

Tesis de Posgrado

Sobre los métodos roentgenográficos para el estudio de estructuras cristalinas

Galloni, Ernesto Enrique

1935

Tesis presentada para obtener el grado de Docente de Física
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Galloni, Ernesto Enrique. (1935). Sobre los métodos roentgenográficos para el estudio de estructuras cristalinas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0203_Galloni.pdf

Cita tipo Chicago:

Galloni, Ernesto Enrique. "Sobre los métodos roentgenográficos para el estudio de estructuras cristalinas". Tesis de Docente. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1935. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0203_Galloni.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

10 D. L.
mca 21

ERNESTO E. GALLONI

- SOBRE LOS METODOS ROENTGENOGRAFICOS PARA
EL ESTUDIO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS-

Tesis presentada para optar al título de Docente Libre
de Física

Fac. de C. E. Fis. y Mat.
Buenos Aires

1935



Tesis 203

Al distinguido Profesor Don Julio Palacios, del Instituto Nacional de Física y Química de Madrid, de quien recibí las primeras y muy provechosas enseñanzas en este capítulo; así como al ilustre maestro y hombre de ciencia Español Don Blas Cabrera, que como Director del referido Instituto me ha brindado toda clase de facilidades durante mi permanencia en él: mi más expresivo agradecimiento. Dejo también constancia de mi reconocimiento al Profesor Dr. Teófilo Isnardi, que ha tenido la gentileza de leer estos originales.

PLAN DEL TRABAJO

- I) Elementos de cristalografía, leyes fundamentales, simetría cristalina.
Redes en el espacio, red recíproca.
- II)
Difracción por redes lineales, planas y espaciales.
Fórmulas de Laue y Bragg.
- III)
Métodos para el estudio de estructuras: métodos de Laue, Bragg, Debye-Scherrer, del cristal giratorio y de Weissenberg; obtención e interpretación de diagramas.
- IV)
Intensidad de las reflexiones
Aplicación del desarrollo en serie de Fourier.

CUERPOS SOLIDOS AMORFOS Y CRISTALINOS

Sólidos, fluidos; amorfos, cristalinos, ..., clasificaciones corrientes en los textos elementales y a pesar de ello, imposibles de definir rigurosamente en forma tal de establecer límites que permitan la separación de los cuerpos que constituyen nuestro mundo sensible en grupos sin elementos comunes.

Consideremos los dos primeros términos: sólidos y fluidos. Es indudable que cada uno de ellos dice algo a nuestra intuición. En general se admite que la consistencia, la viscosidad infinita, la forma propia, etc., son propiedades específicas de los cuerpos en estado sólido. Sin embargo, hay cuerpos aparentemente dotados de estas características, el vidrio por ejemplo, que no entra dentro de este grupo. Claro es que se ha descubierto que ese cuerpo no es ~~absolutamente~~ infinitamente viscoso, puesto que los espejos del palacio de Versailles tienen, cosa que no les pasaba cuando se los instaló, mayor espesor en su parte inferior, ha habido un escurrimiento del material. Además es sabido que cuando el vidrio se somete a la acción del calor su fluidez aumenta paulatinamente, pasando por un estado pastoso cada vez más próximo a lo que se llama un fluido.

La físico-química ha dado una solución estableciendo que en los sólidos existe una función de ciertas variables (en particular presión y temperatura) que caracteriza los estados de equilibrio de ambas fases: sólida y fluida.

Pero este criterio no sortea todas las dificultades; el oro y el cobre, dotados de esa característica, colocados en contacto a temperatura ordinaria aparecen, al cabo de algunos días, íntimamente soldados y mezclados. Además casi todos los metales, a fuertes presiones, se escurren como los fluidos.

La segunda clasificación que hemos mencionado al principio: cuer-

pos amorfos y cristalinos, tiene su origen en los caracteres morfológicos y en las propiedades físicas macroscópicas; Hoy se apoya en la constitución íntima de las sustancias.

"Estructura cristalina" tiene el significado de ordenamiento de las moléculas según formas geométricas mas o menos simples. En rigor la experiencia lleva a la conclusión de que son escasos los sólidos que no presentan esta característica; pero ~~como~~ cuando los métodos de investigación no habían alcanzado el grado actual, se distinguían como sólidos cristalinos aquellos en que el ordenamiento molecular es de tal extensión que trasciende a la forma exterior y a las propiedades físicas más inmediatas.

Se llaman cuerpos amorfos los sólidos homogéneos isótropos, es decir, cuyas propiedades físicas tales como: conductibilidad eléctrica y térmica, dilatación, refrangibilidad, elasticidad, etc., no varían con la dirección en que se observan.

Los sólidos cristalinos se caracterizan, en cambio, porque a su perfecta homogeneidad corresponde un comportamiento anisotrópico respecto de las propiedades físicas mencionadas.

Homogeneidad significa que si estudiamos el comportamiento del cuerpo con respecto a un fenómeno físico cualquiera partiendo de distintos puntos, pero siempre en la misma dirección, se han de encontrar siempre los mismos valores.

~~Anisotropía significa que si estudiamos el comportamiento del cuerpo con respecto a un fenómeno físico cualquiera partiendo de distintos puntos~~

Anisotropía significa diferente comportamiento para las distintas direcciones. Es clásica la experiencia que consiste en cubrir con cera una cara de un cristal y apoyar en uno de sus puntos un cuerpo caliente; se observa, al cabo de un instante, que la zona en que la cera

se ha fundido es una elipse; es decir, que el calor se ha propagado con distinta velocidad según las direcciones. El cristal, es anisotropo. Pero si además es homogéneo, como debe ser, podrá repetirse la experiencia apoyando el cuerpo a temperatura elevada en cualquier punto de la misma cara y se obtendrá siempre una elipse con la misma relación de ejes e igualmente orientada. Con experiencias adecuadas podrá comprobarse comportamiento semejante con respecto a las demás propiedades físicas.

Dijimos más arriba que son pocas las sustancias en que la experiencia no revela una estructura microscópica de tipo cristalino. Claro es que una agrupación de microelementos cristalinos distribuidos al azar, dá como resultado un comportamiento del conjunto, característico de las sustancias amorfas. En muchos casos la acción de agentes exteriores puede cambiar este comportamiento; como ejemplo citaremos la birrefringencia accidental del vidrio sometido a tensiones y la dilatación anómala del caucho en igualdad de condiciones.

CRISTALES

Desde la antigüedad se observó que muchos minerales aparecen en la naturaleza de un modo muy especial: de forma exterior geométrica, limitados por caras planas cuya posición relativa se mantiene a través de fracturas y de exfoliaciones. La ley empírica más inmediata es la de constancia de los ángulos: en todos los cristales de una misma sustancia, los ángulos relativos de las caras equivalentes son siempre iguales, independientemente del tamaño de las mismas.

A los efectos de la clasificación, el tamaño y forma de las caras es pues indiferente. La figura 1 representa tres cristales morfológicamente equivalentes (octaedros)

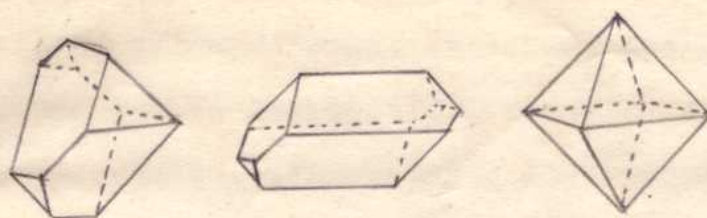


Fig 1

Posteriormente se observa, como carácter fundamental, la anisotropía que hemos mencionado anteriormente.

Estos caracteres llevan a imaginar una causa vinculada con la estructura interna de estas sustancias. Así fué como Haüy hizo la hipótesis de que los cristales se hallaban constituidos por la agrupación de

pequeños paralelepípedos elementales como indica la figura 2. Con este supuesto se explica fácilmente la formación de caras y troncaduras. Sin embargo el estudio de las propiedades elásticas y el conocimiento más completo de la estructura de

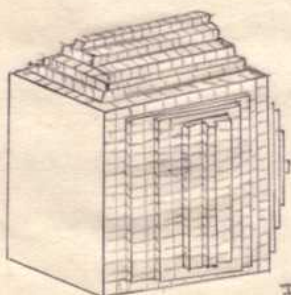


Fig 2

la materia en general, obligó a abandonar esta concepción de los paralelepípedos materiales para reemplazarla por la actual, en que se consideran las moléculas distribuidas en los vértices de estos elementos (fig. 3).

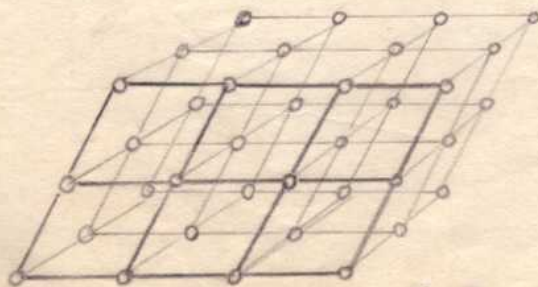


Fig 3

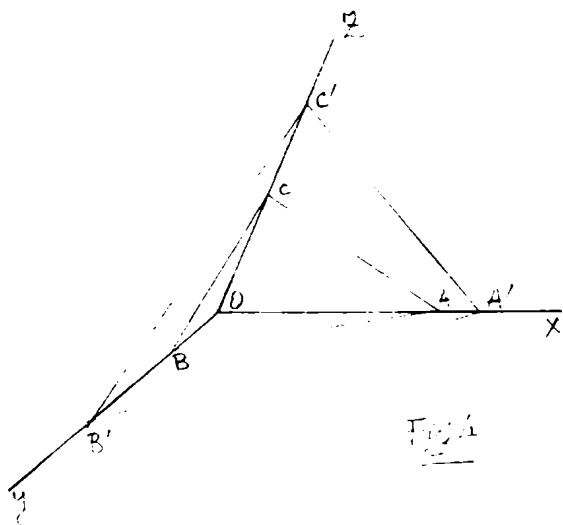
Una distribución de este tipo puede realizarse, con ciertas restricciones (como por ejemplo, la que se refiere al orden de los ejes de simetría) de tal manera que satisfaga las condiciones de homogeneidad y anisotropía establecidas anteriormente. En el caso de la figura 3 se observa que, si partiendo de distintos nudos medimos la distancia al nudo más próximo, siempre en la misma dirección, obtendremos el mismo valor. Por el contrario, esa distancia tiene valores diferentes para las distintas direcciones en que se puede medir a partir de cada nudo. Con ello se comprueba que una tal distribución satisface las dos leyes fundamentales.

LEY DE RACIONALIDAD DE LOS INDICES

Es indudable que en una malla de este tipo, los nudos determinan una infinidad de ejes y planos que los contienen. Las caras de los cristales son planos así determinados, es decir, mallas de dos dimensiones.

Se puede demostrar (véase p.e. Lapparent-Cours de minéralogie) que las caras que se formen deberán satisfacer la otra ley básica de la cristalografía: la de racionalidad de los índices.

Sea un cristal cualquiera y elijamos, para referir sus elementos,



la terna $O(xyz)$ determinada por las intersecciones de tres caras naturales que no pertenezcan a una misma zona, es decir, que no sean paralelas a una misma recta.

Otra cara cualquiera quedará definida por sus intersecciones OA, OB y OC con los ejes.

La ley de racionalidad de los índices nos dice que cualquier otra cara determinará

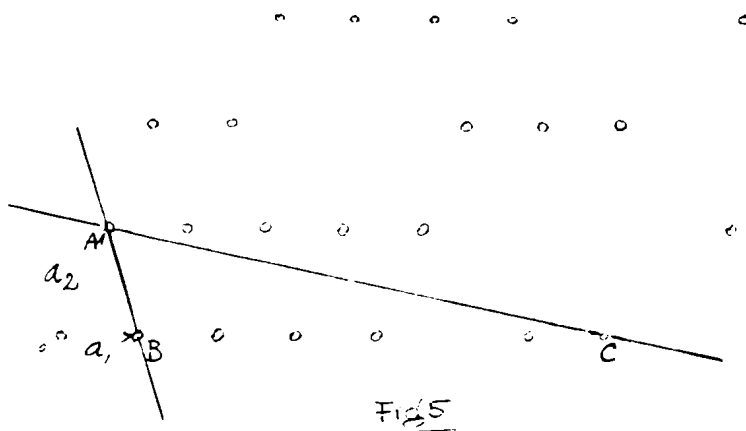
intersecciones A', B', C' , tales que las relaciones OA'/OA , OB'/OB , y OC'/OC están entre sí como números racionales sencillos.

De esta ley, que se demuestra para las mallas de tres dimensiones,

no se encuentran excepciones en los cristales que se conocen y ello constituye una confirmación de la hipótesis que se ha hecho sobre la constitución de los mismos.

Quiere decir que, dados los valores OA, OB y OC , que tomaremos como unidades en cada uno de los ejes y llamaremos a_1, a_2 y a_3 ; la cara $A'B'C'$ queda determinada por las cantidades $h_1 = \frac{a_1}{OA}$; $h_2 = \frac{a_2}{OB}$; $h_3 = \frac{a_3}{OC}$. Como en el cristal lo que interesa es solo la posición relativa de las caras, en lugar de ^{los} números h_1, h_2, h_3 , se toman tres números enteros proporcionales a ellos y primos entre sí h_1, h_2, h_3 (cuando no lo sean bastará dividir por el m.c.d. sin que por ello se altere la orientación del plano) que se denominan índices de Miller.

La experiencia comprueba que estos índices son, para las caras naturales, números sencillos. Esto se explica porque, siendo el cristal un reticulado de puntos materiales, se formarán caras naturales según aquellos planos en que la densidad de distribución de las partículas es bastante grande como para asegurar suficiente cohesión.



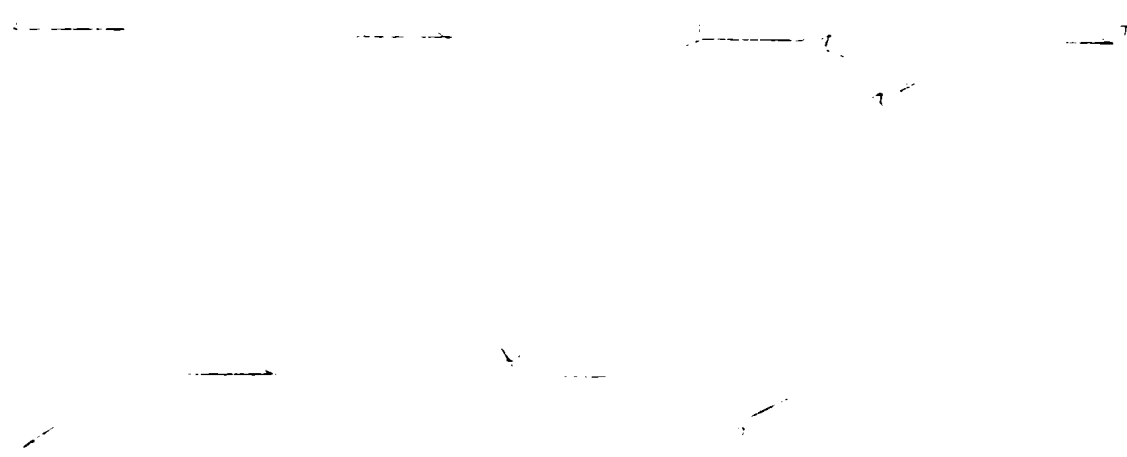
Supongamos un cristal formado por la red plana de la figura 5, repetida según una traslación a_3 , perpendicular al plano de dibujo. Se observa que la densidad de distribución de la materia en un plano paralelo al eje a_3 cuya traza sea AB , es mucho

mayor que en el de traza AC , por lo tanto este último tiene menos solidez para subsistir como cara natural del cristal. Los índices de estos planos serían respectivamente: $1,1,0$ y $1,7,0$. Se observa que la densidad de distribución decrece con el crecimiento de los índices correspondientes.

SISTEMAS CRISTALOGRAFICOS

Hemos hablado de la necesidad de elegir un sistema de ejes coordenados para referir los elementos que constituyen un cristal.

Si se analizan las posibilidades de variación en cuanto a la magnitud y orientación relativa de los ejes que constituyen la terna fundamental, se encuentran solo los casos representados en la figura 6, en la cual se incluyen también los ejes del sistema hexagonal. Estos ejes

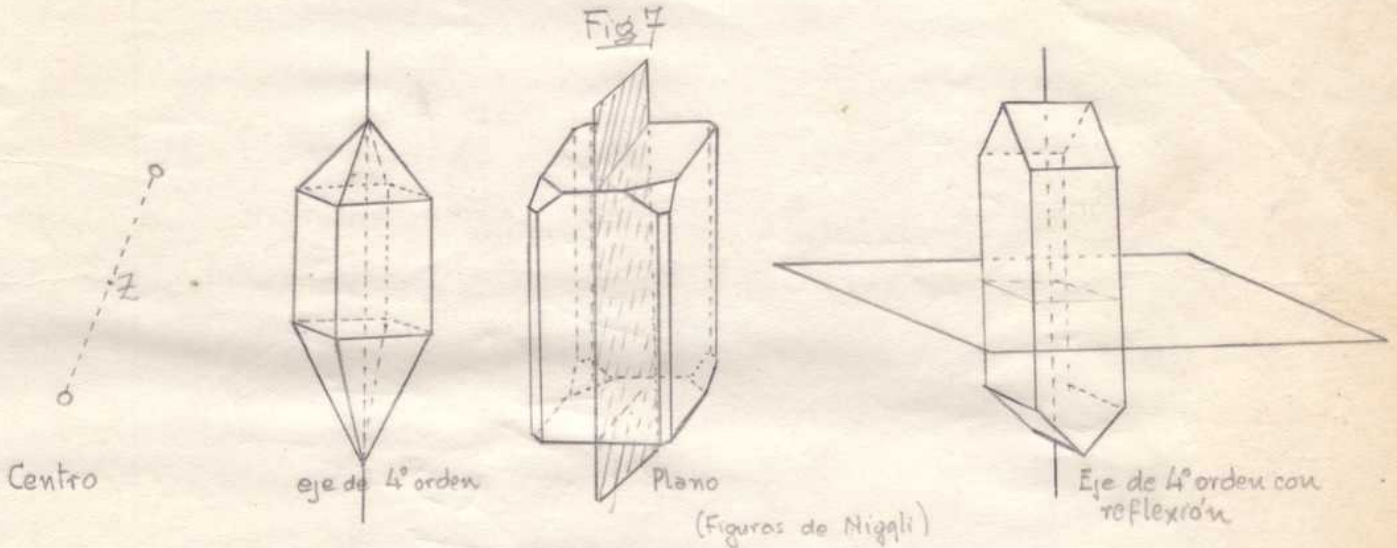


dan origen a los correspondientes sistemas cristalográficos, dentro de los cuales quedan incluidas todas las formas cristalinas existentes.

Es claro que, en cada caso, la elección de los ejes que convengan para la descripción del cristal no es completamente arbitraria, influyendo en ello la posición de los elementos de simetría. Los tratados de cristalografía dan las normas a que ha de ajustarse esta elección, pudiendo decirse, en términos generales, que se elige el sistema más sencillo compatible con el cristal.

SIMETRIA CRISTALINA

Analizando exteriormente un cristal cualquiera, se observa que es posible, mediante la aplicación de operaciones sencillas, pasar de unos elementos a otros de igual clase. Estas operaciones son: inversión con respecto a un punto (centro de simetría); rotación con respecto a un eje (eje de simetría); reflexión con respecto a un plano (plano de simetría) y rotación combinada con reflexión en un plano perpendicular al eje.



Un eje de simetría se llama de n-simo orden cuando la rotación necesaria para llevar los elementos a coincidir con sus equivalentes más inmediatos, es igual a $360/n$.

Se demuestra que sólo son compatibles con la estructura reticular de los cristales y con la ley de homogeneidad, los ejes de orden 1, 2, 3, 4 y 6. En efecto: dibújese un retículo de mallas pentagonales y se observará que al unir dos nudos cualesquiera con una recta, no queda determinada una alineación de puntos equidistantes. Las mismas razones hacen que solo sea posible la malla hexagonal centrada, es decir, con una partícula en el centro de cada hexágono.

En cuanto a los ejes de primer orden, es evidente que todo cuerpo presenta infinitos ejes de esta clase.

En general, cada cristal presenta varios de estos elementos de simetría. Es claro que su agrupación no puede ser completamente arbi-

traria: tracemos dos planos de simetría que formen entre sí un ángulo de 45 grados, y forzosamente habrá que agregar otros dos planos concurrentes en la arista común. etc

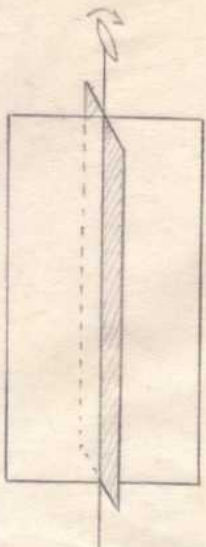
Estudiando la forma como pueden combinarse los elementos de simetría, dentro de los siete sistemas cristalográficos, se encuentra que solo son posibles 32 maneras distintas, que constituyen las clases cristalinas, reproducidas en la tabla I

TABLA 1 - CLASES CRISTALINAS

(de P. NIGGLI)

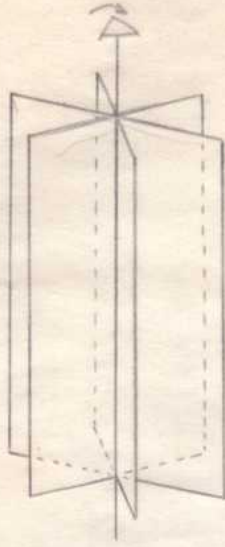
<p>Clase 1</p> <p>C_1</p>	<p>Clase 2</p> <p>1 eje de 2º orden</p> <p>C_2</p>	<p>Clase 3</p> <p>1 eje de 3º orden</p> <p>C_3</p>	<p>Clase 4</p> <p>1 eje de 4º orden</p> <p>C_4</p>	<p>Clase 5</p> <p>1 eje de 6º orden</p> <p>C_6</p>	<p>Clase 6</p> <p>$V = 10 + 10 + 10$</p>	<p>Clase 7</p> <p>$D = 1\Delta + 3\circ$</p>	<p>Clase 8</p> <p>$D_2 = 1\circ + (2+2)\circ$</p>
<p>Clase 9</p> <p>$D_6 = 10 + (3+3)\circ$</p>	<p>Clase 10</p> <p>$T = 3\circ + 4\Delta$</p>	<p>Clase 11</p> <p>$O = 3\circ + 6\circ + 4\Delta$</p>	<p>Clase 12</p> <p>$C_i = 1Z$</p>	<p>Clase 13</p> <p>$S_4 = 1\Diamond$</p>	<p>Clase 14</p> <p>$C_{3i} = 1\Diamond$</p>		
<p>Clase 15</p> <p>$C_s = 1SE$</p>	<p>Clase 16</p> <p>$C_{2h} = (1SE + 1\circ) + Z$</p>	<p>Clase 17</p> <p>$C_{3h} = 1\Delta + 1SE$</p>	<p>Clase 18</p> <p>$C_{4h} = (1\circ + 1SE) + Z$</p>	<p>Clase 19</p> <p>$C_{6h} = (1\circ + 1SE) + Z$</p>			
<p>Clase 20</p> <p>$T_h = (3\circ + 3SE) + Z$</p>	<p><u>Notaciones</u></p> <ul style="list-style-type: none"> Z - centro de simetria $\circ, \Delta, \square, \diamond$ eje de 2º, 3º, 4º y 6º orden SE - plano de simetria \Diamond, \square reflexion con rotacion. 						

Class 21



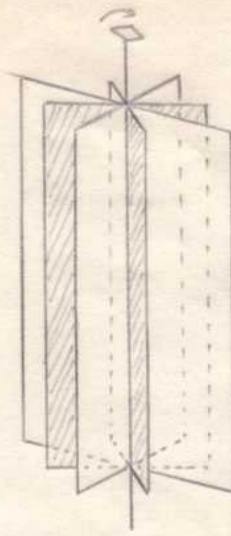
$$C_{2v} = 1\sigma + 1SE + 1SE$$

Class 22



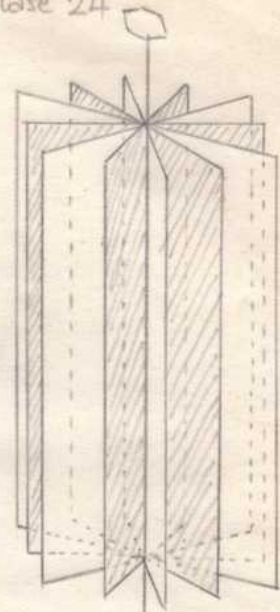
$$C_{3v} = 1\sigma + 3SE$$

Class 23



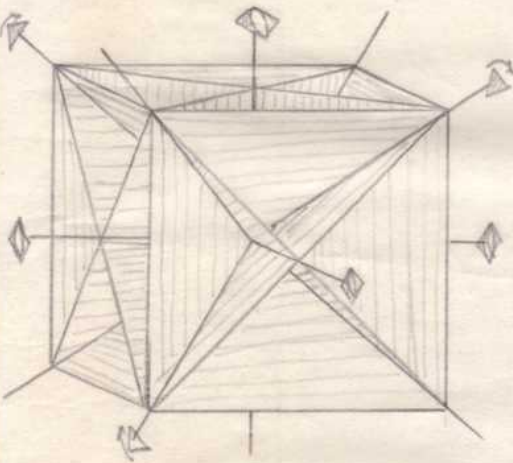
$$C_{4v} = 1\sigma + (2+2)SE$$

Class 24



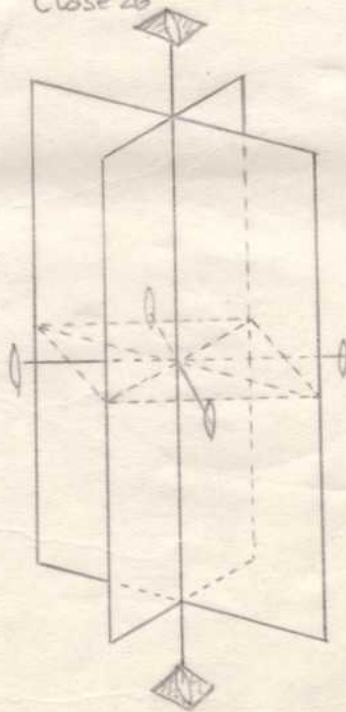
$$C_{6v} = 1\sigma + (3+3)SE$$

Class 25



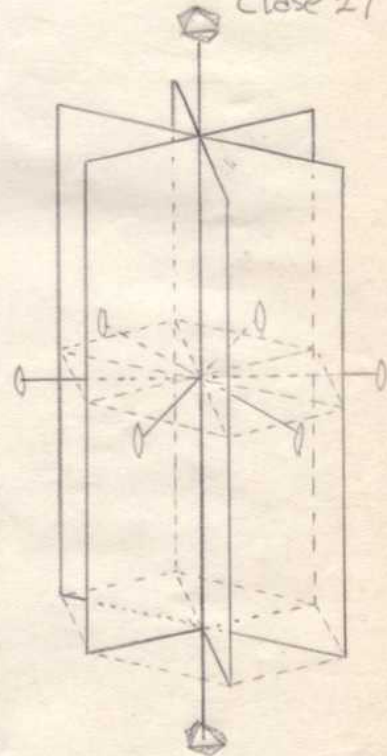
$$T_d = 3\sigma + 6SE + 4\Delta$$

Class 26



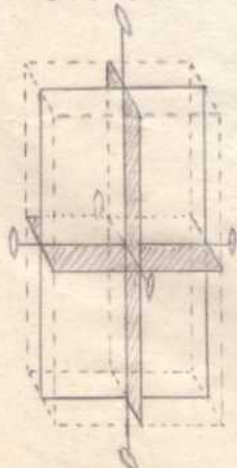
$$V_d = 1\sigma + 2\sigma + 2SE$$

Class 27



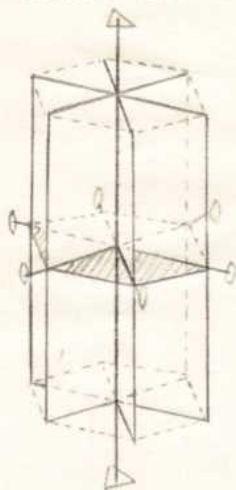
$$D_{3d} = 1\sigma + (3\sigma + 3SE)$$

Class 28



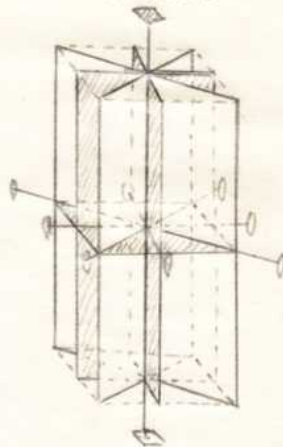
$$V_h = (10 + 1SE) + (10 + 1SE) + (10 + 1SE) + Z$$

Clase 29



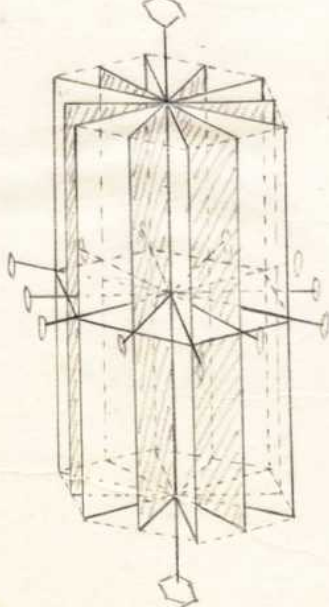
$$D_{3h} = (1\Delta + 1SE) + (30 + 3SE)$$

Clase 30



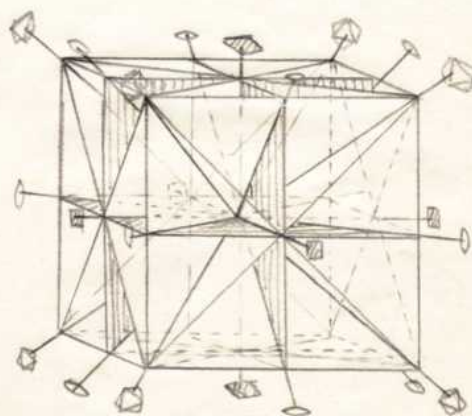
$$D_{4h} = (1\Box + 1SE) + (20 + 2SE) + (20 + 2SE) + Z$$

Clase 31



$$D_{6h} = (1\Box + 1SE) + (30 + 3SE) + (30 + 3SE) + Z$$

Clase 32



$$O_h = (3\Box + 3SE) + (60 + 6SE) + 4\Delta$$

En lo anterior, nos hemos referido a la simetría de los elementos exteriores, pero si pasamos a considerar la distribución de las partículas que constituyen la malla reticular, debemos introducir dos nuevas operaciones que permitirán pasar de una posición a otra equivalente. Estas operaciones son: rotación con traslación y reflexión con traslación. En la fig. 8 reproducimos ambas operaciones, la primera aplicada a los distintos ejes.

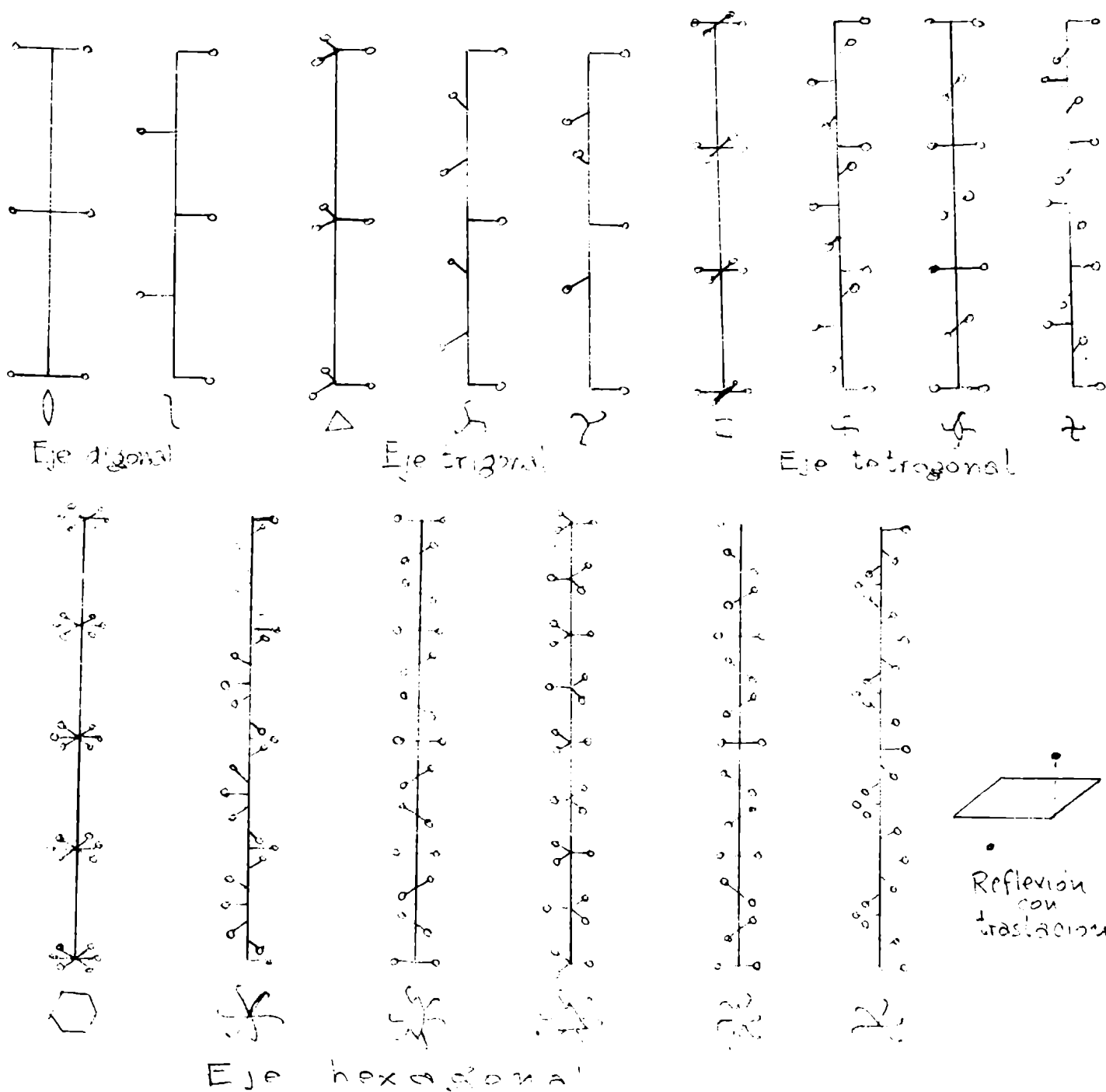


Fig 8

Ahora habrá que aplicar los nuevos tipos de ejes a las 32 clases cristalinas. Con ello se originan 230 grupos espaciales, dentro de cuyo conjunto cabe toda malla cristalina posible. En general, cada clase da origen a varios grupos, según puede verse en la tabla II.

Cada grupo espacial significa un conjunto de operaciones que permiten, dadas las coordenadas x, y, z de una partícula, deducir las de todas las partículas equivalentes que completan la malla. Decimos partículas equivalentes queriendo significar, para el caso de los cristales, átomos del mismo elemento. En efecto: los cristales se encuentran constituidos por moléculas, a las cuales corresponden varios átomos diferentes y al decir que un cristal corresponde a determinado grupo espacial, quiere decir que cada una de las clases de átomos que lo integran constituye una malla con las características de ese grupo espacial.

A título de ejemplo damos, en la figura 9, la intersección con el plano de la base, de los ejes que caracterizan a los seis grupos derivados de la clase C_4 .

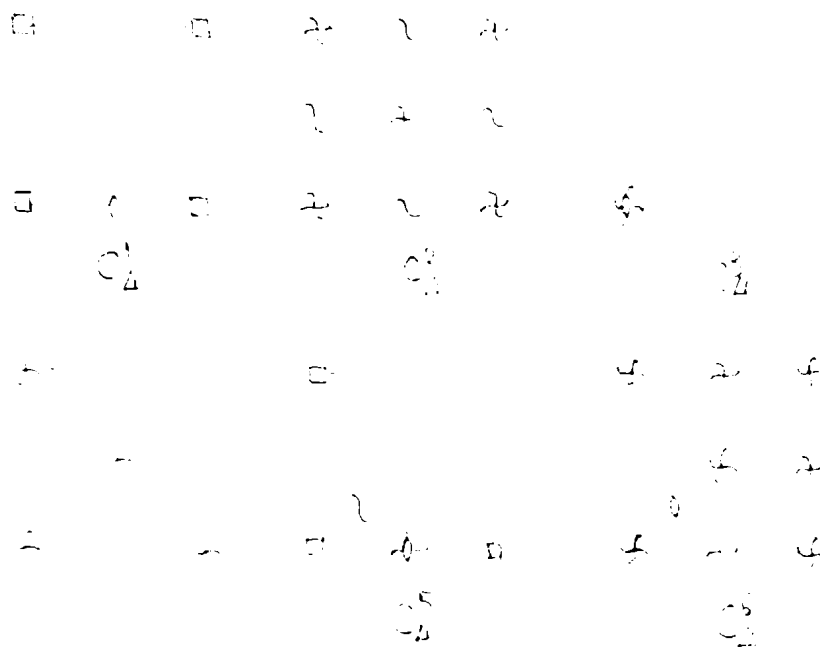


TABLA II
Clases cristalinicas y grupos espaciales derivados

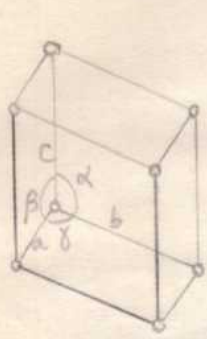
Clase	Nº de grupos espaciales
C_1	1
C_2	3
C_3	4
C_4	6
C_6	6
T	5
V	9
D_3	7
D_4	10
D_6	6
O	8
C_i	1
S_4	2
C_{3i}	2
C_s	4
C_{2h}	6
C_{3h}	1
C_{4h}	6
C_{6h}	2
T_h	7
C_{2v}	22
C_{3v}	6
C_{4v}	12
C_{6v}	4
T_d	6
V_d	12
D_{3d}	6
V_h	28
D_{3h}	4
D_{4h}	20
D_{6h}	4
O_h	10

REDES DE BRAVAIS

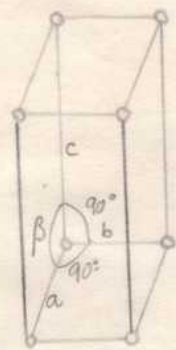
Cualquiera que sea el grupo espacial, los átomos idénticos constituyen una malla en la que se puede identificar un paralelepípedo elemental que se repite indefinidamente.

En el total de los siete sistemas cristalográficos, solo son posibles 14 tipos de mallas, que se conocen con la designación de redes de Bravais y que se encuentran representadas en la tabla III.

TABLA III REDES DE BRAVAIS

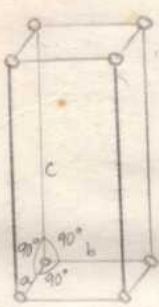
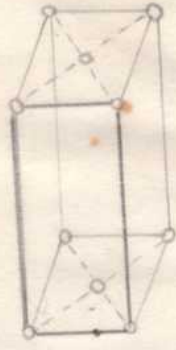


Triclinico



Γ_m Primitivo

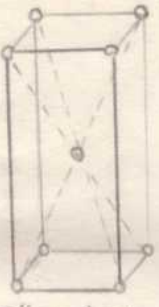
MONOCLINICO
 Γ_m -bases centradas



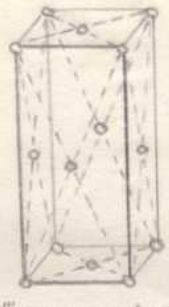
Γ_o primitivo



Γ_o bases centradas

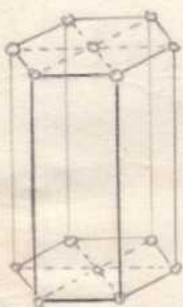


Γ_o' centrado

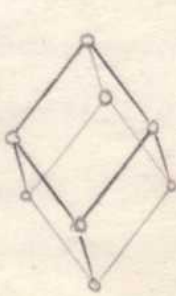


Γ_o'' caras centradas

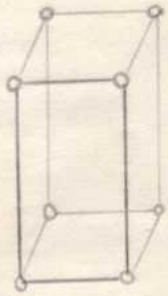
ROMBOEDRICO



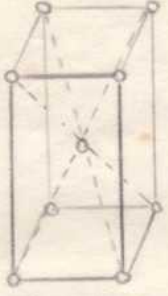
Γ_h primitivo
HEXAGONAL



Γ_h primitivo
TRIGONAL

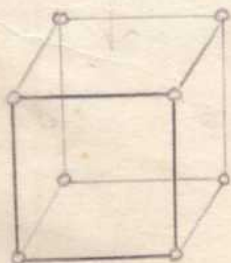


Γ_t primitivo

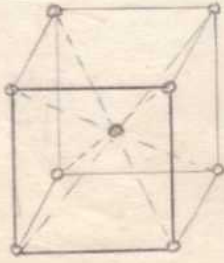


Γ_t' centrado

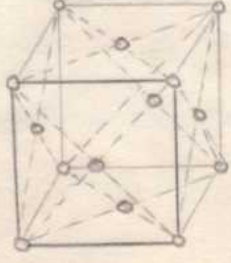
TETRAGONAL



Γ_c primitivo



Γ_c' centrado
CUBICO



Γ_c'' caras centradas

REDES EN EL ESPACIO / RED RECIPROCA DE EWALD

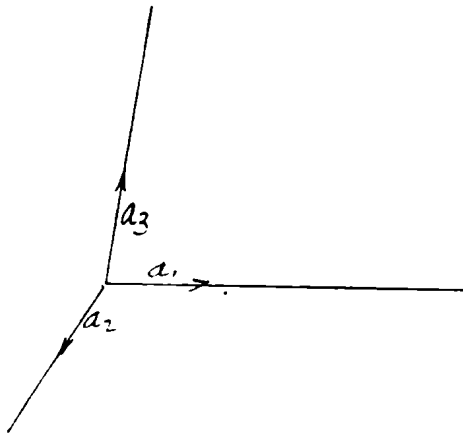


Fig 10

Una red de puntos en el espacio se define por sus tres traslaciones fundamentales: $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

Todo punto queda determinado por el vector que lo une con el origen de coordenadas:

$$\vec{r} = N_1 \vec{a}_1 + N_2 \vec{a}_2 + N_3 \vec{a}_3$$

siendo N_1, N_2 y N_3 tres números enteros. Si estos números admiten

un máximo común divisor A , tal que:

$$N_1/A = n_1, \quad N_2/A = n_2 \quad \text{y} \quad N_3/A = n_3$$

puede escribirse:

$$\vec{r} = A \cdot \vec{r}'$$

siendo:

$$\vec{r}' = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

El valor \vec{r}' se llama período de identidad en la dirección considerada, y representa la distancia que separa a los elementos sucesivos en esa dirección.

Dado un plano reticular cuyas intersecciones con los ejes sean

A, B y C ; sus índices de Miller serán proporcionales a:

$$h_1 = \frac{a_1}{OA}, \quad h_2 = \frac{a_2}{OB}, \quad h_3 = \frac{a_3}{OC}$$

Su ecuación, llamando \vec{r} al vector que une uno cualquiera de sus puntos con el origen de coordenadas, d a la distancia del plano al origen y \vec{n} al vector unitario en la dirección de la normal será: (*) $(\vec{r} \cdot \vec{n}) = d$ [1]

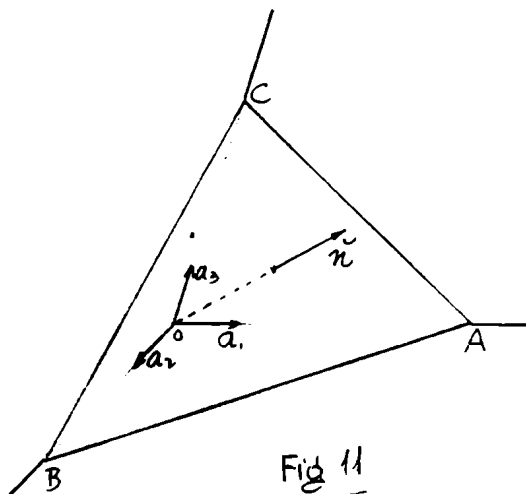


Fig 11

(*) Usaremos la notación $()$ para productos escalares y $[]$ para vectoriales.

ecuación que debe satisfacerse para $\bar{r}=OA$; $\bar{r}=OB$ y $\bar{r}=OC$

luego:

$$\left. \begin{aligned} (\check{a}_1 \cdot \check{n}) &= h_1 d \\ (\check{a}_2 \cdot \check{n}) &= h_2 d \\ (\check{a}_3 \cdot \check{n}) &= h_3 d \end{aligned} \right\} \text{ (ecuación del plano } h_1, h_2, h_3) \quad [2]$$

Si los índices h_1, h_2, h_3 son primos entre sí, determinan el plano reticular más próximo al origen que puede trazarse con esa orientación, el valor d de la fórmula [2] representa la equidistancia de dichos planos y se lo designa "espaciado" del sistema de planos.

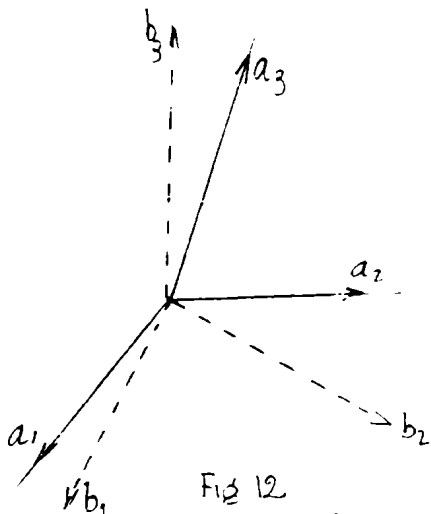
Se llama red recíproca de la anterior, a la red de puntos cuya terna fundamental está constituida por los vectores $\check{b}_1, \check{b}_2, \check{b}_3$, que satisfacen las condiciones:

$$(\check{a}_i \check{b}_j) = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases} \quad \text{para } i, j = 1, 2, 3. \quad [3]$$

esto significa que el vector \check{b}_1 es perpendicular al plano formado por \check{a}_j y \check{a}_k o sea, es paralelo al vector representado por el producto vectorial $[\check{a}_j \check{a}_k]$; es decir:

$$\check{b}_1 = A [\check{a}_j \check{a}_k] \quad [4]$$

siendo A un factor de proporcionalidad.



Multiplicando ambos miembros de esta expresión escalarmente por \check{a}_1 , se obtiene:

$$1 = A (\check{a}_1 [\check{a}_j \check{a}_k])$$

Pero el paréntesis, producto doble mixto de tres vectores, representa el volumen del paralelepípedo elemental, que llamaremos V, luego:

$$A = \frac{1}{V}$$

Ahora la expresión [4] puede escribirse así:

$$\check{b}_1 = \frac{[\check{a}_j \check{a}_k]}{(a_1 [\check{a}_j \check{a}_k])} \quad \left. \vphantom{\check{b}_1} \right\} i, j, k = 1, 2, 3. \quad [5]$$

De idéntica manera puede deducirse:

$$a_i = \frac{[b_j b_k]}{(b_i [b_j b_k])} \quad [6]$$

Estas expresiones nos permiten pasar de los vectores fundamentales en la red directa a los de la red recíproca e inversamente.

Veamos ahora qué relación existe entre las componentes de un mismo vector en ambas redes.

Sea el vector:
$$\bar{r} = n_1 \tilde{a}_1 + n_2 \tilde{a}_2 + n_3 \tilde{a}_3 = \sum n_i \tilde{a}_i \quad [7]$$

multiplicámoslo escalarmente por \tilde{b}_j :

$$(\bar{r} \cdot \tilde{b}_j) = \sum n_i (\tilde{a}_i \cdot \tilde{b}_j)$$

y como por [3] el segundo miembro solo es diferente de cero para

$i=j$, será:
$$(\bar{r} \cdot \tilde{b}_j) = n_j \quad [8]$$

La expresión [7] resulta así:

$$\bar{r} = (\bar{r} \cdot \tilde{b}_1) \tilde{a}_1 + (\bar{r} \cdot \tilde{b}_2) \tilde{a}_2 + (\bar{r} \cdot \tilde{b}_3) \tilde{a}_3 \quad [9]$$

y del mismo modo se encuentra:

$$\bar{r} = (\bar{r} \tilde{a}_1) \tilde{b}_1 + (\bar{r} \tilde{a}_2) \tilde{b}_2 + (\bar{r} \tilde{a}_3) \tilde{b}_3 \quad [10]$$

Estas expresiones nos dicen que los productos escalares de un vector cualquiera por los vectores fundamentales de una terna, dan las componentes del mismo en la terna recíproca.

Con respecto a la terna \tilde{a}_i , los valores $(\bar{r} \tilde{a}_i)$ son las componentes covariantes y los $(\bar{r} \tilde{b}_i)$ son las componentes contravariantes del vector \bar{r} .

En efecto, recordemos que en los vectores las componentes cova-

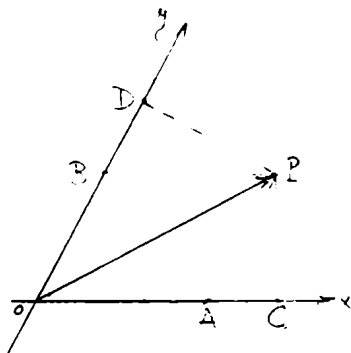
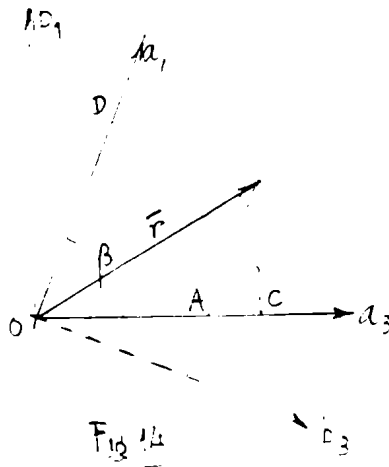


Fig 13

riantes se determinan trazando perpendiculares y las contravariantes trazando paralelas a los ejes coordenados; en el caso de la figura 13, las componentes covariantes del vector \overline{OP} son \overline{OC} y \overline{OB} , mientras que las contravariantes son \overline{OA} y \overline{OD} .

Consideremos el caso de las redes directa y recíproca de una malla cristalina y para simplificar supongamos que se trata de representar un vector situado en el plano $\tilde{a}_1 \tilde{a}_3$ y que el vector \tilde{a}_2 sea normal al

plano de dibujo (fig. 14)



Sea el vector \vec{r} . Que los productos $(\vec{r}\vec{a}_1)$ y $(\vec{r}\vec{a}_3)$ son sus componentes covariantes se vé directamente en la figura (\overline{OC} y \overline{OD})

Que $(\vec{r}\vec{b}_1)$ y $(\vec{r}\vec{b}_3)$ son las contravariantes resulta simplemente de la ecuación (9).

Pero se puede comprobar que $(\vec{r}\vec{b}_3)$ es la componente contravariante en la terna $O(\vec{a}_1\vec{a}_2\vec{a}_3)$. Es decir que: $(\vec{r}\vec{b}_3)\vec{a}_3 = \overline{OA}$

Para ello, aplicando la expresión [5] calculemos \vec{b}_3 :

luego:

$$\vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1, \vec{a}_2]}{(\vec{a}_3, [\vec{a}_1, \vec{a}_2])} = \frac{\vec{a}_1, \vec{a}_2 \operatorname{sen} \gamma}{a_3 (a_1, a_2 \operatorname{sen} \gamma) \cos(\frac{\pi}{2} - \beta)} = \frac{1}{a_3 \operatorname{sen} \beta}$$

luego:

$$(\vec{r}\vec{b}_3)\vec{a}_3 = \vec{r}\vec{b}_3 \cos(\widehat{r\vec{b}_3}) a_3 = \frac{r \cos(\widehat{r\vec{b}_3})}{a_3 \operatorname{sen} \beta} a_3 = \frac{r \cos(\widehat{r\vec{b}_3})}{\operatorname{sen} \beta} = \frac{\overline{OB}}{\operatorname{sen} \beta} = \overline{OA}$$

RELACIONES ENTRE LOS ELEMENTOS DE UNA Y OTRA RED

Dado un plano de índices $h_1h_2h_3$ en la red directa, el vector que une el

origen con el punto de coordenadas $h_1h_2h_3$ en la red recíproca es perpendicular a él.

En efecto: por definición: $h_1 = \frac{a_1}{OA_1}$; $h_2 = \frac{a_2}{OA_2}$; $h_3 = \frac{a_3}{OA_3}$

y hemos visto que la distancia d del plano al origen, satisface las tres condiciones:

$$d = (\overline{OA_1}\vec{n}) = (\overline{OA_2}\vec{n}) = (\overline{OA_3}\vec{n}) \quad [11]$$

Estas condiciones las hemos escrito así: (2)

$$\begin{cases} (\vec{a}_1\vec{n}) = d \cdot h_1 \\ (\vec{a}_2\vec{n}) = d \cdot h_2 \\ (\vec{a}_3\vec{n}) = d \cdot h_3 \end{cases}$$

Multiplicando ambos miembros de cada igualdad respectivamente por \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 , sumando ordenadamente y teniendo en cuenta [10] resulta:

$$\vec{n} = d(h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3) = d \cdot \vec{h} \quad [12]$$

En esta expresión \vec{h} es el vector que une el origen con el punto de coordenadas $h_1 h_2 h_3$ en la red recíproca y \vec{n} es el vector unitario en la dirección de la normal al plano. Su significado es que \vec{n} y \vec{h} son paralelos y como además, por definición de unidad, es $\vec{n} = \frac{\vec{h}}{|\vec{h}|}$ resulta:

$$d = \frac{1}{|\vec{h}|} \quad (\text{distancia del plano al origen}) \quad [13]$$

Dijimos anteriormente que, si $h_1 h_2 h_3$ son primos entre sí, esta distancia es el espaciado correspondiente al sistema de planos. Si no lo son, el valor d que se obtenga tendrá que multiplicarse por el m.c.d. para obtener el espaciado.

Se deduce, de todo lo anterior, que existe una correspondencia recíproca entre ambas redes: a un plano de la red directa corresponde un punto en la recíproca; a la recta intersección de dos planos corresponderá la recta determinada por los dos puntos que los representan; y al punto intersección de tres planos corresponderá el plano determinado por los tres puntos correspondientes.

Si se traza con centro en el origen común de coordenadas, una esfera de radio igual a uno, se verá (fig. 16) que entre un plano de una red y el punto que lo representa en la otra existe, en virtud de la fórmula [13], una relación de polaridad con respecto a dicha esfera.

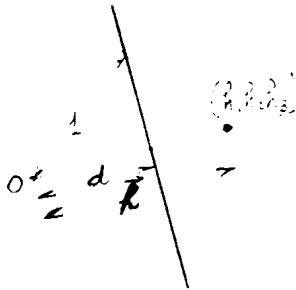


Fig. 16

Forma cuadrática

La expresión [13] nos indica que el espaciado de un sistema de planos cuyos índices se conocen, puede calcularse en base a los elementos característicos de la red.

Del valor:

$$\vec{h} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 = \sum h_i \vec{b}_i$$

se deduce:

$$|\vec{h}|^2 = (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3)^2 = \sum h_i h_j \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j = Q^2$$

que se llama "forma cuadrática de la red."

Aplicando los valores correspondientes a los distintos sistemas cristalográficos, se obtienen, para la forma cuadrática, las siguientes expresiones:

Triclínico: $Q^2 = q_{11}h_1^2 + q_{22}h_2^2 + q_{33}h_3^2 + q_{12}h_1h_2 + q_{13}h_1h_3 + q_{23}h_2h_3$

$$q_{11} = \frac{1}{V^2} b_2^2 b_3^2 \sin^2 \alpha \quad ; \quad q_{12} = \frac{2}{V^2} a_1 a_2 a_3^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$q_{22} = \frac{1}{V^2} a_3^2 a_1^2 \sin^2 \beta \quad ; \quad q_{23} = \frac{2}{V^2} a_1^2 a_2 a_3 (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$q_{33} = \frac{1}{V^2} a_1^2 a_2^2 \sin^2 \gamma \quad ; \quad q_{31} = \frac{2}{V^2} a_1 a_2^2 a_3 (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$$

$$V^2 = a_1^2 a_2^2 a_3^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

Monoclínico: $Q^2 = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} - \frac{h_1 h_2}{a_1 a_2} \cos \beta \right) + \frac{h_3^2}{a_3^2}$

Ortorómbico: $Q^2 = \frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}$

Romboédrico: $Q^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\sin^2 \alpha (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)}{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha} - \frac{4 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \cos \alpha (h_1 h_2 + h_2 h_3 + h_3 h_1)}{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha} \right]$

$\alpha =$ ángulo de los ejes $a = 2r \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$ $r =$ arista del romboedro

Tetragonal:

$$Q^2 = \frac{h_1^2 + h_2^2}{a_1^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}$$

Hexagonal:

$$Q^2 = \frac{4}{3} (h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + \frac{h_3^2}{a_3^2}$$

Cúbico:

$$Q^2 = \frac{1}{a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$$

DIFRACCIÓN PRODUCIDA POR REDES EN EL ESPACIO

El viejo problema de si la luz es de naturaleza corpuscular u ondulatoria, aún no ha sido dilucidado por la ciencia y en el momento actual muchos físicos se preguntan si será posible llegar a establecer una única hipótesis que permita la explicación de cuantos fenómenos ópticos se conocen.

Por el momento es forzoso admitir ambas hipótesis según sea la naturaleza de los fenómenos que se estudian. En general, podemos decir que en los casos de interacción entre luz y materia (efecto fotoeléctrico, efecto Compton, fotoquímica) es más sencilla y a veces necesaria, la aplicación de la hipótesis corpuscular. En el estudio de los fenómenos de interferencias en general, y en particular en el de interferencias por difracción, se hace necesaria, por el contrario, la aplicación de la hipótesis ondulatoria, pues hasta el presente han sido infructuosas las tentativas de dar explicaciones corpusculares satisfactorias;

Por esta causa se les atribuye el carácter determinante de la naturaleza ondulatoria de los fenómenos ^{en} que se observan. Cuando Davison y Germer obtuvieron fenómenos de difracción con electrones, ello se consideró como una confirmación de la hipótesis de De Broglie según la cual todo electrón lleva asociada una onda característica.

Del mismo modo, cuando en 1912, Friedrich y Knipping, respondiendo a indicaciones de Laue, consiguieron difractar un haz de rayos X, se tuvo la certeza de que esas radiaciones eran de igual naturaleza que la luz (ondulatoria).

El mérito de Laue consistió en sospechar que los retículos cristalinos constituían redes apropiadas, por sus dimensiones, para difractar estas radiaciones para las cuales eran insuficientes aún las más finas redes ópticas de que se disponía.

Comprobada la eficacia de los cristales como redes de difracción para estas radiaciones, el hecho adquirió extraordinaria importancia en la solución del problema inverso: determinar las características de las redes cristalinas en base al espectro de difracción con ellas obtenido.

Siendo un cristal un conjunto discreto de átomos distribuidos en el espacio de acuerdo con ciertas leyes sencillas, y como cada átomo está constituido por un núcleo rodeado de electrones que giran a su alrededor, al llegar una onda electromagnética, su acción sobre el núcleo resultará despreciable por la masa relativamente grande que posee. Pero, los electrones que lo rodean recibirán una aceleración, cuyo resultado es la emisión de una onda electromagnética esférica, de igual longitud y en concordancia de fase con la incidente. Es claro que además habrá, en general, radiaciones debidas a fluorescencia y efecto Compton, pero no interesan en el estudio de las interferencias por no ser coherentes.

Supongamos un electrón libre, en el punto de coordenadas x y z , al cual llega una onda electromagnética plana, polarizada rectilíneamente, cuyo vector eléctrico sea paralelo al eje z , propagándose paralelamente al eje x . Sea en el origen:

$$E = E_z = E_0 e^{i\omega t} \quad ; \quad E_x = 0 \quad ; \quad E_y = 0$$

En el punto donde se encuentra el electrón es:

$$E = E_0 e^{i(\omega t - kx)} \quad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda} \right)$$

Por lo tanto se encontrará sometido a la acción de una fuerza paralela al eje z , debiendo moverse de acuerdo con la ecuación:

$$m \frac{d^2 \xi}{dt^2} = e E = e E_0 e^{i(\omega t - kx)}$$

en la cual ξ representa la separación de la posición de equilibrio y e la carga eléctrica del electrón.

Esta ecuación se satisface para

$$\xi = \frac{\epsilon}{m\omega^2} E_0 e^{i(\omega t - kx)}$$

Las nuevas coordenadas del electrón serán:

$$x, y, z + \frac{\epsilon}{m\omega^2} E_0 e^{i(\omega t - kx)}$$

Su aceleración es:

$$\ddot{z} = \frac{\epsilon}{m} E_0 e^{i(\omega t - kx)}$$

De la integración de las ecuaciones de Maxwell resulta, para este caso, que el campo eléctrico es, a la distancia r en la dirección que

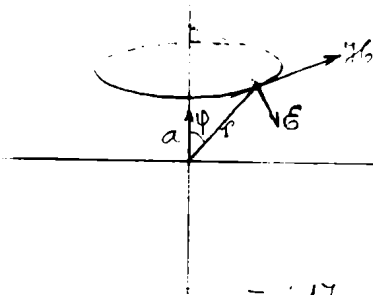


Fig. 17
r

forma un ángulo ψ con la aceleración $\underline{a}^{(*)}$:

$$E = \frac{\epsilon}{r c^2} a \cdot \sin \psi \quad (c = \text{veloc. de la luz})$$

Llamando α β y γ a los cosenos directores de la dirección de observación y teniendo

en cuenta que $a \parallel z$ resulta:

$$E = \frac{\epsilon}{c^2 r} \ddot{z} \sin \psi = - \frac{\epsilon^2}{m c^2} \frac{\sqrt{1-\gamma^2}}{r} E_0 e^{i[\omega t - k(x+r)]}$$

Considerando que $r \gg r_1$ podemos sustituir

R por $R = (\alpha x + \beta y + \gamma z)$:

$$E = - \frac{\epsilon^2}{m c^2} \frac{\sqrt{1-\gamma^2}}{R} E_0 e^{i(\omega t - kR) - ik[\alpha(x-1) + \beta y + \gamma z]}$$

La amplitud del vector eléctrico es pues:

$$E = - \frac{\epsilon^2}{m c^2} \frac{E_0}{R} \sqrt{1-\gamma^2} e^{-ik[\alpha(x-1) + \beta y + \gamma z]} e^{-ikR}$$

y la intensidad; proporcional a $|E|^2$ es:

$$I = \frac{\epsilon^4}{m^2 c^4} \frac{E_0^2}{R^2} (1-\gamma^2)$$

Si la onda incidente estuviera polarizada en un plano paralelo al eje y , el factor $(1-\gamma^2)$ debiera reemplazarse por $(1-\beta^2)$. En el caso de que la onda sea no-polarizada deberá aplicarse un factor igual a la semi-suma de los dos anteriores:

$$\frac{1+\gamma^2 + 1+\beta^2}{2} = \frac{1+\alpha^2}{2}$$

Pero α es el coseno del ángulo que forma el rayo incidente (en la dirección x) con la dirección de observación; ángulo que en adelante

llamaremos 2θ

(*) Sommerfeld - Atombau und Spektrallinien - p26 - 5ª ed. 1931

Es decir:

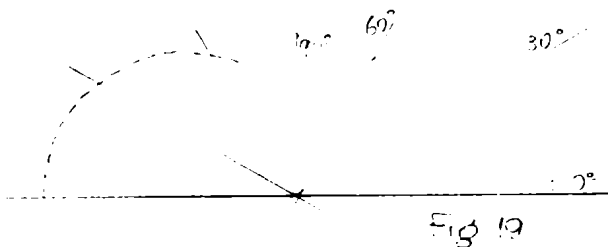
$$\frac{1+\alpha^2}{2} = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$$

Este factor $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)$ se llama factor de Thomson o de polarización;

su representación en coordenadas polares es la de la figura 19.

La intensidad en el punto P es pues, para una onda no polarizada:

$$I = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 c^4 R^2} \frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$$



Pero habíamos señalado, que en los nudos de las redes cristalinas no hay electrones sino átomos. Si la longitud de onda fuera de orden superior a la distancia que separa los distintos electrones de un átomo, se podría considerar que todas las ondas que ellos emiten están en concordancia de fase, y la amplitud se obtendría, si z es el número de electrones de cada átomo, multiplicando por z la que corresponde a cada electrón.

En la realidad esas distancias son tales que deben tenerse en cuenta las diferencias de fase de las ondas provenientes de cada electrón; de modo que la amplitud difractada por un átomo es igual a la que difracta un electrón, multiplicada por un factor f , que es función de λ y de 2θ , llamado factor atómico.

La intensidad difractada por un átomo será pues:

$$\frac{e^2}{m^2 c^4} \frac{E_0^2}{R^2} \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} f^2$$

Vamos a deducir ahora las fórmulas generales que se han de aplicar a los casos de difracción producida por redes de 1, 2 o 3 dimensiones.

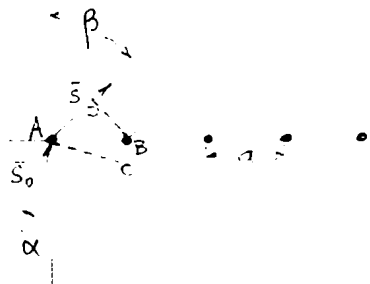
Consideraremos, resumiendo la fórmulas anteriores, que cada nudo, al ser alcanzado por la onda: $E_0 e^{i\omega t}$ emite una onda esférica que,

a la distancia R está representada por: $\frac{E_0}{R} \psi e^{i(\omega t - kR)}$

siendo, de acuerdo con lo que se ha dicho: $\psi = f \sqrt{\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}}$

DIFRACCION PRODUCIDA POR UNA RED LINEAL

Imaginemos una alineación de $(p-1)$ puntos separados por la distancia constante a , sobre la cual incide una onda plana de dirección s_0 . Cada punto es alcanzado por la onda incidente con un atraso, con respecto al que le precede, correspondiente al tiempo necesario para que la onda recorra el camino $BC = (a \cdot \bar{s}_0)$ y se transforma en un centro emisor de ondas esféricas. Las ondas emitidas en la dirección s por dos puntos sucesivos presentarán una diferencia de fase:



$$\delta = k(BC - AD) = k[(a \cdot \bar{s}_0) - (a \cdot \bar{s})] = k(a \cdot \bar{s} - \bar{s}_0) \quad ; \text{siendo } k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad [13]$$

De modo que la onda resultante del conjunto de puntos, en esa dirección, estará representada por la suma:

$$S = \psi \sum E e^{i(\omega t + n\delta)} \quad n=1, 2, \dots, p-1.$$

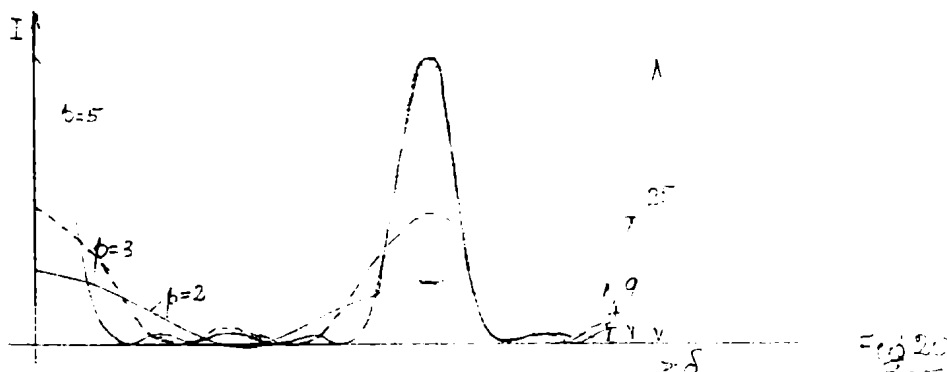
que corresponde a una onda de amplitud: $\psi E \sum e^{in\delta} = E \psi \frac{1 - e^{ip\delta}}{1 - e^{i\delta}} \quad (1) \quad [14]$

La intensidad, proporcional al cuadrado de la amplitud, resulta:

$$I = E^2 \psi^2 \frac{2 - 2\cos p\delta}{2 - 2\cos \delta} = \psi^2 E^2 \frac{\sin^2 \frac{p\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}}$$

Esta función presenta, para $\delta = 2\pi h$ (h entero) [15]

valores máximos proporcionales a p^2 . Entre dos de estos máximos hay $p-1$ valores nulos, para $\delta = 2\pi h + \frac{2\pi}{p}$ (Fig. 20)



(1) Suma de los términos de una progresión geométrica de razón e

De [13] y [15] resulta:
$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\bar{a} \cdot \bar{s} - \bar{s}_0) = 2\pi h$$

Por lo tanto, se producirán máximos para las direcciones en que se cumple la condición:

$$(\bar{a} \cdot \bar{s} - \bar{s}_0) = h \cdot \lambda \quad [18]$$

En otra forma, diremos que se obtienen máximos para las direcciones en que la diferencia de caminos para las ondas provenientes de dos nudos sucesivos, es un número entero de longitudes de onda. Estas direcciones constituyen superficies cónicas de revolución, cuyo eje es la alineación de puntos; a cada valor de h corresponde una superficie. (fig. 21)

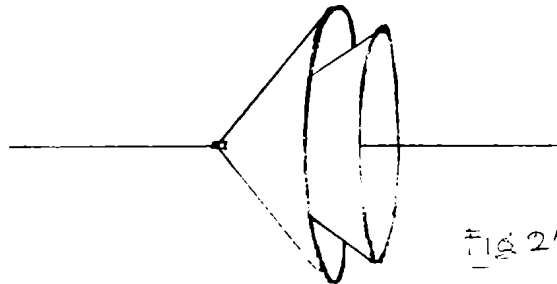


Fig. 21

REDES PLANAS

Imaginemos una red formada por la doble alineación de puntos que definen las traslaciones fundamentales a_1 y a_2 . Cada nudo queda determinado por sus coordenadas:

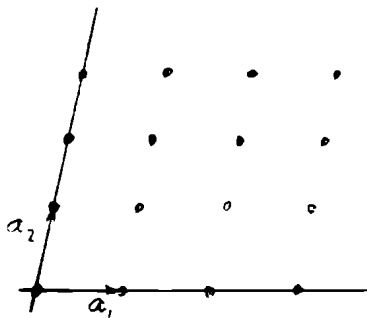


Fig. 22

$$\begin{cases} x = m a_1 \\ y = n a_2 \end{cases} \quad [19]$$

Si incide una onda plana de dirección \bar{s}_0 (cosenos directores α_0 β_0) el punto de coordenadas x, y será alcan-

zado con un retardo de fase, con respecto al origen, representado por el factor:

$$e^{-ik(\bar{r} \cdot \bar{s}_0)} = e^{-ik(\alpha_0 x + \beta_0 y)}$$

De modo que el campo eléctrico debido a la onda esférica que este punto emite, será, a la distancia r en una dirección cualquiera:

$$\psi \frac{E}{R} e^{-ik(\alpha_0 x + \beta_0 y + r)} \cdot e^{i\omega t}$$

Y si el punto de observación es tal que r resulta muy grande comparado con las dimensiones de la red, puede escribirse, con suficiente aproximación:

$$r = R - (\alpha x + \beta y) \quad ; \quad \text{siendo } R \text{ la distancia al origen y } \underline{\alpha}$$

y β los cosenos directores de la dirección \underline{s} de observación. Luego: la amplitud de la onda que llega a P será la suma:

$$\psi \frac{E}{R} e^{-ikR} \sum e^{ik[(\alpha - \alpha_0)x + (\beta - \beta_0)y]}$$

extendida a todos los elementos de la red. Teniendo

en cuenta [19] resultará:

$$\psi \frac{E}{R} e^{-ikR} \sum_m e^{ikma_1(\alpha - \alpha_0)} \sum_n e^{ikna_2(\beta - \beta_0)}$$

o sea:

$$\psi \frac{E}{R} e^{-ikR} \sum_m e^{im\delta_1} \sum_n e^{in\delta_2} \quad \text{siendo: } \begin{cases} \delta_1 = k a_1 (\bar{s} - \bar{s}_0) \\ \delta_2 = k a_2 (\bar{s} - \bar{s}_0) \end{cases}$$

Finalmente, la intensidad resultante será:

$$I = \psi^2 \frac{E^2}{R^2} \frac{\text{sen}^2 \frac{P_1}{2} \delta_1}{\text{sen}^2 \frac{\delta_1}{2}} \frac{\text{sen}^2 \frac{P_2}{2} \delta_2}{\text{sen}^2 \frac{\delta_2}{2}}$$

Esta función adquiere valores máximos para: $\begin{cases} \delta_1 = 2\pi h_1 \\ \delta_2 = 2\pi h_2 \end{cases}$

siendo h_1 y h_2 números enteros cualesquiera. Reemplazando δ_1 y δ_2 por sus valores y teniendo en cuenta que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ resulta:

$$\begin{cases} a_1 (\bar{s} - \bar{s}_0) = h_1 \lambda \\ a_2 (\bar{s} - \bar{s}_0) = h_2 \lambda \end{cases} \quad [20]$$

Estas condiciones indican que los máximos de intensidad se obtendrán en la dirección de las generatrices comunes a dos familias de conos de revolución, cuyos ejes son respectiva-

mente paralelos a los ejes x e y ; correspondiendo, en cada una de ellas, una superficie a cada valor de h . (fig. 24)

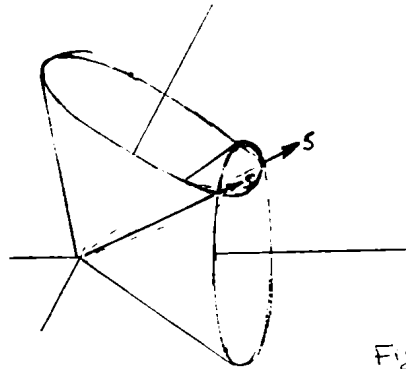
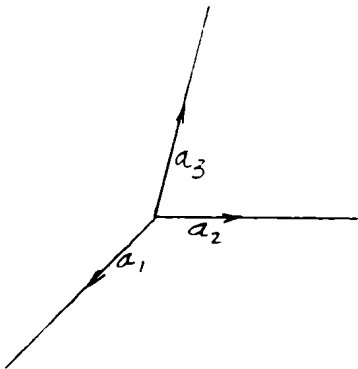


Fig 24

RED DE TRES DIMENSIONES

Definida por los tres vectores fundamentales \bar{a}_1 \bar{a}_2 \bar{a}_3 , las coordenadas de sus nudos son:

$$\begin{cases} x = m_1 \bar{a}_1 \\ y = m_2 \bar{a}_2 \\ z = m_3 \bar{a}_3 \end{cases}$$



Razonando como en los casos anteriores, encontramos que la amplitud de la onda propagada en una dirección cualquiera es, a la distancia R :

$$\Psi \frac{E}{R} e^{-ikR} \sum_{m_1} e^{im_1 \delta_1} \sum_{m_2} e^{im_2 \delta_2} \sum_{m_3} e^{im_3 \delta_3}$$

siendo:
$$\begin{cases} \delta_1 = k \cdot a_1 (\alpha - \alpha_0) \\ \delta_2 = k \cdot a_2 (\beta - \beta_0) \\ \delta_3 = k \cdot a_3 (\gamma - \gamma_0) \end{cases}$$

y la intensidad:

$$I = \Psi^2 \frac{E^2}{R^2} \frac{\sin^2 \frac{p_1 \delta_1}{2} \cdot \sin^2 \frac{p_2 \delta_2}{2} \cdot \sin^2 \frac{p_3 \delta_3}{2}}{\sin^2 \frac{\delta_1}{2} \cdot \sin^2 \frac{\delta_2}{2} \cdot \sin^2 \frac{\delta_3}{2}}$$

adquiere valores máximos en las direcciones en que:

$$\begin{cases} \delta_1 = 2\pi h_1 \\ \delta_2 = 2\pi h_2 \\ \delta_3 = 2\pi h_3 \end{cases}$$

de donde:

$$\left. \begin{aligned} a_1 (\alpha - \alpha_0) &= h_1 \lambda \\ a_2 (\beta - \beta_0) &= h_2 \lambda \\ a_3 (\gamma - \gamma_0) &= h_3 \lambda \end{aligned} \right\} \text{Condiciones de Laue}$$

[21]

Como en los casos anteriores, estas condiciones indican que los máximos de intensidad se obtendrán en las direcciones de las generatrices comunes a tres familias de superficies cónicas de revolución, cuyos ejes son respectivamente los que hemos tomado como ejes de la red.

Teniendo en cuenta que \bar{s} y \bar{s}_0 son vectores de módulo igual a uno y que el producto escalar goza de la propiedad distributiva, las ecuaciones [21] pueden escribirse así:

$$\left\{ \begin{array}{l} (\bar{a}_1 \cdot \bar{s} - \bar{s}_0) = h_1 \lambda \\ (\bar{a}_2 \cdot \bar{s} - \bar{s}_0) = h_2 \lambda \\ (\bar{a}_3 \cdot \bar{s} - \bar{s}_0) = h_3 \lambda \end{array} \right. \quad [22]$$

Estas son las condiciones que deben cumplir aquellas direcciones en que se obtengan máximos de difracción. En general el problema se planteará así: dados los valores $\bar{a}_1 \bar{a}_2 \bar{a}_3$ y el vector \bar{s}_0 , encontrar un vector unitario \bar{s} que satisfaga las condiciones [22] en que $h_1 h_2 h_3$ son números enteros; o bien de esta otra manera: dados los cosenos directores $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$, encontrar, de acuerdo con [21], los valores α, β y γ que satisfagan además la condición: $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$. Estas cuatro condiciones, impuestas a los tres valores de los cosenos directores, nos indican que no siempre el problema tiene solución, es decir: que iluminando con radiación monocromática (fijado λ) no puede asegurarse que, para una dirección cualquiera del rayo incidente, habrá rayos difractados. Veremos al estudiar en particular los distintos métodos, que este inconveniente se salva de dos maneras: o haciendo que λ varíe en forma continua (radiación no-monocromática); o con radiación monocromática, haciendo que el ángulo de incidencia varíe en igual forma (métodos de Bragg, cristal giratorio, Debye, láminas cristalinas curvadas, etc.)

FORMULA DE BRAGG

Las tres anteriores condiciones de Laue pueden resumirse en una sola, cuyo manejo resulta más sencillo.

Multipliquemos ambos miembros de las expresiones [22] respecti-

vamente por b_1 , b_2 y b_3 y sumemos ordenadamente, resulta:

$$\bar{s} - \bar{s}_0 = (h_1 \bar{b}_1 + h_2 \bar{b}_2 + h_3 \bar{b}_3) \lambda \quad [23]$$

Esto nos indica que el vector $\bar{s} - \bar{s}_0$ es paralelo al que en la red recíproca une el origen con el punto de coordenadas $h_1 h_2 h_3$, que, además de ser perpendicular al sistema de planos de dichos índices, es de módulo inversamente proporcional al espaciado correspondiente.

Si llamamos 2θ al ángulo de dichos vectores, de la figura se deduce:

$$|\bar{s} - \bar{s}_0| = 2 |\bar{s}| \sin \theta$$

y por [23] :

$$2 |\bar{s}| \sin \theta = |h| \lambda = \frac{n}{d} \lambda$$

y como $|\bar{s}| = 1$:

$$\boxed{2d \cdot \sin \theta = n\lambda} \quad \text{Fórmula de Bragg [24]}$$

Esta fórmula puede deducirse considerando que se produce una reflexión regular en los planos correspondientes al sistema de espaciado d .

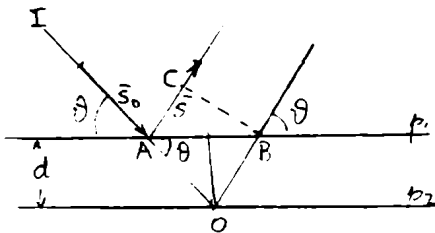


Fig. 27

Sean p_1 y p_2 dos planos sucesivos de dicho sistema de planos y consideremos un rayo incidente IA de longitud de onda λ . Para que en la dirección \bar{s} se produzca un máximo de intensidad, la diferencia de marcha entre la parte de radiación reflejada por cada uno de los planos debe ser igual a un número entero de longitudes de onda; es decir:

$$AOB - AC = n\lambda \quad :$$

$$\text{pero: } AOB - AC = \frac{2d}{\sin \theta} - \frac{2d}{\tan \theta} \cdot \cos \theta = 2d \sin \theta$$

luego:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

La fórmula de Bragg sintetiza las tres condiciones de Laue y simplifica la comprensión del problema; ahora diremos: dada una red en el espacio y un rayo incidente, se obtendrán rayos difractados si hay

planos reticulares que cumplen la condición [24].

En general, la experimentación da las direcciones del rayo incidente y las de los rayos difractados, con lo cual se determinan las direcciones de los planos reticulares. Evidentemente solo podrán calcularse los valores d cuando se conozca λ y reciprocamente. Veremos, al tratar el método de Bragg, cómo se ha resuelto esta doble indeterminación.

Cuando se conocen las características del retículo y la longitud de onda de la radiación incidente, la aplicación de la red recíproca da un método muy simple para determinar las direcciones en que se obtendrán rayos difractados.

Sea \bar{s}_0 la dirección del haz incidente y \bar{b}_1 \bar{b}_2 dos ejes de la

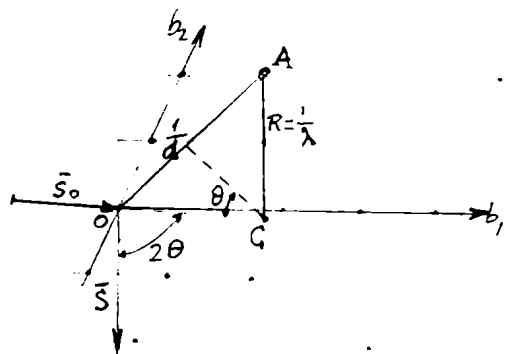


Fig 28

red recíproca, que yacen en el plano de la figura. Tracemos la esfera de radio $\frac{1}{\lambda}$ cuyo centro se encuentra en la recta sosten de \bar{s}_0 y que pasa por el punto de incidencia O en que se encuentra colocado el cristal. Si A es un nudo de la red recíproca que queda situado sobre la super-

ficie esférica, el sistema de planos que ese nudo representa, reflejará un máximo en la dirección $s \parallel AC$.

En efecto: hemos visto que $OA = n \cdot \frac{1}{d}$. Además, de la figura se deduce que:

$$OA = 2R \cdot \text{sen } \theta = \frac{2}{\lambda} \text{sen } \theta = n \cdot \frac{1}{d}$$

$$\therefore n \lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta$$

Esta construcción puede aplicarse a la solución del problema inverso, y será de gran utilidad en la interpretación de los diagramas de rayos X.

Factor de estructura

Hasta ahora hemos supuesto que los átomos que forman la red se encuentran ubicados en los nudos de la misma, es decir, que sus coordenadas son múltiplos enteros de los valores fundamentales $\bar{a}_1 \bar{a}_2 \bar{a}_3$. En el caso de las redes ~~amzBxxxxix~~ que en la clasificación de Bravais se han llamado "primitivas".

Supongamos ahora el caso más general de que haya átomos en los puntos cuyas coordenadas son:

$$\begin{cases} x = (m_1 + \xi) a_1 \\ y = (m_2 + \eta) a_2 \\ z = (m_3 + \zeta) a_3 \end{cases} \quad \xi, \eta, \zeta \neq 1$$

Tal es el caso de las redes centradas, de caras centradas, etc.

De acuerdo con lo que hemos visto anteriormente, la amplitud de la onda difractada, a la distancia R del origen de coordenadas será:

$$\frac{E_0}{R} \psi \sum e^{ik[(m_1 + \xi)a_1(\alpha - \alpha_0) + (m_2 + \eta)a_2(\beta - \beta_0) + (m_3 + \zeta)a_3(\gamma - \gamma_0)]}$$

y en virtud de [21]

$$\frac{E_0}{R} \psi \sum e^{ik(m_1 \delta_1 + m_2 \delta_2 + m_3 \delta_3)} \sum e^{2\pi i(h_1 \xi + h_2 \eta + h_3 \zeta)}$$

Recordando el significado del factor ψ (pág. 27) podemos sustituir:

$$\psi = \phi \cdot f$$

de modo que solo el factor f depende de la naturaleza del átomo colocado en cada punto de la red.

La intensidad del haz difractado resulta:

$$I = \frac{E_0^2}{R^2} \phi^2 \frac{\sin^2 \frac{\delta_1}{2} \cdot \sin^2 \frac{\delta_2}{2} \cdot \sin^2 \frac{\delta_3}{2}}{\sin^2 \frac{\delta_1}{2} \sin^2 \frac{\delta_2}{2} \sin^2 \frac{\delta_3}{2}} \left| \sum f \cdot e^{2\pi i(h_1 \xi + h_2 \eta + h_3 \zeta)} \right|^2$$

Esta última suma:

$$F = \sum f \cdot e^{2\pi i(h_1 \xi + h_2 \eta + h_3 \zeta)}$$

es lo que se llama factor de estructura o factor de amplitud. En ella $h_1 h_2 h_3$ son los índices correspondientes a la reflexión que se considera.

Como ejemplo, calculemos el factor de amplitud para el caso de una

red formada por paralelepípedos de caras centradas.

Hay, por su ubicación, cuatro clases de elementos cuyas coordenadas son:

$$\begin{array}{llll}
 x=m_1a_1 & x=(m_1+\frac{1}{2})a_1 & x=m_1a_1 & x=(m_1+\frac{1}{2})a_1 \\
 y=m_2a_2 & y=(m_2+\frac{1}{2})a_2 & y=(m_2+\frac{1}{2})a_2 & y=m_2a_2 \\
 z=m_3a_3 & z=m_3a_3 & z=(m_3+\frac{1}{2})a_3 & z=(m_3+\frac{1}{2})a_3
 \end{array}$$

El factor de amplitud será, pues, suponiendo que todos los átomos son de la misma naturaleza (igual f):

$$F = f \left(e^{2\pi i(c)} + e^{2\pi i \frac{k_1+k_2}{2}} + e^{2\pi i \frac{k_2+k_3}{2}} + e^{2\pi i \frac{k_1+k_3}{2}} \right)$$

En el capítulo de intensidades veremos la aplicación de este factor al cálculo de las mismas.

Métodos que se emplean en el análisis Roentgenográfico

Método de Laue

El primer método empleado para difractar rayos X con redes cristalinas se debe, como ya se ha dicho, a Laue.

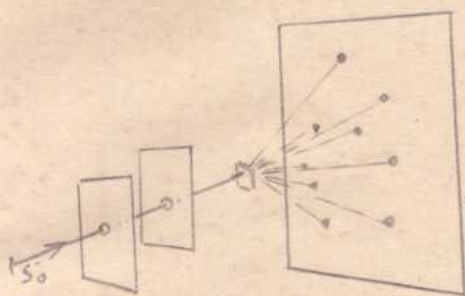
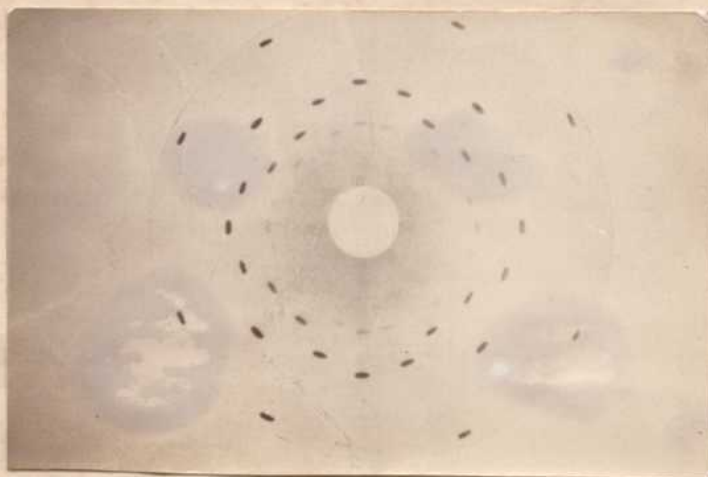


Fig 29

Un haz de rayos X, después de haber atravesado un ^{pequeño} diafragma circular de plomo, incide sobre una lámina cristalina de ^{poco} espesor y los rayos difractados son interceptados por una placa fotográfica plana, colocada normalmente a la dirección de los rayos incidentes. Aparece sobre la placa un conjunto de ~~manchas~~ ^{puntos correspondientes a los rayos difractados} cuyo significado vamos a estudiar,

Cada reflexión corresponde a un plano reticular alcanzado bajo un ángulo que cumple la condición de Bragg } se comprende que si se opera con ^{radiación} ~~luz~~ monocromática será muy pequeño el número de reflexiones obtenido. Por eso para este método se utiliza un haz de rayos que corresponde a lo que en luz visible se denomina luz blanca, es decir, formado por un conjunto de radiaciones cuyas longitudes de onda varían en forma continua entre dos valores λ_1 y λ_2 .



diagr. Laue de KCl (Mark)
Rayos incidentes paralelos a un eje de 4º orden

Fig 30

En estos diagramas se obtiene ^{por su simetría,} una información inmediata sobre los elementos de simetría contenidos en ~~la~~ ~~dirección~~ de los rayos incidentes, aunque el método introduce un centro de simetría (ley de Friedel) con lo cual las 32 clases ~~clases~~ cristalinas se reducen a 11 en estos diagramas (tabla IV). Es que, a los efectos de la reflexión, el plano reticular de índices h, k, l , es equivalente a su paralelo de índices $\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}$.

Las caras de una misma zona dan sus reflexiones ubicadas sobre elip-

ses con un extremo de su eje mayor coincidiendo con el punto de incidencia de los rayos directos. Sea \vec{s} la dirección de los rayos incidentes y \vec{z} un eje de zona. Imaginemos un plano que gire alrededor de \vec{z} ; el rayo reflejado describirá una superficie cónica de apertura 2θ y su intersección con la placa fotográfica \overline{PP} será una elipse de eje mayor AB.

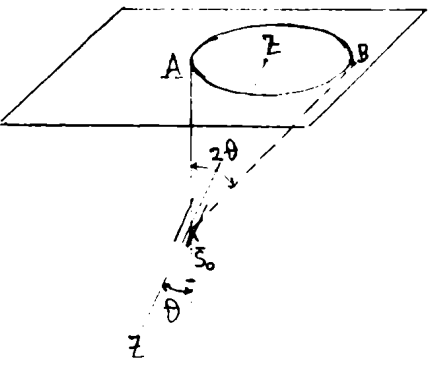


Fig 31

Si se aplica a este ~~método~~ ^{método} la construcción de la página 33 se observa que las reflexiones obtenidas están determinadas por aquellos planos cuyas

imágenes en la red recíproca quedan comprendidas entre las esferas de radios $\frac{1}{\lambda_1}$ y $\frac{1}{\lambda_2}$ tangentes entre sí en el punto de incidencia; siendo λ_1 y λ_2 los límites entre los cuales varían, en forma continua, las longitudes de onda de la radiación incidente.

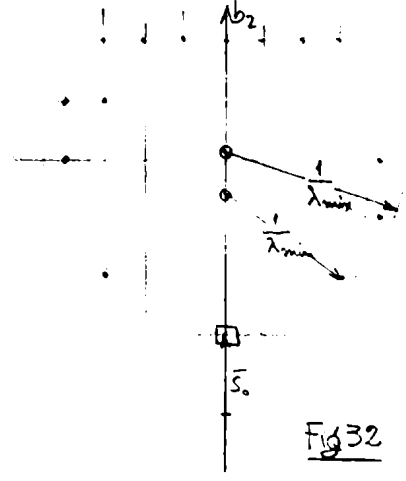


Fig 32

Hay que notar que en este caso se produce una reflexión selectiva pues cada plano refleja la radiación

cuya longitud de onda cumple la condición de Bragg $n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta$ siendo d y θ dos valores fijos que dependen del cristal y de su orientación, que permanece invariable.

Como las longitudes de onda emitidas por un tubo de rayos X tienen un límite inferior determinado por la tensión aplicada a sus extremos según la igualdad $\epsilon \cdot V = h \cdot \nu$ (ϵ =carga del electrón; $\nu = \frac{1}{\lambda}$ =frecuencia) se comprende que θ no puede alcanzar valores más pequeños que un cierto límite que se deduce de la condición de Bragg. Por ello en la zona central de los

TABLA IV

Sistema cristalino	Clase crist.	simetría del diagr. Laue
Triclínico	C_1 C_i	C_i
Monoclínico	C_2 C_2 C_2h	C_2h
ortorómbico	C_{2v} V_h V_h	V_h
Tetraogonal	C_4 S_4 C_{4h} V_d C_{4v} D_4 D_{4h}	C_{4h} D_{4h}
Romboedrico	C_3 C_{3i} C_{3v} D_3 D_{3d}	C_{3i} D_{3h}
Hexagonal	C_6 C_6 C_6 D_{3h} C_{6v} D_6 D_{6h}	C_6h D_{6h}
Cúbico	T T_h T_d O O_h	T_h O_h

diagramas de Laue no aparecen reflexiones.

Interpretación de estos diagramas

Como las caras de una misma zona dan reflexiones ubicadas sobre una elipse, mediante la construcción de la fig. 33 se pasa de los puntos A de la elipse a los puntos B de una circunferencia cuyo centro dá la intersección del eje de zona con el plano de la figura.

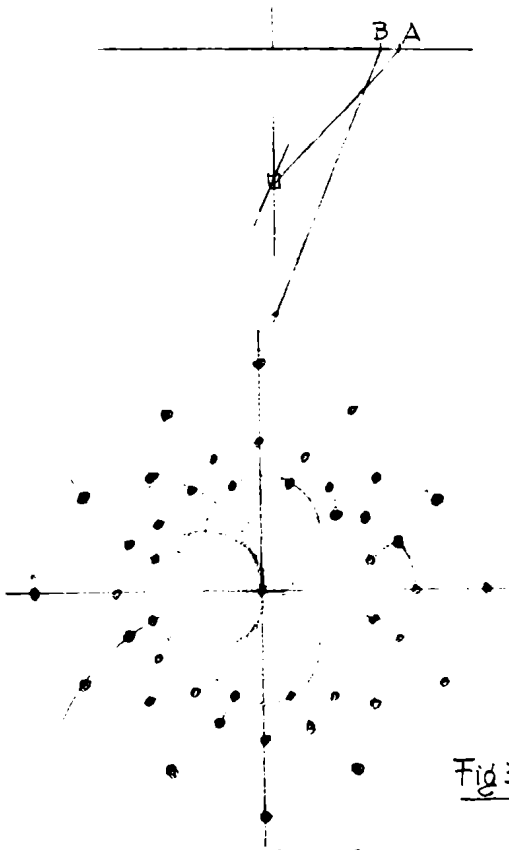


Fig 33

De esta manera se obtienen circunferencias correspondientes a zonas de índices que se determinan. Cada reflexión estará ubicada en la intersección de dos circunferencias; de modo que se podrán deducir los índices del plano correspondiente sabiendo que el plano común a las zonas de índices u, v, w y u', v', w' tiene índices definidos por el determinante:

$$\begin{vmatrix} a & a_1 & a_2 \\ u & v & w \\ u' & v' & w' \end{vmatrix}$$

Pero es más cómodo pasar del diagrama Laue a la proyección gnomónica. Sea \vec{s}_0 (fig. 34) la dirección del haz incidente y M una mancha sobre la placa.

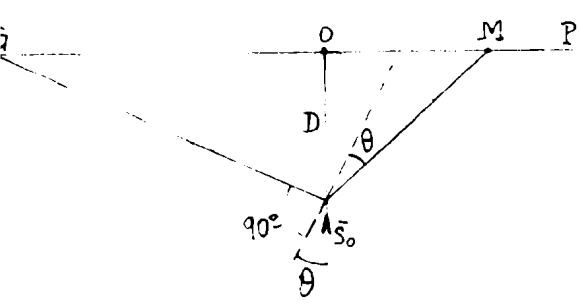
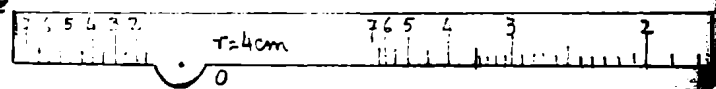


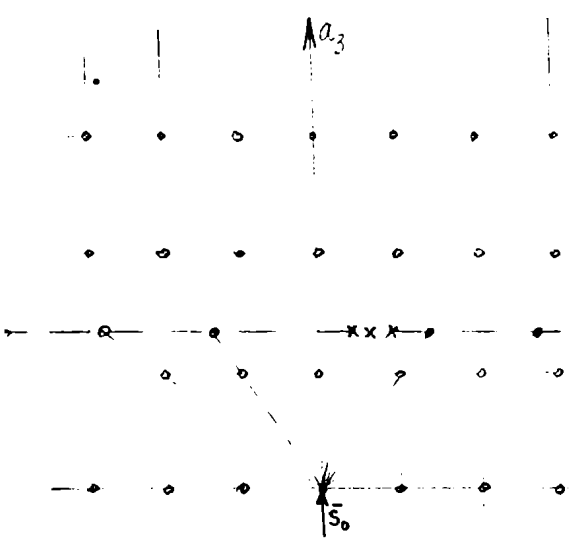
Fig 34

Con estos elementos queda determinada la posición del plano reflector y de su normal, cuya intersección G con el plano PP de la placa es la proyección gnomónica de dicho plano reticular. De la figura se deduce: $MO = D \cdot \text{tg } 2\theta$ y $OG = D \cdot \text{ctg } \theta$. La reglilla gnomónica de Wyckoff

da directamente, girando alrededor de O, para cada punto M el correspondiente G. Debemos notar que dada una reflexión sobre la placa, el punto representativo del plano en que se produjo, no depende de λ pues esa reflexión sólo indica que se trata de un plano que forma con los rayos incidentes un ángulo θ tal que $\text{tang } 2\theta = \frac{MO}{D}$



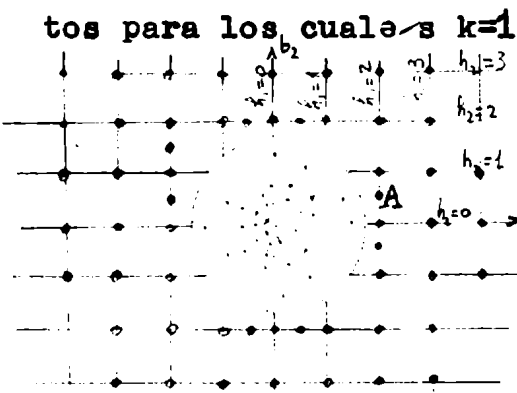
Mediante esta operación las elipses del diagrama se transforman en rectas y el conjunto de puntos dará un reticulado en que los índices se deducen fácilmente. Para ello notemos que la proyección gnomónica es la proyección central de los nudos de la red recíproca (fig.37)



Supongamos que se trata de un diagrama obtenido con rayos incidentes paralelos a la dirección a_3 . Los planos (nudos de la red recíproca) a los cuales corresponde $h_3=1$, darán sobre el plano de proyección una malla de puntos a los cuales corresponden los índices h_1, l tomando como elemento de referencia un sistema de ejes que pase por el punto de incidencia de los rayos directos.

Fig 37

La proyección del punto de coordenadas h_1, l interceptará a dicho plano en un punto cuya distancia al origen es n veces menor que la del punto h_1, l . De modo que, dibujada la malla de los puntos



para los cuales $k=1$, las coordenadas de los puntos que no coinciden con sus nudos darán los índices correspondientes. Así por ejemplo, en la figura (6) el punto A cuyas coordenadas son $2, 1/2$ representa el plano de índices (h_1, l) .

Puede ocurrir que, por la imposibilidad de determinar en el cristal de que se dispone la ubicación de sus direcciones racionales, el diagrama presente una distribución completamente asimétrica de las reflexiones. Obtenida la proyección gnomónica, que aparecerá deformada, se puede mediante la red de Hilton, pasar a la proyección que se obtendría dando un giro cualquiera al cristal y en particular se girará del ángulo necesario para que una de sus direcciones racionales quede en la dirección de los rayos incidentes.

Supongamos que en 0 se encuentra el cristal

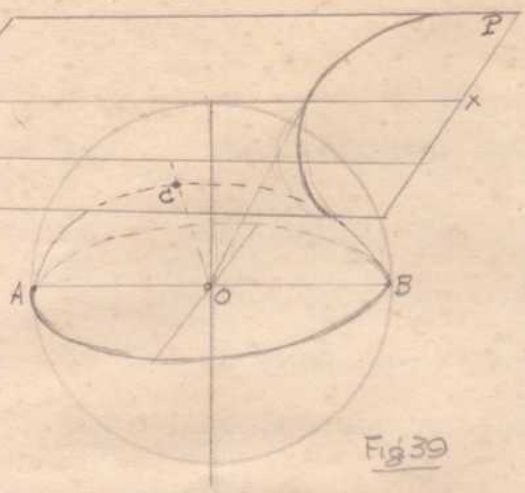
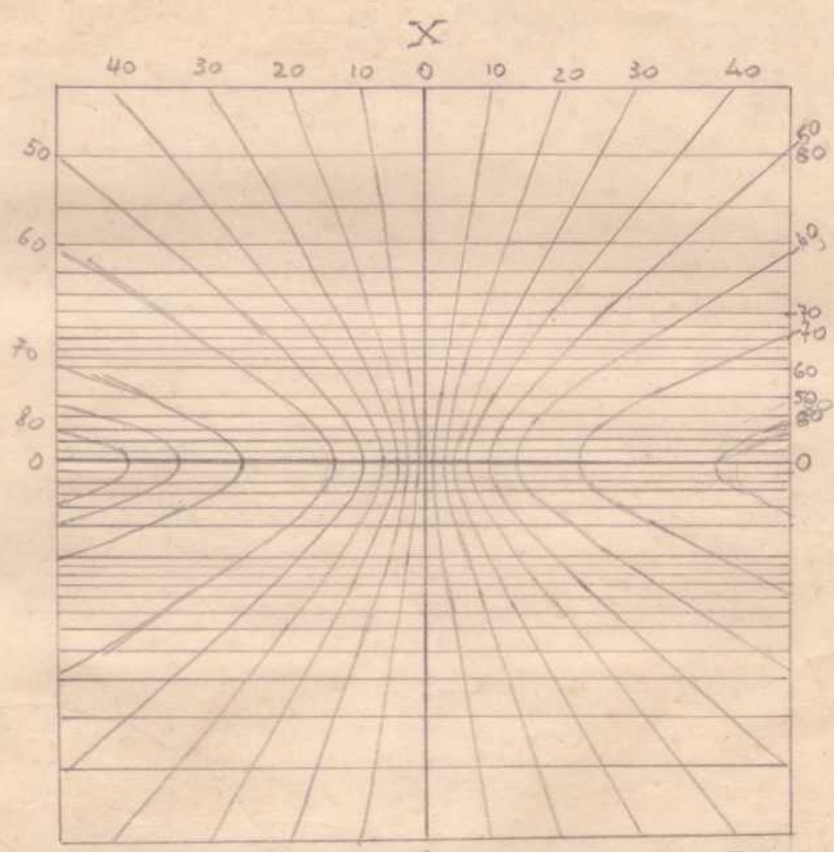


Fig 39

y sea PP el plano de proyección. Si G es el punto representativo de un plano y se hace girar el cristal alrededor del eje AB, la recta OG describirá una superficie cónica cuya intersección con el plano de proyección es una hipérbola. **Los planos de los círculos máximos ACB determinan rectas con las cuales se delimitan rotaciones iguales sobre las distintas hipérbolas.**



X

Fig 40

Con esta red, dibujada sobre papel transparente, se aplica a la proyección gnomónica de que se trata, la rotación ~~XXXXXX~~ deseada. Para ello se hacen coincidir ~~XXXXXX~~ ^{ellos} centros y se hace que el punto de coordenadas (0,0) de la proyección quede sobre la recta XX.

Una vez clasificadas las reflexiones de un diagrama Laue no es fácil deducir la estructura completa del cristal. Se trata de determinar los valores $a_1, a_2, a_3, \alpha, \beta$ y γ . De la expresión cuadrática: (pág 23) : $Q^2 = \sum h_i k_j b_i b_j$

aplicada a la Fórmula de Bragg, se deduce : $4\text{sen}^2\theta = \lambda^2 Q^2$;

es decir : $4\text{sen}^2\theta = \lambda^2 f(a_1, a_2, a_3, \alpha, \beta, \gamma)$. Se conocen los valores θ

y h_1, h_2, h_3 , pero como se opera con radiación no monocromática, no es posible

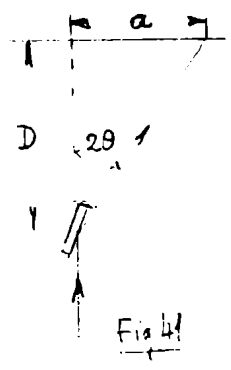
conocer el λ de cada reflexión con cuyo valor se podría determinar el de la función f, que

en el caso simple del sistema cúbico se reduce a: $\frac{1}{a^2}(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$, de modo que se podría calcular λ

Se han indicado varias maneras de determinar λ : variando la tensión en los extremos del tubo productor de los rayos, hasta que desaparezca la reflexión correspondiente; o por absorción con una serie de pantallas cuya característica se conoce; pero todos son sumamente engorrosos en la práctica. Estas razones hacen que el método de Laue pueda considerarse actualmente suplantado por aquéllos que se basan en el empleo de radiación monocromática.

Método de Bragg

Es una aplicación directa de la fórmula de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta$



Sobre una platina giratoria vá colocado el cristal de modo que un fino haz de rayos monocromáticos incida sobre una de sus caras, que contiene al eje de rotación.

Cada vez que el cristal, en su movimiento, pasa por una posición que satisface la fórmula (1) se produce

la reflexión de los rayos que son registrados por la placa fotográfica o por una cámara de ionización. En el primer caso, midiendo a y D se calcula $\text{tang. } 2\theta = \frac{a}{D}$ y en consecuencia se obtiene θ . Con la cámara de ionización se obtiene directamente 2θ .

Una vez determinado θ será posible calcular λ si se conoce d (espaciado de los planos paralelos a la cara natural con que se opera) y recíprocamente.

Originariamente hay una doble indeterminación pues no se conoce ninguno de esos dos valores, pero operando con un cristal cuya estructura debe ser sencilla puede hacerse una hipótesis que la experiencia comprobará si es valedera.

Este método fué utilizado así con mucho éxito por sus autores: Bragg, (Padre e Hijo), para estudiar cristales del sistema cúbico: NaCl; KCl; ZnS; CaF

En cada caso se pueden calcular previamente los valores relativos de los espaciados correspondientes a los distintos sistemas de planos según que se trate de una red cúbica simple, centrada o de caras centradas; que, en general, están representados por la expresión:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}} \quad (a = \text{arista del cubo})$$

Si la red es de cubos simples, a los planos de índices 100, 110 y 111 corresponden valores proporcionales a 1, $1/\sqrt{2}$, $1/\sqrt{3}$ y los $\text{sen } \theta$ que se obtengan serán por lo tanto proporcionales a 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$.

Si los cubos son centrados, (véase tabla III, pág 44) los planos para-

los planos a [100] estarán a la distancia $a/2$, es decir, la fórmula de Bragg debe satisfacerse para $d = \frac{1}{2}a$ lo cual significa que se producirán las reflexiones correspondientes a los índices 200, 400, 600, ... etc.

los planos paralelos a 110 subsisten como en la red cúbica simple y aquellos paralelos a 111 se encuentran duplicados, por lo cual la primera reflexión que aparezca corresponderá al plano 222.

De modo que, en la red de cubos centrados se obtendrán, correspondiendo a los índices 200, 110 y 222 los espaciados $a/2$, $a/\sqrt{2}$ y $a/2\sqrt{3}$ como primeras reflexiones.

En la red cúbica de caras centradas se duplican los planos paralelos a 100 y 110, cuyos espaciados se hacen así: $\frac{1}{2}a$ y $a/2\sqrt{2}$. Los planos paralelos a 111 conservan el valor $a/\sqrt{3}$.

La estructura propuesta para el NaCl y KCl es una red de caras centradas ;de modo que debieran encontrarse refle-

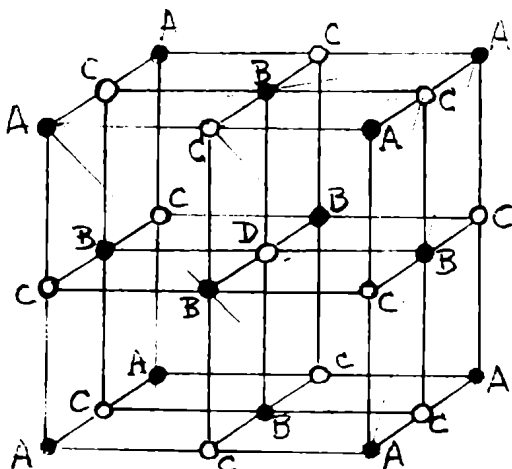


Fig 42
 ● Cl
 ○ Na
 en la celdilla completa hay:
 1/8 de átomos A
 1/2 " " B
 1/4 " " C
 1 " D

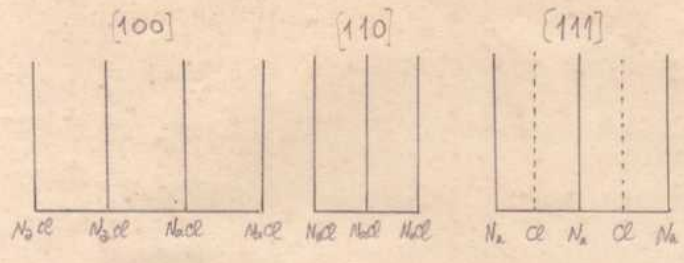
tradas ;de modo que debieran encontrarse reflexiones de acuerdo con lo que se ha indicado para ese caso. Sin embargo, como se vé en la figura, son dos redes superpuestas: una correspondiente al metal y la otra al Cl. Aunque esto no perturba las reflexiones en los planos paralelos a 100 y 110, en aquellos paralelos a 111 queda intercalado, entre dos planos que sólo contienen átomos de Cl otro que solo contiene átomos metálicos. Las radiaciones reflejadas

por el metal interferirán con aquellas provenientes del Cl. En el KCl, como el Cl y el K, cuyos números atómicos son 17 y 19, tienen poderes reflectores prácticamente iguales, todo ocurre como si se hubiera reducido a la mitad el espaciado correspondiente y por lo tanto desaparecerán las reflexiones de orden impar.

En el NaCl, el Na cuyo número atómico es 11, tiene menor poder reflector que el Cl, por lo tanto se producirá un debilitamiento de las reflexiones

(*) En rigor el K y el Cl se encuentran ionizados (K^+Cl^-) de modo que el n.º de electrones es 18 en ambos.

impares pero no su total extinción.



$$d_{100} = \frac{a}{2} = 2,814 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$d_{110} = \frac{a}{2\sqrt{2}} = \frac{d_{100}}{\sqrt{2}}$$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Fig. 43 - Planos reticulares del NaCl.

En la fórmula $\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$

se obtiene λ con cuyo valor será posible obtener directamente d en otros cristales.

Determinados experimentalmente los valores θ quedan ahora por determinar λ y a . El valor a se deduce facilmente: siendo m el número de moléculas que forman la celdilla elemental, δ la densidad del cristal y M la masa de cada molécula será: $a = \sqrt[3]{m \cdot M / \delta}$. Aplicando ahora este va-

se obtiene λ con cuyo valor será posi-

En el caso particular del NaCl, para la estructura supuesta resulta:
 $\delta = 2,164$; $m = 4$; $M = \frac{58,46}{0,606 \cdot 10^{24}}$ ($0,606 \cdot 10^{24} = N^{\circ}$ de Avogadro)
 luego $a = 5,628 \times 10^{-8} \text{ cm}$

y por lo tanto: $d_{100} = \frac{1}{2}a = 2,814 \times 10^{-8} \text{ cm}$

Sobre esta cara la radiación K_{α} del **cobre**, cuya longitud de onda es $\lambda = 1,537 \times 10^{-8} \text{ cm}$ se refleja bajo un ángulo de **15° 58'**.



Disgr. Bragg de Calcita

Dijimos mas arriba que cada vez que el cristal, en su giro, pasa por una posición que cumple la condición (1) se produce un máximo de difracción. Esto es exacto si el haz incidente es de rayos rigurosamente paralelos.

En la práctica los rayos incidentes forman un haz divergente que pasa por la ranura de entrada. Bragg demostró que durante un amplio recorrido, al reflejar en cada instante aquellos rayos que forman con el cristal el ángulo característico, se forma una imagen de la ranura a una distancia del eje de rotación, igual a la que separa al eje, de la ranura.

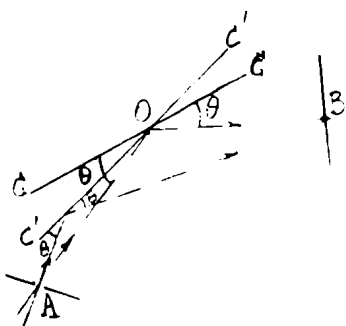
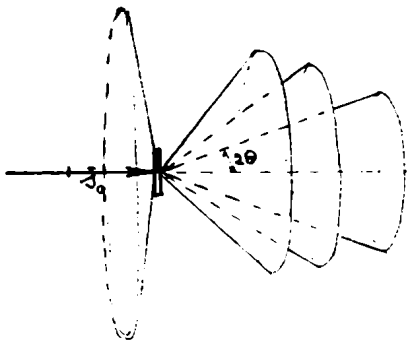


Fig 45

En efecto: si A es la ranura de entrada, O el eje de rotación que suponemos perpendicular al plano del dibujo, y CC la cara del cristal que gira; el lugar de los puntos de intersección de la cara CC con los rayos incidentes que forman con ella un ángulo θ será el arco de circunferencia que pasa por los puntos A, O y B, siendo $AO=OB$. Los ángulos inscritos en ese arco de circunferencia miden $180-2\theta$ por lo tanto los rayos reflejados pasarán por B.

Colocando pues la placa fotográfica tangente en B a la circunferencia de centro O que pasa por ese punto, se obtendrá una imagen fina de la ranura, además de reducirse el tiempo de exposición necesario.

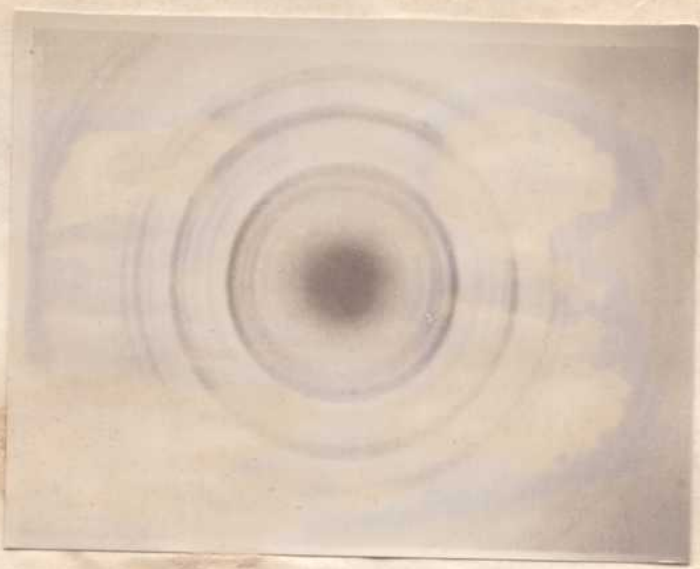
Diagramas de polvos-Método Debye-Scherrer



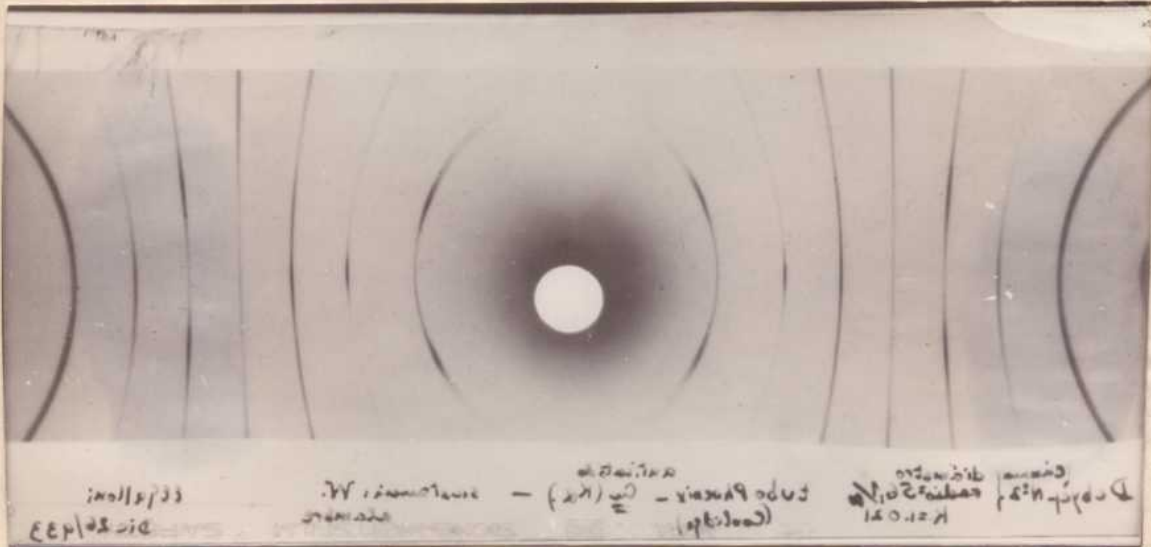
Se pulveriza el cristal y se coloca en un pequeño tubo transparente a los rayos X (suele usarse papel tipo xelofán). Haciendo incidir un fino haz de radiación monocromática, como el polvo cristalino estará constituido por una infinidad de pequeños cristales con todas las orientaciones posibles, habrá una cantidad grande de ellos en que una cara ~~cuadrada~~ de índices h, k, l , forma con los rayos incidentes el ángulo θ que cumple la condición de Bragg. Los rayos reflejados por esos cristales formarán una superficie cónica de abertura 2θ cuyo eje coincide con la dirección de los rayos incidentes. Esto se repetirá para cada uno de los planos reticulares, lo cual da origen a un sistema de superficies cónicas coaxiales.

Si se reciben los rayos difractados, sobre una placa plana normal a los rayos incidentes, se obtendrá un conjunto de circunferencias concéntricas y si se reciben, como es más corriente, en una placa arrollada sobre un cilindro de eje normal a los rayos incidentes, que coincide con el tubo de polvo cristalino, se obtendrá el diagrama que reproducimos.

Razonando en base a la red recíproca y la construcción de la página 30 estos diagramas se explican así: trazada la esfera de radio λ que pasa por el punto de incidencia, las reflexiones están determinadas por aquellos nudos de las redes recíprocas de algunos de los cristales, que quedan ubicados sobre la superficie de la esfera. Como hay una cantidad grande de cristales y por lo tanto de redes recíprocas iguales orientadas en todas direcciones, los nudos que representan un mismo plano, equidistantes del origen formando una superficie esférica cuya intersección con la anterior es una circunferencia. La proyección de esta circunferencia desde el punto 0 (fig 48) da la superficie cónica de difracción correspondiente.



(a)



K_α 0.21
 Dupli-
 (Co₂)
 - Cu(K_α)
 W. -
 22/11/33

Debye - Sustancia: W - tubo Phoenix - radio cámara 56.1
 (Sólido) - Cu(K_α) - k=1.021

(b)

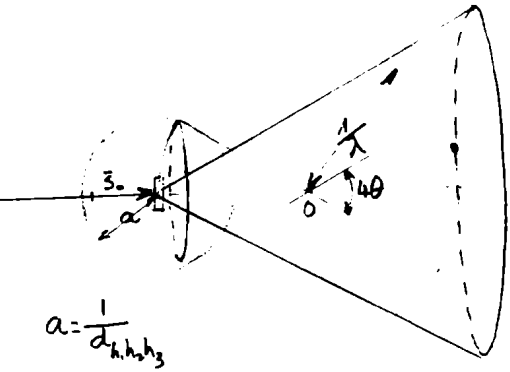
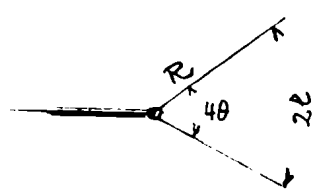


Fig 48

En el diagrama de la fig 47 obtenido con un alambre de tungsteno, que para el caso se comporta como un tubo con polvo cristalino pues ^{es} una agrupación de pequeños cristallitos, se observa que la intensidad de los anillos no es uniforme; ello se debe a que, por efectos tal vez del hilado, hay ciertas direcciones privilegiadas con respecto a la orientación de los cristales, es decir, que ~~hay mayor número de cristales orientados en ciertas direcciones.~~ hay mayor número de cristales orientados en ^{estas} ciertas direcciones.

Interpretación de un diagrama Debye

Cada par de líneas simétricas con respecto a la posición del rayo directo (nos referimos a los diagramas obtenidos sobre placa cilíndrica) corresponde a una misma superficie cónica de difracción, o sea a reflexiones en un mismo plano o en planos de espaciado equivalente, cuyo valor se deduce de inmediato (fig. 49)



pues: $\theta = \frac{L}{2R}$ y por la condición de Bragg:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Ahora se trata de determinar, para cada reflexión, los valores n y h₁h₂h₃, del plano reflector.

Cuando se conoce la simetría de la malla que se investige, pueden establecerse a priori las relaciones que existirán entre los distintos espaciados

Si se trata del sistema cúbico, puede hacerse una tabla con los valores relativos posibles de d/n para los distintos planos, según que se trate de redes cúbicas simples, centradas o de caras centradas. La tabla que tomamos de la obra de Mauguin, da estos valores.

Si se trata del sistema tetragonal o del hexagonal el valor d para los distintos planos está dado por las expresiones:

Sist. tetragonal (a₁:a₂:a₃ = 1:1:c)

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a_0}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + (\frac{h_3}{c})^2}}$$

Sist. hexagonal (a₁:a₂:a₃ = 1:1:c)

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h_1^2 + h_1 h_2 + h_2^2) + (\frac{h_3}{c})^2}}$$

TABLA .

Planos reticulares ordenados según el orden de equidistancias decrecientes

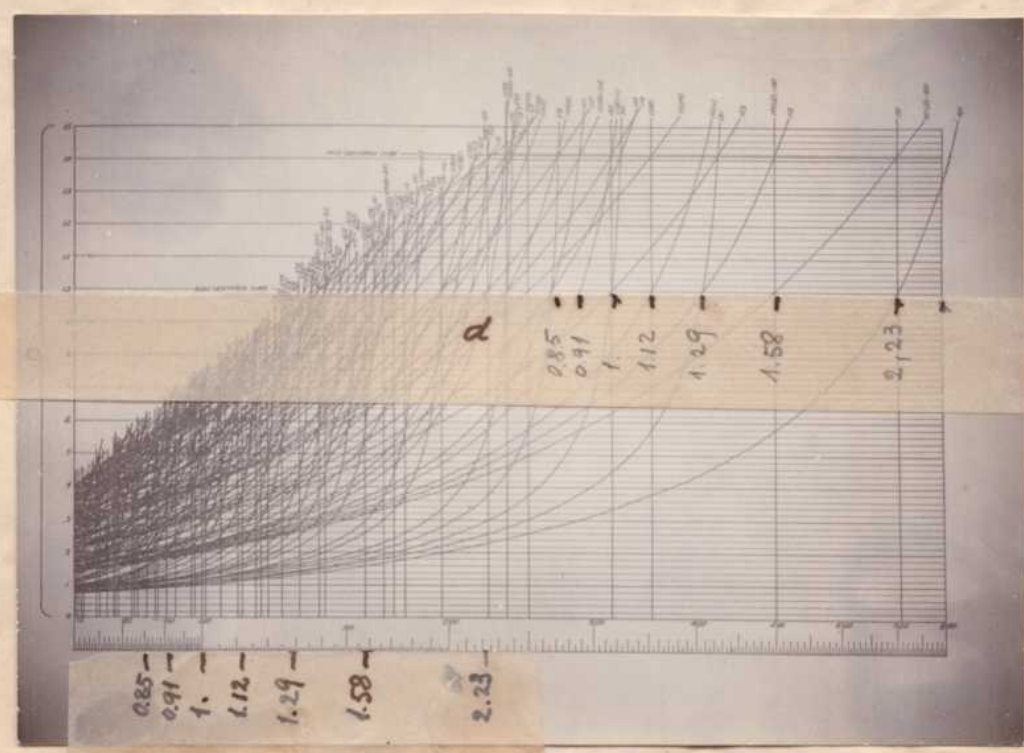
Red cúbica simple		Red cúbica centrada		Red cúbica de caras centr.	
$h_1k_1l_1$	$d=$	$h_2k_2l_2$	$d=$	$h_3k_3l_3$	$d=$
100	1,00	100	0,707	111	0,577
110	0,707	100	0,500	100	0,500
111	0,577	211	0,408	110	0,354
200	0,500	220	0,354	311	0,301
210	0,447	310	0,316	222	0,288 x
211	0,408	111	0,288	200	0,250
220	0,354	321	0,267	331	0,229 x
221					
300	0,333	200	0,250	210	0,223
		411			
310	0,316	330	0,236	211	0,204
				333	
311	0,301	210	0,223	511	0,192 x
222	0,288	332	0,213	220	0,177
320	0,277	422	0,204	531	0,169
		431		221	
321	0,267	510	0,196	300	0,167
400	0,250	521	0,183	310	0,158
322					
410	0,242	440	0,177	533	0,153
330					
411	0,236	433	0,171	622	0,151
		530			
331	0,229	221	0,167	444	0,144
		300			
420	0,223	532	0,162	551	0,140
		611		711	
421	0,218	310	0,158	320	0,139
332	0,213	311	0,151	321	0,134

(1) Ch. Mauguin-La structure des cristaux-Paris-1924-pág.124.

de modo que pueden calcularse los espaciados de los diferentes planos en función de la función del cociente c/a o bien los valores de $\text{sen } \theta$ que se obtendrán en los diagramas, con aproximación de un factor que dependerá de los valores absolutos de c, a y λ . Si en lugar de calcular $\text{sen } \theta$ se calcula $\log. \text{sen } \theta$ se obtendrán con aproximación de una constante aditiva igual para todos ellos.

Hull y Davey han dado (Phys. Rev. 17, 549, 1921) los gráficos correspondientes a ambos sistemas para los distintos tipos de redes (simple, centrada y de caras centradas) y para varios campos de variación de la relación c/a en ellos está tomada sobre un eje el valor c/a y sobre el otro $\log. \text{sen } \theta$. Se obtiene una curva para cada ~~sistema~~ terna de índices h_1, h_2, h_3 . El sistema cúbico queda comprendido como caso particular del tetragonal para $c/a=1$.

Para operar con estos diagramas se procede así: se toman en su misma



escala, sobre una cinta de papel, los valores de $\log. d$ que se han calculado en base al diagrama obtenido con el polvo cristalino y desplazándola sobre ~~sobre~~ ellos se busca una posición en que a cada valor obtenido experimentalmente corresponda una curva del gráfico. Conseguido esto se co-

noce ya el tipo de red de que se trata, la relación de sus ejes, y el índice de la cara correspondiente a cada reflexión. En base a estos datos se puede calcular el valor de las aristas del paralelepipedo elemental.

Este método ha sido especialmente usado para estudiar la estructura de sustancias cuyas moléculas son sencillas, en particular la de algunos cuerpos simples.

Como ejemplo demos a continuación la interpretación del diagrama de la fig. 47(b) obtenido haciendo incidir radiación K_{α} de Cu sobre un alambre de tungsteno. Utilizamos el diagrama de Hull y Davey que hemos reproducido, correspondiente al sistema tetragonal (red centrada) para $0 < c/a < 1,5$.

2θ mm	θ °	$\text{sen } \theta$	d/n	h, k, l_3
39,5	20,1	0,344	2,23	110,101
57	29,2	0,487	1,58	001(2), 100(2)
71,5	36,6	0,596	1,29	112,121
84,8	43,4	0,687	1,12	110(2), 101(2)
98	50,1	0,767	1.	301,103
112	57,4	0,842	0,91	111(2)
127,5	65,3	0,908	0,85	123,231,132

Sustancia: W
 Radiación: K_{α} (Cu) $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$

$$\theta = \frac{90}{n} \theta \text{ (°)}$$

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{1}{n \cdot 2 \text{ sen } \theta}$$

de $d_{100} = 1,58 \text{ \AA}$ para $n=2$ se deduce: $a = 3,16 \text{ \AA}$

volumen del paralelepipedo elemental: $v = 32,1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$

peso específico del W: $\rho = 18,7 \text{ gr/cm}^3$. Peso atómico: $A = 184$

luego el número de átomos por cristal: $n = \frac{N \cdot \rho \cdot v}{A} = 2$ ($N = N^{\circ}$ de Avogadro)

Tanto por el gráfico de Hull y Davey como por comparación con la tabla de la pág 50 se deduce que se trata de una red cúbica centrada y en ella el número de átomos por ~~cristal~~ ^{celda} elemental es igual a 2; como resulta del cálculo.

La distribución de los átomos es la siguiente:



Método del cristal giratorio

Debido a Polanyi consiste en hacer incidir un haz de rayos paralelos sobre un pequeño cristal que gira alrededor de uno de sus ejes.

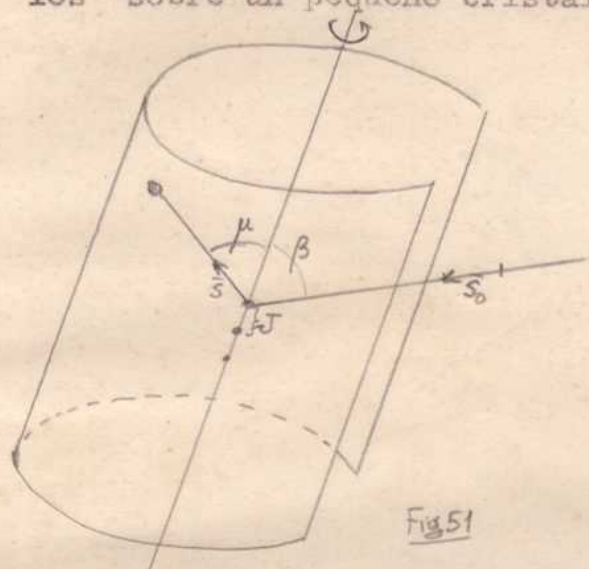
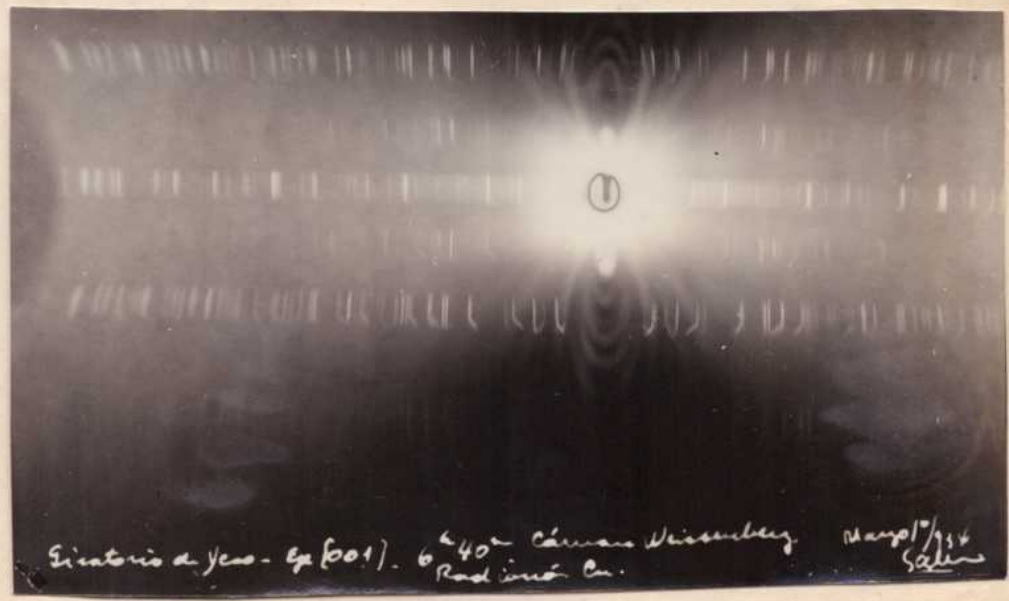


Fig 51

Si J es el período de identidad en la dirección del eje de rotación, la condición de Laue: $J(s-s_0) = n\lambda$ nos indica que los rayos difractados se encontrarán sobre superficies cónicas (una para cada valor de n) cuyo eje común coincide con el de rotación. Las otras dos condiciones de Laue, aplicadas a las restantes traslaciones fundamentales

de la malla tridimensional, nos dirán cuales son las generatrices de dichas superficies cónicas que corresponden a direcciones de difracción.

La primera condición nos indica que si se reciben las reflexiones sobre un film cilíndrico cuyo eje sea el de rotación, aparecerán ordenadas en capas paralelas ;por eso se los llama **diagramas estratificados** (schichtlinien-diagramen)



Considerando la red recíproca y sus propiedades se explica también en forma sencilla la disposición que presentan las reflexiones en estos diagramas: como el cristal gira alrededor de un eje a_i , los ^{ejes} ~~rayos~~ b_j b_k de la red recíproca le son perpendiculares, de modo que los nudos de la misma

se encuentran en planos normales al eje de rotación. Cuando el cristal gira, la red recíproca lo acompaña en su movimiento y sus nudos interceptarán a la esfera de radio $\frac{1}{\lambda}$ en puntos de círculos paralelos, que, proyectados desde el centro de la esfera, determinarán un sistema de superficies cónicas paralelas a las que forman los rayos difractados.

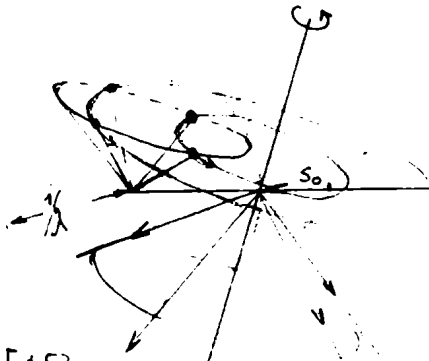


Fig 53

Interpretación de estos diagramas⁽¹⁾

Sea EE el eje de giro, s_0 la dirección de los rayos incidentes y OM un rayo difractado cuya intersección con la placa fotográfica es M.

Tomemos sobre la placa dos ejes normales entre sí, pasando por el punto de incidencia de los rayos directos, siendo uno de ellos paralelo al eje de rotación del cristal. Tendremos así cada reflexión representada por sus coordenadas ξ y η

Tracemos además una esfera de radio 1 con centro en el punto en que se encuentra el cristal.

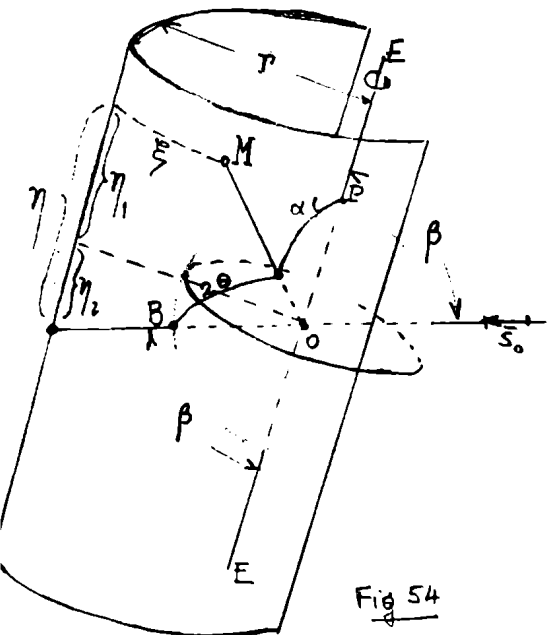


Fig 54

Siendo r el radio del film se deduce de inmediato:

$$\alpha = \frac{360}{2\pi r} \xi \tag{1}$$

y: $\eta = \eta_1 + \eta_2 = r(\cotg \mu + \cotg \beta)$ de donde: $\cotg \mu = \frac{\eta}{r} - \cotg \beta$ (2)

Del triángulo esférico PRB se deduce:

$$\cos 2\theta = -\cos \mu \cos \beta + \sin \mu \sin \beta \cos \alpha \tag{3}$$

Además, por la condición de Laue:

$$J(\cos \mu - \cos \beta) = n\lambda \tag{4}$$

y aplicando la condición de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \tag{5}$$

En esta forma el problema queda resuelto: la cámara utilizada da los valores β y r; midiendo ξ y η sobre el diagrama se calculan, con las fórmulas (1) y (2) los valores α y μ que permiten calcular θ con la fórmula (3)

⁽¹⁾ Mark u. Weissenberg - Z.S.f. Phys. 17, 301, 1923

y luego d con la fórmula (5). Además, obteniendo diagramas giratorios según los tres ejes se calculan, aplicando la fórmula (4), las aristas a_1, a_2, a_3 del paralelepipedo elemental.

En la práctica se hace que los rayos incidan normalmente al eje de rotación, de modo que $\beta = \frac{1}{2}\pi$, con lo cual las fórmulas se simplifican en la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{360}{2\pi r} \xi \quad (1)$$

$$\cotg \mu = \frac{r}{\xi} \quad (2')$$

$$J = \frac{n\lambda}{\cos \mu} \quad (4')$$

$$\cos 2\theta = \text{sen} \mu \cos \alpha \quad (3') \quad \text{de donde:}$$

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{1 - \text{sen} \mu \cos \alpha}{2}$$

Una vez determinados estos valores se pueden calcular, para el tipo de red prevista, los valores de $\text{sen}^2 \theta = f(a_1 a_2 a_3, \alpha, \beta, h_1 h_2 h_3)$ que deben corresponder a cada plano y comparando estos ~~valores~~ con los que ha dado el diagrama, asignar el índice correspondiente a cada reflexión.

Debemos notar que en cada estrato sólo hay dos índices por determinar, pues el del eje que coincide con el de rotación está dado por el número de orden del estrato.

traslación del carro; de manera que es posible realizar sucesivos barridos.

Cada barrido corresponde por lo menos a una rotación completa del cristal, y el ajuste debe ser tal que las posiciones idénticas de cristal y placa se correspondan.

Una pantalla cilíndrica d , de la cual se ha separado un pequeño anillo, se coloca de manera que sólo deje pasar las reflexiones de un estrato que, según dijimos al tratar el método del cristal giratorio, forman una superficie cónica cuyo eje coincide con el de rotación.

De acuerdo con esto, ~~en~~ la coordenada η de las reflexiones, igual a la traslación que ha sufrido la placa desde el momento inicial, permite calcular el ángulo girado por el cristal en ese tiempo.

Sea EE el eje de giro y M una reflexión producida por el sistema de planos cuya normal intercepta en el punto N a la esfera de radio l , siendo N_0 la posición de dicha intersección en el instante inicial.

Sea σ el ángulo girado hasta el momento de producirse la reflexión.

De la figura se deduce:

$$\alpha = \frac{360}{2\eta r} \qquad \sigma = \frac{360}{\eta_{360}} \eta$$

Del triángulo PCB :

$$\cos.2\theta = \cos.\mu \cos(180-\beta) + \text{sen}\mu \text{sen}(180-\beta) \cos.\alpha$$

$$\cos.2\theta = -\cos\mu \cos.\beta + \text{sen}\mu \text{sen}.\beta \cos.\alpha$$

Del triángulo PNA:

$$\cos \rho_2 = \cos \beta \operatorname{sen} \theta + \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \theta \cos \delta$$

y del PCA:

$$\cos \mu = -\cos \beta \cos 2\theta + \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} 2\theta \cos \delta$$

despejando $\cos \delta$ en ambas expresiones resulta:

$$\cos \rho_2 = \frac{\cos \mu + \cos \beta}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

además, del mismo PNA

$$\cos \sigma_r = \frac{\operatorname{sen} \theta - \cos \rho_2 \operatorname{sen} \beta}{\operatorname{sen} \rho_2 \operatorname{sen} \beta}$$

$$\text{y} \quad \sigma_o = \sigma_r - \sigma$$

Aplicando ahora a la fórmula de Bragg los valores hallados se deduce:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{2(1 + \cos \mu \cos \beta - \operatorname{sen} \mu \operatorname{sen} \beta \cos \alpha)}$$

Estos valores pueden calcularse puesto que β , r y η_{360} son valores propios de la cámara utilizada; ξ y η se miden sobre el diagrama y μ depende directamente de la posición en que ha sido colocado el diafragma, que por lo demás se deduce de un diagrama giratorio que debe realizarse previamente.

De modo que lo que se calcula son los valores ρ_2 , σ_o y $1/D$ que determinan el punto que en la red recíproca representa al plano reflector.

Por lo que se ha dicho anteriormente, cada diagrama dará los nudos de la red recíproca de un mismo plano normal al eje de rotación, sobre el cual aparecerán distribuidos según una red plana, ~~sobre la cual~~ ^{en la que} será fácil colocar los dos índices que faltan, pues el tercero queda determinado por el número de orden del estrato que se estudia.

En general, en los goniómetros que se aplican en la práctica, se verifica que $\beta = \frac{1}{2}\pi$ con lo cual las fórmulas se simplifican en la siguiente forma:

$$\cos 2\theta = \operatorname{sen} \mu \cos \alpha \quad (1)$$

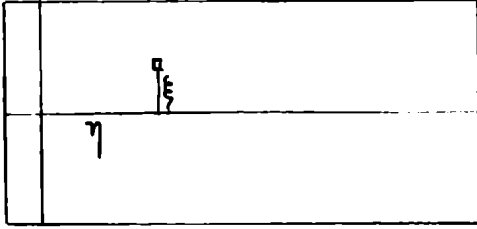
$$\cos \rho_2 = \frac{\cos \mu}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (2)$$

$$\cos \sigma_r = \frac{\operatorname{sen} \theta}{\operatorname{sen} \rho_2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{2 - 2 \operatorname{sen} \mu \cos \alpha} \quad (4)$$

Graficamente la solución es muy sencilla. Veamos primero el caso de un diagrama correspondiente al estrato ecuatorial, o sea el que nos dará los

planos de la zona cuyo eje es el de rotación.



Se miden en el diagrama las coordenadas ξ y η de cada reflexión, con las que se calculan:

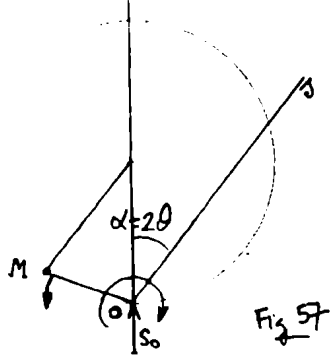
$$\alpha = \frac{360}{2\pi r} \xi \quad \text{y} \quad \sigma = \frac{360}{\eta_{\text{m.c.}}} \eta$$

Sea o el punto de incidencia de los rayos de dirección s_0 y tracemos la circunferencia de radio $\frac{1}{\lambda}$, intersección de la esfera de igual radio con el plano del ecuador.

Como en este caso $\mu = 90^\circ$, en virtud de (i) será:

$$\alpha = 2\theta$$

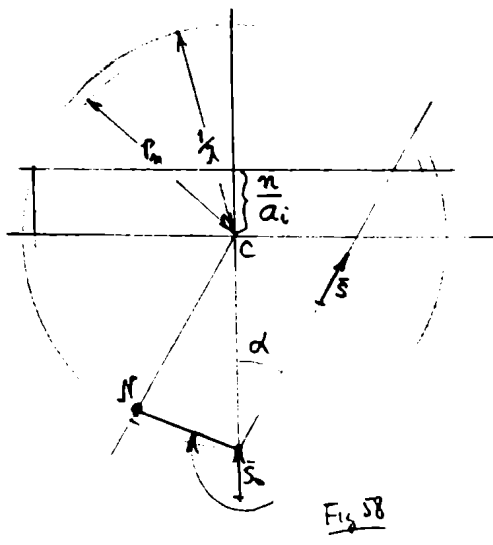
Luego os es la dirección del rayo difractado.



Trazando por el centro de la circunferencia una paralela a os , determinará el punto M , posición de la imagen en la red recíproca del plano reflector en el momento de producirse la reflexión. Se observa que OM es precisamente el valor $1/D$ de la fórmula (4). Si el cristal ha girado en el sentido indicado por la figura, bastará girar al segmento OM en sentido contrario, de un ángulo igual a σ para tener la posición inicial del nudo de la red recíproca.

Obtenidos todos los puntos será fácil trazar los ejes y asignar índices sabiendo además que el índice correspondiente al eje paralelo al de rotación será en este caso igual a cero.

Veamos el caso de que el diagrama corresponda al n° estrato.



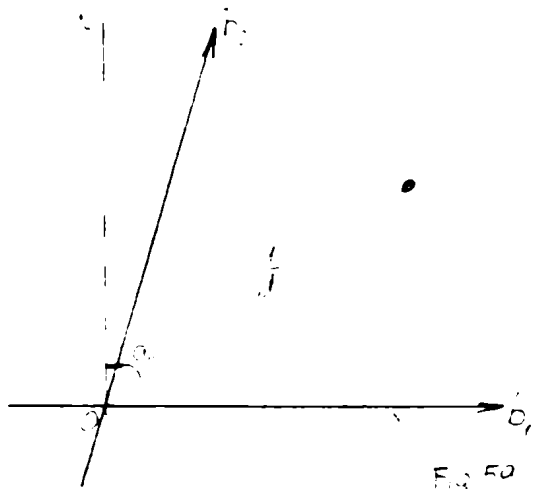
Sea, como antes, s_0 la dirección de los rayos incidentes; trazada la circunferencia de radio $\frac{1}{\lambda}$ y conocido el período de identidad a_i en la dirección del eje de giro, como sabemos que el n° estrato de la red recíproca forma un plano paralelo al ecuador a la distancia n/a_i , podemos obtener gráficamente el radio r_n del círculo que dicho estrato determina sobre la esfera de radio $\frac{1}{\lambda}$

La ordenada ξ que se ha medido en el diagrama, nos da el ángulo α , que es la proyección del ángulo 2θ sobre el plano del ecuador; luego os será la proyección, sobre el mismo plano, del rayo difractado.

Trazando por el centro de las circunferencias la paralela a os, determinará el punto N, proyección sobre el ecuador del nudo de la red recíproca que determina la dirección del rayo difractado, Girando el segmento ON de un ángulo igual a σ en sentido contrario al de rotación del cristal, habremos llevado el punto N a su posición inicial. Como se trata de proyecciones sobre planos paralelos, es evidente que la malla que así se obtenga será exactamente la que corresponde a ese estrato.

Hay que notar, que el trazado de los ejes en las redes de puntos que se obtienen por este método, se encuentra facilitado por el hecho de que los períodos de identidad en las direcciones de esos ejes, son conocidos, pues se determinan por medio de los diagramas giratorios

La distribución que presentarán las reflexiones en un diagrama Weissenberg, puede determinarse previamente conociendo las características de la cámara y los períodos de traslación de la red cristalina en sus tres ejes.



veamos primero el caso de un diagrama correspondiente al estrato ecuatorial. Sea un cristal que gira alrededor del eje a_3 . Las reflexiones serán debidas a los nudos del plano b_1b_2 , de la red recíproca.

Para los puntos de este plano es $\rho_2 = \frac{\pi}{2}$ luego, siendo $\beta = \frac{\pi}{2}$, será también $\mu = \frac{\pi}{2}$

Tomaremos el plano b_1b_2 como origen para medir los ángulos σ_0 y vamos a determinar la ecuación de las curvas sobre las cuales se encontrarán las reflexiones para las que $h_2 = \text{constante}$.

De la fig. 59 resulta:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}^2 \sigma_0 &= \frac{x^2}{y^2} \\ \frac{1}{\cos^2 \sigma_0} &= \frac{y^2 d^2}{y^2} \end{aligned}$$

$$\therefore \cos \sigma_0 = y \cdot d = d \cdot h_2 \cdot b_2 \cdot \sin(b_1, b_2)$$

De (4) se deduce:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\alpha}{2}} \quad \text{siendo} \quad \alpha = \frac{360}{4\pi r} \xi = 2\theta$$

luego:

$$\sigma_0 = \arccos \frac{\lambda h_2 b_2 \sin(b_1, b_2)}{2 \sin \frac{360}{4\pi r} \xi}$$

De (3) resulta:

$$\sigma_r = 90 - \theta = 90 - \frac{360}{4\pi r} \xi$$

$$\text{además: } \sigma = \frac{360}{\eta} \eta$$

Reemplazando estos valores en la expresión: $\sigma = \sigma_r - \sigma_0$ llegamos a la

$$\text{siguiente: } \eta = A - B\xi - E \cdot \arccos \frac{C}{\sin D\xi}$$

en la cual:

$$A = \frac{\eta_{360}}{4} ; B = \frac{\eta_{360}}{4\pi r} ; C = \frac{h_2 b_2 \lambda \cdot \sin(b_1, b_2)}{2} ; D = \frac{360}{4\pi r} ; E = \frac{\eta_{360}}{360}$$

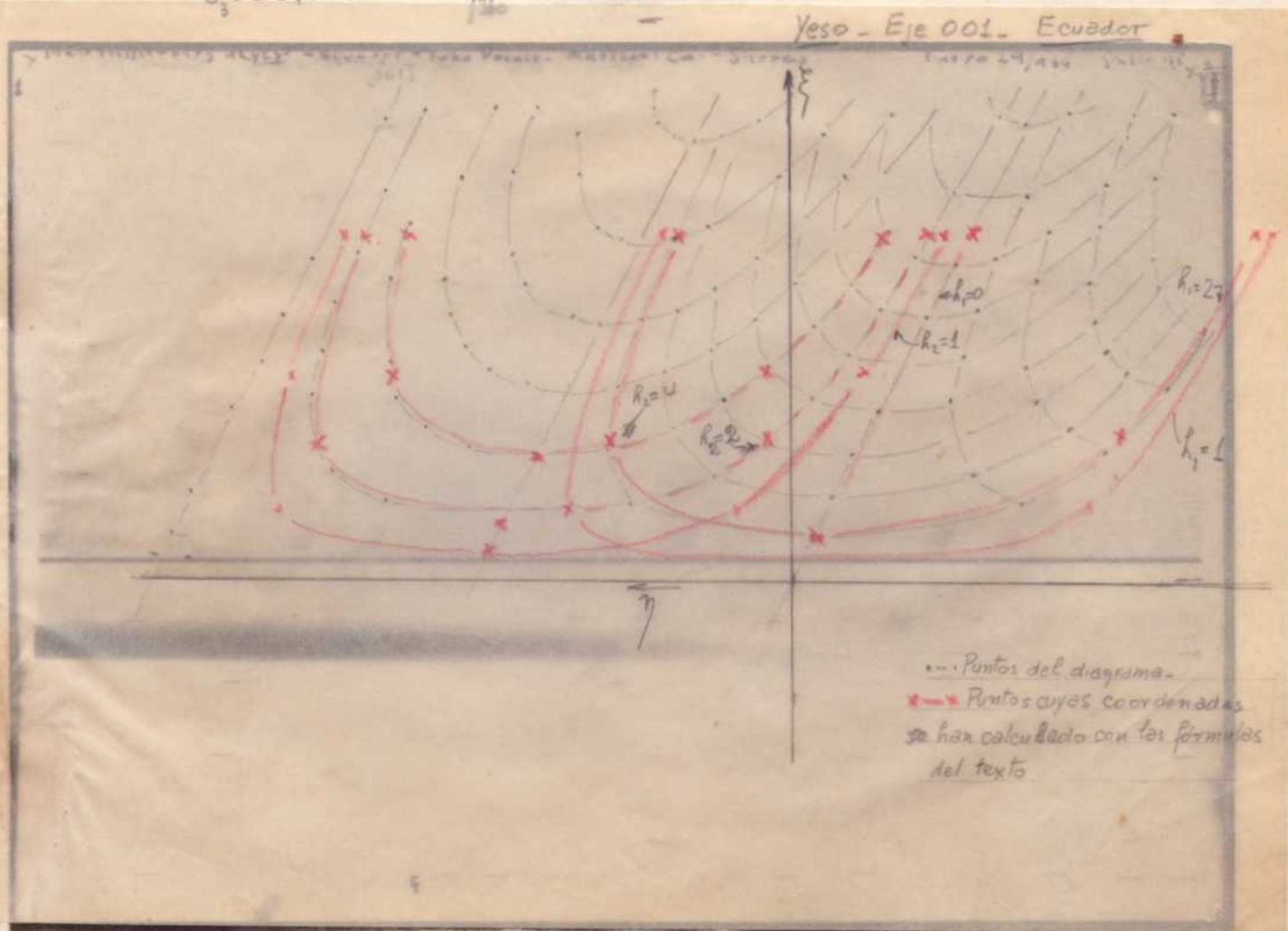
Esta expresión tiene las siguientes características: para $h_2 = 0$ re-

presenta una recta, pues el último término se anula. Para $h_2 \neq 0$ corresponde, en general, a cada valor de ξ dos valores de η , siempre que se cumpla la condición: $\frac{C}{\sin D\xi} < 1$. Al valor ξ_0 que satisface la condición: $\frac{C}{\sin D\xi} = 1$ corresponde un único valor de η ; éstas son las coordenadas del mínimo de la curva.

Si se desea obtener las curvas para las cuales es $h_1 = \text{const.}$, bastará sustituir, en la expresión anterior, los índices 2 por 1 y dibujar desplazando el origen de coordenadas a lo largo del eje η de un valor: $\eta_0 = \frac{\eta_{360}}{360} (\sin \eta, b_1, b_2)$

Damos como ejemplo algunas de estas curvas calculadas para un diagrama obtenido con yeso. Las constantes necesarias para el cálculo tienen los siguientes valores:

$$\begin{array}{ll} b_1 = 0.0969 \text{ \AA}^{-1} & r = 28.63 \text{ mm} \\ b_2 = 0.066 \text{ \AA}^{-1} & \lambda = 1.537 \text{ \AA} \\ b_3 = 0.1785 \text{ \AA}^{-1} & \eta_0 = 186 \text{ mm} \end{array}$$

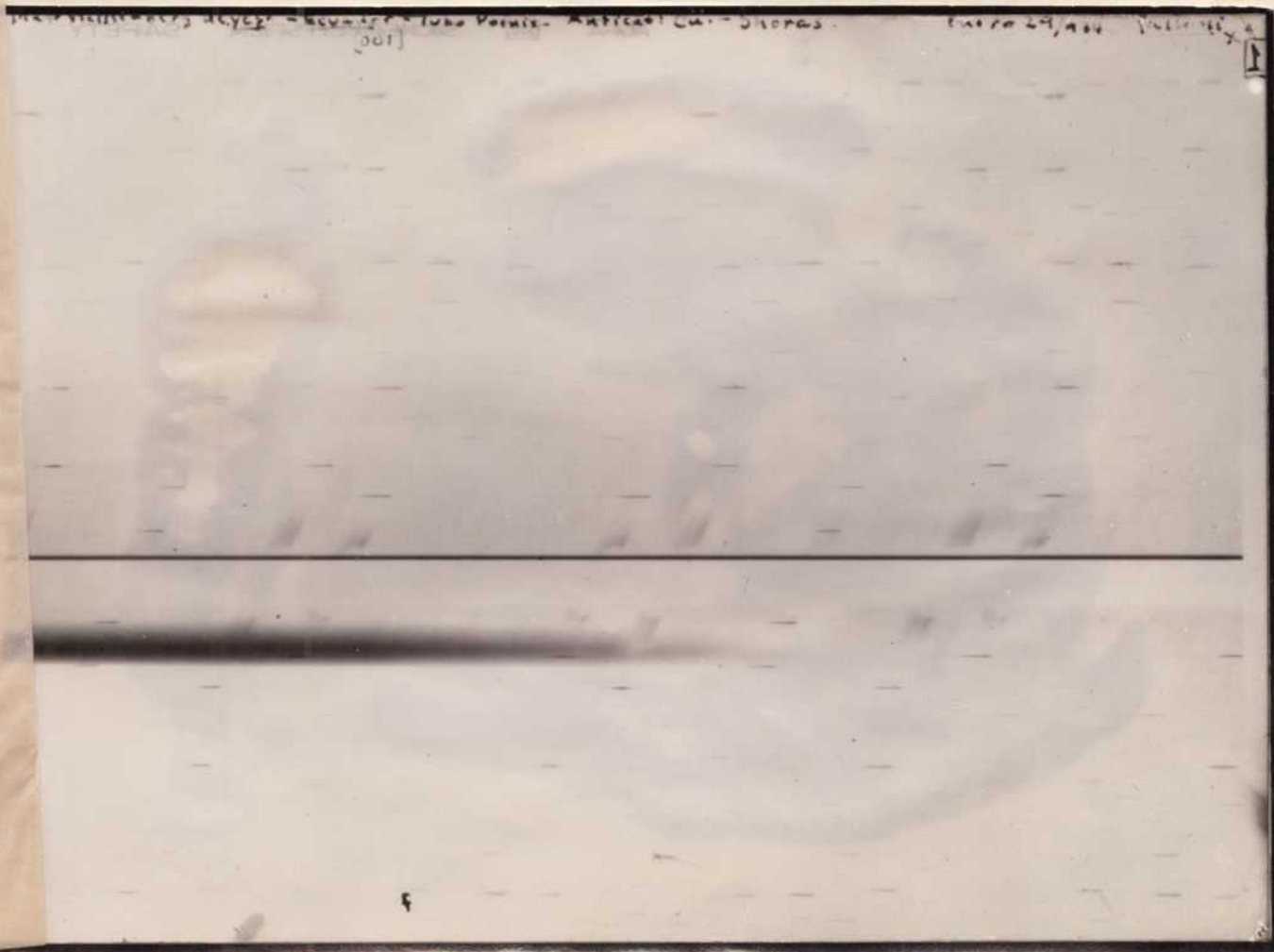


presenta una recta, pues el último término se anula. Para $h_2 \neq 0$ corresponde, en general, a cada valor de ξ dos valores de η , siempre que se cumpla la condición: $\frac{C}{\sin D\xi} < 1$. Al valor ξ_0 que satisface la condición: $\frac{C}{\sin D\xi} = 1$ corresponde un único valor de η ; éstas son las coordenadas del mínimo de la curva.

Si se desea obtener las curvas para las cuales es $h_1 = \text{const.}$, bastará sustituir, en la expresión anterior, los índices 2 por 1 y dibujar desplazando el origen de coordenadas a lo largo del eje η de un valor: $\eta_0 = \frac{\eta_{360}}{360} (\sin b_1, b_2)$

Damos como ejemplo algunas de estas curvas calculadas para un diagrama obtenido con yeso. Las constantes necesarias para el cálculo tienen los siguientes valores:

$$\begin{array}{ll} b_1 = 0.0969 \text{ \AA}^{-1} & T = 28.63 \text{ mm} \\ b_2 = 0.066 \text{ \AA}^{-1} & \lambda = 1.537 \text{ \AA} \\ b_3 = 0.1785 \text{ \AA}^{-1} & \eta_{360} = 186 \text{ mm} \end{array}$$



Veamos ahora el caso de los diagramas correspondientes a estratos no-ecuatoriales

Como en el caso anterior, obtendremos la ecuación de las curvas para las cuales es h_1 o h_2 constante, reemplazando los valores de σ , σ_0 y σ_r en la igualdad: $\sigma = \sigma_r - \sigma_0$

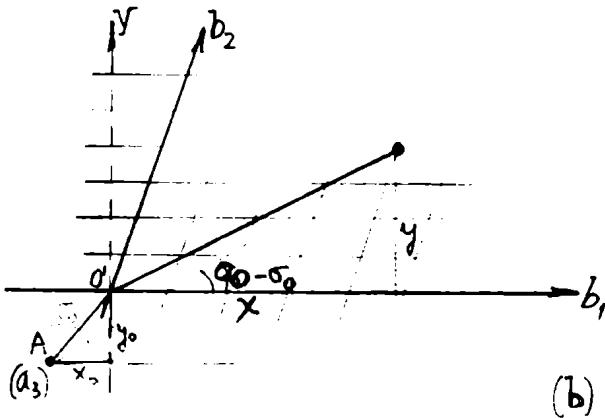
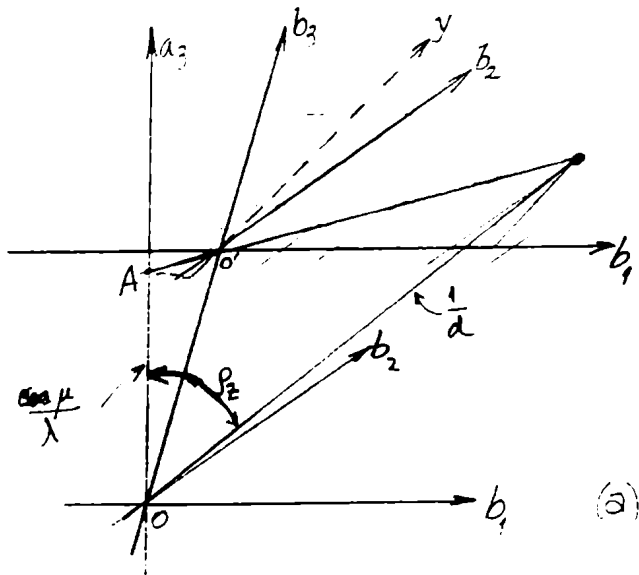


Fig 61

Los nudos de la red recíproca que determinan las reflexiones se encuentran en un plano normal al eje a_3 . (fig. 61a).

En general, los ejes b_1 y b_2 en dicho plano, no pasan por el punto de intersección con a_3 . Tomaremos, como en el caso anterior, por ejes de referencia, el $O b_1$ y un eje $O'Y$ perpendicular al primero. Mediremos los ángulos σ_0 a partir del plano $a_3 b_1$.

De la figura: $\operatorname{tg}^2 \sigma_0 = \frac{(x+x_0)^2}{(y+y_0)^2}$

$$\frac{1}{\cos^2 \sigma_0} = \frac{(x+x_0)^2 + (y+y_0)^2}{(y+y_0)^2} = \frac{d^2 - OA^2}{(y+y_0)^2}$$

$$\therefore \cos \sigma_0 = (y+y_0)^2 \left(d^2 - \frac{\cos^2 \mu}{\lambda^2} \right)^{-1/2}$$

Pero $y+y_0 = h_2 b_2 \cdot \sin(b_1 b_2) + y_0$; y teniendo en cuenta (4) se obtiene:

$$\sigma_0 = \operatorname{arc. cos} \frac{\lambda [y_0 + h_2 b_2 \sin(b_1 b_2)]}{\sqrt{2 - 2 \sin \mu \cos d - \cos^2 \mu}}$$

Por otra parte:

$$\cos \sigma_r = \frac{\sin \theta}{\sin \rho_2} \quad (*) ;$$

~~de~~

de:
$$t_{\theta}^2 \rho_2 = \frac{(x+x_0)^2 + (y+y_0)^2}{OA^2}$$

se deduce:

$$\cos \rho_2 = \frac{\cos \mu}{\sqrt{2 - 2 \sin \mu \cos \alpha}}$$

Teniendo en cuenta este valor y que $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$; reemplazando en (*)

se obtiene, para σ_r el valor:

$$\sigma_r = \text{arc. cos} \frac{1 - \sin \mu \cos \alpha}{\sqrt{2 - 2 \sin \mu \cos \alpha - \cos^2 \mu}}$$

Con estos valores llegamos a la ecuación:

$$\eta = \frac{\eta_{360}}{360} \left\{ \text{arc. cos} \frac{1 - \sin \mu \cos \alpha}{\sqrt{2 - 2 \sin \mu \cos \alpha - \cos^2 \mu}} - \text{arc. cos} \frac{\lambda [y_0 + h_2 b_2 \sin(b, b_2)]}{\sqrt{2 - 2 \sin \mu \cos \alpha - \cos^2 \mu}} \right\}$$

que representa el sistema de curvas sobre las cuales se encontrarán las reflexiones para las cuales $h_2 = \text{constante}$.

Reemplazando y_0 por x_0 y permutando los índices 2 por 1 se obtendrán aquellas para las cuales $h_1 = \text{constante}$, debiendo desplazarse el origen de un valor: $\frac{\eta_{360}}{360} \cdot \text{ang.}(b, b_2)$

Para dar valores a esta expresión deben conocerse, como en el caso del estrato ecuatorial, las constantes propias de la cámara y del cristal que se estudia. El ángulo μ se deducirá de un diagrama giratorio o se calculará teniendo en cuenta que:

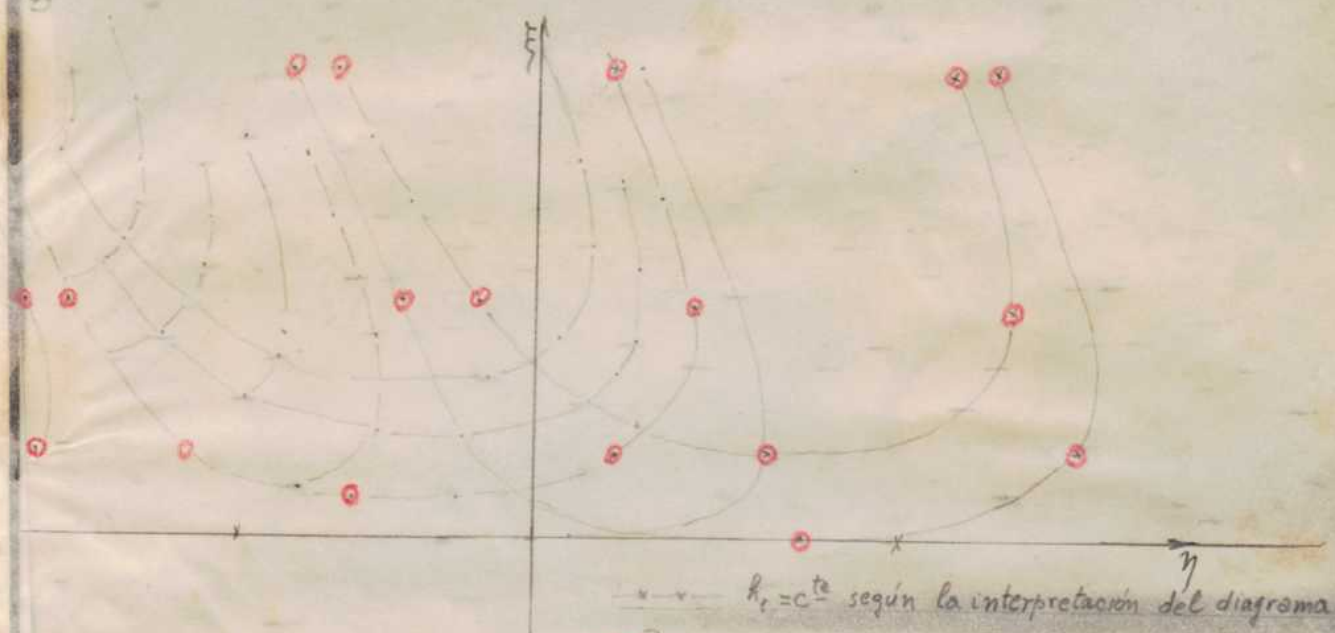
$$a_3 = n\lambda / \sin \mu \quad (n=1, 2, 3, \dots \text{para los distintos estratos})$$

En este caso, para $h_1 = 0$, no se obtienen rectas, como para el ecuador. En general, para $h_1 \neq 0$, se obtendrán 2 valores de η correspondiendo a cada valor de ξ , aunque el campo de variación de ξ se encuentra limitado por aquel valor que anula alguno de los dos términos de la ecuación.

Damos algunas de las curvas calculadas para el segundo estrato de un diagrama de yeso (eje 001) y el diagrama obtenido en la experiencia.

200-46-2-10-11-12-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100

Figura 2/154 Jul 1961

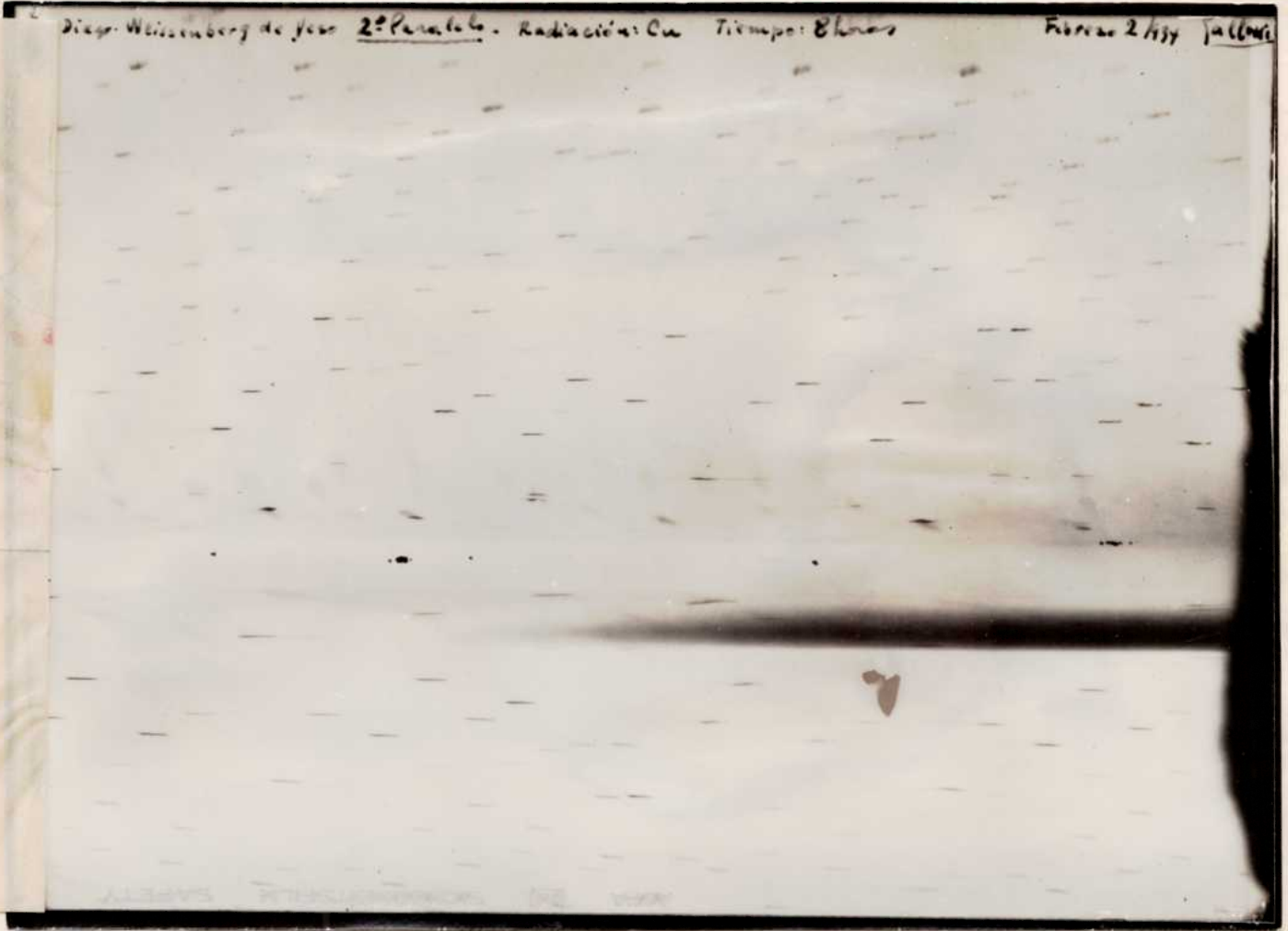


$h_i = c^{te}$ según la interpretación del diagrama

⊙ Puntos determinados por la ecuación del texto

Diagr. Weissenberg de year 2º Paralelo - Radiación Cu Tiempo: 8 horas

Fibras 2/154 Jallón



Intensidad de las reflexiones

El problema de la determinación de la intensidad que han de tener los rayos difractados por un cristal, presenta dificultades difíciles de salvar por varias razones: la inseguridad en el conocimiento exacto de la estructura atómica; las acciones recíprocas entre los distintos átomos del cristal alcanzados por las ondas electromagnéticas; y finalmente, la imposibilidad de valorar el grado de perfección de la malla reticular formada por los átomos. En un trabajo de Bragg Darwin y James (the intensity of reflexion of X-Rays by crystals- Phil. Mag. 1, 899, 1926) se dice lo siguiente: "

"años de análisis cristalinos no estamos en posesión de medios
 "que permitan aprovechar completamente las delicadas medidas de
 "intensidades y hay que conformarse con comparaciones cualitativas. Todos los que han trabajado en este capítulo saben la naturaleza poco satisfactoria de los argumentos en que se basa el
 "cálculo"

Estos aspectos del problema no han variado fundamentalmente hasta ahora, aunque la aplicación de la mecánica ondulatoria a la teoría atómica haya mejorado ciertos cálculos, como por ejemplo el del factor atómico.

En la pág. ³¹ hemos dado las fórmulas que se han establecido en las primeras interpretaciones de los espectros de rayos X, para determinar las direcciones e intensidades de los máximos de difracción. Para ello se ha partido de consideraciones que d^{an} tan de ser un reflejo exacto de lo que ocurre en la experiencia y las fórmulas concuerdan con los resultados experimentales en lo que se refiere a la dirección de los máximos, pero no en cuanto al valor de los mismos. La deducción se ha hecho considerando a los cristales como redes espaciales perfectas y a las ondas incidentes perfectamente planas y

monocromáticas llegando con igual amplitud a los diferentes nudos de la red.

El paso siguiente en el desarrollo de este capítulo consistió en la introducción de factores que tuvieran en cuenta el efecto de la utilización de ondas esféricas no rigurosamente monocromáticas (factor de Lorentz) y el de la agitación térmica de los átomos (Debye). Pero siempre, como lo hace notar Ewald, en forma puramente geométrica. Esta característica le ha valido la designación de teoría cinemática.

Posteriormente Darwin⁽¹⁾ por una parte y Ewald⁽²⁾ por la otra, establecieron la teoría dinámica, en que se toma en consideración la naturaleza imperfecta de los cristales, y la acción de las ondas electromagnéticas incidentes, sobre los átomos considerados según la imagen dada por la teoría atómica y las modificaciones que sufre la onda incidente al atravesar la red cristalina. Ambos llegan a expresiones semejantes para el valor de la intensidad, corroborados por los resultados experimentales.

Medición de las intensidades

La disposición experimental a que se refieren los trabajos de Darwin, es la del método de Bragg. Un haz de rayos de intensidad I (Energía que en un segundo recibe la cámara de ionización colocada directamente frente a él) incide sobre la cara del cristal, que gira con velocidad angular ω y la radiación reflejada, para un cierto orden de reflexión, es recogida en la cámara de ionización.

Sea E la energía total reflejada. Bragg observó que la magnitud $E\omega/I = \rho$ es constante para cada reflexión, independientemente del ancho de la zona angular en que se produce la reflexión, y lo llama "integrated reflection" que ha sido traducido como "poder

reflector integral"

(1) Phil. Mag. XXVII, 315 y 675-1914; XLIII, 800-1922

(2) Ann. der Phys. 54, 519-1917


A este valor ρ se le debe dar el siguiente significado: supon-
gamos que la energía E se obtiene por la reflexión total de la ener-
gía incidente durante un intervalo de tiempo Δt . Entonces será:

$\Delta t = E/I$ y por lo tanto $\rho = \frac{E}{I} \omega$ es el ángulo $\Delta\theta$ en el cual se produce
la reflexión total.

Hay que notar que, en la experiencia, como en ningún momento se produ-
ce reflexión total, el valor ρ es menor que el del ángulo en que se
refleja el máximo de intensidad.

Deducción de la fórmula para el cálculo de intensidades (1)

Hemos visto (pág 27) que la amplitud de la onda difractada por
un átomo, para una onda incidente no polarizada, de amplitud A_0 es:



$$A = \frac{A_0}{R} f \cdot \frac{e^2}{mc^2} \sqrt{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}} \quad ; (f = \text{factor atómico})$$

Supongamos una cara cristalina que con-
tenga n átomos por unidad de área y una
onda proveniente de la fuente S , que incida con una inclinación θ .
La amplitud en P será la mitad de la suma de las amplitudes debi-
das a los átomos ubicados en la primera zona de Fresnel alrededor
del punto de incidencia I .

El área de esta zona es: $\frac{\pi \lambda}{\sin \theta} \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)}$ y los átomos comprendidos

en ella: $\frac{n \pi \lambda}{\sin \theta} \cdot \frac{r_1 r_2}{(r_1 + r_2)}$ Si la distancia r_1 es suficiente-

mente grande como para que pueda considerarse que la onda incidente
es plana, el número de átomos será: $\frac{n \pi \lambda}{\sin \theta} \cdot r_2$

Teniendo en cuenta que la fase de las ondas elementales provenientes
de cada uno de los átomos de la zona varía desde cero a π resul-
tará la amplitud total en P :

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\pi} (n^\circ \text{ de átomos}) \times (\text{amplitud correspondiente a } c/\text{átomo})$$

(1) Bragg James and Bousanquet-Phil. Mag. 41, 309, 1921-
Bragg-The crystalline state-1933-p. 335

Por lo tanto:
$$A = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{n\pi\lambda}{\sin\theta} \cdot A_0 \cdot f \cdot \frac{e^2}{m c^2} \sqrt{\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}} = \frac{n\lambda}{\sin\theta} \cdot A_0 \cdot f \cdot \frac{e^2}{m c^2} \sqrt{\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}}$$

La relación entre las intensidades de los rayos incidente y reflejado resulta así:

$$\frac{I_r}{I_i} = \frac{n^2 \lambda^2}{\sin^2 \theta} \cdot f^2 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$$

Para un plano reticular formado por n átomos idénticos (igual f) por cada centímetro cuadrado.

Imaginemos ahora una lámina cristalina formada por p planos iguales separados por el espaciado d . Si θ_0 es el ángulo que cumple la condición de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$; la amplitud de la onda difractada por los p planos, para una radiación que incida con ese ángulo será: pA y la intensidad: $p^2 A^2$.

En rigor el cristal difractará no sólo bajo el ángulo θ_0 sino en un dominio angular ϵ_0 a ambos lados de θ_0 . Calculemos la intensidad para un ángulo $\theta_0 + \epsilon$

La diferencia de fase de la onda difractada por dos planos sucesivos es:

$$\delta = \epsilon \frac{d}{d\theta} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2d \sin\theta \right) = \epsilon \frac{4\pi d \cos\theta}{\lambda} ;$$

Para obtener la intensidad debida a los p planos debemos sumar las ondas provenientes de todos ellos sabiendo que la diferencia de fase de cada dos sucesivos es δ . Esta suma la hemos realizado en pág. 28 obteniendo el valor:

$$I_r \frac{\sin^2 \frac{p\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}}$$

La energía total recibida por la cámara de ionización será el resultado de integrar el valor de la intensidad reflejada en cada instante, por el cristal que gira con velocidad constante ω , entre $\theta_0 - \epsilon_1$ y $\theta_0 + \epsilon_2$, límites del dominio angular en que se produce la reflexión:

$$E = \int_{\theta_0 - \epsilon_1}^{\theta_0 + \epsilon_2} I_r \frac{\sin^2 \frac{p\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}} dt = \int_{\theta_0 - \epsilon_1}^{\theta_0 + \epsilon_2} I_r \frac{\sin^2 \frac{p\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}} \frac{d\epsilon}{\omega} = \int_{\theta_0 - \epsilon_1}^{\theta_0 + \epsilon_2} I_r \frac{\sin^2 \frac{p\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}} \cdot \frac{\lambda}{4\pi d \cos\theta} d\delta$$

Reemplazando I_r por su valor y teniendo en cuenta que θ puede con -

siderarse constante:

$$\frac{E}{I_c} = \frac{n^2 \lambda^3}{\sin^2 \theta} \cdot f^2 \frac{\epsilon^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta} \frac{1}{8\pi \omega d} \int_{\theta_0 - \epsilon}^{\theta_0 + \epsilon} \frac{\sin^2 p \frac{\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}} d\delta$$

Debemos cambiar los límites para integrar respecto de δ . Por lo dicho anteriormente (pág 28) el máximo de intensidad se produce para

$\delta = 0$ y es distinto de cero para δ comprendido entre $-\pi$ y $+\pi$

El valor de la integral es: $\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 p \frac{\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}} = 2p\pi$

por lo tanto: $\frac{E\omega}{I_c} = \frac{n^2 \lambda^3}{\sin^2 \theta} f^2 \frac{\epsilon^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta} \cdot \frac{p}{4d}$

Si llamamos N al número de átomos por unidad de volumen es evidente

que: $n = Nd$; luego: $\frac{E\omega}{I_c} = \frac{N^2 \lambda^3}{4 \sin^2 \theta} f^2 \frac{\epsilon^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta} \cdot p \cdot d$

Pero la energía incidente es $I_1 = S \cdot I_0$, siendo S la sección del haz incidente e I_0 el flujo de energía por unidad de área y de tiempo.

El volumen del cristal barrido por los rayos es: $S \cdot p \cdot d / \sin \theta$ de manera que:

$$\frac{E\omega}{I_0} = \frac{N^2 \lambda^3}{2} f^2 \frac{\epsilon^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} V$$

Para tener en cuenta la influencia de la agitación térmica debemos introducir un término, determinado por Debye, que es de la forma: $e^{-B T \sin^2 \theta}$, siendo B un factor que depende del cristal y T la temperatura absoluta.

Resulta así: $\frac{E\omega}{I_0} = \frac{N^2 \lambda^3}{2} f^2 \frac{\epsilon^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot e^{-B T \sin^2 \theta} \cdot V$

Si se trata de un cristal cuyos planos están formados por dos clases de átomos (p.e. NaCl) habrá que aplicar en esta fórmula el factor $f = f' + f''$, siendo f' y f'' los factores atómicos correspondientes, tomando para N el número de pares de átomos por unidad de volumen. en general, si el cristal está constituido por k átomos diferentes,

se aplicará el factor de estructura (p. 34):

$$F_{h_1, h_2, h_3} = \sum_k f_k e^{2\pi i (h_1 x + h_2 y + h_3 z)}$$

correspondiente al plano que se considera. En este caso N es el número de paralelepípedos elementales contenidos en la unidad de volumen.

En resumen, el valor del poder reflector integral correspondiente al haz difractado por el plano de índices $h_1 h_2 h_3$ resulta:

$$\rho = \frac{E\omega}{I_0} = \frac{N^2 \lambda^3}{2} F_{h_1, h_2, h_3}^2 \frac{\epsilon^2}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot e^{-2B \sin^2 \theta} \cdot V = QV \quad (1)$$

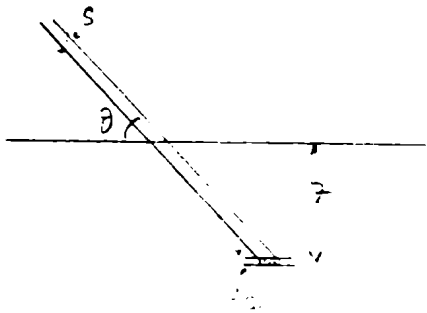
Siendo V el volumen y $Q =$

$$Q = \frac{N^2 \lambda^3}{2} F_{h_1, h_2, h_3}^2 \frac{\epsilon^2}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \cdot e^{-2B \sin^2 \theta}$$

Efecto de la absorción

Sea μ el coeficiente de absorción del cristal para la longitud de onda de la radiación incidente (lo cual significa que la intensidad del rayo que ha atravesado el espesor x es:

$I_x = I_0 e^{-2\mu x}$) y sea un pequeño elemento del mismo, de espesor dz a una profundidad z bajo la cara exterior. Si S es la sección del rayo



incidente, el volumen del elemento será:

$$dV = \frac{S}{\sin \theta} \cdot dz$$

y el poder reflector integral correspondiente al mismo será:

$$d\rho = Q \cdot dV = \frac{Q \cdot S}{\sin \theta} \cdot dz \cdot e^{-\frac{2\mu z}{\sin \theta}}$$

El valor total estará representado por la integral:

$$\frac{E\omega}{I_0} = \int_0^{\infty} Q \frac{S}{\sin \theta} dz \cdot e^{-\frac{2\mu z}{\sin \theta}} = \frac{Q \cdot S}{2\mu}$$

y como $S I_0 = I$

$$\frac{E\omega}{I} = \frac{Q}{2\mu}$$

Cristales perfectos e imperfectos

Darwin dedujo una fórmula equivalente a la (1) desarrollando la teoría en forma análoga a la que se aplica a las radiaciones luminosas, considerando en todo el cristal un perfecto ordenamiento de los átomos y ~~si~~ tener en cuenta las perturbaciones que este mismo ordenamiento podía producir en la marcha de la onda incidente dentro del cristal, ni las acciones que los átomos ^c excitados por la radiación incidente podían ejercer sobre los átomos próximos.

La comparación de los resultados calculados de esta manera con los obtenidos en la práctica no es completamente satisfactoria, como lo expresa el autor:

"Los resultados se comparan con los resultados experimentales de Moseley y Darwin con NaCl, y parece que la reflexión es tan buena que la fórmula basada en la teoría análoga a la de la luz debe ser inadecuada en algunos casos particulares.

"La onda difractada por un átomo perturba la vibración de los otros"

En su segundo trabajo tiene en cuenta las influencias mutuas de los átomos y la extinción rápida de la onda incidente por efecto de la reflexión y absorción en los sucesivos planos.

Sin embargo:

"La comparación con la experiencia sugiere que la nueva fórmula corresponde a la intensidad reflejada tan poco como la anterior"

Del conjunto de observaciones de Bragg, Darwin, Ewald y otros varios experimentadores, resultan las siguientes consideraciones:

Pueden considerarse dos casos límites en los tipos de cristales: los idealmente perfectos y los idealmente imperfectos o cristales-másai-co.

En los idealmente perfectos, las distintas partes del cristal se encuentran igualmente orientadas, admitiendo variaciones que no llegan a una fracción de segundo de arco. Los idealmente imperfectos se encuentran formados por pequeños "blocks", cada uno de ellos perfecto, cuyas orientaciones oscilan pocos segundos alrededor de la posición media. Estos blocks son de pequeño espesor como para que pueda considerarse despreciable la absorción de cada uno, así como la acción que las ondas difractadas por unos ejercen sobre los otros.

En ambos casos se llega a fórmulas semejantes para el valor de las intensidades difractadas; la diferencia reside en el hecho de que para los cristales imperfectos la intensidad es proporcional al cuadrado del factor de estructura, mientras que para los perfectos es proporcional a la primera potencia.

De modo que la intensidad difractada es mayor para los cristales idealmente imperfectos. Darwin toma como caso normal, ^{éste} de los imperfectos y a la fórmula correspondiente le aplica términos correctivos, basado en dos tipos de extinción (que llama primaria y secundaria) cuya importancia aumenta con el grado de perfección del cristal.

La extinción primaria es debida a que, como lo comprobó Bragg, el coeficiente de absorción es muy elevado para las radiaciones que inciden bajo el ángulo de reflexión; de manera que solo un pequeño espesor del cristal actúa como reflector de la radiación incidente, cuando el cristal es perfecto.

Por otra parte, si en el cristal imperfecto los blocks internos están desigualmente orientados con respecto a los superficiales, cuando el ángulo de incidencia sea el que corresponde a la reflexión máxima para uno de ellos, no lo será para los que lo cubren y por ello éstos últimos absorberán poca intensidad, que será reflejada por los que están debajo.

En la práctica se opera con cristales que no pertenecen a ninguno de estos dos tipos límites y la dificultad consiste en valorar el grado de imperfección, para determinar en cada caso la influencia de estas dos extinciones. Para el mayor número de ejemplares se comprueba que su estructura está más próxima al tipo que se ha llamado imperfecto y se aplica la fórmula que a ellos corresponde, teniendo en cuenta que los valores calculados no pueden ser más que aproximados, por la dificultad que existe en valorar todos los factores que intervienen para modificar la intensidad de las reflexiones.

Para dar una idea del carácter que tienen estos cálculos de intensidades, reproducimos algunos cuadros de valores dados por Bragg, Darwin y James (Phil. Mag. 1, 897, 1926) para varias reflexiones en diferentes cuerpos.

I) NaCl $\lambda = 0.614 \text{ \AA}$ $\mu = 10.7$

sen θ	F ($F_0=28$)	Crist. id. perf. (calc) $\rho \times 10^6$	Crist. idealm. imperf. $\rho \times 10^6$ (calc.)	$\rho \times 10^6$ observado
0.05	26.7	53.98		
0.1	23.2	23.40	678.	605.
0.2	16.7	8.29	194.5	138.
0.3	14.2	4.57	69.2	37.
0.4	11.2	2.60	19.1	8.7
0.5	8.3	1.45	4.28	1.5
0.6	6.4	0.86	0.98	

Los valores F aquí anotados representan la suma $F_{Cl} + F_{Na}$ que se han tomado de un trabajo anterior de Hartree (Phil. Mag. 1, 289, 1915) en el cual se ha hecho el cálculo para distintos ángulos en base a la distribución electrónica dada por la teoría del átomo.

II) CaF_2 $\lambda=0.710 \text{ \AA}$ $\mu=31.3$

$\text{sen } \theta$	F ($F_0=38$)	Crist.ideal. perfecto $\rho \times 10^6$ (calc.)	Crist.ideal. imperfecto $\rho \times 10^6$ (calc.)	$\rho \times 10^6$ observado
0.05	100	140.1	1611.	-
0.1	89.3	62.4	648.5	462.
0.2	65.6	22.5	168.	127.
0.3	50.5	11.3	61.6	33.8
0.4	41.	6.59	27.8	11.3
0.5	32.1	3.90	12.3	4.6
0.6	27.	2.52	6.78	2.06
0.7	24.5	1.55	5.	-

III) CaCO_3 $\lambda=0.614 \text{ \AA}$ $\mu=15.6$

$\text{sen } \theta$	F ($F_0=50$)	Crist.ideal. perfecto $\rho \times 10^6$ (calc.)	Crist.ideal. imperfecto $\rho \times 10^6$ (calc.)	$\rho \times 10^6$ observado
0.1	41.2	30.9	1220.	240.
0.2	25.6	9.4	280.	70.
0.3	15.9	3.8	63.	27.
0.4	12.2	2.08	23.5	8.6
0.5	10.4	1.69	12.5	2.4

En este caso, se observa que la calcita debe aproximarse más al tipo de cristal perfecto. Fué precisamente en base a determinaciones con este cristal que Ewald llegó a la conclusión de que debía considerarse la intensidad proporcional a la primera potencia del factor de estructura, en lugar de la segunda, como resultaba de la teoría de Darwin.

Factor Atómico

En el cálculo del factor de estructura interviene directamente un factor que se llama factor atómico, que mide la relación entre la amplitud de la onda difractada por un electrón único y la que difracta un átomo, en una dirección que forma determinado ángulo con el rayo incidente.

Dijimos ya que se origina en el hecho de que las distancias entre

los electrones que forman el átomo, no son despreciables comparadas con la longitud de onda de los rayos X.

En resumen: este factor es, para cada átomo, función del ángulo que forman las direcciones de los rayos incidente y difractado y de la longitud de onda λ .

Además, para la onda que se propaga en la dirección del rayo incidente, este factor tiene el valor Z del número de electrones que tiene el átomo.

Teóricamente puede calcularse f en función de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, siempre que se conozca la ley de distribución de los electrones alrededor del núcleo;

para el modelo atómico de Bohr, por las órbitas electrónicas, en función de forma y dimensiones de cada una; y para el modelo ondulatorio, por la variación de densidad de la nube electrónica en función de la distancia al centro del átomo.

Diversos autores han dado tablas y curvas que dan el valor f en función de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ coincidiendo todos ellos en sus líneas generales y en concordancia con los valores que se obtienen experimentalmente.

Aplicación del desarrollo en serie de Fourier

Sabemos que las funciones periódicas que presentan un número finito de máximos y mínimos en cada período, aunque presenten discontinuidades de primera especie, pueden ser representadas por una serie trigonométrica de la forma:

$$f(x) = \sum_0^{\infty} (A_n \cos knx + B_n \sin knx)$$

($k = \frac{2\pi}{x_0}$, siendo x_0 el período) llamada desarrollo de Fourier.

Si la función es simétrica respecto del origen [$f(x) = f(-x)$] se anulan los coeficientes B_n subsistiendo sólo los términos en cos. Podrá expresarse así:

$$F(x) = \sum_0^{\infty} A_n e^{iknx} \quad \text{considerando sólo la parte real}$$

De acuerdo con esto, en una malla cristalina cuyas traslaciones fundamentales sean a_1, a_2, a_3 ; como la densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen) varía periódicamente en cualquier dirección, se la podrá expresar por una triple serie de Fourier:

$$\rho(x, y, z) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} A_{h_1 h_2 h_3} e^{2\pi i \left(\frac{h_1 x}{a_1} + \frac{h_2 y}{a_2} + \frac{h_3 z}{a_3} \right)}$$

De este desarrollo resulta, que fijado un sistema de planos de espaciado $d = \frac{1}{|h|}$ por sus índices $h_1 h_2 h_3$; la densidad a lo largo de la normal \underline{v} al sistema de planos es:

$$(1) \quad \rho(v) = \sum_n A_{n(h_1, h_2, h_3)} e^{2\pi i n \left(\frac{h_1 x}{a} + \frac{h_2 y}{b} + \frac{h_3 z}{c} \right)} = \sum A_{n(h_1, h_2, h_3)} e^{2\pi i (\vec{h} \cdot \vec{v})}$$

$$= \sum A_n \cos 2\pi n \frac{v}{a}$$

Se trata ahora de determinar el valor de los coeficientes A_n para poder llevar a la práctica tales desarrollos.

Para ello consideremos el factor de estructura. La expresión que hemos dado anteriormente:

$$F_{h_1 h_2 h_3} = \sum f_k e^{2\pi i \left(\frac{h_1 x}{a} + \frac{h_2 y}{b} + \frac{h_3 z}{c} \right)} = \sum f_k e^{2\pi i (\vec{h} \cdot \vec{r})}$$

corresponde al caso de una distribución discreta de átomos, en los puntos $r(xyz)$. En todo caso, el efecto de la repartición de los electrones que forman el átomo, en un recinto más o menos amplio, queda involucrado en el factor atómico f_k de cada átomo.

Si consideramos ahora una distribución de electrones en todo el volumen que ocupa la malla cristalina, de manera que la densidad electrónica varíe en forma continua, el factor de estructura se expresará por la suma:

$$F_{h_1 h_2 h_3} = \int_{-\frac{a_1}{2}}^{+\frac{a_1}{2}} \int_{-\frac{a_2}{2}}^{+\frac{a_2}{2}} \int_{-\frac{a_3}{2}}^{+\frac{a_3}{2}} \rho(xyz) e^{2\pi i \left(\frac{h_1 x}{a_1} + \frac{h_2 y}{a_2} + \frac{h_3 z}{a_3} \right)} \frac{V dx dy dz}{a_1 a_2 a_3}$$

siendo V el volumen del paralelepípedo elemental y $\frac{V dx dy dz}{a_1 a_2 a_3}$ el elemento de volumen en el mismo.

Para la reflexión de orden m en el mismo sistema de planos, el factor de estructura será:

$$F_{m(h_1 h_2 h_3)} = \int_{-\frac{a_1}{2}}^{+\frac{a_1}{2}} \int_{-\frac{a_2}{2}}^{+\frac{a_2}{2}} \int_{-\frac{a_3}{2}}^{+\frac{a_3}{2}} \rho(xyz) e^{2\pi i m \left(\frac{h_1 x}{a_1} + \frac{h_2 y}{a_2} + \frac{h_3 z}{a_3} \right)} \frac{V dx dy dz}{a_1 a_2 a_3}$$

Reemplazando el valor $\rho(xyz)$ dado por la fórmula (1):

$$F_{m(h_1 h_2 h_3)} = \int_{-\frac{a_1}{2}}^{+\frac{a_1}{2}} \int_{-\frac{a_2}{2}}^{+\frac{a_2}{2}} \int_{-\frac{a_3}{2}}^{+\frac{a_3}{2}} \sum A_{n(h_1 h_2 h_3)} e^{2\pi i m \left(\frac{h_1 x}{a_1} + \frac{h_2 y}{a_2} + \frac{h_3 z}{a_3} \right)} \times e^{2\pi i \left(\frac{h_1 x}{a_1} + \frac{h_2 y}{a_2} + \frac{h_3 z}{a_3} \right)} \frac{V dx dy dz}{a_1 a_2 a_3}$$

y en esta integral se anulan todos los términos, excepto aquél en que $m=n$; en cuyo caso:

$$F_n = V \cdot A_n$$

Es decir, que los coeficientes del desarrollo de Fourier que representa la densidad electrónica, son los factores de estructura correspondientes a los índices dados.

En esta forma:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum \sum \sum F(h_1 h_2 h_3) \cdot e^{2\pi i \left(\frac{h_1 x}{a_1} + \frac{h_2 y}{a_2} + \frac{h_3 z}{a_3} \right)}$$

Estos factores de estructura pueden determinarse en base a la intensidad de la reflexión correspondiente. Sin embargo subsiste una duda con respecto al signo, (la intensidad es proporcional al cuadrado de F) y por eso debe hacerse una hipótesis previa de la distribución de los

átomos.

La concordancia de los máximos de ρ con los puntos en que se supuso la existencia de átomos, indicará si la hipótesis es acertada.

A título de ejemplo reproducimos a continuación una aplicación de este método al caso del yeso.⁽¹⁾

Se trata de expresar por una serie de Fourier la variación de densidad electrónica a lo largo del eje a_2 . Para ello se determina la intensidad de las reflexiones de índices $0, h_2, 0$ (interesan los valores relativos) y se trata de deducir los coeficientes F_{0k0} que han de aplicarse al desarrollo:

$$\rho(y) = C \cdot \sum F_{0k0} e^{2\pi i \frac{ky}{a_2}}$$

Para las intensidades, se han medido fotométricamente los ennegrecimientos sobre la placa fotográfica. Estos ennegrecimientos, no pasando de cierto límite, son proporcionales a las intensidades; de manera que pueden expresarse:

$$S = C' F_{0k0}^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$$

de donde resulta:

$$F_{0k0} = \pm C' \sqrt{S \frac{\sin 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta}}$$

Para determinar el signo de cada coeficiente se han calculado los F_{0k0} suponiendo una distribución de los átomos compatible con las condiciones de simetría del grupo espacial, el cual a su vez ha sido determinado en base a las reglas de extinción deducidas de la interpretación de varios diagramas Weissenberg, y en forma tal que las intensidades calculadas estuvieran en la relación de las medidas.

Se llegó así a los siguientes valores de la ordenada y :

Para	SO_4	$y/a_2 = 0,35$
"	Ca	$\frac{y}{a_2} = 0,25$
"	H_2O	$\frac{y}{a_2} = 0,014$

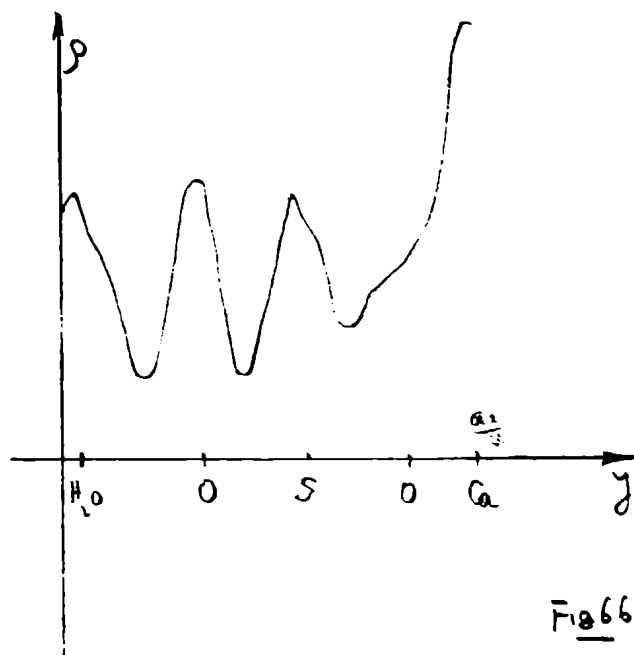
(1) J. Palacios y E. E. Galloni - Estructura del SO_4Ca bihidratado - An. Soc. Esp. de Física y Quím. 32, 779, 1934.-

En el cuadro siguiente se dan los resultados:

Planos	sin θ	$\frac{4c_1^2 b}{\sin 2\theta}$	f_k			Foko Calc.	S		Foko Medida
			S ⁺	O ⁻	Ca		calc.	medida	
0 2 0	0.101	9.4	15.6	2.1	17.2	-12.2	1040	~1570	-13
0 4 0	0.203	5	13.2	6.9	15.9	+19.55	1910	1170	+15.3
0 6 0	0.304	2.95	10.8	5.05	14.05	+0.5	326	200	-8.2
0 8 0	0.405	1.95	9.5	4.4	12.4	+12.76	615	540	+16.6
0 10 0	0.507	1.42	8.6	3.5	10.3	-8.59	123	124	-9.3
0 12 0	0.608	1.10	7.9	2.85	9.4	+14.68	237	456	+20.4
0 14 0	0.709	1.00	7.23	2.4	8.6	+5.09	26	180	+13.4
0 16 0	0.810	1.15	6.61	2.1	7.9	-3.15	11	~0	~0
0 18 0	0.912	1.90	6.05	1.82	7.4	+14.45	396	736	-7.2

Los f_k tomados de: James and Brindley - ZS. f. Krist. 78, 470, 1931
 Longitud de onda empleada: $\lambda = 1.537 \text{ \AA}$

Con ésto quedan determinados los coeficientes de los primeros nueve términos del desarrollo de Fourier, con los cuales se dibuja la curva de la figura siguiente. La coincidencia de los máximos de la curva con las posiciones en que se habían supuesto colocados los centros de los átomos, indicaría la validez de la hipótesis de distribución que se ha hecho.



James Brindley
 1935