

UCH-FC  
LIC-F  
B446

UNIVERSIDAD DE CHILE



3 5601 20226 0497

DIFRACCION DE RAYOS X

JULIA BELLO HIRIART  
Departamento de Física  
Facultad de Ciencias  
Universidad de Chile.



-FC  
-F  
6

Este trabajo se presenta con el objeto de cumplir con los requisitos para optar al Título de Licenciado en Física.

Se inició con el auspicio de la Comisión de Energía Nuclear, a través del Doctor Jorge Zamudio.

Su intención fué formar, mediante un trabajo de memoristas en Difracción de Rayos  $\gamma$  a quienes colaborarían con el difractómetro de neutrones que está próximo a recibir el Reactor Nuclear.

Agradezco al Dr. Oscar Wittke por su incondicional interés, pese a la variación de las condiciones iniciales, sin cuya guía tanto en el trabajo experimental con Rayos  $\gamma$  como en los Seminarios teóricos acerca de difracción de neutrones, habría sido imposible seguir adelante.

SANTIAGO, Marzo de 1974.



## INDICE

I.-	Introducción	página	1
II.-	Descripción del equipo	"	1
III.-	Espectro característico y espectro continuo	"	5
IV.-	Intensidad de las líneas características	"	12
V.-	Determinación del coeficiente de absorción del Al.	"	22
VI.-	Análisis de muestras en polvo	"	27
VII.-	Bibliografía	"	43

I.- INTRODUCCION.- Con el desarrollo de los reactores nucleares ha sido posible obtener neutrones en número suficiente para permitir colimación en haces y discriminación en bandas muy angostas de energía. Se ha desarrollado así una técnica de difracción de neutrones en líneas generales muy similar a la utilizada en difracción de Rayos X, aunque las escalas en que se trabaja son distintas.

Siendo nuestro objetivo aprender técnicas de difracción de Rayos X, con miras a un futuro trabajo en difracción de neutrones incluiremos, cuando sea posible, un análisis comparativo entre la experiencia particular realizada con Rayos X y el resultado procedente de un trabajo similar con neutrones.

Los resultados sobre neutrones que se incluyen proceden del libro "Neutron Diffraction", por G.E. Bacon<sup>(1)</sup>, que fué el texto guía para el aprendizaje teórico de difracción de neutrones que tuvo lugar paralelamente al trabajo experimental con Rayos X.

II.- Descripción del Equipo.- En primer lugar procederemos a describir las características del tubo de Rayos X, del difractómetro y del detector utilizados en las experiencias.

1) El tubo es de cátodo incandescente y consiste en una ampolla de vidrio al vacío que contiene un filamento de tungsteno que actúa como cátodo y un ánodo de Cu.

Al aplicar una diferencia de potencial entre el filamento y el ánodo, del orden de los kilo-volts, se produce una aceleración de los electrones emitidos por el filamento incandescente hacia el ánodo, originándose la emisión de Rayos X al producirse el choque.

Los rayos X son emitidos en todas direcciones, saliendo al exterior del tubo por dos ventanas de Be, material muy transparente a la radiación y que no se altera por su acción; los rayos restantes son absorbidos por la envoltura del tubo.

Al chocar sobre el ánodo la mayor parte de la energía de los electrones se convierte en calor, de lo que se deduce que el ánodo debe contar con refrigeración. El tubo utilizado posee refrigeración a través de un circuito de agua, que tiene una válvula de presión, la que interrumpe automáticamente la corriente de alimentación del equipo cuando el flujo de agua es inferior al calculado, en base a la máxima potencia, 1500 watts, que se le puede aplicar al ánodo.

La corriente de tubo depende de la temperatura absoluta  $T$  del filamento.

$$i = AT^2 e^{-B/T} \quad (I)$$

En nuestro caso :  $A = 1.8 \times 10^{11}$

$$B = 5.2 \times 10^4$$

El rendimiento del tubo (relación entre la energía de radiación emitida y la de los electrones bombardeantes), viene dado aproximadamente por :

$$E = 1.5 \times 10^{-9} ZV \quad (II)$$

en que  $Z$  es el número atómico del elemento que constituye el ánodo y  $V$  es el voltaje aplicado, por lo tanto a 10 k.V tenemos un rendimiento del 0.5 por 1000.

ii) Dependiendo solamente de la forma en que es usado, el espectrómetro de rayos X es realmente dos instrumentos:

a) Un instrumento para medir espectros de Rayos X por medio de un cristal de estructura conocida, y

b) Un instrumento para estudiar materiales cristalinos a través de mediciones del modo en el cual difractan Rayos X de longitud de onda conocida.

El término espectrómetro ha sido utilizado para describir ambos instrumentos, pero debiera aplicarse solamente al primero. El segundo ha sido llamado difractómetro.

En el difractómetro la intensidad es medida a través de un detector móvil; en nuestro caso de centelleo. Este es colocado sobre la circunferencia de un círculo centrado sobre el portamuestra, donde se coloca la muestra en polvo.

Con referencia a la Figura # 1, describiremos la estructura general del difractómetro utilizado.

Una muestra en polvo se coloca en C, portamuestra que puede ser rotado en torno a un eje O perpendicular al plano del dibujo. El tubo de rayos X es A. A' y B' son rendijas especiales que definen y coliman las haces incidente y difractado. El detector y la rendija receptora están montadas sobre una carcasa, E, que puede rotarse en un eje perpendicular al plano y cuya posición angular puede ser leída sobre una escala graduada K. El soporte del portamuestra, H, también gira automáticamente en torno a O y su movimiento es solidario al de E, que puede moverse a mano o en forma automática.

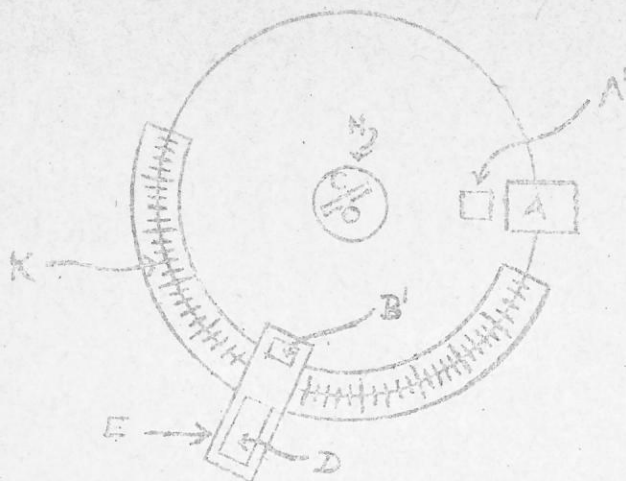


FIG. N° 1

iii) Se usó un detector de estado sólido, del tipo de centelleo, cuyo fundamento es la propiedad que poseen ciertas sustancias de emitir destellos de luz visible bajo la acción de radiación. Los fotones emitidos son transformados en impulsos eléctricos mediante el fotomultiplicador, asociado al detector. Como sustancia activa posee un cristal de yoduro de litio activado con estaño. Los fotones luminosos producidos actúan sobre el fotocátodo del que salen electrones, los que inciden luego sobre una serie de dínodos metálicos, cada uno mantenido a una diferencia de potencial positiva de 100 volts con respecto al dínodo anterior.

Estos pulsos son proporcionales a la energía de los cuantos absorbidos. Este tipo de detector permite obtener pulsos en todo el rango de longitudes de onda de los rayos X.

El proceso completo desde la producción del fotón hasta que se recoge el impulso es del orden de uno a dos microsegundos. Sin embargo, los impulsos eléctricos originados en el detector son de unos cuantos milivoltios y por lo tanto, deben ser amplificados para ser conducidos a través de un cable, de algunos metros de longitud, hasta el conjunto electrónico de medida y registro de intensidades.

El circuito del preamplificador está situado en la misma carcasa que aloja al detector.

Durante las experiencias, cuando la frecuencia de los impulsos era baja, se usó un contador digital, lo mismo para medidas de intensidades en ángulo fijo, por ejemplo, determinación de coeficientes de absorción. En estos casos se usó el procedimiento de medida a tiempo fijo, es decir, se contó el número de impulsos acumulados en 10, 20 y hasta 40 segundos. También se usaron registros gráficos o espectrogramas.

En lo que respecta a difracción de neutrones, cabe señalar la gran diferencia en tamaño de los instrumentos utilizados. En primer lugar, la intensidad de un haz de neutrones es mucho menor que la obtenible a través de tubos de Rayos X comunes, por lo que se necesitarán haces de mayor sección, la colimación se dificulta, se necesita ocupar muestras mayores y finalmente un espectrómetro de mayor tamaño cuyo diseño depende mucho del tipo de reactor que se utilice (altura del agujero de salida con respecto al piso, existencia de otros orificios, magnitud del flujo disponible, etc.). Para la detección se utilizan contadores proporcionales, generalmente llenados con  $\text{BF}_3$ , enriquecido con el isótopo de boro de masa 10, dependiendo el método de conteo de la experiencia particular.

III.- Espectro Característico y Espectro Continuo:- Nuestro primer objetivo experimental fué la determinación del espectro continuo y del espectro característico, para el tubo que se utilizó en las experiencias.

Origen del espectro continuo: Douane y Hunt mostraron



que la longitud de onda límite del espectro continuo es inversamente proporcional al potencial aplicado entre las placas del tubo y tiene su origen en la rápida desaceleración que sufren los electrones que inciden en el blanco.

Sin embargo, no todos los electrones son desacelerados en la misma forma; algunos son detenidos en un impacto y entregan toda su energía de una sola vez; otros son desviados por los átomos que constituyen el blanco, perdiendo sucesivamente fracciones de su energía cinética total. Aquellos electrones que son detenidos en un impacto dan origen a fotones de máxima energía, y entonces a Rayos X de longitud de onda mínima.

Tales electrones transfieren toda su energía eV al fotón y podemos escribir:

$$eV = h\nu_{m\acute{a}x} \quad (III)$$

y

$$\lambda_{loc} = \frac{c}{\nu_{m\acute{a}x}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4}{V} \quad (IV)$$

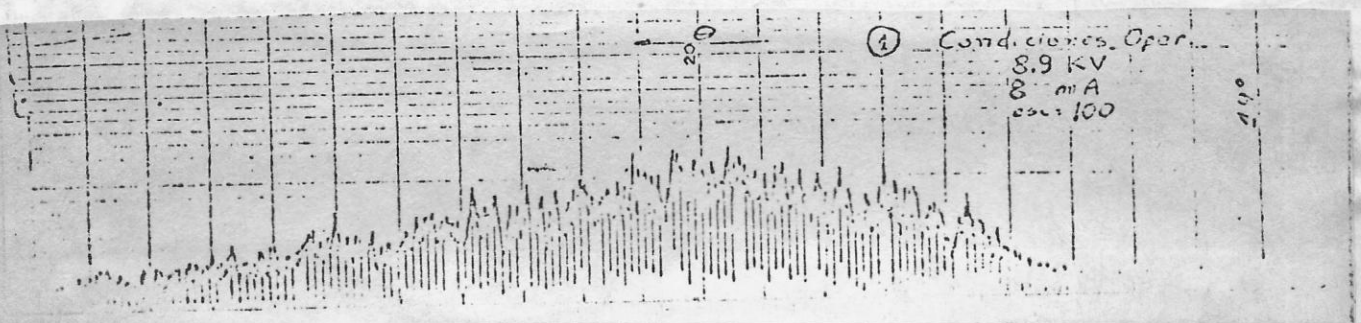
Con V medido en volts (IV) nos dá el límite de onda corta en función del voltaje aplicado.

Si un electrón no es completamente detenido en un encuentro, entonces sólo una fracción de su energía eV es emitida por radiación y por lo tanto, tiene una energía menor que  $h\nu_{m\acute{a}x}$  y el rayo X correspondiente tiene una longitud de onda  $\lambda$  menor que  $\lambda_{loc}$ . La totalidad de las longitudes de onda obtenibles que tienen su límite infe-

rior en  $\lambda = \lambda_{\text{LOC}}$ , constituyen el espectro continuo. De (IV) es obvia la independencia de  $\lambda_{\text{LOC}}$ , con respecto al elemento empleado como ánodo.

Para tomar el espectro continuo, se procedió de la siguiente manera: se colocó en el portamuestra un monocristal de LiF, que se usó como cristal analizador (el difractómetro actuó esta vez como espectrómetro). Se utilizó registro gráfico obteniéndose un gráfico en que el ángulo  $\theta$  aumenta de derecha a izquierda. La velocidad fué 1  $\frac{\text{min}}{\text{grado}}$  y el registro se hizo entre  $\theta = 13^\circ$  y  $\theta = 32^\circ$ . La corriente de tubo fué 8a. A y la tensión nominal 8.9 k.V.

Espectrograma #1.



Observando el espectrograma #1 y considerando que para el cristal LiF la reflexión en los planos (200) implica un espaciado  $2d = 4.02\text{Å}$ , por directa utilización de la ley de Bragg se obtiene que  $\lambda_{\text{LOC}} = 1.40\text{Å}$ , valor que está dentro del error para el calculado a partir de (IV) y considerando que  $V$  es  $8.9 \pm 0.3\text{ kV}$ , con lo que se obtiene  $\lambda_{\text{LOC}} = 1.39 \pm 0.05\text{Å}$

Al aumentar el voltaje entre las placas del tubo, aparecen máximos agudos al espectro continuo. Puesto que tales máximos se presentan para longitudes de onda muy definidas y con características del material del blanco, se llaman líneas características.

Estas líneas se clasifican en diferentes conjuntos, referidos como K, L, M, etc., en orden de la longitud de onda que presenten, formando todas ellas el "espectro característico".

Las líneas K son las de utilidad efectiva en difracción de Rayos X, pues aquellas con longitudes de onda mayores son muy fácilmente absorbidas.

Origen del espectro característico.- Cuando un sistema atómico pasa de un estado inicial de energía  $E_1$ , a otro estado final de energía  $E_2$ , se emite una radiación cuya frecuencia viene dada por la relación

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} \quad (V)$$

La frecuencia de la radiación emitida está caracterizada por la diferencia de energía entre los dos estados estacionarios o por la diferencia entre los términos espectrales correspondientes, que no son sino las energías o frecuencias de los estados estacionarios expresadas en unidades de  $\text{cm}^{-1}$  que tienen su origen en  $E/hc$  y que es la forma usual de utilización de los datos en espectroscopía.

Las reglas de selección que restringen las transiciones electrónicas,  $\Delta l = \pm 1$  y que  $\Delta j = -1, 0, +1$  originan el espectro característico.

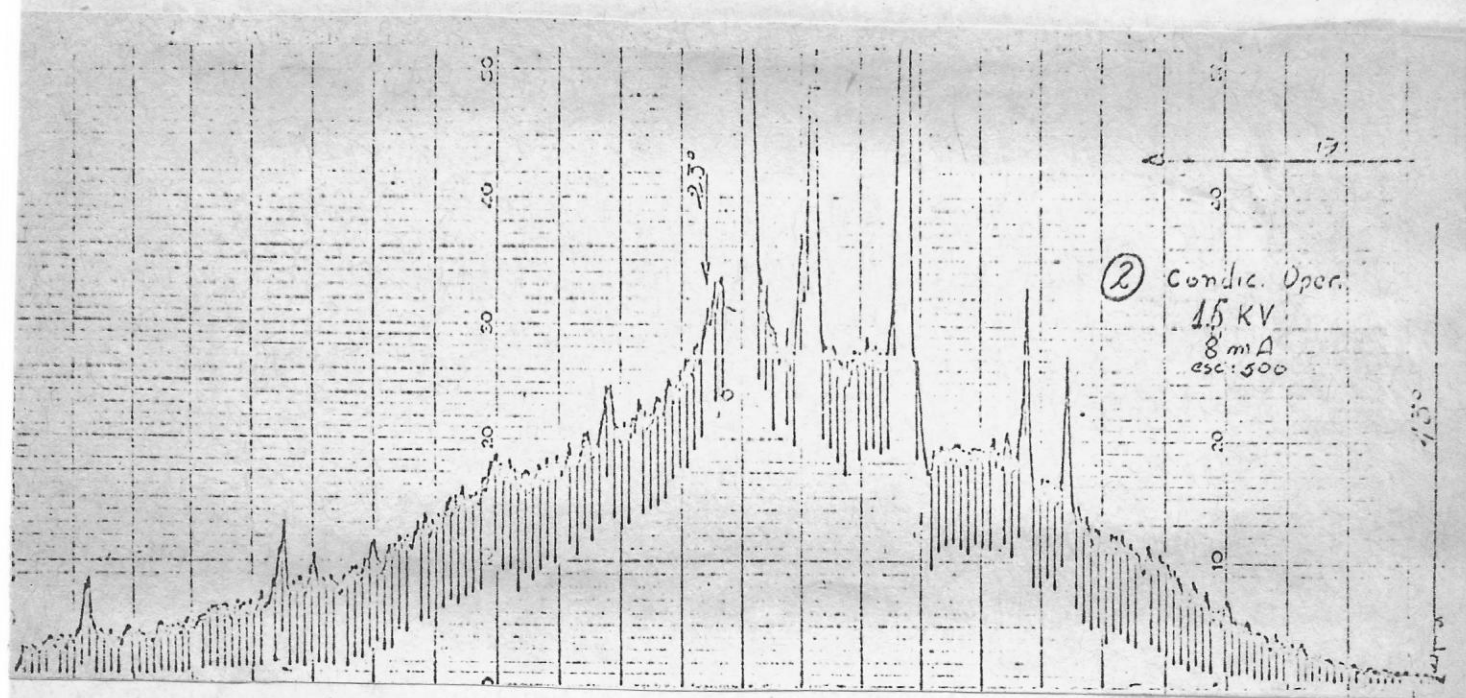
Las radiaciones de la serie K del espectro están dadas por diferencias de términos espectrales entre el correspondiente nivel K del átomo y otro de menos energía (L, M, .....). Podemos decir que el origen de la serie K es la producción de una vacancia electrónica en la capa K, para lo cual hay que entregar al átomo una cierta energía.

El átomo queda en el estado excitado, pero para alcanzar estabilidad un electrón de una capa más externa ocupa la vacancia producida.

Experimentalmente, para obtener el espectro característico se procedió de igual forma que para obtener el continuo. Las condiciones de operación fueron las mismas con excepción del voltaje aplicado que fué 15 KV.

Es de gran conveniencia la utilización del monocristal de LiF, pues tiene un espaciado muy pequeño, lo que produce una gran dispersión  $\frac{d\theta}{d\lambda}$  del espectro, con la siguiente mejoría en la separación de las líneas adyacentes.

ESPECTROGRAMA N° 2



Para el análisis del espectrograma # 2 se procedió a asignar a cada línea un error sistemático que varió entre  $\pm 2'$  y  $\pm 4'$  para el máximo peak de difícil determinación.

TABLA N° 2

$\theta$	$\lambda - \Delta\lambda$	$\lambda \Delta\lambda$	$\lambda + \Delta\lambda$
18° 3' $\pm$ 2'	1.247	1.249	1.250
18° 35' $\pm$ 2'	1.281	1.283	1.285
20° 18' $\pm$ 3'	1.393	1.397	1.400
21° 50' $\pm$ 3'	1.494	1.497	1.500
22° 30' $\pm$ 4'	1.536	1.541	1.545
24° 20' $\pm$ 2'	1.657	1.659	1.661
28° 47' $\pm$ 2'	1.936	1.939	1.941
31° 32' $\pm$ 2'	2.104	2.106	2.108

$\lambda$  corresponde al valor mínimo para la longitud de onda dentro del error, es decir al valor correspondiente para  $\theta_1 = \theta$  menos error en  $\theta$ .  $\lambda^*$  corresponde a  $\theta_2 = \theta$  más error en  $\theta$ .

Se procedió a identificar las líneas con ayuda de una tabla (2).

La línea observada a  $22^\circ 30' \pm 4'$  (que es el peak máximo), corresponde a la  $K_{\alpha_1}$  del Cu (1.541) y a la  $K_{\alpha_2}$  del Cu (1.544) que aparecen sin resolución.

La observada a  $20^\circ 18' \pm 3'$  corresponde a las  $K_{\beta}$  de Cu ( $K_{\beta_1} = 1.392$ ,  $K_{\beta_2} = 1.393$ ), sin resolución.

Las líneas en  $\theta = 18^\circ 3' \pm 2'$ ,  $\theta = 18^\circ 35' \pm 2'$  y  $\theta = 21^\circ 50' \pm 3'$  corresponden a las  $K_M$  y  $K_L$  del tungsteno (material del filamento que ha contaminado el ánodo de Cu).

La observada a  $28^\circ 47' \pm 2'$  puede corresponder, dentro del error, a la  $K_{\alpha_1}$  y  $K_{\alpha_2}$  del Fe (1.936, 1.939) o a la 1.936 que es la  $K_{L\beta_3}$  del Pr. Nos parece que la línea corresponde a la presencia de Fe, material que constituye un cilindro colimador, situado antes del ánodo que lo ha contaminado; la presencia de Pr es improbable.

Finalmente las líneas observadas en  $31^\circ 32'$  y en  $24^\circ 20'$  son identificadas como correspondiendo a  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$  del Mn y  $K_{\alpha_1}$ ,  $K_{\alpha_2}$  del Ni, material presente en el ánodo de Cu como impureza.

( $K_{\alpha_1}$  del Mn = 2.106,  $K_{\alpha_2}$  = 2.102) ( $K_{\alpha_1}$  del Ni = 1.658,  $K_{\alpha_2}$  del Ni = 1.662)

Se incluye como complementación la figura # 2 que muestra el haz de neutrones emergentes de un reactor. El espectro es "blanco" y no contiene nada que corresponda a las líneas del espectro característico observadas en Rayos X.

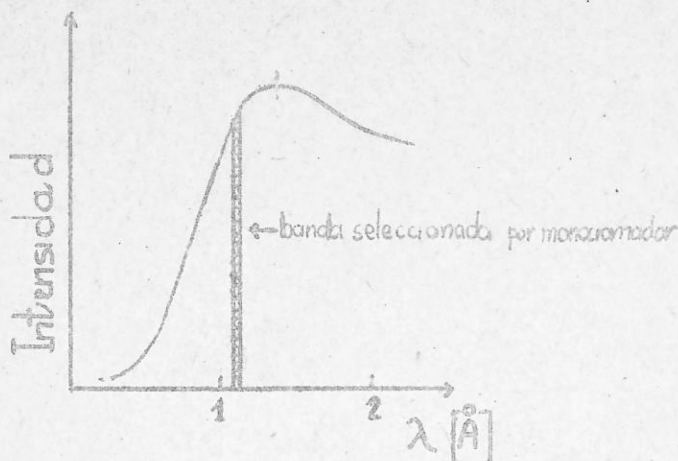


FIG. N° 2

IV.- Intensidad de las líneas características:— La intensidad absoluta de las líneas características depende esencialmente de las condiciones de trabajo del tubo de Rayos X.

Esperimentalmente se ha encontrado que la intensidad de una línea de una serie del espectro característico expresada en función de la corriente  $i$  de tubo y del potencial  $V$  aplicado al tubo, viene dada por la relación:

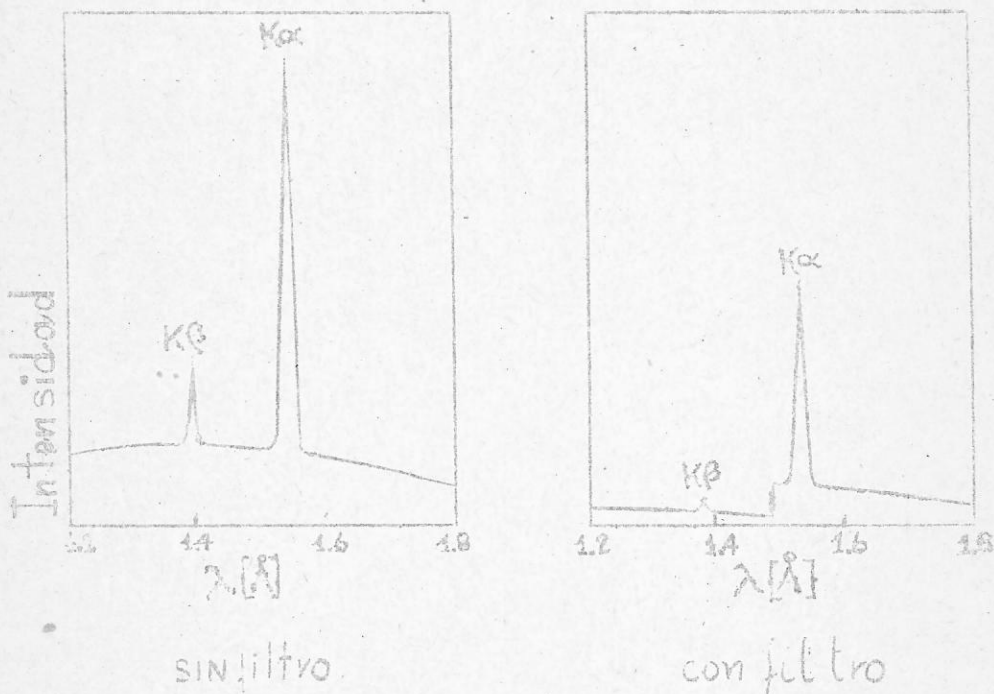
$$I = A i (V - V_0)^n \quad (VI)$$

en que  $A$  es una constante y  $V_0$  es el potencial crítico de la serie correspondiente. En nuestro caso 9 k.v. Nuestro objetivo es ahora determinar el valor de  $n$ . Se trabajó fijando valores para  $i$  y variando el voltaje  $V$ , midiendo en cada caso el número de cuentas  $N$ , valor proporcional a  $I$ , con un escalímetro digital en tiempos  $t$  fijos e iguales a 10, 20 y hasta 40 seg.

En esta experiencia se requiere radiación lo más monocromática posible ( $K_{\alpha}$  para radiación de ánodo de Cu) y evitar una saturación del contador al aumentar el número de cuentas al variar el voltaje  $V$  aplicado

al tubo. Para ello se utilizó un filtro de Niquel a la salida del tubo y un monocristal de LiF en el centro del goniómetro. El efecto del filtro se ilustra en la figura N° 3 en la cual se observa el espectro para haces de un tubo con ánodo de Cu filtrados y sin filtrar, respectivamente, a través de un filtro de Ni. Es claro que el filtro no monocromatiza el haz y que entra radiación  $K\beta$  al detector aunque de baja intensidad.

FIG. N° 3



El detector recibe un haz monocromático al incidir el haz filtrado primero sobre el monocristal de LiF ajustado al ángulo de Bragg requerido para la reflexión de la componente  $K\alpha$  (la misma familia de planos podría difractar radiación de longitud de onda  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$ , etc. pero habiendo usado el filtro de Ni, sabemos que la componente incidente principal es la  $K\alpha$  y por lo tanto que las componentes de longitud de onda submúltiplo de ella son de muy baja intensidad).



Determinación de errores:- Fuentes de error sistemático procedentes del tipo de instrumento son los errores en  $i_0 \pm 0.3\text{m A}$  y los errores en el voltaje  $V_0 \pm 0.3\text{ kV}$ .

Particular importancia tienen los errores inherentes a la estadística de conteo y tiempos de conteo, que merecen mención aparte. (3) (4)

a) Tiempo de conteo: Períodos de conteo largo fueron deseables con el objeto de disminuir el error causado por las fluctuaciones estadísticas en la proporción de llegada de los cuantos al detector.

b) Estadística de conteo: Dos mediciones de una intensidad constante en el cual el conteo es realizado durante tiempos iguales no llevarán a obtener el mismo número  $N$  de cuentas debido a la distribución al azar de los cuantos en el tiempo. Un número muy grande de experimentos se requeriría con el objeto de obtener un valor promedio  $\bar{N}$  y el número promedio de cuentas por unidad de tiempo  $\bar{n} = \frac{N}{t}$ , que es considerado como una medida verdadera de la intensidad de rayos X.

El espaciamento de los resultados está aproximadamente dado por una distribución gaussiana de valor medio  $\bar{N}$  y desviación standard  $\Delta = \sqrt{N}$ .

Una medida individual  $N$  tiene cierta probabilidad  $P$  de desviarse del valor verdadero en una cantidad  $(N-i)$  más pequeña que un valor precrito  $\Delta N_p$ .

Para una distribución Gaussiana puede probarse que el error más probable, i.e. el error  $\Delta N_p$  para el cual  $p=50\%$  es:

$$\Delta N_{50} = 0.674 = 0.67 \sqrt{N} \approx 0.67 \sqrt{N}$$

(VII)

El error fraccional probable  $E_{50}$  del conteo es:

$$E_{50} = \frac{\Delta N_{50}/t}{N/t} = \frac{0.676}{N} = \frac{0.67}{\sqrt{N}} \quad (\text{VIII})$$

i.e. 4500 cuentas son necesarias para hacer  $E_{50} = 0.01$ , y tener un 50% de probabilidad de que el resultado se desvíe menos del 1% del valor verdadero.

La precisión de una medida individual de intensidad es considerablemente afectada por el back-ground del diagrama de difracción. Si en cierto ángulo de Bragg, se cuenta un número  $N$ , mientras que la contribución al back ground durante el mismo tiempo es  $N_B$  pulsos, entonces, la intensidad difractada se calcula a partir de  $N - N_B$ . El error estadístico de esta diferencia es:

$$\sigma = \sqrt{N + N_B} \quad (\text{IX})$$

y por lo tanto,

$$E_{50} = \frac{0.67 \sqrt{N + N_B}}{N - N_B} \quad (\text{X})$$

En los errores discutidos hasta aquí no se ha considerado una posible inestabilidad de la fuente de Rayos X, el tiempo de resolución finito del contador ni de sus circuitos.

En la siguiente tabla, N es el número de cuentas, V el voltaje, i es la intensidad de corriente. Cada uno de los valores de N procede de un promedio sobre 6 mediciones. Para el cálculo del error se tradujo a porcentajes la expresión VIII.

TABLA N° 2

V [kv]	i=6 mA.		i=15 mA.		i=20 mA.		i=25 mA.	
	N	E <sub>50</sub> %	N	E <sub>50</sub> %	N	E <sub>50</sub> %	N	E <sub>50</sub> %
15	414	3.2	816	2.3	1211	1.9	1273	1.9
20	1558	2.5	3536	1.1	4377	1.0	5551	0.89
25	3110	1.8	7271	0.78				
30			12271	0.60	16302	0.52		
35	7120	0.79	16868	0.51				
40	8994	0.71	22384	0.45				
45	10937	0.64						
50	12854	0.59						
55	14473	0.56						

Pero nuestro interés es determinar  $n$ , por lo tanto, obtendremos  $n$  como la pendiente, al considerar el logaritmo de la expresión (VI). Consideraremos los datos obtenidos para intensidades de 6, 15 y 20 mA, ya que por la restricción de la potencia, para i=25 mA solo pudimos obtener 2 datos al variar en 5 kv cada vez lo que no nos permitirá obtener infer-

nación confiable con respecto a la respectiva pendiente, pero que son suficientes para establecer la dependencia lineal entre  $I$  e  $i$ .

TABLA N° 3

$i = 6 \text{ mA}$

<u><math>\log \left( \frac{N}{i} \right)</math></u>	<u><math>\log ( V-V_0 )</math></u>
12.46	9.31
13.16	9.68
13.58	9.95
13.99	10.17
14.22	10.34
14.42	10.49
14.58	10.62
15.39	10.71

TABLA N° 4

$i = 15 \text{ mA}$

<u><math>\log \left( \frac{N}{i} \right)</math></u>	<u><math>\log ( V-V_0 )</math></u>
10.90	8.70
12.37	9.31
13.09	9.68
13.61	9.95
13.93	10.17
14.22	10.34

TABLA N° 5

$i = 20 \text{ mA}$

<u><math>\log \left( \frac{N}{i} \right)</math></u>	<u><math>\log ( V - V_0 )</math></u>
11.01	8.70
12.30	9.31
13.61	9.95

La precisión con que podríamos obtener la pendiente depende de la precisión con que podamos trazar una línea recta a través del conjunto de puntos experimentales sujetos a errores sistemáticos y a errores aleatorios.

Usaremos un método analítico para determinar la pendiente, dejando los gráficos como una expresión apreciativa antes que exacta. El método que usaremos es el de los cuadrados mínimos que establece lo siguiente: Si se hacen un número de mediciones de la misma cantidad física y si tales mediciones están sujetas a errores aleatorios, el valor más probable de la cantidad medida es aquella que hace la suma de los cuadrados de los errores mínimos.

En otras palabras, la mejor línea recta es aquella que hace la suma de los cuadrados de los errores un mínimo.

Utilizando las expresiones:

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (XI)$$

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^n y_i / n \quad (\text{VII})$$

$$\bar{x} = \sum x_i / n \quad (\text{VIII})$$

$$b = \bar{y} - mx \quad (\text{IX})$$

podemos determinar  $n$  y por lo tanto  $n_0$ , el exponente que nos interesa. En las expresiones anteriores, se ha tomado  $y_i = f(x_i)$  y entonces  $y = mx + b$ . En nuestro caso tenemos:

$$\log \left( \frac{N}{i} \right) = n \log (V - V_k) + \log B.$$

Definimos además un coeficiente de correlación  $r$

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left( \sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2 \right)^{1/2}} \quad (\text{XV})$$

$r$  es una medida de la proximidad de los puntos experimentales con respecto a la recta determinada por cuadrados mínimos. (Así, si solo se tienen

2 puntos experimentales se tiene  $r = 1$ ; usándose el método para un número mayor de puntos).

- Para los puntos de la Tabla N° 3 se obtuvo:

$$n = 1,8 \pm 0,2 = n$$

(XVI)

$$r = 0,9801971$$

$$b = -4,4 \pm 1,9$$

- Para los puntos de la Tabla N° 4 se obtuvo:

$$n = 2,0 \pm 0,5 = n$$

(XVII)

$$r = 0,9962259$$

$$b = -6,5 \pm 1,5$$

- Para los puntos de la Tabla N° 5 se obtuvo:

$$n = 2,1 \pm 0,5 = n$$

(XVIII)

$$r = 0,9999557$$

$$b = -7,1 \pm 1,2$$

El resultado XVI, obtenido con mayor número de puntos experimentales, es  $1,8 \pm 0,2$ , por lo tanto,  $1,6 < n < 2,0$ . Los resultados

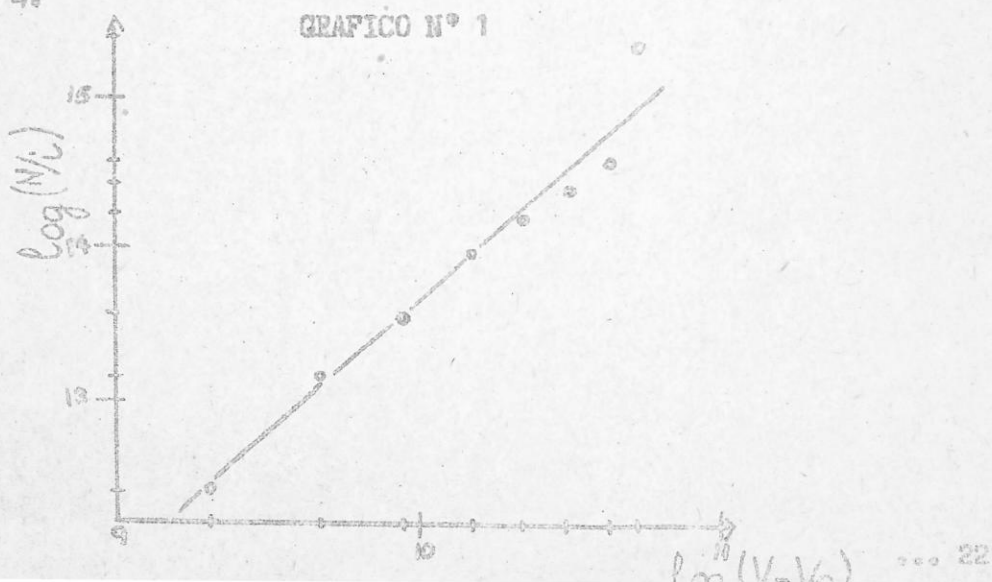
Los resultados VII y VIII presentan un error más grande, lo que era de esperar, pues la pendiente fué obtenida con menor número de datos. En la literatura se señala que el valor de  $n$  está entre 1.5 y 2" (5) o "alrededor de 2" (3). Una disminución de error se podría lograr eliminando los errores sistemáticos que tienen su origen en las mediciones del voltaje e intensidad de corriente. El background fué despreciable (1-2 cuentas en 10 seg. en promedio), de modo que no se consideró necesario utilizar estadística con background que complica notablemente los cálculos, particularmente siendo que no es posible mejorar la precisión para voltajes e intensidades de corriente.

(XIII) nos da una menor dispersión del error debido al mayor número de puntos que se tienen en la tabla N° 3. El error de la pendiente se calculó en base a:

$$(\Delta m)^2 \approx \frac{1}{D} \frac{\sum d_i^2}{n-2} \quad \text{en que} \quad (XIV)$$

$$D = \sum (x_i - \bar{x})^2, \quad d_i = y_i - m x_i - b$$

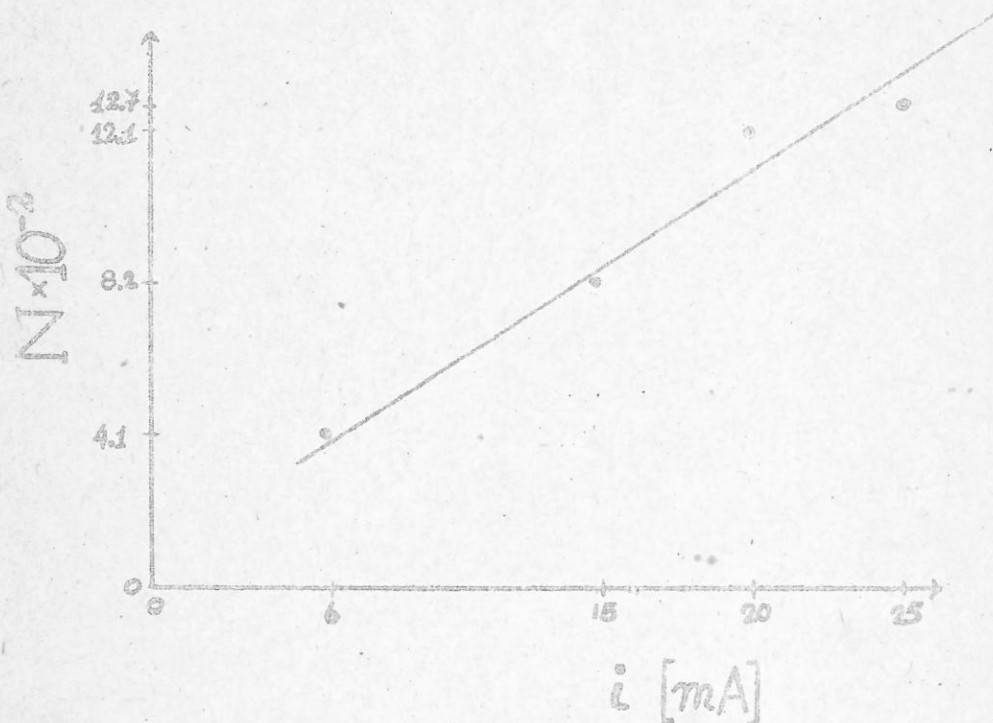
En el gráfico N° 1 aparecen los resultados de las tablas N° 3 y N° 4.





En el gráfico N° 2 se muestra la dependencia entre  $I$  e  $i$  para  $V = 15$  kV.

GRAFICO N° 2



V.- Determinación del coeficiente de absorción del aluminio.- Al atravesar un cuerpo, la radiación es más o menos absorbida, existiendo un decrecimiento fraccional de la intensidad conforme aumenta el espesor.

Si el cuerpo es homogéneo, el decrecimiento fraccional de la intensidad  $I$  de una radiación monocromática por efecto de la absorción en dicho cuerpo de espesor  $dx$ , es proporcional al espesor del absorbente. Matemáticamente podemos escribir:

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (13)$$

$\mu$  es el coeficiente de absorción lineal, cuya dimensión es  $\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto,

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

Nuestro objetivo fué determinar el coeficiente de absorción lineal del aluminio (Alusa).

Para disponer de distintas longitudes de ondas monocromáticas se usaron Rayos X de fluorescencia procedentes de los elementos Cu, Mo, Fe y Pb, que actuaron como emisores de radiación X secundaria. Láminas de Cu, Mo, Fe y Pb se colocaron en el centro del goniómetro, haciendo incidir la radiación procedente de cada uno de ellos sobre un número variable de láminas entre uno y cuatro. Especial cuidado requiere la alineación del sistema. Para medir I e  $I_0$  se procedió a medir con un escalímetro el número de cuentas, siendo los tiempos de conteo de 10 seg.

Con el objeto de determinar el espesor de la lámina de aluminio (Alusa-foil) se procedió de dos maneras:

- i) Determinando su peso y dando por conocida su densidad.
- ii) A través del método de interferencia de franjas, usando un espectrofotómetro de infrarrojo (Perkin-Elmer), obteniendo un espectrograma a través de un rango de longitudes de onda ancho.

Para calcular el espesor se utilizó la siguiente expresión:

$$x = \frac{n}{2(\nu_1 - \nu_2)} \quad (\text{XII})$$

en que  $x$  es el espesor,  $\nu_1$  y  $\nu_2$  son las frecuencias de dos franjas y  $n$

el número de ellas entre  $V_1$  y  $V_2$

En el primer caso (i) se pesó una lámina de  $10 \text{ cm}^2$ , determinando su masa  $m = 0.4593 \text{ gr} \pm 0.0001$ . Tomando la densidad del aluminio  $\rho = 2.71 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$  se tiene  $x = 0.001694 \pm 0.000007 \text{ cm}$ .

Este resultado es muy preciso, pero no pudiendo asegurar que la densidad del Alusa sea exactamente  $2.71 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$  se empleó el método ii) para confirmar órdenes de magnitud. Se obtuvo  $\Delta a = 1200$  y  $n = 6$  por lo tanto,  $x = 0.00208 \text{ cm}$ .

Supondremos que la lámina de Alusa es perfectamente homogénea y que su densidad es  $2.71 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$  por lo tanto, nos quedamos con el primer valor. Los otros espesores se obtuvieron superponiendo láminas, en la forma más paralela y sin incurrir en deformación.

Llamamos  $I_0$  al número de cuentas sin absorbente procedente de la muestra que fluoresce  $I_1, I_2, I_3, I_4$  son respectivamente el número de cuentas al colocar una, dos, tres y cuatro láminas de aluminio respectivamente.

TABLA N° 6

	Cu		Pb		Fe	
	<u>N° de cuentas</u>	<u>Error</u>	<u>N° de Cuentas</u>	<u>Error</u>	<u>N° de Cuentas</u>	<u>Error</u>
$I_0$	24325	0,43%	7274	0,78%	15403	0,59%
$I_1$	19122	0,48%	5599	0,84%	10097	0,66%
$I_2$	15066	0,54%	6352	0,89%	6713	0,81%
$I_3$	11824	0,62%	4939	0,90%	4513	0,99%
$I_4$	9380	0,69%	4430	1,0%	3006	1,2%

$\Delta\mu$ , el porcentaje de diferencia entre el valor obtenido experimentalmente y el resultado de tablas de coeficientes de absorción másico ( $\mu/\rho$ ).

Unidades para  $\mu/\rho$ :  $\text{cm}^2/\text{gr}$ .

Los valores obtenidos son más altos que los que se encuentran en tablas. El error en la pendiente es en los tres casos mayor que 1 y menor que 2 lo que no produce prácticamente variación en los valores calculados para  $\mu/\rho$ . Esta diferencia puede tener origen en un error sistemático originado en que se consideró que la densidad del Alusa (dato que no fué obtenible de los fabricantes) era igual a la del aluminio. Si suponemos una desviación del 10% en la densidad del primero con respecto a 2.71 tenemos un error en  $\mu/\rho$ , sin considerar la correspondiente variación en el espesor de la lámina y por lo tanto en  $\mu$ , ligeramente superior al 6%.

En la literatura, las precisiones, errores probables, desviaciones, etc. dadas por los autores dependen siempre de alguna manera en la precisión del método especial empleado para la medición, pero no dan ninguna visión satisfactoria con respecto a la precisión efectiva, y entonces, no dan mayor información en lo que respecta a errores sistemáticos. Las incertezas señaladas varían según el autor entre un 2% y un 5% pero los resultados entre sí varían hasta en un 10%.

Refiriéndonos a neutrones diremos que el coeficiente de absorción másico del aluminio para neutrones es  $0.003 \text{ cm}^2/\text{gr}$ , y el coeficiente de absorción lineal respectivo  $0.008 \text{ cm}^{-1}$ , es decir los coeficientes son mucho menores para neutrones que para rayos  $\gamma$ . Esta situación se repite salvo excepciones notables, boro, cadmio, gadolinio y otros elementos de tierras raras.

Nuevamente nos interesa determinar una pendiente, el coeficiente de absorción lineal; para ello calculamos  $\ln \frac{I_i}{I_0}$ , en que  $i = 1, 2, 3, 4$ ; para cada una de las tres fluorescencias.

TABLA N° 7

	<u>Cu</u>	<u>Pb</u>	<u>Fe</u>
$\ln \frac{I_1}{I_0}$	0.241	0.135	0.423
$\ln \frac{I_2}{I_0}$	0.479	0.263	0.830
$\ln \frac{I_3}{I_0}$	-0.722	-0.387	-0.128
$\ln \frac{I_4}{I_0}$	-0.952	-0.496	-1.635

Igual que anteriormente se usó el método de los cuadrados mínimos para la determinación de las pendientes.

TABLA N° 8

	<u>Cu 2<sub>α</sub>29</u>	<u>Pb 2<sub>α</sub>82</u>	<u>Fe 2<sub>α</sub>26</u>
$m \pm u$	-140.2	-71.59	-255.2
$r$	0.9999406	0.9999522	0.9999879
$m/\rho$	51.9	26.5	94.5
$m/$ Tabla 3 y 6	48.7	23.5	92.8 (93.9 <sup>(5)</sup> )
$\Delta m/\rho$	6%	11%	1.8%

Para el aluminio, el porcentaje de transmisión en una lámina de 1/4 pulgadas de espesor para neutrones con  $\lambda = 1.08 \text{ \AA}$  es 94% y para Rayos X con  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  es 0%.

Resumiendo: para Rayos X el coeficiente de absorción lineal es del orden de  $10^2$  ó  $10^3$ . Para neutrones el coeficiente de absorción es del orden de  $10^{-1}$  o menor; ambos en unidades  $\text{cm}^{-1}$ .

VI.- Análisis de muestras en polvo;- Nuestro último objetivo fué la obtención de espectrogramas de distintas muestras, interesando tanto la técnica experimental como la utilización del método de Hanwalt para su identificación.

Una sustancia dada siempre produce un diagrama de difracción característica, ya sea si la sustancia esta presente en un estado puro o como constituyente de una mezcla de sustancias. Este hecho es la base para el método de difracción en el análisis químico. El análisis cualitativo se acompaña siempre de la identificación del espectro de la sustancia. El análisis cuantitativo también es posible debido a que las intensidades de las líneas de difracción de un constituyente de la mezcla dependen de la proporción de ese constituyente en la muestra.

La ventaja del método de difracción radica en que detecta la presencia de una sustancia, igual como ésta aparece en la muestra, y no en su forma elemental como sucede en el análisis químico; además tiene un carácter no destructivo.

Las sustancias a examinar fueron reducidas con un mortero a un polvo muy fino y colocadas en el haz de Rayos X utilizando un filtro de Ni a la salida del tubo.

Cada partícula de polvo es un cristalito orientado al azar con respecto al haz incidente. Algunas partículas estarán correctamente orientadas de modo que sus planos (100), por ejemplo, puedan reflejar el haz incidente; otras estarán orientadas correctamente para las reflexiones (110), etc. El resultado es que todo el conjunto de planos será capaz de reflejar. La masa de polvo es equivalente, entonces a un cristal simple, rotado no en torno a un eje sino en torno a todos los ejes posibles.

Consideremos una reflexión  $(h, k, l)$  particular. Una o más partículas de polvo estarán orientadas de modo que sus planos  $(h, k, l)$  presenten el ángulo correcto para la reflexión. Si este plano es ahora rotado en torno al eje del haz incidente, el haz reflejado viajará sobre la superficie de un cono, cuyo eje coincide con el haz transmitido. La presencia de un gran número de cristales que tienen todas las orientaciones posibles es equivalente a esta rotación, puesto que entre estas partículas habrá algunas cuyos planos  $(h, k, l)$  presenten el ángulo de Bragg correcto con el haz incidente. Podemos decir que se forma un cono para cada conjunto o familia de planos de la red o planos en el mismo espaciado.

En las figuras N<sup>o</sup> 3, 4, y 5 se observa la formación de los conos y su efecto sobre una placa fotográfica en una cámara de Debye-Scherrer.

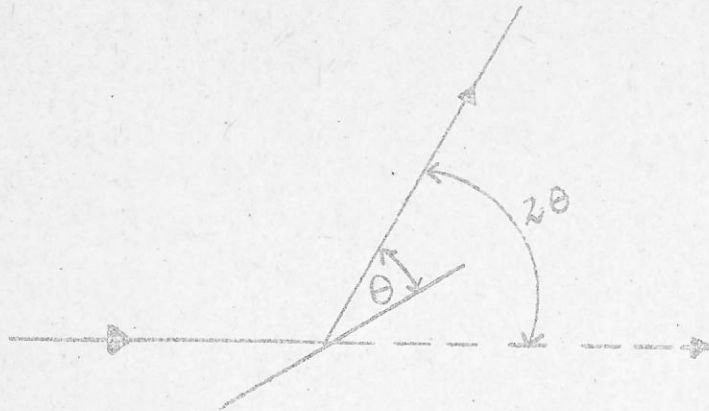


FIG. N° 3

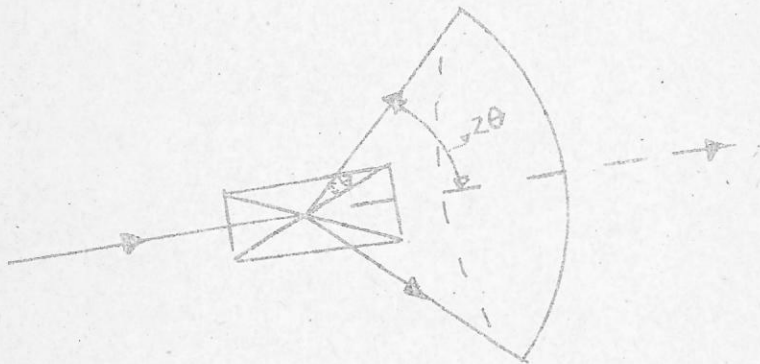


FIG. N° 4

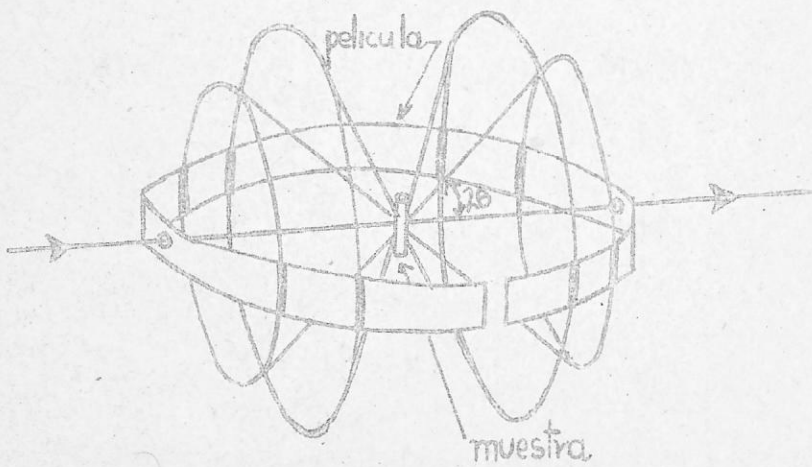


FIG. N° 5



Todo espectrógrama se caracteriza por un conjunto de ángulos en los cuales se observan peaks, y un conjunto de valores que designan las intensidades relativas ( $I/I_0$ ).

Siendo  $d$  la distancia interplanar, Hanawalt describió cada espectro haciendo listas de los valores de  $d$  y los de  $I$  para las líneas de difracción arreglando los espectros conocidos en valores decrecientes de  $d$  con respecto a la línea más intensa del espectro.

La información en forma de tarjetas se encuentra para unas 10.000 sustancias y comprende compuestos inorgánicos (incluyendo minerales y aleaciones) y orgánicos.

Puesto que más de una sustancia puede tener casi igual valor de  $d$  para el primer par de líneas de mayor intensidad, se caracteriza cada sustancia por los valores de las tres líneas más intensas:  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ . Estos valores junto a la lectura de las intensidades relativas es generalmente suficiente para caracterizar el espectro de la sustancia desconocida.

En las tarjetas aparecen los valores de  $d$  con las intensidades relativas; sin embargo, la búsqueda directa requiere una gran pérdida de tiempo utilizándose 2 tipos de índices<sup>(7)</sup> que facilitan la clasificación: a) un índice numérico en el que se dan los valores de  $d$ , apareciendo cada sustancia 3 veces en los posibles órdenes de mayor a menor intensidad relativa para sus 3 líneas más intensas; b) un índice alfabético de las sustancias, utilizable cuando se conoce uno o más elementos constituyentes.

En los índices aparece la clasificación para ubicar una tarjeta, que como hemos dicho, dá toda la información disponible. De los espectrogramas se obtienen los valores de  $d$  para las distintas líneas, dándole números a las intensidades relativas. Se obtuvieron los  $d$  a partir de los valores de  $\theta$  utilizando la ley de Bragg o la información obtenible de <sup>(8)</sup> para  $\lambda_{K\alpha}$  (Cu). Asignamos a cada  $d$  un error de  $\pm 0.03 \text{ \AA}$ . El máximo de intensidad se tomó sobre el background y no se consideró la intensidad integrada.

A continuación se muestran cuadros comparativos de valores de  $d$  e intensidades relativas para 4 de los componentes estudiados:

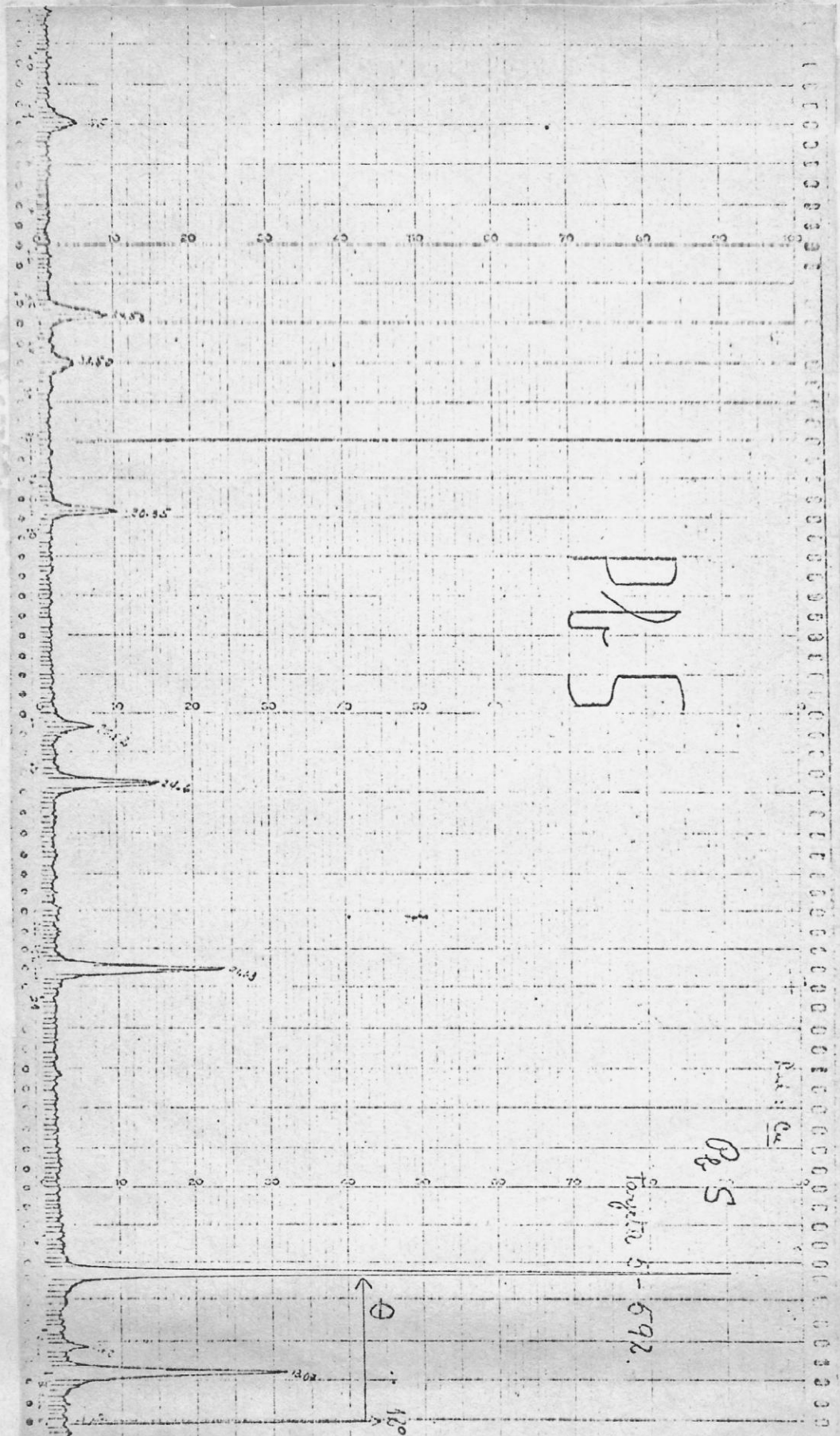
TABLA N° 9

Compuesto: FbS

Radiación utilizada:  $K_{\alpha}$  (Cu)

Información tarjeta 5-592			Valores experimentales	
$d \text{ \AA}$	I/I <sub>0</sub>	hkl	$d \text{ exp } \text{ \AA}$	I/I <sub>0</sub> exp.
3.429	84	111	3.406	33
2.969	100	200	3.269	7
2.099	57	220	2.955	100
1.790	35	311	2.090	30
1.714	16	222	1.850	17,5
1.484	10	400	1.768	7,8
1.362	10	331	1.524	11,1
1.327	17	420	1.395	5,5
1.212	10	422	1.357	10
1.142	6	511	1.237	0,56
1.049	3	440	1.161	5,5
1.003	5	531		

ESPECTROGRAMA N° 3



P.S.

P.S.

Toujeira 5-592.

Rad: Cu

$\theta$   
10°

100

2

4

6

8

10

12

14

16

18

20

22

24

26

28

30

32

34

36

38

40

42

44

46

48

50

52

54

56

58

60

62

64

66

68

70

72

74

76

78

80

82

84

86

88

90

92

94

96

98

100

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

La línea exp. 3.269 no aparece en la tarjeta, ni tampoco la 1.850. Las líneas 1.790 y 1.714 aparecen sin resolución en la línea 1.768. No aparecen algunas líneas de baja intensidad. Se observa una modificación en las intensidades relativas experimentales y las de la tarjeta. Esto es de esperar, pues la muestra experimental, al ser pulverizada, es probable que presente alguna orientación preferencial. Los "granos" de polvo no son perfectamente esféricos, etc. Esto también puede tener su origen en la diferencia de fases presentes en la muestra. Las líneas que no aparecen en la tarjeta tienen su origen en una contaminación de la muestra, lo cual queda claro al observar los planos de reflexión correspondientes a cada línea.

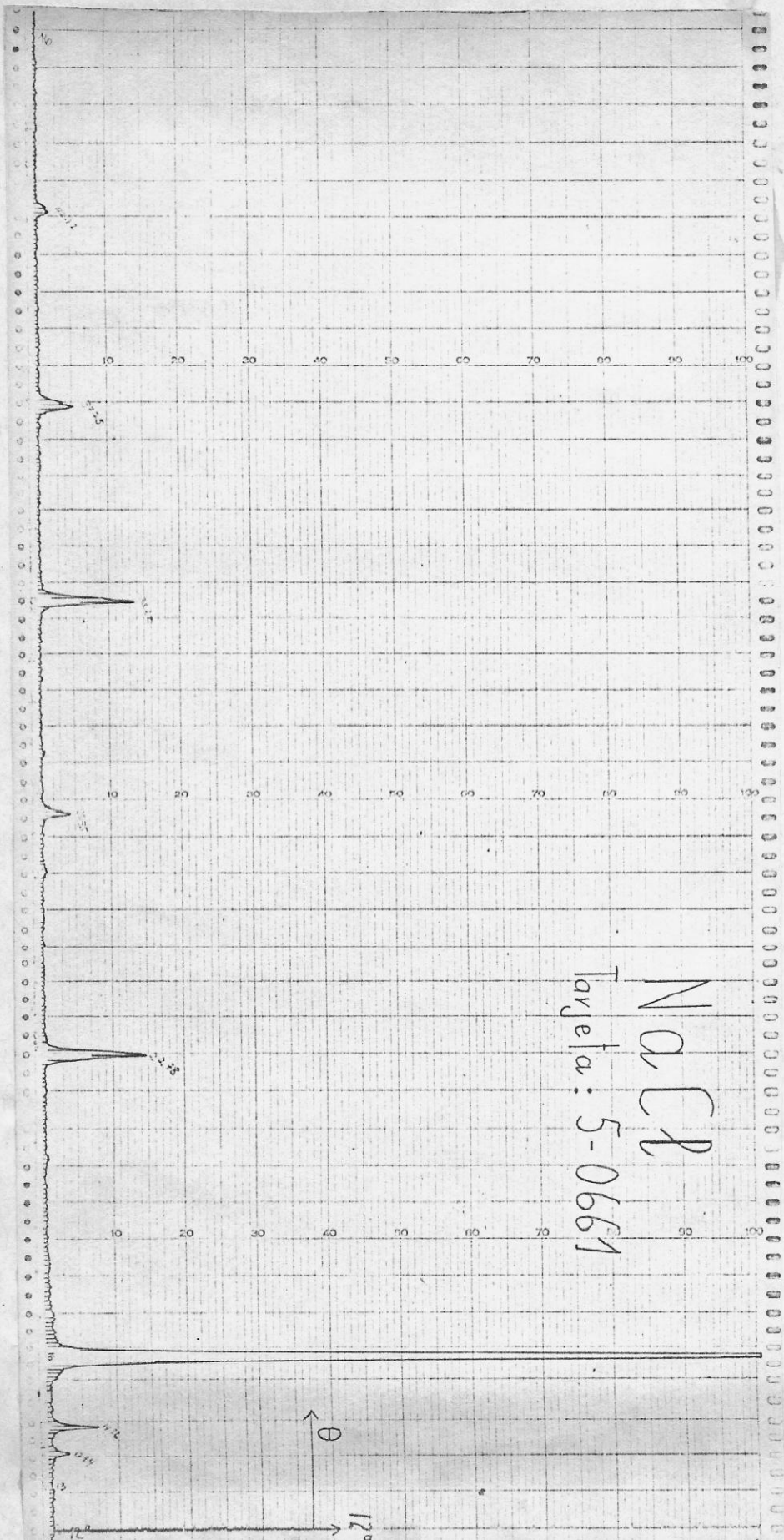
TABLA N° 10

Compuesto : Na Cl

Radiación utilizada:  $K_{\alpha}$  (Cu)

Tarjeta 5-0661		Valores experimentales	
$d$ Å	$I/I_0$	$d$ (exp) Å	$I_0/I_0$
2.751	12	2.7558	9
2.530	49	2.5142	100
2.523	100	2.3362	97
2.323	96	1.9632	3
2.312	30	1.8659	1
1.959	3	1.7748	8
1.866	25	1.7130	10
1.778	2	1.5803	15
1.714	8	1.5056	9
1.581	14	1.4162	12
1.505	20	1.4097	13
1.418	12	1.3035	4
1.410	15		
1.375	19		
1.304	7		

ESPECTROGRAMA N° 4



Aparecen 2.530 y 2.523 sin resolución en una línea 2.514; lo mismo para las 2.323 y 2.312, en la 2.336. Se observa una variación de las intensidades relativas y son válidos los mismos comentarios que para el FbS.

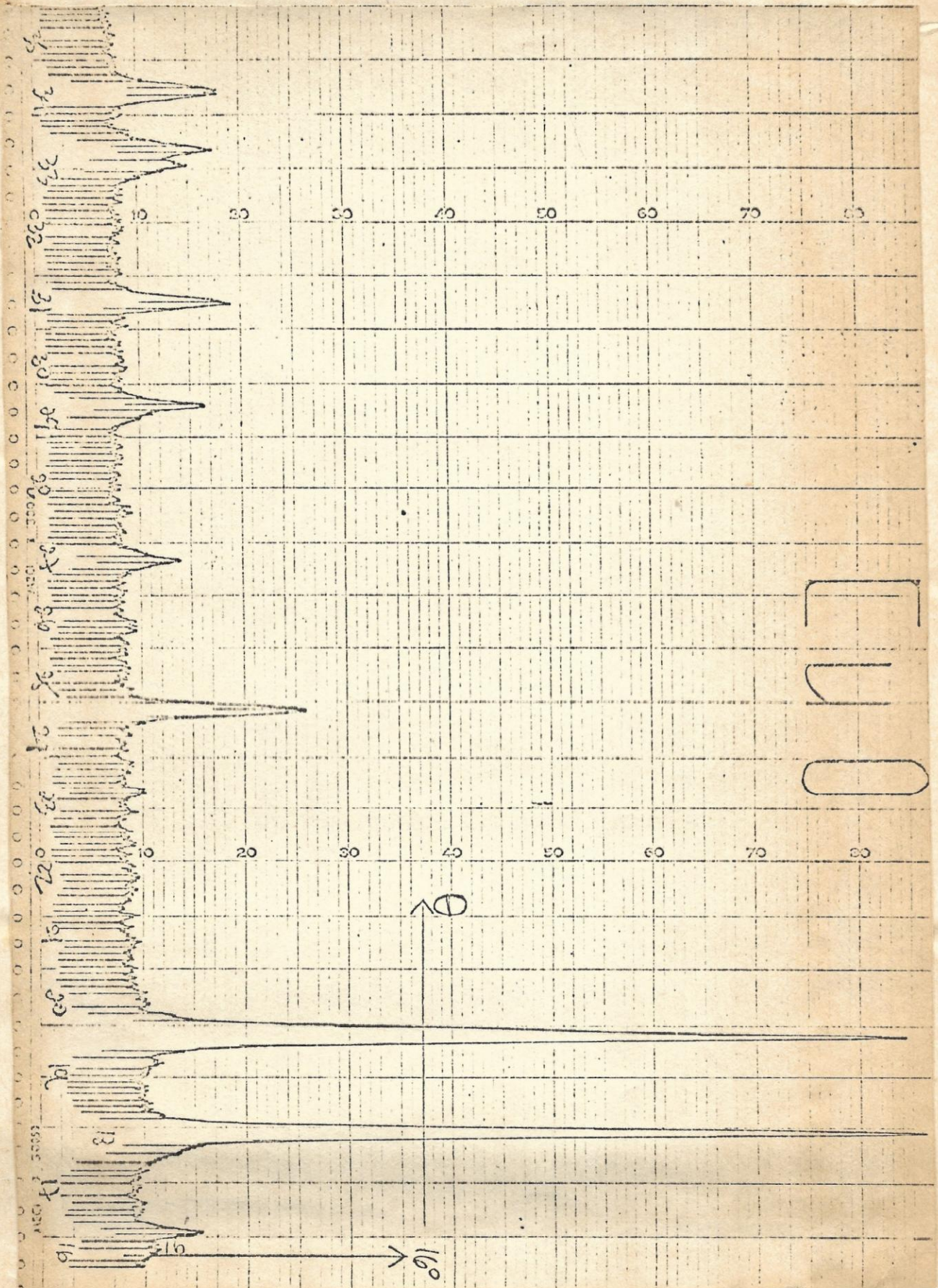
TABLA N° 11

Compuesto: CuO.

Radiación utilizada:  $\text{I}_{\alpha}$  Cu

Tarjeta 5-0061			Valores experimentales	
d $\text{\AA}^{\circ}$	I/I <sub>0</sub>	(hkl)	d $\text{\AA}^{\circ}$	I/I <sub>0</sub>
2.751	12	110	2.756	9
2.530	49	002	2.514	100
2.523	100	111	2.336	96
2.323	96	111	1.963	3
2.312	30	200	1.775	1
1.959	3	112	1.713	8
1.866	25	202	1.580	11
1.778	2	112	1.506	14
1.714	8	020	1.416	9
1.581	14	202	1.410	12
1.505	20	113	1.376	14
1.418	12	022	1.304	5
1.410	15	311,310	1.866	22
1.375	19	113		
1.304	7	312,221		

ESPECTROGRAMA N° 5



Se observa una gran correspondencia con las intensidades relativas experimentales con un acuerdo cercano al 100% para las 3 líneas más intensas. No se observa contaminación.

Finalmente incluimos el espectrograma obtenido para un mineral, la uvarovita cuya clasificación se obtuvo utilizando el índice nominal, conociendo la información de que el compuesto en polvo era un silicato. Se debieron descartar más de 10 tarjetas, procedimiento más o menos común en la clasificación de minerales, pues las líneas son muy semejantes. Finalmente se eligió entre un trío de tarjetas todas correspondientes al grupo de los granates (Grosularita, andradita y uvarovita).

TABLA N° 12

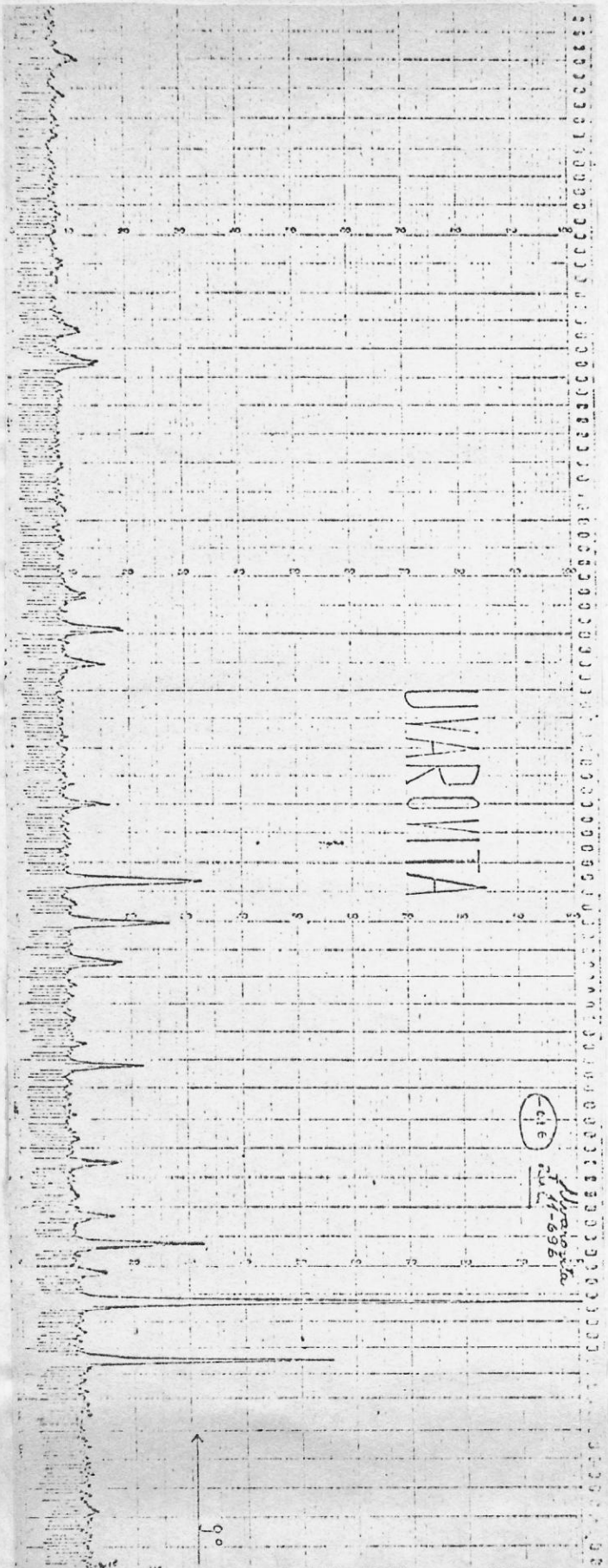
Uvarovita ( $\text{Ca}_3 \text{Gr}_2 (\text{Si}_1 \text{O}_4)_3$ ).

Radiación utilizada:  $\text{K}\alpha \text{Cu}$

Tarjeta 11-696		Valores experimentales	
d	$\lambda$	d exp	$\lambda$
	I/I <sub>0</sub>		I/I <sub>0</sub>
4.24	15		
3.205	6		
2.999	70	2.996	55
2.684	100	2.677	100
2.557	20	2.547	6
2.449	55	2.443	28
2.352	25	2.348	8
2.191	15	2.181	8.5
1.946	20	1.937	14
1.896	10		
1.854	8		
1.732	8	1.715	10
1.664	25	1.656	20
1.603	60	1.595	28
1.500	10		
1.477	6		
1.432	8	1.492	8
1.414	6		
1.341	15	1.335	7



$d$	$\lambda$	$I/I_0$	$d$ exp	$\lambda$	$I/I_0$
1.309		15	1.304		12
1.275		15	1.275		4
1.211		8			
1.142		15	1.107		7.5
1.0955		15			
1.0607		8	1.092		5
1.0001		15			
0.9802		4			
0.9734		10	0.967		5



Se observa falta de resolución, variación en las intensidades relativas y la ausencia de varias líneas de menor intensidad, originada como en los otros casos, por limitaciones de operación en el equipo.

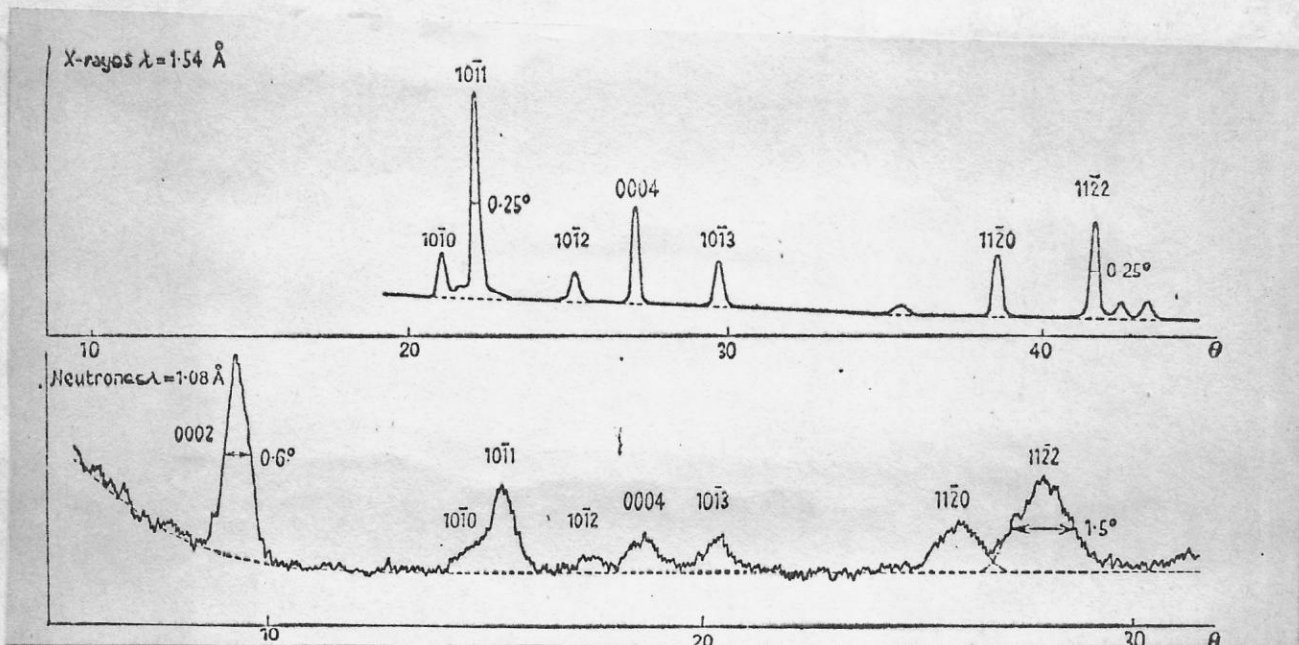
Las mediciones de intensidad y posición de los espectros producidos por difracción de neutrones, envuelven problemas similares a los que aparecen al trabajar con Rayos X (preparación de la muestra, del equipo, manejo del mismo, y dificultades inherentes de la clasificación,) sin embargo, con neutrones, existe un compromiso entre intensidad y alta resolución, problema que no se presenta con Rayos X ya que se obtienen haces mayores que los de reactores, como ya se ha señalado en un factor de  $10^4$  cuantos por unidad de área normal al haz.

El tamaño de la muestra utilizada tiene gran importancia en la difracción de neutrones, pues debe ser lo suficientemente grande para que dé el conteo adecuado y lo suficientemente pequeña para no crecer el ancho del haz difractado y así no disminuir la pobre resolución que se tiene.

Para alcanzar una buena resolución con neutrones se requiere usar varias rendijas de Soller, antes y después del cristal monocromador y antes del contador, lo que disminuye las intensidades recibibles y hace necesario reducir el background al máximo.

Se incluye el espectrograma para grafito obtenido con Rayos X ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) y con neutrones  $\lambda = 1.08$ . La pobreza de la resolución en el último caso es obvia.

ESPECTROGRAMA N° 7



La mayor diferencia entre difracción de neutrones y Rayos X se encuentra en la diferencia del poder de scattering atómico que para los segundos depende del cuadrado del factor de scattering atómico y por lo tanto aumenta con el no atómico  $Z$  y disminuye al crecer el ángulo de scattering. Para neutrones no se observa dependancia de  $\theta$  y su variación con  $Z$  es totalmente irregular.

Así, dos elementos que varían en  $Z$  en una unidad pueden tener respuestas totalmente distintas al ser escatereadas y los neutrones pueden "distinguir" su presencia y posición en la muestra.

No sucede así con los Rayos X, pues su respuesta es prácticamente igual para ambos elementos.

Cabe señalar, para terminar, que la difracción de Rayos X no es un sustituto de la difracción de neutrones, ni viceversa. La última, en muchos casos, es inadecuada debido a su falta de resolución y poca intensidad en los espectrogramas, pero provee información adicional en muchos casos presentándose como una complementación natural de la difracción de Rayos X.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Bacon, G.E. : Neutron Diffraction (2nd. ed.) Oxford Clarendon 1962.
- 2) Bearden, J.A. : X-Ray Wavelengths. U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information.
- 3) Cullity, B.D. : Elements of X-Ray Diffraction (2nd. ed.) Addison-Wesley 1956.
- 4) Parrish, J. : Phillips Technical Review Vol. 17, N° 7-8. Pags. 206-221. Enero-Febrero 1956.
- 5) Bermúdez Polonio, I. : Teoría y práctica de la espectroscopía de Rayos X (1a. ed.) Alhambra 1967. Pág. 38.
- 7) Pink Powder Diffraction File retrieval index for inorganic compounds.
- 8) Rose, A.I. : Tables permettant le depouillement des diagrammes de Rayon X.