;
- 3) No hay absorción de ondas en la porción de red considerada.

Estas hipótesis son satisfechas en buena aproximación por un cristal pequeño irradiado con rayos X, caso que trataremos en detalle más adelante.

Vamos a calcular primero en un punto Q alejado del paralelepípedo elegido, la diferencia de fase entre dos ondas difundidas por dos puntos A_1 y A_2 (Fig.1) separados por un cierto vector $\vec{r}$.

Sea $\vec{S}_0$ un vector unitario que define la dirección de incidencia. Dado que Q está muy alejado, las direcciones A_1Q y A_2Q pueden considerarse paralelas y definidas por un único versor $\vec{S}$. La diferencia de camino entre las ondas difundidas por A_1 y A_2 es (Fig.1):

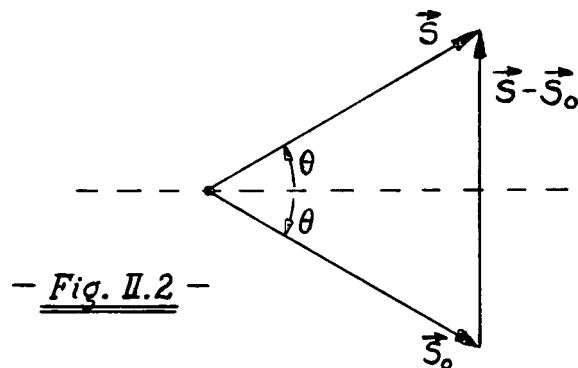


- Fig. II.1 -

Vale decir:

$$\Delta = \vec{S} \cdot \vec{r} - \vec{S}_0 \cdot \vec{r} = \vec{r} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$$

Dado que $\vec{S}_0$ y $\vec{S}$ tienen igual módulo el vector diferencia $\vec{S} - \vec{S}_0$ se presenta como la normal a un plano que bisecta el ángulo 2θ que forman entre sí $\vec{S}_0$ y $\vec{S}$ (ver Fig. II.2). Vale decir, las direcciones de incidencia y difusión están relacionadas entre sí como los rayos de una reflexión óptica sobre un plano: el ángulo de incidencia es igual al de reflexión. Resulta:



$$|\vec{S} - \vec{S}_0| = 2 \cdot \text{sen } \theta$$

En la expresión general de una onda plana:

$$A = A_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)}$$

La diferencia de fase respecto de un origen se obtiene multiplicando la diferencia de camino por $2\pi/\lambda$ donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente.

Así:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = 2\pi \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \cdot \vec{r}$$

En lo sucesivo llamaremos:

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$$

Con lo cual

$$\varphi = 2\pi \cdot \vec{s} \cdot \vec{r}$$

Supongamos ahora que la amplitud difundida por el nodo origen alcanza al punto Q en el tiempo t. Esta amplitud será

$$A_0 \cdot e^{i\omega t}$$

La amplitud debida al punto j puesto a la distancia $\vec{r}_j$ del origen será

$$A_j = A_0 \cdot e^{i(\omega t + 2\pi \cdot \vec{r}_j \cdot \vec{s})}$$

La amplitud total recibida en el punto Q debida a todos los nodos será

$$A = \sum_{j=1}^N A_0 \cdot e^{i(\omega t + 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s})}$$

$$A = A_0 \cdot e^{i\omega t} \cdot \sum_{j=1}^N e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}} \quad (II.1)$$

sumando sobre todos los nodos contenidos en el paralelepípedo considerado. En realidad la suma (II. 1), es triple pues sabemos que:

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

De la manera en que hemos seleccionado el paralelepípedo para nuestro análisis u varía entre 0 y $N_1 - 1$, v entre 0 y $N_2 - 1$, w entre 0 y $N_3 - 1$. O sea que (II. 1) puede escribirse:

$$A = A_0 \cdot e^{i\omega t} \sum_{u=0}^{N_1-1} e^{2\pi i u \vec{a} \cdot \vec{s}} \sum_{v=0}^{N_2-1} e^{2\pi i v \vec{b} \cdot \vec{s}} \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{2\pi i w \vec{c} \cdot \vec{s}} \quad (II.2)$$

En realidad, la amplitud de las ondas no es observable. Lo que es susceptible de ser medido es la intensidad, esto es, la energía que transportan las ondas por segundo y unidad de superficie. Es sabido que la energía transportada por una onda es proporcional a su amplitud al cuadrado. Si queremos calcular la intensidad recibida en el punto Q deberemos calcular el cuadrado de (II.2) multiplicando por el complejo conjugado. Para esto consideremos a cada uno de los factores de (II.2) separadamente. Cada uno de ellos es la suma de una progresión geométrica con factor de la forma: $e^{2\pi i \vec{a} \cdot \vec{s}}$. Las respectivas sumas valen pues:

$$\sum_{u=0}^{N_1-1} e^{2\pi i u \vec{a} \cdot \vec{s}} = \frac{1 - e^{2\pi i N_1 \vec{a} \cdot \vec{s}}}{1 - e^{2\pi i \vec{a} \cdot \vec{s}}}$$

$$\sum_{v=0}^{N_2-1} e^{2\pi i v \vec{b} \cdot \vec{s}} = \frac{1 - e^{2\pi i N_2 \vec{b} \cdot \vec{s}}}{1 - e^{2\pi i \vec{b} \cdot \vec{s}}} \quad (II.3)$$

$$\sum_{w=0}^{N_3-1} e^{2\pi i w \vec{c} \cdot \vec{s}} = \frac{1 - e^{2\pi i N_3 \vec{c} \cdot \vec{s}}}{1 - e^{2\pi i \vec{c} \cdot \vec{s}}}$$

Multiplicando a cada una de las (II.3) por los respectivos complejos conjugados resulta:

$$\left| \sum_{u=0}^{N_1-1} e^{2\pi i u \vec{a} \cdot \vec{s}} \right|^2 = \frac{1 - \cos 2\pi N_1 \vec{a} \cdot \vec{s}}{1 - \cos 2\pi \vec{a} \cdot \vec{s}}$$

$$\left| \sum_{v=0}^{N_2-1} e^{2\pi i v \vec{b} \cdot \vec{s}} \right|^2 = \frac{1 - \cos 2\pi N_2 \vec{b} \cdot \vec{s}}{1 - \cos 2\pi \vec{b} \cdot \vec{s}}$$

$$\left| \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{2\pi i w \vec{c} \cdot \vec{s}} \right|^2 = \frac{1 - \cos 2\pi N_3 \vec{c} \cdot \vec{s}}{1 - \cos 2\pi \vec{c} \cdot \vec{s}} \quad (II.4)$$

Teniendo presente que

$$1 - \cos x = \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2} x$$

y poniendo:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(2\pi \vec{a} \cdot \vec{s})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(2\pi \vec{b} \cdot \vec{s})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(2\pi \vec{c} \cdot \vec{s})$$

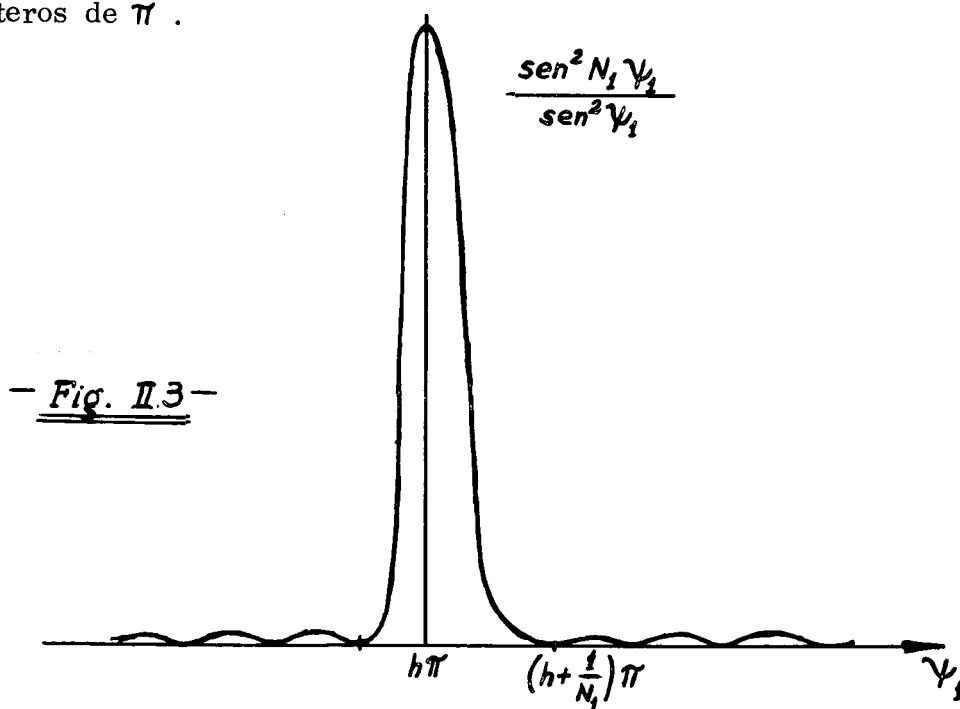
Las (II.4) se transforman:

$$\begin{aligned} \left| \sum_{u=0}^{N_1-1} e^{2\pi i N_1 \vec{a} \cdot \vec{s}} \right|^2 &= \frac{\text{sen}^2 N_1 \psi_1}{\text{sen}^2 \psi_1} \\ \left| \sum_{v=0}^{N_2-1} e^{2\pi i N_2 \vec{b} \cdot \vec{s}} \right|^2 &= \frac{\text{sen}^2 N_2 \psi_2}{\text{sen}^2 \psi_2} \\ \left| \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{2\pi i N_3 \vec{c} \cdot \vec{s}} \right|^2 &= \frac{\text{sen}^2 N_3 \psi_3}{\text{sen}^2 \psi_3} \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

La intensidad total $I(\vec{s})$ será el producto de los tres factores (II.4):

$$I(s) = A(s)^2 = A_0^2 \frac{\text{sen}^2 N_1 \psi_1}{\text{sen}^2 \psi_1} \cdot \frac{\text{sen}^2 N_2 \psi_2}{\text{sen}^2 \psi_2} \cdot \frac{\text{sen}^2 N_3 \psi_3}{\text{sen}^2 \psi_3} \quad (\text{II.5})$$

Cada una de las funciones $\frac{\text{sen}^2 N \psi}{\text{sen}^2 \psi}$ aparecen corrientemente en la teoría de la difracción en óptica y son de la forma mostrada en Fig. II.3. Ellas presentan máximos muy acentuados e iguales en valor absoluto, a N_2 para $\psi = n\pi$ y ceros para $\psi = (n + \frac{1}{N})\pi$, siendo n un entero cualquiera. Se ve pues que tanto más acusado será el máximo cuanto mayor sea N . Entre dos sucesivos valores de n hay $N-2$ máximos secundarios pero los más importantes de éstos no alcanzan a ser el 5% de los máximos principales. Vemos pues que para N suficientemente grande la función $\frac{\text{sen}^2 N \psi}{\text{sen}^2 \psi}$ sólo tendrá valores apreciables para valores del argumento que sean múltiplos enteros de π .



- Fig. II.3 -

Dado que cada factor de (II.5) sólo tiene valores apreciables en el entorno de múltiplos enteros de π , la función $I(\vec{s})$ puede considerarse nula salvo cuando los tres argumentos sean múltiplos enteros de π . En ese caso :

$$I(\vec{s}) = A_0^2 \cdot N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2 = A_0^2 N^2 \quad (\text{II.6})$$

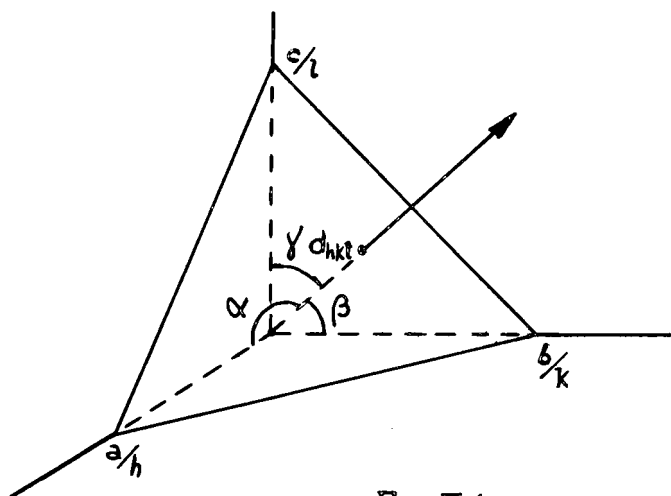
Vale decir, para que $I(\vec{s})$ sea no nula debe verificarse simultaneamente:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} (2\pi \vec{a} \cdot \vec{s}) = h \cdot \pi \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} (2\pi \vec{b} \cdot \vec{s}) = k \cdot \pi \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (2\pi \vec{c} \cdot \vec{s}) = l \cdot \pi \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Siendo h, k y l enteros cualesquiera. Llamando α, β y γ a los ángulos que forma $\vec{s}$ con $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$ respectivamente, pueden desarrollarse los productos escalares de (II.7), con lo que se obtiene:

$$\begin{aligned} 2a \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot \cos \alpha &= h \\ 2b \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot \cos \beta &= k \\ 2c \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot \cos \gamma &= l \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

Estas tres ecuaciones dan las condiciones para que existan intensidades difractadas y se llaman condiciones de Laue. Estas condiciones, pese a ser muy precisas no tienen una interpretación inmediata que haga práctico su uso. Vamos a darle pues una forma más expresiva relacionándola con conocimientos anteriores. Para esto observemos que $\cos \alpha$, $\cos \beta$ y $\cos \gamma$ son los cosenos directores del vector $\vec{s}$, y las condiciones de Laue (II.8) nos dicen que para un vector $\vec{s}$ dado, los cosenos directores son proporcionales a $\frac{h}{a}$, $\frac{k}{b}$, $\frac{l}{c}$ respectivamente.



- Fig. II.4 -

Ya vimos que el vector $\vec{s}$ es normal a un plano, por lo tanto sus cosenos directores deben ser los de la normal a dicho plano. Ahora bien, esos cosenos son los de la normal al plano cuyas intersecciones con los ejes coordenados son $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$, $\frac{c}{l}$ y

éste es por definición, el plano reticular cuyos índices de Miller son (hkl). Las condiciones de Laue nos dicen pues que sólo habrá intensidad difractada cuando el vector $\vec{s}$ de módulo $(2 \cdot \text{sen } \theta) / \lambda$ sea normal a un plano reticular. Es decir, las direcciones de incidencia y reflexión están relacionadas entre sí como lo estarían en una reflexión sobre un plano reticular. Pero las condiciones son más restrictivas aún. Observemos (Fig. II.4) que:

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= \frac{d_{hkl}}{a/h} = d_{hkl} \cdot \frac{h}{a} \\ \cos \beta &= d_{hkl} \cdot \frac{k}{b} \\ \cos \gamma &= d_{hkl} \cdot \frac{l}{c} \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

reemplazando en las condiciones de Laue (II.8) las tres ecuaciones se reducen a una única ecuación

$$\frac{2 \text{ sen } \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (\text{II.10})$$

6

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta = \lambda \quad (\text{II.11})$$

Esta ecuación, deducida directamente de las condiciones de Laue es la condición de difracción por una red. En el caso de redes de puntos tridimensionales recibe el nombre de Ley de Bragg, en homenaje a W.L. Bragg que la dedujo en 1913. Es una ley de capital importancia en la teoría de la difracción y discutiremos sobre ella y sus consecuencias.

II.1.1. CONSECUENCIAS DE LA LEY DE BRAGG

1.- Vimos hasta ahora que el fenómeno de difracción se presenta como reflexiones en los planos reticulares. Vale la pena precisar el sentido de esta "reflexión". La Ley de Bragg nos dice que un plano reticular no "refleja" cualquier longitud de onda, sino un valor muy particular que satisface a dicha ley para un determinado valor de d_{hkl} y θ . Esta es una diferencia muy importante

con la reflexión óptica corriente en que todas las longitudes de onda que llegan al plano de reflexión son igualmente reflejadas. Existe aún otra diferencia fundamental: la "reflexión" en un plano reticular dado lo restrictivo de la ley de Bragg, se produce en un dominio angular muy restringido y, en general, la divergencia del haz que contienen las ondas que se difractan es superior a ese dominio. Por lo tanto, sólo una fracción de la energía incidente es "reflejada" por el plano reticular. En una reflexión óptica ideal toda la energía incidente se refleja.

2.- Para que pueda existir una reflexión de acuerdo a la ley de Bragg debe ser:

sen $\theta \leq 1$, ó sea (II.11) $2d \geq \lambda$. Por lo tanto sólo pueden ponerse en evidencia espaciados d_{hkl} si se verifica $\frac{\lambda}{2} \leq d$. Sin embargo, λ no puede ser muy pequeña pues para un dado d_{hkl} , los ángulos θ serán más pequeños. Cuanto más pequeña sea λ y si $\lambda \ll d_{hkl}$ se tendrán ángulos de difracción inobservables. Luego, para que una experiencia de difracción dé resultados observables la longitud de onda de la radiación usada debe ser del mismo orden de magnitud del espaciado entre los planos reflectores de la red.

Hasta tanto no se usó un cristal como red de difracción, todas las experiencias tendientes a hacer difractar los rayos X habían fracasado. Actualmente sabemos que esta radiación tiene longitudes de onda que oscilan entre las centésimas y las decenas de Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm.}$) Resulta ahora claro porqué no podían dar efectos de difracción observables cuando se usaban redes ópticas convencionales cuyos espaciados son del orden del micrón.

La idea de hacer difractar los rayos X por los cristales le valió a Laue se premio Nobel. Más tarde, los Bragg (padre e hijo), midieron el espaciado de un cristal de cloruro de sodio y la longitud de onda de los rayos X. Fue el primer fruto cuantitativo de las ideas de Laue, lo que valió el premio Nobel a los dos Bragg.

3. -Si hkl no son primos entre sí sino que tienen un factor común n

$$d_{h'k'l'} = \frac{a}{nh} \cdot \cos \alpha = \frac{b}{nk} \cdot \cos \beta = \frac{c}{nl} \cdot \cos \gamma$$

ó sea

$$d_{h'k'l'} = \frac{1}{n} d_{hkl}$$

y en este caso

$$2 d_{h'k'l'} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

II. 2 LA DIFRACCION EN REDES Y LA RED RECIPROCA: LEY DE EWALD

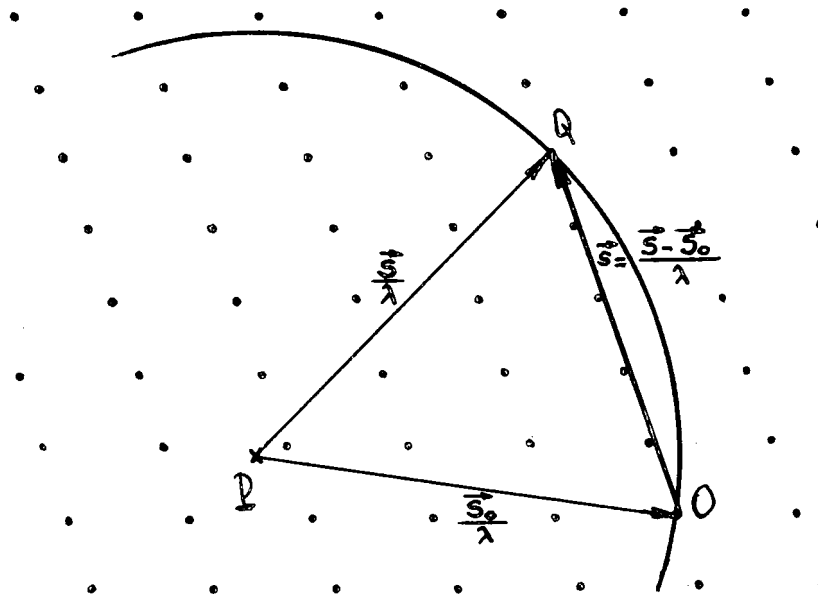
Las condiciones de difracción por una red espacial toman una forma simple y expresiva cuando se analizan en la red recíproca de la red difractante.

Sabemos que el vector $\vec{s}$ es normal al plano (hkl) y que su módulo vale $(2 \sin \theta) / \lambda$ lo cual, de acuerdo a la ley de Bragg es: $1/d_{hkl}$. Por lo tanto, el vector $\vec{s}$ coincide en dirección y módulo con el vector de la red recíproca $\vec{r}^*_{hkl}$. La ley de difracción puede enunciarse así: existirá un máximo de difracción si el vector $\vec{s}$ coincide con un vector de la red recíproca. A este enunciado suele dársele el nombre de ley de Ewald y vamos a darle inmediatamente una interpretación geométrica simple. Sea un haz de rayos de longitud de onda λ (Fig. II. 5) que incide sobre la red según la dirección $\vec{S}_0$, a la cual denotaremos por el vector $\vec{OP}$ de módulo $1/\lambda$, y llamaremos $\vec{PQ}$ al vector de módulo $1/\lambda$ también que define la dirección de difracción $\vec{S}$.

El vector $\vec{OQ}$ es el que corresponde al vector:

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$$

$$|\vec{S}| = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$$



- Fig. II.5 -

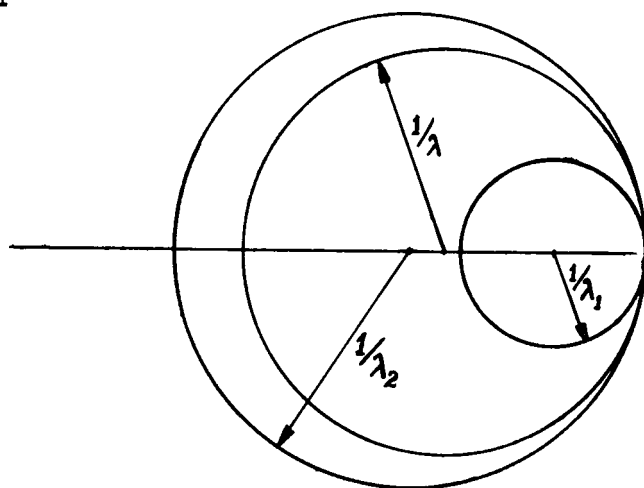
En estas condiciones encontramos que, si con centro en P trazamos una esfera de radio $1/\lambda$, ésta pasa por O y el vector $\vec{s}$ tendrá un extremo sobre la esfera a la que llamaremos esfera de Ewald. La ley de Ewald que nos dice: para observar un máximo de difracción el vector $\vec{s}$ debe ser un vector de la red recíproca, se traduce ahora en lo siguiente: para observar un máximo de difracción un nodo de la red recíproca debe estar en la superficie de la esfera de Ewald. Por definición, el origen O está sobre la esfera, es decir, en la dirección de incidencia $\vec{s} = \vec{0}$ hay un máximo de difracción. En efecto, todas las ondas definidas por los nodos individuales están en fase en la dirección de incidencia.

II.2.1 APLICACIONES DE LA LEY DE EWALD

La ley de Bragg establece una relación bien definida entre la red, la longitud de onda de la radiación empleada y las direcciones de incidencia y reflexión. Una red cualquiera, en una posición arbitraria, frente a una radiación de una dada longitud de onda no dará, en general, un haz difractado. Dicho de otra manera: en general, no habrá nodos recíprocos sobre la esfera de Ewald, salvo el nodo origen.

Si queremos obtener haces difractados, o hay que variar el radio de la esfera o tenemos que rotarla de manera que en su superficie existan nodos. Esto no es si no la base de los métodos experimentales para observar la difracción. En efecto, variar el radio de la esfera de Ewald equivale a variar la longitud de onda. La me-

jor manera de hacer ésto en la práctica es "iluminar" la red con radiación "blanca" es decir con una radiación que contenga una amplia gama de longitudes de onda. Algunas de las longitudes de ondas contenidas en la gama cumplirán con la condición de Bragg para distintos (hkl). Si λ_1 y λ_2 son las longitudes de ondas máxima y mínima contenidas en la radiación blanca usada, entre ellos tendremos una distribución continua de longitudes de onda. Trazamos la esfera de Ewald correspondiente a λ_2 y λ_1 (Fig. II.6)



- Fig. II.6 -

La dirección $\vec{S}_0$ es la misma para todas las longitudes de onda y los nodos recíprocos que se encuentran entre las dos esferas corresponden a las reflexiones posibles. Así una esfera correspondiente a la longitud de onda λ tal que $\lambda_2 \leq \lambda \leq \lambda_1$ tocará un nodo P de la red recíproca y dará una reflexión. La dirección $\vec{S}$ se conoce midiendo experimentalmente el ángulo de reflexión. $\vec{S}_0$ es conocido, se tiene determinado el punto O. Sin embargo, el radio de la esfera de Ewald no es conocido pues no se sabe de la experiencia qué longitud de onda intervino: sólo sabemos que está comprendida entre λ_1 y λ_2 , por lo cual d_{hkl} no puede ser determinado.

Este método que acabamos de esbozar se conoce corrientemente como método de Laue. Sus aplicaciones, en la práctica son muy limitadas. Se usa corrientemente para determinar la orientación de un cristal, o determinar sus simetrías.

Otro método de lograr reflexiones es iluminar al cristal con radiación monocromática de longitud de onda λ , y hacer rotar la red hasta que para ciertos ángulos se satisfagan las condiciones de reflexión. Esto equivale a tener un vector $\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$ fijo, con lo cual la esfera de Ewald queda determinada; al rotar la red, rota también su red recíproca con respecto a la esfera de Ewald pudiendo así los distintos nodos tocar la esfera y producir reflexiones. Como en realidad sólo interesa el movimiento relativo de la red respecto de la esfera, resulta más cómodo imaginar la red fija y hacer rotar la esfera. Si la rotamos alrededor de un eje pasante por el origen tendremos reflexiones dentro de un toro (Fig. II.7) descrito por la esfera al rotar.. Podríamos rotar la esfera alrededor de cualquier eje pero ésto solo cambiaría la orientación del toro, siempre que se mantenga fija la longitud de onda λ . En estas condiciones, todos los toros posibles se encuentran inscriptos dentro de una esfera de radio $2/\lambda$, llamada esfera límite.

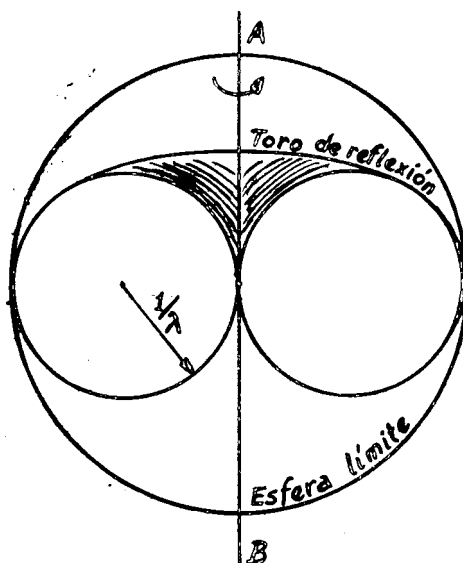


Fig. II.7

En este caso, conociéndose λ , se mide experimentalmente Θ y se tiene determinado d_{hkl} . Este método suministra datos más valiosos que el método de Laue.

Volveremos más adelante a estos métodos experimentales. Simplemente hemos querido mostrar acá cómo la red recíproca permite ilustrar las condiciones de difracción.

II.3. LA DIFRACCIÓN POR UN CRISTAL

Hemos considerado hasta ahora la difracción por una red simple de puntos geométricos. Sin embargo, la red es sólo el esqueleto de un cristal. Queremos ver cual es el efecto de tener un motivo asociado a los nodos de la red. Como se ha visto en el curso de Cristalografía, cada punto del motivo que se reproduce periódicamente, forma en el conjunto una red geométrica. Las redes así obtenidas, estarán desplazadas unas respecto de otra por una traslación. Si hemos tomado z puntos como origen, existirán z redes desplazadas unas respecto de otras. La estructura total será así la superposición de z redes interpenetradas. Veamos entonces cómo se extienden los resultados de la teoría de la difracción por una red simple a esta red compleja.

Para esto consideramos al nodo origen rodeado de z puntos cuyas posiciones están fijadas por los vectores

$$\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_z$$

Entonces, al nodo de la red definido por el vector $\vec{r}_n$, corresponderán los puntos del motivo:

$$\vec{r}_n + \vec{R}_1, \vec{r}_n + \vec{R}_2, \dots, \vec{r}_n + \vec{R}_z$$

En el caso de la red simple, cuando incidía una onda, cada nodo se convertía en un emisor de ondas esféricas (principio de Húggens) de la forma:

$$A_j = A_0 \cdot e^{i(\omega t + 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j)}$$

La amplitud unitaria A_0 de la onda depende de la naturaleza del punto difusor. Al calcular la amplitud total difundida la cantidad A_0 ha sido considerada constante para todos los puntos de la red, ya que éstos eran idénticos.

Ahora tenemos un cristal, es decir, una red alrededor de cuyos nodos existe un motivo atómico. Por lo tanto, cada punto del motivo -a los que corresponde un átomo- difundirá una onda con amplitud unitaria, en general, diferente. Esta dependerá del átomo difusor y del proceso íntimo de difusión, el cual a su vez depende de la naturaleza de la onda incidente. Por lo tanto la amplitud A_j , correspondiente al nodo j de la red alrededor del cual se encuentra el motivo de átomos será:

$$A_j = \left\{ A_{01} \cdot e^{2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{r}_j + \vec{R}_1)} + A_{02} \cdot e^{2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{r}_j + \vec{R}_2)} + \dots + A_{0z} \cdot e^{2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{r}_j + \vec{R}_z)} \right\} \cdot e^{i\omega t}$$

o también

$$A_j = \sum_{\nu=0}^{z-1} A_{0\nu} \cdot e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_\nu} \cdot e^{2\pi i (\omega t + 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j)}$$

Si sumamos ahora todas las amplitudes A_j , correspondientes a los N nodos de la red:

$$A(s) = e^{i\omega t} \cdot \sum_{\nu=0}^{z-1} A_{0\nu} \cdot e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_\nu} \cdot \sum_j e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j}$$

Comparemos ahora esta expresión con la amplitud difundida por la red simple (II.1). Vemos que el hecho de haber introducido un motivo alrededor de los nodos de la red ha tenido por efecto cambiar el factor constante A_0 por la cantidad más compleja:

$$A_{(hkl)} = \sum_{\nu} A_{0\nu} \cdot e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_\nu} \quad (\text{II.12})$$

a la cual daremos el nombre de amplitud estructural. Observemos sin embargo que la suma sobre los nodos de la red j es la misma que en (II.1) por lo tanto, si calculamos en base a ella la intensidad difractada como lo hicimos en II.1, solo obtendremos valores apreciables de la misma cuando se satisfagan las condiciones de Laue, lo que equivale a decir (Ley de Ewald), cuando el vector $\vec{s}$ sea un vector de la red recíproca r^*_{hkl} . En este caso, la intensidad estará dada, como en (II.6) por:

$$I(\vec{s}) = |A(s)|^2 = |A_{hkl}|^2 N^2 \quad (\text{II.13})$$

Podemos sacar ahora una serie de conclusiones importantes:

- 1) dada una red difractante, las direcciones en las que se producen máximos de intensidad no se alteran si alrededor de los nodos de la red se encuentra distribuido un motivo atómico;
- 2) si la amplitud estructural A_{hkl} es nula, la intensidad difractada es nula, aún en las direcciones previstas por las condiciones de Laue; vale decir, el hecho de haber

asociado un motivo a los nodos de una red puede provocar la desaparición de ciertas reflexiones (cuando $A_{hkl} = 0$) pero no puede hacer aparecer nuevas reflexiones que no estén previstas por las condiciones de Laue;

3) una expresión más explícita de la amplitud estructural se obtiene directamente cuando se satisfacen las condiciones de difracción (si estas condiciones no se satisfacen no hay intensidad difractada!); en ese caso:

$$\vec{S} = \vec{r}_{hkl}^* \quad (\text{ley de Ewald})$$

ó sea:

$$\vec{S} = \vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

y $\vec{R}_v$ puede escribirse $\vec{R}_v = x_v\vec{a} + y_v\vec{b} + z_v\vec{c}$ donde x_v, y_v, z_v son las coordenadas de los átomos del motivo medidas en fracciones de las longitudes a, b y c de las aristas de la celda. Entonces :

$$\vec{S} \cdot \vec{R}_v = hx_v + ky_v + lz_v$$

Luego (II.12) se puede escribir

$$A_{hkl} = \sum_v A_{0v} e^{2\pi i(hx_v + ky_v + lz_v)} \quad (\text{II.14})$$

Esta expresión de la amplitud estructural muestra explícitamente su dependencia de hkl , es decir, de las coordenadas de los nodos de la red recíproca correspondiente a la red del cristal considerado; en otras palabras: cada nodo hkl de la red recíproca aparece afectado de un coeficiente A_{hkl} cuyo valor depende de la distribución de los átomos en el motivo que rodea a cada nodo de la red del cristal. Cabe observar, por otra parte que de todas las cantidades que aparecieron en los desarrollos que acabamos de hacer, la amplitud estructural A_{hkl} es la única que contiene las coordenadas de los átomos; vale decir que A_{hkl} será la cantidad que debemos tratar de determinar experimentalmente si queremos obtener información acerca de cómo los átomos están distribuidos en el seno de un cristal*

Concluimos así con la formulación general del problema de difracción de ondas por los cristales: dado un cristal sobre el que inciden ondas de longitud de onda conocida, la ley de Bragg o su equivalente la ley de Ewald, definen las direcciones de los haces difractados; la amplitud estructural liga las intensidades difractadas con la distribución de los átomos en el cristal. Cabe notar que en ningún momento hicimos referencia al tipo de radiación incidente ni al proceso íntimo de difusión de esa radiación por un átomo. Las relaciones que hemos obtenido valen pues en general. En el presente curso nos ocuparemos de la difracción de rayos X porque es el método de validez más general en el estudio de la estructura atómica de los sólidos, pero si en lugar de la difracción de rayos X nos

* Podríamos sacar otras conclusiones analizando con más detalle la amplitud estructural, sin embargo; preferimos postergar el análisis para cuando tratemos la difracción de rayos X por los cristales; entonces, un conjunto de casos particulares darán un sentido más concreto a los fundamentos generales que se dieron en este capítulo.

ocupáramos de la difracción de neutrones o electrones aplicaríamos las mismas leyes que acabamos de deducir: en cada caso ellas conducirán a resultados, quizás distintos, pero los fundamentos que aquí hemos dado serían los mismos. Análoga reflexión podríamos hacer si nos interesáramos en la propagación de ondas electrónicas en el seno de un metal o de las ondas elásticas generadas en la agitación térmica de los átomos: La propagación de ondas en un medio periódico como un cristal responde siempre a la misma formulación matemática.

La aplicación de las leyes generales al caso de una radiación en particular exige conocer cómo "reaccionan" los átomos ante esa radiación y determinar así las amplitudes A_{θ} con las cuales ella es difundida. Esto es lo que trataremos de hacer en el próximo capítulo en el caso de los rayos X.

BIBLIOGRAFIA

James, R.W., The Optical Principles of the diffraction of X Rays,
Bell & Sons, London 1958

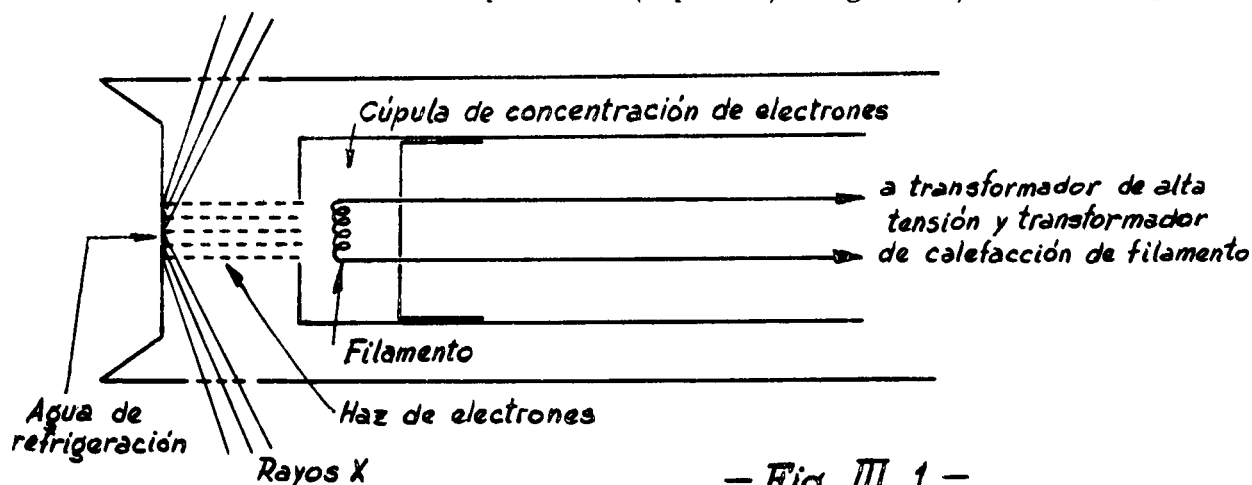
Guinier, A., Theorie et Technique de la Radiocristallographie, (3a. edición)
Dunod, Paris, 1964

III . LOS RAYOS X

III.1. PRODUCCION Y PROPIEDADES GENERALES

Los rayos X son radiación electromagnética cuya longitud de onda oscila entre las décimas y las decenas de Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm.}$)

Corrientemente se producen en un tubo con dos electrodos entre los cuales se establece una fuerte diferencia de potencial (superior, en general, a 10^4 volts)



- Fig. III.1 -

El cátodo (Fig. III.1) está constituido por un filamento de tungsteno que suele estar recubierto por un carbonato refractario, el cual se calienta fuertemente por pasaje de una corriente eléctrica y emite electrones. Estos son focalizados por una cúpula que envuelve al filamento y chocan con el ánodo produciendo los rayos X que salen por ventanas especialmente previstas. Estas deben ser suficientemente resistentes como para soportar el vacío interior (del orden de 10^{-5} mm de Hg.) y deben ser muy transparentes a los rayos X para no disminuir el rendimiento del tubo. El berilio es el material que mejor satisface a esas condiciones y es corrientemente usado en los tubos comerciales.

Se llama rendimiento de un tubo de rayos X a la relación entre la energía emitida en forma de rayos X y la energía del flujo de electrones que llegan al ánodo. Este rendimiento está dado por la fórmula empírica:

$$\zeta = 1,1 \times 10^{-9} ZV$$

donde Z es el número atómico del material que compone el ánodo y V el potencial establecido entre los electrodos del tubo. Para un ánodo de tungsteno ($Z=74$) operando bajo un potencial de 100.000 volts $\zeta = 0,8\%$ y para un ánodo de cobre ($Z = 29$) (el más usado) operando a 30.000 V $\zeta = 0,2\%$. Vemos, pues que sólo una ínfima porción de la energía electrónica que recibe el ánodo se transforma en rayos X. La casi totalidad de esa energía se transforma en calor y constituye la principal limitación en

la obtención de altas intensidades: la remoción del calor del ánodo es fundamental. Por esta razón el ánodo está refrigerado con agua. Los ánodos se hacen corrientemente de metales refractarios como tungsteno y molibdeno ~~o de~~ metales de alta conductividad térmica ~~como el cobre~~. Otros metales como el cromo y el cobalto pueden usarse también, pero requieren trabajar con potencias moderadas.

III.2. OPTICA GEOMETRICA DE LOS RAYOS X

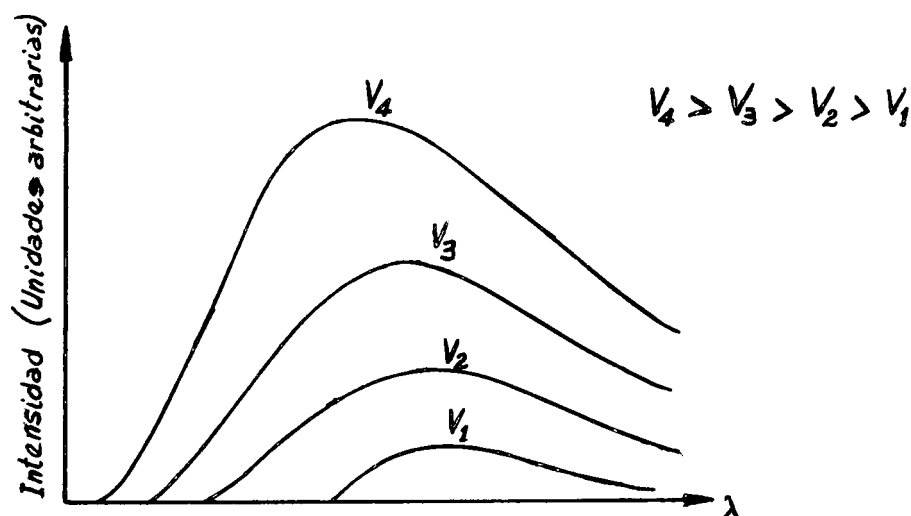
La óptica de rayos X tanto geométrica que física reposa sobre las mismas bases que la óptica luminosa corriente. Sin embargo la interacción con la materia y las características especiales de la radiación X hacen que existan diferencias notables. Estas derivan de dos propiedades particulares que, en realidad, están íntimamente relacionadas: 1) pequeña longitud de onda (del orden de las dimensiones atómicas), 2) gran energía de los fotones: ésta es del orden de las energías de unión de los electrones de las capas más profundas del átomo (ver más adelante), mientras que la energía de los fotones correspondientes a la luz visible es del orden de la energía de unión de los electrones periféricos. Así diversos fenómenos que son posibles con los rayos X no lo son con la luz visible y viceversa. Por lo tanto los capítulos de la óptica que son importantes para las dos formas de radiación no son los mismos. En particular la óptica geométrica, que es fundamental para las ondas luminosas, carece de importancia en el caso de los rayos X. Esto se debe a que como lo hemos mencionado en el capítulo primero los rayos X viajan en cualquier medio con una velocidad muy próxima a la velocidad de la luz en el vacío, y así el índice de refracción de la mayor parte de los materiales difiere de la unidad en la 5a. cifra decimal.

III.3. EL ESPECTRO DE RAYOS X

El espectro de rayos X emitido por un cierto elemento sobre el cual inciden electrones acelerados por un potencial V , está constituido en realidad por dos espectros que se superponen y cuyos orígenes son distintos: el espectro continuo, que depende esencialmente del potencial V y el espectro característico que se presenta cuando el potencial V supera cierto valor y que está esencialmente determinado por el material sobre el que inciden los electrones.

III.3.1. EL ESPECTRO CONTINUO

La distribución de intensidades en función de la longitud de onda correspondiente a la radiación emitida por un cierto elemento sobre el cual inciden electrones acelerados por un potencial V , que no supera un cierto valor (al que nos referiremos más adelante) es de la forma mostrada en la figura III.2. Esta distribución comienza en un valor $\lambda_{\text{mínimo}}$ de la longitud de onda, que es tanto más pequeño cuanto más elevado es el potencial aplicado, extendiéndose hacia valores más elevados de la misma. La energía total emitida aumenta con dicho potencial.



- Fig. III.2 - Espectro Continuo de Rayos X

El espectro continuo se origina cuando los electrones emitidos por el filamento del tubo de rayos X y acelerados por el potencial aplicado se frenan bruscamente al chocar con el anticátodo convirtiendo su energía cinética en otras formas de energía como radiación y/o calor. Por esta razón a la radiación emitida de esta manera suele dársele el nombre de radiación de frenado (del nombre original en alemán bremsstrahlung).

El conjunto de fenómenos por el cual esa conversión de energía tiene lugar es complejo y en general, no puede preverse teóricamente que proporción de la energía cinética de los electrones será re-emitida en forma de radiación y que proporción se convertirá en otras formas de energía. Por lo tanto en la hora actual no pueden preverse teóricamente las curvas de la figura III.2.

Lo que sí podemos decir es que, considerando las distintas radiaciones contenidas en el espectro -cada una con su respectiva longitud de onda- ninguna de ellas podrá tener una energía superior a la energía cinética de los electrones que inciden sobre el anticátodo. Dicho de otra manera: dentro del espectro existirá una radiación de energía máxima la cual corresponde a aquellos electrones que transforman toda su energía cinética en radiación. De acuerdo a la mecánica cuántica, la energía de una radiación de frecuencia ν vale $E = h\nu$, siendo h una constante universal (constante de Planck). Teniendo en cuenta que la energía que adquieren los electrones de carga eléctrica e bajo un potencial V es eV , la radiación de máxima energía emitida por el anticátodo será tal que:

$$E_{\max.} = h \cdot \nu_{\max} = eV$$

Si c es la velocidad de propagación de la radiación (puesto que se trata de radiación electromagnética, c es la velocidad de la luz), $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (cf. apéndice II).

O sea que a la frecuencia máxima le corresponde una longitud de onda mínima tal que

$$\nu_{\max} = \frac{c}{\lambda_{\min}}$$

O sea :

$$eV = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\min}} \quad (\text{III.1})$$

Esto explica porqué el espectro continuo comienza en un valor mínimo de la longitud de onda. En realidad, sólo algunos de los electrones incidentes transformará totalmente su energía en radiación. En general, los electrones transforman en radiación solo una fracción de la energía que transportan originando así radiación cuya energía E será menor que $E_{\max}$, es decir originará radiaciones cuyas longitudes de onda serán mayores que $\lambda_{\min}$. Por esta razón el espectro continuo se extiende hacia las grandes longitudes de onda. De todas maneras la energía total emitida aumenta al aumentar el potencial aplicado.

En ciertas experiencias resulta útil conocer cuál es la longitud de onda mínima presente en el espectro bajo una dada condición de trabajo. El cálculo se hace fácilmente a partir de (III. 1) con los datos siguientes:

$$h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg.seg}, \quad c = 2,998 \times 10^{10} \text{ cm.seg}^{-1}$$

La energía que adquiere un electrón, acelerado en un potencial de 1 volt se llama un electrón-volt y su equivalencia con las unidades cgs es: $1 \text{ ev} = 1,6019 \times 10^{-12} \text{ erg}$.

Vale decir, la energía adquirida por un electrón en un potencial V vale $1,6019 \times 10^{-12} \text{ erg.V}$. Reemplazando estos valores en (III.1) resulta:

$$\lambda_{\min} = \frac{12,40}{V} \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

En realidad, los potenciales usados son siempre del orden de los kilovolts ($1 \text{ kV} = 10^3 \text{ Volts}$), y las longitudes de onda se expresan corrientemente en unidades Angstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$). Entonces, expresando el potencial en kilovolts y la longitud de onda en angstrom, resulta finalmente:

$$\lambda_{\min} = \frac{12,40}{V} \text{ Å}$$

Al aumentar el potencial aplicado la longitud de onda mínima disminuye y la energía total emitida aumenta. Para un cierto potencial aplicado fijo, se halla experimentalmente que el espectro continuo es tanto más intenso cuanto más alto es el número atómico del elemento que compone el anticátodo. Por esta razón, toda vez que se requiera utilizar en una experiencia una amplia gama de longitudes de onda resulta práctico utilizar tubos de rayos X cuyos anticátodos estén constituidos por elementos pesados, operando al máximo de potencial admitido por el equipo de que se disponga.

III.3.2.EL ESPECTRO CARACTERISTICO

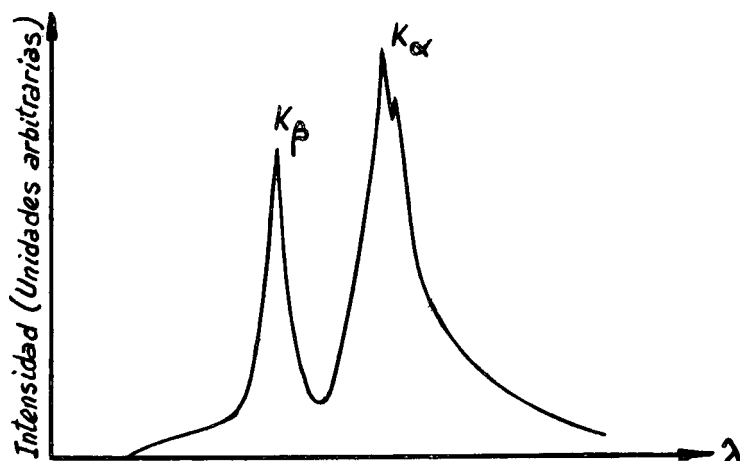
Cuando el potencial aplicado al tubo de rayos X supera un cierto valor, al espectro continuo se le superponen máximos de intensidad muy pronunciados para determinados valores de la longitud de onda, los cuales son característicos del elemento (o los elementos) que compone el anticátodo. Estos máximos de intensidad constituyen líneas espectrales análogas a las que se observan en los espectros ópticos.

Aunque las longitudes de onda para las cuales se presentan líneas espectrales son propias de cada elemento, el aspecto general del espectro es el mismo para todos los elementos. La característica esencial del espectro de rayos X es su simpleza: contiene muy pocas rayas en comparación con los espectros ópticos. Como en éstos,

a cada grupo de rayas se los reúne en series que se denominan K, L, M, ---- y cada serie comprende un grupo de rayas que se suceden de manera análoga en todos los elementos. La frecuencia de una dada raya varía según la ley de Moseley:

$$\sqrt{\nu} = k(Z - \sigma)$$

siendo Z el número atómico y k y σ constantes .



- Fig. III.3 - Espectro característico

Para los trabajos de estructura de la materia la serie más importante es la serie K que sólo contiene tres líneas. Las dos más intensas constituyen un doblete $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ (Fig. III.3). $K\alpha_1$ es dos veces más intensa que $K\alpha_2$ y su longitud de onda es menor. El $\Delta\lambda$ entre ambas es constante de manera que, el valor relativo $\Delta\lambda/\lambda$ disminuye al disminuir el número atómico. En efecto, la ley de Moseley nos dice que la longitud de onda de una raya característica aumenta al aumentar el número atómico del elemento que la emite.

En muchos casos el doblete no se resuelve y se adopta entonces una única línea $K\alpha$ cuya longitud de onda es el promedio pesado entre la longitud de onda de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$:

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3}$$

La tercera raya de la serie K es $K\beta$; tiene una longitud de onda aproximadamente 10% menor que $K\alpha$ y su intensidad es aproximadamente 1/7 de ésta.

La serie L tiene más líneas que la serie K, sin embargo, prácticamente, no tiene uso en el estudio de cristales.

La producción de las líneas espectrales características se explica en base a la estructura de los átomos.

Es bien sabido hoy en día que el átomo está constituido por un núcleo cuya carga total es positiva alrededor del cual giran los electrones, mucho más livianos que el núcleo, con carga eléctrica negativa; la carga negativa de todos los electrones alcanza a compensar la carga positiva del núcleo resultando el átomo eléctricamente neutro. Los electrones giran alrededor del núcleo describiendo órbitas, cada una de las cuales corresponde a un estado cuya energía está perfectamente definida.

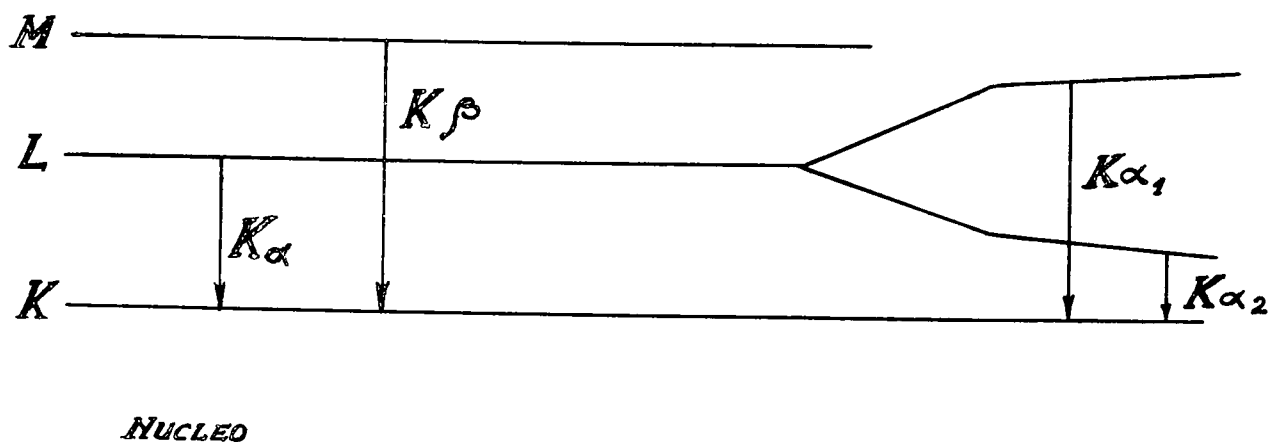
Así, un electrón moviéndose en una de esas órbitas tendrá respecto del núcleo una energía que depende de la órbita en que se encuentre. Si, por algún medio logramos que un electrón de las capas más alejadas del núcleo salte a una de las más cercanas, ese electrón habrá perdido una cierta cantidad de energía; si E_i era su energía en la capa en la que se encontraba inicialmente y E_f su energía en la órbita a la que ha caído, la pérdida de energía sufrida será obviamente $E_i - E_f$. Esta pérdida de energía se manifiesta por la emisión de un "cuanto" de radiación, es decir, de una cantidad bien definida de radiación que depende del "salto" de energía del electrón considerado a la que suele llamársele fotón. La energía de este fotón emitido, es tal que:

$$E_i - E_f = h\gamma$$

siendo h la constante de Planck y γ la frecuencia de la luz emitida.

Estas ideas bastan para explicar lo fundamental de los espectro ópticos y, en particular, el espectro característico de los rayos X. En efecto, si los electrones que llegan al anticátodo tienen suficiente energía, ellos pueden penetrar hasta las capas profundas de los átomos que lo componen y arrancar de ellas un electrón; el lugar que ha dejado el electrón expulsado puede llenarse con otro electrón de las capas exteriores. Al "caer", el electrón exterior en una capa más cercana al núcleo pierde energía y esta energía se emite como radiación.

Como los electrones en los átomos se encuentran en niveles de energía bien definidos, propios de cada elemento, la energía del fotón emitido, y por lo tanto la longitud de onda, estarán perfectamente determinadas para cada elemento. La figura III.4 muestra esquemáticamente la emisión de la serie K.



- Figura III. 4 -

Es importante tener en cuenta que para arrancar un electrón K es necesario que los electrones incidentes tengan cierta energía. Por esta razón las rayas características se presentan cuando el potencial aplicado al tubo sobrepasa cierto nivel que se llama potencial de excitación. Este es distinto para cada elemento y crece al aumentar el número atómico. La tabla III. 1, da valores del potencial de excitación para algunos elementos usados frecuentemente como anticátodos.

TABLA III. 1.

Elemento	Z	λ (Å)	Potencial de Excitación K (Kilovolts)
Cromo	24	2,29	5,9
Cobre	29	1,54	8,3
Molibdeno	42	0,71	20
Tungsteno	74	0,21	60

III.3. INTERACCION DE LOS RAYOS X CON LA MATERIA

Cuando los rayos X inciden en la materia, una parte de ellos son absorbidos y otros la atraviesan atenuándose de acuerdo a la ley de Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

donde I_0 es la intensidad incidente que se atenúa en el espesor x de materia la cual está caracterizada por el parámetro μ , típico de la sustancia atravesada por la radiación, que tiene como dimensiones la inversa de una longitud y se conoce como coeficiente de absorción. Los μ se encuentran en tablas en la forma de "coeficientes másicos de absorción" μ/ρ (ρ es la densidad), teniéndose en cuenta de esta manera el estado de agregación de los elementos.

En una excelente aproximación los coeficientes de absorción en un compuesto son aditivos. Esto deriva del hecho que los electrones que intervienen en el proceso de emisión y absorción (ver más adelante) de rayos X son los de las capas más profundas. Estos en realidad quedan inalterados por la combinación química entre los elementos. En el caso de absorción de la luz visible cada átomo tiene un comportamiento distinto si está solo o si está formando un compuesto químico, dado que en el caso de la luz visible son los electrones periféricos los que intervienen.

Así, para los rayos X si tenemos una mezcla de n elementos cuyas fracciones centesimales sean $X_1, X_2, \dots, X_n$, teniendo los respectivos componentes coeficientes másicos $(\mu/\rho)_1, (\mu/\rho)_2, \dots, (\mu/\rho)_n$, su coeficiente másico de absorción será:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i X_i$$

y si se tiene un compuesto cuya fórmula es $A_{y1} B_{y2}$

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{y_1 A (\mu/\rho)_1 + y_2 B (\mu/\rho)_2}{y_1 A + y_2 B}$$

donde A y B son pesos atómicos de A y B

Para un elemento dado el coeficiente de absorción varía con la longitud de onda incidente como λ^3 , salvo en ciertos puntos de discontinuidad que se conocen como cantos, bordes o límites de absorción (Fig. III. 5)



- Figura III. 5 -

La explicación de estas discontinuidades se encuentra en la teoría elemental de la emisión X. En efecto, hemos visto que los electrones de las capas profundas del átomo eran arrancados por los electrones que llegaban al anticátodo. Sin embargo, esto puede hacerse también con un fotón si su energía $h\nu$ es tal que

$$h\nu \gg W_k$$

siendo W_k el potencial de excitación de una línea de la serie K; es decir si el fotón tiene una longitud de onda inferior a

$$\lambda_k = \frac{hc}{W_k}$$

Por lo tanto si el fotón incidente tiene una energía tal que su longitud de onda $\lambda = \lambda_k$, toda su energía se usará para arrancar un electrón de K y habrá una absorción brusca. Si λ es mayor o menor que ese valor, quedará energía disponible para atravesar un cierto espesor del cuerpo irradiado.

La discontinuidad de absorción se presenta de manera análoga para las capas L, M, etc., pero el efecto es menos importante. Por ejemplo, en el borde de absorción K el coeficiente de absorción se incrementa 8 veces, mientras que en el borde de L sólo incrementa 3 veces.

Los bordes de absorción K tienen una aplicación práctica muy importante en los trabajos de difracción. En efecto, corrientemente se tiene interés en usar un haz de radiación que contenga fundamentalmente una sola longitud de onda. De un tubo de rayos X sale todo el espectro. Sin embargo, lo más molesto en éste es la línea $K\beta$ de intensidad comparable a la de la línea $K\alpha$ corrientemente usada en difracción. $K\beta$ puede eliminarse convenientemente "filtrando" la radiación emitida por el tubo. El filtro consiste en una lámina absorbente de una sustancia tal que tenga su borde de absorción en la longitud de onda de $K\beta$ del elemento emisor. Se tendrá así $K\alpha$,

y parte del espectro continuo, pero $K\beta$ ha sido suprimida. Esta "monocromatización" suele ser suficiente para muchos fines prácticos. La tabla III. 2., da los bordes de absorción de distintas sustancias usadas corrientemente como filtros $K\beta$.

TABLA III. 2.

Material del anticátodo emisor	$\lambda_{K\alpha}$ (Å)	$\lambda_{K\beta}$ (Å)	Filtro	Canto de absorción (Å)	%de $K\beta$ absorbido por 0,02 mm
Molibdeno	0,71	0,63	zirconio	0,69	90
Cobre	1,54	1,39	níquel	1,48	98
Níquel	1,66	1,50	cobalto	1,61	98
Cobalto	1,79	1,62	hierro	1,74	98
Hierro	1,94	1,76	manganeso	1,90	98
Cromo	2,29	2,08	vanadio	2,27	99

La regla para elegir un filtro es: elegir un elemento filtrante cuyo borde de absorción K corresponda a una longitud de onda ligeramente menor que la de $K\beta$ del elemento emisor.

Para una longitud de onda fija el coeficiente de absorción aumenta con el número atómico como Z^3 , pero esta variación tampoco es continua; para algunos valores de Z será satisfecha la condición $\lambda_K = \frac{hc}{W_K}$ y se producirán discontinuidades.

Cabe preguntarse ahora: si un fotón arranca un electrón de las capas profundas, el sitio que ha quedado vacío no se llena con electrones periféricos emitiendo otro fotón? Sí, en efecto, se emite un fotón que, como en el caso de la generación de rayos X por los electrones que llegan desde el ánodo, tiene una energía, y por lo tanto longitud de onda, perfectamente definida, la diferencia estriba en que un electrón de las capas profundas ha sido arrancado con un fotón en lugar de un electrón. Los rayos X provocados de esta manera se llaman radiación de fluorescencia y tienen aplicaciones importantes en el análisis químico.

III.4.1 DIFUSION DE LOS RAYOS X

Los rayos X absorbidos por la materia pueden dar origen, como acabamos de ver, a radiación de fluorescencia. Sufren por otra parte otras transformaciones en las que no nos detendremos, pero dan lugar a un fenómeno que está en la base misma de todo estudio de difracción: la difusión. Esto es, los electrones del material irradiado, frente a los rayos incidentes se transforman en emisores de rayos X, una parte de los cuales son de igual longitud de onda que los rayos incidentes, y otra parte tiene longitud de onda modificada. Vamos a ver con cierto detalle este proceso con electrones libres y cómo resulta en el caso de un átomo.

III.4.1.1. DIFUSION POR UN ELECTRON LIBRE

La teoría clásica de la difusión por un electrón libre ha sido desarrollada por Thompson sobre la base del electromagnetismo: el electrón al ser perturbado por el campo eléctrico de la onda incidente se acelera y oscila emitiendo ondas esféricas de igual longitud de onda que aquella. El resultado de esta teoría se traduce en la fórmula siguiente:

$$I_e = I_o \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2 \Theta}{2} = 7,90 \times 10^{-26} (\text{c. g. s.}) I_o \frac{1 + \cos^2 2 \Theta}{2}$$

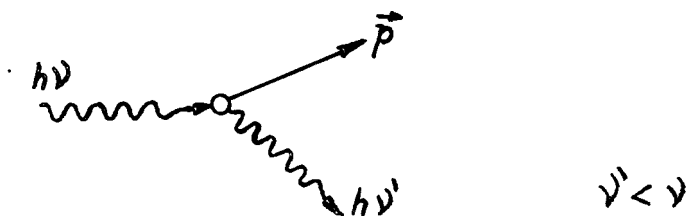
donde: I_e , intensidad difundida por el electrón ante la intensidad incidente I_o , por unidad de ángulo sólido;

e y m son la carga y la masa del electrón;

2Θ es el ángulo entre la dirección de incidencia y difusión y el factor

$\frac{(1 + \cos^2 2 \Theta)}{2}$ se llama factor de polarización pues es el que tiene en cuenta el hecho que los rayos incidentes no están polarizados.

Para longitudes de onda más pequeñas se descubrió un nuevo efecto no previsto por la teoría clásica: el efecto Compton. Este efecto, que se manifiesta más con las radiaciones de alta energía (es decir, con longitud de onda más corta) puede esquematizarse en la manera siguiente (figura III.6):



— Fig. III.6 —

un fotón de energía $h\nu$ incide sobre un electrón el cual, ante el impacto, adquiere un impulso $\vec{p}$ (recordar que el impulso o cantidad de movimiento es el producto de la masa por la velocidad), por lo que no toda la energía $h\nu$ del fotón incidente es difundida sino solo una fracción de ella, la cual da origen a otro fotón de energía $h\nu'$ con $\nu' < \nu$. Vale decir, contrariamente a lo previsto por las leyes de la física clásica, de acuerdo a las cuales un electrón difunde emitiendo radiación de igual energía (o frecuencia, o longitud de onda) que la radiación incidente, el efecto Compton -que no tiene explicación dentro de aquellas leyes- hace que la radiación difundida sea de menor energía que la radiación incidente. Dicho de otra manera: la longitud de onda de la radiación difundida es mayor que la de la radiación incidente. La teoría clásica cuyo resultado es la fórmula de Thompson, queda así como un caso particular en el cual prácticamente toda la energía del fotón incidente está contenida en el fotón difundido; en otras palabras, cuando el fotón incidente imparte al electrón un impulso despreciable. Si imponemos la condición de conservación de la energía total (la energía que adquiere el electrón por el impacto más la energía del fotón de energía $h\nu'$ debe ser igual a la energía $h\nu$ del fotón incidente) y la condición de conservación del impulso (el impulso que adquiere el electrón más el impulso asociado al fotón emitido, es igual al impulso asociado con el fotón incidente), es posible calcular la variación de longitud de onda que sufre la radiación incidente debido al efecto Compton. Dicha longitud de onda sufre un incremento dado, en primera aproximación por la expresión:

$$\delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos 2\Theta)$$

donde:

h es la constante de Planck: $6,626 \times 10^{-27}$ erg.seg.

m es la masa en reposo del electrón: $9,11 \times 10^{-28}$ g.

c es la velocidad de la luz en el vacío: $2,998 \times 10^{10}$ cm.seg⁻¹

2Θ es el ángulo de difusión.

La variación en longitud de onda, expresada en Angstrom resulta así:

$$\delta\lambda = 0,024 (1 - \cos 2\Theta)$$

Esa variación es, en primera aproximación, independiente de la longitud de onda de la radiación incidente pero, evidentemente, en valor relativo, ella será menos importante para las grandes longitudes de onda. Encontramos nuevamente lo que ya habíamos dicho: las consecuencias del efecto Compton se hacen sentir menos con las radiaciones de longitud de onda larga es decir, con radiaciones de energías relativamente bajas.

La teoría cuántica de los procesos de difusión de radiación admite que en el caso de electrones libres como los que estamos considerando, solo existe difusión del tipo Compton; es decir, la longitud de onda de la radiación difundida es mayor que la longitud de onda de la radiación incidente. La intensidad de esa radiación emitida sigue expresándose por la fórmula de Thompson deducida en base a leyes clásicas. Es necesario introducir, sin embargo, en dicha fórmula un factor correctivo que tiende a la unidad cuando la longitud de onda de la radiación incidente es grande.

En el caso de los electrones que se hallan ligados en un dado átomo el fenómeno de difusión de la radiación es tal que una parte de la radiación incidente es

difundida dando origen a radiación de la misma longitud de onda y otra parte es difundida de acuerdo a un mecanismo análogo al efecto Compton que hemos descripto para los electrones libres, dando lugar a una radiación de longitud de onda mayor que la de la radiación incidente. La radiación difundida sin cambio de longitud de onda se dice que ha sufrido una difusión coherente, o que es una difusión no modificada; la radiación que ha cambiado su longitud de onda se dice que ha sufrido una difusión incoherente o una difusión de Compton. Un resultado fundamental de la teoría cuántica es que la intensidad total de la radiación difundida por un electrón (difusión coherente + difusión de Compton) está dada por la fórmula clásica de Thompson.

Cuando los distintos electrones de un átomo difunden la radiación, las ondas de radiación difundida coherentemente pueden interferir entre si por lo que la difusión coherente debida a N electrones de un átomo no es directamente la suma de la difusión por cada uno de los electrones. Por el contrario, la radiación debida a la difusión de Compton, al tener longitud de onda diferente, no mantiene relaciones de fase definidas y por lo tanto no existen fenómenos de interferencia entre las ondas difundidas incoherentemente por los distintos electrones. Vale decir, la intensidad de difusión debida a N electrones es, directamente N veces la intensidad difundida por un electrón. En los trabajos corrientes de difracción de rayos X en cristales, la intensidad difundida incoherentemente por los electrones se manifiesta como un fondo al que se superponen las líneas de difracción que interesan estudiar; en general ese fondo es tan débil que, en buen número de casos no vale la pena tomarlo en cuenta. Por esta razón prescindiremos en lo sucesivo de la difusión incoherente y limitaremos nuestro análisis a la difusión coherente como si ésta fuese la única existente.

III 4.1.2. DIFUSION POR UN ATOMO: FACTOR ATOMICO DE DIFUSION

Al incidir un haz de rayos X sobre un átomo, cada uno de sus electrones difunde la radiación. Esta difusión se lleva a cabo, en primera aproximación, de acuerdo a las previsiones de la teoría clásica de Thompson (recuérdese que no tomamos en cuenta la difusión incoherente). Las ondas difundidas por cada uno de los electrones pueden interferir entre si y la onda finalmente emitida por el átomo es el resultado de las interferencias producidas entre las ondas difundidas individualmente por cada electrón. Así, si A_a es la amplitud de radiación difundida, en total, por el átomo y A_e es la amplitud difundida por un electrón ambas pueden relacionarse a través de un factor f, al que llamaremos factor atómico de difusión, tal que

$$A_a = f A_e$$

El factor f así definido mide pues la eficiencia de un átomo dado en combinar las ondas difundidas por sus electrones para dar una onda resultante que equivale a la difusión de la radiación por el átomo como un todo.

El factor atómico de difusión f se evalúa teóricamente. Su cálculo, requiere utilizar ideas de la mecánica cuántica que están fuera de los propósitos de este curso por lo cual, admitiremos sin demostración que la expresión teórica de f es:

$$f(s) = \int_{\text{volumen del átomo}} \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}} d\vec{r}$$

donde $\rho(\vec{r})$ se llama densidad electrónica y representa el número de electrones por

unidad de volumen. El vector $\vec{s}$ tiene su significado habitual: si $\vec{s}_0$ define la dirección de incidencia y $\vec{s}$ la de observación $\vec{s} = (\vec{s} - \vec{s}_0) / \lambda$, siendo λ la longitud de onda de la radiación incidente.

Si $s = 0$, es decir, la dirección de incidencia coincide con la de observación:

$$f(0) = \int_{\text{volumen del átomo}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.2})$$

Pero el número de electrones por unidad de volumen $\rho(\vec{r})$, integrado a todo el volumen del átomo, no es sino el número de electrones Z que contiene ese átomo, o sea

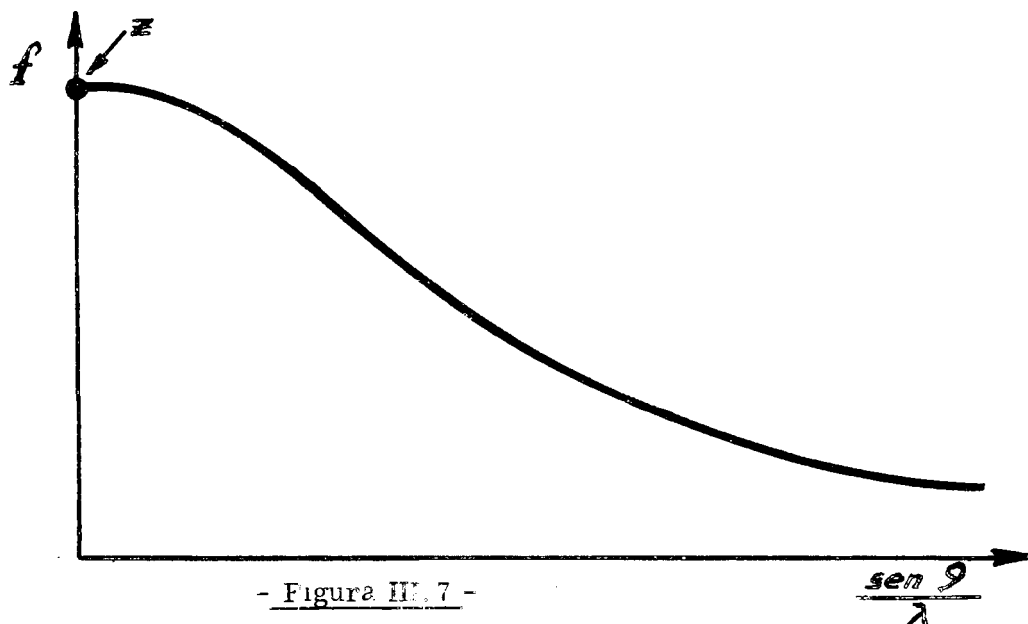
$$f(0) = Z$$

Vale decir que el factor atómico de difusión es igual al número atómico cuando el ángulo de difusión es nulo. Este resultado era de esperar pues en la dirección de incidencia las ondas difundidas por todos los electrones están en acuerdo de fase. Luego la onda resultante será Z veces la amplitud de las ondas difundidas por cada electrón.

En general, es una buena aproximación suponer que la distribución de carga eléctrica $\rho(\vec{r})$ dentro del átomo tiene simetría esférica, esto es, es función de una única coordenada radial r . En estas condiciones, la ecuación (III.2) puede escribirse:

$$f(s) = \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} 4\pi r^2 dr \quad (\text{III.3})$$

El factor atómico de difusión es así función de la sola variable s y ya sabemos (cf. capítulo II) que $s = \frac{2 \sin \Theta}{\lambda}$. La figura III.7 muestra esquemáticamente la variación del factor atómico de difusión en función de $(\sin \Theta)/\lambda$. Vale decir que para una longitud de onda dada, el factor atómico disminuye al aumentar el ángulo de difusión.



Para un cierto ángulo de difusión fijado, el factor atómico de difusión de un dado elemento disminuye monótonicamente al aumentar la longitud de onda. Sin embargo, cuando la longitud de onda incidente es próxima del valor que corresponde al límite de

absorción K del elemento considerado, se observan anomalías en el factor de difusión y éste ya no puede representarse por las expresiones que acabamos de dar. En rigor, el factor de difusión se expresa:

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$$

f_0 es el factor atómico de difusión dado por (III. 3)

Las cantidades $\Delta f'$ y $\Delta f''$ se conocen como corrección por dispersión y ellos se calculan teóricamente mediante un tratamiento cuántico desarrollado por Höln. En un gran número de casos es imposible prescindir de la corrección por dispersión. Esta se hace simplemente buscando en tablas adecuadas (por ejemplo las tablas internacionales de Cristalografía Vol III) las cantidades $\Delta f'$ y $\Delta f''$ que deben agregarse o restarse al factor de difusión de un cierto elemento cuando se lo irradia con una cierta longitud de onda. La corrección por dispersión deberá hacerse en uno de los trabajos prácticos de este curso.

BIBLIOGRAFIA

Guinier, A., Obra citada en el capítulo II.

Warren, B.E., X Ray Deffraction,
Addison-Wesley, Reading, Massachussetts, 1969.

IV. DIFRACCION DE RAYOS X POR LOS CRISTALES

IV. EL FACTOR DE ESTRUCTURA

En el capítulo II hemos hallado que la amplitud total difractada por un cristal alrededor de los nodos cuya red se encuentra distribuido un motivo de átomos, está dada por la expresión

$$A(s) = e^{i\omega t} \sum_{\gamma=0}^{z-1} A_{0\gamma} e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_{\gamma}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{IV. 1})$$

La suma sobre los índices γ comprende z sumandos correspondientes a los z átomos del motivo; la suma sobre los índices j comprende N sumandos correspondientes a los N nodos de la red. Si esta red es tal que cada celda contiene un número n de nodos alrededor de cada uno de los cuales están los z átomos del motivo, cada celda tendrá nz átomos y existirán en el cristal N/n celdas. Entonces resulta conveniente extender la suma sobre γ , no ya al número de átomos que rodea un nodo, sino a los nz átomos contenidos en una celda; correspondientemente la suma sobre j deberá extenderse no ya al número total de nodos N sino al número de celdas N/n ; vale decir que el índice j ahora no identifica más un nodo sino una celda. La expresión (IV.1) puede escribirse en la forma siguiente:

$$A(\vec{s}) = e^{i\omega t} \sum_{\gamma=0}^{zn-1} A_{0\gamma} e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_{\gamma}} \sum_{j=0}^{N/n-1} e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{IV. 2})$$

(IV.2) es totalmente equivalente a (IV.1). Resulta en estas condiciones que la amplitud estructural A_{hkl} vale:

$$A_{hkl} = \sum_{\gamma=0}^{zn-1} A_{0\gamma} e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_{\gamma}} \quad (\text{IV. 3})$$

o, lo que es lo mismo:

$$A_{hkl} = \sum_{\gamma=0}^{zn-1} A_{0\gamma} e^{2\pi i (h x_{\gamma} + k y_{\gamma} + l z_{\gamma})} \quad (\text{IV. 3'})$$

donde la suma se efectúa ahora sobre todos los átomos contenidos en una celda.

Por ahora nos seguimos manteniendo en el mismo plano de generalidad que en el capítulo II. Aunque podríamos seguir sacando una serie de conclusiones dentro de ese mismo plano, es conveniente a esta altura de las cosas centrar nuestra atención en el caso particular de la difracción de rayos X. Para adaptar a este caso las expresiones (IV.3) de la amplitud estructural, debemos introducir en ella las amplitudes de radiación X difundida por los átomos que componen el cristal considerado. Esto es simple pues ya sabemos del capítulo anterior que la amplitud A_a difundida por un átomo es $A_a = f(s) A_e$, donde A_e es la amplitud difundida por un electrón y $f(s)$ es el factor atómico de difusión que ya hemos estudiado. Entonces el átomo de coordenadas x_{γ} , y_{γ} , z_{γ} , difundirá los rayos X con una amplitud $A_{\gamma} = A_e f_{\gamma}$. Con lo que la amplitud estructural para el caso de los rayos X se expresa:

$$A_{hkl} = A_e \sum_{\nu=0}^{zn-1} f_{\nu} e^{2\pi i (hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})} \quad (IV.4)$$

Al estudiar el proceso de difusión por un átomo hemos definido el factor atómico de difusión que es una medida de la eficiencia del átomo considerado, en la combinación de las ondas difundidas por cada uno de sus electrones.

De la misma manera, ahora nos interesa definir un factor que nos de una medida de la eficiencia de una celda del cristal en combinar las ondas difundidas por los electrones de cada uno de los átomos que contiene. Definiremos entonces un factor F_{hkl} , al que llamaremos factor de estructura, tal que:

$$A_{\text{celda}} = F_{hkl} A_e$$

lo que expresa que la amplitud difractada por una celda del cristal es F_{hkl} veces la amplitud difundida por un electrón. Pero la amplitud difractada por una celda no es sino la amplitud estructural A_{hkl} , luego:

$$A_{hkl} = F_{hkl} A_e$$

o sea; en virtud de (IV.4)

$$F_{hkl} = A_{hkl}/A_e = \sum_{\nu=0}^{zn-1} f_{\nu} e^{2\pi i (hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})}$$

El factor de estructura desempeña un papel extremadamente importante en el estudio de estructura de cristales por rayos X: vale la pena tener bien presente que ese factor es el que contiene toda la información relativa a la posición de los átomos.

La intensidad difractada en una cierta dirección, que es la magnitud observable, será proporcional al cuadrado del módulo del factor de estructura; por lo tanto la magnitud a la que tendremos acceso en una dada experiencia será:

$$\text{Si} \quad |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} F_{hkl}^*$$

$$F_{hkl} = \sum_{\nu=0}^{zn-1} f_{\nu} e^{2\pi i (hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})}$$

$$F_{hkl}^* = \sum_{\mu=0}^{zn-1} f_{\mu} e^{-2\pi i (hx_{\mu} + ky_{\mu} + lz_{\mu})}$$

Con lo que

$$|F_{hkl}|^2 = \sum_{\nu=0}^{zn-1} \sum_{\mu=0}^{zn-1} f_{\nu} f_{\mu} e^{2\pi i [h(x_{\nu} - x_{\mu}) + k(y_{\nu} - y_{\mu}) + l(z_{\nu} - z_{\mu})]}$$

Vale decir, las intensidades observadas, proporcionales al cuadrado del módulo del factor de estructura son función de las distancias entre los átomos contenidos en la celda pero no depende de las posiciones absolutas de esos átomos respecto de un origen prefijado. Este hecho no es sorprendente: estamos tratando un fenómeno de difracción el cual es consecuencia de las interferencias entre las ondas difundidas por cada uno de los átomos y esas interferencias están condicionadas por las distancias entre los átomos difusores, pero no por la posición de ellos respecto del origen. Por otra parte, el factor de estructura es, a menos de un factor A_e , la amplitud difundida por una celda; esta amplitud es un número complejo cuyo módulo está definido por las amplitudes de las ondas difundidas por cada uno de los átomos contenidos en la celda y cuya fase tiene en cuenta el retardo con el que dichas ondas llegan al punto de observación; retardo que se mide respecto de un cierto origen. Pero si nosotros solo somos capaces de observar una magnitud, la intensidad, que es proporcional al cuadrado del módulo, obviamente no tenemos información alguna respecto del retardo con que las ondas difundidas llegan al punto de observación y, por lo tanto no tenemos información acerca de la posición absoluta de los centros difusores. El hecho de no poder observar la fase de las ondas difundidas constituye la principal limitación de los métodos de difracción en el estudio de la estructura atómica de la materia. Volveremos más adelante sobre ésta cuestión pero es importante destacar ahora que sea como fuere, toda la información relativa a la posición de los átomos está contenida en el factor de estructura por lo que todas las experiencias tendientes a determinar la estructura de un cristal debe consistir, en última instancia en la determinación, lo más completa posible, del factor de estructura. Dada la importancia de este factor nos detendremos para destacar algunas de sus peculiaridades y en calcularlo en algunos casos importantes.

Empecemos por poner en la expresión del factor de estructura $h = k = l = 0$; resulta entonces:

$$F_{000} = \sum_{j=0}^{zn-1} f_j(0)$$

pero ya sabemos que $f(0) = Z$. Luego F_{000} , es decir, el factor de estructura para una reflexión en la dirección del haz incidente, corresponde al número total de electrones dentro de la celda.

Cuando los índices h, k y l crecen, $\vec{r}_{hk}^* = s$ crece también; es decir $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ también crece. Pero nosotros sabemos que $f(2 \sin \theta / \lambda)$ disminuye al aumentar $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$. Luego el factor de estructura disminuye al aumentar los índices de la reflexión; correspondiente, la intensidad difractada en reflexiones de índices grandes será menor que la difractada en reflexiones de índices menores.

Calculemos ahora el factor de estructura en un caso simple. Consideremos un cristal cuya red sea fcc; nosotros ya sabemos que la celda contiene un número $n = 4$ de nodos, cada uno de ellos ubicados en los puntos (000) , $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$. Alrededor de cada nodo se halla distribuido un motivo de z átomos; estos motivos, obviamente, son idénticos. Quiere decir que si en el punto de coordenadas x_j, y_j, z_j hay un átomo de factor de difusión f_j , existirá también un átomo idéntico de factor de difusión f_j en los puntos de coordenadas

$$x_j, y_j + \frac{1}{2}, z_j + \frac{1}{2}; x_j + \frac{1}{2}, y_j, z_j + \frac{1}{2}; x_j + \frac{1}{2}, y_j + \frac{1}{2}, z_j$$

Entonces el factor de estructura vale:

$$F_{hkl} = \sum_{\nu=0}^{N-1} f_{\nu} \left\{ e^{2\pi i(hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})} + e^{2\pi i[hx_{\nu} + k(y_{\nu} + \frac{1}{2}) + l(z_{\nu} + \frac{1}{2})]} + \right. \\ \left. + e^{2\pi i[h(x_{\nu} + \frac{1}{2}) + ky_{\nu} + l(z_{\nu} + \frac{1}{2})]} + e^{2\pi i[h(x_{\nu} + \frac{1}{2}) + k(y_{\nu} + \frac{1}{2}) + lz_{\nu}]} \right\}$$

lo que reordenando los términos da:

$$F_{hkl} = [1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)}] \sum_{\nu=0}^{N-1} f_{\nu} e^{2\pi i(hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})}$$

Supongamos ahora que dos índices, por ejemplo h y k, sean impares y que l sea par; entonces $h+k$ es un número par y la exponencial compleja elevada a un exponente que es un número par de veces π vale 1; $h+l$ y $k+l$ son números impares y la exponencial compleja correspondiente vale -1.

Resulta así:

$$F_{hkl} = [1 - 1 - 1 + 1] \sum_{\nu=0}^{N-1} f_{\nu} e^{2\pi i(hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})} = 0$$

Análogamente podríamos mostrar que si los índices h, k y l no son todos pares o todos impares el factor de estructura para un cristal contruido sobre una red fcc es nulo cualquiera sea el motivo asociado a los nodos. Si h, k, l tienen igual paridad (es decir, son todos pares o todos impares), entonces $h+k$, $k+l$, $h+l$ son números pares con lo que resulta

$$F_{hkl} = 4 \sum_{\nu=0}^{N-1} f_{\nu} e^{2\pi i(hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})}$$

En consecuencia: en un cristal construido sobre una red fcc, independientemente del motivo asociado a los nodos de esa red, el factor de estructura es siempre nulo para aquellas reflexiones en las cuales los índices h, k y l tienen distinta paridad; quiere decir que si hacemos una experiencia de difracción con un cristal y observamos sistemáticamente que no aparecen reflexiones con índices de distinta paridad podemos afirmar que ese cristal está construido sobre una red fcc. En clase de trabajos prácticos se calcularán otros factores de estructura y se los aplicará a la interpretación de diagramas de difracción.

Debe notarse que, aparte de la anulación de ciertas reflexiones debidas a las características de la red el motivo asociado a cada nodo podría ser tal que, para ciertos índices se anule el factor $\sum_{\nu=0}^{N-1} f_{\nu} e^{2\pi i(hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})}$ con lo cual hay

otras reflexiones que no aparecen; (digamos por ejemplo aquellos para las cuales $h+k+l$ no sea múltiplo de 4) si se logra establecer una ley entre los índices de las reflexiones que aparecen y de las que no aparecen es posible determinar la simetría con que están distribuidos los átomos en el motivo y deducir el grupo espacial al que pertenece el cristal en estudio, lo cual es un dato de extrema importancia en la determinación de la estructura.

IV.2. PODER REFLECTOR DE UN CRISTAL

Hasta el momento nosotros hemos hablado de intensidad y nos hemos referido a ella como cuadrado de la amplitud, pero cómo se presenta en la experiencia y cómo se determina? La reflexión ocurre en un intervalo angular muy reducido de acuerdo a

lo que establece la ley de Bragg. Pero aún en las experiencias más cuidadosas no es posible reducir la divergencia del haz incidente de manera de obtener en la dirección exacta de reflexión $N^2 F_{hkl}^2$ como valor de intensidad. Por otra parte la radiación empleada tiene también un cierto "ancho" espectral (ya vimos que $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ forman un doblete). Por lo tanto lo que se observa no es exactamente la intensidad prevista teóricamente para un único vector $\vec{S}$ bien definido, sino un promedio sobre un rango de vectores $\vec{S}$ correspondientes al haz dado. Por lo tanto las intensidades difractadas que se observan serán fuertemente dependientes de las condiciones de la experiencia y no darán un reflejo fiel de la estructura del cristal. Para obtener en las medidas da intensidad difractada un número independiente de las condiciones de la experiencia W. L. Bragg utilizó el método siguiente: sobre un pequeño cristal, incide un haz de rayos X de intensidad I_0 , y para un cierto ángulo de incidencia θ_0 se produce un máximo de difracción. Se hace rotar el cristal alrededor de θ_0 entre $\theta_0 - \epsilon$ y $\theta_0 + \epsilon$, con una velocidad angular ω y se llama Poder Reflector a la cantidad:

$$P = \frac{1}{I_0} \int_{\theta_0 - \epsilon}^{\theta_0 + \epsilon} R(\theta) d\theta \quad (IV.5)$$

$R(\theta)$ define la distribución de energía difractada en la reflexión.

Como $d\theta = \omega dt$

$$P = \frac{\omega}{I_0} \int R(\theta) dt$$

y $\int R(\theta) dt$ representa la energía total E difractada por el cristal durante su pasaje por la posición de reflexión.

Luego
$$P = \frac{E\omega}{I_0}$$

P es directamente observable en la experiencia.

Evidentemente el haber reemplazado el valor teórico $N^2 F_{hkl}^2$ de la intensidad por el valor integrado P , implica un cambio también en la expresión de la intensidad.

Admitiremos sin demostración que el poder reflector de un cristal pequeño (volumen del orden de $1 \mu^3$) en el cual puede despreciarse la absorción es:

$$P = \frac{E\omega}{I_0} = 7,9 \times 10^{-26} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin \theta} \frac{\lambda^3}{V_c^2} F_{hkl}^2 DV \quad (IV.6.)$$

Nos aparecen aquí una serie de factores, algunos de los cuales conocemos y otros no

$$7,9 \times 10^{-26} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \text{ proviene de la fórmula Thomson}$$

y en particular $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$, ya vimos que tiene en cuenta el hecho que los rayos incidentes no están polarizados.

$$\frac{\lambda^3}{V_c^2 \sin \theta}$$

donde V_c es el volumen de la celda del cristal considerado, se llama factor de Lorentz. Este factor deriva de ~~haber hecho una~~ integración en el máximo de difracción. Es el factor que tiene en cuenta, pues, ~~el~~ haber cambiado la reflexión por su integral. Esta integración se hace de manera distinta en cada método experimental. El factor de Lorentz depende pues del método empleado. En particular veremos más adelante la forma que toma en el método de Debye-Scherrer. El factor de Lorentz suele agruparse con el factor de polarización y se lo encuentra en tablas como factor L.P. para cada método experimental.

D es llamado factor de Debye-Waller el cual tiene en cuenta que los átomos de un sólido están vibrando por efectos de la energía térmica y depende de la temperatura.

Y observemos, finalmente, que en el caso de un cristal pequeño, el poder reflector es proporcional al volumen del mismo.

IV'2.1. PODER REFLECTOR DE UN CRISTAL GRANDE

La ecuación (IV.3.) da el poder reflector de un cristal pequeño. En realidad, todos los cristales usados en una experiencia corriente, son demasiado grandes como para que esa fórmula sea válida. En principio, ya podemos prever que no podrá desprejiciarse la absorción en el cristal y ésta dependerá, además de la naturaleza, de la forma y dimensiones del mismo. En estas condiciones el poder reflector de un cristal macroscópico ($\sim 1 \text{ mm}^3$) puede calcularse fácilmente para determinadas formas geométricas sobre la base de la llamada teoría cinemática, la cual da resultados bastante bien verificados por la experiencia en la mayoría de los cristales.

Consideremos un cristal macroscópico y dividámoslo en pequeños elementos. tales ~~que a~~ cada uno de ellos pueda aplicarse la fórmula (IV.3). La teoría cinemática establece que la intensidad total difractada es la suma de las intensidades difractadas por cada uno de los cristales elementales en que se ha dividido el cristal macroscópico. Para que esta aseveración esté justificada, es necesario que las ondas difractadas por cada cristal elemental no interfieran con las difractadas por los otros. Esto implica a su vez que cada uno de los cristalitos elementales estén desplazados o desorientados entre sí. Un cristal macroscópico constituido por cristales elementales de esa manera se dice que tiene una estructura mosaico o que es idealmente imperfecto. Este modo lo imaginado por Darwin en 1913, describe bastante bien a los cristales reales. Estos, sabemos hoy, contienen un gran número de dislocaciones que constituyen las "paredes" que limitan a cada uno de los cristalitos cuyas dimensiones son del orden del micrón.

Como dijimos más arriba, es necesario tomar en cuenta la absorción y así, entra en juego la forma geométrica del cristal. Por ejemplo, para un cristal en forma de placa de espesor grande, con los planos reflectores paralelos a la superficie, se obtiene para el poder reflector la expresión siguiente:

$$P_{\text{cin}} = \frac{E_w}{E_o} = 7,9 \times 10^{-26} \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{2 \sin \Theta} \frac{\lambda^3}{V_c^2} F_{\text{hkl}}^2 \frac{1}{2\mu} \quad (\text{IV.7})$$

E_0 es la energía que transporta por segundo el haz incidente,
 E la energía reflejada por el cristal durante su pasaje por la posición de reflexión, y
 μ el coeficiente de absorción lineal.
 Los otros factores tienen idéntico significado que en (IV.3.)

Si un cristal no puede considerarse como cristal mosaico la teoría cinemática no es válida. En efecto, el poder reflector medido en ciertos cristales de calcita o diamante es mucho menor que el que predice la teoría cinemática. Esto se debe a que los cristales son realmente perfectos y no pueden despreciarse las interacciones entre las ondas reflejadas y la incidente en el seno del cristal. El cálculo teórico de del poder reflector en este caso se hace en base a la llamada teoría dinámica, que es de considerable complejidad, por lo que escapa a los fines de este curso. Por otra parte, el dominio de aplicación de los resultados de dicha teoría es muy restringido. En la gran mayoría de los casos es la teoría cinemática la que brinda los resultados más acordes con la experiencia, aunque se requieren ciertas correcciones no siempre fáciles de hacer. En los últimos años, sin embargo, la teoría dinámica ha cobrado gran importancia en el estudio de cristales con alto grado de perfección creados artificialmente.

IV.3. CONCLUSIONES GENERALES

Tenemos ahora resuelto el problema siguiente: dado un cristal de estructura conocida, hallar el diagrama de difracción cuando sobre dicho cristal incide un haz de rayos X. Hallar el diagrama de difracción significa *especificar*: a) las direcciones en que se producirán máximos de difracción, b) Las intensidades correspondientes a los mismos. Las direcciones de difracción quedan perfectamente determinadas por la ley de Bragg y su equivalente en la red recíproca, la ley de Ewald. Las intensidades de los haces difractados se evalúan en términos de los factores de estructura que dependen de los índices (hkl) de cada dirección de difracción, o lo que es lo mismo de las coordenadas de cada nodo de la red recíproca del cristal dado. Con esos factores de estructura se calcula el poder reflector de acuerdo a las fórmulas establecidas. Vale decir: hallar el diagrama de difracción de un dado cristal es equivalente a hallar su espacio recíproco. Este espacio recíproco consiste en la red recíproca, a cada uno de cuyos **nodos** se le ha asociado el factor de estructura F_{hkl} correspondiente.

Las direcciones de difracción están determinadas por la red del cristal y, para una dada longitud de onda, no dependen de la naturaleza de la radiación incidente ni del tipo de interacción con la materia. Estas direcciones deben satisfacer las mismas leyes ya sea que la radiación incidente sea rayos X, neutrones, electrones o iones (en estos últimos casos lo que interviene es la longitud de onda **asociada** a cada **una** de esas partículas de acuerdo a la **mecánica** ondulatoria).

Las intensidades de los haces difractados depende de la distribución de átomos en la celda, es decir depende del cristal, y del tipo de interacción de los átomos con la radiación. Así, la red recíproca de una dada red cristalina depende sólo de la red del

crystal. El espacio recíproco, depende de todo el cristal y del tipo de radiación empleado.

IV.4. DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DE UN CRISTAL A PARTIR DE SU DIAGRAMA DE DIFRACCION

IV.4.1.GENERALIDADES

Nos abocaremos ahora al problema inverso del planteado anteriormente: dado el diagrama de difracción de un cristal, hallar su estructura. Es decir, queremos hallar su red y la distribución de átomos en la celda.

El diagrama de difracción permite hallar de manera precisa la red recíproca de la red del cristal dado. La medida de la energía reflejada en cada reflexión permite (fórmulas IV.3.), calcular los módulos de los factores de estructura. Sin embargo, surge aquí una dificultad que ya hemos adelantado: el factor de estructura es, en general un número complejo, y la experiencia sólo permite determinar su módulo. Los datos experimentales obtenidos del diagrama de difracción, no bastan, pues, para determinar completamente el espacio recíproco del cristal. Esta deficiencia constituye la dificultad más grande en la determinación de estructuras cristalinas y así, éstas sólo pueden determinarse por métodos más o menos particulares sin que exista una solución general.

La determinación de estructuras es de por sí una rama de la ciencia que requiere una alta especialización y aunque ello constituye la aplicación más fructífera de los métodos de difracción, son otras aplicaciones, muchísimo más fáciles de llevar a cabo, las *que han hecho que dichos métodos cobren* amplia difusión en laboratorios de investigación y de control y análisis industriales. Dado que el presente curso está destinado a quienes pueden ser usuarios de estas últimas aplicaciones nos limitaremos aquí a dar los fundamentos de la determinación de estructuras, y nos referiremos en los próximos capítulos con más detalle, a las otras aplicaciones.

IV.4.2.DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA

El primer paso en la determinación de estructuras es encontrar la red del cristal. Esto no suele ser en general de difícil solución: como veremos en el próximo capítulo. La red y las dimensiones de la celda se determinan con relativa facilidad. Con el volumen de ésta y la densidad macroscópica del cristal se obtiene la masa contenida en la celda, la cual debe ser un múltiplo entero de la masa del átomo en el caso de un elemento puro o de la molécula en el caso de un compuesto. Se obtiene así el número y naturaleza de los átomos que deben ubicarse en la celda.

Estos átomos no pueden encontrarse en posiciones cualesquiera sino en ciertos

puntos perfectamente definidos por el grupo espacial cuya determinación se hace como ya lo dijimos en pag.52 en base a la ausencia sistemática de ciertas reflexiones. Una vez que esas ausencias han sido identificadas, tablas especiales (International Tables for X Ray Crystallography) permiten hallar el grupo espacial y las posiciones posibles de los átomos en la celda.

Si se trata de un elemento puro, los datos obtenidos de esta manera dejan perfectamente establecida la estructura y el problema está resuelto. La dificultad surge cuando se trata de cristales con un gran número de átomos diferentes dentro de la celda: se sabe en qué posiciones hay átomos pero no qué átomo ocupa una dada posición. Para analizar este problema reescribiremos la expresión (IV.1.), del factor de estructura:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

donde la suma se extiende a todos los átomos de la celda. Ahora, en lugar de considerar una distribución discontinua de átomos que se repite de celda en celda, definiremos la distribución de materia en el cristal por la función continua, densidad electrónica, $\rho(xyz)$ o número de electrones por unidad de volumen en cada punto. Tomaremos como ejes coordenados las aristas de la celda $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, y elegiremos como unidad de longitud las longitudes a , b , c de esos vectores. Dada la estructura triplemente periódica del cristal, la función $\rho(xyz)$ será también periódica en las tres direcciones y, de la manera en que se definieron las variables espaciales, el período de identidad será la unidad. En la expresión del factor de estructura es posible cambiar los f_j por $\rho(xyz)$ y así en lugar de una suma queda una expresión integral.

$$F_{hkl} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} dx dy dz \quad (IV.8.)$$

las integrales quedan así extendidas a cada una de las tres dimensiones de la celda.

Dado que $\rho(xyz)$ es triplemente periódica, ella puede considerarse como suma infinita de funciones sinusoidales de la forma (teorema de Fourier):

$$\rho(xyz) = \sum_p \sum_q \sum_r A_{pqr} e^{-2\pi i (px + qy + rz)} \quad (IV.9.)$$

introduciendo (IV.9) en (IV.8)

$$F_{hkl} = \sum_p \sum_q \sum_r A_{pqr} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 e^{2\pi i (px - hx + qy - ky + rz - lz)} dx dy dz$$

Vale decir que F_{hkl} es una suma infinita de términos de la forma:

$$A_{pqr} \int_0^1 e^{2\pi i (p-h)x} dx \int_0^1 e^{2\pi i (q-k)y} dy \int_0^1 e^{2\pi i (r-l)z} dz$$

Cada una de las integrales es nula salvo si $p = h$, $q = k$, $r = l$

o sea

$$F_{hkl} = A_{hkl} \int_0^l \int_0^l \int_0^l dx dy dz$$

Pero

$$\int_0^l \int_0^l \int_0^l dx dy dz = V_c. = \text{volumen de la celda}$$

Luego

$$F_{hkl} = V_c A_{hkl}$$

Por lo tanto:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (\text{IV.10.})$$

o sea, el factor de estructura correspondiente al nodo (hkl) de la red recíproca es el coeficiente del término hkl de la serie de Fourier, que representa a la densidad electrónica del cristal. Vemos ahora de manera bien explícita que la densidad electrónica, o sea la distribución de materia dentro del cristal, depende de los factores de estructura completos, en módulo y fase. Vale decir, la distribución de materia en el cristal no quedará enteramente definida por el sólo módulo (F_{hkl}) que obtengamos de la experiencia.

Como ya dijimos, no existe solución general para obviar este inconveniente y nos limitaremos a enumerar algunas posibles soluciones. Reescribamos (IV.10) poniendo en evidencia la fase de los F_{hkl} en la forma $F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{-2\pi i \alpha_{hkl}}$

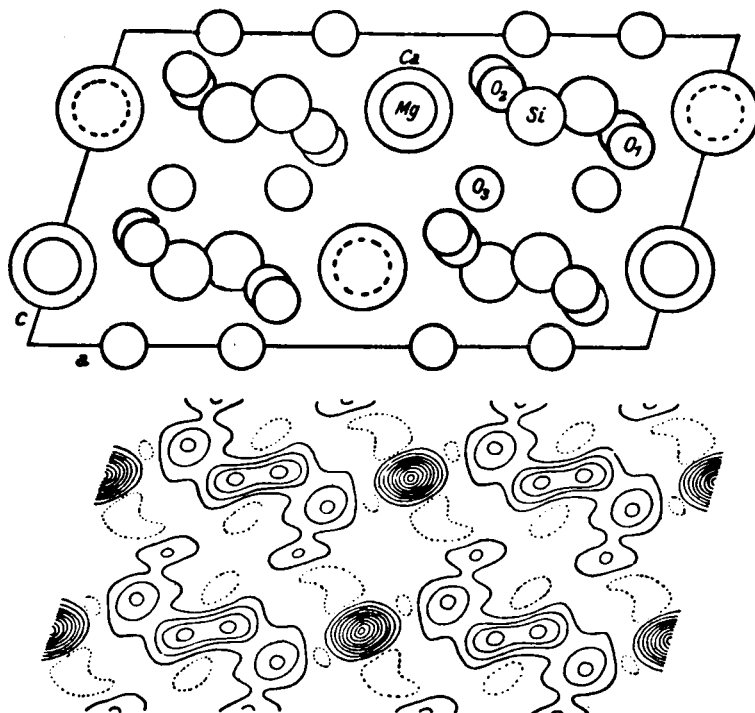
$$\rho(xyz) = \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx + ky + lz + \alpha_{hkl})} \quad (\text{IV.11.})$$

El método, en principio, más inmediato para obtener $\rho(xyz)$ es el llamado de ensayo y error. Este consiste en postular una estructura arbitraria y calcular a partir de ellas los factores de estructura F_{hkl}^c ; se realiza la suma (IV.10). Se obtiene así una función $\rho(xyz)$ que definirá una estructura diferente de la postulada, de la cual es posible calcular los factores de estructura en módulo y fase. Se toman estas fases y se las asocia a los respectivos módulos de los factores de estructura observados; se vuelve a hacer la suma (IV.10). Este proceso se repite así un número suficiente de veces.

Si la elección de la estructura postulada es acertada los distintos α_{hkl} obtenidos como resultado de sucesivas sumaciones forman sucesiones que convergen a ciertos valores. Estos dan la distribución $\rho(xyz)$ que permite definir completamente la estructura.

Es evidente que el método es extremadamente laborioso e incierto. Las sumas no se hacen en tres dimensiones sino que se suma proyectando en distintos planos del cristal, con lo que se obtiene ρ como función de sólo dos variables en el plano de proyección. Un ejemplo de la función proyectada en forma de curvas de nivel se mues

a) Proyección sobre el plano (010) de la estructura de un silicato complejo de magnesio y calcio $(\text{SiO}_3)_2 \text{MgCa}$.



b) Proyección sobre el plano (010) de la estructura del antraceno $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Nótese la analogía con la forma de la molécula.

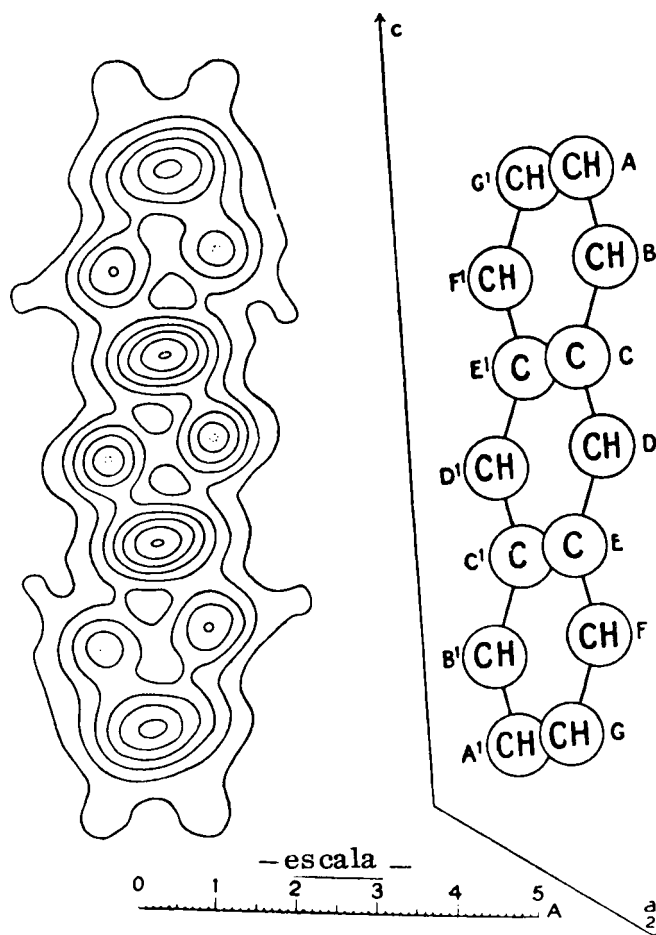


Figura IV.1
Ejemplos de proyecciones de densidad electrónica

tra en la figura IV.1.

Otro método que brinda utilidad en la determinación de estructuras cristalinas es el llamado de la serie de Paterson. Este método hace intervenir no ya los factores de estructura sino los cuadrados $|F_{hkl}|^2$.

Se define como función de Patterson a la función

$$P(xyz) = V_c \iiint (u,v,w) \rho(u+x, v+y, w+z) du dv dw$$

Si reemplazamos ahora $\rho(u,v,w)$ y $\rho(u+x, v+y, w+z)$ por sus respectivos desarrollos en serie de Fourier de la forma (IV.9):

$$P(xyz) = \frac{1}{V_c} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \sum_h \sum_k \sum_l \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} F_{hkl} e^{2\pi i(hu + kv + lw)} e^{-2\pi i(h'x + k'y + l'z)} F_{h'k'l'} e^{-2\pi i(h'u + k'v + l'w)} du dv dw$$

y todos los términos de la suma son nulos salvo si $h' = h, k' = k, l' = l$.

Además como $P(xyz)$ es real, los coeficientes de la serie de Fourier F_{hkl} deben ser tales que $F_{h'k'l'} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^* = F_{hkl}^*$, luego:

$$P(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (IV.12)$$

La función de Patterson es pues directamente calculable a partir de los datos experimentales los cuales nos dan los $(F_{hkl})^2$. Una vez obtenidos éstos un programa adecuado de computadora permite evaluar $P(xyz)$. Pero alcanza ésta realmente para definir una estructura? Veamos ante todo cuál es su significado: es el promedio de las densidades electrónicas en dos puntos separados por una cierta distancia en el espacio. Para aclarar esto consideremos un conjunto de N átomos idénticos rigurosamente ordenados según un esquema reticular. Hagamos sufrir ahora a todo el cuerpo que constituye el agregado, traslaciones sucesivas de manera que cada uno de los N átomos ocupe sucesivamen-

te un dado punto O. La función $P(xyz)$ es la superposición de esas N estructuras idénticas pero desplazadas entre sí. Al tratarse de átomos idénticos dispuestos en una estructura reticular cada una de estas N estructuras coincide con el cristal original. La superposición de todas ellas será una reproducción de dicho cristal. Pero en el caso de un cristal complicado con numerosos átomos por celda no siempre la función de Patterson da resultados interpretables. Sin embargo la función $P(xyz)$ es lo único que podemos sacar de las experiencias de difracción sin hipótesis ni modelos a priori.

Grandes progresos se han realizado en los últimos años en la técnica de determinación de la fase de los factores de estructura, pero lo dicho es suficiente para ilustrar la dificultad del problema y los principios de los métodos de solución.

IV.4.3.CONCLUSION

Es importante destacar bien que la dificultad esencial en la determinación de estructuras cristalinas reside en que la información que brinda la experiencia es incompleta: podemos observar los módulos de las amplitudes de las ondas difractadas pero no sus fases relativas. Esto es lo que realmente impide construir un "microscopio" con el que realmente podríamos verse los átomos. Nosotros ya discutimos en el capítulo I, que todo instrumento de óptica el cual permite formar imágenes, requiere recombinar las ondas luminosas emitidas por un dado objeto. Pero cuando decimos recombinar las ondas nos referimos a las ondas "completas" con su amplitud que depende de cómo los distintos puntos del objeto difunden la luz, y con su fase que nos informa donde está ubicado cada punto. Así, lo que llamamos imagen no es sino una función que define la distribución de materia en el objeto observado, la cual es suma de las ondas difundidas en distintas direcciones. La ecuación (IV.10) no es sino la traducción formal de lo que acabamos de decir para el caso de un cristal. La suma de las ondas difundidas en las distintas direcciones identificadas por hkl de la distribución de materia dentro de la celda.

En un caso general, en que la densidad electrónica no es triplemente periódica, (por ejemplo en gases, líquidos, sólidos amorfos), la suma debe reemplazarse por una integral:

$$\rho(\vec{x}) = \int A(\vec{s}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}} d\vec{s} \quad (IV.13.)$$

donde el vector $\vec{s}$ es un vector del espacio recíproco (la red recíproca en este caso es inexistente) $A(\vec{s})$ representa la amplitud de la onda difundida en la dirección $\vec{s}$. El vector $\vec{x}$ define un punto cualquiera del espacio del cuerpo estudiado. "Ver" significa pues efectuar la suma (IV.13.), de la cual (IV.10.) es un caso particular. Sin embargo para efectuar esa suma es necesario desviar convenientemente las direcciones de propagación de las ondas difundidas. De esta manera se forman las imágenes de acuerdo a las leyes de la óptica geométrica como lo expresamos en el Capítulo I. Pero dijimos también que la formación de imágenes de acuerdo a esas leyes no es posible en el caso de los rayos X. Con ellos pues la suma (IV.13.) no puede pues llevarse a cabo; al menos no puede hacerse con la rapidez con que la hacen nuestros ojos... que además la hacen

sin hipótesis a priori ni computadora.

Sólo nos queda observar entonces un fenómeno de difracción el cual deja a nuestra disposición nada más que la energía transportada por las ondas en determinadas direcciones pero no sus fases relativas. Es evidente que con esta pérdida de información no tendremos la imagen fiel del cuerpo observado, tal como la definiría la función de distribución de materia en ese cuerpo. Tendremos "algo" que estará ligado a dicha distribución, pero su relación con ella no será tan fácil de apreciar. Ese "algo" es la función de Patterson con el significado que le hemos dado.

A partir de la ecuación general (IV.13.) es posible traducir en fórmulas lo que acabamos de decir. En efecto, (IV.13) puede también escribirse:

$$A(\vec{s}) = \int \rho(\vec{u}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{u}} d\vec{u} \quad (\text{IV.14.})$$

lo cual nos da la amplitud difractada en la dirección especificada por el vector $\vec{s}$. Sabemos que la intensidad, es decir, la energía por unidad de superficie y por segundo, transportada por la onda dada es directamente proporcional al módulo de la amplitud, (Ver capítulo II). Para obtener la intensidad a partir de (IV.14) debemos multiplicar $A(\vec{s})$ por su complejo conjugado A^*

$$I(\vec{s}) = A(\vec{s}) \cdot A(\vec{s})^* = \int \rho(\vec{u}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{u}} d\vec{u} \cdot \int \rho(\vec{u}') e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{u}'} d\vec{u}'$$

y también

$$I(\vec{s}) = \iiint \rho(\vec{u}) \rho(\vec{u}') e^{-2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{u} - \vec{u}')} d\vec{u} d\vec{u}'$$

Poniendo ahora: $\vec{u}' = \vec{x} + \vec{u}$

$$I(\vec{s}) = \iiint \rho(\vec{u}) \rho(\vec{u} + \vec{x}) e^{2\pi i \vec{x} \cdot \vec{s}} d\vec{u} d\vec{x}$$

Llamando ahora

$$P(\vec{x}) = \int \rho(\vec{u}) \rho(\vec{u} + \vec{x}) d\vec{u}$$

y resulta

$$I(\vec{s}) = A(\vec{s})^2 = \int P(\vec{x}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}} d\vec{x}$$

lo cual es posible escribir como

$$P(\vec{x}) = \int |A(\vec{s})|^2 e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{x}} d\vec{s} \quad (\text{IV.15.})$$

$P(\vec{x})$ es la función de Patterson tal como la habíamos definido en el párrafo anterior y (IV.15.) no es sino la generalización de (IV.12). $P(\vec{x})$ es pues la máxima información que puede obtenerse en una experiencia de difracción. En el caso de un cuerpo sólido, en el que los átomos están rigurosamente ordenados ella tiene una relación simple con la estructura, a la que eventualmente, puede llegar a determinarla. En el caso gene-

ral, de un cuerpo desordenado (gas, líquido, sólido amorfo) su relación con la distribución atómica es más indirecta, pudiendo alcanzarse a lo más una descripción estadística de dichos cuerpos.

BIBLIOGRAFIA

Guinier, A. Obra citada en capítulo II.

Warren, B.E., Obra citada en el capítulo III.

V. METODOS EXPERIMENTALES *

V. 1 GENERALIDADES

Una experiencia de difracción consiste, en general, en la determinación de las direcciones en las cuales existen máximos de difracción y de las intensidades de éstos.

El método experimental a usar depende de las condiciones de la muestra y del tipo de información que se desee obtener.

En cuanto al tipo de muestra, dos casos extremos pueden presentarse:

- 1) La muestra es un monocristal
- 2) La muestra es un agregado policristalino compuesto de pequeños cristales orientados al azar (caso de un polvo cristalino o de un trozo de metal de grano fino.)

Evidentemente este último caso es el más frecuente y además siempre se puede reducir un cristal a un polvo cristalino. Revisaremos primeramente en forma somera los métodos para cristal único para concentrar después nuestra atención en los métodos de polvos que tienen, para el caso presente, más importancia.

V.2. METODOS PARA CRISTAL UNICO

Son fundamentales en la determinación de estructuras cristalinas, no así en los trabajos de rutina que puede requerir un laboratorio industrial. Por esta razón los describiremos someramente en la medida que los resultados puedan ser de utilidad para la exposición de temas futuros.

De acuerdo a la ley de Bragg

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

dos formas de estudio son posibles:

- 1) mantener fijo el cristal y variar λ para que la ley de Bragg se cumpla. Este es el método llamado de Laue que esbozamos en el capítulo II.
- 2) usar una única longitud de onda y variar θ . Esto da origen al llamado método de cristal giratorio y todos sus derivados.

(*) El presente capítulo así como el siguiente se desarrollará en base a trabajos de laboratorio, de acuerdo a las instrucciones impartidas en la guía de trabajos prácticos.

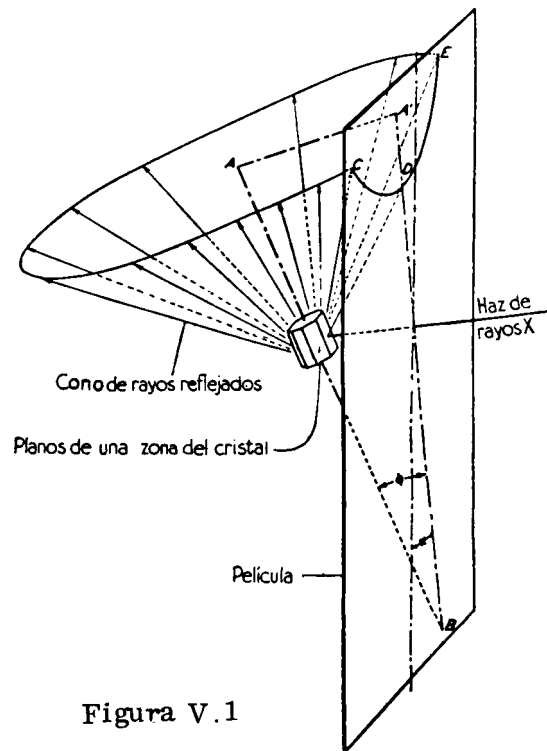


Figura V.1

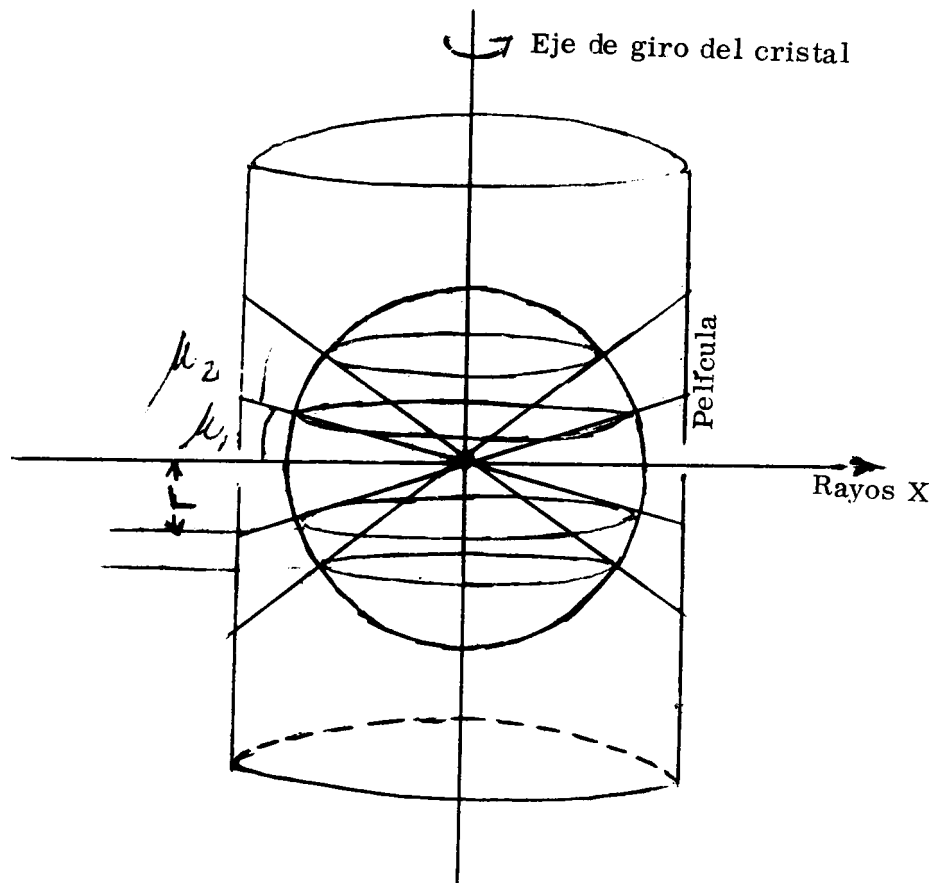


Figura V.2

V.2.1. EL METODO DE LAUE

Consiste, como lo hemos adelantado en el Capítulo II, en irradiar un monocristal con radiación blanca, es decir, conteniendo una amplia gama de longitudes de onda. Esta radiación, en la práctica, se obtiene con un tubo de rayos X con anticátodo de Tungsteno. Ya hemos visto cuál es la construcción de Ewald correspondiente: una esfera corresponde a la menor longitud de onda del espectro y otra a la mayor. Darán reflexiones los nodos de la red recíproca comprendidos entre ambas esferas.

Prácticamente la experiencia puede hacerse examinando el cristal por transmisión o reflexión. Esto último es, por lejos, lo más frecuente, especialmente con metales. El dispositivo experimental es el indicado en la figura V.1. Se puede apreciar allí que las distintas zonas cristalográficas dan origen a hipérbolas constituídas por manchas que corresponden a los distintos planos cristalográficos.

Midiendo la posición de esas manchas con ábacos convenientes se puede identificar la orientación de determinados ejes del cristal. Sin embargo, el método de Laue que es el más rudimentario de todos los métodos de rayos X brinda muy poca información. La ley de Bragg no permite calcular los d_{hkl} porque no se conoce qué longitud de onda del espectro actuó en cada reflexión. Tampoco pueden hacerse medidas de intensidad porque para efectuarlas es necesario que todas las reflexiones se hayan producido con la misma longitud de onda. En efecto, cada longitud de onda en general, produce distintas reacciones en los elementos de detección: la sensibilidad de la película, por ejemplo, no es igual para todas las longitudes de onda. (Cf. Trabajo práctico N° 2)

El método de Laue es corrientemente usado por quienes estudian deformación plástica de monocristales metálicos. Es una técnica muy simple, y no requiere personal especializado para llevarla a cabo.

V.2.2. EL METODO DE CRISTAL GIRATORIO

Este método es fundamental en el estudio de estructuras cristalinas. Ha sufrido una serie de modificaciones y se ha perfeccionado hasta el punto que, ciertas cámaras existentes en el comercio dan directamente una imagen fiel de la red recíproca del cristal.

En la práctica se elige un eje de índices bajos y se hace rotar el cristal alrededor de él, normalmente el haz de rayos X. Las reflexiones pueden registrarse en un film plano o como es más frecuente, sobre un film cilíndrico cuyo eje coincide con el eje de giro. Muy frecuentemente, el cristal no cumple una rotación completa sino que oscila con una amplitud que se regula de acuerdo a las necesidades del estudio.

Si un eje de zona $[uvw]$ está dirigido según el eje de rotación, a ese eje le corresponde la familia de planos (uvw) , en la red recíproca: es, en efecto, su propiedad fundamental. Así (figura V.2.) los nodos de la red recíproca cortan a la esfera de Ewald, con el curso de la rotación, según círculos cuya distancia entre ellos corresponde al espaciado de la red recí-

proca $d_{uvw}^* = 1/r_{uvw}$. El ángulo μ_n que forma un rayo difractado del n -simo círculo con el plano del ecuador vale

$$\text{sen } \mu_n = \frac{n d_{uvw}^*}{1/\lambda}$$

ya que la intersección del rayo difractado con la esfera de Ewald, de radio $1/\lambda$ está situado en la cota $n d_{uvw}^*$. Reemplazando d_{uvw}^*

$$L \text{ sen } \mu_n = n \lambda$$

donde hemos llamado L al período de identidad según r_{uvw} , ésto es, la distancia entre dos nodos consecutivos de esa fila reticular.

Los rayos difractados cortarían a la película (figura V.2) según círculos de manchas. Al "desenvolver" la película cilíndrica, en ésta aparecerán líneas o estratos de manchas que corresponden a los rayos difractados. La distancia l_n del estrato n al estrato ecuatorial será:

$$l_n = R \text{ tg } \mu_n = \frac{R n}{\sqrt{\frac{L^2}{R^2} - n^2}}$$

Una simple medida lineal sobre el film permite alcanzar así el período de identidad. Si se hubiera rotado el cristal alrededor del eje (100) por ejemplo, a lo largo del cual el período de identidad es la arista, a , de la celda, se obtendría fácilmente esa cantidad. Haciendo además rotar el cristal sucesivamente alrededor de los ejes (010) (001) se tendrían las dimensiones de la celda. La identificación de qué plano ha dado lugar a cada reflexión es más complejo.

De la medida de la intensidad de los haces difractados es posible determinar los factores de estructura, con el previo conocimiento de los otros factores que intervienen en la expresión del poder reflector.

El poder reflector para el método de cristal giratorio tiene la expresión siguiente:

$$P = \frac{E_w}{I_0} = 7,9 \times 10^{-26} \left(\frac{1 - \text{sen}^2 \mu_n}{\text{sen}^2 2\theta} \right) \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \text{ sen } 2\theta} \frac{\lambda^3}{V_C^2} F_{hkl}^2 DV \quad (V.1.)$$

donde cada uno de los factores tiene el significado especificado en el párrafo IV.2. Para el estrato ecuatorial $\mu_n = 0$. En la expresión del poder reflector no se ha incluido un factor que tenga en cuenta la absorción. A menos que el cristal tenga formas particulares convenientes, esta corrección es difícil de llevar a cabo.

Por otra parte (V.1.), vale si la teoría cinemática es aplicable. En realidad, frecuentemente son necesarias correcciones importantes para poder obtener valores del factor de estructura sin grandes errores.

En general, el método de cristal giratorio no es de uso corriente en laboratorios en los que se llevan a cabo aplicaciones generales sin entrar en la determinación de estructuras y la interpretación completa de los diagramas obtenidos es terreno del especialista.

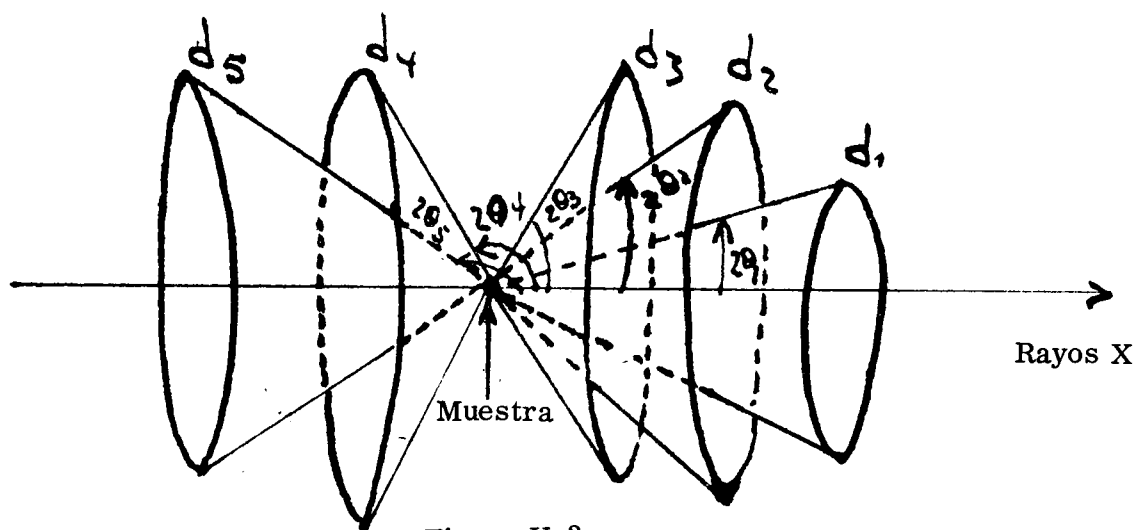


Figura V.3

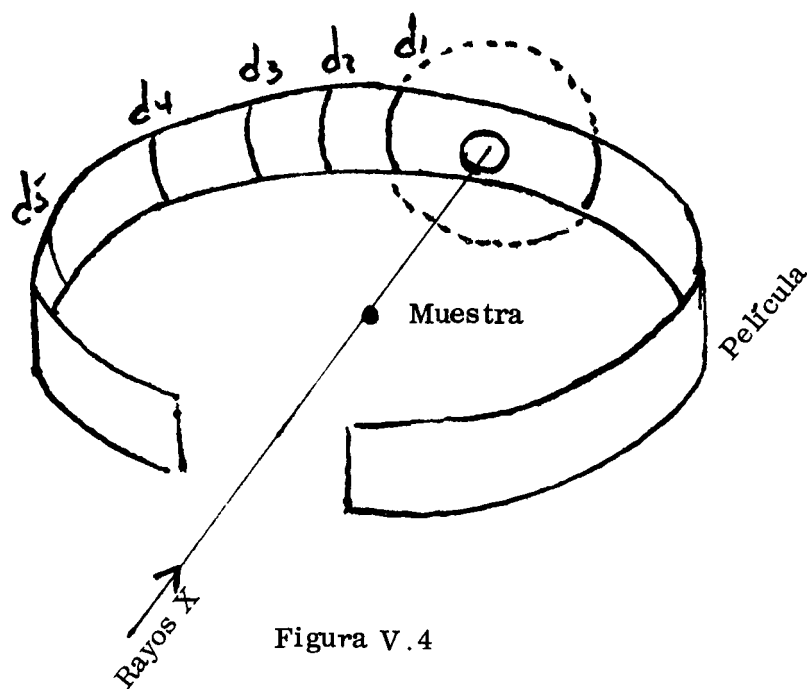


Figura V.4

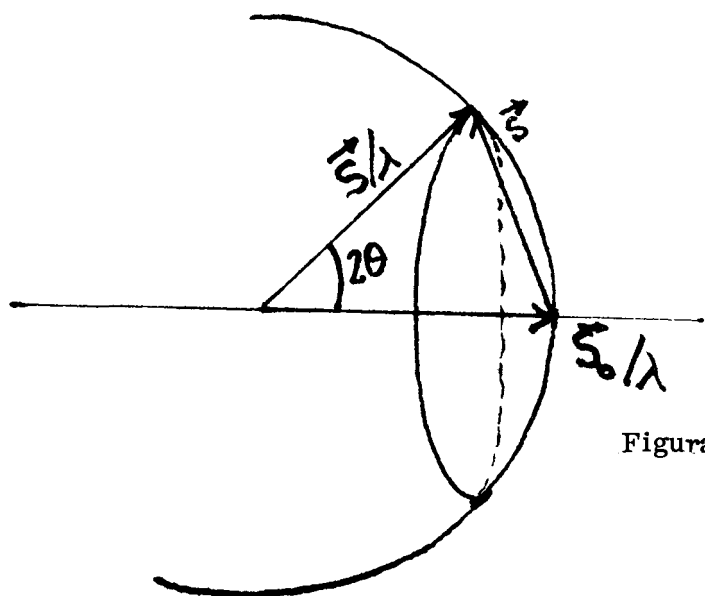


Figura V.5

V.3.1. FUNDAMENTOS DEL METODO

Supongamos un agregado de pequeños cristales (cada uno del orden de 10^{-3} mm^3) distribuidos con una orientación cualquiera y hagamos incidir sobre ellos un haz de rayos X monocromáticos de longitud de onda λ . Un plano reticular (hkl), dará una reflexión si se cumple la ley de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

Pero en la muestra existen numerosos cristales cuyos planos (hkl) satisfacen la ley de Bragg y que darán un haz difractado que forma un ángulo 2θ con la dirección de incidencia. Por lo tanto, el conjunto de planos (hkl) de los distintos cristales de la muestra darán haces difractados en un cono de semiapertura 2θ que tiene como eje el haz incidente (figura V.3.). Si nos referimos ahora a la esfera de Ewald, se ve que el vector $s = 2 \sin \theta / \lambda$ se encuentra sobre un círculo menor de dicha esfera, quedando perfectamente determinada la reflexión por el solo módulo de $\vec{s}$ (figura V.4.)

En la práctica se dispone una cámara cilíndrica con una muestra en el centro, y la película fotográfica junto a las paredes de la cámara. El registro de las líneas corresponde a la intersección de los conos con la película (figura V.5.) Conocido el radio de la cámara una medida lineal sobre la película da directamente el ángulo de difracción y con esto tenemos determinado el módulo del vector $\vec{s}$. La dirección de dicho vector no es obtenible por este método, al cual llamaremos en lo sucesivo, Debye-Scherrer.

La intensidad de una línea de Debye-Scherrer, por unidad de longitud de dicha línea viene dada por la expresión:

$$\frac{I}{I_0} = 7,9 \times 10^{-26} n \frac{\lambda^3}{V_c^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2(16\pi^2 r \sin^2 \theta \cos \theta)} F_{hkl}^2 V_{ef. D} \quad (V.2)$$

Donde:

I es la energía difractada por unidad de longitud de una línea de Debye-Scherrer registrada a distancia r de la muestra.

I_0 es la intensidad incidente

$7,9 \times 10^{-26}$ es la constante que proviene de la fórmula de Thomson (Cap. II).

n es el factor de multiplicidad, o sea el número de planos (hkl) con igual espaciado que contribuye a la misma línea.

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ es el factor polarización para el caso en que el haz incidente esté sin polarizar.

$$\frac{\lambda^3}{V_c^2} \frac{1}{16\pi r \sin^2 \theta \cos \theta}$$

es el factor de Lorentz para el método de Debye-Scherrer y proviene de la geometría del montaje. Tiene en cuenta dos efectos:
1) la probabilidad que un dado plano (hkl) satisfaga las condiciones de reflexión.
2) el hecho de tomar solamente la energía por unidad de longitud de la línea en lugar de considerar la energía total emitida en toda su longitud.

$(F_{hkl})^2$ es el factor de estructura para los planos reticulares a los que corresponde la reflexión.

V_{ef} . es el volumen efectivo del polvo cristalino, o sea el volumen de polvo que daría la misma intensidad difractada si no hubiera absorción. Depende fundamentalmente de la naturaleza de la muestra y de su forma geométrica y puede evaluarse para algunas formas simples (varillas, placas).

D es el factor de Debye-Waller que tiene en cuenta el efecto de la temperatura y que será analizado en el capítulo VIII.

De la fórmula (V.2.) se deduce una limitación muy importante del método de Debye-Scherrer. En efecto, el factor de multiplicidad tiene en cuenta el número de planos (hkl) de igual espaciado que contribuyen a una dada línea pero a cada uno de ellos corresponde en general, distinto factor de estructura; quiere decir que, a partir de una medida de intensidad puede no ser posible determinar los factores de estructura de los planos individuales.

Por otra parte, para cristales de baja simetría, el diagrama de Debye-Scherrer comporta un gran número de líneas, especialmente en la zona de ángulos más grandes, y muchas de ellas no pueden separarse.

Estas limitaciones hacen que el método de Debye-Scherrer no sea indicado para la determinación de estructuras cristalinas. En los capítulos siguientes se verá, sin embargo, cuántos datos de orden práctico pueden obtenerse sin dificultades con este método.

V.3.2. MONTAJES EXPERIMENTALES

El montaje experimental más simple ya ha sido descrito: se registran las reflexiones en un film adosado a las paredes de una cámara cilíndrica en cuyo eje se coloca la muestra. Para la mayor parte de los trabajos corrientes no es necesario la radiación estrictamente monocromática sino que basta filtrar la línea $K\beta$.

La complejidad de diversos problemas exige, sin embargo, dispositivos más complicados. Por ejemplo, si se observan líneas muy ensanchadas, o de muy baja intensidad, la radiación filtrada puede originar un velo de la película del cual dichas líneas no se destaquen; si un diagrama contiene un gran nú-

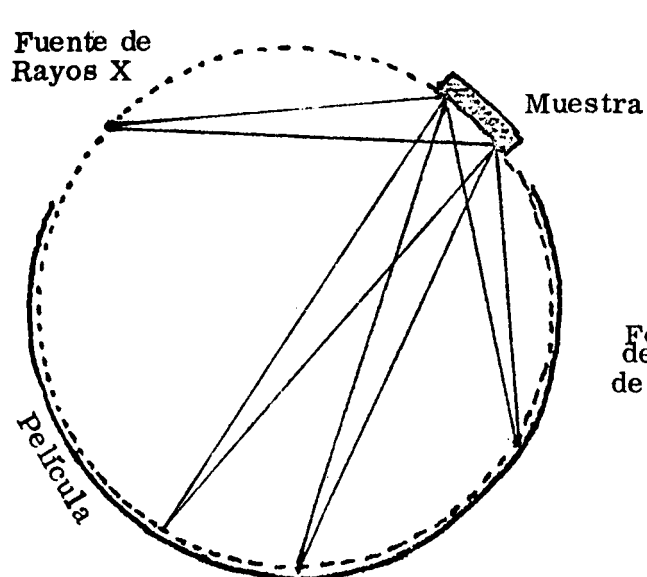


Figura V.6

Esquema de una cámara de Seeman-Bohlin.

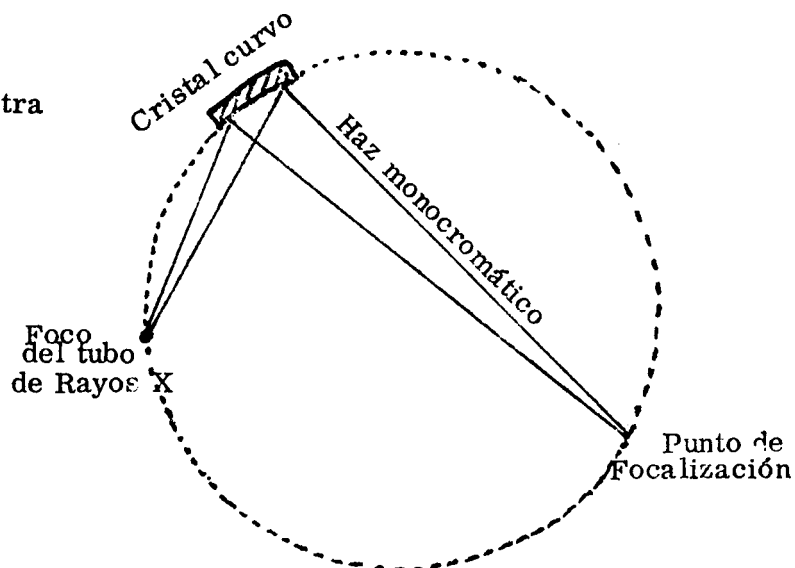


Figura V.7

Monocromador constituido por un cristal curvo.

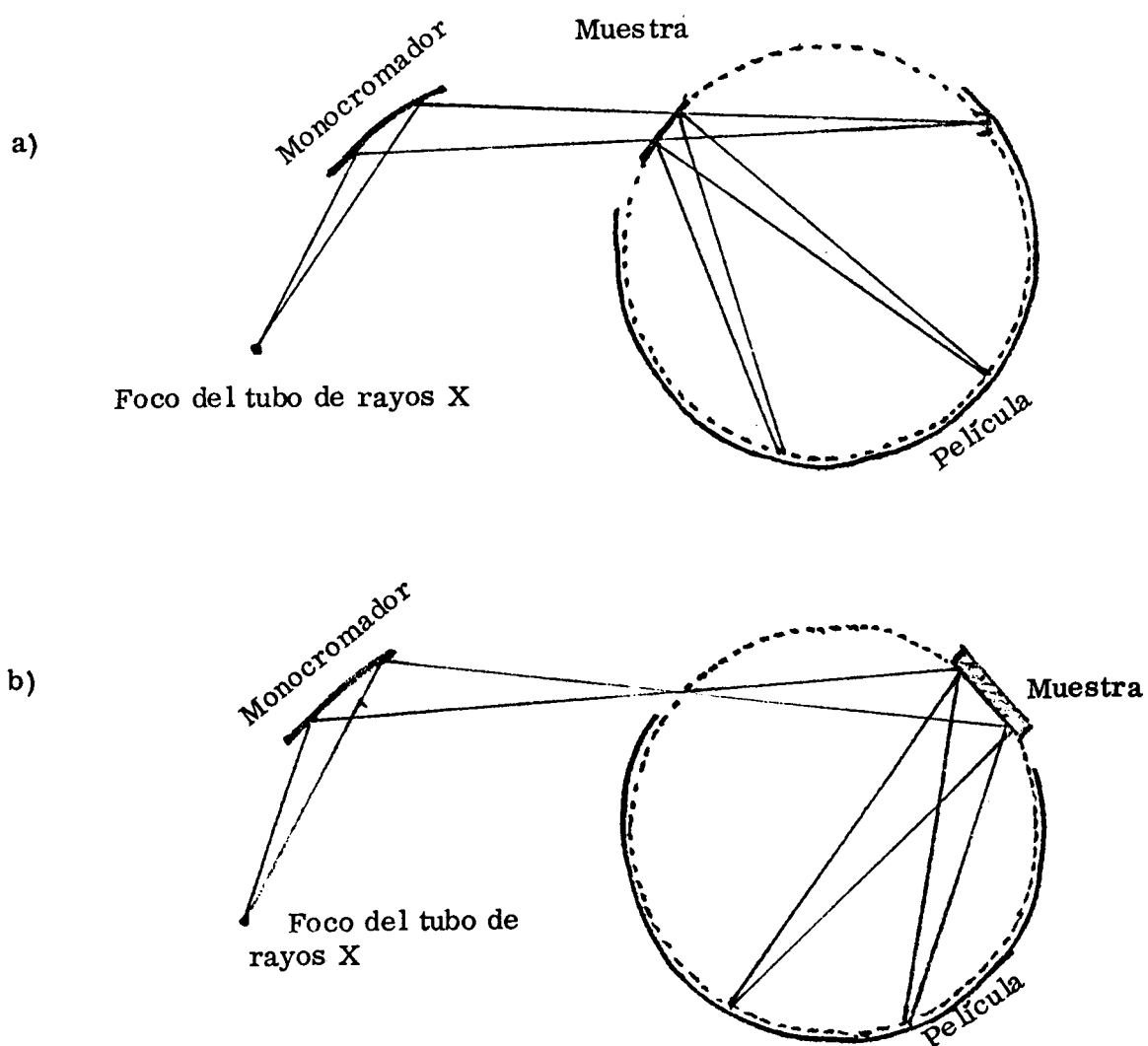


Figura V.8 - Cámara de Guinier

a) Montaje por transmisión;

b) Montaje por reflexión.

mero de líneas puede requerirse una resolución superior a la que la cámara descrita permite alcanzar sin grandes pérdidas de intensidad. Para estos casos se usa la llamada Cámara de Guinier. Por otra parte, si se requiere medir las intensidades difractadas en cada línea, el método fotográfico resulta muy poco preciso y se usa para esos efectos el dispositivo conocido como difractómetro.

Analizaremos someramente esos dispositivos.

V.3.2.1. LA CAMARA DE GUINIER

Si se dispone en una cámara la muestra y la película en la forma indicada por la figura V.6, se obtiene el montaje llamado de Seeman-Bohlin. Esta cámara que permite alcanzar mucho mayor resolución que la cámara cilíndrica registra el espectro de difracción parcialmente; es decir, no registra simultáneamente todos los ángulos de difracción posibles entre 0 y 180° , y puede ser necesario más de un diagrama de difracción para obtener distintas regiones angulares de un espectro.

Por otra parte, la cámara de Seeman-Bohlin sólo es apta para registrar grandes ángulos de difracción: $2\theta > 90^\circ$ y no soluciona el problema de la monocromaticidad. Resulta mucho más práctica la llamada cámara de Guinier. Esta se basa en el acoplamiento de una cámara de Seeman-Bohlin con un cristal curvo que actúa como fuente de radiación monocromática.

El dispositivo monocromador es un cristal sobre el cual se hace incidir la radiación emergente del tubo de rayos X. En una posición conveniente del cristal, se satisface la ley de Bragg y reflejará una longitud de onda de las contenidas en el espectro de la radiación incidente. Como este procedimiento conduciría a una pérdida prohibitiva de intensidad, se ha ideado el sistema que consiste en curvar convenientemente el cristal reflector, lo que permite focalizar la radiación de acuerdo al esquema de la figura V.7.

El acoplamiento de un monocromador de cristal curvo (en general de cuarzo) con la cámara Seeman-Bohlin, lo que constituye la cámara de Guinier, se hace de acuerdo al esquema de la figura V.8. En la V.8a. se muestra el montaje por transmisión, que no es posible realizar con la cámara Seeman-Bohlin y en V.8b., el montaje por reflexión. Se tiene la ventaja sobre esa cámara de trabajar ahora con radiación monocromática, lo que se traduce en la limpieza del diagrama de difracción.

La cámara de Guinier constituye el mayor perfeccionamiento de principio que se hizo en el método de Debye-Scherrer, usando técnicas fotográficas.

V.3.2.2. EL DIFRACTOMETRO

Es un dispositivo mecánico de alta precisión en el cual un contador (Geiger Müller, proporcional o de centelleo) registra las intensidades difractadas en función del ángulo de difracción. Estos ángulos quedan determinados con una precisión de $\pm 0.01^\circ$ en 2θ .

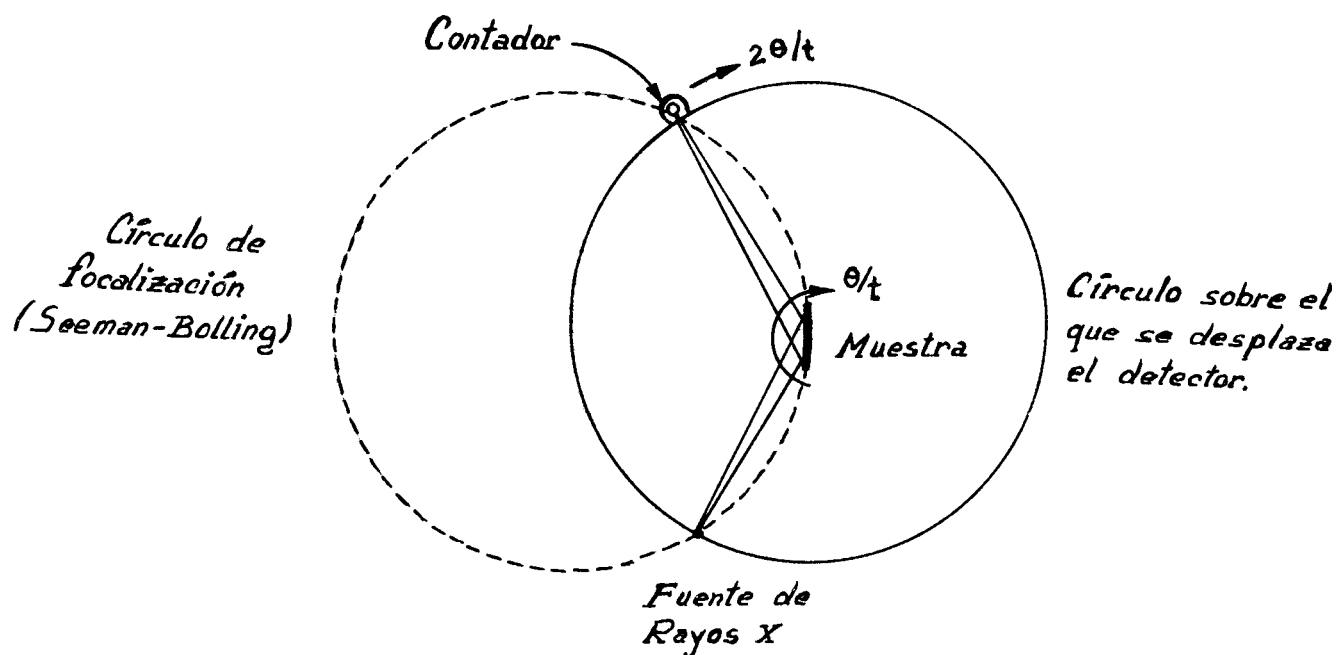


Figura V.9

La geometría de focalización es, en principio, la misma que en el método de Seeman-Bohlin. Sin embargo (figura V.9.) el contador no se desplaza sobre el círculo de focalización de Seeman-Bohlin sino sobre un círculo centrado en la muestra. Para conservar permanentemente la focalización sobre este círculo, la muestra gira a una velocidad angular que es la mitad de la velocidad con que gira el contador.

Las intensidades difractadas son detectadas por un contador cuyos pulsos al pasar por un circuito electrónico adecuado dan lugar a una corriente proporcional a la energía medida por el contador, que se registra. Así la medida de intensidades difractadas se hace con suma facilidad y precisión.

BIBLIOGRAFIA

Guinier, A. Obra citada en Capítulo II.

VI. APLICACIONES DE LOS METODOS RADIOCRISTALOGRAFICOS

Los métodos de difracción fueron aplicados fundamentalmente al estudio y determinación de la estructura de la materia en escala atómica, de cuyos principios nos hemos ocupado en el capítulo anterior. Pero esos métodos de difracción permiten resolver además numerosos problemas de orden práctico y ésto justifica su uso en laboratorios industriales de control y análisis.

Nosotros no enumeraremos exhaustivamente las posibilidades sino que mencionaremos las más simples y usuales y nos detendremos, en particular sobre la posibilidad de resolución de ciertos problemas de interés dentro de la tecnología metalúrgica. Por lo tanto, no nos vamos a referir a la aplicación de métodos de cristal único que tienen, en general, interés dentro de la investigación básica y centraremos nuestra atención en las aplicaciones del método de Debye-Scherrer de uso más frecuente y sencillo.

VI.1. ANALISIS RADIOCRISTALOGRAFICO

El análisis radiocristalográfico tiene por fin identificar y dosar las especies cristalinas presentes en una dada muestra a partir del diagrama de difracción. Como ocurre en general en todo tipo de análisis, los fundamentos del análisis cualitativo y el cuantitativo son distintos y los trataremos por separado.

VI.1.1. ANALISIS CUALITATIVO

Se basa en que cada especie cristalina da un diagrama de difracción característico. Este está definido por las distancias reticulares y las intensidades, asociadas éstas a la distribución atómica en el interior de esa especie. Si una muestra desconocida da un diagrama de difracción que puede asociarse a una cierta sustancia, puede afirmarse que dicha sustancia está presente en la muestra. En realidad ésto no es rigurosamente cierto, puede darse el caso en que sustancias diferentes den diagramas prácticamente iguales. Sin embargo, esta situación es excepcional y de ninguna manera invalida la técnica.

Su principal ventaja es que el análisis se hace sobre la muestra sólida, sin ningún tipo de alteración y el resultado es la determinación directa de los componentes. El análisis químico se hace normalmente por vía húmeda, lo que implica la disolución de la muestra y la búsqueda de los iones. La espectrografía luminosa vaporiza la muestra en un arco y así lo que se identifican son los átomos. El método de difracción determina el cristal, es decir, el compuesto mismo. Y aún más, si se trata de las distintas fases de una especie química o compuesto, cada una de ellas da un diagrama de difracción diferente y, por lo tanto, pueden identificarse. Esto tiene una gran importancia en el estudio de fases en aceros. Puede citarse, como ventaja adicional la ínfima cantidad de material requerida para un análisis, la cual, por otra parte, no es destruida.

La contrapartida de estas ventajas es que el número de especies cristalinas es casi infinito y si se tiene una muestra de la cual se ignora absolutamente todo, es difícil en un caso general llegar a una identificación completa.

El método sistemático de análisis consiste en comparar el conjunto de espaciados obtenidos a partir de un diagrama por simple aplicación de la ley de Bragg, con conjuntos de espaciados patrones clasificados de manera tal que es fácil hallar el conjunto que corresponde al espaciado medido. Cada diagrama patrón se encuentra en una ficha y el conjunto de esas fichas, cada una correspondiente a una sustancia, constituye el llamado Atlas A. S. T. M. (American Society for Testing Materials), que engloba en total alrededor de 6.000 especies cristalinas.

El método es en principio muy simple y puede ser llevado a cabo por personas que no posean conocimientos profundos de radiocristalografía. La dificultad esencial deriva de que no todas las especies cristalinas están catalogadas y ésto es un gran inconveniente en general y particularmente en el análisis de mezclas complejas.

VI.1.2. ANALISIS CUANTITATIVO

En el diagrama de difracción de una mezcla de distintas especies cristalinas la relación de intensidades de las líneas de los respectivos componentes depende de la relación de concentraciones. Se intuye fácilmente que la comparación con mezclas de composición conocida puede conducir al dosaje de una cierta fase en una mezcla dada. Esto supone sin embargo que pueden medirse las intensidades difractadas con precisión. Por esta razón el análisis radiocristalográfico se ha difundido recién cuando el difractómetro a contador pasó a ser un instrumento corriente en los laboratorios.

Consideremos una mezcla de fases y sea m una de ellas, cuya proporción en la muestra es C_m . Si llamamos I_m la intensidad de un máximo de difracción correspondiente a esa fase en el ángulo θ_m , vale la relación:

$$I_m = C_m q_m K(\theta_m) I_0$$

donde:

I_0 es la intensidad del haz incidente

q_m es un factor que depende de los índices (hkl) correspondientes a ese máximo de difracción y de la naturaleza de la fase m .

$K(\theta_m)$ es un factor que depende de la absorción de los rayos X en la muestra y, en el caso del difractómetro, es independiente de θ y vale $1/2\mu$ siendo μ el coeficiente de absorción de la muestra.

Con los difractómetros modernos la intensidad I_0 puede considerarse constante a lo largo de toda una serie de experiencias. Así, si la muestra in-

cógnita se compara con una muestra patrón en la cual la fase m está en una proporción $C'm$, conocida, la relación de intensidades medidas con las dos muestras es:

$$\frac{i_m}{i'm} = \frac{C_m}{C'm} \frac{\mu'}{\mu} \quad (\text{VI.2})$$

y esta fórmula puede aplicarse en los casos siguientes:

- 1) Todas las fases presentes en la muestra tienen el mismo coeficiente de absorción (es el caso de una mezcla de dos formas alotrópicas de un mismo compuesto) En esas condiciones (VI.2) se reduce a:

$$\frac{C_m}{C'm} = \frac{i_m}{i'm} \quad (\text{VI.3})$$

la muestra patrón puede ser la fase m pura con la cual $C'm = 1$.

- 2) Si la muestra patrón y la muestra incógnita tienen composiciones que sólo difieren en el contenido de la fase m , y si éste contenido es muy pequeño, la absorción en ambas muestras es la misma. Nuevamente (VI.2.) se reduce, en buena aproximación a (VI.3.)

Si las condiciones referidas en 1) y 2) no están realizadas el método es igualmente aplicable pero es necesario introducir en la muestra patrón y en la muestra incógnita una sustancia de referencia en proporción conocida, con lo cual se obtiene:

$$C_m = \frac{C'm}{C'r} \cdot \frac{i'r}{i'm} \cdot C_r \frac{i_m}{i'r} \quad (\text{VI.4.})$$

donde:

C_r y $C'r$ son las composiciones de la sustancia de referencia que se agregaron a la mezcla patrón y a la mezcla incógnita;

i_r e $i'r$ las respectivas intensidades en los dos casos.

La aproximación que puede alcanzarse con este método de análisis es del orden de 1 a 2 %. Existen sin embargo ciertos errores sistemáticos muy difíciles de eliminar como el debido a una orientación preferencial de los cristallitos que componen la muestra que altera la intensidad de un pico de difracción.

VI.2 APLICACIONES DE LAS MEDIDAS PRECISAS DE ESPACIADOS RETICULARES.

VI.2.1. MEDIDA DE LAS DIMENSIONES DE LA CELDA DE UN CRISTAL

Consideremos un cristal cúbico y sea a la longitud de la arista de la celda. Ya se ha demostrado en las clases de cristalografía que entre el espaciado d_{hkl} entre planos reticulares de índices (hkl) y el parámetro a existe la relación:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Cada medida de espaciados d_{hkl} , efectuada en un diagrama de Debye-Scherrer, basta para determinar el parámetro a en el cristal considerado.

Si se tratara de un cristal hexagonal o de un cristal tetragonal se tendría, respectivamente:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + l^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}$$

En estos casos bastarían en principio dos medidas de d_{hkl} en el diagrama de difracción, para obtener los parámetros a y c . La precisión en las medidas de las dimensiones de la celda equivale a la precisión con que se determinen los espaciados d_{hkl} , la cual es a su vez, consecuencia de la precisión con que se determinan los ángulos de Bragg. Para ver cómo se propagan los errores de medición de esos ángulos, consideremos la ley de Bragg.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

y calculemos el error relativo $\Delta d/d$ que corresponde a un error $\Delta \theta$ en la medida del ángulo

$$\sin \theta \Delta d + d \cos \theta \Delta \theta = 0$$

ó sea

$$\Delta d/d = \frac{\Delta \theta}{\operatorname{tg} \theta}$$

al tender θ a $\pi/2$, $\operatorname{tg} \theta \rightarrow \infty$ y $\Delta d/d \rightarrow 0$, luego, el error relativo en el espaciado será tanto menor cuanto mayor sea el ángulo de Bragg de la reflexión que corresponde a ese espaciado. Por lo tanto para efectuar medidas precisas de parámetros de red tendremos interés de efectuarlos a partir de medidas de los d_{hkl} correspondientes a las líneas de mayor ángulo presentes en el diagrama. Efectuando cuidadosamente esas medidas puede alcanzarse sin grandes dificultades una precisión del orden de $10^{-4} \text{ \AA}$ en el parámetro.

La medida precisa de las dimensiones de la celda de un metal puro será el objeto de un trabajo práctico en el curso del cual se darán todos los detalles relacionados con ese tipo de medida.

En lo sucesivo, para simplificar la exposición, nos referiremos exclusivamente al caso de cristales cúbicos en los cuales las dimensiones de la celda están dadas por el solo parámetro a . El caso de cristales no cúbicos es, evidentemente, más complejo pero las ideas generales que damos acá permanecen esencialmente válidas.

Sean dos metales A y B que se mezclan constituyendo una solución sólida. Es bien sabido que a medida que se incrementa la concentración de soluto B, el parámetro de la red de cristal de solución sólida varía en forma aproximadamente lineal con la concentración de soluto (Ley de Vegard). En estas condiciones, cuando deben hacerse análisis de rutina de soluciones sólidas conteniendo siempre los mismos componentes, resulta práctico construir una curva de calibración del parámetro de la red del cristal en función de distintas concentraciones de soluto bien conocidas; para una solución sólida de concentración incógnita, se mide el parámetro y se saca de esa curva de calibración la composición correspondiente.

Debe tenerse en cuenta que por regla general para que dos metales constituyan una solución sólida, los radios atómicos de ellos deben diferir en no más de un 15% (regla de Hume-Rothery). Esto nos permite prever que las variaciones del parámetro de la red en función de la concentración de soluto serán, en general, pequeñas; en realidad, esas variaciones no son sino la traducción de la deformación introducida en la red del cristal solvente por los átomos soluto debido a la diferencia de tamaño entre ambos. En consecuencia, para que el método de análisis indicado pueda aplicarse las medidas de parámetros de la red deben hacerse con muy buena precisión.

Ocurre con frecuencia que al agregar a un metal átomos extraños pertenecientes a un cierto elemento éstos se disuelven, formando una solución sólida hasta una cierta concentración que depende de la temperatura. A partir de esa concentración, a la temperatura fijada, si se agregan al sistema nuevos átomos del elemento considerado, éstos no pasan ya a constituir la solución sólida sino que forman una nueva fase cuya estructura cristalina será, en general, distinta. La concentración de soluto a la cual, para la temperatura de la experiencia, precipita una nueva fase se llama el límite de solubilidad del elemento agregado, a dicha temperatura.

La determinación del límite de solubilidad de un elemento en un metal puede hacerse en base a medidas precisas de parámetros de red. En efecto, se construye un gráfico en el cual se representan los parámetros en función de la concentración del metal agregado (Figura VI.1.), mientras éste pase a formar solución sólida, el parámetro variará en función de la composición siguiendo aproximadamente la ley de Vegard. Cuando el límite de solubilidad se alcanza, la solución sólida no se enriquece más en el metal agregado: todo aumento en la concentración de éste pasa a constituir la nueva fase. A partir de ese momento pues, el parámetro de red de la solución sólida no variará más en función de la composición. La abscisa del punto de discontinuidad en la curva del parámetro será el límite de solubilidad a la temperatura en que se hicieron las medidas.

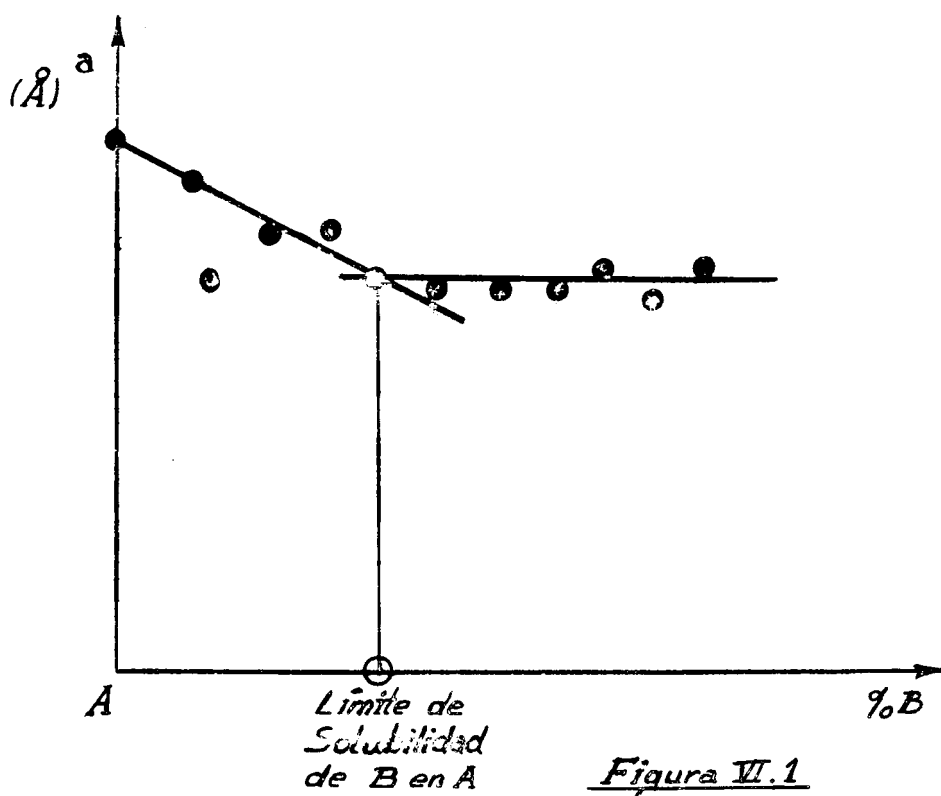


Figura VI.1

En general, la determinación de puntos de discontinuidad en la variación del parámetro de la red en función de la composición es uno de los métodos más usados para establecer límites de fases en sistemas de aleaciones.

VI.2.3. APLICACION A LA MEDIDA DE TENSIONES INTERNAS EN METALES

El principio del método es simple: se miden unas longitudes para un cierto estado de carga del material; con esas longitudes, si se conocen las constantes elásticas pueden evaluarse las tensiones principales que bastan para definir completamente el estado de tensiones en el material.

Estas ideas se aplican en todo método tendiente a determinar el estado de tensiones de un dado cuerpo. La originalidad del método de rayos X deriva de que las longitudes medidas experimentalmente son espaciados reticulares. Como normalmente los cuerpos estudiados son policristales en los cuales la orientación de cada cristalito componente puede suponerse al azar (dentro de ciertas limitaciones) es posible considerar a esos cuerpos como isótropos "en promedio". Por lo tanto, pueden aplicarse los resultados de la elasticidad como si se tratara de cuerpos continuos e isótropos, aunque estemos midiendo espaciados reticulares característicos de un cristal el cual es discontinuo y anisótropo.

El interés del método de rayos X deriva del hecho que es, esencialmente, no destructivo y puede aplicarse "in situ" sobre piezas grandes. Las medidas pueden llevarse a cabo utilizando cámaras fotográficas o difractómetro. Cada una de estas posibilidades tienen ventajas y desventajas respecto del problema particular considerado. Por ejemplo, en una pieza de tamaño relativamente pequeño

con características estructurales tales que dé líneas de difracción nítidas, bien definidas, puede utilizarse indistintamente el método fotográfico o el difractómetro; sin embargo, si el estado del material es tal que da líneas muy ensanchadas, conviene usar el difractómetro a contador; el método fotográfico por su parte, es más conveniente con piezas muy grandes que no pueden disponerse en el centro de un difractómetro.

De todos modos, el principio del método es siempre el mismo: se mide una cierta línea de difracción y a partir del ángulo medido se calcula el espaciado d_{hkl} entre los planos (hkl) que han dado origen a esa línea de difracción. Puesto que la deformación elástica es siempre pequeña, la medida de d_{hkl} debe hacerse con gran precisión para poder observar las pequeñas variaciones debidas al estado de tensiones. Esto nos dice que una vez más, deberemos utilizar las líneas de difracción correspondientes a ángulos de Bragg grandes. Estas corresponden a las líneas en reflexión.

En todo el desarrollo que sigue nos referiremos al método fotográfico exclusivamente. Los principios generales establecidos, sin embargo, son los mismos en el caso del difractómetro.

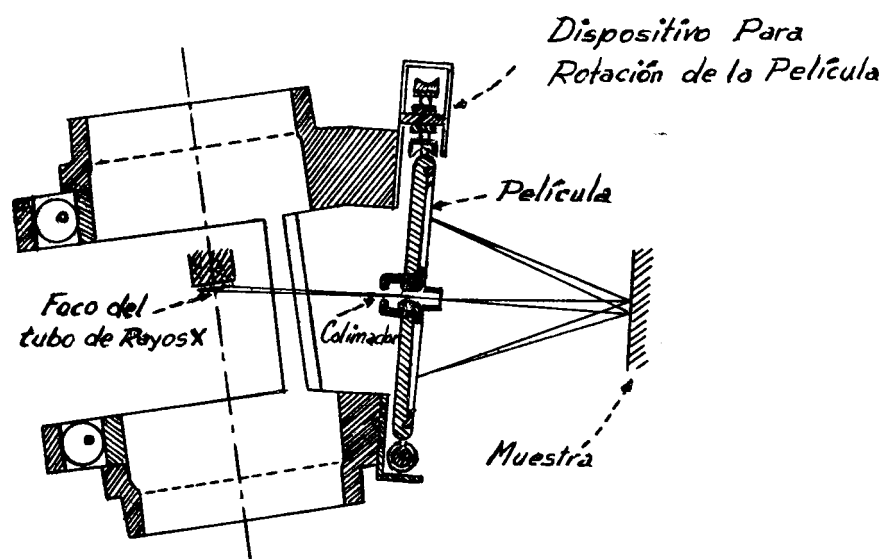


Figura VI. 2

La figura VI.2. da una idea del montaje experimental fotográfico. Puede verse allí que la película está montada en un dispositivo que gira alrededor del eje definido por el haz de rayos X. Esta rotación tiene por objeto homogeneizar las densidades fotográficas en las líneas de difracción; si éstas son uniformes pueden medirse mejor sus respectivas posiciones sobre la película. Sobre ésta aparecen así, las líneas en forma de anillos como en el diagrama de Debye Scherrer. Midiendo el diámetro de los anillos se deduce el ángulo de Bragg

de las reflexiones si se conoce la distancia muestra-película. La precisión en la medida de los ángulos de Bragg depende así de la precisión en la medida de los anillos y de la precisión con que se conoce la distancia muestra-película. Esta puede determinarse obteniendo un diagrama con una sustancia (oro por ejemplo), cuyos ángulos de Bragg estén bien conocidos.

VI.2.3.1. ALGUNAS RELACIONES BASICAS DE LA ELASTICIDAD

Se define como deformación por extensión a la cantidad

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (\text{VI.6.})$$

donde Δl es la variación en la longitud l de una línea de un cuerpo elástico. Cuando esta deformación se produce por efectos de una tensión σ actuando en una única dirección, vale la relación:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (\text{VI.7.})$$

conocida como Ley de Hooke. E es una constante típica del material conocida como módulo de Young.

Supongamos ahora un sistema de coordenadas ortogonales X, Y, Z . Una tensión aplicada según X , σ_x producirá una deformación ϵ_x , pero además compresiones según Y y Z y es válida la relación

$$-\epsilon_y = -\epsilon_z = \gamma \epsilon_x = \frac{\gamma \sigma_x}{E} \quad (\text{VI.8.})$$

y la constante γ se conoce como módulo de Poisson.

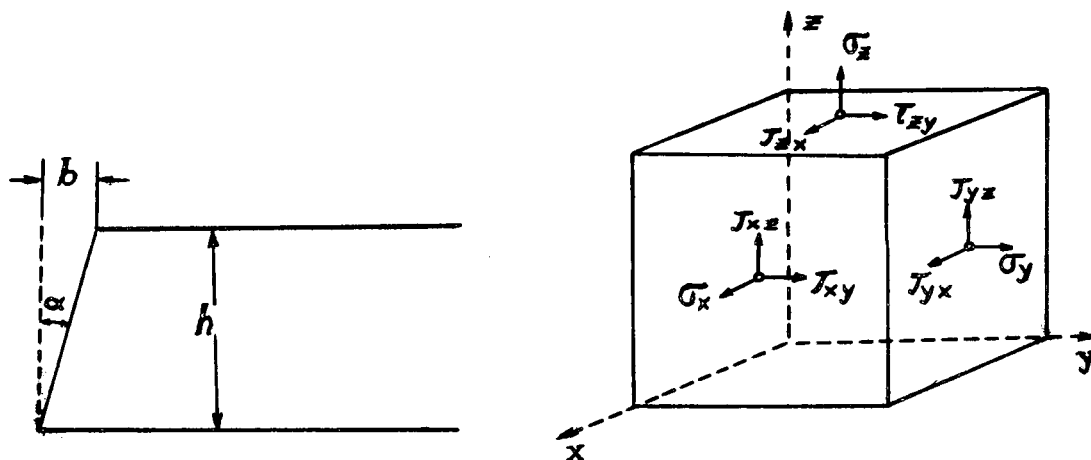


Figura VI.3

Además de las deformaciones producidas por las tensiones normales a la superficie, existen también deformaciones de corte, cuya magnitud se mide (figura VI.3) por la relación entre el desplazamiento lateral de un plano y su distancia a otro plano paralelo de referencia. La deformación de corte γ vale pues (figura VI.3)

$$\gamma = \frac{b}{h} = \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{VI.9.})$$

La relación entre esta deformación y la tensión aplicada τ es

$$\gamma = \frac{\tau}{G}$$

siendo G el módulo de corte.

El sistema de tensiones que actúa sobre un cuerpo puede descomponerse siempre en tensiones normales y tangenciales, y es siempre posible elegir un sistema de coordenadas, tal que las tensiones tangenciales sean nulas. En este caso, podemos retener sólo las tensiones normales a las que llamaremos tensiones principales y valen las relaciones:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu (\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \epsilon_2 &= \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu (\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \epsilon_3 &= \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu (\sigma_1 + \sigma_2)] \end{aligned} \quad (\text{VI.10})$$

y las ecuaciones (VI. 6.) y (VI. 7) son casos particulares de éstas.

Recordemos ahora que los rayos X se harán incidir normalmente a una superficie, la tensión normal a ésta será nula y las dos otras tensiones principales estarán contenidas en el plano tangente a la superficie. El conocimiento de esas dos tensiones permite determinar las deformaciones en todas las direcciones.

Consideremos la superficie libre de la muestra y en ellas las tensiones σ_1 y σ_2 . Establezcamos un sistema coordenado tal que una dirección OZ esté definida por su ángulo ψ con respecto a la normal ON, y φ con respecto a σ_1 . O_x es la proyección de OZ y O_y en el eje perpendicular a O_x . En estas condiciones (figura VI.4) las relaciones (VI.10) se escriben:

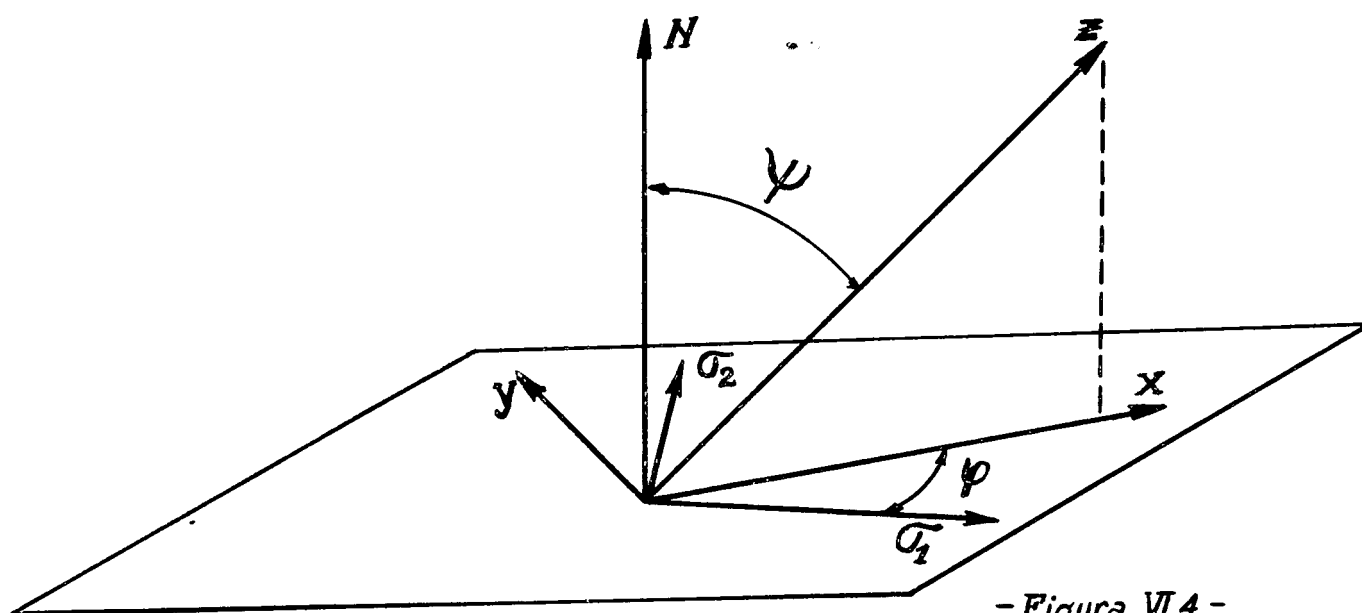
$$\epsilon_x = \frac{1}{E} (\sigma_x - \nu \sigma_y) \quad (\text{VI.11})$$

$$\epsilon_N = \frac{-\nu}{E} (\sigma_x + \sigma_y) = -\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{VI.12})$$

$$\epsilon_{\varphi\psi} = \epsilon_x \sin^2 \psi + \epsilon_N \cos^2 \psi = \quad (\text{VI.13})$$

$$= \frac{1}{E} [\sigma_x (\sin^2 \psi - \nu \cos^2 \psi) - \nu \sigma_y] \quad (\text{VI.14})$$

y en estas fórmulas se basan todos los métodos de medida.



-Figura VI.4 -

VI.2.3.2. MEDICION DE TENSIONES INTERNAS CON RAYOS X

VI.2.3.2.1. - 1er.Método: un diagrama con haz incidente normal y un diagrama sobre el metal en ausencia de tensiones.

Cuando el haz incidente es normal a la superficie el ángulo que forman los planos reflectores con ella es muy pequeño (no olvidemos que estamos midiendo las líneas de mayor ángulo de Bragg posible). Se puede considerar entonces, sin error sensible, que la distancia reticular entre esos planos sufre una extensión d_N cuya variación respecto del espaciado, en ausencia de tensiones, está dada por (VI.12).

$$\epsilon_N = \frac{d_N - d_0}{d_0} = \frac{-\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

$$\sigma_1 + \sigma_2 = \frac{-E}{\nu} \frac{d_N - d_0}{d_0} \quad (\text{VI.15})$$

Pero nosotros ya sabemos (párrafo VI.2.1.) que la relación entre una variación relativa de espaciado $\frac{\Delta d}{d}$, y la correspondiente variación $\Delta \theta$ del ángulo de Bragg es $\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta \theta}{\text{tg } \theta}$. Entonces, a la variación $\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_N - d_0}{d_0}$

corresponde una variación $\Delta \theta = \theta_N - \theta_0$ tal que:

$$\frac{\theta_N - \theta_0}{\text{tg } \theta_0} = -\frac{d_N - d_0}{d_0} = -\frac{\Delta d}{d_0}$$

donde Θ_N y Θ_0 son los ángulos de Bragg correspondientes a la línea de difracción considerada en el material tensionado y libre de tensiones respectivamente.

En consecuencia: de acuerdo a (VI.15) tomando dos diagramas - uno con el material tensionado y otro con el material libre de tensiones - pueden obtenerse la suma de las tensiones principales en la superficie de la muestra.

Queremos dar algunas órdenes de magnitud de las cantidades a medir y deducir de allí la sensibilidad del método. Para un acero común:

$$E = 21.000 \text{ Kg/mm}^2$$

$$\nu = 0,28$$

Entonces, de acuerdo a (VI.15):

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -7,5 \times 10^4 \frac{\Delta d}{d_0} \text{ Kg/mm}^2$$

Vale decir, si queremos determinar tensiones inferiores a 10 Kg/mm^2 deberemos determinar lo espaciado de manera que $\frac{\Delta d}{d_0} \leq 10^{-4}$. Esto da una idea del cuidado con que deben efectuarse las medidas. d_0

Para tener una idea de la precisión necesaria en la medida del radio del anillo de Debye-Scherrer (que es la cantidad efectivamente obtenida de la experiencia) debemos considerar un caso particular muy concreto. Sea el acero al que ya nos hemos referido, del cual obtenemos el diagrama de difracción por reflexión con $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,758 \text{ \AA}$), con una distancia muestra-película $D = 60,45 \text{ mm}$ (esta distancia se elige porque para ella existen tablas que simplifican los cálculos). Se indica en la figura VI. 5 que a la variación $\frac{\Delta d}{d_0}$ del espaciado cuando se considera el material tensionado y libre de tensiones, le corresponde una variación ΔR (m.m.) del radio de un anillo de Debye-Scherrer tal que:

$$\Delta R \text{ (mm)} = \frac{\Delta d}{d_0} \frac{2D \tan \Theta}{\cos^2 2\Theta}$$

Si consideramos ahora el anillo de Debye-Scherrer correspondiente a la reflexión (310) del hierro, cuyo ángulo de Bragg vale $\Theta = 80^\circ 37,5'$, resulta

$$\Delta R \text{ (mm)} = 820 \frac{\Delta d}{d_0}$$

y por (VI.15) tomando los valores especificados de E y ν , resulta

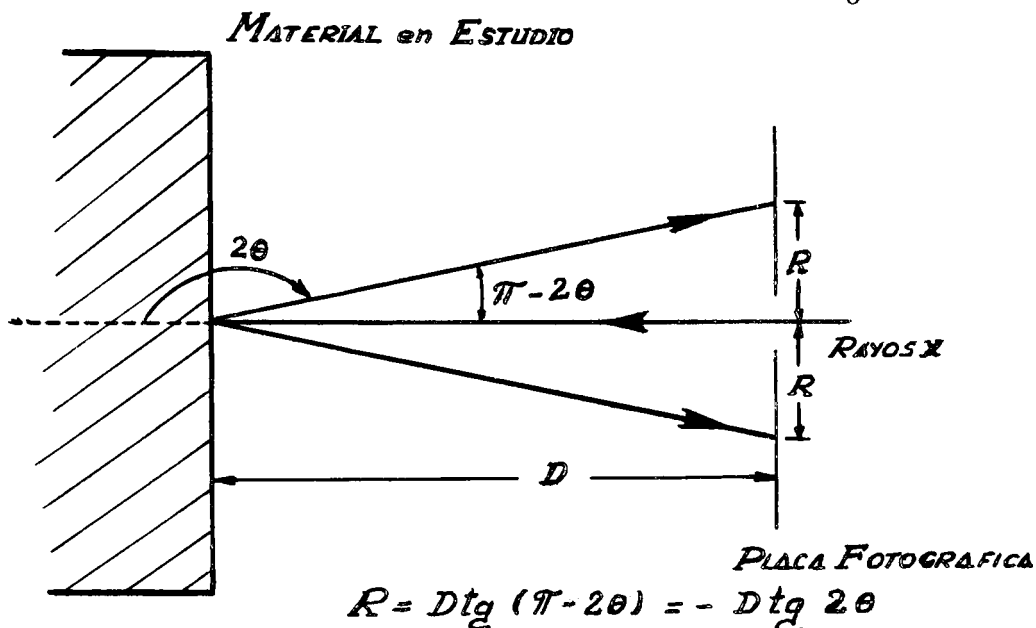
$$\sigma_1 + \sigma_2 \text{ (Kg/mm}^2\text{)} = -91,8 \Delta R \text{ (mm)}$$

Así, si la variación que sufre el radio de un anillo de difracción al considerar el material tensionado y libre de tensiones es de $0,1 \text{ mm}$, esa variación corresponde a una suma de tensiones principales de $9,2 \text{ Kg/mm}^2$.

En general, las líneas de difracción aparecen ensanchadas como consecuencia de efectos de estructura en el material; variaciones ΔR inferiores a $0,1 \text{ mm}$,

- Figura VI. 5 - A la variación de espaciados $\Delta d/d_0$ corresponde la variación angular $\Delta \theta = - \operatorname{tg} \theta \cdot \Delta d/d_0$; a esta variación angular corresponderá una variación ΔR del anillo de Debye-Scherrer tal que:

$$\Delta R = D \cdot \Delta(\operatorname{tg} 2\theta) = - 2 D \cdot \frac{\Delta \theta}{\cos^2 2\theta} = \frac{\Delta d}{d_0} \cdot \frac{2 D \operatorname{tg} \theta}{\cos^2 2\theta}$$



no son, por lo tanto, fáciles de medir. Así, el valor $9,2 \text{ Kg/mm}^2$ puede considerarse como una estimación de la sensibilidad alcanzable con el método descrito.

VI.2.3.2.2. SEGUNDO METODO , (GLOCKER)

El método que acabamos de describir involucra la medición de espaciados reticulares en el material libre de tensiones. En realidad, es muy difícil encontrar un material en el que podamos estar absolutamente seguros que no existen tensiones. Por otra parte, los espaciados reticulares en un dado material varían con el contenido de impureza. Por lo tanto podría ser que la comparación de medidas en dos muestras distintas esté afectada de errores originados en efectos que nada tienen que ver con las tensiones internas. Para obviar estos inconvenientes, Glocker y su escuela idearon un método que evita la utilización del material libre de tensiones. Este método consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de rayos X inclinado respecto de la superficie; por ejemplo (figura VI. 4) el haz puede incidir según la dirección Z, definida por los ángulos ψ y φ . En estas condiciones se registra en la placa fotográfica los anillos de Debye-Scherrer como en el caso anterior. Una construcción geométrica simple permite demostrar que si θ es el ángulo de Bragg de la reflexión que ha dado origen a un anillo de Debye-Scherrer, el ángulo que se mide determinando el radio de ese anillo es $\psi + \frac{\pi}{2} - \theta$ de un lado y $\psi - \frac{\pi}{2} + \theta$ del otro lado. Se obtiene así, de un lado del anillo el espaciado, $d_{\psi + \frac{\pi}{2} - \theta}$ y del otro lado se obtiene:

$$\epsilon_{\psi + \frac{\pi}{2} - \theta} = \frac{d_{\psi + \frac{\pi}{2} - \theta} - d_0}{d_0} \quad \epsilon_{\psi - \frac{\pi}{2} + \theta} = \frac{d_{\psi - \frac{\pi}{2} + \theta} - d_0}{d_0}$$

Estos datos pueden utilizarse ahora de dos maneras:

- a) una de las dos deformaciones que acabamos de calcular se combina con la deformación ϵ_N determinada como lo hemos detallado en el párrafo anterior con el haz incidiendo normalmente a la superficie del material:

$$\epsilon_{\varphi, \psi - \frac{\pi}{2} + \theta} - \epsilon_N = \frac{d_{\varphi, \psi - \frac{\pi}{2} + \theta} - d_0}{d_0} - \frac{d_N - d_0}{d_0} = \frac{d_{\varphi, \psi - \frac{\pi}{2} + \theta} - d_N}{d_0}$$

d_0 , es decir, el espaciado reticular del material sin tensiones ha sido pues eliminado de estas expresiones salvo en el denominador en donde puede reemplazarse sin error sensible por d_N , es decir, por el espaciado en la dirección normal del material tensionado. Tenemos entonces determinada experimentalmente la diferencia entre las deformaciones sin recurrir a medidas en el material libre de tensiones:

$$\epsilon_{\varphi, \psi - \frac{\pi}{2} + \theta} - \epsilon_N = \frac{d_{\varphi, \psi - \frac{\pi}{2} + \theta} - d_N}{d_N}$$

Combinando ahora (VI.12) con (VI.14) resulta:

$$\epsilon_{\varphi, \psi - \frac{\pi}{2} + \theta} - \epsilon_N = \frac{1}{E} \sigma_x (\nu + 1) \sin^2(\psi - \frac{\pi}{2} + \theta)$$

Vale decir: dos diagramas, uno tomado con el haz incidiendo perpendicularmente en la muestra y otro tomado con el haz incidiendo según un ángulo ψ respecto de la normal, permiten determinar el valor absoluto de la tensión en la dirección Ox , que es la proyección del haz incidente sobre la superficie de la muestra; esta dirección puede elegirse arbitrariamente;

- b) En lugar de usar la deformación normal pueden utilizarse las dos deformaciones $\epsilon_{\varphi, \psi - \frac{\pi}{2} + \theta}$ y $\epsilon_{\varphi, \psi + \frac{\pi}{2} - \theta}$ obtenidas midiendo los radios del anillo de Debye-Scherrer; entonces resulta:

$$\epsilon_{\varphi, \psi + \frac{\pi}{2} - \theta} - \epsilon_{\varphi, \psi - \frac{\pi}{2} + \theta} = \frac{\sigma_x}{E} (\nu + 1) [\sin^2(\psi + \frac{\pi}{2} - \theta) - \sin^2(\psi - \frac{\pi}{2} + \theta)]$$

Este método requiere tomar un diagrama solamente, lo cual representa una ventaja respecto del método a); sin embargo, la precisión obtenida con un solo diagrama es menor.

El método que acabamos de describir - en cualquiera de sus variantes, a) ó b) - nos capacita pues para calcular el valor absoluto de las tensiones en direcciones arbitrarias en un dado material. Si se conocieran a priori las direcciones de las tensiones principales para hallar sus respectivos valores, bastaría con orientar el haz de rayos X de manera que su proyección sobre la superficie de la muestra coincidiera sucesivamente con esas direcciones.

Si las direcciones de las tensiones principales no se conocen, hay que determinar las tensiones en 3 direcciones: según una dirección arbitraria Ox , según otra Oy perpendicular a la anterior y según una dirección O_u que forma un ángulo α con Ox . La teoría de la elasticidad muestra que la tensión σ en una dirección O_ξ que forma un ángulo ξ con la dirección de la tensión principal σ_1 vale:

$$\sigma_{\xi} = \sigma_1 \cdot \cos^2 \xi + \sigma_2 \sin^2 \xi \quad (VI.16)$$

y si φ es el ángulo incógnita (σ_1, σ_2)

$$\sigma_x = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi$$

$$\sigma_y = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi$$

$$\sigma_u = \sigma_1 \cos^2 (\varphi + \alpha) + \sigma_2 \sin^2 (\varphi + \alpha)$$

$$\sigma_x + \sigma_y = \sigma_1 + \sigma_2$$

$$\sigma_x - \sigma_y = (\sigma_1 - \sigma_2) \cos^2 \varphi$$

$$2\sigma_u - (\sigma_x + \sigma_y) = (\sigma_1 - \sigma_2) \cos (2\varphi - 2\alpha)$$

$$\frac{2\sigma_u - (\sigma_x + \sigma_y)}{\sigma_x - \sigma_y} = \frac{\cos (2\varphi - 2\alpha)}{\cos^2 \varphi}$$

Los tres diagramas en posición inclinada más el diagrama normal dan σ_x , σ_y , σ_u y las ecuaciones anteriores determinan φ , σ_1 y σ_2 , es decir el estado completo de tensiones en el metal considerado. Sin embargo, el ángulo φ se obtiene con poca precisión.

VI.2.3.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACION DE TENSIONES INTERNAS A PARTIR DE MEDIDAS DE ESPACIADOS RETICULARES

1. Las principales ventajas del método de rayos X pueden resumirse en lo siguiente:

a) es, esencialmente, un método no destructivo que puede aplicarse, "in situ" sobre piezas grandes;

b) el examen puede hacerse en porciones muy limitadas de muestra, lo que permite "seguir" la configuración del campo de tensiones en distintas porciones de la misma (por ejemplo, dadas dos chapas de acero, es posible en principio, determinar la distribución de tensiones al atravesar la línea de soldadura);

c) pueden obtenerse directamente los valores absolutos de las tensiones;

d) los rayos X sólo detectan la deformación elástica. La deformación plástica sólo produce alteraciones muy localizadas en el espaciado de ciertos planos reticulares las cuales no dan efectos detectables en las líneas de difracción; por el contrario, en los métodos macroscópicos se determina la suma de las deformaciones plástica y elástica;

2. Como principales limitaciones del método pueden citarse:

a) Los rayos X penetran muy poco en la superficie de un metal (del orden de algunos micrones); la determinación de tensiones por rayos X corresponde pues

exclusivamente a un análisis de las tensiones superficiales las cuales no son representativas del estado general de tensiones del material;

b) todas las fórmulas que se aplican derivan de la teoría de la elasticidad en cuerpos homogéneos e isótropos pero el método de rayos X consiste en medir las variaciones de un espaciado reticular. Es bien sabido que un cristal es fuertemente anisótropo; por ejemplo: en latón, $E = 18.000 \text{ Kg/mm}^2$ en la dirección (111) y $E = 5.150 \text{ Kg/mm}^2$ en la dirección (100). Un trozo de metal puede considerarse isótropo si es un policristal compuesto por un gran número de cristallitos orientados al azar. Pero aún así cabe tener en cuenta que un cristal no se deforma de la misma manera si está aislado o si está constituyendo un agregado policristalino. De todas maneras el módulo de elasticidad será siempre un promedio sobre todos los cristallitos individuales que componen el agregado. Sin embargo, al efectuar la medida por difracción, NO TODOS los cristales componentes intervienen sino sólo aquellos que cumplen con la condición de reflexión, es decir, sólo interviene una ínfima fracción del número de cristales presentes en la muestra, la cual tiene orientaciones particulares respecto de las tensiones. Es fácil imaginar pues que los módulos medidos macroscópicamente no coincidan con los determinados por rayos X; dicho de otra manera: efectuar medidas de tensiones internas con rayos X utilizando los valores de los módulos determinados macroscópicamente no es del todo lícito;

c) el método de rayos X es poco sensible (ya vimos que un orden de magnitud de la sensibilidad es $9,2 \text{ Kg/mm}^2$). Diversos errores vienen a complicar las medidas. Por ejemplo, si el material a estudiar da líneas muy ensanchadas, el error que se comete en la medida de la posición de las mismas puede llegar a ser tan grande de que invalide la aplicación del método.

VI.3. TEXTURA EN AGREGADOS POLICRISTALINOS

Al estudiar el método de Debye-Scherrer, hemos considerado que un agregado policristalino todos los cristales elementales que lo constituyan estaban orientados al azar. Cuando dicho método fué aplicado a la determinación de tensiones internas nos vimos en la necesidad de "isotropizar" el metal estudiado para poder aplicarle las leyes de la teoría de la elasticidad de los medios continuos. Esta "isotropización" se hizo teniendo en cuenta que, al estar todos los cristales elementales orientados al azar, las propiedades mecánicas promedio eran independientes de la dirección en que se observaban en el agregado policristalino.

Este hecho hace prever que, si los cristales elementales no están orientados al azar, sino que existen ciertas orientaciones preferenciales, las deformaciones que sufrirá un dado metal no serán de ninguna manera isótropas. Correspondientemente, la figura de difracción obtenida por el diagrama de Debye-Scherrer debe verse modificada ya que la hipótesis fundamental de dicho método, es decir, la orientación al azar, no se satisface más. En efecto, la figura de difracción se modifica y de su aspecto particular puede determinarse la distribución de orientaciones de los cristales elementales.

El conocimiento de esas orientaciones preferenciales o, como también se dice, de la textura es de fundamental importancia práctica. En efecto, la homogeneidad de la deformación de un agregado policristalino metálico, por ejemplo una chapa, será fuertemente dependiente de la distribución de orientaciones. Es evidente pues, la importancia que puede tener el conocimiento de esas orientaciones en el caso en que la chapa, por ejemplo, deba ser destinada a embutidos profundos. Los problemas de textura son también de suma importancia en la elaboración de elementos combustibles para reactores nucleares.

Analizaremos primero algunos casos de texturas simples para pasar luego a casos más generales.

VI.3.1. ALGUNAS TEXTURAS SIMPLES

VI.3.1.1. TEXTURAS DE FIBRA

Examinaremos primeramente el caso simple en que todos los cristales tienen un eje dirigido según una dirección común a la que se llama eje de fibra.

El conjunto de cristales existente en la muestra se deduce de uno cualquiera de ellos por rotación de ese cristal alrededor del eje de fibra. Si se dispone esta dirección en el centro de una cámara de Debye-Scherrer normalmente a un haz de rayos X monocromáticos, el diagrama obtenido con la muestra inmóvil es idéntico a un diagrama de cristal único girando alrededor del eje de fibra. El aspecto general sería pues el del diagrama que vimos en el capítulo IV: los máximos de difracción forman un conjunto de manchas distribuidas en estratos paralelos al estrato ecuatorial. Ya vimos que la distancia entre esos estratos vale:

$$n\lambda = L \sin \mu_n \quad (\text{VI.16})$$

donde L es el período de identidad según el eje de fibra y μ_n el ángulo de los rayos difractados en el n -simo estrato respecto del estrato ecuatorial. Figura VI.6.

Un ejemplo típico de textura de fibra es el de un alambre estirado. La figura VI.6., muestra un diagrama de Debye-Scherrer obtenido con un alambre de Aluminio estirado y su esquematización que permite asociarlo con un diagrama de cristal giratorio. Se ve que cada anillo de Debye-Scherrer aparece fraccionado con una serie de arcos cortos distribuidos en estratos paralelos al plano ecuatorial. Esto nos indica que todos los cristallitos tienen en común un eje de determinados índices orientados según el eje del alambre. Queremos encontrar ahora los índices del eje de la red cristalina orientado según el eje del alambre. Lo que debemos hacer primero es pues, determinar el período de identidad a lo largo de ese eje. Si el radio de la cámara es 38 mm y el primer estrato se encuentra a 3,8 mm del ecuador, el ángulo μ_n de los rayos difractados vale:

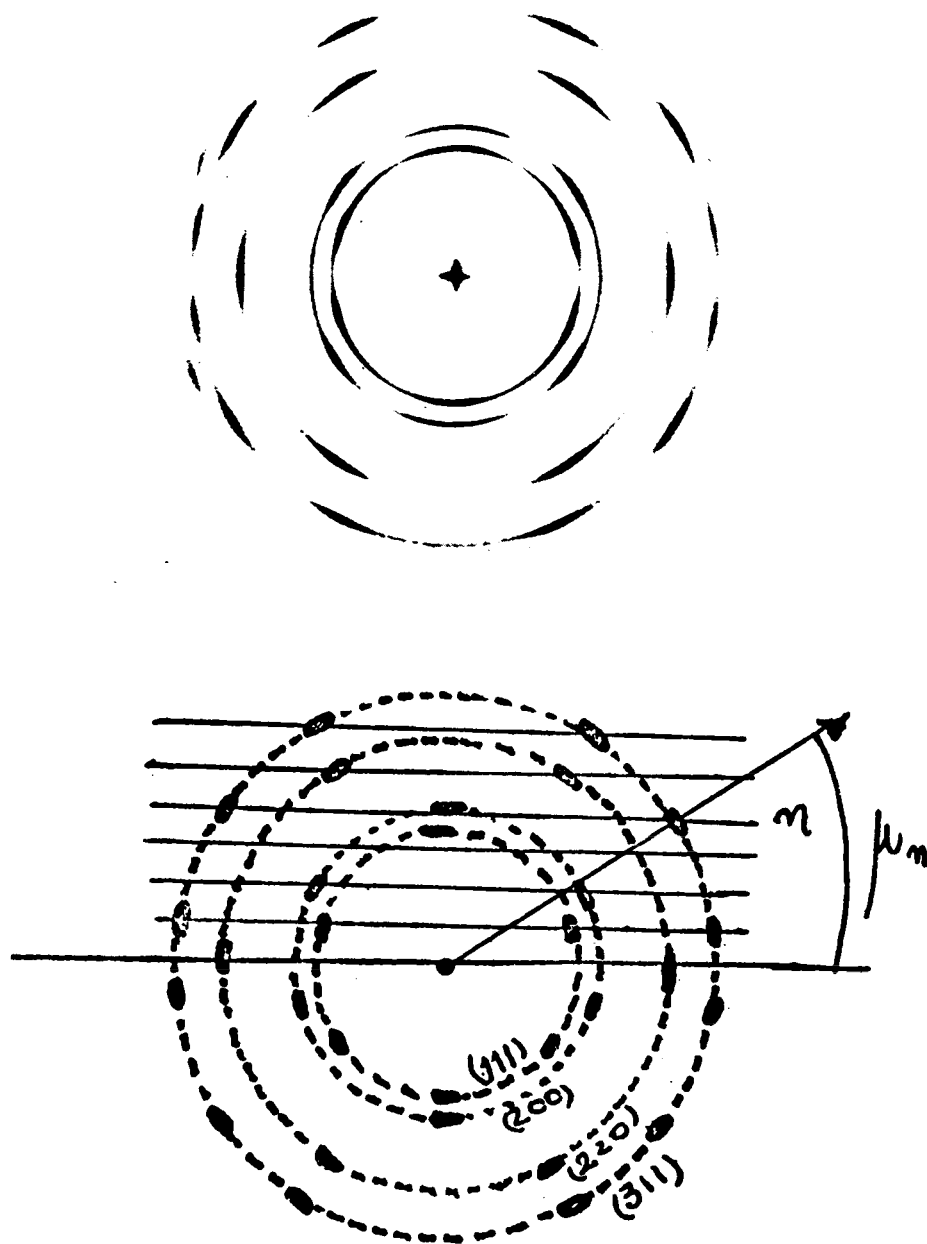


Figura VI.6

Diagrama de un alambre de aluminio de $\varnothing = 0.5$ mm estirado, obtenido con radiación $\text{MoK}\alpha$. En el esquema de abajo puede verse que las manchas se distribuyen en estratos.

$$\mu_1 = \text{arc. tg. } \frac{3,8}{38}$$

pero de (VI.16) y sabiendo que se usó $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$)

$$L = \frac{n\lambda}{\mu_1} = \frac{0,71}{\text{arc. tg } \frac{3,8}{38}} = 7,0 \text{ \AA}$$

Ahora bien, se sabe que el aluminio tiene una celda cúbica y que su parámetro vale $4,04 \text{ \AA}$. Se aprecia fácilmente que el período de identidad medido es del orden de $4,04 \cdot \sqrt{3} = 7,01 \text{ \AA}$, es decir la diagonal de la celda. Podemos pues afirmar que el eje de fibra es el (111).

Dado el alargamiento de cada mancha según la dirección del anillo de Debye-Scherrer, la distancia entre dos estratos puede ser imposible de medir con suficiente precisión. Resulta mucho más práctico, entonces, medir el ángulo ρ entre el diámetro vertical del diagrama y la dirección de la red recíproca definida por las manchas (111), (200), etc. La trigonometría esférica muestra que cuando el haz incidente es normal al eje de fibra:

$$\cos \rho = \cos \alpha \cos \theta$$

donde α es el ángulo entre el eje de fibra y la dirección que corresponde a una de las manchas del diagrama que se produce en el ángulo de Bragg θ . Si θ es pequeño (para los primeros anillos de Debye-Scherrer), puede tomarse sin gran error $\cos \rho = \cos \alpha$. Así, el ángulo ρ medido directamente sobre el film representaría, en primera aproximación el ángulo entre el eje de fibra y la dirección que corresponde a una dada mancha (h, k, l).

En el ejemplo del alambre de aluminio estirado, se miden los siguientes ángulos con la vertical:

vertical	$\wedge$	(111)	0° y 70°
vertical	$\wedge$	(200)	55°
vertical	$\wedge$	(220)	90° y 35°

Y se busca ahora si estos valores son compatibles con la hipótesis que el eje de fibra sea un eje (111), (100) ó (110) que son los casos más frecuentemente encontrados en metales. De la tabla de ángulos que se da con la guía de trabajos prácticos se obtiene:

(100)	$\wedge$	(100)	0° y 90°
(100)	$\wedge$	(110)	45° y 90°
(100)	$\wedge$	(111)	$54,74^\circ$
(110)	$\wedge$	(111)	$35,26^\circ$ y 90°
(111)	$\wedge$	(111)	0 y $70^\circ, 52'$

El ángulo entre la vertical y las manchas en el anillo (111) satisfacen la hipótesis que el eje de fibra es el (111). Lo mismo el ángulo con (110) y (100) (que aparecen en el film como (220) y (200)). El eje de fibra es pues el (111), coincidente con lo que habíamos encontrado midiendo distancias entre estratos.

Vale la pena observar que las manchas sobre los anillos de Debye-Scherrer no tienen el aspecto nítido de una mancha en un diagrama de cristal rotatorio, sino que está alargada en la dirección del anillo. Esto se debe a que los ejes (111) de los cristallitos no están rigurosamente orientados según el eje de fibra sino que describen un cono de pequeña abertura alrededor de ese eje. La longitud del arco que describe la mancha sobre el anillo de Debye-Scherrer sirve para determinar la amplitud de desorientación alrededor del eje de fibra.

VI.3.1.2. TEXTURA DE FIBRA COMPLEJA.

La figura VI.7 muestra esquemáticamente el diagrama de un alambre de plata estirado.

Si medimos los respectivos ángulos ρ de las direcciones de las manchas con la vertical se puede ver que haciendo sucesivamente las hipótesis que el eje de fibra es (100), (110) ó (111) no se llega a encajar todos los ángulos medidos dentro de una de ellas. Esto se debe a que hay dos familias de cristales: una con los ejes (111) y otra con el eje (100) orientadas según el eje de fibra. En la figura VI.7 se han marcado con una cruz las manchas que corresponden a la textura (100), y con un punto las que corresponden a la textura (111).

Vale decir, en el curso del trabajado mecánico, por el cual el alambre de plata fue obtenido, los cristallitos se han orientado según una de las dos direcciones mencionadas y la intensidad relativa de las manchas sobre los anillos de Debye-Scherrer permite medir la proporción de ambos tipos de cristales.

VI.3.1.3 TEXTURA DE FIBRA CON PLANO PRIVILEGIADO: CHAPAS LAMINADAS.

Un ejemplo interesante es aquél en que la hipótesis de la existencia de un eje de fibra rinde cuentas de todas las manchas sobre los anillos de Debye-Scherrer, pero con una particularidad: no aparecen todas las manchas que se preveen a partir de esa estructura de fibra.

Este fenómeno se explica de la siguiente manera: todos los cristallitos tienen un eje orientado según el eje de fibra. Pero no todas las orientaciones de los cristales alrededor de ese eje de fibra están representadas en la muestra. Ejemplo típico de esta textura particular es el de los metales laminados: el eje de fibra está orientado según la dirección de laminación y, además, un plano reticular particular de los cristales se orienta casi paralelo a la superficie de la chapa.

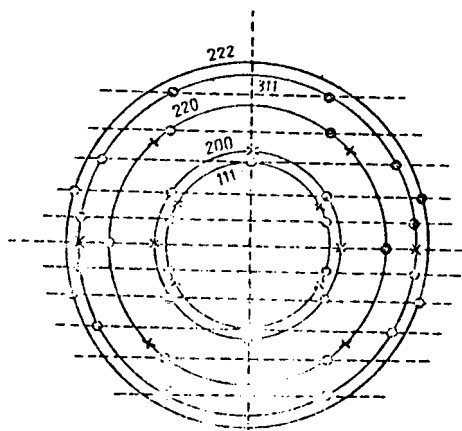


Figura VI.7

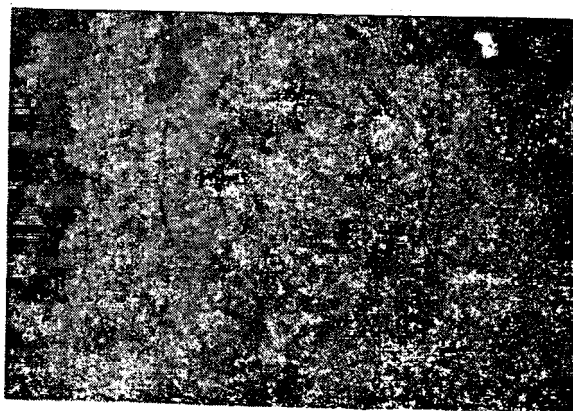


Figura VI.8

Vamos a considerar la figura VI. 8, que es el diagrama de una chapa de acero dulce obtenido con radiación de Molibdeno, incidiendo según la normal a la chapa, y la dirección de laminado es vertical. Para observar a ésta por transmisión fue necesario adelgazarla por disolución en ácido nítrico, hasta un espesor de 0,5 mm. Este tratamiento tiene, por otra parte, la ventaja de eliminar las capas superficiales que tienen siempre propiedades singulares.

El acero dulce tiene la red cúbica de cuerpo centrado del hierro α con un parámetro de red $a = 2,86 \text{ \AA}$ y los tres primeros anillos de Debye-Scherrer tienen los índices (110), (200) y (211). En la fotografía de la figura VI. 8 se ve que el anillo (100) tiene dos manchas en el diámetro y una en el diámetro vertical. Diametralmente opuesta a esta última se encontraría otra análoga pero ésta no aparece en la película porque la tapa el soporte del "pozo" en donde se absorbe el haz de rayos X que atraviesa la chapa sin ser desviado y, de no ser detenido, produciría una gran región velada en la placa fotográfica. En el anillo (200) aparecen 4 manchas a 45° , y, finalmente sobre (211), aparecen manchas cuyas direcciones forman ángulos de 74° y 27° con la vertical.

Los planos (110) ó son paralelos ó forman entre sí ángulos de 60° y 90° . Por otra parte, los (110) forman con los (100) ángulos de 45° ó 30° , y los (211) con los (110) forman entre sí ángulos de 30° , $54^\circ 44'$, $73^\circ 13'$ y 90° . Si suponemos pues que el eje de fibra es (110), resulta que éste debe formar con los haces de las manchas en el anillo (110) los ángulos 0° (la mancha está sobre el eje de fibra), 90° (la mancha está en el plano ecuatorial del anillo (110)). Esto coincide con lo que observamos. Siguiendo siempre con la hipótesis que el eje de fibra es (110), éste debe formar con las manchas del anillo (200) (es equivalente a los planos (100)) los ángulos de 45° y 90° . Esto coincide con las direcciones de las manchas que están en el anillo (200) formando ángulos de 45° y 90° . Finalmente si (110) es el eje de fibra, deben aparecer en el anillo (211) manchas cuyas direcciones formen ángulos de 30° , $54^\circ 44'$, $73^\circ 13'$ y 90° . Ahora bien, en figura VI. 8 se ve que en el anillo (211) hay manchas cuyos ángulos con la vertical son 74° y 27° . Esto coincide en buena aproximación con lo que se prevé sobre la base de que el eje de fibra es (110). Podemos verificar esta hipótesis calculando el período de identidad a lo largo del eje de fibra por la fórmula (VI. 16), lo que da: $L = 4,03 \text{ \AA}$ y esto es $2,86 \sqrt{2}$, lo cual corresponde al período de identidad según ese eje. La elección es pues correcta.

Sin embargo observamos una irregularidad: si todas las orientaciones alrededor del eje de fibra son posibles, deberíamos observar más manchas en los anillos de Debye-Scherrer. En efecto: en la interpretación que hicimos del diagrama de la figura VI. 8, hemos predicho más ángulos que manchas hemos observado; por ejemplo, no observamos en el anillo (200) manchas en el plano ecuatorial, las cuales pueden preverse dado que 90° es un ángulo posible entre los planos (100) y (110), ni tampoco aparecen en el anillo (110) las manchas que corresponderían al ángulo de 60° , etc.

Esto es debido a que, como veremos enseguida, todas las orientaciones de los planos cristalográficos alrededor del eje de fibra no son igualmente probables.

Si se construye la proyección de la red recíproca sobre el plano (110) y en la misma escala se traza la esfera de Ewald de radio $1/\lambda$ (ver ejercicio), es posible ver, con un simple dibujo, que para todas las manchas observadas el eje (001) queda siempre aproximadamente en la dirección del haz incidente. Como en el sistema cúbico los ejes y planos de igual índice (recordar problema efectuado en trabajos prácticos) son normales, resulta que el haz incidente es aproximadamente normal a los planos (100).

Ahora bien, el diagrama fue tomado con el haz incidente normal a la superficie de la chapa; ésto nos dice que los planos (100) son aproximadamente paralelos a la superficie.

Luego, el proceso de laminación sobre el acero ha tenido dos efectos desde el punto de vista de la orientación de los cristales elementales: 1) orientación de un eje (110) en la dirección de laminación; 2) orientación de un plano (001) paralelamente al plano de laminación.

VI. 3.2. CASO GENERAL - FIGURAS DE POLOS

Los casos particulares que acabamos de ver han podido resolverse en una forma simple y rápida. Pero si las orientaciones en la muestra tienen una distribución compleja, es decir si los planos y ejes de los cristales elementales no están orientados según direcciones fácilmente identificables en la muestra, ya no es posible describir la distribución de orientaciones con tanta facilidad y se impone una descripción más general.

Para ésto empecemos por observar que existe una relación directa entre las manchas observadas sobre los anillos de Debye-Scherrer y la proyección estereográfica de los planos que los originan. Esta relación se muestra claramente en la figura VI.9.

Sea un plano (hkl), ya se vió en cristalografía que éste puede representarse por su polo, es decir, la intersección de su normal con la esfera de referencia. Si en un volumen V de muestra hay n planos (hkl), cada uno de ellos representado por su polo en la esfera de referencia, la densidad de polos en un ángulo sólido dw sobre la superficie de esa esfera será n/dwV , y la proyección estereográfica de esta densidad de polos sobre el círculo de referencia es lo que se llama la figura de polos hkl para la muestra dada. Para estudiar esta figura de polos observemos en figura VI. 10 que una dada reflexión, correspondiente al ángulo de Bragg Θ con los planos (hkl) da una mancha S sobre la película. La normal a los planos (hkl) corta a la esfera de referencia en P y este punto se proyecta estereográficamente en P'. La dirección que define el haz incidente, la que define el haz reflejado y el polo (hkl) están en un mismo plano inclinado respecto de la vertical en un ángulo α . Si la película y el plano de proyección están dispuestos normales al haz incidente, el ángulo α sobre la proyección es igual al ángulo α sobre el film.

El ángulo de incidencia sobre los planos (hkl) Θ está determinado por la ley de Bragg y los polos correspondientes a esos planos deben encontrarse (figura VI.10) a $\pi/2 - \Theta$ del rayo incidente y formar sobre la esfera de referencia un círculo al que llamaremos círculo de reflexión.

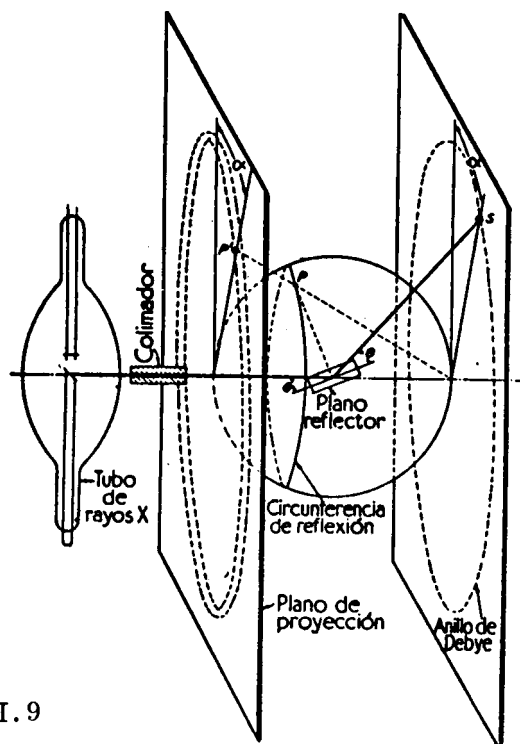


Figura VI.9

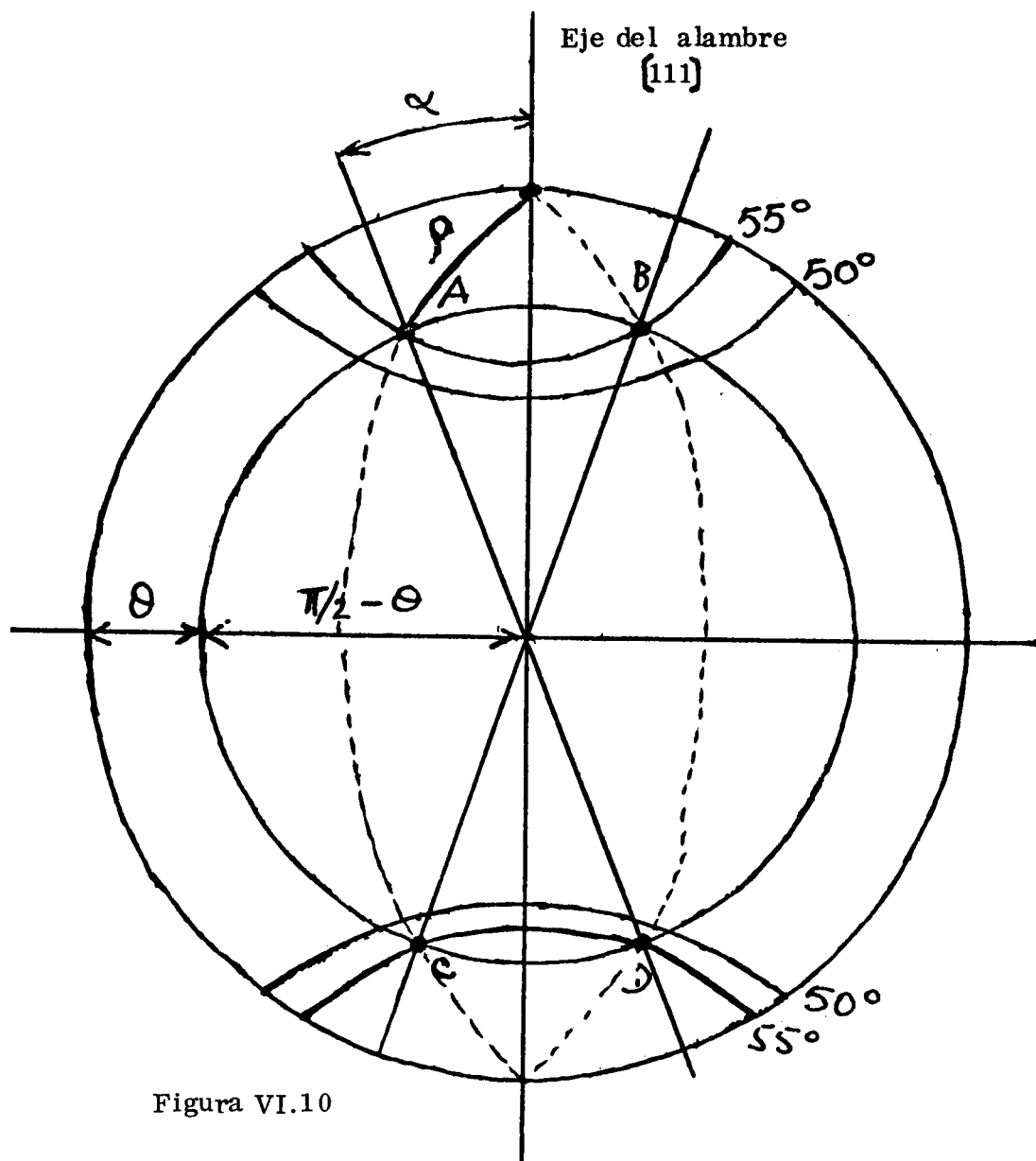


Figura VI.10

Vamos a ilustrar ahora cuáles serían las figuras de polo de los ejemplos simples que vimos en VII . 1 .

En el caso del alambre de aluminio estirado la textura es tal que los ejes (111) están orientados según el eje del alambre. Poniendo el eje del alambre vertical y haciendo incidir un haz de rayos X perpendicular a dicho eje, la situación puede esquematizarse como se muestra en figura VI.10 para los planos (100). Ellos forman un ángulo $\varphi \sim 55^\circ$ con el eje (111) y si Θ es pequeño, el ángulo α , medido entre la vertical y las manchas en el anillo (200) puede aproximarse al ángulo φ que forman esos planos. Si la orientación de los ejes (111) según el eje del alambre es perfecta, la figura de polos (100) se reduce en este caso a los cuatro puntos ABCD.

Este ejemplo es ilustrativo de lo que significa una figura de polos y cómo se construye. La obtención de la figura de polos de la chapa laminada es sin embargo considerablemente más complicada. En efecto, aunque el aspecto fotográfico de los anillos de Debye-Scherrer es muy parecido a los del alambre (los anillos no son de intensidad uniforme y presentan una simetría respecto del eje vertical que pasa por el centro de la película), si la chapa se rota unos 10° alrededor de la dirección de laminación y se toma otro diagrama se encontrará una figura de difracción distinta de la primera. Este nuevo diagrama no será simétrico respecto del eje vertical de la fotografía y las manchas no tendrían los mismos ángulos α que las primitivas obtenidas con la chapa normal al haz. Esto se debe a que no existe una dirección cristalográfica alrededor de la cual todas las orientaciones de los cristales elementales son posibles. Por lo tanto, para determinar completamente la textura de la chapa será necesario medir la distribución de orientaciones alrededor de la dirección de laminado sacando varios diagramas: uno con la chapa normal al haz y otros a distintos ángulos β con la normal a la chapa (figura VI.11.). Cuando β no es nulo, la absorción de los rayos reflejados hace que la intensidad de éstos aparezca atenuada en una proporción que depende de β . Para evitar estos efectos lo que conviene es medir el film del lado en que los rayos sean menos atenuados.

En la práctica generalmente se toman fotos variando β de a 10° entre 0 y 80° , y se mide la distribución de intensidad alrededor de un anillo de Debye-Scherrer particular. Estas medidas se traducen en una proyección estereográfica midiendo los ángulos α , como indica en la figura VI.11. Los distintos ángulos en que se rota la chapa introducen rotaciones en la proyección las cuales se efectúan en la forma que se hizo en trabajos prácticos. Se obtienen así un conjunto de arcos que definen áreas con una gran densidad de polos. Usando ciertas simetrías conocidas a priori, es posible llegar a la figura de polos completa.

En la práctica ya se vió que los anillos de Debye-Scherrer no presentan una variación abrupta de intensidad sino que las manchas son arcos más o menos esfumados. Esto se tiene en cuenta en la figura de polos representando líneas de igual intensidad y en realidad bastan cuatro rangos de intensidades: cero, débil, medio y fuerte, y el aspecto final obtenido es el indicado en figura VI. 12.

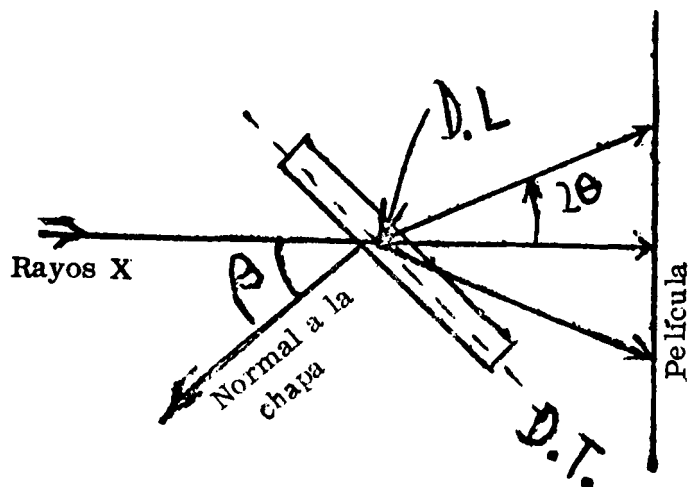


Fig. 34 Definición del ángulo β .
La dirección de Laminación es normal al plano del dibujo.

Figura VI.11

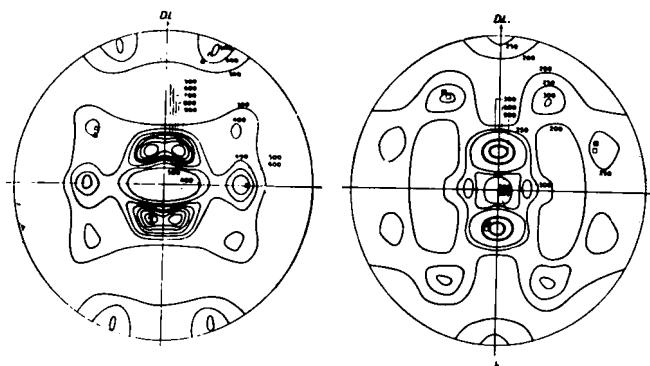


Figura VI.12

La determinación cuantitativa de figuras de polo es poco precisa y complicada con el método fotográfico. Afortunadamente, los modernos difractómetros proveen accesorios - como el que se mostrará en trabajos prácticos - que permiten determinar con precisión la distribución de intensidades en función de los ángulos α y β .

Los datos obtenidos en la experiencia, previa corrección por diversos efectos permite hallar cuantitativamente la figura de polos.

BIBLIOGRAFIA,

Guinier, A, obra citada en Capítulo I.

Barret C.S., Massalski, T.B., obra citada

VII. EFECTOS DE LAS IMPERFECCIONES CRISTALINAS EN LA DIFRACCION DE RAYOS X .

VII. 1. GENERALIDADES

Al estudiar los sólidos cristalinos como lo hicimos hasta ahora, hemos aceptado varias hipótesis acerca de la estructura de los mismos

Al calcular el diagrama de difracción hemos supuesto que el sólido es una estructura rigurosamente ordenada en tres dimensiones. Esto nos llevó a obtener las direcciones según las cuales se observan los haces difractados (ley de Bragg o su equivalente, ley de Ewald). (Capítulo II). En esta triple periodicidad rigurosa nos hemos basado también para describir la densidad electrónica como lo hicimos en el capítulo IV.

Para calcular las intensidades de los haces difractados tal como se nos presenta en la experiencia hicimos nuevas hipótesis restrictivas: supusimos un cristal pequeño en el que no existía ni absorción, ni interacción entre ondas incidentes y difractadas. Sin embargo este cristal "pequeño" puede considerarse infinito, si se compara con las dimensiones atómicas.

Al pasar al cristal grande hemos definido el modelo mosaico al cual se aplica la teoría cinemática.

Es evidente que todas esas hipótesis conducen a una concepción del sólido cristalino que si bien es adecuada para muchos casos, resulta demasiado simplista cuando el estudio de diversas propiedades exige una descripción más profunda y detallada. Una descripción de este tipo es la que se requiere para explicar las propiedades que son de interés primordial en la metalurgia física y en la física del sólido en general.

A lo largo del Curso Panamericano, ciclos enteros estarán destinados al estudio de las imperfecciones en cristales, esto es, de las alteraciones de la estructura rigurosamente periódica que hemos estudiado hasta ahora.

Nosotros queremos limitarnos aquí a revisar someramente los resultados de la teoría de la difracción por cristales imperfectos y ver sobre esta base qué información puede obtenerse. El estudio detallado de esa teoría es de considerable complejidad y escapa a los fines de este curso.

Antes de estudiar específicamente los distintos tipos de imperfecciones y sus efectos consideraremos el caso de los cristales muy pequeños.

VII. 2. DIFRACCION POR CUERPOS MUY PEQUEÑOS

VII.2.1. MEDIDAS DE TAMAÑO DE CRISTALITOS A PARTIR DEL ENSANCHAMIENTO DE LINEAS DE DEBYE-SCHERRER.

Cuando hemos hablado de cristales pequeños hasta ahora, siempre hemos supuesto que se trataba de cristales cuyas dimensiones lineales eran del

orden de los micrones. Ahora bien, al parámetro de la red de un cristal metálico corriente (como Aluminio, cobre, plata, oro, níquel), suele ser no muy diferente de $4 \text{ \AA}$. Si consideramos un cristalito de esos metales cuyas dimensiones aproximadas sean $4 \mu = 4 \times 10^{-4} \text{ cm.}$, éste contiene 10^4 celdas. Este número de celdas es, en general, suficiente para que el cristal se comporte como infinito para todos los efectos de difracción. Qué ocurre ahora si el cristalito es tan pequeño que el número de celdas en él alcanza simplemente a algunas decenas?

Podemos deducir los efectos de tamaño a partir de las ecuaciones generales que hemos dado en el capítulo II y que resumiremos a continuación.

La amplitud difractada por una red geométrica de puntos idénticos estaba dada por la ecuación (II. 1.):

$$A(\vec{s}) = A_0 e^{i\omega t} \sum_j e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}} \quad (\text{VII.1})$$

y de ella se deducía la expresión de la intensidad total difractada por la red, la cual venía dada por (II.5):

$$I(s) = A_0^2 \frac{\sin^2 N_1 \psi_1}{\sin^2 \psi_1} \frac{\sin^2 N_2 \psi_2}{\sin^2 \psi_2} \frac{\sin^2 N_3 \psi_3}{\sin^2 \psi_3} \quad (\text{VII.2.})$$

donde N_1 , N_2 y N_3 representan el número de nodos a lo largo de los tres ejes, de referencia a , b y c de la red y las ψ_j , definidas en (II.7)

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (2\pi \vec{a} \cdot \vec{s})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (2\pi \vec{b} \cdot \vec{s})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (2\pi \vec{c} \cdot \vec{s})$$

Cada una de las funciones $\frac{\sin^2 N \psi}{\sin^2 \psi}$, presenta máximos muy pronunciados para valores $\psi = n\pi$ y cae a cero en los puntos $\psi = (n + \frac{1}{N})\pi$. Quiere decir que $I(\vec{s})$ sólo presentará valores apreciables cuando las tres funciones $\frac{\sin^2 N \psi}{\sin^2 \psi}$ pasen por un máximo.

Si en lugar de tener una red geométrica de puntos tenemos un cristal con motivos atómicos asociados a cada nodo de la red, la expresión (VII. 1.) se escribe (ver párrafo II.3.):

$$A(\vec{s}) = e^{i\omega t} A_{hkl} \sum_j e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}} \quad (\text{VII.3.})$$

donde A_{hkl} es la amplitud estructural y en el caso de la difracción de rayos X es, a menos de una constante, lo que hemos definido como factor de estructura. (VII. 3) es análoga a (VII. 1.) solamente que hemos reemplazado A o por A_{hkl} . Si ahora expresamos la intensidad difractada por el cristal usando como unidad la intensidad difundida por un electrón libre:

$$I(s) = |F_{hkl}|^2 \left[\frac{\sin^2 N_1 \psi_1}{\sin^2 \psi_1} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \psi_2}{\sin^2 \psi_2} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \psi_3}{\sin^2 \psi_3} \right] \quad (\text{VII. 4.})$$

(VII. 4.) pone de manifiesto un hecho importante: la intensidad aparece claramente como producto de dos factores: $(F_{hkl})^2$ que depende de la distribución de átomos dentro de la celda, y el factor entre corchetes que depende de la red. Pero queda aún algo importante para destacar en el rol que juegan esos dos factores. Para ponerlo en evidencia, observemos que cada una de las funciones $\frac{\sin^2 N \psi}{\sin^2 \psi}$

presentará un máximo tanto más agudo cuanto mayor sea el número de nodos N_1 , N_2, N_3 que exista en las direcciones $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ -

En efecto, para $\psi = n\pi$ el valor máximo de cada una de esas funciones es N_1^2 , N_2^2 , N_3^2 , y ellas caen a cero en los puntos

$$\left(n \pm \frac{1}{N_1}\right)\pi, \quad \left(n \pm \frac{1}{N_2}\right)\pi, \quad \left(n \pm \frac{1}{N_3}\right)\pi \quad (\text{ver fig. II.3.})$$

En el caso de un cristal cuyas dimensiones sean de algunos micrones, existe un número suficientemente grande de nodos y las funciones presentan máximos extremadamente agudos. Ellos son los picos de difracción que se presentan cuando la ley de Bragg se satisface y la intensidad sólo es apreciable en los valores de $\vec{s}$ que satisfacen a la ley de Ewald, es decir en los valores de $\vec{s}$ tales que definen un nodo (hkl) de la red recíproca. En esos valores la intensidad vale:

$$I_{hkl} = (F_{hkl})^2 N_1^2 N_2^2 N_3^2$$

Pero supongamos ahora que el cristal considerado no sea tan grande y que los números N_1 , N_2 , y N_3 sean relativamente pequeños. En este caso, los máximos de las funciones $\frac{\sin^2 N \psi}{\sin^2 \psi}$ aparecerán ensanchados. Es decir, cada nodo de la red recíproca aparecerá no ya como un punto geométrico al cual se asoció el factor F_{hkl} sino que cada uno de ellos aparecerá rodeado por un dominio de intensidad no nula al que llamaremos dominio de difusión.

En estas condiciones, vemos pues que en la expresión (VII. 4.), la intensidad difractada depende de la estructura interna del cristal a través de F_{hkl} , y del tamaño y la forma geométrica exteriores del mismo a través del factor:

$$\frac{\sin^2 N_1 \psi_1}{\sin^2 \psi_1} \cdot \frac{\sin^2 N_2 \psi_2}{\sin^2 \psi_2} \cdot \frac{\sin^2 N_3 \psi_3}{\sin^2 \psi_3}$$

Este factor es el que define la forma y dimensiones del dominio de difusión en el espacio recíproco del cristal (*).

(*) El hecho que la intensidad sea una superposición de efectos de estructura interna y de tamaño y forma geométrica exterior, ha sido hallado acá para el caso de cristales. Sin embargo, se trata de un hecho general válido para cuerpos de estructura cualquiera.

Es interesante notar que las funciones $\frac{\sin^2 N_1 \psi_1}{\sin^2 \psi_1}$ presentan máximos idénticos toda vez que ψ_1 son múltiplos enteros de π . Es decir, cada vez que se satisface la ley de Ewald. Quiere decir que cada nodo recíproco definido por los enteros (hkl) aparecerá rodeado por un dominio de difusión idéntico, independiente del nodo considerado, e independientemente de la distribución de átomos en la celda del cristal. (Esta sólo intervendrá cuando a cada nodo lo afectemos del factor de estructura correspondiente). Y dado que esas funciones son simétricas alrededor de los puntos $\psi_1 = h\pi$ $\psi_2 = k\pi$ $\psi_3 = l\pi$ los dominios de difusión serán centrosimétricos alrededor del nodo (hkl).

Queremos estimar groseramente qué forma tendrían los dominios de difusión para algunas formas particulares de cristales. Consideremos, por ejemplo, un cristal en forma de aguja prismática tal que sus dimensiones según los ejes a, y b, sean mucho menores que según c. Esto quiere decir que N_1 y N_2 son mucho menores que N_3 . Así, en el espacio recíproco,

$$\frac{\sin^2 N_1 \psi_1}{\sin^2 \psi_1} \quad \text{y} \quad \frac{\sin^2 N_2 \psi_2}{\sin^2 \psi_2}$$

al caer a cero en los puntos $(h \pm \frac{1}{N_1})$ y $(k \pm \frac{1}{N_2})$ serán no nulas en una

extensión mucho mayor que $\frac{\sin^2 N_3 \psi_3}{\sin^2 \psi_3}$ la cual caerá a cero en

$(l \pm \frac{1}{N_3})$ - Vale decir que el nodo hkl aparecerá rodeado de un dominio que será grande según $\vec{a}^*$ y $\vec{b}^*$ (a lo largo de los cuales se miden h y k, respectivamente) y muy pequeño según $\vec{c}^*$ (a lo largo del cual se mide l.). Por lo tanto, un cristal en forma de aguja ha dado lugar a un dominio de difusión en forma de plaquita, con su cara plana normal a la dirección de alargamiento de la aguja.

Inversamente, si tuviéramos un cristal en forma de plaquita daría lugar en el espacio recíproco a dominios en forma de aguja.

Aunque el ejemplo que hemos dado es ilustrativo porque muestra la relación entre las formas en el espacio del cristal y las formas de los dominios de difusión en el espacio recíproco, no conduce a resultados utilizables en una experiencia. Para que un efecto como el que hemos descrito sea observable sería necesario trabajar con un cristal individual tal que sus dimensiones no sobrepasen algunas centenas de Angström. Evidentemente esto no es posible. Normalmente lo que se tiene a disposición es un conjunto numeroso de pequeños cristales constituyendo un polvo cristalino. En este caso un dominio de difusión ensanchado se traduce en una línea de Debye - Scherrer ensanchada. Dado que los dominios de difusión son centrosimétricos, el perfil de la línea tal como puede observarse con un difractómetro (cf.: fascículo III) deberá ser simétrico respecto del máximo de la línea. Si experimentalmente esto no se observara, quiere decir que la causa del ensanchamiento de línea no está en el pequeño tamaño de los cristales. (cf.: párrafo VII. 3.).

Aunque, como dijimos, la forma y dimensiones de los dominios de difusión no dependen del nodo particular considerado, el ancho de una línea D.S. aumenta al crecer el ángulo de reflexión, lo cual da la apariencia que el dominio

de difusión aumenta al aumentar los índices de los nodos de la red recíproca. Esto no es, sin embargo, más que un efecto geométrico debido a que si bien el dominio de difusión es el mismo en todos los nodos, la intersección de ellos con la esfera de Ewald es diferente, y ésto se traduce en que el ancho varía de línea a línea.

El ancho de línea se define de dos maneras diferentes:

1) Ancho medio: es el dominio angular definido por las abscisas que corresponden a los valores de intensidad de una línea, iguales a la mitad de su intensidad máxima (figura VII. 1.). En lo sucesivo denotaremos al ancho medio por $\Delta(2\theta)$

2) Ancho integral. Si $I(2\theta)$ es la función que define el perfil de una dada línea, es decir, la variación de intensidad en función del ángulo de difracción, se define como ancho integral a la relación.

$$\Delta'(2\theta) = \frac{\int I(2\theta) d\theta}{I_{\text{máx}}}$$

Ambas definiciones conducen a valores parecidos del ancho de línea.

El ancho medio es más fácil de medir, mientras que el ancho integral es más conveniente para el tratamiento teórico.

La relación entre el ancho de línea y las dimensiones de los cristallitos viene dada por la llamada fórmula de Scherrer:

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.9 \lambda}{L \cos \theta} \quad (\text{VII.5.})$$

o bien

$$\Delta'(2\theta) = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \quad (\text{VII.5.bis})$$

En estas expresiones λ es, como de costumbre, la longitud de onda de la radiación usada, θ es el ángulo de Bragg que corresponde al máximo de la línea de difracción y L , que se conoce como tamaño aparente de los cristallitos, es la dimensión lineal media de los mismos en la dirección normal a los planos (hkl) que dan origen a la reflexión según el ángulo de Bragg θ .

La teoría permite dar una definición más precisa del tamaño aparente pero la que acabamos de dar es suficiente para todos los fines prácticos. Si los cristallitos son de baja simetría y tienen formas muy anisodiamétricas (agujas, discos, etc.), los valores de L medidos a partir del ancho de distintas líneas pueden diferir mucho entre sí. Sin embargo, esos valores no difieren, en general, de la raíz cúbica del volumen medio de los cristallitos, en más de 20 %.

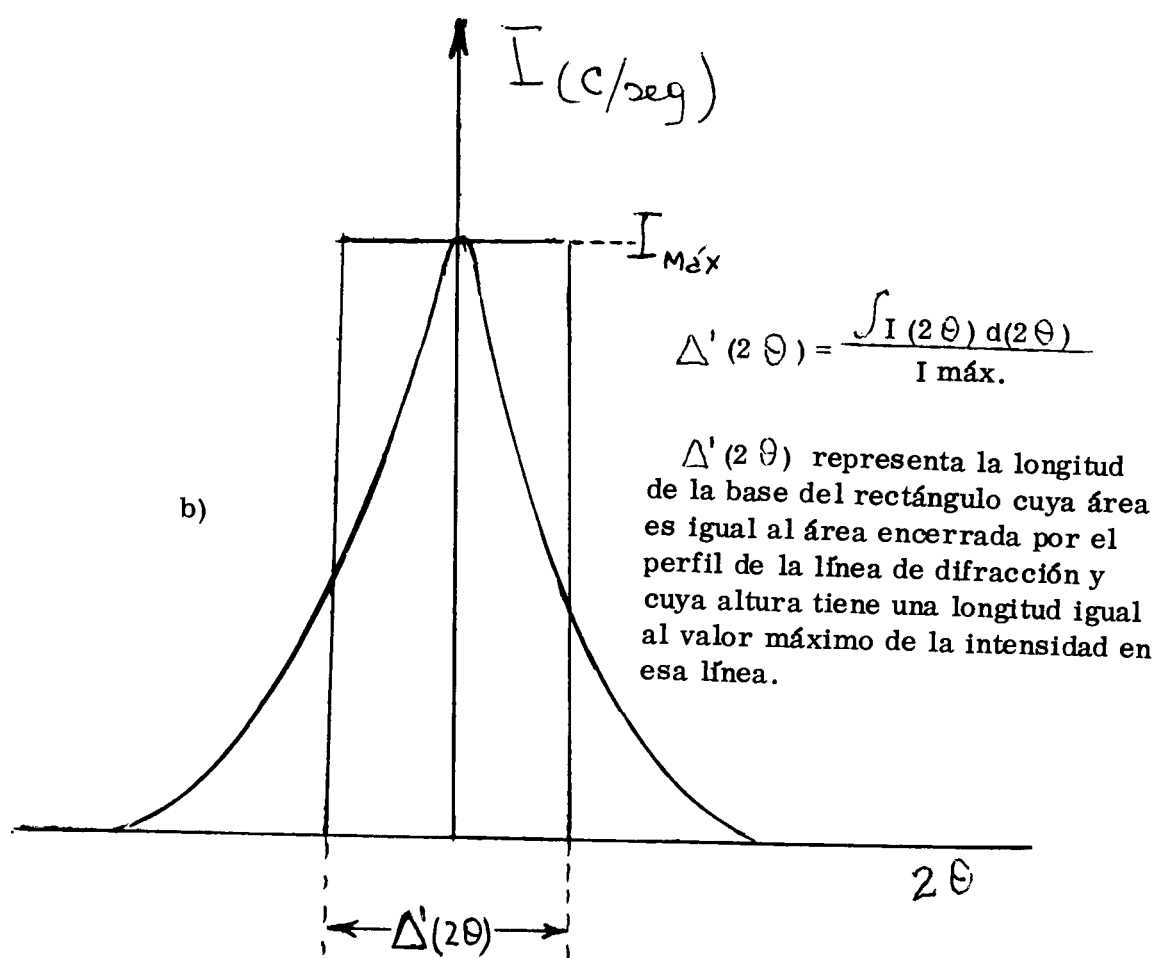
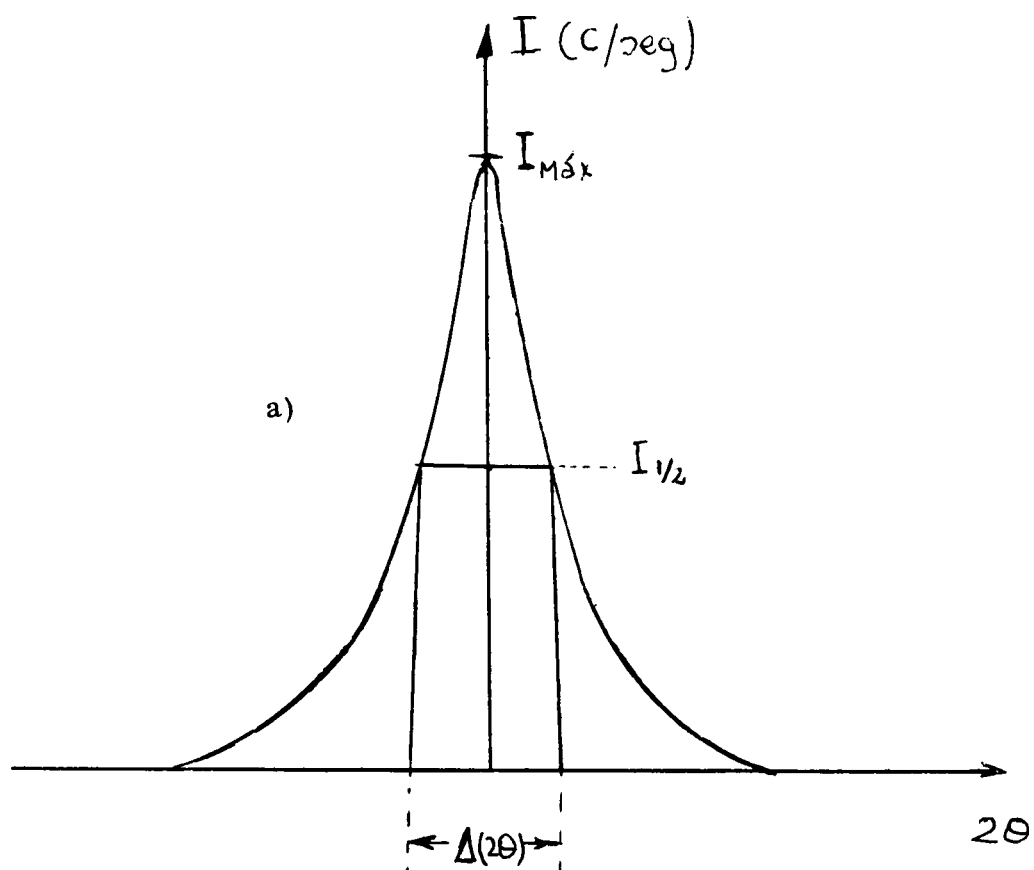


Figura VII.1

- a) definición del ancho medio $\Delta(2\theta)$
 b) definición del ancho integral $\Delta'(2\theta)$

El ancho de una línea medida es, en realidad, una superposición del ensanchamiento debido a que los cristales son pequeños y al ensanchamiento que tiene lugar como consecuencia de efectos instrumentales (cf.: guía de trabajos prácticos). Para corregir estos últimos se mide el ancho Δ_o de líneas de difracción por una sustancia bien cristalizada que no dé de por sí, ningún ensanchamiento. La fórmula

$$\Delta_{\text{neto}}(2\Theta) = \left[\Delta_{\text{Total}}^2 - \Delta_o^2 \right]^{1/2}$$

dá, en buena aproximación, el ancho neto que debe introducirse en la fórmula de Scherrer. Métodos más elaborados de cálculo permiten efectuar la corrección con mejor precisión. De todas maneras, es necesario verificar experimentalmente que el perfil de la línea es simétrico. Si no es así, como ya se dijo, el ensanchamiento tiene otros orígenes que el efecto de tamaño y la aplicación de la fórmula de Scherrer puede no tener sentido alguno.

Vale la pena dar algunos órdenes de magnitud para tener idea del dominio de aplicabilidad del método. Para cristalitos cuyas dimensiones lineales sean del orden de $500 \text{ \AA}$, usando una reflexión tal que $\Theta = 20^\circ$ con Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), la fórmula de Scherrer da un ensanchamiento del orden de $0,1^\circ$. Si el tamaño de los cristalitos fuera de $10 \text{ \AA}$, el ensanchamiento, en las condiciones mencionadas sería del orden de 4° . Dados los efectos instrumentales que deben corregirse no es fácil medir ensanchamientos inferiores a $0,1^\circ$. Por otra parte, un ensanchamiento de 4° es demasiado grande y la línea de difracción se pierde en el fondo del diagrama (cf. guía de trabajos prácticos). Por lo tanto, la medida de tamaño de cristales por ensanchamiento de líneas D.S. será aplicable en casos en que los cristales individuales tengan tamaños inferiores a $1.000 \text{ \AA}$ y superiores a $10 \text{ \AA}$.

Si lo que simplemente interesa es el tamaño de cristales con una precisión no mucho mejor que el 20 %, la medida experimental del ancho de línea se efectúa con toda facilidad con un difractómetro. Este tipo de medidas tiene una gran aplicación en el estudio de cuerpos cristalizados finamente divididos como ciertos catalizadores. Asimismo midiendo el ancho de líneas correspondientes a fases precipitadas en aleaciones pueden medirse en muchos casos el tamaño de los granos precipitados antes que éstos sean apreciables en el microscopio metalográfico.

VII.2.2. CASO GENERAL DE PARTICULAS MUY PEQUEÑAS: DIFUSION A PEQUEÑOS ANGULOS

La expresión (VII. 4.), nos ha llevado a la conclusión que en cristales muy pequeños, cada nodo de la red recíproca aparece rodeado de un dominio de difusión cuya forma y extensión, determinada por la forma y tamaño exterior de los cristales, es la misma en todos los nodos. En particular, ese dominio de reflexión rodea al nodo origen de la red recíproca. Este nodo cuyos índices (hkl) son nulos, corresponde obviamente al vector $s = 0$. Es decir al nodo origen corresponde al haz difractado que se propaga en la dirección de incidencia.

Si limitamos nuestra observación al entorno del origen del espacio recíproco (VII.4.) puede describirse:

$$I(\vec{s}) = F_{000}^2 \mathcal{J}(\vec{s}) \quad (\text{VII.6.})$$

donde F_{000}^2 representa el factor de estructura que corresponde al nodo origen y hemos llamado $\mathcal{J}(\vec{s})$ a la función que, dependiendo implícitamente de $\vec{s}$ a través de las funciones trigonométricas, define la forma del dominio de difusión.

Pero (Ver capítulo III)

$$F_{000}^2 = \left[\sum_j Z_j \right]^2 \quad \text{Número total de electrones contenido en la celda}$$

Nos encontramos pues con una particularidad interesante: mientras todos los nodos de la red recíproca aparecen rodeados de un dominio de difusión que depende de la forma y tamaño del cuerpo, afectado de un coeficiente F_{hkl} , que depende de la distribución de átomos en la celda, el nodo origen aparece rodeado de un dominio idéntico al de los otros nodos, pero el coeficiente que lo afecta F_{000} , sólo depende del número total de electrones de la celda, sin interesar la distribución atómica en la misma.

Quiere decir que celdas con igual forma y dimensiones y con el mismo contenido en electrones, dan exactamente la misma figura de difracción en el entorno del origen, o, como corrientemente se dice, en la zona de pequeños ángulos.

Si en lugar de tener un polvo cristalino constituido por cristalitos pequeños tenemos partículas cualesquiera dispersas en un dado medio, la ecuación (VII. 6.) sigue siendo válida sólo que la función $\mathcal{J}(\vec{s})$ será distinta para cristales. Si no existe un orden tridimensional riguroso basado en un esquema reticular, como en el caso de los cristales, la red recíproca no existe más. Lo que existirá será un espacio recíproco sin características reticulares. Correspondientemente, la función trigonométrica de (VII. 4.) no se repetirá alrededor de puntos del espacio recíprocos.

Pero, independientemente de las características de las partículas, la función $\mathcal{J}(\vec{s})$ define un dominio de difusión que como en el caso de cristales, es tanto más restringido cuanto mayor es el volumen de la partícula. Este resultado, que nosotros hemos hallado para cristales, es totalmente general. Y así, como hemos visto que el ensanchamiento de línea se hace muy pequeño cuando el tamaño de los cristalitos es superior a $1000 \text{ \AA}$, también el dominio de difusión alrededor del origen se hace inobservable cuando las partículas tienen dimensiones de ese orden de magnitud.

(VII. 6.) puede escribirse:

$$I(\vec{s}) = (vp)^2 \mathcal{J}(\vec{s}) \quad (\text{VII. 7.})$$

donde v es el volumen de una partícula y ρ su densidad electrónica.

(VII.7.) es válida si las partículas se encuentran en un cuerpo cuya densidad electrónica media puede considerarse nula (el vacío o el aire). De lo contrario debe escribirse

$$I(\vec{s}) = v^2 (\rho - \rho_0)^2 J(\vec{s})$$

Donde ρ_0 es la densidad del medio que rodea a las partículas. Si $\rho = \rho_0$ la difusión en el entorno del origen no existirá. Todo el cuerpo que contiene a las partículas se comporta como una gran partícula cuyas dimensiones hacen que su dominio de difusión esté tan concentrado alrededor del origen que puede identificarse a un haz propagándose en la dirección del haz incidente, por lo cual resulta inobservable.

Vale decir, la difusión a pequeños ángulos permitirá poner en evidencia heterogeneidades en la materia - es decir, variaciones de densidad electrónica - sin importar la estructura interna de las mismas. Si en un cuerpo cualquiera existen dominios (inferiores a $1.000 \text{ \AA}$) en que la composición es netamente diferente que la del medio que los rodea, aparecerá un dominio de difusión alrededor de un haz incidente que atraviesa el cuerpo. Si los dominios tienen igual composición que el medio que los rodea no se observará difusión aunque la estructura de los mismos sea totalmente diferente a la estructura global del cuerpo.

La función $J(\vec{s})$ depende, como dijimos, de la forma y dimensiones de las partículas, pero en general, es una función que en primera aproximación sigue la llamada ley de Guinier.

$$J(s) = e^{-\frac{4}{3} \pi^2 s^2 R_0^2}$$

donde R_0^2 es el radio de giro de las partículas, respecto al centro de masa de las mismas. La definición de radio de giro respecto de un punto es la usada corrientemente en mecánica. Si las partículas tienen una densidad electrónica uniforme:

$$R_0^2 = \frac{1}{v} \int_v r^2 dv$$

donde r es la distancia del elemento dv al centro de masa de la partícula y la integral se extiende a todo el volumen de la misma.

Si las partículas se encuentran en un medio suficientemente alejadas, las ondas difundidas por cada una de ellas no interfieren con las difundidas por las otras. Quiere decir que si el cuerpo estudiado contiene N partículas la intensidad será:

$$I(s) = Nv^2 (\rho - \rho_0)^2 e^{-\frac{4}{3} \pi^2 s^2 R_0^2}$$

Si la hipótesis de partículas muy alejadas se satisface, un simple gráfico $\lg I$ contra s^2 (llamado gráfico de Guinier) permite hallar R_0^2 que es un parámetro geométrico característico de las partículas. Si la forma de éstas es conocida, R_0 permite hallar dimensiones de las mismas. Por ejemplo, para partículas esféricas de radio R , $R_0 = \sqrt{\frac{3}{5}} R$.

Si la hipótesis de partículas alejadas no se satisface, aún es posible, en muchos casos, aplicar la ley de Guinier mediante verificaciones y correcciones adecuadas.

Sin embargo, la ley de Guinier es una aproximación y sólo debe aplicarse para valores de s muy pequeños. Para valores de s más grandes, es decir, en la cola de la curva $I(s)$, si las partículas tienen densidad electrónica uniforme, vale la llamada ley de Porod:

$$I(s) = \left(\frac{P - P_0}{8\pi^3} \right)^2 \frac{S}{s^4}$$

S representa la superficie total de las partículas.

Para que la ley de Porod se cumpla no es necesario que las partículas estén muy alejadas entre sí.

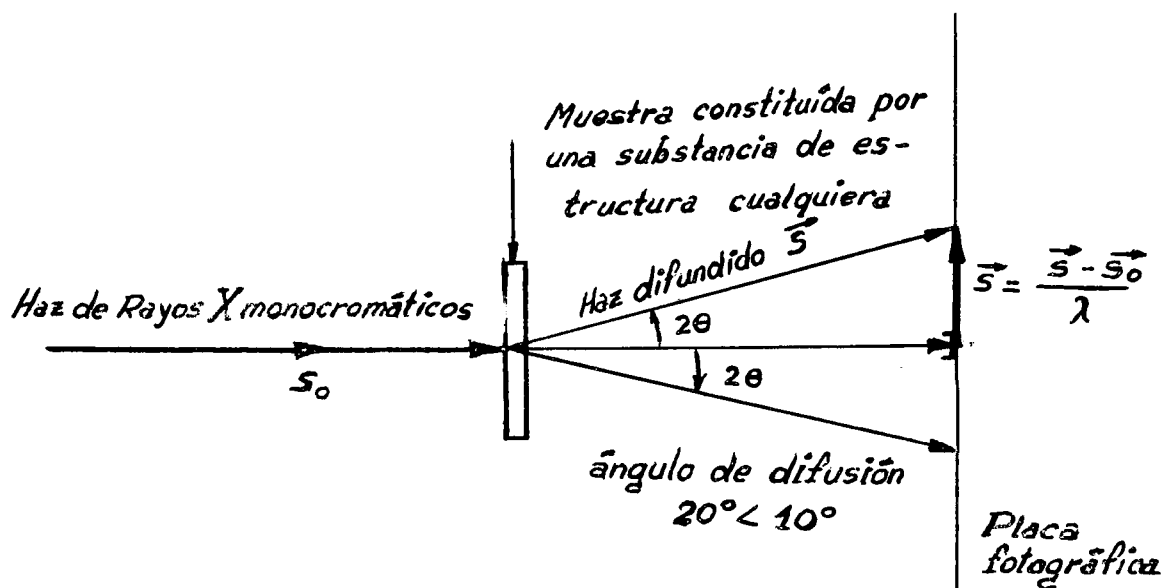


Figura VII - 2 -

La figura VII.2. muestra esquemáticamente una experiencia de difusión a pequeños ángulos. Para medidas precisas la placa fotográfica se reemplaza por un difractómetro que opera por transmisión, el cual da directamente la intensidad en función del ángulo de difusión. En el caso de usar una placa fotográfica, la intensidad se obtiene fotometrando la placa.

En general la construcción y puesta a punto de un dispositivo adecuado de difusión a pequeños ángulos no es simple. Las intensidades difundidas suelen ser débiles; del orden de 10^{-5} veces la intensidad del haz incidente. La colimación de éste debe ser por lo tanto extremadamente cuidadosa y deben eliminarse al máximo las difusiones parásitas. Esto exige, en general, trabajar con monocromadores y, en el caso de cámaras fotográficas, las exposiciones deben hacerse bajo vacío.

La difusión a pequeños ángulos se usa fundamentalmente en el estudio de macromoléculas en solución, para lo cual es una herramienta insustituible. Sin embargo ha sido usada ampliamente en el estudio de heterogeneidades en aleaciones como lo veremos más adelante. Asimismo ha sido usada para el estudio de imperfecciones introducidas por irradiación en cristales iónicos. Numerosos trabajos teóricos han sido publicados los últimos años acerca del estudio de dislocaciones por difusión a pequeños ángulos, pero nada ha podido observarse experimentalmente en este sentido.

En general las dificultades conceptuales y experimentales de la técnica de difusión a pequeños ángulos hicieron que ella no esté ampliamente difundida y explotada en los laboratorios industriales. Sin embargo, numerosos trabajos de corte académico han mostrado cuánto beneficio puede obtenerse mediante esa técnica en el estudio de cuerpos finamente divididos de uso industrial (catalizadores, cementos, metales para sinterizados, etc.).

El rango de tamaños para los cuales es efectiva la difusión a pequeños ángulos, es factible de ser estudiado mediante el microscopio electrónico. Evidentemente los datos de la microscopía electrónica son mucho más directos. Sin embargo, no siempre es posible usar esta técnica. En efecto: el estudio de macromoléculas en solución, proteínas por ejemplo, no puede hacerse ya que hay que desecar la muestra, y las observaciones no corresponden a los estados de hidratación en los que se tiene interés para dilucidar la función biológica de esas moléculas. Tampoco las observaciones de microscopía electrónica dan, en general, una información representativa de catalizadores y absorbentes. De la misma manera, la información que ha podido obtenerse acerca de heterogeneidades en soluciones sólidas metálicas mediante la difusión a pequeños ángulos, es mucho más completa que la obtenida por microscopía electrónica.

VII. 3. DIFRACCION POR CRISTALES IMPERFECTOS

VII. 3.1. FUNDAMENTACION GENERAL

Hasta ahora, en dos oportunidades nos hemos apartado de la imagen de cristal rigurosamente perfecto para los cuales fueron definidas las condiciones

de difracción. La primera vez fue cuando introducimos el cristal mosaico: cada pequeño block cristalino es perfecto en sí, pero la imperfección radica en que cada uno de ellos está ligeramente desplazado respecto de los demás. Es decir las imperfecciones están localizadas en el límite de cada cristalito individual. La segunda vez en que nos hemos apartado de las condiciones ideales fue cuando tratamos el caso de cristales pequeños. En este caso la "imperfección" consiste en que los cristales no son "infinitos" como lo suponen implícitamente las condiciones deducidas en el capítulo II.

Queremos ocuparnos ahora de otro tipo de imperfecciones: aquellas que están distribuidas en todo el volumen del cristal al cual, en lo sucesivo, consideraremos suficientemente grande como para no provocar efectos de tamaño. Ejemplos de este tipo de imperfecciones lo constituyen la vibración de los átomos o moléculas de un sólido debido a la energía térmica, o en el caso de una aleación, cuando átomos extraños sustituyen a los átomos del metal madre.

Al existir este tipo de imperfecciones la periodicidad del cristal se destruye y no puede definirse una celda que se repite idénticamente en todo el cristal. La periodicidad rigurosa en cambio nos ha permitido limitar todo el estudio de un cristal a una de sus celdas. En el cristal imperfecto, las celdas no son idénticas entre sí. Al pasar de una a otra puede darse que haya átomos desplazados de las posiciones previstas por la red perfecta, o puede ser que haya átomos diferentes en posiciones homólogas.

Vale decir, el hecho de tener imperfecciones implica que el contenido de una celda, depende de la celda individual considerada, o sea de las coordenadas de la celda dentro del cristal.

Desde el punto de vista de la difracción, lo que acabamos de decir implica que en el cristal imperfecto no existirá un factor de estructura único para cada terna (hkl): el factor de estructura variará con las coordenadas de la celda.

El factor de estructura puede escribirse en una forma más compacta poniendo:

$$F(\vec{s}) = \sum_{\gamma} f_{\gamma} e^{-2\pi i \vec{r}_{\gamma} \cdot \vec{s}}$$

para $\vec{s} = \vec{r}_{hkl}^*$. En el cristal imperfecto deberá escribirse:

$$F_j(\vec{s}) = \sum_{\gamma} f_{j\gamma} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_{j\gamma}}$$

donde j representa ahora la terna de valores enteros j_a, j_b, j_c que identifican en el sistema de referencia a, b, c , del cristal un nodo de la red cristalina que sirve para caracterizar la celda considerada. Al pasar de la celda de coordenadas j a la de coordenadas j' puede ser que átomos homólogos sean de naturaleza diferente y así: $f_{j\gamma} \neq f_{j'\gamma}$. Se dice entonces que existe un desorden de sustitución. Esto provoca pues una variación del módulo del factor de estructura con las coordenadas de la celda.

Si átomos homólogos se encuentran desplazados de sus posiciones, $\vec{r}_{j\gamma} \neq \vec{r}_{j'\gamma}$ se dice entonces que existe un desorden de despla-

miento, y éste provoca una variación de la fase del factor de estructura con las coordenadas de la celda. Pero ambos tipos de desórdenes se traducen en el mismo hecho formal: variación del factor de estructura con las coordenadas de la celda. Ejemplos:

- Desorden de sustitución: solución sólida sustitucional en la que los átomos soluto han reemplazado a los átomos solvente en los nodos de la red.
- Desorden de desplazamiento: las vibraciones térmicas, o los desplazamientos estáticos de los átomos debido a diferencias de radio atómico de los constituyentes de una aleación (en este último caso existirán mezclados desórdenes de desplazamiento y sustitución).

Para calcular la intensidad difractada, hallaremos primero la amplitud, a partir de las ecuaciones generales del párrafo (II.3.).

La amplitud difractada por el cristal perfecto estaba dada por la expresión (a menos del factor temporal)

$$A(\vec{s}) = A_{hkl} \sum_j e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j}$$

A_{hkl} es la amplitud estructural, y si se expresan las amplitudes eligiendo como unidad la amplitud difundida por un electrón libre, ella se reemplaza directamente por el factor de estructura $F(\vec{s})$. En el cristal perfecto A_{hkl} o lo que es equivalente $F(\vec{s})$, se ha sacado fuera de la sumación sobre los nodos j . Extraer los F fuera de la suma sobre j implica que éste no depende de las coordenadas de la celda y esto es consecuencia de la estructura rigurosamente periódica del cristal. Si ahora consideramos el cristal imperfecto F dependerá de las coordenadas j de la celda y deberá introducirse dentro de la sumación.

$$A_N(\vec{s}) = \sum_{j=1}^N F_j e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{VII.8})$$

(VII.8.) representa la amplitud difractada por el cristal imperfecto que contiene N celdas. La intensidad se obtendrá multiplicando (VII.8.) por su complejo conjugado y así:

$$I_N(\vec{s}) = A_N(\vec{s}) A_N^*(\vec{s}) = \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N F_j F_j^* e^{2\pi i \vec{s} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \quad (\text{VII.9.})$$

si ponemos $j' - j = m$ (o sea $m_a = j'_a - j_a$, $m_b = j'_b - j_b$, $m_c = j'_c - j_c$)

puede escribirse

$$I_N(\vec{s}) = \sum_m \left[\sum_j F_j F_j^* + m \right] e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_m} \quad (\text{VII.10})$$

Si suponemos ahora que las imperfecciones están regularmente distribuidas en el cristal, la suma $F_j F_{j+m}^*$ para un número dado p de celdas suficientemente grande, es constante e independiente del nodo particular considerado:

Poniendo
$$\overline{F_j F_{j+m}^*} = \frac{1}{p} \sum_{p \text{ celdas}} F_j F_{j+m}^* = y_m$$

resulta:
$$I_N(\vec{s}) = N \sum_m y_m e^{-2\pi i \vec{r}_m \cdot \vec{s}}$$

o, lo que es más práctico:

$$I(\vec{s}) = \frac{I_N(\vec{s})}{N} = \sum_m y_m e^{-2\pi i \vec{r}_m \cdot \vec{s}} \quad (\text{VII.11})$$

(VII.11.) nos permite prever cuál será el efecto de las imperfecciones en el diagrama de difracción. Comparemos en efecto, (VII. 11.) con la expresión de la densidad electrónica de un cristal perfecto (cf. capítulo IV):

$$\rho_{(xyz)} = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)}$$

y también:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_M F_M e^{-2\pi i \vec{s}_M \cdot \vec{r}} \quad (\text{VII.12})$$

donde M representa la terna de valores hkl , $\vec{s}_M$ representa el vector de la red recíproca cuyas componentes son h , k y l y $\vec{r}$ es el vector del espacio del cristal que identifica al punto de coordenadas x y z .

Desde un punto de vista puramente formal, sin considerar las magnitudes físicas que allí se representan, (VII.11) y (VII.12) son idénticas: en (VII.12) tenemos una suma sobre coeficientes F_M asociados a cada nodo M de la red recíproca y esa suma corresponde a una distribución de materia $\rho(\vec{r})$ en el espacio del cristal; en (VII.11) tenemos una suma sobre los coeficientes y_m asociados a los nodos de la red cristalina y correspondientemente, esa suma define la función $I(\vec{s})$ que es una distribución de intensidades en el espacio recíproco del cristal; así como la suma sobre F_M define una distribución de materia que no está concentrada en los nodos de la red del cristal, la suma y_m define una distribución de intensidades en el espacio recíproco que no está solamente concentrada en los nodos de la red recíproca.

En consecuencia, las imperfecciones cristalinas tienen como efecto producir intensidades fuera de los nodos de la red recíproca del cristal. Por lo tanto, el diagrama de cristal giratorio, por ejemplo, de un cristal que contiene imperfecciones, mostrará intensidades más o menos distribuidas fuera de las manchas que representan los máximos de difracción; análogamente, un diagrama de Debye-Scherrer mostrará intensidades distribuidas entre las líneas de difracción.

Para dar una forma más precisa a estas conclusiones cualitativas debemos hallar una expresión para las intensidades difusas debidas a las imperfecciones y relacionarlas con parámetros que caractericen a las mismas. Para ésto consideremos un cristal en el cual los apartamientos de la estructura perfecta sean pequeños (evidentemente, si un cristal se aparta mucho de la estructura cristalina perfecta deja de existir como cristal y tiende a convertirse en un cuerpo amorfo). Entonces, si el cristal se aparta poco de la estructura perfecta, el factor de estructura de una celda j puede escribirse como suma del valor medio $\overline{F}$ y de una fluctuación pequeña φ_j :

$$F_j = \overline{F} + \varphi_j \quad (\text{VII.13.})$$

La fluctuación φ_j es, por definición, una función de valor medio nulo y se llama factor de desorden. Usando (VII.13.) resulta:

$$Y_m = \overline{F_j F_{j+m}^*} = |\overline{F}|^2 + \overline{F} \overline{\varphi_{j+m}^*} + \overline{\varphi_m} \overline{F^*} + \overline{\varphi_j \varphi_{j+m}^*}$$

Pero $\overline{\varphi_{j+m}^*} = \overline{\varphi_j} = 0$ no así el producto $\overline{\varphi_j \varphi_{j+m}^*}$ con lo que resulta:

$$Y_m = |\overline{F}|^2 + \Phi_m$$

donde

$$\Phi_m = \overline{\varphi_j \varphi_{j+m}^*}$$

Reemplazando Y_m en la expresión de la intensidad (VII.11.), resulta que ésta se divide en dos términos: uno, al que llamaremos $I_1(\vec{s})$, corresponde a la intensidad difractada por un cristal perfecto cuyas celdas tienen un factor de estructura igual al factor de estructura medio $\overline{F}$, y otro término al que llamaremos $I_2(\vec{s})$ que vale:

$$I_2(\vec{s}) = \sum \Phi_m e^{2\pi i \vec{r}_m \cdot \vec{s}} \quad (\text{VII.14.})$$

Este término es el que da cuenta de las imperfecciones en el cristal, el vector $\vec{s}$ ya no tiene porque ser un vector $\vec{r}_{hkl}^*$ que defina un nodo recíproco.

Reencontramos ahora en forma más cuantitativa el resultado que habíamos encontrado anteriormente: la presencia de imperfecciones en un cristal provoca la aparición de intensidades fuera de los nodos de la red recíproca. Pero, de dónde han surgido estas intensidades? La conservación de la energía exige que la intensidad total difractada en todo el espacio recíproco ($I_1 + I_2$) sea constante y, en efecto, $I_2(\vec{s})$ se sustrae de la intensidad $I_1(\vec{s})$ que corresponde a los máximos de difracción del cristal promedio.

Las imperfecciones cristalinas se traducen pues, en una disminución de la intensidad concentrada en los máximos de difracción respecto de la correspondiente al mismo cristal pero sin imperfecciones y en la aparición de intensidades difusas fuera de esos máximos.

Hemos hallado pues los efectos de imperfecciones en un cristal sobre el diagrama de difracción. Es importante notar que el cálculo se hizo para un cristal suficientemente grande como para no dar ensanchamientos debido a su tamaño. Por otra parte, hemos supuesto que las imperfecciones no alcanzan a destruir el orden de largo alcance. Es decir, existen alteraciones locales del ordenamiento riguroso previsto por la imagen del cristal perfecto, pero esas alteraciones son pequeñas y es posible describirlas mediante fluctuaciones respecto de una estructura promedio perfecta. A este tipo de imperfecciones pertenecen las que se encuentran en general, en los cristales de metales y aleaciones.

Con las limitaciones especificadas, discutiremos pues la ecuación (VII.14).

La función Φ_m es la máxima información que podremos obtener acerca de las imperfecciones en un cristal mediante una experiencia de difracción. Y todos los efectos de esas imperfecciones están resumidos en (VII.14.).

Recordemos que en el capítulo IV, al hablar de la función de Patterson, dijimos que era la máxima información que podíamos sacar de una experiencia de difracción. Ahora vemos que la función Φ_m desempeña el mismo papel para los cristales imperfectos. Y la analogía entre ambas funciones está en la estructura de las mismas. En efecto: la función de Patterson es el promedio del producto de las densidades electrónicas en dos puntos separados por un cierto vector; la función Φ_m es el promedio del producto de los factores de desorden en dos celdas separadas por un cierto vector.

En los cristales perfectos no es posible observar la densidad electrónica directamente sino la función de Patterson ligada a ellas en una forma complicada; en los cristales imperfectos no podemos observar los factores de desorden sino Φ_m ligada a ellos en forma complicada, también esta información defectuosa se debe en ambos casos al mismo hecho físico: la experiencia sólo nos permite observar las intensidades de las ondas difractadas pero nada dice acerca de sus fases relativas.

El estudio de imperfecciones es, sin embargo, más complicado en principio que el estudio de estructuras perfectas. Existe, ante todo, una dificultad de orden teórico. En el caso de las imperfecciones, en efecto, se dispone de mucho menos información a priori que en los cristales perfectos; en éstos ya vimos que, por ejemplo, las simetrías permiten hallar modelos que, una vez elaborados dan inmediatamente la estructura; o bien, la rigurosa periodicidad hace que la función de Patterson tenga una interpretación sencilla. En general, de nada de esto se dispone en el caso de las imperfecciones, y así, los resultados son mucho más inciertos.

Por otra parte, existe un inconveniente de orden experimental. No olvidemos que la función $\Phi_m = \frac{\varphi_j \varphi_j^*}{m}$ depende de las fluc-

tuaciones respecto de un valor medio; esas fluctuaciones son por definición pequeñas. El efecto de difracción de las imperfecciones será, por lo tanto, pequeño. La estructura promedio, en cambio, que equivale a la de un cristal perfecto de factores de estructura F , contribuye primariamente al diagrama de difracción. Quiere decir que si no se efectúa una experiencia cuidadosa capaz de revelar las intensidades $I_2(\vec{s})$, sólo aparecerá el diagrama de la estructura promedio y es esta estructura promedio la que se determina con los métodos esbozados en el Capítulo IV.

Se puede afirmar así que una experiencia de difracción exagera la perfección de un cristal; la estructura perfecta promedio aparece como un efecto primario, los apartamientos de esa estructura sólo dan efectos de segundo orden. Este es un hecho afortunado para quienes determinan estructuras cristalinas, pero es un gran inconveniente para la física del estado sólido y la metalurgia física en particular.

Todas las propiedades físicas dependen en efecto, primariamente, de las imperfecciones. El calor específico de un cuerpo, su resistividad eléctrica, su conductividad térmica, sus propiedades mecánicas, se deben fundamentalmente a distintos tipos de imperfecciones. De allí deriva el interés en su estudio.

Los rayos X brindan una información pobre de esas imperfecciones. Pero en la hora actual es la difracción la técnica de validez más general para el estudio de imperfecciones en la escala atómica y así, aunque ella es mala tiene la importancia enorme de que en general no existe nada mejor, .. al menos por ahora.

VII. 3.2. CONDICIONES GENERALES PARA UNA EXPERIENCIA DE DIFRACCION TENDIENTE A ESTUDIAR IMPERFECCIONES EN SOLIDOS.

En los estudios de determinación de estructuras cristalinas, así como en las diversas aplicaciones que hemos detallado en capítulos anteriores, las experiencias a realizar son de un tipo "standard". Cámaras, difractómetros, etc., pueden ser adquiridos comercialmente listos para usar. El trabajo del investigador consiste, esencialmente, en una interpretación de datos.

En el estudio de imperfecciones, las intensidades difusas no siguen una ley de variación previsible en general, por lo tanto no puede pensarse en experiencias standard y así los equipos comerciales deben adaptarse en el laboratorio para cada experiencia. Muy frecuentemente como parte del trabajo de investigación resultan instrumentos de concepción totalmente nueva. Por lo tanto no podemos hacer aquí una enumeración de métodos experimentales como se hizo en el caso de cristales perfectos. Sólo podemos dar ciertos principios generales que deben satisfacerse.

Dado que las intensidades difusas son débiles, es necesario reducir al máximo las difusiones parásitas. Por esta razón es imprescindible el uso de un monocromador. Por otra parte, se requiere siempre una gran energía

incidente sobre la muestra para obtener efectos observables; lo que conviene entonces son los monocromadores focalizantes, que dan haces monocromáticos e intensos.

Según los casos, puede resultar conveniente el método fotográfico o el goniómetro a contador. El primero conviene para una exploración cualitativa cuando se conoce poco o nada de la figura de difracción a obtener. Debe trabajarse en este caso con la muestra y la película bajo vacío para disminuir la difusión por el aire, que muchas veces es del mismo orden de magnitud de las intensidades a observar.

El goniómetro a contador conviene cuando la figura de difracción es conocida y se requieren valores cuantitativos de la intensidad. En este caso, muy frecuentemente, se puede descontar la difusión por el aire sin necesidad de poner el sistema bajo vacío. En general, la geometría del goniómetro no es la que se ha estudiado en el caso del difractómetro. El cristal y el contador se mueven de manera de ir midiendo regiones adecuadas del espacio recíproco. Diversas firmas comerciales venden unidades programadoras que permiten realizar este trabajo, automáticamente.

Los datos obtenidos deben ser corregidos por absorción en la muestra y, además, debe descontarse la difusión incoherente de Compton.

BIBLIOGRAFIA

Guinier, A. Obra citada en Capítulo I.

Guinier, A. Fournet, G., Small Angle Scattering of X Rays. Wiley, New York, 1955

Guinier, A. , Dexter, D.L., X- Ray Studies of Materials. Interscience, New York, 1963

Beeman , W.W., Kaesberg, P. Anderegg, J.W., Webb, M.B., en Handbuch der Physik, Vol. XXXII, Springer-Verlag, Berlin, 1957

Warren, B.E., obra citada en Capítulo III

VIII . ESTUDIO PARTICULAR DE ALGUNAS IMPERFECCIONES

Al estudiar imperfecciones suele seguirse el camino siguiente: encontrar un modelo de las imperfecciones que rinda cuentas de la figura de difracción observada. Para este modelo se hallan las Φ_m en términos de parámetros más tangibles que sirvan para caracterizar a la imperfección. Estos se calculan luego usando las intensidades medidas. Obtener directamente por cálculo los Φ_m a partir de las intensidades medidas sin hipótesis ni modelos a priori no tiene mayor sentido, ya que esa función no basta por si sola para caracterizar un dado tipo de defecto.

Nosotros no haremos ningún cálculo detallado: Nos limitaremos, cuando más, a mostrar la forma de Φ_m para algunos casos particulares. Trataremos de mostrar claramente, eso sí, qué parámetros pueden determinarse en esos casos particulares y las implicancias de esas determinaciones en el conocimiento del sólido.

VIII.1. DESORDENES DE DESPLAZAMIENTO

CASO PARTICULAR DE LAS VIBRACIONES TERMICAS

Es esta imperfección la que primero y más exhaustivamente ha sido estudiada. Es extremadamente importante pues aunque no se esté interesado en estudiarla directamente es algo que está siempre presente en un cristal y es necesario saber qué influencia tiene en una dada figura de difracción.

Como es bien sabido, los átomos están en continuo movimiento vibratorio alrededor de sus posiciones en el cristal. La amplitud de vibración crece al aumentar la temperatura, pero las vibraciones subsisten aún en el 0° K, de acuerdo a las previsiones de la mecánica cuántica.

La frecuencia de oscilación de los átomos es pequeña respecto de la frecuencia de los rayos X. Esto hace que los rayos X "vean" a los átomos en sus posiciones medias.

Para fijar las ideas consideremos un cristal simple en el cual los átomos tengan como posiciones de equilibrio los nodos de la red, y sea $\Delta \vec{r}_n$ el desplazamiento del n-simo átomo respecto del n-simo nodo. De acuerdo a lo expresado $\Delta \vec{r}_n$ varía muy lentamente en el tiempo respecto del período de vibración de las ondas electromagnéticas de rayos X. Sin embargo $\Delta \vec{r}_n$ varía rápidamente respecto de la duración de una experiencia de medidas de intensidad difractada. La intensidad observada en estas condiciones es el promedio de las intensidades difractadas por cada una de las configuraciones posibles de desplazamientos atómicos a lo largo de la experiencia. Los desplazamientos siguen la misma ley para todos los átomos. Por lo tanto, en un instante dado el conjunto de desplazamientos de los N átomos existentes en el cristal es, desde un punto de vista estadístico, equivalente al conjunto de desplazamientos de un átomo dado en N instantes arbitrarios separados por períodos de tiempo grandes respecto del período de vibración.

Es decir, los valores medios de $\Delta \vec{r}_n$ para el conjunto de átomos en un instante dado, son idénticos a los valores medios en el tiempo de los $\Delta \vec{r}_n$ para un dado átomo.

Los efectos de esos desplazamientos sobre la difracción responden al esquema general: por un lado disminuye la intensidad de los máximos de difracción y por el otro provoca intensidades difusas fuera de esos máximos.

Las intensidades en los máximos de difracción se ven atenuadas por el factor de Debye-Waller, que ya habíamos introducido en las expresiones del poder reflector. Este vale

$$D = e^{-2M}$$

con

$$M = 8 \cdot \pi^2 \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \cdot \frac{\Delta R^2}{3}$$

donde ΔR^2 es la media cuadrática de las amplitudes de oscilación y su expresión se vincula a las características del material considerado y a la temperatura gracias a la teoría de calores específicos *, y resulta:

$$\Delta R^2 = \frac{9h^2}{4\pi^2 m k \Theta} \left[\frac{1}{4} + \frac{T}{\Theta} \phi\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \quad (\text{VIII.1.})$$

donde h es la constante de Planck

k es la constante de Boltzman

Θ es la llamada temperatura característica de Debye, la cual es un parámetro propio del material.

T es la temperatura absoluta a la cual la experiencia se ha llevado a cabo

m es la masa del átomo

$\phi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ es la llamada función de Debye cuya expresión es:

$$\phi\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \frac{T}{\Theta} \int_0^{\Theta/T} \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi$$

Reemplazando ΔR^2 en D resulta:

$$e^{-2M} = e^{-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

donde

$$B = \frac{6h^2}{m k \Theta} \left[\frac{1}{4} + \frac{T}{\Theta} \phi\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \quad (\text{VIII.2.})$$

* Ver por ejemplo: F.Seitz, Modern Theory of Solids, McGraw Hill, New York, (1940)

Los valores de Θ y ϕ (Θ/T) se extraen de tablas, las cuales permiten hallar B, el factor e^{-2M} se extrae luego, también de tablas para distintos valores de $\sin^2 \Theta / \lambda^2$.

En (VIII.2.) se ve que el factor de Debye-Waller será tanto menor cuanto mayor sea la temperatura. Este resultado era evidentemente previsible. Pero para una temperatura fija, dicho factor disminuye al aumentar $\sin^2 \Theta / \lambda^2$. Es decir, afectará más a las reflexiones de altos índices. También esto era previsible. En efecto, las reflexiones de índices grandes corresponden a planos con espaciado d_{hkl} pequeños ($2d \sin \Theta = \lambda$); es lógico pues que sean estos d_{hkl} los más afectados por un desplazamiento $\Delta \vec{r}_n$ de los átomos. Ese mismo desplazamiento afectará menos en valor relativo a los espaciados mayores, que dan origen a las líneas de índices más pequeños.

Por otra parte, para distintos elementos, Θ es tanto mayor cuanto mayor sea el punto de fusión.

Quiere decir que dado dos elementos que presenten un máximo de difracción en ángulos de Bragg próximos en los dos casos para una dada longitud de onda, y suponiendo que la temperatura de la experiencia es constante, la disminución de intensidad en el máximo considerado será mayor para el elemento de menor punto de fusión.

Es necesario destacar que el factor de Debye-Waller se aplica estrictamente a cristales cúbicos que contienen un solo tipo de átomo. En cristales más complejos cada especie atómica tiene su propio factor de temperatura (M y Θ son propios de cada elemento!) Si la estructura no es cúbica, por otra parte, el factor B en (VIII.2.) varía con la dirección que se considere en el cristal. (Estos efectos anisotrópicos se observaron incluso en algunos cristales cúbicos) y así ese factor no es el mismo para cada reflexión. En esos casos la corrección de las intensidades por efectos de la temperatura puede llegar a ser muy compleja.

Sin embargo la fórmula de Debye-Waller se ha verificado experimentalmente con muy buenos resultados en cristales de ClK, CINA y aluminio para temperaturas comprendidas entre 77° K y 500° K.

La energía que se sustrae de los máximos de difracción debe aparecer en forma de intensidades difusas fuera de esos máximos y de ellas debe dar cuenta la fórmula general (VII.8.). Para que ella se adapte al caso que nos interesa ahora debe encontrarse la forma adecuada para Φ_m . La teoría de vibraciones en redes muestra* que las oscilaciones de los átomos pueden considerarse como la superposición de ondas de desplazamiento que recorren el cristal. Una de tales ondas puede representarse formalmente escribiendo que el desplazamiento del átomo situado en el nodo $\vec{r}_n$ está dado por:

$$\Delta \vec{r}_n = A \cos 2\pi (\nu t - \vec{k} \cdot \vec{r}_n) \quad (\text{VIII.3.})$$

* Ver por ejemplo: Brillouin, L; Parodi: Propagation des Ondes dans les milieux périodiques, Masson et Cie, Paris 1956.

vale decir que para un átomo dado $\Delta \vec{r}_n$ sufre una oscilación de amplitud $\vec{A}$ y frecuencia ν . El vector de onda $\vec{k}$ define la dirección de propagación de la onda, siendo su módulo $|\vec{k}| = 1/\Lambda$, donde Λ es la longitud de onda.

En estas condiciones, el resultado del cálculo, para un cristal simple constituido por átomos idénticos distribuidos a razón de un átomo por celda es:

$$\Phi_m = 2\pi^2 f^2 (A \cos \alpha)^2 \cos 2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}_m \quad (\text{VIII. 4.})$$

Pero si Φ_m es sinusoidal, puede mostrarse que en primera aproximación la intensidad calculada por (VII. 8) está concentrada alrededor de los nodos de la red recíproca en dos puntos situados a la distancia $\pm \vec{k}$ de ellos; a estos puntos suele llamárseles satélites. La intensidad obtenida para los satélites es:

$$I_{\text{satélite}} = \frac{1}{V_c} \pi^2 f^2 (A \cos \alpha)^2 \quad (\text{VIII. 5.})$$

en (VIII. 4.) y (VIII. 5.) f es el factor atómico de los átomos que constituyen el cristal, A es el módulo de la amplitud de la onda considerada y α es el ángulo entre la amplitud $\vec{A}$ y el vector de difusión $\vec{s}$. (VIII. 5.) permite ya ver cómo varía la intensidad difusa debida a la agitación térmica: ella crece como el cuadrado de la amplitud y ésta a su vez crece con la temperatura. La difusión térmica, correspondientemente, aumentará al aumentar la temperatura. Este aumento de intensidad difusa se hace a expensas de la intensidad concentrada en los máximos de difracción la cual, como hemos visto, se ve más y más atenuada al aumentar la temperatura. De la misma manera, la intensidad difusa aumenta como

$$\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = S \quad \text{y el factor de Debye-Waller es más pequeño al crecer}$$

= La variación de intensidad difusa como S^2 es un hecho general en los desórdenes de desplazamiento y puede servir para caracterizarlos frente a otros tipos de desórdenes (cf. párrafo VIII. 2.)

Los resultados que hemos obtenido, sin embargo, son inalcanzables en una experiencia. Hemos hablado en efecto, de sólo una onda de desplazamiento y en realidad el número de ondas que viajan en el cristal es muy grande. Sin embargo es un número perfectamente determinado. La teoría dinámica de redes* muestra que para un cristal cúbico conteniendo N átomos hay sólo N vectores de onda $\vec{k}$ posibles; es decir, existen ondas diferentes que se propagan en el cristal. Por lo tanto, alrededor de cada nodo de la red recíproca existirán $2N$ satélites a distancias $\pm \vec{k}$ del nodo. Esta constelación de satélites se presenta; aún en las experiencias más refinadas, como una nube continua de intensidad. Por eso suele hablarse de esta difusión como de la difusión térmica continua. La intensidad $I_2(\vec{s})$ será pues la superposición de las intensidades de los $2N$ satélites.

* Ver Brillouin, Parodi ó F. Seitz, obras citadas.

Para escribir la expresión final de $I_2(\vec{s})$ es necesario tener presente que a cada vector de onda $\vec{k}$ están asociadas tres direcciones independientes de vibración las cuales, para una dada dirección de propagación en el cristal corresponden a una onda longitudinal de amplitud A_1 (es decir, $A_1 \parallel \vec{k}$), y dos ondas transversales de amplitudes A_2 y A_3 (A_2 y $A_3 \perp \vec{k}$ y $A_1 \perp A_2 \perp A_3$).

Escribiendo las amplitudes A_1, A_2, A_3 en términos de las energías $E_{\nu_1}, E_{\nu_2}, E_{\nu_3}$ y de las frecuencias ν_1, ν_2, ν_3 de esas ondas, resulta que la intensidad difusa vale:

$$I_2(\vec{s}) = \frac{f^2 s^2}{m} \left[\frac{E_{\nu_1} \cos^2 \alpha_1}{\nu_1^2} + \frac{E_{\nu_2} \cos^2 \alpha_2}{\nu_2^2} + \frac{E_{\nu_3} \cos^2 \alpha_3}{\nu_3^2} \right] \quad (\text{VIII. 6.})$$

En esta expresión $\cos \alpha_i$ son los cosenos de los ángulos que forma el vector $\vec{s}$ con las amplitudes $\vec{A}_i$; m es la masa de los átomos y el resto de los factores han sido ya definidos.

Si se reemplaza E_{ν_i} por el valor de la energía térmica kT y las frecuencias ν_i por su expresión en términos de la longitud de onda Λ y velocidad v

$$\Lambda = \frac{v_i}{\nu_i}$$

resulta

$$I_2(\vec{s}) = \frac{s^2 f^2}{m} \Lambda^2 kT \sum_i \frac{\cos^2 \alpha_i}{v_i^2} \quad (\text{VIII. 7.})$$

La fórmula (VIII. 7.) muestra que una medida de la intensidad difusa en un punto cualquiera del espacio recíproco da la suma $\cos^2 \alpha_i / v_i^2$ siendo los α_i y los v_i incógnitos. Sin embargo, sabiendo que por razones de simetría las ondas se propagan con sus componentes longitudinal y transversales según ciertos ejes y eligiendo consecuentemente las direcciones $\vec{s}$, es posible hallar puntos del espacio recíproco en los que sólo contribuye una onda longitudinal o transversal pues dos de los tres cosenos son nulos. La longitud de onda $\Lambda = 1/k$ se halla simplemente midiendo la distancia entre el nodo particular considerado y el punto definido por $\vec{s}$, y así (VIII. 7.) permite calcular en ciertos casos determinados la velocidad de propagación en función de la longitud de onda, y de allí la frecuencia. Las curvas $\nu(1/\Lambda)$ suelen llamarse curvas de dispersión y tienen una gran importancia dentro de la dinámica de redes. Los rayos X permiten pues su determinación.

Se constata en esas curvas que la velocidad varía con la longitud de onda y tiende a un límite cuando $1/\Lambda$ tiende a cero. Este límite representa la velocidad de propagación de longitudes de onda muy grandes respecto de las dimensiones atómicas.

Estas grandes longitudes de onda pueden introducirse en el cristal mediante osciladores externos. Enviando ondas ultrasónicas de características conocidas es factible calcular por este medio las constantes elásticas del material ya que las velocidades de propagación están ligadas a dichas constantes a través

de relaciones bien establecidas por la teoría de la elasticidad*.

En el caso del hierro α , se ha encontrado que los valores de velocidad de propagación encajan dentro de un marco coherente con las experiencias de ultrasonido, y en perfecto acuerdo con las previsiones de la teoría de la elasticidad.

Este éxito de la teoría de la difusión de rayos X es de gran importancia pues cuando sus resultados son aplicables (caso de cristales simples), es posible extender los métodos clásicos de la elasticidad en sólidos en los cuales se excitan ondas de longitud de onda conocida y se determina la frecuencia. La originalidad del método de rayos X reside en que se usan ondas elásticas de frecuencias mucho más elevadas (10^{13} seg⁻¹) que las frecuencias ultrasónicas que son posibles de obtener en laboratorios (10^8 . seg⁻¹) y además no es necesario excitarlas exteriormente: éstas resultan de la vibración natural de los átomos debido a la energía térmica. La elevada frecuencia de estas ondas permite determinar constantes elásticas que no son ya constantes tomadas a lo largo de un cuerpo considerado continuo como es el caso con las frecuencias ultrasónicas, sino que son directamente las constantes que determinan las fuerzas de interacción entre los átomos.

Aunque no se desprende directamente de las ecuaciones en la forma en que las hemos escrito, es importante notar que las medidas de difusión de rayos X permiten hallar en los casos simples el número dN_ν de ondas con frecuencia ν : es lo que se suele llamar el espectro acústico. Se deduce de allí la energía total de vibración.

$$E = \sum E_\nu dN_\nu$$

donde E_ν puede calcularse en función de la temperatura por la ecuación (Ver Seitz, obra citada).

$$E_\nu = h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$$

Yes posible obtener el calor específico $c = dE/dT$ - Este valor es de gran importancia pues está determinado a partir de una distribución de frecuencias dentro del sólido observada experimentalmente y no sobre una distribución encontrada teóricamente sobre la base de hipótesis más o menos arbitrarias como ocurre en las teorías de los calores específicos (Seitz, obra citada).

La discusión que hicimos de los efectos de la difusión térmica de rayos X estuvo limitada, es necesario notarlo bien, a cristales simples en los que las vibraciones de la red están bien entendidas. En cristales más complejos esos efectos son también más complejos, y su discusión está fuera de los fines de este curso. Sin embargo, los ejemplos que hemos dado muestran claramente cuán

* Ver por ejemplo: L. Brillouin: Les tenseurs en mécanique et en élasticité Masson et Cie. Paris (1960) (2d. édition).

importante son los datos obtenidos mediante las medidas de difusión térmica -en la actualidad prácticamente inalcanzables por otras experiencias - para el entendimiento del campo de fuerzas cristalinas, lo cual es esencial en la teoría de los sólidos.

VIII. 2. DESORDENES DE SUSTITUCION

El desorden de sustitución ha sido ya definido en el capítulo anterior y el ejemplo más ilustrativo de ese tipo de desorden lo encontramos en las soluciones sólidas metálicas.

En el capítulo V del fascículo I de estas notas nos hemos referido a los distintos tipos de distribuciones atómicas que pueden encontrarse en las soluciones sólidas y hemos dado una descripción estadística de la estructura en términos de los parámetros de orden de corto alcance. Queremos ver ahora cuáles son los efectos de esas distribuciones atómicas sobre las intensidades difundidas. Estos deben enmarcarse dentro del cuadro general: por un lado deberíamos encontrar una intensidad correspondiente al cristal promedio en el cual cada posición prevista por las simetrías de la estructura está ocupada por un átomo promedio y, por otro lado, encontraríamos una intensidad que depende de las distribuciones atómicas locales. Para hallar esta última será necesario ante todo encontrar una expresión adecuada de Φ_m .

Si se tiene una solución sólida binaria cuyos componentes son A y B en las proporciones relativas c_A y c_B respectivamente y los respectivos factores atómicos de difusión son f_A y f_B , puede demostrarse sin dificultades que la función Φ_m vale

$$\Phi_m = c_A c_B (f_A - f_B)^2 \alpha_m$$

donde α_m es el parámetro de orden de corto alcance que hemos definido en el capítulo V del fascículo I de estas notas:

$$\alpha_m = 1 - \frac{P_{BA}^m}{c_A} = 1 - \frac{P_{AB}^m}{c_B}$$

P_{BA}^m representa la probabilidad de encontrar un átomo A en el extremo del vector $\vec{r}_m$ cuando en el origen hay un átomo B y, análogamente P_{AB}^m es la probabilidad de encontrar un átomo B cuando hay un átomo A en el origen.

En estas condiciones (VII. 14) resulta:

$$I_2(\vec{s}) = c_A c_B (f_A - f_B)^2 \sum_m \alpha_m e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_m} \quad (\text{VIII. 8.})$$

y nos encontramos ahora con un hecho importante: si no tomamos en cuenta la variación de los factores de difusión con $\vec{s}$ (variación que es lenta y conocida),

la función $I_2(\vec{s})$ es periódica en todo el espacio recíproco, con un período igual al de la red recíproca del cristal promedio. En efecto, α_m no depende de s , y puede ponerse:

$$I_2(\vec{s}) = I_2(\vec{s} + \vec{r}_{hkl})$$

pues $\sum_m \alpha_m e^{2\pi i (\vec{s} + \vec{r}_{hkl}) \cdot \vec{r}_m} = \sum_m \alpha_m e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_m} e^{2\pi i \vec{r}_{hkl} \cdot \vec{r}_m}$

y

$$\vec{r}_m \cdot \vec{r}_{hkl} = n \quad (n, \text{entero})$$

La periodicidad en el espacio recíproco es característica de los desórdenes de sustitución.

Sin embargo, ellos nunca están presentes solos sino que siempre lo acompañan los desórdenes de desplazamiento: ante todo la difusión térmica, pero además la diferencia de tamaños entre los constituyentes de una solución sólida provocan también desplazamientos de los átomos. Ahora bien, ya hemos visto que el desorden de desplazamiento da origen a intensidades difusas que crecen como s^2 . El resultado de la superposición de ambos tipos de desorden será una intensidad que ya no es más periódica.

Sin embargo, la diferencia de efectos permite separar los que corresponden a sustitución de aquellos debido a desplazamientos. En efecto, los factores de difusión son máximos para valores de s pequeños, por lo tanto la difusión debida a sustitución será más intensa en regiones del espacio recíproco vecinas al origen. Al mismo tiempo, en esas regiones, la difusión debida a desplazamientos será mínima. Por lo tanto, las regiones vecinas al origen serán las más apropiadas para estudiar el desorden de sustitución. Por razones análogas, conviene estudiar el desorden de desplazamiento en zonas en las cuales el vector s tiene un módulo relativamente grande.

Queremos ver ahora cuáles son los efectos particulares para cada uno de los tipos de desórdenes de sustitución definidos. Para esto observemos ante todo que (VIII. 8.) puede reescribirse en forma más explícita teniendo en cuenta que $\alpha_0 = 1$, pues la probabilidad de encontrar un átomo A, en el origen cuando por hipótesis se ha supuesto que existe un átomo B es nula. Además, la probabilidad en $\vec{r}_m$ es igual a la probabilidad en $-\vec{r}_m$.

Así resulta

$$I_2(\vec{s}) = c_A c_B (f_A - f_B)^2 \left[1 + 2 \sum_m^{\infty} \cos 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_m \right] \quad (\text{VIII.9})$$

Supongamos que la solución sólida esté completamente desordenada en ese caso $P_{BA} = c_A$, $P_{AB} = c_B$ $\alpha_m = 0$ para todo m salvo $m = 0$ y (VIII.9), se transforma en

$$I_2(s) = c_A c_B (f_A - f_B)^2$$

Vale decir, una solución sólida, perfectamente desordenada da una difusión que, a menos de la variación lenta de los factores atómicos, es constante en todo el espacio recíproco. Es decir, en el diagrama de difracción se presenta como un velo continuo que decrece lentamente al aumentar s debido a la sola variación de los factores atómicos. Esta difusión se llama la difusión de Laue y, de acuerdo a las previsiones teóricas es tan débil que prácticamente es inaccesible a la experiencia. De todos modos ya hemos dicho (cf capítulo V, fascículo I), que las soluciones sólidas desordenadas parecen no existir, por lo tanto, aún realizando experiencias extremadamente sensibles la difusión de Laue no podrá observarse*

Toda solución sólida se aparta en general del desorden total y según como se aparte los términos oscilantes de amplitud α_m jugarán un forma diferente modificando el aspecto del diagrama de difracción. De acuerdo a (VIII. 9) éste será siempre una superposición de la difusión de Laue más modulaciones de amplitud α_m , las cuales dependen directamente de las distribuciones atómicas locales. Hay, sin embargo, un hecho común a todos los desórdenes de sustitución: puesto que en las fórmulas de la intensidad difundida aparece el factor $(f_A - f_B)^2$, los efectos de difracción debidos a esos desórdenes no serán apreciables cuando se trate de elementos de número atómico próximo.

En el caso de soluciones sólidas con tendencia al ordenamiento, ya hemos visto en cristalografía que el parámetro α_m es negativo y menor que 1 para las capas impares de vecinos, vale 1 para las capas pares y tiende a cero para las posiciones alejadas del átomo tomado como origen. La serie (VIII. 9) tiene pues pocos sumandos; al crecer m , α_m tiende rápidamente a cero. Se puede así medir experimentalmente $I_2(\vec{s})$ y determinar los parámetros α_m .

Conviene considerar ahora el caso particular importante en el cual el ordenamiento se halla extendido a todo el cristal constituyendo una superestructura de la cual queremos ver el efecto en el diagrama de difracción. Para esto, volvamos a considerar la solución sólida de átomos A y B, completamente desordenada: ya sabemos que ésta dará origen a una intensidad continua, muy débil (la difusión de Laue); pero al mismo tiempo, ella dará máximos de difracción que corresponden a un cristal compuesto por "átomos promedio" cuyo factor atómico de difusión vale:

$$\bar{f} = C_A f_A + C_B f_B$$

Así, salvo la difusión de Laue, la solución sólida desordenada se comporta como un cristal conteniendo un único tipo de átomos, con lo que el factor de estructura correspondiente a una reflexión (hkl) podrá escribirse:

$$F_{hkl} = \bar{f} \sum_{\vec{r}} e^{2\pi i (h x_{\vec{r}} + k y_{\vec{r}} + l z_{\vec{r}})}$$

La exponencial varía entre ± 1 y según las coordenadas de los átomos será nulo para ciertos h, k y l debido a qué términos de distinto signo se cancelarán entre sí. Varios ejemplos ya han sido analizados en las clases de problemas.

* Recientemente experiencias muy refinadas permitieron verificar la expresión de la difusión de Laue en una aleación de aluminio-galio, que se presenta como enteramente desordenada.

Si tenemos ahora una solución sólida ordenada, hay posiciones perfectamente definidas para cada tipo de átomo y éstos intervienen ahora "como individuos" y no a través de un promedio. Así, el factor de estructura se escribirá :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Al intervenir cada átomo con su propio factor atómico de difusión la posibilidad de cancelación entre los distintos sumandos del factor de estructura se ha restringido. Así, dicho factor tiene menos posibilidades de anularse y debemos esperar en la solución sólida ordenada, la aparición de reflexiones suplementarias respecto de la solución sólida sin ordenar. Estas nuevas reflexiones reciben el nombre de reflexiones de superestructura y sus intensidades son proporcionales a $(f_A - f_B)^2$. Un ejemplo aclarará este punto. Consideremos la aleación FeAl; ya hemos visto en las clases de cristalografía que en el estado desordenado la estructura está construida sobre una celda bcc con un átomo promedio en cada uno de los nodos; el factor de estructura vale en este caso:

$$F_{hkl} = \bar{f} [1 + e^{-\pi i (h+k+l)}]$$

con

$$\bar{f} = 0,5 f_{Fe} + 0,5 f_{Al}$$

El factor de estructura será nulo toda vez que $e^{-\pi i (h+k+l)} = -1$, o sea, cuando $h + k + l = 2n + 1$ (siendo n un entero); dicho de otra manera: sólo se observarán reflexiones cuyos índices sean tales que $h + k + l = 2n$. Al ordenarse, la estructura de la aleación se basa en una celda cúbica simple alrededor de cuyos nodos se distribuye un motivo de dos átomos, uno de Fe en (000) y otro de Al en $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; el factor de estructura resulta así:

$$F_{hkl} = f_{Fe} + f_{Al} e^{-\pi i (h+k+l)}$$

si $h + k + l = 2n$, se tienen las reflexiones normales presentes aún en la solución sólida desordenada:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_{Fe} + f_{Al} \\ F_{hkl} &= f_{Fe} - f_{Al} \end{aligned}$$

Vale decir, han aparecido nuevas reflexiones cuya intensidad es tal que

$$I_{sup} \propto (f_{Fe} - f_{Al})^2$$

Otros ejemplos serán analizados en la clase de problemas.

Debe notarse que la intensidad de las líneas de superestructura serán siempre mucho menor que la de las líneas normales: mientras esta es proporcional a $(f_A + f_B)^2$, aquella es proporcional a $(f_A - f_B)^2$. Ocurre pues con las líneas de superestructura algo análogo a lo que se presenta con la difusión debida a desorden de sustitución en general: la intensidad depende de la diferencia entre los factores atómicos. Quiere decir pues que las líneas de superestructura serán prácticamente inobservables en el caso de aleaciones constituídas por elementos vecinos en la tabla periódica (Cu, Zn, Ni, Fe, etc.).

Si el orden de largo alcance no fuera total sino que estaría caracterizado por un parámetro de orden S (recordar de cristalografía que $S = \frac{f_A - f_B}{f_A + f_B}$ donde f_A es la fracción de sitios ocupados por átomos A), un cálculo simple permite demostrar que la intensidad de las líneas de superestructura es tal que:

$$I_{\text{sup}} \propto S^2 (f_A - f_B)^2$$

Quiere decir que si se miden las intensidades de las líneas de superestructura es posible calcular el parámetro de orden S . Esta medida para el caso de la aleación Cu_3Au será el objeto de un trabajo práctico.

A medida que el orden de largo alcance se destruye, por ejemplo calentando progresivamente la aleación, los máximos de superestructura se hacen más y más anchos y difusos, hasta que se convierten en las modulaciones de la intensidad difusa tal como viene dada por la ecuación (VIII.9). La teoría muestra que los máximos de estas modulaciones se encuentran alrededor de las posiciones en que se presentarían las reflexiones de superestructura si la solución sólida estuviera completamente ordenada.

Queremos resumir ahora los efectos que se obtienen en el diagrama de difracción en el caso de una solución sólida con tendencia a la segregación. La ecuación (VIII.9) da cuenta de los efectos en función de los α_m que definen la distribución atómica. En este caso, $P_{BA}^m < C_A$ y tiende a C_A a medida que crece la distancia $\bar{r}_m$. Vale decir, los α_m son positivos y tienden a cero al crecer m . Puede mostrarse en este caso que las modulaciones de $I_2(s)$ se hallan concentradas alrededor de los nodos de la red recíproca. Es decir, alrededor de los máximos de difracción de la red promedio. Dado que $I_2(s)$ es periódica en el espacio recíproco en ausencia de otro tipo de desorden, la segregación tendrá por efecto crear un dominio de difusión idéntico, alrededor de todos los nodos de la red recíproca del cristal promedio. En particular, esto ocurrirá alrededor del nodo origen. Nos encontramos pues, ante el hecho que la segregación produce difusión a pequeños ángulos.

Este resultado era de prever. Vimos, en efecto, en VII.2.2. que la difusión a pequeños ángulos se produce cuando existen en la materia dominios de heterogeneidad cuya densidad electrónica es netamente diferente de las del medio que las rodea. Estos dominios en una solución sólida con segregación, no son sino las zonas GP en las cuales hay una elevada concentración de uno de los tipos de átomos que contiene la solución sólida. Esto hace que su densidad electrónica

sea diferente de la densidad electrónica media de la aleación. Si los átomos que componen la solución sólida tienen una pequeña diferencia en número atómico, ese contraste de densidad electrónica será pequeño y la intensidad difundida puede hacerse inobservable.

Esto es lo que por otra parte, nos prevé la fórmula (VIII.9): Si la diferencia $f_A - f_B$ es chica, la intensidad difundida será también pequeña.

Las medidas de los parámetros χ_m puede hacerse en el caso de soluciones sólidas con segregación como en el caso de las soluciones sólidas con orden de corto alcance. Sin embargo, suele ser más simple, en muchos casos, usar los métodos de difusión a pequeños ángulos, de los cuales pueden obtenerse los tamaños de las zonas GP en la forma indicada en VII.2.2. Asimismo, es posible determinar la composición dentro y fuera de las zonas. La medida de los χ_m puede hacerse necesaria si los resultados de la teoría de la difusión a pequeños ángulos no son aplicables (casos en que $I_2(s)$ es fuertemente anisotrópica) o cuando se requieren detalles acerca de la estructura interna de las zonas. La figura VIII.1 resume con detalle los tipos de desorden de sustitución a los que nos hemos referido y sus respectivos efectos sobre el diagrama de difracción.

El estudio de estructura de soluciones sólidas es uno de los terrenos en que la aplicación de la teoría de la difracción por cristales imperfectos se ha mostrado más fructífera. Ella permitió hacer importantes progresos en el entendimiento de la termodinámica y comportamiento físico general de aleaciones.

Es importante notar que los parámetros χ_m así como el parámetro S son magnitudes que en el caso de soluciones sólidas en equilibrio tienen un significado termodinámico preciso*. Los métodos de difracción de rayos X permiten entonces una asociación entre resultados experimentales y las teorías termodinámicas mucho más directa que ningún otro método. La razón de esta asociación íntima debe buscarse en la naturaleza estadística de los resultados de la teoría de la difracción. De esa misma naturaleza son las descripciones termodinámicas.

En el caso de soluciones sólidas sobresaturadas, fuera del equilibrio, evidentemente la relación entre los parámetros medidos y la termodinámica de esos sistemas está lejos de ser directa, al menos desde el punto de vista de la termodinámica clásica cuyas funciones están definidas solo en estados de equilibrio. Sin embargo, los métodos de difracción han permitido entender en muchos casos mecanismos atómicos que son el origen mismo de variación de propiedades tan importantes como la resistividad eléctrica o la dureza de aleaciones. *

A juzgar por el avance observado en los últimos tiempos numerosos problemas de la termodinámica de aleaciones procuran solucionarse a breve plazo gracias a un empleo juicioso de los datos de difracción.

* Guinier A. Solid State Physics Vol. IX, Academic Press, New York, 1959

Figura VIII.1

(Extraída de V. Gerold, Zeit. Mtlkde, 54, 370, 1963)

En la mitad izquierda se reproduce un modelo bidimensional de solución sólida y en la mitad derecha su espacio recíproco que equivale aproximadamente al diagrama de difracción tal como se observaría en una placa fotográfica. Los puntos de coordenadas (hk) son los nodos de la red recíproca del cristal promedio y, el punto (00) corresponde a la dirección de incidencia, es decir, al ángulo de difracción nulo.

Abajo se da un gráfico esquemático de la distribución de intensidades a lo largo del eje h desde (00) hasta (20) y las reflexiones correspondientes al cristal promedio se han representado por trazos verticales.

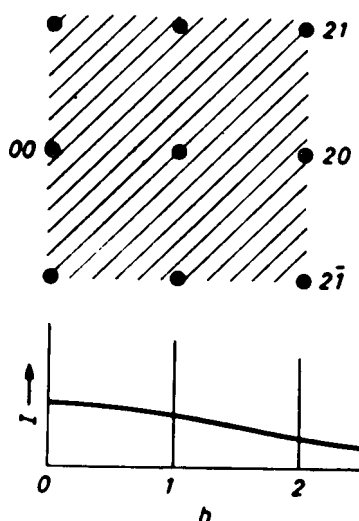
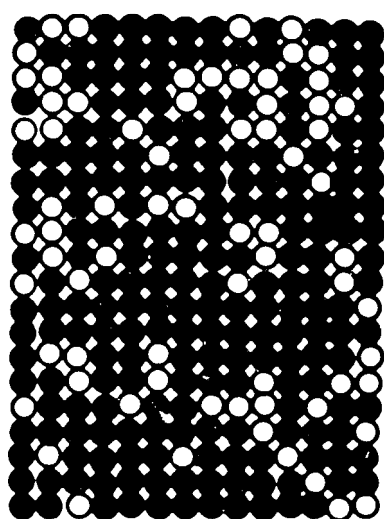


Figura VIII.1 (a)

Solución sólida completamente desordenada. Sólo se observa, además de los máximos de difracción del cristal promedio, la difusión continua de Laue.

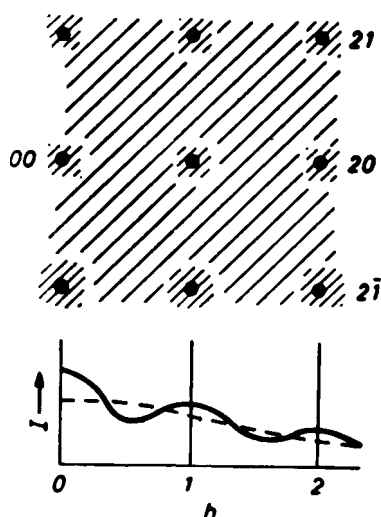
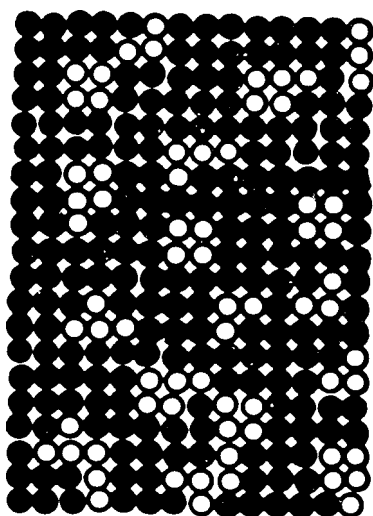


Figura VIII.1 (b)

Solución sólida con segregación (por ejemplo Al-Zn). A la difusión de Laue se le superponen modulaciones de la intensidad difusa, cuyos máximos se encuentran en los nodos de la red recíproca del cristal promedio. En particular, hay intensidad difusa alrededor del nodo (00) .

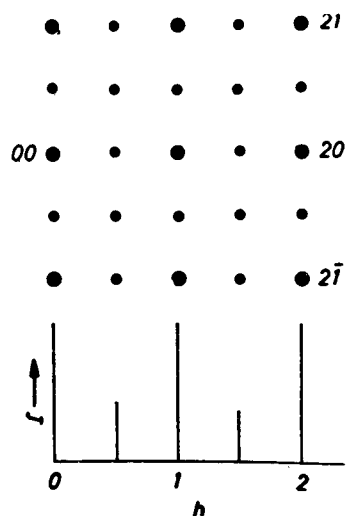
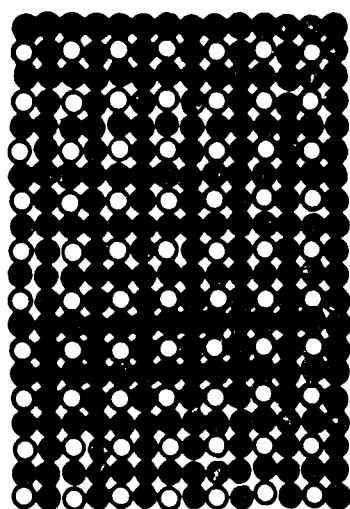


Figura VIII.1 (c)

Solución sólida con orden de largo alcance: no hay intensidad difusa sino líneas nítidas de superestructura.

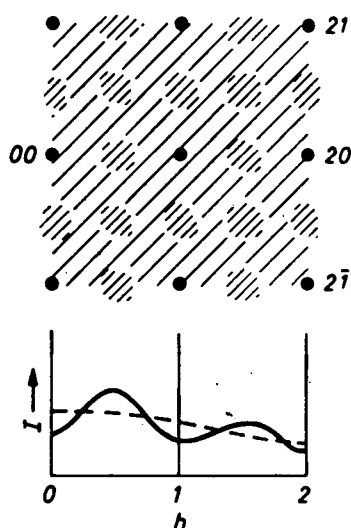
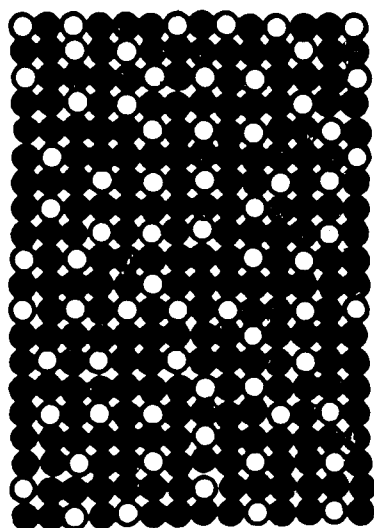


Figura VIII.1 (d)

Solución sólida con orden de corto alcance. A la difusión de Laue se le superponen modulaciones como en b) pero los máximos difusos se encuentran en las posiciones donde aparecerían las líneas de superestructura si la solución sólida estuviese totalmente ordenada.

IX. ESTUDIO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE METALES DEFORMADOS

El estudio de la deformación en metales por métodos de difracción exige el conocimiento de los distintos mecanismos por los cuales esa deformación se lleva a cabo y éstos serán el objeto de varios ciclos en este curso panamericano. Por otra parte, la teoría general de la difracción por cristales imperfectos se adapta a ese estudio en forma menos directa que a los casos analizados en el capítulo anterior.

Por esas razones, aunque las deformaciones en metales producen desórdenes de desplazamiento cuyos efectos son previsibles a partir de la teoría general, nosotros lo trataremos desde un punto de vista más elemental en un capítulo aparte.

IX.1. ASTERISMO EN LOS DIAGRAMAS DE LAUE

Dado un monocristal deformado plásticamente el diagrama de Laue se presenta con un fenómeno llamado asterismo, el cual consiste en una distorsión más o menos marcada de las manchas del diagrama.

Nosotros hemos visto en el capítulo II que la difracción podía interpretarse como una reflexión sobre un plano reticular, y hemos discutido con detalle la validez de esa imagen. Ella prevé máximos de intensidad nítidos que se traducen en manchas bien definidas en el diagrama de difracción. La extensión de la mancha está dada en este caso por las condiciones geométricas de la experiencia (dimensiones del haz incidente, distancia muestra film).

Si tenemos un cristal deformado, por ejemplo por curvatura, las manchas del diagrama de Laue se distorsionan y esta distorsión puede preverse también a partir de la analogía óptica de la reflexión (siempre dentro de las limitaciones establecidas). Un dado plano reticular curvado no se comportará ya como un "espejo" plano identificable por su normal sino como una especie de espejo curvo formado por un conjunto de plaquitas reflectoras desorientadas una respecto de la otra siguiendo la curvatura que ha sufrido la superficie. En esta imagen del plano reticular no existirá ya una única normal al plano sino que estaremos en presencia de todo un rango de normales más o menos amplio según la curvatura dada al cristal. Correspondientemente las manchas del diagrama de Laue aparecerán distorsionadas y la distorsión sufrida dependerá de la curvatura de los planos reticulares considerados y de la orientación del eje de curvatura respecto de la película y del haz incidente.

En principio, midiendo el ensanchamiento de las manchas sería posible determinar el rango de orientaciones de las normales. Sin embargo, diversos efectos propios de la experiencia falsean la medida. En efecto, con cada una de las normales del rango considerado intervienen una longitud de onda del espectro continuo diferente. Como este espectro está limitado en las pequeñas longitudes de onda (ver capítulo III) la mancha de Laue distorsionadas terminarán abruptamente

para la zona del diagrama correspondiente a la longitud de onda mínima. Asimismo, para las grandes longitudes de onda los límites de las manchas se hacen difusos. A ésto debe agregarse los efectos derivados de los cantos de absorción del bromo y de la plata que componen la emulsión fotográfica, lo que provoca una absorción preferencial de ciertas longitudes de onda con la consiguiente distribución irregular de intensidades en la mancha.

La información obtenida de un diagrama de Laue con asterismo debe pues considerarse cuidadosamente y en todo caso, las conclusiones que de él se saquen son fundamentalmente cualitativas.

IX.2.EFECTOS DE LAS DEFORMACIONES EN EL ANCHO DE LAS LINEAS D.S

Supongamos un dado metal sometido a tensiones que produzcan deformaciones homogéneas a lo largo de todo el volumen del metal. Estas provocarán una variación del parámetro de red que se traducirá en el corrimiento de las líneas del diagrama de Debye-Scherrer del metal considerado. De ese corrimiento pueden evaluarse las tensiones como lo hemos visto en el capítulo VII.

Si las deformaciones no son homogéneas existirán dentro del cristal zonas de compresión y de dilatación, y las variaciones del parámetro de red no serán ya idénticas en los distintos puntos del metal considerado. La consecuencia de ésto es que las líneas de Debye-Scherrer aparecen ensanchadas. La teoría muestra que la presencia de deformaciones no homogéneas produce en efecto ensanchamiento de línea pero no altera la intensidad integral de un dado máximo de difracción.

El ensanchamiento de línea es pues una indicación de la existencia de tensiones internas. Es un criterio simple y de fácil aplicación que puede usarse como control de tratamientos térmicos. Por ejemplo, un recocido para eliminar tensiones se considera satisfactorio cuando la muestra bajo control da, en un determinado montaje experimental, líneas tan finas como una muestra bien cristalizada del mismo material.

El estudio cuantitativo de un material deformado, es decir, la obtención a partir del ancho de línea de parámetros que caractericen el estado de deformación, es mucho más complicado. Dos concepciones distintas de la estructura del metal deformado fueron usadas en el pasado:

1. Modelo de la Fragmentación. Se supone que el efecto de la deformación es fragmentar el cristal metálico en pequeños cristallitos desorientados unos respecto de otros, pero manteniendo dentro de ellos una estructura periódica perfecta. En estas condiciones, el ancho de una línea estaría originado en el pequeño tamaño de los cristales individuales. El tamaño L de los mismos, que se calcula por la fórmula de Scherrer (ver párrafo VIII.2.) sirve para caracterizar la estructura del metal deformado.

2. Modelo de las fluctuaciones del parámetro. Básicamente se supone que los distintos granos del metal tienen un tamaño suficiente para no producir ensanchamiento y, al mismo tiempo, su estructura periódica se conserva perfecta. El ensanchamiento se atribuye a regiones del metal que, como consecuencia de tensiones heterogéneas, unas están en compresión y otras en tensión. A esas regiones corresponden valores del parámetro de red ligeramente diferentes del valor de equilibrio sin tensiones. Si los valores del parámetro están distribuidos según una curva de ancho Δa , el ancho $\Delta \theta$ para una dada línea se obtiene diferenciando la ecuación de Bragg:

$$\Delta \theta = \operatorname{tg} \theta \frac{\Delta d}{d}$$

para un metal cúbico:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a}$$

Así, el ancho $\Delta (2\theta)$ será

$$\Delta (2\theta) = 2 \frac{\Delta a}{a} \operatorname{tg} \theta$$

según esta teoría pues, el parámetro que caracteriza el estado de tensiones es $\Delta a/a$, el cual queda determinado por el ancho de línea. En principio, puede parecer simple distinguir experimentalmente cuál de los dos modelos es válido. En efecto, el ancho de la línea varía, para el primer modelo como $1/\cos \theta$ (recordar fórmula de Scherrer) y en el segundo como $\operatorname{tg} \theta$. Ambas funciones difieren sensiblemente para valores $\theta < \pi/4$ pero no para ángulos mayores. Sin embargo, para la mayor parte de los metales en la región de valores de θ relativamente pequeños se encuentran pocas líneas. Al mismo tiempo, en esa región el ensanchamiento es pequeño y, por consiguiente, su medida muy poco precisa. Por lo tanto, ninguna decisión definitiva puede alcanzarse mediante este análisis. Otras experiencias usando distintas longitudes de onda tampoco condujeron a resultados concluyentes.

Ambos modelos estuvieron en permanente controversia: para algunos casos se adaptaba el uno, para otros el otro. Se intentaron incluso compromisos tales como combinar los dos modelos. En realidad, las ambigüedades surgen de la pobreza de los datos experimentales que pueden obtenerse. En efecto siempre es posible reproducir, dentro del error experimental, el ancho de una dada línea de Debye-Scherrer con parámetros evaluados a partir de teorías básicamente diferentes.

Un avance considerable en el conocimiento de la estructura de metales deformados lo constituyen los trabajos de Warren y su escuela. En esos trabajos se trató ante todo de extraer una mayor información de la experiencia; además del ancho de las líneas se midió cuidadosamente el perfil de las mismas; y sin aceptar modelos o hipótesis a priori se buscaron cuáles eran las consecuencias de esas observaciones experimentales.

No es nuestra intención aquí desarrollar los cálculos de Warren y colaboradores ni referirnos a los detalles de las observaciones experimentales. Simplemente queremos mostrar los alcances y limitaciones de la información acerca de la estructura de metales deformados que en el mejor de los casos, puede extraerse del diagrama de difracción.

De la experiencia pueden extraerse dos parámetros:

- 1) Un parámetro relativo al tamaño de pequeños bloques cristalinos que difractan coherentemente al que llamaremos L , cuyo significado es semejante al tamaño aparente de cristales definido en el capítulo VIII. En este caso, L representa la distancia a lo largo de un dado eje (hkl) entre imperfecciones vecinas que separan a bloques del cristal tales que ellos difractan incoherentemente entre sí.
- 2) Un parámetro ϵ que da la fluctuación media cuadrática de la variación en longitud a lo largo de un eje (hkl) . Si L es la longitud para un cristal sin distorsionar a lo largo del eje (hkl) , en el cristal distorsionado valdrá $L + \Delta L$. El parámetro ϵ , viene definido por:

$$\epsilon = \frac{\overline{\Delta L^2}^{\frac{1}{2}}}{L}$$

Si las deformaciones fueran homogéneas en cada uno de los bloques de cristal que difractan coherentemente (aún cuando ellas varíen de un punto a otro del cristal), ϵ es constante en todo el volumen de cristal. Pero el resultado del cálculo de Warren es que ϵ disminuye cuando $L > 40 \text{ \AA}$. Esto pone en evidencia que las deformaciones son homogéneas a lo largo de distancias no superiores a $40 \text{ \AA}$. Para $L \sim 40 \text{ \AA}$, L es del orden de $1 \text{ \AA}$. Vale decir el desplazamiento de los átomos debido a las deformaciones puede estar en el orden de las distancias interatómicas.

El valor de ϵ depende de la dirección del eje considerado. En un primer trabajo, Warren y Averbach, estudiando el latón α , calcularon las tensiones a partir de los valores de ϵ medidos usando valores del módulo de Young determinados macroscópicamente. Ellos concluyeron que las tensiones eran isotrópicas y atribuyeron la anisotropía en ϵ a la anisotropía del módulo de Young. En un trabajo posterior, esta conclusión se cambió completamente por la consideración de un tipo particular de imperfección: las fallas de apilamiento, las que no entraron en consideración en el trabajo primitivo.

La forma más simple de esta imperfección se presenta en el apilamiento compacto de los planos hexagonales de las estructuras fcc y hcp: los (111) en las primeras y los (001) en las segundas (ver curso de cristalografía). Para las estructuras fcc que constituyen un caso particularmente favorable, el efecto de las fallas de apilamiento en las líneas de D.S. fué evaluado por Patterson y el resultado de su cálculo muestra que las líneas aparecen ensanchadas y, además, desplazadas en una cantidad que es proporcional a la frecuencia de fallas. Para determinar sin ambigüedades el efecto que se predice para las fallas de apilamiento deben darse dos condiciones: 1) los desplazamientos deben ser suficientemente grandes como para ser detectables; 2) deben ser de distinto signo para las líneas de distinto índice de

manera que la distancia entre dos líneas D.S. se vea aumentada o disminuída. Esta última condición permite distinguir los efectos debido a las fallas de apilamiento de aquellos debidos simplemente a las tensiones homogéneas o a la dilatación térmica.

En el latón α fuertemente deformado por limado Warren y Warekcis encontraron desplazamientos de línea de acuerdo a las predicciones de Patterson, y pudieron determinar la frecuencia de fallas de apilamiento. Este parámetro permitió calcular el ensanchamiento de línea que la presencia de esas fallas provoca y descontarlo del ancho medido. El ancho restante se atribuyó a los efectos de distorsión que acabamos de discutir. Pudo determinarse así para el latón α que la principal causa de ensanchamiento de línea la constituyen las fallas de apilamiento.

Así vemos cómo el cambio de las hipótesis básicas cambia completamente las conclusiones originales acerca de la estructura de esa aleación. Resulta significativo notar que aparte del corrimiento de línea que no fué tenido en mente en el primitivo trabajo de Warren y Averbach, el diagrama de difracción puede explicarse igualmente bien dentro del error experimental tanto con la primera teoría (anisotropía del módulo de Young) como con la segunda (fallas de apilamiento).

Como conclusión podemos decir que el análisis más elaborado de los datos de difracción da una descripción estadística de la estructura de los metales deformados (C f. estudio de soluciones sólidas párrafo VIII.2). Esta descripción puede conducir a una verificación de modelos propuestos pero no puede dar por sí misma una imagen completa de esas estructuras. Encontramos pues las mismas limitaciones que hemos mencionado muchas veces a lo largo de este curso. Ellas tienen todas el mismo origen: la información incompleta que brindan las experiencias de difracción. Sin embargo, repetimos una vez más que esas experiencias constituyen la fuente de conocimiento más directa en el estudio de la materia en escala atómica y conduce a resultados extremadamente importantes. En el caso particular que nos ocupa ellas permitieron una prueba directa de la presencia de fallas de apilamiento.

Para terminar, vale la pena notar que no existe ninguna vinculación inmediata en lo que acabamos de exponer con las dislocaciones que desempeñan un rol tan importante en la interpretación de la deformación plástica. En realidad, en los resultados que hemos discutido, las dislocaciones no tienen efecto alguno pues se hallan concentradas en regiones que aunque fuertemente distorsionadas, tienen una muy pequeña extensión respecto de las dimensiones de los dominios del cristal a los cuales dichos resultados se aplican. En efecto, en un cristal con una densidad de dislocaciones de 10^{12} , lo cual es un valor frecuentemente estimado, ellas se hallan distanciadas por longitudes del orden de 200 Å. Frente a estos valores, no tienen importancia las regiones del orden de algunos Angströms a los que se extiende la influencia de una dislocación individual.

BIBLIOGRAFIA

Guinier, A., Obra citada en Capítulo I

Guinier, A., Fournet, G., Small Angle Scattering of X Rays.
Wiley, New York, 1955

Guinier, A., Dexter, D.L., X-Ray Studies of Materials
Interscience, New York, 1963

Beeman, W.W., Kaesberg, P., Anderegg, J.W., Webb, M.B.,
en Handbuch der Physik, Vol. XXXII
Springer-Verlag, Berlin, 1957

Warren, B.E., obra citada en Capítulo III

APENDICE I

NOCIONES ELEMENTALES SOBRE LOS NUMEROS COMPLEJOS

Los números complejos, que constituyen una generalización de los números reales, fueron introducidos para dar sentido a la radiación par de **números** negativos.

Todo número complejo puede escribirse en la forma:

$$z = a + ib \quad (A.1)$$

donde a y b son números reales y el número i es tal que $i = \sqrt{-1}$ o bien $i^2 = -1$. El número a se llama la parte real del número complejo z, y b la parte imaginaria. Si la parte real fuera nula, el número complejo se llama imaginario puro; si la parte imaginaria es nula el número complejo pasa a ser un número real.

Así como todo número real puede representarse por un punto sobre una recta, un número complejo se representa por un punto P de un plano llamado plano complejo. El plano complejo está determinado por dos ejes coordenados midiéndose en abscisas la parte real a y en ordenadas la parte imaginaria b. Observando la figura A.1 resultan evidentes las siguientes relaciones:

$$a = \rho \cos \varphi \quad b = \rho \sin \varphi$$

$$\rho = \sqrt{a^2 + b^2}$$

$$\tan \varphi = b/a$$

En estas condiciones:

$$z = \rho (\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad (A.2)$$

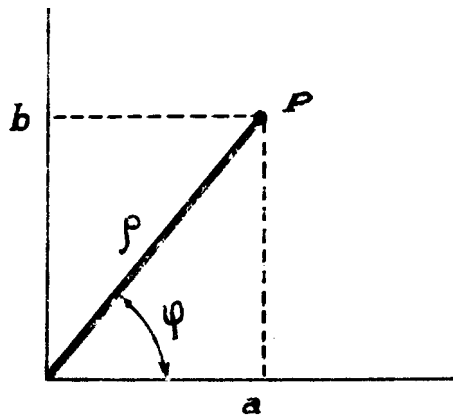


Fig. A.1

La expresión (A.2) se llama forma trigonométrica o polar del número complejo z mientras que (A.1) se dice que es su forma algebraica. La cantidad ρ recibe el nombre de módulo de z y el ángulo φ es su argumento. Conviene observar que el argumento no está completamente definido. Si bien, en efecto, $\varphi = \arctg(b/a)$, también $\varphi = \arctag(b/a) + 2n\pi$

Existe aún otra forma de los números complejos de gran utilidad práctica. Ella resulta de una fórmula, conocida como fórmula de Euler, que se deduce en todos los cursos elementales de análisis y que nosotros admitiremos sin demostración:

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$$

Vale decir que la expresión exponencial $e^{i\varphi}$ corresponde a un número complejo de argumento φ cuyo módulo vale 1. Resulta así:

$$z = a + ib = \rho (\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi) = \rho e^{i\varphi} \quad (\text{A.3})$$

La expresión (A.3) se llama forma exponencial de números complejo z .

Dados dos números complejos z y z' , en sus formas algebraicas, trigonométrica o exponencial:

$$\begin{aligned} z &= a + ib = \rho (\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi) = \rho e^{i\varphi} \\ z' &= a' + ib' = \rho' (\cos \varphi' + i \operatorname{sen} \varphi') = \rho' e^{i\varphi'} \end{aligned}$$

es decir que ellos son iguales si sus partes reales e imaginarias son respectivamente iguales. Esta definición no ofrece ambigüedades en la forma algebraica:

$z = z'$ si $a = a'$ y $b = b'$. Sin embargo, en las formas trigonométrica y exponencial resulta: $z = z'$ si $\rho = \rho'$ y $\varphi' = \varphi + 2K\pi$ siendo K un entero. En efecto:

$$\text{si } \rho = \rho' \text{ y } \varphi' = \varphi + 2K\pi :$$

$$z' = \rho \cos (\varphi + 2K\pi) + i \operatorname{sen} (\varphi + 2K\pi)$$

Recordemos las fórmulas trigonométricas:

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} (\alpha \pm \beta) &= \operatorname{sen} \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \operatorname{sen} \beta \\ \cos (\alpha \pm \beta) &= \cos \alpha \cos \beta \mp \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \beta \end{aligned}$$

$$\text{Entonces: } \cos (\varphi + 2K\pi) = \cos \varphi \cos 2K\pi - \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} 2K\pi = \cos \varphi$$

$$\text{y análogamente: } \operatorname{sen} (\varphi + 2K\pi) = \operatorname{sen} \varphi \cos 2K\pi + \cos \varphi \operatorname{sen} 2K\pi = \operatorname{sen} \varphi$$

$$\text{Luego } z' = \rho (\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi) = z$$

Consideremos ahora la forma exponencial $\rho e^{i\varphi}$

$$\text{si } \rho = \rho' \text{ y } \varphi' = \varphi + 2K\pi \quad z' = \rho' e^{i\varphi'} = \rho e^{i(\varphi + 2K\pi)} = \rho e^{i\varphi} e^{i2K\pi}$$

$$\text{pero } e^{i2K\pi} = \cos 2K\pi + i \operatorname{sen} 2K\pi = 1$$

$$\text{luego } z' = \rho e^{i\varphi} = z$$

con lo cual hemos demostrado que dos números complejos en sus formas trigonométrica o exponencial son iguales si tienen igual módulo y si sus argumentos difieren en un múltiplo entero de 2π .

La sencillez con que hicimos la demostración en el caso de la forma exponencial nos muestra que en general, resulta más práctico trabajar con exponenciales que con funciones trigonométricas.

Se dice que dos números complejos son conjugados si sus partes reales son iguales y si sus partes imaginarias son iguales y de signo opuesto. Si $z = a + ib$ su complejo conjugado será $z^* = a - ib$. En forma trigonométrica y exponencial resulta: si $z = \rho (\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi)$, el complejo conjugado es $z^* = (\cos \varphi - i \operatorname{sen} \varphi)$
 $z = \rho e^{i\varphi} \quad z^* = \rho e^{-i\varphi}$.

OPERACIONES CON NUMEROS COMPLEJOS

1. SUMA: Se dice que un número complejo $A + iB$ es suma de los números $a + ib$ y $a' + ib'$ si $A = a + a'$ y $B = b + b'$, y se expresa:

$$A + iB = (a + ib) + (a' + ib')$$

Vale decir, se suman separadamente la parte real de uno con la parte real del otro y análogamente con las respectivas partes imaginarias. Resulta evidente pues que la suma de números complejos responde a las mismas leyes que la suma de vectores en la cual se suman separadamente las distintas componentes. La figura A.2 representa gráficamente la suma de números complejos, resultando además evidente las relaciones de suma en las formas trigonométrica y exponencial.

$$\begin{aligned} z &= \rho (\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi) \\ z' &= \rho' (\cos \varphi' + i \operatorname{sen} \varphi') \\ \rho &= \sqrt{a^2 + b^2} = \sqrt{a'^2 + b'^2} \\ \varphi &= \operatorname{arctg} \frac{b}{a} \quad \varphi' = \operatorname{arctg} \frac{b'}{a'} \end{aligned}$$

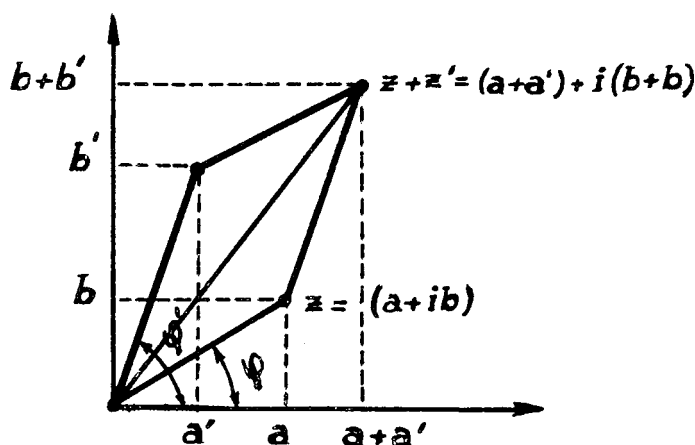


Figura A.2

$$z + z' = \rho \cos \varphi + \rho' \cos \varphi' + i (\rho \operatorname{sen} \varphi + \rho' \operatorname{sen} \varphi')$$

Exponencialmente:

$$z = \rho e^{i\varphi} \quad z' = \rho' e^{i\varphi'} \quad z + z' = \rho e^{i\varphi} + \rho' e^{i\varphi'}$$

2. MULTIPLICACION: Se lleva a cabo, en las formas algebraica y trigonométrica como si se tratara del producto de binomios pero agrupando separadamente las partes real e imaginaria. Siempre es necesario recordar que $i \cdot i = i^2 = -1$:

$$z \cdot z' = (a + ib)(a' + ib') = aa' + ia'b + iab' - bb'$$

$$\text{o sea: } zz' = (aa' - bb') + i(a'b + ab')$$

En forma trigonométrica:

$$\begin{aligned} z \cdot z' &= [p(\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi)] [p'(\cos \varphi' + i \operatorname{sen} \varphi')] \\ &= pp' [\cos \varphi \cos \varphi' - \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \varphi' + i (\cos \varphi \operatorname{sen} \varphi' + \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi')] \end{aligned}$$

Pero recordando las relaciones trigonométricas antes mencionadas:

$$\cos \varphi \cos \varphi' - \operatorname{sen} \varphi \operatorname{sen} \varphi' = \cos (\varphi + \varphi')$$

$$\cos \varphi \operatorname{sen} \varphi' + \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi' = \operatorname{sen} (\varphi + \varphi')$$

$$\text{Luego: } zz' = p p' [\cos (\varphi + \varphi') + i \operatorname{sen} (\varphi + \varphi')] \quad (\text{A.3})$$

O sea, el producto de dos números complejos, expresados en su forma trigonométrica, es igual a otro número complejo cuyo módulo es el producto de los módulos y el argumento es la suma de los argumentos de los números complejos dados.

La forma exponencial permite alcanzar el mismo resultado en una manera más simple:

$$\text{dados } z = p e^{i\varphi} \text{ y } z' = p' e^{i\varphi'}$$

$$zz' = p p' e^{i\varphi} e^{i\varphi'} = p p' e^{i(\varphi + \varphi')} \quad (\text{A.4})$$

Un caso particular importante es la multiplicación de un número complejo por su conjugado. En la forma algebraica:

$$z \cdot z^* = (a + ib) \cdot (a - ib) = a^2 + b^2 = p^2$$

Vale decir, el producto de un número complejo por su conjugado es un número real cuyo valor es el cuadrado del módulo.

En forma trigonométrica:

$$\begin{aligned} z \cdot z' &= p^2 (\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi) (\cos \varphi - i \operatorname{sen} \varphi) = \\ &= p^2 [\cos^2 \varphi + \operatorname{sen}^2 \varphi + i \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi - i \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi] \end{aligned}$$

$$\text{o sea } zz^* = p^2$$

Nuevamente la forma exponencial nos conduce, de manera más sencilla, al mismo resultado:

$$zz^* = p^2 e^{i\varphi} e^{-i\varphi} = p^2$$

3. POTENCIACION.

Resulta como simple extensión de las propiedades de la multiplicación. Sin embargo, las expresiones correspondientes resultan complicadas utilizando la forma algebraica pues ellas derivan de aplicar las fórmulas para las potencias de un binomio a la expresión $(a + ib)$. En cambio se obtienen ecuaciones más simples en las formas trigonométrica y exponencial. En efecto, generalizando simplemente (A.3.), resulta para n entero

$$z^n = \rho^n [\cos n\varphi + i \operatorname{sen} n\varphi]$$

Esta expresión se conoce como fórmula de Moivre.

Análogamente se puede generalizar (A.4.)

$$z^n = \rho^n e^{in\varphi}$$

4. COCIENTE DE NUMEROS COMPLEJOS: Como en el caso de los números reales, para los números complejos el cociente se define como la operación inversa a la multiplicación. Así, dados dos números complejos $z = a + ib$ y $z' = a' + ib'$, se dice que otro número $Z = A + iB$ es el cociente $\frac{z}{z'}$, si $z = z'Z$, o sea:

$$(a + ib) = (a' + ib')(A + iB)$$

vale decir

$$\begin{cases} a = a'A - b'B \\ b = a'B + b'A \end{cases}$$

resolviendo el sistema

$$A = \frac{a a' + b b'}{a'^2 + b'^2}$$

$$B = \frac{a'b - ab'}{a'^2 + b'^2}$$

$$\text{o sea } \frac{z}{z'} = \frac{(aa' + bb') + i(a'b - ab')}{a'^2 + b'^2}$$

En forma exponencial, resulta particularmente simple:

$$\begin{aligned} z &= \rho e^{i\varphi} \\ z' &= \rho' e^{i\varphi'} \\ \frac{z}{z'} &= \frac{\rho}{\rho'} e^{i(\varphi - \varphi')} \end{aligned}$$

de donde puede deducirse con toda facilidad la expresión trigonométrica del cociente:

$$\frac{z}{z'} = \frac{\rho (\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi)}{\rho' (\cos \varphi' + i \operatorname{sen} \varphi')} = \frac{\rho}{\rho'} [\cos (\varphi - \varphi') + i \operatorname{sen} (\varphi - \varphi')]]$$

5. RADICACION.

Como en el caso de los números reales, la radicación consiste en obtener el valor de un número z a partir de su potencia z^n . Sea ésta, en forma trigonométrica

$$z^n = \rho (\cos \Phi + i \operatorname{sen} \Phi)$$

a partir de ρ y Φ debemos hallar los valores del módulo ρ y del argumento φ del número $z = \rho (\cos \varphi + i \operatorname{sen} \varphi)$

La fórmula de Moivre nos dice que: $z^n = \rho^n (\cos n\varphi + i \operatorname{sen} n\varphi)$

$$\text{Luego } \rho (\cos \Phi + i \operatorname{sen} \Phi) = \rho^n (\cos n\varphi + i \operatorname{sen} n\varphi)$$

Para evaluar ρ y φ no nos queda sino igualar los módulos y los argumentos. El módulo raíz se calcula fácilmente: $\rho = \sqrt[n]{\rho^n}$. Pero el cálculo del argumento raíz debe hacerse teniendo en cuenta que la igualdad entre dos argumentos está determinada a menos de un múltiplo entero de 2π . Así resulta:

$$n\varphi = \Phi + 2k\pi$$

con lo que, el argumento raíz vale

$$\varphi = \frac{\Phi}{n} + \frac{2k\pi}{n}$$

quiere decir que existen n argumentos raíces distintos que se obtienen cuando k toma n valores enteros sucesivos.

En consecuencia, la raíz n -ésima de un número complejo tiene n valores distintos.

La unidad puede considerarse un número complejo de módulo unitario y argumento nulo. Podemos pues calcular sus raíces n -ésimas. Resulta así como caso particular de lo que acabamos de establecer que la raíz n -ésima de la unidad tiene n valores distintos que derivan del argumento raíz.

$$\cos\left(2\frac{k}{n}\pi\right) + i \operatorname{sen}\left(\frac{2k}{n}\pi\right)$$

cuando k toma n valores enteros sucesivos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Angot, A., Compléments de Mathématiques, Editions de la Revue d'Optique, Paris, 1961
- 2.- Sokolnikoff, I.S. y E.S., Matemática Superior para Ingenieros y Físicos (Traducción castellana de la 2da edición en inglés), Nigar, Buenos Aires 1947.

APENDICE II

EL MOVIMIENTO VIBRATORIO Y LA PROPAGACION DE ONDAS

Los fenómenos de interferencia y difracción, que son la base esencial de este curso, se interpretan en base a la naturaleza ondulatoria de la luz (y de la radiación en general).

Es bien sabido que las ondas luminosas consisten en la propagación de vibraciones de un campo electromagnético. El entendimiento de los fenómenos básicos de la óptica que derivan de la naturaleza ondulatoria de la luz no requiere, sin embargo, la consideración de las vibraciones electromagnéticas en particular, las cuales resultan difíciles de imaginar. Fresnel fue capaz de describir distintos fenómenos ópticos asociados con las vibraciones luminosas y formular las leyes correspondientes muchos años antes que se propusiera la teoría electromagnética de la luz; simplemente consideró que un rayo de luz consistía en la propagación de vibraciones de las partículas del éter cósmico. La física moderna nos enseña que el éter cósmico no existe y que la luz consiste en vibraciones de un campo eléctrico y de un campo magnético; sin embargo, las leyes deducidas por Fresnel siguen siendo válidas. Si se descubriera un día que la teoría electromagnética de la luz fuera falsa y que un rayo luminoso consiste en otro tipo de vibraciones las leyes de la óptica seguirían siendo válidas pues ellas derivan de la naturaleza vibratoria sin interesar qué es lo que vibra.

En estas condiciones, para entender los fenómenos de difracción que nos interesan no vale la pena considerar campos electromagnéticos. Basta con estudiar las vibraciones desde un punto de vista puramente cinemático considerando el movimiento de un punto que representaremos por funciones periódicas del tiempo (en última instancia es lo que hizo Fresnel ...). Esas funciones periódicas podrían representar igualmente las vibraciones de cualquier magnitud física. La única razón por la que hablaremos del movimiento de un punto en lugar de hablar de vibraciones de un campo eléctrico, o de un campo magnético, o de la presión en un punto de un gas, etc, es que el movimiento de un punto es más fácilmente visualizable y todas las leyes deducidas sirven igualmente bien para describir las vibraciones de cualquier otra magnitud física con sus propiedades y consecuencias.

VIBRACIONES. FUNCIONES SINUSOIDALES

Consideremos un punto cualquiera P sobre una recta cuya posición pueda individualizarse respecto de un origen prefijado por una única coordenada y a la cual llamaremos elongación. Diremos que el punto P vibra con período T si su elongación en función del tiempo puede representarse por una función del tiempo de la forma:

$$y = f(t) = f(t + T)$$

Vale decir, toda vez que transcurre un tiempo T la elongación repite sus valores. Así, la función $f(t)$ queda completamente definida cuando se conocen sus valores en el intervalo $(t = 0, t = T)$.

De todas las funciones periódicas las más simples son las funciones sinusoidales. Estas funciones tienen una gran importancia pues prácticamente todas las funciones periódicas pueden descomponerse en una suma infinita de funciones sinusoidales (Teorema de Fourier) por lo que el estudio de una función periódica cualquiera puede reducirse al estudio de funciones sinusoidales.

La elongación de un punto que vibra sinusoidalmente puede escribirse:

$$y = A \cos(\omega t - \varphi) \quad (A. 4)$$

donde A , ω y φ son constantes propias de la vibración que cumple el punto dado. Dadas las propiedades de las funciones sinusoidales, la elongación y repite sus valores toda vez que el argumento $\omega t - \varphi$ se incrementa en 2π . Esto puede expresarse también diciendo que y es una función periódica de período $T = (2\pi/\omega)$. En efecto:

$$y = A \cos\left[\omega\left(t + \frac{2\pi}{\omega}\right) - \varphi\right] = A \cos(\omega t - \varphi + 2\pi) = A \cos(\omega t - \varphi)$$

T es pues el período de la función (A.4). ω recibe el nombre de pulsación, definiéndose además la frecuencia de la vibración $\gamma = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{T}$ que representa el número de veces por segundo que la elongación repite su valor.

Puesto que el coseno varía entre $+1$ y -1 , la elongación varía entre los valores extremos $+A$ y $-A$. La cantidad A recibe el nombre de amplitud de la vibración.

Consideremos ahora dos puntos, P_0 y P ; cuyas posiciones sobre sendas rectas queden completamente definidas por las coordenadas y_0 e y respectivamente, y supongamos que el punto P empiece a vibrar sinusoidalmente en el instante $t = 0$ quedando su elongación definida por la expresión

$$y_0 = A \cos \omega t$$

Si en el instante $t = \tau$ el punto P empieza a vibrar sinusoidalmente con igual pulsación y amplitud que el punto P_0 ; su elongación, en cada instante, se expresa convenientemente por la función sinusoidal

$$y = A \cos \omega(t - \tau)$$

Esta expresión tiene en cuenta que la vibración del punto P está retardada en un tiempo τ respecto de la vibración del punto P_0 . En efecto, P_0 que empezó a vibrar en el instante $t = 0$ alcanza, al cabo de un cierto tiempo t un valor y_t de la elongación; la elongación del punto P , que empezó a vibrar en el instante τ alcanzará un valor $y_{t+\tau} = y_0 t$ al cabo de un tiempo $t + \tau$ (ver figura A.3). Entonces:

$$y_{t+\tau} = A \cos \omega(t + \tau - \tau) = A \cos \omega t = y_0 t$$

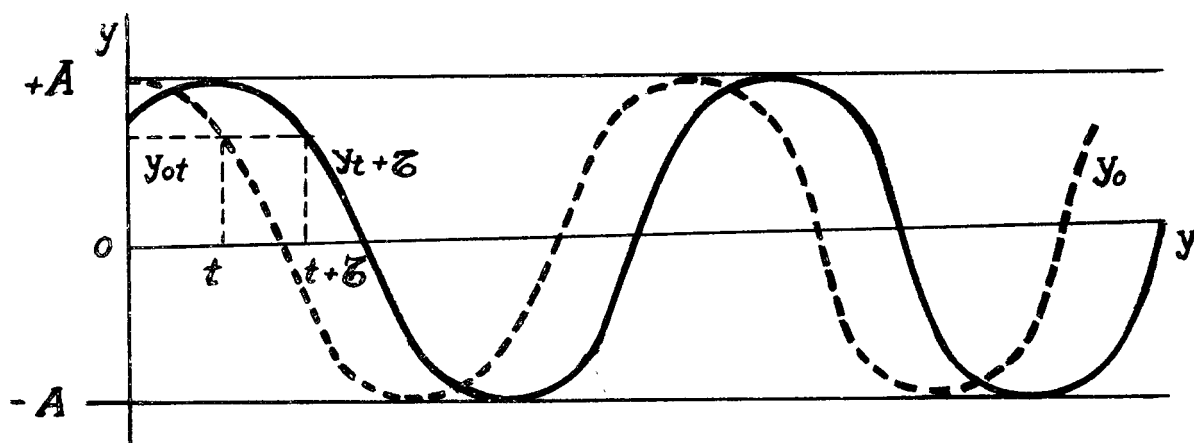


Figura A.3

el retardo se expresa convenientemente en términos de una variable angular φ

$$y = A \cos \omega(t - \tau) = A \cos(\omega t - \omega \tau) = A \cos(\omega t - \varphi)$$

donde hemos puesto

$$\varphi = \omega \tau = 2\pi \frac{\tau}{T}$$

El ángulo φ se llama diferencia de fase entre los dos movimientos sinusoidales considerados y es una medida del retardo de uno respecto del otro. Si la diferencia de fase es un múltiplo entero de 2π ($\frac{\tau}{T} = n$, entero) se dice que ambos movimientos están en fase; ellos están, en este caso, representados exactamente por la misma función sinusoidal. Si φ es un múltiplo impar de π se dice que las dos vibraciones están en oposición de fase: en todo momento representan la misma elongación con signo opuesto. Si la diferencia de fase es $\pi/2$,

$y = A \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) = A \sin \omega t$; así la función $\sin \omega t$ presenta un retardo de un cuarto de período respecto de la función $A \cos \omega t$

REPRESENTACION DE VIBRACIONES POR NUMEROS COMPLEJOS

El modelo cinemático que hemos venido desarrollando permite representar el movimiento sinusoidal por un movimiento circular uniforme. Consideremos, en efecto, un vector OM (ver figura A.4) cuya longitud sea A , el cual gira con velocidad angular ω alrededor de su origen O ; sea, además, φ el ángulo que forma OM con un eje de referencia y en el instante $t = 0$. La Proyección de OM sobre Oy es

$$y = A \cos(\omega t - \varphi)$$

así el punto m , proyección de M aparece animado de un movimiento sinusoidal cuya pulsación es la velocidad angular del vector que gira y cuya amplitud es el módulo de dicho vector. La fase φ obviamente está representada por el ángulo que forma OM con el eje de proyección en el instante inicial. Por lo tanto si el período T del movimiento sinusoidal está dado, basta con representar gráficamente A y φ . Esto se conoce como representación de Fresnel y resulta particularmente útil en la composición de vibraciones.

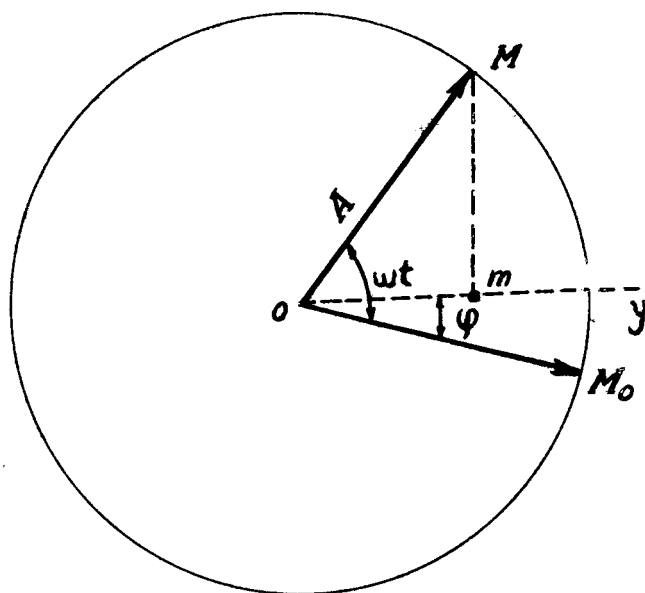


Figura A.4

Vemos pues que el movimiento vibratorio sinusoidal puede representarse por vectores en un plano. Resulta muy útil tomar ese plano como el plano complejo y representar un dado vector por un número complejo cuya parte real es la proyección sobre el eje real y su parte imaginaria, correspondientemente, es su proyección sobre el eje imaginario. Así

$$OM = A \cos(\omega t - \varphi) + i A \sin(\omega t - \varphi)$$

o

$$OM = A \left[\cos(\omega t - \varphi) + i \sin(\omega t - \varphi) \right]$$

En estas condiciones, el movimiento oscilatorio puede representarse por la exponencial compleja

$$Ae^{i(\omega t - \varphi)}$$

esta expresión se introduce porque resulta mucho más simple operar con exponenciales que con funciones trigonométricas como ya lo hemos demostrado en varios casos detallados en el Apéndice I.

ENERGIA DEL MOVIMIENTO VIBRATORIO

Consideremos un punto P , como lo hicimos hasta ahora, animado de un movimiento sinusoidal. Su elongación en cada instante estará dada por:

$$y = A \cos(\omega t - \varphi)$$

La velocidad del punto P en cada instante estará dada por:

$$\dot{y} = \frac{dy}{dt} = -Aw \sin(\omega t - \varphi)$$

análogamente su aceleración será

$$\ddot{y} = \frac{dy}{dt} = -A\omega^2 \cos(\omega t - \varphi) = -\omega^2 y$$

$$\ddot{y} + \omega^2 y = 0 \quad (A.5)$$

o sea

Esta es la ecuación diferencial del movimiento vibratorio de pulsación ω . Es una ecuación diferencial lineal de segundo orden cuya integral general es la función $A \cos(\omega t - \varphi)$ quedando por determinar las dos constantes A y φ .

Hasta ahora nos hemos ocupado del movimiento sinusoidal desde un punto de vista puramente cinemático sin preocuparnos para nada acerca de las causas que lo producen. Para hacer una aproximación dinámica al problema, es decir, buscar las relaciones entre el movimiento y las fuerzas que lo producen, consideremos que el punto P tiene una masa m; si queremos que dicho punto cumpla un movimiento vibratorio sinusoidal sobre él debe actuar una fuerza tal que introducida en la ecuación fundamental de la mecánica

$$F = m \cdot a. \quad (A.6)$$

ésta sea una ecuación diferencial de la forma (A.5). Las soluciones de esa ecuación serán funciones sinusoidales que representarán el movimiento del punto P.

Las fuerzas que introducidas en la ecuación fundamental (A.6) conducen a una ecuación diferencial del tipo (A.5) son de la forma:

$$F = -ky \quad (A.7)$$

es decir, la fuerza es proporcional a la elongación y dirigida en sentido contrario a la misma. Fuerzas de ese tipo son las ejercidas por un resorte (figura A.5.). Si a la constante k le damos un valor ω^2 e introducimos la fuerza (A.7) en (A.6):

$$\begin{aligned} F &= m\ddot{y} = -m\omega^2 y \\ m\ddot{y} + m\omega^2 y &= 0 \\ \ddot{y} + \omega^2 y &= 0 \end{aligned}$$

y también

que es idéntica a (A.5) por lo que la solución será de la forma $A \cos(\omega t - \varphi)$. La energía total de la vibración está compuesta por la energía cinética $\frac{1}{2}m\dot{y}^2$ y la energía potencial representada por el trabajo que puede entregar el punto de masa m cuando en una posición tal como M es atraída por la fuerza F. (Figura A.5). De acuerdo al teorema de las fuerzas vivas la energía total U del sistema es constante en el curso del movimiento; podemos pues calcular U en el momento en que el punto de masa m pasa por la posición de equilibrio O en la cual la energía potencial es nula y toda la energía U está constituida por energía cinética. Pero cuando la masa m pasa por O, la elongación es nula o sea, $\cos(\omega t - \varphi) = 0$,

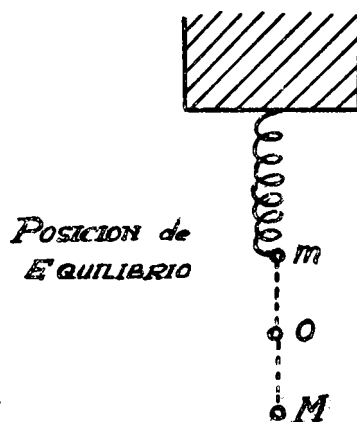


Figura A.5

entonces, necesariamente $\sin(\omega t - \varphi) = \pm 1$ con lo que, $\dot{y} = A\omega \sin(\omega t - \varphi) = \pm A\omega$
 La energía de la vibración será pues

$$U = \frac{1}{2} m \dot{y}^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2$$

Es decir la energía del movimiento vibratorio de un punto material es proporcional al cuadrado de la amplitud. Este resultado de extrema importancia que hemos establecido para el caso de una masa vibrante tiene validez para cualquier tipo de vibración. En particular, vale para las vibraciones electromagnéticas. A lo largo de todo este curso tomaremos siempre el cuadrado de la amplitud como medida de la energía de las vibraciones.

Si expresamos el movimiento vibratorio mediante la exponencial compleja, la energía se calcula simplemente multiplicando la elongación por su complejo conjugado. Si

$$y = A e^{i(\omega t - \varphi)}$$

$$U \propto y y^* = A^2$$

PROPAGACION DE VIBRACIONES: ONDAS

En los párrafos anteriores nos hemos ocupado de las vibraciones de un punto, es decir, de un movimiento tal que la elongación del punto considerado variaba periódicamente en función del tiempo. Queremos estudiar ahora cómo se propaga esa vibración a lo largo de una dirección del espacio constituyendo una onda. Para ésto recurriremos nuevamente a un modelo mecánico y comenzaremos analizando cómo se propaga una perturbación cualquiera a lo largo de una cuerda elástica.

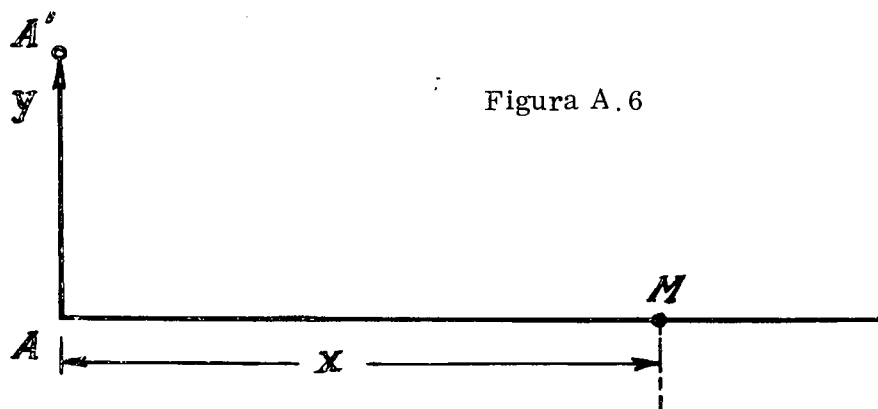


Figura A.6

Consideremos una cuerda elástica tensa AB (figura A.6) y démosle una sacudida de manera que el punto A vaya a la posición A' con una elongación y la cual, en función del tiempo, tiene una forma como la indicada en la figura A.7. En estas condiciones, se observa experimentalmente que la perturbación introducida en A se propaga por la cuerda con una velocidad v que sólo depende de la naturaleza de la cuerda y de su estado de tensión sin importar en absoluto la ley de variación de la elongación del punto A en función del tiempo. Así, la perturbación introducida en A llegará a un cierto punto M de la cuerda, a dis-

tancia x de A (figura A.5) en un tiempo $\tau = x/v$; el punto M repetirá, pues, el movimiento de A con un retardo τ . Dicho de otra manera: la variación de la elongación del punto M en función del tiempo es la misma que la del punto A retardada respecto de ésta en un tiempo τ . (ver figura A.7).

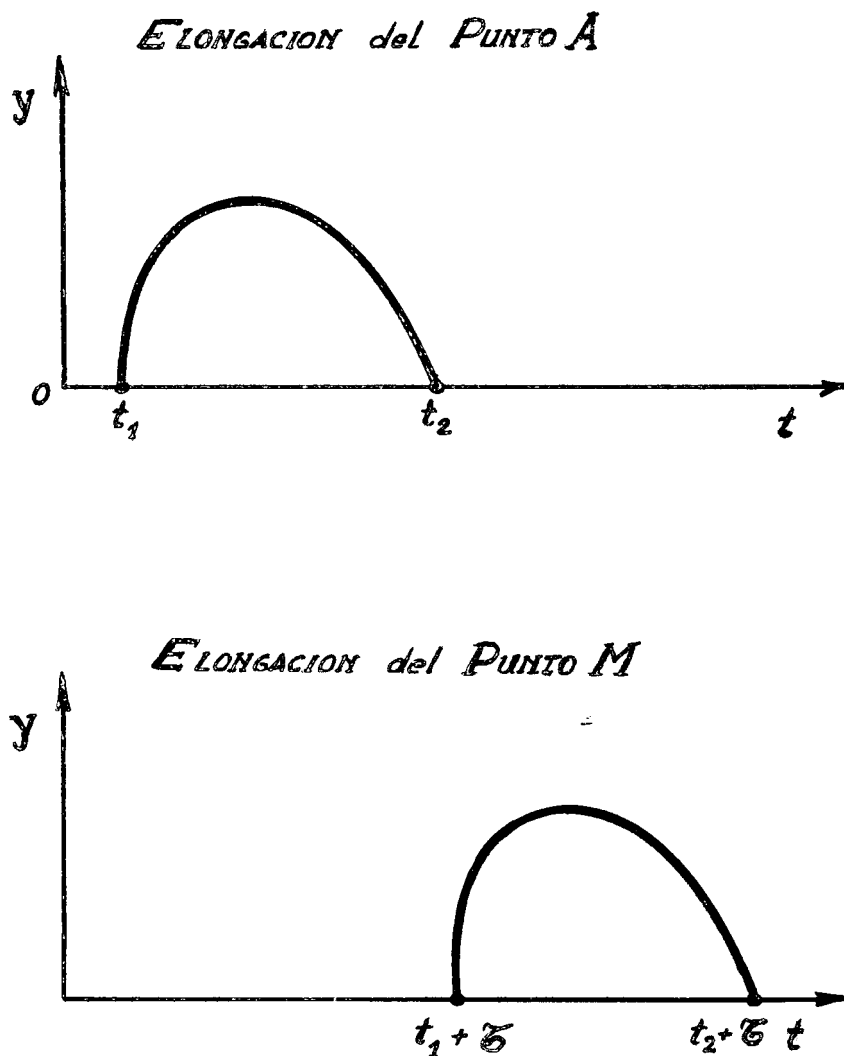


Figura A.7

Queremos analizar ahora el estado de la cuerda en un cierto instante t posterior a t_2 - (figura A.8). Las perturbaciones que salieron de A entre los instantes t_1 y t_2 llegaron en el instante t a los puntos del segmento M_1M_2 situados a distancias de A comprendidas entre $AM_1 = x_1 = v(t - t_1)$ y $AM_2 = x_2 = v(t - t_2)$. Así las elongaciones de los distintos puntos del segmento M_1M_2 reproducen en el instante t las elongaciones del punto A en los distintos instantes comprendidos entre t_1 y t_2 . Vale decir que las elongaciones de los distintos puntos de la cuerda en función de la abscisa x de dichos puntos en

un dado instante t son una función de la misma forma que la ley de variación de la elongación en función del tiempo de un punto A de abscisa dada.

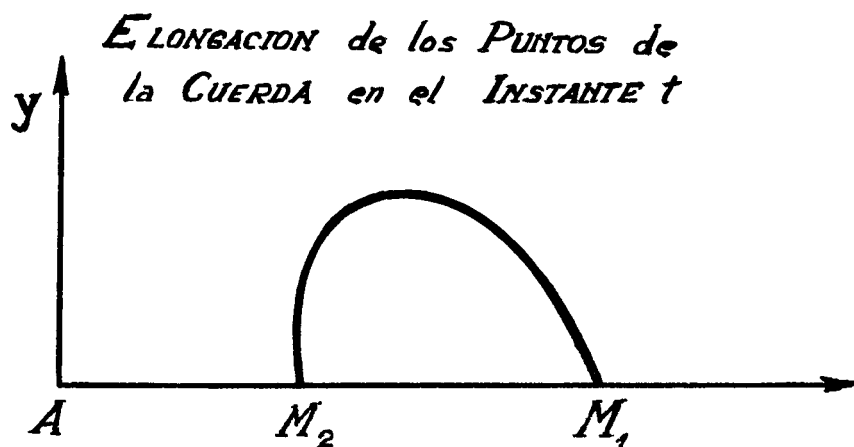


Figura A.8

Es importante notar que las perturbaciones se propagan a lo largo de una cuerda de punto a punto. Es decir, una perturbación cualquiera puede pasar de la parte AM a la parte MB de la cuerda (figura A.6) solamente a través del punto M . Pero en estas condiciones, para la parte MB es lo mismo que la perturbación tenga origen en A o que tenga origen en M : bien podría suprimirse la parte AM de la cuerda y estudiar la propagación de la perturbación originada en M . Por lo tanto, todo punto de la cuerda alcanzado por la perturbación puede considerarse, él mismo, como origen de perturbaciones idénticas a las que lo alcanzaron (Esto no es sino un enunciado muy particular del principio de Huygens).

Sea $y=f(t)$ la ley del movimiento del punto A en el origen, ya dijimos que la elongación del punto M de abscisas x tendrá la misma ley del movimiento, solo que reproducirá los valores de la elongación de A con un retardo $\zeta = x/v$. Entonces, para que los valores de la elongación de M en el instante $t+\zeta$ sean los mismos que los del punto origen en el instante t la ley del movimiento de M debe escribirse:

$y = f(t - \zeta) = f(t - x/v)$ la cual representa, en su forma más general el movimiento de una perturbación que se propaga en el sentido positivo a lo largo de un eje Ox con velocidad v . La función y de las dos variables t y x es la ley de propagación: esa función da, en efecto, la elongación de todo punto x de la cuerda en todo instante t . Un caso particular de gran importancia es cuando el punto origen vibra sinusoidalmente. Entonces, si el origen vibra de manera tal que su elongación está dada por $y = A \cos \omega t$, de acuerdo a lo que acabamos de establecer, la elongación de un punto M a distancia x del origen estará dada por la misma ley pero retardada en un tiempo $\zeta = x/v$, si v es la velocidad con la que se propaga la vibración. Es decir, la elongación del punto M será

$$y = A \cos \omega(t - \zeta) = A \cos \omega(t - x/v) \quad (A.8)$$

Utilizando el lenguaje que hemos introducido al estudiar las vibraciones podemos decir que el movimiento del punto M tiene, respecto del movimiento

to del origen una diferencia de fase $\varphi = \omega \varepsilon = 2\pi \varepsilon / T = 2\pi \frac{x}{\lambda}$
 El espacio $\lambda = vT$ que recorre la vibración en un período T se llama longitud de onda. La diferencia de fase entre las vibraciones de dos puntos se obtiene pues multiplicando la distancia que los separa -a la cual llamaremos diferencia de camino- por el factor $2\pi/\lambda$.

La ley de propagación de la vibración (A.8) puede reescribirse entonces:

$$y = A \cos \left(\omega t - \frac{2\pi \Delta}{\lambda} \right)$$

donde hemos designado por Δ la diferencia de camino. Resulta evidente que si la diferencia de camino Δ es un múltiplo entero de la longitud de onda, la diferencia de fase será un múltiplo entero de 2π . Quiere decir que si la diferencia de camino que debe recorrer la vibración para llegar desde un dado punto (eventualmente el origen) a otro, es un múltiplo entero de la longitud de onda, ambos puntos vibran en fase.

Escribamos nuevamente (A.8) recordando que $\omega = 2\pi/T$

$$y = A \cos \left(2\pi \frac{t}{T} - 2\pi \frac{x}{\lambda} \right)$$

Si la abscisa del punto M tiene un valor fijo (digamos $x = x_0$) su elongación en cada instante está dada por $y = A \cos(2\pi t/T - \varphi_0)$
 siendo $\varphi_0 = (2\pi/\lambda) \cdot x_0 = \text{constante}$

con lo que estamos nuevamente en el caso de la vibración de un punto; M cumple una vibración sinusoidal de período T , es decir, toda vez que transcurre un tiempo T la elongación repite sus valores; puede también decirse que la elongación repite sus valores γ veces por segundo, siendo γ la frecuencia ($\gamma = 1/T$) la pulsación ω mide el número de veces por segundo que el argumento de la senoide se incrementa en 2π . Consideremos ahora la cuerda en un cierto instante t_0 y tratemos de averiguar el estado de la misma analizando los valores de la elongación en función de la posición de cada punto; es decir, ahora la variable es la abscisa x . En estas condiciones:

$$y = A \cos \left(2\pi \frac{t_0}{T} - \frac{2\pi x}{\lambda} \right)$$

pero sabemos que $\cos \alpha = \cos(-\alpha)$

luego
$$y = A \cos \left(2\pi \frac{x}{\lambda} - 2\pi \frac{t_0}{T} \right)$$

o
$$y = A \cos \left(2\pi \frac{x}{\lambda} - \varphi' \right) \text{ siendo } \varphi' = \frac{2\pi t_0}{T}$$

vemos que la distribución de elongaciones en función de la abscisa x es también sinusoidal. Encontramos pues en el caso particular de las vibraciones el resultado que ya habíamos establecido en el caso general de la propagación de una perturbación cualquiera: la función que define la variación de la elongación de un punto dado en el curso del tiempo es de la misma forma que la función que define la variación de elongaciones de los distintos puntos con la abscisa de los mismos en un instante dado.

De la expresión (A.9) se deduce que la distribución de elongaciones repite sus valores toda vez que x se incrementa en λ . Vale decir, la longitud de onda λ desempeña en la representación espacial de la senoide el mismo papel que el período T en la ya estudiada vibración de un punto. Para este caso habíamos definido la frecuencia $\nu = 1/T$ como el número de veces que la elongación repetía sus valores en la unidad de tiempo; ahora podemos definir, de la misma manera, la cantidad $1/\lambda$ que mide el número de veces que se encuentran elongaciones de igual valor en la unidad de longitud y suele llamarse número de ondas. También suele darse el nombre de número de ondas a la cantidad $2\pi/\lambda = k$ que sería la homóloga de $\omega = 2\pi/T$.

La ley de propagación que escribiremos ahora

$$y = A \cos(\omega t - kx)$$

es pues una función doblemente periódica en el tiempo t y en el espacio x . En esta última expresión vemos que la diferencia de fase está dada directamente por el producto del número de ondas por la distancia al origen del punto considerado. En otras palabras: al propagarse una vibración la cual alcanza sucesivamente a dos puntos, éstos vibrarán con una diferencia de fase dada por el producto del número de ondas por la diferencia de camino que recorre la vibración al propagarse entre uno y otro de los puntos considerados.

PROPAGACION DE ONDAS EN UN MEDIO ISOTROPO.

Consideremos un medio homogéneo isótropo. Si en un punto cualquiera de tal medio producimos una perturbación, ésta se propagará igualmente en todas las direcciones. Para imaginar tal propagación consideremos un punto cualquiera y supongamos que desde ese punto salen cuerdas elásticas como la que hemos venido estudiando hasta ahora (figura A.9). Introduciendo una perturbación en dicho punto, ésta se propagará a lo largo de todas las cuerdas, y, en un instante determinado t , se encontrarán en un punto de éstas a igual distancia del origen. Si ahora consideramos que del origen parte un número infinito de cuerdas, los puntos alcanzados por la perturbación en el instante t definen una superficie esférica a la que llamaremos frente de onda. Si el radio de esa superficie es r y v la velocidad de propagación de las ondas $r = vt$. Todo lo que hemos dicho respecto de la propagación en una cuerda es aún válido considerando la propagación a lo largo de radios de la esfera que en un instante dado define la perturbación al propagarse.

En el caso de una vibración sinusoidal tendremos, en forma análoga a lo ya establecido

$$\begin{aligned} y &= A \cos \omega \left(t - r/v \right) \\ y &= A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} \right) \\ y &= A \cos(\omega t - kr) \end{aligned}$$

Así, dos frentes de onda cuyos radios sean múltiplos enteros de la longitud de onda corresponderán a superficies cuyos puntos vibran en fase y, en forma más general, dos frentes de onda cuyos radios r y r' sean tales que $r - r' = \Delta$

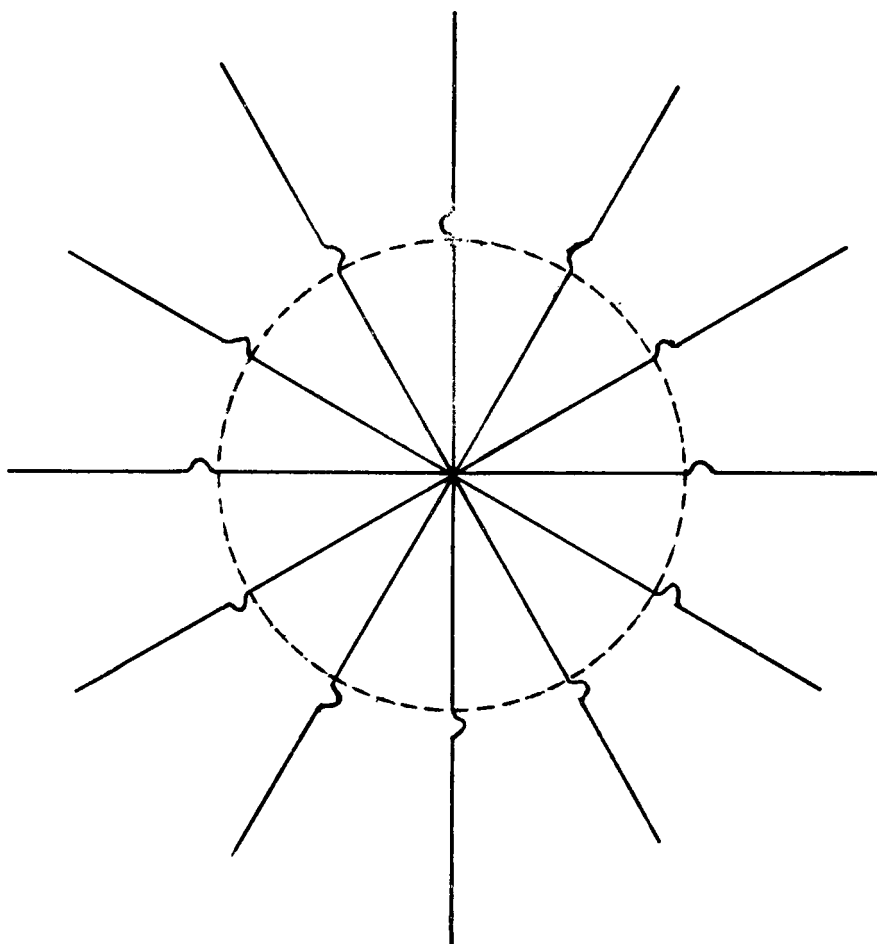


Figura A.9

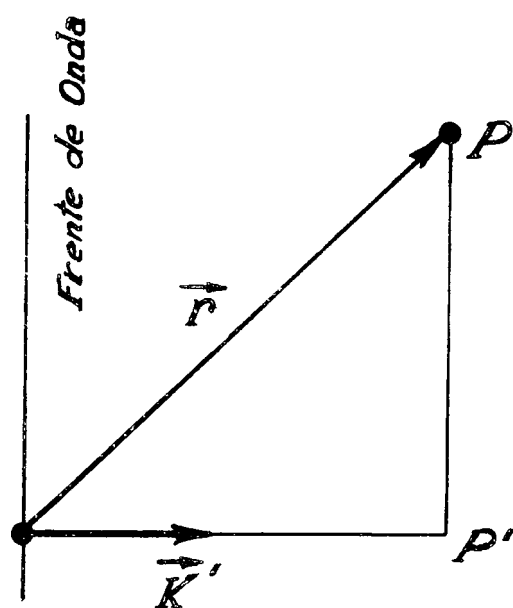


Figura A.10

corresponderán a superficies, teniendo los puntos de cada una de ellas una diferencia de fase respecto de los de la otra igual a $k \Delta$.

A medida que nos alejamos del centro emisor de perturbaciones los frentes de onda esféricos tienden a ser planos; finalmente si imaginamos al punto emisor en el infinito los frentes de onda serán rigurosamente planos. Podríamos entonces decir, respecto de esos planos lo que acabamos de decir respecto de los frentes de onda esféricos.

VARIACION DE LA AMPLITUD CON LA DISTANCIA AL PUNTO EMISOR DE VIBRACIONES

Nosotros ya hemos demostrado que la energía de vibración en una masa vibrante está medida por el cuadrado de la amplitud de vibración. Si la vibración se propaga punto a punto a lo largo de una dirección, cada uno de los puntos que vibra pondrá en juego una energía también medida por la amplitud de la vibración al cuadrado. Por lo tanto toda vibración que se propaga corresponde a la propagación de una energía que estará medida por la amplitud de la onda. Así, si tenemos un punto emisor de ondas esféricas, ese punto emite energía. A lo largo de un periodo (en el cual la onda recorre una distancia λ (medida sobre el radio) la energía emitida V está comprendida entre dos esferas de radio r y $r+\lambda$. El volumen comprendido entre esas dos esferas se halla fácilmente: una expresión adecuada de él se obtiene suponiendo $\lambda \ll r$, lo cual corresponde bien a los casos de interés:

$$V = \left(\frac{4}{3}\right) \pi [(r+\lambda)^3 - r^3]$$

$$(r+\lambda)^3 = r^3 \left(1 + \frac{\lambda}{r}\right)^3 \text{ y si } \lambda \ll r \quad \left(1 + \frac{\lambda}{r}\right)^3 \approx 1 + 3\frac{\lambda}{r}$$

con lo que $V \approx 4\pi r^2 \lambda$. El volumen en el cual está contenida la energía emitida por el punto emisor en un periodo crece pues a medida que la vibración se aleja de ese punto; sin embargo el producto VA^2 debe permanecer constante (la energía emitida en un periodo permanece constante). Entonces en virtud de la expresión hallada para el volumen, $A^2 r^2$ es constante. Así, la energía de una onda esférica que se propaga a partir de una fuente emisora puntual varía *inversamente con el cuadrado de la distancia* a la fuente. De la misma manera podemos decir que la amplitud de la onda esférica varía con la inversa de la distancia de la fuente: en efecto, si $A^2 r^2 = \text{cte}$, $A r = \text{cte}$. Por lo tanto queda establecido que cuando escribimos la ley de propagación $y = A \cos(\omega t - kr)$ la amplitud A no es una constante sino que es la forma A'/r , sólo podría considerarse constante en una primera aproximación cuando el rango de variación de r es pequeño respecto de la distancia total a la fuente.

El caso de las ondas planas es distinto: éstas se consideran como ondas esféricas originadas en una fuente en el infinito; por esta razón las variaciones de r son siempre muy pequeñas respecto de la distancia r a la fuente. En consecuencia, la amplitud de una onda plana que se propaga es constante.

ALGUNOS COMENTARIOS SOBRE LAS FUNCIONES QUE UTILIZAREMOS EN ESTE CURSO PARA DESCRIBIR LA PROPAGACION DE ONDAS

Pese a que hemos introducido la representación de vibraciones mediante la exponencial compleja, prácticamente en toda la exposición que acabamos de hacer hemos utilizado la representación de vibraciones por funciones sinusoidales. De acuerdo a la experiencia recogida en cursos anteriores, la mayor parte de los cursantes están más familiarizados con funciones trigonométricas que con la exponencial compleja (aunque la representación mediante ésta o aquella sean totalmente equivalentes); hemos creído conveniente, pues, refrescar las nociones elementales sobre ondas sin distraer la atención en una representación que en nada contribuía a la exposición y podía no resultar tan familiar como una función coseno. Pero si en el repaso de las nociones básicas la exponencial compleja no cambia para nada las cosas, una vez que esas nociones se han reafirmado la exponencial resulta de gran utilidad para representar la propagación de ondas y será utilizada a lo largo de todo este curso. Debe quedar bien claro, sin embargo, para todos aquellos que no estén familiarizados con esa función que cuando hablamos de $e^{i(\omega t - k r)}$ hacemos referencia a la parte real de la exponencial, es decir a $\cos(\omega t - k r)$. Todo lo que digamos acerca de las ondas utilizando $e^{i(\omega t - k r)}$ tiene exactamente el mismo significado que si utilizáramos la función coseno. El hecho de preferir la exponencial responde -insistimos- a una mera razón de orden práctico.

También por razones de simplicidad siempre hemos considerado la propagación en una dirección con lo que cada punto alcanzado por la onda puede individualizarse por una única coordenada espacial (ya sea la abscisa x o la coordenada radial r). Un caso más general al que estaremos obligados de recurrir en este curso es cuando una onda plana se propaga en una cierta dirección individualizada por un cierto vector $\vec{k}$, perpendicular al frente de onda, y alcanza sucesivamente a dos puntos uno de los cuales puede tomarse como origen O (figura A.10). Respecto de ese origen la posición de un punto P queda individualizada por un cierto vector $\vec{r}$. Si el punto O vibra al ser alcanzado por el frente de onda según la ley $y = A \cos \omega t$, o lo que es equivalente $e^{i \omega t}$, el punto P repetirá el movimiento de O con un cierto retardo que dependerá de la diferencia de camino que recorre la onda para llegar desde O a P . Esta diferencia de camino se evalúa fácilmente: es la distancia OP pero $OP = \vec{r} \cdot \vec{k}$. Vale decir, de acuerdo a lo ya establecido, el punto P vibrará con una diferencia de fase respecto del punto O que vale $2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}$ o $\vec{k} \cdot \vec{r}$, habiendo llamado k a $2\pi/\lambda$, k' , siendo k' el vector unitario que define la dirección de propagación de las ondas. El vector k cuyo módulo es el número de ondas $2\pi/\lambda$ y cuya dirección es la de propagación de las ondas recibe el nombre de vector de onda. La diferencia de fase originada por la diferencia de camino que debe recorrer una onda entre dos puntos es, pues, el producto escalar del vector de onda por la distancia vectorial entre esos puntos. La onda que describe la propagación de una onda sinusoidal en el espacio se escribe entonces:

$$y = A \cos (\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

y también

$$y = A e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$$

Vale decir que respecto de las expresiones anteriormente establecidas la única modificación consiste en haber reemplazado el producto del número de ondas por la distancia x entre dos puntos por el vector de onda multiplicado escalarmente por la distancia vectorial entre los puntos considerados.

La generalización que acabamos de hacer resulta suficiente para los fines de este curso.

BIBLIOGRAFIA

Bruhat G., Cours de Physique Générale, Vol. III. OPTIQUE (revisión de A. Kastler)
Masson, Paris, 1954

The Feynman lectures on Physics, Vol. I., Addison-Wesley, Reading (Massachusetts)
1963