

✓ **Dispersión de Rayos X por  
Copolímeros en Bloque**

Tesis que presenta

✓ **Fabián Erasmo Peña Arellano**  
para obtener el grado de  
✓ **Maestro en Ciencias**

Dirigido por

✓ **Dr. Roberto Alexander-Katz Kauffmann**

✓ *CBI*

**Universidad Autónoma Metropolitana**

Area de Física de Polímeros

Departamento de Física

México D.F.

Septiembre de 2002 ✓

*Dedicada a*  
Mi querida Familia

## Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que de diversas formas me han ayudado a realizar este trabajo. A los profesores Eleuterio Castaño Tostado y Rubén Barrera Pérez que en su calidad de sinodales lo leyeron y corrigieron. Me encuentro especialmente agradecido con el profesor Roberto Alexander-Katz Kauffmann. De su parte no solo he recibido todo el apoyo académico con el que cualquier estudiante desearía contar, sino que al igual me ha brindado su invaluable confianza y amistad por lo que siempre estaré en deuda con él. Por último deseo agradecer al Grupo Industrial Resistol S.A. y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme apoyado en la realización de mis estudios de maestría.

# Dispersión de Rayos X por copolímeros en bloque

Fabián Erasmo Peña Arellano

Maestría en Ciencias

Septiembre de 2002

## Resumen

En los últimos años ha surgido un renovado interés por materiales autoensamblables, esto es, materiales que se organizan espontáneamente para formar estructuras con un inesperado grado de organización. Los copolímeros en bloque son una clase de estos materiales que se autoensamblan a escala nanométrica. El objetivo del trabajo es el desarrollo de técnicas de cálculo de patrones de dispersión de rayos X de las diferentes morfologías por las que optan los copolímeros en bloque en las que las simetrías del sistema se reflejan de forma natural en las posiciones de los máximos de Bragg. Los primeros sistemas que se abordan para probar los métodos elegidos son esferas en cubo centrado y cilindros en hexágono centrado. Posteriormente se aborda el problema de la dispersión por un sistema de dos fases en la que la interfaz es una giroide que se aproxima con una superficie nodal. Este sistema también se estudia con la integral de superficie que resulta de la aplicación del teorema de la divergencia a la integral de volumen de dispersión.

# Índice general

. Agradecimientos	v
. Resumen	vii
1. Introducción	1
2. Teoría de Rayleigh-Debye	5
2.1. La integral de dispersión.	5
2.2. El desorden en los copolímeros en bloque	9
3. Factores de forma y estructura	11
3.1. Definiciones	11
3.2. Materiales cristalinos	14
3.3. Factores de forma	16
3.3.1. La esfera	17
3.3.2. La semiesfera	18
3.3.3. El cilindro	19
3.4. Factores de estructura	20
3.4.1. Cubo centrado.	20
3.4.2. Hexágono regular centrado	27
4. Dispersión de rayos X por copolímeros en bloque	31
4.1. Esferas en cubo centrado	32
4.2. Cilindros en hexágono centrado	35
5. La giroide	41
5.1. Preámbulo.	43
5.2. La integral de volumen.	45
5.2.1. Resultados	47
5.3. La integral de superficie.	48
5.3.1. La integral de dispersión y el teorema de la divergencia.	53
5.3.2. El método numérico.	57
5.3.3. Resultados	59
6. Conclusiones	69

*ÍNDICE GENERAL*

x

. Apéndice

71

. Bibliografía

75

# Índice de figuras

1.1. (a) Copolímero dibloque formado por dos bloques de monómeros de tipo A (rojo) y B (azul) respectivamente; y (b) copolímero tribloque formado por tres bloques de monómeros de tipo A (rojo), B (azul) y C (verde) respectivamente. . . . .	1
1.2. Morfologías por las que puede optar un material formado por copolímeros dibloque. (a) Lamelas, (b) esferas en cubo centrado, (c) cilindros. . . . .	2
1.3. Morfologías por las que puede optar un material formado por copolímeros tribloque. . . . .	3
1.4. Las diferentes regiones de colores representan fases que están compuestas de los bloques de los copolímeros. . . . .	4
2.1. Dispersión por un electrón ubicado en la posición $\mathbf{r}_n$ . Los vectores unitarios $\mathbf{s}$ y $\mathbf{s}_0$ indican la dirección del haz incidente y la dirección de observación desde el punto $P$ respectivamente. . . . .	6
2.2. Esquema del dispositivo experimental. . . . .	7
3.1. Sistema formado por dos dispersores. . . . .	12
3.2. Representación bidimensional de un cristal que ilustra su periodicidad en el espacio. . . . .	13
3.3. Grupo de dispersores puntuales dispuestos en cubo centrado. . . . .	20
3.4. Patrones de dispersión producidos por corpúsculos puntuales dispuestos en cubo centrado. El grupo dispersores de la gráfica (a) consta de nueve elementos, el de la segunda (b) de 91 elementos y el de la tercera (c) de 1729 elementos. . . . .	23
3.5. El plano representado por la línea punteada intersecta los ejes cristalográficos $\mathbf{a}_x$ , $\mathbf{a}_y$ y $\mathbf{a}_z$ en $a_x/n_x$ , $a_y/n_y$ y $a_z/n_z$ respectivamente [7, p. 16]. . . . .	24
3.6. Interferencia (a) constructiva en el arreglo de cara centrada y (b) destructiva en el arreglo de cubo centrado [4, p. 108]. . . . .	25
3.7. Grupo de dispersores puntuales dispuestos en hexágono centrado. . . . .	28
3.8. Patrones de dispersión producidos por dispersores puntuales dispuestos en hexágono centrado. El grupo de dispersores de la gráfica (a) consta de siete elementos y el de la gráfica (b) de 1311 elementos. . . . .	30
4.1. Esferas dispuestas en cubo centrado. . . . .	32
4.2. Factores de forma de esferas de diferente radio. . . . .	33
4.3. Patrones de difracción de 1729 esferas dispuestas en cubo centrado. Los cocientes entre el radio de la esfera y la longitud de la arista del arreglo son (a) $\delta = 0.01$ , (b) $\delta = 0.06$ , (c) $\delta = 0.1$ y (d) $\delta = 0.2$ respectivamente. . . . .	34
4.4. Las funciones cuyo producto forman el factor de forma del cilindro. . . . .	36
4.5. Cilindros en hexágono centrado. . . . .	37

4.6. Varillas en hexágono centrado. . . . .	38
5.1. La región sombreada $\Omega \subset \mathbb{C}$ se mapea en una superficie mínima en el espacio Euclideo tridimensional con las fórmulas de la representación de Weierstrass. . . . .	42
5.2. La superficie nodal. . . . .	43
5.3. Unidad cuya repetición en las tres direcciones del espacio forma la superficie nodal. . . . .	46
5.4. Arreglo de ocho unidades cristalográficas cúbicas. . . . .	47
5.5. Patrones de dispersión de sistemas cocontinuos cuyas interfaces son superficies nodales de distintos grosores. (a) $c = 0.8$ (b) $c = 0.9$ (c) $c = 1.0$ . . . . .	49
5.6. Patrones de dispersión de sistemas cocontinuos cuyas interfaces son superficies nodales de distintos grosores. (a) $c = 1.1$ (b) $c = 1.2$ . . . . .	50
5.7. Patrones de dispersión de sistemas cocontinuos cuyas interfaces son superficies nodales de distintos grosores. (a) $c = 0.8$ (b) $c = 0.9$ (c) $c = 1.0$ . . . . .	51
5.8. Patrones de dispersión de sistemas cocontinuos cuyas interfaces son superficies nodales de distintos grosores. (a) $c = 1.1$ (b) $c = 1.2$ . . . . .	52
5.9. Cara ZX de la unidad cristalográfica de la figura 5.3. . . . .	56
5.10. Intersecciones del interior de la superficie nodal de la unidad cristalográfica de la figura 5.3 con la cara ZX del cubo unitario que la contiene. Compárese con la figura 5.9. . . . .	57
5.11. Reconstrucción de una unidad cristalografica de la superficie nodal con la unión de una gran cantidad de polígonos irregulares. . . . .	58
5.12. Comparación de los resultados obtenidos de la integral de superficie con el método de cuadraturas y los obtenidos de la integral de volumen con el método de Monte Carlo. Se muestran las partes reales de los factores de forma. . . . .	60
5.13. Comparación de los resultados obtenidos de la integral de superficie con el método de cuadraturas y los obtenidos de la integral de volumen con el método de Monte Carlo. Se muestran las partes imaginarias de los factores de forma. . . . .	61
5.14. Contribuciones de las diferentes partes de la superficie de integración (ecs. (5.16), (5.17) (5.19) y (5.20)) al factor de forma. En los colores negro, café, azul, rojo y verde se muestran las gráficas que corresponden al valor total del factor de forma y a las contribuciones de la superficie nodal y de las intersecciones en las direcciones X, Y y Z respectivamente. . . . .	62
5.15. Contribuciones de las distintas superficies al factor de forma total. La dirección del vector $\mathbf{q}$ es $\phi = 30^\circ$ y $\theta = 170^\circ$ . . . . .	63
5.16. El promedio orientacional calculado por diferentes métodos. (a) Integral de superficie, cuadraturas y orientaciones del conjunto $\Phi \times \Theta$ , (b) integral de volumen, Monte Carlo y orientaciones del conjunto $\Phi \times \Theta$ , (c) volumen Monte Carlo, orientaciones aleatorias. . . . .	65
5.17. El promedio orientacional calculado por diferentes métodos. (a) Integral de superficie, cuadraturas y orientaciones del conjunto $\Phi \times \Theta$ , (b) integral de volumen, Monte Carlo y orientaciones del conjunto $\Phi \times \Theta$ , (c) volumen Monte Carlo, orientaciones aleatorias. . . . .	66
5.18. El promedio orientacional calculado por diferentes métodos. (a) Integral de superficie, cuadraturas y orientaciones del conjunto $\Phi \times \Theta$ , (b) integral de volumen, Monte Carlo y orientaciones del conjunto $\Phi \times \Theta$ , (c) volumen Monte Carlo, orientaciones aleatorias. . . . .	67
5.19. (a) Valor total de la intensidad dispersada, (b) contribución de la superficie nodal y (c) contribución de las intesecciones. . . . .	68



# Índice de cuadros

3.1. Cubo centrado [4, pp. 516,517]. . . . .	24
3.2. Picos ausentes del patrón de dispersión del cubo centrado [4, pp. 516,517]. . . . .	26
3.3. Máximos del patrón de dispersión de un grupo de corpúsculos dispuestos en hexágono centrado. . . . .	28
5.1. Máximos del patrón de dispersión de un grupo de corpúsculos acomodados en cubo simple. Los máximos marcados con * también se encuentran en el patrón de un sistema simétrico ante el conjunto de transformaciones $I\bar{a}3d$ . . . . .	48
5.2. Máximos del patrón de dispersión de un sistema simétrico ante el conjunto de transformaciones $I\bar{a}3d$ [1, pp. 705-707]. . . . .	54
5.3. Resumen de las gráficas de las figuras 5.5 y 5.6. Los máximos marcados con * se encuentran en el patrón de dispersión de un sistema simétrico ante el conjunto de transformaciones $I\bar{a}3d$ . . . . .	55

# Capítulo 1

## Introducción

En los últimos años ha surgido un renovado interés por materiales autoensamblables, esto es, materiales que se organizan espontáneamente para formar estructuras con un inesperado grado de organización. Los copolímeros en bloque son una clase de estos materiales que se autoensamblian a escala nanométrica. En estas macromoléculas los monómeros de cada tipo se encuentran agrupados mediante uniones covalentes formando bloques. De esta manera, un dibloque es un polímero formado por dos bloques de monómeros distintos unidos también por una unión covalente como se ilustra en la figura 1.1(a), y un tribloque está constituido ya sea por tres bloques de distintos monómeros como se muestra en figura 1.1(b), o bien, por tres bloques donde los bloques extremos son de la misma especie como se advierte en la figura 1.1(c).

Hasta hace algunos años, esta clase de polímeros se sintetizaba por polimerización aniónica, lo cual limitaba el tipo de monómeros que se podían utilizar. Por ese motivo los productos comerciales más comunes fabricados con copolímeros en bloque no incluyen más de seis monómeros. Con el advenimiento de la síntesis por radicállica viviente la copolimerización en bloque tuvo repentinamente a su disposición todos los monómeros susceptibles de ser polimerizados por radical libre, ampliando de manera sensible el espectro de materiales de esta clase posibles de obtener. Aunque todavía no existen productos comerciales producidos por la vía de la polimerización por radicállica viviente, la literatura científica e industrial que aborda éste tema ha crecido de manera significativa en años recientes.

Para ilustrar las expectativas de desarrollo de nuevos materiales en este campo, vale la pena mostrar algunas de las morfologías que se obtienen con polímeros dibloques y tribloques. En la figura 1.2 se aprecian algunas morfologías que se pueden obtener con dibloques: lamelas intercaladas, esferas en cubo centrado y cilindros en hexágono centrado. Con dibloques también se pueden obtener giroides como la que se muestra en la figura 5.2. La teoría [11] predice la existencia de una fase más de esferas empacadas que no ha sido reportada experimentalmente. Así, en el caso de dibloques el número total de estructuras distintas que se pueden obtener cambiando las

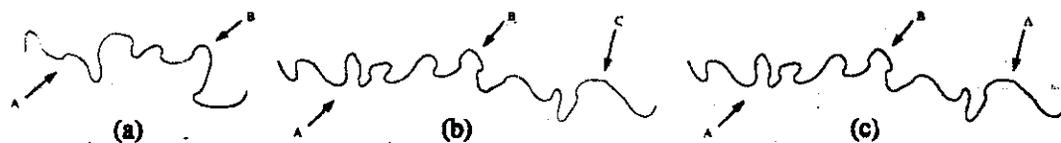


Figura 1.1: (a) Copolímero dibloque formado por dos bloques de monómeros de tipo A (rojo) y B (azul) respectivamente; y (b) copolímero tribloque formado por tres bloques de monómeros de tipo A (rojo), B (azul) y C (verde) respectivamente.

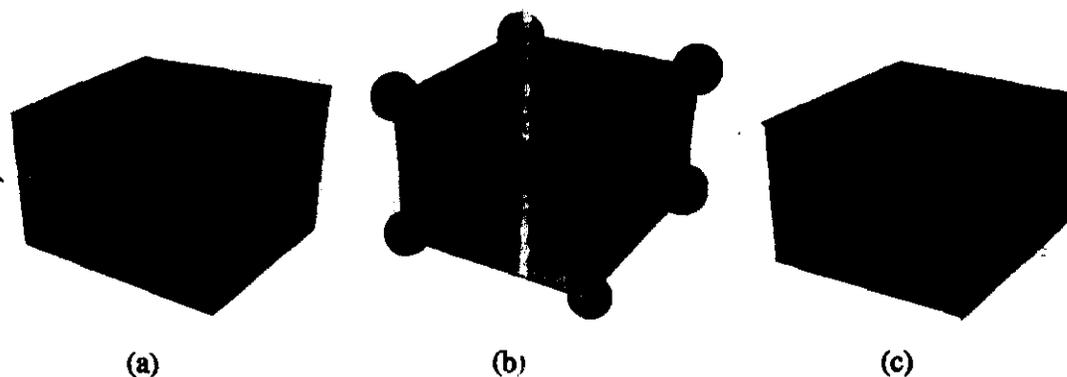


Figura 1.2: Morfologías por las que puede optar un material formado por copolímeros dibloque. (a) Lamelas, (b) esferas en cubo centrado, (c) cilindros.

proporciones de los bloques es de siete. El número de estructuras se incrementa al aumentar el número de bloques que componen el copolímero. En el caso de tres bloques en principio se pueden obtener setenta y dos morfologías diferentes [10]. En la Figura 1.3 se ilustran algunas de las morfologías encontradas en el caso de tribloques. En el caso de dibloques la estructura de las fases queda determinada por solo dos parámetros. A saber,  $\chi N$  y  $f$ ; donde  $\chi$  es el parámetro de interacción de Flory entre los dos bloques,  $N$  es el número total de monómeros en el copolímero y  $f$  es la fracción en número de uno de estos en la macromolécula. Para terpolímeros el número de parámetros independientes aumenta a seis:  $N$ ,  $\chi_{12}$ ,  $\chi_{13}$ ,  $\chi_{23}$ ,  $f_1$ ,  $f_2$ ; donde  $\chi_{ij}$  es el parámetro de interacción de Flory entre los monómeros  $i$  y  $j$  y  $f_i$  es la fracción en número de la especie  $i$ . Esto quiere decir que además de la arquitectura misma del copolímero (determinada por las fracciones de los distintos monómeros) también podemos inducir cambios estructurales a través de los parámetros de interacción seleccionando adecuadamente los monómeros.

En la formación de estructuras regulares intervienen la fuerza termodinámica que conduce a la separación de fases (en este caso dominada por la entalpía de mezclado de los dos o más bloques del copolímero) y la fuerza derivada del cambio de entropía configuracional que conduce a configuraciones extendidas de las cadenas poliméricas que constituyen los bloques. Estas dos fuerzas se contraponen entre sí, ya que mientras se reduce la energía libre de mezclado entre los bloques al mantener configuraciones extendidas que limitan el número de contactos entre monómeros disímiles, la configuración extendida da origen a un decremento de la entropía configuracional de las cadenas y concomitantemente a un aumento de la energía libre del sistema. Asociado a una configuración extendida del bloque existe una fuerza elástica sobre la interfaz entre los dominios de los bloques y por eso muchas veces a esta fuerza se le llama fuerza elástica. Esas dos contribuciones dan origen a la gran variedad de estructuras encontradas en estos sistemas.

En la figura 1.4 se advierte como los bloques de los copolímeros forman estructuras ordenadas en un material al segregarse mutuamente. La parte (a) muestra una versión bidimensional de un cubo centrado. La ilustración (b) consiste en el corte transversal de un cilindro (en azul) decorado con esferas e inmerso en una tercera fase. Cada una de las fases está formada por bloques de un solo tipo de monómeros de tal forma que todos los polímeros poseen segmentos en cada una de las fases existentes. Se han dibujado también con el mismo color pero más oscuro los bloques de unos cuantos copolímeros de los cientos de miles que forman el material.

En virtud de la proliferación de las posibles estructuras que se pueden obtener, han surgido técnicas de química combinatoria para explorar rápidamente todas las microestructuras de las cadenas. Esto exige métodos de caracterización morfológica lo suficientemente expeditos para que se incorporen a este proceso en serie, lo que

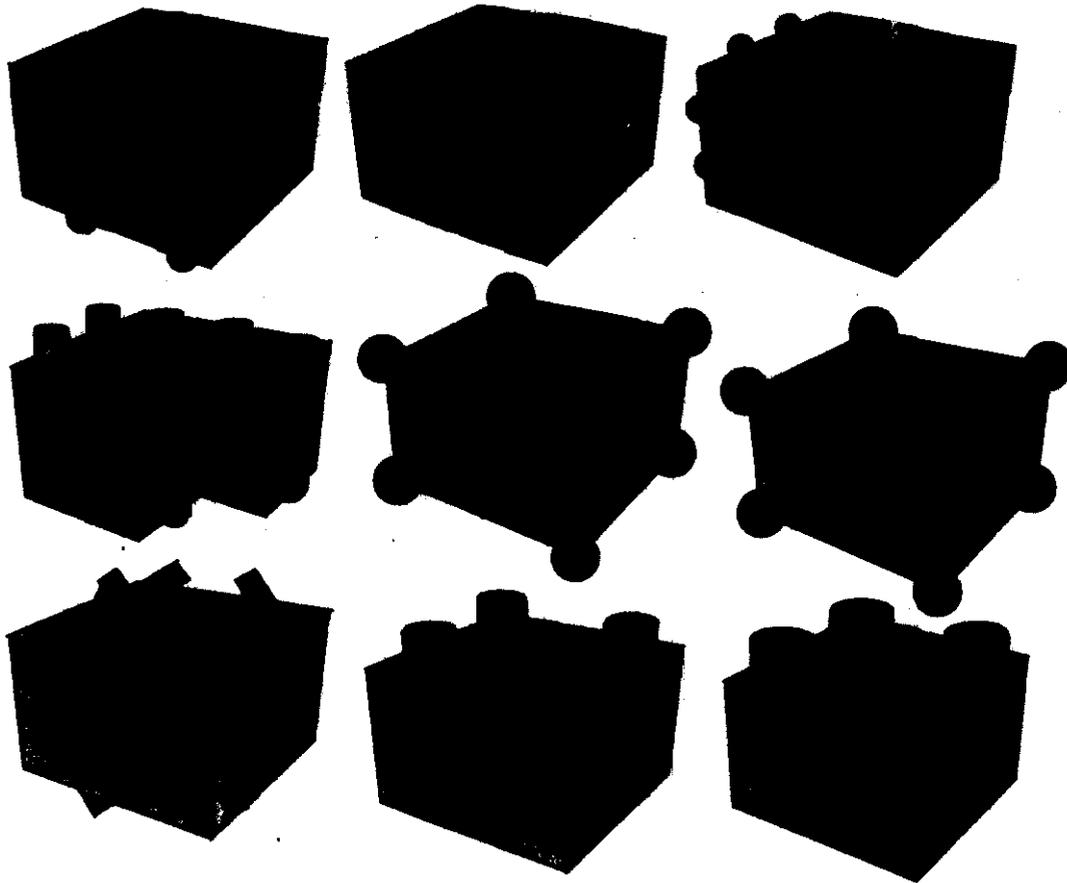


Figura 1.3: Morfologías por las que puede optar un material formado por copolímeros tribloque.

resulta imposible de hacer con los métodos tradicionales tales como la microscopía electrónica. Sin embargo, una de las alternativas más viables para caracterizar estos sistemas es la dispersión de rayos  $X$  a bajo ángulo.

Este trabajo responde primero a la necesidad de contar con un catálogo de patrones de dispersión de rayos  $X$  de las distintas morfologías por las que puede optar un sistema de copolímeros en bloque, y segundo, al desarrollo de técnicas de cálculo de los patrones de dispersión que han de formar el catálogo. En el campo de la dispersión de rayos  $X$  por copolímeros en bloque los diferentes autores se han contentado con calcular el valor de la intensidad dispersada exclusivamente en donde la teoría de grupos indica que existen máximos de Bragg [16, 20, 24], ignorando la información que pudiera haber en el resto del patrón de dispersión. En los métodos que nosotros utilizamos los máximos de Bragg aparecen de manera natural de acuerdo con las simetrías de los sistemas estudiados. Se espera que nuestro enfoque sea particularmente útil en los casos en los que se ignore cuáles son las transformaciones de simetría de un sistema pero sí se cuenta con una representación geométrica de sus interfaces.

Comenzamos el estudio en el capítulo dos examinando los conceptos básicos de la dispersión de rayos  $X$  por electrones. En el capítulo tres estudiamos la dispersión por esferas, cilindros y semiesferas, al igual que se establece cómo se escribe la integral de dispersión en el caso de corpúsculos regularmente dispuestos. En el capítulo cuatro estudiamos a los casos de medios granulares de esferas en cubo centrado y cilindros en hexágono centrado. A diferencia de los cristales, que son siempre medios granulares, algunos de estos nuevos materiales son sistemas cocontinuos, en los que entre cualesquiera dos puntos de una fase se puede trazar una trayectoria continua que sólo pasa por regiones de la misma fase. Así pues, estudiamos la dispersión por medios cocontinuos en el capítulo cinco, desarrollando un nuevo método que aplicamos al caso en que la interfaz entre dos fases diferentes de un

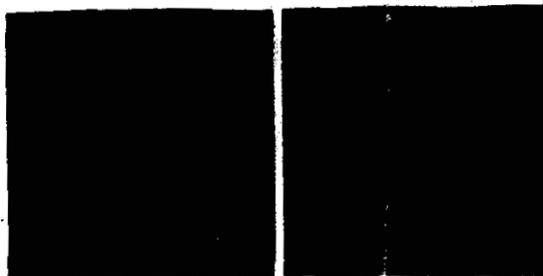


Figura 1.4: Las diferentes regiones de colores representan fases que están compuestas de los bloques de los copolímeros.

sistema dibloque es una giroide.

## Capítulo 2

# Teoría de Rayleigh-Debye

### 2.1. La integral de dispersión.

Comencemos nuestro estudio de la dispersión comparando la frecuencia natural del movimiento translacional de los electrones de un átomo alrededor de su núcleo con la frecuencia de la radiación incidente que pertenece al régimen de los rayos  $X$ . La frecuencia natural del movimiento orbital de un electrón  $\omega$  es del orden de magnitud del cociente  $v/a_0$ , donde  $v$  es su velocidad lineal tangencial a la órbita y  $a_0$  es un parámetro que caracteriza el tamaño del átomo. En el caso de radiación incidente de longitud de onda  $\lambda$ , la frecuencia  $\gamma$  es  $c/\lambda$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz. Si de rayos  $X$  se trata, se cumple que la longitud de onda  $\lambda$  es del mismo orden de magnitud que el parámetro de tamaño  $a_0$

$$\omega \sim v/a_0 \sim v/\lambda$$

Con esta última relación es claro que  $\gamma$  es mucho mayor que  $\omega$  en virtud de que  $v \ll c$  [18].

Esto tiene consecuencias interesantes, pues implica que un electrón ligado se comportará casi como una partícula libre respecto al átomo al que pertenece si recibe rayos  $X$  de una adecuada longitud de onda. Para verificar esta afirmación consideremos un oscilador armónico forzado de frecuencia natural  $\omega$ . La ecuación que rige el movimiento de la partícula es

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = \frac{F(t)}{m},$$

donde  $m$  es la masa del oscilador y  $F(t)$  es la fuerza externa

$$F(t) = f \cos(\gamma t + \beta).$$

de frecuencia  $\gamma$ . El desplazamiento de la partícula es

$$x = a \cos(\omega t + \alpha) + \frac{f}{m(\omega^2 - \gamma^2)} \cos(\gamma t + \beta),$$

donde  $a$  y  $\alpha$  se determinan con las condiciones iniciales. La solución es la superposición de dos funciones periódicas. Si la frecuencia de la fuerza externa  $\gamma$  es mucho mayor que la frecuencia natural  $\omega$  del oscilador, en un intervalo de tiempo del orden del periodo de oscilación  $T = 2\pi/\gamma$  de la fuerza externa, el sumando  $a \cos(\omega t + \alpha)$  es prácticamente una constante:

$$x \approx \text{constante} + \frac{f}{m(\omega^2 - \gamma^2)} \cos(\gamma t + \beta)$$

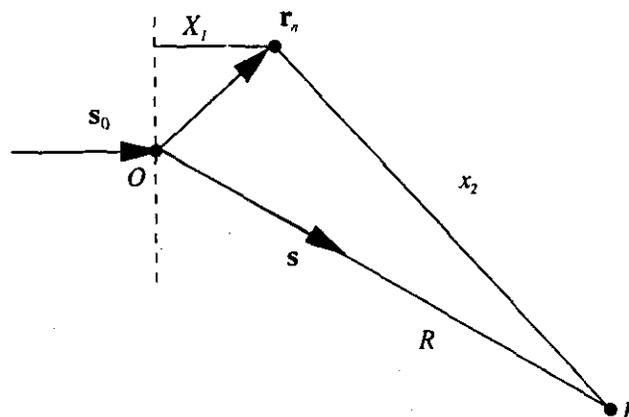


Figura 2.1: Dispersión por un electrón ubicado en la posición  $r_n$ . Los vectores unitarios  $s$  y  $s_0$  indican la dirección del haz incidente y la dirección de observación desde el punto  $P$  respectivamente.

Entonces en este caso límite podemos considerar que las oscilaciones de la partícula son causadas exclusivamente por la fuerza externa.

En el caso que nos concierne la fuerza externa  $F(t)$  se debe a una onda electromagnética incidente, y es la aceleración que produce sobre los electrones lo que produce la radiación dispersada. La amplitud del campo eléctrico dispersado por un electrón acelerado uniformemente se puede calcular considerando una partícula cargada que parte del reposo acelerándose durante un cierto tiempo, después del cual se mueve con una velocidad constante. La dirección del campo eléctrico dispersado durante la aceleración, se determina comparando las líneas de fuerza del campo antes y después de la aceleración. Las componentes del campo se calculan a través de una relación geométrica de semejanza que se deduce a partir de la geometría del problema y de la ley de Gauss. El resultado es

$$\epsilon = \frac{e|a| \operatorname{sen} \alpha}{c^2 R}, \quad (2.1)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $c$  la velocidad de la luz,  $a$  es la aceleración,  $\alpha$  es el ángulo que existe entre la aceleración  $a$  y la dirección de observación y  $R$  es la distancia que hay entre el electrón acelerado y el punto de observación. El campo eléctrico  $\epsilon$  es perpendicular a la dirección de propagación de la radiación inducida. A este resultado se le conoce como *dispersión de Thompson* [19, 14].

Ahora ya podemos estudiar el efecto de la dispersión colectiva de un conglomerado de electrones. La dispersión por los núcleos atómicos es despreciable pues son demasiados pesados para acelerarse lo suficiente y producir radiación.

Cada elemento del sistema que dispersa produce radiación independiente de los otros elementos del sistema. El campo resultante será entonces la superposición de todos los campos producidos. Consideremos la dispersión clásica de un grupo de electrones confinados en un volumen pequeño, como aquel que ocupa un átomo. Una representación del sistema físico la encontramos en la figura 2.1. El haz primario, de amplitud  $E_0$  y polarizada tal que el campo eléctrico apunta hacia afuera del plano del papel, se propaga en la dirección indicada por el vector unitario  $s_0$ . Los electrones forman un conglomerado alrededor del origen de coordenadas  $O$ , y cada uno de sus desplazamientos se designa con el vector  $r_n$ . Estudiemos la dispersión tal como se percibe desde el punto de observación  $P$ , que se encuentra muy lejos del cúmulo de electrones, a una distancia que llamaremos  $R$  en la dirección definida por el vector unitario  $s$ .

Para calcular los caminos ópticos de cada uno de los haces de rayos  $X$  que dispersan los electrones en la dirección  $s$ , consideremos el frente de onda que pasa a través del origen  $O$ . Así pues, de acuerdo con la figura 2.1.

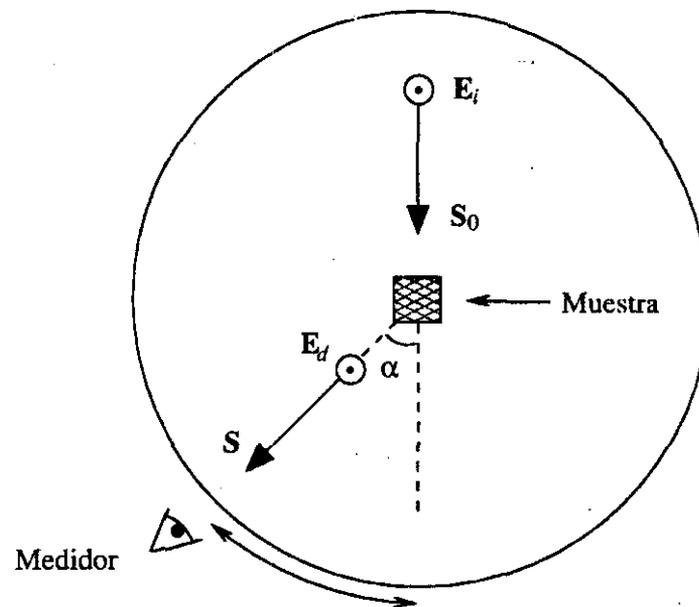


Figura 2.2: Esquema del dispositivo experimental.

el valor instantáneo del campo eléctrico del haz incidente es

$$\mathbf{E}_i = E_0 \cos \left( 2\pi\nu t - \frac{2\pi X_1}{\lambda} \right) \hat{\odot}. \quad (2.2)$$

Para representar matemáticamente la magnitud y fase del haz dispersado por un electrón como se percibe desde el punto  $P$ , debemos utilizar la expresión (2.1). En este caso el ángulo  $\alpha$  de la ecuación (2.1) es  $\pi/2$  y la aceleración se ha escrito en términos de la masa del electrón y de la fuerza externa. También debemos incluir en el término del camino óptico la distancia recorrida desde la posición del  $n$ -ésimo electrón dispersor hasta el punto  $P$  [7, p. 7]:

$$\mathbf{E}_{d,n} = \frac{E_0 e^2 \hat{\odot}}{m c^2 X_2} \cos \left[ 2\pi\nu t - \frac{2\pi}{\lambda} (X_1 + X_2) \right]. \quad (2.3)$$

En virtud de que suponemos que la norma del vector desplazamiento  $|\mathbf{r}_n|$  es mucho menor que la distancia  $R$ , podemos aproximar  $X_2$  en el denominador de la última ecuación con  $R$  y realizar en el argumento del coseno la siguiente transformación

$$X_1 + X_2 \rightarrow \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{s}_0 + R - \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{s} = R - (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_n.$$

En términos de funciones exponenciales complejas la magnitud del campo eléctrico dispersado que se observa en el punto  $P$  es

$$\mathbf{E}_d = \frac{E_0 e^2 \hat{\odot}}{m c^2 R} e^{2\pi i [\nu t - (R/\lambda)]} \sum_n e^{(2\pi i/\lambda) (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_n},$$

que con la definición  $\mathbf{q} = (2\pi/\lambda) (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$  se convierte en

$$\mathbf{E}_d = \frac{E_0 e^2 N \hat{\odot}}{m c^2 R} e^{2\pi i [\nu t - (R/\lambda)]} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n}. \quad (2.4)$$

Esta es una de las ecuaciones fundamentales con la que lidiaremos en este trabajo. A saber, dedicaremos el capítulo siguiente a aprender cómo escribir de manera conveniente el factor

$$F = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n}, \quad (2.5)$$

que es donde se incluye en las ecuaciones las posiciones de los elementos dispersores.

Hasta ahora, a pesar de haber utilizado un tratamiento clásico, hemos considerado solamente sistemas microscópicos de corpúsculos. Es decir, los dispersores con los que hemos construido la expresión (2.5) son electrones, que son partículas puntuales. Sin embargo, muchos sistemas que forman estructuras nanoscópicas (como los copolímeros en bloque) dispersan los rayos  $X$  en virtud de los cambios de la densidad electrónica que hay de un lugar del material a otro. Para estudiarlos adecuadamente debemos contar con una densidad local del número de electrones por unidad de volumen que los caracterice. En general esta se puede calcular promediando la densidad microscópica del número de electrones libres y ligados (a las moléculas) por unidad de volumen

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \left\langle \sum_{\substack{j \\ (\text{libre})}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \sum_{\substack{n \\ (\text{moléculas})}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \right\rangle \quad (2.6)$$

El promedio puede realizarse mediante una función de prueba [5, pp. 226-235] o considerando los estados cuánticos del sistema. De ser este último el caso, los vectores  $\mathbf{r}_j$  y  $\mathbf{r}_n$  de la ecuación (2.6) son los operadores desplazamiento del  $j$ -ésimo y  $n$ -ésimo electrones libre y ligado. En caso de trabajar en el espacio de configuración las componentes de estos operadores son simplemente las variables de integración, y si se trabaja en el espacio de momentos estos vectores son los operadores gradientes  $i\hbar\nabla_{\mathbf{p}_j}$  e  $i\hbar\nabla_{\mathbf{p}_n}$  y las variables de integración son los momentos de todos los electrones que forman el sistema. Los subíndices  $\mathbf{p}_j$  y  $\mathbf{p}_n$  indican que los gradientes se deben realizar respecto a las componentes de los momentos de  $j$ -ésimo y  $n$ -ésimo electrones respectivamente. Así, para medios continuos la ecuación (2.4) se convierte en

$$\mathbf{E}_d = \frac{E_0 e^2 V \hat{\odot}}{mc^2 R} e^{2\pi i[\nu t - (R/\lambda)]} \frac{1}{V} \int_V e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rho dV.$$

Por supuesto, la expresión (2.5) se convierte en

$$F = \frac{1}{V} \int_V e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \rho dV. \quad (2.7)$$

Es importante aclarar que no importa la cantidad de partículas que constituya un sistema, siempre es posible calcular una densidad macroscópica que podamos utilizar en la ecuación (2.7). Por ejemplo, si un sistema cuántico está formado por dos partículas cuánticas en un espacio unidimensional, el promedio de la densidad de número cuántica  $\delta(x - x_1) + \delta(x - x_2)$  es

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) [\delta(x - x_1) + \delta(x - x_2)] \psi_1^*(x_1) \psi_2^*(x_2) dx_1 dx_2 \\ &= |\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2, \end{aligned}$$

donde  $\psi_1(x_1)$  y  $\psi_2(x_2)$  son las funciones de onda de las partículas. Note que se cumple que  $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = 2$ . La

densidad de número de electrones de un material formado de polímeros se calcula con la fórmula

$$\rho_e = \frac{N_0 \rho_{\text{masa}} Z_m}{M_m}$$

$N_0$  es el número de Avogadro,  $\rho_{\text{masa}}$ ,  $Z_m$ , y  $M_m$  es la densidad de masa volumétrica, el número de electrones y la masa molecular del monómero utilizado.

La aproximación es válida cuando el sistema estudiado posee una baja densidad de electrones. Estamos suponiendo que los rayos X una vez dispersados son recolectados por el medidor y no son dispersados de nuevo por otros electrones. Esto quiere decir que el camino libre medio

$$\Lambda = \frac{1}{\rho_e C_e}$$

de uno de los haces dispersados debe ser muy grande.  $C_e$  es la sección transversal de dispersión de un electrón libre conocida como la sección transversal de dispersión de Thompson y vale  $6.65 \times 10^{-11} \text{nm}^2$  [14, p. 492]. En el caso de un monómero típico como el isopreno  $\rho_e = 326 \text{e}^-/\text{nm}^3$  y  $\Lambda = 4.61 \times 10^7 \text{nm} = 4.61 \text{cm}$ , mientras que en el caso de un metal como el oro,  $\rho_e = 4662.35 \text{e}^-/\text{nm}^3$  y  $\Lambda = 3.22 \times 10^6 \text{nm} = 3.22 \text{mm}$ . A pesar de que la aproximación descrita es válida tanto para polímeros como para metales [6, p. 203], el que el camino libre medio de un polímero sea de un orden de magnitud mayor que el de un metal es útil para tener una idea de lo bajas que son las densidades electrónicas en los polímeros respecto a otros materiales.

Ya sea en su forma para dispersores puntuales (2.5) o voluminosos (2.7), la suma de las funciones exponenciales complejas constituye lo que se conoce como la función de dispersión en la aproximación de Rayleigh-Debye, y su cálculo para diferentes sistemas constituye el tema principal de este trabajo.

La cantidad observable en un experimento es la intensidad dispersada, que es proporcional al cuadrado del campo eléctrico:

$$|F|^2 \propto I = \frac{c}{8\pi} |\mathbf{E}_d|^2$$

Así pues, después de calcular la función de dispersión analizaremos la intensidad dispersada por los sistemas que estudiaremos. *Se debe notar que el valor máximo de la integral de dispersión es la unidad sin importar las dimensiones o número de los objetos dispersores. Así entonces, al comparar la cantidad de rayos X dispersados por elementos de la misma forma pero de distinto tamaño, debemos prestar atención al cambio de estructura del patrón de dispersión mas que al valor mismo de la intensidad dispersada medida por la cantidad  $|F|^2$ . Habiendo aclarado este aspecto de interpretación seguiremos llamando a  $|F|^2$  intensidad.*

## 2.2. El desorden en los copolímeros en bloque

A pesar de la capacidad que poseen los copolímeros en bloque de autoensamblarse en escalas nanoscópicas, los materiales formados por estas macromoléculas no están exentos de presentar cierto grado de desorden. Las unidades fundamentales que se repiten a lo largo del material no necesariamente aparecen todas alineadas ni con la misma orientación. También es posible que varias unidades fundamentales se agrupen de manera ordenada en un arreglo de mayores dimensiones y que sean estos conglomerados los que se encuentren desordenados a lo largo y ancho del material. Esto depende de las variables de proceso como son las diferencias de temperatura, presión, esfuerzos de corte etcétera.

Este desorden debe tener una influencia sobre el patrón de la intensidad dispersada total. Para poder incluir este ingrediente en nuestros cálculos debemos calcular el promedio de la intensidad dispersada en todas direcciones

por un arreglo de un tamaño de grano definido. En ecuaciones el promedio es

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} |F|^2 d\Omega, \quad (2.8)$$

donde  $I$  es la intensidad dispersada en cierta dirección y  $d\Omega$  es el infinitesimal de ángulo sólido en esa dirección.

La variable independiente en el patrón de la intensidad promedio dispersada es la norma del vector  $\mathbf{q}$ , que en términos de parámetros físicos es

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\alpha}{2},$$

donde  $\alpha$  es el ángulo entre la dirección de incidencia de los rayos  $X$  y la de observación de la radiación dispersada.

Con frecuencia una muestra se muele para ser observada en una cámara de polvos. El tamaño de grano en una molienda típica es del orden de magnitud de  $10\mu\text{m} = 1 \times 10^4\text{nm}$  [6, 7, p.202 y 51]. Esto indica que en cada grano existen aproximadamente al menos

$$\left( \frac{1 \times 10^4\text{nm}}{1 \times 10^2\text{nm}} \right)^3 = 100^3$$

unidades cristalográficas.

## Capítulo 3

# Factores de forma y estructura

### 3.1. Definiciones

Identificar a través del patrón de difracción de rayos X la configuración por la que han optado los bloques de un copolímero al segregarse mutuamente, no solo implica reconocer la forma de los corpúsculos dispersores individuales, sino también la posición relativa que guardan entre ellos. Así, por ejemplo, de examinar la luz dispersada por una de las muestras de copolímero, se debe reconocer si esta está formada por esferas o cilindros, y averiguar si su disposición es la de los vértices de un cubo o la de los vértices de un hexágono regular, por ejemplo. La respuesta a estas cuestiones representa la solución completa al problema práctico que nos hemos planteado.

Para introducir los conceptos básicos que nos permitirán responder a las preguntas formuladas en el párrafo anterior, consideremos dos partículas aisladas en el espacio como las que se exhiben en la figura 3.1. No es imperativo que sean idénticas. Elijamos sendos puntos de referencia en el interior de los corpúsculos y utilicemos sus vectores desplazamiento respecto a un origen arbitrario para indicar las posiciones de cada uno de los cuerpos dieléctricos. Designemos a estos vectores  $\mathbf{r}_a$  y  $\mathbf{r}_b$ . Sin duda este sistema es relativamente simple, tan sólo un par de corpúsculos. Intentemos pues responder a la cuestión de cómo afecta a la integral de dispersión  $F$

$$\frac{1}{V} \int_V e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV \quad (3.1)$$

que definimos en el capítulo anterior la posición relativa de estas partículas.

De acuerdo con la definición anterior de la integral de dispersión, en el sencillo caso de las dos partículas de la figura 3.1 tenemos que la ecuación (3.1) se escribe

$$F = \frac{1}{V_a + V_b} \int_{V_a + V_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}'} d^3 R',$$

donde  $V_a$  y  $V_b$  son los volúmenes de los dispersores. En virtud de que el volumen de integración está contenido en dos superficies cerradas distintas, podemos reescribir la integral de dispersión como

$$F = \frac{1}{V_a + V_b} \left( \int_{V_a} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}'} d^3 R' + \int_{V_b} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}''} d^3 R'' \right).$$

Transformemos ambas integrales con sendos cambios de variable. Definamos dos sistemas de coordenadas distintos con sus orígenes en los puntos de referencia que con antelación elegimos en el interior de cada una de las partículas. Sean pues  $\mathbf{r}' = \mathbf{R}' - \mathbf{r}_a$  y  $\mathbf{r}'' = \mathbf{R}'' - \mathbf{r}_b$ . La función de dispersión se convierte en

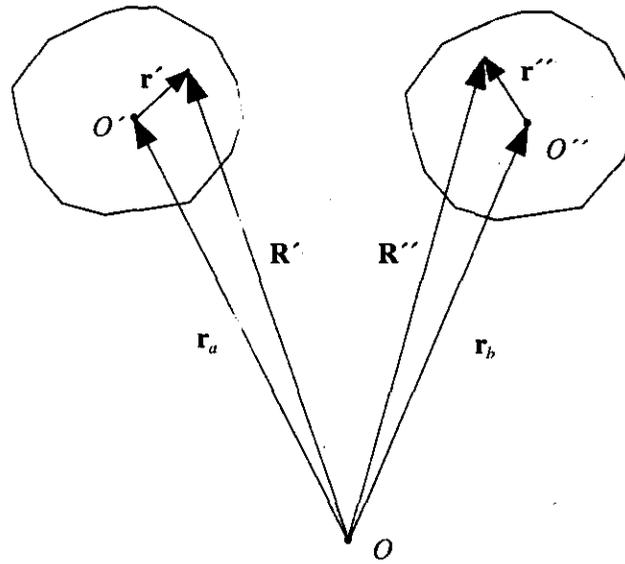


Figura 3:1: Sistema formado por dos dispersores.

$$F = \frac{1}{V_a + V_b} \left( e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} \int_{V_a} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} d^3 r' + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_b} \int_{V_b} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}''} d^3 r'' \right).$$

Cada una de las integrales que aparecen en el miembro derecho de la última ecuación cuantifica cómo dispersa la luz cada cuerpo dieléctrico sin importar si se encuentra en la presencia del otro corpúsculo ni de la posición que guarda en relación a él. El valor de cada integral depende exclusivamente de la forma y tamaño del objeto examinado a través de los volúmenes de integración  $V_a$  y  $V_b$  y de sus orientación relativas a las direcciones de propagación de la onda incidente y de observación por medio de los productos  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'$  y  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}''$ . Estas integrales están determinadas exclusivamente por la forma de los corpúsculos dispersores y de sus orientaciones. Ahora busquemos simplificar las ecuaciones y supongamos que los cuerpos son idénticos en forma, tamaño y orientación. Las integrales serían en tal caso iguales así como los volúmenes de las partículas que de ahora en adelante designamos con  $V$ . Entonces se cumple que

$$F = \frac{1}{2V} (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_b}) \int_V e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3 r$$

Definimos a partir de esta ecuación el factor de forma  $f$ :

$$f = \frac{1}{V} \int_V e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3 r,$$

con lo que la función de dispersión se transforma en un producto de dos funciones

$$F = \frac{1}{2} (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_b}) f.$$

En general, definimos el *factor de forma* de como aquel factor de la integral de dispersión que depende exclusivamente de la forma y orientación de los dispersores individuales. El factor

$$\frac{1}{2} (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_b})$$

que acompaña al de forma contiene la información de la disposición relativa de las partículas respecto a un origen

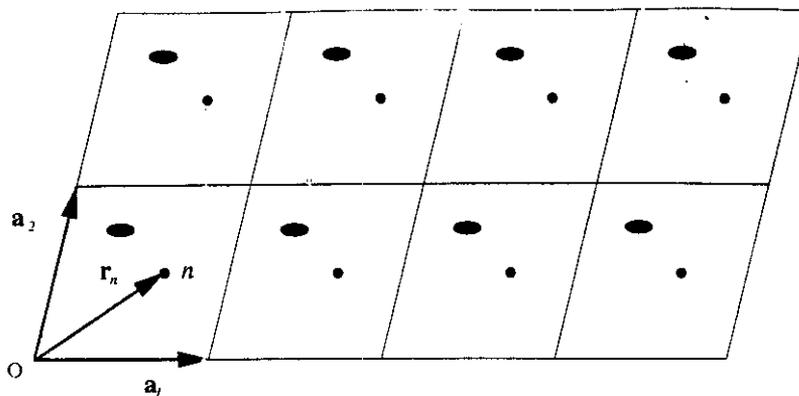


Figura 3.2: Representación bidimensional de un cristal que ilustra su periodicidad en el espacio.

común por medio de los vectores  $\mathbf{r}_a$  y  $\mathbf{r}_b$  y de la orientación de sus posiciones en relación a las direcciones de propagación de la luz incidente y de observación a través de los productos interiores  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a$  y  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_b$ . No contiene nada de información acerca de la forma ni orientación de los corpúsculos individuales que forman el sistema. Esa tarea está completamente delegada al factor de forma  $f$ . Este término cuantifica exclusivamente los efectos de dispersión por la estructura que forman las partículas más allá de cualquier detalle individual de los cuerpos dieléctricos. A este factor se le conoce como *factor de estructura*. Así, la función de dispersión de un sistema formado por esferas colocadas en los vértices de un cubo, contiene el mismo factor de estructura que uno formado por elipsoides en la misma disposición y orientación. Por supuesto,

En el caso de contar con  $N$  dispersores la integral de dispersión es

$$F = \frac{1}{N} \left( \sum_{j=0}^{N-1} f_j \exp \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j \right). \quad (3.2)$$

Y si todos los corpúsculos son iguales podemos factorizar el factor de forma para obtener

$$F = \frac{f}{N} \left( \sum_{j=0}^{N-1} \exp \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j \right). \quad (3.3)$$

En los casos que examinaremos, con frecuencia por cada cuerpo situado en la posición  $\mathbf{r}_a$  habrá otro colocado en el sitio indicado por el vector  $-\mathbf{r}_a$ . El factor de estructura en tales ocasiones puede reescribirse como  $\cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a$ . La función de dispersión de nuestro ejemplo de dos partículas se reduce así a

$$F = f \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a.$$

La generalización a  $2N$  partículas es tan sencilla como inmediata. Si uno de los corpúsculos del  $i$ -ésimo par de dispersores del sistema se encuentra en la posición  $\mathbf{r}_j$  y el otro en  $-\mathbf{r}_j$ , entonces la función de dispersión se convierte en

$$F = \frac{2f}{N} \left( \sum_{j=0}^{N-1} \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j \right).$$

En el caso de haber una partícula en el origen de coordenadas entonces la integral de dispersión es

$$F = \frac{f}{N} \left( 1 + 2 \sum_{j=0}^{N-1} \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j \right). \quad (3.4)$$

En caso de ser los dispersores elementos puntuales, por comparación de las ecuaciones (3.3) y (2.5), vemos que el factor de forma los corpúsculos es la unidad.

### 3.2. Materiales cristalinos

Como se verá en secciones posteriores, el formalismo anteriormente descrito nos será útil al estudiar los resultados numéricos de la intensidad de rayos  $X$  dispersados por un sistema de corpúsculos. Sin embargo, tan sólo hemos impuesto una sola condición de simetría para describir la estructura regular de los sistemas que nos interesan. A saber, hemos simplificado la ecuación (3.3) al reconocer que para cada par de dispersores idénticos en posiciones diametralmente opuestas, la contribución conjunta a la integral de dispersión es una función coseno en lugar de un par de funciones exponenciales. La simetría impuesta implica sólo la posición relativa de pares, no la disposición relativa de todo un conjunto de corpúsculos a lo largo de todo el material. Es más, las ecuaciones de la sección pasada describirán correctamente al sistema aun si suponemos que los dispersores se encuentran distribuidos aleatoriamente en el espacio, siempre y cuando por cada partícula se encontrara otra en la posición diametralmente opuesta. Por supuesto, para que la integral de dispersión refleje en su estructura matemática toda la regularidad de los sistemas que nos interesan, debemos imponer más condiciones sobre las posiciones que pueden ocupar los dispersores.

Ahora estudiaremos cómo afecta a la integral de dispersión el hecho de que todo el material se pueda formar con la repetición en las tres direcciones del espacio de una unidad elemental de partículas. A este arreglo básico se le conoce como *unidad cristalográfica*. En la figura 3.2 se muestra una versión en dos dimensiones de un cristal. Dos tipos diferentes de corpúsculos se representan con círculos y óvalos. La unidad cristalográfica del cristal mostrado se define con dos vectores  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  que se denominan *ejes cristalográficos* y que se intersectan en un origen de coordenadas que pertenece exclusivamente a esta unidad básica. Al sistema de coordenadas que forman estos ejes lo denominaremos *sistema local de coordenadas*. De ahora en adelante nos referiremos a la unidad cristalográfica al igual con los nombres unidad básica o unidad elemental de forma indistinta.

Por otro lado, para incluir explícitamente en nuestras ecuaciones la existencia de la unidad cristalográfica, lo más conveniente será referirnos a cada ejemplar de esta unidad con el vector desplazamiento de su origen de coordenadas local  $\mathbf{M}_m$  respecto a un sistema coordenado global. Así podremos escribir la posición de cada uno de los elementos del sistema en términos de la posición del origen local  $\mathbf{M}_m$  de la celda a la que pertenece. Sea entonces  $\mathbf{r}_n$  la posición en el espacio tridimensional del  $n$ -ésimo dispersor de una unidad cristalográfica respecto al origen del sistema local de coordenadas correspondiente. Designaremos las diferentes celdas cristalográficas con tres enteros  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  tales que el origen de la celda  $m_1 m_2 m_3$  se encuentra en la posición  $\mathbf{M}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$  respecto al origen del sistema global de coordenadas del cristal. Entonces la posición del  $n$ -ésimo dispersor de la unidad  $m_1 m_2 m_3$  la podemos escribir como

$$\mathbf{R}_m^n = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 + \mathbf{r}_n.$$

El sumando con el que contribuirá este corpúsculo a la integral de dispersión (3.2) escrita en términos de funciones

exponenciales es

$$f_n \exp\{i\mathbf{q} \cdot (m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 + \mathbf{r}_n)\} \quad (3.5)$$

La función de dispersión total  $F$  se obtiene sumando sobre todos los valores del índice  $n$  que toma en cuenta las contribuciones de todos los elementos en la celda unitaria, y después sumando sobre todos los valores de los índices  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  para incluir las contribuciones de todas las unidades cristalográficas existentes. Escribiendo el resultado como el producto de las cuatro sumas obtenemos

$$\begin{aligned} F &= \sum_n f_n \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n) \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \exp(i\mathbf{q} \cdot m_1 \mathbf{a}_1) \\ &\times \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \exp(i\mathbf{q} \cdot m_2 \mathbf{a}_2) \sum_{m_3=0}^{N_3-1} \exp(i\mathbf{q} \cdot m_3 \mathbf{a}_3) \end{aligned} \quad (3.6)$$

La suma sobre el índice  $n$

$$G = \sum_n f_n \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n) \quad (3.7)$$

depende de las posiciones  $\mathbf{r}_n$  de todas las partículas que forman la celda básica, por lo que siempre depende de la estructura estudiada. De acuerdo con las definiciones que hemos dado de los factores de forma y estructura en la sección 3.1, las funciones  $f_n$  son los factores de forma de los dispersores individuales. Sin embargo, la expresión  $G$  no solo depende de las posiciones relativas de los corpúsculos sino también de su forma a través de las funciones  $f_n$ , por lo que no podemos llamarle factor de estructura. En la literatura a esta función se le conoce como factor de estructura aun a pesar de contener información acerca de la forma de los dispersores individuales [7, p. 28]. En general es imposible factorizar el factor de forma  $f_n$  de la suma, pues no necesariamente todas las partículas de la unidad cristalográfica son idénticas. En los casos que nos interesan todos los dispersores son iguales, lo que nos permite escribir la suma como

$$G = f \sum_n \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n),$$

produciendo la aparición en la expresión (3.6) del factor

$$\sum_n \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n) \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \exp(i\mathbf{q} \cdot m_1 \mathbf{a}_1) \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \exp(i\mathbf{q} \cdot m_2 \mathbf{a}_2) \sum_{m_3=0}^{N_3-1} \exp(i\mathbf{q} \cdot m_3 \mathbf{a}_3)$$

que sí podemos llamar factor de estructura de la integral de dispersión.

Ahora bien, los sumandos de las adiciones sobre los índices  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  forman progresiones geométricas, cuya suma se calcula con la fórmula

$$S = a + ar + ar^2 + \dots + l = \frac{rl - a}{r - 1}, \quad (3.8)$$

donde  $a$  es el primer término,  $l$  el último y  $r$  el cociente de la progresión. La aplicación de la ecuación (3.8) a la suma sobre el índice  $m_1$  la convierte en

$$\sum_{m_1=0}^{N_1-1} \exp(i\mathbf{q} \cdot m_1 \mathbf{a}_1) = \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) - 1}{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1) - 1}.$$

Por supuesto, las expresiones para las otras dos sumas son similares, por lo que obtenemos

$$F = G \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) - 1}{\exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 - 1} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot N_2 \mathbf{a}_2) - 1}{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2) - 1} \\ \times \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot N_3 \mathbf{a}_3) - 1}{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3) - 1}.$$

El cálculo de la intensidad dispersada exige multiplicar la integral de dispersión por su complejo conjugado  $F^*$

$$F^* = G^* \frac{\exp(-i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) - 1}{\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1) - 1} \frac{\exp(-i\mathbf{q} \cdot N_2 \mathbf{a}_2) - 1}{\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2) - 1} \\ \times \frac{\exp(-i\mathbf{q} \cdot N_3 \mathbf{a}_3) - 1}{\exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3) - 1},$$

donde

$$G^* = f^* \sum_n \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n).$$

Al realizar el producto  $FF^*$  aparecen productos que se pueden simplificar con la siguiente identidad

$$\left[ \frac{\exp(iNx) - 1}{\exp(ix) - 1} \right] \left[ \frac{\exp(-iNx) - 1}{\exp(-ix) - 1} \right] = \frac{2 - 2 \cos Nx}{2 - 2 \cos x} = \frac{\text{sen}^2(Nx/2)}{\text{sen}^2 x/2},$$

por lo que el resultado final es

$$FF^* = ff^* \sum_m \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m) \sum_n \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n) \\ \times \frac{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1)}{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1)} \frac{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot N_2 \mathbf{a}_2)}{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2)} \frac{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot N_3 \mathbf{a}_3)}{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3)}. \quad (3.9)$$

En esta última ecuación podemos identificar tres factores que poseen un significado geométrico definido. El primero es  $ff^*$  que es la norma al cuadrado del factor de forma de los dispersores que forman el material y que definimos en la sección anterior. El siguiente es

$$\sum_m \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m) \sum_n \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n).$$

Este factor caracteriza la posición relativa de los corpúsculos en el ámbito exclusivo de la unidad cristalográfica. Y el tercer factor

$$\frac{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1)}{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1)} \frac{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot N_2 \mathbf{a}_2)}{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2)} \frac{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot N_3 \mathbf{a}_3)}{\text{sen}^{2\frac{1}{2}}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3)}$$

introduce en las ecuaciones el hecho de que la unidad cristalográfica se repite para formar el material.

En caso de considerar dispersores puntuales, las expresiones de esta sección se simplifican sustituyendo todos los factores de forma  $f$  por la unidad.

### 3.3. Factores de forma

Antes de proseguir mostraremos explícitamente y con cierto detalle la manera de realizar algunos de los cálculos de los factores de forma más comunes e importantes. A saber, examinaremos el caso de la esfera, la semiesfera

y del cilindro. De los tres, el único que no se haya en la literatura más conocida de dispersión de luz es el de la semiesfera [2], cuyo factor de forma será útil para eventualmente plantear la cuestión de dispersión de luz por morfologías más complicadas como la de los cilindros decorados que no se estudia en este trabajo.

### 3.3.1. La esfera

Presentaremos en esta sección una manera un poco más elaborada de calcular el factor de forma de una esfera que la que generalmente se encuentra en los libros de texto de dispersión de luz. Sin embargo, la generalidad del método justifica su exposición.

Escribamos el vector  $\mathbf{q}$  en coordenadas cartesianas

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix},$$

y por completitud y posible referencia futura, consignemos al igual su dependencia con las direcciones de incidencia de la onda plana entrante y de observación respecto a un eje arbitrario de coordenadas (la simetría esférica del objeto permite escoger un sistema de coordenadas arbitrario sin ninguna consecuencia)

$$q_x = k(\sin \theta_i \cos \phi_i - \sin \theta_o \cos \phi_o)$$

$$q_y = k(\sin \theta_i \sin \phi_i - \sin \theta_o \sin \phi_o)$$

$$q_z = k(\cos \theta_i - \cos \theta_o).$$

El factor de forma de cualquier cuerpo dieléctrico lo podemos calcular a partir de la ecuación

$$f = \frac{1}{V} \int_V e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} d^3r'. \quad (3.10)$$

Utilizando la transformación de coordenadas  $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$  y  $z = r \cos \theta$  escribimos la ecuación (3.10) como

$$f = \frac{1}{V} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^a r'^2 dr' \int_0^\pi d\theta' \sin \theta' e^{i(q_x \cos \phi' \sin \theta' + q_y \sin \phi' \sin \theta' + q_z \cos \theta')r'},$$

en donde  $a$  es el radio de la esfera. Realicemos primero la integral que implica al ángulo polar. Con la ayuda de la identidad

$$\cos(a + b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b$$

transformemos el sumando que aparece como el argumento de la función exponencial:

$$\begin{aligned}
(q_x \cos \phi' \operatorname{sen} \theta' + q_y \operatorname{sen} \phi' \operatorname{sen} \theta') r' &= r' \operatorname{sen} \theta' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \left( \frac{q_x}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}} \cos \phi' + \frac{q_y}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}} \operatorname{sen} \phi' \right) \\
&= r' \operatorname{sen} \theta' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} (\cos \beta \cos \phi' + \operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \phi') \\
&= r' \operatorname{sen} \theta' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \cos(\phi' - \beta),
\end{aligned}$$

donde

$$\cos \beta = \frac{q_x}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}} \quad \text{y} \quad \operatorname{sen} \beta = \frac{q_y}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}}. \quad (3.11)$$

Al integrar obtenemos la función cilíndrica de Bessel de orden cero:

$$\begin{aligned}
\int_0^{2\pi} d\phi' e^{ir' \operatorname{sen} \theta' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \cos(\phi' - \beta)} &= 2\pi J_0 \left( r' \operatorname{sen} \theta' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \right) \\
f &= \frac{2\pi}{V} \int_0^a r'^2 dr' \int_0^\pi d\theta' \operatorname{sen} \theta' J_0 \left( r' \operatorname{sen} \theta' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \right) e^{iq_z r' \cos \theta'}.
\end{aligned}$$

El paso siguiente consiste en definir un sistema de coordenadas cartesianas que nos permita desacoplar el argumento de la función de Bessel del factor que aparece como argumento de la función exponencial. Si definimos  $x' = r' \cos \theta'$  y  $y' = r' \operatorname{sen} \theta'$ , entonces  $dy dx = r' dr' d\theta'$ . Así, una de las integrales será inmediata:

$$\begin{aligned}
f &= \frac{2\pi}{V} \int_0^a dy' \int_{-\sqrt{a^2 - y'^2}}^{\sqrt{a^2 - y'^2}} dx' J_0 \left( \sqrt{q_x^2 + q_y^2} y' \right) e^{iq_z x'} \\
&= \frac{4\pi}{V} \int_0^a dy' J_0 \left( \sqrt{q_x^2 + q_y^2} y' \right) y' \operatorname{sen} \left( q_z \sqrt{a^2 - y'^2} \right).
\end{aligned}$$

Ahora es preciso hacer otro cambio de variable. Definamos  $u = \sqrt{q_x^2 + q_y^2} y'$ ; la integral adquiere así una forma que aparece en las tablas de integrales:

$$\int_0^a x^{\nu+1} \operatorname{sen} \left( b\sqrt{a^2 - x^2} \right) J_\nu(x) dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}} a^{\nu+\frac{3}{2}} b (1+b^2)^{-\frac{1}{2}\nu-\frac{3}{2}} J_{\nu+\frac{3}{2}} \left( a\sqrt{1+b^2} \right),$$

y escribiendo la forma explícita de la función de Bessel de orden semientero correspondiente

$$J_{\frac{3}{2}}(z) = \left( \frac{2}{\pi z} \right) \left[ \frac{\operatorname{sen} z}{z} - \cos z \right],$$

llegamos a la expresión deseada para el factor de forma

$$f = \frac{3}{(aq)^3} (\operatorname{sen} aq - aq \cos aq) \quad (3.12)$$

### 3.3.2. La semiesfera

El procedimiento conveniente en este caso es muy similar al seguido en el apartado anterior. Sin embargo, en esta ocasión resulta imposible escribir el resultado en términos de funciones elementales. Debemos contentarnos

con reducir la integral a cuadraturas y realizar cálculos concretos con un ordenador si estamos interesados en su valor numérico. Análogamente, escribimos la integral (3.10) en coordenadas esféricas y procedemos como anteriormente lo hicimos

$$f = \frac{1}{V} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^a r'^2 dr' \int_0^{\pi/2} d\theta' \sin \theta' e^{i(q_x \cos \phi' \sin \theta' + q_y \sin \phi' \sin \theta' + q_z \cos \theta')} r'$$

$$f = \frac{2\pi}{V} \int_0^a r'^2 dr' \int_0^{\pi/2} d\theta' \sin \theta' J_0 \left( r' \sin \theta' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \right) e^{iq_z r' \cos \theta'}$$

Hay que destacar que ahora los límites de integración han cambiado pues el dieléctrico es ahora un a semiesfera. A continuación nos ayudamos del sistema coordenado definido para el caso anterior y obtenemos

$$f = \frac{2\pi}{V} \int_0^a e^{iq_z x'} dx' \int_0^{\sqrt{a^2 - x'^2}} dy' J_0 \left( \sqrt{q_x^2 + q_y^2} y' \right) y'$$

Ecuación que modificamos sabiendo que

$$\int J_0(x) x dx = x J_1(x) \tag{3.13}$$

Así pues, el resultado es

$$f = \frac{2\pi}{V} \frac{1}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}} \int_0^a dx' \sqrt{a^2 - x'^2} J_1 \left( \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \sqrt{a^2 - x'^2} \right) e^{iq_z x'} \tag{3.14}$$

Esta expresión es la conveniente para propósitos de cálculos numéricos.

### 3.3.3. El cilindro

El método es muy similar al utilizado en los dos casos anteriores. Mas en esta ocasión el problema es más sencillo aun, pues al utilizar coordenadas cilíndricas podremos, después de algunas operaciones, separar el integrando en el producto de dos factores dependientes de diferentes variables. En coordenadas cilíndricas la ecuación (3.10) es

$$f = \frac{1}{V} \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^a r' dr' \int_{-d/2}^{d/2} dz' e^{i(q_x \cos \phi' + q_y \sin \phi') r' + q_z z'}$$

en el que  $a$  es el radio del cilindro y  $d$  su longitud. Simplifiquemos el sumando de la función exponencial tal y como hicimos en los dos casos anteriores y notemos al igual que podemos escribir la integral respecto al ángulo azimutal inmediatamente:

$$\int_0^{2\pi} d\phi' e^{ir' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \cos(\phi' - \beta)} = 2\pi J_0 \left( r' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \right),$$

donde  $\beta$  se define con las ecuaciones (3.11). La integral se reduce a un par de factores, uno dependiente solo de la variable  $r'$  y otro dependiente solo de la variable  $z'$

$$f = \frac{2\pi}{V} \int_0^a r' dr' J_0 \left( r' \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \right) \int_{-d/2}^{d/2} dz' e^{iq_z z'}$$

La ecuación (3.13) nos es ahora útil para realizar la primera de ellas, mientras que la segunda es directa. El resultado final es pues

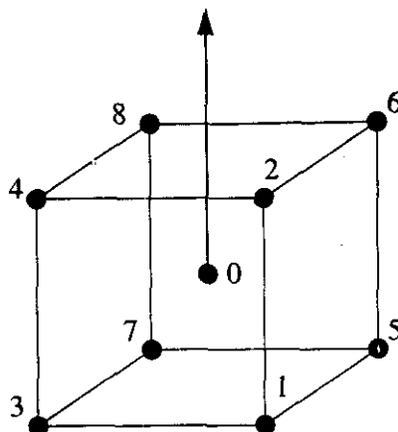


Figura 3.3: Grupo de dispersores puntuales dispuestos en cubo centrado.

$$f = \frac{2}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2} a} J_1 \left( \sqrt{q_x^2 + q_y^2} a \right) \left( \frac{\sin q_z (d/2)}{q_z (d/2)} \right).$$

### 3.4. Factores de estructura

Ahora es el turno de examinar a los factores de estructura más sencillos y comunes. Los estudiaremos considerando a los dispersores como partículas puntuales.

Las esferas suelen acomodarse en los vértices y en el centro de un cubo imaginario, y los cilindros se ha observado que se colocan en los vértices de un hexágono regular e imaginario paralelos los unos a los otros, y con sus ejes perpendiculares al plano del hexágono que forman.

#### 3.4.1. Cubo centrado.

Escribamos el factor de estructura del grupo de nueve partículas situadas en los vértices y en el centro de un cubo imaginario cuya arista es de longitud  $L$  y que se muestra en la figura 3.3. Las coordenadas de los corpúsculos relativas al centro del cubo son, a parte de la que se sitúa en el origen,

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_2 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_3 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_4 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \mathbf{c}_5 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_6 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_7 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_8 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

En este caso los ejes cristalográficos  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  coinciden con los vectores unitarios utilizados para definir un sistema coordenado cartesiano. Entonces podemos escribir:

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = q_x \mathbf{a}_1 + q_y \mathbf{a}_2 + q_z \mathbf{a}_3$$

Notemos que a excepción de la partícula que se encuentra en el origen, por cada corpúsculo existe otro situado en la posición diametralmente opuesta. Así pues, tal como explicamos en la primera sección de este capítulo, podemos escribir el factor de estructura como lo indica la ecuación (3.4)

$$F = \frac{1}{9} [2 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_1) + 2 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_2) + 2 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_3) + 2 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_4) + 1].$$

Los productos interiores son fáciles de realizar:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_1 &= \frac{L}{2} (q_x + q_y - q_z), \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_2 &= \frac{L}{2} (q_x + q_y + q_z), \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_3 &= \frac{L}{2} (q_x - q_y - q_z), \\ \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_4 &= \frac{L}{2} (q_x - q_y + q_z), \end{aligned}$$

y la estructura del resultado se puede simplificar con ayuda de la siguiente identidad:

$$\cos(x + y - z) + \cos(x + y + z) + \cos(x - y - z) + \cos(x - y + z) = 4 \cos x \cos y \cos z. \quad (3.16)$$

Tenemos pues que en coordenadas cartesianas el factor de estructura lo podemos representar como

$$F = \frac{1}{9} \left( 8 \cos \frac{L}{2} q_x \cos \frac{L}{2} q_y \cos \frac{L}{2} q_z + 1 \right). \quad (3.17)$$

Este es un resultado importante, pues conociendo el factor de forma correspondiente a las partículas dispuestas en esta estructura comúnmente llamada de *cubo centrado* y definiendo las direcciones de incidencia de los rayos  $X$  y la de observación, podemos predecir el patrón de difracción que en el experimento se observaría. Sin embargo, muy rara vez, sino es que nunca, tendremos la oportunidad de examinar bajo nuestro difractómetro un conglomerado aislado de nueve partículas ordenadas de esta manera. Los materiales de nuestro interés están formados de una infinidad de estas unidades. Algunas ocasiones se encontrarán orientadas en todas las direcciones posibles a causa de la forma de como se formaron las fases, de tal forma que los dispositivos de medición a lo más podrían medir el efecto colectivo de la difracción de la multitud de unidades contenidas en la muestra. O bien, puede suceder que la muestra de copolímero se prepare para su observación en una cámara de polvos. Debemos pues promediar el cuadrado del factor (3.17) sobre todas las direcciones posibles por las que podrían optar las unidades cúbicas que forman el material. La cuestión es sencilla desde el punto de vista conceptual. El promedio ha de realizarse sobre todos los ángulos sólidos abarcados por la esfera unitaria. Y en virtud de que hemos construido el sistema de coordenadas fijo al cubo centrado, es la dirección del vector  $\mathbf{q}$  la que debemos considerar variable al realizar el promedio. Escribimos ahora  $\mathbf{q}$  en coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned} q_x &= q \sin \theta \cos \phi, \\ q_y &= q \sin \theta \sin \phi, \\ q_z &= q \cos \theta, \end{aligned}$$

por lo que el promedio del cuadrado de la función de estructura, que es proporcional a la intensidad de los rayos

X medida por un difractómetro en el laboratorio, es

$$\langle |F|^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{81} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[ 8 \cos \left( \frac{L}{2} q \sin \theta \cos \phi \right) \cos \left( \frac{L}{2} q \sin \theta \sin \phi \right) \cos \left( \frac{L}{2} q \cos \theta \right) + 1 \right]^2 \sin \theta d\theta d\phi. \quad (3.18)$$

La complejidad de la integral es consecuencia de tener que enfrentar un sistema rectangular con coordenadas esféricas.

En coordenadas cartesianas es muy sencillo calcular los valores de  $q$  en los cuales se hayan los máximos y mínimos de la función (3.17). Estos son

$$\begin{aligned} \frac{L}{2} q_x &= n_x \pi, \\ \frac{L}{2} q_y &= n_y \pi, \\ \frac{L}{2} q_z &= n_z \pi, \end{aligned} \quad (3.19)$$

donde  $n_x = 0, 1, 2, \dots$ ,  $n_y = 0, 1, 2, \dots$  y  $n_z = 0, 1, 2, \dots$ . Podemos reescribir estos tres resultados en una sola ecuación que muestra que los máximos y mínimos dependen tan sólo de la magnitud del vector  $q$  y no de su orientación respecto a las estructuras iluminadas por los rayos X:

$$\frac{L}{2} q = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \pi. \quad (3.20)$$

Teniendo en cuenta el valor de la variable  $q$ , llegamos a una expresión ampliamente conocida por los cristalógrafos como ley de Bragg [4, p. 86]:

$$\frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}} = \frac{\lambda}{2L} \quad (3.21)$$

Los enteros  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  se conocen como *índices de Miller*. Sin demostración diremos que los tres números designan a un conjunto de planos paralelos y equidistantes formados por dispersores. Uno de los planos atraviesa el origen mientras que el siguiente más cercano intersecta los ejes cristalográficos de longitudes  $a_x$ ,  $a_y$  y  $a_z$  en las coordenadas  $a_x/n_x$ ,  $a_y/n_y$  y  $a_z/n_z$  respectivamente [7, p. 16]. Así entonces, la dispersión producida por el plano de dispersores designado como 110 ( $n_x = 1$ ,  $n_y = 1$  y  $n_z = 0$ ) se debe observar en el patrón de dispersión en la abscisa  $q = 2\pi\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}/L$ .

La gráfica 3.4(a) es el resultado de realizar la integral (3.18). La gráfica 3.4(b) es el promedio en todas las orientaciones del factor de forma calculado con la prescripción (3.4) de 91 elementos dispersores. Y la gráfica (c) de la figura 3.4 es el promedio del factor de estructura de 1729 corpúsculos. La variable independiente  $q^*$  de las gráficas no es la misma que la que aparece en la ecuación (3.18). Para propósitos de cálculo hemos cambiado la escala de las abscisas a

$$q^* = \frac{qL}{4\pi},$$

por lo que en términos del ángulo  $\alpha$

$$q^* = \frac{L}{\lambda} \sin \frac{\alpha}{2},$$

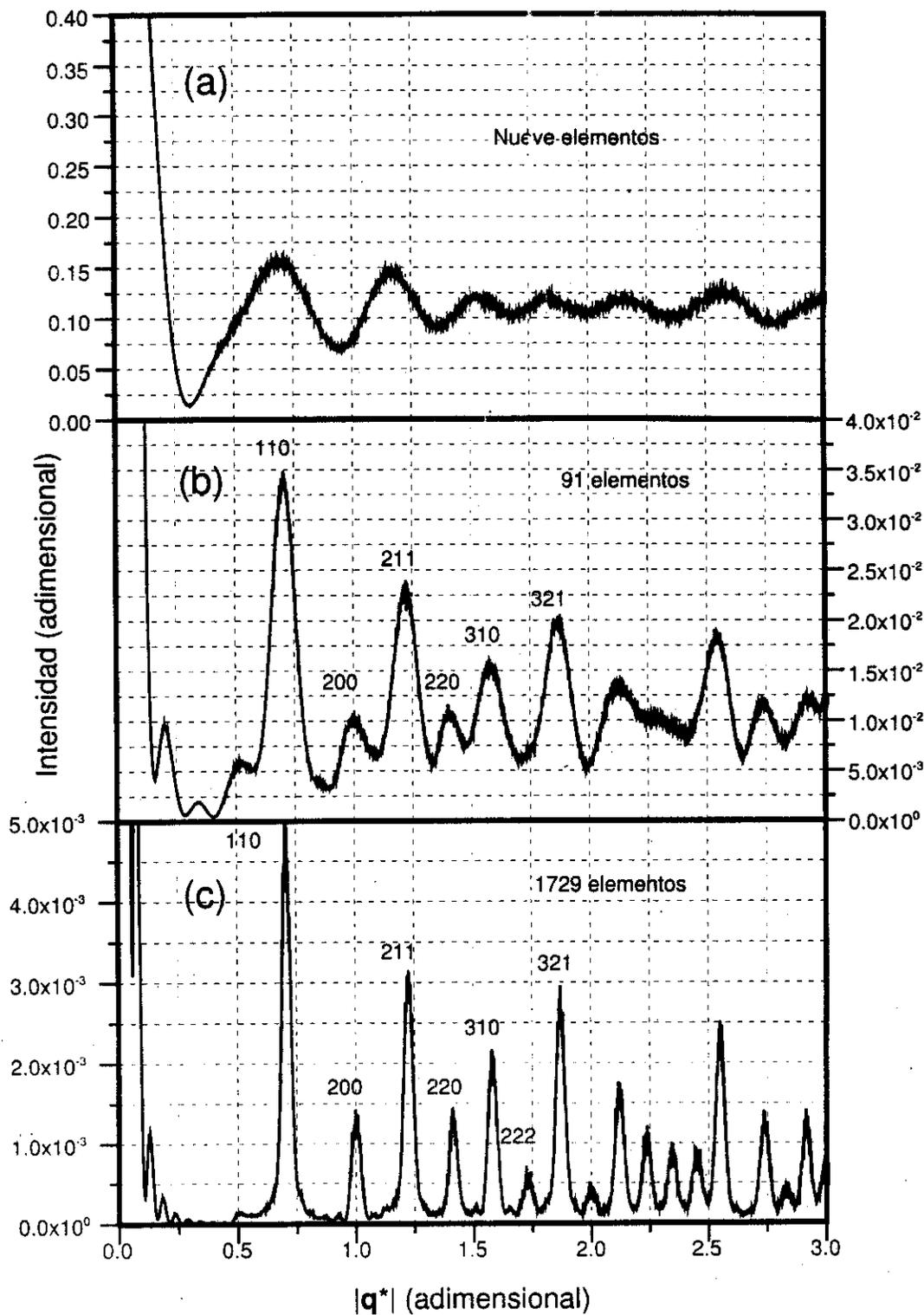


Figura 3.4: Patrones de dispersión producidos por corpúsculos puntuales dispuestos en cubo centrado. El grupo dispersores de la gráfica (a) consta de nueve elementos, el de la segunda (b) de 91 elementos y el de la tercera (c) de 1729 elementos.

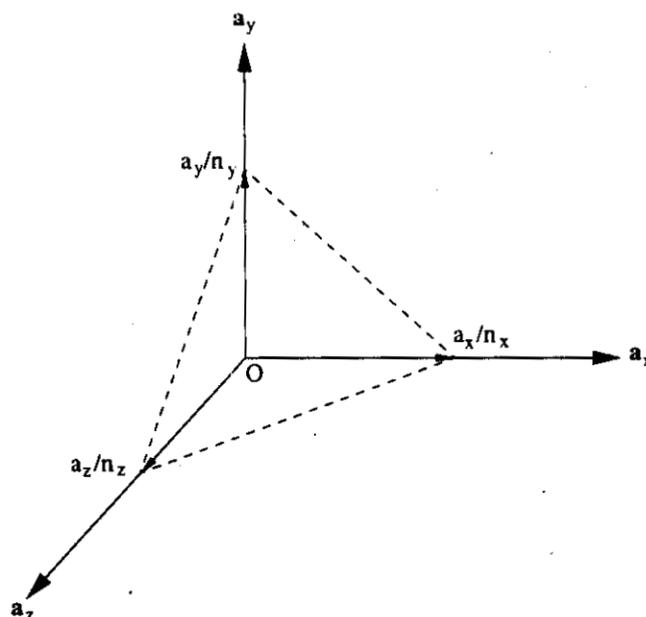


Figura 3.5: El plano representado por la línea punteada interseca los ejes cristalográficos  $a_x$ ,  $a_y$  y  $a_z$  en  $a_x/n_x$ ,  $a_y/n_y$  y  $a_z/n_z$  respectivamente [7, p. 16].

máximo	$q^* = \frac{1}{2}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$	$n_x, n_y, n_z$
1	$\frac{1}{2}\sqrt{2} \approx 0.707107$	110
2	$\frac{1}{2}\sqrt{4} = 1$	200
3	$\frac{1}{2}\sqrt{6} \approx 1.22474$	211
4	$\frac{1}{2}\sqrt{8} \approx 1.41421$	220
5	$\frac{1}{2}\sqrt{10} \approx 1.58114$	310
6	$\frac{1}{2}\sqrt{12} \approx 1.73205$	222
7	$\frac{1}{2}\sqrt{14} \approx 1.87083$	321

Cuadro 3.1: Cubo centrado [4, pp. 516,517].

y la ecuación (5.11) toma la forma

$$q^* = \frac{1}{2}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \tag{3.22}$$

El rango importante de la variable  $q^*$  en las gráficas se calcula con los valores máximos y mínimos de las variables que lo determinan. Es decir, si los tamaños máximo y mínimo de la arista del cubo centrado son  $L_{\text{máx}} = 100\text{nm}$  y  $L_{\text{mín}} = 1\text{nm}$  respectivamente, las longitudes de onda máxima y mínima empleadas en un experimento  $\lambda_{\text{máx}} = 0.25\text{nm}$  y  $\lambda_{\text{mín}} = 0.05\text{nm}$  y los ángulos máximo y mínimo  $\alpha_{\text{máx}} = 1^\circ$  y  $\alpha_{\text{mín}} = 0.04^\circ$ , entonces el rango importante de  $q^*$  se encuentra entre los valores

$$q_{\text{mín}}^* = \frac{L_{\text{mín}}}{\lambda_{\text{máx}}} \text{sen} \frac{\alpha_{\text{mín}}}{2} = 0.001 \quad \text{y} \quad q_{\text{máx}}^* = \frac{L_{\text{máx}}}{\lambda_{\text{mín}}} \text{sen} \frac{\alpha_{\text{máx}}}{2} = 17.45. \tag{3.23}$$

Examinemos primero la gráfica (c) de la figura (3.4) pues en ella los picos de interferencia constructiva se encuentran más definidos que en las gráficas (a) y (b). Como predice la ecuación (3.22), el primer máximo en la gráfica lo encontramos en  $q^* = 1/\sqrt{2} \approx 0.707$  y corresponde a la interferencia constructiva del plano 110.

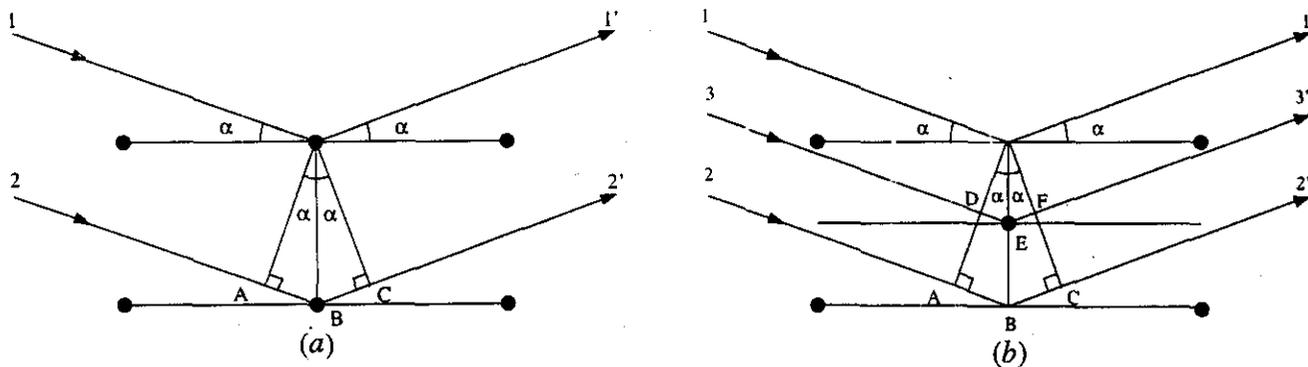


Figura 3.6: Interferencia (a) constructiva en el arreglo de cara centrada y (b) destructiva en el arreglo de cubo centrado [4, p. 108].

En el cuadro 3.1 se muestran las posiciones del resto de los máximos de intensidad dispersada observados en la gráfica y los planos que las producen. Es notorio que no observamos la interferencia causada por varios planos de dispersores que en principio la ecuación (3.22) indica. En el cuadro 3.2 se enumeran algunos casos. Para explicar estas ausencias consideremos los rayos dispersados por las partículas que se muestran en el dibujo (a) de la figura 3.6 que corresponden a los planos designados con los índices 001 de un arreglo de cara centrada. Supongamos que la ley de Bragg (3.21) se cumple para el caso particular de la longitud de onda  $\lambda$  y para el ángulo de incidencia  $\alpha$  empleados. Es decir, para las condiciones del problema bosquejado en la figura, los rayos dispersados por los planos de partículas deben interferir constructivamente y crear un máximo de rayos  $X$  dispersados. Físicamente esto indica que la diferencia de los caminos ópticos  $ABC$  ( $= AB + BC = 2d \sin \alpha$ ) entre los rayos  $1'$  y  $2'$  es un múltiplo entero  $n$  de la longitud de onda  $\lambda$ , por lo que los dos rayos están en fase y contribuyen constructivamente a la difracción. Matemáticamente escribimos

$$ABC = 2d \sin \alpha = n\lambda. \quad (3.24)$$

Ahora bien, en el caso del dibujo (b) de la misma figura, los rayos  $1'$  y  $2'$  están en fase pues la diferencia de caminos ópticos  $ABC$  también es una longitud de onda. Sin embargo, en este último caso existe otra línea de elementos dispersores exactamente a medio camino entre los planos que dispersan los rayos  $1'$  y  $2'$ . Este tercer plano dispersa el rayo  $3'$ . La diferencia de caminos ópticos  $DEF$  entre el rayo  $3'$  y el rayo  $1'$  es

$$DEF = DE + EF = \frac{d}{2} \sin \alpha + \frac{d}{2} \sin \alpha = d \sin \alpha = n \frac{\lambda}{2},$$

donde se ha utilizado la ecuación (3.24). Esto es,  $DEF$  es un múltiplo semientero de  $\lambda$ , por lo que los rayos  $1'$  y  $3'$  están completamente fuera de fase y se anulan mutuamente. De manera similar, el rayo  $4'$  dispersado por el siguiente plano (que no se muestra en el dibujo) interfiere destructivamente con el rayo  $2'$  [4, p. 107]. Entonces en este último caso no se encuentra dispersión debido a los planos 001. Con un análisis análogo se puede explicar que en el caso del cubo centrado no existe la dispersión por los planos 100, 111, 210, 300, 221, 311 y 320.

Como conclusión podemos afirmar que en cada ocasión en la que el material examinado muestre una sucesión de máximos como los observados en la gráfica 3.4, tendremos la certeza que se trata de partículas dispuestas en un arreglo cuya unidad básica es el cubo centrado.

Lo anterior ilustra que la ausencia y presencia de máximos de interferencia en lugares específicos del patrón de dispersión depende de la posición relativa de los dispersores dentro de la unidad cristalográfica. Por otra parte,

$q^* = \frac{1}{2} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$	$n_x, n_y, n_z$
$\frac{1}{2} \sqrt{1} = 0.5$	100
$\frac{1}{2} \sqrt{5} \approx 0.866025$	111
$\frac{1}{2} \sqrt{5} \approx 1.11803$	210
$\frac{1}{2} \sqrt{9} = 1.5$	300 y 221
$\frac{1}{2} \sqrt{11} \approx 1.65831$	311
$\frac{1}{2} \sqrt{13} \approx 1.80278$	320

Cuadro 3.2: Picos ausentes del patrón de dispersión del cubo centrado [4, pp. 516,517].

la disposición relativa de estos elementos es siempre regular pues es con la repetición de la unidad básica que se puede construir la totalidad del material. Así, si conocemos el comportamiento óptico de esta unidad elemental, las propiedades ópticas del material se seguirán tomando en cuenta algunas otras consideraciones extras en la teoría. La posición relativa de los dispersores dentro de la unidad cristalográfica se pueden estudiar a través de operaciones que intercambian las posiciones de los dispersores indistinguibles que la forman [6, pp. 6-15]. Por ejemplo, si rotamos el cubo centrado de la figura 3.3 por un múltiplo entero de 90° alrededor del eje que ahí mismo se muestra, obtendremos el mismo arreglo de cubo centrado en virtud de que las partículas dispersoras son indistinguibles. También, si efectuamos una reflexión respecto a un plano que pase por el centro del cubo y que sea paralelo a cualquiera de sus caras, obtendremos la misma configuración inicial. A estas operaciones geométricas se conocen como *transformaciones de simetría*, y el conocimiento de todas las transformaciones de simetría de un cristal conduce saber qué máximos de intensidad se hayan presentes y ausentes de su patrón de dispersión. Para ilustrar cómo sucede esto, escribamos la ecuación (3.7) en términos de los índices de Miller que por lo que resta de la sección llamaremos  $h, k$  y  $l$ . Utilicemos una nueva base de vectores  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  y  $\mathbf{b}_3$  cuya definición depende de los vectores cristalográficos  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$ :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (3.25)$$

Escribamos un vector arbitrario  $\mathbf{r}$  utilizando esta nueva base

$$\mathbf{r} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3.$$

Los valores de los coeficientes  $p_1, p_2$  y  $p_3$  se pueden conocer notando que se cumple que  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$ . Esta relación implica para  $p_1$  que

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{a}_1 = (p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3) \cdot \mathbf{a}_1 = p_1.$$

Análogamente se deduce que  $p_2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{a}_2$  y  $p_3 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{a}_3$ . El vector arbitrario  $\mathbf{r}$  se puede escribir entonces como

$$\mathbf{r} = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{a}_1) \mathbf{b}_1 + (\mathbf{r} \cdot \mathbf{a}_2) \mathbf{b}_2 + (\mathbf{r} \cdot \mathbf{a}_3) \mathbf{b}_3. \quad (3.26)$$

Ahora es fácil escribir el vector de dispersión  $\mathbf{q}$  en términos de los índices de Miller utilizando las ecuaciones (3.19)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1 &= \frac{L}{2} q_x = h\pi, \\ \frac{1}{2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2 &= \frac{L}{2} q_y = k\pi, \\ \frac{1}{2} \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3 &= \frac{L}{2} q_z = l\pi. \end{aligned}$$

La prescripción (3.26) implica que

$$\begin{aligned} \mathbf{q} &= (\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_1) \mathbf{b}_1 + (\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_2) \mathbf{b}_2 + (\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_3) \mathbf{b}_3 \\ &= 2\pi (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \end{aligned}$$

Con esta última expresión y escribiendo las posiciones  $\mathbf{r}_n$  de los dispersores en términos de los vectores cristalográficos  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$

$$\mathbf{r}_n = x_n \mathbf{a}_1 + y_n \mathbf{a}_2 + z_n \mathbf{a}_3,$$

el factor (3.7)

$$G = \sum_n f_n \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n)$$

se escribe como

$$\begin{aligned} G_{hkl} &= \sum_n f_n \exp[2\pi i (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot (x_n \mathbf{a}_1 + y_n \mathbf{a}_2 + z_n \mathbf{a}_3)] \\ &= \sum_n f_n \exp[2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Ahora examinemos el caso del cubo centrado. Considerando la totalidad de las partículas que forman el material, para toda partícula en la posición  $x_n \mathbf{a}_1 + y_n \mathbf{a}_2 + z_n \mathbf{a}_3$  siempre se encontrará otra en la posición  $(x_n + \frac{1}{2}) \mathbf{a}_1 + (y_n + \frac{1}{2}) \mathbf{a}_2 + (z_n + \frac{1}{2}) \mathbf{a}_3$ . Es decir, después de trasladar cada corpúsculo del arreglo por el vector desplazamiento  $\frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$ , obtenemos la misma configuración en virtud de que las partículas son indistinguibles. Esta operación es entonces una transformación de simetría. Con esta información podemos escribir la ecuación (3.27) como

$$G_{hkl} = \{1 + \exp[\pi i (h + k + l)]\} \sum_n f_n \exp[2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)].$$

El término  $h + k + l$  es siempre un número entero, lo que implica que el sumando  $\exp[\pi i (h + k + l)]$  es la unidad o nulo:

$$G_{hkl} = \begin{cases} 2 \sum_n f_n \exp[2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)] & h + k + l = \text{par} \\ 0 & h + k + l = \text{impar} \end{cases}$$

El conocimiento de una de las transformaciones de simetría del sistema nos llevó a concluir que los rayos  $X$  dispersados por los planos descritos por índices de Miller tales que su suma es impar interfieren destructivamente.

Ahora examinemos las gráficas (a) y (b) de la figura 3.4. No muestran máximos tan bien definidos como los de la gráfica (c). Esto se debe a que en tales casos los cálculos los hemos realizado con un número sensiblemente menor de partículas por lo que existe menos interferencia constructiva y destructiva. Mientras más partículas estén presentes en el arreglo, más interferencia habrá. En los experimentos comunes de cristalografía se cuentan con millares, sino es que millones de corpúsculos dispuestos en una estructura regular, la interferencia será pues mucho mayor. *Tenemos pues ante nosotros un método para conocer cualitativamente el tamaño del grano que forma el material polimérico.*

### 3.4.2. Hexágono regular centrado

En esta sección construiremos el factor de estructura de un grupo de corpúsculos dispuestos en los vértices de un hexágono regular imaginario, al igual que los resultados de realizar el promedio orientacional de la intensidad dispersada por este sistema.

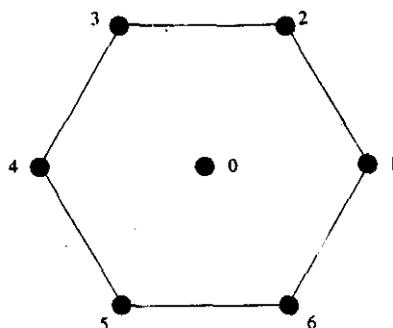


Figura 3.7: Grupo de dispersores puntuales dispuestos en hexágono centrado.

máximo	$q^* = \frac{1}{2} \sqrt{n_x^2 + \frac{n_y^2}{3}}$	$n_x, n_y$
1	$q^* = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4}{3}} \approx 0.577350$	02
2	$q^* = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{12}{3}} = 1$	13
3	$q^* = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{16}{3}} \approx 1.15470$	04 y 22
4	$q^* = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{28}{3}} \approx 1.52752$	24 y 31
5	$q^* = \frac{1}{2} \sqrt{12} \approx 1.73205$	33
6	$q^* = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{52}{3}} \approx 2.08166$	42

Cuadro 3.3: Máximos del patrón de dispersión de un grupo de corpúsculos dispuestos en hexágono centrado.

Las coordenadas de las partículas son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{c}_1 &= L \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_2 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_3 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}, \\
 \mathbf{c}_4 &= L \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_5 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ -\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}, & \mathbf{c}_6 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

a parte de la que se encuentra en el origen. El parámetro  $L$  es la longitud de la arista del hexágono regular. Así como en el caso del cubo centrado, a cada partícula podemos asociarla con la que se encuentra en la posición diametralmente opuesta. El factor de estructura lo podemos expresar de acuerdo con la ecuación (3.4) como

$$F = \frac{1}{7} [2 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_1) + 2 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_2) + 2 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_3) + 1],$$

donde

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_1 &= Lq_x \\
 \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_2 &= \frac{L}{2} (q_x + \sqrt{3}q_y) \\
 \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}_3 &= \frac{L}{2} (-q_x + \sqrt{3}q_y)
 \end{aligned}$$

Con ayuda de las identidades trigonométricas más comunes se simplifica la expresión a

$$F = \frac{1}{7} \left[ 2 \cos(Lq_x) + 4 \cos\left(\frac{L}{2}q_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}Lq_y\right) + 1 \right].$$

De manera completamente análoga a como procedimos en el caso del cubo centrado, maximizando esta última función respecto a las coordenadas del vector  $q$  obtenemos la ley de Bragg para el arreglo de hexágono centrado:

$$q = \frac{2\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + \frac{n_y^2}{3}}. \quad (3.29)$$

Con esta última ecuación las gráficas de la intensidad promedio dispersada por el sistema ordenado son susceptibles del mismo análisis que realizamos en la sección anterior. Los resultados se exhiben en la figura 3.8. Al igual que en el caso de la sección anterior, la abcisa utilizada es

$$q^* = \frac{qL}{4\pi},$$

que en términos del ángulo  $\alpha$  se escribe como

$$q^* = \frac{L}{\lambda} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2}.$$

En términos de  $q^*$  la ley de Bragg (3.29) se convierte en

$$q^* = \frac{1}{2} \sqrt{n_x^2 + \frac{n_y^2}{3}}. \quad (3.30)$$

El rango importante de la variable  $q^*$  se encuentra entre los valores  $q_{\min}^* = 0.0007$  y  $q^* = 8.7$  pues la distancia entre vértices diametralmente opuestos en un hexágono es el doble de su arista.

Las gráficas de la figura 3.8 se han obtenido de promediar en todas las orientaciones los factores de estructura de siete y 1311 elementos dispersores obtenidos con la prescripción (3.4).

Como sucede en el caso de pocas partículas en un arreglo de cubo centrado, la dispersión por pocos corpúsculos dispuestos en hexágono centrado producen un patrón con máximos muy poco definidos en comparación a lo que se espera. En la gráfica (a) es imposible reconocer alguno de los máximos que la ley de Bragg (3.30) indica. Sin embargo, en la gráfica (b) se muestra un patrón que a pesar de su perfil singular posee máximos de dispersión que concuerdan con la ecuación (3.30). En el cuadro 3.3 se enumeran los picos observados en la gráfica con los valores de los enteros  $n_x$  y  $n_y$  que les corresponden.

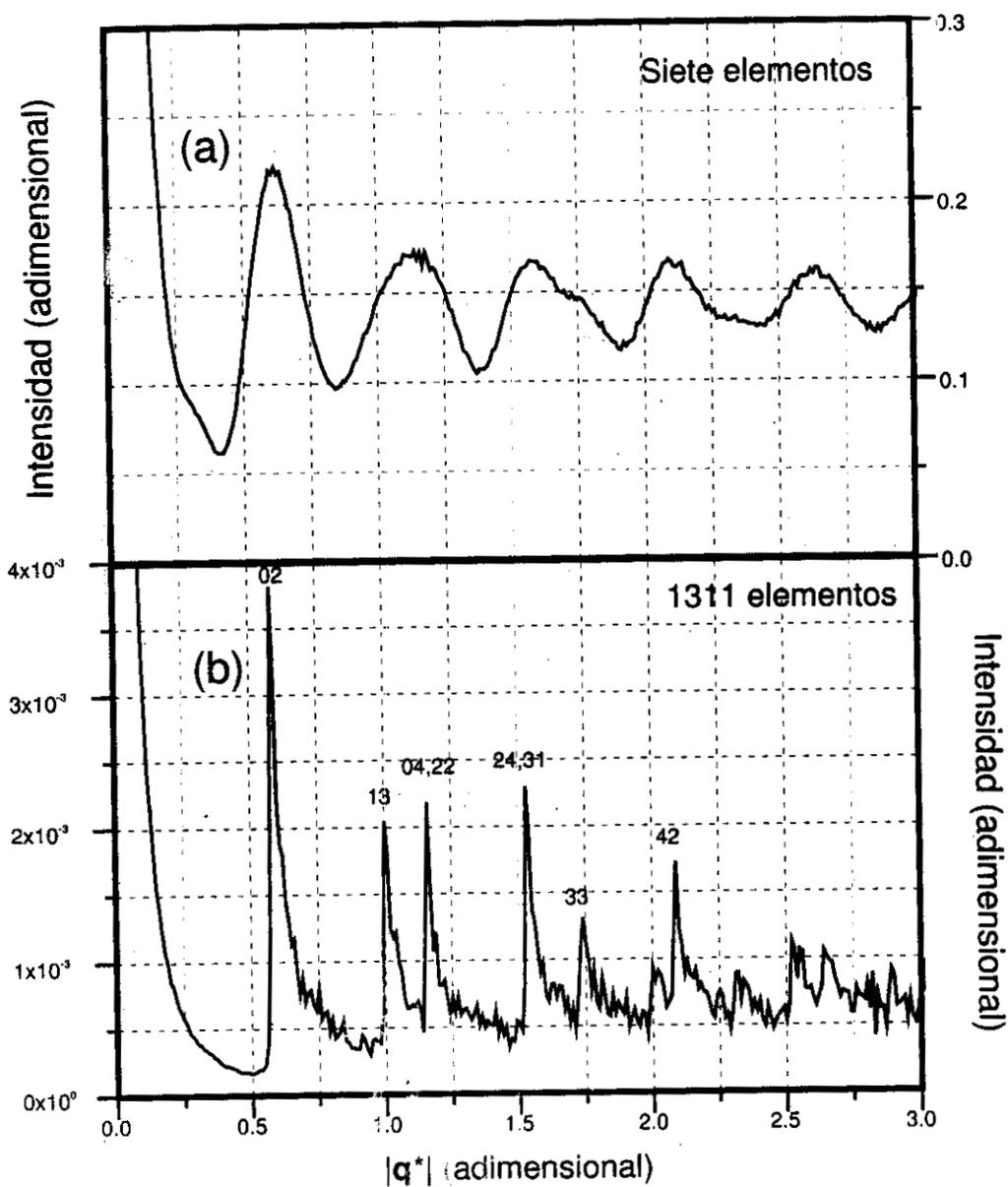


Figura 3.8: Patrones de dispersión producidos por dispersores puntuales dispuestos en hexágono centrado. El grupo de dispersores de la gráfica (a) consta de siete elementos y el de la gráfica (b) de 1311 elementos.

## Capítulo 4

# Dispersión de rayos X por copolímeros en bloque

Ahora es el turno de extender nuestro estudio de la dispersión de rayos X al caso de los copolímeros en bloque. En el capítulo anterior aprendimos a escribir matemáticamente la integral de dispersión de un sistema ordenado como el producto de dos factores, que en virtud de su significado geométrico denominamos factor forma y factor de estructura. Ambos elementos dependían de la dirección de incidencia y de observación de los rayos X a través de las componentes del vector  $q$ . En los casos de dispersores sin volumen (electrones, por ejemplo) dispuestos en cubo y hexágono centrados calculamos el patrón de dispersión que formarían al ser examinados una gran cantidad de ellos en una cámara de polvos. Matemáticamente esto implicaba realizar la integral

$$\langle |F|^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi F^2(q, \theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi,$$

donde la función de dispersión  $F$  se reducía al factor de estructura. En este capítulo consideraremos dispersores voluminosos. A saber, estudiaremos esferas dispuestas en cubo centrado y cilindros acomodados en hexágono centrado. En general, todos los factores de forma dependen de las tres coordenadas del vector  $q$ . Entonces, en estos casos en los que la integral de dispersión contiene ambos factores de forma y estructura, debemos esperar cambios importantes en los resultados respecto a los obtenidos en el capítulo anterior.

Con lo que hemos dicho de la forma de estos corpúsculos ya podemos decir qué esperar de los resultados. La simetría de las esferas hace particularmente fácil trabajar con ellas. El factor de forma correspondiente está dado por

$$f = \frac{3}{(aq)^3} (\sin aq - aq \cos aq). \quad (4.1)$$

Esta ecuación no depende de la dirección del vector  $q$ , solo de su magnitud. Físicamente esto indica que la manera como dispersan las esferas no depende de la dirección de incidencia de los rayos X o de la de observación del dispositivo de medición respecto a la orientación del cuerpo. Esta simetría simplifica sensiblemente el cálculo del promedio de todas las direcciones de la función total de dispersión. Efectivamente, al realizar la integral respecto a los ángulos polar  $\theta$  y azimutal  $\phi$  es posible colocar el factor de forma fuera del operador de integral. En el caso de los cilindros que se disponen en hexágono centrado no corremos con la misma fortuna. Sus ejes son todos paralelos y siempre perpendiculares al plano del hexágono. La dirección de los cilindros está completamente determinada por la orientación del arreglo hexagonal que forma. El factor de forma entonces debe tener una influencia sobre

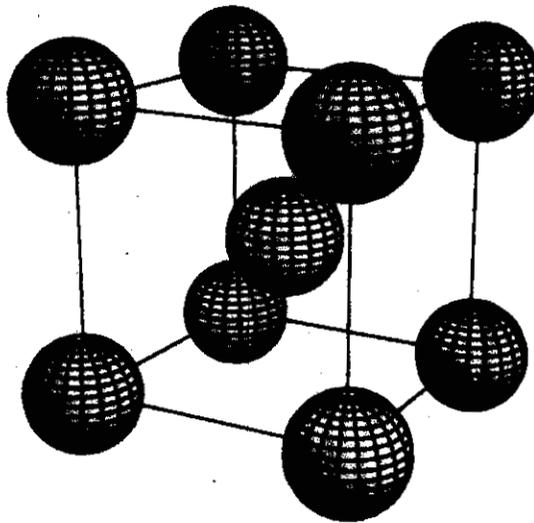


Figura 4.1: Esferas dispuestas en cubo centrado.

el promedio de la intensidad dispersada más compleja que la que tienen las esferas.

#### 4.1. Esferas en cubo centrado

Todos los elementos necesarios para saber cómo dispersa rayos X un arreglo de esferas en cubo centrado los estudiamos en el capítulo anterior. Concluimos que si el cúmulo ordenado consta de nueve de esferas, el factor de estructura es

$$F = \frac{1}{9} \left( 8 \cos \frac{L}{2} q_x \cos \frac{L}{2} q_y \cos \frac{L}{2} q_z + 1 \right),$$

donde

$$\begin{aligned} q_x &= q \operatorname{sen} \theta \cos \phi, \\ q_y &= q \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi, \\ q_z &= q \cos \theta. \end{aligned} \tag{4.2}$$

También calculamos analíticamente el factor de forma (4.1). La integral de dispersión total consta del producto de ambos factores

$$F = \frac{1}{3(aq)^3} \left( 8 \cos \frac{L}{2} q_x \cos \frac{L}{2} q_y \cos \frac{L}{2} q_z + 1 \right) (\operatorname{sen} aq - aq \cos aq).$$

Entonces el promedio que ahora nos concierne es

$$\begin{aligned} \langle |F|^2 \rangle &= \frac{1}{36\pi (aq)^6} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[ 8 \cos \left( \frac{L}{2} q \operatorname{sen} \theta \cos \phi \right) \cos \left( \frac{L}{2} q \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \right) \cos \left( \frac{L}{2} q \cos \theta \right) + 1 \right]^2 \\ &\quad \times (\operatorname{sen} aq - aq \cos aq)^2 \operatorname{sen} \theta d\theta d\phi, \end{aligned}$$

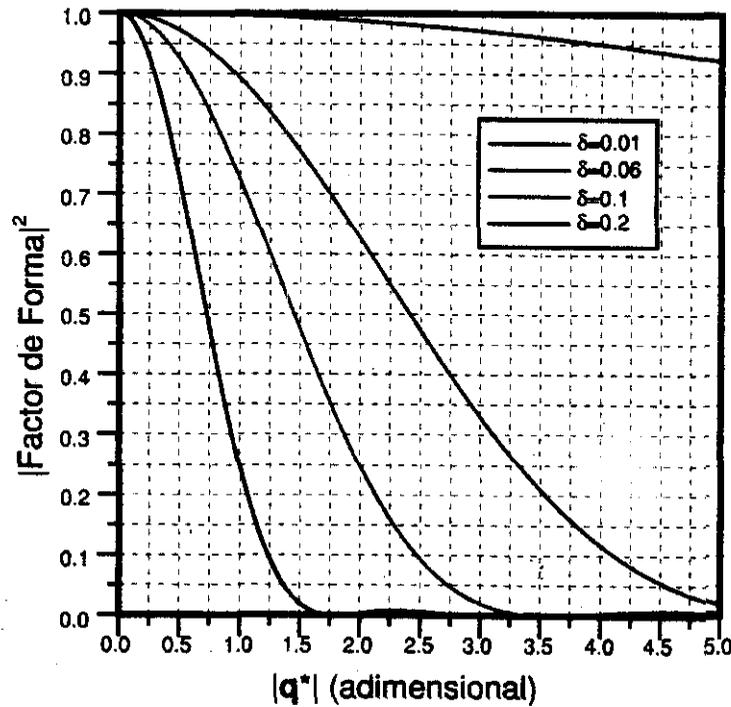


Figura 4.2: Factores de forma de esferas de diferente radio.

que en principio es más complicado que el del capítulo anterior que implicaba la misma estructura. El factor de forma (4.1), que aparece en esta ecuación, no depende de las variables de integración  $\phi$  y  $\theta$ . Entonces, como hablamos previsto en la introducción del capítulo, podemos escribir el promedio anterior de una manera más familiar como

$$\langle |F|^2 \rangle = \frac{1}{36\pi (aq)^6} (\text{sen } aq - aq \cos aq)^2 \quad (4.3)$$

$$\times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[ 8 \cos \left( \frac{L}{2} q \text{sen } \theta \cos \phi \right) \cos \left( \frac{L}{2} q \text{sen } \theta \text{sen } \phi \right) \cos \left( \frac{L}{2} q \cos \theta \right) + 1 \right]^2 \text{sen } \theta d\theta d\phi.$$

Parte de esta expresión matemática la construimos en el capítulo anterior. Esta ecuación constituye el factor de forma multiplicado por el promedio del factor de estructura que examinamos previamente. Con los resultados mostrados en la gráfica 3.4 (c) podemos calcular los valores de la integral (4.3) para cualesquiera valores de  $q$ . Para poder realizar la multiplicación correctamente debemos escribir el factor de forma (4.1) en términos de la variable  $q^*$ . La transformación adecuada es  $aq = 4\pi \frac{a}{L} \frac{Lq}{4\pi} = 4\pi \frac{a}{L} q^* = 4\pi\delta q^*$ . El parámetro  $\alpha$  es el cociente del radio de la esfera  $a$  entre la longitud  $L$  de la arista del cubo centrado. El factor de forma ahora se escribe

$$\frac{3}{(4\pi\delta q)^3} (\text{sen } 4\pi\delta q - 4\pi\delta q \cos 4\pi\delta q). \quad (4.4)$$

En la figura 4.2 observamos el patrón de difracción producido por esferas de diferente tamaño. La línea que decae más rápido al aumentar la abscisa corresponde a una esfera de parámetro  $\delta = 0.2$ , la que le sigue representa a la dispersión producida por una de parámetro  $\delta = 0.1$ , la penúltima describe el comportamiento de una de

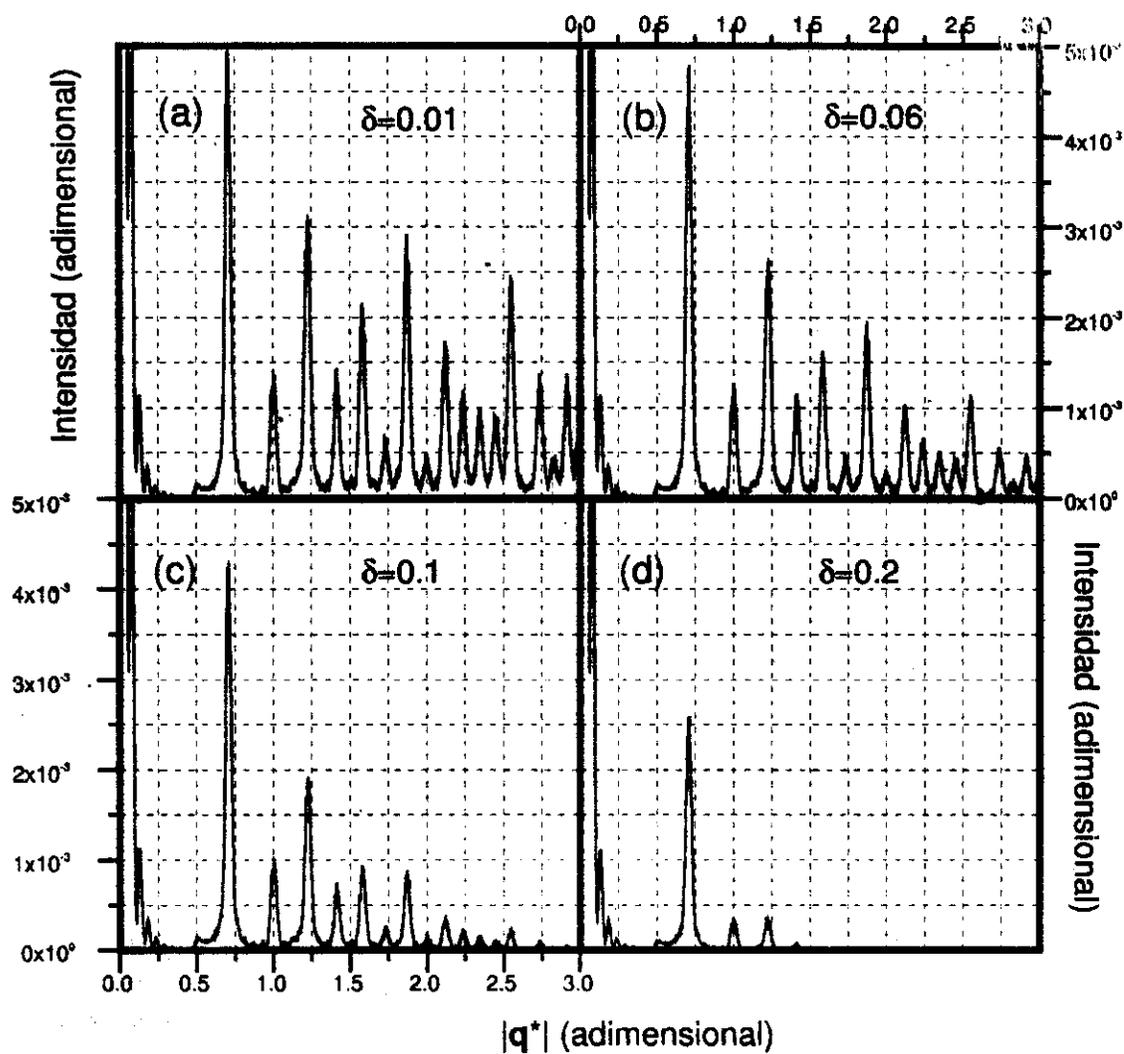


Figura 4.3: Patrones de difracción de 1729 esferas dispuestas en cubo centrado. Los cocientes entre el radio de la esfera y la longitud de la arista del arreglo son (a)  $\delta = 0.01$ , (b)  $\delta = 0.06$ , (c)  $\delta = 0.1$  y (d)  $\delta = 0.2$  respectivamente.

parámetro  $\delta = 0.06$ , mientras que la última corresponde a la más pequeña con un parámetro  $\delta = 0.01$ . Es decir, mientras mayor es la esfera menor es la luz que dispersa para un valor  $q^*$  fijo.

Para el sistema estudiado es simplemente el producto de los valores de las gráficas 3.4 (c) y 4.2. El resultado se muestra en la figura 4.3. Mientras más grandes sean las esferas, el tamaño de los máximos en ciertas regiones de  $q^*$  será menor que en otras. Recordemos que como indicamos al final de la sección 2.1, la integral de dispersión utilizada para calcular la intensidad de las gráficas de la figura 4.2 se encuentra normalizada por el volumen que ocupan los elementos dispersores. Esto implica que es el tamaño relativo de los máximos de dispersión respecto a los demás máximos del mismo patrón lo que hace palpable la diferencia entre dispersores de uno y otro tamaño. Para poder comparar las verdaderas intensidades dispersadas por corpúsculos de distinto tamaño, éstas deben multiplicarse por el cuadrado del volumen de uno de los dispersores del sistema que las produce.

Así pues, tenemos ya un método para reconocer la geometría del sistema si se trata de esferas acomodadas en una redcúla cuya unidad básica es un cubo centrado. Es la posición relativa de las esferas la que produce la aparición de máximos de luz dispersada en valores de la variable  $q$  específicos. Es más, con la ayuda de la ecuación (3.20) y de la tabla 3.1 que se puede escribir en términos de  $q$ , podemos hasta calcular la longitud de la arista de un cubo centrado observando los valores de  $q$  en la que se observan los máximos:

$$L = \frac{2\pi}{q} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

Por otra parte, como se observa de las gráficas de la figura 4.3, podríamos tener una idea de la magnitud de las esferas que forman la redcúla midiendo el valor de  $q$  en la que se extinguen los máximos de luz dispersada. Así pues, cada ocasión en la que el material examinado muestre una sucesión de máximos como los observados en la gráfica, tendremos la certeza que se trata de partículas dispuestas en un arreglo cuya unidad básica es el cubo centrado.

## 4.2. Cilindros en hexágono centrado

En esta sección estudiaremos la dispersión por un conjunto de cilindros acomodados en hexágono centrado. Los cilindros se arreglan con sus ejes paralelos los unos a los otros y perpendiculares al plano del hexágono que forman. El patrón de dispersión que forman una gran cantidad de estas unidades se calcula con los mismos métodos matemáticos de la sección anterior.

En este caso el factor de forma es

$$f = \frac{2}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2} a} J_1 \left( \sqrt{q_x^2 + q_y^2} a \right) \left( \frac{\sin q_z (d/2)}{q_z (d/2)} \right), \quad (4.5)$$

y el de una estructura de siete dispersores es

$$F = \frac{1}{7} \left[ 2 \cos(Lq_x) + 4 \cos\left(\frac{L}{2}q_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}Lq_y\right) + 1 \right],$$

donde  $q_x$ ,  $q_y$  y  $q_z$  están dadas por la definición (4.2),  $a$  es el radio del cilindro y  $d$  su longitud.

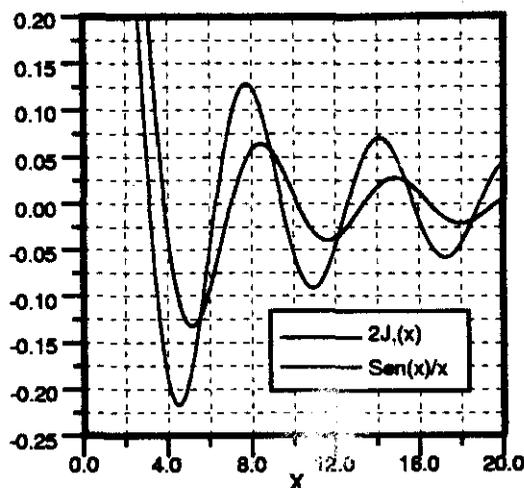


Figura 4.4: Las funciones cuyo producto forman el factor de forma del cilindro.

La integral que determina el promedio es

$$\langle |F|^2 \rangle = \frac{1}{49\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[ 2 \cos(Lq \sin \theta \cos \phi) + 4 \cos\left(\frac{L}{2}q \sin \theta \cos \phi\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}Lq \sin \theta \sin \phi\right) + 1 \right]^2 \times \left[ \frac{J_1(qa \sin \theta)}{qa \sin \theta} \frac{\sin\left(\frac{d}{2}q \cos \theta\right)}{\frac{d}{2}q \cos \theta} \right]^2 \sin \theta d\theta d\phi. \quad (4.6)$$

Esta integral no la podemos realizar analíticamente. Para obtener resultados numéricos más generales es conveniente cambiar los parámetros de longitud (radio y longitud de los cilindros) por unos nuevos parámetros adimensionales que midan el tamaño de los cilindros en relación a la longitud de la arista del hexágono centrado:

$$\beta = \frac{d}{L},$$

$$\gamma = \frac{a}{L}.$$

Los cambios de variables indicados para incluir estos los parámetros  $\beta$  y  $\gamma$  en la integral (4.6) son  $aq = 4\pi \left(\frac{a}{L}\right) \left(\frac{Lq}{4\pi}\right) = 4\pi \left(\frac{a}{L}\right) q^* = 4\pi\beta q^*$  y  $dq = 4\pi \left(\frac{d}{L}\right) \left(\frac{Lq}{4\pi}\right) = 4\pi \left(\frac{d}{L}\right) q^* = 4\pi\gamma q^*$ .

Los resultados se muestran en la figura 4.5. Los cuatro patrones exhibidos corresponden a cilindros muy largos como los que se observan en los copolímeros en bloque. Su longitud es veinte veces más grande que la arista del hexágono elemental del arreglo que forman. El parámetro que cambia de una gráfica a otra es el que describe el radio del cilindro. Como en el caso de las esferas, mientras más grande es el radio del cilindro, el tamaño relativo de algunos máximos de interferencia constructiva cambia respecto a otros en su mismo patrón de difracción. Este es un efecto completamente análogo al encontrado en el caso de esferas en cubo centrado. No debe pasarse desapercibido que las escalas de las gráficas son distintas. Las gráficas (a) y (b) se muestran en la misma escala, mientras que cada una de las gráficas (c) y (d) posee su propia escala. Es claro que los efectos de interferencia son mucho más marcados en el caso de dispersores cilíndricos que puntuales.

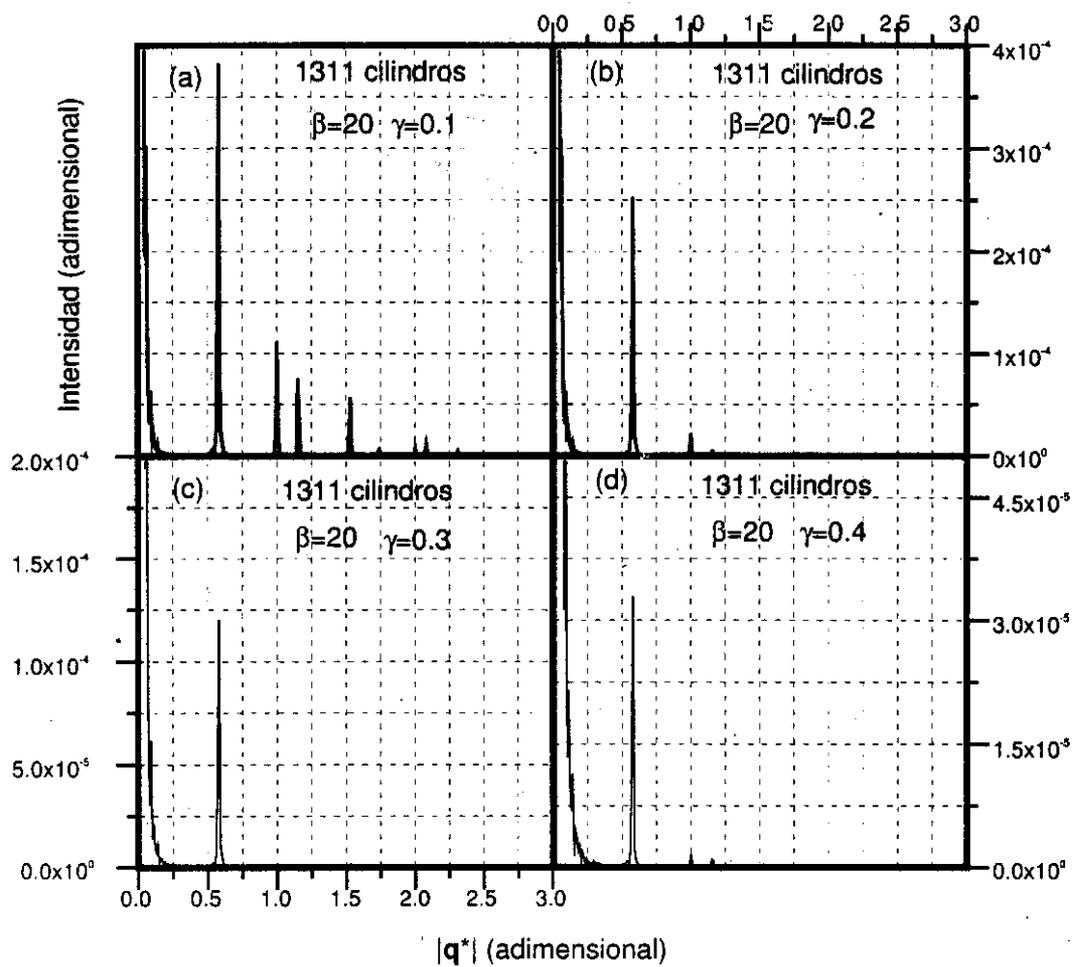


Figura 4.5: Cilindros en hexágono centrado.

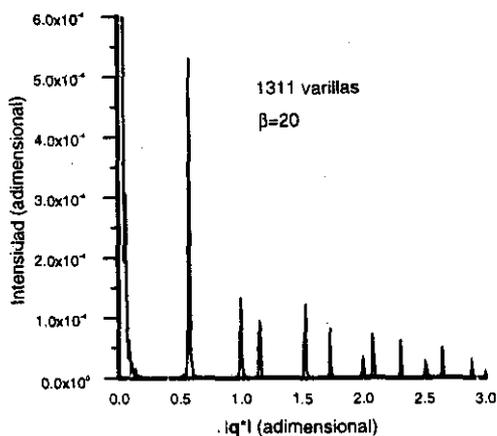


Figura 4.6: Varillas en hexágono centrado.

Es importante apuntar que las posiciones de los máximos son las mismas que las de los máximos de la gráfica 3.8 (c). Este es un resultado inesperado pues en principio el factor de forma debería determinar en parte estas posiciones. Los valores de  $q$  en los cuales se encuentran los máximos los hemos determinado maximizando la integral de dispersión. En el capítulo anterior esta integral constaba únicamente del factor de estructura. Ahora debemos tomar en cuenta también el factor de forma. Debemos resolver el sistema de tres ecuaciones

$$\frac{\partial (f_{es} f_{forma})}{\partial q_i} = 0, \quad i = x, y, z$$

con tres incógnitas  $q_x$ ,  $q_y$  y  $q_z$ ;  $f_{es}$  es el factor de estructura y  $f_{forma}$  es el factor de forma. La última ecuación en términos de las derivadas de cada uno de los factores es

$$\frac{\partial (f_{es} f_{forma})}{\partial q_i} = \frac{\partial f_{es}}{\partial q_i} f_{forma} + f_{es} \frac{\partial f_{forma}}{\partial q_i}$$

En general las oscilaciones del factor de estructura poseen una frecuencia mucho mayor que las del factor de forma. Esto se puede entender observando las estructuras de las ecuaciones (3.9) y (4.5). La frecuencia del primero está determinada por la cantidad de partículas (o bien por el número de celdas unitarias) que forman el sistema. Mientras que la frecuencia del segundo depende de las dimensiones del objeto dispersor. La desigualdad

$$\frac{\partial f_{es}}{\partial q_x} \gg \frac{\partial f_{forma}}{\partial q_x},$$

se establece al advertir que en general los sistemas estudiados contienen un número de partículas muy grande en comparación del tamaño de las partículas dispersoras. Podemos ahora escribir la derivada de la integral de dispersión como

$$\frac{\partial (f_{es} f_{forma})}{\partial q_i} \approx \frac{\partial f_{es}}{\partial q_i} f_{forma},$$

por lo que la posición de los máximos de dispersión está determinada por la ecuación

$$\frac{\partial f_{es}}{\partial q_i} = 0,$$

que como ya sabemos indica que los máximos de intensidad dispersada se encuentran en las posiciones enumeradas en el cuadro 3.3.

Para terminar este capítulo estudiaremos el caso límite de varillas. Estos son cilindros cuyo grosor es despreciable comparado con la longitud de la arista del hexágono que forman. En desigualdades esto es  $a \ll L$ , que escrito como  $\gamma \ll 1$  nos dice que el parámetro  $\gamma$  es despreciable. Utilizando hasta el término de primer orden del desarrollo en serie

$$J_1(x) \approx \frac{x}{2} - \frac{x^3}{16} + \frac{x^5}{384} \dots$$

el factor de forma (4.5) se convierte en

$$f = \frac{\text{sen } q_z (d/2)}{q_z (d/2)}$$

El patrón de dispersión que se observaría en una cámara de polvos se muestra en la figura 4.6. El análisis de estos resultados en cuanto a las posiciones de los máximos es completamente análogo al de la dispersión por cilindros.



## Capítulo 5

# La giroide

En este capítulo examinaremos la dispersión de luz por un material formado por dos fases cuya frontera mutua es una superficie llamada giroide. Esta superficie pertenece a la clase de lugares geométricos conocidos como superficies mínimas. El estudio de estas superficies comenzó a mediados del siglo XVIII cuando el matemático francés Joseph-Louis Lagrange se preguntó por el aspecto de una superficie acotada por un contorno determinado de antemano al exigir que su área superficial fuera la mínima posible. Este problema variacional condujo a Lagrange a una ecuación diferencial parcial cuya solución exigía el uso de herramientas desconocidas en aquella época. Así pues, las primeras conjeturas de verdadero carácter matemático surgieron a partir de observaciones de sistemas reales que optaban por acomodarse en superficies mínimas, y fué el turno del profesor belga de física y anatomía Joseph Plateau de formularlas en el siglo XIX. En la misma época en que Plateau empezaba a interesarse por las propiedades físicas y geométricas de películas de jabón, este se dañó de forma permanente la vista al realizar en 1829 un experimento que obligaba a observar el sol por un período de veinticinco segundos. Aún a pesar de estar completamente ciego hacia 1843, Plateau condujo estudios acerca de las películas de jabón con la asistencia de familiares y colegas, y logró publicar muchas de sus conclusiones acerca de las superficies mínimas. Fué tal la popularidad que alcanzaron sus artículos que al problema planteado un siglo antes por Lagrange se le llamó desde entonces Problema de Plateau.

La giroide fue descubierta a finales de los años sesentas del siglo XX por Alan Schoen mientras laboraba en la Agencia Espacial Estadounidense en busca de materiales ligeros y al mismo tiempo resistentes. En virtud de su trabajo, la giroide pronto se popularizó entre los científicos interesados en las ciencias naturales. Sin embargo, la descripción que él realizó de su descubrimiento en términos de cantidades sin definición matemática precisa, no se consolidó en una eventual demostración matemática de existencia, por lo que la giroide no figuró como objeto de investigación entre los matemáticos sino hasta los años ochentas.

La giroide se extiende continua y periódicamente sin fin a través del espacio en sus tres direcciones perpendiculares dividiéndolo en dos partes. Nos enfrentamos ahora con un medio cocontinuo y no granular. Un medio cocontinuo es uno en el que entre cualesquiera dos puntos de la misma fase se puede trazar una trayectoria continua. Es decir, que se puede ir de un sitio a otro de la misma fase sin atravesar la otra fase que conforma el material. Después de haber estudiado medios granulares como los que contienen esferas y cilindros, la primera cuestión que llama la atención es la de cómo definir la unidad cristalográfica de un sistema cocontinuo. En los casos de los capítulos anteriores las unidades cristalográficas estaban formadas por elementos finitos (gránulos) fácilmente identificables, por lo que la unidad que se repetía se delataba de manera evidente. En el caso que nos concierne ahora, la respuesta la encontramos al percatarnos de la naturaleza periódica de la giroide. Recordemos

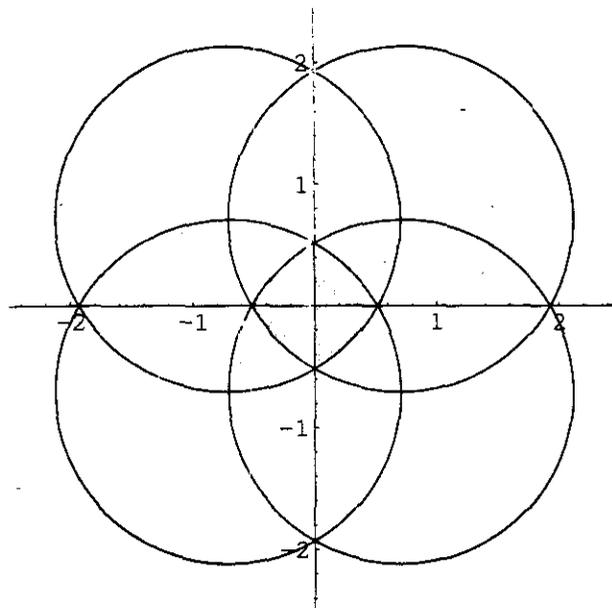


Figura 5.1: La región sombreada  $\Omega \subset \mathbb{C}$  se mapea en una superficie mínima en el espacio Euclideo tridimensional con las fórmulas de la representación de Weierstrass.

que es con la repetición en todo el espacio de una unidad cristalográfica como se construye la totalidad del material. Si la giroide es periódica, podemos definir la parte que se repite cada periodo como la unidad cristalográfica. Lo que contiene esta unidad entonces determina el factor de forma y la manera como se repite establece como se ha de construir el factor de estructura.

Varias superficies mínimas se definen con unas aplicaciones conocidas como fórmulas de la representación de Weierstrass [12, 17, 16]. Estas fórmulas mapean regiones del plano complejo en una unidad superficie mínima en el espacio Euclideo tridimensional  $r : \Omega \subset \mathbb{C} \rightarrow E^3$ . En el caso de la giroide,  $\Omega$  es la región de intersección de cuatro círculos de radio  $\sqrt{2}$  con sus centros en  $(1+i)/\sqrt{2}$ ,  $(1-i)/\sqrt{2}$ ,  $(-1+i)/\sqrt{2}$  y  $(-1-i)/\sqrt{2}$  que se muestra en la figura 5.1. Las fórmulas de la representación de Weierstrass son

$$r(\omega) = \operatorname{Re} \int_0^\omega dz R(z) \begin{pmatrix} 1 - z^2 \\ i(1 + z^2) \\ 2z \end{pmatrix}, \quad R(z) = \frac{\exp(i\theta)}{\sqrt{z^8 - 14z^4 + 1}},$$

donde  $\omega = x + iy \in \Omega$  y  $\theta = 0.66349$  radianes. La giroide es simétrica ante un grupo de 96 transformaciones conocido como  $I\bar{a}3d$  [16, 12, 15].

La complejidad de la definición ha estimulado a muchos estudiosos a encontrar aproximaciones de estas superficies que faciliten la programación de los métodos numéricos utilizados en su estudio y reduzcan el tiempo de cómputo invertido. Las aproximaciones más utilizadas en las ciencias naturales fueron desarrolladas por von Schnering y Nesper al estudiar superficies periódicas de potencial nulo en cristales iónicos con series de Fourier [12, 8]. Schwarz y Gompper emplearon también series de Fourier para lograr mejores aproximaciones de las superficies mínimas [12]. En este trabajo sustituiremos la giroide por la aproximación de von Schnering y Nesper que popularmente se conoce como superficie nodal. A saber, esta consiste en el lugar geométrico definido implícitamente

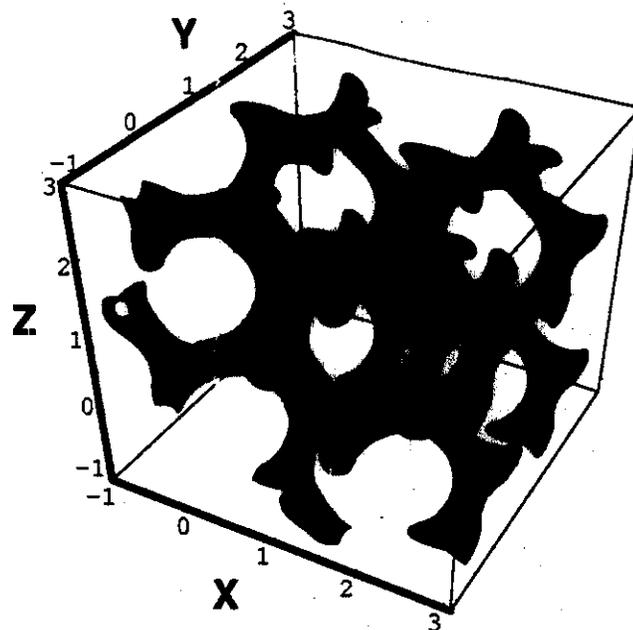


Figura 5.2: La superficie nodal.

por la ecuación

$$\cos x \operatorname{sen} y + \cos y \operatorname{sen} z + \cos z \operatorname{sen} x = \text{constante.} \quad (5.1)$$

En este capítulo explicaremos cómo se realizan los cálculos de la intensidad de rayos  $X$  dispersados en una cámara de polvos por un sistema de dos fases cuya frontera mutua son superficies nodales. El primer método numérico utilizado es el método de Monte Carlo. Su simplicidad lo hace fácil de implementar y permite trabajar con geometrías complicadas de una manera sencilla. Posteriormente presentaremos una forma novedosa de escribir la integral de dispersión que a la larga podría ser especialmente útil en el estudio de sistemas cocontinuos.

Antes de entrar de lleno en el tema del esparcimiento de luz, conviene escribir la ecuación (5.1) en términos de variables con significado físico. Es claro de la ecuación que la superficie nodal tiene un periodo de  $2\pi$  radianes en cada una de las tres direcciones del espacio. Sin embargo, en realidad debemos caracterizarla por su periodo espacial. Si las variables  $x$ ,  $y$ , y  $z$  deben medir longitudes y al periodo espacial le llamamos  $L$ , entonces la ecuación (5.1) se convierte en

$$f(x, y, z) = \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}y\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{L}y\right) \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}z\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{L}z\right) \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{L}x\right) = c, \quad (5.2)$$

## 5.1. Preámbulo.

Recordemos que buena parte de nuestro trabajo anterior ha consistido en calcular cantidades proporcionales a la sección transversal de dispersión de sistemas poliméricos que han optado por acomodarse en configuraciones bien definidas y ordenadas. Así, por ejemplo, estudiamos la dispersión de rayos  $X$  producidos por un arreglo de esferas dispuestas en cubo centrado y de varillas y cilindros acomodados en hexágono centrado. Parte de la tarea

consistía en calcular la integral de volumen de dispersión

$$\frac{1}{V} \int_V \exp[i(xq_x + yq_y + zq_z)] dV \quad (5.3)$$

analíticamente, obteniendo una función que dependía de la posición relativa de las unidades que formaban todo el material y una segunda función que reflejaba tan sólo la forma de esas unidades. A la primera le llamamos función de estructura mientras que a la segunda factor de forma. En el patrón de dispersión pudimos reconocer siempre los efectos de ambos factores y así establecer una relación bien definida entre la morfología del sistema y la manera como estos esparcen los rayos  $X$ .

En esta ocasión deseamos realizar el mismo análisis con el patrón de dispersión de un sistema de dos fases cuya interfaz es la superficie nodal. Sin duda esta es la configuración más interesante que hemos tratado hasta ahora, pues es imposible calcular la integral (5.3) de forma analítica. Así pues, en virtud de la complejidad de la ecuación (5.2) tendremos que implementar uno o varios métodos numéricos adecuados para lograr nuestro cometido.

Sin embargo, a causa de que en esta ocasión nos enfrentamos un problema numérico y no analítico, nos vemos forzados a modificar la forma de la integral básica de Rayleigh-Debye (5.3). Recordemos que al examinar las configuraciones donde aparecían figuras geométricas sencillas como esferas y cilindros, la norma  $q$  del parámetro vectorial  $q$  que contiene parte de la información física del sistema, aparecía siempre multiplicado por un factor que describía las dimensiones del elemento dispersor. Así, en el caso de la esfera, la norma  $q$  aparecía siempre acompañada de una constante  $a$  de magnitud la longitud del radio de la esfera:

$$f = \frac{3}{(aq)^3} (\sin aq - aq \cos aq) \quad (5.4)$$

Con la estructura de esta ecuación, pudimos estudiar los factores de forma en su dependencia de la variable adimensional  $q' = aq$  obteniendo resultados más generales que si hubiéramos considerado tan sólo a  $q$  como la variable independiente, pues así hacíamos depender los resultados del tamaño relativo de la esfera con el de la longitud de onda del haz incidente. En el caso de la superficie nodal es deseable poder hacer algo análogo. Mas en virtud de que nos disponemos a realizar los cálculos numéricamente, es necesario definir de antemano una variable adimensional que podamos convertirla en nuestra variable independiente y que dependa del valor relativo del tamaño de la superficie nodal respecto al de la longitud de onda del haz incidente. Recordemos que el vector  $q$  se define en coordenadas esféricas como

$$\begin{aligned} q_x &= q \cos \phi \sin \theta \\ q_y &= q \sin \phi \sin \theta \\ q_z &= q \cos \theta, \end{aligned}$$

donde la norma del vector es

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\alpha}{2},$$

$\phi$  es el ángulo azimutal y  $\theta$  es el ángulo polar que hay entre el vector  $q$  y los ejes  $x$  y  $z$  respectivamente en un sistema de coordenadas arbitrario.

Ahora bien, como es posible percibir inmediatamente de la figura 5.3, la superficie nodal se encuentra inscrita en un cubo de arista de longitud  $2$ . Esto sugiere caracterizar a las superficies nodales por las dimensiones del cubo que las inscribe. Pensemos pues en una superficie nodal inscrita en un cubo de arista de longitud  $L$ . Entonces las

variables  $x$ ,  $y$  y  $z$  de la integral (5.3) toman valores entre  $-\frac{L}{2}$  y  $\frac{L}{2}$ . Si definimos unas variables  $x'$ ,  $y'$  y  $z'$  tales que

$$x = \frac{L}{2}x', \quad y = \frac{L}{2}y', \quad z = \frac{L}{2}z',$$

entonces las nuevas variables primas serán adimensionales y tomarán valores entre  $-1$  y  $1$ . El cambio de variable aplicado a la integral (5.3) resulta en

$$\frac{L^3}{8V} \int_V \exp \left[ i q \frac{L}{2} (x' \cos \phi \sin \theta + y' \sin \phi \sin \theta + z' \cos \theta) \right] dV' \quad (5.5)$$

La forma de este resultado sugiere definir un nuevo vector adimensional  $q^*$  de norma

$$q^* = \frac{2\pi L}{\lambda} \sin \frac{\alpha}{2}$$

con el que podemos realizar los cálculos en términos de una variable que cuantifica la relación entre el tamaño de nuestra superficie nodal y la longitud de onda de la luz incidente.

La forma de la integral de dispersión con la que comenzaremos a trabajar es, en conclusión

$$\frac{1}{8v} \int_V \exp [i (xq_x^* + yq_y^* + zq_z^*)] dV, \quad (5.6)$$

$$q^* = \frac{2\pi L}{\lambda} \sin \frac{\alpha}{2}$$

en donde las componentes y norma del vector  $q^*$  son

$$q_x^* = q^* \cos \phi \sin \theta, \quad q_y^* = q^* \sin \phi \sin \theta, \quad q_z^* = q^* \cos \theta,$$

$v$  es la fracción de volumen ocupada por la superficie nodal y las variables adimensionales de integración  $x$ ,  $y$  y  $z$  toman valores entre  $-1$  y  $1$ . Por supuesto, la forma de la ecuación (5.2) también cambia:

$$f(x, y, z) = \cos \pi x \sin \pi y + \cos \pi y \sin \pi z + \cos \pi z \sin \pi x = c, \quad (5.7)$$

## 5.2. La integral de volumen.

En esta sección examinaremos los resultados que se pueden extraer de los cálculos de los patrones de dispersión de sistemas con interfaces en forma de superficies nodales obtenidos por el método de Monte Carlo. La teoría ya la hemos explicado con anterioridad así que tan sólo examinaremos los resultados que se muestran en las figuras ??, 5.5 y 5.6.

Recordemos que el objetivo de este trabajo es poder reconocer a partir de nuestros resultados teóricos la morfología de un material a partir de su patrón de dispersión de rayos  $X$  medido en el laboratorio. Debemos entonces identificar las características particulares de la dispersión cuando la interfaz que separa a las fases de un material es una superficie nodal y marcar muy bien la diferencia con otros sistemas que de algún modo u otro se le parecen.

Recordemos que la dependencia de la ecuación (5.7) de las funciones trigonométricas seno y coseno impone la periodicidad de la superficie nodal, por lo que resulta natural definir la parte que se repite cada periodo como la unidad cristalográfica, y a su contenido como un solo elemento dispersor, que determinará a su vez el factor de

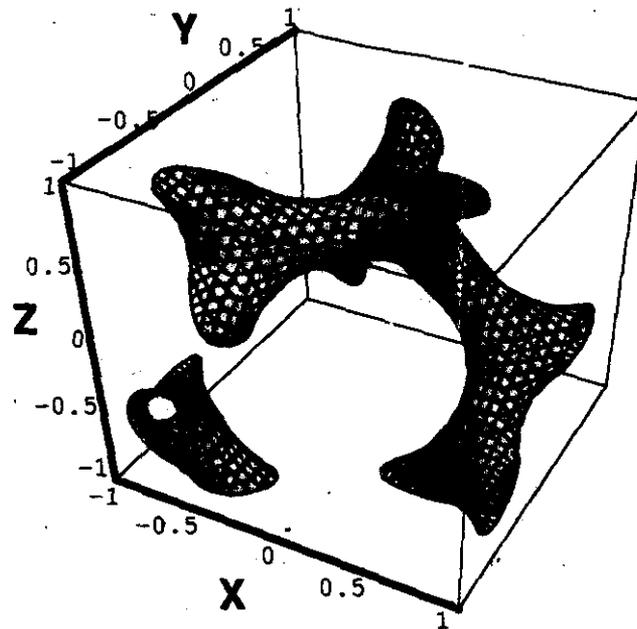


Figura 5.3: Unidad cuya repetición en las tres direcciones del espacio forma la superficie nodal.

forma que utilizaremos. La manera como se repiten las unidades cristalográficas determina la forma del factor de estructura. Es fácil percatarse que en este caso tenemos la estructura de un cubo simple pues en cada unidad que se repite existe solamente un solo elemento dispersor.

Para poder analizar adecuadamente los patrones de dispersión teóricos, debemos proceder de manera completamente análoga a como estudiamos los casos de los capítulos anteriores. Construyamos primero el factor de estructura del sistema para poder obtener los valores del vector  $q$  para los cuales se observa interferencia constructiva. Consideremos un sistema pequeño, uno formado por apenas ocho unidades cristalográficas. En la figura 5.4 se bosqueja este arreglo. Elijamos las coordenadas de los centros de cada unidad cristalográfica para indicar las posiciones de los objetos dispersores. Si la longitud de las aristas de los cubos básicos es  $L$ , las coordenadas de los dispersores son

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{a}_2 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{a}_3 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{a}_4 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \\
 \mathbf{a}_5 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{a}_6 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & \mathbf{a}_7 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, & \mathbf{a}_8 &= \frac{L}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

Con la prescripción que ya hemos dado en el capítulo en el que discutimos la manera de construir el factor de estructura, es sencillo concluir que este toma la forma

$$F = \cos \frac{L}{2} q_x \cos \frac{L}{2} q_y \cos \frac{L}{2} q_z, \tag{5.9}$$

y que escrito en términos de  $q^*$  es

$$F = \cos q_x^* \cos q_y^* \cos q_z^*. \tag{5.10}$$

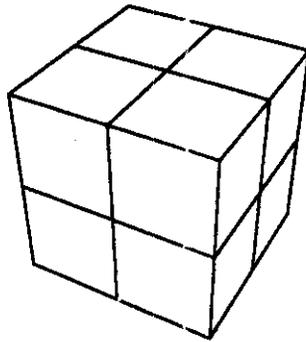


Figura 5.4: Arreglo de ocho unidades cristalográficas cúbicas.

A partir de esta ecuación podemos conocer la posición de los máximos de intensidad dispersada. Maximizando la función se advierte que se deben observar máximos en el patrón de dispersión cuando las componentes del vector  $q^*$  cumplan que  $q_x^* = n_x\pi$ ,  $q_y^* = n_y\pi$  y  $q_z^* = n_z\pi$ , donde  $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$ . Esta condición se puede escribir de una forma más conveniente como una condición sobre el valor de la norma del vector  $q^*$  mas que sobre sus componentes

$$q^* = \pi \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \quad (5.11)$$

No para todas las triadas de valores de  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  se hallan máximos. La presencia de los picos depende de las simetrías del sistema estudiado. En la tabla 5.1 se encuentran los valores de  $q^*$  en los cuales se encuentran los máximos de intensidad dispersada.

Por supuesto, los cálculos que examinaremos en esta sección no fueron realizados con el reducido sistema de ocho unidades descrito. Este fue utilizado nada más para calcular las posiciones de los máximos.

### 5.2.1. Resultados

Comparemos cómo dispersan los rayos X sistemas con superficies nodales de diferentes dimensiones. El único parámetro libre en la ecuación 5.7 es la constante  $c$ . Mientras mayor es su valor más delgada es la región contenida dentro de la superficie nodal (las superficies nodales de las figuras 5.2 y 5.3 corresponden a  $c = 1.2$ .) Los cálculos que presentamos los realizamos enteramente con el método de Monte Carlo. El factor de forma de la superficie nodal se calculó con 60000 puntos aleatorios en la unidad cristalográfica, mientras que el promedio de la intensidad sobre todas orientaciones se realizó con 50000 direcciones distintas.

En la figura 5.5 se exhiben los patrones de dispersión correspondientes a los valores de la constante  $c$  de 0.8, 0.9 y 1.0 mientras que en la figura 5.6 se muestran los resultados correspondientes a valores de  $c$  de 1.1 y 1.2. Observamos que el efecto que produce el grosor de las ramas tubulares de la superficie nodal es que cambia el tamaño de los máximos de intensidad dispersada respecto a otros máximos del mismo patrón. Esta tendencia se aprecia mejor en las figuras 5.7 y 5.8 donde se muestran las mismas gráficas con un orden de magnitud de diferencia en la escala. Ahora examinemos los máximos de intensidad dispersada. Recordemos que el factor de estructura utilizado en los cálculos de las gráficas de las figuras 5.5 y 5.6 corresponde a un arreglo de cubos simples. Sin embargo, de acuerdo con la literatura, no son los máximos correspondientes al de un cubo simple los que caracterizan la dispersión por superficies nodales, sino más bien los que se muestran en el cuadro 5.2, que corresponden al de un sistema simétrico ante el grupo de transformaciones conocido como  $I\bar{a}3d$  [9, 16, 24, 20]. Para propósitos de comparación, los máximos que indican la presencia de un arreglo de cubos simples se enumeran

máximo	$q^* = \pi\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$	$n_x \ n_y \ n_z$
1	$\pi \approx 3.14159$	100
2	$\pi\sqrt{2} \approx 4.44288$	110
3	$\pi\sqrt{3} \approx 5.4414$	111
4	$2\pi \approx 6.28319$	200
5	$\pi\sqrt{5} \approx 7.02481$	210
6	$\pi\sqrt{6} \approx 7.6953$	211*
7	$\pi\sqrt{8} \approx 8.88577$	220*
8	$4\pi \approx 12.5664$	400*
9	$3\pi \approx 9.42478$	300 y 221
10	$\pi\sqrt{10} \approx 9.93459$	310
11	$\pi\sqrt{11} \approx 10.4195$	311
12	$\pi\sqrt{12} \approx 10.8828$	222
13	$\pi\sqrt{13} \approx 11.3072$	320
14	$\pi\sqrt{14} \approx 11.7648$	321*

Cuadro 5.1: Máximos del patrón de dispersión de un grupo de corpúsculos acomodados en cubo simple. Los máximos marcados con \* también se encuentran en el patrón de un sistema simétrico ante el conjunto de transformaciones  $T_{\bar{a}3d}$ .

en el cuadro 5.1. Es notorio que *siete* de los máximos que se observan en la dispersión por cubos simples son muy pequeños o se encuentran ausentes de las cinco gráficas de las figuras 5.5 y 5.6. A saber, estos son los casos de la interferencia producida por los planos 100, 111, 200, 210, 300, 311 y 320. Este resultado es importante en virtud de que *ninguno de estos máximos corresponde a la superficie nodal (ni a la giroide) mientras que sí corresponden al cubo simple*. Por otra parte, sin embargo, al igual observamos en las cinco gráficas máximos que no pertenecen al patrón de la superficie nodal (ni al de la giroide) pero sí al del cubo simple. Estas son las interferencias de los planos de dispersores 110, 310 y 222. En las gráficas los nombres que las identifican se muestran entre signos de admiración. El máximo 110 no solo es el más destacado de los tres, sino es el más notorio de todos. La discusión acerca de la presencia de estos máximos la debemos postergar hasta haber estudiado la sección siguiente, pues para entonces ya contaremos con más elementos para formular una hipótesis acerca del origen de estos tres máximos. Los demás máximos presentes en las gráficas identifican a ambos sistemas, por lo que es difícil utilizarlos para distinguir la diferencia entre el sistema de la superficie nodal y del cubo simple. En el cuadro 5.3 hacemos un resumen de las gráficas de las figuras 5.5 y 5.6. El símbolo  $\checkmark$  indica que el máximo apareció en el patrón de dispersión teórico, mientras que el símbolo  $\times$  indica que se encuentra ausente. Cada uno de este par de símbolos puede aparecer en verde o rojo. El verde significa que la presencia ( $\checkmark$ ) o ausencia ( $\times$ ) de un máximo coincide con los resultados esperados. Mientras que el rojo significa que la presencia ( $\checkmark$ ) o ausencia ( $\times$ ) de un máximo difiere de lo previsto.

### 5.3. La integral de superficie.

En la sección anterior estudiamos el patrón de dispersión producido por un sistema formado por superficies nodales. Consideramos el volumen encerrado por la superficie nodal como único e indivisible. Es decir, en el método de Monte Carlo tan solo estábamos interesados en saber si los puntos que aleatoriamente elegíamos como muestra del volumen estaban dentro de la superficie nodal o en su exterior. No incluimos ningún otro ingrediente para especificar la complicada geometría del sistema. El panorama cambia con la aplicación del teorema de la

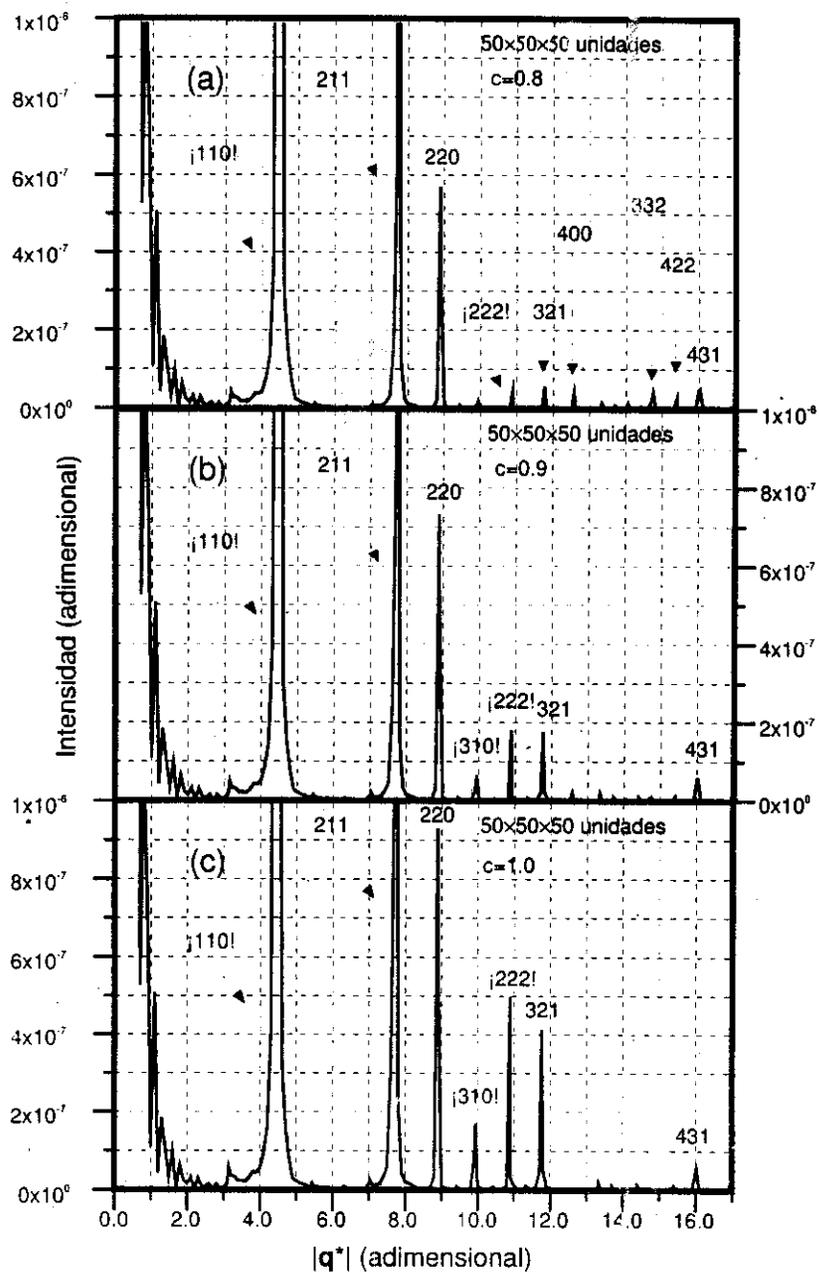


Figura 5.5: Patrones de dispersión de sistemas cocontinuos cuyas interfaces son superficies nodales de distintos grosores. (a)  $c = 0.8$  (b)  $c = 0.9$  (c)  $c = 1.0$

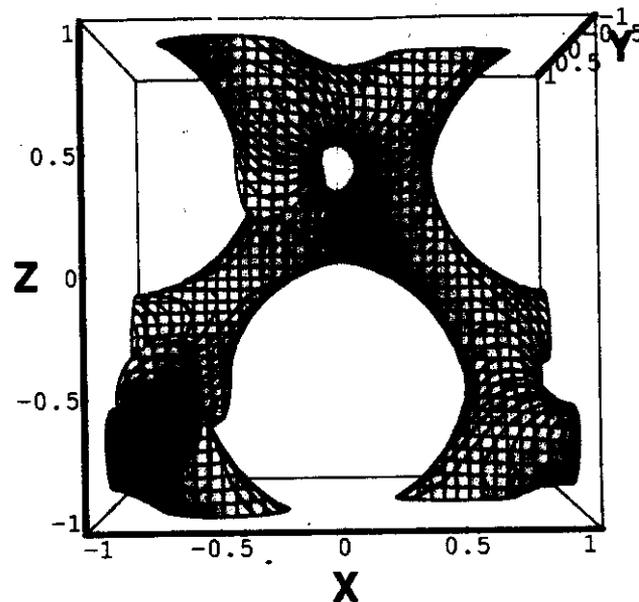


Figura 5.9: Cara ZX de la unidad cristalográfica de la figura 5.3.

La integral sobre la superficie nodal  $G$  no requiere mayor transformación mas que escribir explícitamente el diferencial de superficie  $ds$

$$\int_G \left\{ \frac{q}{q^2} [\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] + \frac{\mathbf{r}}{3} \right\} \cdot d\mathbf{s} = \int_G \left\{ \frac{1}{q} [\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \hat{\mathbf{q}} \cdot \nabla f + \frac{\mathbf{r}}{3} \cdot \nabla f \right\} \frac{ds}{|\nabla f|} \quad (5.16)$$

El resto de las integrales se pueden reescribir tomando en cuenta que  $ds_{x+} = (1, 0, 0) ds_x$ ,  $ds_{x-} = -(1, 0, 0) ds_x$ ,  $ds_{y+} = (0, 1, 0) ds_y$ ,  $ds_{y-} = -(0, 1, 0) ds_y$ ,  $ds_{z+} = (0, 0, 1) ds_z$ , y  $ds_{z-} = -(0, 0, 1) ds_z$ ; donde  $ds_x$ ,  $ds_y$  y  $ds_z$  son los infinitesimales de las superficies  $S_{x+}$ ,  $S_{y+}$  y  $S_{z+}$  respectivamente. El resultado algebraico adecuado para el uso de un método numérico es

$$\begin{aligned} \left( \int_{S_{x+}} ds_{x+} + \int_{S_{x-}} ds_{x-} \right) \cdot \left\{ \frac{q}{q^2} [\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] + \frac{\mathbf{r}}{3} \right\} &= \\ \frac{2\hat{q}_x}{q} \text{sen } q_x \int_{S_x} \cos(yq_y + zq_z) ds_x + 2A_x \left( \frac{1}{3} - \hat{q}_x^2 \right), & \\ \left( \int_{S_{y+}} ds_{y+} + \int_{S_{y-}} ds_{y-} \right) \cdot \left\{ \frac{q}{q^2} [\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] + \frac{\mathbf{r}}{3} \right\} &= \\ \frac{2\hat{q}_y}{q} \text{sen } q_y \int_{S_y} \cos(xq_x + zq_z) ds_y + 2A_y \left( \frac{1}{3} - \hat{q}_y^2 \right), & \quad (5.17) \\ \left( \int_{S_{z+}} ds_{z+} + \int_{S_{z-}} ds_{z-} \right) \cdot \left\{ \frac{q}{q^2} [\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] + \frac{\mathbf{r}}{3} \right\} &= \\ \frac{2\hat{q}_z}{q} \text{sen } q_z \int_{S_z} \cos(xq_x + yq_y) ds_z + 2A_z \left( \frac{1}{3} - \hat{q}_z^2 \right). & \end{aligned}$$

donde  $A_x$ ,  $A_y$  y  $A_z$  son las areas de las superficies  $S_{x+}$  o  $S_{x-}$ ,  $S_{y+}$  o  $S_{y-}$  y  $S_{z+}$  o  $S_{z-}$  respectivamente.

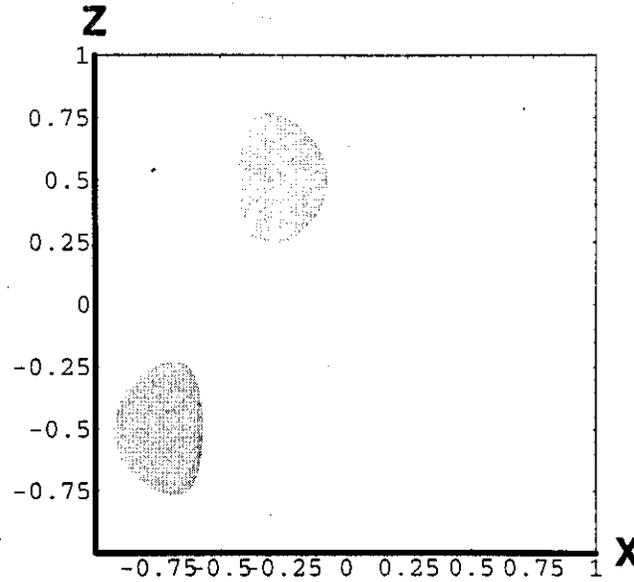


Figura 5.10: Intersecciones del interior de la superficie nodal de la unidad cristalográfica de la figura 5.3 con la cara ZX del cubo unitario que la contiene. Compárese con la figura 5.9.

Por otra parte, la parte imaginaria de la función vectorial (5.13)

$$\text{Im} \{ \mathbf{F}(x, y, z) \} = \frac{\mathbf{q}}{q^2} [1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})]. \quad (5.18)$$

se transforma de manera completamente análoga:

$$\int_G [1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] \frac{\mathbf{q}}{q^2} \cdot d\mathbf{s} = \int_G [1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] \frac{\hat{\mathbf{q}}}{q} \cdot \frac{\nabla f}{|\nabla f|} ds, \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} \left( \int_{S_{x+}} ds_{x+} + \int_{S_{x-}} ds_{x-} \right) \cdot \frac{\hat{\mathbf{q}}}{q} [1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] &= \frac{2\hat{q}_x}{q} \sin q_x \int_{S_x} \sin(yq_y + zq_z) ds_x, \\ \left( \int_{S_{y+}} ds_{y+} + \int_{S_{y-}} ds_{y-} \right) \cdot \frac{\hat{\mathbf{q}}}{q} [1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] &= \frac{2\hat{q}_y}{q} \sin q_y \int_{S_y} \sin(xq_x + zq_z) ds_y, \\ \left( \int_{S_{z+}} ds_{z+} + \int_{S_{z-}} ds_{z-} \right) \cdot \frac{\hat{\mathbf{q}}}{q} [1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] &= \frac{2\hat{q}_z}{q} \sin q_z \int_{S_z} \sin(xq_x + yq_y) ds_z. \end{aligned} \quad (5.20)$$

### 5.3.2. El método numérico.

Ahora es el turno de explicar el método numérico utilizado para realizar las integrales de la sección anterior. Las que realmente representan un reto son las integrales (5.16) y (5.19) que se realizan sobre la superficie de la superficie nodal. Las integrales restantes (5.17) y (5.20) se pueden realizar sin ningún inconveniente con los métodos comunes de cuadraturas de los libros de texto [3] y no les prestaremos mayor atención mas que en la sección en la que examinaremos los resultados que arrojan.

En general, los métodos numéricos para resolver integrales sobre superficies definidas mediante ecuaciones

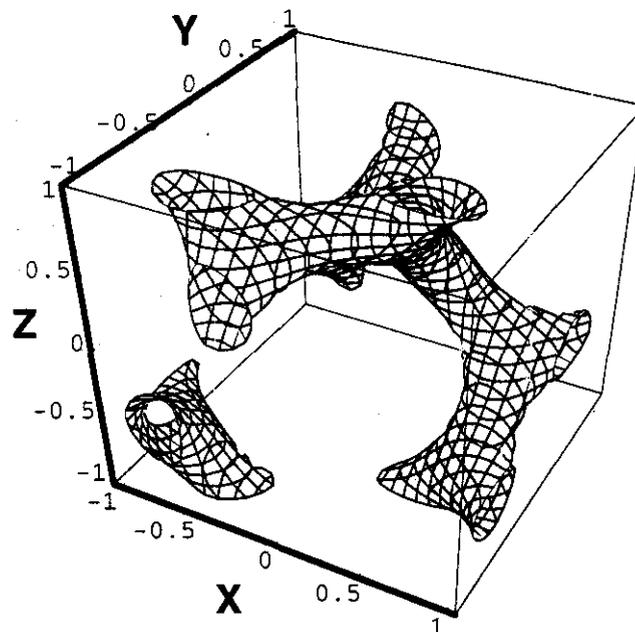


Figura 5.11: Reconstrucción de una unidad cristalografica de la superficie nodal con la unión de una gran cantidad de polígonos irregulares.

implícitas exigen contar con parametrizaciones de las coordenadas de sus puntos en términos de dos parámetros. Estos parámetros forman un sistema coordinado bidimensional definido sobre la superficie en cuestión. Esto puede tratarse de una consecuencia de la definición de integral de superficie, pues esta obliga conocer los vectores tangentes en todo punto de la superficie en términos de ese par coordenadas [23, p. 472]. Esto se logra a través de las derivadas direccionales de la función de parametrización respecto a cada una de las coordenadas. Sin embargo, como es nuestro caso, no siempre se cuenta con una parametrización analítica la cual podamos derivar. Se desconoce cómo escribir las coordenadas  $x$ ,  $y$ , y  $z$  del lugar geométrico determinado por la ecuación 5.7 en términos de dos coordenadas definidas sobre la superficie nodal. Así pues, los métodos tradicionales de integración son insuficientes para calcular las integrales con las que nos enfrentamos. Para salvar este escollo realizaremos las integrales (5.16) y (5.19) valiéndonos de un método experimental que toma algunas ideas de las técnicas de visualización de superficies complejas. Uno de los métodos más socorridos para representar una superficie en la pantalla de una computadora, consiste en aproximar la superficie con una gran colección de polígonos irregulares que comparten aristas y están orientados de tal forma que su unión se asemeja a la superficie deseada. Mientras más de estos polígonos haya, más fiel será la representación que se logre. En la figura 5.11 mostramos de nuevo la unidad fundamental cuya repetición genera la superficie nodal, mas ahora hemos eliminado el sombreado para enfatizar la construcción de la superficie con polígonos.

Kurt Georg [21] propuso una fórmula para realizar integrales de superficie suponiendo que se dispone de antemano de una representación de la superficie de integración construida exclusivamente por triángulos mas que con polígonos. Llamemos a la superficie de integración  $S$  y a su representación formada con triángulos  $S_{aprox}$ . Es decir,  $S_{aprox}$  es un conjunto finito de puntos en  $\mathbb{R}^3$  que constituyen los vértices de triángulos que acomodados de cierta manera se asemejan a  $S$ . La falta de una función analítica de parametrización se suple considerando a  $S_{aprox}$  como un conjunto de parámetros e introduciendo una función de parametrización numérica  $N$  que relacione los elementos de  $S_{aprox}$  con puntos de la superficie  $S$  que preserve la orientación de las superficies. A saber, esta

método propone relacionar las superficies  $S_{\text{aprox}}$  y  $S$  a través de una secuencia de puntos cuyas coordenadas se calculan con la aplicación recursiva de la fórmula

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i - \frac{\nabla f(\mathbf{r}_i)}{|\nabla f(\mathbf{r}_i)|^2} f(\mathbf{r}_i), \quad (5.21)$$

donde la ecuación  $f(\mathbf{r}) = 0$  define a la superficie  $S$ . Para que se cumpla la tarea de relacionar ambas superficies el primer punto de la secuencia debe encontrarse sobre  $S_{\text{aprox}}$ . La secuencia así generada converge ortogonalmente hacia  $S$ .

Ahora bien, para hallar el valor total de la integral que nos interesa, debemos primero calcular las contribuciones de cada uno de los triángulos del espacio de parámetros  $S_{\text{aprox}}$ . Si convenimos en llamar  $F$  al integrando y  $\mathbf{v}_1$ ,  $\mathbf{v}_2$  y  $\mathbf{v}_3$  a los tres vértices del triángulo  $\sigma$  en turno, entonces su contribución es

$$\int_{N(\sigma)} F(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \approx \frac{1}{3} \{F[N(\mathbf{v}_1)] + F[N(\mathbf{v}_2)] + F[N(\mathbf{v}_3)]\} \times \text{area}[N(\mathbf{v}_1), N(\mathbf{v}_2), N(\mathbf{v}_3)].$$

El total lo obtenemos sumando las contribuciones de todos los triángulos:

$$\int_S f(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} = \sum_{\sigma \in S_{\text{aprox}}} \int_{N(\sigma)} f(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r}.$$

La implementación de este método numérico se discute en el apéndice.

### 5.3.3. Resultados

Ahora se muestra una comparación entre cálculos realizados con la integral de volumen (5.6) y el método de Monte Carlo por una parte, y la integral de superficie (5.14) y el método de cuadraturas descrito en la sección anterior por otra. En las figuras 5.12 y 5.13 se exhiben las partes reales e imaginarias respectivamente de algunos factores de forma: Es posible advertir que las gráficas obtenidas con el método de Monte Carlo no son suaves, mientras que las calculadas con cuadraturas sí lo son. Esta particularidad es más bien atribuible a los métodos de integración elegidos más que a la forma de la integral de dispersión utilizada. Recordemos que la elección del método de Monte Carlo en este caso se debe a la complejidad de la superficie nodal, sin embargo, si la integral de volumen se realizara por cuadraturas, con seguridad las gráficas obtenidas serían igual de suaves que las que se obtienen a través de la integral de superficie.

Por otra parte, el uso de la integral de dispersión en su forma de integral de superficie nos provee de más información que la tradicional forma de integral de volumen. Como hemos visto ya, la superficie cerrada sobre la que se realiza la integral (5.14) se descompone en cuatro partes. En la figura 5.14 se muestran las contribuciones de cada una de las integrales (5.16), (5.17) (5.19) y (5.20) a los factores de forma de las figuras 5.12 y 5.13. Llama la atención que en algunos casos el factor de forma está en su mayor parte determinado por la contribución de una sola de las integrales en algunos intervalos. En la gráfica 5.14(b) por ejemplo, a partir de  $q^* \approx 6.0$  el valor total es muy cercano a la contribución de la superficie nodal. Lo mismo sucede poco después del primer mínimo en  $q^* \approx 4.0$  en la gráfica (c) de la misma figura. En la figura 5.15 advertimos que las posiciones de los máximos y mínimos del factor de forma están determinados por la contribución de las superficies  $S_{z+}$  y  $S_{z-}$ , por lo que resulta interesante conocer cuales son las contribuciones de las distintas superficies en que se dividió la superficie cerrada de integración al promedio total de la intensidad dispersada.

Desafortunadamente, el significado físico del integrando (5.13) en términos de la teoría electromagnética no es

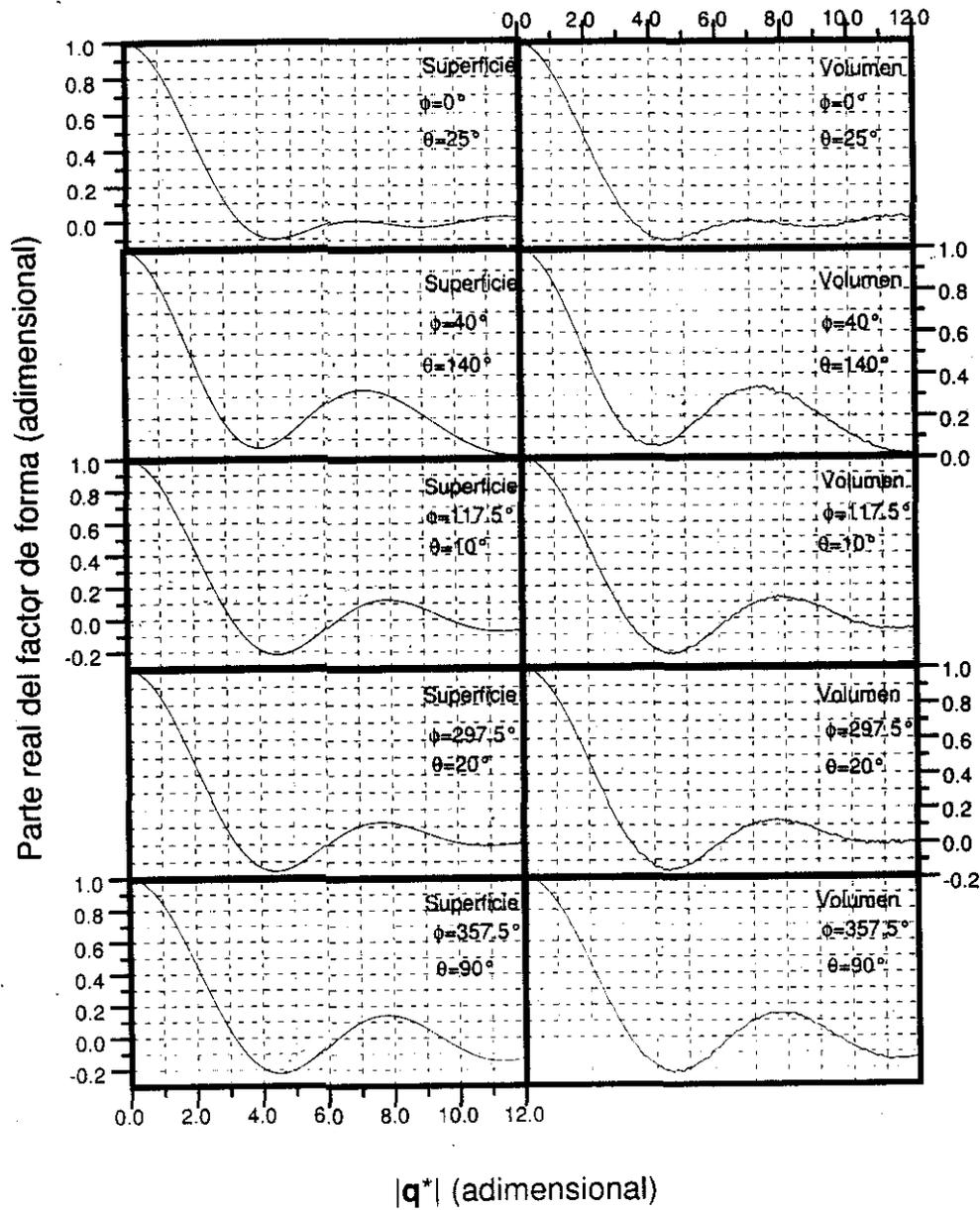


Figura 5.12: Comparación de los resultados obtenidos de la integral de superficie con el método de cuadraturas y los obtenidos de la integral de volumen con el método de Monte Carlo. Se muestran las partes reales de los factores de forma.

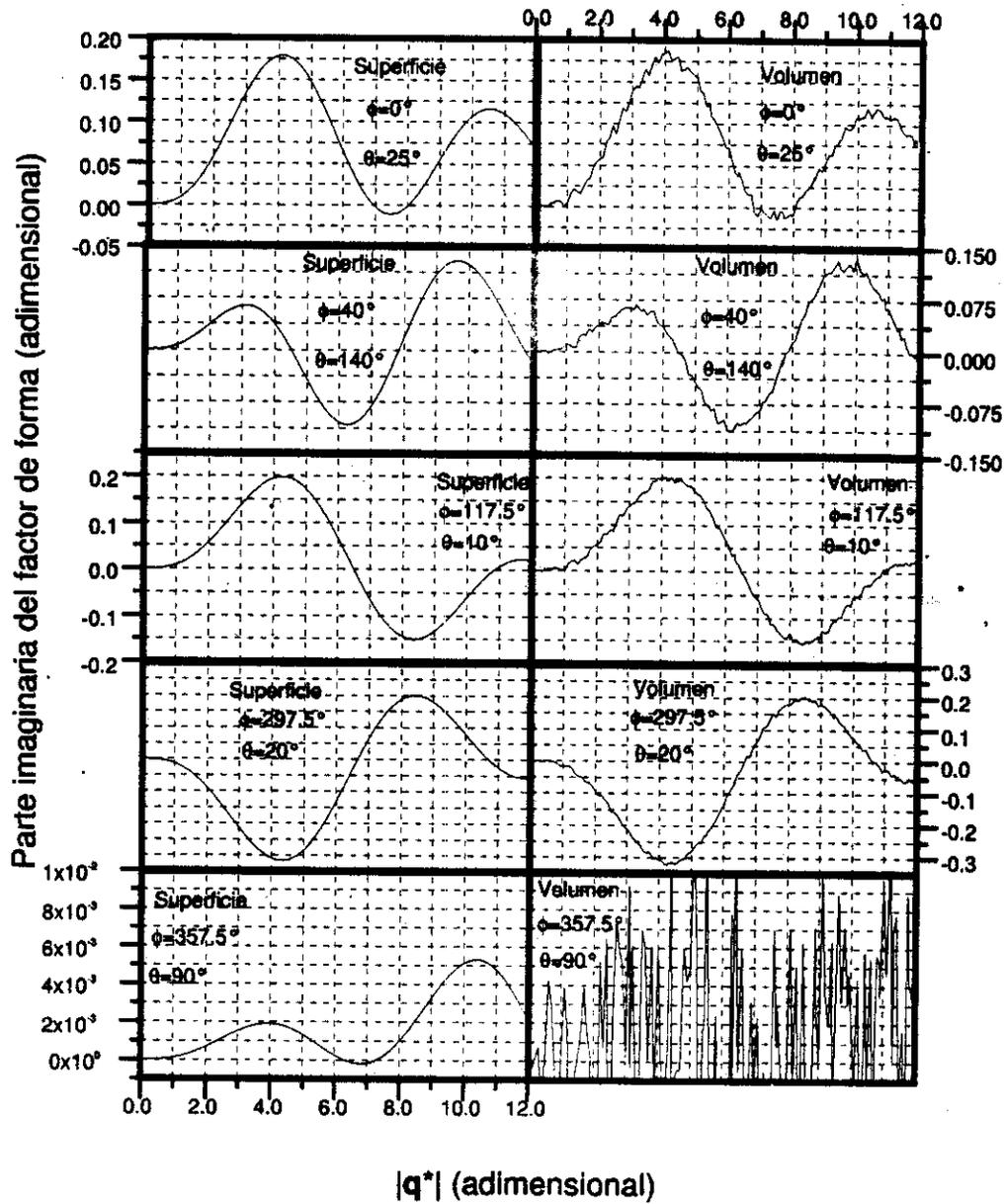


Figura 5.13: Comparación de los resultados obtenidos de la integral de superficie con el método de cuadraturas y los obtenidos de la integral de volumen con el método de Monte Carlo. Se muestran las partes imaginarias de los factores de forma.

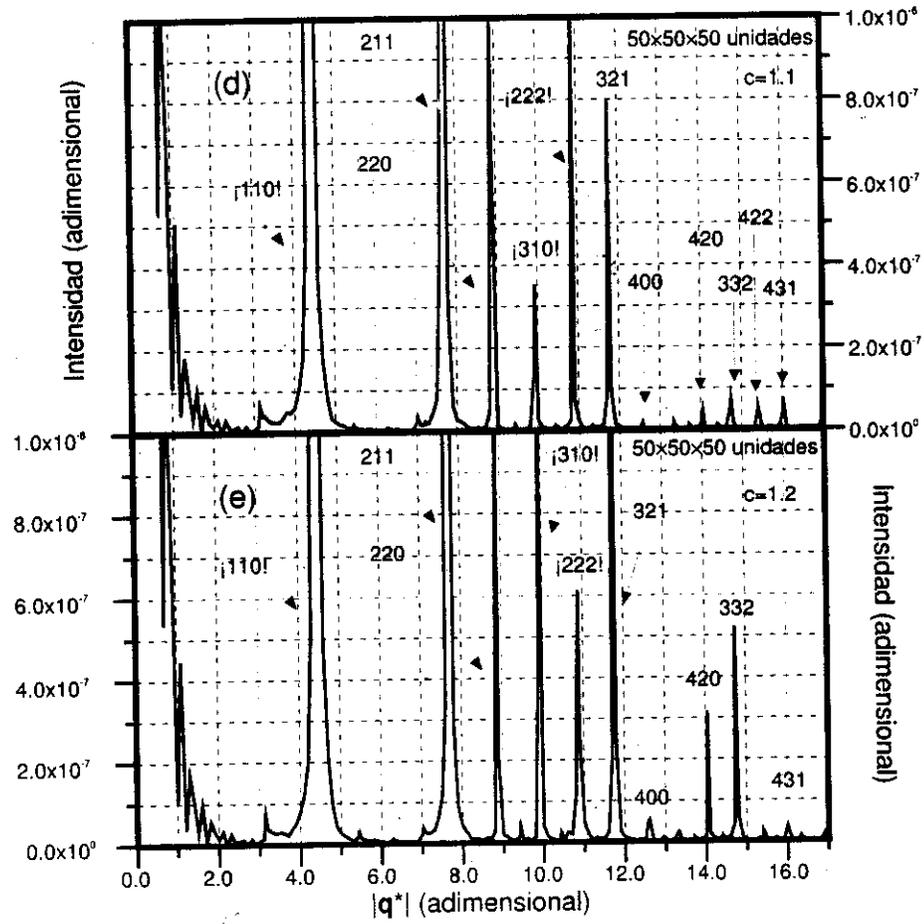


Figura 5.6: Patrones de dispersión de sistemas cocontinuos cuyas interfaces son superficies nodales de distintos grosores. (a)  $c = 1.1$  (b)  $c = 1.2$ .

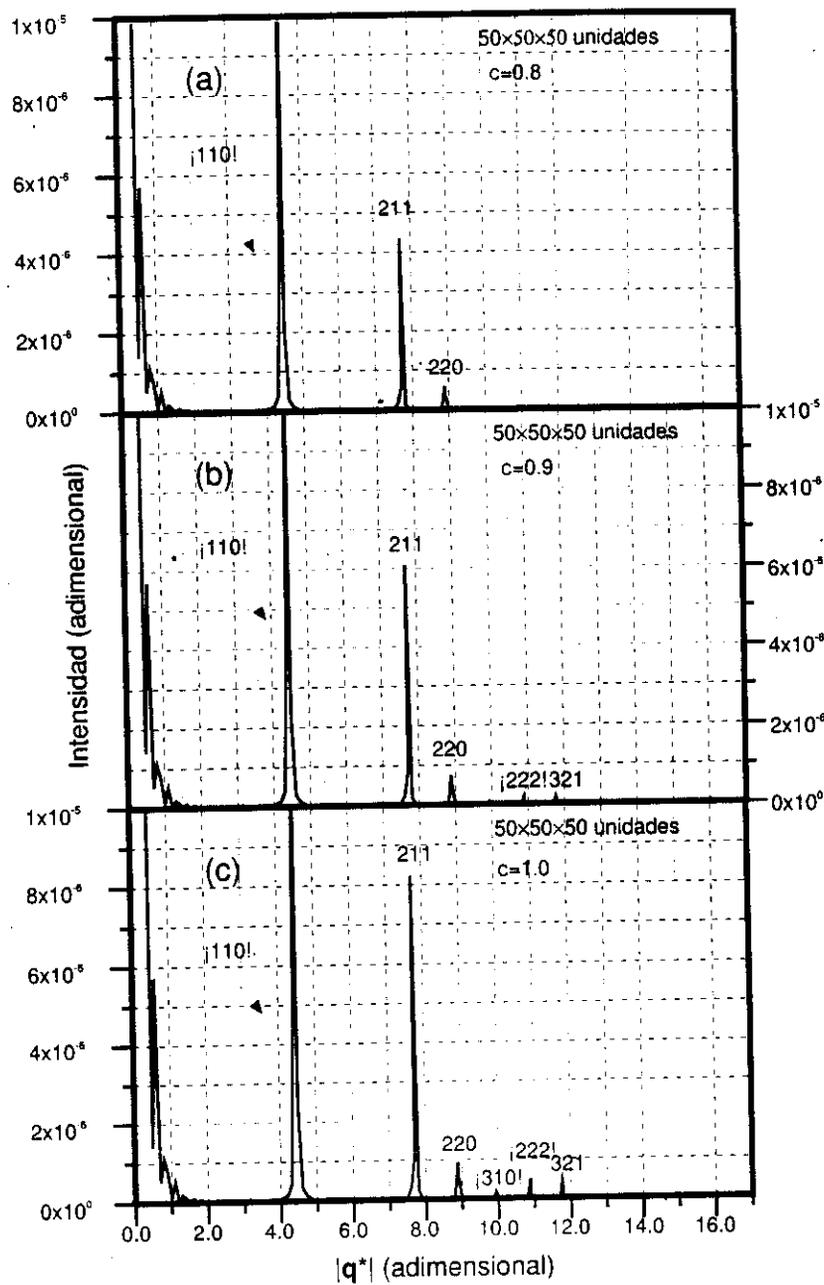


Figura 5.7: Patrones de dispersión de sistemas cocontinuos cuyas interfaces son superficies nodales de distintos grosores. (a)  $c = 0.8$  (b)  $c = 0.9$  (c)  $c = 1.0$

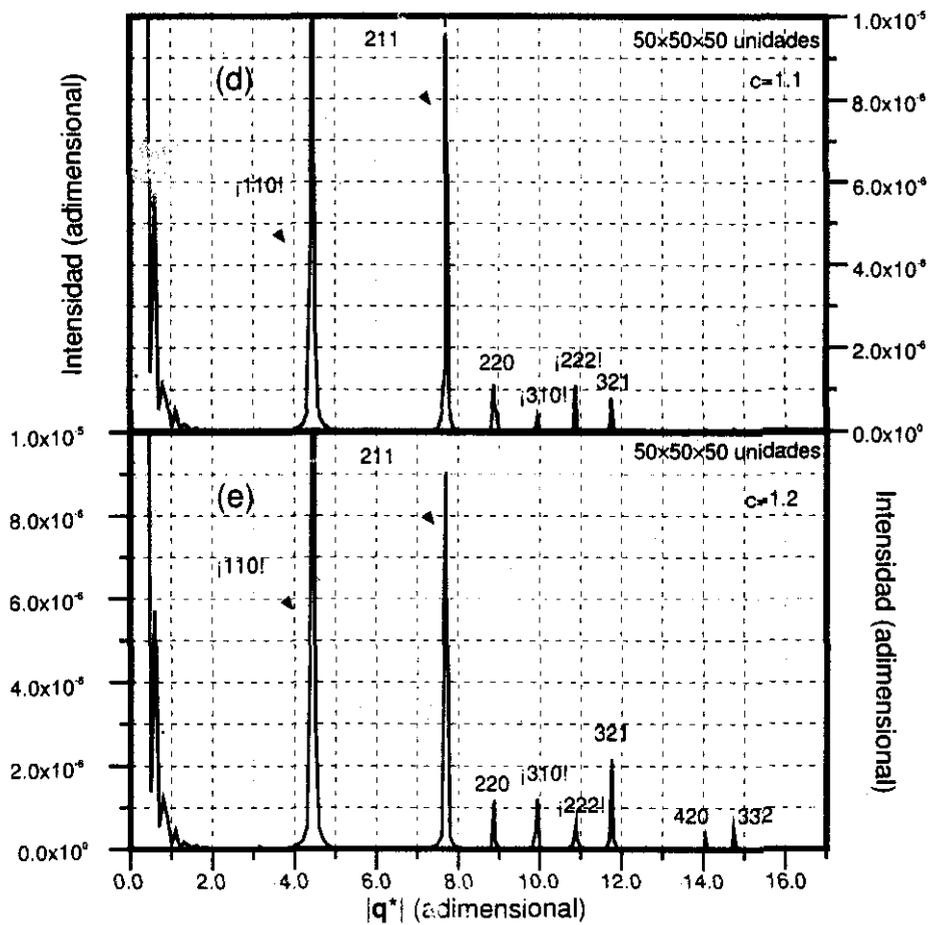


Figura 5.8: Patrones de dispersión de sistemas cocontinuos cuyas interfaces son superficies nodales de distintos grosores. (a)  $c = 1.1$  (b)  $c = 1.2$ .

divergencia a la integral de volumen 5.6. El interés de llevar a cabo esta transformación es en principio de índole puramente computacional. Parecería plausible una importante reducción del tiempo de cómputo invertido en el cálculo del factor de forma si en lugar de tomar puntos dentro de un volumen los tomamos de su frontera, pues la forma que adquiere el problema de integración tras la transformación nos obliga ya no a considerar el volumen encerrado por la superficie nodal, sino su superficie. A causa de que la superficie nodal no está acotada, parte de la superficie cerrada que contiene la materia que dispersa, lo constituyen las intersecciones de la región contenida dentro de la superficie nodal con las caras del cubo que encierra la unidad cristalográfica. Así entonces podemos examinar la contribución de cada una de estas intersecciones y de la superficie nodal misma al valor total de la intensidad de luz dispersada. Una formulación de esta naturaleza nos permite, al menos en principio, obtener más información física del sistema que la que nos provee el método de la sección anterior. En esta sección estudiaremos esta nueva manera de lidiar con la superficie nodal y mostraremos resultados imposibles de obtener con otros métodos.

### 5.3.1. La integral de dispersión y el teorema de la divergencia.

El teorema de la divergencia nos permite reescribir una integral de volumen en términos de una integral de superficie. A saber, este establece que si  $\Omega$  es una región del espacio de tipo IV [23, pp. 357-359] y  $\mathbf{F}$  una función vectorial de variable real suave y definida en  $\Omega$ , entonces se cumple que

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot \mathbf{F} \, dv = \oint_S \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}, \quad (5.12)$$

donde  $S$  es la superficie cerrada que acota al volumen  $\Omega$  [23, pp. 531, 532]. Como es lo acostumbrado, el vector  $d\mathbf{s}$  representa el infinitesimal de superficie de integración y apunta en la dirección normal a ella.

En el caso que nos interesa es posible inferir que a región  $\Omega$  contenida dentro de la superficie nodal es de tipo IV pues satisface que

$$\oint_S \frac{\mathbf{r}}{3} \cdot d\mathbf{s} = V$$

donde  $V$  es el volumen contenido en  $S$ .

Ahora apliquemos este teorema a la integral de dispersión y transformemos nuestro problema de resolver una integral de volumen a otro de realizar una integral sobre una superficie cerrada. A partir de la ecuación (5.7) que define a la superficie nodal, podemos conocer el vector normal a esta superficie en cada punto calculando el vector gradiente y por lo tanto también la expresión del diferencial de superficie de la superficie nodal

$$d\mathbf{s} = \frac{\nabla f(x, y, z)}{|\nabla f(x, y, z)|} ds.$$

Ahora necesitamos hallar un campo vectorial  $\mathbf{F}(x, y, z)$  tal que su divergencia sea igual al integrando de la expresión (5.6)

$$\nabla \cdot \mathbf{F}(x, y, z) = \exp[i(xq_1 + yq_2 + zq_3)]$$

y que sea bien comportado. No es difícil verificar que los campos que a continuación se enumeran cumplen con el requisito:

1.  $\mathbf{A}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + i\mathbf{B}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ , con  $\mathbf{A}$  y  $\mathbf{B}$  definidos como

$$\mathbf{A}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{r} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^{2n}}{(2n+3)(2n)!},$$

máximo	$q^* = \pi \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$	$n_x \ n_y \ n_z$
1	$\pi\sqrt{6} \approx 7.6953$	211
2	$\pi\sqrt{8} \approx 8.88577$	220
3	$\pi\sqrt{14} \approx 11.7548$	321
4	$\pi\sqrt{16} \approx 12.5664$	400
5	$\pi\sqrt{20} \approx 14.0496$	420
6	$\pi\sqrt{22} \approx 14.7354$	332
7	$\pi\sqrt{24} \approx 15.3906$	422
8	$\pi\sqrt{26} \approx 16.019$	431
9	$\pi\sqrt{30} \approx 17.2072$	521
10	$\pi\sqrt{32} \approx 17.7715$	440
11	$\pi\sqrt{38} \approx 19.3661$	611 y 532
12	$\pi\sqrt{40} \approx 19.8692$	620
13	$\pi\sqrt{42} \approx 20.3598$	541
14	$\pi\sqrt{46} \approx 21.3073$	631

Cuadro 5.2: Máximos del patrón de dispersión de un sistema simétrico ante el conjunto de transformaciones  $I\bar{a}3d$  [1, pp. 705-707].

y

$$B(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = \frac{r}{2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^{2n+1}}{(n+2)(2n+1)!}$$

2.  $C(x, y, z) = \frac{\mathbf{m}}{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ ,

3.  $F(x, y, z) = \frac{\mathbf{m}}{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} [e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} - 1 - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] + \frac{r}{3}$ .

Los dos últimos campos forman familias de funciones pues  $\mathbf{m}$  puede ser cualquier vector siempre y cuando  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{m} \neq 0$ .

No todos los campos vectoriales anteriores cumplen con el teorema de la divergencia. Se ha constatado numéricamente (con  $\mathbf{m} = \mathbf{q}$ ) que tan solo el tercero satisface la igualdad 5.12. Por otra parte, es sencillo demostrar analíticamente que el primer campo enumerado falla aún en el caso más sencillo en el que el dispersor es una esfera. El segundo campo presenta una divergencia en  $q = 0$ , por lo que nunca se obtiene la unidad cuando  $q$  tiende a cero. La multiplicidad de funciones cuya divergencia es el integrando de la integral de dispersión constituye un problema que dificulta la elección de la función adecuada. La cuestión se complica aun más al advertir que no todas las funciones del repertorio enumerado satisfacen el teorema de la divergencia. Así pues, seleccionamos el tercer campo vectorial de la lista por prueba y error. Para evitar introducir un parámetro vectorial adicional sin relación con el problema de dispersión, se elige que el valor del vector  $\mathbf{m}$  sea igual a  $\mathbf{q}$ . Así pues, el campo adecuado para realizar la integral de superficie de dispersión es

$$F(x, y, z) = \frac{\mathbf{q}}{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{q}} [e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} - 1 - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] + \frac{\mathbf{r}}{3} \tag{5.13}$$

Ahora transformemos la expresión simbólica

$$\oint_S \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} \tag{5.14}$$

a otra que podamos utilizar directamente en un método numérico.

En virtud de que el teorema de la divergencia establece que la integral de superficie de la ecuación (5.12) debe ser cerrada, debemos primero identificar claramente cuáles son las superficies que acotan el volumen contenido por nuestro pedazo de superficie nodal que se exhibe en la figura 5.3. Evidentemente, la superficie de la superficie

	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
100	×	×	×	×	×
110	✓	✓	✓	✓	✓
111	×	×	×	×	×
200	×	×	×	×	×
210	×	×	×	×	×
211*	✓	✓	✓	✓	✓
220*	✓	✓	✓	✓	✓
300	×	×	×	×	×
310	✓	✓	✓	✓	✓
311	×	×	×	×	×
222	✓	✓	✓	✓	✓
320	×	×	×	×	×
321*	✓	✓	✓	✓	✓
400*	✓	×	×	✓	✓
420*	×	×	×	✓	✓
332*	✓	×	×	✓	✓
422*	✓	×	×	✓	×
431*	✓	✓	✓	✓	✓

Cuadro 5.3: Resumen de las gráficas de las figuras 5.5 y 5.6. Los máximos marcados con \* se encuentran en el patrón de dispersión de un sistema simétrico ante el conjunto de transformaciones  $T_{23d}$

nodal misma forma parte del repertorio de superficies que buscamos. Por otro lado, a causa de que la superficie nodal no está acotada, los demás superficies que buscamos deben ser las intersecciones de la región contenida dentro de la superficie nodal con las caras del cubo que encierra nuestra unidad de la figura 5.3. Es notorio que la superficie nodal interseca cada cara del cubo en dos regiones distintas, por lo que en total son trece las superficies que acotan el volumen de nuestro interés. Por supuesto, gracias a la periodicidad de la superficie nodal, los lugares geométricos de las intersecciones en caras paralelas del cubo son los mismos. Por ejemplo, las regiones de intersección de la superficie nodal de la figura 5.3 con el plano  $y = 1$  son las mismas que las regiones de intersección de la superficie nodal con el plano  $y = -1$ . Esto nos permitirá simplificar el número de integrales a realizar si agrupamos las intersecciones de caras paralelas en una misma integral.

Designemos con  $S_{x+}$ ,  $S_{x-}$ ,  $S_{y+}$ ,  $S_{y-}$ ,  $S_{z+}$  y  $S_{z-}$  a los pares de intersecciones en los planos  $x = 1$ ,  $x = -1$ ,  $y = 1$ ,  $y = -1$ ,  $z = 1$  y  $z = -1$  respectivamente, y con  $G$  a la superficie de la superficie nodal misma. En la figura 5.9 se muestra la susodicha superficie con sus intersecciones con el plano  $XZ$  que acordamos en llamar  $S_{y-}$  y En la figura 5.10 se observan las mismas intersecciones  $S_{y-}$  sin la superficie nodal.

Habiendo dicho esto podemos empezar a transformar la expresión simbólica de la integral de superficie en otra adecuada para aplicar un método numérico. Comencemos con la parte real del campo vectorial (5.13)

$$\text{Re} \{F(x, y, z)\} = \frac{q}{q^2} [\text{sen}(q \cdot r) - q \cdot r] + \frac{r}{3} \tag{5.15}$$

Con la nomenclatura acordada y definiendo  $\hat{q} = q/q$ , podemos escribir el operador integral con mayor detalle

$$\oint \left\{ \frac{q}{q^2} [\text{sen}(q \cdot r) - q \cdot r] + \frac{r}{3} \right\} \cdot ds = \left\{ \int_G + \int_{S_{x+}} + \int_{S_{x-}} + \int_{S_{y+}} + \int_{S_{y-}} + \int_{S_{z+}} + \int_{S_{z-}} \right\} \left\{ \frac{q}{q^2} [\text{sen}(q \cdot r) - q \cdot r] + \frac{r}{3} \right\} \cdot ds.$$

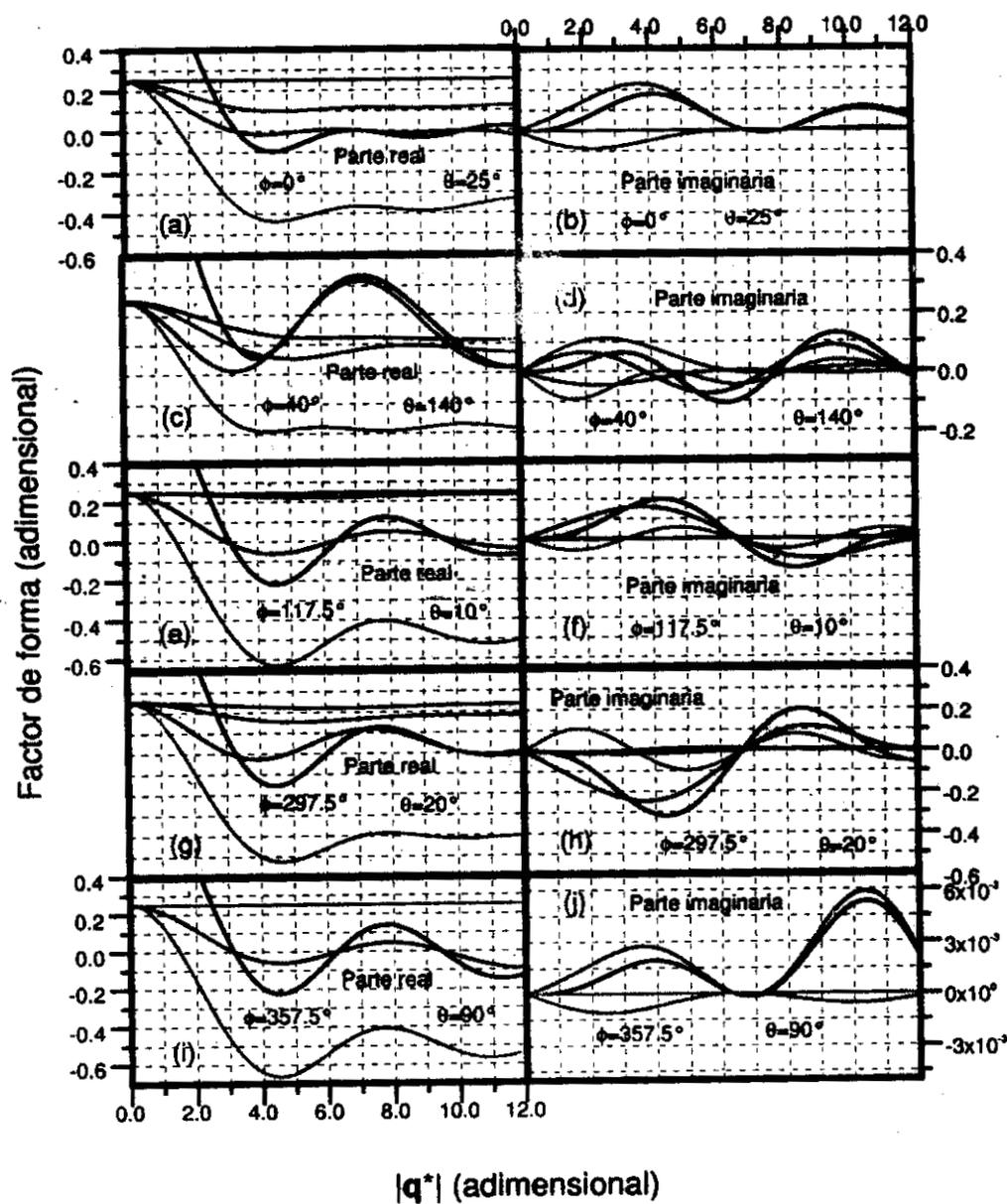


Figura 5.14: Contribuciones de las diferentes partes de la superficie de integración (ecs. (5.16), (5.17) (5.19) y (5.20)) al factor de forma. En los colores negro, café, azul, rojo y verde se muestran las gráficas que corresponden al valor total del factor de forma y a las contribuciones de la superficie nodal y de las intersecciones en las direcciones X, Y y Z respectivamente.

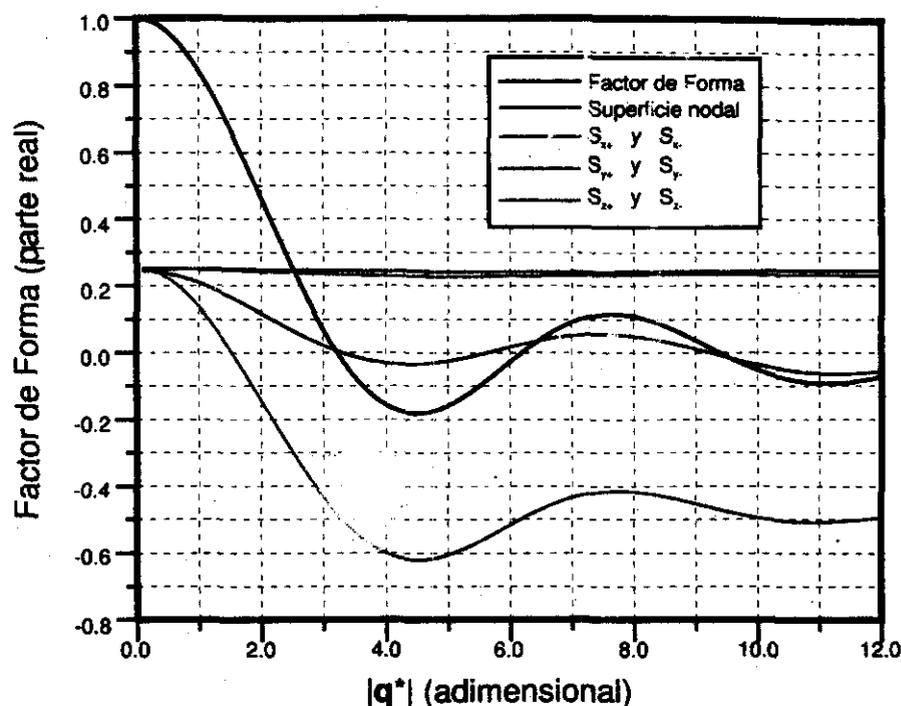


Figura 5.15: Contribuciones de las distintas superficies al factor de forma total. La dirección del vector  $q$  es  $\phi = 30^\circ$  y  $\theta = 170^\circ$ .

evidente, por lo que no es claro cómo se debe interpretar cada contribución. Sin embargo, debemos esperar que este método eventualmente nos provea información de cómo se propagan la luz a través del material cocontinuo. De las cuatro integrales de superficie en las que dividimos la integral de dispersión, tres cuantifican las contribuciones de superficies que *no son interfaces* entre las distintas fases del material, sino que constituyen más bien las fronteras de una unidad cristalográfica con las unidades contiguas. A ambos lados de estas superficies encontramos la misma fase, sin embargo, lo que se encuentra a cada lado pertenece a diferentes unidades cristalográficas. En una teoría más elaborada estos valores tal vez podrían constituir una primera aproximación del flujo de luz que viaja a través de una de las fases. A saber, contribuiría a cuantificar cuánta luz pasa de una unidad cristalográfica a otra sin pasar nunca por la otra fase del sistema.

Ahora prestemos atención al patrón de dispersión de un sistema de muchas unidades cristalográficas en una cámara de polvos. En la figura 5.18 se muestran los resultados de realizar el promedio de la intensidad dispersada de tres formas distintas. Los factores de forma utilizados para la gráfica (a) se calcularon con la integral de superficie y con el método de cuadraturas. Para las gráficas (b) y (c) los factores de forma se calcularon con la integral de volumen y el método de Monte Carlo. En los casos (a) y (b) el promedio de la intensidad dispersada se realizó no con orientaciones elegidas aleatoriamente, sino más bien con un conjunto de orientaciones determinadas de antemano. Este conjunto se definió como el producto cartesiano  $\Phi \times \Theta$  de los conjuntos

$$\Phi = \{0^\circ, 2.5^\circ, 5.0^\circ, \dots, 357.5^\circ\}$$

$$\Theta = \{5.0^\circ, 10.0^\circ, 15.0^\circ, \dots, 175.0^\circ\}.$$

El ángulo azimutal  $\phi$  es el primer ángulo de cada elemento del conjunto  $\Phi \times \Theta$ , mientras que el ángulo polar  $\theta$

es el segundo. El conjunto  $\phi \times \theta$  consta de 5040 elementos. Este número de orientaciones no es suficiente para alcanzar la convergencia del promedio. El cálculo de una cantidad suficiente de factores de forma con la integral de superficie y el método de cuadraturas exige demasiada potencia de cómputo como para lograr resultados en un tiempo aceptable. A pesar de ello es posible afirmar que la diferencia entre calcular los factores de forma con Monte Carlo y las cuadraturas es despreciable en cuanto al promedio de la intensidad dispersada. En las gráficas correspondientes se señalan las diferencias con flechas. Para calcular el promedio de la gráfica (c) se eligieron aleatoriamente 5040 orientaciones en lugar de tomar los elementos del conjunto  $\Phi \times \Theta$ . La diferencia con las demás gráficas de la misma figura es evidente e imposible de pasar por alto. En esta tercera gráfica, algunos picos que en las gráficas anteriores se diferenciaban de manera más o menos clara, parecen formar un solo máximo. La cantidad de intensidad dispersada también es diferente. Esto se aprecia fácilmente en las figuras 5.17 y 5.18 donde se muestran los mismos patrones de dispersión en escalas distintas. Las intensidades de los máximos del patrón en el que el promedio se ha realizado con orientaciones aleatorias son mucho más pequeñas, a excepción de la dispersión producida por los dispersores del plano 321. *La conclusión inmediata es que el método de Monte Carlo es demasiado sensible para realizar satisfactoriamente el promedio sobre las orientaciones.*

Ahora ya podemos formular una hipótesis acerca de la presencia de los máximos de dispersión 110, 310 y 222 en las gráficas 5.5 y 5.6, discusión que habíamos postergado hasta conocer los resultados de la figura 5.16. Como lo habíamos señalado ya, en los lados derechos de las figuras 5.12 y 5.13 se muestran los valores reales e imaginarios respectivamente de factores de forma calculados con el método de Monte Carlo. Las líneas de las gráficas no son suaves, sino presentan oscilaciones irregulares. Estos son errores atribuibles al método de Monte Carlo. Como se puede constatar a partir del parecido de las gráficas 5.16 (a) y (b), estos errores no se propagan al utilizar estos valores para calcular el promedio de la intensidad dispersada. Es decir, las oscilaciones irregulares de los factores de forma calculados con la integral de volumen y el método de Monte Carlo no son la causa de la presencia de los máximos de dispersión 110, 310 y 222. Una explicación alternativa de la aparición de estas interferencias constructivas es que el modelo en el que se sustituye la verdadera superficie mínima de la giroide por la ecuación (5.7) es insuficiente. Otra posibilidad es que estos máximos sean consecuencia de la manera como se realizó el promedio en las tres gráficas de la figura 5.16.

Para terminar este capítulo mostramos en la figura 5.19 las contribuciones de las dos partes en las que se puede dividir la superficie cerrada de la integral de superficie, junto con el valor total del promedio de la intensidad dispersada. En la gráfica (a) se encuentra el total de la intensidad, en la gráfica (b) se exhibe la contribución de la superficie nodal (ec. (5.7)) y en la (c) se muestra la contribución de las intersecciones  $S_{z+}$ ,  $S_{z-}$ ,  $S_{y+}$ ,  $S_{y-}$ ,  $S_{x+}$  y  $S_{x-}$  juntas. Es en la gráfica (b) en donde encontramos los máximos de dispersión que también figuran en la gráfica (a). La información del sistema la provee básicamente la superficie nodal mientras que las intersecciones contribuyen con pequeñas oscilaciones cuya amplitud decrece al crecer  $|q^*|$ .

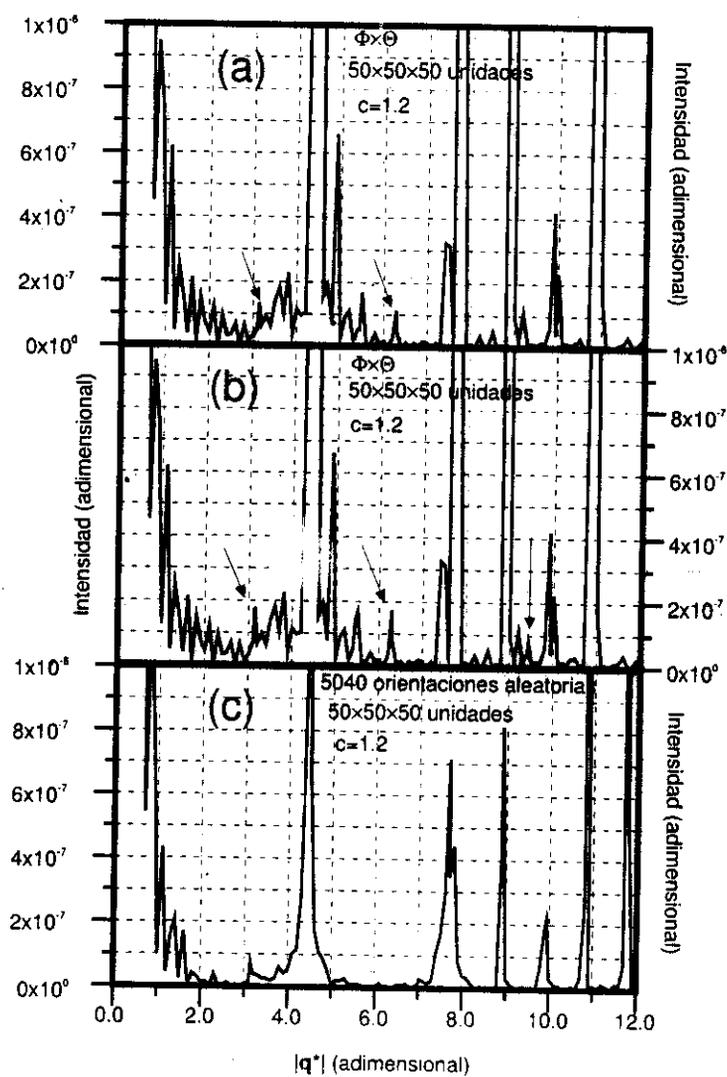


Figura 5.16: El promedio orientacional calculado por diferentes métodos. (a) Integral de superficie, cuadraturas y orientaciones del conjunto  $\Phi \times \Theta$ , (b) integral de volumen, Monte Carlo y orientaciones del conjunto  $\Phi \times \Theta$ , (c) volumen Monte Carlo, orientaciones aleatorias.

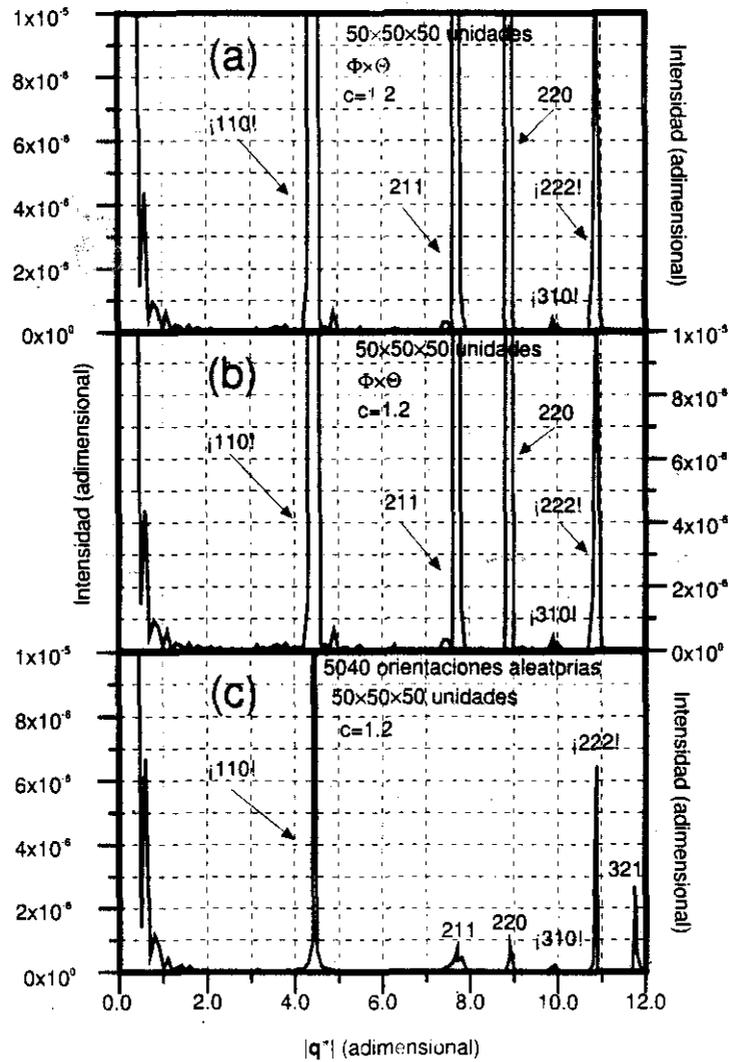


Figura 5.17: El promedio orientacional calculado por diferentes métodos. (a) Integral de superficie, cuadraturas y orientaciones del conjunto  $\Phi \times \Theta$ , (b) integral de volumen, Monte Carlo y orientaciones del conjunto  $\Phi \times \Theta$ , (c) volumen Monte Carlo, orientaciones aleatorias.

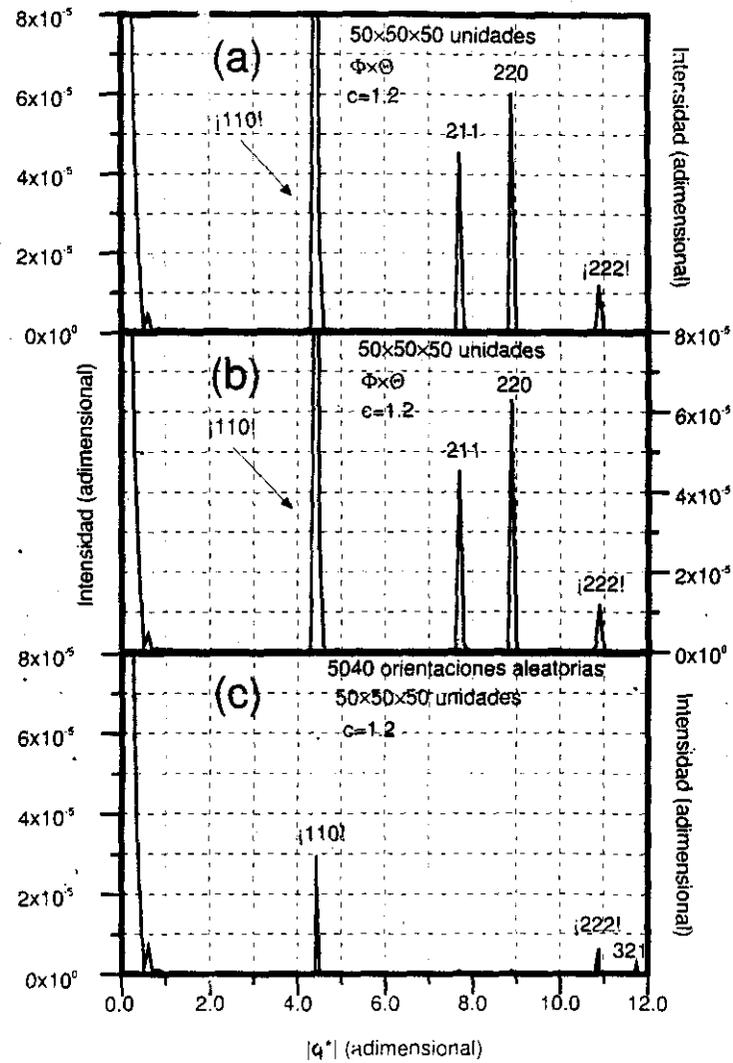


Figura 5.18: El promedio orientacional calculado por diferentes métodos. (a) Integral de superficie, cuadraturas y orientaciones del conjunto  $\Phi \times \Theta$ . (b) integral de volumen, Monte Carlo y orientaciones del conjunto  $\Phi \times \Theta$ , (c) volumen Monte Carlo, orientaciones aleatorias.

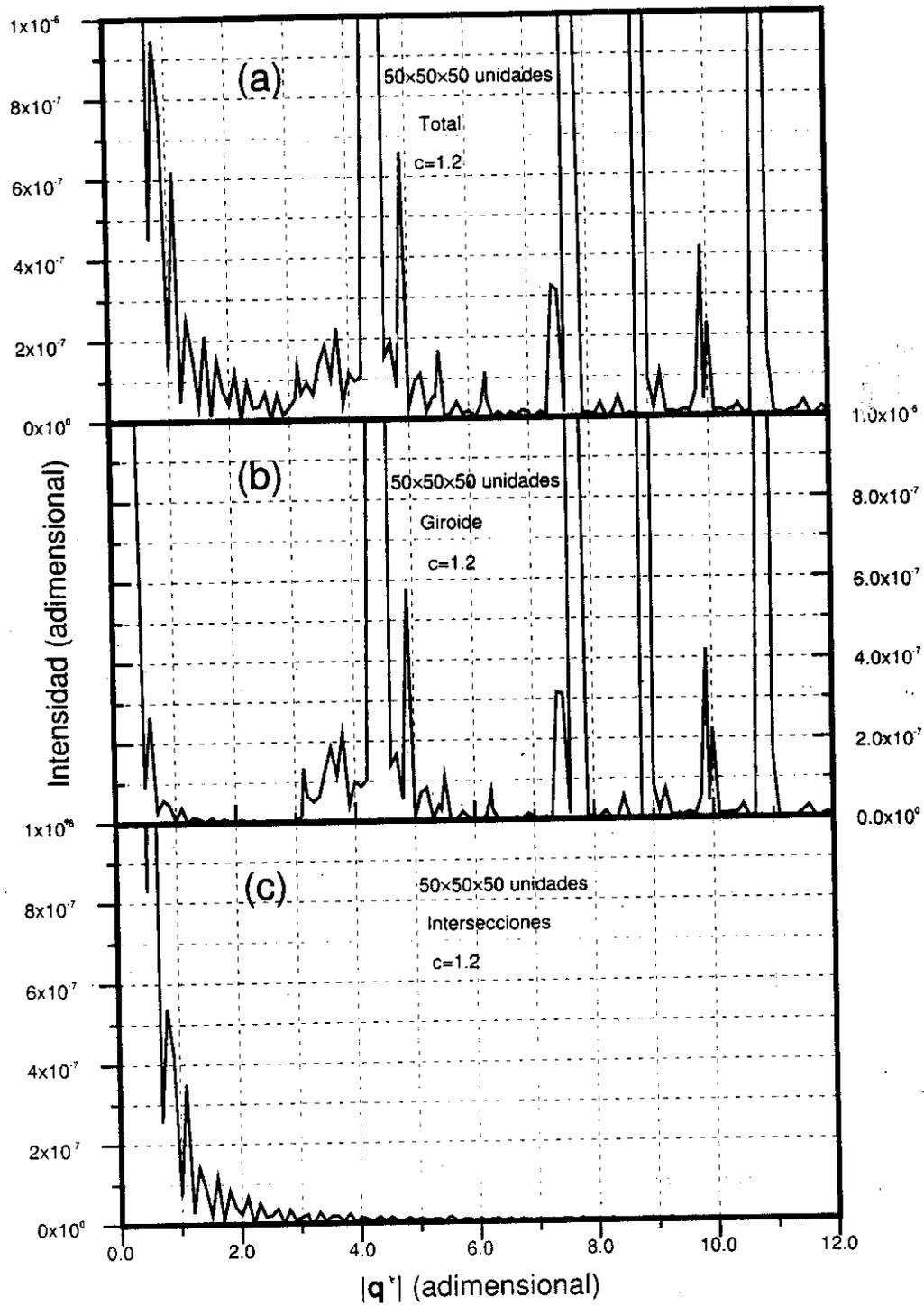


Figura 5.19: (a) Valor total de la intensidad dispersada, (b) contribución de la superficie nodal y (c) contribución de las intersecciones.

## Capítulo 6

# Conclusiones

Valiéndonos de los factores de estructura y de forma pudimos escribir la integral de dispersión de sistemas formados por esferas en cubo centrado y cilindros en hexágono centrado. El método numérico aplicado a estos sistemas reprodujo los valores esperados. A saber, la morfología del sistema se reflejaba en las posiciones en las que aparecían los máximos. También estudiamos el efecto de tener diferentes tamaños de grano concluyendo que mientras más pequeño éste sea el menos definidos estarán los máximos de intensidad dispersada.

Aplicamos el mismo método de cálculo para encontrar el patrón de difracción de un sistema de dos fases cuya frontera mutua es una giroide, superficie que aproximamos con la superficie nodal 5.7. Los resultados reproducen parcialmente la posición de los máximos que se reportan que corresponden a un sistema simétrico ante el grupo transformaciones  $I\bar{a}3d$  (No. 230). Las discrepancias no son imputables a ninguno de los métodos numéricos utilizados, sino más bien al haber aproximado la verdadera superficie mínima con una superficie nodal. El grupo de transformaciones ante el cual es simétrica la superficie nodal es el  $I4_132$  (No. 214) [13]. El método reproduce adecuadamente las posiciones de los máximos que se esperan de un sistema con esta simetría. Al igual se estudiaron superficies nodales de distinto tamaño. Como sucede en el caso de esferas y cilindros, mientras más delgadas sean las ramas tubulares el tamaño de los máximos en ciertas regiones de  $q^*$  será mayor que en otras. Recordemos que es el tamaño relativo de los máximos de dispersión respecto a los demás máximos del mismo patrón lo que hace palpable la diferencia entre dispersores de uno y otro tamaño. En particular es notorio el crecimiento relativo de los máximos del 220 en adelante mientras más delgada sea la superficie nodal (ver figuras 5.5 y 5.6). Otro enfoque utilizado para estudiar estos sistemas fue calcular el factor de forma con la integral de superficie que resulta de aplicar el teorema de la divergencia a la integral de volumen de dispersión. Los resultados numéricos del patrón de dispersión de la figura 5.19 muestran que la estructura del sistema se refleja a través de la superficie nodal misma, mientras que la contribución de las intersecciones  $S_{x+}$ ,  $S_{x-}$ ,  $S_{y+}$ ,  $S_{y-}$ ,  $S_{z+}$  y  $S_{z-}$  es pequeña.

Los métodos desarrollados en este trabajo son generales. No es imperativo que el sistema se trate de la giroide para utilizar la integral de dispersión en su forma de la integral de superficie. Su formulación, interpretación y perfeccionamiento caen en el campo de la teoría electromagnética y no están restringidos al caso particular de la giroide o de su aproximación nodal. Otros sistemas cocontinuos también pueden estudiarse con esta integral de superficie y con el método numérico descrito en la sección 5.3.2. Lo único necesario es definir de manera adecuada la unidad cristalográfica y obtener una representación construida de triángulos de una superficie que se parezca lo suficiente a las interfaces del sistema. Es importante notar que en el método que utilizamos para calcular el promedio orientacional de la intensidad dispersada las posiciones de los máximos aparecen de manera natural, es decir, están completamente determinadas por el sistema a través de la integral de dispersión, y no especificadas

de antemano como ya hemos comentado en la introducción que generalmente aparece en la literatura.

Antes de intentar encontrar una interpretación física del integrando (5.13) es imperativo demostrar que éste es el único campo cuya divergencia es la función exponencial  $\exp[i(xq_1 + q_2y + zq_3)]$  que cumple con el teorema de la divergencia.

# Apéndice

El objetivo de éste apéndice es presentar parte de los métodos numéricos utilizados en este trabajo junto con sus implementaciones concretas en el lenguaje C++. Primero explicaremos el método de Monte Carlo que es la técnica de integración más socorrida en este trabajo y describimos el generador de números pseudoaleatorios empleado. Finalmente abordamos la parte más complicada de este trabajo desde el punto de vista de la programación que es la implementación del método numérico descrito en la sección 5.3.2.

## Integración por el método de Monte Carlo

Supongamos que elegimos aleatoriamente  $N$  puntos distribuidos uniformemente en un volumen multidimensional  $V$ . Entonces el teorema básico de integración por el método de Monte Carlo provee un valor aproximado de la integral de la función  $f$  sobre el volumen  $V$ ,

$$\int_V f dV \approx \langle f \rangle V \pm \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{N}},$$

donde

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N} \sum_n f(\mathbf{r}_i) \quad \langle f^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_n f^2(\mathbf{r}_i)$$

El generador de números pseudoaleatorios utilizado se conoce como Mersenne Twister y cuenta con un periodo de  $2^{19937} - 1$  [22].

## La integral de superficie

### La biblioteca GNU Triangulated Surface

La parte más complicada de realizar la integral de superficie de dispersión es la generación de una aproximación a la superficie nodal utilizando triángulos que acomodados de cierta manera se le asemejen. En nuestra implementación del método numérico esta tarea se encuentra completamente delegada a la biblioteca GNU Triangulated Surface (GTS). Esta biblioteca está especialmente escrita para utilizarse en estudios científicos que necesiten utilizar superficies tridimensionales formadas con mallas de triángulos. Su código se encuentra completamente escrito en C con un enfoque orientado a objetos en el que se presta especial atención a la eficiencia del código.

Desafortunadamente esta biblioteca carece todavía de un manual en el que se detalle el uso de los métodos que ofrece. Tan sólo se cuenta con una documentación generada automáticamente con la información contenida en los archivos de cabecera con breves comentarios de cada variable utilizada. Sin embargo, todas las versiones de la

biblioteca GTS cuentan con una gran variedad de ejemplos que el usuario con amplios conocimientos del lenguaje C puede emplear como plantillas para desarrollar sus propios programas.

La versión más reciente disponible de la biblioteca GTS al momento de realizar éste trabajo es la 0.5.1. En el programa de ejemplo `iso.c` se muestra cómo generar una superficie cuando ésta se define a través de una ecuación implícita. La función que se debe invocar para generar la superficie nodal es

```
static void giroide( gdouble ** f , GtsCartesianGrid g , guint k , gpointer datos )
{
    gdouble x , y , z = g.z ;
    guint i , j ;

    for ( i = 0 , x = g.x ; i < g.nx ; i++ , x += g.dx )
        for ( j = 0 , y = g.y ; j < g.ny ; j++ , y += g.dy )
            f[i][j]=sin(PI*x)*cos(PI*y)+sin(PI*y)*cos(PI*z)+sin(PI*z)*cos(PI*x);
}
```

### Descripción del archivo de cabecera `giroide.h`

En este apartado describimos la clase `Giroide`. El archivo de cabecera `giroide.h` que se debe incluir en todo programa que desee invocar a cualquiera de los métodos públicos de la clase, contiene toda la información requerida de cómo se debe invocar cada método. La descripción de los métodos públicos es la siguiente:

`Giroide( double parametro , int muestras )` construye un objeto de la clase `Giroide`. Instruye a la biblioteca GTS que genere una aproximación a la superficie nodal (5.7) con triángulos e invoca al método `Dimensiones()`. Sus argumentos son

`double parametro` es el valor de la constante  $c$  de la ecuación (5.7) que determina el grosor de las ramas tubulares de la superficie nodal.

`int muestras` indica el número de puntos con el que se construye una malla regular tridimensional en la unidad cristalográfica de la que se vale la biblioteca GTS para construir la aproximación a la superficie nodal.

`~Giroide( void )` Destruye un objeto de la clase `Giroide`.

`void Dimensiones( void )` calcula el área de la superficie nodal y el volumen en ella contenido.

`void Integrar( double radio , double phi , double theta )` realiza la integración de superficie. Sus argumentos son

`double radio` es la norma del vector  $q$ .

`double phi` es el ángulo azimutal del vector  $q$  expresado en radianes.

`double theta` es el ángulo polar del vector  $q$  expresado en radianes.

`double IntegralTotalReal( void )` devuelve la parte real del factor de forma.

`double IntegralGiroideReal( void )` devuelve la parte real de la contribución de la superficie de la aproximación nodal al factor de forma.

`double IntegralXReal( void )` devuelve la parte real de la contribución de las superficies  $S_{x+}$  y  $S_{x-}$  al factor de forma.

`double IntegralYReal( void )` devuelve la parte real de la contribución de las superficies  $S_{y+}$  y  $S_{y-}$  al factor de forma.

`double IntegralZReal( void )` devuelve la parte real de la contribución de las superficies  $S_{z+}$  y  $S_{z-}$  al factor de forma.

`double IntegralTotalImag( void )` devuelve la parte imaginaria del factor de forma.

`double IntegralGiroideImag( void )` devuelve la parte imaginaria de la contribución de la superficie de la aproximación nodal al factor de forma.

`double IntegralXImag( void )` devuelve la parte imaginaria de la contribución de las superficies  $S_{x+}$  y  $S_{x-}$  al factor de forma.

`double IntegralYImag( void )` devuelve la parte imaginaria de la contribución de las superficies  $S_{y+}$  y  $S_{y-}$  al factor de forma.

`double IntegralZImag( void )` devuelve la parte imaginaria de la contribución de las superficies  $S_{z+}$  y  $S_{z-}$  al factor de forma.

### Uso de la clase Giroide

Para utilizar la biblioteca es necesario incluir al inicio del programa la sentencia `#include "giroide.h"`. Con esto es suficiente para poder invocar todos los métodos públicos de la clase Giroide. Como suele hacerse en la programación orientada a objetos, el primer método público que se debe utilizar es el constructor de la clase. Este método instruye a la biblioteca GTS que construya una representación de la superficie estudiada utilizando triángulos. Por ejemplo la instrucción

```
Giroide miGiroide( 1.2 , 350 ) ;
```

El siguiente paso consiste en indicar la dirección y la magnitud del vector de dispersión  $q$ :

```
miGiroide.Integrar( 3.34 , 15.0 * PI / 180.0 , 25.0 * PI / 180.0 ) ;
```

Ejemplo

```
#include <iostream.h>
```

```
#include <giroide.h>
```

```
int main( void )
```

```
{
```

```
    double q = 3.34 , phi = 15.0 * PI / 180.0 , theta = 25.0 * PI / 180.0 ;
```

```
    Giroide miGiroide( 1.2 , 350 ) ;
```

```
    miGiroide.Integrar( q , phi , theta ) ;
```

```
    cout << "Parte real del factor de forma:" << miGiroide.IntegralTotalReal() << endl ;
```

```
    cout << "Parte imaginaria del factor de forma:" << miGiroide.IntegralTotalImag()
```

```
<< endl ;
cout << "Parte real de la contribución de la Superficie nodal:"
    << miGiroide.IntegralGiroideReal() << endl ;
cout << "Parte imaginaria de la contribución de la Superficie nodal : "
    << miGiroide.IntegralGiroideImag() << endl ;
cout << "Intersecciones S_{x+} y S_{x-} (real):" << miGiroide.IntegralXReal()
    << endl ;
cout << "Intersecciones S_{x+} y S_{x-} (imaginario):" << miGiroide.IntegralXImag()
    << endl ;
cout << "Intersecciones S_{y+} y S_{y-} (real):" << miGiroide.IntegralYReal()
    << endl ;
cout << "Intersecciones S_{y+} y S_{y-} (imaginario):" << miGiroide.IntegralYImag()
    << endl ;
cout << "Intersecciones S_{z+} y S_{z-} (real):" << miGiroide.IntegralZReal()
    << endl ;
cout << "Intersecciones S_{z+} y S_{z-} (imaginario):" << miGiroide.IntegralZImag()
    << endl ;
```

```
}
```

# Bibliografía

- [1] International tables of crystallography. En Theo Hahn, editor, *Space-Group Symmetry*, tomo A. Kluwer Academic Publishers, Holanda, segunda edición, 1989.
- [2] Ishimaru A. *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, tomo 1. Academic Press, Nueva York, primera edición, 1978.
- [3] Burden R.; Faires J. D. *Análisis Numérico*. Iberoamérica, México D.F., primera edición, 1985.
- [4] Cullity B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison Wesley, segunda edición, 1978.
- [5] Jackson J. D. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Nueva York, segunda edición, 1974.
- [6] Klug H. P.; Alexander L. E. *X-Ray Diffraction Procedures*. John Wiley & Sons, Nueva York, segunda edición, 1974.
- [7] Warren B. E. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Nueva York, segunda edición, 1990.
- [8] Wohlgemuth M.; Yufa N.; Hoffman J.; Thomas E. Triply periodic bicontinuous cubic microdomain morphologies by symmetries. Preimpresión.
- [9] Förster S.; Hamley I.; et. al. Complex phase behavior of polyisoprene diblock copolymers near the order-disorder transition. *Macromolecules*, 27:6922-6935, 1994.
- [10] Bates Frank. Comunicación personal, Septiembre 2000.
- [11] Bates F.; Fredrickson G. Block copolymers-designer soft materials. *Physics Today*, páginas 32-38, Febrero 1999.
- [12] Schwarz U.S.; Gompper G. Systematic approach to bicontinuous cubic phases in ternary amphiphilic systems. *Physical Review E*, 59:5528-5541, Mayo 1999.
- [13] Karsten Grosse-Brauckmann. Comunicación personal, Septiembre 2002.
- [14] Bekefi G.; Barret A. H. *Electromagnetic Vibrations, Waves, and Radiation*. The MIT Press, Cambridge, primera edición, 1977.
- [15] Grosse-Brauckmann K. Constant mean curvature gyroids, Abril 2000. Preimpresión.
- [16] Dubois-Violette E.; Clerc M. X-ray scattering by bicontinuous cubic phases. *J. Phys. II France*, 4:275-286, 1994.

- [17] Harper P.E.; Gruner S. M. Electron density modeling and reconstruction of infinite periodic minimal surfaces (ipms) based phases in lipid-water systems. i. modeling ipms-based phases. *The European Physical Journal E*, 2:217-228, 2000.
- [18] Landau L. D.; Lifshitz E. M. Course of theoretical physics. En *Electrodynamics of Continuous Media*, tomo 8. Pergamon Press, Reading, primera edición, 1960.
- [19] Purcell Edward M. Berkeley physics course. En *Electricidad y Magnetismo*, tomo 2, páginas 449-453. Reverté, Barcelona, segunda edición, 1990.
- [20] Garstecki P.; Holyst R. Scattering patterns of self-assembled gyroid cubic phases in amphiphilic systems. *Journal of Chemical Physics*, 115(12):1095-1099, 2001.
- [21] Georg K.; Widmann R. Adaptive quadratures over surfaces, 1993. Preimpresión.
- [22] Matsumoto M.; Nishimura T. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator. Preimpresión.
- [23] Marsden J.; Tromba. *Cálculo Vectorial*. Addison-Wesley Iberoamericana, segunda edición, 1991.
- [24] Suzuki J.; Seki M.; Matsushita Y. The tricontinuous double-gyroid structure from a three-component polymer system. *Journal of Chemical Physics*, páginas 4862-4868, Marzo 2000.