

Tesis de Posgrado

Factor atómico del berilio

Mossin Kotin, Cecilia

1948

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físico-matemáticas de la Universidad de Buenos Aires

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

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

Cita tipo APA:

Mossin Kotin, Cecilia. (1948). Factor atómico del berilio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0538_MossinKotin.pdf

Cita tipo Chicago:

Mossin Kotin, Cecilia. "Factor atómico del berilio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0538_MossinKotin.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACTOR ATOMICO del BERILIO

Cecilia Mossin Kotin

1948

Casi 538

Agradezco:

Muy especialmente, al ingeniero Ernesto E. Galloni, por su apoyo al proyecto de realización de este trabajo, las discusiones previas, su constante atención durante el desarrollo del mismo, sus valiosas críticas, su exigente empeño por una óptima realización, su apoyo moral permanente;

Al Dr. Teófilo Isnardi, por su gentileza al haberme facilitado la tarea permitiéndome el empleo del instrumental necesario del Instituto de Física que dirige, y por sus oportunos y valiosos consejos;

Al Dr. Federico Vierheller, jefe de la Sección Física del Instituto de Radiología y Fisioterapia, por haberme facilitado con la máxima deferencia, el microfotómetro Zeiss para realizar los microfotometrajes;

Al Sr. Simón Altmann, por su ayuda para obtener los fotometrajes;

Al Sr. Luis Varela jefe del taller mecánico por la construcción de algunos dispositivos técnicos.

FOFNA

FACTOR ATÓMICO DEL BERILIO

El objeto de este trabajo es la determinación experimental del factor atómico del berilio, elemento perteneciente al sistema cristalográfico hexagonal de máxima densidad (closed - packet), con el fin de comparar dicha curva con la conocida teóricamente, y observar si nos hallamos frente a las mismas diferencias observadas por nosotros en las curvas similares relativas al Zinc (1) y anotadas también por Brindley (2), y señaladas también para el cadmio (3). Estos elementos pertenecen al mismo sistema cristalográfico que el Be.

El factor atómico, que se define como la relación entre la amplitud de la onda radiante difundida por un átomo y la que difundiría un electrón en acuerdo con la teoría clásica de J. J. Thomson, está vinculado al factor de estructura por la relación

$$F = \sum_i f e^{2\pi N i (h x_i + k y_i + l z_i)}$$

donde F es el factor de estructura, f el factor atómico, h k l, los índices de Miller de los planos reflectantes, $x_i y_i z_i$ las coordenadas de los átomos en la celda cristalina unitaria y N el número de átomos de la misma.

A su vez, F está vinculado a la intensidad de los máximos interferenciales de la radiación (rayos X) difractada por los cristales y la función correspondiente que permitirá despejar F, depende del método empleado para obtener los diagramas. Nosotros hemos utilizado el método del polvo cristalino de Debye - Sherrer - Hull. La fórmula correspondiente es:

$$S = K F^2 f(\theta) p A(\psi)$$

donde S es el ennegrecimiento, proporcional a la intensidad; K una constante producto a su vez de otra; $f(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$.

la función que considera el factor de polarización de Thompson y el de policromatismo ya está tabulada; p, la multiplicidad del plano reflector, que representa el número de planos equivalentes que contribuyen a formar la misma raya; $A(\psi)$; $\psi = 2\theta$, el factor de absorción que ha sido tabulado por Rusterholz.

Medida experimental de las intensidades de reflexión -

Dos métodos esenciales se pueden emplear para determinar las intensidades de reflexión de los rayos X: el de la cámara de ionización y el del fotómetro.

- (1) J. Loda y C. Mossin Kotin, *Anals de la Soc. de Fis y Quim de Madrid*, 1935
(2) G. Brindley, *Phil Mag* 20 882 (1935); 21, 790 (1936)

No nos interesa particularmente este último método porque es el utilizado en nuestras experiencias. El aparato empleado es el microfotómetro de Zeiss.

Para fundamentar el método del microfotómetro se deben tener en cuenta dos relaciones. Una de ellas vincula el ennegrecimiento con las intensidades de los haces luminosos o de rayos X incidente y emergente de la película o placa que se fotometra.

En efecto, se llama ennegrecimiento químico al número de granos ennegrecidos (es decir de plata reducida) de la placa o película, por unidad de superficie.

Por otra parte, si un haz luminoso de intensidad I_0 atraviesa una película, se debilita y su intensidad pasa a tomar el valor I ; ambas intensidades están vinculadas por la conocida ley de absorción

$$I = I_0 e^{-k n}$$

donde k = constante que depende de las condiciones de la placa y del método de revelado; n = número de gránulos ennegrecidos por cm^2 .

Se define cuantitativamente al ennegrecimiento fotoquímico en un punto mediante la expresión:

$$s = \log \frac{I_0}{I}$$

donde I_0 e I son, respectivamente, las intensidades del haz incidente y del haz emergente.

Como, por otra parte, las intensidades luminosas son proporcionales a las desviaciones de nuestro aparato de registro, es

$$s = \log \frac{D_0}{D}$$

fórmula que usaremos en nuestros cálculos.

La segunda de las dos relaciones a que hicimos referencia mas arriba se refiere a la ley de ennegrecimiento de las placas o películas y vincula el ennegrecimiento a la intensidad del haz incidente y al tiempo de irradiación del mismo. La ley de ennegrecimientos es compleja: depende de la clase de placa, de la intensidad y longitud de onda del haz incidente, del tiempo de exposición, de si ésta ha sido continua o intermitente, de la clase y tiempo del revelado.

La ley mas general admitida, que relaciona el ennegrecimiento con la intensidad y el tiempo de exposición, mantenidos los otros factores rigurosamente constantes, es la ley de Schwarzschild (1)

$$s = f (i t^p)$$

(1) Dorgels, Phys Zeitsch 26, 706 (1925)

En general, p es muy poco inferior a la unidad; para rayos X, Bowers halló $p = 0,99 \quad 0,02$.

Si $p = 1$, se obtiene la ley de reciprocidad de Bunsen y Roscoe, según la cual a valores iguales de $i \times t$ corresponden ennegrecimientos iguales. Esta es la ley que se utiliza en la práctica (4).

Estas consideraciones son válidas si los ennegrecimientos no pasan del valor 0,7 del ennegrecimiento total, en cuyo caso será lícito tomar los valores de los ennegrecimientos como medidas de las intensidades (ya que para una misma película, el tiempo de exposición es común a todas las reflexiones.)

Microfotómetro Zeiss e interpretación de los fotogramas.

El fundamento del manejo del microfotómetro es el siguiente:

Si se hace llegar un haz luminoso -imagen de un diagrama iluminado en forma de ranura- de intensidad constante a una película fotográfica de diferentes ennegrecimientos y que se desplaza, la intensidad del haz que la atraviesa experimenta variaciones. Estas se traducen en variaciones de la corriente ^{de una célula fotoeléctrica excitada - la variación de la corriente} son acusadas por un electrometro unililar y un haz luminoso que impresiona ~~que impresiona~~ un papel fotográfico, solidario en su movimiento con la película, indica las variaciones de potencial. Se obtiene, para cada raya, un fotograma con el que se calculan las intensidades.

En cada ^{to} fotograma se observan (ver figura) : la línea de ennegrecimiento máximo que corresponde al punto en que la película absorbe por completo el rayo luminoso y que se obtiene, practicamente, interrumpiendo el haz luminoso que llega a la célula; la línea r que corresponde al ennegrecimiento debido a los anillos Debye; la línea f o fondo continuo que corresponde a la radiación difusa; la línea y o velo propio de la película que corresponde a la región de la película donde el haz luminoso ha sufrido la absorción menor.

D_f es proporcional a la intensidad de la radiación que llega a la célula fotoeléctrica a través del fondo continuo de la película; D_r es \rightarrow D_r es la elongación correspondiente al velo propio de la película.

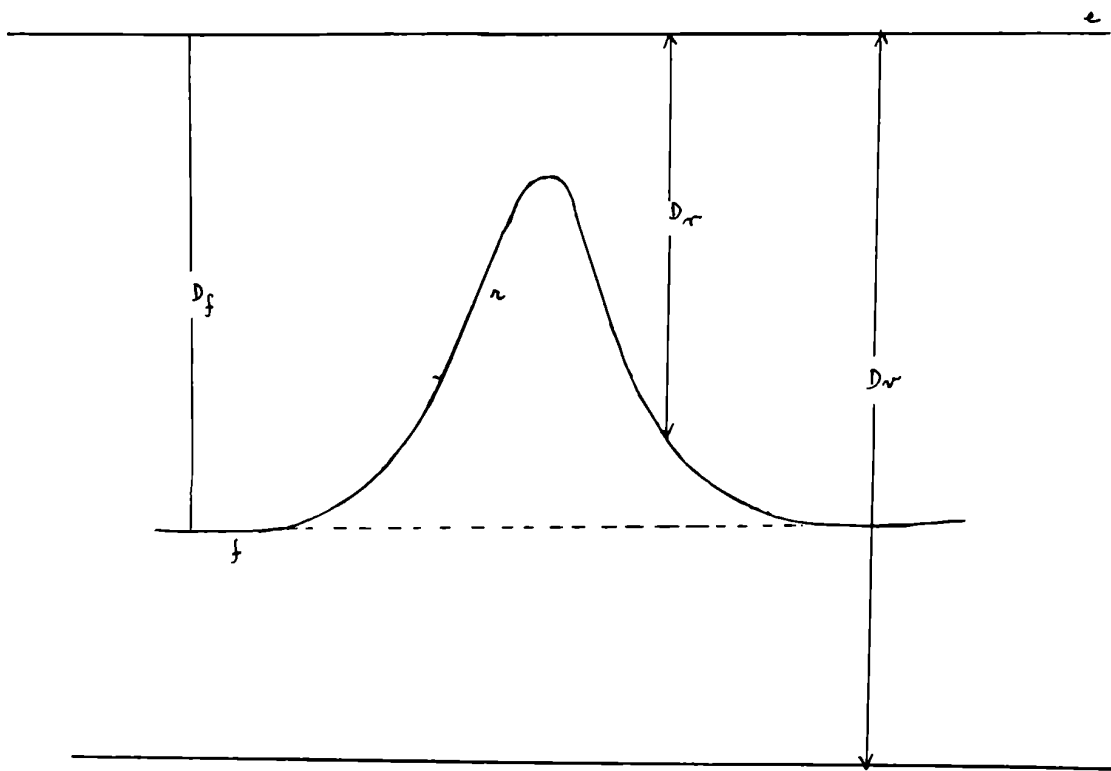
Admitiendo que, en cada punto, el ennegrecimiento es proporcional a la intensidad de la radiación incidente, es

$$\log \frac{D_f}{D_r} = K I$$

y la intensidad total es proporcional a la integral

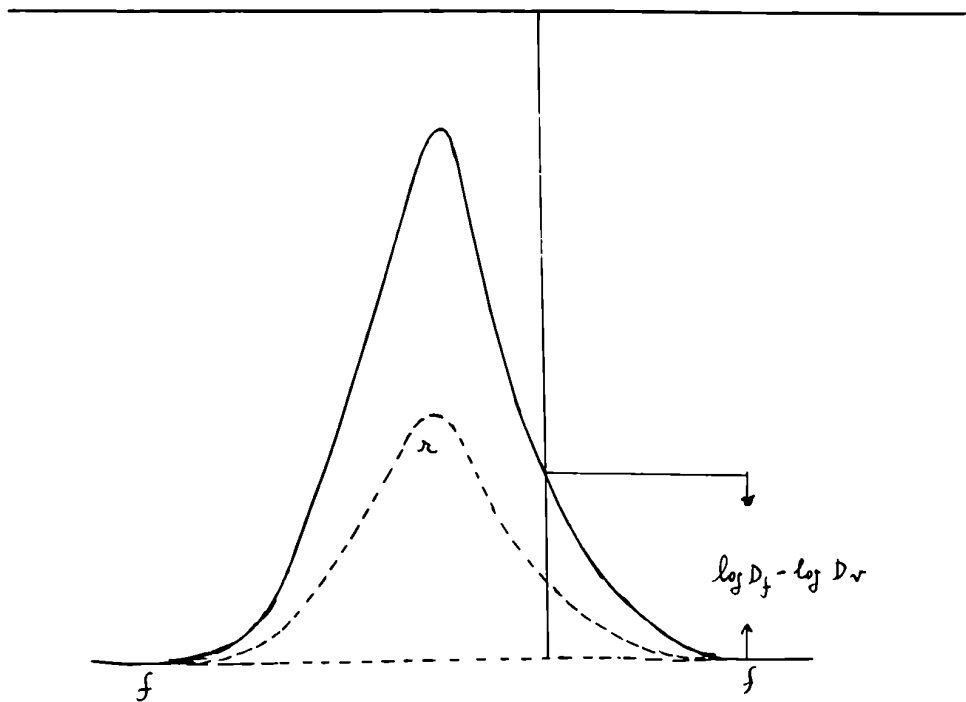
$$I_t = \int \log \frac{D_f}{D_r} dx$$

(1) Clark, Applied X-rays.



Registro microfotométrico

- e - línea del ennegrecimiento máximo
- ν - velo propio de la película
- f - fondo continuo
- λ - raya



Aplicación de la fórmula del ennegrecimiento

Trasladada la curva a un papel milimetrado y luego, copiados los valores de las ordenadas correspondientes a las abscisas de varios puntos bastante próximos en un sistema semilogarítmico, se traza la curva correspondiente y se determina el área con un planímetro tomando la media de un número conveniente de determinaciones.

Cálculo del tiempo óptimo de exposición. Antes de hacer los fotogramas definitivos, es necesario calcular el tiempo óptimo de exposición a los rayos X; es decir, el tiempo que debe darse a cada raya para que su contraste con el fondo sea máximo.

El tiempo óptimo de exposición se obtiene buscando el que rinde el máximo contraste; esto es, si $D_f - D_r = C$, se obtendrá t_{max} para $\frac{dC}{dt} = 0$.

Si t_0 es el tiempo correspondiente a una primera exposición de tanteo, es:

$$t = \frac{t_0}{s_r - s_f} \log \frac{s_r}{s_f} \quad (1)$$

Estructura cristalina del berilio.

Conocido el método experimental que se empleará para determinar las intensidades de reflexión, lo aplicaremos al caso particular del berilio.

Ya se ha dicho que este elemento pertenece al sistema cristalográfico exagonal de máxima densidad. La mayor parte de los elementos de esta estructura cristalina, tienen la relación de ejes $c/a = 1,63$, y cada celda cristalina contiene dos átomos.

El Be ($Z = 4$) presenta dos tipos reticulares: una corriente, αA_3 con las características

$$a = 2,2680 \pm 0,002$$

$$c/a = 1,5848 \quad (\text{datos de Neuburger (2)})$$

$$c = 3,5942 \pm 0,0003$$

$$a = 2,2812 \pm 0,0005$$

$$c/a = 1,568 \quad (\text{a } 18^\circ \text{ C}) \text{ según Owen, Pickup y Roberts (3)}$$

La segunda forma alotrópica, βX_1 , se presenta, según Jaeger y Zanstra (4) en muestras calentadas algún tiempo a temperaturas comprendidas entre 600° C y 800° C , en la proporción del 1,0 % respecto de la otra forma. Se lo describe también como hexagonal, con

$$a = 7,14 \text{ \AA}$$

$$c = 10,8 \text{ \AA}$$

y alrededor de 60 átomos en la celda elemental.

Por lo tanto, si no media una elevación de temperatura del orden señalado, el Be pertenece al grupo cristalográfico especial dihexagonal bipyramidal D_{6h}^4 que significa que el cristal posee los siguientes elementos de simetría (5).

$$D_{6h} = (10 + 1SE) + (30 + 3Se) + (30 + 3SE) + 2 \quad (\text{notación alemana})$$

(1) V. Apéndice I ; (2) Zeit Kristall 85, 325 (1933)

(3) Zeit Kristall 91, 70 (1935) ; (4) Proc Ac Sci. Amsterdam 36-636 (1933)

(5) Niggli, Lehrbuch der Mineralogie

1 eje hexagonal + 1 plano de simetría (el que le es perpendicular) +
 (3 ejes binarios + 3 planos de simetría) + (3 ejes binarios + 3 pla-
 nos de simetría) + 1 centro de simetría ; y además,
 el índice superior 4 indica la existencia de ejes de tornillos
 (schraubenachsen).

Método Debye - Scherrer - Hull - este método se llama también del polvo crista-
 lino porque se emplea para cuerpos que pueden reducirse a polvo. Utili-
 zamos un polvo muy fino de Be y preparamos un tubito de celofán de diá-
 metro igual a 0,5 mm que llenamos tratando de comprimir todo lo posible
 el polvo de Be, a fin de obtener la mayor densidad. Colocamos el tubito
 en el centro de un soporte y lo centramos haciendo coincidir el eje del
 tubo constantemente con el eje de giro. Imprimimos a la platina un movi-
 miento de giro uniforme, comunicado al tubito a fin de que todos los crista-
 les contenidos en él, reflejen en igualdad de condiciones. La cámara
 utilizada era la cámara llamada Universal. El haz de radiación X pasaba
 por un orificio de 1 mm de diámetro.

El principio del método es que la radiación monocromática $K\alpha$ de
 los rayos X al incidir sobre el tubo es difractada por los cristallitos
 que éste contiene. Las ondas de difracción se refuerzan para los diferen-
 tes planos, y para aquellos ángulos favorables que cumplen la condición
 de Bragg, dan conos que interceptan la película colocada en un chasis
 cilíndrico, con eje en el soporte del tubito.

Hicimos una primera fotografía empleando anticatodo de Cu y fil-
 tro de níquel, manteniendo el siguiente régimen: mA = 15; K V = 37. La
 exposición de tres horas nos reveló una fotografía de fondo claro con
 las rayas de difracción nítidamente marcadas.

Las películas utilizadas fueron marca Dupont y el tiempo de re-
 velado aplicado a todas las fotografías de 5 a 5 1/2 minutos.

Factor de absorción. - Es habitual al aplicar este método tomar en cuen-
 ta el factor de absorción $A(\varphi)$, que se refiere a la absorción sufrida
 por la radiación, por cuanto está vinculada al diámetro del tubito de
 polvo y permite deducir este valor de manera óptima. Como Rusterholz ha
 tabulado los valores de $A(\varphi)$ para los valores correspondientes a

$$\mu_R = 5,24 \quad ; \quad \mu_R = 0,50 \quad ; \quad \text{y} \quad \mu_R = \infty$$

se hace indispensable conocer el valor de μ ; coeficiente de absorción,
 o el de μ/ρ , coeficiente másico de absorción.

En el caso particular del Be., su densidad $\rho = 1,857 \frac{g}{cm^3}$, y el
 valor de $\mu/\rho = 1,60$ según Compton y Allison (pag. 799).

o de 1,35 según las Internationellen Tabellen, (tomo 2, pag. 577) es decir que el Be es, prácticamente, un elemento muy poco absorbente, hecho que se explica por el lugar que ocupa en la tabla de los elementos, y que se advierte, por otra parte, en las fotografías obtenidas con este elemento.

Pero además, para obtener el verdadero valor de μ , se debe tener en cuenta que la densidad efectiva con que se trabaja está reducida debido a las condiciones experimentales.

Lo comprobamos calculando experimentalmente su densidad por el método de pesada: llenamos un tubito de vidrio con mercurio, para determinar su volumen y luego, una vez vaciado y limpiado, con Be, en las mismas condiciones que en los tubitos de celofán. Obtuvimos la relación

$$\rho_{\text{Be}} = \frac{0,334 \text{ g}}{0,43 \text{ cm}} = 0,77 \text{ g / cm}^3$$

o sea, el valor de la densidad se reduce en la relación $\frac{1,86}{0,77} = 2,42$

El valor efectivo de μ es entonces: $\mu = 1,6 \cdot 0,77 \approx 1$, y para los valores de μR comprendidos entre 0 y 5 (R en cm), las I. T. indican que el factor de absorción $A(\psi)$ es constante e igual a 1, (pag. 584).

Este resultado indica también que no es necesario imponer un valor determinado al diámetro del tubito de celofán; nosotros lo empleamos de 0,5 mm de diámetro a fin de que sea bien bañado por el haz de rayos X (ancho = 1 mm) y ^{para} que, por otra parte, las rayas de difracción sean lo mas finas posible.

Interpretación de los diagramas.— Una vez obtenidas las fotografías en las condiciones deseadas, es preciso averiguar los índices de los planos que han producido las reflexiones.

El cálculo de los ángulos de Bragg se hace con la fórmula:

$$\theta = k l$$

donde k es la constante que depende de la cámara y en este caso es igual a 0,57; y l es la distancia entre el rayo directo y la raya, en el ~~centro~~ sensor de la película. (Debido al ancho parejo de la raya se tomó un valor promedio entre los valores medidos entre el rayo directo y los bordes interno y externo de la raya). Los espaciados vienen dados en las I. T. para la radiación Cu $K\alpha$ (pag. 597).

Comparamos los valores de θ con los dados por Neuburger (1).

(1) Zeits. f. Physik Chemie 17B, 285 (1932)

Tabla I

Rayas	Espaciados d	θ Adoptado
1	1,989	23°4'
2	1,802	25°24'
3	1,743	26°30'
4	1,333	35°24'
5	1,144	42°42'
6	1,026	48°48'
7	0,990	51°30'
8	0,965	53°18'
9	0,955	54°18'
10	0,896	58°54'
11	0,868	63°6'
12	0,815	70°12'

En el sistema exagonal, los índices de los planos reflectores están vinculados a los ángulos por la fórmula

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3 a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{\lambda^2}{4 c^2} l^2$$

a y c , son los ejes del cristalito, y a los espaciados por esta otra relación:

$$d = \frac{a}{\sqrt{4/3 (h^2 + hk + k^2) + (l/c)^2}}$$

Haciendo:

$$d = \frac{1}{\sqrt{Q}} \quad \text{donde } Q = \frac{1}{a^2} \left[4/3 (h^2 + hk + k^2) + (a/c)^2 l^2 \right]$$

las I. T. dan valores de los términos de la suma que permiten deducir fácilmente los índices de los planos (pag. 459 y 460), los cuales figuran en la Tabla II.

Medida de las intensidades de reflexión.— Una vez obtenido un diagrama Debye en las condiciones estudiadas, hicimos un fotometraje de las rayas con el microfotómetro Zeiss para obtener las intensidades de reflexión. Para tener la seguridad de que la radiación ha sido difundida simétricamente, hacemos un fotometraje previo de algunas rayas, a izquierda y derecha de la mancha central y calculamos los ennegrecimientos. Cuando las áreas correspondientes a una misma raya a ambos lados, salen iguales, tenemos la seguridad de que el tubito estuvo bien centrado y se pueden hacer los fotometrajes definitivos.

Siendo distintas las intensidades de las rayas, no es posible fotometrar todas de una misma película por cuanto si algunas son muy débiles, ~~algunas~~ ^{las} intensas, provocan un ennegrecimiento excesivo. Por esta razón es preciso obtener las fotografías de rayos X con tiempo adecuado para cada una de ellas, tiempo que se determina por la fórmula vista mas arriba. La fotografía de prueba tiene un tiempo de exposición de $2 \frac{3}{4}$ horas. Como tiempos óptimos obtenemos: 3 horas para las rayas medianas, 2 horas para las mas intensas; hacemos una fotografía con el tiempo promedio $2 \frac{1}{2}$ horas; y 4 horas para las más débiles.

Para poder comparar entre sí los resultados que se obtengan como medidas de los ennegrecimientos de las rayas correspondientes a dos películas con exposiciones diferentes, es preciso que las películas tengan una o mas rayas comunes que puedan medirse en ambas, con lo que se obtiene el factor por el quehan de multiplicarse los resultados obtenidos en una fotografía, para que puedan ser comparados con las consideradas definitivas. Nosotros utilizamos las rayas 9 y 10 como patrón y reducimos todos los valores a los correspondientes al tiempo: 2 h 30 m.

Consideramos buenos los resultados que figuran en la Tabla II. Deducción experimental del factor de estructural Hemos visto que S y F están vinculados por la fórmula:

$$S = K F^2 f(\theta) p$$

Por lo tanto $F = K' \sqrt{\frac{S}{f(\theta) p}}$

(K' es la inversa de K)

Los resultados numéricos figuran en la Tabla II

Tabla II

Rayas	Indices nkl	p	θ	S	f(θ)	F
1	100	3	23°24'	8,0	10,5	0,5
2	002	1	25°24'	8,6	8,5	1,0
3	101	6	26°30'	26,2	7,6	0,75
4	102	6	35°24'	4,7	4,1	0,43
5	110	3	42°42'	5,7	2,98	0,80
6	103	6	48°48'	6,8	2,73	0,64
7	200	3	51°30'	1,1	2,76	0,34
8	112	6	53°18'	7,4	2,84	0,65
9	201	6	54°18'	5,3	2,84	0,56
10	004	1	58°54'	1,8	3,22	0,75
11	202	6	63°6'	2,6	3,75	0,34
12	104	6	70°12'	1,9	5,4	0,24

Los valores de f que figuran en la tabla han sido todos divididos por 2 ya que los resultados obtenidos son relativos

Cálculo del factor atómico f. - Obtenido el cuadro de valores de F, se pueden deducir los de f de la relación que los vincula:

$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)}$$

Las coordenadas de los átomos que ocupan la celda elemental son:

$$(0, 0, 0) \quad \text{y} \quad (1/3, 2/3, 1/2)$$

Luego:

$$F = \left[1 + e^{i\pi l} \cdot e^{\frac{\pi i}{3} (2h + 4k)} \right] f$$

Reemplazando los valores de h, k, l, por los numéricos de los planos de reflexión, obtenemos los factores de fase por los que hay que dividir F para obtener f.

Tabla III

F	Indices de los planos	Factor de fase	f
0,5	100	1	0,5
1,2	002	2	0,5
0,75	101	$\sqrt{3}$	0,43
0,43	102	1	0,43
0,80	110	2	0,40
0,64	103	$\sqrt{3}$	0,37
0,34	200	1	0,34
0,65	112	2	0,32
0,56	201	$\sqrt{3}$	0,32
0,75	004	2	0,37
0,34	202	1	0,34
0,24	104	1	0,24

Puesto que el factor atómico f depende del argumento $\sin \theta / \lambda$, representamos la curva empleando este valor por las abscisas, con lo que el gráfico resulta independiente de la longitud de onda de la radiación empleada. (en nuestro caso $\lambda = 1,539$)

Se obtiene finalmente así la curva del factor atómico del berilio, en valores relativos, obtenidos de la tabla IV.

FOTOGRAFIA

Tabla IV

θ	$\text{sen } \theta$	$\text{sen } \theta / \lambda$	f
23°24'	0,392	0,25	0,5
25°24'	0,429	0,28	0,5
26°30'	0,446	0,29	0,43
35°24'	0,579	0,37	0,43
42°42'	0,678	0,441	0,40
48°48'	0,752	0,488	0,37
51°30'	0,782	0,508	0,34
53°18'	0,802	0,521	0,32
54°18'	0,812	0,528	0,32
58°18'	0,856	0,557	0,37
63°6'	0,892	0,580	0,34
70°12'	0,941	0,612	0,24

Con el objeto de repetir los puntos últimos de la curva que están fuera de la curva monótona y que parecerían indicar diferencias entre la curva teórica y la experimental, hicimos un diagrama del polvo de berilio utilizando la radiación K del molibdeno, que por su menor longitud de onda $\lambda_{Mo} = 0,707$ respecto de la correspondiente del Cu, nos permitiría obtener mas rayas de difracción y por lo tanto prolongar la curva del factor atómico para estudiar mejor su comportamiento. Pero la fotografía obtenida resultó con una radiación difusa tan abundante que era casi imposible notar las rayas del diagrama y hubiera sido imposible fotometrarla.

Obtención del factor atómico absoluto del berilio.— La curva que hemos obtenido es la del factor atómico del berilio, pero solo es una curva relativa. Es preciso colocarla en su verdadera posición; para ello bastará encontrar la posición exacta de uno solo de sus puntos y luego trasladar toda la curva, de modo que pase por él.

Para ello se compara la intensidad de reflexión del punto elegido con la intensidad de reflexión de un elemento cuyo factor atómico absoluto está ya calculado.

Hemos elegido el aluminio como elemento de comparación, que es recomendado por Brindley y Ridley (1), como sustancia estándar por el acuerdo que existe entre los valores teóricos (Hartree) y experimentales del factor atómico, los últimos obtenidos por ellos mismos.

Hicimos una primera fotografía de ensayo de 3 horas con la radiación Cu K α y obtuvimos un diagrama de fondo claro y rayas nítidamente marcadas que nos permitió obtener con facilidad los índices de los planos reflectores.

(1) Proc Phys Soc 50, 96 (1938)

El Al pertenece al sistema cristalino cúbico de caras centradas, siendo $a = 4,04_3$ (4).

Para hacer la determinación absoluta se debe tener en cuenta que todas las condiciones experimentales deben ser rigurosamente iguales, a fin de que los valores obtenidos dependan exclusivamente de las intensidades de reflexión. Para ello la radiación de rayos X debe ser ~~rigurosamente~~ rigurosamente constante e igual para los dos elementos y además, deben ser exactamente iguales las condiciones de revelado y fijado de las películas para que no haya diferencia alguna en las operaciones ajenas a la intensidad de reflexión.

A fin de evitar los inconvenientes que podría aparejar la obtención de fotografías separadas del Be y del Al, ideamos hacer un diagrama doble, juntando en el mismo tubito (diámetro interior = 0,5 mm) los dos elementos separados por un algodón suficientemente ancho. Se utilizó la cámara dividida por un tabique perpendicular en el centro de la muestra de los dos polvos.

Además, atravesamos la ranura de paso de los rayos X con ~~una~~ ^{una} plancha de plomo de suerte que cada uno de los haces así obtenidos era difractado por uno solo de los elementos. Obtuvimos resultado satisfactorio en un diagrama que tenía conjuntamente las fotografías de los dos ~~elementos~~ elementos bien nítidas y separadas por una faja de la película en blanco.

El inconveniente de emplear polvo de Al en un tubito tan fino es que su densidad se reduce mucho. Lo comprobamos aplicando el método de pesada ya señalado para obtener la densidad efectiva ~~del~~ Be.

$$\text{Obtenemos: } \rho_{Al} = \frac{0,115 \text{ g}}{0,43 \text{ cm}^3} = 0,27 \text{ g/cm}^3$$

Siendo la densidad verdadera del aluminio $\rho_{Al} = 2,68$ (1), la reducción a que obliga las condiciones experimentales es de $\frac{2,68}{0,27} = 9,9$

Este cálculo tiene importancia grande porque el valor de la densidad está vinculado al de μ , como ya se ha visto, y μR permite obtener el valor correspondiente de $A(\psi)$.

Las rayas del diagrama de Al que elegimos como patrón, son las que tienen los índices y los valores de f que indicamos a continuación:

Planos	f
2 2 0	6,74
3 1 1	5,91

Los planos del diagrama de Be que elegimos para colocar los puntos co-

(1) Olshansen, Zeits Kristall 61 423 (1925)

respondientes en su verdadero lugar son: 1 0 2 y 1 1 0 .

Nos interesa tomar mas de una referencia para efectuar la comparación de intensidades, con el objeto de obtener una media de los resultados y estar mas seguros de los mismos. Es decir que, la intensidad del plano 2 2 0 del Al, será comparada con las intensidades de los dos planos elegidos del Be, y otro tanto haremos con el plano 3 1 1 .

Antes de hacer el fotometraje de las rayas elegidas para obtener sus ennegrecimientos, calculamos el tiempo óptimo favorable para la exposición de rayos X, de acuerdo a la fórmula vista mas arriba. Obtenemos los siguientes valores de los ennegrecimientos:

	Be		Al	
planos	1 0 2	1 1 0	2 2 0	3 1 1
S	5,9	6,8	6,8	9,1

La expresión que nos llevará a la determinación del verdadero valor del factor atómico del berilio es la siguiente: (4)

$$\frac{F_{Be}^2}{F_{Al}^2} \cdot \frac{I_{Be}}{I_{Al}} \cdot \frac{p_{Al}}{p_{Be}} \cdot \frac{M_{Al}^2}{M_{Be}^2} \cdot \frac{f_{Al}}{f_{Be}} \cdot \frac{\mu_{Be}}{\mu_{Al}} \cdot \frac{A_{Al}}{A_{Be}}$$

donde:

F es el factor de estructura; I, la intensidad difundida proporcional al ennegrecimiento obtenido experimentalmente; p, la multiplicidad de los planos refletores; M, número de celdas elementales en la unidad de volumen que es la inversa del volumen elemental; $f(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$, función tabulada correspondiente a los ángulos de los planos elegidos; μ , coeficiente de absorción del elemento; A (φ), función tabulada que considera la absorción para los valores correspondientes de μR .

En esta fórmula aparecen factores independientes de las rayas elegidas y son los que calcularemos primero:

$$M_{Al}^2 = \frac{1}{a^6} = \frac{1}{4,04^6} = \frac{1}{4347}$$

Como el Be pertenece al sistema exagonal, el volumen vale:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^3 \left(\frac{c}{a} \right)$$

(1) G. Brindley y F. Spiers; Phil Mag 20 865 (1935)

$$M_{\text{Be}}^2 = \frac{1}{\frac{3}{4} a^6 \left(\frac{c}{a}\right)^2} = \frac{1}{\frac{3}{4} 2,286 \cdot 1,572} = \frac{1}{259}$$

$$\mu_{\text{Be}} = \frac{\mu}{\rho} \rho'_{\text{Be}} = 1,60 \cdot 0,77 = 1,23$$

($\rho' = 0,77$ se calculó experimentalmente por método de pesada, según se vió anteriormente)

$$\mu_{\text{Al}} = \frac{\mu}{\rho} \rho'_{\text{Al}} = 84,7 \cdot 0,27 = 13,15$$

De los valores de μ , se deducen los de μ_{R} que permiten obtener, a su vez, los del factor de absorción

$$(\mu_{\text{R}})_{\text{Be}} = 1,23 \cdot 0,05 \text{ cm} = 0,06$$

$$(\mu_{\text{R}})_{\text{Al}} = 13,15 \cdot 0,05 = 0,6$$

A (ψ), para $\mu_{\text{R}} = 0,06$, es igual a 1

A (ψ), para $\mu_{\text{R}} = 0,65$, es igual a 0,8

En el cuadro siguiente se dan los valores numéricos de los factores que figuran en la fórmula a utilizarse, correspondientes a los planos elegidos del Be y del Al.

	Be		Al	
Planos	1 0 2	1 1 0	2 2 0	3 1 1
θ	35°24'	42°42'	32°42'	39°6'
S	5,9	6,8	6,8	9,1
p	6	3	6	12
$\frac{1}{a^2}$		$\frac{1}{259}$		$\frac{1}{4347}$
μ				
f (θ)	4,1	2,98	5,0	3,4
A (ψ)		1,23		13,15
		1		0,8
f. de fase	1	2	4	4
f			6,7	5,9

Llevando los datos numéricos a la fórmula correspondiente, por ejemplo los que corresponden a los planos (1 1 0)_{Be} y (2 2 0)_{Al},

se obtiene:

$$4 f_{\text{Be}}^2 = 16 \cdot 6,7^2 \cdot \frac{6,8}{6,8} \cdot \frac{6}{3} \cdot \frac{259}{4347} \cdot \frac{5}{2,98} \cdot \frac{1,23}{13,15} \cdot \frac{0,8}{1}$$

$$f_{\text{Be}} = 1,6$$

Repetiendo los cálculos para las restantes combinaciones entre los planos del Be y los de Al, se obtienen los valores que figuran en la Tabla V.

Tabla V

Be	Al	f_{Be}	Valor promedio
Indices de los planos			
1 1 0	2 2 0	1,6	1,5
1 1 0	3 1 1	1,4	
1 0 2	2 2 0	1,7	1,7
1 0 2	3 1 1	1,7	

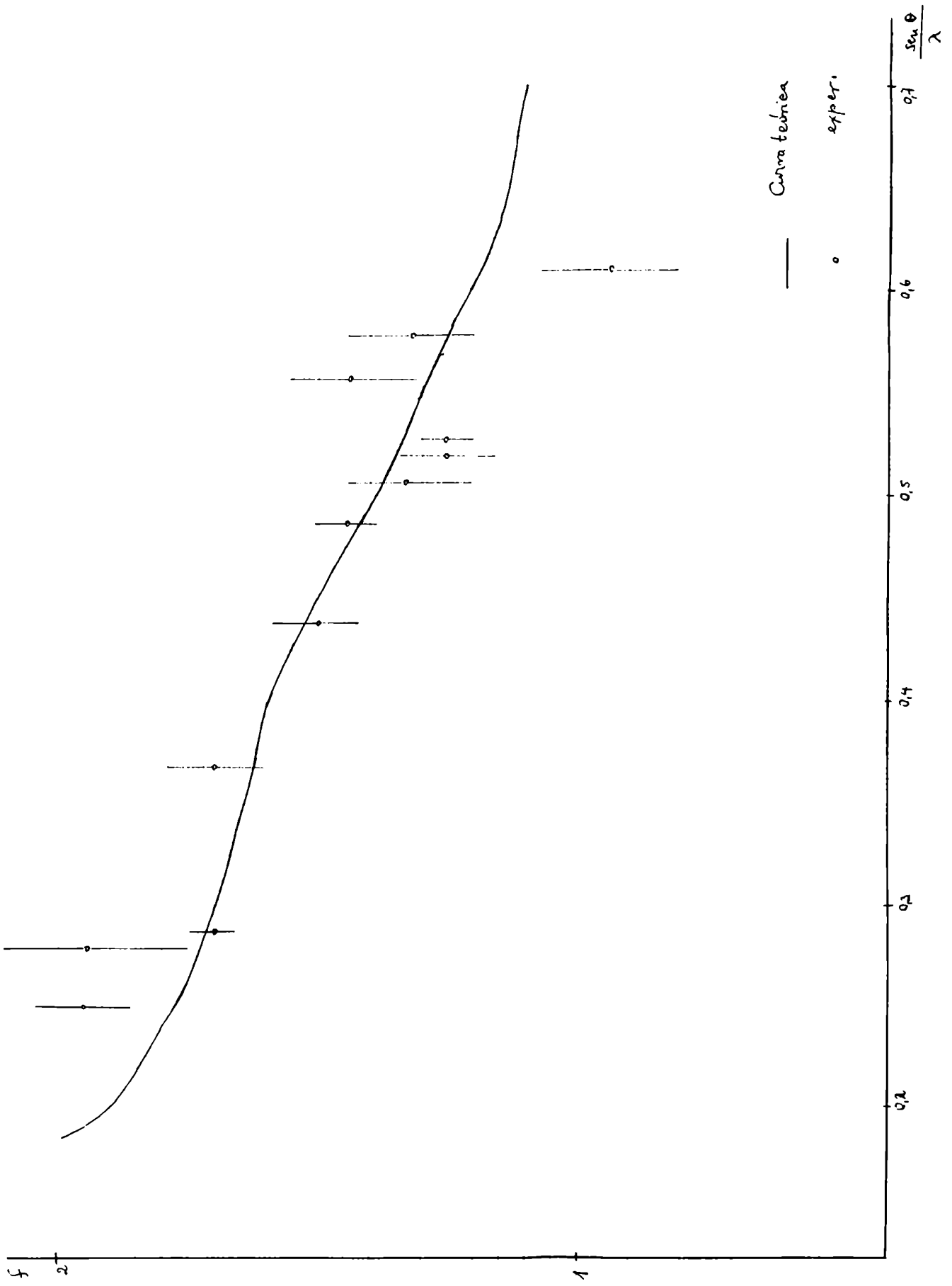
Estos puntos así obtenidos corresponden a los siguientes valores de $\text{sen } \theta / \lambda$:

$\text{sen } \theta / \lambda$	f
0,37	1,7
0,44	1,5

y podemos colocar en su sitio el resto de la curva.

Tabla VI

$\frac{\text{sen } \theta}{\lambda}$	f
0,25	1,95
0,28	1,95
0,29	1,7
0,37	1,7
0,441	1,5
0,488	1,44
0,508	1,32
0,521	1,25
0,528	1,25
0,557	1,44
0,580	1,32
0,612	0,94



La curva teórica ha sido obtenida de acuerdo a los valores interpolados entre los calculados por Hartree y ^{por} Thomas - Fermi (según sus respectivos modelos atómicos) (1)

sen θ / λ	0	,	0,1	;	0,2	;	0,3	;	0,4	;	0,5	;	0,6	;	0,7
f	4,0	;	2,9	;	1,9	;	1,7	;	1,6	;	1,4	;	1,2	;	1,0

Los errores señalados en el gráfico correspondiente a las experiencias fueron obtenidos aplicando la ley de propagación de errores en la fórmula que nos permitió deducir f. Los errores de mayor peso se cometieron al obtener los valores de los ennegrecimientos (S), en general del orden del 10 %, pero que en algunas reflexiones llegaron a ser del 20 %. Estos valores extremos correspondieron a rayas muy débiles, poco separadas del fondo de la película o a rayas poco separadas entre sí lo que hacía difícil señalar el fondo continuo.

(1) Compton y Allison, pag 781

(46)
Comparando la curva obtenida experimentalmente por nosotros y la representada con los valores teóricos obtenidos de las tablas (1), se deduce:

Que no hay efecto de dispersión como fué observado en la curva del f. a. del Zn, que habría determinado una disminución de los valores experimentales, hecho previsible porque la longitud de onda de la radiación utilizada, Cu $K\alpha$, es muy distante de la longitud de onda correspondiente a la absorción crítica λ_c del Be;

Que si se pretende introducir las correcciones de temperatura empleada en el caso del Zn, se debe señalar que el Be no puede ser equiparado al Zn de manera rigurosa aunque ambos elementos pertenecen al mismo sistema cristalográfico. Las vibraciones de los átomos por efecto de la temperatura, a lo largo del eje c , cuyos efectos se advertirán en las reflexiones correspondientes a los valores mayores de $\sin \theta / \lambda$, deben ser menos sensibles que en el caso del Zn, por la relación $\frac{c}{a} = 1,58$ menor y en el escaso número de selecciones internas ($= 2^3$).

Que los puntos que se alejan de la curva, correspondientes a los valores menores de $\sin \theta / \lambda$ podrían depender de los electrones de valencia, cuyo efecto sería mas acusado debido al pequeño número total de electrones ($= 4$).

Por otra parte, como los puntos que se alejan de la curva son los que cargan con el mayor error experimental debido a que, según se dijo oportunamente, corresponden a reflexiones para las que la determinación de las respectivas intensidades (ennegrecimientos) fué mas difícil por tratarse de rayas que resaltan poco sobre el fondo continuo o de rayas muy juntas, aunque en algunos casos la curva teórica cae en el intervalo de error experimental, podría concluirse que:

El efecto dependiente de los electrones de valencia haría necesaria una revisión de los valores teóricos, atribuyendo al átomo, una distribución electrónica de simetría no esférica, sino con concentración mayor a lo largo del eje c , o bien, calculando la perturbación creada en la atmósfera electrónica de un átomo por el otro que integra la celda elemental.

En cuanto a los puntos para los que el ~~valor~~ experimental no abarca el valor correspondiente a la curva teórica, podrían ser sometidos a una revisión mediante el empleo de otras condiciones geométricas o de otros métodos para determinar la curva del factor atómico.

(1) Compton) Allison, pag 781

A P E N D I C E I

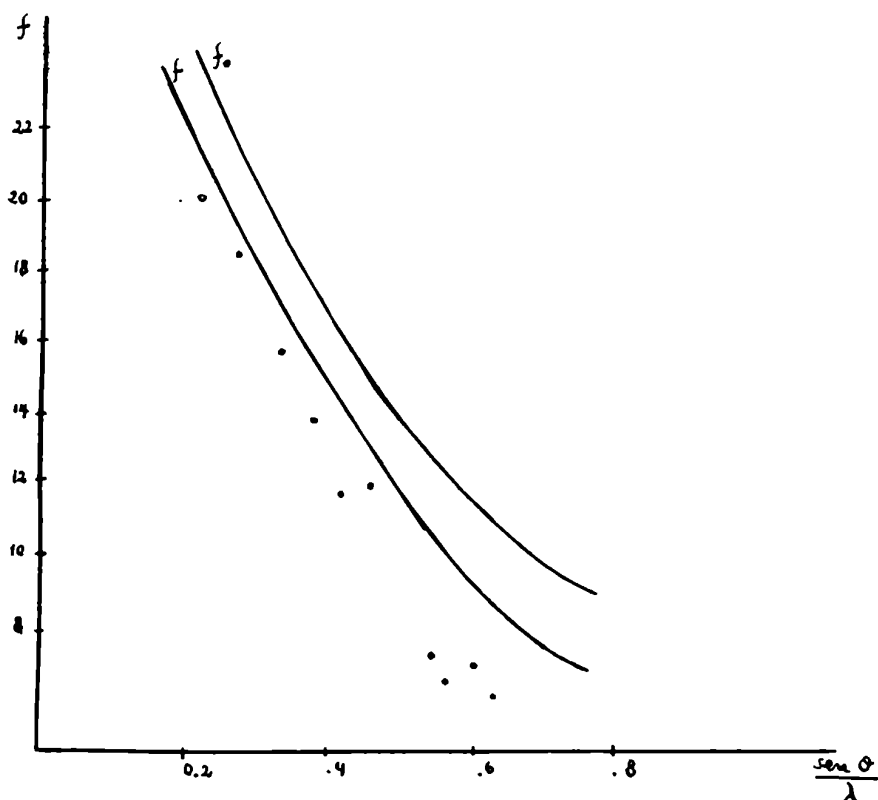
El problema del Zn.- El Zn posee la relación de ejes $c/a = 1,86$, es decir que la estructura de los cristales difiere de ~~la~~ del perfecto empaquetado en que los átomos situados paralelamente al eje c están distanciados entre sí un 12 % más que los átomos situados a lo largo de los ejes perpendiculares a aquel.

Las curvas teórica y experimental del factor atómico del Zn presentan las formas indicadas en el gráfico. Las divergencias se atribuyeron, por una parte, a la anisotropía de las vibraciones reticulares: las vibraciones de los átomos a lo largo del eje c deben ser mayores que a lo largo de los otros ejes y los valores de las intensidades correspondientes a las reflexiones de los planos normales forman ángulos pequeños con el eje c (0001) deben ser, por lo tanto, menores que los valores teóricos; por otra parte, se ha admitido que el átomo mismo está distorsionado habiendo una concentración mayor de electrones en una dirección. Si uno o los dos efectos existen, los valores medios de la intensidad serán función de la orientación de la normal al plano que está reflejando la radiación con respecto al eje c . Pero ambos efectos podrían ser separados, porque la asimetría de los átomos mismos afectaría los electrones de las capas externas y se manifestaría en las reflexiones correspondientes a los ángulos pequeños, en tanto que las vibraciones reticulares, provocadas por la temperatura se hacen mayores a medida que aumenta el ángulo de difusión. (1)

El Zn tiene 28 electrones interiores (2 en la capa K, 8 en la M) y 2 electrones de valencia. Los electrones interiores son simétricamente esféricos o próximos a ello y deben dar una variación monótona del factor atómico en función de $\sin \theta / \lambda$. Por eso podría esperarse que, cuando en los valores observados del factor atómico se introdujeran las correcciones correspondientes a las vibraciones reticulares los puntos obtenidos formarían la curva esperada, excepto, quizá, para los valores muy pequeños de $\sin \theta / \lambda$, ya que los electrones de valencia deben ejercer una influencia apreciable. En particular, se podía esperar que las irregularidades observadas en el intervalo $0,5 < \sin \theta / \lambda < 0,6$, desapareciesen al introducir las correcciones reticulares.

Con las medidas de las intensidades de reflexión a dos o más temperaturas diferentes, se ha procurado establecer las relaciones existentes entre las intensidades y la orientación de los planos reflectores. Las vibraciones reticulares afectan al factor de temperatura, el cual, como se ha visto, está vinculado al factor atómico y lo reducen; al exponente del factor exponencial se le han atribuido varias formas, la

(1) Wollan y Harvey, Phys Rev 51 1054 (1937)



- f_0 - Curva teórica del f. a. del Zn
 f - Curva corregida del efecto de dispersión (radiación utilizada: Cu K α)
 \circ - Puntos obtenidos experimentalmente (Brindley, art. cit.)

mas sencilla de las cuales corresponde al sistema cúbico y se ha extendido esta forma a otros sistemas cristalinos.

Brindley (1) hizo el cálculo de las vibraciones reticulares del Zn. Siendo M el exponente del factor de temperatura, está vinculado al desplazamiento cuadrático medio así:

$$M = 8 \pi^2 \overline{u_\psi^2} (\sin \theta / \lambda)^2$$

donde u_ψ es el desplazamiento del átomo en la dirección que forma un ángulo ψ respecto al eje c .

Si se supone al átomo vibrando con movimiento armónico simple es:

$$\overline{u_\psi^2} = k T / F$$

donde k es la constante de Boltzmann y F la fuerza por unidad de desplazamiento en la dirección ψ , igual a su vez a $F = 4 \pi^2 \nu^2 m$, siendo m la masa del átomo, y ν la frecuencia de la vibración.

Como la temperatura característica es: $\Theta = h \nu / k$, resulta ser:

$$\overline{u_\psi^2} = h^2 T / 4 \pi^2 m k \Theta^2$$

Por otra parte, según Debye y Waller que se basan en la t. de Born-Karman para calores específicos:

$$M = \frac{6 h^2}{m k \Theta} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + 1/4 \right] (\sin \theta / \lambda)^2$$

siendo desarrollable en serie cuando $x < 2 \pi$

$$x = \frac{\Theta}{T}$$

$$\Phi(x) = 1 - x/4 + x^2 / 36 - \dots$$

llegando finalmente, en primera aproximación, al valor del desplazamiento cuadrático medio

$$\overline{u_\psi^2} = 3 h^2 T / 4 \pi^2 m k \Theta^2$$

expresión idéntica a la otra excepto en el factor numérico. Las diferencias se deben a la distinta manera de definir la temperatura característica Θ

Para los cristales como el Zn, - el Cd también está en iguales condiciones -, se definen temperaturas características correspondientes, una a la dirección del eje c : Θ_{\parallel} , y otra normal a esa dirección: Θ_{\perp} . Para el Zn son:

$$\Theta_{\parallel} = 200^\circ \text{ absolutos} ; \quad \Theta_{\perp} = 320^\circ , (2)$$

que permiten calcular los valores de los desplazamientos y por lo tanto corregir la curva del factor atómico.

(1) Brindley, Phil Mag 21 790 (1936)

(2) Jüriäinen y Joensuu, Zeits. f. Physik XXIX 141 (1924)

En efecto, una vez obtenido un valor Θ_m medio, se deduce para todo valor de ψ la expresión de

$$\overline{u_{\psi}^2} = 6,26 \times 10^{-3} \{ 2,56 \cos^2 \psi + \text{sen}^2 \psi \}$$

que reemplazado en I, permite corregir los valores de $f = f_0 e^{-M}$.

De manera que la determinación experimental de la curva del factor atómico del Zn implica introducir las siguientes correcciones: La que corresponde a las vibraciones reticulares calculadas sobre las temperaturas características dadas por Grüneisen y Goens, (esta corrección permite alisar la curva experimental de f para los órdenes altos de reflexión); la que corresponde a la dispersión por el uso de la radiación Cu K que es muy próxima a un vértice de absorción del Zn, y que según Hönl, es casi constante independiente de $\text{sen } \theta / \lambda$.

Sin embargo algunos puntos -los que corresponden a los primeros órdenes-, salen de la curva, efecto que se ha atribuido a la asimetría de los electrones de valencia. (1)

En efecto, las experiencias con cristales únicos, haciendo variar las temperaturas, para estudiar la difracción difusa, han tenido por objeto aclarar acerca de la asimetría de la atmósfera electrónica, (2, 3, 4) y probaron que f depende no sólo de $\text{sen } \theta / \lambda$, sino también del ángulo de orientación ψ . Para valores $\psi = 14^\circ$ ~~4~~ $\psi = 90^\circ$ se lograron dos curvas de f . a. coincidentes cuando los valores de $\text{sen } \theta / \lambda$ están comprendidos entre 0,6 y 1,0, divirgiendo, en cambio si los valores son menores que 0,6. Para $\text{sen } \theta / \lambda = 0,2$ por ejemplo, la diferencia de los valores de f se halló de 2,4.

- (1) Brindley, art. cit. ; (2) Wollan y Hanney, Phys Rev 51 1054 (1937)
 (3) Brue y Natt, ref. revista p 1065 ; (4) Jannet y Brue, ref. rev. 1067

A P E N D I C E II

Tiempo óptimo de exposición.⁽¹⁾ El cálculo se basa en que los ennegrecimientos son de magnitud tal que la hipótesis de proporcionalidad entre ennegrecimientos y energías es válida; es decir que:

$$s_f = k I_f t$$

$$s_r = k (I_f + I_r) t$$

A su vez, las desviaciones obtenidas en los fotogramas están vinculadas con los ennegrecimientos:

$$s_f = \log \frac{D_v}{D_f} \quad ; \quad s_r = \log \frac{D_v}{D_r}$$

o sea: $D_f = D_v e^{-s_f} = D_v e^{-k I_f t}$

$$D_r = D_v e^{-s_r} = D_v e^{-k (I_f + I_r) t}$$

Se llama contraste

$$C = D_f - D_r = D_v \left[(e^{-k I_f t} - e^{-k (I_f + I_r) t}) \right]$$

y el contraste máximo se logra haciendo

$$\frac{dC}{dt} = 0 \quad , \quad \text{que aplicada a su igual de la expresión anterior permite obtener fácilmente:}$$

$$I_f = (I_f + I_r) e^{-k I_r t}$$

$$k I_r t = \log \frac{I_f + I_r}{I_f}$$

El tiempo t de exposición que permite el máximo contraste es, entonces:

$$t = \frac{1}{k I_r} \log \frac{I_f + I_r}{I_f} \quad (a)$$

Si t_0 es el tiempo correspondiente a una exposición de tanteo, es

$$(s_f)_0 = k I_f t_0$$

$$k I_f = \frac{(s_f)_0}{t_0}$$

$$(s_r)_0 = k (I_f + I_r) t_0$$

$$k (I_f + I_r) = \frac{(s_r)_0}{t_0}$$

(1) J. Palacios

que llevados a (a) permiten deducir el tiempo óptimo de exposición en función de los ennegrecimientos s_r y s_f y del tiempo pregio de exposición

$$t = \frac{t_0}{s_r - s_f} \log \frac{s_r}{s_t}$$

Obra s de consulta

Compton y Allison - X - rays and electrons

Wyckoff - The structure of crystals

Clark - Applied X- rays

Bragg W. L. The crystalline state

Niggli - Lehrbuch der Mineralogie

Bragg W. H. and Bragg W. L. - X - rays and crystal structure

Geiger un Scheel - Handbuch der Physik XXIII (1933)

Blake F. Rev. of Modern Phys. (1933)