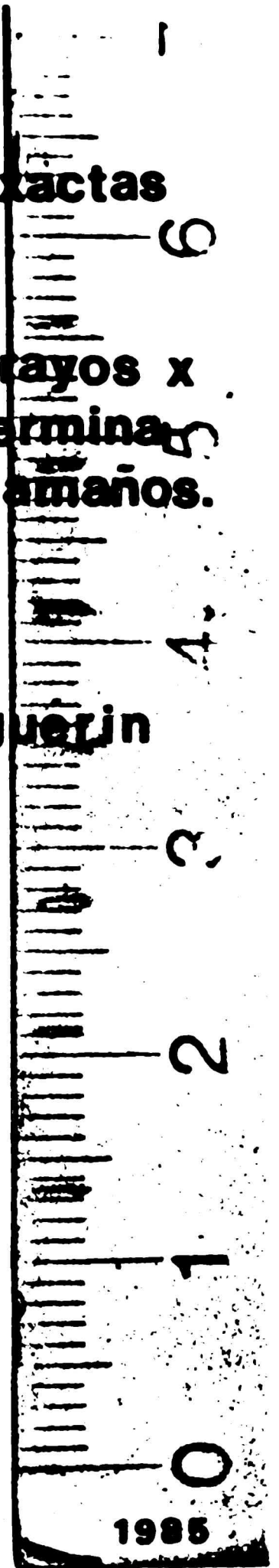


**universidad nacional
de la plata
facultad de ciencias exactas**

**teoría de la difracción de rayos x
en pequeños cristales: determina-
ción de la distribución de tamaños.**

diego marcelo alejandro guerin



Tapa: Monocristal de Sal de Rochelle, crecido en el Laboratorio de Cristalografía (Crecimiento de Cristales-GEA-1978) del Depto. de Física-UNLP.

Fotografía: X.Criscautzky y C.Defeo (CINDECA)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

TEORIA DE LA DIFRACCION DE RAYOS X EN PEQUEÑOS CRIS
TALES: DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS.

DIEGO MARCELO ALEJANDRO GUERIN
1985

Esta tesis la he realizado bajo la supervisión del Prof. A.G. Alvarez, quien fue además mi director en las becas de iniciación y perfeccionamiento de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

Los estudios concernientes a este trabajo se desarrollaron en el Laboratorio de Cristalografía del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la U.N.L.P. (49 y 115 - La Plata) y en el Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA - 47 n°257 - La Plata). En ambos lugares he contado con el apoyo desinteresado del personal técnico, becarios e investigadores.

A todos ellos mi mayor agradecimiento.

Diego M.A. Guérin

INDICE

	Pag.
PREFACIO	1
Referencias	4
CAPITULO I: "Introducción General"	5
I.1: Objeto y fenómeno de estudio	5
I.2: Planteo teórico y contenido	7
Referencias	9
CAPITULO II: "Tamaños Cristalinos y Constante de Scherrer"	10
II.1: Introducción	10
II.2: Ancho medio y ecuación de Scherrer	18
II.3: Cristal de Laue y función interferencia	21
II.4: Modelo de columnas y ancho integral	26
II.5: La varianza como medida del ensanchamiento	29
II.6: Discusión	35
Referencias	38
CAPITULO III: "Distribución de Tamaños y Coeficiente de Fourier"	40
III.1: Introducción	40
III.2: Modelo de columnas y coeficientes de Fourier	41
III.3: Discusión	50
III.3.1: Corrección del fondo B	52
III.3.2: Truncamiento del pico	54
III.3.3: Muestreo finito del pico	57
Referencias	60
CAPITULO IV: "Distribución de Tamaños y Teoría de la Información"	62
IV.1: Introducción	62
IV.2: Formalismo	63
IV.3: Determinación de la distribución de tamaños cristalinos	65

	Pag.
IV.4: Ejemplos numéricos	72
IV.4.1: Distribución gaussiana	73
IV.4.2: Distribución logaritmo-normal	77
IV.5: Determinación de un fondo constante	79
IV.6: Conclusiones	80
Referencias	82
CAPITULO V: "Aplicación de la teoría propuesta a la <u>deter</u> minación de tamaños en arcillas"	84
V.1: Introduucción	84
V.2: Montmorillonita	86
V.3: Caolinita	91
V.4: Cálculo de errores	97
V.4.1: Errores intrínsecos	97
V.4.2: Errores provenientes de las mediciones	99
V.5. Conclusiones	107
Referencias	111
CAPITULO VI: "Determinación de la Distribución de Tamaños en Muestras no Orientadas"	112
VI.1: Introduucción	112
VI.2: Desorientación parcial: Tratamiento clásico	116
VI.3: Desorientación total: Planteo teórico	121
VI.4: Conclusiones	123
Referencias	125
CAPITULO VII: "Conclusiones Generales"	126
Referencias	130

PREFACIO

¿por qué?, ¿cómo?, ¿para qué?

Puede afirmarse que la actividad científica recorre tres instancias, cuyas características son completamente diferentes.

En primer lugar aparece la curiosidad que caracteriza al investigador y es la que motiva su preocupación ante un fenómeno observado (o imaginado). Pero el "porqué" de ese acontecimiento no es materia de discusión entre los científicos, pues (generalmente) interpretan que este terreno es privativo de la filosofía(1).

No obstante, el cuestionamiento ¿por qué tal cosa ocurre? tiene explícita la identificación de un hecho concreto, que en la pregunta planteada se manifiesta en "tal cosa", y será en definitiva el objeto de futuro estudio.

Una vez identificado su objeto, el científico -que está munido de un bagaje cultural específico- se aboca a la tarea de construir una teoría que le permita comprender el fenómeno y explicar los procesos que sufre su objeto cuando se encuentra sometido a algún tipo de interacción previamente estudiada.

El investigador en cuestión concluye su tarea cuan-

do en la confrontación experimental de la teoría por él desarrollada, se verifican predicciones dentro de un rango de error o incerteza menor al que pudieran conducir teorías anteriores (en caso de existir). Esta segunda instancia es la que compete al científico, pues dependiendo de "como" sea elaborada su teoría podrá o no tener la calidad de científica. El requisito indispensable para alcanzar ese reconocimiento depende exclusivamente del método y contenido de la teoría, debiendo fundamentalmente cumplir con los paradigmas vigentes (2) al momento de la enunciación, o -lo que es menos usual y más aventurado- dar el punto de partida de uno nuevo.

La tercera instancia se materializa en las aplicaciones de los resultados de la actividad y ante la pregunta ¿para qué se hace ciencia? las respuestas pueden ser muy dispares e incluso se responderán eufemismos. En todos los casos las afirmaciones dependerán de las concepciones ideológicas y políticas de quien responda. Generalmente el hombre de ciencia no se hace este cuestionamiento y sólo se limita a divulgar los resultados de sus trabajos (ya que éste es el medio por el cual subsiste). Por otro lado, desestima el efecto que puedan tener en la sociedad los conocimientos que genera, ya que este problema tampoco lo concibe como de su responsabilidad o competencia. No obstante esto, nadie puede ignorar que a partir de que la tecnología jugó un papel importante en los procesos sociales, los factores impulsantes de la investigación básica y aplicada no se circunscriben al interés y dominio de quien la cultiva. Esto se debe a las connotaciones política y eco-

nómica de los resultados. Consecuentemente, se promueven e incentivan ciertas áreas de investigación siguiendo reglas y criterios que no son necesariamente científicos (3-8).

Este tipo de planteos surgen a los recién iniciados en investigación y aquellos más inquisidores no encuentran respuesta en el medio donde desarrollan sus actividades, pues a excepción del ¿cómo? ninguna de las preguntas ¿por qué? y ¿para qué? son tratadas en nuestras aulas. Paradójicamente son estas últimas las que en definitiva condicionan -de una u otra manera- toda la actividad científica.

REFERENCIAS

1. Bunge, M. (1978) "Filosofía de la Física" Ed.Ariel, Barcelona
2. Kuhn, T.S. (1971) "La Estructura de las Revoluciones Científicas" Ed.Fondo de Cultura Económica. Cap.III p.51.
3. Iglesias, R. (1982) Ciencia e Cultura, San Pablo 34(7), 882-887.
4. Varsavsky O. (1969) "Ciencia, política y científicismo" Bs.As. Centro Editor de América Latina.
5. Varsavsky,O. (1972) "Hacia una Política Científica Nacional" Ed. Periferia.
6. Anda, E.V. e Iglesias, R. (1983) Rev.Mex. de Física 30, N°1,119-137. Ci. e Cult. 35 (9) San Pablo 1233-1242.
7. Iglesias, R. (1984) Ci. e Cult. 36(6) 966-978.
8. Vessuri, H. (1984) Acta Cient.Venezolana 35, 1-5.

C A P I T U L O I

INTRODUCCION GENERAL

I.1 OBJETO Y FENOMENO DE ESTUDIO

La determinación de los tamaños de los cristales que conforman una muestra policristalina[#] haciendo uso de la difracción de rayos X, es un problema cuya solución es de gran interés en el área de la tecnología de materiales (metalurgia, geología, petroquímica, etc.). A pesar de conocerse perfectamente cuales son las leyes de la interacción de los rayos X con la materia, puede afirmarse que hasta el presente el problema de la influencia de los tamaños sobre los perfiles de difracción no se halla completamente resuelto (posiblemente se deba a la complejidad que presenta por tratarse de un fenómeno de muchos cuerpos).

Si bien es cierto que actualmente existen poderosos microscopios para estudiar la morfología de los sólidos, en gran me-

En esta Tesis se utilizará la palabra "polvo cristalino" (o simplemente "polvo") para referirse a las sustancias policristalinas en general aunque ellas se trataten de agregados de cristales no dispersos como lo son los metales y las rocas.

didada sigue reservado al terreno de la difracción de rayos X indagar las características de la materia a escala atómica. Esto ocurre por ejemplo con los defectos y fallas estructurales, posiciones atómicas en la red cristalina y en la determinación de las dimensiones de los microcristales en un polvo cuando estos son extremadamente pequeños.

Por otro lado debe recordarse que el análisis con el difractómetro, puede realizarse bajo condiciones de atmósfera y temperatura controladas, es un ensayo no destructivo y no requiere preparación especial en las muestras. Además, en el caso de la determinación de tamaños de cristales, la información resultante de la difracción de rayos X se refiere a las dimensiones de los monocristales y no al de las partículas (que pueden ser agregados de ellos) como ocurre con el microscopio.

La característica observada en un experimento de difracción realizado con un polvo muy fino, es que los máximos del espectro (picos o líneas de difracción) comienzan a ensancharse cuando los cristales tienen dimensiones lineales menores a 10^{-5} cms. (1, p. 32) y que el ensanchamiento aumenta a medida que los cristales se hacen más pequeños. Esta dispersión angular del haz difractado es la que permite estudiar la morfología de la muestra, correlacionando el ensanchamiento observado con los tamaños de los cristales difractantes.

I.2 PLANTEO TEORICO Y CONTENIDO

La interpretación física del fenómeno de ensanchamiento, se realiza a través de una estructura teórica que consta de dos elementos: por un lado la representación esquemática del sistema estudiado (el modelo físico, 2 p.9; 3, p.58), o sea el modelo del polvo cristalino. En segundo lugar la adopción de una o más teorías físicas de carácter general[#] (TG) que en esta Tesis están dadas por la Optica Geométrica, el Electromagnetismo Clásico y la Teoría de la Información.

Estos dos elementos (modelo y TG) debidamente articulados constituirán lo que se llama una teoría Especial (TE) del fenómeno de interés[†], que en el presente trabajo es la difracción de rayos X en muestras policristalinas.

En las teorías analizadas en esta Tesis, se podrán identificar claramente los modelos y TG que les corresponden. Pero un tercer elemento será tenido en consideración, y es el método analítico de resolución que poseen, o sea, el vínculo existente entre los datos y los resultados.

Los tres aspectos enunciados más arriba serán discutidos en cada caso y, de acuerdo a la evaluación que se haga de e-

T.S.Kuhn (4, p.34) llama a estas teorías "paradigmas" y constituyen el conocimiento previo que dispone el investigador.

† M.Bunge (2, p.25) también define con el nombre "Modelo Teorético" a toda Teoría General equipada con un objeto modelo.

llos se inferirá la plausibilidad y alcance de la TE analizada.

En los capítulos II y III se tratan las teorías sobre la determinación de tamaños cristalinos existentes en la bibliografía. En ellos se discuten los trabajos originales de cada formalismo y se da un número suficiente de citas para que el lector interesado recurra a ellas en caso de requerir mayor claridad.

En los capítulos IV, V y VI se propone una teoría especial de la difracción en muestras policristalinas (5), cuya originalidad consiste en resolver el problema utilizando la Teoría de la Información enunciada por Shannon y Weaver (6). La exposición de este nuevo formalismo incluye en primer lugar su enunciación teórica (Capítulo IV), ejemplos de aplicación y cálculo de errores (Capítulo V) y por último la extensión al caso de muestras con orientación preferencial de los cristales que la conforman (Capítulo VI).

Finalmente en el Capítulo VII se da una conclusión general, que constituye la síntesis de los estudios realizados en esta Tesis.

REFERENCIAS

1. Klug, H.P. and Alexander L.E. (1974) "X-Ray Diffraction Procedures" J.Wiley and Sons N.Y.
2. Bunge, M. (1972) "Teoría y Realidad" Ed.Ariel. Barcelona.
3. Bunge, M. (1978) "Filosofía de la Física" Ed.Ariel. Barcelona.
4. Kuhn, T.S. (1971) "La Estructura de las Revoluciones Científicas" Ed.Fondo de Cultura Económico. México.
5. Guérin, D.M.A., Alvarez, A.G., Rebollo Neira, L.E., Plastino, A. and Bonetto, R.D. Trabajo aceptado para su publicación en Acta Cryst. (1985).
6. Shannon, C.E. and Weaver, W. "The Mathematical Theory of Communication". University of Illinois Press., Urbana, (1949)

C A P I T U L O I I

TAMAÑOS CRISTALINOS Y CONSTANTE DE SCHERRER

II.1 INTRODUCCION

El problema de la determinación de tamaños de los cristales en un polvo, por medio de la difracción de Rayos X, está ligado a los primeros experimentos de difracción. Por esta razón se realizará una revisión completa de las teorías primigenias, incluyendo los aportes realizados hasta nuestros días.

La característica común que poseen las teorías de este capítulo, es que todas ellas deducen -del ensanchamiento del pico estudiado- uno o más parámetros que se correlacionan con el tamaño de los cristales. No obstante esto, ninguna de ellas permiten calcular o estimar la posible existencia de distintos tamaños en los cristales del polvo. Teorías más complejas permiten abordar este problema y su tratamiento fué reservado a capítulos posteriores.

A continuación se comentarán algunos aspectos que hacen a la construcción de las teorías de difracción tratadas. Estos y otros tópicos semejantes se encuentran desarrollados en todos los

libros de texto. Aquí se ha incluido una breve discusión de las simplificaciones asumidas, con el propósito de evitar errores de interpretación y aportar claridad al desarrollo formal de las teorías enunciadas.

Un gran número de eventos tienen lugar cuando la radiación interactúa con la materia y desde el histórico experimento de M. von Laue, se hace mención a la "Difracción de Rayos X" para significar los procesos de difracción e interferencia, de las radiaciones electromagnéticas por arreglos periódicos de átomos(1). Es así como distintas caracterizaciones de la materia interviniente, dan lugar a teorías aplicables a gases, líquidos, sólidos amorfos y cristales, siendo la de estos últimos el área inherente a esta tesis.

Debido a la satisfactoria descripción que provee la Electrodinámica Clásica para los procesos de propagación y dispersión de los Rayos X por partículas cargadas, esta teoría puede adoptarse para estudiar la difracción; sin embargo, para que el problema sea abordable y práctico dentro de este marco, es necesario formular ciertas hipótesis simplificadoras que no perjudican la generalidad de la teoría.

La primera es considerar a la radiación incidente como estrictamente monocromática y plana, situación que se logra aproximadamente en los dispositivos experimentales ordinarios. La segunda es suponer que el índice de refracción de las sustancias estudiadas es la unidad, que equivale a despreciar la interacción en-

tre las ondas incidentes y las dispersadas. Además se considerará que cada onda experimenta a lo sumo, una única dispersión en el medio difractante, como ocurre en buena medida en el caso de cristales pequeños. Por último se despreciará la absorción de la radiación, ya sea de las ondas incidentes como de las difractadas.

Sobre la base de estas hipótesis, un experimento de difracción -llevado a cabo con un cristal perfecto y de dimensiones infinitas- dará como resultado una serie de máximos de difracción en ciertas direcciones discretas, que pueden determinarse por la Ley de Bragg (2):

$$2 d \operatorname{sen} \theta_B = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación, n el orden de difracción, d el espaciado entre los "planos difractantes" y $2\theta_B$ el ángulo que forma la dirección de incidencia con la de difracción, según se indica en la figura II.1

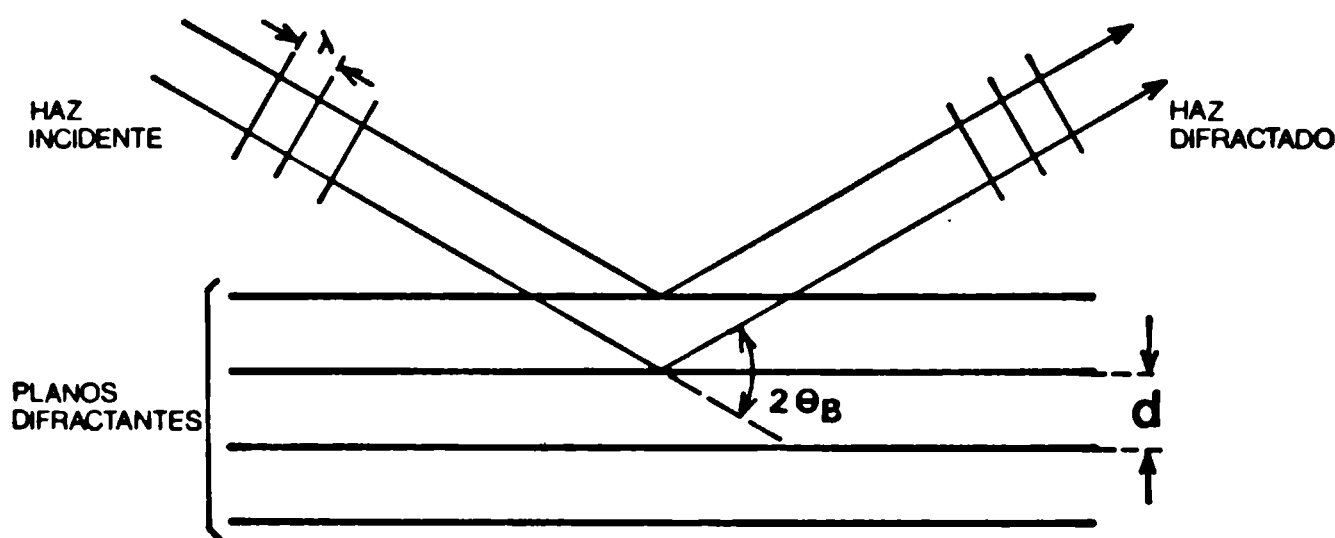


Figura II.1: Modelo de Bragg para la difracción.

Los planos difractantes son idénticos entre sí y representan la periodicidad atómica del cristal. La explicación dada por Bragg, del porqué ocurre interferencia constructiva es la siguiente:

La onda plana incidente puede ser reemplazada por haces que se reflejan especularmente en los planos difractantes y la interferencia constructiva se producirá para aquellas direcciones donde los caminos ópticos entre haces dispersados por planos contiguos, difieran en un número entero de longitudes de onda (ec. II.1).

Sin duda la brillante explicación de Bragg dió el punto de partida para construir toda la Cristalografía moderna y esto se logró proponiendo un modelo físico de cristal que -de una mane-ra sencilla y elegante- explica las posiciones de los máximos de difracción. Pero este modelo merece un comentario más amplio, por lo que se harán las siguientes citas: Klug y Alexander (3, p.132) expresan:

"Para un cristal de espaciado d y para una dada longitud de onda λ , los varios órdenes n de reflexión aparecen solamen-te en valores precisos del ángulo θ que satisfacen la ecua-ción $2d\sin\theta=n\lambda$. En otros ángulos no existe haz reflejado a consecuencia de la interferencia (destruktiva). Esto hace contraste con la reflexión de un haz de luz reflejado en una superficie metálica pulida, que puede tener lugar sobre un amplio y continuo rango angular. El punto de vista de la reflexión provee entonces una imagen muy satisfactoria de la

difracción en cristales y desde un comienzo ha sido ampliamente utilizada".

Sin embargo A.J.C. Wilson (4, p.6) uno de los cristalógrafos más citado, dice de este modelo:

"...:La derivación de la Ley de Bragg dada mas arriba es simple pero posee cierta imperfección. Estéticamente es desagradable porque es una mezcla de óptica geométrica y física. La interacción de los Rayos X con un único plano de átomos se trata por óptica geométrica como una reflexión simple, mientras que la interacción entre planos sucesivos es tratada mediante la óptica física. No hay manera obvia de entender el porqué un plano único de átomos debe reflejar Rayos X como un espejo refleja luz; nosotros veremos rápidamente que de hecho no lo hace. Además en estructuras complejas, donde hay átomos en posiciones "generales" de la celda unitaria (átomos cuyas posiciones no están determinadas completamente por simetrías), los planos de átomos postulados no son para nada evidentes, y el tratamiento pierde su plausibilidad. Nosotros deberemos entonces comenzar nuevamente el problema de la interacción de los Rayos X con los cristales, utilizando siempre la óptica física y tratando imparcialmente el cristal completo sin desviarnos hacia planos y espaciados interplanares".

En modo alguno la opinión de Wilson desmerece las virtudes del modelo de Bragg; ocurre en realidad que las limitacioo

nes del mismo no permiten explicar satisfactoriamente otras características observadas, como la distribución de intensidad en las ve ci nd ades del máximo de difracción. Así es como Wilson descarta el modelo de Bragg y lo reemplaza por la red espacial propuesta por M. von Laue (5, 6, 7) , extendiendo el problema a tres dimensiones y superando automáticamente la incongruencia óptica física-óptica geo m é t r i c a, que existía en el primero.

No obstante, la incomprensión de este cambio cualitativo ha conducido a los físicos pragmáticos a permanecer aferrados al modelo de Bragg, forzándolo a dar explicaciones que por sus li mi taciones no puede dar. Como ejemplo de la afirmación anterior, ob s ér ve se que es lo que se puede deducir a partir de la situación si g ui ente:

Supóngase dos cristales en un polvo desorientado, tales co mo los esquematizados en la figura II.2:

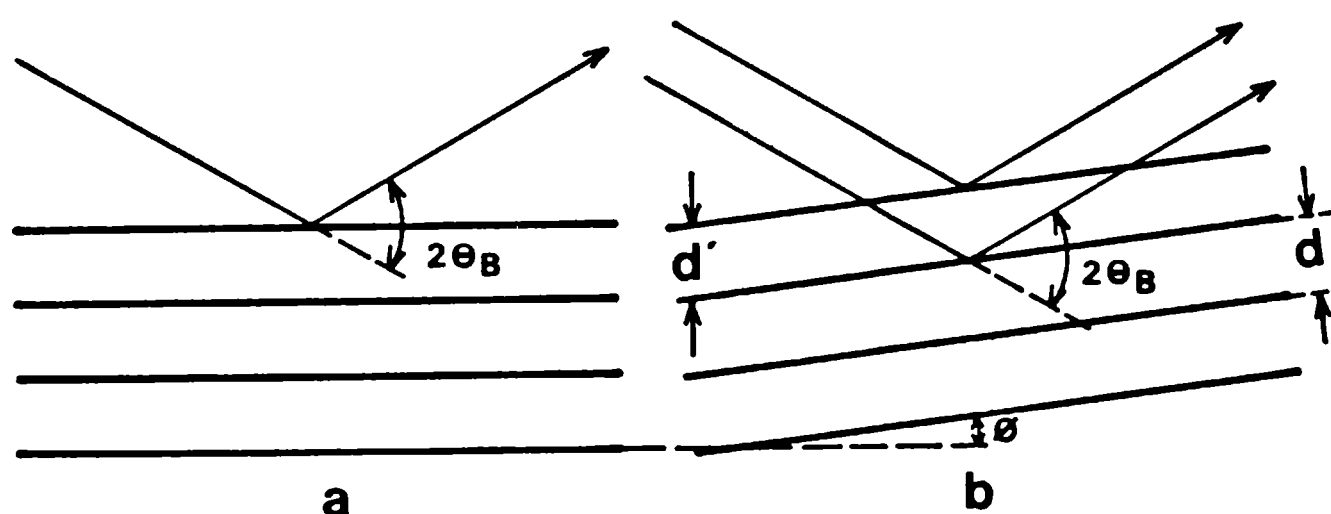


Figura II.2: Esquema de cristales inclinados entre si

Si se fijaron el haz de incidencia y el detector en direcciones ta les que para ciertos planos atómicos de un cristal como el a se cum ple la condición de Bragg, surge la pregunta ¿qué ocurrirá con las ondas dispersadas en el mismo tipo de planos, pero de otro bloque b levemente inclinado respecto del primero?

Obviamente el cristal b no se encontrará difractando como el a y se puede decir -de acuerdo al modelo adoptado- que el b alcanzará la condición de interferencia máxima cuando:

$$2 d' \text{ sen } \theta' = \lambda$$

pero

$$d' = d / \text{cos } \phi$$

y teniendo en cuenta que $\lambda/2d = \text{sen } \theta_B$ por ec.II.1, resulta que el ángulo θ' para el cual el cristal b alcanza el máximo, es:

$$\text{sen } \theta' = \text{cos } \phi \text{ sen } \theta_B$$

implicando que $\theta' < \theta_B$, conclusión que está en completa contradicción con la teoría.

Puede argumentarse en contra de esta deducción que la reflexión en el cristal b no es especular. Pero recuérdese que las direcciones de incidencia y observación son independientes de la o rientación de los cristales, y en consecuencia, con el modelo adop tado, no habría manera de saber cuál es la contribución del cristal b al pico de difracción correspondiente al espaciado d.

A la luz de la discusión anterior, se ve que el mode lo de planos cristalinos es insatisfactorio para estudiar la situa

ción planteada. Aquí se visualiza que no es suficiente caracterizar la difracción de un solo cristal, sino que también es necesario especificar (mediante otro modelo) cual es la contribución de cada uno de ellos al fenómeno colectivo de la difracción en polvos, lo que significa "modelizar" la muestra cristalina, haciendo uso del modelo auxiliar de monocristal. Esta razón indica que es necesario realizar un análisis profundo de las teorías antes de aplicarlas a un problema concreto y dentro de ese análisis se encuentra -como se dijo en el Capítulo I- la versatilidad del modelo físico considerado.

En lo que resta del capítulo se realizará una revisión crítica de las diferentes teorías empleadas para determinar tamaños de cristales. Se podrá observar que todas ellas presentan la característica común de extraer del ensanchamiento del pico un único valor numérico, el cual es relacionado luego al tamaño de los cristales difractantes. Todas estas teorías necesitan de una o más constantes geométricas, cuyas definiciones dependen del modelo cristalino utilizado y de la definición del ensanchamiento del pico.

Es importante aclarar aquí, que todas estas teorías (independientemente del modelo de cristal que utilicen) consideran al polvo cristalino compuesto de cristales idénticos en forma, tamaño y orientación, lo cual constituye una restricción importante para aplicarlas a muestras cristalinas donde se ignora si estas características son enteramente satisfechas.

II.2 ANCHO MEDIO Y ECUACION DE SCHERRER

El pionero en dar un algoritmo relacionado al ancho de los picos con el tamaño fue Scherrer en 1918 (8), a través de la fórmula que lleva su nombre:

$$L_{hkl} = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{II.2})$$

donde λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ el ángulo de Bragg correspondiente al pico estudiado, K una constante geométrica (llamada de Scherrer) y β la medida del "ensanchamiento" del pico. L_{hkl} es el parámetro relacionado con el tamaño de los cristales que -de acuerdo a la definición adoptada para K y β - tendrá distintos nombres e interpretaciones.

Esta fórmula fue deducida sujeta a las siguientes condiciones:

- Los cristales en el polvo son idénticos y de forma cúbica.
- La simetría interna es cúbica.
- Al pico de difracción -estando los cristales completamente desorientados- se le asigna la forma analítica gaussiana[#].

Según estas hipótesis y tomando como medida del ensanchamiento del pico el "ancho medio" $\beta_{\frac{1}{2}}$ (figura II.3), resulta para el valor de K:

$$K = 2 (\log 2/\pi)^{1/2} = 0.94$$

Este postulado obra como definición del modelo del polvo, pero no existe modo alguno de deducir la fórmula II.2 a partir de esta premisa. Por otro lado Langford (9) opina que los picos de difracción verdaderos no cumplen con ninguna curva analítica simple, sino que más bien son la convolución de varias de ellas.

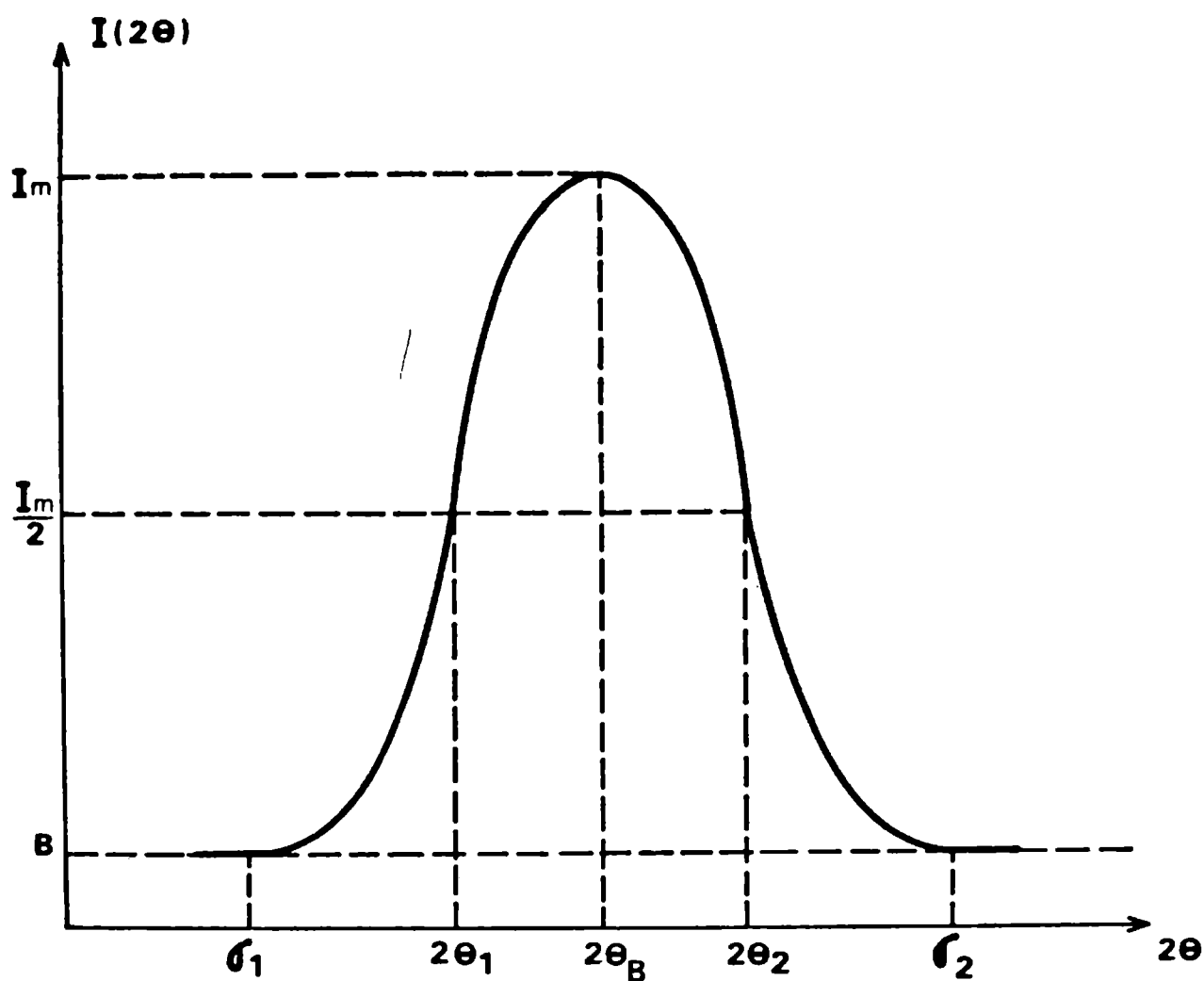


Figura II.3: Definición del ancho medio $\beta_1 = 2\theta_2 - 2\theta_1$ (rad). $(\sigma_1 - \sigma_2) = \text{ran} \underline{\text{go}}$ angular en el que el pico se diferencia del fondo.

El parámetro L así calculado recibe el nombre de "dimensión media" de los cristales.

La fórmula de Scherrer dió origen a varios trabajos donde se modificaron las definiciones e interpretaciones de β y K , pero recién en el año 1949 Bragg (10, p.189) propone una justificación convincente sobre la validez de la ecuación II.2:

Suponiendo que la placa cristalina consiste de p planos atómicos (hkl) (figura II.4) de espaciado d y siendo estos paralelos a la suru

perficie del cristal, resulta que el espesor del bloque es $L=pd$. Así es como sin hacer consideración alguna sobre la extensión lateral de estos planos y empleando la analogía de la reflexión especular, se obtendrá que la intensidad de la onda difractada tendrá el valor mitad del que posee en el máximo, en aquel ángulo θ^* que satisfaga la ecuación:

$$\frac{I^2(2\theta)}{I_m^2} = \frac{1}{2} = \frac{\text{sen}^2(\theta^*/2)}{(\theta^*/2)} \quad (\text{II.3})$$

siendo $\theta^* = (4\pi/\lambda)p\epsilon_{\frac{1}{2}}d \cos \theta_B$. Donde $\epsilon_{\frac{1}{2}}$ es el apartamiento (medido en fracciones de $1/d$) respecto del ángulo θ_B de Bragg correspondiente al punto donde se satisface la ecuación II.3.

Resolviendo numéricamente la ecuación II.3 se obtiene que $\theta^*/2 = 1.40$, conduciendo entonces a la siguiente expresión:

$$L_{hkl} = \frac{0.89 \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta}, \quad K=0.89 \quad (\text{II.4})$$

con $\beta_{\frac{1}{2}}$ el ancho a mitad de altura. A L_{hkl} se la denomina "dimensión cristalina efectiva" (3, p.689).

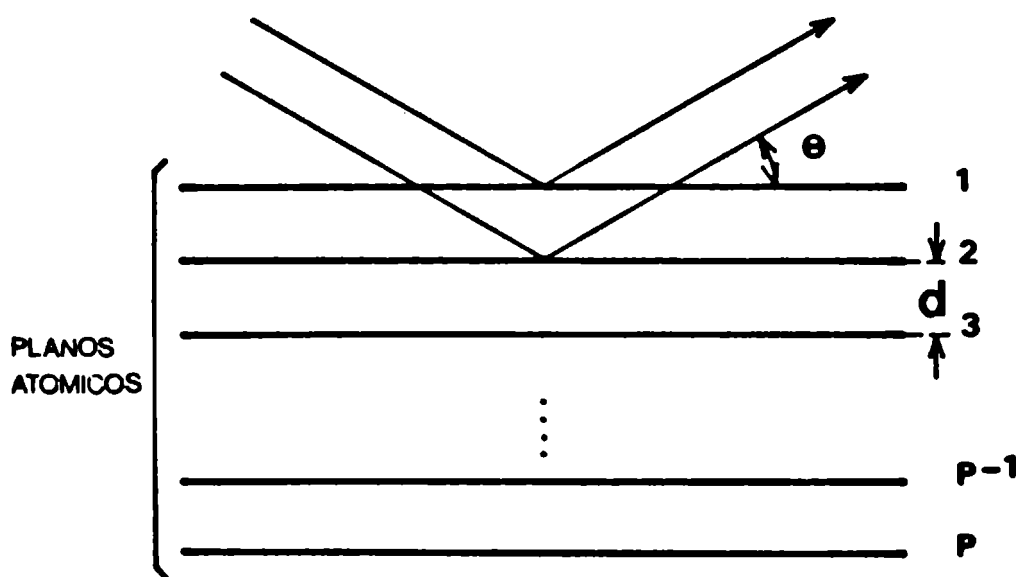


Figura II.4: Cristal compuesto de p -planos atómicos (3, p. 688).

La sencillez de la ecuación anterior permite "parametrizar" de manera rápida los tamaños de los cristales en la muestra. Aunque los resultados así obtenidos no pueden considerarse como una medición rigurosa, estos dan una estimación de las dimensiones cristalinas. El uso de la ecuación II.4 está muy difundido aplicándose inclusive a cristales de cualquier simetría (11) y estado de ordenamiento de la muestra.

Otros autores han introducido modificaciones a la teoría original de Scherrer y en general pueden resumirse en tres aspectos.

La utilización del modelo de cristal de Laue, el cambio en la medida del ancho medio del pico por el ancho integral β_i y la aparición de la forma externa del cristal como factor influyente en el ensanchamiento de la reflexión.

II.3 CRISTAL DE LAUE Y FUNCION INTERFERENCIA

El cristal de Laue consiste en una red de puntos[#] constituyendo una red espacial en forma de paralelepípedo de dimensiones $|N_1\vec{a}|$, $|N_2\vec{b}|$ y $|N_3\vec{c}|$ (N_i enteros) siendo \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} los vectores a lo largo de las aristas de la celda unitaria (figura II.5). Esto origina un conjunto de $N_1 \times N_2 \times N_3$ puntos que, dispersando la radiación incidente, dan lugar a una función llamada "función inter-

Cada punto de la red representa el centro de gravedad de los electrones en cada celda unidad. (4, p.6).

ferencia" J^P (12, p.4) que gobierna la posición y forma de los máximos de difracción:

$$J^P = \frac{\text{sen}^2 N_1 \psi_1}{\text{sen}^2 \psi_1} \cdot \frac{\text{sen}^2 N_2 \psi_2}{\text{sen}^2 \psi_2} \cdot \frac{\text{sen}^2 N_3 \psi_3}{\text{sen}^2 \psi_3} \quad (\text{II.5})$$

donde

$$\begin{aligned} \psi_1 &= (2\pi/\lambda) a \text{ sen } \theta \cos \hat{d}_1 \\ \psi_2 &= (2\pi/\lambda) b \text{ sen } \theta \cos \hat{d}_2 \\ \psi_3 &= (2\pi/\lambda) c \text{ sen } \theta \cos \hat{d}_3 \end{aligned}$$

siendo \hat{d}_1 , \hat{d}_2 , y \hat{d}_3 los ángulos que forma el "vector de difracción" $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ con los vectores de red \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} respectivamente.#

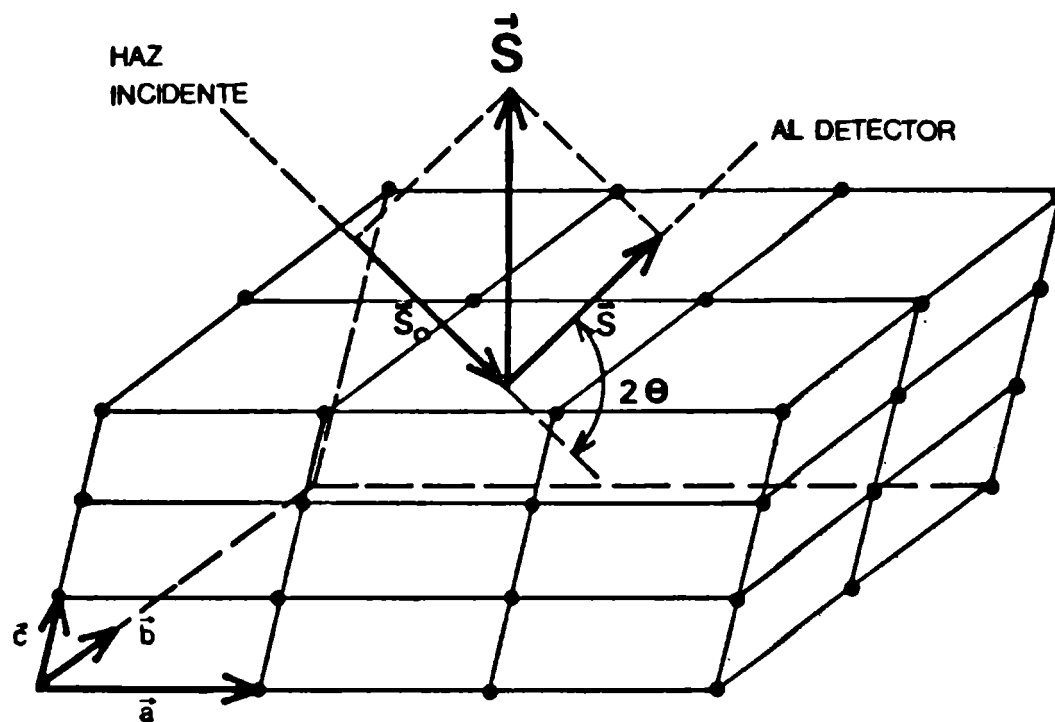


Figura II.5: Red de puntos del cristal de Laue

\vec{s}_0 y \vec{s} son vectores unitarios definidos respectivamente por la dirección de incidencia y de observación de los rayos X. θ es la mitad del ángulo determinado por ambos vectores.

Para obtener la intensidad resultante debe multiplicarse a J^P por el cuadrado del factor de estructura correspondiente[#]:

$$I^P(2\theta) = F^2(2\theta) J^P(2\theta)$$

siendo

$$F(2\theta) = \sum_k f_k e^{i(2\pi/\lambda)\vec{S} \cdot \vec{\rho}_k}$$

el índice k recorre cada uno de los átomos de la celda unitaria, con posición definida por $\vec{\rho}_k$ y factor de dispersión (scattering) atómico f_k . (12, p.31)

La ecuación II.5 fue fácilmente deducida debido a la simplicidad del cálculo para el caso de un paralelepípedo, situación que no se encuentra en un cristal de forma externa arbitraria. Esta dificultad puede resolverse parcialmente, introduciendo dos funciones: la llamada función de forma (13, 14) definida por:

$$S(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{dentro del cristal} \\ 0 & \text{fuera del mismo} \end{cases}$$

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$$

(con x, y, z variables continuas referidas a un sistema arbitrario)

[#] Por simplicidad no se han incluido en $I^P(2\theta)$ otros factores que la afectan, como lo son el de Lorentz, polarización, multiplicidad etc.. En un estudio riguroso deben ser considerados y un análisis detallado de los mismos puede verse en la referencia 3, pp. 142-146 y 392.

de coordenadas y la función densidad electrónica de un cristal perfecto e infinito $\rho_{\infty}(\vec{r})$.

Con estas dos funciones un bloque cristalino puede indicarse por el producto:

$$\rho^c(r) = \rho_{\infty}(\vec{r}) \quad s(\vec{r})$$

Calculando la transformada de Fourier de $\rho^c(\vec{r})$ se obtiene la distribución de intensidad correspondiente $A^c(\vec{b})$ en el espacio recíproco (15, p.107):

$$A^c(\vec{b}) = \frac{1}{v} \sum_{\vec{h}} F(\vec{h}) \quad S(\vec{b} - \vec{h})$$

donde

$$\vec{b} = \xi \vec{a}^* - \eta \vec{b}^* - \zeta \vec{c}^*, \quad \xi, \eta \text{ y } \zeta \text{ variables continuas}$$

$$\vec{h} = h \vec{a}^* - k \vec{b}^* - l \vec{c}^*, \quad h, k \text{ y } l \text{ enteros}$$

$$S(\vec{b}) = \int s(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{b} \cdot \vec{r}) \, d\vec{r}^3$$

De esta manera suponiendo alguna expresión analítica para $s(\vec{r})$ puede encontrarse la intensidad correspondiente de rayos difractados.

El tratamiento de un polvo cristalino por esta teoría ha sido desarrollada entre otros por Germer y White (16), Morozumi y Ritter (17), Ino y Minami (18) y Minami e Ino (19). En el presente trabajo se ha omitido el tratamiento de la misma, a causa de la extensión que ello requiere y por que el mismo no significaría un aporte teórico o conceptual de importancia.

Sintetizando puede decirse que los avances significativos surgidos por la adopción del modelo de Laue y la Transformada de Fourier son los siguientes:

- Se pueden explicar la posición de los picos de difracción sin recurrir a los planos difractantes.
- En la distribución de intensidad se pone de manifiesto la influencia de la forma externa de los cristales (suponiendo homogeneidad entre ellos).
- La función interferencia permite cuantificar la contribución a la intensidad difractada, de aquellos "planos atómicos" que se aparten de la condición de Bragg.

Estas dos últimas características no podían deducirse del modelo de Bragg y representan, por lo tanto, un logro considerable de la teoría recientemente expuesta. No obstante, la misma posee limitaciones importantes: En primer lugar debe destacarse la dificultad operativa, que surge cuando se desea calcular la función interferencia, para cristales cuya forma no es de geometría simple. La segunda limitación -que desde el punto de vista empírico es muy insatisfactoria- es que para obtener información sobre los tamaños hay que proceder siguiendo un criterio de prueba y error: suponer primero alguna forma cristalina para luego poder calcular el espectro de difracción correspondiente y así comparar con los datos experimentales. Si el ajuste no es bueno deberán calcularse nuevos datos teóricos (asignando otra forma a los cristales) y repetir el proceso anterior. En síntesis, este método determina los tamaños u-

sando indirectamente los resultados experimentales.

II.4 MODELO DE COLUMNAS Y ANCHO INTEGRAL

Volviendo a la fórmula general de Scherrer y las variantes en las definiciones de β_i y K , Laue (20) introduce el "ancho integral" β_i de un pico de difracción, a través de la ecuación siguiente:

$$\beta_i = \frac{\int I(2\theta) d(2\theta)}{I_m}$$

siendo el numerador el área bajo la curva de intensidad, e I_m su valor máximo. En la práctica la integral se calcula entre aquellos valores σ_1 y σ_2 (figura II.3) donde la intensidad alcanza, siempre que sea posible observarla, el valor del fondo incoherente B .

El ancho resulta ser así el correspondiente al de un rectángulo que posee la misma área y altura que el área y altura máxima del pico verdadero.

Wilson (4, p.36) considerando a cada cristal compuesto por columnas de centros dispersantes de longitud T , perpendiculares a los planos difractantes (figura II.6) deduce que:

$$\beta_i = \frac{\lambda}{\cos \theta_B \langle T \rangle_v} \quad (\text{II.6})$$

siendo $\langle T \rangle_v = V^{-1} \int T dV$ y V el volumen del cristal.

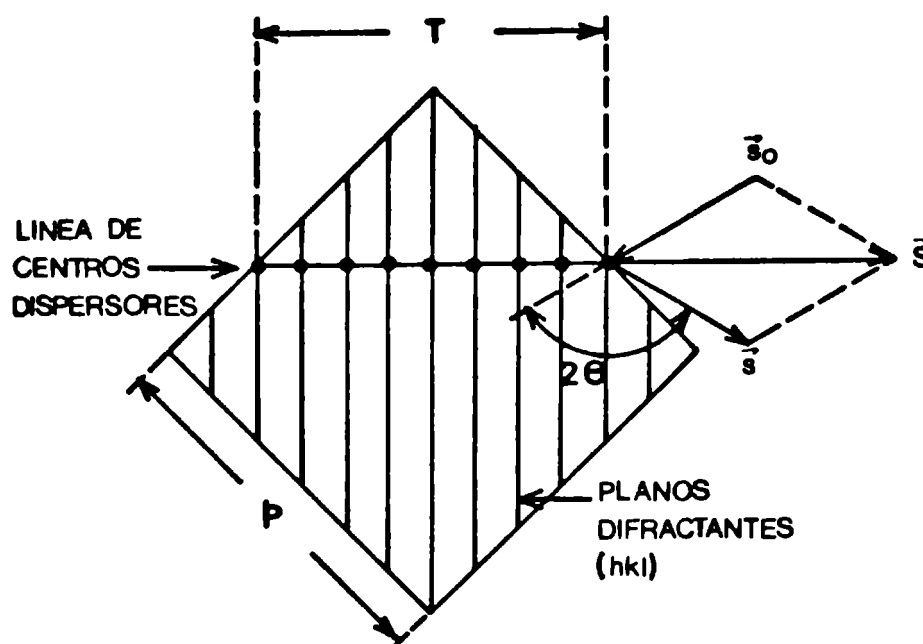


Figura II.6: Modelo de columnas perpendiculares a los planos difractantes (4, p.37)

De acuerdo a este modelo, Wilson define el "tamaño aparente" del cristal como $\epsilon = \lambda / \beta \cos \theta_B$ (4, p.4), y a la constante K_i de Scherrer[#] como el coeficiente por el que hay que multiplicar a ϵ para obtener el "tamaño verdadero", o sea: el parámetro que caracteriza la forma geométrica regular de los cristales[†]. En la tabla II.1 se dan algunos valores de K_i para distintas reflexiones $(HKL)^{\dagger\dagger}$ de cuerpos geométricos simples.

Se ha incluido el subíndice i en K , para enfatizar que la adopción del ancho integral como medida del ensanchamiento, implica una redefinición de la constante de Scherrer original.

† Por ejemplo, para el cubo es la longitud p de los lados (figura II.6) y para una esfera, es el diámetro D .

†† Esta terna no representa los índices de Miller de la celda unitaria, sino los equivalentes referidos a las caras externas del monocristal, (considerando que éste posee una forma regular sencilla).

Reflexión (HKL)	K_i Tetraedro	K_i Cubo	K_i Octaedro
(1 0 0)	1.3867	1.0000	1.1006
(1 1 0)	0.9806	1.0607	1.0376
(1 1 1)	1.2009	1.1547	1.1438
(2 1 0)	1.2403	1.0733	1.1075
(2 1 1)	1.1323	1.1527	1.1061
(2 2 1)	1.1556	1.1429	1.1185

Tabla II.1: Valores de K_i para distintas reflexiones en un tetraedro, cubo y octaedro. Para una esfera $K_i=1.0747$ para todas las reflexiones (4, p.40)

La concepción del cristal compuesto por columnas de centros dispersores aparece como una simplificación al modelo de Laue, pero en el marco de esta teoría merece algunas consideraciones:

En primer lugar las columnas se consideran que están orientadas a lo largo del vector de difracción, condición que indica una orientación particular del cristal (y por extensión, a todos los cristales que conforman el polvo).

En segundo término se debe observar que en la definición de $\langle T \rangle_v$, está implícito que la longitud T de las columnas es considerada como una función continua del volumen de integración. Esta simplificación no es válida para cristales muy pequeños, donde la separación entre columnas (o centros dispersores contiguos) es del mismo orden que las dimensiones transversales del cristal.

Por último se ve que nuevamente el método de análisis propuesto por esta teoría, requiere aceptar que los cristales

tienen una forma externa regular, significando esto en una restricción adicional para la interpretación de los resultados experimentales.

II.5 LA VARIANZA COMO MEDIDA DEL ENSANCHAMIENTO

Tournarie (21) desestima el uso del ancho medio y el ancho integral, pues en las definiciones de los mismos se le asigna un peso indebido a unos pocos puntos aislados del perfil de difracción, en lugar de tratar indistintamente todos los puntos observados. En reemplazo de β_1 y de β_i sugiere a la varianza del pico $W_{2\theta}$ como medida de su ensanchamiento, y esta se calcula por medio de la expresión siguiente:

$$W_{2\theta} = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

donde $\langle 2\theta \rangle$ es la posición del centroide de la línea (3, p.298).

Tournarie (22) propone a $W_{2\theta}$ como medio para inferir la forma externa de los cristales, cuando estos se suponen homotéticos. Sin embargo el mismo autor considera que este criterio es poco confiable, debido a que se esperan valores muy similares de $W_{2\theta}$ para cristales de distintas formas.

Wilson (23, 24) relaciona la varianza con el tamaño de los cristales a través del siguiente razonamiento:

Definiendo el volúmen $V(t)$ común al cristal y su "som

$\text{bra}''^{\#}$ cuando ésta está desplazada una distancia t en la dirección normal a los planos difractantes (figura II.7):

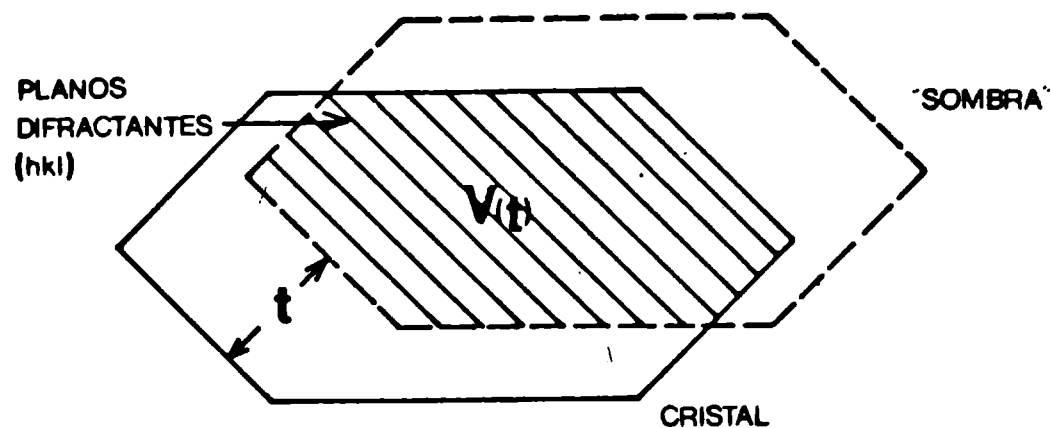


Figura II.7: Volumen $V(t)$ común al cristal y su sombra (4, p.38)

Resulta entonces para el caso particular de un cristal con forma externa cúbica, de arista p y con simetría interna también cúbica, que

$$p = V(0)^{1/3} = - \frac{V(0)}{\left. \frac{dV(t)}{dt} \right|_{t=0}} = - \frac{V(0)}{V'(0)}$$

Así es como por extensión del caso anterior, Wilson (24) define con el nombre de "tamaño aparente" a la razón:

$$\dot{E} = - \frac{V(0)}{V'(0)}$$

El término original en inglés es "ghost" y "sombra" es la traducción que más se adecua en este contexto.

y a la constante K_W de Scherrer como coeficiente por el que hay que multiplicar a E , para obtener el "tamaño verdadero" p que caracteriza las dimensiones del cristal[#]

$$K_W = - p \frac{V'(0)}{V(0)} = \frac{p}{E}$$

Asociando ahora a un cristal de forma externa regular una terna de índices (HKL) que indiquen la reflexión considerada (que no necesariamente coincide con la terna de índices de Miller (hkl) de los planos difractantes), y evaluando el cociente $V'(0)/V(0)$ se puede calcular la constante de Scherrer correspondiente.

Algunos valores de K_W están dados en la Tabla II.2

Reflexión (HKL)	K_W Tetraédro	K_W Cubo	K_W Octaédro
(1 0 0)	2.0801	1.0000	1.6510
(1 1 0)	1.4708	1.4142	1.1674
(1 1 1)	1.8014	1.7321	1.4298
(2 1 0)	1.8605	1.3416	1.4767
(2 1 1)	1.6984	1.6330	1.3480
(2 2 1)	1.7334	1.6667	1.3758

Tabla II.2: Valores de K_W para distintas reflexiones de formas cristalinas regulares y de simetría interna cúbica (22, 24).

[#] Nótese la analogía en la definición de la constante de Scherrer (Ahora K_W , redefinida usando la varianza) con el caso del ancho integral β_i .

Ahora bien, teniendo en cuenta que para valores del rango σ (Figura II.8) suficientemente grandes, la varianza de un pico de difracción depende linealmente de éste:

$$W = W_0 + 1/2 \sigma W_1 \quad (\text{II.7})$$

Wilson (23, 24) demuestra que: W_1 se relaciona con el "tamaño aparente" y "tamaño verdadero" de los cristales, a través de las ecuaciones:

$$W_1 = \frac{V'(0)}{(\pi)^2 V(0)} = \frac{1}{(\pi)^2 E} = \frac{K_W}{(\pi)^2 p} \quad (\text{II.8})$$

El mismo autor (23) concluye además que W_0 contiene información sobre la forma de los cristales, y que la misma se vincula con la derivada segunda de $V(t)$

$$W_0 = \frac{V''(0)}{4(\pi)^2 V(0)} = - \frac{L}{4(\pi)^2 p^2} \quad (\text{II.9})$$

donde L es una constante geométrica (de nombre parámetro "taper") que está relacionada con la "velocidad" inicial a la cual decrece con t el área transversal del cristal. O sea, que a través de W_0 , (intersección de la recta II.7 con el eje de las ordenadas) puede inferirse -en principio- la forma de los cristales. Esto se logra comparando los valores experimentales de L con aquellos tabulados para diferentes formas e índices (HKL) (24). No obstante, Wilson (24) afirma que por este medio sólo se puede distinguir entre octaedros y tetraedros, debido a que los errores en la determinación

de W_0 impiden lograr precisión suficiente como para ser aplicado a otros casos.

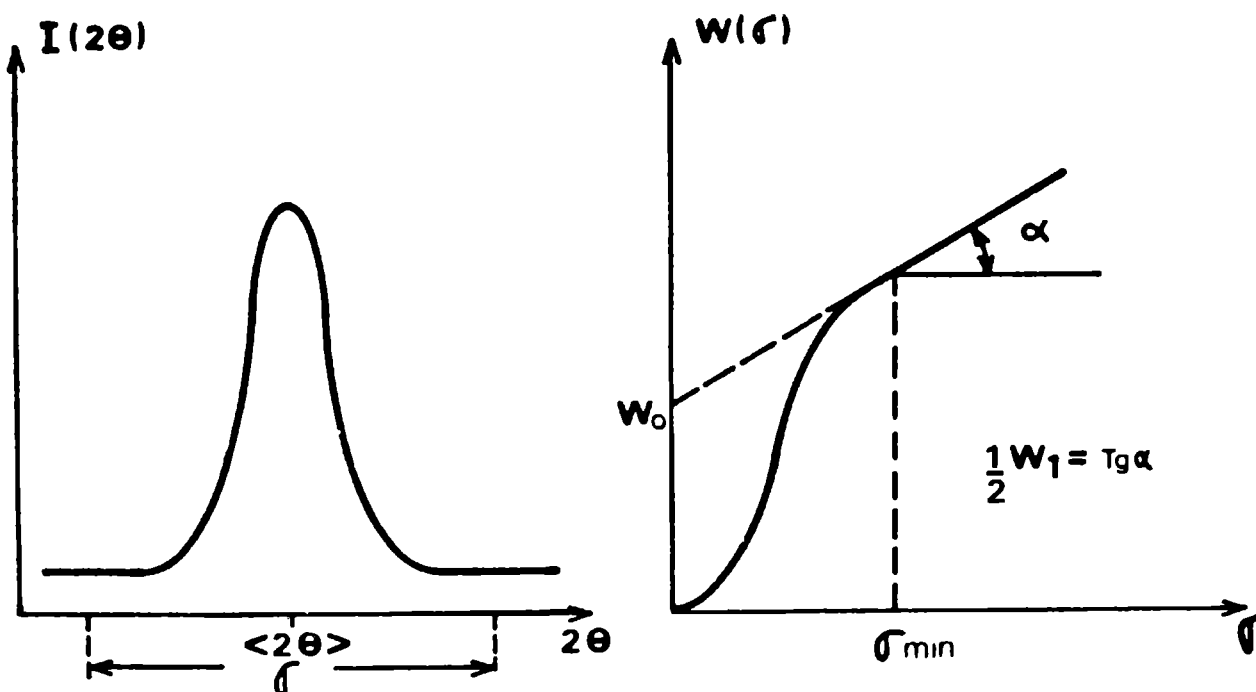


Figura II.8: Dependencia lineal de $W(2\theta)$ para valores de $\sigma > \sigma_{\min}$ (25)

En síntesis, suponiendo a los cristales idénticos en forma y tamaño y de simetría interna cúbica, se pueden relacionar -a través de la constante de Scherrer- el ensanchamiento del pico con el tamaño verdadero $p^{\#}$

Por medio de W_0 puede tenerse una orientación (aunque débil) en la elección de K , pues aquella está vinculada con la

Existen aplicaciones del método de la varianza para tratar problemas relacionados a las aberraciones instrumentales, agitación térmica y defectos en la red cristalina. Estas pueden encontrarse en las referencias 23 a 36.

forma de los cristales a través de L (ecuación II.9). Las constantes L y K están calculadas para varias reflexiones (HKL) de algunas geometrías externas regulares, formas externas entre las cuales hay que decidir asignarle a los cristales de la muestra que se analiza.

Más allá del proceso deductivo contenido en el desarrollo matemático, es la interpretación física de los resultados, (en relación al modelo propuesto) la que permite tener una visualización del fenómeno físico estudiado.

Con ese propósito se verá cual es la interpretación que distintos autores dan del cociente $V'(0)/V(0)$:

Wilson (4, p.43-44) expresa:

- i) es el área total de la proyección del cristal sobre los planos reflectantes. o bien
- ii) es el promedio en el volumen, del recíproco del espesor de los cristales cuando la medida es perpendicular a los planos reflectantes: $V^{-1} \int dV/T$.

Bertaut (37, 38, 39) y Tournarie (21, 22) expresan:

- iii) es el recíproco del promedio del espesor T , pesado de acuerdo al área de su proyección del cristal $A / \int T dA$.

Estas tres interpretaciones son geoméricamente equivalentes, si los integrandos son funciones suaves de la variable de integración. Pero en cristales de pocas celdas unitarias, tanto T como A y V pierden su significación.

II.6 DISCUSION

Como pudo observarse, las teorías analizadas en los incisos precedentes adoptan modelos cristalinos diferentes, así como sus formalismos matemáticos que les otorgan el carácter predictivo. Un análisis comparativo entre ellas es dificultoso pues las premisas de las que parten y los resultados a que conducen son disímiles. Por ejemplo, en el caso de la varianza, las interpretaciones i), ii) e iii) dadas para $V'(0)/V(0)$ -aunque Wilson (24 y 40 p. 96) las considere equivalentes- distan mucho de permitir certidumbre respecto de la dimensión cristalina a que deba ser atribuido e se resultado.

Por otro lado, cuando la muestra posee una distribución de tamaños, surge la ambigüedad acerca de la definición de "tamaño verdadero": Langford y Wilson (35) se preguntan "¿Es el valor medio de la raíz cúbica de los volúmenes de los cristales individuales, o es la raíz cúbica del volumen medio de los cristales individuales?".

Estas teorías no pueden dar respuesta a la pregunta planteada, pues se basan en un modelo geométrico de cristal donde se diluye la interacción de la radiación con el número de átomos que posee un cristal. Por esta razón a las mismas reflexiones (HKL) de cristales con idéntica forma y distinto tamaño se les asigna el mismo valor de la constante K de Scherrer.

La interpretación física de esta constante -así como su elección en un caso práctico- se hace extremadamente dificultoso-

sa cuando se espera inhomogeneidad en los cristales del polvo; Esta afirmación coincide con la discusión que realizan al respecto Langford y Wilson (35):

"Trabajos primigenios mencionan frecuentemente la importancia de considerar una distribución de tamaños, pero no parecen arribar a alguna conclusión general acerca de su efecto. Es muy claro, cualitativamente, que el perfil de línea resultante a partir de un espécimen que contiene una distribución de tamaños de partículas, tenga un máximo más agudo y colas más largas que un espécimen conteniendo el mismo número de cristales y la misma cantidad de material pero con cristales idénticos. Se espera entonces que la constante efectiva de Scherrer, para una muestra con distribución de tamaños, sea menor que para un espécimen con partículas uniformes. (Seguramente para el ancho integral, probablemente para el ancho a mitad de altura y la intersección de la varianza e inciertamente para la pendiente de la varianza)".

Sobre la base de la incertidumbre en la elección de K y L y de la difícil interpretación física de estas constantes, es más sensato tomar a los resultados como "parámetros" que caractericen a los tamaños involucrados y no como los tamaños mismos.

En cuanto a los inconvenientes de tipo práctico, debe mencionarse la fuerte dependencia de la varianza con el fondo (30), pues su sobre o subestimación conducen a valores de W_0 y W_1 muy diferentes (25, 30).

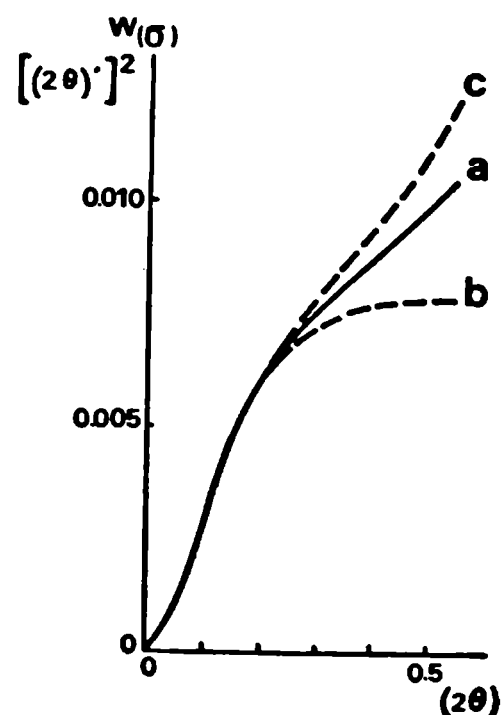
Con el propósito de realizar una correcta estimación del fondo incoherente, Langford (25) define al "verdadero fondo" B_0 como aquella función que sustraída del perfil experimental, dá como resultado una curva que se aproxima a cero con el cuadrado del rango de cálculo.

Como ejemplo ilustrativo de la sensibilidad de la varianza con la corrección de este efecto, se muestra en la figura II.9 un ejemplo realizado sobre la línea $(hkl)=(111)$ de un polvo de aluminio (25). En él se pueden observar (cualitativamente) los distintos valores de W_0 y W_1 a que conducen cada una de las correcciones consideradas.

Hay que destacar además, que para poder calcular la varianza de un pico es necesario que éste no se superponga con otro contiguo. Esta situación no se dá en sustancias con baja simetría interna, donde el gran número de reflexiones existentes aparecen superpuestas.

Figura II.9: Efecto de la corrección del fondo sobre la función varianza W versus rango (2θ) . Línea (111) del Al (25):

- a) Fondo verdadero sustraído de $I(2\theta)$.
- b) Sustracción de un fondo sobreestimado en un 30%.
- c) Sustracción de un fondo subestimado en un 20%.



REFERENCIAS:

1. Friedrich, W., Knipping, P and von Laue, M. (1912) Ann.Physik, 41, 971
2. Bragg, W.L. (1912) Pror.Camb.Phil.Soc., 17, 43
3. Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974) "X-Ray Diffraction Procedures" John Wiley & Sons Ed.
4. Wilson A.J.C. (1949) "X-Ray Optics" Metheun, London.
5. von Laue, M. (1912) Sitz.Math.Phys.Klasse Bayer Akad.Wiss. p. 303
6. von Laue, M. (1913) Communication to the Solvay Congress, publicado en 1921.
7. von Laue, M. (1915) Enzykl.der Math.Wissen.V24, 359
8. Scherrer, P. (1918) Gott.Nachr. 2, 98
9. Langford, J.I. (1978) J.Appl.Cryst. 11, 10-14.
10. Bragg, W.L. (1949) "The Crystalline State" Vol.I; A General Survey G.Bell, London.
11. Nieduszynski, I. and Preston R.D. (1970) Nature 225, 273-274.
12. James, R.W. (1954) "The Optical Principles of the Diffraction of X-Ray", G.Bell and Sons LTD. Ed.
13. Patterson, A.L. (1939) Phys.Rev 36, 972
14. Ewald, P.P. (1940) Proc.Phys.Soc., London, 52, 167-174.
15. Buerger, M.J. (1942) "X-Ray Crystallography" John Wiley & Sons London.
16. Germer, L.H. and White A.H. (1941) Phys.Rev.60, 447-454.
17. Morozumi, C. and Ritter H.L. (1953) Acta Cryst. 6, 588-590

18. Ino, T. and Minami, N. (1979) Acta Cryst. A35, 163-170.
19. Minami, N. and Ino, T. (1979) Acta Cryst. A35, 171-176.
20. von Laue, M. (1926) Z. fur Krystallogr. 64, 115.
21. Tournarie, M.M. (1956) C.R.Acad.Sci. Paris 242, 2016-2021.
22. Tournarie, M.M. (1956) C.R.Acad.Sci. Paris 242, 2161-2164.
23. Wilson, A.J.C. (1962) Nature, London, 193, 568-569.
24. Wilson, A.J.C. (1962) Proc.Phys.Soc., 80, 286-294.
25. Langford, J.I. (1968) J.Appl.Cryst., 1, 48-59.
26. Wilson, A.J.C. (1961) Proc.Phys.Soc., 78, 249-255.
27. Wilson, A.J.C. (1963) Proc.Phys.Soc., 81, 41-46.
28. Wilson, A.J.C. (1965) Proc.Phys.Soc., 85, 807-809.
29. Lele, S. and Anantharaman, T.R. (1966) Proc.Indian Acad.Sci. A64, 261-275.
30. Wilson, A.J.C. (1967) Acta Cryst. 23, 888-898.
31. Wilson, A.J.C. (1968) Acta Cryst. A24, 478.
32. Wilson, A.J.C. (1969) Acta Cryst. A25, 584-585.
33. Wilson, A.J.C. (1969) Acta Cryst. A25, 515.
34. Langford, J.I. (1969) J.Appl.Cryst. 4, 164-168.
35. Langford, J.I. and Wilson, A.J.C. (1978) J.Appl.Cryst. 11, 102-113.
36. Langford, J.I. (1968) J.Appl.Cryst. 1, 131-138.
37. Bertaut, M.F. (1949) C.R.Acad.Sci. Paris 228, 187
38. Ibid. p. 492-494.
39. Ibid. p. 1597
40. Wilson, A.J.C. (1963) "Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry", Philips Technical Library, Eindhoven.

C A P I T U L O I I I

DISTRIBUCION DE TAMAÑOS Y COEFICIENTES DE FOURIER

III.1 INTRODUCCION

Los trabajos de Warren y Averbach (1, 2) dan origen al Método de los Coeficientes de Fourier, que -en contraposición a las teorías anteriores- permite calcular la distribución de los tamaños cristalinos en la muestra. Los resultados a que conduce son una estimación del espesor de los cristales, cuando estos son medidos a lo largo de la normal a los planos difractantes, o sea: en la dirección cristalográfica del pico de difracción considerado.

Esta teoría fue la primera que permitió obtener otros resultados que no fueran un simple parámetro geométrico. Por ello su enunciación significó un avance cualitativo importante, respecto de las posibilidades de los formalismos anteriores. No obstante esta ventaja, es necesario remarcar que la aplicación de la teoría a problemas concretos, requiere que el estado de ordenamiento de los cristales de la muestra sea completo (más adelante se demostrará esta afirmación). Esta limitación no se menciona ex-

plícitamente en los trabajos publicados y su omisión induce a suponer que el tratamiento es válido en general, lo que en rigor no es cierto.

En este capítulo se ha puesto énfasis en dar una explicación completa del Método de los Coeficientes de Fourier, pues -más allá de su importancia teórica- es ella la única que conduce a resultados comparables a los obtenidos por la nueva teoría propuesta en esta tesis (y que se desarrollará en los capítulos finales).

III.2 MODELO DE COLUMNAS Y COEFICIENTES DE FOURIER

El trabajo pionero en introducir el análisis de Fourier para el estudio de los defectos y tamaños cristalinos lo realizan Averbach y Warren (1).

El punto de partida es el formalismo de la función interferencia de cada cristal:

$$I(2\theta) = F^2(2\theta) \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})\right\} \quad \text{III.1}$$

Las sumatorias indican la contribución a la intensidad de pares de celdas ubicadas en los puntos \vec{R}_m y $\vec{R}_{m'}$, donde:

$\vec{R}_m = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}$, con m_i enteros y $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vectores a lo largo de las aristas de la celda unitaria. (el factor de estructura $F(2\theta)$, \vec{s} y \vec{s}_0 fueron definidos en el capítulo II).

Para obtener la potencia total $P(2\theta)$ difractada por todos los cristales de la muestra, debe integrarse $I(2\theta)$ sobre la región V^* del espacio recíproco, alrededor del nudo de red considerado (Figura III.1):

$$P(2\theta) = C \int_{V^*} \frac{I(2\theta)}{\sin \theta} dV^* \quad \text{III.2}$$

donde C es una constante que depende de la geometría del aparato de medida y de parámetros de la celda unitaria en cuestión.

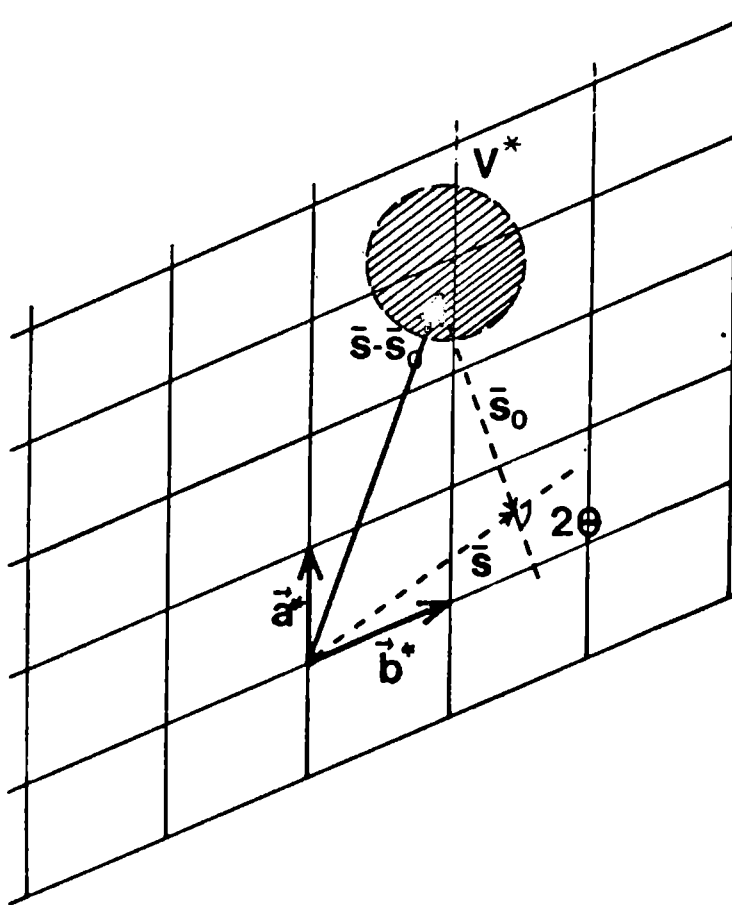


Figura III.1: Esquema del volumen de integración V^* del espacio recíproco. \vec{s}_0 y \vec{s} indican las direcciones de incidencia y difracción de rayos X respectivamente.

Como no es posible calcular la integral III.2 por desconocerse el integrando, es necesario hacer simplificaciones que permitan su resolución. Primero se supone una simetría interna cúbica de manera que toda reflexión pueda expresarse (en un sistema adecuado de coordenadas) como (001). En segundo lugar se cambia el modelo cristalino de paralelepípedo por el de columnas de celdas unitarias, y éstas a su vez se consideran perpendiculares a los planos difractantes (suponiendo además que cada columna contribuye independientemente a la intensidad total difractada).

Si ahora se llama n_i al número total de columnas de longitud i -celdas presentes en la muestra resulta que:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i n_i = N \equiv \text{Número total de celdas}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N_c \equiv \text{Número total de columnas} \quad (N_c < N)$$

Expresando a n_i como una distribución continua $p(i)$, las ecuaciones anteriores toman la forma:

$$N = \int_1^{\infty} i p(i) di$$

$$N_c = \int_1^{\infty} p(i) di$$

Ahora bien, como la potencia difractada puede expresarse

sarse en término de una serie de cosenos de Fourier[#]:

$$P(\xi) = C \sum_{-\infty}^{\infty} A_n \cos(2\pi n \xi) \quad \text{III.3}$$

con

$$\xi = \frac{2c}{\lambda} \text{sen } \theta$$

y

$$c = |\vec{c}|, \text{ el módulo del vector de celda paralelo a las columnas.}$$

De acuerdo al modelo de cristal adoptado resulta:

$$A_n = \frac{1}{N} \int_{i=n+1}^{\infty} (i - |n|) p(i) di \quad \text{III.4}$$

Evaluando la derivada de III.4 en $n=0$ se obtiene la siguiente expresión (2):

$$\left. \frac{dA_n}{dn} \right|_{n=0} = - \frac{N_c}{N} = - \frac{1}{\langle N_3 \rangle} \quad \text{III.5}$$

con $\langle N_3 \rangle$ la longitud media de las columnas expresadas en número de celdas unitarias.

En el trabajo de Warren y Averbach (2) aparece el término $B_n \text{sen}(2\pi n \xi)$, que da cuenta de la asimetría del pico, atribuída a los defectos presentes en la red. Aquí se ha eliminado por estar considerando sólo el ensanchamiento producido por los tamaños cristalinos.

Por medio de la derivada segunda de III.4 se arriba a (2):

$$\frac{d^2 A_n}{dn^2} = \frac{p(n)}{N} \quad \text{III.6}$$

Por lo tanto a partir de un gráfico de los coeficientes A_n en función de n , la pendiente en el origen da directamente la longitud media de las columnas (ec. III.5), y la derivada segunda resulta proporcional a la distribución $p(n)$ (ec. III.6).

Otro resultado interesante de esta teoría, es que el ancho integral β_i se puede expresar como el recíproco de la suma de los A_n :

$$\beta_i \approx \frac{1}{\sum_n A_n}$$

Evidentemente esta expresión no guarda una relación directa con la ec. III.5, desacreditando entonces -desde el punto de vista de los Coeficientes de Fourier- el vínculo que fuera enunciado en el capítulo anterior (ec. II.6), entre el tamaño de los cristales y el ancho integral (2).

Es importante notar que por medio de esta teoría se pueden estudiar los defectos en la estructura cristalina: el ensanchamiento del pico producido por estas causas, se puede tratar se-

paradamente del ensanchamiento generado por el tamaño de los cristales. El desarrollo teórico correspondiente a este problema puede encontrarse en las referencias 2 a 17 y ejemplos de aplicación en los trabajos 8, 9 y 10[#]

Cambios importantes a la teoría son realizados por Bienenstock (12,13); Smith y Simpson (14), quienes, argumentando la inexistencia de las derivadas de A_n (por ser una función de variable discreta n) en las ecuaciones III.5 y III.6, proponen reemplazarlas por los diferenciales finitos de primer y segundo orden

$$\langle N_3 \rangle = (A_0 - A_1)^{-1}; \quad A_0 \equiv 1 \quad \text{III.7}$$

$$\frac{p(n)}{N_c} = \frac{A_{n+1} - 2A_n + A_{n-1}}{A_0 - A_1} \quad \text{III.8}$$

Estas modificaciones dan rigurosidad a la teoría pues permiten extender su alcance a regiones de pequeños tamaños cristalinos (las simplificaciones matemáticas originales (12), im

Un programa computacional que permite analizar los picos de difracción y extraer información respecto de la distribución de tamaños, fallas de apilamiento y deformaciones en la red, es reportado por Rashid y Altstetter (11).

† Puede demostrarse que intentar construir una función continua $A(n)$ por medio de la transformada continua de Fourier (en lugar de utilizar la serie III.3), no salvaría la invalidez de la ecuación III.4, ya que por ser $P(2\theta)$ real y par su transformada también lo sería, poseyendo así pendiente nula en el origen (que conduciría a un valor infinito para $\langle N_3 \rangle$) (13).

pedían tratar el problema de cristales con dimensiones lineales menores a algunas decenas de celdas).

Las fórmulas III.7 y III.8 no son un mero resultado producto de presiciones algebraicas, sino que -como se muestra a continuación- devienen de reformular la teoría en forma más clara y precisa:

Enunciando que la potencia difractada por el polvo está dada por la ecuación:

$$P(\xi) = C \sum_{m_1} \sum_{m_2} \frac{\text{sen}^2 \{ \pi \xi N_3(m_1, m_2) \}}{\text{sen}^2(\pi \xi)} \quad \text{III.9}$$

donde el cociente de senos corresponde a la función interferencia de cada columna $N_3(m_1, m_2)$, cuyas longitudes a lo largo del vector de red \vec{c} están indicadas con los índices m_1 y m_2 [#]. Debe notarse que la dependencia funcional de la potencia difractada $P(\xi)$ con el argumento ξ , indica que las columnas están orientadas a lo largo del vector de difracción \vec{S} . Como por definición esas columnas son perpendiculares a los planos difractantes, estos se encuentran en la condición de Bragg, y por tanto la situación estudiada es la orientación completa de los cristales (12).

[#] m_1 y m_2 corresponden cada uno a ternas de enteros que indican la posición de las celdas 1 y 2, de manera análoga al caso considerado en la ecuación III.1.

Llevando la expresión III.9 a la forma:

$$P(\xi) \text{sen}^2(\pi\xi) = 1/2 C \sum_{\bar{m}_1} \sum_{\bar{m}_2} \{ 1 - \cos(2\pi\xi N_3(m_1, m_2)) \}$$

se puede demostrar que (12)[#]:

$$\frac{p(n)}{N_c} = \frac{-2 \int_{-1/2}^{1/2} P(\xi) \text{sen}^2(\pi\xi) \cos(2\pi\xi n) d\xi}{\int_{-1/2}^{1/2} P(\xi) \text{sen}^2(\pi\xi) d\xi} \quad \text{III.10}$$

Considerando que $P(\xi) = \sum_{-\infty}^{\infty} A_n \cos(2\pi n \xi)$ y reemplazando en III.10 se llega inmediatamente a la ecuación III.8 (13).

La caracterización del estado de orientación de la muestra dada más arriba, salva la débil argumentación de la formulación original de Warren y Averbach (2) al pasar de la integral III.2 a su expresión como serie de Fourier III.3. Esta parte de la teoría no es suficientemente explícita, ya que el estado de orientación de los cristales es determinante en la dependencia del valor de la función interferencia con el ángulo de difracción 2θ (ver figura III.1).

Para aclarar este concepto analizaremos el sumando

En el trabajo original de Bienenstock (12), a esta expresión le falta el factor 2 en el numerador.

de III.9, o sea el cociente $\frac{\sin^2(\pi \xi N)}{\sin^2(\pi \xi)}$ que es la función interferencia de una columna de N centros dispersores equiespaciados una distancia c . En la figura III.2 se ilustra la columna con el espacio recíproco correspondiente. La zona sombreada en torno de los planos recíprocos, significa que la potencia difractada por este arreglo, será no nula si el vector $\vec{s} - \vec{s}_0$ cae dentro de esta región. En particular, la función interferencia da la distribución de intensidad a lo largo de la semirrecta $\overline{O\xi}$, que corresponde a la de una columna (monocristal) completamente orientada a lo largo del vector de difracción \vec{s} .

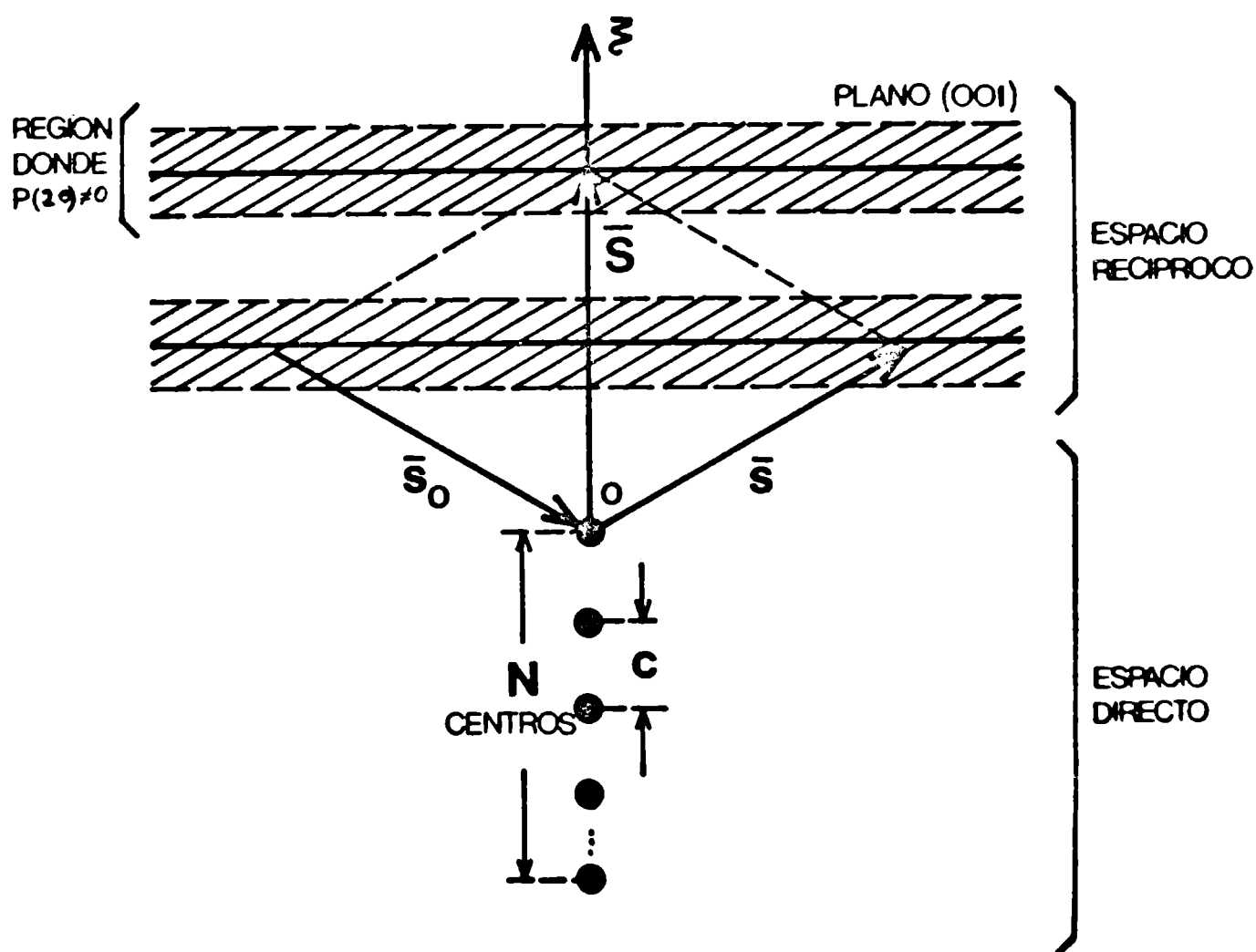


Figura III.2: Esquema de la difracción de una columna de N celdas.

La condición de orientación completa no significa una restricción respecto de las teorías tratadas en el capítulo II, pues tanto en el cálculo de la constante K de Scherrer como en la definición del tamaño aparente (en la varianza del pico) estaba implícita esta misma condición (ver figura II.7). El mérito del Mé- todo de los Coeficientes de Fourier radica esencialmente en la ri- gurosidad de su formulación y en la simplicidad en la interpreta- ción de los resultados.

En la primera parte de este capítulo se expusieron los fundamentos teóricos del método de los coeficientes de Fourier, juntamente con la explicitación del modelo de cristal so- bre el que se apoya. A continuación se expondrán los alcances y dificultades prácticas del método de análisis propuesto por esta teo- ría.

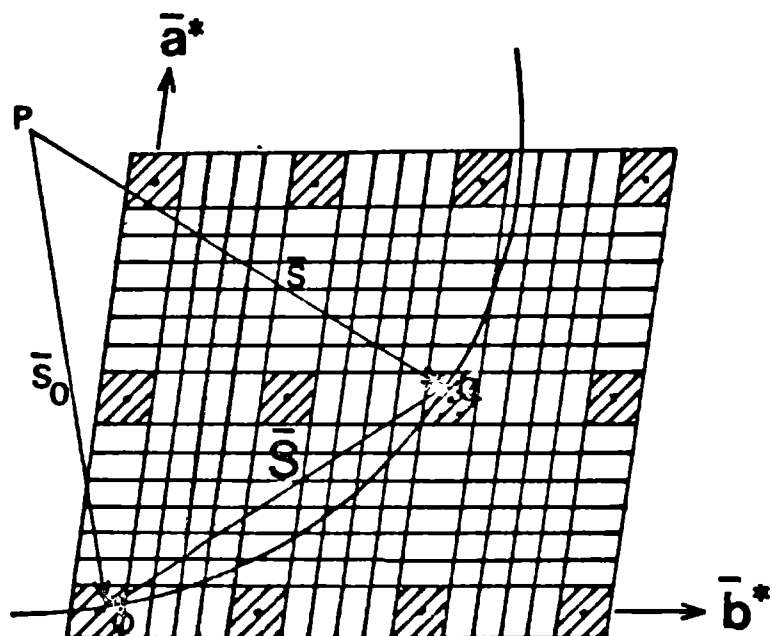
III.3 DISCUSION

Como se afirmara anteriormente, la teoría se desa- rrolló para cristales (columnas) que están completamente orienta- das a lo largo del vector de difracción \vec{S} , situación que en los casos ordinarios no se cumple. No obstante, si los cristales del polvo son de tamaño considerable (500 Å en cada dirección crista- lográfica) un leve apartamiento de la columna de la dirección co- rrespondiente al vector \vec{S} , hace que la función interferencia se a- nule, implicando que sólo contribuirán al pico de difracción los cristales orientados.

Para observar lo antedicho es necesario considerar al cristal , ya nó como una columna, sino como una red de puntos cuya función interferencia esté dada por la ecuación III.1.

En la figura III.3 se diagrama el plano definido por \vec{a}^* y \vec{b}^* del espacio recíproco, de un bloque cuyo tamaño es de 6 y 8 celdas a lo largo de los vectores de red \vec{a} y \vec{b} respectivamente (16, p.10). Allí se ve claramente que si el cristal se desorienta girándolo sobre el plano del papel (manteniendo \vec{s} y \vec{s}_0 fijos), el vector \vec{S} abandona la zona sombreada (donde la función interferencia es no nula).[#] En este caso el cristal no contribuirá al pico correspondiente a la línea (hkl) del diagrama de difracción del polvo.

Figura III.3: Diagrama en el espacio recíproco de la difracción de un monocristal (16, p.10).



[#] Si el cristal fuera de mayor tamaño, la zona sombreada sería de área menor a la dibujada.

A pesar de que la teoría está limitada a los casos donde existe orientación completa, en la bibliografía aparece inclusive utilizada en muestras que están completamente desorientadas[†]. Desde este punto de vista hay que considerar a la distribución de tamaño así calculada, como un límite inferior de la distribución verdadera, ya que se espera que la desorientación produzca un ensanchamiento adicional del pico.

En cuanto a los resultados obtenidos, debe aclararse que poseen errores importantes, provenientes de los errores sistemáticos en la corrección y colección de los datos. A continuación serán discutidos estos errores.

III.3.1 CORRECCION DEL FONDO B

Generalmente el fondo utilizado para corregir los picos de difracción, se estima trazando una recta entre los valores de intensidad (a ambos lados del máximo) donde se supone que éste ha alcanzado el fondo incoherente.[#] Young, Gerdes y Wilson (17), demuestran que si los datos están afectados de un fondo constante, sólo el coeficiente A_0 estará distorsionado, y en el caso en que la distribución $p(n)$ sea nula en $p(1)$ no es necesario corregir A_0 .

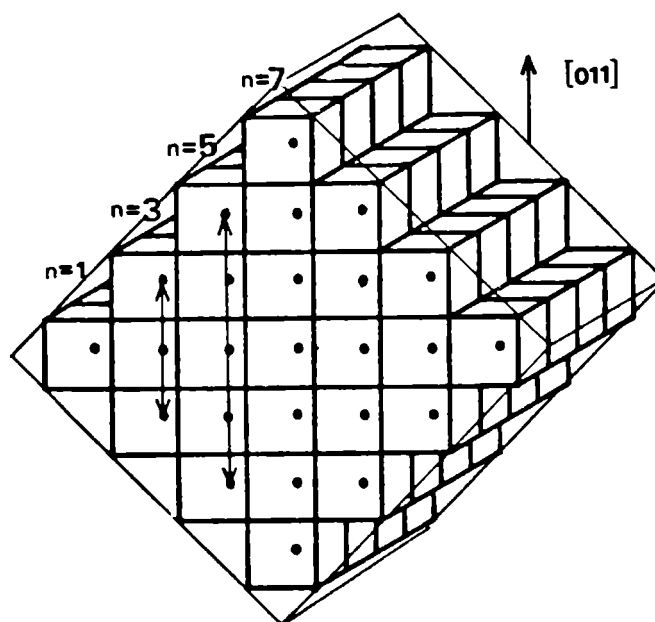
† Ver referencias 10 y 23.

Esta estimación se vé dificultada en los espectros de difracción de cristales con baja simetría interna, pues los picos (por ser muy numerosos) se superponen en sus colas.

Por un lado, la recta que se le asigna a B no siempre es horizontal y si su pendiente no es nula todos los A_n sufren distorsión, conduciendo a una distribución de tamaños y tamaño medio $\langle N_3 \rangle$ negativos (18,19).

El hecho de considerar a $p(1)=0$, pareciera en principio aceptable -lo que equivale a suponer que cristales de una única celda no existen- pero se verá que no es así. Recordando que el modelo de cristal es el compuesto por columnas, se puede observar, por ejemplo, que en la reflexión (011) de un cubo como el de la figura III.4: $p(1) = p(3) = p(5) = \frac{2}{7} > p(7) = \frac{1}{7}$, y por lo tanto la condición $p(1) \approx 0$ no se cumple. Mas aún, si la reflexión se lleva a cabo a lo largo de la diagonal del cuerpo (planos (111)), $p(1)$ es el mayor de los $p(n)$. De manera que la condición $p(1)=0$ es una restricción muy severa y no se puede asegurar que sea satisfecha en los casos experimentales.

Figura III.4: Reflexión (011) de un cristal cúbico visto como un agregado de columnas paralelas a la dirección $|011|$. Las columnas se indican con flecha de doble punta y n denota el número de celdas (puntos) que posee cada una.



El valor negativo de la distribución en el origen ($n=1$), es una dificultad que la teoría no puede resolver. En consecuencia cuando la muestra se compone de cristales muy pequeños -donde la relación de masa entre las de celdas en la superficie, a las del volumen de cada cristal es mucho mayor que uno- los errores en la determinación del tamaño medio y la distribución de espesores serán grandes, y por lo tanto poco confiables.

III.3.2 TRUNCAMIENTO DEL PICO

La necesidad de medir el pico de difracción, dentro de un rango limitado de ángulos, produce distorsiones en los resultados[#]. Young, Gerdes y Wilson (17) estudian este problema extensamente. Para evitar el desarrollo matemático, que es muy tedioso, se darán ejemplos que son suficientemente elocuentes, para dar cuenta de la magnitud del error producido.

La figura III.5 muestra dos perfiles gaussianos donde se han indicado dos truncamientos, correspondientes a los rangos donde la intensidad cae al 20% y 10% del valor máximo I_0 .

En la tabla III.1 se dan los cambios porcentuales en la determinación de los tamaños medios $\langle N \rangle$, que corresponden a las figuras III.5.a) y III.5.b)

El error de truncamiento también aparece cuando el valor del fondo es sobreestimado (20).

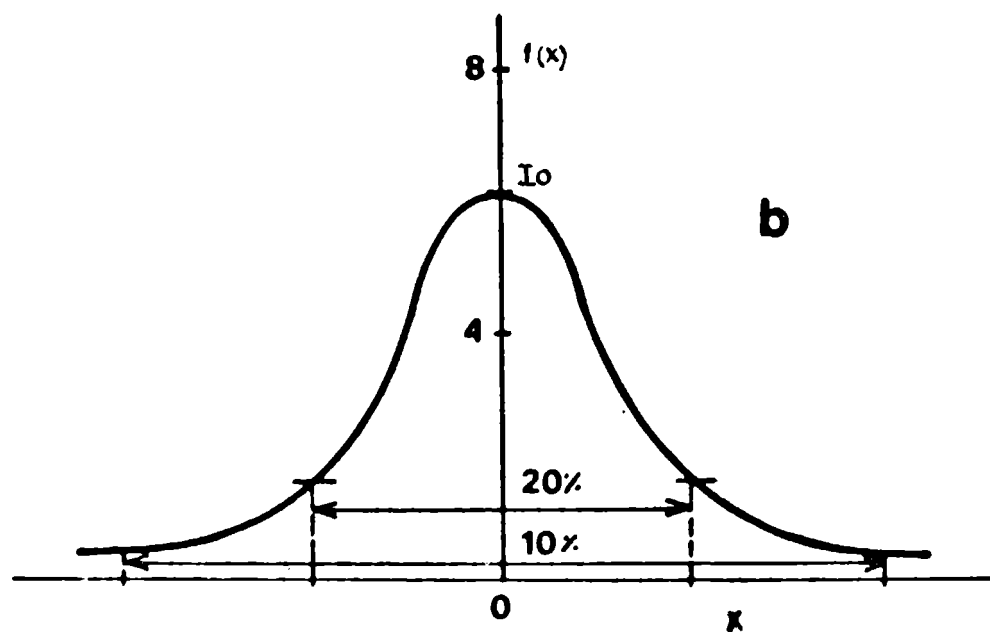
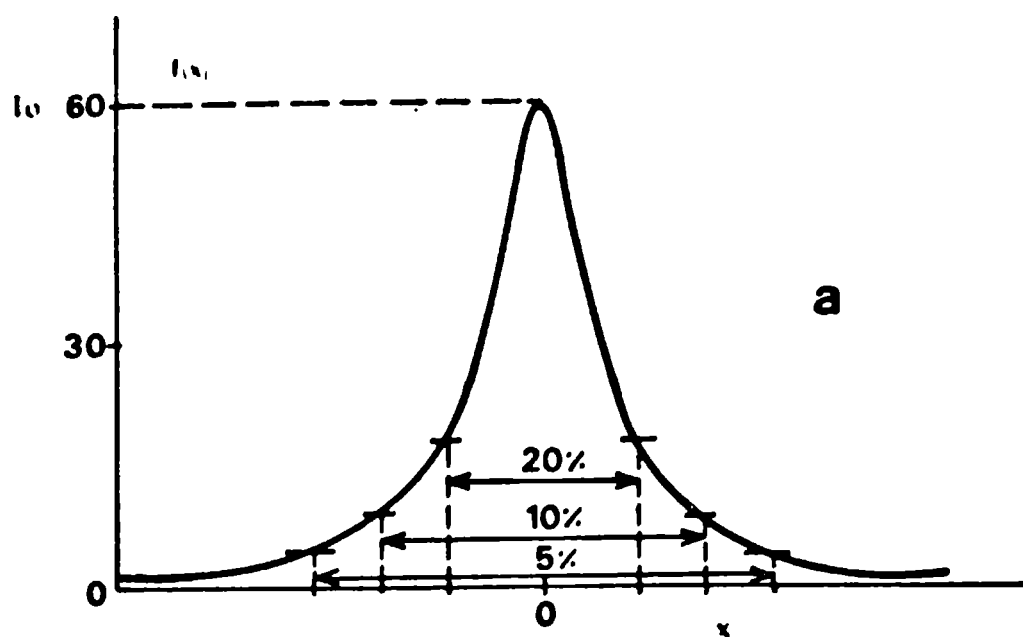


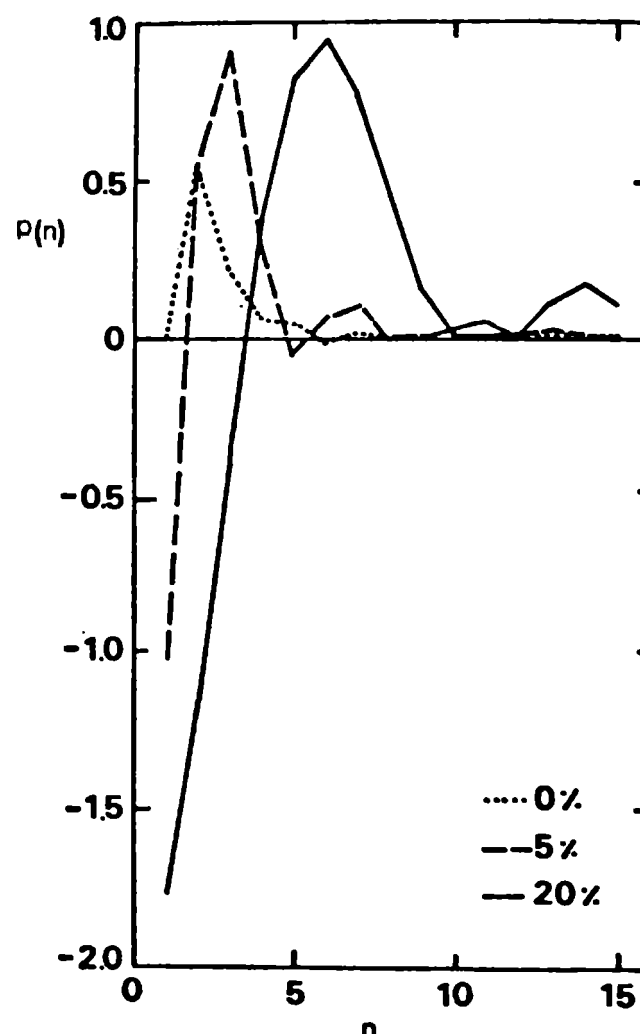
Figura III.5: Ejemplos de truncamiento en dos picos Gaussianos (17).

Truncamiento	Cambio porcentual en $\langle N \rangle$	
	a)	b)
0.5%	3%	5%
5.0%	20%	38%
10.0%	37%	77%
20.0%	140%	160%

Tabla III.1: Cambios porcentuales en $\langle N \rangle$ correspondientes a las curvas gaussianas de: a) figura III.5.a) y b) figura III.5.b).

Por último, en la figura III.6 se da la distribución de tamaño correspondiente a los distintos porcentajes de truncamiento en la curva de la figura III.5.a).

Figura III.6: Distribuciones de tamaños calculadas para distintos grados de truncamiento de la curva Gaussiana de la figura III.5 a). (17)



Como se observa en la figura III.6, un truncamiento tan pequeño como del 5% conduce a resultados negativos de la distribución de tamaños. En principio podría argumentarse que por carecer de sentido físico, los valores negativos de la distribución deben descartarse. Pero este criterio no es válido desde el punto de vista matemático, pues imponer arbitrariamente que el numerador de III.8 sea nulo para ciertos n , altera la convergencia de la serie de Fourier.

III.3.3 MUESTREO FINITO DEL PICO

La curva de intensidad difractada usualmente se mide por un conjunto M de puntos equiespaciados, implicando así la periodicidad de los Coeficientes de Fourier, o sea: $A_0 = A_M$, donde $M+1 =$ número de medidas experimentales. Para asegurar una buena convergencia entre el pico experimental y su transformada, es necesario que M sea tal que A_n se haga despreciablemente pequeño para $n > \frac{M}{2}$ (17). Esta condición impone restricciones sobre los tres parámetros que caracterizan a la reflexión observada: el ancho integral (β), el rango de observación (R) y el número total de mediciones (M).

Una manera de visualizar cual es la relación que vincula estos parámetros surge del análisis de algunas curvas simples:

Para una curva de Cauchy:

$$f(x) = (1 - \pi^2 x^2 / \beta)^{-1}$$

se tiene:

$$A_n = \beta \exp(-2\beta|n|/R)$$

y la condición de "despreciablemente pequeño" se satisface eligiendo un ϵ tal que $A_n < \epsilon A_0$ en $n = \frac{M}{2}$ y para la curva considerada se tiene que (17):

$$\frac{\beta M}{R} > -\ln \epsilon$$

Si el pico se aproxima a una gaussiana se tiene:

$$f(x) = \exp(-\pi^2 x^2 / \beta^2)$$

y

$$A_n = \beta \exp(-\pi \beta^2 n^2 / R^2)$$

cumpléndose entonces que $A_n < \epsilon A_0$ cuando (17):

$$\frac{\beta M}{R} > \frac{2}{\sqrt{\pi}} (-\ln \epsilon)^{\frac{1}{2}}$$

Teniendo en cuenta que los perfiles de línea verdaderos no cumplen con las formas analíticas citadas (21), el único criterio válido a seguir es verificar si $A_{M/2}$ es mucho menor que A_0 . Si esto no es satisfecho para una dada elección de R y M, es necesario cambiar esos valores hasta lograr cumplir con esta condición.[#]

[#] Bertaut (22) propone un método de corrección por los errores producidos por el muestreo finito.

Luego de las discusiones anteriores, se puede afirmar que la Teoría de los Coeficientes de Fourier es matemática y conceptualmente precisa, conduciendo por ende a resultados cuya interpretación es clara y sencilla.

Físicamente es de esperar que en una muestra cristalina en polvo, estén presentes distribuciones de formas y tamaños. Esta es una razón más que suficiente para preferir obtener la distribución misma, a un parámetro que la caracterice. Conociendo la distribución se pueden calcular sus momentos de todos los órdenes, único medio para obtener una imagen precisa de las características morfológicas de la muestra[#]

Estas razones son, desde los puntos de vista matemático y físico satisfactorias, pero en los casos concretos las dificultades en la colección de datos y estimación de los errores en los resultados, hace que el Método de los Coeficientes de Fourier pierda su practicidad y confiabilidad.

Un ejemplo de esta afirmación es el trabajo de Smith (10) sobre catalizadores, donde se deducen las superficies de las partículas a partir de los tamaños de terminados por medio de los Coeficientes de Fourier.

REFERENCIAS

1. Averbach, B.L. and Warren, B.E. (1949), J.Appl.Phys. 20,885-886.
2. Warren, B.E. and Averbach, B.L. (1950), J.Appl.Phys. 21,595-599.
3. Ibid (1952), 23, 497.
4. Warren, B.E. (1955), Acta Cryst. 8, 483-486.
5. Kobe, D.H. (1960), Acta Cryst. 13, 767-769.
6. Mitra, G.B. and Chaudhuri, A.K. (1974), J.Appl.Cryst. 7,350-355
7. Mitra, G.B. and Mathur, B.K. (1975), J.Appl.Cryst. 8,543-544.
8. Doi, K. (1961) Acta Cryst. 14,830-834
9. Mitra, G.B. and Halder, N.C. (1964), Acta Cryst. 17,817-822.
10. Smith, W.L. (1972) J.Appl.Cryst. 5,127-130.
11. Rashid, M.S. and Altstetter, C.I. (1970), J.Appl.Cryst. 3,120-123.
12. Bienenstock, A. (1961) J.Appl.Phys. 32, 187-189.
13. Bienenstock, A. (1963) J.Appl.Phys. 34, 1391.
14. Smith, V.H. and Simpson, P.G. (1965) J.Appl.Phys. 36,3285-3287.
15. Wilson, A.J.C. "X-Ray Optics" (1949) Methuen, London.
16. James, R.W. (1954) "The Optical Principles of the Diffraction of X-Ray", G.Bell and Sons. Ed, London.
17. Young, R.A., Gerdes, R.J. and Wilson A.J.C. (1967) Acta Cryst. 22,155-162
18. Royen, P., Tolksdorf, W., Granzer, F. and Schuster, H. (1964) Acta Cryst. 17, 1246-
19. Mc. Keehan M. and Warren, B.E. (1953) J.Appl.Phys. 24, 52.

20. Gilli, G. and Borea, P (1970) *J.Appl.Cryst.* 3, 205
21. Langford, J.I. (1978) *J.Appl.Cryst.* 11, 10-14.
22. Bertaut, B.E. (1952) *Acta Cryst.* 5, 117.
23. Langford, J.I. (1968) *J.Appl.Cryst.* 1, 131-138.

CAPITULO IV

DISTRIBUCION DE TAMAÑOS Y TEORIA DE LA INFORMACION

IV.1 INTRODUCCION

En este capítulo se expondrá una nueva Teoría Especial sobre la determinación de tamaños cristalinos, basada en la Teoría de la Información (1).

La Teoría de la Información (TI), iniciada principalmente por Shannon (2), fue aplicada en sus comienzos a problemas de ruido en comunicaciones, pero sus conceptos y métodos se utilizaron posteriormente en otras áreas de la ciencia (3, 4), como la Mecánica Estadística (5 - 11) y el problema de varios cuerpos (12 - 18). En cuanto a la aplicación a la Cristalografía pueden mencionarse por ejemplo, los trabajos citados en referencias 19 a 25.

Incorporar la TI a la determinación de tamaños cristalinos, significa reformular el problema desde el punto de vista estadístico. Esto quiere decir que la solución buscada (la distribución de tamaños en la muestra) ya no se encuentra resolviendo una ecuación determinista (como se plantea a través de las ecuacio-

nes III.8 en el Método de Fourier), sino que entre muchas soluciones posibles, se elige aquella que cumple con un criterio de selección preestablecido. Este criterio lo provee precisamente la TI.

En esta nueva formulación, el conocimiento que se posee sobre el sistema estudiado está contenido en una función estadística $\hat{\rho}$, que se construye por medio de la TI. Esta función cumple con el postulado de reproducir los datos experimentales, a la vez que maximiza la falta de información, o bien, maximiza la ignorancia sobre el estado físico en que se encuentra el sistema.

IV.2 FORMALISMO

Se hará aquí una muy breve reseña de los conceptos básicos de la TI y una discusión más detallada puede encontrarse en las referencias 5 a 11.

A partir del conocimiento de los valores de expectación de M operadores \hat{G}_i

$$\langle \hat{G}_i \rangle = g_i, \quad i=1, \dots, M \quad (\text{IV.1})$$

la TI prescribe que el operador estadístico (o matriz densidad) $\hat{\rho}$, está dada en función de M+1 multiplicadores de Lagrange λ_i ($i = 0, 1, \dots, M$):

$$\hat{\rho} = \exp \left(\lambda_0 - \sum_{i=1}^M \lambda_i \hat{G}_i \right) \quad (\text{IV.2})$$

Estos multiplicadores se determinan de modo tal que

IV.2 satisfaga el conjunto de igualdades IV.1, que (utilizando notación matricial) se pueden escribir:

$$\langle \hat{G}_i \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{G}_i) = g_i, \quad i=1,2,\dots,M \quad (\text{IV.3})$$

además de cumplir con la condición de normalización:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = 1 \quad (\text{IV.4})$$

El operador $\hat{\rho}$ construido de esta manera, maximiza la entropía estadística S:

$$S(\hat{\rho}) = -k \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (\text{IV.5})$$

donde k es la constante de Boltzman. Esta última ecuación permite expresar a λ_0 en término de los M multiplicadores $\lambda_1, \dots, \lambda_M$:

$$\lambda_0(\lambda_1, \dots, \lambda_M) = - \ln \text{Tr} \exp \left(- \sum_{i=1}^M \lambda_i \hat{G}_i \right) \quad (\text{IV.6})$$

Por otro lado, a partir de IV.3 se llega a:

$$\frac{\partial \lambda_0}{\partial \lambda_i} = g_i \quad i=1, \dots, M \quad (\text{IV.7})$$

generando un conjunto de ecuaciones diferenciales para los λ_i , en función de la información de entrada contenida en los g_i .

Sea ahora un operador \hat{O}_k que no pertenezca al conjunto $\{ \hat{G}_i \}$ de los operadores mencionados anteriormente. Entonces la

TI infiere que el valor de expectación $\langle \hat{O}_k \rangle$ está dado por:

$$\langle \hat{O}_k \rangle = \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{O}_k) = \text{Tr} \left[\exp \left(\lambda_0 - \sum_{i=1}^M \lambda_i \hat{G}_i \right) \cdot \hat{O}_k \right] \quad (\text{IV.8})$$

Es así como, a partir del conocimiento de algunos observables físicos y de la inferencia estadística descrita por la ecuación IV.8, puede conjeturarse el valor de expectación de otras magnitudes no observadas. Esta predicción tendrá la particularidad de ser compatible (por construcción) con la información que se posee sobre el sistema.

IV.3 DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS CRISTALINOS

El punto de partida para la formulación de la teoría propuesta en este inciso, es la adopción de un modelo del sistema físico estudiado, o sea del polvo cristalino: cada cristal en el polvo se compone de columnas de centros dispersores, equiespaciados una distancia d a lo largo de una dirección cristalográfica determinada, y cada columna difracta en forma independiente a las demás[#]

Entonces el proceso de difracción de un polvo puede describirse de la siguiente manera:

Sea el ángulo α definido entre una columna y el

[#] Estos mismos postulados están contenidos en el trabajo de Warren y Abervach (26) que da lugar al Método de los coeficientes de Fourier. Sin embargo la formalización de estas hipótesis es realizada por ellos de manera insatisfactoria, derivando así en las impresiones que fueron discutidas en el Capítulo III.

vector de difracción \vec{S} , y sea $\gamma(N,\alpha)$ la probabilidad de que una columna de N centros esté orientada con α entre α y $\alpha+d\alpha$. Si a esa columna se le asigna una función interferencia $G(N, \psi, \alpha)$ con $\psi = \frac{2d\pi}{\lambda} \sin \theta$ (λ la longitud de onda y θ el ángulo de difracción), la función interferencia de la muestra estará dada por:

$$J(\psi) = \sum_{N=1}^{\infty} \int_0^{\pi/2} \gamma(N,\alpha) G(N,\psi,\alpha) d\alpha \quad (\text{IV.9})$$

La fórmula IV.9 es completamente general y por ello no tiene implícita ninguna orientación particular de los cristales en el polvo. Esta característica deberá tenerse en cuenta, cuando se le asigne alguna forma analítica, a las funciones $G(N,\psi,\alpha)$.

Debido a que el problema de la desorientación será tratado específicamente en el Capítulo VI, aquí se completará la exposición de la teoría omitiendo la dependencia de las funciones con el ángulo α , sin que ello signifique una pérdida de generalidad. En consecuencia la ecuación IV.9 se puede reescribir:

$$J(\psi) = \sum_{N=1}^{\infty} \gamma(N) G(N,\psi) \quad (\text{IV.10})$$

Para relacionar la función interferencia $J(\psi)$ con la intensidad $I(2\theta)$ registrada en un experimento, es necesario considerar los otros factores que afectan a la difracción. En primer lugar debe tenerse en cuenta que los centros dispersores en las columnas del modelo pueden poseer estructura interna. Si estos pun-

tos reemplazan a las celdas unitarias del cristal, el cuadrado del factor de estructura, $F^2(2\theta)$ (Capítulo II §3) es el que describe la dependencia de la intensidad dispersada por un centro con el ángulo de difracción. También debe contemplarse que la radiación saliente de la muestra, depende del estado de polarización del haz incidente y de la geometría del aparato de medida. En general puede decirse que $I(2\theta)$ se vincula con $J(\psi)$ a través de la expresión:

$$I(2\theta) = F^2(2\theta) g(2\theta) J(\psi) \quad (\text{IV.11})$$

donde $g(2\theta)$ incluye a los factores geométricos (externos a la muestra) que dependen del ángulo de difracción y de las condiciones del aparato de medida (recordar que ψ es función θ).

Debido a que $F^2(2\theta)$ depende de la estructura interna de los centros, éste no contiene información sobre la extensión de las columnas. Es por esto que el tamaño de los cristales influye en la forma de los picos de difracción, solamente a través de la función interferencia $J(\psi)$. Consecuentemente todo estudio que pretenda calcular los tamaños cristalinos, deberá corregir los datos experimentales por los factores que modulan a los picos y que no dependen de los tamaños. Por esta razón la ecuación IV.11 se puede reescribir:

$$I(\psi) = C \sum_{N=1}^{\infty} \gamma(N) G(N, \psi) \quad (\text{IV.12})$$

donde ahora $I(\psi)$ es la intensidad experimental medida en $\psi = \frac{2\pi d}{\lambda} \text{sen}\theta$

corregida por $F^2(2\theta)$ y $g(2\theta)$ y C es una constante de ajuste.

Aunque en rigor la función $I(\psi)$ es continua, en un experimento de difracción (que tenga por objeto determinar tamaños cristalinos) los picos se miden en un número finito de puntos ψ_i , con $i=1, \dots, M$. Este conjunto de valores constituyen el "conocimiento" de que se dispone sobre el sistema estudiado, y en consecuencia deben interpretarse como el valor de expectación de ciertos observables, cuya expresión formal puede darse de la siguiente manera(1):

Sea un conjunto de operadores \hat{G}_i , que en una base dada, puede ser representado por las matrices diagonales:

$$\hat{G}_i = \begin{pmatrix} G(1, \psi_i) & 0 & 0 \\ 0 & G(2, \psi_i) & 0 \\ 0 & 0 & G(N, \psi_i) \end{pmatrix}$$

Si se denota por $|v\rangle$ a los autovectores de esta base, entonces:

$$\hat{G}_i |v\rangle = G(N, \psi_i) |v\rangle$$

donde $\langle v | \mu \rangle = \delta_{v\mu}$ (IV.13)

siendo $\delta_{v\mu}$ la función Delta de Kronecker.

Debido a que los autovalores $G(N, \psi_i)$ representan la intensidad producida en el ángulo ψ_i por una columna de N celdas,

el significado físico del número ν que caracteriza al estado $|\nu\rangle$ es inmediato: tal número indica precisamente, las celdas de una columna cuya intensidad difractada en ψ_i es $G(N, \psi_i)$ (1). Luego se puede definir el operador número de celdas \hat{N} a través de la ecuación:

$$\hat{N} |\nu\rangle = N |\nu\rangle \quad (\text{IV.14})$$

Así se obtiene un conjunto $\{\hat{G}_1, \dots, \hat{G}_i, \dots, \hat{G}_M, \hat{N}\}$ de operadores mutuamente conmutantes ya que todos tienen una representación diagonal en la misma base (1).

Haciendo uso de las definiciones anteriores la ecuación IV.12 evaluada en el ángulo ψ_i puede escribirse:

$$I(\psi_i) = C \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{G}_i) \quad (\text{IV.15})$$

y representa la intensidad de difracción de una muestra cuyo estado está caracterizado por $\hat{\rho}$ (1).

Ahora bien, si los datos experimentales consisten de M medidas de intensidad $I(\psi_i)$ en puntos ψ_i , $i=1, \dots, M$, entonces la función de distribución $\hat{\rho}$ compatible con esa información, deberá cumplir con las M ecuaciones del tipo IV.15 evaluadas en los ángulos medidos ψ_i (1).

Como el operador $\hat{\rho}$ que hace máxima la entropía estadística tiene la forma:

$$\hat{\rho} = \exp(\lambda_0) \exp\left(-\sum_{j=1}^M \lambda_j \hat{G}_j\right) \quad (\text{IV.16})$$

$$\lambda_0 = - \ln \text{Tr} \exp \left(- \sum_{j=1}^M \lambda_j \hat{G}_j \right)$$

las M trazas IV.15 resultan(1):

$$\begin{aligned} I(\psi_i) &= C \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{G}_i) = \\ &= C \exp(\lambda_0) \sum_{N=1}^{\infty} \exp\left(-\sum_{j=1}^M \lambda_j G(N, \psi_j)\right) G(N, \psi_i) \quad (\text{IV.17}) \end{aligned}$$

La resolución de estas ecuaciones respecto de los M multiplicadores de Lagrange $(\lambda_1, \dots, \lambda_M)$ permiten obtener el operador $\hat{\rho}$ del sistema. Una vez encontrado este operador la teoría permite predecir la intensidad en otros ángulos $\psi_k \neq \psi_i$ ($i=1, \dots, M$), por medio de(1):

$$\begin{aligned} I(\psi_k) &= C \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{G}_k) = \\ &= C \exp(\lambda_0) \sum_{N=1}^{\infty} \exp\left(-\sum_{j=1}^M \lambda_j G(N, \psi_j)\right) G(N, \psi_k) \quad (\text{IV.18}) \end{aligned}$$

Si la intensidad así obtenida coincide con la medida experimental $I(\psi_k)$ en el grado de aproximación deseado, (por ejemplo dentro del error estadístico de conteo) se estará en condiciones de afirmar que el número M de puntos utilizados en la construcción del operador $\hat{\rho}$ contienen suficiente información sobre el sistema. Este operador puede utilizarse entonces para calcular el número medio de celdas $\langle \hat{N} \rangle$:

$$\langle \hat{N} \rangle = \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{N})$$

$$\langle \hat{N} \rangle = \exp(\lambda_0) \sum_{N=1}^{\infty} \exp(-\sum_{j=1}^M \lambda_j G(N, \psi_j)) N \quad (\text{IV.19})$$

Para conjeturar la distribución de tamaños hay que calcular los valores de expectación de $\hat{\rho}$ entre los estados $|v\rangle$ (1)

$$\gamma(N) = \langle v | \hat{\rho} | v \rangle$$

De esta manera la teoría propuesta permite calcular la distribución $\gamma(N)$ como así también cualquiera de sus momentos $\langle N \rangle, \langle N^2 \rangle, \dots$, etc.

Las ecuaciones IV.18 proveen un criterio de evaluación sobre el grado de información de que se dispuso para construir $\hat{\rho}$: realizando una o más medidas adicionales en ángulos $\psi_k \neq \psi_i$ ($i=1, \dots, M$) se pueden comparar con lo que predice la teoría en el mismo punto. Si los valores experimentales y sus correspondientes calculados no coinciden dentro del error esperado, significará que el número de puntos utilizados (M) no es suficiente para dar una descripción adecuada sobre el estado del sistema. En este caso debe aumentarse el número de ecuaciones IV.15 hasta que se logren las predicciones deseadas.

En principio podría parecer que resolver el sistema de ecuaciones no lineales IV.17 hace poco práctico el método presentado. Sin embargo, como se mostrará en la sección siguiente, son muy pocos los multiplicadores necesarios para dar una descripción satisfactoria de la distribución de tamaños.

IV.4 EJEMPLOS NUMERICOS

Los ejemplos numéricos dados a continuación(1) simulan datos experimentales de muestras cristalinas ideales, con distribuciones de tamaño y orientaciones de columnas bien definidas. Los picos de difracción de estos "experimentos teóricos" se calculan a partir de la ecuación IV.18, asignando a $\gamma(N)$ y $G(N,\psi)$ funciones conocidas. Estos datos de difracción se utilizan de la misma manera que si provinieran de un experimento real[#]. La necesidad de utilizar estos valores, radica en el hecho de ser el único medio por el cual, se puede disponer de datos de difracción producidos en condiciones compatibles con el modelo adoptado y fundamentalmente, de conocer exactamente la distribución de tamaños que se desea reproducir.

Es a través de estos ejemplos que se podrá corroborar la validez del método y la bondad de las predicciones de la teoría. En ellos se apreciará claramente el grado de aproximación creciente de los resultados, cuando se incrementa el número de datos utilizados en los cálculos.

El estado de ordenamiento considerado fue el de orientación completa, o sea que todas las columnas se encuentran paralelas entre sí y éstas a su vez a lo largo del vector de difracción

En el Capítulo V se estudiarán dos casos verdaderos.

§ (ver Capítulo II §3). Como ya se discutiera en el Capítulo III §2 la función interferencia correspondiente a una columna de N centros dispersores (siempre que esté completamente orientada) está dada por:

$$G(N, \psi) = \frac{\text{sen}^2 N \psi}{\text{sen}^2 \psi}$$

y en consecuencia la ecuación IV.12 adopta la forma:

$$I(\psi) = C \sum_{N=1}^{\infty} \gamma(N) \frac{\text{sen}^2 N \psi}{\text{sen}^2 \psi} \quad (\text{IV.21})$$

A partir de esta expresión se calcularon los picos de difracción utilizando primero una distribución $\gamma(N)$ gaussiana y luego una logaritmo normal (1).

En todos los casos tratados, las ecuaciones IV.17 por las que se llega a los multiplicadores de Lagrange, fueron resueltas siguiendo el método iterativo de Newton para ecuaciones no lineales (27).

IV.4.1 DISTRIBUCION GAUSSIANA

Considérese un pico de difracción producido por una distribución gaussiana $\gamma^G(N)$ (1):

$$\gamma^G(N) = \exp(-\sigma(N - N_0)^2) / \sum_{N=1}^{\infty} \exp(-\sigma(N - N_0)^2) \quad (\text{IV.22})$$

con $N_0=3$ y $\sigma=0.1$. En este caso el valor medio "verdadero" del número

ro de celdas por columna resulta ser $\langle N \rangle \approx 3.55$. El pico de difracción que genera IV.21 (con $\gamma(N)$ dado por IV.28 y asignando arbitrariamente el valor $C=1151$) se ha graficado en la curva a) de la figura IV.1.

Partiendo de los valores de intensidad así calculados, se consideró un operador estadístico $\hat{\rho}$ del tipo IV.2 con $M = 1$ (que es el caso más simple posible), donde el problema se reduce a determinar solamente un multiplicador de Lagrange y la constante de ajuste C .

Para determinar λ_1 y C se resolvieron numéricamente las siguientes ecuaciones (1):

$$I(\psi_1) = \exp(\lambda_0) C \sum_{N=1}^{N_m} \exp(-\lambda_1 G(N, \psi_1)) G(N, \psi_1) \quad (\text{IV.23})$$

$$I(\psi_2) = \exp(\lambda_0) C \sum_{N=1}^{N_m} \exp(-\lambda_1 G(N, \psi_1)) G(N, \psi_2)$$

donde los primeros miembros son por supuesto las intensidades del experimento teórico en los ángulos ψ_1 y ψ_2 . N_m es un valor de N suficientemente grande, que se seleccionó de manera de permitir la convergencia sin requerir un tiempo excesivo de cálculo.

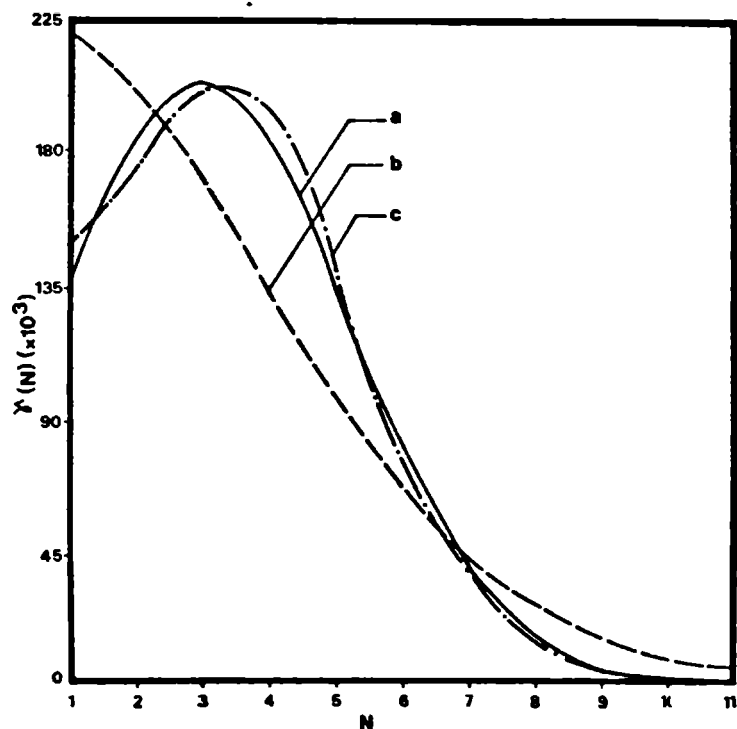
Tomando entonces $\psi_1 = \pi$ y $\psi_2 = 4.04$ rad, se obtuvieron los valores $\lambda_1 = 0.033$, $C = 1079$ y $\langle N \rangle = 3.42$. Estos resultados se comparan con los exactos en la tabla IV.1, donde se puede observar que a pesar de utilizarse sólo dos datos, las predicciones son muy satisfactorias.

M	ψ (rad)	λ	Valores Aproximados	Valores Exactos
1	$\psi_1 = \pi$ $\psi_2 = 4.04$	$\lambda_1 = .033$	C = 1079 <N> = 3.42	C = 1151 <N> = 3.55
2	$\psi_1 = \pi$ $\psi_2 = 3.48$ $\psi_3 = 4.04$	$\lambda_1 = .039$ $\lambda_2 = -.109$	C = 1151 <N> = 3.53	

Tabla IV.1: Valores correspondientes a la Distribución de Tamaños Gaussiana: M es el número de multiplicadores considerados, ψ_i ángulos utilizados y λ_i los valores obtenidos para los multiplicadores. En la cuarta y quinta columna se incluyen respectivamente los resultados y los valores exactos.

La distribución de tamaños calculada con este valor de λ_1 (M=1) se ilustra en la figura IV.1:

Figura IV.1: Distribución de Tamaños Gaussiana: (a) Exacta (ec.IV.22), (b) calculada con un multiplicador de La grange y (c) calculada con dos multiplicadores.



Esta distribución y el valor de C calculado generan el pico de difracción de la figura IV.2 (curva b), que como se observa es una buena reproducción del verdadero (indicado con a) en la figura IV.2.

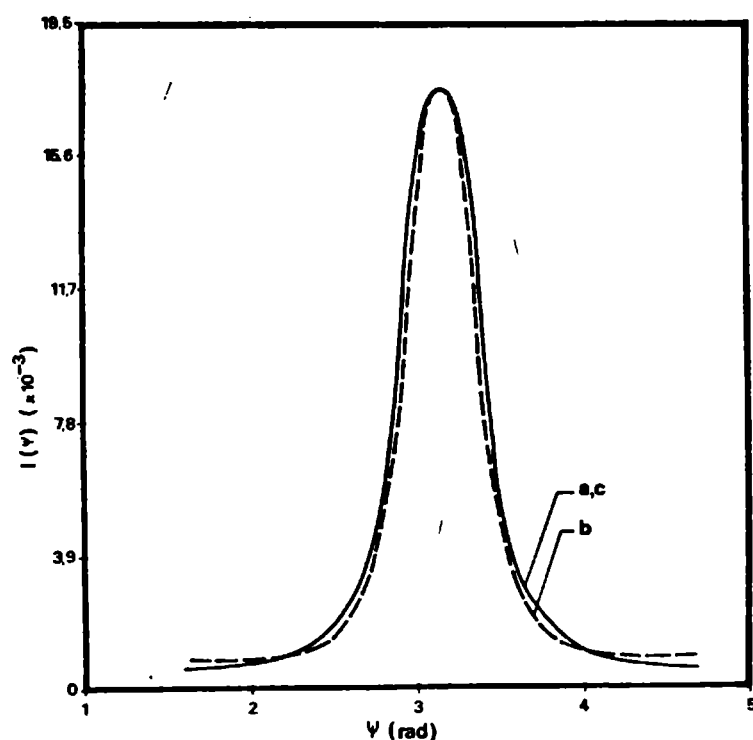


Figura IV.2: Picos de difracción generados por las distribuciones de la Figura IV.1: (a) verdadero, (b) calculado con la distribución correspondiente a un multiplicador de Lagrange y (c) correspondiente a la de dos multiplicadores.

Cuando se trabajó con dos multiplicadores de Lagrange (calculados con tres datos, correspondientes a ángulos distintos) los resultados se aproximan más a los exactos (Tabla IV.1), así como también la distribución de tamaños (curva c) Figura IV.1 y el pico de difracción generado por ella (curva c), Figura IV.2.

Por otro lado, se comprobó que al incluir un tercer

multiplicador los resultados mejoran (aunque no sustancialmente), poniendo así de manifiesto que los cálculos convergen a los valores verdaderos, a medida que se incrementa la información de entrada.

IV.4.2 DISTRIBUCION LOGARITMO-NORMAL

Se estudió un segundo ejemplo numérico(1), considerando el caso de un pico de difracción generado por la distribución:

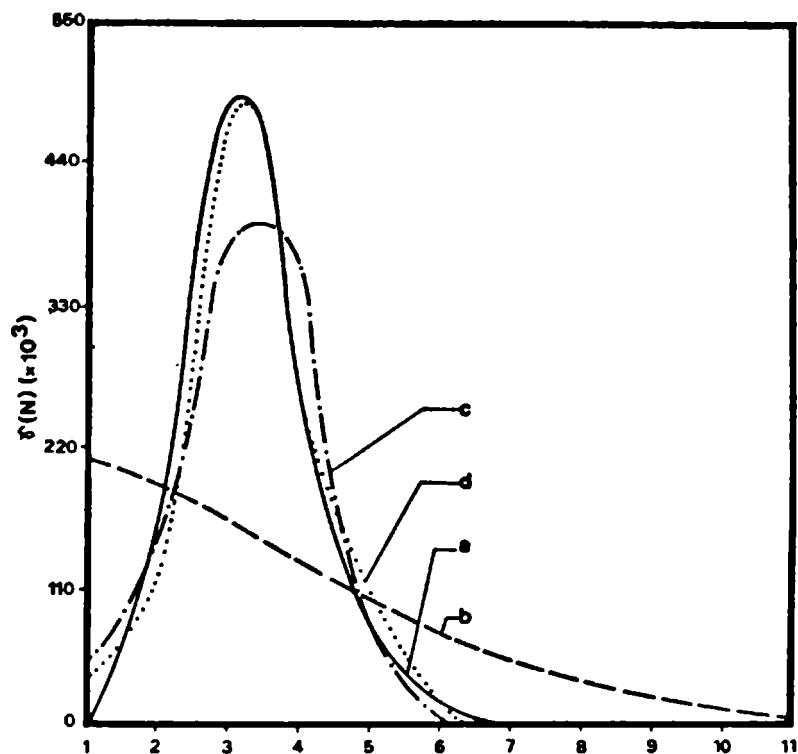
$$\gamma^L(N) = \frac{\exp(-((\ln N - \ln N_0)/\ln \sigma)^2/2)}{\sum_{N=1}^{\infty} \exp(-((\ln N - \ln N_0)/\ln \sigma)^2/2)} \quad (\text{IV.24})$$

con $N_0=3$, $\sigma=1.3$ y $\langle N \rangle=3.33$, y tomando a $C=1542$.

La tabla IV.2 y las figuras IV.3 y IV.4 muestran las aproximaciones sucesivas de los resultados a los valores y curvas verdaderas:

M	ψ (rad)	λ	Valores Aproximados	Valores Exactos
1	$\psi_1 = \pi$ $\psi_2 = 4.04$	$\lambda_1 = .031$	$C = 1015$ $\langle N \rangle = 3.55$	
2	$\psi_1 = \pi$ $\psi_2 = 3.50$ $\psi_3 = 4.04$	$\lambda_1 = .163$ $\lambda_2 = -.658$	$C = 1539$ $\langle N \rangle = 3.31$	$C = 1542$ $\langle N \rangle = 3.33$
3	$\psi_1 = \pi$ $\psi_2 = 3.50$ $\psi_3 = 4.27$ $\psi_4 = 4.04$	$\lambda_1 = .144$ $\lambda_2 = -.641$ $\lambda_3 = .642$	$C = 1541$ $\langle N \rangle = 3.32$	

Tabla IV.2: Valores correspondientes a la Distribución de Tamaños Logaritmo-normal. (Ver la leyenda de la Tabla IV.1)



-Figura IV.3: Distribución de Tamaños Logaritmo-Normal: a) Exacta (ec.IV.24), b) Calculada con un multiplicador de Lagrange, c) Calculada con dos multiplicadores y d) Calculada con tres multiplicadores.

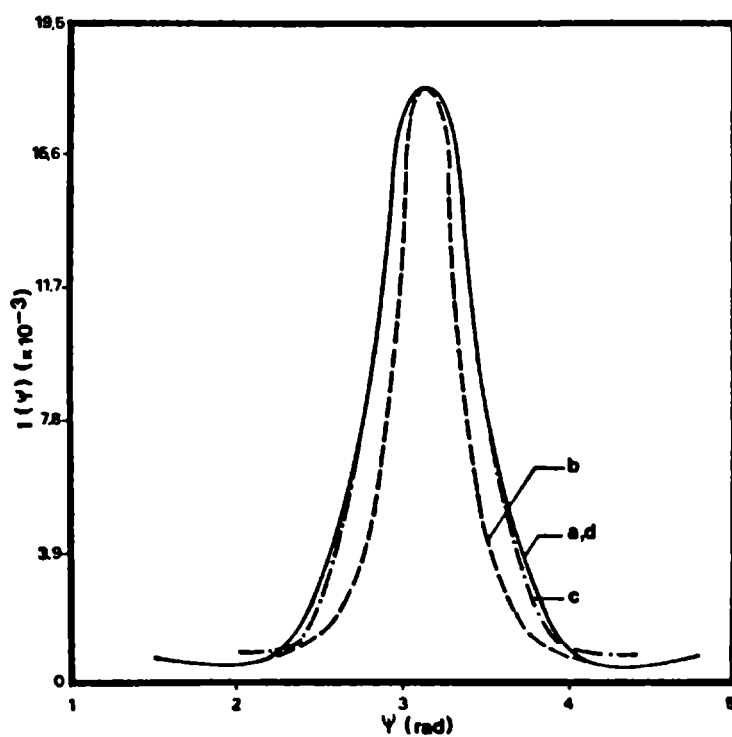


Figura IV.4: Picos de difracción generados por las distribuciones de la Figura IV.3: a) Verdadero, b) Calculado con la distribución correspondiente a un multiplicador de Lagrange, c) Calculado con la distribución de dos multiplicadores y d) Calculado con la de tres multiplicadores.

Aquí se puede ver claramente que por ser la curva lo garitmo-normal más compleja que la gaussiana del primer ejemplo, para alcanzar una óptima aproximación a la distribución exacta, es necesario operar con tres multiplicadores de Lagrange.

IV.5 DETERMINACION DE UN FONDO CONSTANTE

Los picos de difracción están afectados por un fondo que puede considerarse constante (28) y los errores que produce en otros métodos utilizados para determinar tamaños cristalinos, ya fueron discutidos en capítulos anteriores.

En la teoría que se está tratando, el error sistemático de un fondo constante (B) no significa inconveniente alguno, ya que agregando una ecuación más del tipo IV.15 se puede calcular B como un parámetro libre(1).

Para ilustrar la forma en que el método puede utilizarse en la resolución de este problema, al pico de intensidad generado por la distribución gaussiana (figura IV.2-a) se le sumó un fondo $B_T = 200$, y luego se tomaron cuatro de los puntos así obtenidos para construir las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned}
 I'(\psi_i) &= I(\psi_i) + B_T = \\
 &= \exp(\lambda_0) \sum_{N=1}^{N_m} \exp(-\lambda_1 G(N, \psi_1) - \lambda_2 G(N, \psi_2)) G(N, \psi_i) + B_T
 \end{aligned}$$

para $\psi_1 = \pi$, $\psi_2 = 3.48$ rad, $\psi_3 = 4.26$ rad y $\psi_4 = 4.04$ rad

Resolviendo respecto de λ_1 , λ_2 , C y B se llegaron a resultados que no discrepan de los calculados anteriormente (cuando no se consideró la presencia del fondo B_T) y se obtuvo un valor de $B_T^{aP} = 197$ que difiere muy poco del que le fuera asignado.

IV.6 CONCLUSIONES

Los ejemplos del §4 muestran la efectividad de la teoría propuesta, pues con un número muy pequeño de datos de difracción, se reproduce satisfactoriamente la distribución de tamaños verdadera. En el capítulo siguiente se estudiarán dos problemas reales, donde se podrán comparar los resultados obtenidos con esta teoría con los correspondientes al Método de los Coeficientes de Fourier.

El formalismo propuesto en este capítulo, tiene algunas particularidades que merecen ser destacadas y que se discutirán a continuación:

El modelo físico adoptado, permite describir los dos aspectos esenciales que hacen a la caracterización completa de la muestra: La distribución de tamaños por un lado y el estado de ordenamiento interno por otro. Aunque hasta aquí solo se trató el caso de muestras orientadas, en el Capítulo VI se verá como se pueden estudiar polvos que no cumplan con esa situación ideal.

La definición de los observables físicos, en la base de los autovectores del espacio a que pertenece $\gamma(N)$, permite una formalización rigurosa del problema estudiado. El lenguaje de los operadores y la notación de Dirac completan la terminología, dando

una adecuada y concisa descripción de la teoría expuesta.

Por último, debe tenerse en cuenta que en el proceso de medición de un pico de difracción, se reduce una señal continua a otra digital. Es así cómo en el experimento ocurre una pérda de información que es irrecuperable. Por esta razón el criterio de máxima entropía provee una herramienta fundamental para el análisis de los datos, ya que evita introducir información espúrea a la vez que optimiza la contenida en los valores de entrada.

De este modo, la teoría propuesta asegura elegir de todas las soluciones posibles, aquella distribución que -reproduciendo exactamente los datos de difracción analizados[#] - maximiza el desconocimiento sobre el sistema.

Como ventaja adicional, se observará que el método de resolución propuesto, permite la estimación de un fondo constante agregando una ecuación más del tipo IV.17. Debe recordarse que en el Capítulo II se citó otro método para determinar el fondo, que usaba el cálculo de la varianza (29). Pero en ese caso, era necesario contar con un número elevado de datos medidos en las colas de los picos, mientras que aquí solamente hay que agregar un solo dato adicional, a aquellos utilizados para el cálculo de la distribución de tamaños.

En los capítulos siguientes se verá que esto no ocurre con el Método de los Coeeficientes de Fourier.

REFERENCIAS

1. Guérin, D.M.A., Alvarez, A.G., Rebollo Neira, L.E., Plastino, A.L. and Bonetto, R.D. Aceptado para su publicación en Acta Cryst. (1985)
2. Shannon C.E. and Weaver W. (1949) The Mathematical theory of Communication. University of Illinois Press, Urbana.
3. Brillouin, L. (1962) Science and Information Theory. New York: Academic Press.
4. Grandy, W.T. Jr. (1980) Phys.Reports 62, 175 y las citas que ella contiene.
5. Jaynes, E.T. "Statistical Physics" (1962 Brandeis Lectures), editado por W.K.Ford (Benjamin, N.Y. 1963) y "Delaware Seminar in the Foundations of Physics" editado por M.Bunge (N.Y. 1967)
6. Katz, A. "Principles of Statistical Mechanics" (Freeman, N.Y. 1967)
7. Jaynes, E.T. (1979) "The Maximum Entropy Formalism" editado por R. L. Levine and M. Tribus (M.I.T. Press, Cambridge, Mass.)
8. Jaynes, E.T. (1957) Phys.Rev 106, 620
9. Baierlein, R. "Atoms and Information Theory" (Freeman, San Francisco, 1971).
10. Hobson, A. "Concepts in Statistical Mechanics" (Gordon and Breach N.Y., 1971)
11. Alhassid, Y. and Levine, R.D. (1978) Phys.Rev. A18, 89.
12. Alhassid, Y. and Levine, R.D. (1977) Journ.Chem.Phys. 67, 4321
13. Procaccia, I., Shimoni, Y. and Levine, R.D. (1976) Journ.Chem. Phys. 65, 3284.
14. Faist, M.B., Levine, R.D. and Bernstein, R.B. (1977) Journ.Chem. Phys. 66, 511.

15. Levine, R.D., Steadman, S.G., Karp, J.S. and Alhassid, Y. (1978) Phys.Rev.Lett. 41, 1537.
16. Alhassid, Y. and Levine, R.D. (1979) Phys.Rev.C20, 1775.
17. Alhassid, Y., Levine, R.D., Karp J.S. and Steadman, S.G. (1979) Phys.Rev. C20, 1789.
18. Otero, D., Proto, A. and Plastino, A. (1981) Phys.Lett.98B,225
19. Diamond, R. (1963) Acta Cryst. 16, 627.
20. Tsoucaris, G. (1970) Acta Cryst. A26, 492.
21. de Rango, C., Tsoucaris, G. and Zelwer, C. (1974) Acta Cryst. A30, 342
22. Hosoya, S. and Tokonami, M. (1976) Acta Cryst. 23, 18.
23. Wilkins, S.W., Varghese, J.N. and Lehman M.S. (1983) Acta Cryst. A39, 47
24. Piro, O.E. (1983) Acta Cryst. A39, 61.
25. Bricogne, G. (1984) Acta Cryst. A40, 410-445.
26. Warren, B.E. and Averbach, B.L. (1949) J.Appl.Phys. 21, 595
27. Isaacson, E. and Keller, H.B., "Analysis of Numerical Methods", John Wiley & Sons, Inc.,N.Y. 1966, p.109.
28. Young, R.A., Gerdes, R.J. and Wilson, A.J.C. (1967) Acta Cryst. 22, 155-162.
29. Langford, J.I. (1968) J.Appl.Cryst. 1, 48-59

C A P I T U L O V

APLICACION DE LA TEORIA PROPUESTA A LA DETERMINACION DE TAMAÑOS EN ARCILLAS

V.1 INTRODUCCION

En el capítulo anterior se dieron los fundamentos de la teoría propuesta en esta Tesis, y los ejemplos numéricos ilustraron el modo operativo para hallar la solución buscada. Esa misma metodología se aplicará a continuación, para determinar las distribuciones de tamaños de dos muestras de arcillas.

Los minerales utilizados en los ejemplos de este capítulo, son Montmorillonita y Caolinita[#]. La razón de haberlas seleccionado (entre un gran número de muestras posibles), fue porque cumplían con las características siguientes:

- a) Los cristales en ambas sustancias son muy pequeños. Es precisamente en estos casos donde determinar la distribución de tama-

[#] Estas muestras fueron cedidas por el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC). Cno. Parque Centenario 13 y 508-1897 Gonnnet-Pcia. de Buenos Aires.

ños con difracción de rayos X, tiene mayor interés.

- b) Para poder comparar los resultados con los obtenidos por medio de los Coeficientes de Fourier, fue necesario satisfacer las condiciones requeridas por este último método, o sea, que los cristales en la muestra estén orientados[#]
- c) El pico estudiado de la Montmorillonita es suficientemente ancho como para observarlo hasta el ángulo correspondiente a $\psi = \pi/2$ ($2\theta = 2.8^\circ$). De este modo se pudo evitar el error de truncamiento y optimizar el cálculo de los Coeficientes de Fourier.
- d) En el caso particular de la Caolinita, se estudiaron el primer y segundo orden de la reflexión basal (001). De este modo se pudieron determinar las distribuciones de tamaños en los dos picos, permitiendo así comparar ambos resultados (teóricamente deberían ser idénticos).

Las mediciones fueron realizadas con un generador de Rayos X y un goniómetro vertical marca Philips (PW1732/10 y PW1050/70 respectivamente), utilizando la radiación del Cu filtrada con Ni[†]. Las condiciones de operación fueron 50 KV y 30 mA y se seleccionaron las rendijas de colimación que brindaban mayor precisión.

De acuerdo al régimen de cuentas registrado, se fi-

Esto se logró diluyendo una pequeña porción de arcilla en agua, dejándola decantar durante 12 hs. Luego el líquido se retiró en forma lenta hasta que la muestra quedó perfectamente seca.

† Este equipo pertenece al laboratorio de Rayos X del Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA) (UNLP - CONICET - CIC) 47 n° 257 1900 - La Plata.

jó el tiempo de medida en cada ángulo en 4 segundos. De esta manera se pudo asegurar que el error estadístico de conteo -inclusive en el caso más desfavorable- era menor al 3%.

V.2 MONTMORILLONITA

La montmorillonita ($Al_{6\frac{2}{3}} Mg_{1\frac{1}{3}}$) $Si_8O_{20}(OH)_4$ sódica a nalizada proviene de la Provincia de San Juan y fue entregada al CETMIC por la firma Carimar S.A.

El pico de difracción estudiado ($I_e(2\theta)$) es la reflexión basal (001) y se reproduce en la figura V.1(curva a)(1). En la parte derecha del mismo, se observa el crecimiento de la intensidad por la proximidad del haz directo. Por otro lado, debido al poco espesor del espécimen, también el sustrato de vidrio contribuye a la intensidad. Para descontar ambos efectos, se restó de los valores originales, el registro del portamuestra libre de arcilla ($I_v(2\theta)$, curva b figura V.1). La otra corrección fué por los factores de Lorentz y polarización ($L_p(2\theta)$) (2, pp.142-144), que -por tratarse de una muestra orientada- se consideró el correspondiente a un monocristal. Por último, el factor de estructura asignado ($F^2(2\theta)$) fue el reportado por Cole y Lancucki (3) para la Montmorillonita sódica.

Los valores definitivos de las intensidades[#] se cal

Los datos originales no fueron corregidos por el ancho instrumental, la relación ancho del pico observado a ancho instrumental es mayor que 15, lo que asegura un error insignificante en el ancho del pico verdadero (4, p. 131).

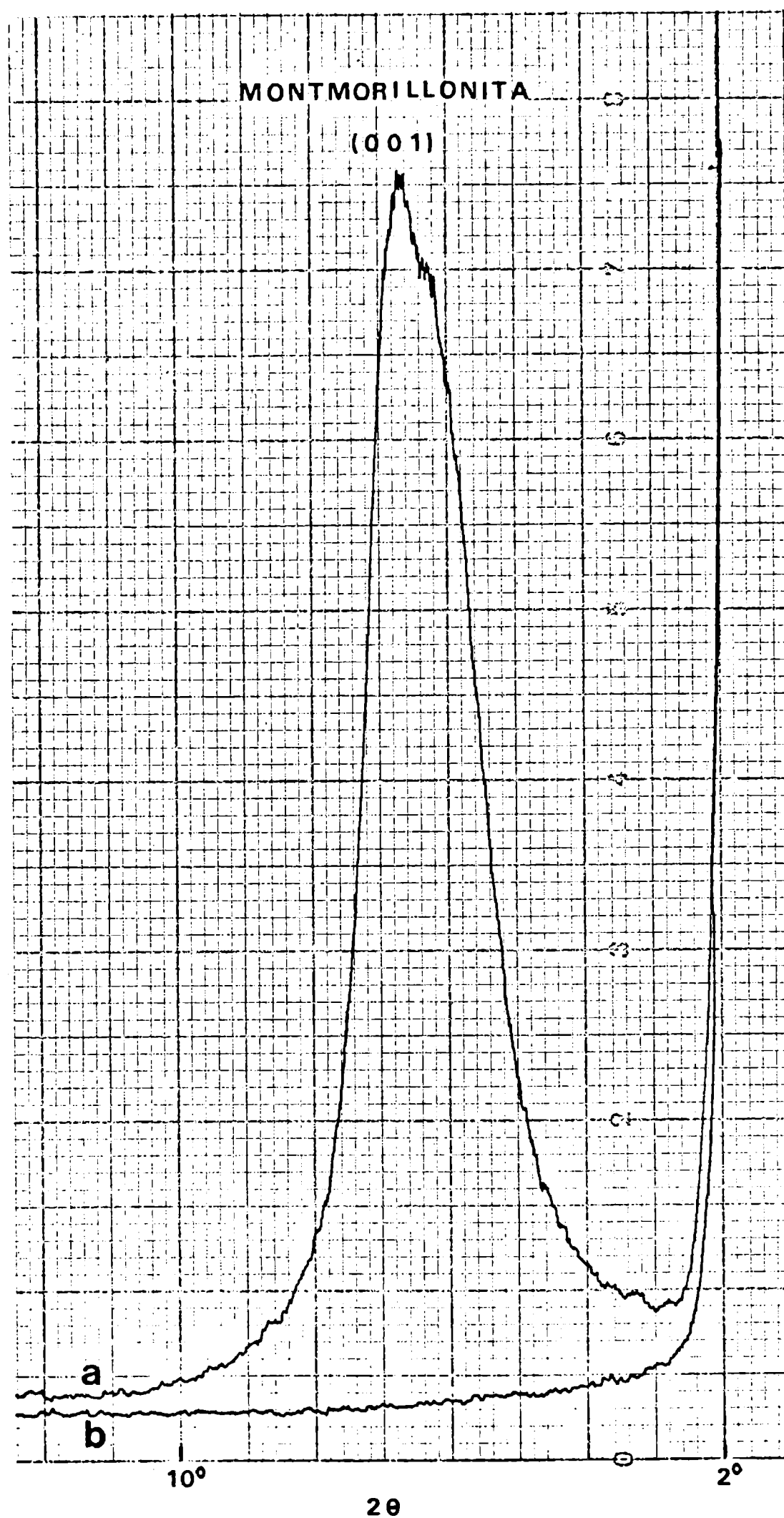


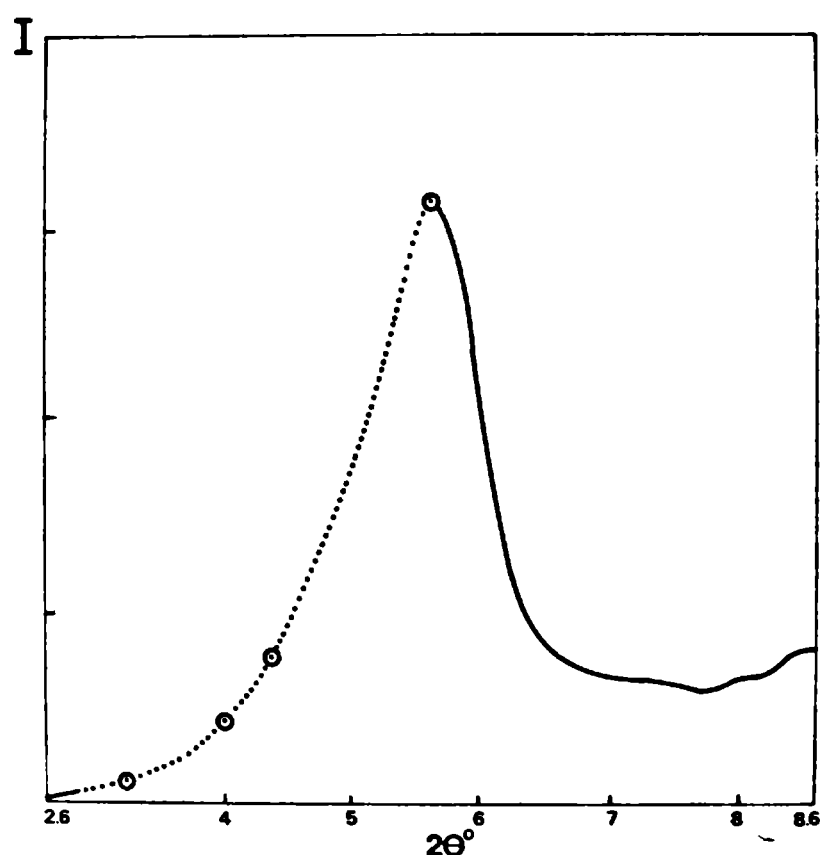
Figura V.1: Montmorillonita: a) Línea de difracción correspondiente a los planos (001) b) Fondo producido por el portamuestra de vidrio (escala de intensidades arbi

cularon a través de la siguiente fórmula:

$$I(\psi) = \frac{I_e(\psi) - I_v(\psi)}{(Lp(2\theta)F^2(2\theta))} \quad (V.1)$$

Estos valores se han graficado en la figura V.2

Figura V.2: Montmorillonita, pico de difracción corregido: los círculos indican las intensidades correspondientes a los ángulos de la Tabla V.1. La zona punteada muestra la región del pico utilizada para el cálculo de los Coeficientes de Fourier.



En ella se puede observar que debido a la presencia en la muestra de otras especies minerales, distintas a la Montmorillonita, la intensidad en los altos ángulos no cae a cero. Para evitar la influencia de las sustancias espúreas, se seleccionaron entonces los datos del lado derecho (Tabla V.1)

ψ_i (rad)	I_i (*)	λ_i	Valores Calculados (†)
π	630.6	6.53×10^{-2} -1.0074 1.8698	$C = 70.9$ $\langle N \rangle = 2.61 \pm 0.05$
2.47	158.9		
2.24	85.0		
1.79	21.5		

Tabla V.1: Valores correspondientes a la Montmorillonita, utilizando tres multiplicadores de Lagrange. (* unidades arbitrarias. † el cálculo del error en $\langle N \rangle$ se explicará en el §4).

El cálculo de la distribución de tamaños, se realizó siguiendo los mismos lineamientos que en los ejemplos numéricos del Capítulo IV. Analizando las sucesivas distribuciones $\hat{\rho}$ calculadas con uno, dos y tres multiplicadores, se halló que el último caso era suficiente para reproducir (dentro del error experimental), las intensidades en otros puntos que no fueran los utilizados en los cálculos. Por esta razón se escriben en la Tabla V.1 los valores hallados de λ_i , C y $\langle N \rangle$ solo para este caso. En la figura V.3 se puede observar la distribución de tamaños correspondientes (curva a).

Con el objeto de comparar estos resultados con los obtenidos por medio de los Coeficientes de Fourier (5), se tomaron 114 datos espaciados en $\Delta\psi \approx 0.011$ ($\Delta 2\theta \approx 0.02^\circ$). Estos mismos valores fueron asignados a los ángulos simétricos respecto del máximo, de maneu

ra de trabajar como lo prescribe el método, es decir, con un pico simétrico (de esta manera se evitó también, la influencia de las o tras sustancias difractantes distintas de la Montmorillonita). En la figura V.2, la zona punteada de la curva indica los valores utilizados para estos cálculos. La distribución resultante se incluyó en la figura V.3, junto a la correspondiente distribución obtenida por medio de la TI.

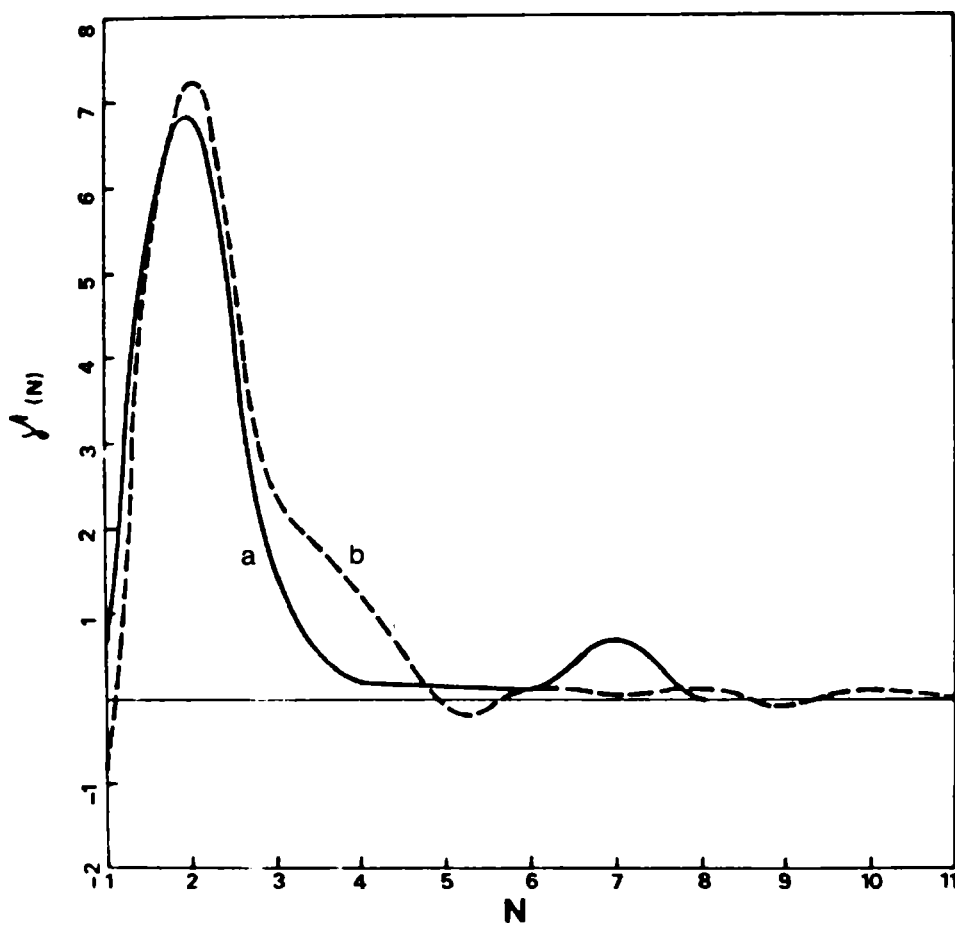


Figura V.3: Montmorillonita: a) Distribución de Tamaños calculada con tres multiplicadores de Lagrange. b) Distribución de Tamaños calculada con el método de los Coeficientes de Fourier.

V.3 CAOLINITA

El material utilizado en este ejemplo fue Caolinita pura ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) proveniente de la firma Fisher Scientific Company E.E.U.U.

El estudio realizado sobre esta muestra, consistió en calcular la distribución de tamaños en el primer y segundo orden de difracción de los planos (001). Ambas líneas se ilustran en la figura V.4, que es copia del registrador del difractómetro. De ella se puede inferir a simple vista (por el poco ensanchamiento de las líneas) que los cristales de esta arcilla son más grandes que los de la Montmorillonita.

Entre ambos máximos, pueden observarse una serie de picos muy pequeños que se diferencian del fondo y se debe a la contribución de algunas reflexiones (no basales) de cristales que no están completamente orientados. Por esta razón se tuvieron en cuenta aquellos valores de intensidad que se encontraban próximos a los picos considerados.

Las correcciones realizadas en los valores experimentales, se hicieron de idéntica forma que en el ejemplo del párrafo anterior, a excepción de que aquí la contribución proveniente del vidrio se consideró nula ($I_V(2\theta)=0$). El factor de estructura correspondiente a esta muestra también se obtuvo de la referencia 3. Los valores definitivos de la intensidad para ambas regiones del espectro, se ilustran en las figuras V.5 y V.6, donde se pone de manifiesto la simetría de los picos y la buena definición respecto del fondo.



Figura V.4: Caolinita: Picos correspondientes al primer y segundo orden de difracción de los planos (001) (escala de intensidades arbitraria).

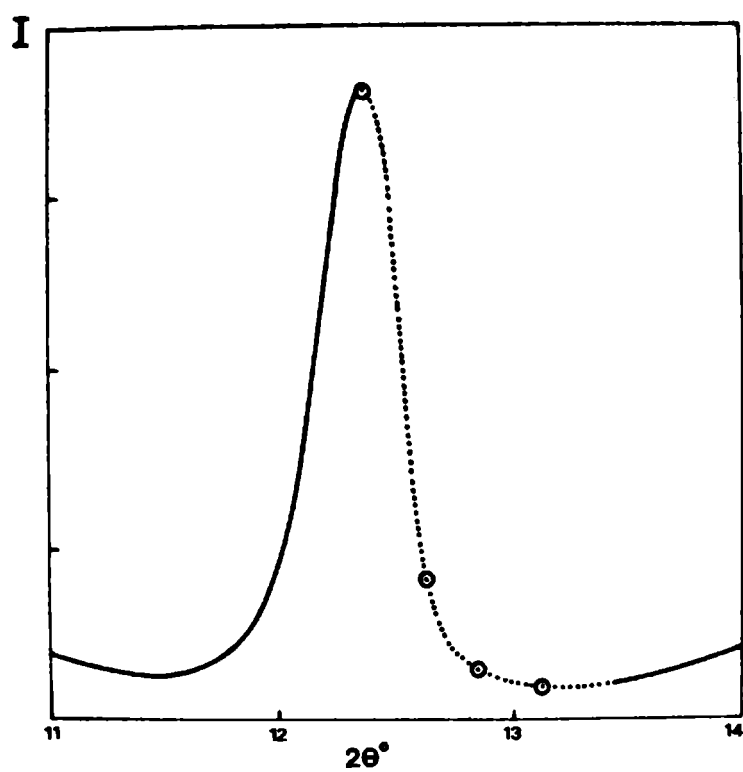


Figura V.5: Caolinita: Primer orden de difracción (intensidades corregidas). Los círculos indican las intensidades correspondientes a los ángulos de la Tabla V.2.

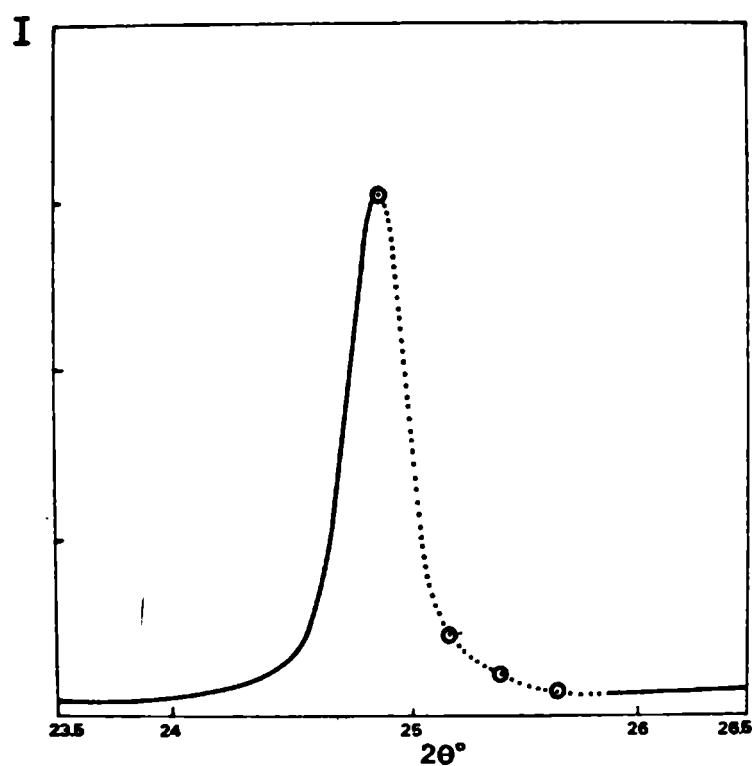


Figura V.6: Caolinita: Segundo orden de difracción (intensidades corregidas). Los círculos indican las intensidades correspondientes a los ángulos de la Tabla V.3.

Para seleccionar los datos (entre todos los medidos) se siguió idéntico criterio que el empleado en la Montmorillonita, o sea se tomó el correspondiente al máximo ($\psi = \pi$) y los restantes en

ángulos de un solo lado del pico (Tablas V.2 y V.3). Los primeros subíndices indican el orden de difracción a que pertenece cada dato y los segundos al número de orden que le corresponde ($i=1,2,3,4$).

$\psi_{1,i}$ (rad)	$I_{1,i}$ (*)	$\lambda_{1,i}$	Valores Calculados (†)
π	31.61	1.176×10^{-3} 9.6×10^{-4} -0.146	$C = 7.5 \times 10^{-2}$ $\langle N \rangle = 16.6 \pm 2.8$
3.213	7.05		
3.273	2.30		
3.334	1.74		

Tabla V.2: Valores correspondientes al primer orden de difracción de la caolinita, utilizando tres multiplicadores de Lagrange (* unidades arbitrarias. † el cálculo del error en $\langle N \rangle$ se explicará en el §4)

$\psi_{2,i}$ (rad)	$I_{2,i}$ (*)	$\lambda_{2,i}$	Valores Calculados (†)
π	1.36	1.039×10^{-3} 6.471×10^{-3} -6.19×10^{-2}	$C = 2.9 \times 10^{-3}$ $\langle N \rangle = 16.1 \pm 1.9$
3.176	0.22		
3.206	9.9×10^{-2}		
3.236	6.1×10^{-2}		

Tabla V.3: Valores correspondientes al segundo orden de difracción de la caolinita, utilizando tres multiplicadores de Lagrange (* unidades arbitrarias, † el cálculo del error en $\langle N \rangle$ se explicará en el §4)

Estos valores se utilizaron para calcular los operadores $\hat{\rho}$ (ecuación IV.17) con tres multiplicadores de Lagrange λ_i . Las funciones de distribución resultantes en ambos picos reproducen satisfactoriamente, valores de intensidad en otros ángulos distintos a los utilizados para el cálculo.

Los resultados definitivos correspondientes a las distribuciones $\hat{\rho}(N)$ para los dos órdenes de difracción pueden verse en las curvas a y b de la figura V.7. En las tablas V.2 y V.3 se indican los valores medios $\langle N \rangle$ y las constantes de ajuste C para cada caso.

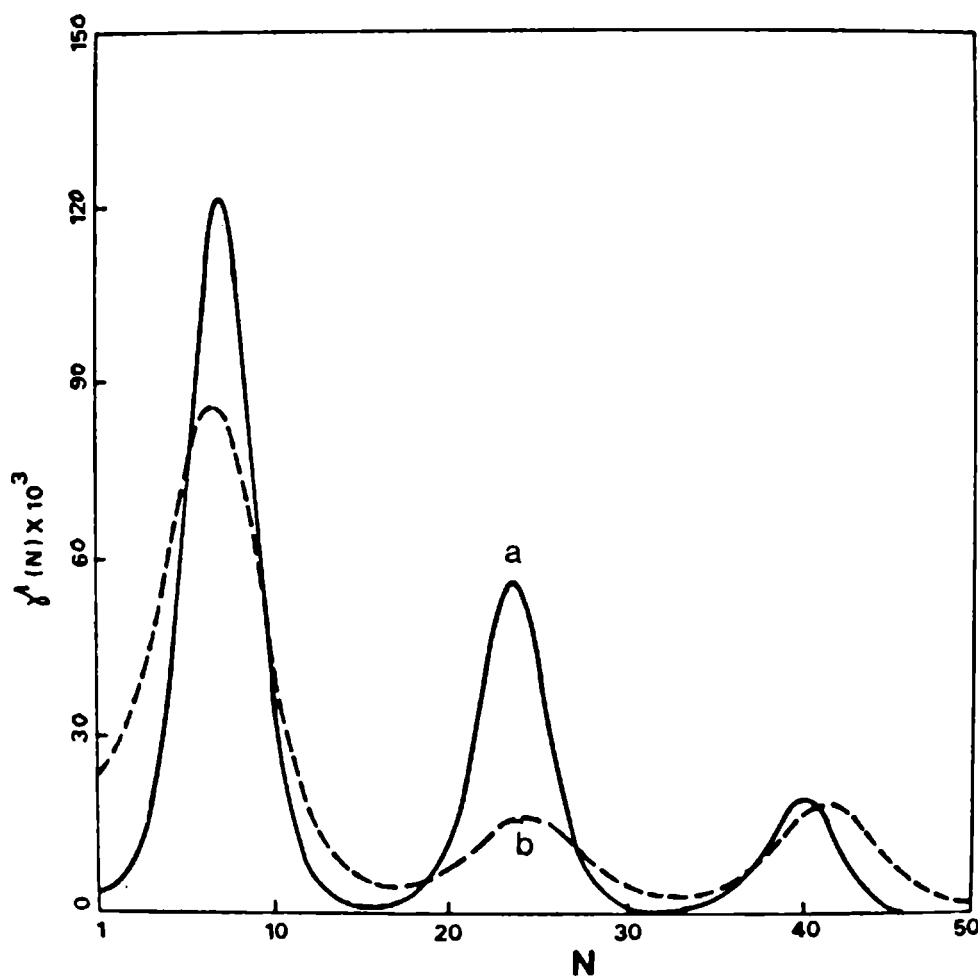


Figura V.7: Caolinita: a) Distribución de Tamaños calculada con tres multiplicadores de Lagrange en el primer orden de difracción b) Distribución de Tamaños calculada con tres multiplicadores de Lagrange en el segundo orden de difracción.

Para el caso de las distribuciones de tamaños utilizando los Coeficientes de Fourier (5), se tuvieron en cuenta los valores de difracción a un solo lado de cada pico, y se asignaron las mismas intensidades a los correspondientes ángulos simétricos respecto del máximo.

En el primer orden el conjunto consistió de 53 datos espaciados en $\Delta\psi=0.005$ ($\Delta 2\theta \approx 0.02^\circ$), o sea desde el máximo $\psi_m = \pi$ hasta $\psi_{\min} = 3.405$ ($> \psi_{1,4}$).

El segundo orden es más estrecho y por lo tanto la intensidad cae al valor del fondo en un rango de ángulos menor. En este caso se consideraron 23 puntos a igual intervalo que en el primer orden (en esta región de ángulos corresponde $\Delta(2\theta) \approx 0.04^\circ$).

En las figuras V.5 y V.6 se han indicado con línea de puntos, las zonas de cada pico que se tomaron como datos para los cálculos con Fourier.

Las distribuciones de tamaños calculadas con este segundo método, poseían su valor máximo en $N=1$ y luego (para $N>1$) oscilaban entre valores positivos y negativos de uno a varios órdenes de magnitud menor a $\gamma(1)$ (en ambos casos el $\langle N \rangle$ apenas superaba la unidad). Estos resultados no tienen ninguna significación y por lo tanto no fueron incluídos en forma mas detallada (la discusión de los mismos se realiza en el inciso 5 de este Capítulo).

V.4 CALCULO DE ERRORES

En los incisos anteriores se dieron dos ejemplos de aplicación de la teoría propuesta, dando las distribuciones de tamaños y sus valores medios. Pero toda teoría predictiva (y su correspondiente método de cálculo) debe contemplar la estimación de los errores a que está afectada, de manera de darle confiabilidad a los resultados.

Los errores en la determinación de la distribución de tamaños utilizando la TI, provienen principalmente de dos fuentes la primera de ellas es intrínseca al método mismo, y resulta de utilizar un número finito de multiplicadores de Lagrange y la segunda se corresponde con los errores provenientes de la medición de los puntos experimentales. A continuación se desarrollarán cada uno de ellos.

V.4.1 ERRORES INTRINSECOS

La distribución de tamaños calculada con un número M de multiplicadores de Lagrange, se realiza utilizando $M+1$ valores experimentales. La proximidad de los resultados a los verdaderos valores, dependerá exclusivamente de la información que posean los datos.

Como ejemplo de lo anterior, se citará el caso de la información contenida en el punto central del pico (para una muestra orientada):

La función intensidad IV.21 toma el valor máximo en

$\psi = \pi$, o sea:

$$\begin{aligned}
 I(\pi) &= C \sum_{N=1}^{\infty} \gamma(N) \frac{\text{sen}^2(N\pi)}{\text{sen}^2(\pi)} = \\
 &= C \sum_{N=1}^{\infty} \gamma(N) N^2 = C \langle N^2 \rangle \quad (V.2)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, utilizar como dato el valor máximo del pico, implicará automáticamente disponer de la información del segundo momento de la distribución. Otros puntos del pico, podrán poseer mayor o menor información que éste, pero la teoría asegura que la inclusión de un dato adicional (para asegurar un nuevo multiplicador), llevará sistemáticamente a una distribución mejorada.

De esta manera se dispone de un método iterativo que converge al valor verdadero de la distribución de tamaños. Sin embargo este recurso tiene límite para su aplicación. La cota máxima está determinada por la precisión en la medición de las intensidades de difracción. Como se dijera oportunamente, en los ejemplos dados en el presente capítulo se utilizaron el número de multiplicadores necesarios para lograr reproducir, dentro del error experimental, algunos valores de la intensidad difractada. Estos puntos -no incluídos en el conjunto de datos- debieron medirse exclusivamente, para determinar la bondad de las predicciones de las distribuciones calculadas. Es así como una vez logradas estas predicciones carece de sentido incluir nuevos multiplicadores de Lagrange, pues las intensidades no se podrán conocer con mayor precisión que la que per-

mita el error experimental.

De manera que se puede estimar el error intrínseco de este método, teniendo en cuenta las distribuciones calculadas con las dos últimas funciones estadísticas $\hat{\rho}$: la distribución verdadera $\gamma_v(N)$ estará dentro de los límites siguientes:

$$\gamma_M(N) - \Delta(N) < \gamma_v(N) < \gamma_M(N) + \Delta(N)$$

con $\Delta(N) = |\gamma_M(N) - \gamma_{M-1}(N)|$

donde $\gamma_M(N)$ indica la distribución calculada con un número M de multiplicadores de Lagrange y $\gamma_{M-1}(N)$ la correspondiente anterior.

V.4.2 ERRORES PROVENIENTES DE LAS MEDICIONES

En la presente sección se estudiarán los errores en los resultados, producidos exclusivamente por la indeterminación en las intensidades experimentales $I(\psi)$.

Todos los espectros de difracción están afectados de un fondo de radiación, proveniente de la fluorescencia de la muestra, dispersión Compton etc. (2, pp. 489-494). En el presente estudio se supondrá que este fondo -en el rango de ángulos donde están definidos los picos- es constante (6) y el error en su valor es B .

Por otro lado, el sistema de generación y colección de datos está afectado de fluctuaciones que dependen del instrumento y de las condiciones experimentales (2, pp. 606-612 y 6, Cap.XI).

Estos errores ($\epsilon(\psi)$) pueden considerarse de manera independiente del fondo, ya que este último se toma como un promedio sobre todo el rango de medida, mientras que los anteriores dependen en cada punto del valor instantáneo de las intensidades.

De las consideraciones anteriores puede afirmarse que las cotas máximas y mínimas para cada $I(\psi)$, están dadas por la siguiente desigualdad:

$$I^-(\psi) < I(\psi) < I^+(\psi) \quad (V.3)$$

donde

$$I^-(\psi) = I(\psi) - \epsilon(\psi) - B$$

$$I^+(\psi) = I(\psi) + \epsilon(\psi) + B$$

La esquematización de esta condición se indica en la figura V.8

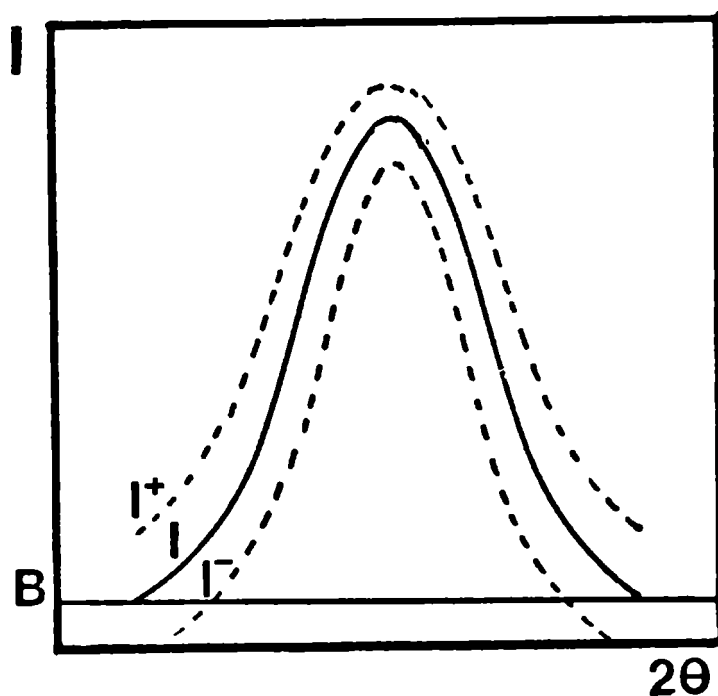


Figura V.8: Esquema de las cotas máximas (I^+) y mínima (I^-) de un pico de difracción libre de error (I).

Teniendo en cuenta las funciones de distribución $\hat{\rho}^+$ y $\hat{\rho}^-$ que son soluciones para las curvas de cota máxima y mínima, la ecuación V.3 puede escribirse:

$$C^- \text{Tr} (\hat{\rho}^- \hat{G}) < C \text{Tr} (\hat{\rho} \hat{G}) < C^+ \text{Tr} (\hat{\rho}^+ \hat{G}) \quad (\text{V.4})$$

donde C^- y C^+ son las correspondientes constantes de ajuste.

En virtud de la función interferencia IV.21 de muestras orientadas (como lo son las de los ejemplos de este capítulo), la inecuación V.4 toma la forma:

$$C^- \sum_N \gamma^-(N) \frac{\text{sen}^2(N\psi)}{\text{sen}^2(\psi)} < C \sum_N \gamma(N) \frac{\text{sen}^2(N\psi)}{\text{sen}^2(\psi)} < C^+ \sum_N \gamma^+(N) \frac{\text{sen}^2(N\psi)}{\text{sen}^2(\psi)} \quad (\text{V.5})$$

con $N=1, \dots, \infty$ y $\gamma^-(N)$ y $\gamma^+(N)$ las distribuciones (normalizadas) de tamaños que generan $I^-(\psi)$ e $I^+(\psi)$.

Puede demostrarse que los cocientes de senos, son funciones linealmente independientes en el intervalo $\psi \in (\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2})$, o sea

$$\frac{\text{sen}^2(N\psi)}{\text{sen}^2(\psi)} \neq \sum_{K=1}^{\infty} A_K \frac{\text{sen}^2(K\psi)}{\text{sen}^2(\psi)} \quad (\text{V.6})$$

con $K \neq N$. Por lo tanto la desigualdad V.5 se cumple para cada término de las sumas:

$$C^- \gamma^-(N) < C \gamma(N) < C^+ \gamma^+(N) \quad (\text{V.7})$$

Esta expresión conduce inmediatamente (multiplicando por N m.a m.y sumando sobre N) a:

$$C^- \langle N \rangle^- < C \langle N \rangle < C^+ \langle N \rangle^+ \quad (V.8)$$

siendo $\langle N \rangle^-$ y $\langle N \rangle^+$ los momentos de primer orden de las distribuciones $\gamma^-(N)$ y $\gamma^+(N)$.

Entonces, si se conocen las distribuciones de tamaños que generan las curvas de intensidad afectadas del máximo error, se pueden conocer las cotas de la $\gamma(N)$ a través de V.7 y la de su valor medio evaluando V.8.

Sin pérdida de generalidad, puede considerarse que el error en la determinación de la intensidad en cada punto, es proporcional a su valor instantáneo[#] Entonces si la constante de proporcionalidad es Δ , resulta:

$$\epsilon(\psi) = \Delta I(\psi) \quad (V.9)$$

Supóngase por un momento que el único error en $I(\psi)$ está dado por V.9, o sea que el resultado del experimento tiene co

Un ejemplo de esto es el error estadístico de conteo (6, p.472) que por ser su dispersión igual a la raíz cuadrada del número de cuentas, se puede ajustar el tiempo de medición de manera de satisfacer esta proporcionalidad en todos los ángulos registrados.

mo cota máxima a $I'(\psi)$:

$$I'(\psi) = I(\psi) + \Delta I(\psi) \quad (\text{V.10})$$

pudiendo ser Δ positivo o negativo. Entonces si $\gamma'(N)$ y C' son soluciones de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} I'(\psi) &= C' \sum \gamma'(N) \frac{\text{sen}^2(N\psi)}{\text{sen}^2(\psi)} = I(\psi) + \Delta I(\psi) \\ &= (1 + \Delta) I(\psi) = C(1 + \Delta) \sum \gamma(N) \frac{\text{sen}^2(N\psi)}{\text{sen}^2(\psi)} \end{aligned} \quad (\text{V.11})$$

teniendo en cuenta V.6 y la condición de normalización para $\gamma'(N)$, se llega a:

$$C' = C(1 + \Delta)$$

y

$$\gamma'(N) = \gamma(N)$$

(V.12)

Ahora, considérese que las mediciones tienen el error adicional B de la estimación del fondo (mayor o menor que cero), de modo que las cotas extremas para la intensidad "verdadera" $I(\psi)$ estarán dadas por:

$$I''(\psi) = I'(\psi) + B = C(1 + \Delta) I(\psi) + B$$

es decir:

$$C'' \sum_N \gamma''(N) \frac{\text{sen}^2(N\psi)}{\text{sen}^2(\psi)} = C(1+\Delta) \sum_N \gamma(N) \frac{\text{sen}^2(N\psi)}{\text{sen}^2(\psi)} + B \quad (\text{V.13})$$

igualando término a término resultan:

$$C'' \gamma''(1) = C(1+\Delta) \gamma(1) + B$$

y

$$C'' \gamma''(N) = C(1+\Delta) \gamma(N) \quad (N>1) \quad (\text{V.14})$$

Teniendo en cuenta nuevamente la normalización de $\gamma''(N)$, se obtiene:

$$C'' = B + C(1+\Delta) \quad (\text{V.15})$$

$$\gamma''(1) = \{C(1+\Delta) \gamma(1) + B\} / \{B + C(1+\Delta)\} \quad (\text{V.16})$$

$$\gamma''(N) = \gamma(N) C(1+\Delta) / \{B + C(1+\Delta)\} \quad (N>1) \quad (\text{V.17})$$

y con estas relaciones se llega a:

$$\langle N \rangle'' = \frac{B + C(1+\Delta) \langle N \rangle}{B + C(1+\Delta)} \quad (\text{V.18})$$

que es válida para cualesquiera de los momentos superiores $\langle N^2 \rangle$, $\langle N^3 \rangle$, ..., etc.

Las desigualdades V.15 a V.17 son generales respecto de los valores de B y Δ . Asignando a B y Δ los valores correspondientes al máximo y mínimo error, se pueden calcular las distribuciones $\gamma^+(N)$ y $\gamma^-(N)$. De esta manera se pueden evaluar sus valo-

res medios, que dan las cotas en V.8 del valor verdadero:

$$(1 - \Delta) \langle N \rangle - \frac{B}{C} < \langle N \rangle < (1 + \Delta) \langle N \rangle + \frac{B}{C} \quad (V.19)$$

Se puede demostrar que esta última desigualdad también se satisface para los momentos de orden p superior a uno:

$$(1 - \Delta) \langle N^p \rangle - \frac{B}{C} < \langle N^p \rangle < (1 + \Delta) \langle N^p \rangle + \frac{B}{C} \quad (V.20)$$

Los errores en los valores de los tamaños medios en las tablas V.1, V.2 y V.3, se calcularon mediante la desigualdad V.19. El valor de Δ utilizado fue el correspondiente al error estadístico de conteo, o sea $\Delta=0.01$ y las magnitudes del error B se estimaron de los espectros originales y luego se les asignó el valor adecuado a las escalas de intensidades utilizada. Así resultaron ser para la Montmorillonita $B_M=2$ y en la Caolinita $B_1=0.2$ y $B_2=0.005$ para el primero y segundo orden respectivamente.

Como ilustración de la propagación de errores, se ha graficado en las figuras V.9 y V.10, los errores porcentuales para los ejemplos de este capítulo. La ley que obedecen está dada por la ecuación:

$$\frac{\delta \langle N \rangle \%}{\langle N \rangle} = \Delta \% + \frac{B}{C} \frac{100}{\langle N \rangle} \quad (V.21)$$

donde $\Delta\%$ es 100Δ . Los círculos sobre las rectas indican los erro-

res en $\langle N \rangle$ que corresponden a los resultados de las tablas V.1, V.2 y V.3.

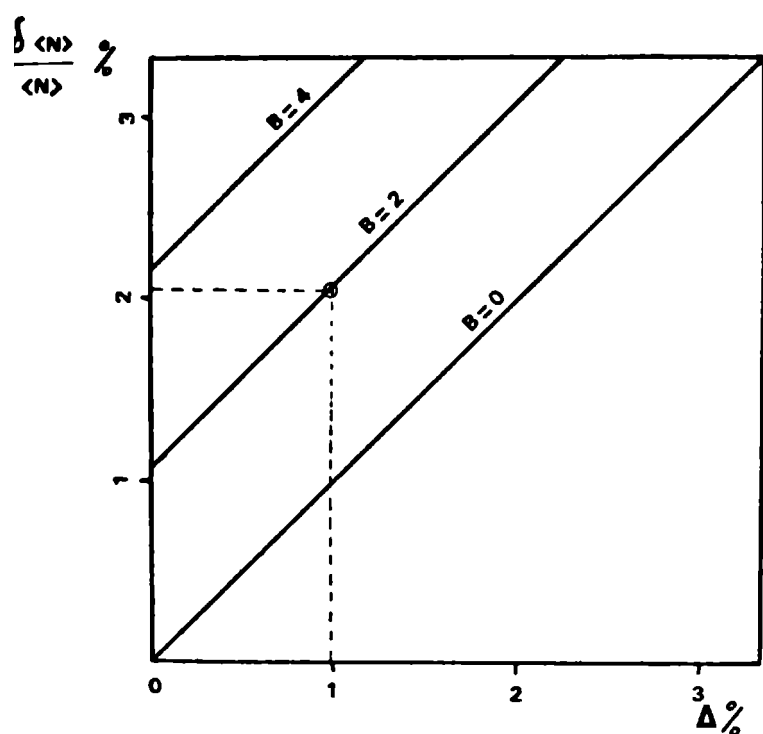


Figura V.9: Montmorillonita: rectas de error porcentual (ec.V.21) para diferentes valores de B. El círculo indica el error estimado para el valor de $\langle N \rangle$ en la Tabla V.1.

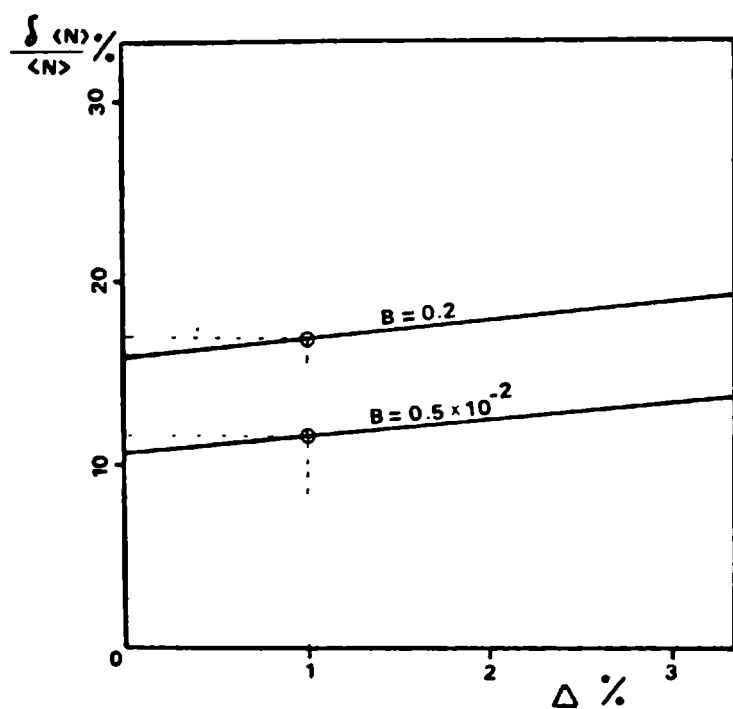


Figura V.10: Caolinita: rectas de error porcentual (ec.V.21). B=0.2 y B=0.005 corresponde al primer y segundo orden de d fracción respectivamente. Los círculos in indican los errores estimados para los valores de $\langle N \rangle$ en la Tabla V.2 y Tabla V.3.

Por medio de estas gráficas se puede saber a priori cuales son los requerimientos en la estimación de B y Δ para obtener un error prefijado en el $\langle N \rangle$.

V.5 CONCLUSIONES

En los primeros incisos de este capítulo, se dieron dos ejemplos de aplicación de la teoría propuesta, donde se calcularon las distribuciones de tamaños y sus valores medios para dos muestras de arcillas. Los resultados a que se llegó, son coincidentes con los estudios de origen geológico y compatibles con las observaciones realizadas con microscopía electrónica de transmisión[#].

Ambos ejemplos proveen una buena descripción de la implementación de la teoría, para la determinación de tamaños cristalinos y su comparación con el Método de los Coeficientes de Fourier permite visualizar las ventajas logradas. Sin embargo, es necesario discutir las razones de porqué Fourier conduce a buenos resultados en el primer caso y a malos en el segundo.

El pico estudiado de la Montmorillonita, cumple con las condiciones de poder medirse en un amplio rango de ángulos (evitando así el truncamiento) y de ser lo suficientemente ancho como para permitir un óptimo muestreo. Por estas razones se obtiene una buena definición del pico y de su transformada, lo que dá confia-

[#] Si bien no se hicieron estudios sistemáticos con este instrumento, las fotografías tomadas de las muestras permitieron confirmar, que los tamaños estaban dentro del rango de los resultados obtenidos con difracción de rayos X. Ver página 110.

bilidad a la distribución de tamaños calculada por su intermedio.

Las ventajas mencionadas en el párrafo anterior, permitieron reproducir satisfactoriamente la gran mayoría de los datos experimentales, a excepción del punto central (máximo) del pico y los ubicados próximos a él. Esta última desventaja no es atribuible a errores en el muestreo, sino que se debe a la naturaleza del cálculo de los coeficientes: ellos surgen de evaluar la transformada en $\psi \in (\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2})$ del producto $I(\psi) \cdot \text{sen}^2 \psi$ (8, 9), y como $\text{sen} \psi$ se anula en $\psi = \pi$ -que es precisamente donde $I(\psi)$ tiene el máximo-, los coeficientes del desarrollo de Fourier serán independientes del valor que tome $I(\psi)$ en ese punto. Por esta razón la antitransformada no puede reproducir el máximo, perdiendo así la información del segundo momento de la distribución de tamaños. (Ver inciso V.4.1).

A pesar de las dificultades que posee el método de los Coeficientes de Fourier (6), puede afirmarse que los resultados obtenidos para la Montmorillonita son confiables. La negatividad de $\gamma(1)$ se puede superar variando el valor del fondo utilizado para corregir los datos (6) y se verificó que esta modificación no altera sustancialmente el valor de $\langle N \rangle$.

De las discusiones anteriores puede concluirse, que la TI provee una excelente descripción de la distribución de tamaños en esta arcilla, con la gran ventaja, sobre los Coeficientes de Fourier, de necesitar un número de datos que es menor en dos órdenes de magnitud, al necesitado por este.

En el segundo ejemplo experimental, los picos estudiados

no satisfacen las condiciones necesarias para optimizar el cálculo de los Coeficientes de Fourier: el número de datos utilizados en ambos casos, no es suficiente para dar una descripción aproximada de la distribución de tamaños y los resultados obtenidos no poseen ninguna utilidad. Para lograr en estos picos convergencia de la transformada, sería necesario medir las intensidades con un paso mucho menor y en un rango varias veces superior al utilizado, conduciendo inevitablemente a un incremento considerable en el número de datos. Pero este último requerimiento no hubiera podido satisfacerse en esos picos, pues -por ser ellos muy estrechos- no tiene sentido medirlos mas allá de los ángulos donde se confunde la señal con el fondo. Por estas razones el Método de los Coeficientes de Fourier no es aplicable en estos casos.

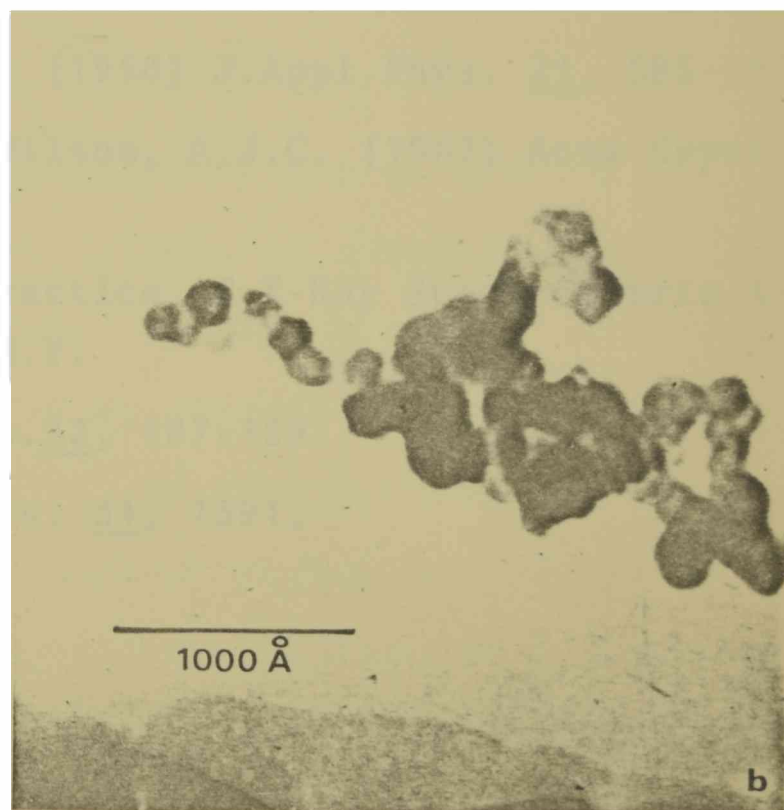
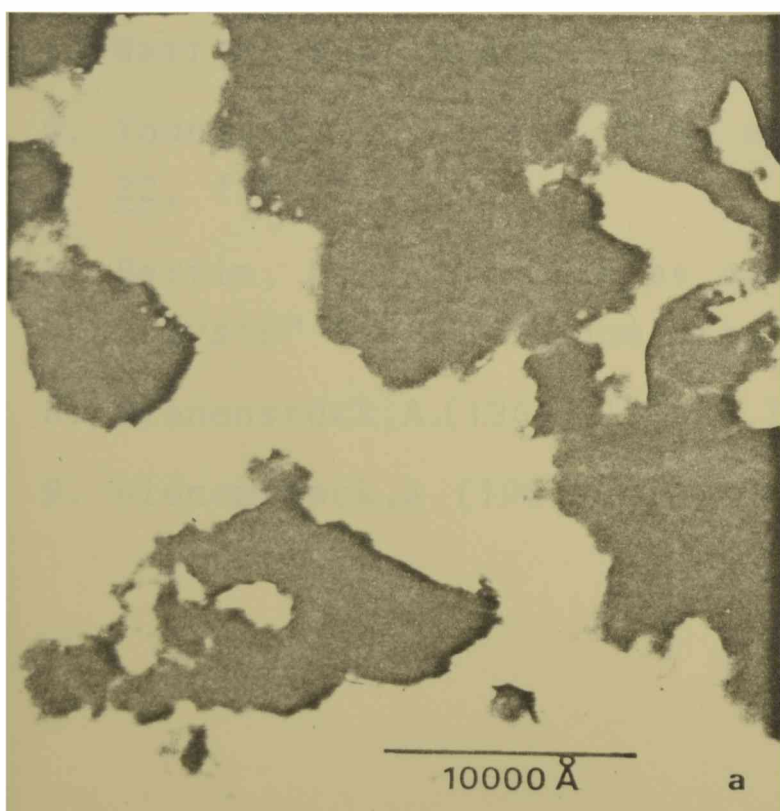
En la última parte del capítulo, se realiza el estudio de los errores que afectan al método propuesto. Por medio de este análisis se llega a una relación simple, que resume los efectos que en los resultados producen los errores instrumentales. Esta particularidad brinda al experimentador una herramienta de fundamental importancia, para poder programar sus experiencias en función del error deseado en la distribución $\gamma(N)$, como en cualesquiera de sus momentos.

El autor desea agradecer al Dr.E.Aglietti del CETMIC por facilitarle las arcillas estudiadas, al Dr.M.Iñíguez por su opinión en la discusión de los resultados experimentales y al personal del Departamento de Radiobiología de la Comisión Nacional de Ener-

gía Atómica, por su colaboración en las observaciones con el microscopio electrónico de transmisión.

Fotografías tomadas con microscopio de transmisión:

- a) Montmorillonita: Los cristales de esta arcilla son extremadamente pequeños, y por lo tanto no pueden distinguirse por observación microscópica.
- b) Caolinita: Aquí se puede observar la forma hexagonal de los cristales, cuyas dimensiones son aproximadamente 200 Å. La distribución de tamaños calculada en el inciso 3 se refiere a los espesores perpendiculares al plano del papel y su valor medio es $\langle N \rangle = 16.1$ (Tabla V.3). Multiplicando a $\langle N \rangle$ por el espacio $d_{001} = 7.13$ Å resulta que el espesor de los cristales es de 117 Å. Este valor es compatible con lo observado en la fotografía.



REFERENCIAS

1. Guérin, D.M.A., Alvarez, A.G., Rebollo Neira, L.E., Plastino, A. L. and Bonetto, R.D., Aceptado para su publicación en Acta Cryst. (1985)
2. Klug, H.P. and Alexander L.E. (1974) "X-Ray Diffraction Procedures" J.Wiley and Sons N.Y.
3. Cole, W.F. and Lancucki, C.J. (1966) Acta Cryst. 21, 836-838.
4. Brindley, G.W. and Brown, G (1980), Mineralogical Society Monograph N°5: "Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identifications", Mineralogical Society, 41 Queen's Gate London SW7 5HR.
5. Warren, B.E. and Averbach, B.L. (1950) J.Appl.Phys. 21, 595-599.
6. Young, R.A., Gerdes, R.J. and Wilson, A.J.C. (1967) Acta Cryst. 22, 155-162.
7. Bertin, E.P. "Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis" (1975) Plenum Press. N.Y.
8. Bienenstock, A. (1961) J. Appl. Phys. 32, 187-189.
9. Bienenstock, A. (1963) J. Appl. Phys. 34, 1391.

C A P I T U L O VI

DETERMINACION DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS EN MUESTRAS DESORIENTADAS

VI.1 INTRODUCCION

Los estudios realizados previamente, han tratado sobre la determinación de tamaños cristalinos en muestras cuyo estado de orientación era de ordenamiento regular. A partir del modelo de cristal adoptado, lo expresado en el párrafo anterior quiere significar que los cristales en el polvo, se consideraron con sus columnas de centros dispersores paralelos al vector de difracción \vec{S} . Obviamente el tratamiento para muestras cuyo estado de orientación no sea éste, requiere un estudio más exhaustivo y un primer planteo para el mismo se dará en este capítulo.

En los trabajos reportados en referencias 1 a 4 se dan ejemplos de determinación de tamaños por medio de los coeficientes de Fourier (1). Si bien en ellos no se hace mención del estado de orientación de los cristales, ya se demostró en el Capítulo III que este método es estrictamente aplicable a muestras completamente

orientadas. No obstante esto, el mismo se utiliza prescindiendo de que la muestra posea o no textura (u orientación preferencial). Por esta razón se denominará aquí "tratamiento clásico" a la determinación de tamaños cristalinos utilizando un criterio que se basa en muestras perfectamente orientadas. •

Para estudiar el problema de polvos desorientados es necesario retornar al modelo físico de cristal adoptado. Este modelo en forma de columnas, es suficiente para analizar que ocurre con la difracción producida por un bloque no orientado. En la Figura VI.1 se ilustran dos cristales idénticos con diferentes inclinaciones respecto al vector de difracción \vec{S} :

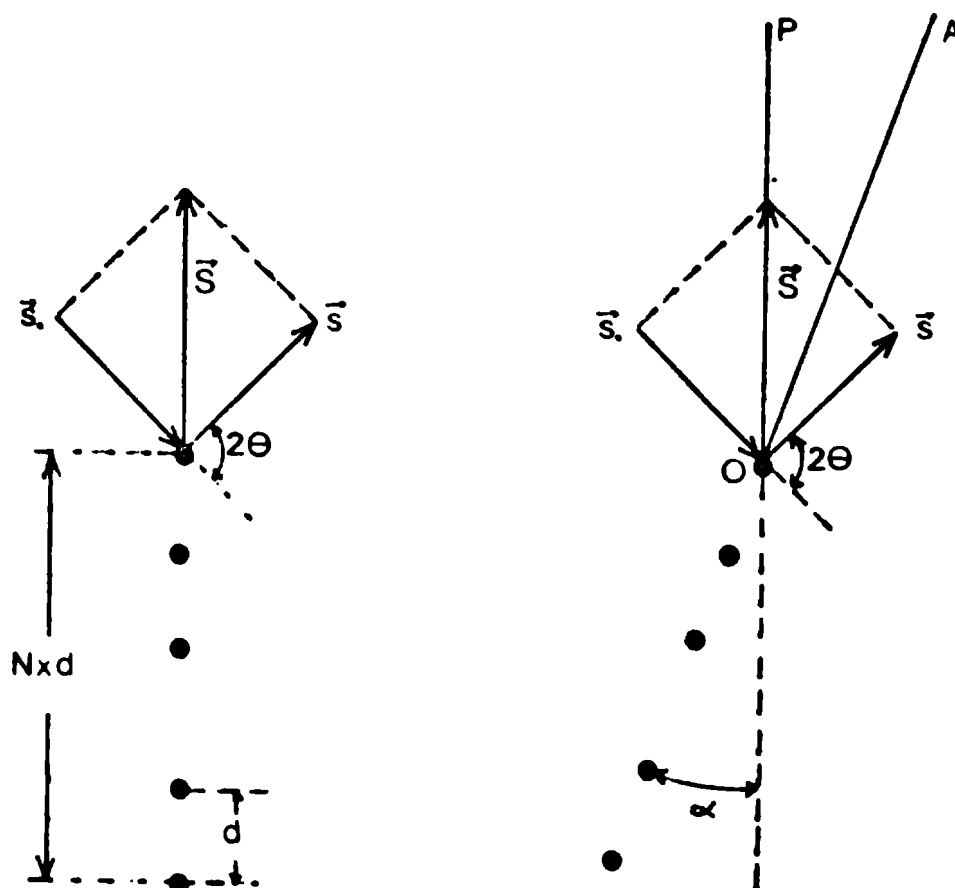


Figura VI.1: Esquema comparativo de la difracción de dos cristales (columnas) idénticos, estando uno orientado en la dirección de \vec{S} (izquierda) y el otro desorientado (derecha).

Como se indicara en los Capítulos III y IV, la función interferencia correspondiente al cristal orientado de la figura anterior, es:

$$G(N, \psi, 0) = \frac{\text{sen}^2(N \psi)}{\text{sen}^2(\psi)}$$

y se puede demostrar (5, pp 518-521) que al cristal desorientado le corresponde:

$$G(N, \psi, \alpha) = \frac{\text{sen}^2(N \psi \cos \alpha)}{\text{sen}^2(\psi \cos \alpha)} \quad (\text{VI.1})$$

Si en la muestra existen cristales con diferentes orientaciones y tamaños, la intensidad total será la suma de las contribuciones individuales de cada uno de ellos. Para llevar a cabo esta suma se considerará que la distribución $\gamma(N, \alpha)$ se puede factorizar de la siguiente forma[#]:

$$\gamma(N, \alpha) = \gamma_1(N) \gamma_2(\alpha) \quad (\text{VI.2})$$

La interpretación física de la distribución $\gamma_2(\alpha)$ es la siguiente: Sea O (Figura VI.1) un punto de referencia en el pol-

[#] Esta es una manera aproximada de tratar el problema, pues no se puede asegurar que esta hipótesis se satisfaga estrictamente en los casos reales.

vo, \overline{OA} la dirección de una columna y \overline{OP} la recta a la que pertenece \mathcal{S} . Si estas dos rectas forman un ángulo α , entonces la probabilidad $p(\alpha)$ que la recta a la que pertenece \overline{OA} esté dentro de un ángulo sólido $d\Omega$ en el entorno de A , es precisamente $\gamma_2(\alpha)d\Omega$. Por la simetría cilíndrica del modelo, la orientación no depende del ángulo polar en torno de \overline{OP} , luego:

$$p(\alpha) = 2\pi \gamma_2(\alpha) \operatorname{sen}(\alpha) d\alpha$$

Las condiciones de normalización para las distribuciones $\gamma_1(N)$ y $\gamma_2(\alpha)$ se escriben:

$$\sum_{N=1}^{\infty} \gamma_1(N) = 1$$

y

(VI.3)

$$2\pi \int_0^{\pi} \gamma_2(\alpha) \operatorname{sen}(\alpha) d\alpha = 1$$

A partir de las consideraciones anteriores, la expresión general de la función interferencia de un polvo (ecuación IV.9) se expresa:

$$J(\psi) = \sum_{N=1}^{\infty} \gamma_1(N) \int_0^{\pi} 2\pi \frac{\operatorname{sen}^2(N\psi \cos\alpha)}{\operatorname{sen}^2(\psi \cos\alpha)} \gamma_2(\alpha) \operatorname{sen} \alpha d\alpha \quad (\text{VI.4})$$

Esta ecuación permite observar claramente que una misma distribución de tamaños en distintas condiciones de orienta-

ción producirá diferentes espectros de difracción[#]

Como el problema central de este trabajo es el de determinar la distribución de tamaños, es necesario utilizar algún criterio que permita independizarse del efecto producido por la orientación. Con este propósito se aplicará en el inciso siguiente, el criterio clásico que fuera definido anteriormente.

Por otro lado, en el caso de orientación al azar la función $\gamma_2(\alpha)$ toma el valor constante $(4\pi)^{-1}$ y la integral en VI.4 se puede resolver analíticamente. Desde el punto de vista experimental, esta situación tiene un interés particular y será tratado en el inciso 4.

VI.2 DESORIENTACION PARCIAL: TRATAMIENTO CLASICO

El propósito de este inciso es dar un ejemplo numérico, donde se pueda aplicar el criterio clásico a una muestra que posee orientación preferencial. Las razones de utilizar nuevamente un ejemplo teórico, son las mismas que las dadas en el Capítulo IV: para saber cuán buenos son los resultados es necesario conocer la solución exacta del problema; y al no existir un método confiable para obtener esta información de un experimento real, es menester utilizar datos ficticios calculados a partir del modelo físico adoptado.

El lector interesado en la determinación de la distribución de orientaciones, puede remitirse a las referencias 6 y 7, así como a las citas que ellas contienen.

Los datos de difracción se tomaron evaluando la ecuación VI.4 (recordar que $I(\psi)=CJ(\psi)$), utilizando para $\gamma_1(N)$ la curva logaritmo-normal del segundo ejemplo del Capítulo IV y para $\gamma_2(\alpha)$ una curva gaussiana:

$$\gamma_1(N) = \gamma_1^0 \exp \left(- \left(\ln N - \ln N_0 \right) / \ln \sigma \right)^2 \right)$$

$$\gamma_2(\alpha) = \gamma_2^0 \exp \left(- \omega (\alpha - \alpha_0)^2 \right)$$

donde γ_1^0 y γ_2^0 son los factores de normalización.

Los valores asumidos para las constantes que determinan estas curvas fueron: $N_0=3$, $\sigma=1.3$, $\alpha_0=0^\circ$ y $\omega=0.25$.

A estas distribuciones les corresponden $\langle N \rangle = 3.33$ y $\langle \alpha \rangle = 11.6^\circ$ respectivamente. Por último, a la constante C se le asignó el valor 1542.

En la figura VI.2 se ha graficado la distribución $\gamma_2(\alpha)$ y ella permite visualizar el grado de desorientación de los cristales.

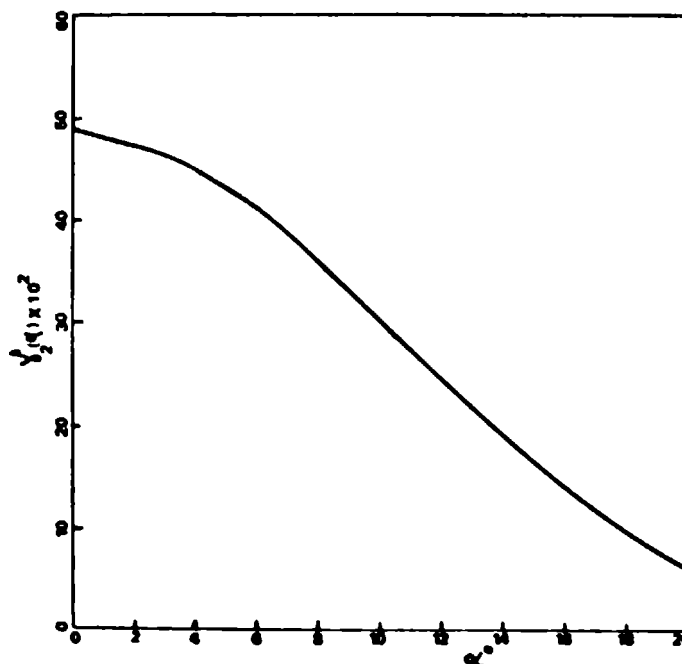


Figura VI.2: Distribución Gaussiana de orientaciones $\gamma_2(\alpha)$

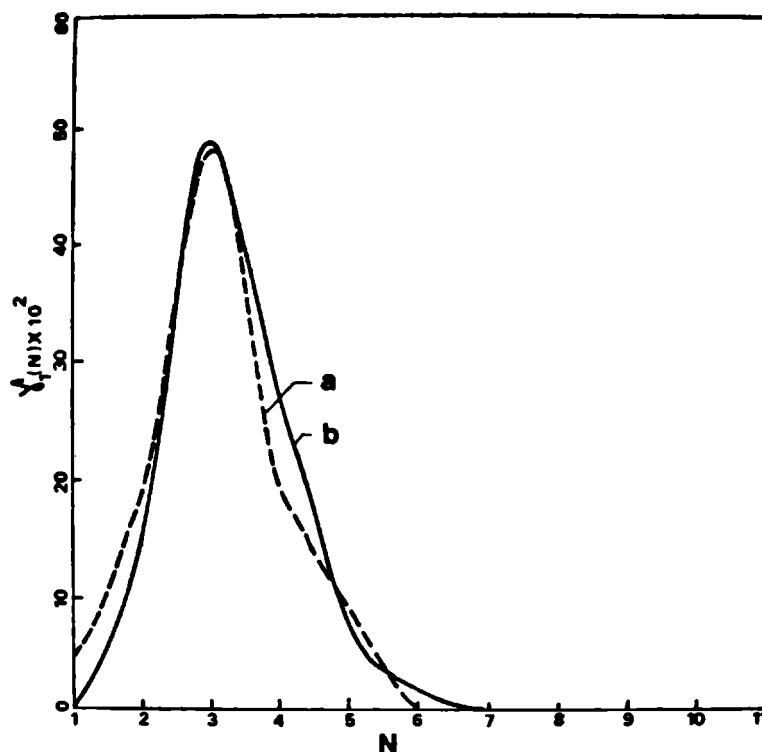
Con estas curvas se calcularon los pares de datos (ψ_i, I_i) siguientes: $(\pi, 17684)$, $(3.28, 16258)$, $(4.37, 822)$ y $(4.04, 1147)$

A partir de estos valores se halló el operador $\hat{\rho}$ del sistema (con tres multiplicadores de Lagrange), pero utilizando el algoritmo correspondiente a muestras orientadas, o sea suponiendo que los valores de la intensidad provenían de una ecuación del tipo IV.21. Así se obtuvo la distribución de tamaños graficada en la figura VI.3 (curva a) y puede verse que se aproxima aceptablemente a la distribución verdadera (curva b). El valor medio de los tamaños calculado fue $\langle N \rangle = 3.12$ que es muy cercano al verdadero (Tabla VI).

Los datos utilizados en la resolución del problema anterior, estuvieron sujetos a correcciones que se explicarán más adelante. Sin embargo, antes de referirse a ellas, es conveniente discutir algunas dificultades experimentales.

En primer lugar la función interferencia (del pico estudiado) de una muestra desorientada, no tiene la misma forma que la correspondiente si estuviera orientada. Por esta razón, para obtener un ajuste medianamente aceptable, en principio sería necesario incrementar el número de multiplicadores de Lagrange (lo que complica inevitablemente los cálculos). En segundo lugar hay que recordar que los espectros de difracción se registran en función de la variable θ y no de ψ . Entonces luego de corregir los datos provenientes de la medida, por los factores geométricos y de estructura que afectan la difracción, es muy posible que el máximo del pico quede en un ángulo θ_m donde $\frac{2d}{\lambda} \pi \sin \theta_m \neq \pi$ (para el espaciado d

Figura VI.3; Muestra parcialmente desorientada: a) Distribución de tamaños calculada con tres multiplicadores de Lagrange, b) Exacta ($\gamma_1(N)$).



M	ψ (rad)	λ	Valores Aproximados	Valores Exactos
3	$\psi_1 = \pi$ $\psi_2 = 3.28$ $\psi_3 = 4.37$ $\psi_4 = 4.04$	$\lambda_1 = 1.884$ $\lambda_2 = -2.193$ $\lambda_3 = 0.981$	$C = 1650$ $\langle N \rangle = 3.12$	$C = 1542$ $\langle N \rangle = 3.33$

Tabla VI: Valores correspondientes al ejemplo de desorientación parcial. M: número de multiplicadores considerados, ψ_i : ángulos utilizados, λ_i : valores obtenidos para los multiplicadores. En la cuarta y quinta columna se incluyen respectivamente los resultados y valores exactos.

de la reflexión dado en la bibliografía)[#] Además, ésta podría no ser la única causa del corrimiento del máximo, ya que si los cristales involucrados en la difracción son muy pequeños puede aparecer un desplazamiento adicional en cualquier sentido (8).

Y por último, el modelo mismo de cristal compuesto por columnas predice que el máximo de la función interferencia VI.4 se corre hacia un valor $\psi' \neq \pi$, dependiendo cual sea el grado de desorientación[†]

Por todas estas razones, aplicar el criterio clásico en una muestra real dista mucho de ser un problema trivial.

Sin embargo, la dificultad del corrimiento del pico en el ejemplo numérico dado, se resolvió de la manera que se explica a continuación.

Partiendo de que el experimentador no cuenta con ninguna información a priori, sobre el grado de orientación ni sobre la distribución de tamaños, no tiene modo de estimar el corrimiento del pico medido. Por lo tanto si para definir la escala de ψ tomara el espaciado d verdadero (el reportado en la bibliografía), se encontraría con que el valor de $\psi = \pi$ no se corresponde con la posición θ_m del máximo. Pero como el criterio clásico exige que el pi-

Obviamente se supone que al momento de realizar las mediciones, el goniómetro se encuentra perfectamente alineado.

† Para las distribuciones consideradas, el máximo del pico desorientado se corre en $\Delta\psi = 0.08$ respecto del correspondiente al producido por la misma muestra pero orientada.

co verdadero y la función de aproximación alcancen el valor más alto en ese ángulo es necesario redefinir la escala de ψ . Esto se logra tomando un valor del espaciado d' que cumpla con $\psi = \pi = \frac{2d'}{\lambda} \sin \theta_m$

La metodología expuesta anteriormente, fue la aplicada al ejemplo numérico de este inciso y los resultados obtenidos son más que satisfactorios. No obstante debe recordarse que el criterio clásico no conduce a los valores verdaderos, sino que es una manera de estimar la distribución de tamaños en la muestra.

VI.3 DESORIENTACION TOTAL: PLANTEO TEORICO

En el inciso anterior se demostró con un ejemplo numérico, como a través de un criterio de comparación puede estimarse la distribución de tamaños. Esto se realizó suponiendo que los datos experimentales, están producidos por una muestra cuyos cristales poseen una orientación completa. Por lo tanto para optimizar la aplicación de este método, hay que procurar -antes de realizar las medidas- lograr la mayor orientación posible. Obviamente, esto no se puede realizar si los cristales no poseen una dirección privilegiada de crecimiento.

Por otro lado, debido a que la mayoría de los estudios de difracción se realizan sobre polvos muy finos, tomando los recaudos necesarios (9, p.372) se puede tener en la muestra una distribución aceptablemente isotrópica de las orientaciones.

Consecuentemente, si se dispusiera de un algoritmo que sea estrictamente aplicable a muestras perfectamente desorien-

tadas, se podría superar el criterio clásico.

Estas argumentaciones permiten visualizar la importancia del caso de orientación al azar, y a continuación se realizará el planteo formal del problema, que es el punto de partida para realizar investigaciones futuras en este terreno.

Resolver la integral de la ecuación VI.4, es calcular el valor promedio de la función VI.3 pesada con $\gamma_2(\alpha)$. Cuando $\gamma_2(\alpha) = (1/4)\pi$ resulta que:

$$\bar{G}(N, \psi) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\text{sen}^2(N\psi \cos \alpha)}{\text{sen}^2(\psi \cos \alpha)} \text{sen} \alpha \, d\alpha$$

donde:

$$\psi = \frac{2d\pi}{\lambda} \text{sen} \theta$$

usando:

$$\frac{\text{sen}^2(N\psi \cos \alpha)}{\text{sen}^2(\psi \cos \alpha)} = N + 2 \sum_{n=1}^{n=N-1} (N-n) \cos(2n\psi \cos \alpha)$$

se puede resolver la integral anterior, resultando[#]:

$$\bar{G}(N, \psi) = \sum_{n=-(N-1)}^{N-1} (N-|n|) \frac{\text{sen} 2n\psi}{2n\psi} \quad (\text{VI.5})$$

En referencia 5 pp. 522-526 se trata este problema en tres dimensiones, y la fórmula VI.5 es el caso unidimensional de esos resultados.

Esta última expresión es la función interferencia correspondiente a una columna de N centros dispersores, para el caso de orientación al azar. Luego, el tratamiento para un polvo completamente desorientado, es análogo al planteado para orientación completa. La única diferencia es que en este caso hay que reemplazar la función $\text{sen}^2 N\psi / \text{sen}^2 \psi$ por VI.5 y operar matemáticamente siguiendo los pasos estipulados previamente[#]

Estos elementos teóricos son suficientes para ensayar en el futuro algunos ejemplos de aplicación.

VI.4 CONCLUSIONES

En este Capítulo se ha mostrado como la teoría propuesta permite considerar y cuantificar el efecto de la orientación.

Por esta razón, ella posee una diferencia sustancial con los otros formalismos ya que ninguno de ellos contempla esta posibilidad.

El ejemplo de aplicación del criterio clásico utilizando la TI, muestra que se pueden lograr resultados atrayentes. Aunque la corrección a la escala de los ángulos sea una arbitrariedad, también lo es asumir que la muestra se encuentra completamente orientada. Por otro lado, a excepción del corrimiento del pico predicho por el modelo, las demás causas que producen el mismo efecto

[#] Es de esperar que la propagación de errores sea importante, debido a la forma funcional de la ecuación VI.5.

to son intrínsecos al proceso de difracción y corrección de los datos. En consecuencia siempre estarán presentes en cualquier medi-ción y por lo tanto es necesario adoptar algún criterio que los neutralice.

De todos modos este método aproximado, tiene la ventaja de permitir estimar los tamaños cristalinos, de una forma rápida y sencilla. Por ello, solo la aplicación podrá determinar su practicidad y la bondad de sus resultados.

El caso de orientación al azar tiene su atractivo a causa de la sencilla preparación de las muestras. Esta particularidad es de fundamental importancia en los estudios de carácter rutinario, donde se requiere reproductividad de las condiciones experimentales. Es por ello que los avances que se produzcan en este sentido, resultarán de gran interés para posibles aplicaciones tecnológicas.

REFERENCIAS

1. Warren, B.E. and Averbach, B.L. (1952) J.Appl.Phys. 23, 497.
2. Mc Keehan, M. and Warren, B.E. (1953) J.Appl.Phys. 24, 52-56.
3. von Royen, P., Tolksdorf, W., Granzer, F. and Schuster, H. (1964) Acta Cryst. 17, 1246-1252.
4. Smith, W.L. (1972) J.Appl.Cryst. 5, 127-130.
5. James, R.W. (1954) "The Optical Principles of the Diffraction of X-Ray" G.Bell and Sons, London.
6. Placon, A. (1980) J.Appl.Cryst. 13, 524-528.
7. de Courville, J., Tchoubar, D. and Tchoubar, C. (1979) J.Appl. Cryst. 12, 332-338.
8. Reynolds, R.C. Jr. (1968) Acta Cryst. A24, 319-320.
9. Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974) "X-Ray Diffraction Procedures" J.Wiley and sons. N.Y.

C A P I T U L O VII

CONCLUSIONES GENERALES

El problema de la determinación de tamaños cristalinos utilizando la difracción de rayos X, presenta en la práctica inconvenientes de difícil resolución. En primer lugar, el ensanchamiento producido en las líneas de difracción cuando los cristales son muy pequeños, se encuentra incrementado por (además de causas de origen instrumental) los defectos en la red, la agitación térmica de los átomos y la desorientación. Por otro lado, las teorías que describen estos defectos, no son lo suficientemente precisas como para cuantificar y discernir la contribución de cada uno, pues -por razones de simplicidad- siempre se estudian unos en ausencia de los demás a pesar de que no sean necesariamente independientes.

Consecuentemente el experimentador encuentra barreras para su conocimiento del tamaño de los cristales que son de naturaleza teórica (y no debido a las impresiones en las medidas), cayendo inevitablemente en la incertidumbre de no saber como procesar en forma correcta la información que recoge en las experiencias.

Atendiendo a la problemática anterior, en esta tesis se ha realizado una exhaustiva revisión de los trabajos que tratan sobre la determinación de tamaños cristalinos (utilizando difracción de rayos X), con el objeto de brindar un análisis completo de los aspectos teóricos y de las desventajas y conveniencias de sus aplicaciones.

La temática de los capítulos II y III, fue seleccionada de manera de enfatizar la diferencia entre dos de los criterios más difundidos en la bibliografía: Por un lado la ecuación de Scherrer (1) y la Varianza (2), que -partiendo de postulados de homogeneidad en los tamaños y regularidad en sus formas y orientaciones- permiten estimar las dimensiones de los cristales, a través de la parametrización del ensanchamiento de los picos de difracción.

Este criterio conduce a resultados que no representan necesariamente una medición real de las dimensiones cristalinas pues -como se dijera oportunamente- los modelos cristalinos sobre el que se basa, así como las simplificaciones en sus deducciones matemáticas, diluyen la interacción de la radiación con la materia.

Por otro lado se encuentra el Método de los Coeficientes de Fourier (3), que conduce al cálculo de la distribución de espesores de los cristales (cuando éstos se miden en la dirección perpendicular a los planos cristalinos difractantes). Estos resultados son mucho más satisfactorios, pues es de esperar que en la muestra en polvo existan cristales de varias formas y tamaños. Sin embargo este método comparte con los anteriores la desventaja de asumir el

estado de orientación completa, situación ideal que generalmente no se cumple en las sustancias usualmente analizadas. Sin lugar a dudas el mayor inconveniente en la aplicación del método de los Coeficientes de Fourier, radica en los requerimientos para los datos de entrada: los picos de difracción deben ser suficientemente anchos y definidos como para obtener una excelente digitalización del mismo, de modo que converja su transformada. Estos requisitos no pueden ser satisfechos cuando las líneas son estrechas o bien cuando se superponen con sus vecinas.

Por último, en los capítulos IV a VI se expuso una nueva teoría (4) y su método para el cálculo de la distribución de tamaños cristalinos y en ella subyace -como lo indican sus postulados- una reformulación del problema. La incorporación explícita del efecto de orientación conjuntamente al de tamaño de cristal (que no tiene precedentes en la bibliografía) resulta en un tratamiento de carácter más general y realista que el de sus predecesores. Esta particularidad permite reproducir (en el caso límite de orientación total) los resultados obtenidos por el Método de los Coeficientes de Fourier, a la vez que supera sus limitaciones: la información del pico requerida por el formalismo propuesto, es varias veces menor que la necesaria para obtener convergencia en la transformada de Fourier y solo necesita unos pocos datos de la señal de difracción en la zona donde es distinguible del fondo o de otras líneas contiguas. Además, el estudio realizado en el Capítulo V sobre la propagación de los errores, permite estimar con claridad y precisión,

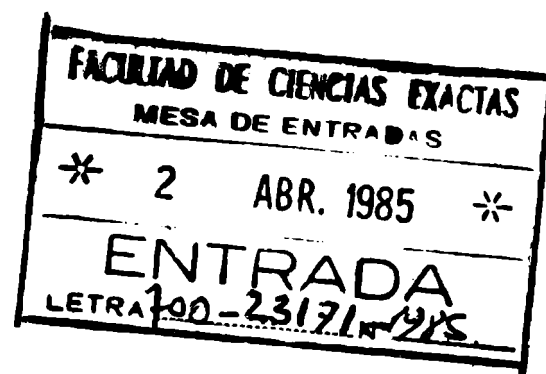
las cotas del valor medio de los tamaños y las de cada punto de la distribución y sus momentos superiores.

En conclusión, la teoría propuesta en esta Tesis brinda una herramienta de análisis que supera a las preexistentes y señala una nueva línea de investigación para buscar la solución definitiva, del problema de la determinación de los tamaños en una muestra policristalina utilizando la difracción de rayos X.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'A. J. ...', located in the lower right quadrant of the page.

REFERENCIAS

1. Scherrer, P. (1918) Gott. Nachr. 2, 98.
2. Wilson, A.J.C. (1962) Nature, London, 193, 568-569.
3. Warren, B.E. and Averbach, B.L. (1950) 21, 595-599.
4. Guérin, D.M.A., Alvarez, A.G., Rebollo Neira, L.E., Plastino, A. and Bonetto, R.D. Aceptado para su publicación en Acta Cryst. (1985).



Acta N° 649 -

En el día de la fecha se reúne el Jurado para dictaminar sobre el Examen de tesis presentado por el licenciado Diego Marcelo Alejandro Jueren titulado:
"Estudio de la difracción de Rayos X en pequeños cristales
determinación de la distribución de la tensión", tema oportunamente aprobado, para optar al título de Doctor en Física

Esta Comisión, habiendo estudiado las presentes observaciones y considerando que el Lic. Jueren ha realizado un aporte importante al tema de su tesis, se resuelve aprobarlo y calificarlo con la nota de Sobresaliente diez (10)

Hecho el día 23 de abril de 1985 -

Presentes

Dr. Angel D. Estévez

Dr. Luis Alvarez

Dr. Luis Spele

Dra. Prociela Dunte

Dra. Ana Benyacar.

